過酸化水素による種子類の膨満現象と その食品工業への応用

(第4報) 落花生膨満処理による過酸化水素液の変化

川 端 昭 子*・竹 内 芳 一**

The Inflation of Seeds with Hydrogen Peroxide and its Application to Food Technology

Part IV. Changes of hydrogen peroxide solution during the treatment of the inflation of peanuts

AKIKO KAWABATA and YOSHIICHI TAKEUCHI

Peanuts were inflated by the treatment with 5% hydrogen peroxide solution (H_2O_2) for 10-15 minutes, as reported in the previous papers. However, the H_2O_2 solution deteriorated depending on the amount of peanuts treated. With the object of maintaining the power of the H_2O_2 solution at the desirable level during the treatment, deterioration of H_2O_2 solution during processing peanuts was studied under various conditions. Loss of H_2O_2 after treatment of 1 kg of peanuts with 3 L of 5% H_2O_2 solution was about 10-12 g, which was made up as follows: the solution lost contained about 4-5 g of H_2O_2 , and the reduction in H_2O_2 concentration of the remaining solution resulted in about 6-7 g of H_2O_2 loss. The loss of the H_2O_2 solution was about 120-150 ml per kg of peanuts in the continuous processing. Decomposition of H_2O_2 progressed at about the same rate as that in the inflating period in the solution after the inflation had been completed. Minimum consumption of H_2O_2 was observed at pH 2-3 and at lower temperature and the decomposition of H_2O_2 was accelerated at temperatures above 40°C and pH over 8.

The deterioration of H_2O_2 solution was caused markedly by the increase of pH and raising temperature, but the reddish coloration of the solution was kept constant by oxidative activity of H_2O_2 and dilution with fresh H_2O_2 solution added, whereas the turbidity was increased gradually through the continuous processing.

(Received July 4, 1972)

過酸化水素 (H_2O_2) 水溶液¹⁾²⁾は、不安定で分解しやすい性質を有し、カタラーゼ、アルカリなどによりすみやかに分解されるほか、攪拌や動揺、粗雑な固体表面、塵埃、金属および他の多くの物質の存在により分解が促進されることが知られている。

前報³⁾に述べたように、落花生を H_2O_2 液に浸漬すると、直ちに液中および種子表面にて H_2O_2 が分解され、酸素を激しく発生する。それは落花生のカタラーゼ活性が比較的高いこと⁴⁾、種子表面は粗雑である上に相当量

の塵埃が付着しているなど、落花生の H_2O_2 処理操作中には H_2O_2 の分解を促進する条件を幾つか備えているためと考えられた。落花生処理により、処理液の H_2O_2 濃度は処理量と処理時間に比例して消費され、 H_2O_2 濃度は低下した。また処理液は落花生に吸着および付着して失われ、減量した。さらに、落花生は水浸漬により種皮色素が溶出し、浸漬液を赤褐色に汚染する。この傾向は温湯、アルカリ液中で著しいが、 H_2O_2 液の場合も水と同程度に着色するのが観察された。また処理液の汚染と

* 大阪女子大学 (大阪市住吉区帝塚山東 3)
Osaka Women's University.

** 大阪府立大学農学部 (堺市百舌鳥梅町 4-804)
College of Agriculture, University of Osaka Prefecture.

しては、着色以外に白濁化も観察され、その原因は落花生に付着する塵埃や種皮中の可溶性物質の溶出によると考えられた。

そこで今回は、落花生の H_2O_2 処理に伴う H_2O_2 液の減量、 H_2O_2 消費量および汚染について検討した結果を報告する。

実験方法

1. 試料

落花生は、内地産と中国産のバージニア種を使用した。

2. 実験方法

(1) 種子の H_2O_2 処理法

前報³⁾に述べた方法により、落花生 50 g を 150 ml の 5% H_2O_2 液中に 15 分間、30°C にて浸漬（方法 1）した。また実験目的により、その規模を 4 倍、落花生 200 g を H_2O_2 液 600 ml に（方法 2）、100 倍、落花生 5 kg を H_2O_2 液 15 l に浸漬（方法 3）の三段階に変えて実施した。これら落花生の浸漬後の液を処理液とし、 H_2O_2 消費量その他の測定に供した。

