

(158)

(西村, 高岡) 小麦澱粉の SO_2 及び H_2O_2 処理法の検討

小麦澱粉の SO_2 及び H_2O_2 処理法の検討

西村 明美・高岡 研一 (大谷女子短大)

I 緒 言

澱粉製造の際にその漂白性を利用して製品澱粉の白さを増したり、又製造工程中の醗酵を防止する目的で、種々の化学薬品が使用されている。然し薬品処理をした場合には、澱粉が何らかの影響を受けるだろう事は当然考えなければならぬ問題であり、これは製品の品質向上の観点から大切なことである。実際には亜硫酸ガスを使う場合が多い様であるがこれに関する詳細な研究報告は少なく、SLOTTEN ら¹⁾の報告も澱粉の受ける影響については殆んど言及していない。又過酸化水素は従来、パルプ、繊維等の漂白に広く使われているので澱粉への適用性についても検討してみる必要がある。 H_2O_2 の様な酸化剤で澱粉を処理した場合には酸化或いは崩壊作用の行なわれる事が考えられるが、WURSTER²⁾ は常温で澱粉に H_2O_2 を作用させた場合には殆んど影響を受けないと報告し、最近では WHISTLER³⁾ は H_2O_2 によるアミロペクチンの酸化について報告し、浸漬液がアルカリ性で而も H_2O_2 が相当高濃度の場合には影響が大きくなるが、 $\text{pH}=3\sim5$ の様な酸性の条件ではグルコース単位当り 2 モルの H_2O_2 でも影響が殆んどないと述べている。

そこで著者らは極端な条件下で澱粉が受ける変化は別として、なるべく製造工場の条件に近い普通の方法で SO_2 及び H_2O_2 処理をした場合に、澱粉が如何なる影響を受けるかを見る目的で以下の実験を行ない、処理澱粉の諸性質の変化と、 SO_2 及び H_2O_2 の漂白性と醗酵防止力を検討した。

II 実験方法

(1) 試料澱粉の調製

強力小麦粉のピンクリボン本綿の袋に入れ蒸留水を加えてドウを作り、約20分放置後少しづつ水を加えて澱粉乳を揉み出した。これを遠心分離(3000回/分、3分間)により上部の不純物層を除去して下部の澱粉層のみを集め、澱粉価85.7、窒素含有量0.1%の澱粉を得た。この澱粉を各種の浸漬液に懸濁して10~12°Cの室温にて10時間放置後蒸留水で洗滌し、40~45°Cで乾燥させ80メッシュで篩別して試料とした。又 SO_2 水溶液は銅に濃硫酸を加えて発生させた SO_2 を蒸留水中に吹き込み各種の溶液を調製した。

(2) V I Viscogram⁴⁾

同期電動機と組み合わせて設計された攪拌機付きの容器の中に澱粉の12%懸濁液を入れ、電熱により一定の加熱を行なう。澱粉糊が90°Cに達した時、断熱して糊の温度が80°Cに冷却する迄の粘度図を自動的に記録させた。

(3) 冷却糊の粘弾性(腰)

試料澱粉 6g、蒸留水50ccを100ccビーカーに取り、攪拌しながら沸騰浴中で3分間加熱糊化し、室温に2時間放冷後、N・K・G-Type, Curd-tention meter(飯尾電機KK製)で100gの錘、直径8mmの感圧軸を用いて冷却糊の表面を破砕するに要する重量を測定した。

(4) ヨード呈色度⁵⁾

MC CREADY の方法に準じて100ml中澱粉乾量 5mg、ヨード 1.3mg、ヨードカリ13mgが存在する溶液の吸光係数をバックマン光電比色計で1cmのセルを使用して測定し、その最大吸光係数を示す時の波長 λ_{max} 及び青価⁶⁾ (680m μ) を求めた。

(5) アルカリ数⁷⁾

SCHOCH らの方法に依り測定した。即ち澱粉乾量 1gが100°Cで1時間アルカリ処理を行なった後に消費する0.1N-NaOH のml数を以て表わした。

(6) カルボキシル基⁸⁾

澱粉乾量 1gを共栓付三角フラスコに秤取しこれに0.05Mの酢酸カルシウム溶液50mlを加え時々振盪しながら室温にて75時間放置後、遠心分離し上澄液25mlにつき0.1%チモルブルー 1mlを加え、N/100-NaOH で $\text{pH}=8.5$ となるまで滴定し澱粉乾量 1g当りの $-\text{COOH}$ 基のmg数を求めた。

