

りん酸架橋でん粉の沈降性試験の改良

安藤 利典*, 西田 泰之*, 熊澤 勉*

Some improvements on the sedimentation test for cross-linked starch phosphates

Toshinori ANDO*, Yasuyuki NISHIDA* and Tsutomu KUMAZAWA*

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

In the present Customs Analysis Method (methods of analyzing starch derivatives), the sedimentation property is examined to distinguish cross-linked starch phosphates from unmodified starches. This analysis method takes 12 hours to observe the sedimentation and requires the use of zinc chloride which is designated as a deleterious substance in Japan. In this study, we examined whether alternative sedimentation tests with sodium chloride or calcium chloride could be used for customs analysis. When we used sodium chloride, both unmodified tapioca starch and cross-linked tapioca starch phosphate had a sedimentation property. On the other hand, when we used calcium chloride, unmodified tapioca starch did not have any sedimentation property, but cross-linked tapioca starch had a sedimentation property. Therefore, a sedimentation test using calcium chloride can discriminate between them. Furthermore, the inclusion of centrifugation with an appropriate centrifugal force in the modified sedimentation test speeded up the test. The same was true for wheat starch, corn starch, potato starch and rice starch. Thus, it would appear that our centrifuge-assisted sedimentation test with calcium chloride can rapidly discriminate between cross-linked starch phosphates and unmodified starches without using a deleterious substance.

1. 緒 言

でん粉は植物によって合成される炭水化物で、その利用範囲は、麺、パン、医薬品、化粧品、接着剤など多岐に亘る。りん酸架橋でん粉（以下、「架橋でん粉」という。）は、でん粉にトリメタりん酸ナトリウム等を反応させ、でん粉を構成するグルコースユニットの水酸基同士を架橋したものである。架橋することによって耐熱性、耐酸性等が向上し、食品工業への利用範囲を拡大することができる¹⁾。

未処理のでん粉は、税番第 11.08 項（でん粉）に分類され、その税率は、例えば、タピオカでん粉の場合、基本税率 140 円/kg、協定税率 119 円/kg が適用されるのに対し、架橋でん粉は、税番第 35.05 項（変性でん粉）に分類され、基本税率 8 %、協定税率 6.8 %、特惠税率 1.36 %（後発開発途上国無税）が適用される。未処理でん粉と架橋でん粉とでは税率格差が生じるため、これらの判別は大変重要であるが、外見が非常に類似していることから、判別には化学分析が必要不可欠である。

現在、架橋でん粉の判別には、税関分析法のでん粉誘導体の分析法に定められた沈降性の確認を行っている。架橋でん粉は、11.08 項又は 35.05 項のいずれに分類されるかにより税率格差が大きいことから、分析の依頼に際し、輸入許可を保留した状態で

依頼されることが多い。そのため、分析には急を要するが、現行法では分析結果を得るのに 12 時間以上要するという問題点がある。また、現行法では劇物に指定されている塩化亜鉛（皮膚や粘膜に対して腐食性があり、微粉末を大量に吸入するとチアノーゼを起こす。）を使用するという問題点もある。

そこで本研究では、劇物に指定されている塩化亜鉛を使用せず、塩化ナトリウム又は塩化カルシウムを用いて沈降性の確認ができるか、また、適度の遠心力で遠心分離機を用いて沈降性の確認に係る分析時間を短縮できるかどうかの検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

りん酸架橋タピオカでん粉 4 検体（輸入品）
タピオカでん粉（松谷化学工業）
小麦でん粉（和光純薬）
とうもろこしでん粉（和光純薬）
ばれいしょでん粉（和光純薬）
米でん粉（シグマ アルドリッチ）

* 神戸税関業務部 〒650-0041 兵庫県神戸市中央区新港町 12-1

2.1.2 試 薬

塩化亜鉛（関東化学）
塩化アンモニウム（和光純薬）
塩化ナトリウム（和光純薬）
塩化カルシウム（和光純薬）
トリメタリン酸ナトリウム（MP Biomedicals）
炭酸ナトリウム（米山薬品工業）