(2) 処理液の H_2O_2 濃度の測定法

処理液中の H_2O_2 濃度の測定はヨウ素法によった。処理液は、濾過により固型物を分離、透明としたのち、10 倍に希釈して検液とした。その 10 ml を精密に共栓フラスコにとり、5% 硫酸 10 ml、10% ヨウ化カリウム 10 ml とともに密栓し、30 分静置後、遊離したヨウ素を $\text{N}/10$ チオ硫酸ナトリウム液で滴定した。

H_2O_2 濃度 = $1.701 \text{ mg} \times \text{N}/10$ チオ硫酸ナトリウム
滴定数 (ml) $\times 10$

H_2O_2 消費量 = 処理前 H_2O_2 液濃度 $\times$ 同 H_2O_2 液量
— 処理後 H_2O_2 濃度 $\times$ 同液量

(3) 処理液の色度の測定

H_2O_2 濃度測定に使用した検液を、同濃度の未処理 H_2O_2 液を対照として、分光光度計で 330 nm の吸光度を測定した。

(4) 付着汚染物の測定

100 ml の処理液を濾過し、濾紙上の残渣を付着汚染物質質量として示した。

(5) 可溶性物質の測定

処理液の濾液 100 ml を蒸発乾固し、その重量を秤量した。

実験結果および考察

1. 落花生の膨満処理による H_2O_2 液の濃度、および

容積の減少と H_2O_2 消費量

(1) 落花生の処理時間と処理液の H_2O_2 濃度低下ならびに消費量

落花生の処理時間と処理液の H_2O_2 濃度変化との関係について検討した。処理液の濃度は落花生浸漬初期はやや急速に、その後は緩やかに浸漬時間に比例的に低下し、膨満が見掛け上終了する 15 分以後も、落花生の存在により H_2O_2 濃度は引き続き減少した。

H_2O_2 濃度の減少は、Fig. 2 に示したように、下記の一次反応式を満足させるかたちでなされた。

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n}$$

この H_2O_2 分解の原因は、主として種皮カタラーゼの作用によると推定されるが、処理液中に放出された種子付着の塵埃や可溶性物質、種子表面の物理的作用、さらに処理液の pH の上昇 (H_2O_2 濃度の低下、可溶性物質の増加などによる) などその原因と考えられる。

(2) 落花生の処理量と処理液の H_2O_2 濃度低下ならびに消費量

落花生の処理量と H_2O_2 消費量の関係について検討した。

まず、千葉県産および中国産バージニア種の落花生を、方法 3 (15 l 処理液中で 5 kg ずつ 15 分間処理を 4 回) により処理し、毎回処理液の H_2O_2 濃度を測定した。処理液の H_2O_2 濃度は落花生の処理量に比例して低下した。 H_2O_2 の消費量は Fig. 2 に示したが、千葉県産落花生の場合は 11 g/kg であり、処理落花生重量の約 1.1% に相当した。中国産の場合は同様に 13 g/kg の H_2O_2 が消費された。

Fig. 1. Relationship between the steeping time of peanuts and the concentration of H_2O_2 solution (method 1)

Fig. 2. Relationship between the amount of peanut treated and H_2O_2 consumption (method 3)
In 15 l of 5% H_2O_2 solution, 5 kg of peanuts were treated four times.

Fig. 3. Change of H_2O_2 concentration throughout the treatment of peanut. (method 2)
 H_2O_2 solution had been maintained at initial volum by adding about 150 ml. of 10% H_2O_2 solution into reaction vessel at each four treatments.

つぎに方法2により、処理液 600 ml 中に干葉果産落花生 200 g ずつを連続 20 回投入処理し、毎回処理液の H_2O_2 濃度を測定し、処理回数を増した場合の H_2O_2 消費量について検討した。処理液の減量を補うため処理 4 回ごとに 10% H_2O_2 液を追加して H_2O_2 の量を実験開始時の容積にもどしつつ行なった。Fig. 3 に示したように、処理液の H_2O_2 濃度は規則的に H_2O_2 液を補充することにより、ある濃度幅を持って一定に保ちうること、また H_2O_2 液補充の時期は、処理液の濃度および容量から処理 4 回ごとに行なうのが適当と知られた。本実験

