

ノート

ビスコグラフィーによる多糖質の粘度曲線

水 城 勝 美 , 出 来 三 男*

1 緒 言

でんぷん及びその他の天然多糖質、並びにこれらの誘導体は関税率表上では第 11 類 (でんぷん)、第 13 類 (植物多糖質)、第 35 類 (処理でんぷん) 及び第 39 類 (天然多糖質の誘導体) に主として分類されている。このなかで第 11 類のでんぷんは輸入制限品目であるため、他の号に該当する処理でんぷんとの鑑別が要求される場合が多い。ことに食品工業及び工業用原料として使用されているでんぷん誘導体は、一般に置換度が極めて低いため、外観はもちろんのこと、化学分析、赤外吸収スペクトル等では判別できないものが多い。また、第 13 類に分類されている天然多糖質を硫酸処理あるいは誘導体にしたものは第 35 類、第 39 類などに分類されることになり、税番の変更を伴う場合がある。

このような物品について、著者らはこれまで糖組成、赤外吸収スペクトル、熱分解ガスクロマトグラフィー、マススペクトルなどによる鑑別法を試みてきた。工業用として使用される天然多糖質誘導体は、その粘度特性を変えることを目的として変性することが多いので、ここではでんぷんのほか、いくつかの天然多糖質、天然多糖質の誘導体および天然多糖質に無機物を添加したものの粘度曲線 (ビスコグラム) について比較検討した。

2 実験方法

Table. 1 Samples used for experiment

Starch : Potato (derivatives), Tapioka (derivatives),

Corn (derivatives), Sweet potato, Wheat,

Plant exudates : Tragacanth, Karaya, Ghatti, Arabic,

Seed extracts : Guar (derivatives), Locust, Tama -
rind,

Seaweed extracts : Agar - agar, Sodium alginate,

Carrageenan,

Microbial gums : Xanthan, Kelzane,

Othe : C. M. C. (carboxy methyl cellulose), Pectin,

2・2 測定装置及び測定条件

装置 : Brabender Viscograph

昇下降温度 : 1.5 /min 回転速度 : 75rpm

測定条件 : 25 ~ 92.5 $\xrightarrow{10 \text{ 分間}}$ 92.5 ~ 80

試料調製 : 秤量した試料に水 450ml を用いた。

粘度 : ブラベンダーユニット (B.U.)

3 結果と考察

3・1 でんぷん及びでんぷん誘導体のビスコグラム

3・1・1 各種でんぷん

各種でんぷんのビスコグラムは、でんぷんの種類によって特徴的なビスコグラムが得られる。Fig.1 に示したよ

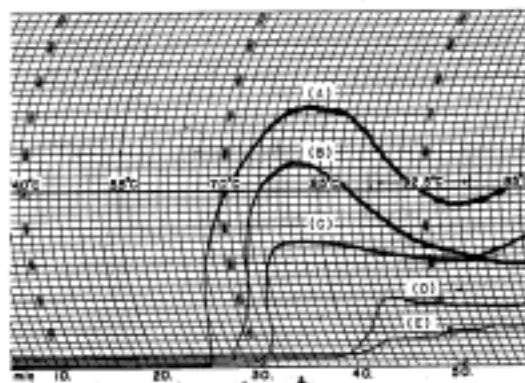


Fig.1 Viscograms of various starch

(A) Potato 20g (B) Tapioka 30g (C) Sweet
potato 30g (D) Corn 30g (E) Wheat 40g

うにじゃがいも、タピオカおよびかんしょでんぷんは、とうもろこし及び小麦でんぷんとかなり異った粘度特性を示す。じゃがいもなどの根茎でんぷんは、60 ~ 70 付近で糊化が始まり、その後粘度は著しく上昇し高い最高

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

粘度を示す。さらに温度を上げると粘度は下降（ブレークダウン）するが、冷却すると再び粘度は上昇し、いわゆる老化現象が現われる。

一方、とうもろこしの穀類でんぷんは、糊化開始温度がじゃがいもなどの根茎でんぷんに比べて非常に高く、糊化開始点も不明確であり、最高粘度も極端に低い。また、加熱時間を長くしても粘度の下降はみられない。

