

アルファー化りん酸架橋でん粉における 誘導体化の有無の判別方法の検討

永井 昭弘*, 大渕 貴昭*, 柴田 千佳子*, 池田 英貴*, 山崎 幸彦*, 辻 恵美

Study on pregelatinized cross-linked starch phosphates for identification using a sedimentation test and Brabender-viscography

Akihiro NAGAI*, Takaaki OBUCHI*, Chikako SHIBATA*, Hideki IKEDA*, Yukihiro YAMAZAKI*, and Emi TSUJI*

*Yokohama Customs Laboratory 2-1-10, Shin-urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0031 Japan

In Japan, it is necessary to identify unmodified starches (Chapter 11), starch derivatives (national subheading 3505.10–100) and modified starches (national subheading 3505.10–200) for proper tariff classification. In order to clarify the distinctive characteristics of pregelatinized cross-linked starch phosphates for the tariff classification, we prepared such starch derivatives by gelatinizing cross-linked starch phosphates which had been synthesized by modifying native starches with sodium trimetaphosphate. Imported and commercial products of pregelatinized cross-linked starch phosphates (some of them were in flake-form) were also used as test samples. Our analysis found that (1) purification through a dialysis membrane with water could be used for the imported and commercial products used in this study, (2) pregelatinized cross-linked starch phosphates (in flake-form) which were pulverized in advance showed sedimentation properties like those of cross-linked starch phosphates, and (3) the viscosity–temperature curves of the pregelatinized cross-linked starch phosphates were different from those of unmodified starches, pregelatinized starches and cross-linked starch phosphates in the Brabender-viscography (initial, 30 °C (hold 5 min); ramp rate, 1.5 °C/min; final 92.5 °C (hold 90 min); rotation speed, 150 rpm). Therefore, it was suggested that the sedimentation test after pulverizing treatment and Brabender-viscography are useful tools for confirming the characteristics of pregelatinized cross-linked starch phosphates as starch derivatives.

1. 緒 言

でん粉は食品工業や工業に広く用いられている。しかし、でん粉の性質は原料の生育環境や貯蔵により変化しやすく、利用するときの加工条件により物性も変化しやすい。そこで、でん粉の構造や物性の一部を改質、改善したものが加工でん粉として用いられている¹⁾。

でん粉及び加工でん粉の関税率表上の分類については、未処理のでん粉は第 11.08 項（例えば、とうもろこしでん粉の場合、基本税率：140 円/kg）に分類され、糊化済（アルファー化）でん粉は第 3505.10 号–200（協定税率：21.3%又は 25.50 円/kg のうちいずれか高い税率）に、りん酸架橋でん粉等のでん粉誘導体及びアルファー化りん酸架橋でん粉等の糊化済（アルファー化）でん粉誘導体は第 3505.10 号–100（協定税率：6.8%）に分類される。これらは、関税分類及び関税率が異なるにもかかわらず、外観による判断が不可能であることから、関税分類を決定する上で分析により変性の有無を確認することが重要となる。また、税率格差が

非常に大きいことから、保留分析として依頼される場合が多く、迅速かつ正確な分析が必要とされている。

分析対象貨物がりん酸架橋でん粉として輸入申告されている場合、税関では、税関分析法²⁾の架橋でん粉の分析法に従い、その沈降性を確認することにより変性（架橋）処理の有無を判別しているが、その試験では、前処理として試料を多量の水または半透膜によって精製した後、その試料を塩化亜鉛及び塩化アンモニウムを含む水溶液に均一に分散させ、更に加熱して完全に溶解（糊化）させた検液を作成することが必要となる。しかしながら、最近当部門に分析依頼された試料（とうもろこしでん粉を原料としたアルファー化りん酸架橋でん粉として申告された貨物で、外観はフレーク状のもの）で、冷水に一部が溶解（糊化）するものの、加熱しても温水中で完全に溶解（糊化）しないものが確認されている。この依頼物品の様に、糊化处理されているものや温水中で完全に糊化できないものについては、沈降性の確認試験を行うにあたって、通常の方法で前処理や検液の調製を行うことが困難である。

* 横浜税関業務部 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区新浦島町 2-1-10

一方で、でん粉は原料の種類によって加熱時の粘度変化の挙動が異なり³⁾、また、架橋でん粉と未処理でん粉とでも加熱時の粘度変化の挙動が異なることが知られており⁴⁾、税関分析法²⁾においてはでん粉及びでん粉誘導体の一般分析としてブラベンダービスコグラフィーを用いてその粘度変化の測定を行っている。

そこで本研究では、アルファー化りん酸架橋でん粉について、税関分析法²⁾に記載された沈降性の確認試験が有効か否かを再度検証すると共に、ブラベンダービスコグラフィーを用いたでん粉誘導体の有無の判別の可否についても確認した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

(1) とうもろこしでん粉

未処理でん粉 (Sigma-Aldrich)

アルファー化でん粉 (松谷化学工業 (関税中央分析所より譲受))

アルファー化りん酸架橋でん粉 (市販品 (微粉))

アルファー化りん酸架橋でん粉 (市販品 (粗粒))

