

ノート

亜硫酸パルプ廃液濃縮物中の還元糖の定量 についての一考察

井 上 昭 郎*

1 目 的

関税率表 38.06 号に分類されるものは、亜硫酸パルプ廃液の濃縮物^{1)~4)}の他に、税関分類例規集によれば、亜硫酸パルプ廃液から、アルコール発酵過程の副産物又はバニリン製造過程の副産物として製造されたものも含まれている。これらは亜硫酸パルプ廃液に含有される糖その他のものが消費され、廃液そのものの濃縮物とは成分組成が変化しているが、まだ廃液濃縮物の範ちゅうに入ると認められるためである。

しかし、リグニンスルホン酸塩を主体とするもののうち、成分中糖類を分離精製したものは、用途により税番 34.02 号に分類される。

この区別を明確にすることを目的として亜硫酸パルプ廃液濃縮物中の還元糖の定量について検討したので報告する。

2 実 験

亜硫酸パルプ廃液の濃縮物又はそのアルコール発酵副産物及びこれを脱糖精製した製品について、その含有する還元糖の定量を行った。

2・1 試 料

次の三種を用いた。

- (1) リグノサイト RM - 90〔ジョージアパシフィック (U.S.A) 製〕
- (2) リグノゾール SF〔リグノゾールケミカル (U.S.A) 製〕
- (3) バニレックス N (山陽国策パルプ製、脱糖製

品)⁵⁾

2・2 分析方法

(1) 直接還元糖の定量方法

() 試料溶液の調製

リグノサイト RM - 90 及びリグノゾール SF は約 5 g、バニレックス N は約 10 g をそれぞれ精秤し、50ml ビーカーに入れて水に溶解し、500ml メスフラスコにメスアップした。

水不溶分がある場合は、定量値への影響を避けるため不溶物が沈降するまで放置した後、上澄液を用いた。

() 還元糖の定量

試料中の直接還元糖の定量は、次のとおりマンソン・ウォーカー法によった。

400ml ビーカーに硫酸銅溶液及びアルカリロッシェル塩溶液各 25ml をとり、それに上記()の試料溶液各 50ml をピペットで加え、正確に 2 分間加熱煮沸し、冷却後ガラスフィルター 1G4 でろ過、水洗し、乾燥秤量してマンソン・ウォーカー法の表により還元糖量を求めた。

還元糖の定量法としてマンソン・ウォーカー法を採用したのは、試料中の還元性物質が少い上に試料溶液が強く着色するためレイン・エイノン法は適当でなく、還元により生成する亜酸化銅の重量を直接測定する本法が適当と考えられたからである。

(2) 糖転化後の還元糖の定量方法

試料溶液の糖転化は、しょ糖の転化と同一の条件により、また還元糖の定量はマンソン・ウォーカー法によった。

前記(1)()で調製した試料溶液各 100ml をピペットで 300ml 三角フラスコに取り、0.1N 塩酸 30ml を加え、還流冷却管をつけて沸騰水浴上で 30 分間加熱し、

* 横浜税関輸入部分析室 231 横浜市中区海岸通 1-1

流水で冷却後 200ml メスフラスコにメスアップする。その各 50ml を用いて前記(1)()と同様の方法により糖転化後の還元糖の定量を行った。

(3) 脱リグニン後の還元糖の定量方法

脱リグニンにはグリコールキトーザン⁶⁾を使用した。また、糖の定量にはハーネス法⁷⁾を用いた。これはサンプル液量が少ないためである。

各サンプル 1.5 g を精秤して水に溶かし、100ml メスフラスコにメスアップする。その 5 ml をピペットで 50ml ビーカーに取り、10%酢酸溶液 1 ml を添加する。次に、リグニンスルホン酸定量の結果明らかになった当量の N/100 グリコールキトーザンを加えてリグニンスルホン酸を沈殿させ、ガラスフィルター 1G4 で沈殿をろ別水洗し、ろ液をゆるやかに煮沸して溶存する亜硫酸ガスや酸素を除去すると同時に 25ml 以下に濃縮し、液を 25ml 容メスフラスコにメスアップする。

その 5 ml を大型試験管に取り、フェロシアン塩試薬 5 ml を入れ、ふたをして沸騰湯浴中に 15 分間保った後、流水で冷却し、ヨードカリ-硫酸亜鉛液及び酢酸液をそれぞれ 5 ml、3 ml づつ速やかに加え、N/100 チオ硫酸ソーダで滴定した。

なお、N/200 グリコールキトーザンの添加量は、リグノサイト RM - 90 で 21.7ml、リグノゾール SF で 16.2ml、パニレックス N で 11.8ml であった。