3・1・2 でんぷん濃度と粘度変化

じゃがいもでんぷんの各濃度に対する粘度変化を Fig.2 に示す。じゃがいもでんぷんは、でんぷん粒子が膨潤を始める前までは粘度を示さないが、温度を上げると糊化が始まり、ただちに粘度が上昇してくる。でんぷん濃

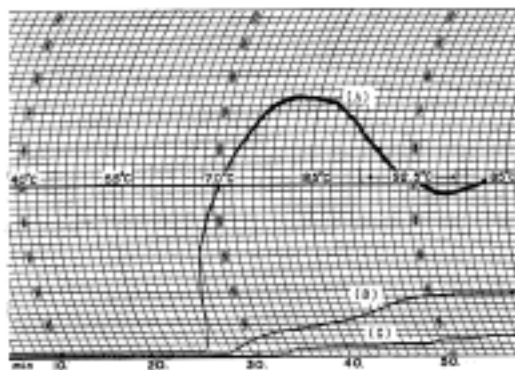


Fig.2 Relationship between concentration of potato starch and gelatinization
(A)20g (B)10g (C)5g

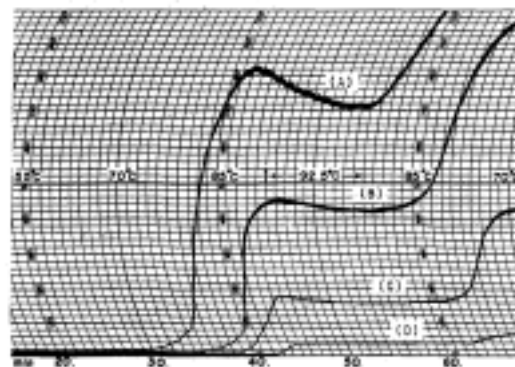


Fig.3 Relationship between concentration of corn starch and gelatinization
(A)50g(B)40g(C)30g(D)20g

度を 5g/450ml 及び 10g/450ml として測定すると、それぞれ糊化開始温度は 73 及び 66 となり、最高粘度も

それぞれ 50B.U. 180B.U.と低い値を示す。20g/450ml の濃度では、糊化開始温度が 63 であり最高粘度も 730B.U.と高く、さらに温度を上げると粘度の下降がみられる。

とうもろこしでんぷんでは Fig.3 に示したように、じゃがいもでんぷんに比較して、糊化温度が高く、最高粘度も低い。また、高温による粘度の急激な下降は示さず、冷却による老化が起る。このような相違は、とうもろこしでんぷん粒子がじゃがいもでんぷん粒子に比べて非常に小さく、ミセル結合が強いため高温で膨潤し、さらに温度を上げても急激な粒子の崩壊が起らず、広い温度範囲で膨潤と崩壊をくり返すためによるものと考えられている。

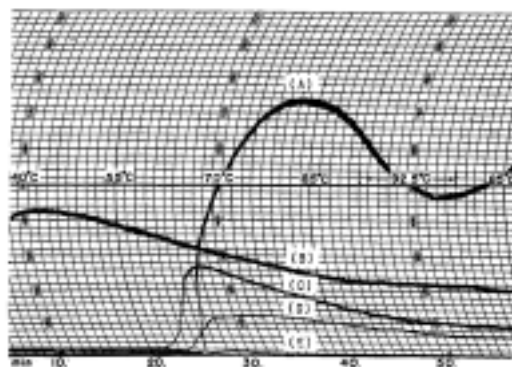


Fig.4 Viscograms of potato starch derivatives
(A) Potato 20g(B) Monophosphoric ester 20g
(C) Cationic ester 20g(D) Hydroxy ethyl ether 20g(E) Hydroxy ethyl ether 40g

