

X線回折法による吸湿ジャガイモデンプンの結晶化度と飽和水分状態の関係について

奈良省三・小宮孝志

On the Relation between the Water Saturated State and the Crystallinity of Moistened Potato Starch, Using the X-ray Diffraction Method

Shozo NARA and Takashi KOMIYA

1. 緒言

著者らはさきにデンプンの結晶化度に関する研究をX線回折法¹⁾、リゲイン法²⁾、比容積法³⁾、重水置換法⁴⁾等について報告し、更に水分収着⁵⁾や酸抵抗性⁶⁾についても報告した。デンプンは吸湿するとX線回折法による結晶化度が增大するので、水分飽和状態でデンプンの結晶化度は最大になると考えられる。この飽和状態は蒸気圧法^{7,8)}や遠心法⁹⁾で求められるが、その飽和状態の決定は必ずしも明確ではない。またX線回折法でのデンプンの結晶化度の測定は100%結晶化度のもので明らかでないで、一般に相対的な比結晶化度や結晶度指数^{1,10)}が用いられている。そこでX線回折図で結晶部と非晶部に相当する2つの領域に分け、結晶化度を求める方法について検討し、湿潤ジャガイモデンプンの結晶化度と飽和水分状態の関係を明らかにした。

2. 試料および実験方法

2-1. 風乾試料

既報¹⁾と同じく、デンプンは市販ジャガイモデンプンを冷アルカリで精製し、水洗後、風乾して200メッシュの篩を通した。セルロースはワットマン社のクロマトグラフ用セルロース粉末で100メッシュの篩を通した。

2-2. 湿潤試料

湿潤試料の調製は蒸気圧法⁸⁾と遠心法⁹⁾によった。即ち、蒸気圧法は風乾試料約10gを径8.5cmのペトリ皿に拡げ、水を入れたデシケーターの上部に置き保った。試料は時々スパーテルで攪拌し、10~30日間吸湿させた。

遠心法は沓紙(東洋沓紙 No. 2)を底に敷いた遠心沓過筒に風乾試料約1gを入れ、これに水を加えて24時間吸湿させた。これを前報⁶⁾と同じく佐久間製作所製pF測定用遠心分離機(No. 55-1)で50分間遠心脱水した。回転数から(1)式によりpF値を求めた。このpF値は遠心効果(重力gの倍数)の値の対数で、例えば10⁴gの遠心力はpF4であるが、このpF値に相当する相対湿度は(2)式^{9,11)}より求めた。

$$pF = \log \frac{r}{g} \left(\frac{2\pi n}{60} \right) \quad \dots (1)$$

$$pF = 6.36 + \log(2 - \log RH) + \log(273 + t) \quad \dots (2)$$

r =半径(6.307 cm), g =重力加速度, n =回転数(rpm), RH =相対湿度(%), t =温度(°C)。

2-3. 水分含量

デンプンの水分含量は120°Cで4時間の真空乾燥による減量を、セルロースの場合は105°Cの乾燥による減量をそれぞれ対無水物量(dry basis)で示した。

2-4. X線回折法

既報^{1,6)}と同じく装置は理学電気製D-3F型である。X線は30KV, 15mAでのCu, K α 線でNiフィルターを通した。試料はアルミ枠(厚さ0.15cm)に保持し、対称反射法で行い、DivergenceおよびScatterのslit差は共に1°で、Receiving slitは0.4mmである。走査は2 θ の4°から37°の間で行い、チャート速度は毎分2cmで、その1cmは2 θ の1°に相当する。測定強度はデンプンで1600 c/s, セルロースで4000 c/sで、チャートの高さは24cmである。

