精製糖工場洗糖蜜の浮游物質に関する研究*, **

— アコニット酸の存在について —

河本正彦, 前田直彦, 浜口栄次郎 (兵庫農科大学)

昭和 31 年 8 月 14 日 受理

元来, 原料糖は約 0.5% 前後の無機物及び 1% 前後の有機非糖分を含有しているが, その大部分は原料糖結晶表面に分布が集中し, 所謂蜜膜を形成している. 原料糖の精製に際しては先ず原料糖と濃厚糖液とを充分混捏後遠心分離機にかけ結晶面から蜜膜を溶離する所謂洗糖操作を行うのが常識である. この蜜膜を伴つて遠心分離機から流出する濃厚な不純物に富んだ糖液を洗糖蜜と称する.

洗糖蜜は普通水分 30% 前後, 蔗糖分 70~80% (対固形分), 還元糖分 6~10% (対固形分), 灰分 3~5% (対固形分) を含有する不透明な暗褐色の粘重な液体でその濾過性は極めて小さい. 濾過性が小さい為諸種の清浄法の適用が困難である.

われわれは洗糖蜜の清浄について若干の研究⁽¹⁾を行つて来たが, たまたま洗糖蜜をシャープレス型遠心分離機にて処理して得た泥状物質を検討の結果, その中に比較的多量のアコニット酸塩の存在することを知つた. 洗糖蜜の濾過性を支配する因子の一と考えられる浮游物質中にアコニット酸塩が含まれていることは興味があるし, 又かかることは記載が少いから報告する次第である.

試料を提供して戴いた日新製糖株式会社豊洲工場の浜明製造部長, 鰐坂彌隆次長その他の方に深甚の謝意を表する.

実 験

I. 試 料

キューバ, ブラジル, ペルー及び台湾産の原料糖に由来する各洗糖蜜を国産精工株式会社製の国産式シャープレス型遠心分離機 (2 HP, 15,000 r. p. m.) にて処理して得た泥状物を試料に用いた. なお, 各洗糖蜜は Bx 60° (50~60°) に調整した. 600~700 l の洗糖蜜を処理する毎にボウルをはずし掃除を行つた.

洗糖蜜固形分当りの各泥状物 (乾物として) の収量は次の如くであつた.

キューバ 0.86%, ブラジル 0.27%, ペルー 1.11%, 台湾 0.82%

第 1 表 洗糖蜜より遠心分離にて得た泥状物の分析結果

組成	キューバ	ブラジル	ペルー	台湾
水分	29.58%	27.55%	7.48%	19.19%
蔗糖分	19.31	10.18	4.53	18.15
還元糖分	4.99	11.24	19.10	3.95
粗脂肪	0.30	0.34	0.29	0.36
粗蛋白質	0.93	1.52	0.81	1.56
粗繊維	0.70	0.55	0.78	0.80
ヘミセルローズ	0.42	0.23	1.03	2.36
ペクチン	0.01	0.00	0.08	0.04
灰分	28.10	26.34	47.60	50.08
SiO ₂	18.39	10.60	4.13	5.48
CaO	32.50	42.45	17.29	18.42
MgO	8.40	9.46	0.81	0.56
SO ₃	5.96	4.23	42.95	43.88
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	1.33	1.33	1.53	1.25
K ₂ O	3.88	0.10	11.82	6.22
Na ₂ O	23.16	21.52	14.35	14.78
Cl	0.51	1.19	0.63	0.46
計	84.34	77.95	81.70	96.49

+ 風乾物

II. 試料の分析

各泥状物の常法による分析結果は第 1 表の如くであつた.

第 1 表より知れる如くキューバ 16%, ブラジル 12%, ペルー 19%, 台湾 4% の各未知の成分が存在することが判明した. ペクチン及びヘミセルローズ等の含有量の小さなことは意外であつた.

