

## 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（第2報）

大渕 貴昭\*, 永井 昭弘\*, 緋田 敬士\*, 池田 英貴\*, 勅使川原 尚行\*

### **A study on pregelatinized cross-linked starch phosphates for identification using Brabender-viscography (the second report)**

Takaaki OBUCHI\*, Akihiro NAGAI \*, Takashi AKEDA\*, Hideki IKEDA\*, and Naoyuki TESHIGAWARA\*

\*Yokohama Customs Laboratory 2-1-10, Shin-urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa

In Japan, it is necessary to identify starches which are untreated starches (Chapter 11), starch derivatives and other modified starches (Subheading 3505.10) for tariff classification. Some pregelatinized cross-linked starch phosphates were difficult to confirm sedimentation property by Japan Customs Analysis Method "Quantitative Analysis Methods of Starch Derivatives". Therefore, we reconsidered identified method, and it was suggested that Brabender-Viscography was useful tools for last year's reports. In this study, we prepared untreated starches, from wheat, potato, tapioca and rice, and modified starches (pregelatinized starches, cross-linked starch phosphates and pregelatinized cross-linked starch phosphates) thereof, and confirmed identification in Brabender-Viscography. In Brabender-Viscography, it was found the differences in characteristics of viscomograms of all cases. It showed again that Brabender-Viscography are useful tools for confirming the modified starches.

### 1. 緒 言

でん粉は食品その他の工業に広く用いられている。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、加工条件により物性も変化しやすいことから、この特性を利用し、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おり<sup>1)</sup>、その中でもアルファー化（糊化済）でん粉は糊化溶解に加熱を要しないので、用途はきわめて広い。最近は用途に応じて未処理でん粉ばかりではなく、架橋でん粉をアルファー化して使用される場合も多い<sup>2)</sup>。

でん粉の関税率表上の所属区分については、未処理でん粉は第11.08項(例えれば、ばれいしょでん粉の場合、協定税率119円/kg)、アルファー化（糊化済）でん粉は第3505.10号-200(協定税率21.3%又は25.50円/kgのうちいちずれか高い税率)、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。

現在、架橋でん粉の判別には、税関分析法「でん粉誘導体の分

析法」<sup>3)</sup>に沿って沈降性の確認を行っている。しかしながら、一昨年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）については、当該分析法による沈降性の確認が困難であった。前回の研究では架橋でん粉の判別方法を再検討したところ、ごく僅かな架橋剤の添加においてもブランダービスコグラムの変化があるとされることから<sup>4)</sup>、沈降性の確認ができない変性でん粉についてもブランダービスコグラフィーは有効な分析法なのではないかと考え、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ンダービスコグラム（温度 - 粘度曲線）の特徴がそれぞれ異なることを報告した。<sup>5)</sup>

本研究では、変性でん粉の原料として一般的に使われる小麦でん粉、ばれいしょでん粉、タピオカでん粉及び米でん粉について、各種変性でん粉を調製し、改めて前回の研究で示唆された変性でん粉の判別におけるブランダービスコグラフィーの有効性について検証した他、輸入申告貨物として提示された小麦由来のアジピン酸架橋アセチル化でん粉についても、ブランダービスコグラフィーによる測定を行い、でん粉の変性の判別が可能か否かについて確認を行ったので報告する。

\* 横浜税関業務部 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区

## 2. 実験

### 2.1 試料及び試薬

#### 2.1.1 試料

(1) 小麦でん粉

未処理でん粉（一級、和光純薬工業）

アジピン酸架橋アセチル化でん粉（輸入品）

(2) 米でん粉

未処理でん粉（Sigma-Aldrich）

(3) タピオカでん粉

未処理でん粉（標準品として提出されたもの）

(4) ばれいしょでん粉

未処理でん粉（一級、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）

トリメタリん酸ナトリウム（以下、「STMP」と略記する。）

（Sigma-Aldrich）

塩化亜鉛、塩化アンモニウム（特級、和光純薬工業）

メタノール、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

### 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）：小麦でん粉、米でん粉、タピオカでん粉及びこれらの変性でん粉は40g、ばれいしょでん粉及び変性ばれいしょでん粉は22g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°Cで5分間保持後、30°Cから92.5°Cまで1.5°C/minで昇温。その後92.5°Cで90分間保持した。

