

甘藷切片からの希薄水酸化ナトリウム溶液による 可溶性糖の向流抽出に関する研究

藤 本 滋 生・蟹 江 松 雄

On the Countercurrent Extraction of Soluble Sugar from Sweet Potato Slices with Diluted Sodium Hydroxide Solution.

Shigeo FUJIMOTO and Matsuo KANIE
(Laboratory of Applied Starch Chemistry)

緒 言

著者らは甘藷澱粉製造の新らしい試みとして、あらかじめ甘藷中の可溶性の糖・蛋白質等を抽出しその残渣より澱粉を製造する方法につき研究している。これにより可溶性物質の積極的な利用を企図し、同時に廃液問題の解決をはかり、また切干甘藷に適用して澱粉工場稼働期間の延長をはかることなどを目標としている。

前報¹⁾において糖および窒素質物の抽出に対する甘藷切片の大きさ、抽出液としての水酸化ナトリウム溶液の濃度、抽出温度などの影響を調べ、多回抽出による抽出状態を比較した。また上記条件によって抽出した残渣より製造した澱粉の性質を、X線回折図やアミログラムなどから検討して抽出条件の適否を決定した。

本報では、これらの結果にもとずき、甘藷切片の断面を $1 \times 5 \text{ mm}$ 、抽出液を 0.05 N 水酸化ナトリウム溶液とし、抽出温度は室温を採用し、向流多段抽出および向流連続抽出における可溶性全糖の抽出条件について検討を加えたのでその結果を報告する。

実験材料及び方法

1. 試料 甘藷は農林2号を用いた。
2. 可溶性全糖の定量 甘藷切片についての定量は水を加えて磨碎し遠心分離によって透明液を得、これに終濃度2.5%になるよう塩酸を加え、沸騰湯煎上で2.5時間加熱した後中和、濾過し、濾液につきソモギー変法で行なった。抽出液についての定量はそれをまず遠心分離して透明液とし、以下上記透明液と同様にして測定した。

実 験 結 果

I. 向流多段抽出における抽出条件

1. 向流多段抽出器 向流多段抽出は Fig. 1 に示す抽出器を試作し、これを用いて行なった。すなわち円形の台上の円周にそって2l容量のステンレス製抽出槽を12個並べ、これに抽出液(0.05 N 水酸化ナトリウム溶液)1,100 mlを入れる。円形台は自由に手で回転でき任意の位置に固定される。また各抽出槽に対して1個ずつの金網籠が放射状に出された腕からつり下げられており、これに甘藷切片(断面 $1 \times 5 \text{ mm}$)を充填したのちハンドル操作により抽出槽中に浸漬する。その後抽出継続中は、モーターにより腕がゆるやかに上下に運動する。

今、1例として12段の向流抽出操作の順序を述べると、抽出槽の番号を右廻りに1~12とし、そ

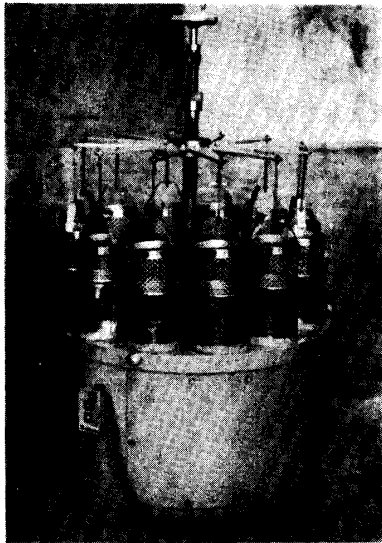


Fig. 1. Countercurrent multiple-contact extractor.

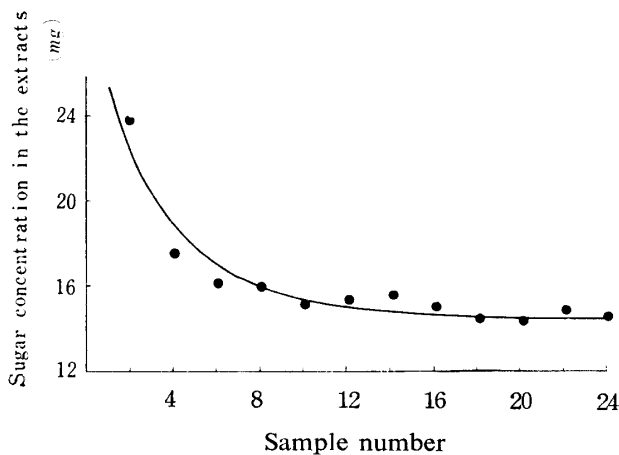


Fig. 2. Sugar concentration of twelve final-extracts obtained alternately in twelve-stage countercurrent multiple-contact extraction.