(7) 白 色 度⁹⁾

G.E. Recording spectrophotometerを使用して測定した。標準板にはマグネシウムリボンを燐煙させた酸化マ

ゲネシウムを用いて (1) $470\sim 480\text{m}\mu$ に於ける反射率 (%) (2) $400\sim 700\text{m}\mu$ で測定し Judd の計算式を使つて算出した値で白色度を表わした. Judd の Whiteness (白色度) 計算式は次の如くである.

$$W = 1 - \frac{\Delta E \text{ MgO to specimen}}{\Delta E \text{ MgO to black}} \quad \Delta E : \text{色差}$$

$$W = 1 - \{[30(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}]^2 + [(1.00 - Y)/2]^2\}^{1/2}$$

$$\alpha = \frac{2.4266x - 1.2631y - 0.3214}{1.0000x + 2.2633y + 1.1054} \quad z = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$\beta = \frac{0.5710x + 1.2447y - 0.5708}{1.0000x + 2.2633y + 1.1054} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

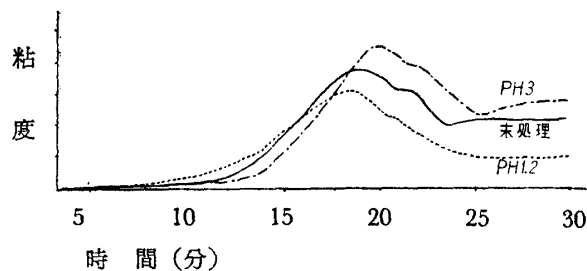
白色度の値は1.00に近い程白い事を示すものである.

(8) 酸酵防止力

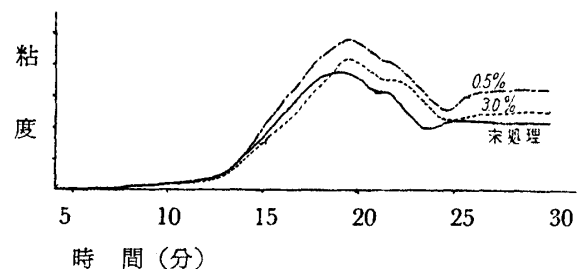
一定量の澱粉を広口瓶に取り一定量の各種浸漬液に浸漬して蓋をし, 30°C の恒温室に放置した. 10, 30, 50時間後の浸漬液の pH, 外観, 発生臭を調べた.

III 実験結果及び考察

工業的に最も問題とされている澱粉の性質は粘弾性である. V I Viscometer によつて記録した加熱糊化時の粘度変化を第1図~第2図に示す.



第1図 V I Viscogram (SO_2 処理)



第2図 V I Viscogram (H_2O_2 処理)

糊化開始温度, 最高粘度時温度は, 何れも大差はないが, 曲線の山の高さは pH=1.2 の SO_2 液浸漬のものを除いては処理澱粉の方が少々高くなっている. 加熱時の粘度は澱粉粒子が膨潤するにつれて増加し, 膨潤した粒子が崩壊し始めるとその粘度は低下する事から考えて, pH=3.0 の SO_2 水溶液処理, 0.5% H_2O_2 液処理のものが共に高い最高粘度値を示し, その時の温度が共に比較的高いのは, これらの処理によつて澱粉粒子の膨潤性が何らかの影響を受けたものと考えられる. 澱粉業者間で「腰」として問題にされている性質は, 澱粉糊を冷却した場合の粘弾性であるが, この粘弾性を Curd meter で測定した結果を第1表に示す.

V I Viscogram の山の高さと Curd meter 測定値とを直ちに結びつけて論議するのは既報¹⁰⁾の如く未だ問題はあるが, ここで得られた結果は Viscogram の山の高さと一致した傾向を示した. 即ち処理澱粉の粘弾性は未処

第1表 カードメーター測定値

試料	測定値
未処理	62
pH=3.0 SO_2	70
pH=1.2 SO_2	57
0.5% H_2O_2	73
3.0% H_2O_2	63

第2表 ヨード呈色度

試料	E 680m μ	λ_{max}
未処理	0.400	615
pH=3.0 SO_2	0.388	515
pH=1.2 SO_2	0.398	615
0.5% H_2O_2	0.375	615
3.0% H_2O_2	0.290	610

(160)

(西村, 高岡) 小麦澱粉の SO_2 及び H_2O_2 処理法の検討

理のものに比べて寧ろ高くなる傾向にあるので、これらの浸漬処理が粘弾性には悪い影響を与えないと云える。処理澱粉の化学的性質の変化を調べる為にヨード呈色度(第2表), アルカリ数(第3表), カルボキシル基(第4表)を測定したが、これら

