広幅核磁気共鳴による湿潤デンプンに関する研究

奈良省三* 森 彰* 小宮孝志* 熊沢善三郎*

(昭和52年6月29日受理)

A Study on the Situation of Water in Various Moist Starches by
the Wide Line Method of Proton Magnetic Resonance (PMR)

Shozo NARA,* Akira MORI,* Takashi KOMIYA* and Zenzaburo KUMAZAWA*

*Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Mie University
(514, Kamihama-cho, Tsu, Japan)

A study on the situation of water in various starches which adsorbed and desorbed various moisture by means of the vapor pressure method, was undertaken by the wide line method of proton magnetic resonance (PMR). The results were as followed:

1. The half width of the PMR spectra of various starches was reduced by increasing of moisture contents, and especially, it became very narrower in the range of moisture contents more than 20%.

2. There were no significant differences between the half width in moisture adsorption and that in moisture desorption in the same moisture contents.

3. The relation between the half width and moisture contents gave two straight lines which intersected on half-logarithm graph. In the point of intersection of the graph, the moisture contents of various starches, such as tapioca, potato, corn, sweet potato, wheat and rice were 19.1, 17.3, 16.2, 15.7, 14.4 and 13.7%, respectively and the values of half width of potato, tapioca and other starches in the moisture content of 0% which were estimated by extrapolation were 45, 33 and 35 ppm, respectively.

緒 言

著者らは、先にデンプンにおける水分吸着に関する研究を行い、吸着水分と相対湿度との関係や単分子吸着水分量と吸着熱について報告した¹⁾。高分子における吸着水分に対する研究手段としては、誘電率、核磁気共鳴、赤外吸収などの測定が知られており²⁾、先に誘電率による研究結果を報告したが³⁾、核磁気共鳴による研究には食品中の水分の測定^{4,5)}、吸着水分の結合水についての報告⁶⁻⁸⁾があり、核磁気共鳴によって水分量の測定がなしうるのみならず、水分の結合状態を知ることができるが、

この点に関して、デンプンでは種類による相違など明らかでない。そこで、種々の含水デンプンについての広幅核磁気共鳴（以下 PMR と略す）による研究をなし、デンプンの種類や吸着、脱離の差異について明らかにしたので報告する。

実験方法

1) 試料デンプン

バレイショ、カンショ、タピオカ、コムギ、トウモロコシの市販デンプンを0.1%か性ソーダーで精製し、風乾した。またコメデンプンは、当大学農場産粳米（アキバレ種）から0.1%か性ソーダーで調製した。すべて風乾後、200メッシュの篩に通した未脱脂のものである。

* 三重大学農学部農芸化学科 (514 津市上浜町)

Table 1. Moisture content and half width of PMR signals of various starches.

R. h.	Potato		Sweet potato		Corn		Wheat		Tapioca		Rice		
	M. c.	H. w.	M. c.	H. w.	M. c.	H. w.	M. c.	H. w.	M. c.	H. w.	M. c.	H. w.	
0	0.83		3.13		3.26		3.84		3.08		1.58		
9.43	{A	4.85	17.8	6.66	16.8	6.90	16.0	6.41	15.7	6.23	17.0	2.59	16.8
	{B	7.05	14.3	7.55	14.5	7.51	14.6	7.22	13.6	7.15	14.9	3.52	14.6
16.7	{A	6.58	15.1	8.08	14.0	8.32	14.1	7.93	13.1	7.98	14.0	4.59	13.4
	{B	8.82	11.9	9.34	11.7	9.10	12.5	8.95	10.7	8.77	12.2	5.92	11.7
25.9	{A	8.67	13.3	10.09	11.0	10.03	11.7	9.69	10.3	9.76	11.5	5.96	10.8
	{B	11.69	11.5	11.76	8.9	11.20	10.0	11.02	8.5	11.19	10.0	8.16	10.1
56.8	{A	15.45	14.1	15.19	6.2	14.78	6.8	14.54	5.7	14.96	7.9	11.16	7.2
	{B	20.33	14.3	17.84	5.6	16.55	6.0	16.64	5.1	17.30	6.6	12.64	6.6
81.7	{A	23.48	14.5	21.42	4.9	20.39	4.9	20.24	4.4	20.80	5.3	16.04	5.2
	{B	28.13	13.4	23.51	4.8	21.87	4.7	21.86	4.4	22.95	5.0	17.10	5.0
100		35.48	8.0	25.73	4.5	25.05	4.2	23.01	4.1	30.70	3.8	31.16	4.1

A: adsorption, B: desorption, M. c.: moisture content (%), H. w.: half width of PMR signal (ppm), R. h.: relative humidity (%).