#### 2.2.2 粉碎機

装置：ワンドープレンダー（大阪ケミカル）

### 2.3 実験

#### 2.3.1 りん酸架橋でん粉の合成

各種の未処理でん粉を原料に、前回と同様の方法<sup>5)</sup>でりん酸架橋でん粉を得た。

りん酸架橋でん粉を合成するときのSTMPの添加量は、0.2及び0.5gとした。

#### 2.3.2 未処理でん粉、りん酸架橋でん粉及びアジピン酸架橋アセチル化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、アジピン酸架橋アセチル化でん粉）について、前回と同様の方法<sup>5)</sup>で処理し、2.2.2の装置により5秒間粉碎したものを測定用試料とした。

#### 2.3.3 試料の精製

2.1.1に記載の試料及び2.3.1で合成した試料については、税関分析法<sup>3)</sup>に従い、半透膜による透析で精製したが、2.3.2によりアルファー化処理した試料については、水中で糊化することから、透析による精製を見送った。

#### 2.3.4 沈降性の確認

税関分析法<sup>3)</sup>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、2.3.3で精製した試料及び2.3.2で作製した試料（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、メスシリンド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との二層に分離するかどうかを確認した。

#### 2.3.5 ブラベンダービスコグラフ

2.3.3で精製した試料及び2.3.2で作製した試料について、ブラベンダービスコグラフにより、加熱に対する粘度変化を測定した。なお、税関分析法<sup>3)</sup>においては、温度条件は92.5°Cで15分間保持としているところ、保持時間を90分間に変更して測定した。

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450mLの蒸留水を量り取り、そのうち約250mL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入れた。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<sup>6)</sup>。

また、アルファー化処理された試料は、アルファー化していない試料のように専用カップに試料を秤量して蒸留水を入れると塊（ダマ）になりやすいため、専用ビュレットで量り取った450mLの蒸留水のうち、約350mLを予め専用カップに入れた後、ビーカーに秤量しておい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づ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入れた後、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

### 3.1 沈降性の確認試験の結果

#### 3.1.1 沈降性の確認

税関分析法<sup>3)</sup>に従った沈降性の確認試験の結果をTable 1に示す。

米でん粉、小麦でん粉、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各々の架橋でん粉については沈降性が確認された。各々の架橋でん粉をアルファー化処理したものについては、粉碎処理を行っていることから、検液の調製の際には完全に溶解（糊化）し、正常に沈降性試験を行うことができた。

Table 1 Result of the sedimentation test for unmodified and modified starches

Type of original starch	Product	Sample collection	Result
Rice	Unmodified starch	Purchased(chemical reagent)	×
Rice	Pregelatinized starch	Prepared (purchased(chemical reagent))	×
Rice	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.2 g)	○
Rice	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Rice	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.2 g)	○
Rice	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.5 g)	○
Wheat	Unmodified starch	Purchased(chemical reagent)	×
Wheat	Pregelatinized starch	Prepared (purchased(chemical reagent))	× (†)
Wheat	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.2 g)	○
Wheat	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Wheat	Acetylated cross-linked starch adipate	Imported product	○
Wheat	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.2 g)	○
Wheat	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.5 g)	○
Wheat	Pregelatinized acetylated cross-linked starch adipate	Prepared (Imported product)	○
Tapioca	Unmodified starch	Storage sample in Yokohama Customs	×
Tapioca	Pregelatinized starch	Prepared (purchased(chemical reagent))	×
Tapioca	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.2 g)	○
Tapioca	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Tapioca	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.2 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: 0.2 g)	○
Potato	Cross-linked starch phosphate	Synthesized (amount of STMP: 0.5 g)	○
Potato	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.2 g)	○
Potato	Pregelatinized cross-linked starch phosphate	Prepared (amount of STMP: 0.5 g)	○

“○”, Confirmed; “×”, Not confirmed; “†”, Not clearly separated into two layers; “STMP”, sodium trimetaphosphate.

