解 説

化 工 澱 粉 に つ い て

島 下 昌 夫*

Chemically Modified Starches

Masao SHIMASHITA

*Central Laboratory, Oji Cornstarch Co. Ltd.
(9, Yawatakaigandori, Ichihara 290, Japan)*

Chemically modified starches are widely used for Paper, Textile and Food Industries, etc.
This paper explains the basic properties and uses of chemically modified starches.

1. 緒 論

澱粉はアミロース（直鎖分子）とアミロペクチン（分枝分子）から成っており、それらの構造や比率が原料植物の種類によって異なっているのは周知のことである。普通種のトウモロコシ、小麦、馬鈴薯・甘藷・タピオカ澱粉は18~28%、高アミロース種トウモロコシや、ある種の豆の澱粉は50~70%のアミロースを含んでおり、一方、糯種トウモロコシや糯米はほぼ100%アミロペクチンから成っている。

これらの澱粉粒は冷水に不溶であり、粉体の状態で使用すること（例えば dusting powder）もあるが、大抵の場合糊液の状態で使用する。天然の未変性澱粉懸濁液を加熱したときに生じるコロイド性ゾルの物理的性質は、工業的利用に際して種々の欠点を示す。例えば、

- (1) 6~8% 濃度の糊液でも非常に高い粘性を示す。
- (2) 糯種トウモロコシ、馬鈴薯、タピオカ澱粉の糊液は粘性・弾力性の組織を形成し、糊液を強度に攪拌したり、低 pH で煮沸すると粘度が急速に低下する。
- (3) 普通種のトウモロコシや小麦のような穀物澱粉の糊液は不透明のゾルになり冷却すると不透明の固いゲルを形成する、等々である。

このような性質は工業的利用に際していろいろの障害となる。

化工澱粉 (chemically modified starches) は、工業的利用におけるこれらの欠点を克服し、澱粉の利用性を拡大するために開発されている。広義には、天然澱粉の物理的および化学的性質のいずれかを変えた製品を加工澱粉と総称する場合もあるが、本稿では澱粉分子の切断、再配列、酸化、または澱粉分子への置換基の導入による天然澱粉の物理的および化学的性質の改変を化工 (chemical modification) と称する。したがって、いわゆる α -澱粉 (pre-gelatinized starch)、その他の物理的変性のみをした澱粉、およびそれらの混合物は含まない。化工澱粉を分類して表1に示す。市販されている製品は、大抵これらの化工法を組み合わせで作られているが、その内容は各社の know-how となっているので明らかなでない。以下に各化工法について解説する。

2. 酸変性澱粉

工業的に利用できるように天然澱粉を修飾し、機能を改良する試みは、最初は澱粉を高濃度で煮沸することに向けられた。これらの修飾法を一般に変性 (conversion) と呼ぶ。化学的および/または物理的处理で、澱粉分子の一部または全部を破壊して分子サイズを減少させて、糊化時の澱粉の膨潤能を減少させることで澱粉糊の粘度を低下させ、結果として未変性澱粉よりも高濃度で煮沸できるようになる。この変性法は3クラス（酸変性、酸化、焙焼変性）に大別されるが、最初に酸変性について述べる。

* 王子コーンスターチ(株)開発本部中央研究所 (290 市原市八幡海岸通り9番地)

表 1. 化工澱粉の分類

分解型 化工	低粘度化澱粉 (Thin Boiling)	酸変性澱粉 (Acid Modified)
		酵素変性澱粉 (Enzyme Converted)
	酸化澱粉 (Oxidized)	次亜塩素酸塩酸化澱粉 (Hypochlorite Oxidized)
		ジアルデヒド澱粉 (Dialdehyde Starch)
付加型 化工	焙焼デキストリン (Pyroconverted)	ホワイトデキストリン (White Dextrin)
		イエローデキストリン (Yellow Dextrin)
		ブリティッシュガム (British Gum)
	エステル化澱粉 (Starch Ester)	酢酸エステル化澱粉 (Starch Acetate)
		琥珀酸エステル化澱粉 (Starch Succinate)
		磷酸エステル化澱粉 (Starch Phosphate)
	エーテル化澱粉 (Starch Ether)	カルボキシメチル化澱粉 (Carboxy Methylated)
		ヒドロキシエチル化澱粉 (Hydroxy Ethylated)
		カチオン化澱粉 (Cationic Starch)
	架橋澱粉 (Cross Linked)	磷酸架橋澱粉 (Distarch Phosphate)
		エビクロルヒドリン架橋澱粉 (Distarch Glycerol)
	グラフト化澱粉 (Grafted)	鹼化ポリアクリロニトリルグラフト澱粉 (HSPAN 高吸水性樹脂)

