解 説

澱粉粒の水分収着について

奈良 省 三*

(昭和55年4月18日受理)

On the Water Sorption in Starch Granules

Shozo NARA

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

The author described the relationship between the amount of sorption water and crystallinity or heat of sorption in starch granules.

The values of the monolayer sorption water in starch were 7-8% of starch and saturated sorption water would be six molecules for each glucose residue and the crystallinity of starch were found to be from 31 to 45% by means of moisture regain method. The crystallinity measured by means of X-ray method increased with increasing sorption water and seemed to become the values by means of the moisture regain and specific volume methods. The heat of crystallization of starch were as follows: 0.4-0.5 kcal (mol. glucose residue)⁻¹ for potato, sweet potato and tapioca starches, and 1.9-2.2 kcal (mol. glucose residue)⁻¹ for corn and wheat starches. The amorphous portion in sweet potato and tapioca starches were 1.2 times as much as that of wheat and corn starches according to the results as to integral net sorption heat.

はじめに

澱粉は種類によって性質が異なり、また地上澱粉と地下澱粉とに区別されるが、ある共通的な性質を有することはよく知られていることである。澱粉は親水性結晶高分子であるので、これら親水性や結晶性は澱粉の物性と深い関連を有すると考えられる。たとえば澱粉の物性はビスコグラムの粘度の相違で端的に示され、最高粘度が高く、ノリ化温度の低いジャガイモ澱粉は膨潤度が大きく、結晶化度も他の澱粉よりも低いことが報告されている¹⁾。このビスコグラムでの粘度の上昇は澱粉の粒の膨潤によるもので、K. H. Meyer¹⁾の論に従えば結晶ミセルの度合の相違と考えられる。しかしビスコグラムでの粘度や膨潤度は相対的なもので、測定条件によって変るなど結晶化度の量的な関係を知ることはできない。また澱粉は

吸湿によって結晶化度を増大するが、これは同じ親水性結晶高分子であるセルロースと異なる澱粉の特殊性によるものと考えられるが、結晶水が存在するという考え²⁾がある。しかし同一相対湿度での平衡水分量と結晶化度との関係からみると、水分量の低いものは結晶化度が高くセルロースと同様であるので、結晶水が存在しないと考えるほうが妥当のようである。このように親水性と結晶性については必ずしも明らかでないので、澱粉粒における水分収着³⁾について述べるとともに、水分収着に関連する結晶化度についてX線回折法⁴⁾、リゲイン法⁵⁾および比容積法⁶⁾や、また収着熱⁷⁾についても述べてみたい。なお本文の澱粉は澱粉粒のことであり、水分含量は乾量基準(対無水澱粉)である。

1. 水分収着について

澱粉の親水性は吸湿性によって示されるが、澱粉は粒であるので、水分子は粒の表面の吸着と内部表面への吸

* 三重大学農学部農芸化学科 (514 津市上浜町)

Fig. 1. Hysteresis loop of sorption and desorption of water in potato starch.

収がなされる。したがって澱粉では吸着と吸収であるので収着であり、水分子は収着水といわれる。しかしこれら水分子はグルコース残基のOH基と水素結合と考えられるので、グルコース残基からみると吸着といえる。そこで本文では澱粉に対しては収着といい、グルコース残基に対しては吸着という言葉を用いる。この澱粉での収着現象は種々の相対湿度とそれにおける平衡水分量との関係から示されるので、以下これに関する研究³⁾について述べる。

ジャガイモ澱粉の25°Cと40°Cでの相対湿度と水分量との関係を Fig. 1 に示す。

25°Cでも40°Cでも吸着(吸湿)時と脱離(脱湿)時で曲線が異なりヒステリシスが示される。この現象は Hellman⁹⁾ の報告と同様であって、一般の気体の収着現象でもみられるものであるが、澱粉における水分子との水素結合を示す核磁気共鳴での半値幅と水分量との間には吸着時と脱離時で差が認められず⁹⁾、また湿潤熱でも相違がみられない⁷⁾。このことからグルコース残基での水分子の結合は吸着時と脱離時で相違がないと考えられる。