2.2 分析装置及び条件

遠心分離機：高速大容量冷却遠心機 7780
（久保田商事株式会社）
ロータ：AG-6512C アングルロータ
（久保田商事株式会社）
遠心分離条件：回転数 500 rpm（遠心力約 $40 \times g$ ）
分離時間 30 分

2.3 実験方法

2.3.1 塩化ナトリウム溶液による沈降性の確認

塩化ナトリウム 30 g 及び水 100 ml からなる溶液を調製する。この溶液 15 ml を内径約 30 mm の試験管にとり、試料 150 mg（ドライベース）を加え、沸とう水浴中で 10 分間加熱し、直ちに流水で冷却し、その 10 ml を 10 ml 容メスシリンダーに移し入れ 12 時間静置し、沈降性の有無を確認した。

2.3.2 塩化カルシウム溶液による沈降性の確認

塩化カルシウム 30 g 及び水 100 ml からなる溶液を調製する。この溶液 15 ml を内径約 30 mm の試験管にとり、試料 150 mg（ドライベース）を加え、沸とう水浴中で 10 分間加熱し、直ちに流水で冷却し、その 10 ml を 10 ml 容メスシリンダーに移し入れ 12 時間静置し、沈降性の有無を確認した。

2.3.3 塩化カルシウムと遠心分離機を用いた方法による測定

塩化カルシウム 30 g 及び水 100 ml からなる溶液を調製する。この溶液 15 ml を内径約 30 mm の試験管にとり、試料 150 mg（ドライベース）を加え、沸とう水浴中で 10 分間加熱し、直ちに流水で冷却し、その 10 ml を 10 ml 遠心管に移し入れ 2.2 の条件で遠心分離を行い、沈降性の有無を確認した。

2.3.4 りん酸架橋でん粉の合成及び測定

輸入品では、現行法で判断が困難な架橋度のものが入手できなかったため、次の方法で合成することとした。

100 ml 容の三角フラスコに、蒸留水 50 ml を加え、トリメタリン酸ナトリウム（0.01 g、0.02 g、0.03 g 又は 0.3 g）を溶解し、未処理でん粉 20 g を懸濁させる。さらに炭酸ナトリウムを加えて pH 10.2 に調整した後、湯浴上で、50・5 時間攪拌しながら反応を行った。反応終了後、5 % 塩酸で中和し、多量の水で数回洗浄後、セルロースチューブ（直径 28.6 mm）に入れ、水道水で 3 日間透析を行い、遊離の無機物を除去した。風乾後、更に 50 で減圧乾燥したものを測定用試料とした²⁾³⁾。架橋度の調整はトリメタリン酸ナトリウムの添加量を変えることにより行った。

合成したりん酸架橋でん粉について、税関分析法に準拠して測定したものと 2.3.3 と同様の操作で測定したものとを比較を行った。

3. 結果及び考察

3.1 塩化ナトリウム溶液による沈降性の確認

精製した未処理タピオカでん粉及びりん酸架橋タピオカでん粉（輸入品）4 検体について、2.3.1 により測定した結果を Fig.1 に示す。

未処理タピオカでん粉及びりん酸架橋タピオカでん粉 4 検体は、いずれも沈降性を示した。現行法において未処理でん粉か否かの判別方法は、同法により沈降性を示すか否かである。これは、未処理でん粉は、加熱によりでん粉粒子が膨張して崩壊、分散するのに対し、りん酸架橋でん粉は、架橋によりでん粉同士の結合力が強いので、加熱しても崩壊しない粒子が一部存在し、それらが冷却によって離水するため沈降性を示す⁴⁾。塩化ナトリウムを 2.3.1 のとおり用いると、未処理タピオカでん粉が沈降する理由については、塩化ナトリウムは、5%以上の水溶液においてはでん粉の糊化を抑制する⁵⁾ので、でん粉の膨張力が弱くなり、加熱したときに膨張の進行が途中で止まって崩壊の段階にまで至っていない粒子が存在するためであると考えられる。

