次亜塩素酸ソーダによるトウモロコシ澱粉粒の 酸化に関する研究 (第 2 報)

酸化反応の速度論的取扱い

鈴木博久*・橋本安弘*・川畑寿雄*・大平利明*

(昭和 54 年 2 月 13 日受理)

Studies on the Oxidation of Corn Starch Granules
by Sodium Hypochlorite

Part II. Kinetics

Hirohisa SUZUKI, Yasuhiro HASHIMOTO, Hisao KAWABATA and Toshiaki ÔHIRA

*Ajinomoto Co., Inc., Kawasaki Factory
(1-1, Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210, Japan)*

The kinetics of the oxidation of corn starch granules with sodium hypochlorite were investigated.

The reaction, having been reported as a first order reaction, was either first or second order depending on the pH and temperature used during the oxidation. As the lower pH values and the higher temperatures, respectively, in the ranges of pH 8-11 and 20-50°C were used, that is, as the reaction rate increased, the reaction was first order and under the opposite conditions it was second order. There seem to be two steps involved in the oxidation of a heterogeneous system, *viz.*, a diffusion process and a reaction process. It was deduced that the order of the reaction depended upon which of these two steps was the controlling process.

The overall activation energy of this reaction was concluded to be approximately 15 kcal/mole.

The adsorption equilibrium between corn starch granules and sodium hypochlorite was observed in time of one minute after the start of reaction according to Freundlich adsorption formula and during twenty minutes, too, even though most of oxidants were consumed in the reaction. The oxidation processes, *viz.*, adsorption, consumption and transportation of sodium hypochlorite in the medium and corn starch granules were discussed from the above results.

はじめに

次亜塩素酸による澱粉酸化は最も古典的¹⁾な澱粉化工法の一つであるが、まだ反応の全貌が完全に解明される段階には至っていない。当反応の研究が比較的難しいのは、澱粉分子の分解と基の生成が並行している上に、作用試薬の次亜塩素酸が多様な反応性を呈するからである。このため前報²⁾で述べたように、与える反応条件に対して得られる酸化澱粉の諸性質は多様に変化するが、反応

の速度論的な解析においても同様の傾向が認められた。従来 1 次反応との報告^{3,4)}がなされている当酸化反応で、温度と pH の反応条件の組合せによって、1 次反応と 2 次反応に解析される両因子水準の領域を確認した。したがってかかる現象を解明するために、当不均一系反応の過程と特徴を速度論の見地から詳細に検討したので、本報ではこれについて報告する。

実験の部

1. 供試澱粉と分析方法

1-1 供試澱粉：実験に供したトウモロコシ澱粉は、

* 味の素株式会社川崎工場

(210 川崎市川崎区鈴木町 1-1)

水分 12.4%, 澱粉価 82.8%, 粗蛋白質 0.52%の分析値を有する。

1-2 有効塩素定量法：試料 10 ml を有効塩素濃度に応じて希釈し検液とする。検液 5 ml を 50 ml の蒸留水に入れ、30% ヨウ化カリ液 10 ml, 36% 酢酸溶液 10 ml をおのおの加え、10 分間放置する。1% 澱粉指示薬 1 ml を加えて、1/10 N チオ硫酸ソーダ標準液で滴定する⁵⁾。1/10 N チオ硫酸ソーダ標準液 1 ml は 0.003546 g の有効塩素量に相当する。

2. 実験方法

2-1 反応次数、反応速度定数等の測定：3 l のビーカーに蒸留水 1,800 ml を入れ、トウモロコシ澱粉 200 g を懸濁する。ビーカーを所定温度の恒温槽に浸して、大和科学製小型攪拌機で 200 rpm の速度で攪拌しながら、5% 苛性ソーダ溶液で所定 pH に調整する。懸濁液が所定温度に達した後、次亜塩素酸ソーダ溶液（有効塩素量として 15 g/100 ml）を 18.4 ml 添加して反応を開始する。5% 苛性ソーダ溶液 および 3.5% 塩酸溶液で pH を調整しながら、10~15 分ごとに反応液を採り、その汙液の残存有効塩素量を求める。そして汉液中の有効塩素量が 100 mg/l 程度になる点を反応の終点とする。表 1 に各実験区の温度および pH 条件を示す。

2-2 次亜塩素酸ソーダの澱粉粒への吸着量の測定：

i) 反応開始後 1 分間時点での吸着量の測定 蒸留水 700 ml にトウモロコシ澱粉 444 g を懸濁し、5% 苛性ソーダ溶液で pH を 11 に調整する。懸濁液を 48~50°C