の場合の H_2O_2 消費量は 10.4 g/kg であった。

(3) H_2O_2 液の温度および pH と H_2O_2 消費量

落花生処理に際し、 H_2O_2 消費量を最少量に止めるための条件を知る目的で、 H_2O_2 液の作用温度および pH と H_2O_2 消費量の関係について検討した。

まず、方法1に従って 5%、pH 5.4 の H_2O_2 液 150 ml を 20°C、30°C、40°C に調製し、50 g の落花生をそれぞれ 15 分ずつ処理し、処理前後の処理液の H_2O_2 濃度を測定した。Table 1 に示したように、 H_2O_2 分解量は 20°C から 40°C の間は温度の上昇に伴って増加した。落花生カタラーゼの活性は 25°C~37°C の間で大差なく高く⁶⁾、それ以下で急激に低下したので、処理液の H_2O_2 の分解はカタラーゼ活性と密接な関係にあると推定された。

つぎに液温 30°C の 5% H_2O_2 液の pH を 2.0、2.7、4.0、5.4、6.0 および 7.5 に調製し、処理液の pH と H_2O_2 消費量の関係を検討した。Table 1 に示したように H_2O_2 消費量は pH 2.7 付近で最小値を示し、これより pH が上昇するに従って H_2O_2 消費量は急激に増加した。

(4) 落花生処理量と処理液の減少量

落花生の処理量と処理液の減少量との関係を知るために、方法2により落花生 200 g ずつを 20 回、4 回ごとに H_2O_2 液を補充しつつ連続処理し、毎回処理液の残存量を測定した。Fig. 4 にみられるように、落花生 1 kg を処理すると処理液は約 120~130 ml 減少し、20 回、落花生 4 kg の処理によって約 600 ml の処理液が種子に吸着および付着して失われることが知られた。

これらの結果から、処理液の濃度低下と減量とを同時に補充するのに適当な H_2O_2 液の濃度と容量を算出した。なお H_2O_2 消費量は前述のように落花生 1 kg に付き干葉果産の場合 11 g であるが、その内訳は H_2O_2 液の濃度低下により、6~7 g、減量により 4~5 g が失われると知られた。そこで落花生 1 kg 130 ml の減量を補

Table 1. Influence of temperature and pH on the H_2O_2 consumption in peanut treatment

Temp. C°	20	30	40	50		
H ₂ O ₂ consumed mg/g	7.4	10.2	12.0	12.0		
pH at 5.4						
pH	2.0	2.7	4.0	5.4	6.9	7.5
H ₂ O ₂ consumed mg/g	4.2	3.3	4.0	8.7	9.2	10.5
Temp. at 30°C

Fig. 4. Loss of H_2O_2 solution throughout the treatment of peanut. (method 2)

Fig. 5. Relationship between the color intensity of the remaining solution and the steeping time of peanut. (method 1)

充するには 10% H_2O_2 液 110 ml と水 20 ml を追加すれば、よく連続処理を行いうことが知られた。中国産落花生の場合は H_2O_2 139/kg の消費であったので、13% H_2O_2 液 100 ml と水 30 ml または 10% H_2O_2 液 130 ml を要する。

2. 落花生の H_2O_2 処理による処理液の汚染

(1) 処理液の着色

落花生を H_2O_2 液で処理すると、液は赤褐色に着色する⁶⁾。この水溶液は 280 nm に吸収があり、310 nm 付近に最大吸収を持つ幅広い吸収スペクトルを示した。

i) 落花生の H_2O_2 処理時間と処理液の着色

落花生種皮色素の処理液への溶出は、Fig. 5 にみられるように最初の 2, 3 分間に著しく、その後は徐々に色度を増加し赤褐色となった。また着色液を長時間放置すると、 H_2O_2 の漂白作用を受けて脱色され、赤褐色より黄褐色に変化した。

ii) 落花生の処理量と処理液の色度

方法 2 および 3 により H_2O_2 処理行ない、落花生の処理量と処理液の色度との関係を検討し、Fig. 6 に示し

Fig. 6. Contamination of the remaining solution throughout the treatment of peanut. (method 3)

Fig. 7. Contamination of H_2O_2 solution throughout the treatment of peanut. (method 2)

