

琉球大学学術リポジトリ

廃糖蜜の酸化生成物について シュウ酸および D-glucosaccharic acidの生成

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-11-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/22207

廢糖蜜の酸化生成物について

シユウ酸および D-glucosaccharic acid の生成

外 間 宏 三

On the Oxidation Products of Molasses— Manufacturing of oxalic acid and D-glucosaccharic acid

Kozo HOKAMA

Summary

Sugar is one of the important industrial products in Okinawa.

Molasses are produced in large quantities as a side product of sugar industry in this island. Nevertheless most of them are exported to Japan, very few quantity is consumed here.

I attempted to utilize these molasses as a raw of useful materials except alcohol fermentation by applying chemical operations.

I obtained oxalic acid and potassium salt of D-glucosaccharic acid by dealing molasses with nitric acid.

White crystal is produced as a oxidation product by using concentrated nitric acid at temperature of 40°-50° C for several days.

It was certified oxalic acid in consequence of measuring m. p. and I. R. spectra etc.

Similarly white crystal is obtained by oxidizing with diluted nitric acid at temp. of 50°-60° C until the solution becomes to syrup and removal of nitric acid perfectly.

Compared with I. R. spectra and elementary analysis datas of potassium salt of D-glucosaccharic acid obtained from starch and D-glucose, the white crystal is confirmed potassium salt of D-glucosaccharic acid.

緒 言

製糖は琉球における基幹産業の一つであるが、製糖の副産物であるバガスおよび糖蜜の工業的利用については殆んど研究がなされていない。糖蜜に琉球製糖株式会社だけでも年間約4,000トンも産出しているが、僅かにアルコール醗酵に島内で消費されているのみで、殆んど大部分は本土に輸出されている状況である。大東糖業その他、沖縄北部、中部、南部および各離島に設立予定された大型工場が操業を開始すると、その量は夥しいものとなり、糖蜜等製糖工業副産物の工業開発の研究は急いでなされなければならないものと思う。

糖蜜の主成分は大部分が、炭水化物であり、とりわけ、シヨ糖と還元糖の含有量は大きい。これらの糖を酸化することにより、シユウ酸、グルコン酸、グルクロン酸、糖酸等の有用な有

機酸の製造の可能性が考えられる。

シヨ糖を硝酸で酸化すると、その条件によつて、いろいろの酸化物を生ずることが分つている。M. J. BROOKS¹⁾ や TENG-HAN TANGら²⁾ はバナジウム酸アンモニウム、第二鉄イオン、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンを触媒に使用することにより、理論量の約70%以上もシユウ酸を得ている。S. SOLTZBERG³⁾ は五酸化バナジウムを触媒とし、70%硝酸でシヨ糖を加水分解して酒石酸およびシユウ酸をそれぞれ42%、44%得ている。またY. HACHIHAMAら⁴⁾ は、シヨ糖を緩和な条件で酸化すると、28%の収率で、D-glucosaccharic acidを得ている。

糖蜜の有機酸やアミノ酸の含量については松原、木下ら⁵⁾⁶⁾の報告がある。即ち、甘シヨ糖蜜は一般に2.5~3.0%の有機酸を含有して居り、その種類は不揮発酸としてアコニット酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、グリコール酸、クエン酸、マロン酸、フマル酸、シユウ酸およびグルコン酸、揮発酸として酢酸とラク酸の合計12種および未知有機酸3種であり、含有量はアコニット酸1.2%、酢酸0.8%、乳酸0.5%、リンゴ酸、0.3%である。

アミノ酸はアスパラギン酸が最も多く含まれ0.07~0.34%次いでアラニンが0.04~0.096%バリン、スレオニンおよびセリンが0.02~0.05%含まれ、このほか、アルギニン、シスチン、グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン、フェニルアラニン、トリプトファンおよびチロシンが 10^{-8} %のオーダーで含まれている。

