

じゃがいもデンプンの粒径の大小による 分離とその性質の差異*

岡啓次郎** 坂入和彦*** 島田慶子****

1958年10月30日受付

は し が き

デンプン粒の粒径分布は、ふつうは確率曲線の形を示す。この粒径分布とデンプンの持つ物理化学的性質との関係を明きらかにすることは意義のあることと思われる。それは、デンプンに大粒子と小粒子があるということが、デンプン粒子の形成過程と関係を持つと考えられ、またその性質の差異は、ミセル構造を究明する手がかりを与えるものと考えられるからである。しかしこれらのことについての研究は、試料採取や研究方法が確立されていないので、まだ報告された数は少ない。¹⁾²⁾

わたしたちは、デンプンの精製について研究をするために、土壌の陶汰分析に用いる A. S. K. 陶汰器³⁾を、じゃがいもデンプンの採取にあたって適用してみたところ、粒径の大きさによって、デンプンを大小の二つの区分に分けることができた。そこでこの各区分のデンプンを用いて、いくつかの実験を行い、すでに得られている多くの研究結果と合わせてデンプンの性状についての検討をさらに深めてみることにした。

実 験

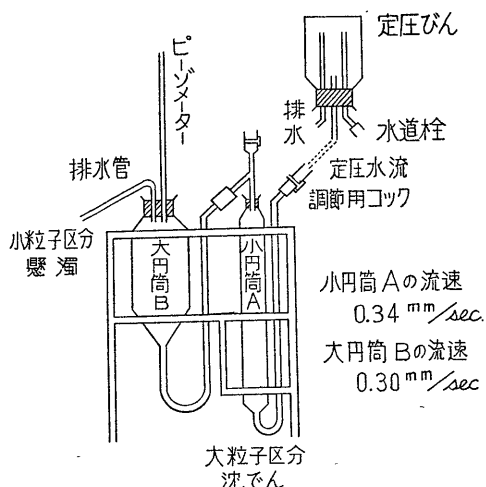
試 料

北海道紋別産じゃがいも一等デンプンを土壌の陶汰分析に用いる A. S. K. 陶汰器にかけて水流分別を行い、大粒部分と小粒部分とに分けた。

A. S. K. 陶汰器は図1に示す構造を持つ。

定圧びんから一定水圧の水を送って小円筒部分Aを経て大円筒部分Bに通すと、おのおのの円筒部分における流速は円筒の断面積に反比例するので、小円筒Aでは早い水流が、大円筒Bでは遅い水流が得られる。この水流にデンプンを懸濁させると、比較的大粒部分はAにおける水流でも沈降するが、中粒部分は流水とともに流れて

図1 A.S.K.陶汰器



Bにおける水流で沈降し、さらに小粒部分は懸濁状態のまま外へ流れ出る。このようにしてデンプン粒を流水中における抵抗と重力との平衡関係を利用して大・中・小の各区分に分け、そのうちの大粒部分と小粒部分とのみを試料とした。

試料の粒径分布を表1および図2に示す。また表1中の平均粒径は次の式⁴⁾によって求めたものである。

$$\text{平均粒径} = \frac{\sum (\text{粒径} \times \text{その粒径区分の個数}\%)}{100}$$

なお、粒径の測定は各区分とも500粒について行ったものである。

大粒子区分と小粒子区分との諸性質の差異

各区分につき、水分、比重、青色度、アルカリ数を測定した。

水分は $105^\circ \pm 5^\circ$ に乾燥したときの重量の減少量から計算した。

比重の測定は前報⁵⁾に報告した。

青色度(ヨード呈色度)は次のようにして測定した。デンプン 0.1g(乾物量)をとり、これを氷で冷やしながら52% HClO₄ 溶液に溶解し、水を加えて100ccにす

* Separation based on Small and Large Grain of Potato Starch and its Property.

** Keijiro Oka (Prof. of Food Chemistry)

*** Kazuhiko Sakairi (Lecturer of Chemistry)

**** Keiko Shimada.

表1 大粒子区分と小粒子区分の粒径分布

粒 径 区 分	大粒子区分 個数 (%)	小粒子区分 個数 (%)
0 以上~5.55 μ 未満	0	0
5.55~ 7.40	0	1.0
7.40~ 9.25	0	5.0
9.25~11.10	0	10.5
11.10~12.95	0.5	19.0
12.95~14.80	0.5	18.5
14.80~16.65	3.5	15.0
16.65~18.50	2.5	12.5
18.50~20.35	6.0	10.5
20.35~22.20	20.0	4.5
22.20~24.05	27.0	3.5
24.05~25.90	16.0	0
25.90~27.75	8.0	0
27.75~29.60	10.0	0
29.60~31.45	4.0	0
31.45~33.30	1.5	0
33.30~35.15	0	0
35.15~37.00	0.5	0
37.00~38.85	0	0
平均 粒 径	23.68 μ	14.76 μ