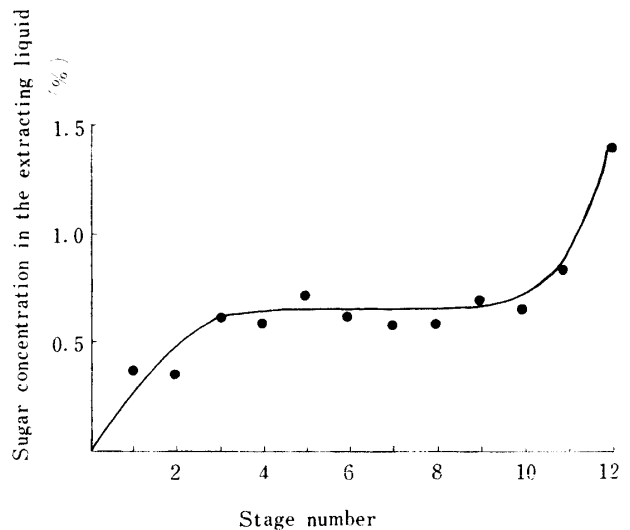


Fig. 3. Sugar concentration of extracting liquid of each stage in twelve-stage countercurrent multiple-contact extraction of steady state.

この結果から、二巡すればほぼ定常状態になることが分る。この時の可溶性全糖の抽出率は 85.0% であった。さらにこの時抽出途中にある 12 個の抽出槽につき可溶性全糖量を測ったところ Fig. 3 をえた。

Fig. 3 より抽出液の使用回数の少ない抽出槽番号 1, 2, 3 と甘藷切片の抽出回数の少ない抽出槽番号 10, 11, 12 で抽出が行なわれ、その中間では抽出されていないことが分る。従ってこの中間の抽出槽ははぶいても差支えないと思われる。

次に抽出時間は 1 段あたり 30 分のままとし、段数を 4 段に減らし全抽出時間 2 時間の抽出を行なった。定常状態に達した時の籠中の甘藷切片の残糖量 (可溶性全糖) を Table 1 に示す。

抽出完了時の全抽出率が 66.8% に止まったのは、1 段あたりの抽出時間が充分でないためと思われるので、1 段あたりの抽出時間を 60 分として行った実験結果を Table 2 に示す (全抽出時間は 4 時間)。

Table 1. Extraction rate from sweet potato slices in four-stage countercurrent multiple-contact extraction of steady state — 30 minutes extraction per each stage.

No. of stage of extraction	Soluble sugar in the total slices g	Extraction rate %
1	14.4	11.4
2	13.6	16.4
3	10.1	37.9
4	5.3	66.8

Soluble sugar in the total slices before extraction was 16.24 g.

Table 2. Extraction rate from sweet potato slices in four-stage countercurrent multiple-contact extraction of steady state — 60 minutes extraction per each stage.

No. of stage of extraction	Soluble sugar in the total slices g	Extraction rate %
1	10.9	33.0
2	9.3	42.8
3	7.8	52.6
4	3.4	79.1

Soluble sugar in the total slices before extraction was 16.24 g.

Table 2 から明らかなように 1 段あたりの抽出時間を 60 分とすると、各段における抽出率は高められ、全抽出率は 79.1% に達した。

さらに全抽出時間は 4 時間として段数を 8 段とした（1 段あたりの抽出時間は 30 分）時の結果を Table 3 に示す。

Table 3. Extraction rate from sweet potato slices in eight-stage countercurrent multiple-contact extraction of steady state — 30 minutes extraction per each stage.