た。

まず方法 3 により、5 kg の落花生を連続 4 回、計 20 kg 処理した場合の処理液の色度は、落花生処理量にほぼ比例して増加した。

つぎに方法 2 により、連続 20 回処理 (4 回ごとに H_2O_2 液を補充) の場合の処理液の色度変化を Fig. 7 に示したが、処理 4 回まで処理回数に比例して増加し、処理法 3 の場合と同様であった。しかし処理回数がそれ以上増加すると色度の増加度は次第に低下し、12 回以上では処理液の色度はほぼ一定に保たれた。

なお、処理液の色度は落花生の種類により異なり、中国産落花生の処理液は、千葉県産の 1.8 倍の色度を示した。

iii) H_2O_2 液の温度および pH と着色

温度が処理液の着色にいかなる影響を与えるかを知る

Table 2. Influence of temperature and pH on the elution of pigments of peanut into H_2O_2 solution during peanut treatment

Temp. C°	10	20	30	40	50	60	70
color intensity	0.14	0.31	0.47	0.51	0.54	0.57	0.78
pH	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	
color intensity	0.21	0.25	0.36	0.40	0.42	0.46

Fig. 8. Increase of dry matter in the remaining solution throughout the treatment of peanut. (method 3)

ため、 H_2O_2 液の温度を 10°C から 70°C に変えて落花生を処理し、液温と種皮色素の溶出量の関係を検討した。Table 2 にみられるように、処理液の着色は液温 10°C から 30°C の間では温度の上昇とともに急増したが、 30°C から 60°C の間では変化なく、この間温度は着色に影響を与えなかった。しかし 60°C 以上では再度処理液の色度が急増加した。

つぎに H_2O_2 液の pH を 1.8 から 7 に変え、処理液の pH と色度との関係を検討した。Table 2 にみられるように、pH 1.8 から 3 の間で色度は低く、pH 3 から 4 の間では急増加し、それ以上では、増加割合は小さいが pH の上昇に比例的に色度も上昇した。処理液の吸光度およびスペクトルは pH 1.8~9 の間では pH の影響を大きく受けないので、落花生種皮の可溶性色素は、pH 3 以上で溶出されやすいことが知られた。

(2) 落花生の処理量と処理液中の汚染物質

方法 3 により、落花生 5 kg ずつを 4 回処理し、汚染

物質量を Fig. 8 に示した。処理液中の汚染物質量は、千葉県産落花生で 0.06 g/kg.l. 、中国産で 0.07 g/kg.l. で落花生処理量に比例して増加した。中国産落花生処理液の汚染度が高かったのは、種子の品質の差よりも、夾雑物が多いためと考えられた。可溶性物質量はごく微量で、夾雑物に比し問題にならない量であった。

要 約

落花生を膨満に最適な作用条件で過酸化水素処理し、処理液の過酸化水素消費量、液の減量および汚染度について検討した。

(1) 膨満処理による処理液の過酸化水素の分解は、一次反応でなされた。

(2) 膨満処理により消費される過酸化水素の量は、落花生の処理量に比例し、落花生 1 kg 当り 10~12 g (過酸化水素の分解により 6~7 g, 吸収と付着により 4~5 g) であった。

(3) 過酸化水素の消費量は、pH 2~3、低温の処理液中で最少量であった。中性から弱アルカリ性中、および処理温度が高いと消費量は増加した。

(4) 落花生 1 kg の処理により、120~130 ml の処理液が種子に吸収され付着して減少した。

(5) 膨満処理により、処理液中の汚染物質量は落花生処理に比例して増加した。しかし着色は、処理回数 10 回以上では一定となった。

(6) 処理液の着色は、pH 3 以上、温度 60°C 以上で著しく、 $30\sim60^\circ\text{C}$ の間では一定であった。

文 献

- 1) 食品添加物公定書注解編集委員会編：食品添加物公定書注解：p. 160. 昭和 44 年。
- 2) Macho, W.: „Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen“, p. 39 (1937).
- 3) 川端昭子・加藤文彦・竹内芳一：食品工誌，19，157 (1972).
- 4) 川端昭子・加藤文彦・竹内芳一：食品工誌，19，573 (1972).
- 5) 川端昭子・竹内芳一：未発表
- 6) STANSBURY, M.F., FIELD, E.T. and GUTHRIE, J.D.: J. Am. Oil Chemists Soc., 27, 317 (1950). (昭和 47 年 7 月 4 日受理)