

デンプン粒の酸抵抗性について

奈良省三・坂倉正司・小宮孝志

On the Acid Resistance of Starch Granules

Shozo NARA, Masashi SAKAKURA and Takashi KOMIYA

1. 結 言

著者らは X 線回折法¹⁾、リゲイン法²⁾、比容積法³⁾および重水置換法⁴⁾について得られたデンプンの結晶化度について報告し、またデンプンの水分収着⁵⁾に関して報告した。結晶性高分子における結晶部は非晶部よりも酸抵抗性が高いと考えられ、セルロースでは酸加水分解により結晶化度の測定や 100% 結晶化度のものの調製がなされている⁶⁻¹⁰⁾。デンプンでも酸処理により結晶化度の高いネーゲリーアミロデキストリンやリントナーデンプンの調製がされているが、デンプンでの酸処理は温度の影響が大きく、また酸分解や X 線回折法による結晶化度の定量的な測定はなされていない¹¹⁻¹⁵⁾。そこで X 線回折法によりネーゲリーアミロデキストリンの比結晶化度の増大や温度によるデンプンの酸抵抗性の差違について明らかにした。

2. 試料および実験方法

2-1. 試料：デンプンは市販品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もので、ジャガイモ、サツマイモ、タピオカ、コムギ、コメ、モチゴメ、トウモロコシ、ハイアミローストウモロコシである。水分含量は 120°C で 4 時間の真空乾燥法による減量を対無水物 (dry basis) で示した。

2-2. ネーゲリーアミロデキストリン：200 ml の共栓付三角フラスコにジャガイモデンプン 10 g (無水物換算) をとり、これに 16% 硫酸 (1:5 w/w) を 100 ml 加え、30°C に保ち、1 日毎に 1 回攪拌した。15~90 日間処理したのち、3000 rpm で 15 分間遠心分離した。上澄中の糖量をフェノール硫酸法で定量して酸分解量を求めた。

沈殿は遠心分離法で水洗したのち、湿潤状態で保存し、pF 測定用遠心分離機 (佐久間製作所 No. 55-1) で 50 分間遠心脱水して X 線回折用の試料とした。回転数は 11000, 13000 および 15000 rpm で、それらの pF は次式¹⁶⁾の計算によりそれぞれ 3.93, 4.08 および 4.20 の値を示した。この pF 値は遠心効果 (重力 g の倍数) の値の対数で、pF 4 は 10⁴ g の遠心力のことである。

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

r = 半径 6.307 cm, g = 重力の加速度, n = 回転数 rpm

2-3. X 線回折法：既法¹⁾と同様に行い、Wakelin 法と Hermans 法に準じて比結晶化度を測定した。100% 非晶質のものは風乾試料を P₂O₅ で若干乾燥したのち、磁器製のボールミル (Maris 型) で 40 時間処理したものである。

X 線装置は理学電気製 D-3F 型で、X 線は 30 KV, 15 mA での Cu, K_α 線で Ni フィルターを通した。Divergence および Scatter の slit 巾は共に 1° で Receiving slit は 0.4 mm である。試料はアルミ棒 (厚さ 0.15 cm) で保持し、対称反射法で行った。走査は 2θ を 4° から 37° で、チャート速度は毎分 2 cm で、2θ の 1° はチャート巾 1 cm に相当する。最大反射強度は 1600 c/s で、チャートの高さは 24 cm である。

対称反射法の場合の反射強度 (I_r) の規格化強度 (I_N) は対称透過法での規格化式¹⁸⁾に準じて次のように導いた。

$$I_r = \frac{I_0 A}{2\mu} [1 - \exp(-2\mu t \operatorname{cosec} \theta)],$$

$$I_{r1} = \frac{(I_0)_1 A t_1}{2D_1} [1 - \exp(-2D_1 \operatorname{cosec} \theta)]$$

$$(I_0)_1 = k \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho' = k \mu' \rho'$$

$$I_{t1} = \frac{k\mu'_{t1}A}{2D_1} [1 - \exp(-2D_1 \operatorname{cosec} \theta)]$$

$$= \frac{kAD_1}{2D_1} [1 - \exp(-2D_1 \operatorname{cosec} \theta)]$$

$$= \frac{kA}{2} [1 - \exp(-2D_1 \operatorname{cosec} \theta)]$$

$$I_{t2} = \frac{kA}{2} [1 - \exp(-2D_2 \operatorname{cosec} \theta)]$$

$$\frac{I_{t1}}{I_{t2}} = \frac{[1 - \exp(-2D_1 \operatorname{cosec} \theta)]}{[1 - \exp(-2D_2 \operatorname{cosec} \theta)]}$$