3.2 塩化カルシウム溶液による沈降性の確認

次に、塩化亜鉛の代替物として塩化カルシウムを用いた。未処理タピオカでん粉について、水 100 ml に溶かす塩化カルシウムの量を 10 g、20 g、30 g 及び 40 g にして沈降性を確認した結果、塩化カルシウムの量が 30 g 及び 40 g の場合は、沈降性を示さなかった。よって、沈降性の確認に用いる溶液は、塩化カルシウム 30 g に水 100 ml を加えて調製することとした。

精製した未処理タピオカでん粉及びりん酸架橋タピオカでん粉（輸入品）4 検体について、2.3.2 により測定した結果を Fig.2 に示す。

未処理タピオカでん粉は沈降性を示さず、りん酸架橋タピオカでん粉 4 検体はいずれも沈降性を示した。このことから、塩化カルシウムを用いた場合、沈降性の有無で差異が生じるため、両者の判別が可能であることが判明した。

なお、現行法においては、塩化亜鉛の他に、塩化アンモニウムを飽和状態に近い濃度で含有する溶液を調製するので、加熱して水が一部揮発した後、流水で冷却した際に塩化アンモニウムが析出してしまうという失敗例が見受けられる。一方、今回検討した塩化カルシウムを用いる方法については、塩化カルシウムを飽和状態の半分程度しか溶かしていないため加熱後の冷却による析出が生じることはない。この点からも、塩化カルシウムを用いた方法の方が優れている。

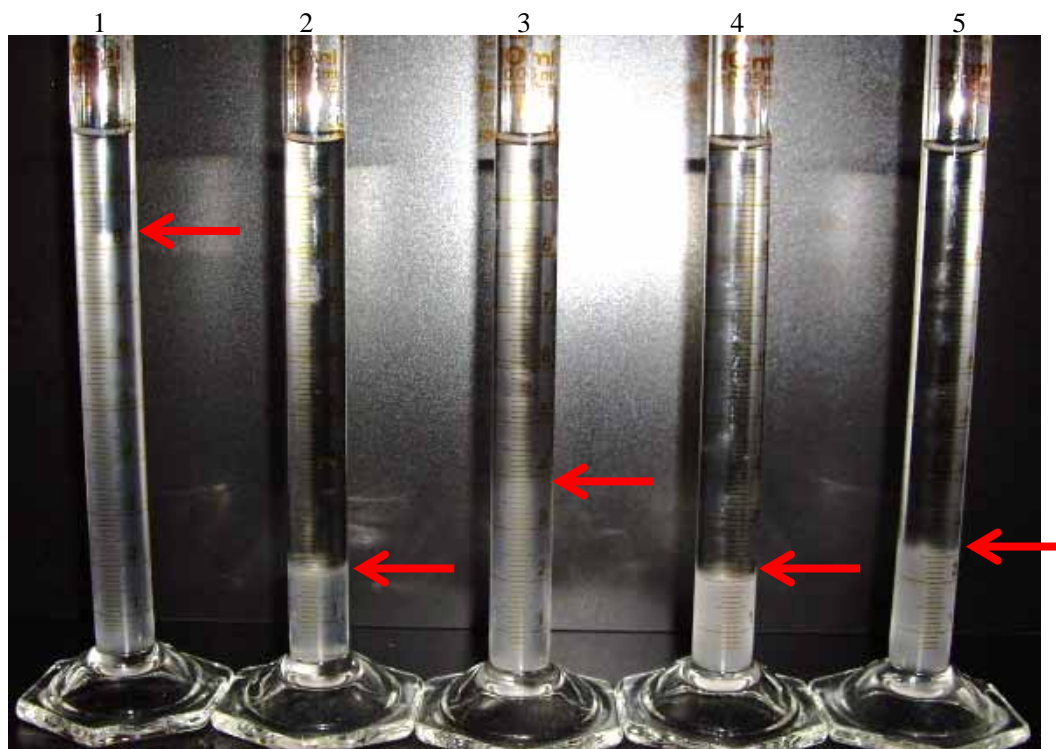


Fig.1 Sedimentation of tapioca starches by using sodium chloride

- 1:unmodified tapioca starch
- 2:import cargo A (cross-linked tapioca starch)
- 3:import cargo B (cross-linked tapioca starch)
- 4:import cargo C (cross-linked tapioca starch)
- 5:import cargo D (cross-linked tapioca starch)

