

耕地白糖製造の清淨に關する研究 (第十七報)

砂糖の亞硫酸含量について

清水俊秀・謝伯東・大石尙

緒 論

甘蔗より砂糖を製造する工程中甘蔗汁の清淨には種々の方法がある。是に使用する化學藥品にも其製造方法の特徴に依つて其種類並びに使用量が種々ある。是等の化學藥品中、亞硫酸は糖汁の反應の管理と脱色の爲に從來主として炭酸法に於ける酸性稀薄汁及シラップに用ひられたのであつたが、近時臺灣に於て公定亞硫酸法の採用せらるゝに當り其使用量は非常に増加し、従つて糖汁中に亞硫酸鹽として残留する量は甚だ大である事は想像に難くないのである。其結果として更に製品中に不純物として含有せられる量も決して少くない。(第一表参照)

亞硫酸は是を多量に攝取すれば有毒である爲食料品取締規則に依つて其最大量が規定せられ、砂糖は十萬分中三を越えてはならぬ事となつてゐる。故に製糖工業としては製品たる砂糖中に出来るだけ亞硫酸を含有しない様な製造方法を取るべきである。此點に關して幸な事には亞硫酸は蔗糖の結晶の中に含有される事が少い。即ち、大部分の亞硫酸鹽は砂糖結晶の表面上に薄膜狀をなして存在する事である。夫故製造上、製品たる砂糖に亞硫酸を含有せしめざる方法としては亞硫酸を含有する母液が結晶の表面上に残留せざる様注意する事が大切である。其爲には蔗汁の清淨を充分に行ひ、白下の粘度を小さくして分蜜の工程に於て糖蜜の分離を充分となす事が第一である。尙糖蜜の分離を一層よくする爲には結晶の大きさを大とする事も重要であつて、結晶が大きければ同時に結晶の表面積は小となり、従つて結晶面に残留する母液の量も少くなる。又結晶分離の際に水洗を充分に行ふ事に依つて製品の亞硫酸含量を低下せしむる事も出来る。

第一表

製造方法	試料番號	亞硫酸含量(十萬分中)
炭酸法 一番	1	0.6
”	2	0.7
”	3	0.09
”	4	0.05
炭酸法 一番	5	0.3
”	6	0.00
”	7	0.00
炭酸法 三番	8	0.2
”	9	1.3
亞硫酸法 一番	10	1.1
”	11	2.3
”	12	0.8

砂糖の表面に附着せる亞硫酸は大抵其鹽の形で存在し、是が貯藏中に空氣中の酸素と結合して硫酸鹽に變化して行く事は推測され得る。事實同種類の砂糖でも貯藏時間の経過につれて亞硫酸含量が減少して來る事は認められる所である。

然し、濱口、清水、今富等に依ると、蔗糖の濃厚溶液中に存在する亞硫酸は蔗糖又は葡萄糖等の陰性觸媒作用に依りて

製造方法	試料番號	亞硫酸含量 (十萬分中)
亞硫酸法 一番	13	0.7
”	14	1.2
”	15	3.3
”	16	0.4
”	17	1.2
”	18	2.5
”	19	5.0
”	20	2.5
亞硫酸法 三番	21	1.1
”	22	1.3
”	23	4.3
”	24	2.6
”	25	3.2
”	26	0.6
”	27	1.4
”	28	2.5
”	29	1.9

其の酸化が抑制されると報告して居る。⁽¹⁾ 又、A. E. LANGE 氏は亞硫酸溶液の酸化は銅や鐵等の陽性觸媒に依つて促進され陰性觸媒たる蔗糖によつて阻止される事を認めて居る。⁽²⁾

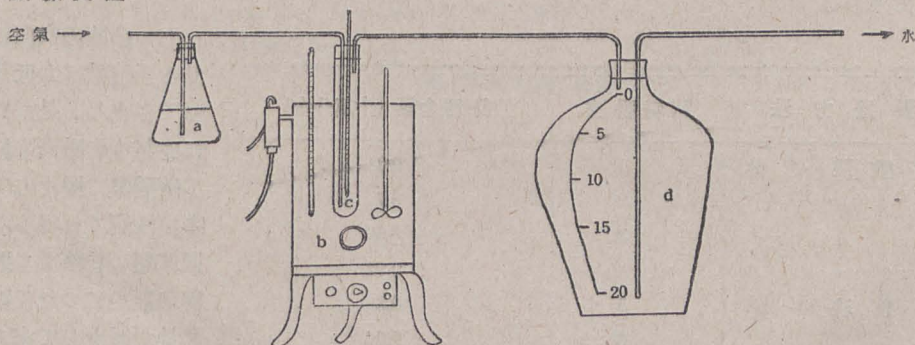
即ち、砂糖を含む亞硫酸は容易に空氣中の酸素に依つて酸化されないうが長時間中には酸化されるのである。若し、亞硫酸が空氣中にて酸化されて硫酸に變化したならば、此如き微量の硫酸は無害であるから、酸化に依つて砂糖中の亞硫酸を