No. of stage of extraction	Soluble sugar in the total slices g	Extraction rate %
1	18.6	25.3
2	16.8	32.5
3	13.9	44.2
4	15.3	38.6
5	10.8	56.6
6	10.7	57.0
7	10.4	58.3
8	5.1	79.5

Soluble sugar in the total slices before extraction was 24.84 g.

以上の結果をまとめると Table 4 となり、全抽出率は全抽出時間に比例するといえる。

4 段抽出の場合、1 段あたり 30 分の抽出時間では明らかに抽出時間の不足と云えるが、1 段あたり 60 分以上の抽出時間は前報¹⁾ で明らかにした如く効果はない。抽出段数は多い方が理論的には抽出速度が速いはずである²⁾ が、全抽出時間が共に 4 時間ともなると、4 段と 8 段ではほとんど差はみられなかった。

Table 4. Comparison of extraction rates in the four experimental examples.

Number of stages	Extracting time per one stage min.	Total extracting time hr.	Extraction rate %
4	30	2	66.8
4	60	4	79.1
8	30	4	79.5
12	30	6	85.0

II. 向流連続抽出における抽出速度の算出

1. 理 論

YANG & BRIER³⁾ はビートからの糖抽出に関する連続抽出条件の算定を、半回分抽出実験から得られた数値を基に行なっている。その概要は次の通りである。

抽出前の抽出可能な溶質量に対するある時間後での抽出可能な溶質残量の比（抽残率）Eは次の式で表わされる。

$$E = \frac{\bar{c} - c_e}{c_0 - c_e} \quad (1)$$

\bar{c} : その時の固体中の溶質濃度

c_0 : 抽出前の固体中の溶質濃度

c_e : その時の固体中の平衡溶質濃度

連続抽出装置全体について固体中の溶質濃度と抽出液の濃度が分れば、抽出の行なわれる径路内の任意の点のEの値が得られる。また抽出時間は固体が装置に入ってからその点に至るまでに要する時間と考えられる。したがって連続抽出装置の固体輸送部分の速度が分れば、抽出機内のEの値の分布を抽出時間tの関数として決めることができる。

半回分抽出の抽出速度は(1)式を微分し

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{1}{c_0 - c_e} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} \quad (2)$$

で求められ、連続抽出は無量大数の半回分抽出とみることができるので(2)式は連続抽出にも適用できる。ゆえに連続抽出の場合のEの変化も半回分抽出の抽出速度から推定でき

$$\Delta E = \int_{t_0}^{t_1} \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right) dt \quad (3)$$

として与えられる。同様に抽出時間は

$$\Delta t = \int_0^E \frac{1}{\left(-\frac{\partial E}{\partial t} \right)} dE \quad (4)$$

で求められる。

ビートの場合はEとtの関係は実験的に曲線で求められるので、YANG & BRIERは(2)、(3)、(4)式の計算を図微分、図積分によって求めている。

著者らはまず甘藷の可溶性全糖の抽出についてE-t線を求めた。このデータを基礎にし、一つの抽出条件を設定した向流連続抽出における抽出時間をYANG & BRIERの方法に従って算出した。

2. 実 験 結 果

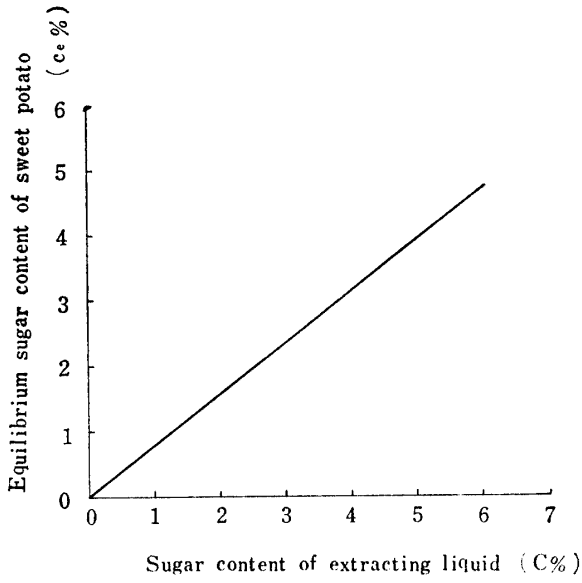


Fig. 4. Sugar content of extracting liquid.