### 3.2 各種でん粉及びでん粉誘導体の粘度変化

#### 3.2.1 化工の違いによる米でん粉のブラベンダービスコグラムの変化

米でん粉について、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：0.2 g, 0.5 g）及びアルファー化りん酸架橋でん粉（STMP の添加量：0.2 g, 0.5 g）のブラベンダ

ービスコグラムを Fig.1 - 2 に示す。

未処理でん粉については、最高粘度となった後、粘度が下降していった。アルファー化でん粉については、初期粘度を有しており、最高粘度となった後は徐々に粘度が下降していき、未処理でん粉と同程度まで粘度が低下した。

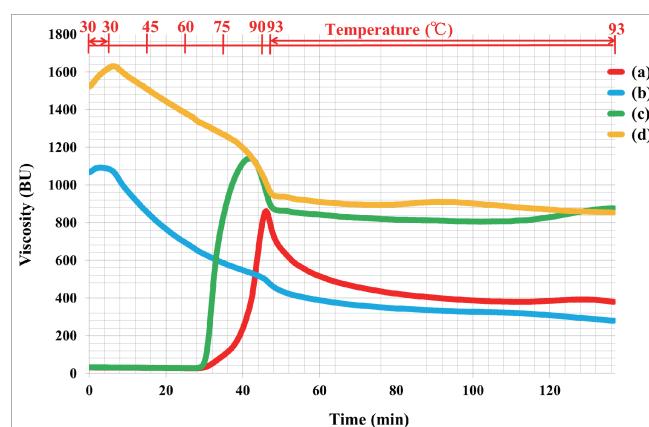


Fig. 1 Brabender-viscograms of unmodified and modified rice starch samples.  
(a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscopgrams above.

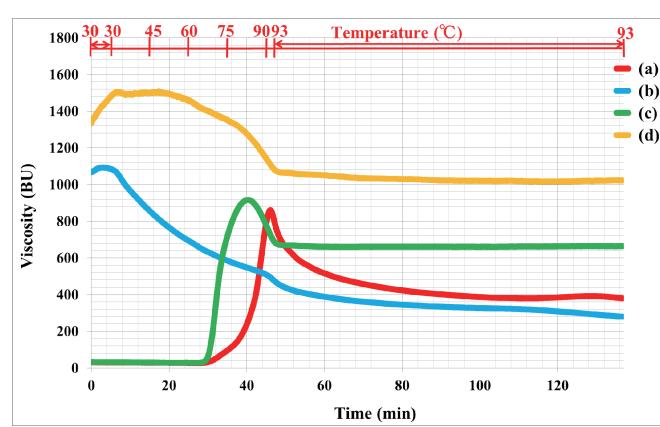


Fig. 2 Brabender-viscograms of unmodified and modified rice starch samples.  
(a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscopgrams above.

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、最高粘度となった後やや粘度が下降するが、その後は未処理でん粉と比較してもかなり高い粘度を測定終了まで維持していた。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、最高粘度となった後は徐々に粘度が下降し、りん酸架橋でん粉と同程度の高い粘度を維持していた。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、最高粘度となった後はやや粘度が下降するが、その後は、未処理でん粉と比較してもかなり高い粘度を測定終了まで維持していた。ア

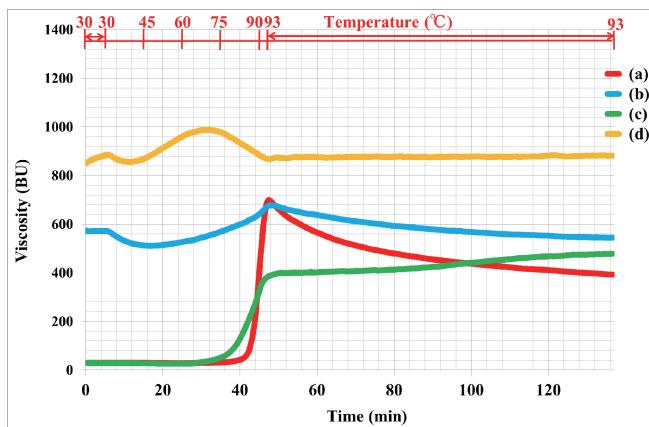


Fig. 3 Brabender-viscograms of unmodified and modified wheat starch samples. (a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

