

## 耕地白糖製造法の清淨に關する研究(第八報)

## 還元糖の存在と石灰含量に就て

濱口榮次郎・清水俊秀・謝伯東

耕地白糖の製造に於て清淨汁中の可溶性石灰鹽の多少に就いて論ずる事は最も重要な問題である。清淨汁中に多量の石灰鹽が溶存する事は其後の工程即ち蒸發、煎糖、分蜜を困難にし、又廢蜜の量を増加し、製品の質を低下する事は從來屢々本報告に於て注意を喚起した所である。而して清淨汁中の石灰含量が増加する原因は種々擧げる事が出来るが、炭酸飽充法の如き強アルカリ反應の清淨方法に於ては蔗汁中の還元糖の分解の事實を忽せにする事は出来ない。甘蔗汁は甜菜汁に比して還元糖の含量高く、特に成熟の初期と末期に於て著しい。此の如く還元糖を含有する甘蔗汁を炭酸法に依つて處理するに當つて、蔗汁を約 60° に加温し是に蔗汁の約 1.5% に相當する石灰を石灰乳の状態にて添加しつつ炭酸ガスを導入するのであるが、此間の反應は相當に強いアルカリ性 (pH=10.5) を示し、含有する還元糖は熱とアルカリに依つて分解せられて多量の有機酸を形成し、清淨汁中の可溶性石灰鹽を形成する事となる。

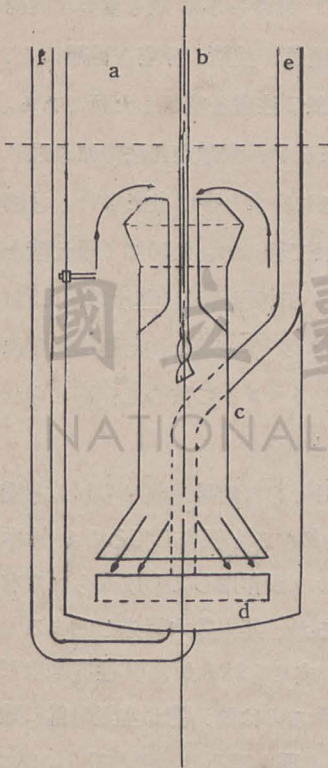
V. CTYROKY<sup>1) 2)</sup> は蔗糖と轉化糖の混合溶液に石灰を作用せしめた結果形成せられる有機酸石灰鹽は温度の上昇と共に増加し、アルカリ度の増加と共に増加すると報告してゐる。鈴木恪雄氏<sup>2)</sup> も亦略々同様の結果を得てゐる。而して還元糖にアルカリが作用して形成せられる有機酸の種類に關しては J. U. NEF<sup>3)</sup> は 116 の化合物を擧げてゐるが、其中の大部分を占めるものは乳酸である、其他糖汁に赤褐色の色を與へるグルシン酸が形成せられるが、其性質は未だ明でない。F. HARDY<sup>4)</sup> は甘蔗糖の製造工程で糖汁の酸度が増加するのは還元糖が空氣の爲に酸化を起し酸を形成する爲であつて其酸はグルシン酸及乳酸であると稱してゐる。而して HOLMS a. WATERMANN<sup>5)</sup> の研究に依れば此の如き還元糖とアルカリの作用に依つて形成せられる有色物質は、糖汁中にアルカリの亞硫酸鹽が存在する事に依つて其形成を防ぐ事が出来ると報告してゐる。其他製糖工程中の有色物質として還元糖とアミノ酸との反應も考へられるが<sup>6)</sup> 是等の物質も亦糖汁中の石灰の含量を増加するであらう。

其他炭酸飽充に於ける反應管理の誤りに依つて糖汁中に重炭酸石灰を形成する事がある。此如き場合甜菜糖工場に於ては糖汁を煮沸して重炭酸鹽を炭酸鹽に變ずる方法に依り可溶性石灰の低減を計つてゐる。然し甘蔗汁に就いては還元糖を多量に含む關係上此煮沸法を用ふる事は出来ない。

著者は本報告に於て先づ實驗室に於て最も操作し易き炭酸飽充装置を作製し、次に此装置を用ひて主として炭酸飽充法に於ける還元糖の存在と石灰含量との關係に就き基礎的概念を得る目的を以て純蔗糖溶液及是に炭酸加里、還元糖、グルタミン酸曹達、亞硫酸曹達等を添加して炭酸飽充法を行つたので其結果に就き報告する。

## 装置及實驗法

第一圖



炭酸飽充装置としては O. SPENGLER 一派が推奨する所に従つて<sup>7)</sup> 攪拌器付きの飽充槽を用ひた。即ち圖 1 の如き容器であつて、a は内容の 3 L 飽充槽：b は攪拌器：c は小圓筒：d は瓦斯口：e は瓦斯導入管：f は試料採取管である。此装置は恒温槽に浸して任意の溫度を保ち得る様に工夫した。