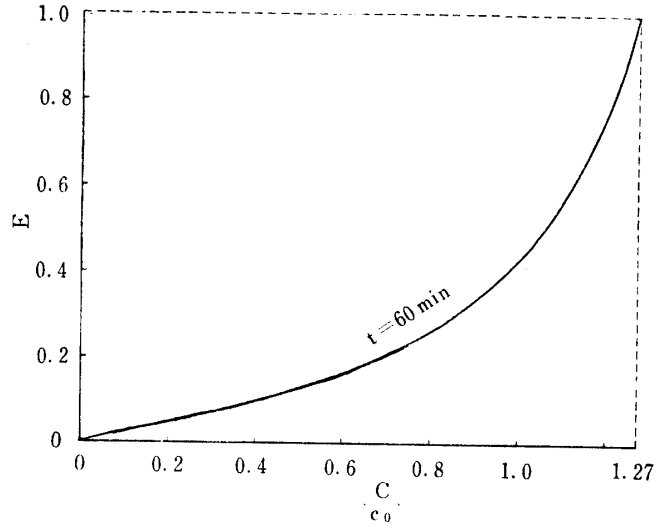


Fig. 6. A relation between E and sugar concentration of extracting liquid.

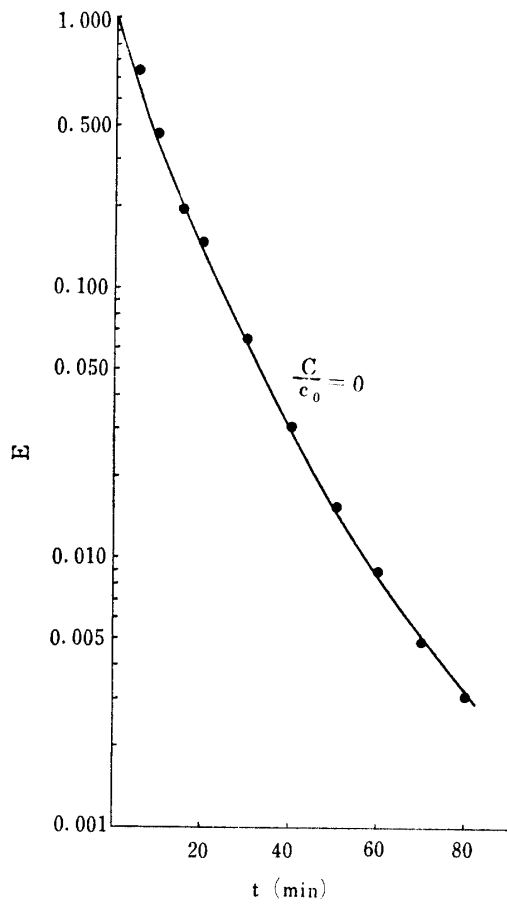


Fig. 5. Generalized plot of simple diffusion data of sweet potato,

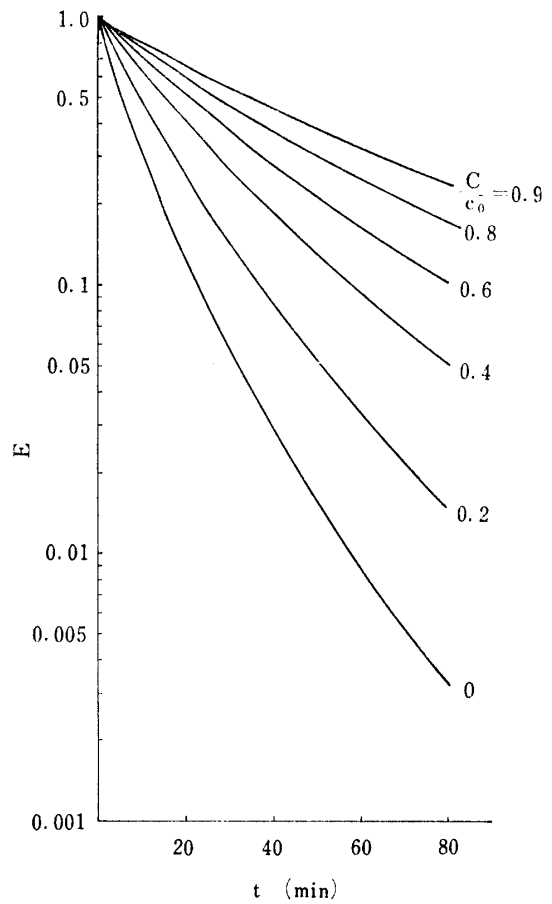


Fig. 7. Generalized plot of simple diffusion data of sweet potato,

2-1 抽出液と試料における平衡関係

甘藷切片を抽出液中に 24 時間浸漬したとき一応平衡状態に達すると仮定し、種々の濃度の甘藷汁を抽出液として平衡関係を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 から C と c_e の間には直線関係がみとめられ、 $C/c_e=1.27$ であることを知った。

2-2 抽残率の時間的变化

a. $C/c_0=0$ の場合、全く溶質を含まない抽出液を用いて抽出を行なった場合の抽残率の変化を Fig. 5 に示す。

b. $C/c_0>0$ の場合、向流多段抽出を行なう際最初にえられる抽出液は溶質濃度の高いものであるので、これを用い、各濃度の溶質を含む抽出液を作成した。これを用いて 60 分間の抽出を行ない、 E 対 C/c_0 の関係を求めると Fig. 6 がえられた。