よつて各試料の有機酸含有量について検討を行つた. 各試料を 20° で通風乾燥後真空デシケーター中で更に充分乾燥せしめたもの各 10g に 2N H₂SO₄ 40 cc を加え充分酸性にした. これを 55° で 6 時間振盪しつつ放置せる後濾過, 濾液と洗液を合せて活性炭にて脱色し連続的にエーテル抽出を行つた. 抽出完了するまで約 70 時間を要した. 抽出物の外観は台湾を除いては全て白色粉末状であつた (台湾は無色透明の柱状結晶).

* Research on the Suspended Matters in Affination Syrup of Sugar Refineries—On the Existence of Aconitic Acids—

By Masahiko KOMOTO, Tadahiko MAEDA and Eijiro HAMAGUCHI (The Hyōgo University of Agriculture)

** 砂糖の精製に関する研究 第 11 報.

第 2 表 泥状物のエーテル抽出物の含量

産 地	キューバ	ブラジル	ペルー	台 湾
10 g 泥状物に 対する取得量	1.838 g	2.153 g	0.799 g	0.059 g
泥状物固形分 に対する収量	26.10%	29.72%	8.64%	0.74%

を与えた)。その試料に対する収量は第 2 表の如くである。

III. アコニット酸の確認

上のエーテル抽出によって得られた白色の粉末についてエタノール 80, 水 60, 濃アンモニア水 4 よりなる展開剤を用い B. T. B. を発色剤として濾紙クロマトを行つた⁽²⁾。キューバ, ブラジル, ペルー, 台湾はそれぞれ R_F 値 0.620; 0.620, 0.542, 0.227; 0.630, 0.620; 0.630, 0.022 のスポットを与えた。純アコニット酸について同様の試験を行う時 R_F 値 0.620 のスポットを与えた。又 Martin の方法⁽³⁾によればキューバ, ブラジル, ペルーは純アコニット酸と同様に R_F 値 0.620 の青色のスポットを与えた。また上の白色粉末に無水醋酸を加えて加熱するときは⁽⁴⁾キューバ, ブラジル, ペルーは純アコニット酸と同様にバラ色—青緑色—褐色の順に呈色した。

以上の結果から白色粉末中にはアコニット酸の存在することが推定されたので, 水より 2 回, エーテル及び石油エーテルより各 1 回再結せしめたるものを検討してみた。上と同様の濾紙クロマトにて各試料とも R_F 0.620 にのみスポットを与え, 各試料と純アコニット酸の混合物の濾紙クロマトグラムは単一のスポットのみを与えた。また各試料の融点は 188° (純アコニット酸は $187\sim 188^\circ$ であつた) であり, 純アコニット酸は各試料との混融試験により融点の降下を示さなかつた。元素組成は実験値 C 41.72, H 3.36; $C_6H_8O_6$ としての計算値 C 41.37, H 3.44 であつた (キューバについてのみ元素分析を行つた)。

以上の諸事実から各試料のエーテル抽出によって得られた白色粉末中にはアコニット酸の存在することが確認できた。よつて Ambler 等のアルカリ滴定法⁽⁵⁾, Ambler 等の脱炭酸法⁽⁶⁾及び Lauer 等の $KMnO_4$ 法⁽⁷⁾により白色粉末中のアコニット酸量を定量した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表 泥状物エーテル抽出物中のアコニット酸量

産地	キューバ	ブラジル	ペルー	台湾
定量法				
アルカリ滴定法	98.71%	98.72%	96.91%	—
脱炭酸法	97.65	98.16	97.10	—
$KMnO_4$ 法	97.80	98.23	98.71	—

アコニット酸に対する確実な定量法がなく, 本実験に用いた方法も絶対的なものではないが白色粉末の濾紙クロマトグラム, 再結晶に際しての収量等と総合して第 3 表に示す如く白色粉末の 97~98% はアコニット酸によつて構成されていると考えられる。

又, 第 2 表及び第 3 表に記載した数値を基にして各泥状物中のアコニット酸量を算出した結果を第 4 表に示す。第 4 表に示さる如く洗糖蜜をシャーププレス型遠心分離機にて処理して得た泥状物固形分中にはキューバ 26%, ブラジル 29%, ペルー 8% のそれぞれアコニット酸が存在することが判明した。