澱粉粒に対する酸の作用の研究の最初は Naegeli¹⁾ によってなされ、工業的には Lintner²⁾ が馬鈴薯澱粉を数日間鉍酸で処理した Lintner 澱粉を開発した。これらは、澱粉の高濃度懸濁液 (35~40% 固形分) を澱粉の糊化温度以下 (通常 40~60℃) に加温し、鉍酸を添加して 1 時間~数時間撹拌して作る。所定の粘度に達した所で酸を中和し、澱粉を濾過または遠心分離で回収すると同時に洗浄し、乾燥する。鉍酸の種類、濃度、反応温度、澱粉の濃度、反応時間によって、得られる製品の品質が規定される。

酸変性反応では、加水分解によって澱粉分子の鎖長は短くなるが、反応の初期段階で直鎖部が増加することから、酸がアミロペクチンを含む非晶質にまず急激に作用し、次いで結晶質領域に緩やかに作用するものと推定されている^{3,4)}。分子量の低下に伴って、固有粘度は減少し、相当高濃度で蒸煮できるようになる。未変性澱粉の糊はチキソトロピックな性質を示すのに対し、酸変性澱粉の糊はニュートン流体の性質を示すようになる。

高度に酸変性した澱粉の高濃度の糊は冷却すると老化して、固い不透明なゲルを作る。フィルム形成性が良くなるので、分子量の低下にもかかわらず未変性澱粉のフィルムと強度は変らなかった⁵⁾。

3. 酵素変性澱粉

澱粉スラリーにアミラーゼを作用させると、分子鎖の

切断によって分子量・固有粘度の低下が起こり、酸変性澱粉と同様の性質が得られる。

α -アミラーゼを添加した澱粉スラリーを瞬時に加熱糊化して加水分解 (低粘度化) し精製後、スプレー乾燥した製品が塗工紙のコーティングカラーの保水剤として利用されている⁶⁾。しかし、一般的には澱粉スラリーを α -アミラーゼと共に加熱糊化・低粘度化して直ちに使用する自家変性と呼ばれる方法で利用されることが多い。紙の表面サイズ剤 (毛羽立ち抑え、表面強度向上)、コーティング接着剤として使用する。

4. 酸化澱粉

澱粉の酸化剤として塩素、臭素、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩のようなハロゲンを使用することは 19 世紀に既に研究されており⁷⁾、特許も取得されている⁸⁾。これらのハロゲンは水の存在下で次の四つの作用で任意に澱粉を酸化する^{9,10)}。

1) アミロース、アミロペクチンの末端アルデヒド性還元基をカルボキシル基に酸化

一般にアルデヒド基はヒドロキシル基よりも速くに酸化される。加水分解または酸化によって生成したアルデヒド基も次々に酸化されてカルボキシル基になる。

2) C-6 位置の第 1 ヒドロキシル基の酸化によるカルボキシル基の生成

澱粉の臭素による酸化でグルクロン酸を生成すること

が示されている。第1ヒドロキシル基は酸化されてまずアルデヒド基になり、次いでカルボキシル基に変るようである。

3) C-2, C-3, C-4 位置の第2ヒドロキシル基のカルボニル基への酸化

臭素で酸化した澱粉からオキシムを作りカルボニル基の存在を確認している。

4) グリコール基のアルデヒド基およびそれに続くカルボキシル基への酸化

グリコール基として機能する C-2, C-3 のヒドロキシル基は C-2・C-3 間の結合の切断によってアルデヒド基に酸化され、更にカルボキシル基に酸化される。

次亜塩素酸塩による工業規模の変性で起こっている反応についての知見は少ないが、臭素による酸化と同様の反応が起きていると推定されている。反応時にアルカリが存在するので、空気中の酸素による酸化澱粉のアルカリ分解も起こり、反応は複雑になっている。

工業的な酸化澱粉の製造は、計量した澱粉スラリーに所定量の次亜塩素酸塩を添加して作る。酸化反応は発熱反応であるから、反応温度が上昇しすぎないように冷却する必要がある。また、低い pH ではアルデヒド基が、高い pH ではカルボキシル基が生成するので、反応 pH の調節も大切な因子となる¹¹⁾。