図における吸着時の曲線は等温収着曲線で典型的な Sigmoid 曲線である。気体の吸着現象には Henry の吸着式、Langmuir の単分子層吸着理論式、Freundlich の実験式、BET (Brunauer, Emmett, Teller) の多分子層吸着理論式がある^{10,11)}。図の収着曲線は BET の型であり、澱粉には BET の多分子層吸着理論式の適用が考えられる。またこの Sigmoid 曲線の中央の直線部分をばさむ2つの変曲点で、3つに分けられる部分は結合水、準結合水、自由水といわれる区域であって、この結合水

から準結合水に変わる水分量は単分子層収着水分量であって、BET の式から計算される。

澱粉の25°Cでの単分子層収着水分量は Hellman の報告¹²⁾にもみられるように7~8%である。この単分子層収着水分量はこれから収着面積を算出することができる^{10,11)}。収着水分子の断面積を Livingston¹³⁾の $10.8 \text{ \AA}^2$ とすると水分子のg当たりの面積は $3.6 \times 10^3 \text{ m}^2$ で澱粉のg当たりの単分子層収着水分量の0.08gは 288 m^2 の表面積になる。澱粉を球として顕微鏡で実測した値は 0.28 m^2 程度で Hellman¹²⁾ の窒素ガスでの単分子層吸着量から求めた $0.11 \sim 0.28 \text{ m}^2$ の表面積とほぼ同じである。このような非極性の窒素ガスでの吸着面積からは実際の表面積に近いものが得られるが、水分子の場合に著しく大きい値になるのは、粒の内部に吸収されるためで、大部分内部表面で収着がなされることを示す。澱粉での水分子の結合がグルコース残基のOH基で行われると考えると、澱粉の粒の表面よりも内部にグルコース残基が多いことから理解される。したがって澱粉では収着であり、ほとんどすべて内部でのグルコース残基でなされると考えてよい。澱粉での水分収着がグルコース残基のOH基でなされるとすると、グルコース残基1分子当たり1分子の水吸着は11%の水分量となり、8%の水分量はグルコース残基の30%が吸着に関与しないことになる。この30%は結晶化度に相当すると考えられ、ジャガイモ澱粉の結晶化度に近い値である。水分子の収着における単分子層収着水分量は粒の表面と内部表面に単分子層を形成する量ということであって、グルコース残基1分子に吸着される量ということではないが、グルコース残基に吸着する量であるという考えは、極性高分子における極性分子の収着における内部表面積の概念はむしろ極性基の数を示すものであるという考え^{14,15)}と同じであり、またリゲイン法におけるアクセシビリティ (accessibility) と結晶化度の関係⁹⁾からもこのように考えられる。この単分子層収着水分子がグルコース残基に結合するとした場合、そのOH基は反応性にとむ6位であろうと Leach¹⁶⁾ は述べている。2位、3位のOH基の結合についてはよくわからぬが、BETの理論を適用すると6位のOH基に多分子層吸着をなすことになる。なお飽和収着水分量はグルコース残基に6分子吸着であろうとされている⁹⁾。

また澱粉は水分を収着することによって膨潤し、容積を増大して比重を減少する¹⁷⁾。四塩化炭素とニトロベンゼンの浮沈法による種々の水分量での澱粉の比重はジャガイモ澱粉では Fig. 2 に示されるようである。

Fig. 2. Density of moistened potato starch.

●, density; ⊕, specific volume, $1/\text{density}$;
○, volume of moistened starch, specific
volume $\times (1 + \text{moisture content})$.

図で示されるように比重は5%程度の水分量で極大値を示し、それ以上の水分量では直線的に減少している。このような極大値を示すことはセルロースでも認められているが¹⁸⁾、Table 1 に示すように澱粉の比重は収着水分量(R)の1/3程度を無水澱粉の比重から減ずる一次式で示される。

比重の逆数は比容積であって、水分量に対して直線的に増大する。また無水澱粉が水分を吸収して示す容積はこの比容積と水分量から計算されるが、図に示されるように水分量に対して直線関係がみられる。このことは収着された水分子がそのまま粒の膨潤に役立っていることを示す。水分子の比容積はジャガイモ 0.90, サツマイモ 0.865, タピオカ 0.891, トウモロコシ 0.905, モチゴメ 0.893 で 0.87~0.90 程度である。セルロースでは1~0.95 程度¹⁹⁾といわれているが、収着水分子を球とし、その断面積を Livingston の $10.8 \text{ \AA}^2$ として半径を求めると $1.855 \text{ \AA}$ となり、これから計算した容積は $0.895 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ となりほぼ同じ値となる。澱粉は沈澱する粉といわれるように澱粉工業では水中での沈澱を利用している。したがって水中での比重は沈降速度を知る基本的数値である。一般にいわれる澱粉の比重は絶乾澱粉であるが、置換法の場合キシレンや空気比較ピクノメーターでは1.5程度である²⁰⁾。しかしキシレンの代りに水で行うと、1.6程度と高い値になるが、これは澱粉に置換水の一部が吸収され、その吸収された水分が $0.9 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の容積しか示さないためと考えられる。水中での比重

Table 1. The relationship between density and moisture content of starch.