未処理でん粉については、最高粘度となった後粘度が下降していった。アルファー化でん粉については、初期粘度を有しており、最高粘度となった後は非常に緩やかに粘度が下降していくが、測定終了直前でも初期粘度と同程度の粘度が観測された。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、粘度が緩やかに上昇していき、測定終了直前には、アルファー化でん粉と同程度まで粘度が上昇した。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、最高粘度となった後はやや粘度が下降するが、測定終了まで初期粘度と同程度の粘度を維持していた。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、粘度が緩やかに上昇すると、その後は測定終了まで同程度の粘度を維持していた。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、測定終了まで同程度の粘度を維持していた。

### 3.2.3 化工の違いによるタピオカでん粉のブラベンダービスコグラムの変化

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 (STMP の添加量 : 0.2 g, 0.5 g) 及びアルファ

ルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、最高粘度となった後は徐々に粘度が下降するが、りん酸架橋でん粉の初期粘度と同程度の非常に高い粘度を測定終了まで維持していた。

### 3.2.2 化工の違いによる小麦でん粉のブラベンダービスコグラムの変化

小麦でん粉について、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 : 0.2 g, 0.5 g) 及びアルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g, 0.5 g) のブラベンダービスコグラムを Fig.3 - 4 に示す。

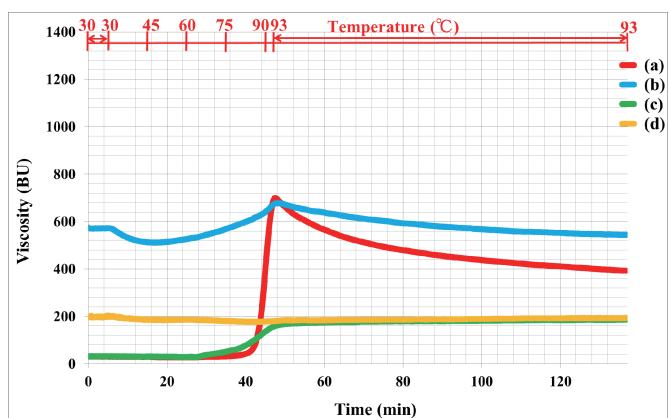


Fig. 4 Brabender-viscograms of unmodified and modified wheat starch samples. (a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

一化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g, 0.5 g) のブラベンダービスコグラムを Fig.5 - 6 に示す。

未処理でん粉については、最高粘度となった後粘度が下降していった。アルファー化でん粉については、初期粘度を有しており、最高粘度となった後は徐々に粘度が下降していき、測定終了直前には未処理でん粉と同程度の粘度まで低下した。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、最高粘度となった後、そのまま高い粘度を維持していた。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しているが、徐々に粘度が下降していき、未処理でん粉よりやや高い粘度となったところで、測定終了までその粘度を維持していた。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、粘度が緩やかに上昇していき、測定終了直前には、未処理でん粉と同程度まで粘度が上昇した。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、未処理でん粉と比較してもかなり高い粘度を測定終了まで維持していた。

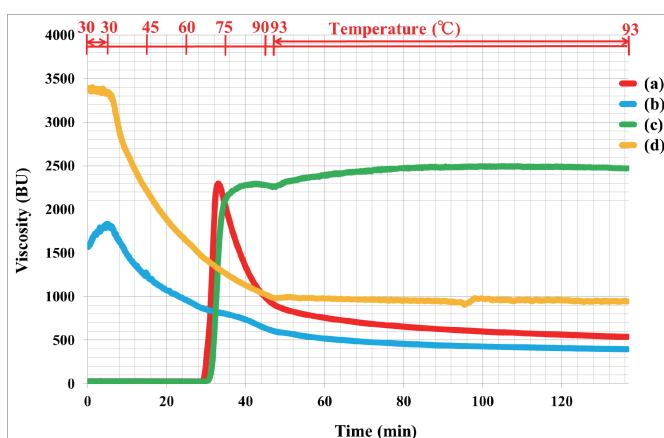


Fig. 5 Brabender-viscograms of unmodified and modified tapioca starch samples.