に加温した後、澱粉量当り 1,000~100,000 ppm の次亜塩素酸ソーダ量をそれぞれの実験区に添加して、おのおの 1 分間反応する。1 分間経過後各実験区の反応汉液の残存有効塩素量を測定し、澱粉に吸着（一部は反応）した量を求めて下記の Freundlich 等温吸着式への適用性を調べる。

Freundlich の等温吸着式

$$x = KC^{1/n}$$

$$\log x = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

ただし、 x ：澱粉 g 当りの有効塩素吸着量

C ：平衡時に液中に残存する有効塩素濃度

ii) 反応開始後 20 分までの吸着（反応）量の測定 実験方法と解析手順は前項と同じである。澱粉量当りの次亜塩素酸ソーダ添加量を 20,000~80,000 ppm, 反応時間を 5~20 分間に变化させる。

結果および考察

1. 反応次数と反応速度定数

同一の酸化反応にもかかわらず、反応条件の差異により 1 次反応と 2 次反応の 2 種に反応次数が分れる結果を得た。

図 1 に 1 次反応の結果を得た 実験-27 の次亜塩素酸ソーダ濃度（有効塩素測定値から算出）の変化を示す。そして図 1 の値から反応速度定数を求めた計算図を図 2 に示す。また、図 3 に 2 次反応になった 実験-2 の次亜塩素酸ソーダ測定値を、そして図 3 の値から反応速度定数を求めた計算図を図 4 に示す。

表 1. 各実験区の温度および pH の条件

実験番号	温度(°C)	pH	実験番号	温度(°C)	pH
1	20	8	15	35	10
2	20	9	16	35	11
3	20	10	17	40	8
4	20	11	18	40	9
5	25	8	19	40	10
6	25	9	20	40	11
7	25	10	21	45	8
8	25	11	22	45	9
9	30	8	23	45	10
10	30	9	24	45	11
11	30	10	25	50	8
12	30	11	26	50	9
13	35	8	27	50	10
14	35	9	28	50	11

図 1. 次亜塩素酸ソーダ減少曲線
(実験-27 反応 pH 10, 温度 50°C)

図 2. 実験-27の反応次数の解析→1次反応

$$\tan \alpha = -\frac{2.303}{k} \quad k = 2.85 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$$

図 4. 実験-2の反応次数の解析→2次反応

$$\tan \alpha = \frac{1}{k} \quad k = 6.74 \times 10^{-2} (\text{sec}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3)$$

図 3. 次亜塩素酸ソーダ減少曲線
(実験-2 反応 pH 9, 温度 20°C)

図2および図4から明らかのように、反応初期の値はいずれの反応次数の場合も直線上に乗っていない。これは図1および図3に示されるように、反応開始直後の次亜塩素酸ソーダの減量が異常に大きいためである。この原因については、次亜塩素酸ソーダの澱粉粒に対する吸着の項で考察する。

全実験区の反応次数と反応速度定数の解析結果を表2に示す。表中、1次反応と2次反応の解析結果の境界を太線で示したが、両次数間の関係はちょうど元素周期表の非金属と金属の配置に似た形で整理された。pHが中性に近く温度の高い領域、すなわち反応速度が大の場合⁶⁻⁸⁾に1次反応に、逆にpHがアルカリ側になり温度の低い領域において2次反応になる結果を得た。

2. 反応の律速段階について

反応条件の差異により、上記のように反応次数が1次と2次に分れる結果を得たが、この原因を反応の律速段階に求めて考察する。

不均一系における反応速度は図5において、酸化剤が境膜および澱粉粒内部を拡散する速度か、あるいは澱粉分子を酸化する速度かのいずれかによって律速される。 $Z \rightarrow X \rightarrow Y$ の経路を通して単位時間当りに拡散する物質移動量と、X、Y上の各点で反応する量を比較するとき、表3の関係がモデル的に成立する。すなわち、反応速度が大である時は1次反応に、小である時は2次反応になる現象は、反応が拡散律速か反応律速かの律速段階とともに、物質移動量と反応量の関連において生じたものと考察する。

3. 反応の活性化エネルギー

図6および図7に1次反応および2次反応の $-\log k$ と $1/T$ の関係と、図から計算した活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーは1次反応で15 kcal/mole、2次反応で17.5 kcal/moleを得た。

苛性ソーダ濃度が反応速度に影響し、正負にかかわらず触媒効果を示す以上、pHによる活性化エネルギーの変化が認められてしかるべきだが、いずれの場合もpHによる差異は認められなかった。両反応次数の実験結果より、当酸化反応の活性化エネルギーは大約15 kcal/moleと考える。