此装置を用ひ飽充を行ふには、先づ蔗糖 250 g を水 2250 cc に溶解し之を飽充槽に入れて 60° 又は 80° に加温する。別に 37 g の酸化石灰を水を以て消和して 100 cc となし前の飽充槽に加へ 1 時間後炭酸飽充を行ふ。而して飽充の種々の段階に於て飽充を止め糖汁の一部を採取して其アルカリ度 (pH) と石灰含量 (mg CaO/L) とを測定した。尙此實驗を基本とし、蔗糖の他に炭酸加里を加へて天然アルカリ度を増加した場合、蔗糖と葡萄糖が共存する場合、蔗糖とグルタミン酸曹達の共存する場合、葡萄糖の存在する場合の天然アルカリ度の影響、葡萄糖とグルタミン酸曹達の共存する場合葡萄糖の存在する場合の天然アルカリ度の影響等を研究した。

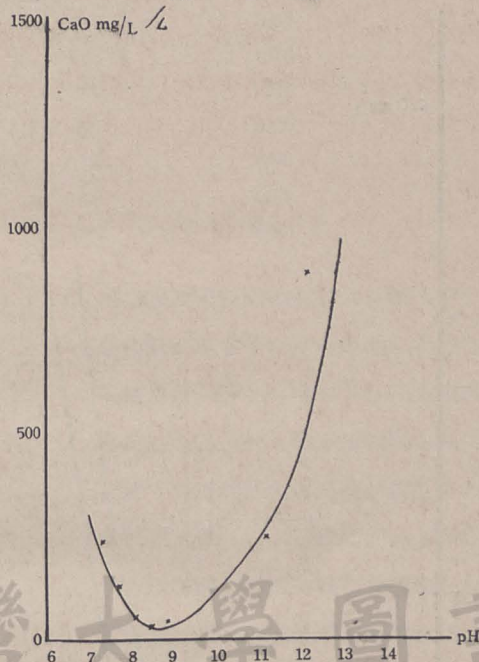
## 實驗結果

### [I] 純蔗糖溶液

蔗 糖	250 g	} 60°
水	2250 cc	
石 灰 乳	100 cc	
アルカリ度	石灰含量	
pH	mg CaO/L	

12.0	893
11.2	245
8.8	41
8.5	29
8.0	52
7.7	129
7.3	239

第二圖



純蔗糖溶液の炭酸飽充の結果は第一表第二圖の如くである。即ち pH=8.5 附近に石灰含量の最低値が存在する。尙純蔗糖溶液の炭酸飽充は 80° に就いても試みた。其結果は 60° と大差がない。唯 80° の場合の方が炭酸ガスの利用率が幾分大となつてゐる。

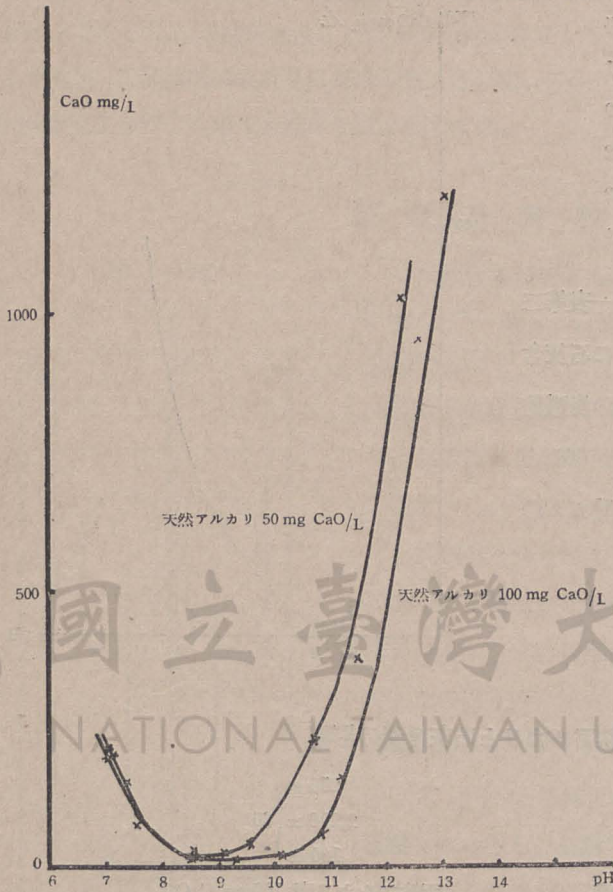
國立臺灣大學圖書館

NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY [ II ] 天然アルカリと石灰含量の影響

蔗糖		250 g	
水		2,200 cc	
石灰乳		100 cc	
天然アルカリ度 50mg CaO/L (0.308 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 水 50cc)		天然アルカリ度 100mg CaO/L (0.616 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 水 50cc)	
アルカリ度	石灰含量	アルカリ度	石灰含量
pH	mg CaO/L	pH	mg CaO/L
12.3	1025	13.1	1210
11.6	371	12.5	470
10.8	224	11.2	164
9.6	37	10.7	29
9.1	20	9.9	9
8.5	22	9.8	8
7.6	72	9.1	7
7.2	222	8.2	20
7.1	226	7.4	153
		7.1	191