(a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

### 3.2.4 化工の違いによるばれいしょでん粉のブラベンダービスコグラムの変化

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 (STMP の添加量 : 0.2 g, 0.5 g) 及びアルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g, 0.5 g) のブラベンダービスコグラムを Fig.7 - 8 に示す。

未処理でん粉については、最高粘度となった後粘度が下降していった。アルファー化でん粉については、初期粘度を有しており、最高粘度となった後は徐々に粘度が下降していく、測定終了直前には未処理でん粉と同程度の粘度まで低下した。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、最高粘度となった後は緩やかに粘度が下降していくが、測定終了直前

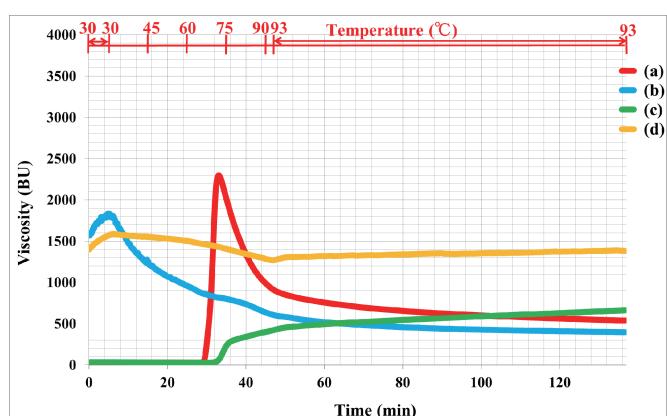


Fig. 6 Brabender-viscograms of unmodified and modified tapioca starch samples.

(a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

でも未処理でん粉の最高粘度を超える非常に高い粘度を維持していることが観測された。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、その後は徐々に粘度が下降していくが、未処理でん粉と比較してもかなり高い粘度を測定終了まで維持していた。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、粘度が緩やかに上昇していく、測定終了直前には、未処理でん粉よりもやや高い粘度まで上昇していった。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.5 g) については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、徐々に粘度が上昇し最高粘度となった後は、測定終了までほぼ同程度の粘度を維持していた。

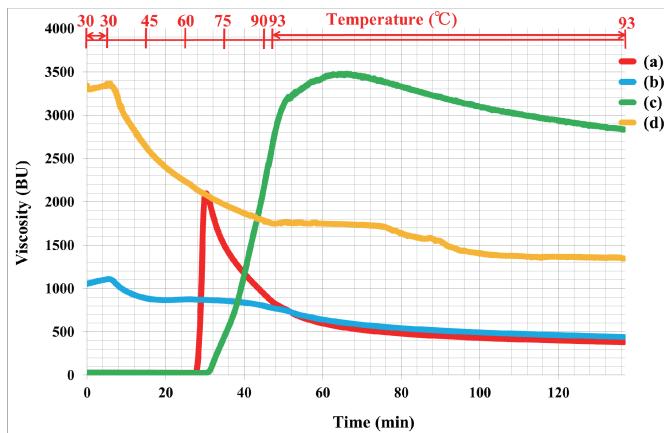


Fig. 7 Brabender-viscograms of unmodified and modified potato starch samples. (a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.2 g); 22 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

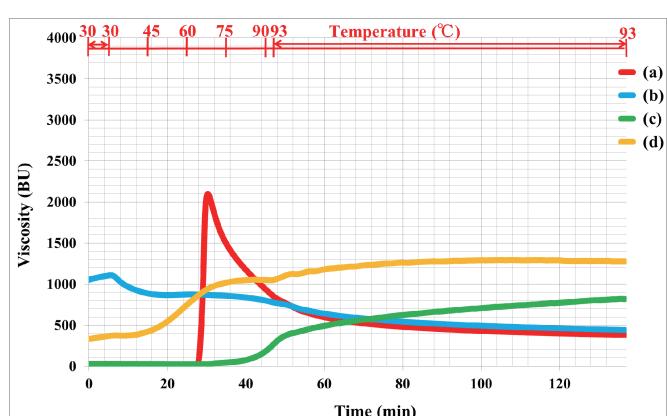


Fig. 8 Brabender-viscograms of unmodified and modified potato starch samples. (a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); (d): Pregelatinized cross-linked starch phosphate (amount of STMP: 0.5 g); 22 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscograms above.