1次ビームの強度の補正を p/p_R とすると、規格化強度 I_N は $I_N = I_t \cdot \frac{P_R}{P} [1 - \exp(-2D \operatorname{cosec} \theta)]^{-1}$ で示される。1次ビームの強度はシリコン粉末を整形したものを基準 (P_R) とし、測定前後に変化がないので $P_R = P$ とした。ジャガイモデンプンの密度 (ρ) を $1.517^{23)}$ とすると、線吸収係数 $\mu^{18)}$ = 11.75 となる。充填での見掛けの

密度 (ρ') が 0.75 程度で、試料の厚さ $t = 0.15$ cm であったので、X線光学密度 $D = \mu' t = \left(\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho'\right) t \approx 0.87$ となる。 2θ の 37° 以下では指数部分の値は小さく、 $I_N \approx I_t$ となるので規格化の処理はしなかった。また波長の短い Cu, K α 線の質量吸収係数は小さく¹⁸⁾、空気散乱も小さいので本実験のように絶対的な値でなく、相対的な値を知るためには結果に大差がないと考えて空気散乱の補正はしなかった。

以上のことから、Wakelin^{17,18)} に準じたものは同じ散乱質量の規格化のみを行ったが、最終的には積分強度が 250 (cm^2) に対する値とした。これはボールミル処理のものの積分強度が約 250 cm^2 であったことによるものであるが、ボールミル処理のものの積分強度 $\sum_{\theta} (I_a)_0$ と結晶性のものの積分強度 $\sum_{\theta} (I_t)_0$ の比 $\sum_{\theta} (I_a)_0 / \sum_{\theta} (I_t)_0$ を 2θ の 1° ごとの反射強度 (I_i) に乗じて、まず結晶性

Table 1. The Relationship between Hydrolysis Ratio and Relative Crystallinity of Nägeli Amylodextrin of Potato Starch.

Hydrolysis		0	15	30	45	60	75	90
period	(day)	0	15	30	45	60	75	90
ratio	(%)	0	3.3	7.6	11.3	15.2	18.7	22.0
residue	(ratio)	1	0.967	0.924	0.887	0.848	0.813	0.780
pF 3.93								
moisture	(%)	35.56	36.99	38.56	40.46	41.94	43.58	44.92
$\sum_{\theta} (I_a - I_t)_0$	(cm^2)	61.1	65.4	67.6	72.0	74.6	77.3	81.4
a_c	(cm^2)	36.3	43.2	40.7	44.2	47.7	50.6	48.7
pF 4.08								
moisture	(%)	35.11	36.75	38.32	40.03	41.71	43.37	44.89
$\sum_{\theta} (I_a - I_t)_0$	(cm^2)	61.0	66.2	68.2	73.0	77.4	79.3	79.3
a_c	(cm^2)	37.2	44.2	45.9	49.5	48.5	47.1	50.4
pF 4.20								
moisture	(%)	34.27	35.39	37.27	39.11	39.67	41.31	42.06
$\sum_{\theta} (I_a - I_t)_0$	(cm^2)	58.1	65.6	68.6	72.9	76.0	79.4	80.3
a_c	(cm^2)	38.9	44.2	49.4	50.0	48.7	48.6	52.4
mean								
$\sum_{\theta} (I_a - I_t)_0$	(cm^2)	60.1	65.7	68.1	72.6	76.0	78.7	80.3
		1	1.09	1.13	1.21	1.27	1.31	1.34
mean	a_c (cm^2)	37.5	43.9	45.3	47.9	48.3	48.8	50.5
		1	1.17	1.21	1.28	1.29	1.30	1.35
1/hydrolysis residue		1	1.04	1.08	1.13	1.18	1.23	1.28

$\sum_{\theta} (I_a - I_t)_0$ expressed the crystalline area of starch based on the Wakelin method. a_c expressed the crystalline area of starch based on the Hermans method. Ten grams of potato starch were hydrolyzed in 200 ml of 16% sulfuric acid at 30°C for 15 to 90 days.

