- (1) 高岡研一 農化, 23, 56(1949)
- (2) 高岡研一: 農化, 23, 390(1950)
- (3) 高岡研一: 農化, 23, 528 (1950)
- (4) T. J. SCHOCH: *J. A. C. S.*, 64, 2954(1942)
- (5) T. J. SCHOCH and C. B. WILLIAMS: *J. A. C. S.*, 66, 1232(1944)
- (6) T. J. SCHOCH: *J. A. C. S.*, 64, 2957(1942)
- (7) 二國二郎: 甘藷工業(1950), P. 27; 澱粉化學(1951), pp. 96, 238 参照
- (8) T. C. TAYLOR and J. M. NELSON: *J. A. C. S.*, 42, 1726(1920)
- (9) F. F. MIKUS, R. M. HIXON and R. E. RUNDLE: *J. A. C. S.*, 68, 1115(1946)
- (10) K. H. MEYER, P. BERNFELD, R. A. BOISSONNAS, P. GÜRTLER and G. NOELTING: *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 319(1949)
- (11) 丸尾文治, 小林恒夫, 塚野 豊, 山田覃洋: 昭和25年4月9日東大に於ける日本農藝化學會大會に於て提唱
- (12) 西村資治: 農化, 6(1930)~9(1933)の間の6報
皆川豊作: 農化, 7(1931)~11(1935)の間の28報
- (13) L. LEHRMAN: *J. A. C. S.*, 51, 2185(1929)
- (14) L. LEHRMAN and E. KABAT: *J. A. C. S.*, 55, 850(1933)
- (15) 西村資治: 農化, 6, 160(1930)

Summary

The results of spectrophotometric studies of this phenomenon were reported and its mechanism was discussed.

A part of amylose fraction was brought to helical structure by free fatty acids, which had been contained as a normal component of native starch, and the micells of this helical structure were formed in the starch paste at the temperature under 45°C. By the enzymic hydrolysis of the starch paste at room temperature, these micells were protected from the amylase action.

After a larger part of the starch had been digested to colorless dextrans, these remaining amylose micells showed pure blue color by iodine, although the extinction coefficient was much smaller than that of the original blue color.

電解製糖に関する研究(第6報) 澱粉糖、水飴の電解的製造

水口 純, 元井操一郎; 梅田美喜, 林 吾朗

(東京工業大學資源化學研究所; 相模化成工業株式會社)

昭和25年10月11日受理

Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars.

Part 6. Electrolytic Preparation of Starch Sugar and Syrup.

By Jun MIZUGUCHI, Soichiro MOTOI; Miki UMEDA, Goro HAYASHI

(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology; Sagami Chemical Industry Co. Ltd.)

緒 言

一般に多糖質を酸を以て加水分解する糖化工程と、その酸糖化液を隔膜電解槽の陰極室に入れて電解し之を中性化する電解工程とを結合し、使用した酸(例えば H_2SO_4 , HNO_3 等)を陽極液として回収し、反覆使用する所謂電解製糖法⁽¹⁾⁽²⁾に関しては既に精製澱粉より純葡萄糖⁽³⁾、玉蜀黍莖幹よりキシロース⁽⁴⁾、粗イヌリンより果糖結晶⁽⁴⁾の製造及び本法の工業化試験⁽⁵⁾等について研究し、従来の單糖製造法に比し格段に優れた成果を収めた。

本報に於てはこの方法の澱粉糖、水飴製造に對する應用について報告する。即ち先ず澱粉を硫酸、鹽酸、蓚酸及び硝酸を以て高壓又は常壓で糖化した液について實驗室的の研究を行い、次で硫酸高壓糖化液の半工業的連續中性化を試みた。その結果いずれの酸を用いた場合でも電解脱酸並びに精製効果は豫期の通り行われ、デキストリンを多量に含む糖化液でも充分に連續流液式電解を工業規模に於て行い得ることを確かめ、本法による澱粉糖、