除去する事は公定亞硫酸法に關聯して砂糖品質向上の一方法として考慮し得る問題である。

其處で著者等は 50% の蔗糖溶液を用ひ、是に一定量の亞硫酸曹達溶液を加へ一定量の空氣を通して其亞硫酸含量の變化より、濃厚蔗糖溶液中の亞硫酸の酸化現象に影響を及ぼす條件を研究した。又人工的に亞硫酸を含有せしめた砂糖を結晶のまゝ種々の環境にて酸化の條件を求めた。

實 驗 I

實驗裝置:



- a: 1:1 苛性ソーダ溶液。
- b: 攪拌器並びに寒暖計附の加熱恒溫槽。
- c: 50 cc. 容硝子管。
- d: 目盛せる 20 立容の硝子瓶。

實 驗 方 法

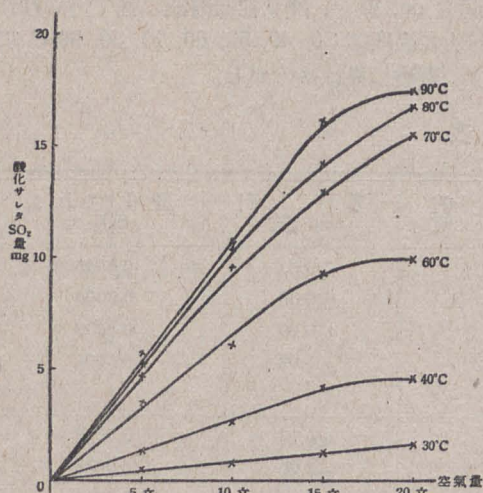
C に 50% 蔗糖溶液 (アルコールで三回沈澱精製せる 蔗糖) 20 cc. と亞硫酸曹達溶液 5 cc.

(20 mg. SO_2 含量) を加へ、圖 1 の如く栓をなし b 中に挿込む。c 中の溶液が所要の温度に達すれば吸引ポンプに依り d 中の水を流出せしめ、所要の空気を c に通ずる。然る後に e を取出し、常温に冷却せし後、その内容物を 200 cc. 容三角フラスコに移し、 $\text{N}/_{10}$ 沃度溶液 10 cc. を加へ、 $\text{N}/_{10}$ チオ硫酸曹達溶液にて逆滴定す。此滴定 cc. 數と、酸化前同溶液に就て得られたる滴定 cc. 數より酸化されたる SO_2 を算出す。猶所要温度は 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C にして使用空氣量は 5 立、10 立、15 立、20 立とす。實驗結果は次の如し。

