馬鈴薯澱粉の流動学的研究 (第 4 報)*

馬鈴薯澱粉の流動学的性状に及ぼす遠紫外線照射の影響

高橋 静枝, 木原 芳次郎 (お茶の水女子大学食品化学教室)

昭和 34 年 8 月 17 日 受 理

前報において馬鈴薯澱粉は貯蔵中に流動学的性状に変化を生じ, 特に再蒸留水を用いて精製し透明試料瓶中に貯蔵した澱粉の老化が著しいことを認めた。また A. H. A. de Willigen⁽²⁾は馬鈴薯澱粉を貯蔵する間に粘度図上に現われる劣化と同時に澱粉中の磷酸の一部が遊離することを報告している。

このような劣化現象の原因については, 澱粉を放置する間に澱粉粒中のミセルが鞏固になることおよび光, 酸素, 温湿度などの貯蔵条件の影響が考えられる。今回はこれらのうち光, 特に遠紫外線の影響について研究を行った。

試 料

1. 男爵 (宮城県産) の生馬鈴薯を剥皮後, 洗滌, 沈澱を繰りかえして後に, 200 メッシュの標準篩を通して精製, 風乾した。
2. 1 と同様の生馬鈴薯を剥皮後 0.1 p.p.m. 三価鉄イオン濃度の塩化第二鉄溶液を用いて澱粉を製造後, 再蒸留水を用いて洗滌, 乾燥した。
3. 1 と同様に製造, 精製した澱粉を 0.1 p.p.m. 三価鉄イオン濃度の塩化第二鉄溶液に浸漬後, 再蒸留水を用いて洗滌, 乾燥した。

実 験 方 法

1. 粘弾性の測定装置および方法 : 前報⁽³⁾と同様に E. Hatschek, H. J. Poole 等によって用いられた装置と同じ原理のレオメーターおよびブラベンダー・アミログラフを用いて測定した。
2. 紫外線照射方法 : 馬鈴薯澱粉の 1% 常圧加熱糊の紫外部吸収曲線および諸種の光分解に用いられることから, 今回は 2537 Å の遠紫外線を選択して, 松下電器産業株式会社製, 殺菌灯, GY-179G (主波長 2537 Å) を光源とし, 中央電子工業製エタロン光電池およびスライダックを用いて光源の減衰を可能な範囲で補正した。
3. 鉄の定量法⁽⁴⁾ : 前報と同様鳥居鉄也によるオルソ・ニトロソ・レゾルシン・モノメチルエーテルによる二価鉄の比色定量法により, 日立製作所製分光光度計 700 mμ の波長で測定した。

実 験 お よ び 考 察

1. 試料澱粉中の鉄の定量 : 各試料澱粉について鉄の定量を行った結果は第 1 表のようである。

試 料	1	2	3
事 項			
水 分 %	20.00	18.00	19.30
灰 分 %	0.016	0.012	0.014
鉄 mg %	0.106	0.155	0.111

2. 上部開放ガラスセル中に入れ紫外線照射を行った澱粉のブラベンダー・アミログラム : 各試料澱粉を上部開放ガラスセル中に薄層にして入れ, 光源より 30 cm の距離において各 15, 45, 60 時間照射し, 乾物 4% の澱粉—水懸濁液としてブラベンダー・アミログラムに入れ, 加熱速度 1 分間に 1.5° (25°~92.5°),

冷却速度 1 分間に 1.5° (92.5°~25°) で測定した結果は第 1~3 図に示すようである。図中の曲線は不連続点において荷重をかけ, スケールを 500 B. U. 降下させてある。

- 1) 試料澱粉とも 15, 30 時間の照射を行った場合には対照澱粉よりも, a. 加熱過程における最初のピークが次第に低くなり, b. 温度上昇, 時間経過に伴う B. U. の低下度が減少し, c. 冷却過程における B. U. の上昇が認められる。

- 2) 45, 60 時間の照射を行った澱粉では, a. 加熱過程の最初のピークの出るのが遅れて, しかも全曲線を通して著しい B. U. の低下が認められる。

* Rheological Studies on Potato Starch. Part IV. Effect of Far-ultra-violet Radiation on Potato Starch.