酸化澱粉の外観は元の澱粉に類似しており、白色度は高くなっている。酸化反応に付随して加水分解が起こっているので分子量、固有粘度は減少している^{12,13)}。また、糊化開始温度は低下し、高濃度で煮沸した糊液を冷却してもゲルを形成せず透明性を保つ。この性質は酸化反応で澱粉に導入されたカルボキシル基に起因する。酸化澱粉のフィルムは、酸変性や酵素変性澱粉のフィルムよりも収縮・ひび割れする傾向が少なく、均一で水溶性が高い¹⁴⁾。

これらの性質により、紙の表面サイズ剤・コーティング接着剤として製紙の分野で大量に利用されている。

5. ジアルデヒド澱粉

澱粉に過沃素酸を作用させると、C-2・C-3 のヒドロキシル基が特異的に酸化されてジアルデヒド澱粉となる。消費された酸化剤の再生技術が完成して、アメリカで半工業規模で生産されたが、商業的には成立しなかった¹⁵⁾。しかし、わが国で日本カーリット(株)が商業生産に成功し、世界で唯一のメーカーとなっている。

ジアルデヒド澱粉の官能基のレベルは、酸化に使用した過沃素酸の添加量で制御できる。無水グルコース単位

100 に対して、80 ジアルデヒド単位程度までの各種製品が市販されており、紙の一時的な湿潤強度剤として利用されている¹⁶⁾。カチオン性を付与したジアルデヒド澱粉は、セルロースパルプに対する親和性が高いので、特に効果的である¹⁷⁾。

6. 焙焼デキストリン

乾燥澱粉を加熱してデキストリンを製造する技術は、19世紀初頭より知られていたが^{18,19)}、工業的に利用されるようになったのは、アイルランドのダブリン近郊の織物工場の火災の際に、熱に曝された馬鈴薯澱粉が冷水可溶性のガム状物質になることを発見してからである。その後、火にかけたソースパンで澱粉を加熱して製造する技術が確立され、ブリティッシュガムと命名されて市販されるようになった。戦争によりアラビアガムの供給が逼迫した際に、代替品として利用されるようになり、各種のデキストリンの製造技術も進歩した。

焙焼デキストリンにはブリティッシュガム、黄色および白色デキストリンの3種がある。ブリティッシュガムは比較的高い pH と温度で、黄色デキストリンは低い pH と高い温度で、白色デキストリンは低い pH と温度でそれぞれ変性する。工程は前処理(酸または緩衝剤の添加)、予備乾燥、加熱焙焼、冷却の4段階があり、目的とする製品の品質に応じて操作条件を変える。

デキストリン化工程で澱粉に起きる反応は複雑であり、完全には解明されていないが、加水分解・糖の転移・再重合の三つの主要な反応が含まれている。加水分解は予備乾燥および焙焼工程の初期に起こり、添加した酸と澱粉中の水分によって促進される。糖の転移は焙焼工程で直鎖ポリマーが減少し、分枝成分が増加していることより推定されている²⁰⁾。また、グルコースが酸触媒の存在下で高温で重合することは知られており、黄色デキストリンの場合に再重合が起こっているのは確かである²¹⁾。

デキストリンの性質は、原料澱粉の種類・変性条件によって大幅に変動する。水溶液にホウ砂またはホウ酸とアルカリを添加して、粘度の増加、安定性・透明性・粘着性・接着性の向上が得られる。

7. 酢酸エステル化澱粉

澱粉の酢酸エステル化は100年以上も前から試みられ、置換度2～3の高置換度品はアセトン等の溶媒への溶解性や熱可塑性の点で興味をもたれていたが、同様の性質

をもっているセルロース誘導体に比して強度が弱いために、市場競争できず発展しなかった。置換度 0.01~0.2 の低置換度品は食品の増粘剤⁴⁹⁾、工業用の接着剤等の用途に広く利用されている。

高置換度品を作るには、澱粉をピリジンのような非水系溶媒中で無水酢酸と反応させるか²²⁾、無水酢酸-酢酸混液中で反応させる²³⁾。低置換度品は水系溶媒中、稀水酸化アルカリの存在下で澱粉と無水酢酸^{24,25)}または酢酸ビニル²⁶⁾とを反応させて作る。

トリ酢酸アミロースのフィルムとファイバーは、引張り強度と伸びがトリ酢酸セルロースに匹敵し、フィルムの可塑性と耐久性では優れている²⁷⁾。アセチル含量 25%までは水溶性であるが、40%を超えると溶剤溶解性になる。