アルファー化りん酸架橋でん粉 (輸入品 (粗粒))

微粉のものは、外観が微粉末状で、目開き 500 μm のふるいの通過分は 100%であり、粗粒のものは、外観がフレーク状で、目開き 500 μm のふるいの通過分は 43–46%であった。

(2) 米でん粉

未処理でん粉 (Sigma-Aldrich)

アルファー化米粉 (当関保管試料)

りん酸架橋でん粉 (東海澱粉 (名古屋税関より譲受))

(3) タピオカでん粉

未処理でん粉 (NIPPON NSC (標準品として提出されたもの))

アルファー化でん粉 (松谷化学工業 (関税中央分析所より譲受))

(4) ばれいしょでん粉

未処理でん粉 (和光純薬工業)

2.1.2 試薬

炭酸ナトリウム (一級, 小宗化学薬品)

トリメタりん酸ナトリウム (以下, 「STMP」と略記する.)
(Sigma-Aldrich)

ジエチルエーテル, 塩化亜鉛, 塩化アンモニウム
(特級, 和光純薬工業)

エタノール (特級, 関東化学)

5%塩酸: 塩酸 (特級, 和光純薬工業) を 8 倍希釈したもの

80%メタノール: メタノール (特級, 関東化学) 80 mL に対して蒸留水 20 mL を加えたもの

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 ブラベンダービスコグラフ

装置: VISCOGRAPH-E (BRABENDER)

測定フィーラー及び容器: ピン型

試料採取量 (ドライベース): とうもろこしでん粉及びでん粉誘導体は 42–43 g, 米でん粉及びでん粉誘導体は 40 g, タピオカ

でん粉及びでん粉誘導体は 25–26 g, ばれいしょでん粉及びでん粉誘導体は 18 g を使用した。

水分量: 450 mL

回転数: 150 rpm

測定レンジ: 700 cmg

温度プロファイル: 30 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間保持後, 30 $^{\circ}\text{C}$ から 92.5 $^{\circ}\text{C}$ まで 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温. その後 92.5 $^{\circ}\text{C}$ で 90 分間保持した。

2.2.2 粉碎機

装置: ワンダーブレンダー (大阪ケミカル)

2.3 実験

2.3.1 りん酸架橋でん粉の合成

500 mL 容ビーカーに蒸留水を 180 mL 取り, 炭酸ナトリウムを 3 g 及び STMP (添加量は後述) を溶解させた後, 未処理でん粉を 100 g を加えて懸濁させた. 更に炭酸ナトリウムを加えて pH を 10.2 に調整した後, 湯浴またはホットスターラーによって, でん粉懸濁液の液温を 50 $^{\circ}\text{C}$ に保持して 6 時間攪拌しながら反応させた. 反応終了後, 5%塩酸で中和し, 多量の水で数回洗浄した. その後, 精製のためにセルロースチューブ (直径: 36/32 $\times$ 2.54 mm) に処理したでん粉を入れ, 流水中で 3 日間透析を行うことで不純物を除去した後, 内容物を風乾することにより, りん酸架橋でん粉 (測定用試料) を得た^{5)–7)}.

りん酸架橋でん粉を合成するときの STMP の添加量は, とうもろこしでん粉 (4 種類) については, 0.2, 0.5, 1.0 及び 2.0 g, 米, タピオカ及びばれいしょでん粉 (各 1 種類) については, 0.5 g とした。

2.3.2 未処理でん粉及びりん酸架橋でん粉のアルファー化

未処理でん粉 (又はりん酸架橋でん粉) を蒸留水 450 mL に懸濁し, 2.2.1 の装置及び条件で糊化させ, 装置を停止した. 75 $^{\circ}\text{C}$ に冷却したでん粉糊液を 1 L のエタノール中に入れ, ミキサーまたはホモジナイザーで強く攪拌後, 沈殿させた. 沈殿物を取り出して遠心分離した後, 単離した固形物をその約 5 倍量のエタノールに再分散させ, 水分を除去した. この操作を数回繰り返した後, 遠心分離し風乾したものを測定用試料とした⁸⁾.

アルファー化に使用した試料及びその試料採取量 (ドライベース) は, りん酸架橋とうもろこしでん粉 (STMP の添加量: 0.5 g) については 50 g, りん酸架橋米でん粉 (東海澱粉) については 50 g, りん酸架橋タピオカでん粉 (STMP の添加量: 0.5 g) については 33 g, 未処理ばれいしょでん粉及びりん酸架橋ばれいしょでん粉 (STMP の添加量: 0.5 g) については 25 g とした。

2.3.3 沈降性の確認試験

2.3.3.1 試料の精製

2.1.1 に記載の試料については, 税関分析法²⁾に従い, 半透膜による透析で精製した。

2.3.3.2 試料の粉碎

2.3.3.1 で精製した試料のうち, アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉の市販品 (粗粒) 及び輸入品 (粗粒) については, 2.2.2 の装置により試料各 2 g 程度を 10 秒間粉碎した。