Potato	$1.519 - (1/3) R$
Sweet potato	$1.518 - (1.04/3) R$
Tapioca	$1.520 - (1.03/3) R$
Wheat	$1.515 - (0.91/3) R$
Corn	$1.514 - (0.995/3) R$
Waxy corn	$1.515 - (1/3) R$
Waxy rice	$1.518 - (0.95/3) R$

R =moisture content (dry basis).

は Table 1 に示す式で、飽和水分量から求められる。飽和水分量を蒸気圧法あるいは遠心分離法で求め、これから計算した水中での比重は1.36~1.38 程度²¹⁾である。

2. 結晶化度について

結晶化度を知ることは結晶水の存在や、水分収着あるいは種々の物性との関連を知るうえに重要なことである。同じ親水性結晶高分子であるセルロースではX線回折法のほか、リゲイン法や比容積法が知られている²²⁾。結晶性はX線回折で示されるので、X線回折法による測定がまずなされるべきと考えられるが、澱粉では Sterling²³⁾ のジャガイモ澱粉の結晶化度の測定が報告されている程度であり明らかでなく、またX線回折法以外の方法についてもわかっていない。そこで澱粉での結晶化度について、X線回折法⁴⁾ やリゲイン法⁵⁾ および比容積法⁶⁾ による研究について述べる。

2-1. X線回折法

X線回折法によるセルロースでの結晶化度の測定には Hermans 法²⁴⁾ や Wakelin 法²⁵⁾ が知られている。これらによる結晶化度の測定のためには種々の条件のもとに、いろいろの結晶化度のもの、あるいは100%結晶化度または非晶化度のものを基準として求めなければならない^{26,27)}。しかし澱粉では結晶化度がよく知られておらず、また水分含量で変るなど一定しない。そこで相対的な関係を知るために粉末試料に用いられている対称反射法でのX線回折図において、Hermans 法および Wakelin 法に準じた方法で、これらの積分強度が結晶化度に比例するとして求めた比結晶化度⁴⁾ について述べる。

Fig. 3 は Hermans 法に準じたもので、ジャガイモ澱粉の $2\theta 4 \sim 35^\circ$ において山を結晶部、谷を非晶部とし谷を結ぶ滑らかな曲線で両者を分ける。この曲線の引き方の任意性に問題があるが、図にみられるように分離曲線を描き、上部の面積 a_c が結晶化度と比例すると仮定し

たものである。また、Wakelin 法に準じたものは Fig. 4 でのボールミル処理と無処理のジャガイモ澱粉での X 線回折図で両曲線の間で占められる面積が結晶化度に比例すると仮定したものである。

これらの仮定はこれらの方法で得られた積分強度での面積が、水分量の増加によって増大する関係と、得られた結果が Zobel¹⁾ や Sterling²³⁾ の値と同程度であることによるもので、これらによって、相対的な関係を知りう

Fig. 3. X-Ray diffractogram of potato starch (Hermans' method).

Fig. 4. X-Ray diffractograms of native and amorphous potato starch (Wakelin's method).

るとした。ジャガイモ澱粉の結晶化度を24%とし、これから計算した各種澱粉の結晶化度は Table 6 に示した。

2-2. リゲイン (moisture regain, 含水率) 法

この方法は Zobel の結果と同じに上述の X 線回折法でもセルロースと同じに平衡水分の高いジャガイモ澱粉は他の低い澱粉よりも結晶化度が低いことが認められていることから、水分子の収着は非晶部と結晶部の表面でなされ、結晶内部ではなされないというセルロースの理論を澱粉に適用したもので、以下これについて述べる⁵⁾。

アクセシビリティ (吸湿性, A) と結晶化度 (x) との間には $A = \sigma x + (1-x)$ なる関係がある。 σ は結晶部のアクセシビリティであって、非晶部のアクセシビリティを1としたときの値であるが、セルロースでの 0.17~0.19^{28,29)} と同じく 0.18 程度である。