高粘度の低置換度酢酸エステル化澱粉は、未変性澱粉に比して糊化温度が低く^{24,25)}、糊液の低温での粘度安定性・透明性が優れているので、冷凍食品・缶詰食品等の増粘剤として広く利用されている。低粘度の低置換度品は織物工業での経糸サイジング剤、製紙工業での表面サイズ剤として広く利用されている²⁸⁾。α-化した低置換度酢酸エステル化澱粉はケーキミックス等のインスタント食品に利用される²⁹⁾。

8. 琥珀酸エステル化澱粉

無水琥珀酸は澱粉と反応してハーフエステルを形成する。ピリジン溶媒中で反応させると、澱粉分子の総てのヒドロキシル基をエステル化することも可能であるが、通常は水溶媒中で澱粉粒に約 3% までの無水琥珀酸を反応させる³⁰⁾。3% 以上の処理量になると、カルボン酸基のアルカリ塩がもつ高親水性により澱粉粒子が膨潤して濾過が困難となる。

琥珀酸エステル化澱粉はアニオン性高分子電解質であるから、pH や食塩のような塩の存在で粘度が影響を受けるが³¹⁾ (図 1~3)、粘度安定性・透明性・凍結/解凍安定性の優れた糊液が得られる³²⁾。粘着性の食感が食品への利用の障害であると言われているが、スープ・スナック・缶詰・冷凍食品の増粘剤として広く使用されている⁴⁹⁾。

9. アルケニル琥珀酸エステル化澱粉

R: ジメチレンまたはトリメチレン, R': 疎水基

無水アルケニル琥珀酸と澱粉を反応させると、界面活性を有する化工澱粉が生成する³³⁾。特にオクテニル琥珀酸エステル化澱粉は米国では食品への利用が認められているので⁴⁹⁾、清涼飲料水の香料安定剤、サラダドレッシングの油分散剤兼増粘剤、油溶性ビタミンの包括化剤等々に利用されている。

10. スルフォ琥珀酸エステル化澱粉

無水マレイン酸と澱粉を反応させて得た中間体に亜硫酸を反応させて得た澱粉のスルホン化琥珀酸エステル誘導体は、冷水膨潤性、低糊化温度で強いアニオン性を示し、得られた糊液は高粘度で透明性が高く、強いフィルムを作る³²⁾。しかし、糊液の粘度は pH や塩の影響を受けやすい³¹⁾。ペイントの増粘剤、織物の経糸糊等の工業用途がある。

11. 磷酸エステル化澱粉

澱粉の磷酸エステル誘導体には、モノエステルとジエステルがあり、前者は工業用途、後者は食品用途に有効に利用されており、わが国でも食品添加物として認められている。

モノエステル磷酸澱粉

ジエステル磷酸澱粉

モノエステル磷酸澱粉は通常水溶性の磷酸塩(オルト、メタ、ピロ、トリポリ)と澱粉との乾式反応で作るが、使用する磷酸塩によって反応時の pH を調整する。pH が低いと加熱時に加水分解が起こるし、高い pH ではジエステル化反応の起こる場合がある³⁴⁾。低温で水分を除去してから 120~170℃ の高温で反応して製品を得る³⁵⁾。尿素のような水溶性アミドと磷酸塩を併用して澱粉と乾式反応させることで、低糊化温度で高粘度の窒素置換されたモノエステル磷酸澱粉が得られる³⁶⁾。salicyl phos-

図 1. コーンスターチへの無水琥珀酸添加率がブラベンダー粘度に及ぼす効果 (濃度, 5%; pH 6.5)

図 2. 琥珀酸エステル化澱粉のブラベンダー粘度に及ぼす pH の効果 (無水琥珀酸添加率, 3%; 濃度, 5%)

phate のような有機試薬を用いて, スラリー反応でモノエステル基を導入する方法も開発されている³⁷⁾。

ジエステル磷酸澱粉は, トリメタ磷酸ソーダまたはオキシ塩化磷と澱粉とのスラリー反応で得られる^{25,38)}。反応は高 pH, 40℃ 以下の温度で行われ, 非常に低い置換量でも澱粉の粘性, ゲル性, 食感を変えることができる。