2.3.3.3 沈降性の確認

税関分析法²⁾に従い、塩化亜鉛及び塩化アンモニウムからなる水溶液を調製し、この溶液を試験管にとり、2.3.1, 2.3.2, 2.3.3.1及び2.3.3.2で準備した試料（ドライベース）を加え、沸騰水浴中で加熱した後、直ちに流水で冷却し、メスシリンダーに移し入れ静置した。12時間後、溶液が透明な上澄み層と半透明な層の二層に分離するかどうか確認した。なお、透析中に完全に糊化したアルファー化でん粉については、未精製のものを使用した。

2.3.4 ブラベンダービスコグラフィー

2.3.4.1 試料の調製

2.1.1に記載した試料（未精製）のうち、アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉の市販品（粗粒）及び輸入品（粗粒）については、2.3.3.2と同様に粉碎処理を行った。

とうもろこしでん粉、米でん粉及びそれらの誘導体については、各測定を40g程度の試料を用いて行ったが、タビオカでん粉、ばれいしょでん粉及びそれらの誘導体については、十分な量の試料を確保することができなかったため、各測定を20g程度の試料により行った。また、アルファー化りん酸架橋米でん粉については、2.3.1の合成で十分な量のりん酸架橋米でん粉（STMPの添加量：0.5g）を確保することができなかったため、りん酸架橋米でん粉（東海澱粉）を用いて調製した。

2.3.4.2 ブラベンダービスコグラフィー

2.1.1に記載の試料及び2.3.1, 2.3.2及び2.3.4.1で作成した試料について、ブラベンダービスコグラフィーにより、加熱に対する粘度変化を測定した。

アルファー化していない試料は、専用カップに試料を秤量し、専用ビュレットで450 mLの蒸留水を量り取り、そのうち約250 mLの蒸留水を専用カップに入れ、塊（ダマ）になった試料を専

用ヘラで潰すように攪拌することで均質な懸濁液とした後、攪拌しながら測定容器に移し入れた。残りの蒸留水で専用カップを数回共洗いし、全量を測定容器に移した。試料懸濁液の粘度変化を2.2.1の装置及び条件により測定した⁹⁾。

また、アルファー化処理された試料は、蒸留水に入れるとき、塊（ダマ）になりやすいことから、専用ビュレットで450 mLの蒸留水を量り取り、そのうち約350 mLの蒸留水を専用カップに入れた後、予めピーカーに秤量した試料をダマにならないように専用ヘラで攪拌しながら少しずつ専用カップに移し入れ、その試料溶液を測定容器に移した。残りの蒸留水で専用カップを数回共洗いし、全量を測定容器に移した後、試料溶液の粘度変化を2.2.1の装置及び条件により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 沈降性の確認試験の結果

3.1.1 試料の精製

半透膜による透析で試料の精製を行ったところ、アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉については、市販品（微粉）、市販品（粗粒）及び輸入品（粗粒）のいずれについても、小さな塊が多少見られるものの糊化することなく原形を留めており、精製が可能であった。一方、アルファー化とうもろこしでん粉、アルファー化米粉及びアルファー化タビオカでん粉については、完全に糊化してしまったため、透析による精製を見送った。

3.1.2 沈降性の確認

税関分析法²⁾に従った沈降性の確認試験の結果をTable 1に示す。

Table 1 Result of the sedimentation test for the modified and unmodified starches used in this study

Type of original starch	Product	Sample collection	Result
Corn	Unmodified starch	Purchased(chemical reagent)	×
Corn	Pregelatinized starch	Provided from a manufacturer	× (†)
Corn	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.2 g)	○
Corn	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Corn	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 1.0 g)	○
Corn	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 2.0 g)	○
Corn	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Commercial product (fine powder)	○
Corn	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Commercial product (flake)	—
Corn	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Commercial product (flake, pulverization)	○
Corn	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Imported product (flake)	—
Corn	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Imported product (flake, pulverization)	○
Corn	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.5 g)	○
Rice	Unmodified starch	Purchased(chemical reagent)	×
Rice	Pregelatinized flour	Storage sample in Yokohama Customs	× (†)
Rice	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Rice	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (provided from a manufacturer)	○
Tapioca	Unmodified starch	Provided from a manufacturer	×
Tapioca	Pregelatinized starch	Provided from a manufacturer	×
Tapioca	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Tapioca	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.5 g)	○
Potato	Unmodified starch	Purchased(chemical reagent)	×
Potato	Pregelatinized starch	Prepared (purchased(chemical reagent))	×
Potato	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Potato	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.5 g)	○

“○”, Confirmed; “×”, Not confirmed; “—”, False (incomplete gelatinization); “†”, Not clearly separated into two layers; “STMP”, sodium trimetaphosphate.

アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉の市販品（粗粒）及び輸入品（粗粒）については、粗粒のままでは検液の調製の際に完全に溶解（糊化）できず、粒状物が検液に残った状態となることから、沈降性の確認試験を実施することができなかったが、微粉に粉碎したところ完全に溶解（糊化）し、沈降性の確認試験を正常に実施することができた。

アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉の市販品（微粉）及び本研究で調製したアルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉は粉碎処理することなく沈降性が確認された。また、米でん粉、タピオカでん粉及びばれいしょでん粉を原料にして調製したアルファー化りん酸架橋でん粉の各々についても沈降性が確認された。

3.2 各種でん粉及びでん粉誘導体の粘度変化

3.2.1 加工の違いによる各種でん粉のブラベンダービスコグラムの変化

とうもろこしでん粉について、未処理でん粉、アルファー化でん粉、りん酸架橋でん粉（STMP の添加量：1.0 g）及びアルファー化りん酸架橋でん粉（市販品（粗粒））のブラベンダービスコグ

ラムを Fig.1 に示す。

未処理でん粉については、粘度上昇開始温度約 70 °C、ピーク温度約 87 °C（最高粘度約 1200 BU）となり、ブレイクダウン（最高粘度から 92.5 °C を 10 分間保持した後の粘度を引いたもの）¹⁰⁾ は約 340 BU であった。アルファー化でん粉については、初期粘度が約 610 BU であり、すぐに粘度が最大（約 680 BU）となった後、粘度が下降していった。りん酸架橋でん粉（STMP の添加量：1.0 g）については、粘度上昇開始温度約 69 °C、ピーク温度約 82 °C（最高粘度約 1290 BU）となり、ブレイクダウン¹⁰⁾ 約 230 BU がみられるものの、その後は粘度を維持していた。アルファー化りん酸架橋でん粉（市販品（粗粒））については、初期粘度が約 370 BU であり、昇温により粘度が上昇し、ピーク温度約 92.5 °C（50 min）（最高粘度約 870 BU）となり、その後は粘度を維持していた。このように、加工の種類に応じて特徴が異なったブラベンダービスコグラムが得られた。

米でん粉について、未処理でん粉、アルファー化米粉、りん酸架橋でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉のブラベンダービスコグラムを Fig.2 に示す。

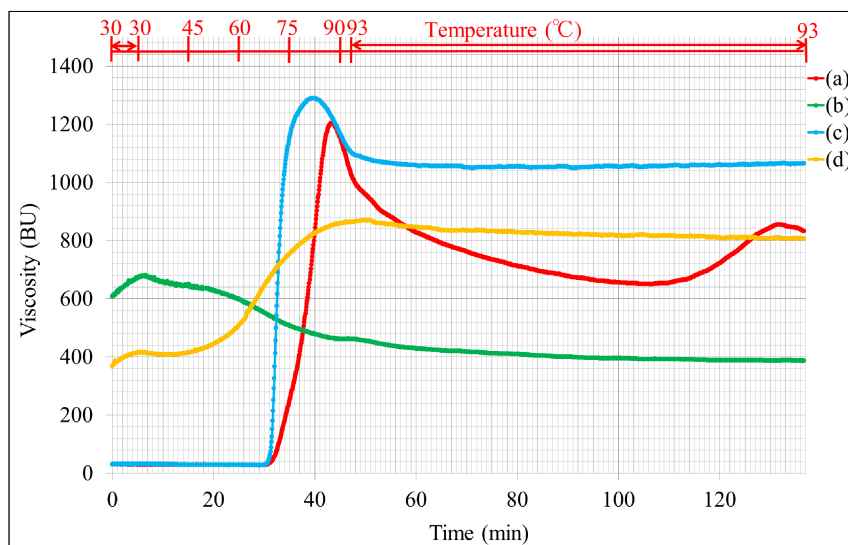


Fig.1 Brabender-viscograms of unmodified and modified corn starch samples.

(a) Unmodified starch; (b) Pregelatinized starch; (c) Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 1.0 g); (d) Pregelatinized cross-linked starch phosphate (commercial product (flake)); “STMP”, sodium trimetaphosphate; 42–43 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

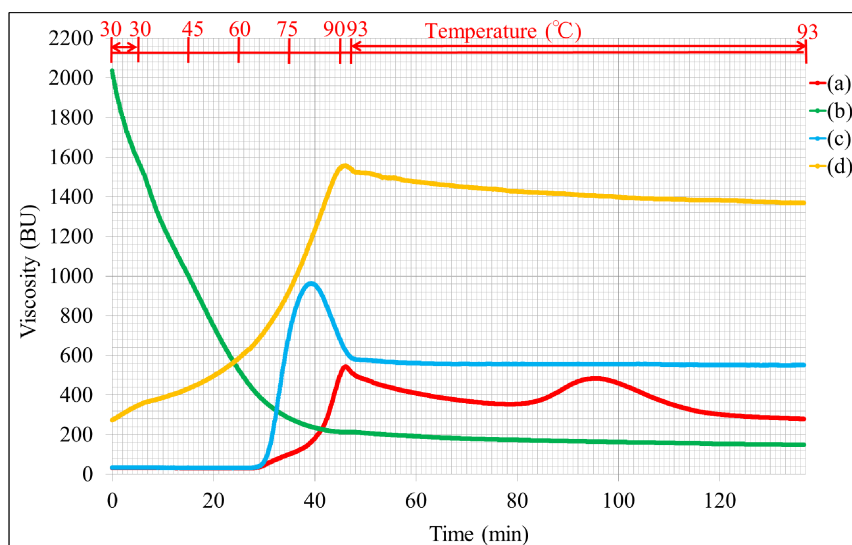


Fig.2 Brabender-viscograms of unmodified and modified rice starch samples.