澱粉のアクセシビリティの測定は明らかでないが、セルロースではたとえば重水置換法で求めたアクセシビリティ既知の試料に対するリゲインの比からアクセシビリティを求めている^{22,28-30)}。そこで比例常数を (r) とするとリゲイン (R) は $R = rA$ で示される。澱粉では飽和蒸気圧での飽和水分量と結晶化度から $R = r(\sigma x + 1 - x)$ の式で計算して $r = 0.667$ が得られた。これはグルコース残基当たり水 6 分子に相当し、富田ら³¹⁾のアミロペクチンでの飽和水分量や Harkins, Jura³²⁾のアナターゼでの吸着水の脱離の熱がほとんど0になるときの水分量と同じと考えられる。また結晶部のアクセシビリティの算出は澱粉の結晶部の形が明らかでないので求められないが、澱粉もセルロースと同じく角柱あるいは円柱であるとし、その表面のグルコース残基が吸着に関与するとして求めた方法を述べる。

角柱の場合は Mark ら³³⁾の方法で、澱粉の結晶部の大きさを $130 \text{ \AA}$ ³⁴⁾、セルロースで $100 \text{ \AA}$ ³⁵⁾ とし、単位胞を澱粉では Rundle ら³⁶⁾、Kreger³⁷⁾、French ら³⁸⁾の値とし、セルロースは Meyer ら³⁹⁾の値での計算を Table 2

Table 2. The accessibility of crystalline portion of starch and cellulose by Mark's method.

	Unit cell ($\text{\AA}^2$)	Dimension of crystallite ($\text{\AA}$)	Number of glucose unit		σ
			Total	Edge	
Rundle ^a	8×4.6	130	493 (17×29)	88	0.18
Kreger ^b	18×18	130	322 (7×7)	56	0.18
French ^c	12×16.25	130	392 (12×9)	76	0.19
Meyer (cellulose)	8.35×7.9	100	338 (13×14)	50	0.15

^a The 4 glucose units in 16×9.2 correspond to a glucose unit each corner of $8 \times 4.6 \text{ \AA}^2$.

^b Total, $(7 \times 8)2G + (7+8) \times 7 \times 2G = 322$; edge, $7 \times 4 \times 2G = 56$.

^c Total, $(12 \times 9 + 11 \times 8) \times 2G = 392$; edge, $(11+8) \times 2 \times 2G = 76$.

Table 3. The accessibility of crystalline portion on various dimension of crystallite in starch and cellulose by Kast's method.

	Area of unit cell (Å ²)	Glucose	Number of glucose units and σ at a Å			σ for a Å
			Total	Edge	σ	
Rundle	$8 \times 4.6 = 37$	1	$1\pi a^2/4 \times 37$	$1\pi a/6$	$12.33/a$	0.18 for 70
Kreger	$18 \times 18 \times \sin 120 = 281$	6	$6\pi a^2/4 \times 281$	$2\pi a/17$	$11.02/a$	0.18 for 60
French	$12 \times 16.25 \times \sin 96.5 = 194$	4	$4\pi a^2/4 \times 194$	$2\pi a/14$	$13.86/a$	0.17 for 80
Meyer	$8.35 \times 7.9 \times \sin 84 = 66$	2	$2\pi a^2/4 \times 66$	$1\pi a/8$	$8.25/a$	0.19 for 43 0.18 for 45 0.17 for 50

a =diameter of cylindrical crystalline portion.

Table 4. Equilibrium moisture contents at various crystallinities.

	x	σ	6H ₂ O	3H ₂ O	2H ₂ O	1H ₂ O
Potato	0.32	0.18	0.492	0.246	0.164	0.082
Sweet potato	0.42	0.18	0.437	0.218	0.146	0.073
Corn and Wheat	0.45	0.18	0.421	0.210	0.140	0.070
Cellulose	0.71	0.18	0.279	0.139	0.093	0.046

x =crystallinity; σ =accessibility of crystalline portion.

