tea catechin II, which have been formerly separated by the present author (see Plate I).

The author has recently isolated tea tannin II, the R_F value of which is corresponding to 0.72 (see Plate II). The crystalline form of this tea tannin II is shown in Plate III, m.p. 248~9°, $[\alpha]_D^{18} = -173^\circ$. Its aqueous solution has a hard astringent taste, when heated with dilute acid, it separates gallic acid and is converted into a reddish brown substance.

The absorption spectra of these four substances are shown in Plate III.

From above the newly isolated substance is recognizable as *l*-gallo catechin gallate.

夏蜜柑果汁製造に関する基礎的研究 (第15報)

果汁製造残渣の利用について (2) ペクチン

銅塩の電気泳動による脱銅*

野村 男次, 内藤 信隆 (山口大学農学部; 福岡農試豊前分場)

昭和29年12月21日受理

Fundamental Studies on the Manufacture of Natsudaikai Juice. Part 15.

On the Utilization of the Residues (By-products) in Process of
Manufacturing Orange Juice (2). Decopperation of
Pectin Copper Salt by the Cataphoresis.

By Danji NOMURA, and Nobutaka NAITO (Facult. Agric.,
Yamaguchi Univ and Agric. Expt. Sta. of Fukuoka)

緒 言

著者等⁽¹⁾は先に銅塩法によりペクチンゲルを作り, その中に含有される銅を除去する方法として, イオン交換樹脂を用いペクチンを製造する方法について述べた. この方法はゲル形成にアルコールを必要とせず, 且つ硫酸アルミ法に比較するとゲル中の不純物の含量が少く, 興味ある方法と考えられるが, ゲルの儘ではイオン交換樹脂と作用させることが出来ず, ゲルを稀塩酸に溶解してゾルとした後, 陽, 陰交換樹脂を通過, 脱銅せしめなければならない. 即ち, 比較的稀薄なペクチンゾル (ペクチン含量2%内外) しか得られないので, 工業的に実施する場合, これより水分を蒸発して乾燥ペクチンを製造する工程で大きな熱エネルギーを要し, 製造上の障害となる可能性がある. 故に上記の欠点を是正するため, ゲルより直接電気泳動によつて脱銅と脱水とを同時に行う試験を海宝寒天株式会社の好意により同社と協同で実施した.

電気泳動は水溶液の状態で行うのが普通であるが, 水分の多い泥状物及びゲル物質に適用しても効果がある. 即ち SCHWERIN⁽²⁾ は泥炭よりの脱水にこの方法を応用しており, 海宝寒天株式会社は寒天ゲルの脱水ならびに不純物の除去にこれを応用, かなりの成果をあげている. 本試験はなお目下継続中のもので, 特に大規模な中間試験を行わないと, 正確な経営上の数値は得られないが然し, 著者等の結果では電解槽内のペクチンゲル中, 陰極に近い部分に多少の銅を残存する欠点はあるが, その他の部分は泳動条件を適当にするとほぼ完全に脱銅し, 且つ脱水効果も認められるので, 若干の改良を加えれば工業的応用も考えられる. この研究は昭和29年度通産省発明実施化試験費の交付を受けその完成に努力しているもので, これらの点については改めて報告を送り得ると思うがここにその概要を報告する.

実 験 の 部

供試原料: 夏蜜柑果皮 27 kg を薄く切り, 0.25% の塩酸水に1時間浸漬, 更に1時間流水で水洗した後, 分離水切して水 108 l, 工業用塩酸 250 cc を加え, 40 分間徐徐に加温煮沸させ布袋で懸垂濾過した. この濾液 (pH 2 前後) 90 l を取り, 炭酸ソーダで pH 3.4 に調節, 樋を用いてその中でペクチンゲルを 1/5000 CuCl_2 液を用いて作り, 1時間放置後これを分離して, 母液が滴下しない程度に脱水して得られたペクチンゲル 13 kg を4号のラッカー罐に罐詰して 0~-3° で貯蔵, 所要に応じて取り出して使用した. この場合, 樋による銅塩ゲル形成の方法は著者等の考案によるもので著者等は樋式ゲル形成法と呼んでいる.