3・1・3 各種でんぷん誘導体のビスコグラム

じゃがいもでんぷんの誘導体の粘度特性について比較検討した。Fig.4 に示したようにりん酸でんぷんは、水の添加によってただちに膨潤し、無処理でんぷんと比較してかなり高い粘度を示す。温度を上げると粘度は一時的上昇するが、温度の上昇につれて徐々に粘度は低下していく。陽性でんぷんでは、糊化開始温度、最高粘度温度及び最高粘度はいずれも無処理でんぷんに比べて低くなっている。ヒドロキシエーテルでんぷんも同様な粘度挙動を示している。

このように、じゃがいもでんぷんの誘導体は低置換度のもので糊化開始温度、最高粘度温度及び最高粘度において、無処理でんぷんと著しい相違があることがわかった。

タピオカでんぷんをりん酸エステル化したでんぷんのビスコグラムは Fig.5 に示したように、無処理のタピオカでんぷんに類似した傾向を示すが、最高粘度温度及び最高粘度がかなり低くなっている。マレイン酸でんぷんで

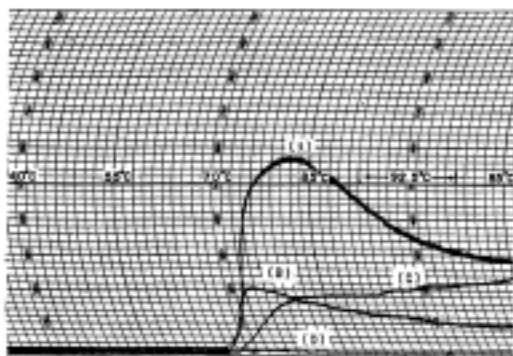


Fig.5 Viscograms of Tapioka starch derivatives
(A) Tapioka 30g(B) Phosphoric ester 30g
(C) Maleic ester 30g(D) Acetyl ester 30g

は、温度による粘度増加が認められるが最高温度は低い。酢酸でんぷんではほとんど粘度曲線を示さない。

とうもろこしでんぷん及びその誘導体について、比較検討した。とうもろこしでんぷんをカルボキシメチル化したものは、Fig.6 に示したように高置換度のものは、室温ですでに高い粘性を示し、温度による粘度増加は著しいが、一方低置換度のものでは70℃付近で糊化開始する。さらに温度を上げると徐々に粘度が上昇し、冷却による老化はほとんど観察されない。陽性でんぷんでは、糊化開始温度及び最高粘度温度は低いが高粘度は高く、さらに温度を上げると急激に粘度が低下し、冷却しても老化現象を示さない。リン酸カルバミン酸でんぷんでは、

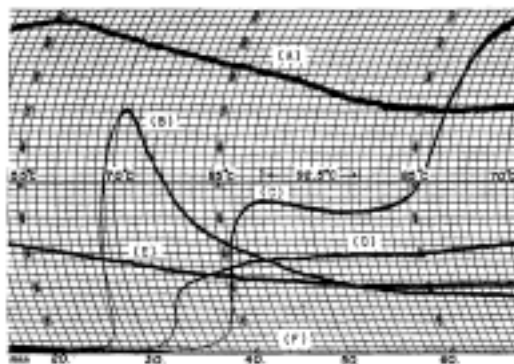


Fig.6 Viscograms of corn starch derivatives
(A) Carboxy methyl ether(D.S.0.3) 5g
(B) Cationic ether(D.S.0.03) 30g(C)Corn 40g(D)Carboxy methyl ether(D.S.0.04) 20g(E) Phosphoric carbamate ester(D.S.0.07 P₀₄)(D.S.0.01NH₂CO) 30g(F) Phosphoric carbamate ester(D.S.0.05 P₀₄)(D.S.0.08NH₂CO) 30g

高置換度のものは粘性を示さないが、低置換度のものは室温で粘性を示し温度の上昇と共に徐々に粘度は低下する。

でんぷん誘導体では、原料でんぷんが異っても粘度は置換基の種類、置換の程度が同じものでは類似した粘度挙動を示す。

3・1・4 でんぷんの粘度に及ぼす無機物添加の影響

じゃがいもでんぷん 20g に TiO₂, CaCl₂, Ca(OH)₂ をそれぞれ 1g, 2.5g, 5g を添加した場合、粘度にどのような影響を与えるか比較検討した。