著者は、糖蜜を硝酸で処理してシユウ酸とD-glucosaccharic acidを得たので、ここに報告する。

実験および結果

試料(廃糖蜜)を提供した所：琉球製糖KK

提供を受けた年月日：1958年3月

試料の外観：暗褐色、粘稠。

I 試料の基礎分析

i) 糖蜜の成分

BX	90.36°
Polarization	26.42
Total Solid %	84.15
Apparent Purity %	29.23
True Purity %	42.08
Sucrose %	35.41
Reducing Sugar %	17.07
Wax %	0.396
Gum %	1.02
Total Sugar (as Reducing Sugar)%	53.57
ash %	12.62

ii) 灰分の分析

ash 1g に対して

SiO ₂	16.74 mg
Fe ₂ O ₃	1.73 mg
Al ₂ O ₃	19.04 mg
CaO	89.21 mg
MgO	47.44 mg
MnO	0.44 mg
Na	17.72 mg
K	375.80 mg
Sr	0.00
TiO ₂	Trace

II シュウ酸の製造

試料糖蜜 50 g を水で希釈し、塩酸 (d=1.18) 10cc を加えて湯浴上にて約5時間加水分解する。

加水分解液に硝酸 (d=1.15) 362 g を加えて 40°C~50°C で5日間酸化を行い結晶を得た。次の定性反応を試みて、結晶がシュウ酸であることを認めた。

i) m. p. 102°C

ii) アニリンブルー生成による試験⁷⁾

小試験管中で検体の微量と少量の Diphenylamine とを直火で熔融し、冷後アルコール一滴を加えて溶かしたら青色を呈した。

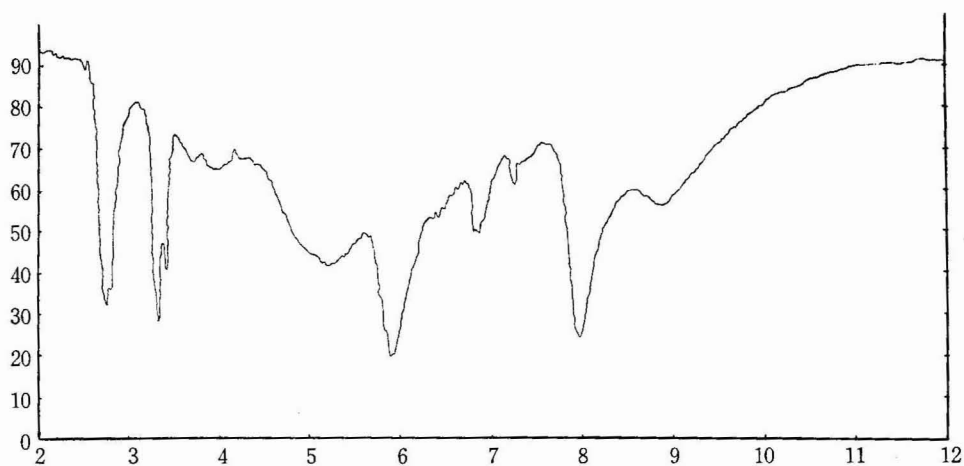


Fig. I I. R. Spectra of oxidation products of molasses by concentrated HNO₃
(Mulled in nujol)

iii) I. R. スペクトル

結晶の I. R. 吸収曲線を求めてみた。5.846 μ~5.916 μ にシュウ酸特有の強い吸収が見られる。

また硝酸 ($d=1.38$) 300cc 酸化温度 90°C 酸化時間 4 時間でも同様な結晶を得た。

III D-glucosaccharic acid の生成

前記の実験により苛酷な実験条件では廃糖蜜より容易にシュウ酸を得ることが分つたがシュウ酸に至らざるよう緩和な条件で酸化を行うと、D-glucosaccharic acid が酸性カリ塩として析出してくることが分つた。