図2 大粒子区分と小粒子区分との粒径分布

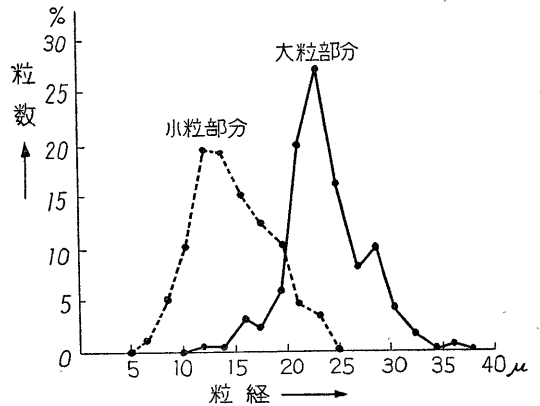


表2 大粒子区分と小粒子区分の諸性質の差異

	大粒子区分	小粒子区分
水 分	20.44 %	17.28 %
比 重	1.152	1.215
青 色 度	0.637	0.600
アルカリ数	13.3	13.3

る。次にその5ccをとり、さらに水でうすめ、0.2%I₂-KI 溶液を1cc加えて発色させて全量を100ccとする。この発色液を分光型光電比色計を用い、液層1cm、波長660m μ で吸光係数を測定して青色度とする。

アルカリ数は T. J. Schoch⁹⁾ の方法にしたがった。これはデンプン1g(乾物量)が100°C、1時間のアルカリ処理で消費する1/10N NaOH のcc数である。

これらの実験結果を表2にまとめて示す。

コ化過程の差異と、デンプン濃度を変えたときの比粘度の変化の差異

デンプンのコ化過程はミセルの結合状態を知るうえで重要な手がかりを与えるものと考えられるので、本研究では次の方法で大粒子区分と小粒子区分とのコ化過程を比較した。

デンプン7.26g(乾物量)をとり、220mlの蒸留水を加え、徐々に加熱してコ化させ、このときの粘性係数をB型回転粘度計を用いて測定し、粘性係数によるコ化曲線を得る。

実験の結果を図3に示す。

また両区分のデンプン分子の構造を比較するために、デンプン濃度を変えたときの比粘度の変化を測定した。その方法を次に示す。

各区分のデンプンをそれぞれ0.1g, 0.3g, 0.5g,

0.7g, 0.9g ずつとり、蒸留水100mlを加えて湯浴上で10分間加熱コ化させ、24時間放置後、オストワルド粘度計を用いて30°Cで相対粘度を測る。そしてその値から比粘度を算出する。実験結果を図4に示す。

考 察

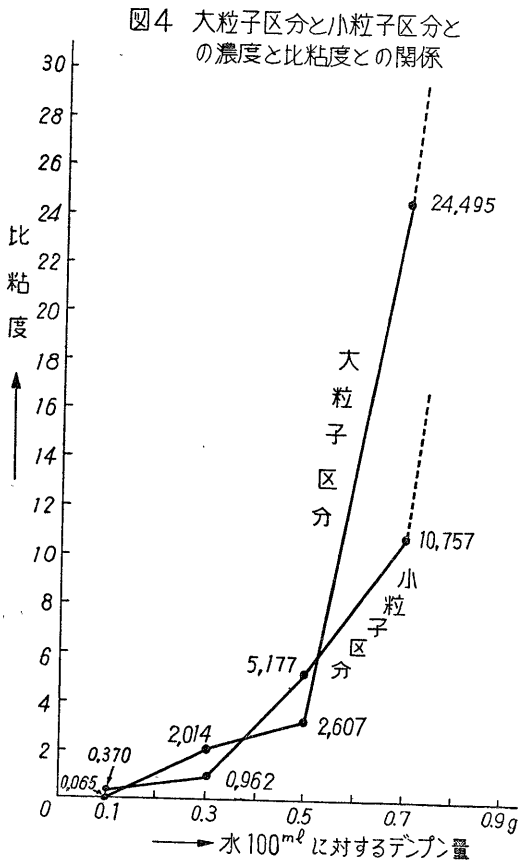
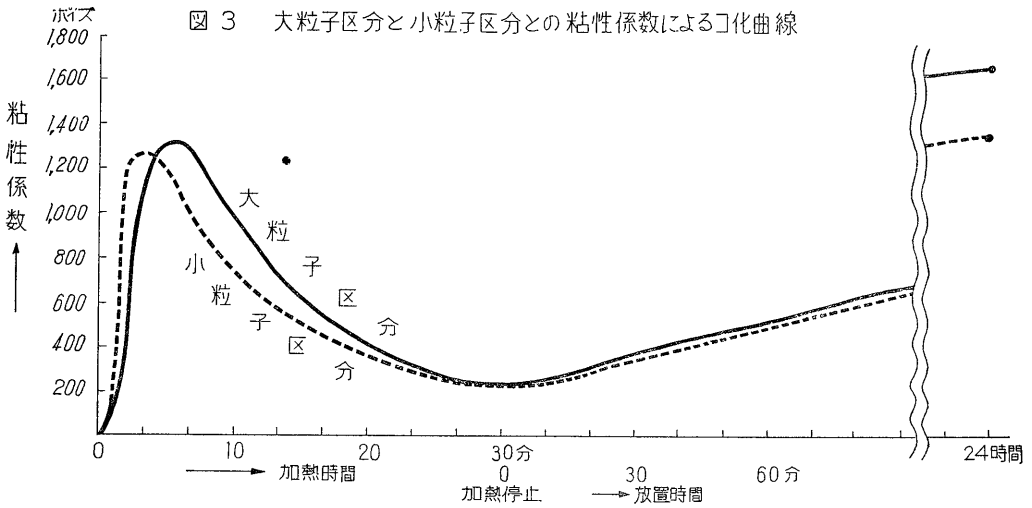
1. 大粒子と小粒子との分別について