水飴製造の可能性及びその特徴を明らかにした。

因に酸糖化液を連続的に中性化する工業的手段として、本法とイオン交換樹脂を用いる最近の方法⁽⁶⁾とは共に目的を同じうして策を異にする唯2つの方法として頗る興味がある。而して後者は直接には中和劑を用いないが糖化用の酸及び樹脂賦活劑を夫々消耗する方式であるのに對して、本法は我國唯一の充足資源たる電力を用いることにより中和劑を全く用いず、且糖化用酸（硫酸）を回収し反覆使用することを特徴とする點に於て著しい差異を有する。

研 究 結 果

硫酸、鹽酸、蓚酸及び硝酸を以て夫々澱粉を高壓又は常壓で加水分解した液について實驗室的に電解を行い、脱酸並に回収及び糖の收率、所要電力量、精製効果等について検討した。

次に日産 50~100 kg の規模の中間工業試験用流液式電解装置を用い、硫酸高壓糖化液の連続的自動中性化を試み、特にデキストリン含量の多い試料を用いた場合の電解の難易を主眼目として調べた。

夫等の實驗室的並びに半工業的試験の結果デキストリン多量の糖化液を用いても流液式電解が支障なく行われることを確かめ糖液收量、精製効果其の他の諸點に於ても豫め期待した通りの成果を収めた。

又本法によれば合成酒調製用其の他に所望せられる所の灰分少く且無鐵の澱粉糖、水飴を容易に製造し得ることとは意義深いものと信ずる。次にこれら研究結果を列記する。

(1) 糖化に用いた酸の電解的除去並びに回収について 糖化に用いた H_2SO_4 , HCl , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_3 のいずれの酸も通電量に比例して脱酸せられ、一應皆電解脱酸の目的に適うように見られた (Fig. 3. 参照)。併し仔細に之を見ると H_2SO_4 , HCl 及び $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の場合は夫々 Ba^{++} , Ag^+ 及び Ca^{++} によつて酸根を検出し得ない迄完全に脱酸し得るが、その内 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の場合は蓚酸イオンが完全に除去された液でも、その pH が比較的小さいことから $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 以外の有機酸の残留が暗示された。即ちこの有機酸は供試澱粉に夾雜（乳酸として 0.2%）していたものか或は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の電解還元によるグリオキシル酸又はグリコル酸等と考えられ、この點 HNO_3 を用いた場合に一部の HNO_3 が電解還元を蒙る徴候がある事實と類似しており、このような被電解還元性の酸を用いた場合の本法應用に際しては更に検討を要することを認めた。

用いた酸の回収に關しては H_2SO_4 の場合⁽²⁾はほぼ定量的であり、 HNO_3 は之に次で回収率が高いが、 HCl , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の場合は夫々陽極に於て酸化分解せられて Cl_2 又は CO_2 となつて揮發逸出してしまうため回収は困難に思へた。

(2) 電解による糖損失について 一般に糖損失は極めて僅かであつて、糖化用酸及び糖化方法に關係少く、ほぼ 1~6% の間に在つた。

(3) 脱色度及び灰分含量について 電解により中性化された糖液について、その脱色された度合及び灰分含量を、中和劑を加えて同じ pH にした糖液と比較對照した結果、次の Table 1 に抜粋して示したように本法によれば灰分含量極めて低く且著しく淡色の中性糖液が得られ從來法に比して頗る純度の高い中性糖液が得られる。従つて脱色用炭は從來法より僅少で済むこととなり用途によつては使用する必要が無い位である。

Table 1. Control of the Ash Content and Color Intensity of the Sugar Solutions.

		Ash (%) [*]			Color Intensity		
		H_2SO_4	HCl	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2SO_4	HCl	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Saccharified Solution	Acid for Saccharification						
	Before Neutralization	0.24	0.26	0.11	1.0	1.0	1.0
	Neutra- lized	(with Chemicals by Electrolysis)			0.9	0.6	0.7
		0.22~0.54	0.12	0.12	0.2	0.1	0.15

* dry basis (ash/glucose+dextrin)

又水飴の品質として透明なことが要求されるが、本法によれば濁濁を齎らすような無機質を含まない故に製品の透明度が非常に良いことも一特色である。

(4) 重金属の電解的除去について いずれの場合に於ても糖化液中に含まれている Fe 分は酸根が消失する頃には定量的に除去される。又特に Pb, Cu 等を添加して試験した場合にも電解に伴つて急激に減少し遂に全く或は痕跡程度に迄除去されるが、この場合は一般に酸の薄い高壓糖化液の方が酸度の高い常壓糖化液よりも除