2-5. 比結晶化度

既報^{1,6)}に準じHermans¹²⁻¹⁷⁾の方法を参考にして

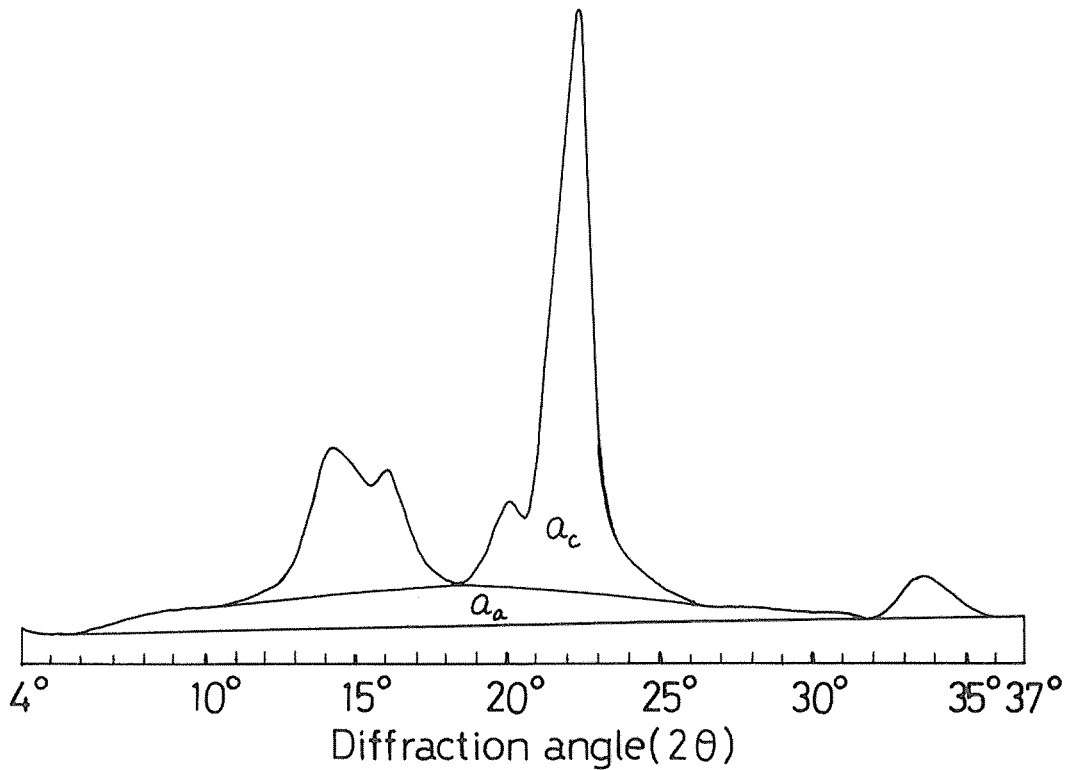


Fig. 1. X-Ray Diffractogram of Cellulose Hydroextracted by Means of the Centrifugal Method at pH 3.93.
 a_c and a_a indicate the crystalline and amorphous portions in the X-ray diffractogram, respectively.

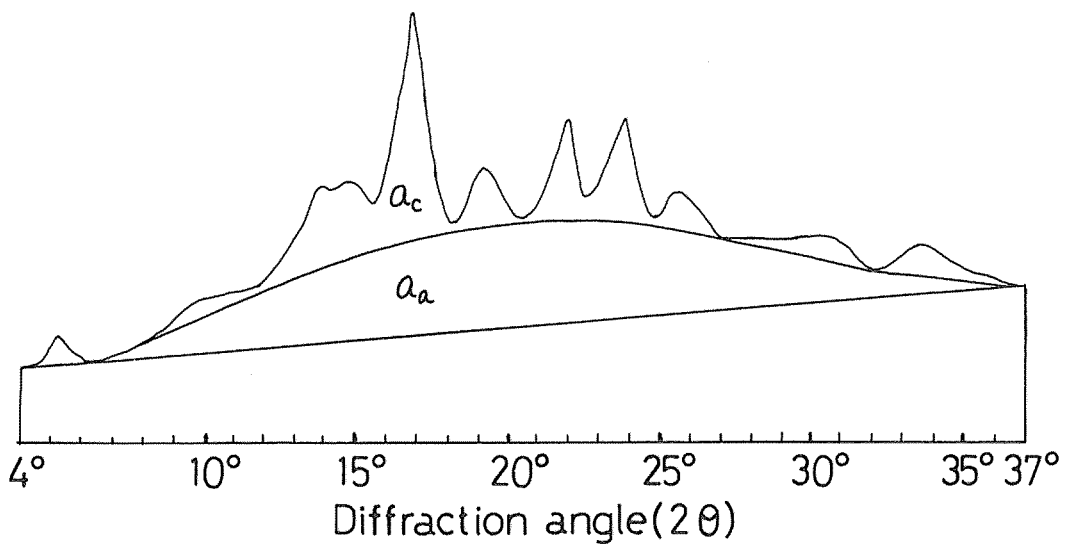


Fig. 2. X-Ray Diffractogram of Potato Starch Moistened by the Vapor Process for 30 days.

