アルカリ法による米澱粉の調製とその性状について

山本 和夫* 沢田 澄恵* 小野垣俊雄*

(昭和48年6月18日受理)

Properties of Rice Starch Prepared by Alkali
Method with Various Conditions

Kazuo YAMAMOTO*, Sumie SAWADA* and Toshio ONOGAKI*

**Hokuren Development and Research Laboratory (The Federation of
Agriculture Cooperative Societies of Hokkaido)*

The effect of Alkalis on rice starch granule during the alkaline purification of rice starch was studied.

By the first treatment of rice powder by diluted aqueous alkaline solution for 3 hrs., 98% of protein, 90% of lipid, 85% of ash in polished rice powder were dissolved and removed by washing.

The starch granules prepared by higher temperature and increased washing with alkaline solution had tendencies to increase viscosity rapidly after gelatinization compared with slow increase of viscosity of the ones prepared at lower temperature and lesser alkaline washing.

According to our studies, it became clear that less modified rice starch was prepared by one alkaline soaking with stirring for 3 hrs. and followed with water washing. This modified method to use fine rice powder through 100 mesh enabled to shorten the period of rice starch preparation.

緒 論

米やトウモロコシ等の穀類澱粉は、馬鈴薯、甘藷のような地下澱粉にくらべて精製が難しい。なかでも米の場合は、澱粉が蛋白質と強く結合して強固な米粒組織を形成しており、また、この蛋白質が水に溶けにくいグルテリンを主成分とするので、澱粉の精製は困難である。

米澱粉の精製法には、アルカリ法¹⁾、界面活性剤法²⁾、超音波法³⁾、酵素法等がある。澱粉の精製度は、主に、蛋白含量で表示され、米の蛋白質にはグルテリンが80%以上占めるので、普通、稀アルカリを用いる精製法を取る場合が多い。しかし、アルカリ法の場合、アルカリに

対する抵抗性の弱い米では、澱粉粒が膨潤するために適当でないという報告²⁾がある。また、宇佐美らによると、各種澱粉のアルカリ洗浄処理は、澱粉の性状に変化を与えるという⁴⁾。したがって、アルカリを用いる精製法は、処理時の温度、アルカリ液の濃度、種類、洗浄回数等の精製条件により澱粉の性状が変ると考えられる。

本報では、アルカリ法で米澱粉を精製する際に、処理条件が米澱粉にどのような影響を与えるかについて検討した結果を報告する。

実験の部

1. 試 料

水稻粳米品種“ほうりゅう”(1970年北海道産)を精白し、40メッシュ以下に粉碎したものを用いた。

* ホクレン開発研究所(札幌市東区北6条東7丁目375)

2. 方法

- 米澱粉の調製法 米粉を5倍量の0.2%水酸化ナトリウム溶液に懸濁し、攪拌機で3時間攪拌洗浄し、澱粉を沈降させた後、上液を除き、再び、アルカリ液にて攪拌洗浄することを繰り返す。そして、粒度を揃えるために、2度目の洗浄の前に100メッシュの篩を通し、洗浄回数を種々に変えた実験を行ない、最後のアルカリ洗浄が終了後、250メッシュの篩を通した。アルカリ洗浄を終えた澱粉は、フェノール・フタレン反応を示さなくなるまで純水で洗い、アルコールで脱水し、通風乾燥機(30°C・15時間)で乾燥した。
- アミログラフィー ブラベンダー・アミログラフを用い、攪拌速度75rpm、加熱速度1.5°C/分、30°Cより95°Cまで温度上昇を行ない、95°Cで30分保持し、粘度の変化を観察した。澱粉濃度は、8%である。
- 粗蛋白の定量 ミクロ・ケルダール法に準じた。すなわち、試料5gを硫酸で分解し、その1/5を蒸溜し測定された窒素量に6.25を乗じて粗蛋白量を求めた。
- 灰分の定量 試料10gを取り600°Cで5時間灰化し秤量した。
- 粗脂肪の定量 試料10gを取り Soxhlet 抽出器で16時間エーテルにて抽出した。
- アルカリ数 Schochの方法⁵⁾に従った。すなわち、試料500mgを取り0.1規定の水酸化ナトリウム溶液を加えて十分糊化させ、沸騰湯浴上で1時間加熱した後、冷却し、0.2規定の硫酸で滴定する。上記のアルカリ処理により澱粉1gが消費する0.1規定の水酸化ナトリウムのml数をアルカリ数とした。
- 澱粉のヨード呈色度 米澱粉100mgを25mlの三角フラスコに取り1規定水酸化ナトリウム溶液5mlを加え一晩放置した後、5mlの水を加えときどき攪拌

