水分吸着・脱離等温線による 澱粉の微細構造の解析

坊木佳人*, 川崎直人*, 南 一生*

Structural Analysis of Micropores of Starches by Moisture Adsorption-Desorption Method

Keito BOKI,* Naohito KAWASAKI* and Kazuo MINAMI*

**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kinki University
(3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka 577, Japan)*

The pore size distribution curves of rice, corn, potato, sweet potato and kuzu starches were investigated to elucidate the relationship between the types of A, B and C forms and their porosity. Pore size distribution curves in the regions of pore radii 4 to 10.5 Å and 10.5 to 300 Å were determined by the micropore (MP) method from the moisture adsorption isotherms and the Barrett Joyner Halenda (BJH) method from the moisture desorption isotherms, respectively. Moisture content at higher water activity than 0.4, saturated moisture content and hysteresis loop of B form (potato) starch were larger than those of C form (kuzu, sweet potato) and A form (rice, corn) starches. The maximum peak at the vicinity of pore radius 8 Å was observed not in the A and C form starches but in the B form starch. The plots of pore volume in the region of pore radii 10.5 to 300 Å and B form percentage gave a straight line with correlation coefficient of 0.955.

澱粉は、アミロースとアミロペクチンから構成されているが、それらの比は澱粉によって異なる。不破¹⁾はアミロースとアミロペクチンの分子模式図を、檜作ら²⁾は結晶領域と非結晶領域からなる澱粉微粒子の結晶構造の模式図を提示している。

澱粉の結晶構造は原植物で異なり、檜作³⁾は澱粉のX線回折図によりA, B, C図形に分類し、B図形には、 $2\theta = 5.5^\circ$ 、格子間隔 16 Å にはっきりした回折像があると報告している。Wu と Sarko⁴⁾は、B-アミロースにおける分子鎖の配置は、6本の2本鎖螺旋に取り囲まれ、水の侵入する大きな空洞があるが、A-アミロースには、空洞に7本目の2本鎖螺旋が入っていると報告している。さらに、今田⁵⁾は、檜作のX線回折図とWu と Sarkoの分子模型の結果から、B図形澱粉の中心空洞の内径は16 Å であると報告している。このように、澱粉の細孔構造に関する研究は、X線回折図による解析が主であっ

た。

吸着法によっても微粒子の表面や多孔性物質の細孔構造に関する情報が得られるが⁶⁾、吸着法による澱粉の構造解析は、これまで皆無に等しい。微粒子の細孔分布を評価する吸着質として窒素分子と水分子が用いられる⁷⁾。直野⁸⁾は、吸着質として窒素分子を用いた場合、 -195.8°C の極低温で吸着を行うため、測定前に試料が収縮する場合があると、また、Hellman⁹⁾は、窒素吸着する場合、 105°C で24時間 1.32×10^{-10} atm で脱気する必要があると報告している。吸着質として水分子を用いた場合、澱粉内に水分子が内部吸収される可能性も考えられるが、加熱による構造変化を受けない状態での澱粉の吸着・脱離等温線を求めることができる。水分子(直径約 2 Å)は、窒素分子(直径約 4.2 Å)より小さいためより小さい細孔内に侵入でき、小さい細孔を正確に評価できる⁸⁾という報告もある。

コメ澱粉、トウモロコシ澱粉、バレイショ澱粉、甘藷澱粉、クズ澱粉の水分吸着・脱離等温線を求め、水分子

* 近畿大学薬学部 (577 東大阪市小若江 3-4-1)

が澱粉内に吸収されないと仮定して micropore (MP) 法¹⁰⁾と Barrett Joyner Halenda (BJH) 法¹¹⁾によって細孔分布を算出し、これらの澱粉の細孔構造について比較検討した。

実験方法

1. 試料

コメ澱粉、トウモロコシ澱粉、バレイショ澱粉、甘藷澱粉、クズ澱粉の5種類を使用した。クズ澱粉は、福岡の方法¹²⁾によって調製した。奈良県で採取したクズ根を細切、粉碎後、水晒しを繰り返し、沈澱物を室温で5時間真空乾燥したものを、コメ澱粉、トウモロコシ澱粉、バレイショ澱粉、甘藷澱粉は、三和澱粉工業製のものを使用した。これらの澱粉を粒度 470 メッシュ以下に揃え、室温で15時間 1.32×10^{-6} atm で真空脱気したものを使用した。真空脱気後の試料は、熱重量分析の結果、2.01～2.30%の水分を含んでいたが、水分吸着量の算出には無水澱粉として取り扱った。