図2の粒径分布から、両区分に共通に存在する粒径の粒子は、各区分について約21%であり、大粒子区分にのみ存在する大粒子、小粒子区分のみに存在する小粒子は、各区分について残りの約79%であることがわかる。したがってこの分離の操作を繰返すことによって、大粒子と小粒子とをほぼ完全に分離することは可能と思われる。

2. 青色度とアルカリ数から考えられること

青色度はデンプンのヨード親和力の大小を示すものであり、それはデンプン中のアミロース成分の示すものが大部分である。したがって青色度が大きいことは、アミロース成分が多いか、アミロースの鎖長が長いかのいずれかである。

一方、アルカリ数はOHによって活性化される基の存在の多少を示し、デンプンでは末端のアルデヒド基がそれにあたる。したがってこの値が大きいことは末端部が多いこと、すなわち分子の重合度が小さいことを意味し、



分子の平均の重合度には両区分のあいだには大きな差異はないことになる。よって大粒子区分と小粒子区分とのあいだにみられる青色度の差は、この二つの実験結果からでは両区分におけるアミロース成分の多少によるものと思われる。

アミロースは分子の形態が直鎖状であり、水素結合を起しやすく、これがデンプンのミセルを強固にする原因と考えられている。しかし、比重は大粒子の方が小さく、小粒子の方が大きい。このことは前報告⁵⁾でものべたように、デンプンの比重はかならずしもデンプンの分子やミセルの構造を反映するものではないことを意味している。

3. コ化曲線について

コ化はデンプンのミセルがくずれて分子が水和することと考えられているから、これに対してはミセルや分子の状態が大きく影響するものと考えられる。図3によると、コ化開始は小粒子区分の方が早く、大粒子区分の方がおくれる。この原因には次の二つが考えられよう。一つは同一デンプン重量あたりの水との接触面積の影響による差異である。大粒子と小粒子との表面積比は、デンプン粒子が球であると仮定して平均粒径を用いれば、その逆比、

$$\text{大粒子の表面積} : \text{小粒子の表面積} = 14.76 : 23.68$$

となり、大粒子の方が小さく、小粒子の方が大きい。デンプンのコ化である加熱、ミセルの崩壊、水和などの過程が水を通じて行われるとすれば、水との接触面積がコ化過程の遅速に大きな影響を与えることになる。このことが大粒子のコ化開始がおくれ、小粒子のコ化開始はよくなることの一因になるものと思われる。

他の一つは水素結合にもとづく差異である。さきに青

また値が小さければ末端部が少ないこと、すなわち分子の重合度が大きいことを意味する。

以上のことをもとにして実験結果を見ると、アルカリ数は大粒子区分も小粒子区分もほぼ同じ値であるから、

色度とアルカリ数との関連性のところでのべたように、この二つの実験結果ではアミロース成分の多少から、大粒子のミセル結合は強くなり、小粒子のミセル結合は弱くなるという可能性を示した。このことは大粒子のコ化がおくれ、小粒子のコ化がはやくなるという実験の傾向と一致する。しかしこのような推論を確定的なものとするには、さらに詳しい実験が必要であり、本研究では一つの試論を展開したというほどの意味に止めておくべきであろう。