のものの積分強度をボールミルのそれと等しくした。次いで両者の反射強度の差の絶対値の積分 $\sum_0^{\theta} (|I_0 - I_1|)_\theta$ の面積を求め、この面積に $250/\sum_0^{\theta} (I_0)_\theta$ の値を乗じて補正した。

また Hermans¹⁸⁻²⁰⁾ に準じたものは既報^{1,5)} のごとく、X線回折図での各谷を滑らかな曲線で結び、上部を結晶部の面積 (a_c) とし、この値を $\sum_0^{\theta} (I_1)_\theta = 250 \text{ cm}^2$ で補正した。

2-4. 酸加水分解率: 50 ml の共栓付三角フラスコに試料 1.5 g (無水物換算) をとり、16%硫酸 15~45 ml を加え、毎日1回攪拌しながら 30~55°C の温度で1~18日間加水分解した。分解後遠心分離し、上澄液をフェノール硫酸法でグルコースとして定量し、0.9を乗じて加水分解率を求め、これから加水分解残渣を計算した。

3. 結 果

デンプンの X 線回折法による結晶化度は吸湿により増大するので、最大結晶化度の状態で測定するのが良いと考えられる。これは風乾試料を飽和蒸気圧法での平衡水分状態で得られると考えられる。しかしネーゲリーアミロデキストリンは風乾すると結晶化度が変り、吸湿させても元の状態に回復しないとされているので¹⁵⁾、試料を風乾し蒸気圧法で飽和水分状態のものにして行うことができない。著者はさきに蒸気圧法での飽和水分のデンプンは遠心法の $pF=3.93$ で得られたことを報告した。そこでネーゲリーアミロデキストリンは湿潤状態で保存し、 $pF3.93\sim4.20$ での遠心法で脱水し X 線回折法に用いる試料とした。15~90日間処理したネーゲリーアミロ

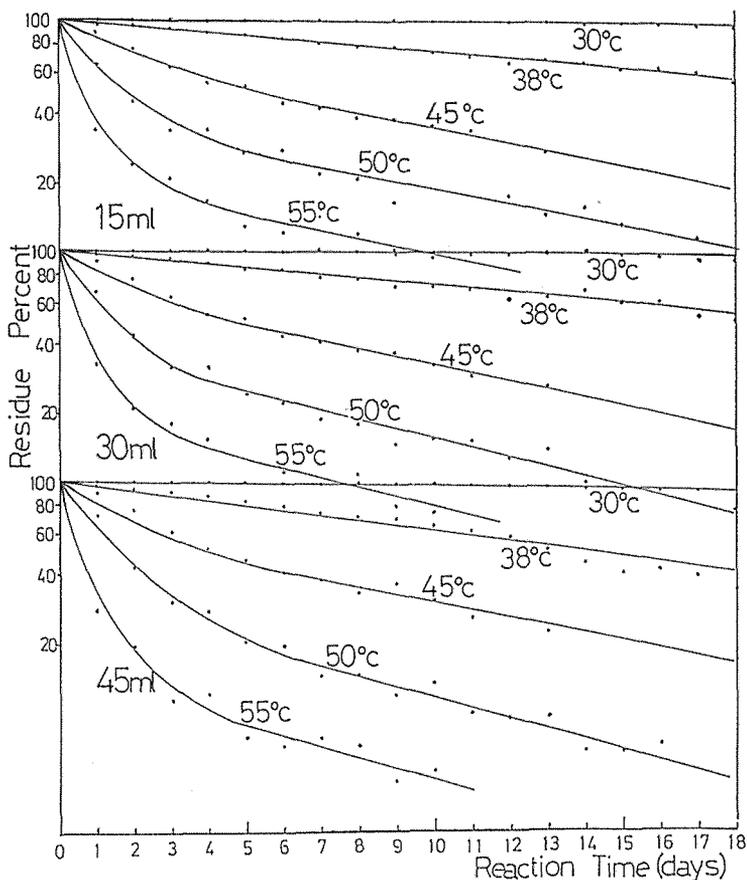


Fig. 1. Effects of the Starch Concentration and the Reaction Temperature on Hydrolysis Rate of Potato Starch by the Sulfuric Acid.