に示すが、澱粉での結晶部のアクセシビリティ σ は 0.18 程度である。

円柱の場合は Kast²⁹⁾ の方法で、その吸湿性は表面のグルコース残基の半分であるとしたもので、結晶部の直径を a Å としての計算を Table 3 に示す。

この場合、結晶部のアクセシビリティは結晶部の直径から求められるが、またアクセシビリティから逆に結晶部の大きさが求められる。セルロースでの 43²⁹⁾ あるいは 50 Å²⁸⁾ はこれから求めた数値である。澱粉の結晶部の大きさについてはセルロースでも種々の値があるように³⁵⁾、確定されていないが、100 Å 以下²⁾ あるいは 77 Å²³⁾ ともいわれるので、澱粉の 0.18 の値は 70~80 Å の大きさになることから、セルロースでの結晶部のアクセシビリティと同程度の値であろうとしたものである。セルロースでは β -1:4 結合であるので、グルコース分子が交互に反転し、それらの半分が吸着に有効であることは理解されるが、澱粉ではわからない。しかし French³⁸⁾ のいうように二重らせん構造をとるとすると半分が有効であるということは理解される。飽和水分量を飽和蒸気圧での平衡水分²¹⁾ とし、これから求めた結晶化度およびこの結晶化度から求めたグルコース残基当たり水 3, 2, 1 分子すなわち、 $r=0.333, 0.222, 0.111$ の水分量を Table 4 に示す。

これらの結晶化度から求めた 1 分子での水分量は BET の理論式から求めた単分子層吸着水分量とほぼ同じである。このことは単分子層吸着水分量はグルコース残基 1 分子での水 1 分子吸着であると考えてよいことを示すものと思われる。また 2, 3 分子での水分量は風乾状態の水分量と大差がない。このようなことから澱粉もセルロースと同じように結晶部には水分子が入らず、したがって、French³⁸⁾ の考えと同様に結晶水は存在しないと考えるのが妥当と思われる。

2-3. 比容積法

澱粉も結晶水を有せず、吸着は非晶部において起こり吸着による容積の増大が直線的であることから、容積の増大は非晶部の増大によると考えられる。セルロースでは結晶部と非晶部の比容積と結晶化度の関係が知られている^{22,29)}。澱粉でも同様な関係がみられているので⁶⁾、以下これについて述べる。

澱粉と澱粉の結晶部および非晶部の比容積をそれぞれ V_0, V_c, V_a とすると結晶化度 (x) との関係は $V_0 = xV_c + (1-x)V_a$ で示される。結晶部の比容積は 0.629、非晶部のそれはセルロースで 0.680²⁹⁾ とされているが、澱粉ではリゲイン法での結晶化度から逆算してジャガイモ、モチトウモロコシ、モチゴメで 0.673、サツマイモ、タピオカ、コムギ、トウモロコシで 0.684 の値が得られて

Table 5. The specific volume and density of crystalline portion of starch and cellulose.

	Volume of unit cell (ml)	Glucose	H ₂ O	Volume	Density
Rundle	$16 \times 9.2 \times 10.6 \times N = 939.6$	8	2	0.593	1.686
Kreger	$18 \times 18 \times \sin 120 \times 10.6 \times N = 1791.1$	18	1	0.553	1.808
French	$12 \times \sin 96.5 \times 16.25 \times 10.48 \times N = 1222.7$	12	0	0.629	1.590
Meyer	$8.35 \times \sin 84 \times 7.9 \times 10.3 \times N = 406.9$	4	0	0.628	1.592

$N = \text{avogadro's number, } 6.022 \times 10^{23}.$

Table 6. The crystallinity of starch and cellulose estimated by various methods.

	X-ray			Regain	Specific volume
	1	2	3		
Potato	0.24	0.24	0.25	0.32	0.34
Sweet potato	0.32	0.31	0.37	0.42	0.45
Tapioca	0.33	0.31	0.39	0.45	0.47
Wheat			0.36	0.45	0.44
Corn	0.32	0.36	0.39	0.45	0.42
Rice	0.35	0.46	0.38		
Waxy corn			0.39	0.31	0.30
Waxy rice				0.32	0.32
Cellulose		0.71		0.70	0.69

1, Hermans' method; 2, Wakelin's method; 3, Zobel's report.

いる⁶⁾.