去され難い傾向が見られた。然し乍ら實際に於ては糖化液中にこのような各種の重金属が多量に混入される懸念は少く、又最も多量に混入され易い Fe 分は極めて容易且完全に除去される事が確認されたので實用上では殆んど重金属を含まない中性糖液が得られる。

(5) 電解状況について 先ず電極材料に關しては、陰極はさして問題とはならないが陽極は用いる酸によつて大に耐蝕度を異にする。電極腐蝕の問題は實用規模の電解を長期間行わなければ云々し難い。實驗室的には鉛板陽極は H_2SO_4 の場合には最も適しているが、 HNO_3 , HCl の場合には激しく犯される。黒鉛陽極は HCl には耐えるが H_2SO_4 , HNO_3 には適當でない。所謂緻密過酸化鉛陽極⁽⁷⁾は一般に耐蝕性高く H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ⁽⁸⁾等に耐えるように認められた。

次に Fig. 1 に示される半工業的規模の電解を數月連続して行つた結果によれば硫酸糖化液を用いた場合でも陽極鉛板は次第に腐蝕されて過酸化鉛層となり、陽極鉛板は一種の長期消耗品と見做さねばならなかつた。又鉛陽極の腐蝕度は糖化液の純度即ち主として供試澱粉の不純物に影響されることが最も大きいようであつた。例えば生甘藷を 2% H_2SO_4 を以て常壓糖化したような極めて不純糖化液の場合には陽極の腐蝕は純澱粉を用いた場合より遙かに激しく、市販過硫酸安用電解槽⁽⁹⁾(2室型)2個を夫々直列にし同時に電解脱酸を行つた場合の鉛板と緻密過酸化鉛*との陽極損耗度比較の例を以て之を示す。

通電量 3524Ahr	(電壓約 15V) による重量變化		
	電解前	電解後	損耗量
鉛板陽極(約 3mm 厚)	8.1kg	7.64kg	0.46kg
緻密過酸化鉛陽極*	3.2"	3.2"	0.0"

電解状況に關する他の大きな問題は陰極室の泡起問題である。即ち本法に於ては糖化液中に陰極があるため水素ガスと糖化液の性状とによつて電解中緻密な泡が陰極室から隆起し易い事實がある。實驗の結果糖化液中のデキストリンは案外之に直接影響が少く、むしろ原料澱粉中の不純物含量が非常に大きな關係を有することが判つた。尙電解によつて陰極液量は増す場合も減少する場合もあつたが共にその量は比較的小さかつた。

(6) 中間工業規模の電解試験の結果: Fig. 1 に示すような流液式電解裝置を以て澱粉糖用或は水飴用硫酸高壓糖化液を用いた半工業的製造試験を行つた。

試験の主眼目であつた發泡の點に關しては當工場製生澱粉或は 2 等澱粉⁽¹⁰⁾を用いた場合は完全糖化液でも不

Fig. 1. Diagram of the Preparation of Starch Sugar or Syrup by the Continuous Neutralization of Saccharified Solution through Electrolysis.

Fig. 2. Electrolytic Cell.
Anode chamber 3l
Cathode chamber 2.5l

* 横濱國立大學工學部電氣化學科柴崎研究室に於て製造し著者等に提供された外部電着式密閉導線付圓筒型のもの。

完全糖化液(水飴用)でも発泡は極めて少く電解槽外に溢流するような事は全く見られなかつたが市販 4 等澱粉⁽¹⁰⁾と稱する極めて粗悪品を用いた場合には, どのような糖化液を用いても泡起甚しく槽外に溢流する場合も少くなかつた。併し乍らこの泡が隆起する傾向は別に浴温を高めることによつて著しく鎮壓せられるので, 発泡を激しくすると思われた高電流濃度電解を行つても, 冷却を弱くし液温を 50~60° に保てば却つて泡の隆起が少く, 且電解時間も短縮せられることを知つた。

上記発泡現象以外の諸點即ち, 連続式半工業規模電解に於ても電解脱酸, 除鐵, 精製効果等が夫々完全に行われるか否か及び所要電力, 糖收率等の諸項目については後記實驗の部に記すように實驗室的結果から豫測したと同様の成果を収めることが出来た。

實 驗 の 部

1. 各種糖化液の電解試験

(1) 硫酸高壓糖化液の電解(S 工場製) Fig. 2 の電解槽を以て電解した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2. Electrolytic Deacidification of Starch Saccharified Solution with H_2SO_4 under High Pressure.

