

	0.25	23.8	2.89
	0.5	23.4	2.33
	1	23.4	2.62
尿 素	0.1	22.3	2.26
	0.25	23.9	2.40
	0.50	23.0	1.70

以上の結果よりCSLの添加が、比較的有効なことを認めたので、更にこれについて適量を明らかにするため試験を行ったその結果は第4表の通りである。

第4表

添加量%	出麩量g	生成全酸量g
0	23.8	2.22
0.1	24.5	2.37
0.25	24.2	2.32
0.5	23.6	2.24
1	23.3	2.19

上記の結果より0.1~0.3%の添加が有効であることを認めた。次に製麩後の珪藻土の回収を行った結果では麩量123.2gに水を等量加へ2回水洗滌減圧濾過乾燥灼熱して43.48gの珪藻土が得られた。初めの使用珪藻土量67.2g(無水)であったので回収率64.6%となつた

〔要約〕

シャーレによる試験の結果原料の蒸し上りは、澱粉粕と違い、ポラスでなく製麩操作に困難な点はあるが、原糖蜜を直糖で23%位に稀釈して、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ を0.1%添加して仕込み対糖55%以上の収量を得た甘蔗糖蜜はそのままでは液体培養によるクエン酸醱酵には不適とされているが、本実験の如く、固形醱酵によれば対糖50%以上の収率を上げ得ることが判つた。

4.2.15〔題目〕クエン酸石灰の品質試験

川原一 松久保好太郎 松田大典

〔目的〕

著者等が新しく開発した甘しよ澱粉粕を原料とした固型醱酵法によるクエン酸石灰の生産高は現在約3,000トンに達して居り遠からず国内需要の大半をまかない得るものと思われる。然るにこのクエン酸石灰の品質は糖蜜を原料としてつくられた輸入品とは、かなり異つて居り、製品取引上においても問題が生じている。そこで国産品と輸入品について、品質を比較検討する必要が生じて来たので、まづ、水分、クエン酸含有量、PH、遊離アルカリ、溶状、硫酸呈色物等について調べ、更にクエン酸含有量、硫酸呈色の2項目については試験方法を検討した。

〔概要〕

1 水分

試料2gを180°Cで2時間乾燥して算出したが、一般に外国品に比べ国産品は、水分含量が高い。即ち分析した14点中、13%台7点、14%5点、15%以上2点で、最高18.24%、最低13.37%であつた。このことは現在の乾燥設備の状態からみて当然と思われる。同一製造工場の製品6点を調べてみると、13.37%~14.40%の範囲にあり、平均13.87%であつた。外国品3点の水分は、12.91%、13.48%、12.99%、を示し何れも国産品の平均値以下であつた。

一定水分の製品を得るには、更に操作上の改善が必要と思われる。即ちクエン酸石灰の粒度を一定に揃えること、上澄液の排水脱水時間を一定にすること等、更に検討すべきであろう。

2 クエン酸石灰含有量

従来行われている測定法の概要及びその問題点は次の通りである。

a) ベルギー法

試料をHClに溶解して不純物を除去した後、NaOH、CaCl<sub>2</sub>を添加、食塩浴上で反応を完全に行かせた後、沈でんを焼いてCaOとし、これを秤量する方法である。各メーカーに広く認められているが、極めて複雑なため、時間と労力を要し、多数の試料を分析するには適しない。

## b) トロペオリン法

試料をHClに溶解し、ろ過し、変色域PH1.3~3.2のトロペオリン OOを指示薬として、遊離のHClを滴定中和し、次にフェノールフタレインを指示薬として、クエン酸を滴定するもので簡便な方法である。然し遊離HClのみを中和する際の終点の判定が特にCa過剰の製品については困難であり、不正確さをまぬがれない。電位差滴定を試みたが良い結果は得られなかつた。

## c) イオン交換樹脂法

試料と強酸性陽イオン交換樹脂（アンバーライトIR-120等）とを水中に懸濁混和し、Ca交換後、ろ液中の遊離酸を滴定する方法である。

試料が固型物であるため、樹脂との接触が不完全になるおそれがあり、HCl等に溶解した後、交換を行わせる方法等も検討する必要がある。

Ca<sup>2+</sup>除去後の樹脂の洗浄には多量の水が必要で少くとも1ℓは使用すべきである。

国産クエン酸石灰中に存在すると思われる酸類は、有機酸類としては、クエン酸の他にシユウ酸、乳酸、ラク酸、その他の脂肪酸類等、無機酸として硫酸、塩酸等が考えられ、この様な酸や塩が混在する場合は、この方法では分析出来ない。特に硫酸塩の多い精製工場の再生品等には適用出来ないが、醸酵工場から採取した製品については、試験した範囲では、クエン酸以外の酸は分析に影響する程度には検出されなかつた。精製品の無水物の分析結果は、理論値84.32%より約2.5%低い81.4%を示した。