Potato starch (1.5g) in 16% sulfuric acid solution (15, 30 and 45 ml) was hydrolyzed at the various temperature (30°, 38°, 45°, 50° and 55°C).

デキストリンの酸加水分解率とそれらの pF 3.93, 4.08 および 4.20 での脱水試料の水分含量, X 線回折法での $\sum_p (|I_a - I_c|)_0$ および a_c の面積との関係を第 1 表に示した。

第 1 表に示されるように処理日数の増大につれて加水分解率は増大し, 90日で約22%の分解が示されている。この値は貝沼の結果¹⁵⁾ に類似する。また既報の結晶化度に比例する^{1, 9)} とした $\sum_p (|I_a - I_c|)_0$ および a_c の面積は加水分解の増大につれて増大しているが, これらの値は各 pF での結果に大差はない。そこでそれらの平均の値についても第 1 表に示したが, 無処理のものに対するこれらの面積比を比結晶化度とすると, 90日処理のものは 1.35倍になっている。

またジャガイモデンプン 1.5g に 16% 硫酸を加えて 30 ~ 55°C で酸分解したものの残渣を分解日数に対して半対数で示すと第 1 図のようである。即ち, 15, 30, 45 ml のいずれの酸量でも 30° および 38°C ではその関係は直線的であるのに対し, 45°C 以上では分解当初は曲線で, その後は直線で示される。これらの分解度合は温度が高いほど大となっているが, これらの直線部分を分解日数零に外挿すると, 30° および 38°C では 100% であり, 45°C 以上では酸量により多少相違するが, 45°C で 60%, 50°C で 30%, 55°C で 18% と温度が高くなるに従って著しく減少し, 温度が高いほど酸抵抗性が著しく減ずると考えられる。

4. 考 察

ネーゲリーアミロデキストリンの調製における 30°C でのデンプンの分解は非晶部のみで結晶部では行われないとされている^{11, 12, 15)}。したがってもしそうであるとすれば加水分解の増加はそのまま結晶化度の増大をもたらす。初めの試料に対する分解残渣率の逆数は結晶化度の増大率を示すことになる。X 線回折法による X 線の利用率や試料の水分含量の相違による補正は行っていないが, 得られた比結晶化度とこれら増大率の値を第 1 表下段から比較すると, 比結晶化度の値は 60日で分解による増大率 1.18 に対して 1.25, 75日で 1.23 に対して 1.31, 90日で 1.28 に対して 1.35 と多少高いがほぼ似た値である。このように酸加水分解残渣率の逆数からも, また X 線回折法からもほぼ似た結晶化度の増大が示された。Cleven²¹⁾ はネーゲリーアミロデキストリンの結晶化度を 33% と報告している。湿潤ジャガイモデンプンの結晶

化度は 28%²²⁾ あるいは相対湿度 80% での平衡水分のもので 27%²³⁾ と報告されているが, 著者らによると水分飽和ジャガイモデンプンの結晶化度は 32%²⁾ である。この値を用いると 75~90日処理のものは 42~43% の結晶化度と考えられる。

以上のようにデンプンは結晶部と非晶部からなり, 結晶部は非晶部より酸抵抗性であると考えられる。セルロースでの酸加水分解においては, Philipp⁹⁾ は結晶部と非晶部のそれぞれの指数関数的分解の和であるとし, Roseveare⁹⁾ は結晶部は分解されないとして一般的指数曲線²⁴⁾ で示している。そこで, 半対数グラフでの直線部分を分解日数零に外挿した切点の値が結晶化度を示すことになる。

第 1 図の半対数グラフで直線部分を零に外挿すると, デンプンの酸加水分解残渣は 30°C と 38°C ではほぼ 100%, 45°C では 60%, 50°C では 30%, 55°C では 18% と示される。この結果, デンプンの酸加水分解残渣は

Table 2. Effect of Reaction Temperature on the Resistant Portion to 16% Sulfuric Acid in Potato Starch Granules.