4. 次亜塩素酸ソーダの澱粉粒への吸着

1, 2, 3, 4の各図の考察で、反応開始直後の次亜塩素酸ソーダの減量が異常に大きく、このため反応初期

表 2. 反応次数および反応速度定数の解析結果

温度 (°C)	pH			
	8	9	10	11
20	$n=2$ $k=1.70 \times 10^{-1}$	$n=2$ $k=6.74 \times 10^{-2}$	$n=2$ $k=4.13 \times 10^{-2}$	$n=2$ $k=3.26 \times 10^{-2}$
25	$n=1$ $k=9.70 \times 10^{-5}$	$n=2$ $k=1.28 \times 10^{-1}$	$n=2$ $k=6.67 \times 10^{-2}$	$n=2$ $k=5.17 \times 10^{-2}$
30	$n=1$ $k=1.55 \times 10^{-4}$	$n=2$ $k=1.77 \times 10^{-1}$	$n=2$ $k=1.08 \times 10^{-1}$	$n=2$ $k=9.74 \times 10^{-2}$
35	$n=1$ $k=2.35 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=1.47 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=8.56 \times 10^{-5}$	$n=2$ $k=2.55 \times 10^{-1}$
40	$n=1$ $k=3.46 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=2.13 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=1.43 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=1.12 \times 10^{-4}$
45	$n=1$ $k=4.19 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=3.17 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=1.87 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=1.46 \times 10^{-4}$
50	$n=1$ $k=8.27 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=4.55 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=2.85 \times 10^{-4}$	$n=1$ $k=2.06 \times 10^{-4}$

ただし、 k の次元は $n=1 \rightarrow \text{sec}^{-1}$, $n=2 \rightarrow \text{sec}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

図 5. 境膜および澱粉粒における酸化剤の濃度分布
X, 澱粉粒表面; Y, 粒中心部
Z, 境膜外部面; C, 酸化剤濃度

表 3. 律速段階と反応次数の関係

量の比較	律速段階	律速段階に 関係する因子	反応 次数	反応速度 の比較
物質 移動量 > 反応量	反応速度	次亜塩素酸ソーダと澱粉の 2分子反応 ($kC_D C_S$)	2次	小
物質 移動量 < 反応量	拡散速度	次亜塩素酸ソーダの物質移動量 ($k' C_S$)	1次	大

の値が反応速度定数の計算図から外れることを述べたが、この現象から反応初期における液層と澱粉粒内の次亜塩素酸ソーダの濃度勾配に着目し、澱粉粒と次亜塩素酸ソ

図 6. 1 次反応の場合の $-\log k$ と $\frac{1}{T}$ の関係
 $E=15 \text{ kcal/mole}$

ーダの吸着平衡を解析した。

表 4 に反応開始後 1 分間時点の有効塩素量の測定値、図 8 に $\log C$ と $\log x$ の解析結果を示す。図 8 から明らかに両者は直線関係を示し、早くも 1 分の時点で澱粉と次亜塩素酸ソーダの吸着平衡が成立していた。この吸着現象が反応速度の解析で、反応初期のデータを乱した原因である。

表 5 に反応開始後 20 分までの有効塩素量の測定値、図 9 に $\log C$ と $\log x'$ の解析結果を示す。図 9 の直線は、各反応時間で得られた実測値の中心線として示した。

図 7. 2次反応の場合の $-\log k$ と $\frac{1}{T}$ の関係
 $E=17.5 \text{ kcal/mole}$

図 8. 澱粉粒に対する次亜塩素酸ソーダの吸着
 (Freundlich の等温吸着式に対する適用)

反応時間 1 分

$$x = KC^{1/n}$$

$$\log K = -2.75, K = 1.78 \times 10^{-3} (\text{g/g-澱粉})$$

$$\tan \theta = \frac{1}{n} = \frac{0.7}{1.36} = 0.515$$

表 4. 反応開始 1 分後の有効塩素量測定結果

次亜塩素酸ソーダ 添加量 (ppm)	反 応 開 始 時 有効塩素量 (g)	残存有効塩素量 (g) → C	吸 着 量 (g) → x'	澱粉 g 当りの吸着量 (g/g) → x
1,000	0.44	0.17	0.27	7.03×10^{-4}
5,000	2.22	1.38	0.84	2.15×10^{-3}
10,000	4.44	3.10	1.34	3.44×10^{-3}
20,000	8.88	6.40	2.48	6.36×10^{-3}
40,000	17.8	15.3	2.50	6.41×10^{-3}
60,000	26.6	23.5	3.13	8.03×10^{-3}
80,000	35.5	31.8	3.70	9.50×10^{-3}
100,000	44.4	40.2	4.25	1.09×10^{-2}