溶液中に天然アルカリ量が多ければ多い程炭酸飽充後に残留する石灰含量の少き事は従来屢々述べられた所であるが、本實驗の結果に於ても夫が明に認められる。又第三圖に於て、添

第三圖



加せられる炭酸加里が多い程炭酸飽充  $\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$  の反応が完結せられた場合に残留する天然アルカリ度 (KOH) の量が高く、又重炭酸石灰の形成せられる迄に消費せられるアルカリ多き爲、曲線の幅が廣くなり且つ曲線全體がアルカリ側に移る事が實驗上明かである。尙  $80^\circ$  にて行ひたる實驗の結果は  $60^\circ$  の場合と大差はない。

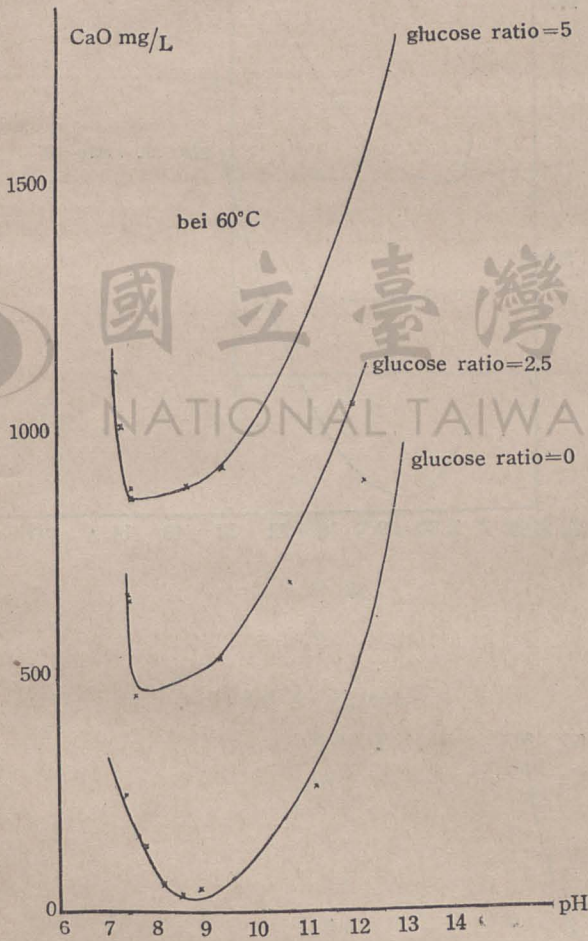
〔III〕 葡萄糖添加と石灰含量との關係

蔗糖	250 g	} $60^\circ$ 及 $80^\circ$
水	2200 cc	
石灰乳	100 cc	
葡萄糖溶液	50 cc	

$60^\circ$		$80^\circ$	
アルカリ度 pH	石灰含量 mg CaO/L	アルカリ度 pH	石灰含量 mg CaO/L
葡萄糖比=2.5			
11.9	1046	11.5	1087
10.7	675	9.2	725
9.3	523	8.9	687
7.7	458	7.6	643
7.5	447	7.3	676
7.4	643	7.2	721
7.4	654		

葡萄糖比=5			
11.9	1806	12.2	1635
9.3	916	11.6	1873
8.6	874	9.9	1188
7.5	872	8.1	1025
7.4	850	7.3	1003
7.3	1003	7.2	1101
7.1	1112	7.2	1199

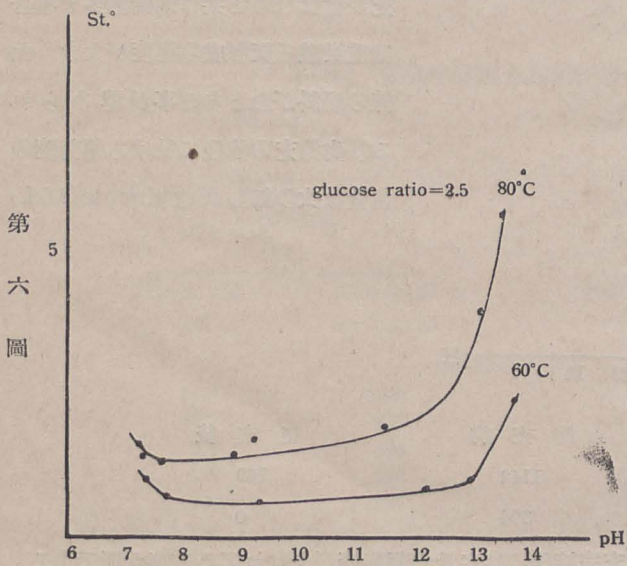
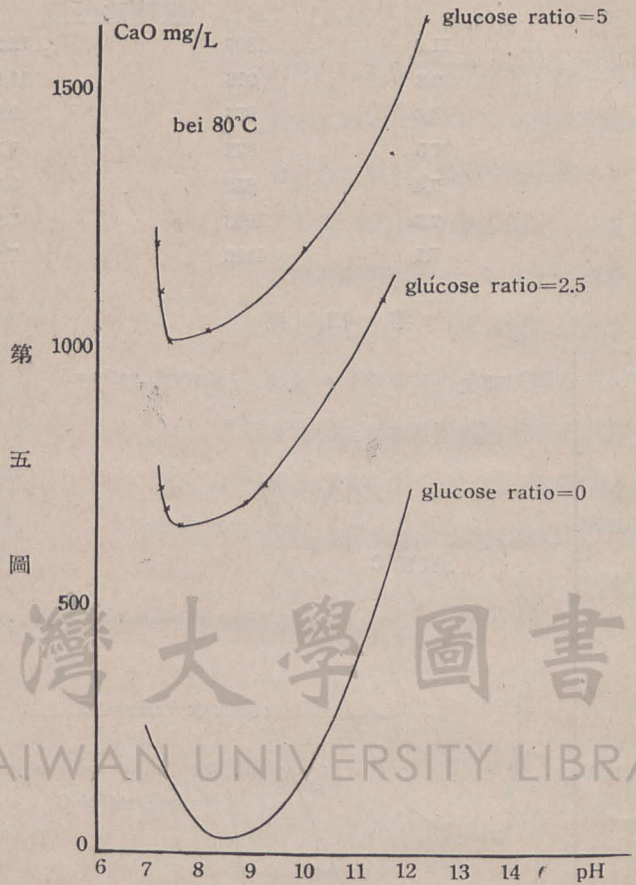
第四圖