Sample	Catholyte			Anolyte			V	A	hr.	Ahr	°C	Yield (%)	Electric Power (kWH/kg)	Catholyte after Electrolysis		
	Glucose (g/l)	Dextrin (g/l)	H_2SO_4 (N)	1	H_2SO_4 (N)	1								1	pH	Fe
for Starch Sugar	189	negative*	0.038	1.5	1.0	1.8	16~18	16~6	2 $\frac{3}{4}$ (1 $\frac{3}{4}$)*	24.5 (18)**	18~28	98	0.89	1.5	6.4~6.6	negative
for Starch Syrup	67.5	190	0.024	1.5	1.5	1.8	18~19.5	9~5	3(2)**	17.3 (12.3)**	15~29	98	0.46	1.3	4.5~5.0	negative

* not detected by iodine or alcohol method.

** free from SO_4^{--} .

*** amount of glucose or (glucose+dextrin) remaining in catholyte.

**** kWH/kg starch sugar or syrup (as moisture 18%) free from SO_4^{--}

又別に $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.1g を添加した Fe^{++}, Cu 含有の液を前同様の電解に附し重金属イオン消失の状況を検した。即ち 16~17.5V, 1.7~8.8A, 15~25°, 通電量 15 Ahr, 電解時間 3 時間付近で SO_4^{--} 陰性, Fe, Cu 痕跡, pH 4.5~5.0 となり, 33.3 Ahr で H_2S による $Cu, K_4Fe(CN)_6$ による Fe は完全に陰性となつた。

(2) 鹽酸高壓糖化液の電解(M 工場製) 酸度 0.029 N, 葡萄糖 139 g/l, デキストリン 155 g/l, 灰分 0.76 g/l の液 1.5l に特に $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.8g, $PbCl_2$ 0.2g を添加した液を陰極液とし, はぼ 1.1N H_2SO_4 液 1.8l を陽極液とし, 鉛板或は黒鉛を陽極として前同様各種の電解を行つた。實驗結果を一括して Table 3. に示す。

Table 3. Electrolytic Deacidification of Starch Saccharified Solution with HCl under High Pressure.

No.	Anode	V	A	hr.	Ahr	°C	Yield (%)	Electric Power (kWH/kg)	Catholyte after Electrolysis				
									1	pH	Fe	Cu	Pb
1	Pb	16~18	11~5	7(2)*	42(14)*	8~25	95	0.46	1.4	6.4~6.6	negative	negative	Not added
2	Pb	16~18	11~5	5(2 $\frac{1}{2}$)*	28(16)*	9~27	97	0.47	1.4	6.2~6.4	negative	not added	(added) negative
3	C	14~16	16~5	7 $\frac{1}{2}$ (2 $\frac{3}{4}$)*	47(23)*	15~22	101	0.69	1.4	5.6~5.8	negative	added	—

* free from Cl^-

(3) 稀酸高壓糖化液の電解(M 工場製): 冠水甘諸より製した生澱粉†を蔭乾で高壓糖化した酸度 0.033N, 葡萄糖 175 g/l, デキストリン 120 g/l, 灰分 0.32 g/l の液 1.5l 及び約 1N H_2SO_4 液を夫々陰陽兩極液として前同様の電解試験を行つた。その結果電解進行に伴つて陰極液酸度は低下し或所で Ca^{++} による白濁が完全に消失するが (pH 3.6~3.8) 更に電解を續行しても酸度は 3.8~4.0 以下に低下しなかつた。實驗結果を Table 4. に示す。

※ Fe は糖化液中に自然に含まれている。

† 乳酸として約 0.2% の遊離酸を含んでいたと言わる。

Table 4. Electrolytic Deacidification of Starch Saccharified Solution with $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ under High Pressure.