2. 水分吸着・脱離等温線

既報¹³⁾に準拠し、柴田水分吸着表面積測定装置 P-850 型(柴田科学器械製)を使用した。重量法により 20℃における水分吸着・脱離等温線を水分活性約 0～1.00 の範囲で求めた。等温線は、3回測定し、その変動係数は 0.394～1.100% となり、実験誤差の範囲内で一致した。

3. 細孔分布

細孔は、その大きさにより、ミクロポアー(細孔半径 $r < 20 \text{ \AA}$)、メソポアー ($20 < r < 500 \text{ \AA}$)、マクロポアー ($r > 500 \text{ \AA}$) に分けられる¹⁴⁾。円筒型の細孔と毛管凝縮は、Kelvin 式(1)で与えられる。

$$\log(P/P_0) = -2\sigma V/2.303RT r_k \quad (1)$$

P/P_0 は水分活性、 σ は表面張力、 V はモル体積、 R は気体定数、 T は絶対温度である。細孔半径 r_p は、 r_k (Kelvin 半径) と t (吸着層の厚さ) の和として求める。

Bhambhani ら¹⁵⁾は、微粒子表面の化学組成の違いにより、Hagymassy ら¹⁶⁾は、BET 式の C 定数の違いにより、 t 曲線を分類する必要があると述べている。著者らは、澱粉粒子表面の極性基の影響を補正するために、Hagymassy ら¹⁶⁾の t 曲線のデータを用いた。 t は、(2)式によって求めることができ、おのおの水分活性に対応する t の値を Table 1 に示した。

$$t = 3.0 (V/V_m) \quad (2)$$

V は水分吸着量、 V_m は単分子吸着量である。

半径 $10.5 \text{ \AA}$ 以下の細孔分布は、水分吸着等温線を用い MP 法¹⁰⁾で、半径 $10.5 \sim 300 \text{ \AA}$ の細孔分布は、水分脱

Table 1. Statistical thickness *versus* water activity.

Water activity	Statistical thickness (Å)	
	$C=10$ to $C=14.5$	$C=23$
0.010	0.90	1.35
0.025	1.20	1.62
0.050	1.47	1.89
0.100	1.92	2.37
0.150	2.34	2.82
0.200	2.76	3.24
0.250	3.12	3.63
0.300	3.51	3.99
0.350	3.87	4.38
0.400	4.23	4.68
0.450	4.71	4.92
0.500	5.16	5.25
0.550	5.64	5.64
0.600	6.00	6.00
0.650	6.48	6.48
0.700	6.99	6.99
0.750	7.59	7.59
0.800	8.34	8.34
0.850	9.33	9.33
0.900	10.62	10.62
0.925	11.40	11.40
0.950	12.45	12.45
0.975	14.04	14.04
0.990	17.16	17.16
1.000	18.18	18.18

離等温線を用い、BJH 法¹¹⁾で算出した。MP 法¹⁰⁾による細孔分布は、 t に対して単位重量当りの澱粉に吸着した水の体積をプロットした V_L-t 曲線を用い、その曲線の傾きに t を乗じて細孔容積を求め、さらに t に対する細孔容積を微分することにより算出される。 V_L は単位重量当りに吸着した水分の重量は液体の体積に換算した値である。BJH 法¹¹⁾による細孔分布は、 r_p の変化量に対応した、単位重量当りの澱粉に吸着した水の体積の変化量から細孔容積を求め、さらに r_p に対する細孔容積を微分することにより算出される。

結果と考察

20℃における水分吸着・脱離等温線を Fig. 1～5 に示した。吸着等温線を比較すると、水分活性 0.4 以上での水分吸着量は、B 図形のバレイショ澱粉が最も大きく、

Fig. 1. Moisture adsorption and desorption isotherms at 20°C for rice starch.

●, adsorption ; ■, desorption.

Fig. 3. Moisture adsorption and desorption isotherms at 20°C for potato starch.

●, adsorption ; ■, desorption.

Fig. 2. Moisture adsorption and desorption isotherms at 20°C for corn starch.