モノエステル磷酸澱粉はアニオン性の誘導体で, 透明で安定性の高い糊液を作る。凍結に対する安定性に優

れ³⁹⁾, また, イオン性を利用して乳化剤として用いる。尿素磷酸エステル澱粉は紙のサイズ剤, コーティング接着剤として利用されている⁴⁰⁾。

わずかに架橋したジエステル磷酸澱粉は高温, 高圧, 高速搅拌での糊化にも優れた粘度安定性を示し, pH や砂糖のような可溶性添加物に対しても高い安定性を示すので, 食品の増粘剤として広く利用されている^{32,49)}。

図 3. 琥珀酸エステル化澱粉のブラベンダー粘度に及ぼす食塩の効果（無水琥珀酸添加率，3%；濃度，5%；pH 6.5）

12. キサントゲン酸エステル化澱粉 (starch xanthate)

澱粉は苛性ソーダ，水の存在下で二硫化炭素と反応してキサントゲン酸エステル化澱粉となる⁴¹⁾。これはセルロースからビスコースへの反応と同じ機構であり，より容易に進行する。反応物に多価金属を加えると水不溶性の塩となり，Zn 塩はゴムの加硫を促進するのでカーボンブラックの代替としての利用が検討された⁴²⁾。また，酸化剤を加えても不溶性となるので，製紙用パルプに混合して抄紙することが検討されたが⁴³⁾，紙製品，工場排水中に残留する硫化物の悪影響が問題となり実用化に至らなかった。

13. カルボキシメチル化澱粉

澱粉とモノクロル酢酸との水系スラリー反応で調整するが⁴⁴⁾，高置換度のものは水溶性になるので水に有機溶媒を混合した反応系を用いる⁴⁵⁾。

得られた澱粉は糊化温度が低く，糊液は透明性が高い。わが国では食品添加物に認められており，増粘剤として利用される。マウスに注射して悪性腫瘍が低減したとの報告もある。エピクロルヒドリンで架橋後カルボキシメチル化した澱粉は，イオン交換体として利用できる。PVA のような親水性のサイジング剤と相溶性があり紙

のサイジング剤に利用される⁴⁶⁾。

14. ヒドロキシエチル化澱粉

アルカリ性の条件下で澱粉にエチレンオキシドを反応させて $\text{DS}=0.2$ 以下の製品が商業的に製造されているが⁴⁷⁾，用途は工業用に限定されている。得られた澱粉は糊化温度が低く，糊液は透明で粘度安定性，凍結/解凍安定性が高い。非イオン性であるから pH，塩類の影響を受けにくい。

紙のサイジング，コーティング，織物製造の経糸サイジング，仕上げ，段ボールの接着剤として利用されている。

高 DS の製品はアルコール中で反応して調整し，糯種澱粉を原料としたものは血漿増量剤として利用されている⁴⁸⁾。

15. ヒドロキシプロピル化澱粉

ヒドロキシエチル化澱粉と同様に，プロピレンオキシドを澱粉に反応させて得られる。米国では食品への利用が認められており⁴⁹⁾，糊液の高い凍結/解凍安定性，冷蔵保存性，透明性と優れたレオロジー特性が加工食品の製造に最適であり，広く使用されている。

高 DS の製品はヒドロキシエチル化澱粉と同様に血漿増量剤として利用されている。

16. カチオン化澱粉

プラスの荷電をもたせる試薬と澱粉の反応によって得られるカチオン澱粉は、特に製紙の分野で大量に消費されている。カチオン化試薬として商業的に広く利用されているのは 3 級アミン (2-ジエチルアミノエチル塩化物)⁵⁰⁾ と 4 級アンモニウム (2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物)⁵¹⁾ のエーテル化剤であり、アルカリ性の水系スラリー中で効率良く反応する。カチオン化コーンスターチの加水分解物の NMR スペクトルから置換が主として 2 位の水酸基に起こることがわかった⁵²⁾。

置換度が上がると糊化温度は下り冷水膨潤性になる。糊液は透明性、粘度安定性が高くアニオン性のセルロースに吸着されやすいので、製紙のウェットエンド添加剤⁵³⁾ (紙力向上、濾水性向上と填料歩留向上)、表面サイズ剤、コーティング接着剤⁵⁴⁾ として利用される。また、織物工業での経糸サイズ剤⁵⁵⁾、下水汚泥の凝集剤等にも利用される。

17. カルバモイルエチル化澱粉

澱粉をアルカリ性でアクリルアミドと反応させ、ミカエル型付加反応でアミド置換基と共にエーテル化して得られる⁵⁶⁾。あるいはシアノエチル化澱粉とアルカリ性過酸化水素の反応によって作れる⁵⁷⁾。