Fig.7~9 に示したように TiO₂ を添加したものは、糊化開始にほとんど影響を与えないが、糊化状態及び最高粘

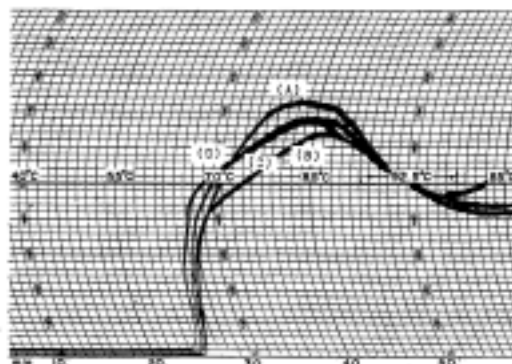


Fig.7 Effect of TiO₂ on potato starch gelatinization

(A) Potato starch 20g (B) Potato starch 20g + TiO₂ 1g (C) Potato starch 20g + TiO₂ 2.5g (D) Potato starch 20g + TiO₂ 5g

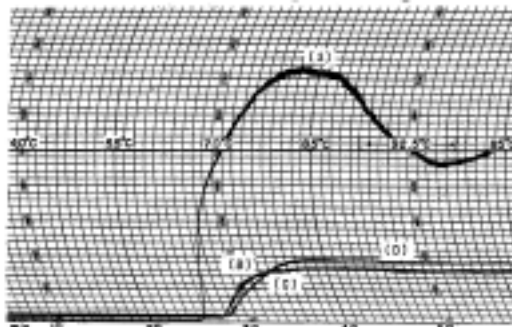


Fig.8 Effect of CaCl₂ on potato starch gelatinization

(A) Potato starch 20g (B) Potato starch 20g + CaCl₂ 1g (C) Potato starch 20g + CaCl₂ 2.5g (D) Potato starch 20g + CaCl₂ 5g

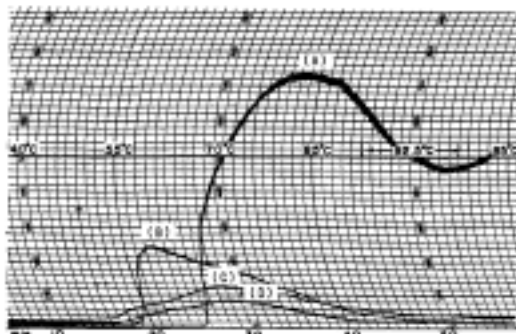


Fig.9 Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on potato starch gelatinization

(A) Potato starch 20g (B) Potato starch 20g + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1g (C) Potato starch 20g + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.5g (D) Potato starch 20g + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5g

度にわずかに相違が見られる。 CaCl_2 を添加したものも糊化開始にほとんど影響を与えないが、最高粘度は著しく低下する。また、 CaCl_2 の添加量による粘度変化はほとんど見られない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したものは粘度開始温度が著しく低くなり、また、最高粘度も極端に低下する。

このように、じゃがいもでんぷんに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又は CaCl_2 を添加したものでは、糊化状態及び最高粘度に影響が見られる。

一方、じゃがいも 15g、タピオカ 25g 及びとうもろこしでんぷん 40g に TiO_2 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を各々 5g 及びとうもろこしのみ 10g を添加した場合の粘度変化を Fig.10～12 に示す。各でんぷんに TiO_2 を添加した場合には、糊化

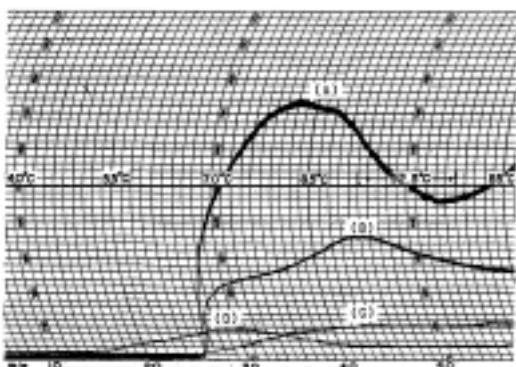


Fig.10 Influence of inorganic compounds on vis-cograph of potato starch

(A) Potato starch 20g (B) Potato starch 15g + TiO_2 5g (C) Potato starch 15g + CaCl_2 5g (D) Potato starch 15g + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5g