結晶部の比容積は French ら³⁸⁾の単位胞の値から求めたものであるが、これと Rundle ら³⁶⁾, Kreger³⁷⁾およびセルロースの Meyer ら³⁹⁾の値での計算を Table 5 に示す。

Rundle, Kreger が与えた比容積の逆数である比重は高く、また水分子を含んでいる。結晶部には水分子を含まぬと考えられるので、French の値が良いと思われる。この値は Meyer のセルロースでの値とほぼ同じである。無水澱粉の比容積は Table 1 の式で水分 0 での比重の逆数から求められるので、これらの値から結晶化度が計算しうる。

以上のような X 線回折法⁴⁾, リゲイン法⁵⁾, 比容積法⁶⁾による結晶化度を Zobel¹⁾の結果とともにまとめて Table 6 に示す。

X 線回折法での結晶化度はジャガイモ澱粉の結晶化度を 24% として示したもので、Zobel の結果とも似ているが、リゲイン法や比容積法よりも低い。これらは風乾物であるが、湿潤になるとジャガイモ澱粉で 1.33 倍²³⁾, あるいは 1.5 倍⁴⁾ 程度に結晶化度が増大するので、他の澱粉でも湿潤になると結晶化度が増大してリゲイン法や比

容積法での値に近くなるものと思われる。

3. 収着熱について

水分子の収着には必ず収着熱を生ずる。したがって収着熱を測定することは、収着現象や結晶化度との関係について知見をうることができる。収着熱には積分収着熱と微分収着熱があるので、両者は区別していわれねばならないが、一般にいわれる収着熱は微分収着熱である。湿潤熱は水に浸漬したときに生じた熱量であるが、これによって次式⁴⁰⁾に示すように積分収着熱 (q_{int}) と微分収着熱 (q_d) が計算される。

$$Q_{\text{int}} = (Q_{I_0} - Q_I) - N(hv - RT) \text{ cal (g, starch)}^{-1}$$

$$q_{\text{int}} = (Q_{I_0} - Q_I) / N - (hv - RT) \text{ kcal (mol, H}_2\text{O)}^{-1}$$

$$q_d = \partial(Q_{I_0} - Q_I) / \partial N - (hv - RT) \text{ kcal (mol, H}_2\text{O)}^{-1}$$

Q_{int} は澱粉の g 当たりの積分収着熱量で、 N は収着水分子のモル数、 Q_I は湿潤熱で Q_{I_0} は水分 0 の澱粉の湿潤熱、 hv は蒸発熱、 R は気体常数、 T は絶対温度である。25°C のとき、

$$hv - RT = 10.52 - 0.59 = 9.93 \text{ kcal (mol, H}_2\text{O)}^{-1}$$

である。澱粉をアンブルに入れ、水中で破壊して生ずる熱量を微少熱量計で測定し、これから得られた湿潤熱、

Fig. 5. The heat of wetting of potato starch.

○, adsorption; ●, desorption.

Fig. 6. Relation of isosteric sorption heat and sorption water.

○—○, potato; △—△, sweet potato; ×—×, rice.

積分および微分収着熱について⁷⁾以下述べる。

3-1. 湿潤熱

ジャガイモ澱粉の湿潤熱と水分量との関係を Fig. 5 に示すが吸着時と脱離時でヒステリシスが示されていない。このことは水分子との結合を示す核磁気共鳴での半値幅と水分量との関係⁹⁾と同じである。

湿潤熱の変化は Schierbaum⁴¹⁾の結果と同じように水分増大によって0に近づき、半対数グラフで直線関係が示されるので、外挿法によって水分0のときの湿潤熱 (Q_{I_0}) が求められる。Hermans は非晶質のものと結晶質のものの水分0での湿潤熱をそれぞれ Q'_{I_0} , Q_{I_0} とし、結晶化度を x とすると、セルロースの結晶化熱は $(Q'_{I_0} - Q_{I_0}) \times 0.162 \times x^{-1}$ で示され⁴²⁾、またその値はグルコース残基(G)のモル当たり 4.1 ± 0.2 kcal である⁴³⁾と述べている。ボールミル処理と無処理のものの外挿法によ

Fig. 7. The differential net heat of sorption of starches.

●, potato; ○, sweet potato; △, tapioca; □, wheat; ▲, corn.

Fig. 8. Relation between half width of PMR signals and moisture content.