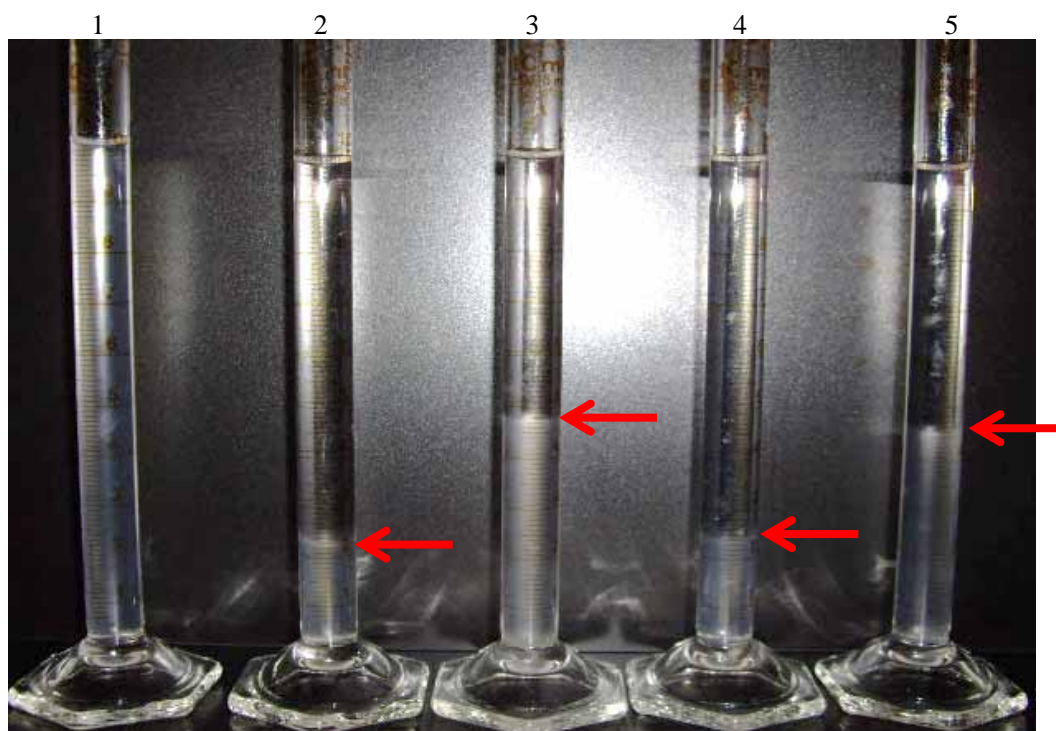


Fig.2 Sedimentation of tapioca starches by using calcium chloride

- 1:unmodified tapioca starch
- 2:import cargo A (cross-linked tapioca starch)
- 3:import cargo B (cross-linked tapioca starch)
- 4:import cargo C (cross-linked tapioca starch)
- 5:import cargo D (cross-linked tapioca starch)

3.3 塩化カルシウムと遠心分離機を用いた方法による測定

遠心力を過度に加えるとアミロースとアミロペクチンからなるでん粉のグルコース鎖間の内部に取り込まれていた本来保持されるべき水も強制的に分離されてしまうため⁶⁾、回転数 500 rpm (遠心力約 $40 \times g$) で遠心分離を行った。未処理タピオカでん粉について、塩化カルシウム 30 g 及び水 100 ml からなる溶液を用いて、回転数 500 rpm で分離時間を 10 分、20 分、30 分及び 1 時間にして沈降性を確認した結果、分離時間が 1 時間の場合は、未処理タピオカでん粉が沈降性を示した。よって、遠心分離時間は