表 5. 20分反応時点までの有効塩素吸着 (反応) 量の測定結果

反応時間 (min)	項 目 (g)	次亜塩素酸ソーダ添加量 (ppm)						
		20,000	30,000	40,000	50,000	60,000	70,000	80,000
0	反応開始時有効塩素量	17.8	26.7	35.5	44.3	53.2	62.2	71.1
5	残存有効塩素量	10.7	18.2	27.9	34.9	40.4	47.7	53.2
	吸 着 量	7.1	8.5	7.6	9.4	12.8	14.5	17.9
10	残存有効塩素量	5.2	9.7	16.9	19.8	24.1	28.0	28.9
	吸 着 量	12.6	17.0	18.6	24.5	29.1	34.2	42.2
15	残存有効塩素量	2.9	4.9	9.7	11.0	13.6	16.5	15.3
	吸 着 量	14.9	21.8	25.8	33.3	39.6	45.7	55.8
20	残存有効塩素量	1.4	2.1	5.2	6.0	7.4	9.3	7.8
	吸 着 量	16.4	24.6	30.3	38.3	45.8	52.9	63.3

図 9. 澱粉粒に対する次亜塩素酸ソーダの吸着
(Freundlich の等温吸着式に対する適用)

図 9 で明らかなように、5 分以降はかなりの量が反応しているにもかかわらず、すべての量を吸着量として計算しても、ほぼ規則正しく Freundlich の式が成立している。すなわち次亜塩素酸ソーダと澱粉粒の反応は、次亜塩素酸ソーダの澱粉粒への吸着から始まり、澱粉粒内の次亜塩素酸ソーダの消費によって生ずる液層と澱粉粒内の濃度勾配に従って次亜塩素酸ソーダが移動し、反応は規則正しく進行するものと考えられる。

要 約

トウモロコシ澱粉粒と次亜塩素酸ソーダの固液酸化反応における速度論的検討を行った。

1) 従来 1 次反応とみなされていた当酸化反応において、反応条件である温度と pH の組合せによって、ある組合せの領域では 1 次反応に他の領域では 2 次反応になることが確認され、両領域の境界線を引くことができた。反応速度が大きい場合に 1 次反応に、反応速度が小さい

場合に 2 次反応になった。

2) 当現象は不均一系反応の特殊性であり、反応速度が大きい時は反応が拡散律速になるため 1 次反応になり、反応速度が小さい時は反応律速になり 2 次反応になると推定した。

3) 当酸化反応の活性化エネルギーは、1 次反応および 2 次反応の両解析値より大約 15 kcal/mole を得た。

4) 反応開始後 1 分時点で早くも次亜塩素酸ソーダと澱粉粒の吸着平衡が、Freundlich の式に従って成立していた。この吸着現象が反応初期の反応次数解析値を乱す原因である。

5) 当酸化反応は次亜塩素酸ソーダの澱粉粒への吸着から始まり、澱粉粒内の次亜塩素酸ソーダの消費によって生ずる液層と澱粉粒内の濃度勾配に従って次亜塩素酸ソーダが移動し、反応は規則正しく進行するものと考えられる。

本研究の要旨は日本澱粉学会大会（昭和 53 年 7 月 13 日、東京）において発表した。

文 献

- 1) J. LIEBIG: *Ann. Phys. Chem.*, **15**, 541(1829).
- 2) 鈴木博久, 橋本安弘, 高橋礼治: 澱粉工誌, **17**(3), 293(1969).
- 3) A. A. EISENBRAUN and C. B. PURVES: *Can. J. Chem.*, **39**, 61(1961).
- 4) J. SCHMORAK, D. MEJZLER and M. LEWIN: *Stärke*, **14**, 278(1962).
- 5) 高木誠司: 「定量分析の実験と計算」第 2 巻, 共立出版社, p. 358(1964).
- 6) J. A. EPSTEIN and M. LEWIN: *J. Polym. Sci.*, **58**, 991(1962).
- 7) B. H. THEWLIS: *J. Appl. Chem. (London)*, **13**, 494(1963).
- 8) J. SCHMORAK and M. LEWIN: *J. Polym. Sci.*, **A1**, 2601(1963).