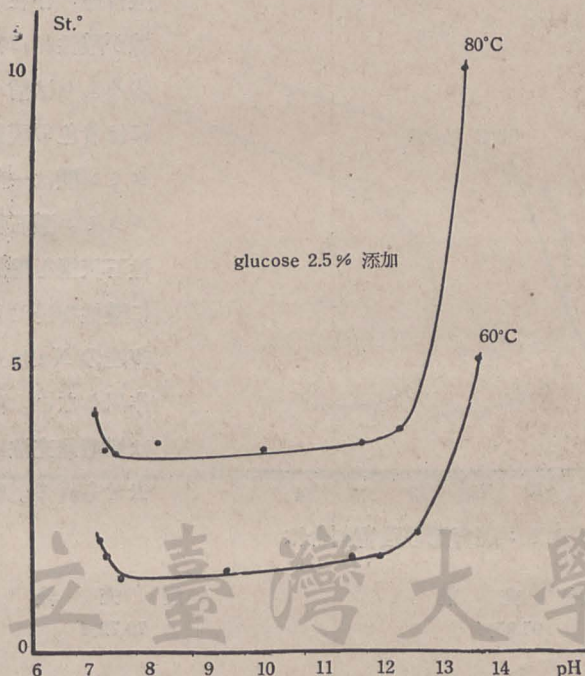
温度	飽充前	飽充後
60°	1142	769
80°	304	0

即ち糖汁に石灰を添加せる後及飽充完結後には多量の葡萄糖が失はれてゐる事が明である。

第三表及第四圖第五圖より糖汁中に葡萄糖が存在すれば最適點に於ける石灰含量が著しく増加する。又第六圖第七圖に示せる如く葡萄糖の存在に於ては炭酸飽充後溶液が着色する事が認められる。是等は何れも存在する葡萄糖が石灰の爲に分解せられて乳酸並に有色有機酸を生じた結果である。石灰含量の増加及着色の現象は何れも温度の高き場合程及葡萄糖多き場合程著しい事が明である。又第四圖及第五圖の曲線に就て過飽充が行はれると共に葡萄糖多き場合は重炭酸石灰形成の速度が大きく曲線の傾斜が急となる事が認められる。尙飽充の前後に於ける葡萄糖の含量は次の如し (mg glucose/2.5 L)



第七圖

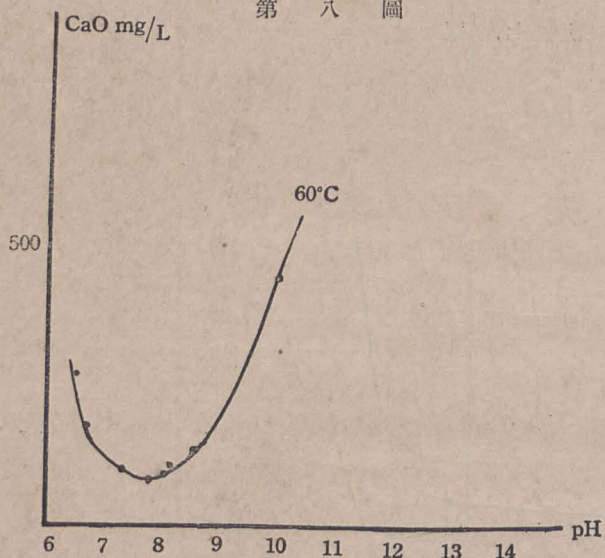


國立臺灣大學圖書館  
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY LIBRARY

[IV] グルタミン酸曹達添加の影響

蔗糖	250 g	} 60°
水	2200 cc	
石火乳	100 cc	
グルタミン酸曹達溶液	50 cc (12.5 g)	
アルカリ度	石灰含量	
pH	mg CaO/L	
10.0	440	
8.7	147	
8.6	135	
8.1	103	
8.0	84	
7.8	79	
7.3	99	
6.7	177	
6.5	268	