(a) Unmodified starch; (b) Pregelatinized flour; (c) Cross-linked starch phosphate; (d) Pregelatinized cross-linked starch phosphate; 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

未処理でん粉については、粘度上昇開始温度約 68 °C、ピーク温度約 92 °C（最高粘度約 540 BU）となり、ブレイクダウン¹⁰⁾は約 120 BU であったが、その後は粘度が再び上昇し、約 92.5 °C (95 min) で約 480 BU の粘度となった後、粘度が下降していった。アルファー化米粉については、初期粘度が約 2040 BU であり、その後粘度が下降していった。りん酸架橋でん粉については、粘度上昇開始温度約 67 °C、ピーク温度約 81 °C（最高粘度約 960 BU）となり、ブレイクダウン¹⁰⁾約 400 BU がえられるものの、その後

は粘度を維持していた。アルファー化りん酸架橋でん粉については、初期粘度が約 270 BU であり、昇温により粘度が上昇し、ピーク温度約 92 °C（最高粘度約 1560 BU）となり、その後は粘度を維持していた。このように、加工の種類に応じて特徴が異なったブラベンダービスコグラムが得られた。

タピオカでん粉について、未処理でん粉、アルファー化でん粉、りん酸架橋でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉のブラベンダービスコグラムを Fig.3 に示す。

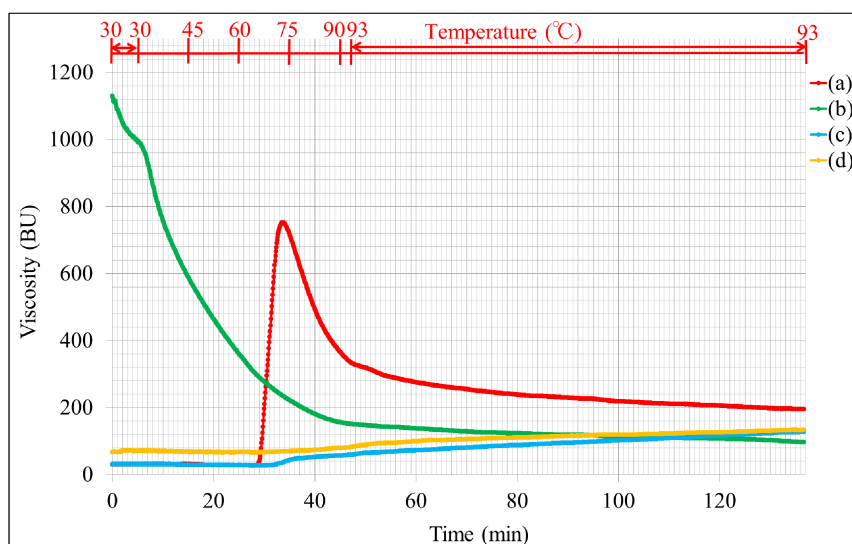


Fig.3 Brabender-viscograms of unmodified and modified tapioca starch samples.

(a) Unmodified starch; (b) Pregelatinized starch; (c) Cross-linked starch phosphate; (d) Pregelatinized cross-linked starch phosphate; 25–26 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

未処理でん粉については、粘度上昇開始温度約 66 °C、ピーク温度約 73 °C（最高粘度約 750 BU）となり、ブレイクダウン¹⁰⁾は約 470 BU であった。アルファー化でん粉については、初期粘度が約 1130 BU であり、その後粘度が下降していった。りん酸架橋でん粉については、初期粘度が約 30 BU であり、粘度の急激な上昇がなく、粘度が緩やかに上昇していった。アルファー化りん酸架橋でん粉については、初期粘度が約 70 BU であり、粘度が緩やかに上昇していった。

ばれいしょでん粉について、未処理でん粉、アルファー化でん粉、りん酸架橋でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉のブラベンダービスコグラムを Fig.4 に示す。

未処理でん粉については、粘度上昇開始温度約 65 °C、ピーク温度約 84 °C（最高粘度約 960 BU）となり、ブレイクダウン¹⁰⁾は約 430 BU であった。アルファー化でん粉については、初期粘度が約 920 BU であり、すぐに粘度が最大（約 950 BU）となった後、粘度が下降していった。りん酸架橋でん粉については、初期粘度が約 30 BU であり、粘度の急激な上昇がなく、粘度が緩やかに上

昇していった。アルファー化りん酸架橋でん粉については、初期粘度が約 160 BU であり、粘度が緩やかに上昇していった。

3.2.2 りん酸架橋とうもろこしでん粉における STMP の添加量の違いによるブラベンダービスコグラムの変化

未処理でん粉及び合成したもの 4 種類 (STMP の添加量: 0.2 g, 0.5 g, 1.0 g 及び 2.0 g) のブラベンダービスコグラムを Fig.5 に示す。

