デンプンののり化時の吸熱と粘度変化*

福井俊郎, 二国二郎 (大阪大学産業科学研究所)

昭和 38 年 12 月 6 日 受 理

デンプン粒を水にけんだくして徐々に温度を上げると、ある点を越して急激に状態の変化をおこしいわゆるのりになる。この現象はのり化とよばれているが、その際におこる性質の変化として扁光十字の消失、透光度の増大、X線回折図の変化、粒の膨潤、粘度の増大などが一般に知られている。これらのうちでデンプンの特性を知るために広く用いられているのは粘度の増大で、それを自動的に記録する特別の測定装置が考案され実用化されている^(1,2)。われわれはその一つである VI 粘度計^(1,3)を用いてデンプンの粘度変化を測定している間に、デンプンのけんだく液の温度上昇が一様でないことに気づき、これを詳細に調べたところ、用いるデンプンの種類により、かなり特異的な温度変化をおこすことを見出した。VI 粘度計はブラベンダー・アミログラフや CI 粘度計と同様加熱装置を付属した自記式回転粘度計であるが、後 2 者と異なり、温度変化を一定にする調節機構をもたないので、デンプンの状態変化に応じて温度変化に異常をきたしたものと考えられる。

本報告では、VI 粘度計を用い、種々のデンプンののり化させた際の粘度変化と吸熱との関連について得られた結果を述べ、このように吸熱過程を追せきすることがのり化時においてデンプン粒のくずれていく過程を知る一つの研究手段となり、実用面でも従来の方法とならんでデンプン粒の性質を識別するのに有用であることを示したい。

実 験 法

デンプンののり化はすべて VI 粘度計^(1,3)を用いて行った。この器械は通常 300 ml の水を用いるように設計されているが、この研究では温度の測定が特に問題になるので温度計の先端が充分液の中へ入るように水の量を

320 ml にして用いた。温度の測定は実験の初期には 1° 目盛の水銀温度計の読みを一定時間ごとにとりていったが、それ以後は水銀温度計の代りに銅・コンスタンタンの熱電対を用い、生じた起電力を電子管式記録計 (横河電機製 ER-122 型) で連続的に記録することにより行った。記録計の読みは予め作成しておいた標準曲線により温度に換算し、50° に到達した時間を零として、それ以後の温度変化を粘度変化と並べて図に示した。この実験で用いたデンプンはいずれも市販品で脱脂を行わずに用いた。

結 果

VI 粘度計は先にも述べたように、温度変化を一定にさせるような調節機構をもっていない。温度上昇速度の調節は付属している可変抵抗器によってヒーターに加える電圧を変化させることによって行われる。したがって水を試料として加熱すると、温度が高くなるとともに温度の上昇速度は徐々に小さくなっていった (第 1 図)。

第 1 図 水を試料とした場合の温度図

曲線と共に示した数字は可変抵抗器のよみで、加熱の強さを示す。

試料にデンプンけんだく液を用いると、最初の間は水だけの場合と変わらないが、温度が上昇すると、ある時期でヒーターによる加熱が続けられているにもかかわらず、温度が一時的に一定になったり、あるいは下降したりする現象がみられた。第 2 図にジャガイモデンプン (濃度 6.9%) とトウモロコシデンプン (濃度 9.0%) を 3 種類

* Heat-Sorption and Viscosity Change in the Gelatinization of Starch.

By Toshio FUKUI and Ziro NIKUNI (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

第 2 図 デンプンけんだく液を試料とした場合の温度図

曲線とともに示した数字は可変抵抗器のよみで、加熱の強さを示す。○と●はそれぞれのり化開始と粘度最高の点を表す。濃度はジャガイモデンプン 6.9%, トウモロコシデンプン 9.0%。

第 3 図 根茎デンプンののり化粘度図と温度図

デンプン濃度 9.0%, 加熱 6 (ジャガイモデンプンのみはこの条件で粘度が測定可能範囲以上になる)。

第 4 図 種実デンプンののり化粘度図と温度図 デンプン濃度 9.0%, 加熱 6。

の異った加熱の強さで、それぞれののり化の際の温度変化を記録した結果を示す。この図の中に同じ測定の際に得られた粘度図より判定したのり化開始点と最高粘度の点とを記入してある(のり化開始点は粘度を示す曲線が、はじめてわずかでも原線からはなれた点をとった)。この結果、いずれの加熱の強さでも、ジャガイモデンプンの場合には、のり化開始直後に温度上昇の一時的な停滞があらわれるが、それ以後は順調に温度が上っていくのに対し、トウモロコシデンプンでは、のり化がはじまってもわずかに温度上昇速度が小さくなるだけだが、粘度が最高点を過ぎてから温度の一時的な下降がみられる。