Temp. (°C)	Amount of acid (ml)	C_0	a_0	K_c	K_a
30	15	101.8	—	0.0088	—
	30	101.7	—	0.0087	—
	45	101.2	—	0.0083	—
38	15	101.3	—	0.0377	—
	30	100.2	—	0.0391	—
	45	101.5	—	0.0469	—
45	15	67.5	37.6	0.0723	0.479
	30	72.1	33.4	0.0853	0.482
	45	62.7	42.6	0.0773	0.427
50	15	38.2	61.3	0.0786	0.787
	30	41.3	60.5	0.1086	0.737
	45	33.5	74.7	0.1082	0.829
55	15	21.9	78.2	0.0852	1.744
	30	18.4	81.7	0.0813	1.673
	45	14.6	85.3	0.1000	1.783

C_0 = the ratio of the resistant portion to 16% sulfuric acid in potato starch granules; a_0 = the ratio of the low resistant portion to 16% sulfuric acid in potato starch granules; K_c = reaction rate constant of C_0 ; K_a = reaction rate constant of a_0 .

30°C と 38°C では 1 つの指数関数, 45°C 以上では 2 つの指数関数の和で示されると考えられる。そこでデンプンの酸抵抗性部分の重量分率を C_0 , 非(弱)抵抗性部分の重量分率を a_0 とし, それぞれの反応速度定数を K_c, K_a , 反応日数を t とすると, それぞれの酸加水分解残渣 R_c, R_a は (1), (2) 式で示され, 全加水分解残渣 R はそれらの和として (3) 式で示される。

$$R_c = C_0 e^{-K_c t} \quad (1), \quad R_a = a_0 e^{-K_a t} \quad (2)$$

$$R = R_c + R_a = C_0 e^{-K_c t} + a_0 e^{-K_a t} \quad (3)$$

$K_c \ll K_a$ と仮定すると, R_a は速やかに分解されるので, 或る時点からは R_c に対して無視しうようになり, R は (4) 式の如く 1 つの指数関数で示されるようになる。

$$R \doteq R_c = C_0 e^{-K_c t} \quad (4)$$

この (4) 式は第 1 図の 45°C 以上での直線部分の反応と考えられる。そこでこの直線部分において, 例えば次に示す ΣA 法 (分割和法)²⁴⁾ で 5 日から 11 日までと 12 日から 18 日までの 2 つに分割し C_0, K_c を求め, 更に (3) 式から同様に a_0, K_a を求める。

$$\sum_{t=5}^{11} \log R = 7 \log C_0 - \sum_{t=5}^{11} t (k_c \cdot \log e)$$

$$\sum_{t=12}^{18} \log R = 7 \log C_0 - \sum_{t=12}^{18} t (k_c \cdot \log e)$$

また 30°C と 38°C についての直線関係は (1) 式で示されると考えられるので, 上と同様にして C_0, K_c を求めた。これらの結果を第 2 表に示した。

第 2 表に示されるように, ネーグリーアミロデキストリンの調製温度とされている 30°C と 38°C ではすべて C_0 は 100% であって, K_c は 0.009, 0.04 程度である。 C_0 は 45°C 以上では酸量により多少異なるが, 45°C で 67, 50°C で 38, 55°C で 18 と温度の上昇により減少するが, K_c はそれぞれ 0.08, 0.1, 0.09 とわずかに温度とともに増大するようであるが, 大差はない。また非(弱)抵抗性の a_0 は C_0 と反対に温度上昇により増大し, 45°, 50° および 55°C で K_a はそれぞれほぼ 0.5, 0.7 および 1.7 と著しい増大がみられる。

このように酸抵抗性部分の重量分率の C_0 や非抵抗性部分の重量分率の a_0 は一定でなく, 処理温度により相違し, また酸量によっても変わる。これは固液相反応で

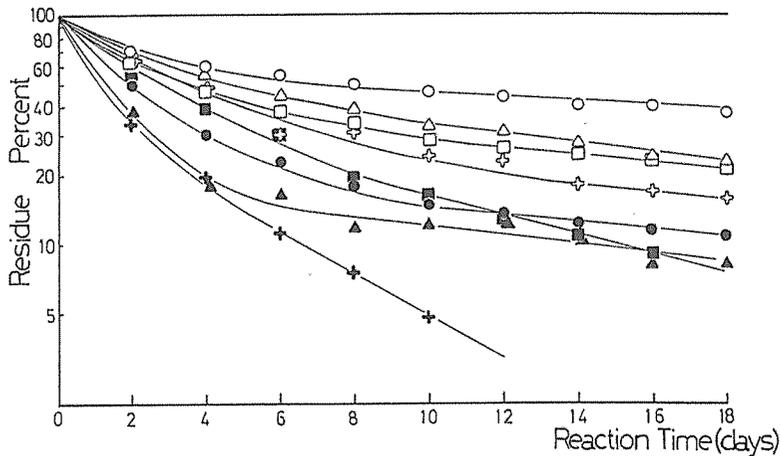


Fig. 2. Changes in the Amounts of Hydrolysis Residue of Various Starches with Time Course.