行った。第1, 2図のセルロースおよびジャガイモデンプンのX線回折図で示されるように、滑らかな曲線で谷を結び、上部を結晶部の面積(a_c)とし、下部をback groundとした。また 2θ の 37° から 4° (8°)を結ぶ直線で分けた上部のback groundを非晶部の面積(a_a)と仮定した。

これらの測定で生の反射強度に対する空気散乱の補正やX線の利用率の補正も前報⁶⁾と同様に行わなかった。反射強度(I_t)の規格化強度(I_N)は一次ビームの強度の補正を P/P_R とし、X線光学密度を D とする次式⁶⁾

$$I_N = \frac{P_R}{P} \cdot I_t [1 - \exp(-2D \operatorname{cosec} \theta)]^{-1} \quad \dots (3)$$

で示される。シリコン粉末を基準とし測定の前後で一次ビームの強度に相違がなかったので $P_R = P$ とした。ジャガイモデンプンでは密度 $\rho^{(3)} = 1.517$, 線吸収係数 $\mu^{(12)} = 11.75$, 充填の密度 $\rho' = 0.75$, 厚さ $t = 0.15$ で $D = \frac{\mu}{\rho} \cdot \rho' \cdot t$ において、(3)式の指数部分の値が最大となる 2θ の 37° で0.004であることから $I_N \approx I_t$ とした。セルロース

では $\rho^{(3)} = 1.551$, $\mu^{(12)} = 12.03$, $\rho' = 0.50$, $t = 0.15$ で指数部分の値は 2θ の 37° で0.025と若干高いが 2θ の減少とともに小さくなるので、結果に大差がないとしてジャガイモデンプンと同様に $I_N \approx I_t$ として規格化の処理はしなかった。

また 2θ の 4° から 37° までの積分強度は前報⁶⁾と同様 250 cm^2 として a_c, a_a の面積を補正した。 a_c, a_a および a_c/a_t , ($a_t = a_c + a_a$)のそれぞれの値について湿潤試料の風乾試料に対する比を比結晶化度あるいは結晶化度の関係を知る値として求めた。

3. 結 果

第1, 2図は湿潤状態のセルロース(遠心法, pF 3.93)とジャガイモデンプン(蒸気圧法, 30日)のX線回折図で、結晶部(a_c)と非晶部(a_a)の分離の例を示したものである。蒸気圧法で15~30日吸湿させたものおよび遠心法でpF 3.93~4.20で脱水したものの各湿潤状態のセルロースおよびジャガイモデンプンの a_c, a_a および

Table 1. The Moisture Contents and the Relative Crystallinity of the Moistened Cellulose and Potato Starch.

	air dried	moistened after dehydration	day RH%	vapor method			centrifugation method			
				10 100	20 100	30 100	pF RH%	3.93 99.4	4.00 99.3	4.08 99.2
cellulose moisture content %	5.15	4.90		17.47	20.19	22.15	27.92	26.63	25.63	24.00
a_c (cm ²)	105.3	115.1		94.6	97.2	98.8	97.9	98.4	99.7	96.2
	1	1.09		0.90	0.92	0.94	0.93	0.93	0.95	0.91
a_a (cm ²)	48.5	51.3		42.4	38.8	39.8	37.2	39.0	42.3	40.0
	1	1.06		0.87	0.80	0.80	0.78	0.80	0.87	0.82
a_c/a_t (ratio)	0.683	0.691		0.691	0.715	0.713	0.725	0.716	0.702	0.703
	1	1.01		1.01	1.05	1.05	1.06	1.05	1.03	1.03
potato starch moisture content %	19.80	16.57		44.60	44.97	49.99	54.63	54.15	53.74	49.74
a_c (cm ²)	25.6	21.9		34.1	35.7	33.8	27.4	28.7	27.3	28.5
	1	0.86		1.34	1.40	1.32	1.07	1.12	1.07	1.11
a_a (cm ²)	80.9	102.7		67.7	66.8	71.7	62.5	63.9	66.2	65.5
	1	1.27		0.84	0.83	0.89	0.77	0.79	0.82	0.81
a_c/a_t (ratio)	0.240	0.176		0.335	0.348	0.320	0.304	0.310	0.290	0.303
	1	0.73		1.40	1.45	1.34	1.27	1.29	1.22	1.26

Samples: the moistened cellulose and potato starch.

a_c and a_a indicate the crystalline and amorphous portions in the X-ray diffractograms of the samples, respectively.