それぞれのブラベンダービスコグラムの最高粘度を比較すると、STMP の添加量が 0 g（未処理でん粉）、0.2 g、0.5 g の順に、最高粘度が約 1200 BU、約 1680 BU、約 1780 BU となって高くなっていき、STMP の添加量が 0.5 g のときに最高粘度が最大となった。STMP の添加量が 0.5 g、1.0 g、2.0 g の順に、最高粘度が約 1780 BU、約 1290 BU、ピークなし（約 92.5 °C（47 min）のときに約 160 BU）となって低くなっていった。

架橋でん粉は、架橋度に応じて粘度が変化することが知られており³⁾、今回の結果はこの報告に一致する。

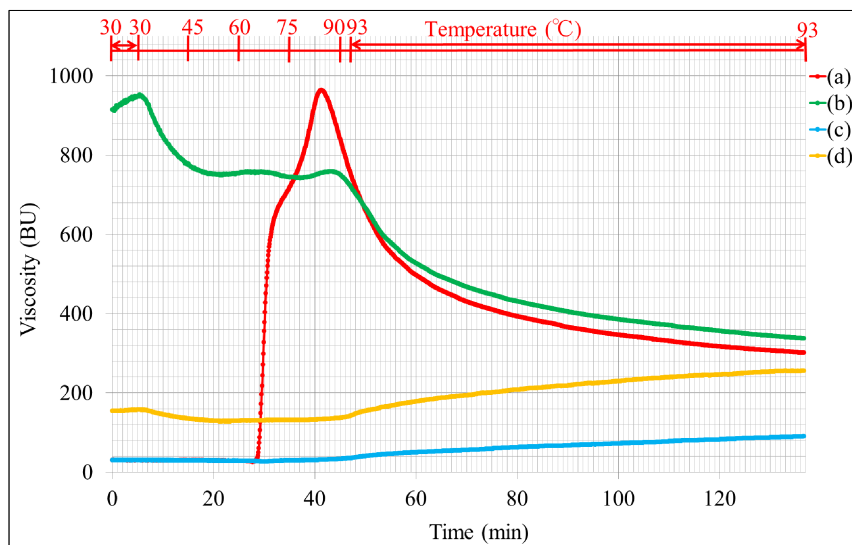


Fig.4 Brabender-viscograms of unmodified and modified potato starch samples.

(a) Unmodified starch; (b) Pregelatinized starch; (c) Cross-linked starch phosphate; (d) Pregelatinized cross-linked starch phosphate; 18 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

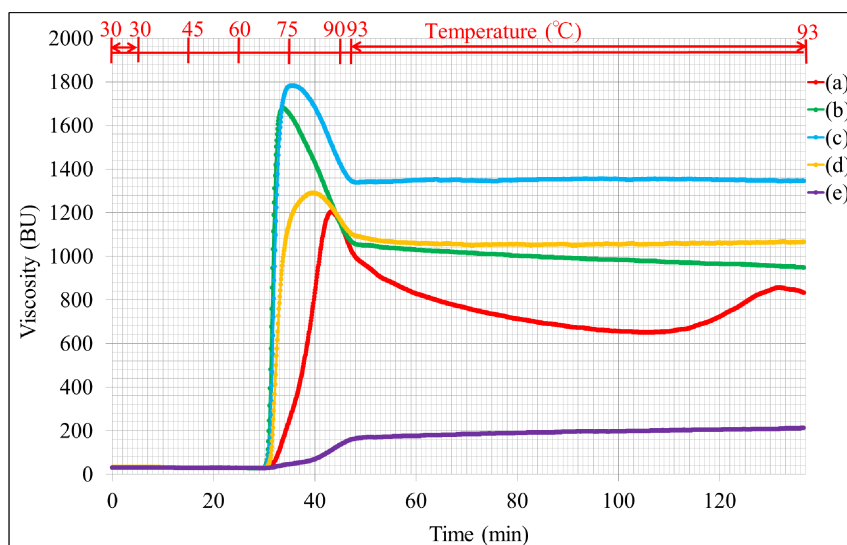


Fig.5 Brabender-viscograms of unmodified and modified corn starch samples.

(a) Unmodified starch; (b) Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); (c) Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); (d) Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 1.0 g); (e) Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 2.0 g); “STMP”, sodium trimetaphosphate; 42–43 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

3.2.3 アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉の市販品（粗粒）及び輸入品（粗粒）を粉砕した場合のブラベンダービスコグラムの変化

市販品（粗粒），市販品（粗粒）を粉砕したもの，輸入品（粗粒）及び輸入品（粗粒）を粉砕したもののブラベンダービスコグラムを Fig.6 に示す。

市販品（粗粒）及び輸入品（粗粒）について，粉砕前のものと粉砕後のものとを比較すると，ピーク温度及び最高粘度に若干の違いが見られた。市販品（粗粒）については，粉砕前はピーク温度約 92.5 °C（50 min）（最高粘度約 870 BU）であったが，粉砕後はピーク温度約 76 °C（最高粘度約 1060 BU）となっており，この傾向は輸入品（粗粒）についても同様で，粉砕前はピーク温度約