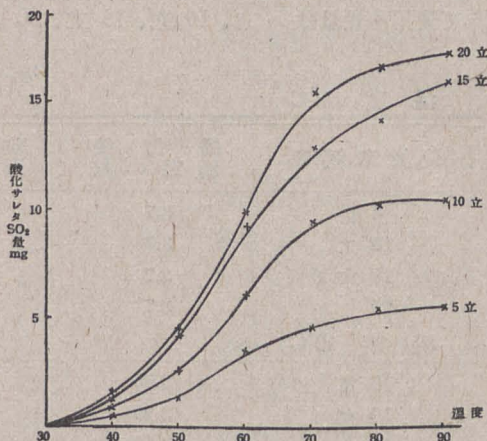
第二表

温度	使用空氣量	酸化後 滴定 cc. 數	酸化前 滴定 cc. 數	差 cc. 數	酸化されし SO_2 g.
温度 30°C	5 立	3.7	3.7	0.00	0.0000
	10 立	3.7	3.7	0.00	0.0000
	15 立	3.7	3.7	0.00	0.0000
	20 立	3.7	3.68	0.02	0.0001
温度 40°C	5 立	3.85	3.7	0.15	0.0005
	10 立	3.95	3.7	0.25	0.0008
	15 立	4.10	3.7	0.40	0.0013
	20 立	4.20	3.7	0.50	0.0016
温度 50°C	5 立	4.10	3.7	0.40	0.0013
	10 立	4.50	3.7	0.80	0.0026
	15 立	5.00	3.7	1.30	0.0042
	20 立	5.10	3.7	1.40	0.0045
温度 60°C	5 立	4.80	3.7	1.10	0.0036
	10 立	5.60	3.7	1.90	0.0061
	15 立	6.60	3.7	2.90	0.0094
	20 立	6.50	3.4	3.10	0.0100
温度 70°C	5 立	4.95	3.5	1.45	0.0047
	10 立	6.45	3.5	2.95	0.0095
	15 立	7.50	3.5	4.00	0.0129
	20 立	8.30	3.5	4.80	0.0155
温度 80°C	5 立	5.10	3.4	1.70	0.0055
	10 立	6.60	3.4	3.20	0.0103
	15 立	7.80	3.4	4.40	0.0142
	20 立	8.60	3.4	5.20	0.0168
温度 90°C	5 立	5.45	3.7	1.75	0.0057
	10 立	7.00	3.7	3.30	0.0106
	15 立	8.70	3.7	5.00	0.0161
	20 立	9.10	3.7	5.40	0.0174

上表を更に一目瞭然たらしむる爲に横軸に使用空氣量、縦軸に酸化された SO_2 量 (mg.) を取れば第二圖の如くなる。又酸化された SO_2 量 (mg.) を縦軸に温度を横軸に取れば第三圖を得る。



第二圖



第三圖

上表より 30°C の場合に於ては、全然亞硫酸曹達の酸化が認められない。従つて 30°C に於ては得られた各點は第二圖の如く横軸上に乗るものと考へてよい。 40°C の時は Na_2SO_3 の酸化は微弱であるが、使用空氣量の増加と共に直線的に酸化度が高くなる。 50°C に於ける亞硫酸の酸化状態は 40°C の場合より少々程度が高く、 40°C の如く大體使用空氣量の増加が 15 立迄は直線的に酸化度が上昇する。所要温度が 60°C になると 30°C , 40°C , 50°C に比し、亞硫酸の酸化が急に活潑となる。第三圖により明かなる如く亞硫酸の酸化曲線の勾配は 60°C に於て最大である。反應温度 70°C の場合は 60°C より酸化度が高く、 80°C は 70°C より、更に 90°C の場合は 80°C より酸化度が大である。

第二圖を全般的に眺むれば、濃厚蔗糖溶液中に存在する亞硫酸は、反應温度の上昇と共に、酸素によつて酸化される程度が高い。又此場合亞硫酸の酸化度は、使用空氣量に比例して上昇する。

此實驗に於て、酸化前の反應溶液即ち 50% 蔗糖溶液 + 5cc. 亞硫酸曹達溶液 (20 mg. SO_2 含有) の pH と、温度 90°C にて、20 立の空氣を通じた後 (反應時間約 1 時間) の該溶液の pH を測定せり。

	酸化前	酸化後
pH	8.52	7.46

酸化後の pH 約 1 の降下は、轉化に續く有機酸の形成と考へる事は妥當でない。何故なれば pH 9 前後に於ては例へ温度が 90°C でも轉化の惧れはない事がよく知られて居る。従つて此場合の pH の低下は亞硫酸が硫酸に酸化されたと考へるのが至當である。

實 驗 II

實驗方法

精白雙目 (亞硫酸法) を用ひて作った 60% 蔗糖溶液 40 cc. に所要の SO_2 に相當する

Na₂SO₃ を溶解す。是を該雙目 1050g に出來るだけ均一に加へ、人工的によく掻き混ぜ、次でボールミルに投入し、約 5 時間廻轉後、その中の 500g を秤取し、是を直接 SO₂ の定量に用ひ、又別に 500g を秤り適當な皿の上に約 1cm. の厚さに擴げ、一定時間一定温度の熱風乾燥器中に放置す。次で是を取り出し、SO₂ の定量に使用せり。