第八圖



終了後の糖汁中のグルタミン酸曹達の残留割合は

飽 充 前  
95.95%

飽 充 後  
79.72%

となつてゐる。

第四表第八圖よりグルタミン酸曹達の存在に依り残留石灰の曲線が酸性側に移り石灰含量も蔗糖のみよりは稍々高い。然し此場合には着色の現象は起らない。グルタミン酸は一部分石灰と酸性のグルタミン酸石灰鹽を形成し、可溶性石灰鹽を増加すると共に、糖汁に酸性を呈せしめ、グルタミン酸曹達のNaは天然アルカリとして作用しない。尙グルタミン酸曹達は炭酸飽充法に依つて一部分は除去せられる。即ち石灰添加及飽充

〔V〕 葡萄糖の存在に於ける炭酸加里の影響

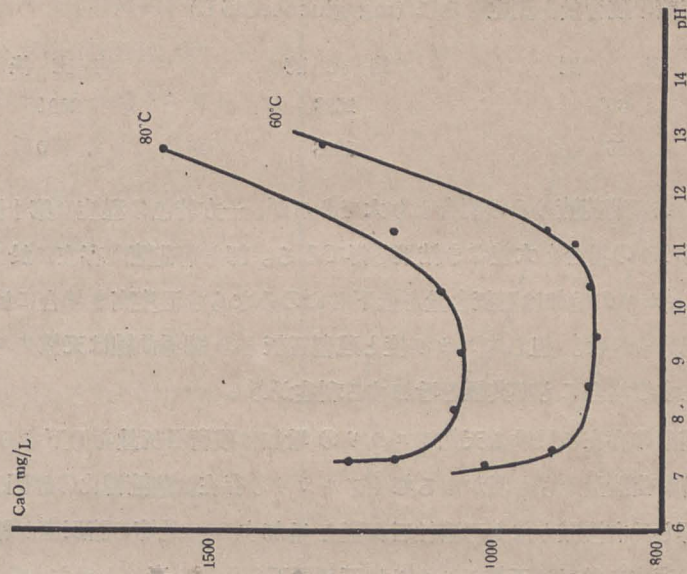
蔗 糖	250 g	} 60° 又は 80°
水	2150 cc	
石 灰 乳	100 cc	
炭酸加里液	50 cc (100 mg CaO/L)	
葡萄糖液	50 cc (葡萄糖比=5)	
溫 度 60°		

アルカリ度	石灰含量	色 價
pH	mg CaO/L	St°
13.6	—	5.1
12.8	1329	1.6
11.3	915	1.3
11.1	872	1.2
10.2	850	1.2
9.4	850	1.2
8.4	850	1.2
7.3	894	1.5
7.2	1014	1.8

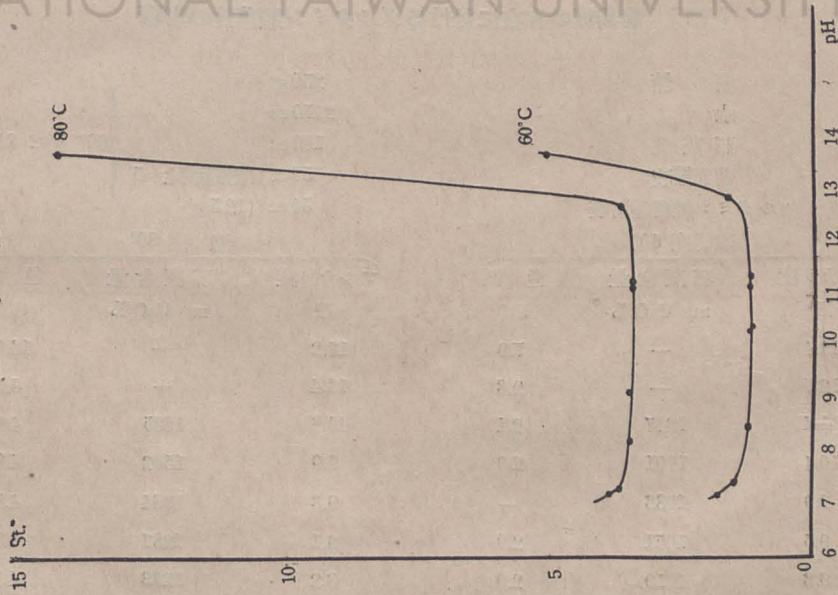
アルカリ度	石灰含量	色 價
pH	mg CaO/L	St°
13.5	—	14.3
12.7	1596	3.7
11.2	1177	3.5
10.1	—	3.6
9.9	1095	—
9.1	1089	3.5
9.1	1095	—
8.1	1095	3.5
7.3	1180	3.7
7.2	1266	3.9



第九圖



第十圖



上の結果より 60° の場合は石灰含量は葡萄糖のみの場合と同様であるが、80° に於ては夫より少々大である。

然るに葡萄糖の残留量を測定せるに (mg glucose/2.5 L)