$a_t = a_c + a_a$

a_c/a_t の値と風乾試料に対するこれら湿潤試料の値の比を水分含量とともに第1表に示した。

セルロースについて第1表でみると、風乾物に対する湿潤物の結晶化度は a_c では 0.9~0.95 と若干低くなっているが、 a_a で 0.78~0.87, a_c/a_t で 1.01~1.06 と増大が示されている。また P_2O_5 で室温で乾燥したのち15日間大気中で吸湿させたものは a_a では 1.06 と結晶化度の減少が示されているが、 a_c で 1.09, a_c/a_t で 1.01 と結晶化度は同じかわずかな増大が示されている。これらの結果から、Morsi¹⁶⁾ の報告にもみられ、また従来から知られているように、セルロースでは乾燥および吸湿しても結晶化度は余り変わらぬと考えられる。したがって湿潤セルロースの水分含量は17~28%と相違するが、結晶化度はほとんど同程度であると思われる。

ジャガイモデンプンについてみると、風乾試料に対する湿潤試料の比は a_c で 1.07~1.40, a_a で 0.77~0.89, a_c/a_t で 1.22~1.45 とすべて湿潤物での結晶化度の増大が示されている。また P_2O_5 で乾燥後大気中で吸湿させたものは a_c で 0.86, a_a で 1.27, a_c/a_t で 0.73 とすべて結晶化度が風乾物よりも低いことが示された。この結果、 P_2O_5 で乾燥後15日程度の大気中で吸湿では風乾物での元の結晶構造の状態に回復していないと考えられる。また湿潤物の水分含量は44~54%と相違し、水分含量と比結晶化度との関係は明確でないが、この程度の吸湿のものではほぼ同程度の結晶化度であろうと思われる。

4. 考 察

4-1. 結 晶 化 度

X線回折法によるデンプンの量的な結晶化度の測定は Sterling¹⁸⁻²⁰⁾ や Lelievre²¹⁾ が報告しているが、あまり多くない。これは一般的な測定法が明らかでないためと考えられ、また100%結晶化度のものが明確でないので、相対的な比結晶化度や結晶度指数が用いられている。そこでX線回折図で a_c と back ground を分け、更に Hermans^{12,15-17)} の報告を参考にして back ground から a_a を分離し結晶化度を求めてみた。

100%結晶質および100%非晶質のそれぞれに比例する反射強度成分の面積を A_c, A_a とすると、Hermans¹⁵⁾ は $a_c = x \cdot A_c, a_a = (1-x) \cdot A_a$ であるとしている。本実験では100%結晶化度や種々の結晶化度をもつデンプン試料が明らかでないので、結晶部および非晶部での反射比例常

数は同じであると仮定した。これは結晶化度、 $x = \frac{a_c}{a_t}$ 、非晶化度、 $(1-x) = \frac{a_a}{a_t}$ と云う考えであって、100%結晶化度および非晶化度のそれぞれに比例する全反射強度は $A_c = A_a = a_t$ とすべて同じであるという仮定である。

セルロースについて a_c/a_t の値を第1表でみると、風乾物で0.68, 湿潤物で0.69~0.73であり、従来から知られているセルロースの結晶化度²¹⁻²⁶⁾ とほとんど同じである。したがって、 a_c/a_t を結晶化度と考えて良いと思われる。またジャガイモデンプンの a_c/a_t の値をみると、風乾物で0.24, 湿潤物で0.29~0.35の値であり、この値は従来での報告にあるジャガイモデンプンのそれぞれの結晶化度^{1,18,19,27)} の0.24, 0.28~2.32とほぼ同じである。したがってセルロースの場合と同じくジャガイモデンプンにおいても a_c/a_t は結晶化度と考えて良いと思われる。このようにセルロースおよびジャガイモデンプンについて a_c/a_t の値を結晶化度として良いと考えられたので、更にさきに報告⁶⁾ したネーゲリーアミロデキストリンの結晶化度についても検討した。

ネーゲリーアミロデキストリンはジャガイモデンプン10gを30°Cの16%硫酸100mlで酸処理し、水洗後pF 3.93~4.20の遠心法で脱水調製したものであるが、それらの酸処理日数の異なるネーゲリーアミロデキストリンの結晶化度の平均値の結果を第2表に示した。この表でみられるように、酸処理しないもので約0.34, 酸処理したものは60日で0.43, 90日で0.46の結晶化度が示される。これらの値は酸処理しないものに対して1.25および1.33倍である。酸分解残渣から計算した結晶化度の増大は60日で1.18倍, 90日で1.28倍となっており、前述のX線回折法での値はこれらと似ていることから、酸処理デンプンの場合でも a_c/a_t を結晶化度として良いことを示すものと考えられる。