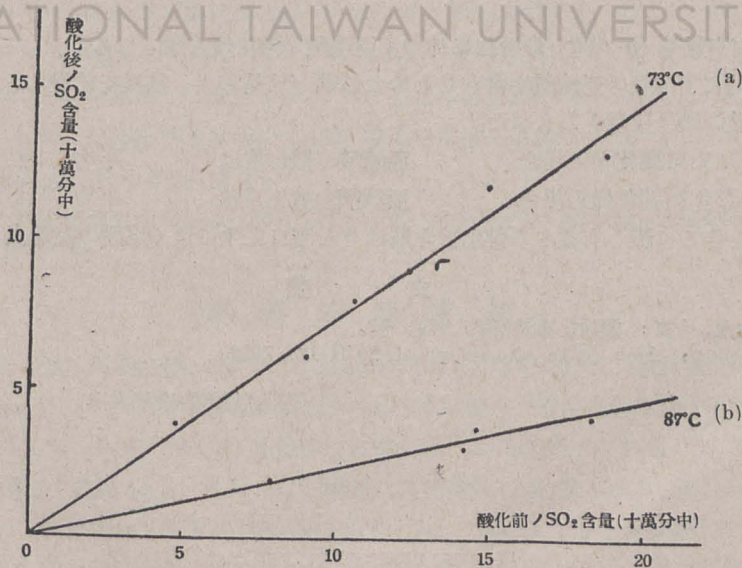
實驗の都合上、温度 73°C, 87°C, 時間約 2 時間となし、SO₂ の定量法はジャバ糖業試験法に依れり。

第 3 表 (a)

温度 73°C. 時間 2 時間

酸化前 (十萬分中)	酸化後 (十萬分中)	$\frac{\text{酸化後 SO}_2 \text{ 含量}}{\text{酸化前 SO}_2 \text{ 含量}} \times 100$
SO ₂ 含量		
4.8	3.9	81
9.1	6.1	67
10.6	8.0	76
12.3	8.9	72
15.1	11.8	78
18.8	12.8	68
		平均 74

上表の如く温度 73°C の下で 2 時間熱風を通した場合に、雙目の表面に附着せる亞硫酸は最高 33%, 最低 19% 酸化され、従つて平均 26% 酸化された事が分る。今横軸に酸化前の SO₂ 含量、縦軸に酸化後の SO₂ 含量を取れば上表の表はず點は方向係數 0.74 の直線に沿うて並ぶ。(圖 4 参照)



第四圖

猶此實驗に於ては、乾燥操作の標準として酸化前と酸化後の水分含量をも測定せり。

酸化前	酸化後
1.82%	0.15%

第 3 表 (b)

温度 87°C 時間 2 時間。

酸化前 (十萬分中)	酸化後 (十萬分中)	酸化後 SO ₂ 含量 酸化前 SO ₂ 含量 × 100
SO ₂ 含量	7.9	28
	14.2	23
	14.6	26
	18.3	23
		平均 25

此實驗に於ては 73°C の場合に比し、一層亞硫酸の酸化度が著しく高く、酸化度は最高 77%, 最低 72% にして、平均 75% となつて居る。是を第 3 表 (a) の如くグラフに表はせば第 4 圖 b の如く直線にして、その方向係数は 0.25 となる。猶又水分含量は次の如し。

酸化前	酸化後
1.80%	0.02%

茲に至つて、著者等は製糖工場に於て製品となる砂糖を適當なる條件で熱風乾燥を行へば、砂糖に含有する亞硫酸含量を低下せしめ得る事を確認せり。

結 論

I. 濃厚蔗糖溶液中に於ける亞硫酸の酸化條件を求めた。

1) 温度の上昇につれて亞硫酸の酸化度が上昇し、60°C に於ては酸化曲線の勾配が著しく急となる。

2) 使用空氣量 (0-20 立) の増加に伴つて亞硫酸の酸化度も大となる。

II. 人工的に所要量の亞硫酸を含有せしめた砂糖を結晶のまゝ熱風で乾燥し、砂糖表面に附着せる亞硫酸の酸化状態をしらべた。

1) 73°C, 2 時間乾燥の場合。 亞硫酸の酸化度は 平均 24%

2) 87°C, 2 時間乾燥の場合。 亞硫酸の酸化度は 平均 75%

本論文を作るに際し有益なる御忠言を賜はりし濱口先生に厚く感謝の意を表したい。

文 獻

- (1) 濱口、清水、今富：製糖化學彙報第八卷第一號。
- (2) A. E. LANGE: Arch. Suiker, Nederland—I, 20 II 125, 1912.

(臺北帝大製糖化學教室)