温度	飽充前	飽充後
60°	2528	2091
80°	1098	0

となり 60°, 80° 共に葡萄糖のみの場合より大であるが、一方着色の程度は第十圖の如くなり 60° 80° 共に葡萄糖のみの場合と大差なき結果を得てゐる。即ち葡萄糖の存在に於ては 100 mg CaO/L の天然アルカリの増加は石灰含量を低下せぬのみならず温度高き場合にはむしろ増加の原因となる事が認められた。但しアルカリ度と残留石灰との関係曲線は天然アルカリが増加すれば葡萄糖の存在する場合にも亦其幅を増加する利益がある。

惟ふに葡萄糖の存在に於ける天然アルカリの増加は残留石灰量を低下する作用はあるが、他方に於て残留葡萄糖量からも明かなる如くアルカリの存在は蔗糖轉化の原因となり<sup>8)</sup> 又同時に轉化糖を分解して有機酸となし可溶性石灰鹽を増加する。是等の諸反應が相殺的に作用した結果、葡萄糖の存在に於ては天然アルカリは石灰低下の作用を表はし得ないのである。

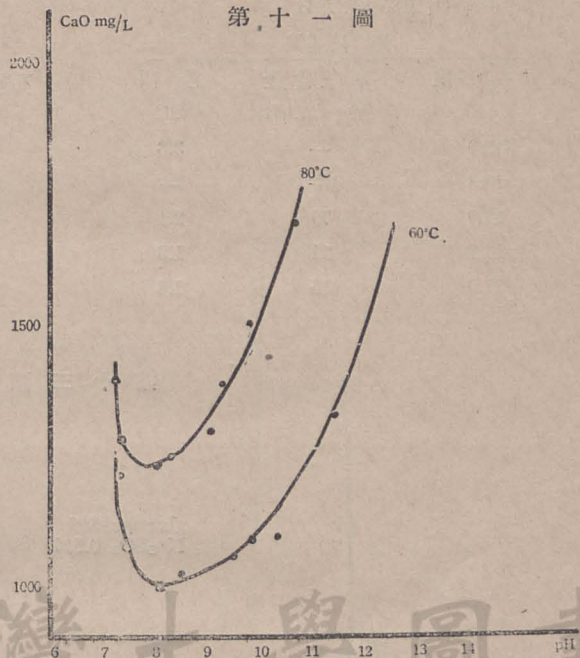
又飽充の際に形成せられる色素は形成せられし炭酸石灰に吸着せられるが pH=8.0 以下即ち過飽充に依つて一旦吸着せられし色素は再び溶出して着色の原因となる事が認められる。

#### 〔VI〕 葡萄糖の存在に於けるグルタミン酸曹達の影響

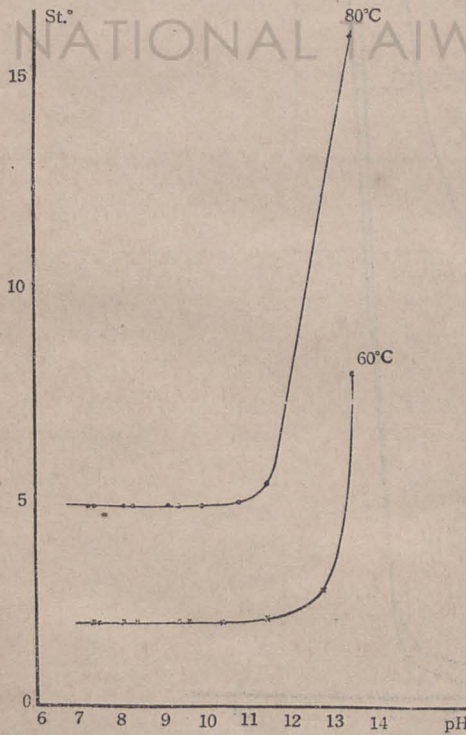
蔗 糖	250 g	} 60° 及 80°
水	2150 cc	
石灰乳	100 cc	
葡萄糖液	50 cc (葡萄糖比=5)	
グルタミン酸曹達溶液	50 cc (12.5 g)	

温度 60°			温度 80°		
アルカリ度	石灰含量	色 價	アルカリ度	石灰含量	色 價
pH	mg CaO/L	St°	pH	mg CaO/L	St°
18.4	—	7.9	13.2	—	16.0
12.7	—	2.8	11.4	—	5.3
11.4	1317	2.1	10.8	1695	4.9
10.4	1191	2.0	9.9	1502	4.8
9.9	1083	—	9.3	1384	4.8
9.5	1051	2.0	9.1	1287	4.8
9.3	1019	2.0	8.2	1233	4.8
8.0	987	2.0	8.1	1233	4.8
7.5	1073	2.0	7.4	1251	4.8
7.3	1220	2.0	7.2	1391	4.8