30 分とした。

精製した未処理タピオカでん粉及びりん酸架橋タピオカでん粉 (輸入品) 4 検体について、2.3.3 により測定した結果を Fig.3 に示す。

未処理タピオカでん粉は沈降性を示さず、りん酸架橋タピオカでん粉 4 検体はいずれも沈降性を示した。このことから、遠心分離機を用いた場合でも、沈降性の有無で差異が生じるため、短時間で両者の判別は可能であることが判明した。

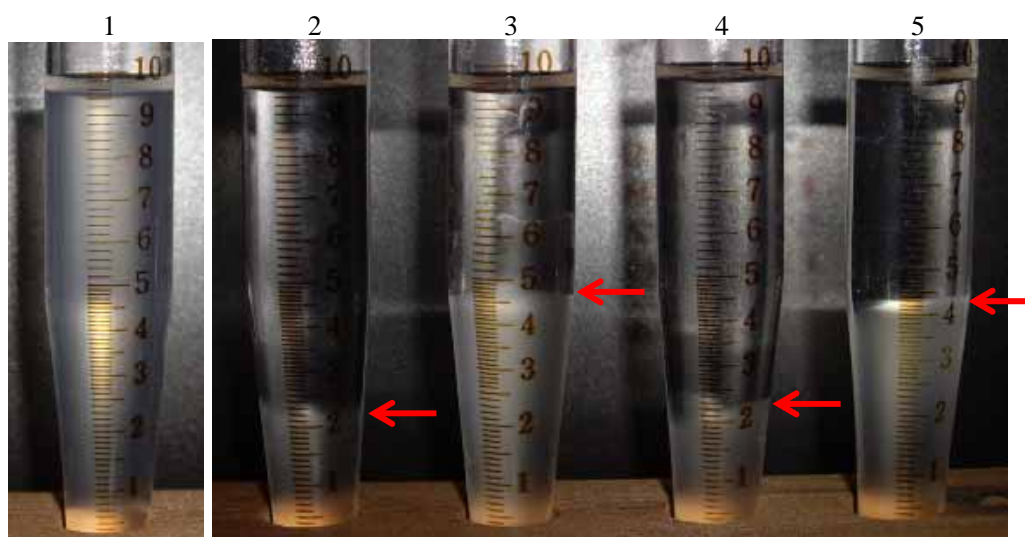


Fig.3 Sedimentation of tapioca starches by using calcium chloride and a centrifuge

- 1:unmodified tapioca starch
- 2:import cargo A (cross-linked tapioca starch)
- 3:import cargo B (cross-linked tapioca starch)
- 4:import cargo C (cross-linked tapioca starch)
- 5:import cargo D (cross-linked tapioca starch)

3.4 合成した架橋タピオカでん粉を用いた測定

2.3.4 により合成した架橋タピオカでん粉 (トリメタリン酸ナトリウム添加量: 0.01 g、0.02 g、0.03 g) を現行法に準拠して測定した結果及び 2.3.3 と同様の操作で測定した結果を Fig.4 及び Fig.5 にそれぞれ示す。

トリメタリン酸ナトリウム添加量が 0.01 g の架橋タピオカでん粉については、現行法では、メスシリンダーの目盛で 1 目盛程度沈降したのみであったため、沈降の有無の確認が困難である。一

方、塩化カルシウムと遠心分離機を用いた方法では、現行法に比べると沈降が明瞭であった。このことから、本法は、でん粉に対するトリメタリン酸ナトリウムの添加率が 0.05 % の架橋タピオカでん粉についても、現行法に比べて未処理タピオカでん粉との判別は容易であることが判明した。

なお、合成した架橋でん粉の架橋度の測定は、税関分析法に従い、アレン法によってりんを定量することにより行ったが、全て吸光度が 0.02 以下と小さく、定量下限以下⁷⁾であった。