る水分0の湿潤熱とリゲイン法での結晶化度で、上述の関係式⁴²⁾から得た結晶化熱はセルロース粉末で4.17、澱粉ではジャガイモ 0.5、サツマイモ、タピオカ 0.4、コムギ 1.8、トウモロコシ 2.2 kcal (mol, G)⁻¹ であった。澱粉はセルロースより結晶化熱は低い、地上澱粉は地下澱粉よりも高い。この結晶化熱の相違は地上澱粉のほうがノリ化しがたく、またノリ化時の吸熱の相違⁴⁴⁾や、澱粉の成熟期の温度が高いほどノリ化しがたい⁴⁵⁾という

ことと関連があるのではないと思われる。

3-2. 積分収着熱

積分収着熱 (q_{in}) は前述の式で示されるように水分 0 からの熱量を収着水分子のモル当たりで示したものであるが、収着水分量の増加につれて漸減し飽和水分量近くになると $9.93 \text{ kcal}(\text{mol}, \text{H}_2\text{O})^{-1}$ 程度になる。Wahba⁴⁶⁾ はセルロースの g 当たりの正味積分収着熱 ($Q_I - Q_f$) は非晶化度と比例すると報告している。種々の相対湿度での澱粉の g 当たりのこれら正味積分収着熱の平均はトウモロコシとコムギは同じであって、サツマイモ、タピオカはこれらの 1.2 倍であったので、非晶化度も 1.2 倍ということになる。

3-3. 微分収着熱

微分収着熱 (q_d) は前述の式で示されるように、微少の水分収着の範囲での熱量の変化から計算されるが、収着水分量の増加によって漸減し水分 20% 程度ではば一定となる。これは Fig. 6 に示される等量微分収着熱 (q_{st}) の結果とほぼ同じである。

等量微分収着熱 ($q_{st} = q_d - RT$) は、2 つの温度での等温収着曲線と同一水分量で示されるそれぞれの蒸気圧と Clausius Clapayron の式から計算される^{10,11,40)}。Fig. 6 は 25℃ と 40℃ での等温収着曲線から求めたものである³⁾。また正味微分収着熱 ($q_d + h\nu - RT$) と水分量との関係を半対数グラフで Fig. 7 に示すが水分量に対して 2 つの直線が示されている。

この図からジャガイモ澱粉で $18 \pm 2\%$ 、サツマイモで $14 \pm 2\%$ 、コムギ、トウモロコシで $10 \pm 2\%$ の水分量で水分子の収着が熱的に変ることを示すものと思われる。このことは水分子との水素結合の度合を示す核磁気共鳴の半値幅と水分量の関係が Fig. 8 で示されるように地上澱粉で 14~15%、地下澱粉で 17~18% で変化する⁹⁾ ことと類似の現象と思われる。

Harkins, Jura はアナターゼでの吸着水分子の脱離の熱は 1 分子層で 6.55, 2 分子層で 1.64, 3, 4, 5 分子層でそれぞれ 0.4, 0.1, 0.025 $\text{kcal}(\text{mol}, \text{H}_2\text{O})^{-1}$ とそれぞれ 1 分子層少ないものの脱離の熱の 1/4 になり、6 分子層以上ではごくわずかになると報告している³²⁾。この脱離の熱と吸着層の関係は半対数グラフで直線関係を示すが、澱粉での単分子層収着水分量における正味微分収着熱はジャガイモ 2.75, サツマイモ 3.2, タピオカ 3.3, コムギ、トウモロコシで 2.7 $\text{kcal}(\text{mol}, \text{H}_2\text{O})^{-1}$ であって、2 分子層に相当する水分量では 0.45 倍でアナターゼの場合より大きいようである。

おわりに

以上のように、澱粉における水分収着と結晶化度や収着熱について述べた。澱粉も一般の気体の吸着理論で説明され、また同様な親水性結晶高分子であるセルロースの理論が適用しうることを述べた。しかし澱粉におけるこれらのことは研究も少なく、またよくわかっていないことも多いのでさらに研究され、より明確になることを望むしだいである。