## 4. 考 察

### 4.1. 各種でん粉のブラベンダービスコグラムに対する考察

#### 4.1.1 未処理でん粉のブラベンダービスコグラム

粘度はでん粉粒子の膨潤の程度と相関関係があり<sup>7)</sup>、粒の膨潤の程度とこれによる抵抗が粘度として観測される。加熱により粒が膨潤することで、抵抗が最大となったところで最高粘度を示した。さらに加熱、攪拌をし続けると膨潤粒子の崩壊、分散に伴い粘度の下降していく様子がブラベンダービスコグラムにおいて観測できた。

#### 4.1.2 アルファー化処理の違いによるブラベンダービスコグラム

初期粘度に着目すると、未処理でん粉及びりん酸架橋でん粉は、初期粘度を有していないのに対して、アルファー化でん粉及びアルファー化りん酸架橋でん粉は、ある程度の初期粘度を有している。アルファー化処理されたでん粉については、加熱することなく糊化する特性がブラベンダービスコグラムにおいて観測できた。

#### 4.1.3 架橋構造の違いによるブラベンダービスコグラム

架橋でん粉については、架橋の度合いに対応してでん粉の膨潤、崩壊、分散が抑制される<sup>8)</sup>。したがって、架橋でん粉については、崩壊、分散が生じる後半のブラベンダービスコグラムに特徴があると思料されることから、92.5 °Cで90分間保持した領域に着目し、考察する。

未処理でん粉及びアルファー化でん粉については、粘度が下降していく様子が観測できる。Fig.2-6 及び Fig.8 によると、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、粘度を維持するまたは上昇していく様子が観測できる。架橋は機械的せん断力による粘度低下とゲル破壊を防ぐ<sup>4)</sup>効果があり、ブラベンダービスコグラムの挙動と一致する。しかし、Fig.1 及び Fig.7 によると、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、明らかな粘度維持傾向を観測することはできなかつた。そこで測定終了直前の粘度に着目したところ、未処理でん粉と比べると 580 - 2470 BU 高い粘度が観測された。低架橋度の場合は、でん粉粒の適度の膨潤抑制により粘度は上昇する<sup>4)</sup>ことが知られており、今回の報告と一致する。

以上のことから、架橋構造をもつでん粉誘導体については、未処理でん粉と比較すると 92.5 °C で 90 分間保持した箇所に特徴的なブラベンダービスコグラムが観測できることが分かり、ブラベンダービスコグラフィーは誘導体化の判別として有効な手段であることが確認された。

#### 4.2 りん酸架橋とは異なる架橋構造をもつ変性でん粉の粘度変化

小麦でん粉について、未処理でん粉、アルファー化でん粉、アジピン酸架橋アセチル化でん粉及びアルファー化アジピン酸架橋アセチル化でん粉のブラベンダービスコグラムを Fig.9 に示す。

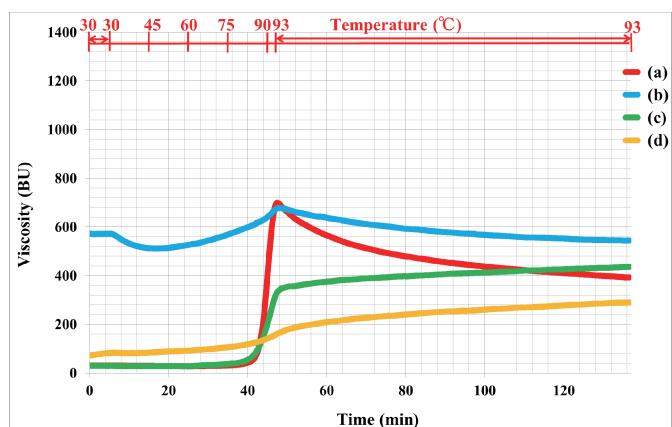


Fig. 9 Brabender-viscograms of unmodified and modified wheat starch samples. (a): Unmodified starch; (b): Pregelatinized starch; (c): Acetylated cross-linked starch adipate; (d): Pregelatinized acetylated cross-linked starch adipate; 40 g (dry base) of the samples were used for the measurements of the viscosgrams above.