* 夏蜜柑の化学的研究 第20報

予備試験： 先ず Fig. 1 の如き簡単な装置によつて寒天ゲルよりの脱水試験法に準じて試験して脱銅，脱水効果の有無，大約の電解強度の条件を求めた。装置は図に見る通りであるが，図に表わされない部分について 2, 3 説明を加えて置く。陽極の炭素板の大きさは $70 \times 70 \times 8$ mm で，3 mm の径の小孔 9 個をもっており，陰極の鉄板は $70 \times 70 \times 3$ mm で，3~4 mm 径の小孔 13 個をもつたものである。槽中にペクチンを充填する際にはペクチンを綿布で包み，不純物の混入を防止した。又泳動によつて温度が上昇すると，ペクチンの一部が電解槽の側面の

Fig. 1. Apparatus of Decopperation by Cataphoresis.

小孔（木製の電解槽には側面に数段の小孔が設けてある）より流出するので，温度を調節して流亡を防止することが大切である。この泳動による温度上昇の調節は，図に見るように電解槽全体を大型のバットに入れ，バット内の冷却水を絶えず交換して行つた。その実験結果の一部を Table 1 に示した。これでわかるように脱水効果

Table 1. Relation between the Decopperation, Dehydration and Strength of Cataphoresis.

Experimental number	Strength of Voltage (V)	Time of cataphoresis (hrs.)	Distance of electrode (before cataphoresis) (cm)	Strength of cataphoresis (before cataphoresis) (V/cm)	Degree of decopperation (potassium ferrocyanide test)	Concentration of dehydrated pectin (%)	Original pectin content	Crystallized conditions of Cu.
No. 1	50	5	5.5	9	cathode positive anode a little positive	7.4 8.2	3.9 3.9	blue Cu crystallized on the surface of pectin and cotton cloth beside cathode
No. 2	50	5	2.5	20	cathode positive anode negative	8.0 8.0	3.9 3.9	"
No. 3	50	4	1.0	50	cathode a little positive anode negative	8.5 8.5	3.9 3.9	"

1) The commutator of this apparatus was used Tanger HGI 75-12 type (Toshiba).

2) The electric current of this apparatus was adjusted one ampere at first, but was reduced 0.3~0.5 ampere after 15 minutes, and finally it was reduced below 0.1 ampere.

3) Distance of the electrodes was narrowed according to the pectin dehydration degree.

も泳動前 3.9% 程度の固形物が 5 時間の泳動で 8.2% 内外に迄増加しており，かなりの効果が認められる。脱銅に就てみると普通の電気分解では Cu^{++} は陰極である鉄板に金属状に析出するが，この場合は陰極附近のペクチンの表面及び綿布に CuCl_2 の状態で析出するので，陰極附近のペクチンはいずれも銅反応は陽性である。この原因は明瞭ではないが，電解によつて発生した Cl_2 ガスが自由に逃れ難い状態にあるため，陰極附近に移動した Cu^{++} と又反応して CuCl_2 に帰る一方，ペクチンの水分は脱水の結果減少しているので， CuCl_2 は最早解離し得ず，其のまま析出するのではないかと想像される。故に電解強度を強めても陰極附近に析出した CuCl_2 を完全に電気分解して脱銅することは不可能のようである。然し陰極に近い部分を除いた残余のペクチンの完全脱銅は可能であり，この部分を集めて乾燥すると優良なペクチンを得ることが出来る。故に陽極部の銅含量を零にするための条件，及び実用上支障のない程度の銅含量の製品を得るため（大体 5 mg% 内外と思われる）の諸条件を求めんとし更に各種の実験を行つた。