しながら湯浴上で5分間加熱溶解させ、冷却後、100mlのメス・フラスコに移し、1規定酢酸でフェノール・フタレインを指示薬として中和し、水で100mlに定容する。このうち5mlを100mlのメス・フラスコに取り2mlの0.2% I₂-2% KI 溶液を加え、水で100mlとし分光光度計(島津 QV 50)にて450~750 mμ まで25 mμ 間隔で吸光度を測定した。

実験結果

1. アルカリ液による洗浄回数と米澱粉の精製度

アルカリ液による洗浄回数と洗浄後の米澱粉に残存する各成分含量の関係を調べた結果は Table 1 のとおりである。この表において、アルカリ洗浄が1, 2, 3回の試料は自然沈降により、また6, 12回のものは遠心分離により、上液と沈澱とを分け、回数に応じて洗浄を繰り返したものである。いずれの試料もその後、水洗いを行ない、脱水乾燥したのについて各成分含量を測定したが、1回のアルカリ洗浄で蛋白、脂肪、灰分のほとんどが溶出し、それ以上洗浄を繰り返しても各成分のそ

Table 1. Relation between alkali-washing and chemical composition of rice starch.

Sample No.	Alkali-washing (Times)	Crude protein (%)	Crude lipid (%)	Ash (%)
I	0	7.80	0.64	0.52
II	1	0.10	0.06	0.08
III	2	0.09	0.06	0.09
IV	3	0.09	0.05	0.08
V	6	0.07	0.05	0.08
VI	12	0.07	0.04	0.07

Table 2. Effects of alkali-washing conditions on the chemical composition and alkali lability number of rice starch.

Sample No.	Conditions of preparation		Crude protein (%)	Crude lipid (%)	Ash (%)	Alkali lability number
	Alkali washing (Times)	temp. (°C)				
1	3	5	0.09	0.05	0.07	6.6
2	6	5	0.08	0.04	0.08	7.0
3	10	5	0.07	0.04	0.07	7.0
4	3	30	0.07	0.05	0.07	7.0
5	6	30	0.07	0.05	0.08	8.0
6	10	30	0.07	0.04	0.08	8.2

Fig. 1. Iodine stain curves of rice starch prepared at 5°C.

○—○ Alkali washing 3 times
 □—□ " " 6 "
 △—△ " " 10 "

れ以上の抽出効果は認められなかった。なおこの場合、洗浄は 5°C で行なった。

2. アルカリ洗浄回数と温度の影響

米粉中の澱粉以外の成分は、1 回目の 0.2% 水酸化

ナトリウム溶液による洗浄で前記のようにほとんど除去されることが明らかになった。次に、5°C および 30°C で洗浄した際に、洗浄回数の違いで米澱粉がいかなる変化を受けるかを調べた。

(1) 5°C でのアルカリ洗浄回数が澱粉に与える影響

調製した試料は、5°C でアルカリ洗浄を 3 回行なったもの (No. 1), 6 回行なったもの (No. 2), 10 回行なったもの (No. 3) の 3 点である。0.2% のアルカリ液に接している期間は、No. 1 では 1 週間、No. 2, No. 3 では 3 週間である。各試料についての成分分析値とアルカリ数は Table 2 のとおりで、成分分析の結果は Table 1 とほぼ一致している。アルカリ数では、No. 2 と No. 3 が No. 1 より大きな値を示した。ヨード呈色においては、Fig. 1 のようにアルカリ洗浄回数が多い試料に、若干、吸光度の低下がみられる。最大吸収波長は 600 mμ である。

また、アミログラムを比較すると、Fig. 2 のように糊化開始温度は 62°C で 3 試料とも同じであるが、アルカリ洗浄回数が多くなると、粘度上昇時の増加率が著しく、最高粘度を示す温度が低くなり、ブレイク・ダウンが大きくなった。しかし、最高粘度の値は、ほぼ同じである。

(2) 30°C でのアルカリ洗浄回数が澱粉に与える影響

30°C で (1) と同様にアルカリ洗浄を 3 回、6 回、10 回行なって調製した 3 試料 (No. 4, No. 5, No. 6) の性状について調べたが、その成分含量、アルカリ数は Table 2, ヨード呈色度は Fig. 3, アミログラムは Fig. 4 のとおりである。3 試料間の成分含量にはほとんど変りがなかったが、アルカリ洗浄回数の多い試料は少ないものに

Fig. 2. Amylograms of rice starch prepared at 5°C.

— Alkali washing 3 times
 - - " " 6 "
 . . . " " 10 "

Fig. 3. Iodine stain curves of rice starch prepared at 30°C.