アジピン酸架橋アセチル化でん粉については、粘度が緩やかに上昇した。アルファー化アジピン酸架橋アセチル化でん粉については、アルファー化でん粉と同様に初期粘度を有しており、緩やかに粘度が上昇した。

りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) とアジピン酸架橋アセチル化でん粉のブラベンダービスコグラムを比較すると、92.5 °C で 90 分間保持した領域において粘度が緩やかに上昇するという共通の特徴が確認された。アルファー化りん酸架橋でん粉 (STMP の添加量 : 0.2 g) とアルファー化アジピン酸架橋アセチル化でん粉のブラベンダービスコグラムを比較すると、いずれも初期粘度を有しており、92.5 °C で 90 分間保持した領域において緩やかに粘度が上昇するという共通の特徴も確認された。

架橋でん粉は、種々の架橋剤を用いたものが知られている。しかしながら、架橋構造によってでん粉に付与される特性は同様であると思料されることから、糊化特性においても同様の傾向となることが推測される。今回のブラベンダービスコグラムによると、りん酸で架橋したでん粉及びアジピン酸で架橋したでん粉については類似した特徴が確認された。本品は 3.1.1 の結果から、沈降性が確認されており、架橋でん粉であると認められていることから、りん酸架橋だけではなく、異なる架橋構造をもつでん粉についてもブラベンダービスコグラフィーを用いた判別は有効な手段であることが示唆された。

#### 4.3 ブラベンダービスコグラフィーを用いた変性でん粉の種類の判別について

3.1 の結果のとおり、米でん粉、小麦でん粉、タピオカでん粉及びばれいしょでん粉については、加工の種類に応じて未処理でん粉とは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、プ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。

未処理でん粉は、品種、産地等により品質が一定しないこともあり、プラベンダービスコグラフィーにおける最高粘度や糊化開始温度については、個体ごとに異なることが思料されるが、最高粘度を観測した以降の粘度が下がるという糊化特性については、共通のものであると考えられる。今回の条件において、92.5 °C で 90 分間保持した領域で粘度を維持、または上昇する傾向を示した架橋でん粉については、標準品として保有している同種の未処理でん粉と比較することで変性の有無の判別が可能であった。当該領域において、明らかな粘度維持傾向を確認できない架橋でん粉については、最高粘度や糊化開始温度粘度を確認する必要があることから原料でん粉の提示及び測定が必要であると考えられる。

## 5. 要 約

変性でん粉の原料として一般的に使われる小麦でん粉、ばれいしょでん粉、タピオカでん粉及び米でん粉について、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

を調製し、これらのプラベンダービスコグラムの傾向を確認することで、変性でん粉の判別におけるプラベンダービスコグラフィーの有効性について検証した。

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については、各々の未処理でん粉と異なる特徴のプラベンダービスコグラムが得られた。特に 92.5 °C で保持した領域に特徴的なプラベンダービスコグラムが得られており、税関分析法に定められた条件である 15 分間の保持時間を 90 分間に伸ばすことで、より顕著な特徴を示すことが確認された。以上から、プラベンダービスコグラフィーを用いた変性の判別が有効であることが確認された。

小麦由来のアジピン酸架橋アセチル化でん粉及びアルファー化アジピン酸架橋アセチル化でん粉についても、プラベンダービスコグラフィーによる測定を行ったところ、アジピン酸架橋アセチル化でん粉はりん酸架橋でん粉と、アルファー化アジピン酸架橋でん粉はアルファー化りん酸架橋でん粉と各々類似した特徴のプラベンダービスコグラムが得られたことから、りん酸架橋でん粉とは架橋の種類が異なるでん粉についても、プラベンダービスコグラフィーを用いた変性の判別として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.115 (2016)，（幸書房）。
- 2) 不破栄次，小巻利章，檜作進，貝沼圭二 編集：“澱粉科学の事典”，P.417 (2012)，（朝倉書店）。
- 3) 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](http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_403_j.pdf))
- 4) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.141 (2016)，（幸書房）。
- 5) 永井昭弘，大渕貴昭，柴田千佳子，池田英貴，山崎幸彦，辻恵美：関税中央分析所報，**56**，11 (2016)。
- 6) 鞠智子，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)。
- 7) 不破栄次，小巻利章，檜作進，貝沼圭二 編集：“澱粉科学の事典”，P.196 (2012)，（朝倉書店）。
- 8) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.140 (2016)，（幸書房）。