以上のように、 a_c/a_t による結晶化度の測定法は種々の仮定や結晶部の分離に任意性があるが、 a_c/a_t を結晶化度の値として良いと考えられ、湿潤セルロースでは 0.71 ± 0.02 , 湿潤ジャガイモデンプンでは 0.32 ± 0.03 , 湿潤ネーゲリーアミロデキストリンでは0.46程度の結晶化度と思われる。

4-2. 飽和水分状態

蒸気圧法および遠心法で得られた湿潤セルロースは水分含量が17~28%と相違するが、結晶化度は 0.71 ± 0.02 でほとんど同じである。したがってこれら結晶化度から

Table 2. Crystallinity of Nægeli Amylodextrin Prepared from Potato Starch by the Acid Hydrolysis Method.

hydrolysis time (day)	0	15	30	45	60	75	90
hydrolysis ratio (%)	0	3.3	7.6	11.3	15.2	18.7	22.0
hydrolysis residue	1	0.967	0.924	0.887	0.848	0.813	0.780
1/hydrolysis residue	1	1.04	1.08	1.13	1.18	1.23	1.28
a_c (cm ²)	37.5	43.9	45.3	47.9	48.3	48.8	50.5
a_a (cm ²)	72.0	67.4	63.6	66.4	64.8	60.4	60.6
a_c/a_i	0.342	0.394	0.416	0.419	0.427	0.447	0.455
	1	1.15	1.22	1.23	1.25	1.31	1.33

a_c and a_a indicate the crystalline and amorphous portions in the X-ray diffractogram of Nægeli amylo-dextrin, respectively. Nægeli amylo-dextrin was prepared from potato starch by treatment with 16% sulfuric acid at 30°C.

飽和水分状態を決めることは難しい。著者らはさきに結晶化度 (x) と飽和水分量 (R) は (4) 式の関係があることを報告²⁾ したので、

$$R = 0.667(0.18x + 1 - x) \quad \dots (4)$$

この (4) 式により飽和水分量を計算した。

セルロースの場合、その平均結晶化度が0.71では水分量 (R) は0.279となる。この値は繊維飽和点 (Fiber saturation point) の0.28²⁶⁾ と同じであり、飽和水分量と考えられる。更に、この水分量は遠心法の pF 3.93 で得られていることから、この pF 値でセルロースの飽和水分状態と思われる。また3.93以上の pF 値では水分量が少ないので脱水されすぎであり、蒸気圧法の場合の30日程度での水分量は0.22 (22%) であって、これは吸湿が不十分のために水分量が少ないと考えられる。

ジャガイモデンプンでは0.32の結晶化度で計算すると R は0.49である。Hellman はジャガイモデンプンの飽和水分量を蒸気圧で求め0.509としており⁷⁾、本実験の結果とほぼ同じである。この飽和水分量は蒸気圧法で30日の吸湿、遠心法では若干結晶化度の値が平均値より低い、pF 4.20 で得られているので、これらがジャガイモデンプンの飽和水分状態と考えられる。

5. 要 旨

著者らは X 線回折法により湿潤セルロース及びジャガイモデンプンの結晶化度を測定し、それらの結晶化度から計算された水分量によって飽和水分状態を決定した。

1. セルロース及びジャガイモデンプンの湿潤試料の X 線回折図において、 2θ の 4° (8°) と 37° における反

射強度の両点を直線で結び、分けられた上部 ($a_c + a_a$) は結晶部及び非晶部の相対反射強度成分である。そして 2θ の 4° から 37° までの反射強度の谷を滑らかな曲線で結んで分けた上部 (a_c) は結晶部に相当し、下部は非晶部に相当する。

2. X 線回折図における結晶領域 (a_c) の結晶及び非晶領域 ($a_c + a_a$) に対する比は結晶化度と考えられる。

3. セルロースの結晶化度は風乾物で0.68、湿潤物で 0.72 ± 0.02 であった。その飽和水分量は28%で、遠心法での pF 3.93 で得られた。

4. ジャガイモデンプンの結晶化度は風乾物で0.24、湿潤物で 0.32 ± 0.03 であった。その飽和水分量は49%で、その飽和水分状態は蒸気圧法で30日、遠心法で pF 4.20 の処理で得られた。