の結果は著しい化学的性質の変化が生じない事を示している。即ち今回行つた程度の処理条件では澱粉は殆んど酸化或いは崩壊を受けていない。

次に SO_2 , H_2O_2 処理の主目的の一つである漂白効果について測定した結果を第5表に示す。これによると SO_2 , H_2O_2 共に明かに漂白効果が認められる。漂白効果は処理後の水洗によつて幾分低下し、この低下度は H_2O_2 処理の場合の方が SO_2 処理の場合より若干大きい様である(第6表)。これを併せ考えると第5表に示した値は温

第3表 アルカリ数

試料	
未処理	14.9
pH=3.0 SO_2	18.3
pH=1.2 SO_2	19.9
0.5% H_2O_2	16.6
3.0% H_2O_2	15.4

第4表 カルボキシル基

試料	-COOHmg/lg 澱粉
未処理	0.051
pH=3.0 SO_2	0.051
pH=1.2 SO_2	0.051
0.5% H_2O_2	0.103
3.0% H_2O_2	0.462

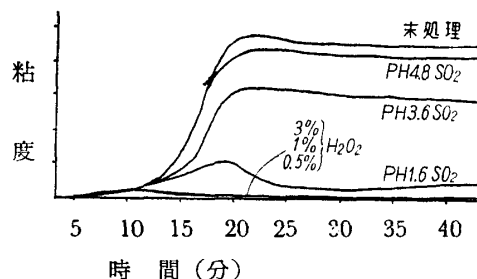
第5表 白色度

試料	三刺激値	測定値	白色度
未処理	X=0.9194 Y=0.9407 Z=1.0573	x=0.3151 y=0.3224 Y%=94.07	0.85
pH=3.0 SO_2	X=0.9315 Y=0.9535 Z=1.0980	x=0.3123 y=0.3196 Y%=95.35	0.92
pH=1.2 SO_2	X=0.9383 Y=0.9602 Z=1.1068	x=0.3122 y=0.3195 Y%=96.02	0.93
0.5% H_2O_2	X=0.9315 Y=0.9523 Z=1.0920	x=0.3130 y=0.3200 Y%=95.23	0.91
3.0% H_2O_2	X=0.9376 Y=0.9585 Z=1.0998	x=0.3129 y=0.3199 Y%=95.85	0.91

第6表 漂白効果と洗滌

試料	三刺激値	測定値	白色度
未処理	X=0.8124 Y=0.8280 Z=0.8654	x=0.3242 y=0.3304 Y%=82.80	0.66
pH=3.0 SO_2 不洗	X=0.8447 Y=0.8624 Z=0.9494	x=0.3180 y=0.3246 Y%=86.24	0.76
pH=3.0 SO_2 洗滌	X=0.8405 Y=0.8566 Z=0.9382	x=0.3185 y=0.3242 Y%=85.06	0.75
0.5% H_2O_2 不洗	X=0.8715 Y=0.8905 Z=0.9905	x=0.3166 y=0.3235 Y%=89.05	0.83
0.5% H_2O_2 洗滌	X=0.8495 Y=0.8682 Z=0.9565	x=0.3176 y=0.3246 Y%=86.82	0.77
3.0% H_2O_2 1回洗滌	X=0.8567 Y=0.8767 Z=0.9894	x=0.3146 y=0.3219 Y%=87.67	0.85
3.0% H_2O_2 3回洗滌	X=0.8485 Y=0.8665 Z=0.9585	x=0.3173 y=0.3246 Y%=86.65	0.78

水洗によつて僅か白色度の低下した結果を表わしている。故に若し水洗しないのならば、白色度は H_2O_2 処理の方が高いが、実際に澱粉を糊化して使用する場合には水洗が不充分であると糊化過程に於ける高



第3図 VI Viscogram 洗滌しない場合

条件では残存試薬の作用で分子の切断を起し粘度が著しく低下する。洗滌しない場合の VI Viscogram の結果を示したものが第3図である。これによると SO_2 処理の方が残存試薬の粘度低下への影響が少ない。これらの結果から水洗を十分に行なつた後の白色度を比較すると稍々 SO_2 処理の方が H_2O_2 処理

より優れている。

次に醗酵防止力を比較した結果を第7表に示す。これによると蒸留水に浸漬したものは50時間後に pH は4.0

第7表 SO_2 , H_2O_2 の醗酵防止力 (於30°C)