The starch sample (1.5 g) was treated with 16% sulfuric acid (15 ml) at 50°C. The amount of hydrolysis residue of the sample was estimated by the phenol-sulfuric acid method;

○ = high amylose corn; △ = corn; □ = wheat; ⊕ = potato; ● = tapioca; ▲ = rice; ■ = sweet potato; ⊕ = waxy rice.

あるためとも考えられるが、相対的な関係を知るためには一定条件で行わねばならないと考えられる。そこでデンプン 1.5g, 酸量 15ml, 温度 50°C の条件での種々のデンプンの加水分解残渣を日数に対して半対数グラフで示すと第2図の如くである。

この図でみられるように、酸分解はハイアミロストウモロコシ<トウモロコシ<コムギ<ジャガイモ<タピオカ<サツマイモ<コメ<モチゴメの順で分解されやすいことを示している。これらのデンプンの C_0 , K_c , a_0 および K_a をさきに述べた方法で求め、 C_0 の値の小さい順に第3表に示す。

第3表の C_0 の値と第2図の分解の傾向をみると、モチゴメとサツマイモを除いてすべて C_0 の値が高いものほど分解され難いことを示している。一方、 K_c についてみると、一般に0.02~0.05であるのに対してサツマイモは0.1, モチゴメは0.2と著しく高い値を示し、この2つのデンプンはその他のデンプンに比べて著しく酸分解され易いと考えられる。したがって C_0 は酸抵抗性部分の量的なものであり、 K_c はその質的なものであって、サツマイモとモチゴメは弱い結合の酸抵抗性部分が多いのではないかと考えられる。また a_0 と K_a も同じように非(弱)抵抗性部分の量的なものと質的なものを示すも

Table 3. The Ratio of the Resistant Portion to 16% Sulfuric Acid at 50°C in the Various Starch granules.

Starches	C_0	a_0	K_c	K_a
Rice	19.6	80.4	0.0466	0.677
Tapioca	20.2	80.4	0.0342	0.474
Potato	29.6	66.0	0.0349	0.270
Wheat	39.1	62.5	0.0339	0.418
Waxy rice	40.1	59.9	0.2110	0.880
Sweet potato	43.7	49.6	0.0995	0.403
Corn	54.6	47.0	0.0489	0.398
High amylose corn	56.1	36.2	0.0217	0.326

The starch sample (1.5g) was treated with 16% sulfuric acid (15ml) at 50°C. The amount of hydrolysis residue of the sample was estimated by the phenol-sulfuric acid method.

C_0 =the ratio of the resistant portion to 16% sulfuric acid in starch granules; a_0 =the ratio of the low resistant portion to 16% sulfuric acid in starch granules; K_c =reaction rate constant of C_0 ; K_a =reaction rate constant of a_0 .

ので、一般に K_a の値は0.4程度であるが、ジャガイモデンプンは0.27であり、モチゴメは0.9と高い。したがってジャガイモは他のデンプンより分解され難い非(弱)抵抗性部分を持ち、モチゴメは分解され易い非(弱)抵抗性部分をもつと考えられる。

5. 要 約

1) ネーゲリーアミロデキストリンの調製において、16%硫酸での 30°C でのジャガイモデンプンの分解はすべて非晶部でおきると考えられる。90日間処理したものの分解率は22%で、その比結晶化度の増大は X 線回折法でもほぼ同じ1.35倍が示された。

2) ジャガイモデンプンの酸加水分解は 30°, 38°C では1つの指数関数の式で示され、その酸抵抗性部分の重量分率 (C_0) は100%であった。45°C 以上での酸加水分解は2つの指数関数の式で示され、45°C で67%, 50°C で38%, 55°C で18%と温度の上昇につれて C_0 が減少した。またこれら温度での分解速度定数 (K_c) はあまり大差がなかった。非(弱)酸抵抗性部分の重量分率 (a_0) とその分解速度定数 (K_a) は温度の上昇につれて増大した。