先づ、試料糖蜜 50 g をとり、約 20 % 硝酸 150 cc を加えて $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ にて酸化を行う。反応を続け乍ら濃縮して、シロップ状となし、更に水 10 cc を加えて濃縮してシロップ状となす。この操作をくり返して硝酸を追い出す。かくして得たシロップに 150 cc の水を加え、濃炭酸カリ溶液で中和し、50 % 酢酸 25 cc を加えて濃縮して白色結晶を得た。これを活性炭で脱色して四回再結晶して製品とした。

収 率 Ca 10 %

この unknown 結晶が D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩であることを確認するために、次の操作をやつた。

先づ、デン粉および D-glucose から別個にそれぞれ常法により、D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩を得て（それらの製品をそれぞれ B, C とする）先に得た unknown 結晶（これを A とする）といろいろ比較してみた。

i) 外 観

A, B, C とも全く同じ白色結晶

ii) 分解温度

A, B, C とも同じ。すなはち三者とも 175°C で黄変。 180°C で膨脹現象が見られる。

iii) I. R. 吸収スペクトル

A, B はともに同じ吸収曲線を示している。（それぞれ Fig. 2 および Fig. 3） γ -Lactone の吸収 ($1780\sim 1760\text{ cm}^{-1}$) がなく、 $1420\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に割とシャープな吸収がある。

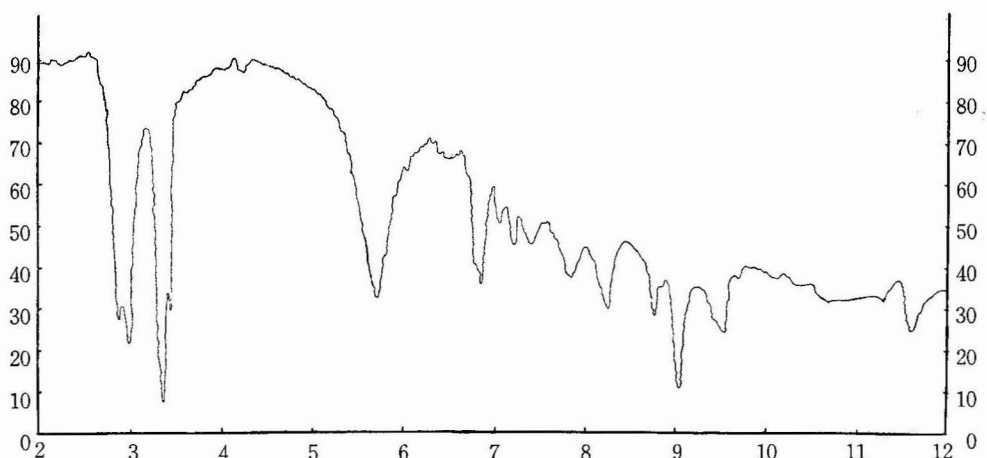


Fig. II I. R. Spectra of oxidation products of molasses by diluted HNO_3
(Mulled in nujol)

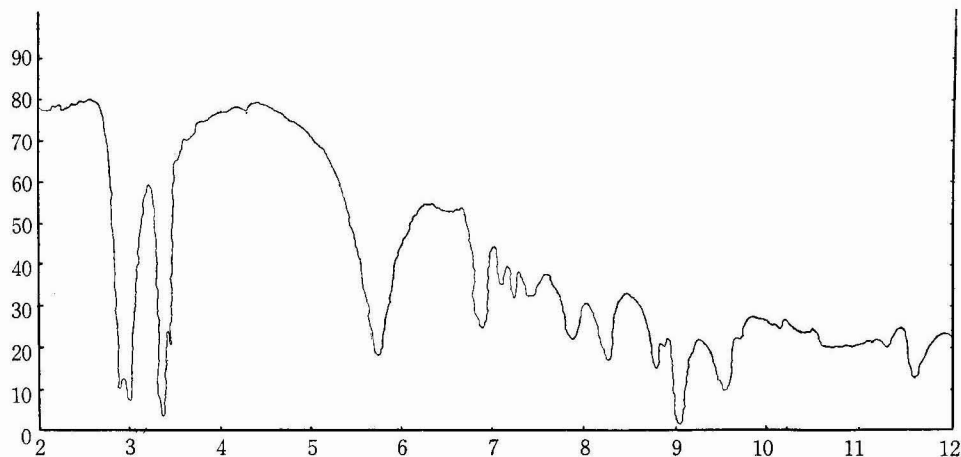


Fig. III I.R. Spectra of acidic potassium salt of D-glucosaccharic acid (Mulled in nujol)