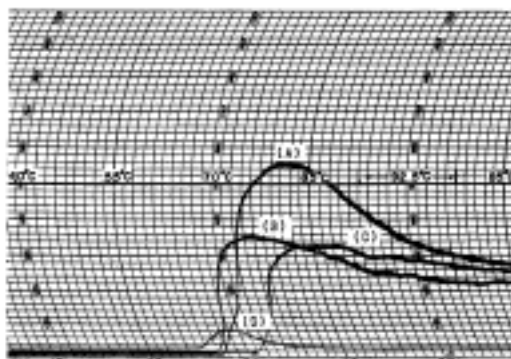


Fig.11 Influence of inorganic compounds on vis-cograph of tapioca starch

(A) Tapioca starch 30g (B) Tapioca starch 25g + TiO_2 5g (C) Tapioca starch 25g + CaCl_2 5g (D) Tapioca starch 25g + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5g

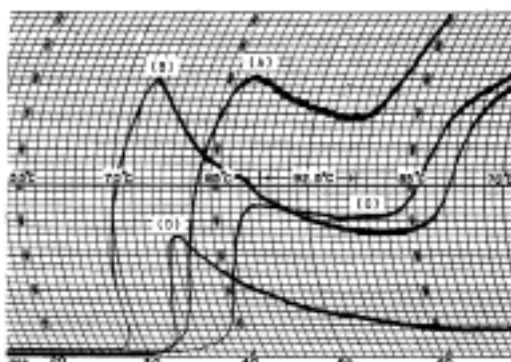


Fig.12 Influence of inorganic compounds on vis-cograph of corn starch

(A) Corn starch 50g (B) Corn starch 40g + TiO_2 10g (C) Corn starch 40g + CaCl_2 10g (D) Corn starch 40g + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10g

開始温度にあまり変化がみられないが、とうもろこしでんぷんではかなり低くなる。また、それぞれのでんぷんに CaCl_2 を添加すると、糊化開始温度は高くなり、最高粘度は低くなる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合、最高粘度はさらに低下する。

3・2 その他の天然多糖質のビスコグラム

3・2・1 粘質多糖質

Fig.13 に数種の植物多糖質についてのビスコグラムを示した。その特徴は次のように要約できる。

トラガカントガム：水に分散するとよく膨潤し、非常にゲル化しやすい性質をもち、室温でかなり粘性を示す。温度を上げると粘度はゆっくりと上昇する。

カラヤガム：水によく膨潤するが粘度はトラガカントガムの約 1/2 程度であるが、温度に対する粘度変化はかなり小さい。

ガッティガム：冷水でほとんど溶解するが、ごくわずかに粘性を示す。しかし、温度を上げると下降する。

アラビアガム：水に対する溶解性が他のガムより高く、冷水でもほとんど粘度を示さない。

Fig.14 は粘質多糖質のビスコグラムである。

グアーガム：水でかなり膨潤し粘性も高く、温度を上げると粘度がゆっくり上昇するため、粘度曲線はあまり変化しない。

ローカストビンガム：水に分散するとグアーガムに類似した性質を示すが、温度を上げると徐々に粘度が上昇

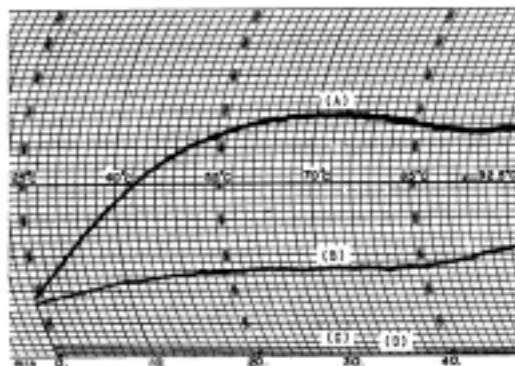


Fig.13 Viscograms of various vegetable gums (plants and tree exudates)
(A) Tragacanth 15g (B) Karaya 15g (C) Ghatti 20g (D) Arabic 40g