そこで加熱の強さを一定にして他のデンプンを含め、濃度 9.0% のり化させた際の粘度図と温度図をつくった。その結果を第 3 図および第 4 図に示す。これらの図よりわかるように、先にジャガイモデンプンとトウモロコシデンプンの場合にみられた温度変化の異常性は、それぞれ根茎デンプンと種実デンプンの代表的な例であって、他のデンプンもそれぞれ異なる形を示すが、傾向としては先のいずれかの形に分類される。サツマイモデンプンの場合にはのり化がはじまってから粘度が上昇している間の温度上昇の停滞が 2 段階に分れておこるのが特徴であり、タピオカデンプンは、ジャガイモデンプンより

りも粘度はずっと低い、温度変化は比較的似ている。サゴデンプンは地上部の茎からとられるのでいわゆる地上デンプンであるが、他の地下にできる根茎デンプンと同じ傾向を示し、非常に長い温度上昇の停滞がみられる。したがってこのデンプンの場合には、のり化がはじまってからほとんど温度が上らない間に粘度は最高値に到達してしまう。一方、種実デンプンの方では、コムギデンプンがずっと高温で粘度が最高になった直後に、急激な温度の一時的な下降がみられるのが特徴である。モチトウモロコシデンプンは粘度図では種実デンプンよりむしろ根茎デンプンに近い形を示すが、温度図ではやはり種実デ

ブンと同様な形で、ただ他種のデンプンに比べてその温度異常はずっと小さい。

これらの測定に際し、同じデンプン試料で同一条件で行う限り、くりかえしてもかなりよく一致した結果が得られる。同じ種類のデンプンで異った試料を用いると図形は多少異っても、上に述べた各デンプンの特徴はいずれについても見られる。しかしながら特に性状の異ったデンプン、たとえば液化性の不良なデンプンは通常のデンプンよりは非常に異った図形を与える⁽⁴⁾。

次いで、これらのデンプンについて濃度を種々変えて同様な実験をくりかえした結果、根茎デンプンの場合には 5~9% の濃度範囲でいずれの濃度においても粘度が上りはじめるとほぼ同時に温度上昇の一時的な停滞がみられた。

種実デンプンでは 7~11% の濃度範囲でいずれの濃度でも、9% の場合と同様粘度上昇時の温度異常は小さく、粘度が最高点を過ぎてからはっきりとした温度の一時的な下降がみられた。ただこれらのデンプンについて 5% 濃度で測定した場合には温度異常は粘度が最高点に達してからよりも、むしろそれ以前の方が大きいのがみられた。

考 察

このような結果から VI 粘度計を用い、デンプンけんだく液を加熱する際の温度変化がデンプンの種類によりかなり特異的であり、特に根茎デンプンと種実デンプンの間には著しい差違のあることが明らかになった。VI 粘度計を用いてこのような温度変化の異常がみられるということは未だ報告されていないが、20 年ほど前に Mullen と Pacsu⁽⁶⁾ は、自作の回転粘度計を用いてデンプンの粘度変化を測定した際に、のり化がはじまると同時に温度上昇のおくれが生じることを見出し、これが粒の膨潤にともなう吸熱に由来するものと考察した。かれらは 15% デンプン濃度において種実デンプンも根茎デンプンと同様な温度図を与えることを示しているが、この結果とわれわれが今回 VI 粘度計を用いて得た結果との差異が、用いた器械によるものか、あるいはデンプン濃度によるものかは今のところ明らかでない。しかしながらわれわれが今回観察した温度上昇に異常のおこる時期が、ちょうどデンプン粒内の分子の集りが大きくくずれる時期と一致するものと考え、根茎デンプンでは粘度が上がりはじめると同時に分子の集りが急速にくずれることになり、他方、種実デンプンでは粘度が上りはじ