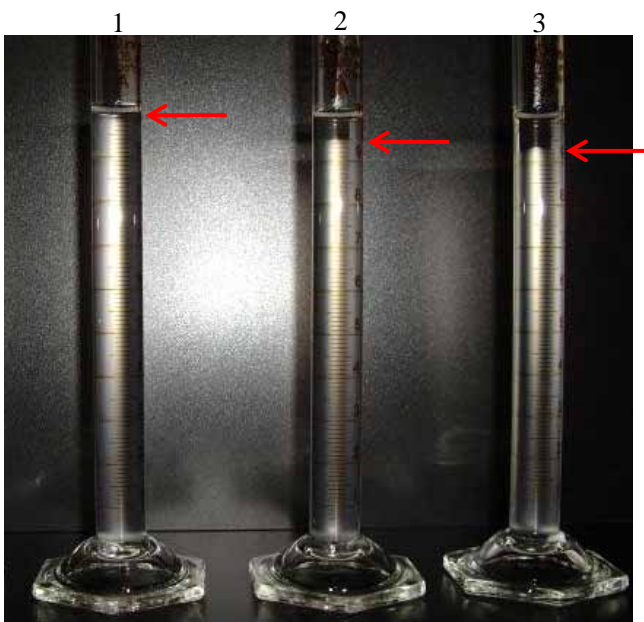


Fig.4 Sedimentation of synthesized cross-linked tapioca starch phosphates by the present Customs Analysis Method
1:amount of cross-linking agent is 0.01 g
2:amount of cross-linking agent is 0.02 g
3:amount of cross-linking agent is 0.03 g

3.5 タピオカ以外のりん酸架橋でん粉の測定

小麦、とうもろこし、ばれいしょ及び米の精製未処理でん粉及び 2.3.4 により合成したこれらのりん酸架橋でん粉(トリメタリン酸ナトリウム添加量：0.03 g、0.3 g)について、2.3.3 により測定した結果を Fig6～9 に示す。

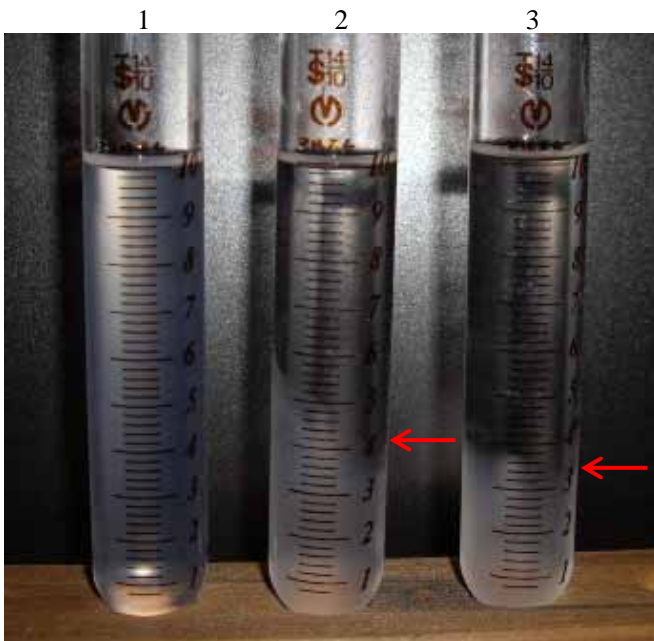


Fig.6 Sedimentation of wheat starches by using calcium chloride and a centrifuge
1:unmodified wheat starch
2:cross-linked wheat starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.03 g)
3:cross-linked wheat starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.3 g)