台湾泥状物よりエーテル抽出によつて得たものの中 R_F 値 0.63 のスポットを与えたものは無色透明の柱状結晶である。 R_F 値は純アコニット酸のそれに近いが無水醋酸と混合したものを加熱してもアコニット酸特有の呈色反応を示さず, 又その融点は 115° であり 139° で沸騰することから見てアコニット酸以外の有機酸であることが推定できる。台湾泥状物にのみアコニット酸の存在しなかつたことは興味があるが, それは該泥状物の由来した台湾の原料糖工場に於て原料甘蔗の調製が念入であり, アコニット酸の分布の集中している甘蔗梢頭部, 葉部, 根部の切除が充分に行はれた為であると考えられぬこともない。

考 案

本実験によりキューバ, ブラジル, ペルーの各原料糖に由来する洗糖蜜中の浮游物質の比較的多くの部分がアコニット酸によつて構成されていることが判つた。甘蔗に於けるアコニット酸の存在は古くから知られているが原料糖に於ける存在に関しては報告が極めて稀である。

原料糖製造工場に於てはアコニット酸は罐石の形成, 糖汁の褐変 (アミノ酸, 還元糖及びアコニット酸との反応による⁽⁸⁾), 或は蔗糖晶出速度の低下⁽⁹⁾等に関与するため有害な物質であると考えられる。一方アコニット酸はそのエステルが可塑剤として有望である他, その脱炭酸によつて得られるイタコン酸が耐磨耗, 耐熱性プラスチックの原料として最近注目を浴びて来ている⁽¹⁰⁾。故に洗糖蜜からアコニット酸を分離することは洗糖蜜の品質を高めるだけでなく, 新しいアコニット酸の資源を提供することになると考えられるのである。

洗糖蜜中には——例えば本実験に用いたペルー産原料糖に由来する洗糖蜜中にはその固形分に対し約 1.07% のアコニット酸が含まれている⁽¹⁾。然るに遠心分離によつて回収されたアコニット酸量は該洗糖蜜固形分当り約 0.09% である (既述の如く遠心分離により洗糖蜜固形分当り 1.11% の泥状物を得たが第 4 表の如く泥状物に対し約 8.5% のアコニット酸が存在するから)。即ち遠心分離により洗糖蜜中に存在するアコニット酸の約 10% が回収されたに過ぎず約 90% は洗糖蜜中に残存していることが判明した。泥状物を顕微鏡下で観察する時直径 1μ 前後の粒子が多数存在するが、遠心分離によつて沈澱しなかつた更に微細な粒子がアコニット酸塩によつて構成されていると仮定すれば何等かの方法でこれら微粒子の成長を促すことは、遠心分離によつて洗糖蜜からより多くのアコニット酸を回収し得ることを結果する。

然し遠心分離後洗糖蜜に残存するアコニット酸塩が易溶性のものであればそれを難溶性又は不溶性の形に変化せしめねばならぬ。各泥状物の灰分組成 (第 1 表) とアコニット酸量 (第 4 表) を検討すれば泥状物中のアコニット酸 : CaO : MgO の分子比はキューバ、ブラジルの場合にはほぼ 1 : 1.5 : 0.5 になるが、ペルーは、1 : 3 : 0.2 となり、ペルーの場合 MgO 量が小さな事が判る。アコニット酸塩の中 dicalcium magnesium aconitate が比較的難溶性のものとして知られているが、キューバ、ブラジルはペルーに比して dicalcium magnesium aconitate の形のアコニット酸塩を多く含むことが想像できる。この点を検討するために各泥状物をモリッシュ反応が消失するまで水洗せるものについてアコニット酸量を測定してみた。

第 5 表 泥状物に対する水洗の影響

	泥状物の水洗による不溶成分量	不溶成分中のアコニット酸量 (a)	(a) の泥状物固形分に対する割合
キューバ	46.80%	38.90%	18.25%
ブラジル	40.71	25.36	10.24
ペルー	13.32	1.93	0.28
台湾	29.34	—	—