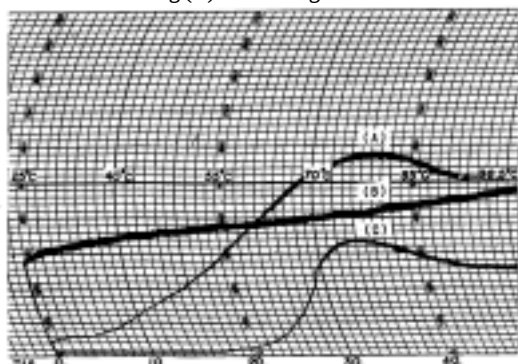


Fig.14 Viscograms of various vegetable gums (Seed extracts)
(A) Locut bean 7g (B) Guar 10g (C) Tamarind 20g

し、ゆるやかなカーブの粘度曲線を示す。

タマリンドガム：水に分散させても粘性は示さない。しかし、温度を上げると 52 付近から徐々に粘度が上昇し、76 付近で最高粘度となり、でんぷんに類似した粘度曲線を示す。

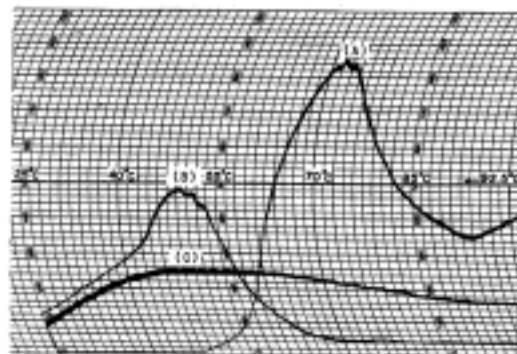


Fig.15 Viscograms of various gum (seaweeds ex-tracts)
(A) Agar - agar 20g (B) Carragheen 7g (C) Sodium alginate 10g

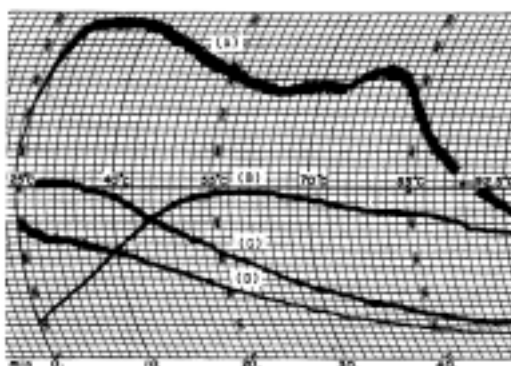


Fig.16 Viscograms of various gum (microbil gum, C.M.C., pectin)
(A) Xanthan 7g (B) Kelzane 10g (C) C. M. C 15g (D) Pectin 30g

Fig.15 は海藻粘質物のビスコグラムである。

寒天：水に分散しても粘度はほとんどない。温度を上げると 47 付近で粘度が生じ、72 で最高粘度となり、さらに温度を上げると下降する。

アルギン酸ソーダ：水でゲル状となり粘性を示す。低温度で最高粘度を示し、55 付近から粘度は低下する。

カラゲナン：水でゲル状となり粘性を示す。温度上げると 45 付近で最高粘度を示し、さらに温度を上げると下降する。

Fig.16 は微生物粘質物、C.M.C (カルボキシメチルセルロース) 及びペクチンのビスコグラムである。

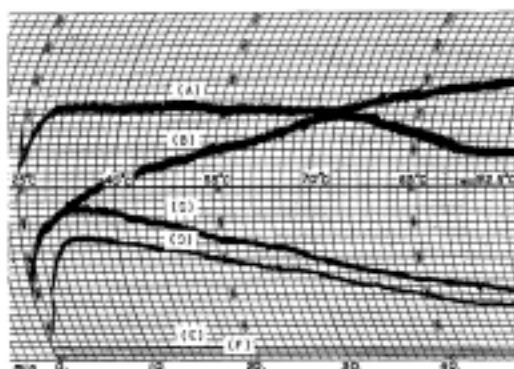


Fig.17 Viscograms of guar gum derivatives.