本試験： 泳動装置を種々考案して試験したが，堅型，横型共にさほどの差を認め得なかつた。然し陰極面と綿布との間に陰極と同一の大きさの金網（2 mm 目）を布くことによつて銅の析出を良好にすることが出来た，依つて電気泳動槽内のペクチンを綿布の隔膜で陽極層，陰極層の 2 層，又は陽極，陰極及び中間層の 3 層に分

け、各部位に於ける脱銅程度、脱銅部と非脱銅部の比率等を調査するため電解（泳動）の強度及び時間を変えて試験した。その結果を Table 2 及び 3 に示した。尚この場合の泳動装置は先の予備試験のものとはほぼ同様だが、陰極部には先に述べた如く綿布と極との間に金網を置いた。又銅の測定にはポーログラフ法を用いた。

Table 2. Conditions on the Cataphoresis of Pectin-Cu-Salt.

Sample No.	No. 2		No. 4		No. 5		No. 6	
Time of Cataphoresis min.	Volt	Amp.	Volt	Amp.	Volt	Amp.	Volt	Amp.
0	54	1.20	54	1.50	54	1.40	52	1.60
15	55	0.60	54	0.60	54	0.70	54	0.20
30	55	0.20	54	0.42	54	0.50	54	0.20
45	55	0.15	54	0.12	54	0.28	54	0.16
60	55	0.15	54	0.10	54	0.16	56	0.15
75	—	—	54	0.11	—	—	57	0.15
90	56	0.16	54	0.08	—	—	56	0.11
120	56	0.17	54	0.07	—	—	54	0.14
150	56	0.16	—	—	—	—	54	0.12
180	58	0.16	—	—	—	—	54	0.12
210	53	0.15	—	—	—	—	—	—
240	58	0.16	—	—	—	—	—	—
270	58	0.16	—	—	—	—	—	—
300	57	0.15	—	—	—	—	—	—
330	58	0.13	—	—	—	—	—	—

その結果陽極部のペクチンを完全脱銅するためには20cm/V、5.5 時間を必要とし、5 mg% 内の銅含量にするためには約20 cm/V、3 時間を必要とするようであるが、泳動設備の改善によつて所要時間は短縮出来る見込である。泳動後のペクチンは泳動前のゲルに比較してやや軟化し、淡黄色のペースト状になる。これをステンレス板上に拡げ、赤外線乾燥機で 80° 内外で乾燥して grade を測定した結果 120 を示し、先のイオン交換

樹脂法で作つたペクチンの grade (98) よりよかつた。

Table 3. Cu-Content and Yield of Pectins after Cataphoresis.

Sample No.	Strength of cataphoresis (V/cm)	Situation of pectin in the apparatus	Yield of pectin after cataphoresis (wet weight) (g)	Yield of pectin (dry weight) (g)	Ratio yield total (%)	Content of ash in the pectin (dry condition) (%)	Content of Copper in the pectin (dry condition) (mg %)	Content of pectin original and final product, and ratio of concentration
No. 2	20	neighbourhood of anode	42	4.0	68	—	0	3.8→8.5% (2.3×)
		neighbourhood of cathode	20	1.7	32	—	47.0	
No. 4	20	neighbourhood of anode	8	1.0	79	0.68	20.8	3.8→6.8% (1.8×)
		Center	14	1.5		1.06	23.1	
		neighbourhood of cathode	6	0.5	21	1.44	24.0	
No. 5	19	neighbourhood of anode	14	—	—	0.73	29.0	3.8→5.1% (1.4×)
		Center	13	—	—	1.06	34.1	
		neighbourhood of cathode	10	—	—	1.53	42.0	
No. 6	18.5	neighbourhood of anode	15	1.3	85	—	2.0	3.8→7.2% (1.9×)
		Center	17	1.5		—	7.1	
		neighbourhood of cathode	6	0.5	15	—	65.1	