試料	浸漬時の pH	10時間後の pH	30時間後の pH	50時間後の pH
蒸留水浸漬	4.8	4.8	4.6 外観変化なし	4.0 ガス発生, 酸敗臭
pH 3.6 SO_2	3.8	3.6	3.6 //	3.6 変化なし
pH 3.0 SO_2	3.2	3.0	3.0 //	3.0 //
pH 1.2 SO_2	1.2	1.2	1.2 //	1.2 //
pH 3.0 SO_2 水道水	2.8	2.8	2.6 //	2.6 //
0.5% H_2O_2	4.6	4.2	4.0 //	3.6 外観変化なし, 稍有臭
1.0% H_2O_2	4.6	4.0	3.6 //	3.6 外観変化なし, 稍有臭
3.0% H_2O_2	4.2	3.6	3.0 //	3.0 変化なし
澱粉 1 : 浸漬液 4	4.8	4.8	4.8 //	4.4 ガス発生, 酸敗臭
// 2 : // 4	4.8	4.8	4.6 //	4.0 // //
// 3 : // 4	4.8	4.8	4.6 //	4.0 // //

に下りガスが発生し、澱粉層に多数の気泡が観察されて強い酸敗臭を発生した。これに比して SO_2 , H_2O_2 液浸漬のものはいずれも50時間後でもガスの発生が認められなかった。これは SO_2 , H_2O_2 が浸漬中の醗酵防止力を持つ事を示す。然し SO_2 液浸漬と H_2O_2 浸漬とを比較してみると、 SO_2 の場合には pH=3.6の浸漬液でも50時間後の pH の低下は見られず、酸敗臭も生じなかった。これに対して H_2O_2 の場合には、0.5%及び1.0%では50時間後にガスの発生は認められなかったが、少々 pH が低下し、又少しではあるが酸敗臭を生じた。3.0%であれば全く変化は認められなかった。蒸留水より細菌数の多いと思われる水道水に浸漬した場合は pH=3.0の SO_2 液にすると50時間後も変化が見られなかった。浸漬澱粉量と浸漬液量の比の相違による差はここでは表われなかった。これらの結果から SO_2 の方が H_2O_2 よりも低濃度で白色度及び醗酵防止に効果を上げ得る事がわかった。但し浸漬時間が30時間以下であれば両者間に醗酵防止力の差は認められなかった。

IV 総 括

澱粉を SO_2 , H_2O_2 液に10~12°Cで10時間浸漬処理を行つた場合、澱粉はその化学的性質に大して変化を受けず、又実用上重要視される粘弾性の面ではむしろ処理した方が良好な結果を示した。又使用の主目的である漂白性及び醗酵防止能力の点では両処理共に良好な結果を示すが、処理後の水洗と粘度、白色度等の関係を総合的に考察すると SO_2 の方が H_2O_2 より有利であると思われ、pH=3.0位の SO_2 液を用いれば夏季に於いても水に浸漬した時に起る醗酵に起因する品質の低下を防止し得ることがわかった。

終りに臨み、原料小麦粉を御恵与頂き種々御援助を賜つた旭化成工業KK貞広浩太郎食品部長及び同部の堀内英明、菊地英夫の両氏、白色度の測定に助力された日本化学繊維検査協会中央検査所遠藤啓課長及び同課の藤本皖子嬢、VI Viscometer の使用其他に援助された大阪大学産業科学研究所二国二郎教授及び同研究室の方々に深謝致します。

尚本研究の概要は昭和34年10月15日大阪醸造学会（於大阪大学工学部）で講演した。

文 献

- 1) RICHARD, L. SLOTTEN and CERIL 7. LANGFORD : Ind. Eng. Chem. 404 (1944).
- 2) WURSTER, C. : Ber., 22, 145R (1889).
- 3) ROY, L. WHISTLER and RICHARD SCHWEIGER : J. Am. Chem. Soc. 81, 3136 (1959).
- 4) 高岡, 河津, 西村, 三品 : 本誌, 38, 88 (1960)
- 5) MCCREADY, R. M., HASSID, W. Z. : J. Am. Chem. Soc., 65, 1154 (1943).
- 6) BOOURNE, E. J. : J. Chem. Soc., 924. (1948)
- 7) SCHCH, T. J., JENSON, C. C. : Ind. Eng. Chem. ; Anal. Ed., 12, 531 (1940).
- 8) KERR, R. W. : Chem. and Ind. of Starch, 687 (1950).
- 9) JUDD : Color in Business and Industry.
- 10) 西村, 高岡 : 昭和34年6月13日日本家政学会関西支部大会（於大谷女子短大）で発表, 家政学雑誌へ投稿中。

(昭和34, 11, 11 受理)