By Shizue TAKAHASHI and Yoshihiro KIHARA (Laboratory of Food Chemistry, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, Tokyo)

第 1 図 上部開放ガラスセル中に入れて照射した試料 1 澱粉のブラベンダー・アミログラム(4%糊)

1 ———— 対 照 澱 粉	3 ———— 30 時間照射澱粉
2 - - - - - 15時間照射澱粉	4 - - - - - 45 時間照射澱粉
	5 — × — 60 時間照射澱粉

第 2 図 上部開放ガラスセル中に入れて照射した試料 2 澱粉のブラベンダー・アミログラム(4%糊)

1 ———— 対 照 澱 粉	3 - - - - - 30時間照射澱粉
2 - - - - - 15時間照射澱粉	4 - - - - - 45時間照射澱粉
	5 — × — 60時間照射澱粉

第 3 図 上部開放ガラスセル中に入れて照射した試料 3 の澱粉のブラベンダー・アミログラム(4%糊)

1 ———— 対 照 澱 粉	2 - - - - - 15時間照射澱粉	3 ———— 45時間照射澱粉

3) 試料澱粉 2 は劣化効果が特に著しい。

これらの曲線の特性値⁽⁵⁾をあげれば第 2 表のようである。(3~4%澱粉糊の Brabender amylograph による測定の結果標準誤差は±10 B. U. である⁽⁵⁾。)

第 2 表 遠紫外線照射澱粉の Brabender amylograms の特性値

	曲線の 転移温 度 (A)	最 高 値		スソの 傾 斜	最 低 値		低下 粘度	冷却粘度		上昇粘 度 (E -D)	粘度比 E/C	
		温 度 (B)	粘 度 (C)		温 度 (D)	粘 度		90°と75° との粘度差				
								25°				
試料 1	対 照	64.5	82.0	1300	17.5	71.0	740	560	215	1120	380	0.861
	15時間照射	65.5	83.5	1265	18.0	70.0	813	452	200	1150	337	0.909
	30時間照射	65.3	85.0	1220	19.7	69.0	840	380	190	1170	330	0.959
	45時間照射	64.8	89.5	1000	24.7	73.0	760	240	155	1160	400	1.16
	60時間照射	64.0	89.0	1000	25.05	74.0	775	225	125	1180	405	1.18
試料 2	対 照	64.0	83.0	1200	19.0	70.0	665	535	220	990	325	0.825
	15時間照射	64.0	85.0	1170	21.0	71.0	735	435	195	985	250	0.841
	30時間照射	65.0	88.7	1010	23.7	71.5	805	205	185	1135	330	1.120
	45時間照射	65.0	91.0	905	26.0	72.0	730	175	125	1060	330	1.170
	60時間照射	64.5	91.0	900	26.5	75.5	790	110	200	1160	370	1.280
試料 1	対 照	65.0	82.5	1230	17.5	70.0	690	540	195	1125	435	0.914
	15時間照射	65.0	84.5	1135	19.5	70.0	750	385	165	1070	320	0.942
	45時間照射	64.0	89.5	915	25.5	75.0	745	170	115	1120	375	1.220

また、試料 1 と同様にして製造、精製して 1 年間貯蔵した澱粉は前報において述べたごとく既に粘度が低下しているが同条件で 30 時間照射した場合のブラベンダー・アミログラムは第 4 図に示すように、前述と同様、照射の影響が認められる。