文 献

- 1) NARA, S., M. MORI and T. KOMIYA: Stärke, 30, 111, 1978.
- 2) NARA, S.: Stärke, 30, 183, 1978.
- 3) NARA, S.: Stärke, 31, 73, 1979.
- 4) NARA, S., H. TAKEO and T. KOMIYA: Stärke, 33, 329, 1981.
- 5) 奈良省三: 澱粉科学, 28, 24, 1981; S. NARA: Bulls. Fac. Agr. Mie Univ., 64, 39, 1982.
- 6) 奈良省三, 板倉正司, 小宮孝志: 三重大農学報, No. 67, 1983.
- 7) HELLMAN, T. F. BAESCH and E. H. MELVIN: J. Am. Chem. Soc., 74, 348, 1952.
- 8) 奈良省三, 藪本義雄, 山口献三, 前田 歳: 農化, 43, 570, 1969.
- 9) 奈良省三, 山口献三, 岡田勝宏: 澱粉工誌, 16,

- 1, 1968.
- 10) 久下 喬, 鈴木繁男, 中村道徳: 澱粉科学実験法, 朝倉書店 (東京), p. 132 (1979)
- 11) BARVER, L. D.: Soil physics; 野口弥吉, 福田仁志 訳: ベーバー土壌物理学, 朝倉書店 (東京), p. 222 (1948)
- 12) ALEXANDER: X-ray diffraction methods in polymer science, 浜田文将, 梶 慶輔訳, 高分子の X 線回析 (上), 化学同人 (京都) p. 64, 74, pp. 150 ~155 (1973).
- 13) HERMANS, P. H. and A. WEIDINGER: J. Appl. Phys., **19**, 491, 1948.
- 14) HERMANS, P. H. and A. WEIDINGER: J. Polymer Sci., **4**, 135, 1949.
- 15) HERMANS, P. H. and A. WEIDINGER: Makromol. Chem., **44-46**, 24, 1961.
- 16) WEIDINGER, A and P. H. HERMANS: Makromol. Chem., **50**, 98, 1961.
- 17) CHALLA, G., P. H. HERMANS and A. WEIDINGER: Makromol. Chem., **56**, 169, 1962.
- 18) MORSI, M. S. K., C. STERLING and R. H. VOLMAN: J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1217, 1967.
- 19) STERLING, C.: Stärke, **12**, 182, 1960.
- 20) MORSI, M. K. S. and C. STERLING: Carbohydrate Res., **3**, 97, 1966.
- 21) LELIEVRE, J.: Stärke, **26**, 85, 1974.
- 22) HERMANS, P. H.: Physics and Chemistry of Cellulose fiber, Elsevier (New York), p. 316 (1949).
- 23) HOWSMON, J. H.: Textile Res. J., **19**, 152, 1949.
- 24) KASI, W.: Z. Elektrochem., **57**, 525, 1953.
- 25) 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 (東京), p. 135~153 (1967).
- 26) 祖父江寛, 福原節雄: 工化誌, **60**, 32, 1957.
- 27) ZOBEL, H. F. and R. SENTI: Program of 45 th Annual Meeting American Association of Cereal Chemist, p. 40 (1960), 二国二郎: デンプンハンドブック, 朝倉書店 (東京), p. 64, 1961.
- 28) BROWN, H. P., A. J. PANSHIN and C. C. FORSAITH: Text Book of Wood Technol. (2), Mc. Graw Hill (New York), p. 26 (1952).

Summary

The authors measured the crystallinity of moistened cellulose and potato starch by the X-ray diffraction method and determined the water saturated state by means of the moisture contents calculated from their crystallinity.

1. In the X-ray diffractograms of the moistened samples of cellulose and potato starch, the upper area ($a_c + a_a$) which was separated by the straight line joining the points of intensity at 37° and 4° (8°) of 2θ was the relative reflection area in the crystalline and amorphous portions. The under area was the back ground of the non-relative reflection area. The upper area (a_c) separated by the smooth curve joining the minimum intensity at 4° to 37° of 2θ corresponded to the crystalline portion, and the under area corresponded to the amorphous one.

2. The ratio of the crystalline portion (a_c) to the sum of the crystalline and amorphous portions ($a_c + a_a$) in the X-ray diffractogram was considered to be crystallinity.

3. The crystallinity of the air dried and the moisture saturated samples of cellulose were 0.68 and 0.71 ± 0.02 , respectively. The saturated moisture content of cellulose was 28% and the saturated state was given by the centrifugal method at pF 3.93.

4. The crystallinity of the air dried and water saturated samples of potato starch were 0.24 and 0.32 ± 0.03 , respectively. The saturated moisture content of potato starch was 49% and the saturated state was given by means of the vapor process for 30 days and the centrifugation at pF 4.20.