(A)Cationic 10g (B)Guar 10g (C)Carboxy methyl()10g (D)Carboxy methyl()10g (E)High carboxy methyl 10g (F) Hydroxy propyl 10g

ザンタンガム：冷水でゲル状となり，かなり強い粘性を示し，低温で急激に粘度が上昇する。さらに温度を上げると粘度はゆっくり下降するが，80 付近で再び上昇し，特徴的な粘度曲線を示す。

ケルザンガム：水でわずかに粘性を示し，温度を上げると粘度は上昇する。最高粘度は 60 付近でさらに温度を上げるとゆっくりと下降するが，最高粘度はザンタンガムの約 1/2 である。

C.M.C.：水でゲル状となり最高粘度を示す。温度を上げると粘度は下降する。

ペクチン：水でゲル状となり，粘性は低い。粘度変化は C.M.C.と類似しているが 粘度は C.M.C.の約 1/2 以下である。

3・2・2 グアーガム誘導体のビスコグラム

グアーガム誘導体のビスコグラムを Fig.17 に示す。カチオン化したものでは粘度が極めて高く，グアーガムの粘度の 2 倍であるカルボキシメチル化したもので低置換度のもは，室温でもかなり粘性を示す。温度を上げると低温で急激に粘度は上昇し，35 付近で最高粘度となり，さらに温度を上げるとゆるやかに下降する。高置換度のも及びハイドロキシプロピル化したものでは，ほとんど粘度を示さない。

このようにグアーガムを誘導体にしたものは，未処理

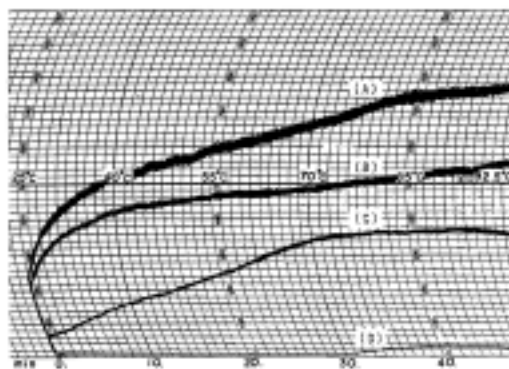


Fig.18 Influence of inorganic compounds on guar gum

(A)Guar 10g (B)Guar 7g+TiO₂ 3g (C)Guar 7g+CaCl₂ 3g (D)Guar 7g+Ca(OH)₂ 3g

のグアーガムと異った挙動を示している。

グアーガムに無機物と添加した場合も，グアーガム誘導体と同様な挙動を示すことがある。Fig.18 に示したように TiO₂ を添加したものはグアーガムの粘度にほとんど影響を与えないが，CaCl₂ を添加したものでは粘度の低下が著しく，さらに，Ca(OH)₂ を添加したものは極度に粘度が低下し，63 付近まではほとんど粘性を示さない。このように，CaCl₂ 及び Ca(OH)₂ の添加は，でんぷんと同様な傾向を示すことがわかった。

4 要 約

ビスコグラフィーによりでんぷんをはじめとし，各種多糖質及びその誘導体の粘度変化を比較した。多糖質及びその誘導体，並びに多糖質に無機物を添加したものでは，室温での粘度，糊化温度，最高粘度，老化現象などに特徴が見られ，それぞれ粘度曲線が異なっているので，これらのビスコグラムから，多糖の種類及び変性，加工処理の有無が推定できる。同じ多糖質でも品種，粒度の大小，産地及び精製方法により最高粘度がわずかに異なるが，ビスコグラムのパターンにはほとんど変化なく，特に化学分析，赤外吸収スペクトル等で鑑別できない低置換度の誘導体の判別に有効であった。

文 献

- 1) 二国二郎 : デンプンハンドブック朝倉書店(1961) .

Viscosity Curve of Polysaccharides by Viscograph

Katsumi MIZUKI and Mitsuo DEKI*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,

271 Japan.

- Received Sep. 28, 1976 -