## d) EDTA法

試料中のCaを測定し、別にクエン酸と結合し得る遊離Caを測定して差引き、Ca量から逆算する方法である。比較的簡便で、石膏等の共存する場合を除いては充分利用価値があると思われる。

その方法は次の通りである。

## i) 全Caの定量

試料400mgを精秤し、濃HCl 1mℓ、水50ml、を加えて分解、No.2 乾燥ろ紙でろ過洗滌して、250mlとする。その10mℓをとつてEDTA試薬で滴定する。

## ii) 遊離Caの測定

試料1000mgに水40mℓ、N/10クエン酸10mlを加え、軽く煮沸冷却後N/10NaOHで滴定し消費クエン酸量から遊離Ca量を算出する。

$$N/10 \text{クエン酸} 1m\ell = Ca_2, 004mg$$

## iii) 計算

全Ca量と遊離Ca量との差が、真のクエン酸石灰中のCaであると考え、次式によつて算出する。

$$Ca \ 1mg = C_6H_5O_7 \cdot H_2O \ 3.50mg \\ = C_6H_5O_7 \cdot 3/2Ca \ 4.15mg$$

## e) P・B・A法

クエン酸石灰をHClで分解、遊離するクエン酸をKMnO<sub>4</sub>、KBrによつて、ペンタブロムアセトンとして沈でんさせ、重量法、比色法等で定量するもので、純クエン酸を定量する事が出来、夾雑する他の酸類の影響がない点ですぐれているが、工場分析には繁雑すぎるのが欠点である。

今回行つたクエン石灰の品質比較試験では、上記測定法のうちイオン交換樹脂法によつてクエン酸含有量を求めた。

試料0.5gをアンバーライトIR-120約30mlでCa<sup>2+</sup>を交換し、遊離する酸を滴定してクエン酸として表わした。

この方法で分析した国産クエン酸石灰の含有量の範囲は64.10%~68.91%であつて、68%台3点、67%1点、66%台3点、65%台1点、64%台3点であつた。

又無水物の含有量は、輸入品3点は、夫々78.31%、77.52%、80.05%であり、国産品は、10点中74~75%1点、75~76%2点、76~77%0、77~78%3点、78~79%1点、79~80%1点、80%以上2点、でフレが大きい。

## 3 クエン酸石灰のPH及び遊離石灰

試料5gに水50mlを加え、攪拌後のPHをガラス電極で測定した。

又前記クエン酸含有量測定法のEDTA法の場合と同じ方法で遊離石灰量を測定した。

国産品、輸入品ともPHはアルカリ側にあり、添加したクエン酸が消費され、何れも過剰の石灰が存在することが認められた。

工場での中和操作に於いては、最終PHのみな

らず、中和方法、特にPH4.0~4.2となした後の石灰濃度、投入時間、及び反応時間等を更に検討すべきであろう。

外国品は PH8.45~9.10で遊離石灰32.98%と極めて過剰なものがあつた。国産品はPH6.33~11.60遊離石灰 2.90mg%~15.45mg% の範囲でやはり不揃いである。

#### 4 溶 状

試料1gを5% HCl 20mlに溶解し、その濁度を 550m $\mu$ での吸光度によつて比較した結果、外国品よりも国産品がすぐれて居り、肉眼でもその差は明らかに認められた。混濁の著しい国産品の1点を検鏡した結果、多数の酵母菌体が認められたが、之は水洗及び乾燥不良に由来するものと考えられる。

#### 5 硫酸呈色物

国産品と輸入品との最も大きな差異は、硫酸呈色反応に現われている。

従来、濃硫酸を加え、加温後の呈色を食品添加物試験法のK、又は一定量のベルギー製クエン酸石灰の呈色と比色し、これらと同一呈色を示すクエン酸石灰の量を表す方法がとられて来たが、製品毎に色調が異り、肉眼による判定は、かなりの