カルバモイルエチル化澱粉を次亜塩素酸塩のようなハロゲン供与体と反応 (ホフマン分解) させると最終的にアミン誘導体が生じ、これを抄紙時に内添すると永久湿潤強度、乾燥強度の優れた紙が得られた⁵⁸⁾。

18. 架橋澱粉

2 官能性あるいは多官能性試薬を澱粉と反応させると、澱粉の分子内あるいは分子間のヒドロキシル基が架橋して溶解性の低下、不溶化、糊液の高粘度化が起こる。架橋化剤としてはオキシ塩化リン、トリメタリン酸ソーダ (前述) のようなエステル架橋化剤の他にエピクロルヒドリン (エーテル架橋化剤) がある⁵⁹⁾。

リン酸架橋澱粉が強アルカリ性で加水分解を起こすのに対し、エピクロルヒドリン架橋澱粉はエーテル結合の故に pH、酸、アルカリ、機械的な強撹拌にも強い抵抗性を示す。澱粉の糊化挙動は架橋度に依存する。架橋度の低い場合は高粘度の糊液となり、高温長時間の加熱、強撹拌の条件下でも安定な粘性を示す。この種の澱粉はレオロジー、テクスチャーが改善されて食品用途に適する⁴⁹⁾。架橋度が高くなると澱粉の膨潤抑制が起こり、高压蒸煮でも糊化しない澱粉となり外科手術用ゴム手袋のダスティング剤として利用される⁶⁰⁾。また、生澱粉分解酵素生産の炭素源としての効果が認められている⁶¹⁾。

19. グラフト化澱粉

グラフト共重合体は、澱粉に生じたフリーラジカルが開始剤となって、ビニルモノマーあるいはアクリルモノマーに作用して生成する。構造は下記のとおりである。

AGU, 無水グルコース単位; M, 重合に用いたモノマー。

グラフト共重合体の調製には多くのフリーラジカル開始剤が用いられるが、一般には化学的方法と照射法が利用される。化学的方法では硝酸セリウムアンモニウムのようなセリウム塩が多く用いられるが⁶²⁾、三価のマンガン⁶³⁾、過酸化水素-第一鉄イオン系⁶⁴⁾、硫酸第一鉄アンモン-アスコルビン酸系⁶⁵⁾ も有効である。照射法では 60 Co や UV 照射⁶⁶⁾ が利用される。澱粉をあらかじめ照射して活性化させてからモノマーと反応させる方法と、澱粉とモノマーの混合物に照射して反応させる同時照射法があり、前者はホモポリマーの生成は少ないが反応率は低くなる。疎水性のグラフト共重合体は水中で加熱しても糊化しないが、澱粉と合成ポリマーの共通の溶剤に溶解する。

アクリロニトリルと澱粉のグラフト重合はセリウムを開始剤として高い効率で行える。得られたポリアクリロニトリル澱粉共重合体を水酸化ナトリウムで鹼化 (加水分解) し精製すると、増粘剤、吸水剤として有用な製品となる⁶⁷⁾。高吸水性樹脂⁶⁸⁾ として、おむつ等に利用する他、種子コーティング⁶⁹⁾・土壌改良剤 (保水剤)⁷⁰⁾ などの農業用途もある⁷¹⁾。

澱粉とアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレンとのグラフト共重合体は生分解性プラスチックとして重要である。澱粉アクリル酸エチル共重合体、澱粉アクリル酸ブチル共重合体のアセチル、プロピル、

ブチルエステルや、澱粉メチルメタアクリル酸・アクリロニトリル共重合体は熱可塑性で成型可能であり^{72,73)}、且つ生分解性であるから地球環境保護の観点からも今後研究が進められるであろう。

20. 総 括

澱粉の chemical modification の基本技術は1950年代にはほぼ完成した。その後も新しいエーテル化剤やエステル化剤が開発されて新機能をもった製品が出現したが、反応の基本的な部分での進歩はなかったし、今後も余り期待できないと考えている。