92.5 °C（50 min）（最高粘度約 740 BU）であったが，粉砕後はピーク温度約 74 °C（最高粘度約 840 BU）であった。

粉砕前のものと粉砕後のものについて，測定後のでん粉糊液を確認したところ，粉砕前のものには，市販品（粗粒），輸入品（粗粒）とも試料が完全に糊化しておらず，糊液中に粒状物が残っていることが確認された。このため，粗粒の試料については測定時に本来のブラベンダービスコグラムが得られず，粉砕後のものと相違が生じた可能性があるが，初期粘度が高く，昇温により粘度が上昇し，最高粘度に達した後は粘度がほぼ一定となるというアルファー化りん酸架橋でん粉のブラベンダービスコグラムの特徴には，粉砕前と粉砕後とで変化は見られなかった。

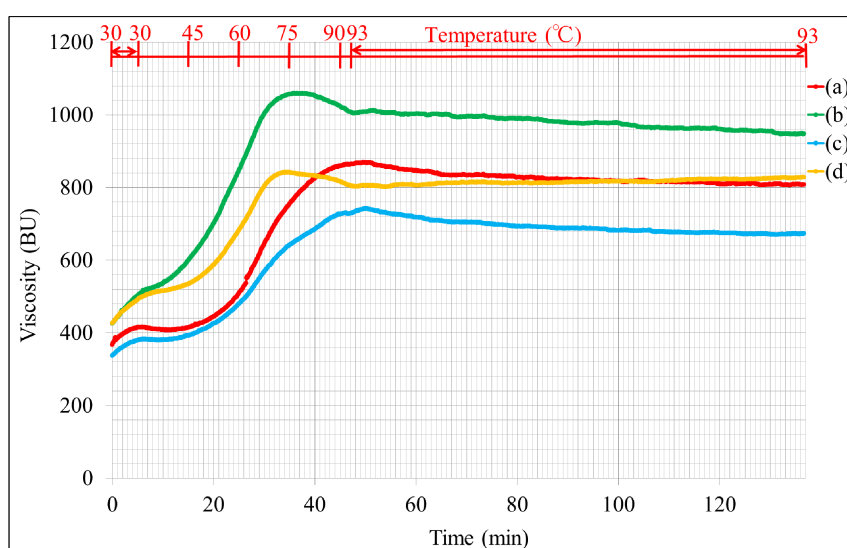


Fig.6 Brabender-viscograms of pregelatinized cross-linked corn starch phosphate samples.

(a) Commercial product (flake); (b) Commercial product (flake, pulverization); (c) Imported product (flake); (d) Imported product (flake, pulverization); 42–43 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

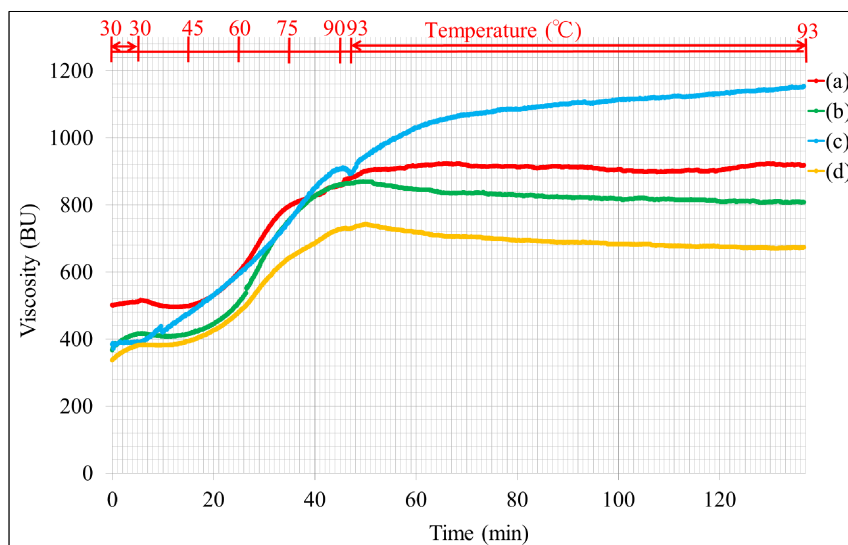


Fig.7 Brabender-viscograms of pregelatinized cross-linked corn starch phosphate samples.

(a) Commercial product (fine powder); (b) Commercial product (flake); (c) Synthesized (amount of STMP: 0.5 g); (d) Imported product (flake); “STMP”, sodium trimetaphosphate; 42–43 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

3.2.4 アルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉のブラベンダービスコグラムの変化

市販品（微粉），市販品（粗粒），合成したもの（STMP の添加量：0.5 g）及び輸入品（粗粒）のブラベンダービスコグラムを Fig.7 に示す。

市販品（微粉）については，初期粘度が約 500 BU の粘度であり，昇温により粘度が上昇し，ピーク温度約 92.5 °C（66 min）（最高粘度約 920 BU）となり，その後は粘度を維持していた。市販品（粗粒）については，初期粘度が約 370 BU の粘度であり，昇温により粘度が上昇し，ピーク温度約 92.5 °C（50 min）（最高粘度約 870 BU）となり，その後は粘度を維持していた。合成したもの（STMP の添加量：0.5 g）については，初期粘度が約 380 BU の粘度であり，昇温により粘度が上昇し，約 92.5 °C（67 min）のときに約 1060 BU の粘度となり，その後は粘度が緩やかに上昇していった。輸入品（粗粒）については，初期粘度が約 340 BU の粘度であり，昇温により粘度が上昇し，ピーク温度約 92.5 °C（50 min）（最高粘度約 740 BU）となり，その後は粘度を維持していた。