第 5 表の如く各泥状物とも水洗によりその乾物量が減ずるが、これは泥状物中に可溶性無機物、糖分等が存在するから当然ではあるが、同時にアコニット酸量が著減することは注目さるべきである。その程度はペルーに於て特に著しいことが認められる。以上のことから供試洗糖蜜中のアコニット酸は dicalcium mag-

nesium aconitate の形のものが比較的少ないことが考えられるので、ルイジヤナ州の Godchaux 社粗糖工場の二番蜜及び廃蜜からアコニット酸を dicalcium magnesium aconitate の形で回収する方法⁽¹²⁾に準じ Ca 塩及び Mg 塩等を洗糖蜜に添加後遠心分離する形式が想起される。精糖工場に於ける洗糖蜜量は固形分に換算し原料糖に対し約 10% 生産されるのが普通である。既述の如く洗糖蜜は濾過性が小さく諸種の清浄法の適用が困難なため一般に未処理のまま煎糖し再溶解糖を製造するという迂遠な方法が採られている。洗糖蜜の有効な処理法が要望される所以である。然し従来方法を踏襲するとしても煎糖前に洗糖蜜からアコニット酸を分離することは molasses theory から考えても望ましいことである。Godchaux 社の方式は製糖化学的に安全な条件を満足しているからこの方式を日本の精糖工場に应用することの可否を検討中である。

我が国の原料糖輸入量は 1956 年度は約 100 万トンが予定されているが、仮に洗糖蜜中に 1% のアコニット酸が含有されているとすれば約 1000 トンのアコニット酸が未利用のまま廃棄されていることになる訳である。適切なアコニット酸回収法の早急な確立が望ましいと思考する所以である。

要 約

キューバ、ブラジル、ペルー及び台湾産原料糖に由来する洗糖蜜よりシャーププレス型遠心分離機 (2 HP, 15,000 r. p. m.) によつて分離せる泥状物を検討して次の結果を得た。

- 1) 泥状物中に比較的多量のアコニット酸の存在することを確認した。泥状物固形分に対するアコニット酸量はキューバ、ブラジル及びペルーについてそれぞれ 25.5%, 29.1%, 8.5% であつた。然し台湾にはアコニット酸の存在は認められなかつた。
- 2) 泥状物は水洗によりそのアコニット酸量が著減する。これは各泥状物中のアコニット酸 : CaO : MgO の分子比から見て泥状物中のアコニット酸が部分的に水溶性の塩を形成していることによると推定した。
- 3) 洗糖蜜中のアコニット酸塩は遠心分離のみによつて回収される量は小さい様である。例えばペルー産原料糖に由来する洗糖蜜の遠心分離によつては存在するアコニット酸の約 10% が回収されたに過ぎなかつた。アコニット酸の有効な分離法の確立が望ましい。

(1) 河本 : 兵庫農大報告, 1, No. 2, 57 (1954).
浜口, 清水, 河本 : 精糖技研報, 3, 87 (1954).

(2) L. Stedman et al. : J. Chem. Soc., 1951, 2197.

- (3) S. M. Martin : *Chem. & Ind.*, 1955, 427.
 (4) H. Meyer : *Nachweis u. Bestim. org. Verbd.*, S. 145 (1933).
 (5) J. A. Ambler : *Sugar*, 41, No. 1, 46 (1946).
 (6) J. A. Ambler, et al. : *Anal. Chem.*, 19, 616 (1947).
 (7) K. Lauer, et al. : *ibid.*, 23, 587 (1951).
 (8) M. L. Wolf from et al. : *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1416 (1955).
 (9) A. van Hook : *ibid.*, 38, 50 (1946).
 (10) *Sugar*, 50, No. 5, 40 (1955).
 (11) 河本, 前田, 浜口 : 未発表.
 (12) L. G. Joyner : *Ind. Eng. Chem.*, 47, 178 (1955).