No.	V	A	hr	Ahr	°C	Yield (%)	Electric Power (kWH/kg)	Catholyte after Electrolysis pH
1	17~16	9~5	4 $\frac{1}{2}$ (2)*	24(14)*	7~16	96	0.8	1.43
2	17 $\frac{1}{2}$ ~17	9~6	5 $\frac{1}{4}$ (2 $\frac{3}{4}$)*	44(23)*	12~31	98	0.74	1.54

* free from $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ (4) 硝酸常壓糖化液の電解：澱粉價 75%，水分 26%の粗澱粉 300g をほぼ 0.2 N HNO_3 900cc を以て Fig. 3 Electrolysis of Starch Saccharified Solution (with HNO_3)

常壓で 5.5 時間緩徐に煮沸し、酸度 0.185 N、葡萄糖 223 g/l、デキストリン陰性の糖化液を調製した(糖化率 94~97%)。この液 800cc を陰極液とし 1.36 N HNO_3 840cc を陽極液とし硝酸化糖液の電解脱酸の豫備実験を行った。その結果を一應次に記す。即ち Fig. 3 に示すような電解経過を以て HNO_3 は通電量に直線的に比例して脱酸せられ陽極液中に回収せられ、この際の NO_3^- の見掛けの輸率は 0.15 であつた($\frac{1}{2} \text{SO}_4^{--}$ の場合は 0.16 程度)。 HNO_3 の回収率 96%，糖化率 96%。

かくして得られた中性糖液は特異の淡黄色を呈し、ネスラー試薬によつて NH_3 の存在を

認めた。(原糖化液についてはネスラー陰性)

II. 電解法及び中和法による糖液の色及び灰分含量の比較

上記各実験に用いた糖化液を各種中和劑を以て中和し、夫々電解で得られたものと同じ pH にした液について先ず DUBOSCQ の比色計を用いて色の強さの比較を行った。その結果を Table 5 に示した。表中最下段の数値は以上のようにして得られた色の強さの比を夫々単位濃度當りに換算し原糖化液の強さを夫々單獨に 1 と定めて電解法と中和法とを比較したものである。

Table 5. Control of the Color Intensity of Saccharified Solution obtained by Electrolytic or Chemical Neutralization.

Saccharified Solution	HCl			H_2SO_4				$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$		
	Original Solution	Neutralized		Original Solution	Neutralized			Original Solution	Neutralized	
pH	—	6.6~6.8		—	4.5~5.0		—	—	3.8~4.0	
Neutralizer	—	— Na_2CO_3		—	— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ BaCO_3		—	—	— CaCO_3	
Concn. of Glucose (g/l)	140	124	131	56.5	73.6	44.3	55.4	176	147	159
Color Intensity*	1	0.1	0.6	1	0.2	0.9	0.9	1	0.15	0.7

* based on unit concentration of (glucose+dextrin)

灰分については、上記化学中和した液をほぼ $\frac{1}{2}$ に濃縮し濾別した液と原液及び電解中性液或は化学的中和液について灼熱残渣を定量し、夫々溶存固形物(葡萄糖+デキストリン)當りの%を以て表わした (Table 6)。

Table 6. Control of the Ash Content* of Saccharified Solutions.

Saccharified Solution	Original Solution	Neutralized by Electrolysis	Neutralized with Chemicals
HCl	0.26%	0.11%	(0.84)% Na_2CO_3
H_2SO_4	0.24%	0.12%	{ 0.54 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.22 % BaCO_3
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.11%	0.08%	0.12 % CaCO_3

* based on the amount of (glucose+dextrin)

III. 半工業的連続電解試験

製造装置 Fig. 1 に略示した様な日産 50~100kg 程度の罐型工場に於て, 澱粉糖化液の連続的中性化を電解的に行う試験を行った. 単位電解槽は Fig. 2 に類似したもので, この構造, 配置, 配電其他に関しては前報⁽⁵⁾参照.