第 4 図 再蒸留水処理後 1 年間貯蔵した澱粉を上部開放ガラスセルに入れて照射した時のブラベンダー・アミログラム

1 ————— 対照澱粉 2 - - - - - 30時間照射澱粉

以上のようなブラベンダー・アミログラム上の一連の変化は、前報の馬鈴薯澱粉を透明試料瓶に入れ、室温中に放置した時の劣化現象と見かけ上相似している。

2. 上部開放ガラスセル中に入れて紫外線照射を行った試料 1 澱粉の粘弾性率：試料 1 澱粉を上部開放ガラスセルに入れ、同条件で 15, 30, 45, 60 時間照射した澱粉を乾物 1% の澱粉—水懸濁液として、99° の恒温槽内で 150 r.p.m. の速度で攪拌しつつ 25 分間糊化した糊の粘弾性率を、レオメーターを用いて 30° で測定した結果は第 5, 6 図に示すようである。

1) 15, 30 時間の照射澱粉の糊では、注入後 1 時間の粘弾性率は対照澱粉糊のそれより大きく、30° に 1 昼夜放置した時の粘弾性率の変化は小さい。

2) 45 時間の照射澱粉では、注入後 1 時間の粘弾性率は却って対照澱粉より著しく小さく、30° で 1 昼夜放置による変化も著しく大きい。

3) 60 時間照射澱粉では再び粘弾性率が増大し、糊は硬くなり、30° に 1 昼夜放置により粘弾性率はやや減少する。

第 5 図 試料 1 澱粉を上部開放ガラスセル中に入れて照射した時の弾性率

1 ——— 対 照 澱 粉 4 - - - - 45時間照射澱粉
2 15時間照射澱粉 5 - × - × - 60時間照射澱粉
3 - - - 30時間照射澱粉

番号	照射時間		放置時間			変化率
	対 照	22	22	22	22	
1	対 照	22	22	22	22	0
2	15	35	41	41	41	0.23
3	30	71	73	73	73	0.09
4	45	12	37	37	37	1.07
5	60	43	41	41	41	-0.09

以上のことから、馬鈴薯澱粉を上部開放ガラスセル中で 45 時間照射した場合に、その糊の注入直後の粘性率は著しく低くなり、放置中の変化率は高くなることが認められる。

次に、このような条件下の照射により、馬鈴薯澱粉の受ける可能性のある原因について検討するために、まず一般の光化学反応を考えると、次に示す諸反応の 1 つまたは複合した影響が考えられる。

- 1) 遠紫外線により気相中に生成したオゾンによる酸化。
- 2) 光のエネルギーで分子が励起状態になり、化学結合が切断されて遊離の原子や基が生成される光分解や光増感反応。

3) a. 2) の場合のように励起状態の分子が、酸素の存在下で切断される光化学酸化。 b. 遠紫外線の照射により気相中の酸素が活性化され、二次的に共存する水分に作用して過酸化水素を生成し、活性化した酸素と過酸化水素との両者が原因となる光化学酸化などの場合が考えられる。そこでこれらの各々について順次実験を行った。

2. 試料 1 澱粉にオゾン処理をした時のブラベンダー・アミログラム：実験 1 と同条件の光源下で沃化カリウム澱粉溶液を照射しオゾンの定性を行った結果、微量のオゾンの存在を認めたので、オゾン酸化の影響を検討するために予備実験を行った、

第 6 図 試料 1 澱粉を上部開放ガラスセル中に入れて照射した時の粘性率

1 ——— 対 照 澱 粉 4 - - - - 45時間照射澱粉
2 15時間照射澱粉 5 - × - × - 60時間照射澱粉
3 - - - 30時間照射澱粉

番号	照射時間		放置時間			変化率
	対 照	22	22	22	22	
1	対 照	159	147	147	147	-0.52
2	15	303	332	332	332	1.28
3	30	457	484	484	484	1.18
4	45	279	1293	1293	1293	44.08
5	60	618	582	582	582	1.58

第7図 試料1をオゾン処理した澱粉のブラベンダー・アミログラム(3% 糊)
1 ———— 対照澱粉 2 5時間処理澱粉 3 ———— 10時間処理澱粉

第8図 密閉石英セルに入れ、種々の気相中で 30 時間照射した試料1 澱粉のブラベンダー・アミログラム(4%糊)
1 ———— 対照澱粉 2 - - - - O_2 中照射澱粉 3 - · - · N_2 中照射澱粉