(4) ペーパークロマトグラフ法

東洋ろ紙 50、展開液は、n ブタノール：10、ベンゼン：2、ピリジン：5、水：5 の割合で混合したものを使用した。呈色はアニリン水素フタレート試薬噴霧後 110 10 分間加熱して行った。

各試料は 1 g を精秤し、水に溶かし、100ml にメスアップして、マイクロシリンジで各 4 μ l をつけて展開した。

3 結 果

分析の結果は Table 1 に示した。

リグノサイト RM - 90 では、直接に還元性物質を糖として定量した値としょ糖の転化条件で転化後還元性物質を糖として計算した値は、7 ~ 8 % であまり差が出なかったが、脱リグニン後では半分の値となった。

脱糖精製品では、そのまま測定すると 2 % 程度、脱

Table 1 分析結果

試 料	直接還元糖* (%)	転化処理後の 還元糖** (%)	脱リグニン後の 還元糖*** (%)	キシロースの 検出****
リグノサイト RM-90	7.7	8.9	4.1	+
リグノゾール SF	6.6	8.8	2.5	-
パニレックス	2.1	2.6	0	-

* 還元性物質を還元糖として算出。

** しょ糖の転化条件で転化後の還元性物質。

*** 脱リグニン処理後の還元性物質。

**** ペーパークロマトグラフィーによる。

リグニン後では 0 % であった。また、リグノゾール SF ではこれらの中間的な値が得られた。

ペーパークロフトグラフ法では、リグノサイト RM - 90 のみキシロースが検出された。

4 考 察

亜硫酸パルプ廃液の濃縮物であるか、脱糖精製品であるかの判定には糖の定性又は定量が有効である。

亜硫酸パルプ廃液の濃縮物の還元糖定量に当っては、含有するリグニン及び亜硫酸塩も還元性をもつので、脱リグニン処理後でなくては還元性物質を糖として定量できない。従って、グリコールキトーザン等であらかじめ脱リグニンを行う必要がある。脱リグニンを行わないと還元糖として 2 ~ 4 % 還元力が強くでる。

しょ糖の転化条件で転化したものでは、転化を行わないものより還元糖量が若干高めにでる程度で、ほとんど変りはなく、この条件で転化する糖の含有量は少ないことを示している。

ペーパークロマトグラフィーでキシロースが検出されるが、試料は木材パルプを原料としているのでキシロースが存在していても矛盾がない。他の糖が認められないのは、多分アルコール発酵副産物ではないかと考えられる。ペーパークロマトグラフィーによりキシロースを検出することはこのような試料の有効な鑑別手段となる。

グリコールキトーザンによる脱リグニンは、グリコールキトーザンの過剰の添加が許容されるならば、脱リグニン法として極めて有効となる。また、グリコールキトーザンでリグニンを沈殿せしめた後のろ過に時間がかかるのはこの方法の欠点である。

5 おわりに

この実験に試料を提供下さり、また、御助言下さいました日曹マスタース株式会社研究所の奥井、中島両

氏、当関分析室の皆様、荒川輸入部次長（当時）に深く感謝します。

（本研究の一部は昭和 52 年 3 月、税関分析研究発表会で発表した。）

文 献

- 1) 東大農芸化学教室：“実験農芸化学 上巻”，P.130，丸善（1965）.
- 2) 下田功，岡島三郎：“パルプ・紙・レーヨン”，P.58，日刊工業新聞社（1960）.
- 3) 厚木勝基：“繊維素化学及び工業”，P.160，丸善（1956）.
- 4) 三浦伊八郎：“木材化学”，P.278，丸善（1948）.
- 5) 山陽国策パルプ：“Technical information”.
- 6) 醗酵協会：“アルコールハンドブック”，P.97，醗酵協会（1971）.
- 7) 福井作倉：“還元糖の定量法”，P.15，東京大学出版会（1973）.

Quantitative Determination of Reducing Sugar in Concentrated Sulphite Lye

Teruo INOUE*

* Yokohama Customs Laboratory,

1 - 1, Kaigandouri, Naka - ku, Yokohama - shi, 231 Japan

Manson Waker's method and Herness' method were used for the quantitative determination of reducing sugar in concentrated sulphite lye and its refined article.

The amount of reducing sugar in concentrated sulphite lye decreased from about 8% to about 2 ~ 4% by removing lignin.

The refined article in which about 2% of reducing sugar was detected without removing lignin, did not contain reducing sugar after removing lignin.

Identification of concentrated sulphite lye and its refined article may be carried out by the quantitative determination of reducing sugar after removing lignin and the detection of xylose by paper chromatography.

Received Sept. 1, 1978