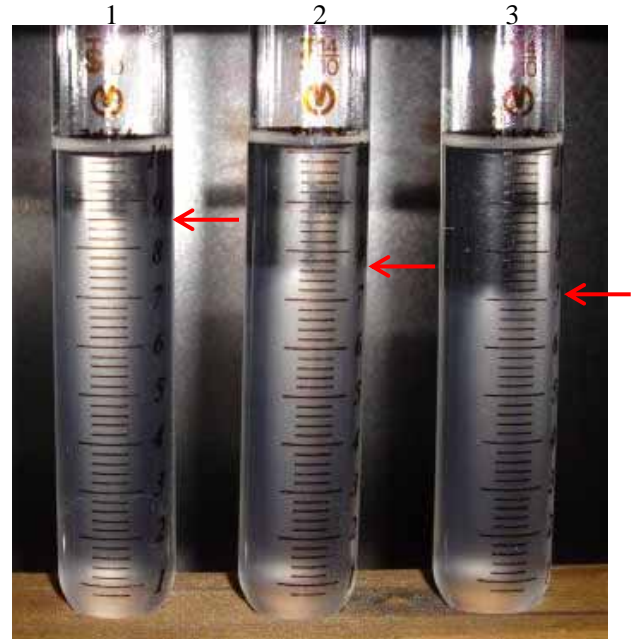


Fig.5 Sedimentation of synthesized cross-linked tapioca starch phosphates by using calcium chloride and a centrifuge
1:amount of cross-linking agent is 0.01 g
2:amount of cross-linking agent is 0.02 g
3:amount of cross-linking agent is 0.03 g

測定した全てのでん粉において、未処理でん粉は沈降せず、りん酸架橋でん粉は沈降性を示した。このことから、小麦、とうもろこし、ばれいしょ及び米のでん粉についても、塩化カルシウムと遠心分離機を用いた方法による両者の判別が可能であるということが分かった。

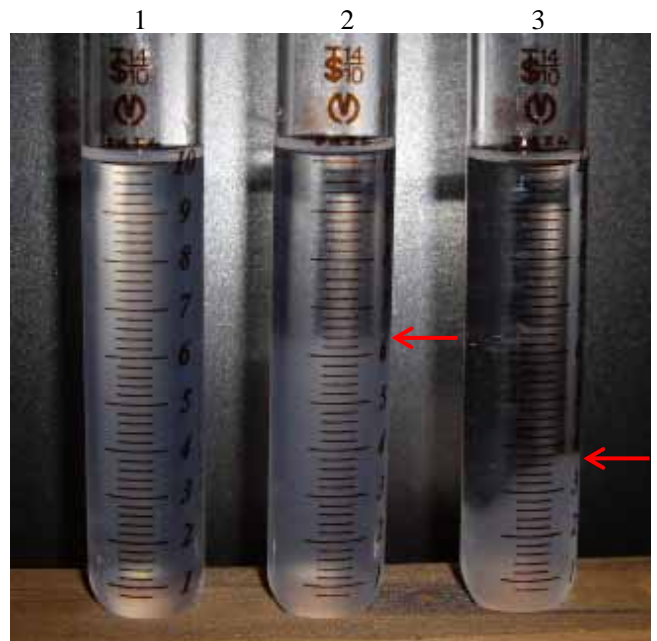


Fig.7 Sedimentation of corn starches by using calcium chloride and a centrifuge
1:unmodified corn starch
2:cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.03 g)
3:cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.3 g)

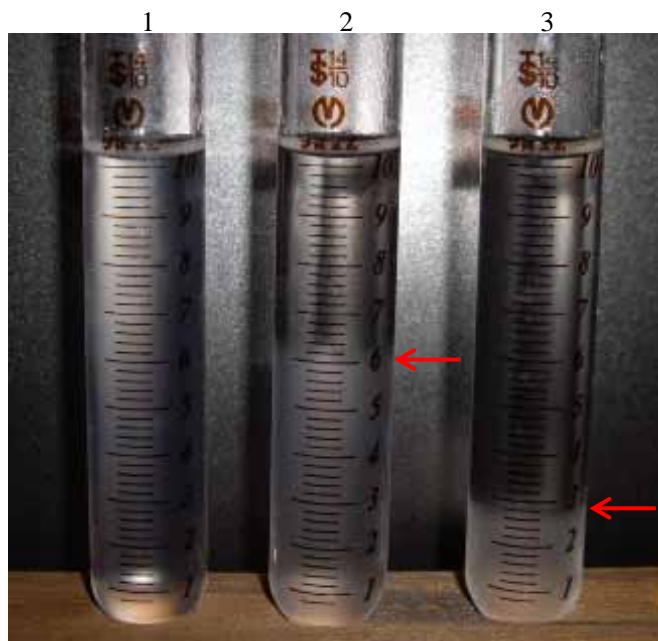


Fig.8 Sedimentation of potato starches by using calcium chloride and a centrifuge