なおバレイショは50年で、他は49年に調製したもので、以下に述べるすべての測定は50, 51年に行った。

2) 水分調整

約20gの風乾デンプンを P_2O_5 または蒸留水を入れたデシケーター中で脱水または吸湿させ、次にこの2とおりの方法で調製したデンプンを各々約2gを既報¹⁾のデシケーター法に準じて25℃で水分調整を行った。硫酸濃度は65, 60, 55, 40, 25%で、それぞれの相対湿度は9.43, 16.7, 25.9, 56.8, 81.7%とした⁹⁾。

3) 水分量

120℃, 4時間の真空乾燥法により、乾量基準 (dry basis) で表わした。

4) PMR

日立 90 MHz 高分解能核磁気共鳴装置 R-22 型で、測定温度 35℃ で、掃引幅 40 ppm, 時間100秒, 時定数 0.1秒である。試料管は、パイレックス (内径 0.4 cm, 高さ 18.9 cm) で高さ約 5 cm に入れた。半値幅はベースラインを 40 ppm のうち 35 ppm の幅の所におき、シグナルの頂点までの高さの半分の所で求めた。

実験結果ならびに考察

PMR による種類の含水デンプンの吸収スペクトルの一例を Fig.1 に示す。含有水分の少ない場合には、シグナルの高さは低いが、幅は広がる。また、水分の増大につれて高さは高くなり、幅は狭くなる。これは、水分子のHプロトンが強く結合している状態から次第に弱

Fig.1. Wide line PMR spectra of various moist rice starches (adsorption).

い結合が多くなることを示すもので、アスファルトの結晶から非晶に移ると同様な吸収スペクトル¹⁰⁾と考えられる。

これらの吸収スペクトルについては、一般にその半値幅が用いられている。半値幅は縦軸の感度を変えても変わらないので、それぞれ適当な感度で行った。吸着時ならびに脱離時での各試料デンプンの水分含量と半値幅の関係を Table 1 に示した。

吸着時と脱離時での測定における水分含量は同一相対湿度でも異なるので、水分含量と半値幅の関係を明確にするために図示すると、Fig.2,3 のようになる。

Fig.2,3 で示されるように、デンプンの種類によって若干異なるが、水分の増大により半値幅は急激に減少し、水分20%前後でおだやかな減少となっている。この

Fig. 2. Relation between half width of PMR signals and moisture content.

Adsorption	○	rice
	△	tapioca
	□	wheat
	◇	sweet potato
	+	corn
Desorption	●	rice
	▲	tapioca
	■	wheat
	●	sweet potato
	+	corn

Fig. 3. Relation between half width of PMR signals and moisture content (potato).

ことは、先に述べた収着熱の傾向¹⁾と似たものであって、結合水から自由水に移行していくものと考えられる。

また Fig. 2, 3 において、吸着時と脱離時ではほとんど同じ曲線を描き、この結果より、水分含量と半値幅の関係は、吸着時でも脱離時でもあまり相違がないと考えられる。水分と相対湿度との関係は、吸着と脱離時でヒステリシスが示されることが知られているが、本実験における相対湿度と半値幅の関係について小麦の例でみると、Fig. 4 に示すようにヒステリシスが示される。この場合、脱離時の方が同一相対湿度では水分が多いので、

Fig. 4. Relation between half width of PMR signals and relative humidity (wheat).

Fig. 5. Relation between half width of PMR signals and moisture content.

半値幅は小さくなり下の曲線になる。

デンプンにおける単分子収着量は、約 8 % 程度と考えられる¹⁾。これはグルコース残基当り 0.7、すなわち、デンプンにおける 70 % グルコース残基 1 つに 1 分子の水が吸着することになり、この吸着点はグルコース残基の C6 位と考えられる¹¹⁾。従って、デンプンの収着熱¹⁾や本実験での水分 20 % 前後で半値幅の変化がおだやかになる結果から、この水分量では 2 分子あるいは 3 分子の水分子の吸着と考えられる。BET の理論からすれば、C6 位に 2 分子層あるいは 3 分子層を形成することになるが、気体の吸着理論には BET の理論以外にもあるので、

Fig. 6. Relation between half width of PMR signals and moisture content.