しかしながら利用技術は長足の進歩を示した。工業用の分野では製紙用のカチオン澱粉、段ボール用の高アミロスコーンスターチを利用したキャリアー澱粉があり、今後は生分解性プラスチックとしての澱粉グラフト共重合体の開発が期待される。食品用の分野では、わが国でも磷酸澱粉、カルボキシメチル化澱粉が食品添加物として認可されているし、FAO/WHO (国際食糧農業機構/世界保健機構) の合同食品添加物専門家委員会では世界的に汎用されている食品添加物の規格と安全性について調査公表していて、食品の国際的な流通に於ける共通の規格の作成を進めており、その中で多くの化工澱粉の食品としての使用が認可されている。米国FDA (食品薬品局) も同様の評価をしている⁴⁹⁾。これらは、原料澱粉、化工の程度、複数の化工処理によって物性が微妙に変化するので、使用目的に従って多数の製品が開発されているし、今後も開発努力が続けられるであろう。

本稿は主として MODIFIED STARCHES: PROPERTIES and USES, (O. B. Wurzburg 編, CRC Press, Inc. 刊) を参考にして執筆した。

文 献

- 1) C. W. NAEGELI : *Ann. Chem.*, **173**, 218-227 (1874).
- 2) C. J. LINTNER : *J. Prakt. Chem.*, **34**, 378, 383, 386 (1886).
- 3) R. W. KERR : *Stärke*, **4**, 39-41 (1952).
- 4) J. M. G. COWIE and C. T. GREENWOOD : *J. Chem. Soc.*, **2658** (1957).
- 5) N. E. LLOYD and L. C. KIRST : *Cereal Chem.*, **40**, 154-161 (1963).
- 6) 静岡県, 三和澱粉工業(株) : 特開昭 57-143598.
- 7) J. LIEBIG : *Ann. Phys. Chem.*, **15**, 541-572 (1829).
- 8) F. HERMITE : U. K. Patent 1061 (1892).
- 9) G. FELTON, F. F. FARLEY and R. M. HIXON : *Cereal Chem.*, **15**, 678-689 (1938).
- 10) F. F. FARLEY and R. M. HIXON : *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 677-681 (1942).
- 11) J. W. KNIGHT : in *The Starch Industry*, Pergamon Press, London (1969).
- 12) J. SCHMORAK, D. MEJZLER and M. LEWIN : *Stärke*, **14**, 278-290 (1962).
- 13) J. POTZE and P. HIEMSTRA : *Stärke*, **15**, 217-225 (1963).
- 14) A. D. FULLER : U. S. Patent 2173878 (1939).
- 15) T. A. MCGUIRE and C. L. MEHLTRETTER : *Stärke*, **23**, 42-45 (1971).
- 16) C. L. MEHLTRETTER : *Stärke*, **18**, 208-213 (1966).
- 17) B. T. HOFREITER, H. D. HEATH, A. J. ERNST and C. R. RUSSELL : *Tappi*, **57** (8), 81-83 (1974).
- 18) ROARD : *Ann. Chim.*, **50**, 220 (1804).
- 19) BOUILLON-LAGRANGE : *Bull. Pharm.*, **3**, 395 (1811).
- 20) B. BRIMHALL : *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 72-75 (1944).
- 21) P. T. MORA and J. W. WOOD : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 685-692 (1958).
- 22) J. W. MULLEN and E. PACSU : *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1209-1217 (1942).
- 23) J. MUETGEERT, P. HIEMSTRA and W. C. BUS : *Stärke*, **10**, 303-308 (1958).
- 24) C. G. CALDWELL : U. S. Patent 2461139 (1949).
- 25) O. B. WURZBURG : U. S. Patent 2935510 (1960).
- 26) C. E. SMITH and J. V. TUSCHHOFF : U. S. Patent 2928828 (1960).
- 27) R. L. WHISTLER and G. E. HILBERT : *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 796-798 (1944).
- 28) O. B. WURZBURG : *Food Eng.*, **33**, 95-97 (1961).
- 29) R. M. BOETTGER : *Cereal Sci. Today*, **8**, 106-108 (1963).
- 30) J. W. MULLEN and E. PACSU : *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 381-384 (1943).
- 31) O. B. WURZBURG, ed. : in *Modified Starches : Properties and Uses*, CRC Press Inc., Florida, (1986).
- 32) R. W. KERR and F. C. CLEVELAND, Jr. : U. S. Patent 3021222 (1962).
- 33) C. G. CALDWELL and O. B. WURZBURG : U. S. Patent 2661349 (1953).
- 34) R. W. KERR : U. S. Patent 2884413 (1947).
- 35) J. A. HAY and F. J. MORK : U. S. Patent 3284443 (1966) and 3399200 (1968).
- 36) R. J. ALEXANDER : U. S. Patent 3843377 (1974).
- 37) M. M. TESSLER : U. S. Patent 3719662 (1966), 3824071 (1974) and 3838149 (1974).
- 38) R. W. KERR and F. C. CLEVELAND, Jr. : U. S. Patent 2801242 (1957) and 2938901 (1960).
- 39) J. J. ALBRECHT, A. I. NELSON and M. P. STEIBERG : *Food Technol.*, **14**, 57-63; 64-68 (1960).
- 40) G. SMITH : U. S. Patent 3591412 (1971) and 3682733 (1972).
- 41) C. L. SWANSON, T. R. NAFFZIGER, C. R. RUSSELL, B. T. HOFREITER and C. E. RIST :

- Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3**, 22-27 (1964).
- 42) R. A. BUCHANAN, O. E. WEISLOGEL, C. R. RUSSELL and C. E. RIST : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **7**, 155-158 (1968).
 - 43) C. R. RUSSELL, R. A. BUCHANAN, C. E. RIST, B. T. HOFREITER and A. J. ERNST : *Tappi*, **45**, 557-566 (1962).
 - 44) J. K. CHOWHURY : *Biochem. Z.*, **148**, 76-97 (1924).
 - 45) B. H. THEWLIS : *Stärke*, **21**, 21-24 (1969).
 - 46) E. T. HJERMSTAD and L. J. COUGHLIN : U. S. Patent 3767604 (1973).
 - 47) E. T. HJERMSTAD and C. C. KESLER : U. S. Patent 2516633 (1950).
 - 48) C. T. GREENWOOD and D. J. HOURSTON : *Stärke*, **19**, 243-246 (1967).
 - 49) Code of Federal Regulations, Sect. 21, Part 172892, Food Starch Modified.
 - 50) C. G. CALDWELL and O. B. WURZBURG : U. S. Patent 2813093 (1957).
 - 51) E. F. PASCHALL : U. S. Patent 2876217 (1959).
 - 52) T. SHIROZA, K. FURIHATA, T. ENDO, H. SETO and N. OTAKE : *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1425-1427 (1982).
 - 53) H. W. MOELLER : *Tappi*, **49**, 211-214 (1966).
 - 54) E. D. MAZZARELLA and L. J. HICKEY : *Tappi*, **49**, 526-532 (1966).
 - 55) H. C. OLSEN : U. S. Patent 2946705 (1960).
 - 56) 稲野光正, 近藤 充 : 工業化学雑誌, **70**, 1546-1549 (1967).
 - 57) R. SENJU and M. HIGUCHI : U. S. Patent 3880831 (1975).
 - 58) 千手諒一, 樋口光夫, 竹下賢二, 中山幸一郎 : 紙パ
技協誌, **27**, 335-340 (1973).
 - 59) M. KONIGSBERG : U. S. Patent 2500950 (1950).
 - 60) C. G. CALDWELL, T. A. WHITE, W. I. GEORGE and J. J. EBERL : U. S. Patent 2626257 (1953).
 - 61) 谷口 肇, 丸山芳治 : 澱粉科学, **32**, 142-151 (1985).
 - 62) G. MINO and S. KAIZERMAN : *J. Polym. Sci.*, **31**, 242-243 (1958).
 - 63) R. MEHROTRA and B. RÅNBY : *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1647-1654 (1977).
 - 64) C. E. BROCKWAY and K. B. MOSER : *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 1025-1039 (1963).
 - 65) C. E. BROCKWAY : *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 3721-3731 (1964).
 - 66) A. MERLIN and J. P. FOUASSIER : *Makromol. Chem.*, **182**, 3053-3068 (1981).
 - 67) N. W. TAYLOR and E. B. BAGLEY : *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2747-2761 (1974).
 - 68) M. O. WEAVER, E. B. BAGLEY, G. F. FANTA and W. M. DOANE : U. S. Patent 3997484 (1976).
 - 69) K. TANZY : *Soybean Dig.*, **41**, 306 (1981).
 - 70) D. E. MILLER : *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 628 (1979).
 - 71) M. O. WEAVER, R. R. MONTGOMERY, L. D. MILLER, V. E. SOHNS, G. F. FANTA and W. M. DOANE : *Stärke*, **29**, 413-422 (1977).
 - 72) G. F. FANTA, F. L. BAKER, J. A. STOLP, R. C. BURR and W. M. DOANE : *Stärke*, **28**, 382-386 (1976).
 - 73) D. K. RAY-CHAUDHURI : *Stärke*, **21**, 47-52 (1969).

(平成2年11月15日受付)