次に最大粘性係数を比較すると大粒子は、やや高く、小粒子はやや低い。このことはアミロース成分が大粒子に多いとするならば矛盾する結果である。

二国は、粒径の大きいデンプンは、外側が強く内側が弱い、熱膨張に対しては大きいほど抵抗が弱く内部からおかされ、粒が一時に全部崩れる、といっている。⁷⁾

このことを引用すれば、大粒子はコ化が爆発的に行われたために最大粘性係数が一時に高い値を示し、小粒子は粒の崩壊にある時間を要するために、一時に高い粘性係数を示さなかったものと理解することができる。また鈴木はじゃがいもの一等デンプンと二等デンプンとを比較して、一等デンプンは大粒子が多くこわれやすいとし、二等デンプンは小粒子が多くこわれにくいとしている⁹⁾。この場合「こわれる」とはコ化開始を意味するものか、最大粘性係数の値の大小を意味するものかは不明であるが、前者の意味であるならばわたしたちの結果とは逆であり、後者の意味ならば似た解釈がなりたつ。

4. デンプン濃度の変化による比粘度の変化について

デンプンのような親水性コロイドに Staudinger の粘度式

$$\eta_{sp} = KCM$$

ここで、 η_{sp} : 比粘度 K : 粘度分子量恒数
 C : 基本分子のモル濃度
 M : 分散相の分子量

を定量的にあてはめることは無理である。しかしその後の Hatschek, Hess⁹⁾, Debye,¹⁰⁾らの研究などから、式中のKは定性的には分子の大小を示し、またその式からのずれは分子の形状が屈曲しているために起るとすることができよう。

図4からこれらのことを推論することは困難である。また Staudinger の粘度式を変形して

$$\eta_{sp}/c = KM \quad (=一定)$$

とし図4からこの値を求めてみると

表3 各濃度における η_{sp}/c

濃 度		η_{sp}/c	
g/100ml	mol/l	大 粒 子	小 粒 子
0.1	0.0055	11.6	66.5
0.3	0.0167	120.7	57.6
0.5	0.0278	93.8	186.3
0.7	0.0389	388.8	276.6

となる。

この値からわかるように Staudinger 粘度式からのずれは大粒子の方が大きいとみてよいようである。また η_{sp}/c の値が比較的一定であるのは大粒子区分については 0.3~0.5g/ml の範囲、小粒子区分については 0.1~0.3g/ml の範囲、であるからこの両区分の分子構造にはいくらかの差違があるものと考えられる。

ま と め

1. 土壌分析に用いる A. S. K. 陶汰器によって、じゃがいもデンプンを大粒子区分と小粒子区分に分けた。分離状態はかなり良かった。
 2. 名区分についてその性状をしらべた。それによると、大粒子区分と小粒子区分とのアミロース・アミロペクチン比にはいくらかの差異があるようであったが、平均重合度には大きな差はなかった。
 3. コ化開始の温度は大粒子は遅く、小粒子は早い。これについてはデンプン粒子に対する熱伝達の遅速と、デンプンの分子構造との二面からの原因を考えた。
 4. コ化溶液の最大粘性係数の値は、大粒子は大きく、小粒子は小さい。これはミセルが崩壊するための時間のずれによるものと考えた。
 5. コ化溶液の粘度の Staudinger 粘度式に対するずれから、大粒子区分と小粒子区分の分子構造にいくらかの差があることを認めた。
- なお本研究のうち、粒径の大小による分離は主として岡が、その性質の差異については主として坂入、島田が担当して行った共同研究である。

文 献

- 1) J. A. Radley: Starch and its Derivatives, Vol. 1, p89, Chapman & Hall Ltd (1953)
- 2) 高橋礼治・島川忠夫・渋谷新四郎: 澱工誌 5, 2, 66, (1957)
- 3) 農林省農業改良局: 土壌分析法, p60, (昭和28年)
- 4) T. J. Schoch and E. C. Maywald: Anal. Chem., 28, 382, (1956)
- 5) 坂入和彦・岡啓次郎・島田慶子: 立正学園女子短大研究紀要, 第2集, 6, (1958)
- 6) T. J. Schoch and C. C. Jensen: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 531, (1940)
- 7), 8) 二国次郎: 澱粉工業学会32年度技術研究会要旨, 澱工誌, 5, 1, 31
- 9) 浅岡忠知: コロイド化学, 三共出版, (昭和33年)
- 10) Debye: J. Chem. Phys. 14, 636(1946) Kraemer ibid 14, 415, (1946)

岡 啓次郎 本学専任教授 食品化学専攻
 坂入 和彦 本学専任講師 化学専攻
 島田 慶子 本学研究生