以上i) ii) iii) の比較試験により unknown 結晶が D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩であることに間違いはないと思われるが、それを更に敷衍するために A, B, C 三者の元素分析値を比較してみた。

iv) 元素分析値

a) ash を考慮に入れない場合

A: 試料	3.630 mg		
H ₂ O	1.194 mg	CO ₂	3.623 mg
H	3.68 %	C	27.24 %
B: 試料	3.400 mg		
H ₂ O	1.234 mg	CO ₂	3.398 mg
H	4.06 %	C	27.27 %
C: H	3.83 %	C	27.25 %

以下を表にまとめてみると、

となり、かなりの一致性を示している。

b) ash を考慮に入れる場合

先は ash の存在を考慮に入れないで、元素分析をや

つたために、得られた data から直接実験式を推定することが出来ないので、B が果して純粹の D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩であるかどうかを確かめるために ash の存在を考慮して CO₂ がアルカリ塩となつて固定するのを防ぐために K₂Cr₂O₇ を試料に加えて元素分析を行った。

	A	B	C
H%	3.68	4.06	3.83
C%	27.24	27.27	27.25

試料 (B) 4.434 mg

H ₂ O	1.515 mg	CO ₂	4.714 mg
H	3.91 %	C	29.01 %

D-glucosaccharic acid のカリ塩 C₆H₉O₈K の H, C の理論値は H 3.78 %, C 30.02 % であり、実験値と理論値は、かなりよく一致し、デン粉より得た B は純粹の D-glucosaccharic

acid のカリ塩であることが分る。従つて、B と全く同じ外観、分解温度、I. R. 吸収曲線、元素分析値を示す unknown 結晶 A は B と同一物であり D-glucosacchric acid であることが決定された訳である。

要 約

i) 糖蜜を一旦加水分解しておいて、糖蜜の7倍容の硝酸で5日間、酸化を続行して、白色結晶を得た。

ii) それを m. p., 定性反応, I. R. 吸収曲線により、シュウ酸であると断定した。

iii) 糖蜜を20%硝酸で処理して、白色の unknown 結晶を得た。

iv) 常法により、デンプ粉、D-glucose より D-glucosaccharic acid のカリ塩を純粹に得て、これと、先に得た unknown 結晶と I. R. や元素分析値およびその他の比較定性試験をし、三者は全く同一の結果を示した。

v) iv) により、unknown 結晶が D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩であることを確認した。

最後に、本研究に終始御指導御援助を賜つた九大工学部田中武英先生および同研究室の全職員ならびに加藤研究室の竹下健次郎先生、医学部薬学科助教授柘植乙彦氏ならびに実験に協力してくれた九大理学部の与座範政君、本学の島袋義達君に深甚なる謝意を表します。

試料を提供して下さつた琉球製糖KKならびに糖蜜の成分分析の試料を提供して下さつた同研究室垣花郁夫氏に深く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) M. J. Brooks : U. S. Pat. 2,322,915 (1944)
- 2) Teng-Han Tang and F. C. Kao : Chem. Abstracts, **35**, 5466 (1941)
- 3) S. Soltzberg : U. S. Pat. 2,380,196 (1945)
- 4) Y. Hachihama and H. Fugita : J. Soc. Chem. Ind. Japan, **38**, 744 (1935)
- 5) 松原 功, 木下祝郎 : 醸酵協会誌 **18**, 145 (1960)
- 6) ibid
- 7) F. Feigl : 有機ヘン点分析 p. 356