●, adsorption ; ■, desorption.

Fig. 4. Moisture adsorption and desorption isotherms at 20°C for sweet potato starch.

●, adsorption ; ■, desorption.

Fig. 5. Moisture adsorption and desorption isotherms at 20°C for kuzu starch.

●, adsorption; ■, desorption.

C図形のクズ澱粉と甘藷澱粉, A図形のトウモロコシ澱粉とコム澱粉の順に小さくなった。水分活性1.0における飽和吸着量を比較すると, パレイショ澱粉は35%, クズ澱粉と甘藷澱粉は30%, トウモロコシ澱粉とコム澱粉は26%となった。Van den Berg と Bruin¹⁷⁾によると, 一般のシグモイド型の等温線は, 三つの部分に大別され, 水分活性0~0.22は範囲Ⅰ, 0.22~0.73は範囲Ⅱ, 0.73~1.00は範囲Ⅲとされている。さらに, 範囲Ⅱと範囲Ⅲで, 水分子は澱粉の膨潤によってできた新しい細孔中に浸透, 収着すると報告されている。したがって, 高い水分活性領域での水分吸着能は, 澱粉粒子の微細構造の安定性によって影響されることが考えられる。檜作³⁾は, B図形澱粉の微細構造は, A図形澱粉よりも不安定であると報告している。Fig.1~5のように, 澱粉により水分吸着量ならびに飽和吸着量が異なる原因は, 澱粉の微細構造の安定性の差異によるものと考えられる。C図形澱粉はB図形澱粉とA図形澱粉の混合構造であるため³⁾, C図形澱粉の水分吸着量と飽和吸着量は, B図形澱粉とA図形澱粉のおおのおおの中間値を示したのだと考えられる。

吸着現象におけるヒステリシスループは, 脱離等温線が吸着等温線に重ならず, 異なる曲線になる場合に観察される。Fig.1~5のヒステリシスは, B図形のパレイ

Table 2. Surface area and C constant of starch.

Sample	BET C constant	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	S_t/S_{BET}
Rice	27.0	219.6	250.0	1.138
Corn	19.2	228.4	250.0	1.095
Sweet potato	16.7	234.4	268.0	1.143
Kuzu	18.7	231.7	274.0	1.183
Potato	16.0	249.1	288.0	1.156

S_{BET} and S_t were calculated from the BET method and the MP method, respectively.

Fig. 6. Volume of adsorbed water versus statistical thickness.

Surface area and pore width were obtained from the slope of V_L-t curve and the abscissa value, respectively.

——, rice; -----, corn; ———, potato;
- - - - -, sweet potato; ———, kuzu.

ショ澱粉が最も大きく, C図形のクズ澱粉と甘藷澱粉, A図形のトウモロコシ澱粉とコム澱粉の順に小さくなっている。一般に, ヒステリシスは, 細孔の網目構造とくに細孔の発達に度合に依存するので¹⁸⁾, これらの結果から, 細孔は, A図形澱粉, C図形澱粉, B図形澱粉の順に発達していると考えられる。

水分活性0.100~0.350の範囲を BET 式にあてはめ, 定数 C と比表面積 S_{BET} を算出し Table 2 に示した。Hagymassy ら¹⁶⁾が報告しているように, 定数 C の違いにより t 曲線を選択する必要がある。Hagymassy ら¹⁶⁾のデータをもとに算出された Table 1 の, 水分活性と定数 C の違いによる吸着層の厚さの値を用いた。すなわち, コメとトウモロコシ澱粉には $C=23$ のデータを, 甘藷, クズ, パレイショ澱粉には $C=10\sim14.5$ のデータを用いた。 t と単位重量当りの澱粉に吸着した水の体積との関係を V_L-t 曲線¹⁰⁾として表し, Fig.6に示した。なお, Table 2 の比表面積 S_t は, V_L-t 曲線の接線の傾

きから算出されたものである¹⁰⁾。BET 式の定数 C は、単位表面積当りの吸着剤に対する吸着質の結合力を表す指標である¹⁰⁾。B 図形のバレイショ澱粉の定数 C は Table 2 の中で最も小さく、次いで C 図形の甘藷澱粉とクズ澱粉、A 図形のトウモロコシ澱粉とコメ澱粉の順に大きくなっている。つまり吸着水と澱粉の結合力は、B 図形澱粉が最も弱く、A 図形澱粉が最も強いと考えられる。