澱粉糖化: 内容約 150 l の不銹鋼*製間接蒸気加熱の高圧釜を用い, 澱粉工場で自製した生澱粉を又は乾燥 2 等⁽¹⁰⁾澱粉及び比較のため市販 4 等澱粉を原料とし硫酸を以て夫々高圧糖化した.

電解及び電解結果(Table 7, 8) 上記高圧糖化液を Fig. 1 の第 1 槽の陰極室以下に順次流送し糖化液は電解脱酸されつつ流下し第 12~13 槽附近で SO_4^{--} がほぼ消失する程度の流速を以て連続電解を行った. 最下段の槽より流出する中性糖液は pH 5 前後となり原糖化液中に 30~50 mg/l 程度に存在していた鉄分は電解後には $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (及び H_2O_2) を以てしても, 全然若しくは微に緑青色を呈する程度にほぼ定量的に除去された.

Table 7 は各槽の電圧電流分布を示す. 尚温度分布は一般に上段の糊は低く, 下段に到る程高かつた.

色の程度は比較的低温で電解した場合は実験室の結果とはほぼ同程度に淡色になるが, 高温電解した場合は原液と大差ない程度に着色した液が得られた. 然し乍らいずれの場合でも糖液を無色に迄脱色するのに要する活性炭の量には大差は見られず, 電解中高温のために着色した色は脱色され易いように見做された.

試験の主眼目であつた陰極室よりの泡の隆起は一般に下段の電解槽程多くなる傾向にあつた. 生澱粉又は 2 等澱粉では槽から溢流することは全く無かつたが, 4 等澱粉⁽¹⁰⁾を用いた場合には第 7 槽以下徐々に白褐色濃厚クリーム状の泡が止め度無く隆起し一部槽外に溢出するに至つた. この現象は水飴用糖化液でも澱粉糖用糖化液でも原料澱粉が同一であれば同程度の泡出状況であつて, デキストリン含量の差による影響は見られなかつた. 又一般に泡の隆起は液温に逆比例し, 電流濃度に正比例する傾向に在つたが, 前者の方が大きく影響するために比較的高電流濃度, 高温電解を行った結果, 低電流濃度の場合より却つて泡の消失が早く, 4 等澱粉以外の場合は全電解槽共陰極液面を, 泡に遮られずに, 直視出来る程度になる好結果を収めた. 連続電解結果の諸例を Table 8 に示す.

Table 7. Results of Electrolysis.

Expt. No.	Cell Group	Voltage of Cells*															Current of the Groups**					
		I					II				III			IV			Total	I	II	III	IV	Total
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Voltage					
1	for Starch Syrup	14	13	13	12	13	15	19	17	13	24	23	19	25	17	22	68	7.0	8.5	12.0	7.0	40
2		15	14	13	10	10	15	20	16	10	23	21	18	24	15	21	62	9.5	13.3	14.0	8.0	41
3	for Starch Sugar	11	11	12	14	16	13	14	16	20	15	22	26	23	19	19	65	12.5	8.5	8.5	5.5	35
4		14	15	16	17	20	16	20	23	28	24	25	35	32	30	25	85	22.0	20.5	15.5	9.0	67
5		14	14	16	17	21	15	20	25	27	23	25	34	31	29	23	84	23.0	20.5	17.0	10.0	70.5

* Cells in the group of I, II, III and IV are connected respectively in series.

** Group I, II, III and IV are connected in parallel.

Table 8. Results of Electrolysis (continued).

Expt. No.	Saccharified Solution			Volume of Saccharified Solution			Duration (hr.)	Temp. (°C)		Electrolytic Neutralized Solution			Yield (%)	Electric Power (kWH/kg)
	H_2SO_4 (N)	Glucose (g/l)	Dextrin (g/l)	Velocity (l/hr.)	in-put	out-put		Upper Cells	Lower Cells	pH	Glucose (g/l)	Dextrin (g/l)		
1 for Starch Syrup	0.027	99	144	25	290	310	16	29	46	4.4~5.0	93	107	88	0.60
2 for Starch Syrup	0.033	109	81	22	400	420	20	27	40	4.6~5.2	111	42	85	0.67
3 for Starch Syrup	0.034	182	—	24	320	320	15	29	55	5.0~5.8	179	—	99	0.51
4 for Starch Syrup	0.037	173	—	40	320	280	8	40	65	5.0~5.4	189	—	96	0.73
5 for Starch Syrup	0.039	189	—	43	320	310	8	39	65	5.2~5.6	188	—	97	0.69

* dry basis

** kWH/kg of starch sugar or starch syrup (as moisture 15%)

このようにして得られた溶液を脱色し或は脱色せずに減圧濃縮して得た水飴は長期保存によつても失透的現象は認められなかつた. 製品の味覚は一般に中和法のそれに比較して糖含量が同程度であつても味が淡白であつて甘味が少く感じられた. 換言すれば所謂アクの味が少いようであつた.