○—○ alkali washing 3 times
 □—□ " " 6 "
 △—△ " " 10 "

くらべ、アルカリ数においてやや大きな値を示し、アミログラムにおいては、最高粘度が高くなり、その時の温度は低くなり、また、ブレイク・ダウンが大きかった。

(3) 5°C と 30°C で調製した澱粉の比較

アルカリ法により 5°C と 30°C で調製した澱粉の性

状を比較すると、成分分析の結果では大差は見られないが、粗蛋白の除去率は、30°C で調製するほうが僅かに良いように思われる。アルカリ数は、30°C で調製したものが大きかった。さらに、5°C と 30°C で対応する処理をして得た試料間のアミログラムを比較すると、Table 3 のようにいずれも、30°C で調製した澱粉が、

Fig. 5. Iodine stain curves of rice starch.

△—△ Rice starch prepared at 5°C
 ▲—▲ " " " at 30°C

Fig. 4. Amylograms of rice starch prepared at 30°C.

— Alkali washing 3 times
 - - " " 6 "
 . . . " " 10 "

Table 3. Summary of rice starch amylograms.

Sample No.	Temp. of initial pasting (°C)	Maximum viscosity (B. U)	Temp. of maximum viscosity (B. U)	End viscosity at 95°C (B. U)	Break down
1	62.0	740	93.0	420	320
2	62.0	750	91.5	390	360
3	62.0	740	89.5	340	400
4	62.0	810	90.0	330	480
5	62.5	890	88.0	320	570
6	62.5	880	88.0	300	580

粘度のより大きな上昇率を示し、最高粘度が高く、その時の温度が低く、ブレイク・ダウンが大きかった。

また、Fig. 5 に 5°C と 30°C でアルカリ洗浄 10 回行った試料 No. 3 と No. 6 のヨード呈色度の比較を示した。30°C で調製した試料は 5°C で調製したものにくらべ、600 m μ を中心に短波長領域における吸光度が高く、逆に、長波長領域では低くなっている。これは、高温度で澱粉分子の分解が生じたためであろう。

考 察

米澱粉の精製は、アルカリによる方法が常法とされているが、このアルカリが澱粉の性質に与える影響についての報告は少ない。陸稲澱粉では、アルカリに対する抵抗性が弱いので、膨潤糊化が起きて精製分離することができないという。また、アルカリ処理をした小麦その他の澱粉は、未処理の澱粉にくらべて粘度が低くなることを、宇佐美らが述べている⁴⁾。このようなことから、澱粉は、程度に差はあるがアルカリの作用を受けて変化するものと考えられる。

アルカリ法による代表的な米澱粉の調製法には、佐藤の方法¹⁾がある。これは、粗砕した米を 0.2~0.3% の水酸化ナトリウム液に浸漬し、軟かくなった米粒をつぶした後、これをアルカリ液中で攪拌し、沈降させることを上液に蛋白反応がなくなるまで繰返して行ない、その後十分水洗いをして澱粉を調製する方法である。したがって、相当長期間にわたりアルカリ液と澱粉が接触しているので、変性が生じやすいものと考えられる。

本報では、初めに、アルカリ液で米粉を洗浄をする際に、蛋白質その他の不純物の除去と洗浄回数との関係を調べた。その結果、米粉が 100 メッシュ程度の場合には、1 回のアルカリ液による洗浄により粗蛋白約 98%、粗脂肪 90%、灰分 85% を溶解除去することが可能である。粗蛋白についての結果は、JULIANO らのアルカリ液

による米粉の蛋白抽出効果の報告⁶⁾と良く一致する。さらにアルカリ洗浄を繰返してもあまり大きな効果はなく、澱粉中の粗蛋白、粗脂肪、灰分は、ともに 6 回のアルカリ洗浄によりほとんど一定の値を取ることを明らかにした。粗蛋白含量の最小値は 0.07% であった。堀内らは、産地別に佐藤の方法で調製した米澱粉の粗蛋白含量は、0.06~0.10% と報告⁷⁾している。したがって、アルカリ法によって米澱粉を調製するとき、粗蛋白含量を 0.06~0.07% 以下にすることはきわめて困難であろうと思われる。本実験の結果から、蛋白含量の最も少ない米澱粉を調製するためには、アルカリ洗浄を 6 回以上要する。しかし、とくにその心要がなければ澱粉粒がアルカリ液と長期間接触していることによる変性の可能性を避ける意味を含めて、1 回のアルカリ洗浄で十分米澱粉を調製できると考える。

次に、米粉のアルカリ処理において、アルカリ洗浄回数の多少および温度は、澱粉のアルカリ数、ヨード呈色度、アミログラムに変化を与えることを明らかにした。アルカリ数は 30°C で調製した澱粉が比較的大きな値を示し、アルカリ洗浄回数を多くすることによってこの値は増大する。ヨード呈色では、アルカリ数の大きい試料は、吸光度が多少低く現われる。30°C と 5°C で調製した澱粉の比較では、高温で調製したものは、低温で調製したものにくらべて、短波長領域 (450~600 m μ) で高く、長波長領域 (600~750 m μ) で低くなっている。これは、主に澱粉の直鎖区分の分解がヨード呈色の変化に関連しているものと思われる。