此結果に就て見るに葡萄糖とグルタミン酸曹達とが共存すれば 60° 80° 孰れの温度に於ても最適アルカリ度が pH=8.0 以下となり、石灰含量は葡萄糖のみの場合より大である。着色の程度も葡萄糖のみの場合、葡萄糖と炭酸加里の共存の場合より大である。是等の結果は恐らく溶存する葡萄糖と添加せしアミノ酸との間に特殊の反應が起りし結果と考へられる。恐らくはグルタミン酸曹達中の Na は天然アルカリとしては反應しないであらう。



第十 二 圖



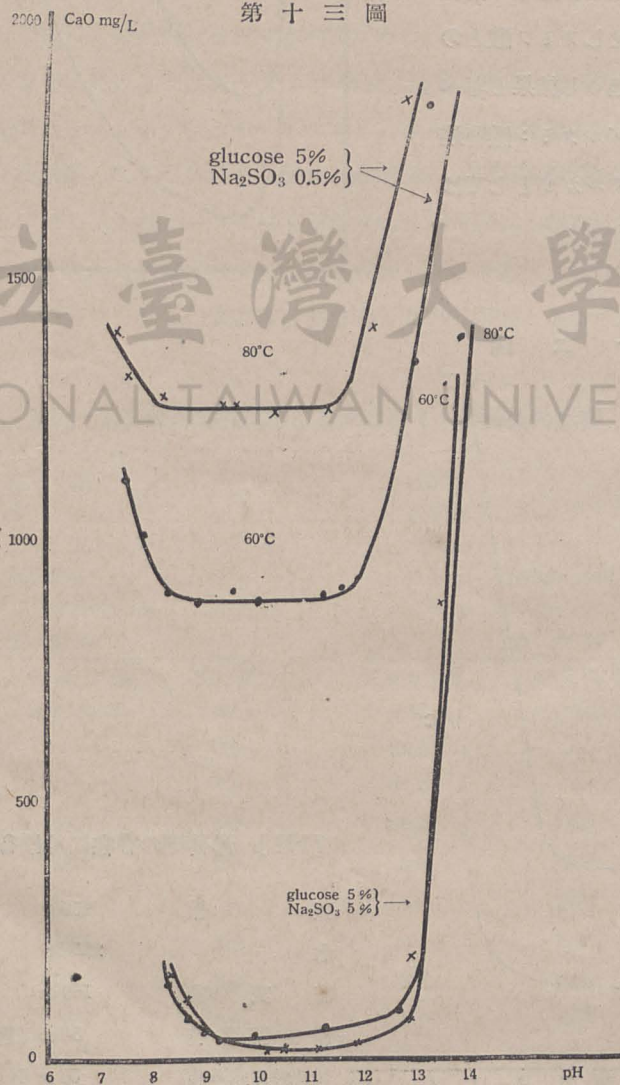
[VII] 葡萄糖の存在に於ける亞硫酸曹達の影響

蔗 糖	250 g
水	2150 g
石 灰 乳	100 cc
葡萄糖溶液	50 cc (葡萄糖比=5)
亞硫酸曹達溶液	50 cc (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 12.5 g 又は 1.25 g)

(a)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  12.5 g / 2.5 L

溫度 60°			溫度 80°		
アルカリ度	石灰含量	色價	アルカリ度	石灰含量	色價
pH	mg CaO/L	St°	pH	mg CaO/L	St°
13.9	—	3.3	13.8	—	13.5
13.3	875	—	13.8	1437	5.3
12.9	70	2.1	13.3	311	4.5
11.7	21	1.8	12.9	161	4.5
11.0	15	1.8	12.8	92	4.5

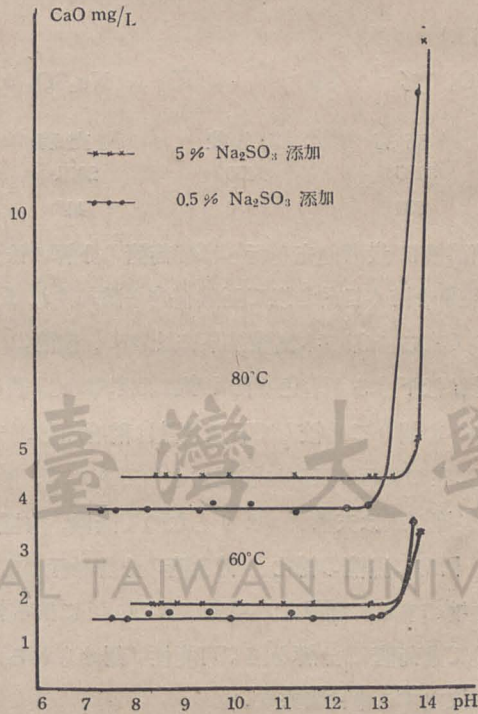
第十三圖



國立臺灣大學圖書館  
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY LIBRARY

10.6	21	1.8	11.2	62	4.5
10.1	18	1.8	9.9	51	4.5
9.4	39	1.8	9.4	45	4.5
8.9	65	1.8	8.9	51	4.5
8.5	112	1.8	8.6	86	4.5
8.3	167	1.8	8.4	142	4.5