精製後2か月経過した試料1澱粉をオゾン気流中に5,10時間曝して後に乾物3%の澱粉-水懸濁液をブラベンダー・アミログラムを用いて測定し、第7図に示すような結果を得た。加熱過程におけるピークは5,10時間と曝し時間の長引くに従って増大し、前述1~3図に認められる一連の関係と相異している。従って単なるオゾン酸化でないことが明白であるので次の実験を行った。

3. 密閉石英セルに入れ、種々の気相中で遠紫外線を照射した試料1澱粉のブラベンダー・アミログラム:

再蒸留水を用いて製造・精製直後に窒素ガス中で暗所に5か月貯蔵した澱粉を石英セル中に薄層に入れ、脱気後乾燥酸素及びアルカリ性ピロガロールで不純物を除去した乾燥窒素ガスを充して後30時間照射し、ブラベンダー・アミログラムで測定を行った。その結果は第8図に示すように酸素気相中で照射を行った澱粉では開放セル中で照射した場合の一連の現象と類似の曲線が得られたが、窒素気相中では顕著なブラベンダー・ユニットの減少が認められる。

4. 密閉石英セルに入れ、種々の気相中で遠紫外線を照射した試料1澱粉の粘弾性率:

次に実験3と同様に処理した澱粉の乾物1%澱粉-水糊をレオメーターにより測定した結果は第9,10図に示すようである。

対照澱粉は実験1の場合より粘弾性率共に高く、クリープは減少し、硬い糊を形成したが、照射澱粉では粘弾性率共に減少し、然も1昼夜放置による変化率が著しい。これらの中酸素気相中のものは実験1における45時間照射澱粉に近い傾向を示している。

以上の結果から、気湿と平衡した水分を含んでいる馬鈴薯澱粉は酸素の存在する気相中で $2537 \text{ \AA}$ をピークと

第 9 図 密閉石英セルに入れ、種々の気相中で 30 時間照射した試料 1 澱粉の弾性率

1 ——— 対 照 澱 粉
2 - - - - 酸素気相中照射
3 — x — 窒素気相中照射

番号	気相	放置時間			変化率
		1時間後	24時間後		
1	対 照	79	79	0	
2	O ₂	38	54	15.81	
3	N ₂	28	46	0.77

第 10 図 密閉石英セルに入れ、種々の気相中で 30 時間照射した試料 1 澱粉の粘性率

1 ——— 対 照 澱 粉
2 - - - - 窒素気相中照射
3 — x — 酸素気相中照射

番号	気相	放置時間			変化率
		1時間後	2時間後		
1	対 照	987	916	-3.07	
2	O ₂	320	667	15.81	
3	N ₂	343	784	19.17	

する遠紫外線の照射により光化学酸化をおこすと考えられる。このような馬鈴薯澱粉の光分解について Baker⁽⁶⁾等は a, 気湿と平衡の水分を含んでいる澱粉粒が酸素の存在下で 3660 Å の波長の紫外線照射によって、水や沃度溶液のような水溶性性試薬に瞬間的に膨潤し、流動複屈折を失う。b. 顕微鏡下で表面膜状物質と粒中含有物の溶解する状態とが明らかに認められる。c. その溶解物は Schiff の反応を示すが、膜状物質には反応が認められないので、膜状物質では酸化によって遊離した aldehyde groups が近接の polysaccharide chains と縮合して高度の分枝した構造を生じ、化学的により不活性になるためであろうと推論し、更に、この解釈は R. Haller 等の馬鈴薯澱粉粒を化学的に酸化した場合と一致していると述べている。