Day と Parfitt¹⁹⁾は、二酸化チタンの S_t と S_{BET} を求め、 S_t と S_{BET} が等しい場合には、吸着前に表面に付着水が存在していると、逆に、 S_t と S_{BET} が異なる場合には、付着水が存在していないと報告している。

Table 2 の S_t は S_{BET} よりも 9.5~18.3% 大きいので、Day と Parfitt の報告によれば、澱粉表面の付着水は完全に除去されていると考えられる。したがって、得られた水分吸着・脱離等温線のデータは、澱粉表面の真の状況を正確に反映しているといえる。

水分吸着等温線を MP 法¹⁰⁾にあてはめ、半径 10.5 Å 以下の細孔分布を算出し、Fig. 7 に示した。B 図形のバレイショ澱粉には、細孔半径 8 Å 付近に大きなピークが観察されたが、A 図形のトウモロコシ澱粉とコメ澱粉には、そのようなピークが観察されず、檜作³⁾、Wu と Sarko⁴⁾、今田⁵⁾の結果と一致した。C 図形の甘藷澱粉が、A 図形澱粉と B 図形澱粉の単なる混合物であるなら、細孔半径 8 Å 付近に A 図形と B 図形の混合割合に応じたピークが認められるはずであるが、そのような事実は認

Fig. 7. Micropore size distribution determined by the MP method from moisture adsorption isotherms on starches.

——, rice; ———, corn; , potato; - · - · - , sweet potato. Micropore size distribution of kuzu starch could not be obtained because of negative difference in the slope of V_L - t curve of Fig. 6.

Fig. 8. Pore size distribution determined by the BJH method from moisture desorption isotherms on starches.

——, rice; ———, corn; , potato; - · - · - , sweet potato; ———, kuzu.

Fig. 9. Relationship between pore volume in the region of pore radii 10.5 to 300 Å and B form percentage of starch.

●, rice; ■, corn; □, potato; ○, sweet potato; □, kuzu.

められなかった。今田⁵⁾によれば、C 図形澱粉は、B 図形澱粉の空洞に 2 本鎖螺旋 1 本が、入り込んで部分的に A 図形澱粉の相が出現していると報告している。C 図形澱粉の空洞が、見掛け上 A 図形澱粉に類似していると仮定すれば、C 図形甘藷澱粉の細孔半径 8 Å 付近にピークが見られない原因は矛盾なく説明される。

水分脱離等温線を BJH 法¹¹⁾にあてはめ、半径 10.5~300 Å の細孔分布を算出したが、Fig. 8 には半径 10.5~80 Å の結果のみを示した。Fig. 8 の結果から、澱粉には 20 Å 以下のミクロポーだけでなく、20 Å 以上のメソポーも存在していることが観察された。半径 10.5~300 Å の細孔容積は、B 図形のバレイショ澱粉が最も大きく、C 図形のクズ澱粉と甘藷澱粉、A 図形のトウモロコシ澱粉とコメ澱粉の順に小さくなった。檜作³⁾の X

線回折図による結果と著者らの水分吸着法による細孔容積との相関性を調べるため、B図形澱粉の割合に対して細孔容積の値をプロットした (Fig. 9)。その結果、両者の間には直線性が認められ、その直線は、0.955 の相関係数を示した。また、MP 法による半径 $4\sim 10.5\text{ \AA}$ の細孔容積と BJH 法による半径 $10.5\sim 300\text{ \AA}$ の細孔容積との和、すなわち、全細孔容積と B図形澱粉の割合をプロットしたところ (図省略)、両者の間には 0.959 の相関性が認められた。したがって、X線回折図による澱粉の結晶構造の A, B, C 図形の分類は、澱粉の細孔容積の大きさと深い関連性のあることが判明した。さらに、檜作ら²⁾ が報告している澱粉の微細構造の安定性と A図形、B図形の関係、ならびに Fig. 8 の結果から、B図形のバレイショ澱粉は A図形のコメ澱粉とトウモロコシ澱粉より空隙が多く存在し、この空隙の大きさが微細構造の不安定性に関与していると考えられる。

水分吸着・脱離等温線を MP 法と BJH 法にあてはめて算出した細孔分布と X線回折図から分類された A, B, C 図形との間には、高い相関性のあることが判明した。