- 1:unmodified potato starch
- 2:cross-linked potato starch (amount of cross-linking agent is 0.03 g)
- 3:cross-linked potato starch (amount of cross-linking agent is 0.3 g)

4. 要 約

本研究では、劇物に指定されている塩化亜鉛を使用せず、塩化ナトリウム又は塩化カルシウムを用いて沈降性の確認ができるか、また、遠心分離機を用いて沈降性の確認に係る分析時間を短縮できるかどうかの検討を行った。

塩化ナトリウムを用いた場合、未処理タピオカでん粉及びりん酸架橋タピオカでん粉は、いずれも沈降性を示し、両者を区別することは不可能であった。塩化カルシウムを用いた場合、未処理タピオカでん粉は沈降せず、りん酸架橋タピオカでん粉は沈降性を示したため、両者の区別は可能であった。

塩化カルシウムを用い、500 rpm（遠心力約 $40 \times g$ ）で 30 分間

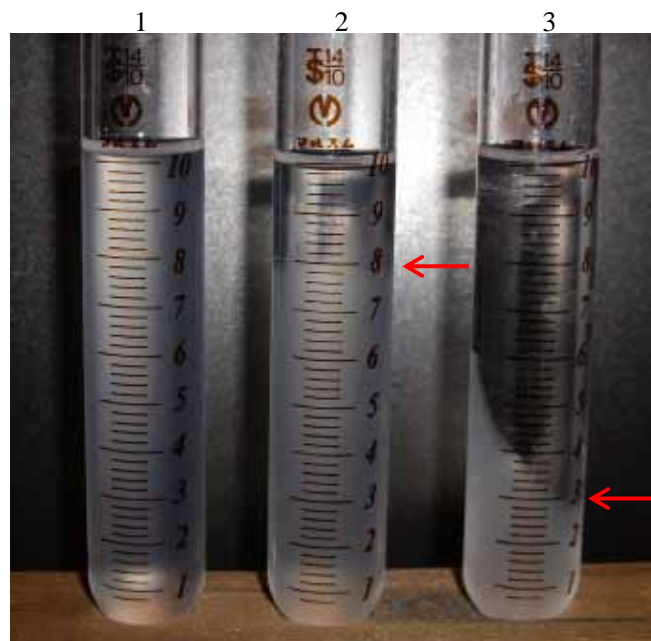


Fig.9 Sedimentation of rice starches by using calcium chloride and a centrifuge

- 1:unmodified rice starch
- 2:cross-linked rice starch (amount of cross-linking agent is 0.03 g)
- 3:cross-linked rice starch (amount of cross-linking agent is 0.3 g)

行くと、タピオカ、小麦、とうもろこし、ばれいしょ及び米について、未処理でん粉は沈降せず、りん酸架橋でん粉は沈降性を示した。

よって、劇物に指定されていない塩化カルシウムと遠心分離機を用いて、安全かつ短時間（現行の 12 時間を 30 分に短縮）で、沈降性による架橋でん粉の判別が可能となった。なお、本法を用いた場合は、でん粉に対するトリメタリン酸ナトリウムの添加率が 0.05 % のりん酸架橋タピオカでん粉についても、明瞭に沈降性を示すことが確認された。

文 献

- 1) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.116(2002)，(幸書房)。
- 2) 氏原覚，関川義明，嶋田勝：関税中央分析所報，**27**，25 (1987)。
- 3) 大崎伸明，中山清貴，松澤昌夫，伊藤茂行：関税中央分析所報，**46**，31 (2006)
- 4) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.59 (2002)，(幸書房)
- 5) 平島 円：日本調理科学会誌，**40**，47 (2007)
- 6) 平島 円，高橋 亮，西成 勝好：日本調理科学会誌，**40**，249 (2007)
- 7) 泉美治，小川雅彌，加藤俊二，塩川二郎，芝哲夫：“第 2 版 機器分析のてびき 第 1 集”，P.122 (1996)，(化学同人)