第十四圖



(b)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1.25 g / 2.5 L

温度 60°			温度 80°		
アルカリ度	石灰含量	色價	アルカリ度	石灰含量	色價
pH	mg CaO/L	St°	pH	mg CaO/L	St°
13.7	—	3.5	13.7	—	12.5
13.5	—	2.0	12.8	1835	3.8
13.0	1824	1.5	12.3	1395	3.8
12.9	1330	1.5	11.3	1244	3.7
11.7	910	1.5	10.4	1234	3.9
11.2	890	1.5	9.6	1224	3.9
10.0	880	1.5	9.3	1224	3.8
9.5	900	1.6	8.2	1265	3.8
8.6	880	1.6	7.5	1307	3.8
8.2	900	1.6	7.2	1395	3.8
7.8	1010	1.5			
7.5	1112	1.5			

上の結果に就いて見るに  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  12.5 g/2.5L 即ち蔗糖に對して5%の割合にて亞硫酸曹達を添加した場合は着色に變りはないが石灰含量は遙に減少してゐる。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1.25 g/2.5L 即ち蔗糖に對して 0.5% の割合にて亞硫酸曹達を添加した場合は着色程度は稍良好であるが石灰含量は葡萄糖のみの場合より稍高い。又残留葡萄糖は孰れの場合に於ても葡萄糖のみの場合よりも大い。即ち

残留葡萄糖量 (mg/2.5 L)

温度	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 5%		$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.5%	
	飽充前	飽充後	飽充前	飽充後
60°	3185	2450	2901	2244
80°	284	0	448	0

葡萄糖を含有する蔗糖溶液に炭酸飽充を行へば葡萄糖の分解に依つて溶液は着色及石灰含量の増加を來たすが、此現象を防ぐ目的を以て亞酸曹達を添加すれば、多量の場合と少量の場合では其表はす結果が異つて來る。即ち本實驗結果に於いて、蔗糖の5%に相當する  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  を用ひた場合には石灰含量は低下するが着色を防ぐ事は出來ない。然るに 0.5% の  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  を用ふれば亞硫酸曹達を加へぬ場合に比較して石灰含量は稍増加し、着色現象は稍減少する。惟ふに  $\text{NaSO}_3$  が糖液中に在つて行ふ反應は複雑なものであつて、解離して  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{NaSO}_3^-$  等のイオンとなり、夫等が或は天然アルカリとなつて無機、有機の石灰鹽と鹽基置換を行つて石灰の低下をなすが、同時に蔗糖の轉化、轉化糖の分解を行つて有機酸を増加し石灰を可溶性となし或は有色物質を増加する。稀薄なる場合には  $\text{SO}_3^-$  に依る脱色の効果を認められる。要するに亞硫酸曹達を用ひて葡萄糖の分解を防ぐ可能性は認められるが、如何なる條件の下に之を適用するかは直に之を決定する事は出來ない。

## 總 括

1. 蔗糖溶液に炭酸加里を加へて天然アルカリを増加したものにつき炭酸飽充を行つたが、アルカリ度と残留石灰含量を表はす曲線はアルカリ側に移動し曲線の幅が廣くなる。而して最適點の石灰含量は低下する。
2. 葡萄糖が存在するときは残留石灰含量が高くなり又色價が増加する。之は温度高き方顯著である。同時に反應の最適點が酸性側に移動し重炭酸鹽形成の速度が大きくなる。
3. グルタミン酸曹達が存在するときは石灰曲線は少しく酸性側に移動し最適點の石灰含量は稍々高い價を示す。グルタミン酸曹達は天然アルカリとしては反應せぬ如くである。
4. 糖汁中に葡萄糖が存在する場合炭酸加里を添加して炭酸飽充を行つても炭酸石灰は天然アルカリとしての利點を表はすと同時に有害な作用も表はし結果としては石灰含量の低下、汁の脱、色を期待する事は出來ない。

5. 葡萄糖とグルタミン酸曹達の共存する場合は反応の最適點は pH=8 以下となり石灰含量稍高く着色が著しい。

6. 葡萄糖が糖汁中に存在するとき亞硫酸曹達を添加すれば、其添加量大なる場合は着色に影響なきも、石灰含量は遙に低下する。然るに亞硫酸曹達の添加量が少なる場合は着色の程度は稍僅、少であるが石灰含量は少しく増加する。

### 文 獻

- 1) V. CRYROKY: Ztschr. Zuckerind. Cech. R. **51**, 230, 1927.
- 2) 鈴木格雄: 工化 **40**, 117, 昭 12.
- 3) J. U. NEF: Liebigs Ann. **376**, 1, 1910.
- 4) F. HARDY: Tropical Agriculture, 1926, 165.
- 5) HOLMS a. WATERMANN: Arch. 1912, 732.
- 6) a. R. LING a. D. R. NANJI: J. Soc. Chem. Ind. 1022, 151.
- 7) O. SPENGLER, St. BÖTTGER u. W. DÖRFELDT: Ztschr. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **87**, 439, 1937.
- 8) 濱口榮次郎、清水俊秀、今富敬之: 製糖彙報 **6**, 25, 13.

國立臺灣大學圖書館

(臺北帝大製糖化學教室)

NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY LIBRARY