抽出時間を変えるとそれぞれ異った曲線を得るが全ての曲線は $E=1$, $C/c_e=1.27$ の点に集まる。この結果を Fig. 5 上にプロットし、それぞれのカーブを想定したものを Fig. 7 に示す。

2-3 抽出速度曲線

抽出速度は (3) 式で求められる。すなわち Fig. 7 の $E-t$ 曲線を図微分すると Fig. 8 となる。

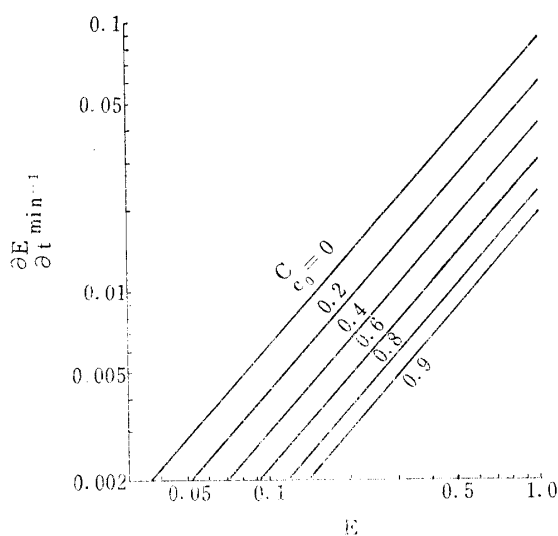


Fig. 8. Generalized plot of instantaneous diffusion rate of sweet potato.

2-4 向流連続抽出機による抽出速度の計算

以上の実験結果をもとにして、次の条件による向流連続抽出について所要時間その他の計算を行なった。

甘藷切片 $1 \times 5 \text{ mm}$ 断面, 1 kg を単位とする。

原料切片中の可溶性全糖量 (c_0) 6.6%

抽残切片中の可溶性全糖量 (c_1) 1.2% (抽出率 82%)

抽出液 0.05 N 水酸化ナトリウム溶液

抽出液供給量 (W_0) 1.5 l/kg 切片

抽出液回収量 (W_1) 1.5 l/kg 切片

供給抽出液中の可溶性全糖量 (C_0) 0%

回収抽出液中の可溶性全糖量 (C_1) 3.6%

この連続抽出機の出口入口の条件を Fig. 9 に示す.

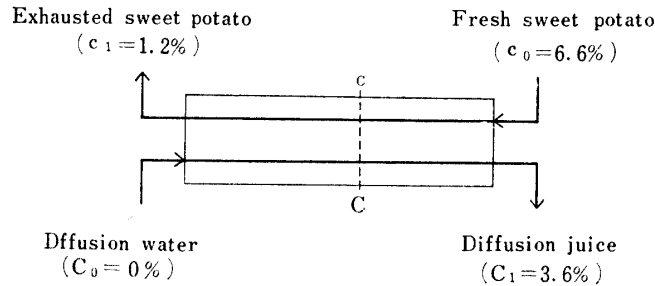


Fig. 9. Terminal conditions of example.