窒素気相中で照射した澱粉については粘弾性率の著しい低下が認められるが、この結果については更に実験を重ねて確かめたい。このような光分解の場合について、G. S. Egerton⁽⁷⁾ は織物材料の光分解の機構に関する総説中で stearanilide, benzylstearylamine, β-phenylethylstearylamine の 1 分子層を 2537 Å の波長の遠紫外線で照射すると CO-NH 結合の光分解を起すと述べ、J. P. Crowther⁽⁸⁾ は Polyphosphate 混合物をペーパー・クロマトグラフィにより分別、発色時にスポットを 2537 Å の波長の遠紫外線で 1 分間照射すると P-O-P 結合を加水分解することができると述べている。そこで今後、馬鈴薯澱粉の光分解の可能性について窒素ガス、炭酸ガス中及び真空中で照射した澱粉について測定を行いこのことを確かめ、更に、種々の気相中における遠紫外線照射による結合磷酸の変化についても確かめたいと思う。

要

約

再蒸留水処理により製造・精製した馬鈴薯澱粉及び 0.1 p.p.m. 三価鉄イオン濃度の塩化第二鉄溶液処理を行

った馬鈴薯澱粉を, 種々の気相中で主波長 2537 Å の遠紫外線に長時間照射した時の澱粉の流動学的性状の変化を主としてレオメーターによる粘弾性率及び Brabender amylograph による測定等の方法を用いて研究した。

(1) 気湿と平衡した水分を持つ馬鈴薯澱粉を空气中において長時間遠紫外線で照射すると流動学的性状に変化を生じる。15, 30 時間照射の澱粉では対照澱粉より乾物 4% 糊の Brabender amylogram 上における曲線の転移温度の上昇, 膨潤度の低下, 最高, 最低粘度の差の減少, 冷却糊の B. U. の上昇等が認められ, レオメーターによる測定の結果は乾物 1% 冷糊の注入後 30° に 1 時間の時の弾性率, 粘性率は対照澱粉のそれらより増加し, 30° に 1 昼夜放置した場合の変化率は小さい。45, 60 時間照射の澱粉では Brabender amylogram の全曲線を通して著しい B. U. の降下が認められる。また, レオメーターによる粘弾性率は 45 時間照射の澱粉では注入後 30° に 1 時間では却って減少し, 30° に 1 昼夜放置した時の変化率は著しく大きい。しかし 60 時間照射の澱粉では注入後 30° に 1 時間の時の粘弾性率は 45 時間照射の澱粉よりかえって増加する。

(2) 以上の変化は塩化第二鉄溶液処理をした澱粉では特に著しく, 室温に 1 か年貯蔵した澱粉も同様に遠紫外線の影響を受ける。

(3) 以上の変化は遠紫外線の照射により空气中に生ずるオゾンの酸化のみによるのではないことを明かにした。

(4) 酸素気相中において遠紫外線を照射した馬鈴薯澱粉の測定の結果, 気湿と平衡水分を持つ馬鈴薯澱粉は光化学酸化を受けることを確認した。なお, 窒素気相中の照射を行い光分解を受ける可能性についても研究を行ったが, この点については今後, 更に検討を要すると考える。

終りに流動学的研究に対する東京大学化学科中川鶴太郎助教授, Brabender amylograph を使用させていただいた味の素株式会社川崎工場河村百合雄氏, 渋谷新四郎氏に深く感謝する。

(1) 高橋静枝, 木原芳次郎 : 本誌, 32, 243 (1958).

(2) G. W. Scott Blair : Foodstuffs their Plasticity, Fluidity and Consistency, 12, 13, 24, 29 (1953).

(3) 高橋静枝, 木原芳次郎 : 本誌, 30, 665 (1956).

(4) 鳥居鉄也 ; 日化, 76, 333 (1955).

(5) 高橋礼治, 島川忠夫, 渋谷新四郎 : 澱粉工業学会誌, 5, 66 (1957).

(6) F. Baker, et al. : Nature, 165, 449 (1950).

(7) G. S. Egerton : Reprinted from the Proceedings of a Symposium on Photochemistry in relation to Textiles, 180 (1949).

(8) J. P. Crowther : Anal. Chem., 26, 1383 (1954).