ヒガンバナ鱗茎の炭水化物に関する研究 (第 10 報)*

一新結晶性グルコフラクタン“リコリシン”について (その 7)

水 野 卓 (静岡大学農学部農芸化学科生物化学研究室)

昭和 31 年 7 月 21 日 受 理

リコリシンはイヌリンとは重合度及びグルコース含量において非常に相違しているが、その結合様式、理化学的性質にはかなりの類似点が見出され、両者ともに結晶 (球晶) として得られる多糖類で、それらについての研究は結晶蛋白質の研究と並んで興味ある問題である。

既報⁽¹⁾においてリコリシンはタカジアスターゼ、麦芽アミラーゼによつては分解されないことを明らかにしたが、その後発芽キクイモの粗イヌリナーゼ、酵母の粗インベルターゼ及び白絹病菌の粗イヌリナーゼによつて分解されることを知り、イヌリンの場合と比較して研究したのでその結果を報告する。

発表に当り、御指導と御援助を賜つた本学部金兵忠雄教授、岐阜大学農学部林金雄教授に深く感謝し、白絹病菌菌株を分与下さいました岐阜大学農学部永田幸雄氏に御礼申し上げます。

実 験 の 部

I. 発芽キクイモの粗イヌリナーゼ⁽²⁾による分解

(1) 酵素液の調製 大きさの揃つた小粒のキクイモ根茎 (昭和 31 年 1 月 24 日、本学部構内で採集) を水洗後、表面を 0.001% 昇昇水で殺菌してシャーレに入れ、上下を濾紙で覆い殺菌水に浸して 30° 恒温器中に保てば 4 日目位に発芽し、5~8 日で発根するに至る。発芽したキクイモ (5 日目) 20 g をオロシ金で摺りおろし、更に乳鉢で珪砂とともに McIlvaine 緩衝液 (pH 3.8) 20 cc を加えて摩砕して遠沈管 (50 cc 容) に入れ、トルエン 1 cc を加えて 5° 以下に 3 時間以上保つてから遠心分離し、上澄液を酵素液とする。

(2) 測定法 1.5% フラクタン液 (リコリシン或いはイヌリン結晶を熱時溶解したもの) 20 cc, McIlvaine 緩衝液 (pH 3.8) 20 cc, 酵素液 5 cc, トルエン 2 cc を 100 cc 容フラスコに入れ、密栓して 45° に保ち反応させる。盲験としては加熱 (100° で 5 分間) した酵素液 5 cc を使用する以外は同一処方下同条件下で反応させる。一定時間毎に混合液 5 cc ずつを採り Bertrand-Henmi 法により生ずる還元力を測定した。

(3) 測定結果 得られた結果を第 1 表に纏めて示した。

即ち発芽キクイモの酵素によつてはリコリシンがイヌリンより加水分解され易いが、それぞれ分解率 63%, 58% で止まりいずれも完全には加水分解されなかつた。

II. 酵母の粗インベルターゼによる分解

(1) 酵素液の調製⁽³⁾ 乾燥酵母 10 g に酢酸-酢酸ソーダ緩衝液 60 cc (M/5 CH₃COOH 17.7 cc + M/5 CH₃COONa 42.3 cc, pH 5.0), トルエン 2 cc を加え、更に珪砂 5 g を加えて良く摺り磨し、これを 30° に 3 日間保つて自己消化させた後遠心分離して沈澱物を除き上澄液を酵素液とした。

(2) 測定法 1.5% フラクタン液 20 cc に酢酸-酢酸ソーダ緩衝液 (pH 5.0) 20 cc, 酵素液 10 cc, トルエン 2 cc を加え、30° 恒温器中に保つて反応させ、生ずる還元力を Bertrand-Henmi 法により測定し、この値

* Studies on the Carbohydrates in the Bulb of *Lycoris radiata* Herbert. Part X.

A New Crystalline Glucofructan "Lycorisin" (7).

By Takashi MIZUNO (Biochemical Laboratory, Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Iwata, Japan)