めるころのくずれ方は徐々に、むしろ粘度が最高点を過ぎて下りはじめてから急速にくずれるということになる。このように考えると、今までに明らかにされている種々の温度での膨潤度と溶解度⁽⁶⁾や、またのり化の際の透光度の変化⁽⁷⁾に関する結果とよく一致する。一方、X 線回折にあらわれるデンプン粒の結晶性は、いずれのデンプンでも粘度が上りはじめるかなり以前から失われはじめ、粘度が最高点に到達するまでに完全に無定形になっている⁽⁸⁾。これらの結果を総合してのり化の過程でおこる変化を考えると、いずれのデンプンでもまず X 線回折にかかってくるような結晶ミセルはかなり低い温度からゆるみはじめ、ついで根茎デンプンでは粒全体が急速にふくらみ出し、粘度が上りはじめると同時に分子の集りも大きくくずれ、その結果、透光度も急激に増大することになる。これに対して種実デンプン粒は徐々に膨潤しはじめ、粘度は上り結晶性も失われていくが、この時期での分子の集りのくずれは比較的小さく、したがって透光度も余り上らない。温度がもっと上ってある点を越すと粒の膨潤も最高に達し、分子の集りが急激にくずれ、透光度も増大してのりになる。

以上のように今回の実験で観察した温度上昇の異常を、デンプン粒内の分子の集りのくずれに伴う吸熱と考えると、今まで知られているいろいろの事実とよく合うことがわかった。しかしながらこの異常が吸熱のみによっているかどうかについてはなお多少の問題があり、容器内での熱の伝わり方をもっと検討しなければならないだろう。ただブラベンダー・アミログラフの場合でも根茎デンプンではのり化がはじまると同時に、種実デンプンの場合にはのり化開始温度からずっと温度が上ってから、それ以前よりもヒーターの働く時間がずっと長くなる事実⁽¹⁰⁾からみても、このような現象はかなり普遍的なものと考えられる。これをより確実にするにはデンプンののり化時の吸熱を測定するための専用の装置がつけられなければならない。現在このための計画が進行中である。一方、VI 粘度計をつかうと、のり化の際の粘度図と温度図とが同時に得られ、直接に比較検討できる点でやはり有利である。現在までにこの方法が液化不良デンプンの判定⁽⁴⁾やデンプンの湿熱処理に関する研究⁽⁹⁾に有用であることを明らかにすることができた。この他にもデンプン粒の性質を知る上に、この方法は従来のものに加えて有力な手段になるだろう。

VI 粘度計を用いデンプンをのり化させる際に、のり化の過程にしたがってのり液の温度上昇に異常のあることを見出した。その異常はデンプンの種類によりかなり特異的であるが、一般には根茎デンプンと種実デンプンの二つの型に分けることができる。すなわち根茎デンプンでは粘度が上りはじめると同時に、温度上昇の一時的な停滞がみられるのに対し、種実デンプンではこの時期にはたいした変化がみられないで、むしろ粘度が最高点に達してから温度の一時的な停滞または下降がみられる。このような温度変化の異常はのり化に際し、デンプンの粒内の分子の集りがくずれるのに伴う吸熱によるものと考え、今まで知られているデンプンののり化の際の諸性質の変化と合わせてのり化の様相を考察した。

本研究の要旨は澱粉工業学会（昭和38年6月13日，東京）において発表した。

(1) J. Hofstee, A. H. A. de Willigen : "Foodstuffs,

their plasticity, fluidity and consistency", ed. by G. W. Scott Blair, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, p.1 (1953).

(2) 神戸博太郎, 鈴木繁男: デンプンハンドブック, 二国二郎編, 朝倉書店, p.257, 340 (1961).

(3) H. J. Selling, F. L. J. van Lamoën : *Chem. Weekbl.*, **43**, 602 (1947).

(4) 福井俊郎, 唄能子, 二国二郎: 澱工誌, 投稿中.

(5) J. W. Mullen, E. Pacsu : *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 807 (1942).

(6) H. W. Leach, L. D. McCowen, T. J. Schoch : *Cereal Chem.*, **36**, 534 (1959).

(7) 田村太郎, 半野敬夫, 鈴木繁男: 澱工誌, **5**, 17 (1957).

(8) 檜作進, 藤井ミチ子, 二国二郎: 本誌, **34**, 178 (1960).

(9) 福井俊郎, 唄能子, 二国二郎: 日本農芸化学会関西西日本両支部合同大会講演 (昭和38年10月20日).

(10) 福井俊郎, 唄能子, 二国二郎: 未発表.