3) 種々のデンプンの 50°C での酸分解において、一般に C_0 が大きいほど分解され難いが、サツマイモとモチゴメは K_c が大きいので、 C_0 が大きい分解され易い。また a_0 が大きいほど分解され易いが、ジャガイモデンプンの K_a は他のものよりも小さく、分解され難い弱酸抵抗性部分を有する。

文 献

- 1) NARA, S., A. 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.
- 6) PHILIPP, H. J., M. L. NELSON and H. Z. ZUFLE: Text. Res. J., 17, 585, 1947.
- 7) BRENNER, F. C., V. J. FRILETTE and H. MARK: J. Am. Chem. Soc., 70, 877, 1948.
- 8) HERMANS P. H. and A. WEIDINGER: J. Polymer Sci., 4, 317, 1949.
- 9) ROSEVEARE: Ind. Eng. Chem., 44, 168, 1952.
- 10) 祖父江寛, 湊 宏: 工化, 60, 327, 1957.
- 11) KAINUMA, K. and D. FRENCH: Biopolymer, 10,

- 1973, 1971.
- 12) KAINUMA, K. and D. FRENCH: *Biopolymer*, **11**, 2241, 1972.
- 13) 桧作 進, 竹田靖史, 今村茂行: *農化*, **46**, 119, 1972.
- 14) ROBIN, J. P., C. MERCIER, R. CHARBONNIERE and A. GUILBOT: *Cereal Chem.*, **51**, 389, 1974.
- 15) 貝沼圭二: 鈴木繁男, 中村道徳編; *澱粉 科学実験法*, 朝倉書店(東京) p. 184, 1979.
- 16) 奈良省三, 山口猷三, 岡田勝宏: *澱工誌*, **16**, 1, 1968.
- 17) WAKELIN, J. H., H. S. VIRGIN and E. CRYSTAL: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1654, 1959.
- 18) ALEXANDER, L. H (浜田文将, 梶 慶輔訳): *高分子の X 線回折(上)* 化学同人(京都) p. 26, 64, 74, 126, 150, 159 (1973).
- 19) HERMANS, P. H. and A. WEIDINGER: *J. Appl. Phys.*, **19**, 491, 1948.
- 20) HERMANS, P. H. and A. WEIDINGER: *J. Polymer Sci.*, **4**, 135, 1949.
- 21) CLEVEN, R., C. VAN DEN BERG and L. VENDER PLAS: *Stärke*, **30**, 223, 1978.
- 22) STERLING, C.: *Stärke*, **12**, 182, 1960.
- 23) MORSI, M. K. S. and S. STERLING: *Carbohydr. Res.*, **3**, 97, 1968.
- 24) 沼倉三郎: *測定値計算法*, 森北出版(京都), p. 197, 221 (1956).

Summary

1. In the preparation of Nægeli amylopectin of potato starch by treatment with 16% sulfuric acid at 30°C, it was considered that the only amorphous portion of starch granules was hydrolyzed and crystalline portion was scarcely hydrolyzed at all. The crystallinity of Nægeli amylopectin prepared by acid treatment (the hydrolysis ratio: 0.22) was calculated to be 1.28 times larger than that of the original starch, while it was showed 1.35 times larger than that of the original starch by means of X-ray diffractometer.

2. The hydrolysis process of potato starch by the sulfuric acid at 30° and 38°C was represented with one exponential equation. The hydrolysis process at above 45°C was given by two exponential equations. The weight ratio of the acid resistant portion (C_0) at 30° and 38°C was 100%, while the values at 45°, 50° and 55°C were 67, 38 and 18%, respectively. The weight ratio of the low acid resistant portion (a_0) and the rate constant (K_a) of low acid resistant portion increased with an increase of temperature.

3. In the acid hydrolysis at 50°C, it has a tendency that a starch has high value of C_0 is resistant to deterioration. However, there is some exception, that is, sweet and waxy rice starch were more easily hydrolyzed in spite of having its high value. The above fact may be explained by its high K_a .