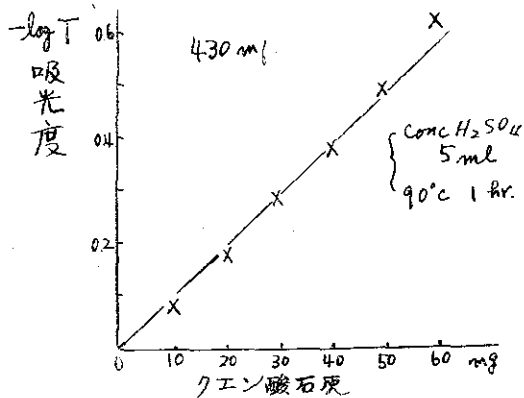


表 クエン酸石灰の分析結果

試料	水分	含量	無水物中 含 量	PH	遊 離 Ca	糖 分	溶 状	硫酸呈色
	%	%	%		mg%	%		
1	14.09	70.31	81.84	5.00	0	0.013	0	0
2	12.91	68.20	78.31	8.45	4.40	0.058	2.00	0.27

誤差を免れない。

そこで 光電比色計による方法を 検討したところ、かなりの好結果が得られた。前の図はベルギー製クエン石灰の量と吸光度との関係をしらべたもので、殆んど直線関係を示す。

各種試料20mgをとり試験した結果は次の通りである

製品名	ベルギー	国産A	国産B	国産C
吸光度	0.175	0.773	1.793	1.493

クエン酸石灰の品質試験に於いては、試料2gに30% H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 20mlを加え、沸とう浴中で1時間加温、冷却後ろ液の色相を430m $\mu$ で比色した。

輸入品に比べ国産品は着色の程度がかなり大きいこれは原料の差異に由来するものと考えられる。精製クエン酸から製造した精製クエン酸石灰は殆んど無色であり、外国品は吸光度 (-log T) 0.05~0.27、国産品のそれは、0.36~1.20で極めて大きな開きが認められた。

国産品の硫酸呈色物を除くためには、水洗によるだけでは困難で、吸光度 (-log T) 0.5以下にする事は出来なかつた。又製品中に含まれる糖分とも特に関係はない様で、原料に由来する硫酸呈色物質がクエン酸石灰粒子内部に強固に結合していることによるものようである。このことは精製の際かなり問題となる点であろうが、輸入品の精製法をそのまま、適用する事なく、国産クエン酸石灰に適した精製法が検討されるべきであろう。

以上の分析結果を表示すれば次の通りである。

3	13.48	67.07	77.52	9.10	32.98	0.137	0.83	0.11
4	12.99	69.65	80.05	8.98	5.00	0.042	0.86	0.05
5	13.37	98.62	79.21	7.40	6.53	0.336	0.24	0.57
6	14.35	66.79	77.98	6.33	—	0.270	0.30	0.75
7	13.88	67.07	77.88	8.14	—	0.289	0.38	0.68
8	13.46	66.65	77.02	8.96	—	0.254	0.28	0.85
9	14.40	66.43	77.70	8.80	—	0.275	0.25	0.71
10	13.77	—	—	9.70	—	0.235	0.21	0.85
11	13.43	68.41	79.02	9.70	10.38	0.171	0.26	0.37
12	14.42	64.10	74.90	11.60	—	0.265	1.30	0.95
13	14.45	64.67	75.59	9.84	—	0.430	1.70	1.20
14	18.24	—	—	10.02	—	0.245	0.95	0.70
15	13.90	68.91	80.03	10.32	15.48	0.258	0.17	0.38
16	14.71	66.72	78.23	9.20	9.77	0.340	0.37	0.60
17	13.52	64.95	75.10	9.31	—	0.256	0.32	0.78
18	16.99	65.34	81.21	8.38	2.90	0.798	0.82	0.60

註) 1 精製品, 2~4 輸入品 5~18 国産品

日本クエン酸工業組合技術委員会では次の様なクエン酸石灰品質規格案を作製した。

クエン酸石灰品質規格 (案)

1 溶 状

試料1gをとり、5% HCl 20ml を加え、振とう溶解したとき混濁以下でなければならない。

2 PH

試料5gに水50mlを加え、10分間攪拌後、フェノールフタレイン試薬2滴を加える時、無色又は微紅色を呈するも紅色を呈してはならない。

3 水 分

試料2gを150°C、6時間乾燥する時、その減量は15%以内でなければならない。

4 硫酸呈色物

試料20mgを95% H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 5ml にとかし、90°C、1時間加温後の色調がKをこえてはならない。

5 含 量

ベルギー法を基準分析法とし、70%を標準とする。

6 サンプルング

貨車1車分を1単位とし、1屯から夫々50g宛サンプルングし、3分してその各々について試験するが、含量については1屯につき1点の分析でよい。