抽出液中の可溶性全糖量は CW で表わされる. C 対 CW の関係を示すと Fig. 10 の様になる.

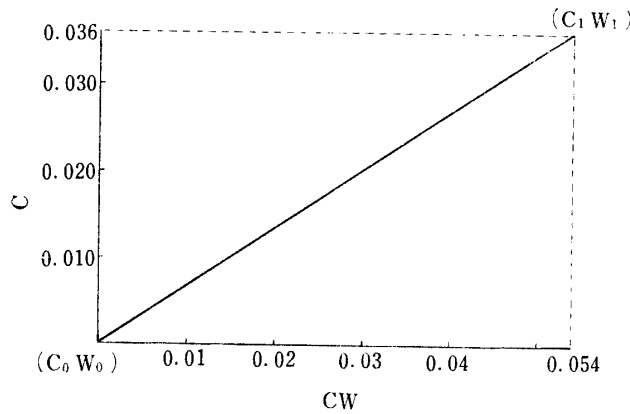


Fig. 10. Estimation of distribution of diffusion liquid in a continuous countercurrent diffuser.

Fig. 10 において, 任意の 2 点間の CW の差は, その間に抽出された可溶性全糖量を表わすことになる.

今, 例えば抽出機の中程で甘藷切片中の可溶性全糖量が 4.0% である点 ($\bar{c} = 0.040$) を仮定すると, この点の抽残率や抽出速度は次の様にして求めることが出来る.

原料切片がこの点に来る迄に抽出された可溶性全糖量は

$$c_0 - \bar{c} = 0.066 - 0.040 = 0.026$$

これは云いかえれば回収抽出液中の可溶性全糖量 ($C_1 W_1$) と, その点での抽出液中の可溶性全糖量 (CW) との差 (ΔCW) に相当する. 従って

$$\begin{aligned} CW &= C_1 W_1 - \Delta CW \\ &= 0.054 - 0.026 = 0.028 \end{aligned}$$

これから Fig. 10 により抽出液中の可溶性全糖の濃度 (C) が求まる.

$$C = 0.0187$$

さらに Fig. 5 よりこの濃度における甘藷切片中の平衡糖量 (c_e) を求めると

$$c_e = 0.0147$$

これより (1) 式に従って (E) が求まる.

$$E = \frac{\bar{c} - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{0.040 - 0.0147}{0.060 - 0.0147} = 0.495$$

また甘藷切片と抽出液の可溶性全糖量の比は

$$\frac{C}{\bar{c}} = \frac{0.0187}{0.040} = 0.468$$

であるから、このEと C/\bar{c} の値より Fig. 8 によって抽出速度が求まる。すなわち

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0.169 \text{ min}$$

以上と同様のことを残りの各部分について行えば、抽出機全体に対してEと $\partial E/\partial t$ の関係がえられる。

また全体の所要抽出時間を求めるには次のようにする。すなわち抽残切片の出口における $c_e=0$ とすると

$$E = \frac{0.012-0}{0.066-0} = 0.182$$

であるから(4)式により

$$\Delta t = \int_{0.182}^{1.0} \frac{1}{[-\partial E/\partial t]} dE$$

となり、この右边を図積分すれば約55分と云う値がえられる。

この様にして抽出機の各部分で Δt と E の関係を求めた結果を Fig. 11 に示す

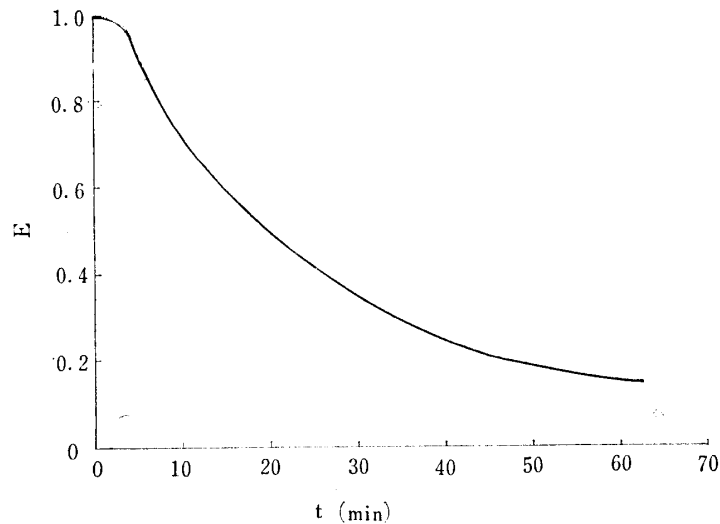


Fig. 11. Calculated continuous diffusion data.