C6位での吸着よりも弱いC2位, C3位での吸着も考えられ, この方が妥当のように考えられる, すなわち, 20%程度以上の水分収着量では, これら各点で多分子層が形成されて飽和水分量に達するのではないかと考えられる. 飽和収着量はセルローズでは28%程度¹²⁾といわれ, 結晶化度の小さいデンプンではそれ以上であることは当然と考えられるが, すでに述べた飽和水分量¹³⁾との関係については, さらに研究しなければならないと考える.

水分量とPMRの半値幅の関係を半対数グラフで示すと, Fig. 5, 6 のようであって, 2つの直線で示される.

このことから, デンプンの収着水分量とPMRの半値幅とは指数関数的な関係であって, この直線の交点を境にして違った結合になることを示すが, この意義については今後さらに研究して明らかにしたいと考えるが, この交点はタピオカ19.1, ジャガイモ17.3, トウモロコシ16.2, サツマイモ15.7, コムギ14.4, コメ13.7%の水分含量であった.

また水分0に外挿した値はジャガイモ45, タピオカ33で, 他のサツマイモ, コムギ, トウモロコシ, コメの各デンプンは35 ppmで, ジャガイモデンプンが最も高い値を示した.

要 約

種々の水分含量に調整した6種のデンプンについて, 広幅PMRによる測定を行い, 脱離時と吸着時におけ

る水分含量とPMRの吸収スペクトルの関係について調べた. その結果,

1. PMRの吸収スペクトルは水分の増大により高くなり, かつ幅が狭くなる.
2. PMRでのスペクトルの半値幅と水分含量の関係は, 吸着時と脱離時でほとんど差がなく, 水分8%程度まで急激に減少し, 次にややおだやかになる.
3. また, この関係は指数関数的であって, 半対数グラフで2つの直線で示され, この交点はタピオカ19.1, ジャガイモ17.3, トウモロコシ16.2, サツマイモ15.7, コムギ14.4, コメ13.7%であった. また水分0に外挿した値は, ジャガイモ45, タピオカ33で, 他のサツマイモ, コムギ, トウモロコシ, コメの各デンプンは35 ppmで, ジャガイモデンプンが最も高い値を示した.
4. PMRでのスペクトルの半値幅と相対湿度の関係は, 相対湿度の増大により半値幅は減少するが, 脱離時の方が小さく, ヒステリシスが示された.

なお本研究の概要は, 昭和51年度農芸化学会中部支部例会(三重大)で発表した.

文 献

- 1) 奈良省三, 藪本義雄, 山口献三, 前田 巖: 農化, **43**, 570 (1969).
- 2) 高分子学会: 高分子と水, 幸書房, 東京, p. 42 (1972).
- 3) 奈良省三, 小島楯彦, 森川照司, 佐野正裕, 小宮孝志: 昭和51年度澱粉学会(東京).
- 4) 日本水産学会: 食品の水, 恒星社厚生閣, 東京, p. 25, 38 (1973).
- 5) B. S. MILLER and H. D. KASLOW: *Food Technol.*, **17**, 650 (1963).
- 6) R. TOLEDO, M. P. STEINBERG and A. I. NELSON: *J. Food Sci.*, **33**, 315 (1968).
- 7) S. SHANBHAG, M. P. STEINBERG and A. I. NELSON: *ibid.*, **35**, 612 (1970).
- 8) 富山久美, 林 淳一: 農化, **46**, 489 (1972).
- 9) 高分子学会: 高分子実験学講座5, 高分子の物性Ⅲ, 共立出版, 東京, p. 105 (1961).
- 10) 中川直哉: NMR スペクトルの解釈, 共立出版, 東京, p. 14 (1966).
- 11) R. L. WHISTLER: "Starch, Chemistry and Technology," Vol. I, Academic Press, p. 290 (1965).
- 12) H. P. BROWN, A. J. PANSIN and C. C. FORSAITH: "Textbook of Wood Technology," Vol. II, Mc. Graw Hill, p. 26 (1952).
- 13) 奈良省三, 山口献三, 岡田勝宏: 澱粉工誌, **16**, 1 (1968).