要 約

1) 20°C における水分吸着・脱離等温線の結果から、水分活性 0.4 以上での水分吸着量、水分活性 1.0 における飽和吸着量、ヒステリシスの大きさは、B図形のバレイショ澱粉が最も大きく、C図形のクズ澱粉と甘藷澱粉、A図形のトウモロコシ澱粉とコメ澱粉の順に小さくなった。

2) 水分吸着等温線を MP 法にあてはめ、半径 $10.5\text{ \AA}$ 以下の細孔分布を算出した。その結果、B図形のバレイショ澱粉には、細孔半径 $8\text{ \AA}$ 付近に大きなピークが観察されたが、A図形のトウモロコシ澱粉とコメ澱粉、C図形の甘藷澱粉には、そのようなピークが観察されなかった。

3) 水分脱離等温線を BJH 法にあてはめ、半径 $10.5\sim 300\text{ \AA}$ の細孔分布を算出した。その結果、細孔容積は、B図形のバレイショ澱粉が最も大きく、C図形のクズ澱粉と甘藷澱粉、A図形のトウモロコシ澱粉とコメ澱粉の順に小さくなった。X線回折図による B図形澱粉の割合と水分吸着法による細孔容積の値をプロットしたところ、直線性 (相関係数, 0.955) が認められた。さら

に、半径 $4\sim 10.5\text{ \AA}$ と半径 $10.5\sim 300\text{ \AA}$ の全細孔容積と B図形澱粉の割合との間にも 0.959 の相関性が認められた。

文 献

- 1) 不破英次：調理科学，**2**，20 (1987)。
- 2) 檜作 進，南戸正夫，二國二郎：農化，**38**，520-524 (1964)。
- 3) 檜作 進：「澱粉科学ハンドブック」，二國二郎監修，朝倉書店，東京，p. 25-34 (1977)。
- 4) H. H. WU and A. SARKO：Carbohydr. Res.，**61**，7-25 and 27-40 (1978)。
- 5) 今田清久：化学と生物，**20** (2)，106-113 (1982)。
- 6) S. J. GREGG and K. S. W. SING：Adsorption Surface Area and Porosity，2nd ed.，Academic Press，New York，Chap 2-5 (1982)。
- 7) J. D. CARRUTHERS，D. A. PAYNE，K. S. W. SING and L. J. STRYKER：J. Colloid Interface Sci.，**36**，205-216 (1971)。
- 8) 直野博光，白曼雅子：表面，**29** (5)，362-373 (1991)。
- 9) N. N. HELLMAN and E. H. MELVIN：J. Am. Chem. Soc.，**72**，5186-5188 (1950)。
- 10) R. S. MIKHAIL，S. BRUNAUER and E. E. BODOR：J. Colloid Interface Sci.，**26**，45-53 (1968)。
- 11) E. P. BARRETT，L. G. JOYNER and P. P. HALENDA：J. Am. Chem. Sci.，**73**，373-380 (1951)。
- 12) 福場博保：「澱粉科学ハンドブック」，二國二郎監修，朝倉書店，東京，p. 166 (1977)。
- 13) K. BOKI，S. OHNO and S. SHINODA：J. Food Sci.，**54**(2)，487-488 (1989)。
- 14) S. J. GREGG and K. S. W. SING：Adsorption Surface Area and Porosity，2nd ed.，Academic press，New York，p. 25 (1982)。
- 15) M. R. BHAMBHANI，P. A. CUTTING，K. S. W. SING and D. H. TURK：J. Colloid Interface Sci.，**38**，109-117 (1972)。
- 16) J. HAGYMASSY，Jr.，S. BRUNAUER and R. S. MIKHAIL：J. Colloid Interface Sci.，**29**，485-491 (1969)。
- 17) C. VAN DEN BERG and S. BRUIN：Water Activity: Influences on Food Quality，L. B. ROCKLAND and G. F. STEWART，eds.，Academic Press，New York，p. 1 (1981)。
- 18) 盛岡良雄：Adsorption News，**6**，8-11 (1992)。
- 19) R. E. DAY and G. D. PARFITT：Trans. Faraday Soc.，**63**，708-716 (1967)。

(平成 4 年 6 月 1 日受付，平成 4 年 6 月 29 日受理)