考 察

向流多段抽出の実験では80%の糖を抽出するのに4時間を要した。これに対して向流連続抽出機の理論的な計算では、82%の糖を抽出するのに約55分を要するとの結果をえた。この計算は可溶性全糖について行なったものであるが、実際には糖以外にペクチン、色素、窒素質物などの量も多く、それぞれの溶出速度も異なっているので、これらについての検討も行なわなければならないのは勿論である。

Fig. 7 の $E-C/c_0$ 線が曲っていることは、ビートと同様甘藷にも単純な拡散理論が適用出来ない

ことを示している。その原因としては（イ）内部構造が複雑かつ不規則であること，（ロ）表面の破壊された組織からの溶出が速いこと，（ハ）可溶性成分が多く物質の混合物であり，各成分によって溶出速度が異なること，（ニ）時間と共に可溶性溶出物，甘藷切片組織の両者に化学的あるいは物理的な変性が起ること，などが考えられるが，どの因子が最も大きな影響をもつかについては今後の検討にまたなければならない。

また同図において $C/c_0=0$ の場合には抽出速度は速いが， $C/c_0>0$ となると急に速度が落ちていることは，抽出液中に存在する可溶性成分の中に，抽出速度を著るしく阻害するものがあることを示している。

要 約

1. $1 \times 5 \text{ mm}$ 断面の甘藷切片中の可溶性全糖を対象とし， 0.05 N 水酸化ナトリウム溶液を使用し，室温における向流多段抽出および向流連続抽出の抽出条件について検討を行なった。

2. 試作した向流多段抽出器による実験で，全抽出率は全抽出時間に比例することを認めた。そして全抽出時間4時間の場合，約80%の抽出率を示し，4段と8段ではほとんど差は見られなかった。各段30分ずつの4段抽出（計2時間）では明らかに抽出時間が不足であるが，12段抽出（計6時間）では中間に無駄な段が存在することが分った。

3. YANG & BRIER がビートについて行った向流連続抽出の計算方法を甘藷に適用して検討し，抽残率と抽出速度の関係および抽出所要時間を算出した。その結果，甘藷切片に対して1.5倍量の抽出液を使用する向流連続抽出機にてその可溶性全糖の82%を抽出するのに，約55分を要するとの結果を得た。

終りに本研究に御協力を頂いた専攻学生柴田久雄，マトライス・ユスフ，研究生平田保三の諸氏に感謝する。

引 用 文 献

- 1) 蟹江松雄・後藤一洋・藤本滋生：澱工誌，**13**，81（1966）
- 2) 平田光穂・城塚 正：抽出工学（日刊工業新聞社）p. 259（1964）
- 3) YANG, H. H. and J. C. BRIER : *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 453（1958）

Summary

1. Using the sweet potato slices with the cross section of $1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ as the sample, and 0.05 N sodium hydroxide solution as the extracting liquid, the rate of the countercurrent multiple-contact extraction, and that of the continuous countercurrent extraction of the soluble sugar from the sample were put under research at room temperature.

2. With the use of a countercurrent multiple-contact extractor designed by the authors, it was ascertained that the final extraction rate of the soluble sugar in a steady state was in proportion to the total extracting time; both in four and eight stages the rate for 4 hours was confirmed to be about 80 percent. Two-hour extraction consisting of four stages was proved to be insufficient, while six-hour extraction consisting of twelve stages was turned out to be too lengthy, leaving intermediate surplus hours.

3. With the application of the YANG and BRIER's treatment of continuous diffusion of beets to that of the sweet potato slices, it was calculated that, when the quantity of the extracting

liquid was set to be, for example, 1.5 times the quantity of the sweet potato slices used, about fifty-five minutes continuous countercurrent extraction would be necessary for the attainment of 82 percent extraction rate of the soluble sugar.