陰極部の非脱銅ペクチンと陽極部の脱銅ペクチンの分離は隔膜によつて実施したがこの点については尚研究の必要がある。なお非脱銅部のペクチンは抽出濾液に再溶解してゲルを再現せしめて再度泳動装置にかける。

ペクチン中の銅の食品衛生的考察

この方法で作つたペクチンは先にふれた如く場合によつては多少の銅を残存して来る。この銅の食品衛生的な問題を佐藤等⁽³⁾は取りあげているが、天然食品中には牛の肝臓（乾物中 7 mg%）やカキ（乾物中 25 mg%）等の如くかなり多量の銅を含有するものもある。食品衛生法でも最大許容量を明記しており、果実野菜類の最大許容量は 10 mg% としてある。ペクチンは一般にその儘食用に供せられることはなく、添加の割合はどの食品に対しても非常に少量である。例えば 7.7 kg のゼリーを製造する場合 100 grade のペクチンでは 50 g あれば足りる。今 10 mg% の銅を含んだペクチンを使用したとすると、最終製品のゼリー中には僅かに 0.06 mg% ふくまれるにすぎなくなる。

一方アルコール法や膠質沈澱法によつて作つたペクチンの中にも多少の銅が含有されている。JOSEPH⁽⁴⁾ が米国市販のペクチンの含銅量をスペクトル分析で調べた結果によると、柑橘ペクチンではアルコール法のもの 1.5 mg%, 膠質沈澱法のもの 6.0 mg となつており、他の原料から作つたものでは 4~100 mg% となつている。スイスではペクチン中の銅の許容量を 40 mg% としている。それ故 5~10 mg% 程度の銅は衛生的には余り問題にならないのではないだろうか。然し銅はビタミンC等の栄養品を破壊するに促進的效果を示し、いろいろの問題を残すので著者等は完全脱銅に努力している。注意して製造すればポーラログラフ (2.4×10^{-10} amp.) にかからぬ程度の製品も容易に出来、先にふれた通り多少の中間試験の成績を加えれば充分工業的に操業出来ることを確信している。

要 約

銅塩法で形成した夏蜜柑ペクチンゲルの脱銅法としてゲルを直接に電気泳動する方法について試験して次の結果を得た。

- (1) 泳動時間及び電解強度を適当に定めると陽極部に近いゲルは所望の銅含量にまで銅を除去し得る。
- (2) その際脱水作用も行われゲルのペクチン濃度は2倍程度に増加する。
- (3) 陰極部に近いゲルは脱銅不可能であるが、その収量比率は全ペクチンに対して 20% 程度である。
- (4) 電気泳動法によつて得た製品の grade は低下しない。
- (5) 泳動装置、隔膜等については尚研究を要するが、この方法は工程が比較的に簡単であるのでペクチンの製造法としては有望であると考えらる。

終りに臨み数カ月にわたつて泳動試験を実施、並びに指導を願つた海宝寒天株式会社近津工場長並に研究室の方方に感謝の意を表す。

(1) 野村, 内藤 : 醸酵工学, 31, 275 (1953);
特許 第 203558 号。	(3) 佐藤, 麻生 : 醸酵工学, 32, 308 (1954).
(2) 亀山 : 電気化学の理論及び応用, 中巻, p.
371 頁。	(4) KERTESZ, Z.I., : "The Pectic Substances" (1951).

Summary

In the previous paper (*J. of Fermentation Technology*, 31, 275 (1953)) the authors had reported the production of citrus peel's pectin from the pectin copper salt which was made with the addition of CuCl_2 solution to the extracted pectin solution from citrus peel, by using the ion exchange resin, but this method was not complete on the large scale.

On that reason, the authors studied further on the problem, and have been found that the decopperation of pectin copper salt was made by using the cataphoresis. The prepared pectin by this method was free from copper, colorless, and had neither bitter nor sourish taste and a very high jelly strength.