このように，市販品（微粉），市販品（粗粒）及び合成したもの（STMP の添加量：0.5 g）のブラベンダービスコグラムと輸入品（粗粒）のブラベンダービスコグラムは，いずれも同様の特徴を示したことから，輸入品（粗粒）はアルファー化りん酸架橋でん粉であることが推定される。

3.3 アルファー化りん酸架橋でん粉における沈降性の確認について

3.1.2 で得られた結果のように，今回使用したアルファー化りん酸架橋とうもろこしでん粉の市販品（粗粒）及び輸入品（粗粒）については，前処理として粉碎して微粉にすることにより，税関分析法²⁾に記載の沈降性の確認試験に供することが可能であった。

粉碎機を用いて試料を粉碎するときには，摩擦等による熱が発

生するため，熱により試料の性質及び性状が変化しないように注意が必要であり，3.2.3 で述べたとおり，今回測定した試料については，粉碎の前後でブラベンダービスコグラムの特徴に大きな変化がないことを確認している。粗粒状のアルファー化りん酸架橋でん粉については，粉碎時の熱により試料の性質及び性状が変化しない限りにおいて，粉碎が沈降性の確認試験を行うときの前処理として有効な手段であると考えられる。

本研究において，とうもろこしでん粉，米でん粉，タピオカでん粉及びばれいしょでん粉について，これらのアルファー化りん酸架橋でん粉に沈降性が確認されたことから，基本的に，アルファー化りん酸架橋でん粉は沈降性を有するものと思料される。

3.4 ブラベンダービスコグラフィーを用いたでん粉誘導体の種類の判別について

3.2.1 の結果のとおり，とうもろこしでん粉及び米でん粉については，加工の種類に応じて特徴の異なるブラベンダービスコグラムが得られたことから，ブラベンダービスコグラフィーは，それらのでん粉を原料としたアルファー化でん粉，りん酸架橋でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉の判別に有効である。

また，タピオカでん粉及びばれいしょでん粉を原料とした変性でん粉のブラベンダービスコグラムについては，アルファー化りん酸架橋でん粉の初期粘度がやや高いが，りん酸架橋でん粉は，とうもろこしでん粉や米でん粉のりん酸架橋でん粉に見られる粘度の急激な上昇がなく，いずれの変性でん粉も粘度の上昇が緩やかで明確な違いが認められないことから，ブラベンダービスコグラフィーによる変性でん粉の種類の判別は困難と考えられる。

タピオカでん粉及びばれいしょでん粉を原料としたりん酸架橋でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉については，全体的に粘度が低く，今回のブラベンダービスコグラフィーにおける測定条件では十分な粘度値で測定できていない。これらの変性でん

粉については、試料採取量を増やすことで十分な粘度値（約 700－800 BU）¹¹⁾が得られる条件にした上で、改めて測定を行い、ブラベンダービスコグラフィーがそれらの判別に有効か判断すべきであろう。

4. 要 約

アルファー化りん酸架橋でん粉について、税関分析法に規定された沈降性の確認が有効か否かを検討すると共に、ブラベンダー

ビスコグラフィーを用いたでん粉誘導体の判別の可否についても検討した。沈降性については、とうもろこしでん粉、米でん粉、タピオカでん粉及びばれいしょでん粉において、りん酸架橋でん粉と同様、アルファー化りん酸架橋でん粉についても確認を行うことは可能であった。また、とうもろこしでん粉及び米でん粉において、アルファー化でん粉、りん酸架橋でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉は特徴が異なるブラベンダービスコグラムが得られたことから、ブラベンダービスコグラフィーを用いた当該でん粉誘導体の判別が有効であることが示唆された。

文 献

- 1) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.92 (2002)，（幸書房）。
- 2) 関税中央分析所ホームページ「403 でん粉誘導体の分析法」。
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_403_j.pdf)
- 3) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.57 (2002)，（幸書房）。
- 4) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.117 (2002)，（幸書房）。
- 5) 氏原覚，関川義明，嶋田勝：関税中央分析所報，**27**，25 (1987)。
- 6) 安藤利典，西田泰之，熊澤勉：関税中央分析所報，**53**，39 (2013)。
- 7) 田中佑樹，熊澤勉：関税中央分析所報，**54**，49 (2014)。
- 8) 鈴木繁男，中村道徳 編集：“澱粉科学実験法”，P.267 (1979)，（朝倉書店）。
- 9) 柄智子，木原尚子，小澤啓治，富田健次，笹谷隆：関税中央分析所報，**48**，25 (2008)。
- 10) 二國二郎 監修：“澱粉科学ハンドブック”，P.228 (1980)，（朝倉書店）。
- 11) 二國二郎 監修：“澱粉科学ハンドブック”，P.227 (1980)，（朝倉書店）。