文 献

- 1) 二國二郎:「デンプンハンドブック」, 朝倉書店, p. 33, 65, 189, 341, 348(1961).
- 2) 中村道徳, 鈴木繁男:「澱粉科学ハンドブック」, 朝倉書店, p. 31, 34(1977).
- 3) 奈良省三, 藪本義雄, 山口献三, 前田 巖: 農化, **43**, 570(1969).
- 4) S. NARA, A. MORI and T. KOMIYA: *Stärke*, **30**, 111(1978).
- 5) S. NARA: *Stärke*, **30**, 183(1978).
- 6) S. NARA: *Stärke*, **31**, 73(1979).
- 7) S. NARA: *Stärke*, **31**, 105(1979).
- 8) N. N. HELLMAN, T. F. BOESCH and E. H. MELVIN: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 348(1952).
- 9) 奈良省三, 森 彰, 小宮孝志, 熊沢善三郎: 澱粉科学, **24**, 95(1977).
- 10) 慶伊富長:「吸着」, 共立出版, p. 22, 26, 95(1967).
- 11) 久野輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎:「粉体」, 丸善, p. 132, 134, 340(1964).
- 12) N. N. HELLMAN and E. H. MELVIN: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5186(1950).
- 13) H. K. LIVINGSTON: *J. Colloid Sci.*, **4**, 447(1949).
- 14) 矢野 泰:「高分子実験学講座 5, 高分子の物性 3」, 共立出版, p. 114(1961).
- 15) M. DOLE: *J. Chem. Phys.*, **16**, 25(1948); *J. Colloid Sci.*, **3**, 411(1948).
- 16) R. L. WHISTLER and E. H. PASCHALL: *in Starch, Chemistry and Technology*, 1, Academic Press, p. 290(1965).
- 17) 奈良省三, 山口献三, 戸嶋 進: 澱粉工誌, **16**, 5(1968).
- 18) 小田 実: 繊維誌, **13**, 51, 116(1957).
- 19) S. E. SHEPPORD and P. T. NEWSOME: *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 285(1934).
- 20) R. L. WHISTLER: *in Method in Carbohydrate Chemistry*, 4, Academic Press, p. 104(1964).
- 21) 奈良省三, 山口献三, 岡田勝宏: 澱粉工誌, **16**, 1(1968).
- 22) 小田良平, 牧島象二, 井本 稔, 坂井 渡, 岩倉義男:「近代工業化学 22, 天然物工業化学 2」, 朝倉書店, pp. 143~154(1967).

- 23) C. STERLING: *Stärke*, **12**, 182(1960).
24) P. H. HERMANS and A. WEIDINGER: *J. Appl. Phys.*, **19**, 491(1948); *J. Polym. Sci.*, **4**, 135, 317(1949).
25) J. H. WAKELIN, H. S. VIRGIN and E. CRYSTAL: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1654(1959).
26) 角戸正夫, 笠井暢民: 「高分子 X 線回折」, 丸善, p. 263, 266(1968).
27) L. E. ALEXANDER: 「高分子の X 線回折」(上), 浜田文将, 梶慶輔訳, 化学同人, p. 150, 159(1973).
28) J. H. HOWSMON: *Text. Res. J.*, **19**, 152(1949).
29) W. KAST: *Z. Elektrochem.*, **57**, 525(1953).
30) 小松直二, 阪田 澁: 工化, **61**, 1626(1958).
31) 富田 繁, 寺島一生: 農化, **44**, 111(1970).
32) W. D. HARKINS and G. JURA: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919(1944).
33) K. J. FILLETE, J. HANLE and H. MARK: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1107(1948).
34) S. HIZUKURI and Z. NIKUNI: *Nature*, **180**, 436 (1957); 桧作 進, 角戸正夫, 二國二郎: 農化, **38**, 520(1964).
35) H. KRÄSSING and W. KÄPPNER: *Makromol. Chem.*, **44**, 1(1961).
36) R. E. RUNDLE, L. DAASCH and D. FRENCH: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 130(1944).
37) D. R. KREGER: *Biophys. Acta*, **6**, 406(1951).
38) K. KAINUMA and D. FRENCH: *Biopolymers*, **11**, 224(1971).
39) K. H. MEYER and L. MISCH: *Helv. Chim. Acta*, **20**, 232(1937).
40) 堤 和男, 高橋 浩: 熱測定, **4**, 152 (1977).
41) F. SCHIERBAUM and K. TÄUFEL: *Stärke*, **14**, 233(1962).
42) P. H. HERMANS and A. WEIDINGER: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2547(1946).
43) E. CALVET and P. H. HERMANS: *J. Polym. Sci.*, **6**, 3(1951).
44) 福井俊郎, 二國二郎: 農化, **38**, 222(1964).
45) 二國二郎, 桧作 進, 藤井ミチ子, 土井健二, 長谷川浩, 森脇 勉, 奈良省二, 前田 巖: 農化, **37**, 673(1963).
46) M. WAHBA: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1148 (1950).