アルカリ数およびヨード呈色の変化は、アルカリ処理によって僅かであるが分解を受けていることを示すものであろう。アルカリ数とヨード呈色度から 6 試料の中で、5°C の低温で処理した試料 No. 1 が最も分解の受け方が少ないと思われ、未変性の澱粉に最も近い性状を有するのではないかと推察される。

アミログラムの結果から、アルカリ洗浄回数が多くなると、この場合はアルカリ液と澱粉の接触時間の長短という因子も含まれるが、加熱時の粘度上昇率が増加し、最高粘度を示す温度が下がり、ブレイク・ダウンが大きくなる。また、5°C と 30°C で同じ方法で調製した試料間の比較では、この傾向が著しい。アミログラムの最高粘度において、5°C で調製した3試料にはほとんど差は見られないが、30°C で調製した試料では、アルカリ洗浄回数の多い No. 5, No. 6 の試料が、少ない試料 No. 4 にくらべ約 10% 高い値を示す。30°C の処理で得た試料は、いずれも、5°C で処理したものにくらべ高い最高粘度を示す。澱粉中の蛋白含量の多少が澱粉の粘度変化の一因になるといわれるが、本実験で調製した試料に含まれる蛋白量では、粘度に変化を生じさせる量ではないと考えられる。アルカリ法によって調製した米澱粉のアミログラムのパターンがアルカリ処理の条件によって異なるのは、アルカリの作用を強く受けるに従って澱粉粒内の水素結合が弱められ、粒の構造がゆるくなって加熱に対する抵抗性が低くなり、膨潤糊化が起りやすくなったと考えられる。また、僅かな澱粉分子の分解が、この澱粉粒の膨潤を助長することも推定される。

福場らによるとある種の軟質米澱粉をアルカリ法で調製すると、得られた澱粉粒のアミログラムの最高粘度は米粉の粘度よりも低いことを報告している²⁾。しかし、米の品種にもよるが、本実験で調製した澱粉は米粉の粘度 (最高粘度=560 B. U) よりも高い。また、5°C で調製した澱粉の粘度よりもアルカリの作用を強く受けたと考えられる 30°C 調製澱粉の粘度が高い。これらのことから、澱粉粒がアルカリの作用を受ける過程で、澱粉粒内の水素結合が弱くなり、分子の分解が進んで米粉にくらべ著しい粘度低下を起こす前に粘度が高くなる段階を経るのではないかと推察される。この点については、さらに詳細な検討を加える必要があると考える。

以上の結果、アルカリ変性の小さい米澱粉は、低温下で米粉を1回 0.2% の稀アルカリ液で搅拌洗浄した後水洗いすることによって調製することができることを認めた。

要 約

(1) 米澱粉をアルカリ法で調製する場合、アルカリが米澱粉の性状に与える影響について調べた。

(2) 米粉の粗蛋白、粗脂肪、灰分は、稀アルカリ液の中で1回搅拌洗浄することによりおのおの 98%, 90%, 85% 溶解除去することができる。それ以上アルカリ液により搅拌洗浄を行っても大きな効果は認められなかった。

(3) 澱粉を調製する際の温度が高く、アルカリ液による洗浄回数が多くなると、澱粉分子の分解が進み、また、澱粉粒は膨潤しやすくなることを明らかにした。

(4) アルカリ変性のより小さい米澱粉は、低温で稀アルカリ液の中で米粉を1度搅拌した後、水洗いを行なうことにより調製することができる。この方法は、これまでの方法にくらべて比較的短期間に、しかも、容易に米澱粉を調製できるという利点を有する。

本稿をまとめるにあたり翻刻“米澱粉に関する研究”の御恵贈を賜りました佐藤静一先生に厚く御礼申しあげます。

また、本研究の発表に際し、ご校閲を賜った農林省食品総合研究所、貝沼圭二博士に深謝致します。

なお、この報告の要旨は、昭和 47 年度、日本澱粉学会大会 (昭和 47 年 6 月 21 日 東京) において発表した。

文 献

- 1) 佐藤静一：米澱粉に関する研究，大雅堂，12，(1944)。
- 2) 福場博保，久下尚子，稲垣長典：澱粉工誌，6，27 (1958)。
- 3) 堀内久弥，谷 達雄：農化，38，23 (1964)。
- 4) 宇佐美昭次，鈴木晴男，武富 昇：澱粉工誌，4，23 (1956)。
- 5) 二国二郎編：デンプンハンドブック，朝倉書店 238，(1966)。
- 6) G. B. CAGAMPANG, L. J. CRUG, S. G. ESPIRITU, R. G. SANTIAGO, B. O. JULIANO: *Cereal Chem.*, 43, 145 (1966)。
- 7) 堀内久弥，竹生新治郎，谷 達雄：農化，35，543 (1961)。