* 粗悪不銹鋼 (鐵分溶出)

結 論

一般に多糖質を酸で加水分解した液を隔膜電解槽の陰極液として電解し、中和剤を用いずに酸を除去し(回収)中性糖液を純度高く收得する所謂電解製糖法を澱粉糖、水飴の製造に對して應用した。

H_2SO_4 , HCl , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_3 等の各種の酸による糖化液は總べて完全に電解脱酸され、夫々容易に SO_4^{--} , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 等を含まない迄に到る。而して電解脱酸並びに酸の回収反覆使用を計る目的からは H_2SO_4 が常用の酸では最も良い。

本法によれば從來の中和法による單糖製造の場合と異つて、その中性鹽(CaSO_4 , CaC_2O_4 等)の溶解度を顧慮することなく、糖化反應自體に最も適した酸を第一義的に使用し得ることが從來企圖しても能わなかつた所であり、その將來に興味がある。

本法によればいずれの酸糖化液の場合でも、從來の中和法に比して著しく灰分含量の少い淡色の糖液を收得することが出来、且鐵等の重金屬も完全に除去された透明なシラップを得ることが出来た。

硫酸高壓糖化液について、日産 50~100 kg 程度の半工業的連續電解を行い、實驗室的结果と同様な成果を収めることが出来た。殊に陰極液からの泡の隆起を促す最も大きな原因は原料澱粉の不純物であつてデキストリン含量は殆んど之に影響がないことを確めた。

電解脱酸用所要電力は澱粉糖又は水飴(共に水分 15% として)當り 0.7~0.5 kWh であり脱色炭は不要又は僅少で済むこと等を知つた。

本研究は昭和 24 年度の文部省試験研究(Ⅱの 40 號)として行われたものである。糖化液の一部を提供され又製品の吟味及び應用に關して御協力戴いた森永製菓株式會社に謝意を表す。又實驗に協力された五十嵐靖明氏に感謝する。

- (1)~(5) 水口 純：藥學，70, 494, 500, 506, 510, 513 (1950)
- (6) ROBERT H. ROGGE: *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2070~2077 (1949)
- (7) 加藤，杉野，小泉，北原：電氣學會雜誌，60, 337 (1940)；杉野，柴崎：電化，16, 9 (1948)
- (8) 水口 純，松本昌次：藥學，71 (1951) 掲載豫定
- (9) 水口 純：工化，54, 291 (1951)
- (10) 昭和 23 年度甘藷澱粉検査要項及び規格[23 食糧 5094 號(検査)] 佐藤，後藤共著：甘藷澱粉製造法，198 頁記載(昭 23，産業評論社)

Summary

Starch saccharified solution with H_2SO_4 , HCl , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ or HNO_3 under normal or high pressure was submitted to electrolysis in the cathode chamber of the porcelain diaphragm cell according to the method which has been published in the previous papers [*J. Pharm. Soc., Japan.* 70, 494, 500, 506, 510, 513 (1950)] to make a contribution to the the production of starch sugar or syrup.

It was found that neutral solution free from acid ion (SO_4^{--} , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$) and heavy metals (Fe, Cu, Pb) was obtained by this electrolysis with a remarkable decrease of its color intensity and ash content, though in every case no neutralizer was employed. The acid can be recovered and re-used for saccharification in the case of H_2SO_4 (or HNO_3).

Then we got a successful result in the production of pure starch sugar and syrup by the continuous neutralization of saccharified solution (H_2SO_4 , high pressure) through the electrolysis of cascade-flow-type on a semi-commercial scale.