117. 水口 純：電解製糖に関する研究* (第1報) 基礎的研究 (其1)

Jun Mizuguchi : Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars. I.
Preliminary and Fundamental Researches (Part 1).

(Chemical Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

緒 言

本報以下で報告する電解製糖法とは、Fig. 1 に示される様に、多糖質を酸糖化する工程と之を中性化するための電解工程とを結合した中和剤を必要としない新しい単糖類の製造法である。即ち一般に多糖質を酸を以て加水分解した液を隔膜電解槽の陰極室に入れて電解し、酸イオンを定量的に陽極室に移行せしめ、硫酸、硝酸等を用いた場合は陽極液として之を回収し、陰極液として得られる中性糖液から純度高く単糖類を取得する方法を謂ふ。

而して糖類の脱灰的精製を主目的として従来から用いられている電気透析法との混同を避けるために本法に“電解製糖法”なる名称を附し両者の別を明らかにした。

Fig. 1 OUTLINE OF THE ELECTROLYTIC PREPARATION OF SUGARS
PROCESSES ARE ;

- (1) Hydrolysis of polysaccharide with acid ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3$ etc.)
- (2) Neutralization of saccharified solution through the electrolysis
- (3) Preparation of pure monosacchride from this neutralized solution.

CHARACTERISTICS OF THIS METHOD ARE ;

- (1) No neutralizer need be employed.
- (2) Recovery of acid (H_2SO_4 or HNO_3).
- (3) No degeneration of sugar as a result of not using alkaline.
- (4) Saccharified solution is refined at the same time by : removal of heavy metals ; decolorization ; decrease of ash content ; coagulation of unknown impurities, etc.
- (5) Automatic and continuous neutralization of saccharified solution is possible on an industrial scale.

この試みに対しては次記の様な諸点が予め問題となつた。

- (1) 用いた酸が定量的に痕跡迄も脱酸されるか否か、及び之に要する電流量の比率の問題。
- (2) 糖化液が陰極に接して居るため単糖類の電解的還元等の生否。

* 製薬電気化学に関する研究 (第II報)。

（3）電解による糖の損失、液量の著しい増減、回収した酸の反覆利用、本法の実用性等。

結局に於ては、本報以下の研究結果によつて之等の諸問題は具体的に解決せられ、澱粉より純葡萄糖の製造、玉蜀黍茎よりキシロース、グリヤイヌリンより結晶果糖の製造が可能となり従來の中和法による單糖類の製造法に比して容易に純度高く單糖類を收得し得ることを明らかにした。而して第5報で報告する様に流液電解による連続的製造を行う中間工業試験にも成功し、工業的に実施し得る新しい單糖類の製造法として本法を確認することが出来た次第である。

研 究 結 果

本報に於ては本法実施の基礎的研究として電解製糖なる試みが実際に可能であるか否かを予備実験的に明らかにした。

（1）糖液中の硫酸分の電解脱酸並びに有機酸が混在する場合について。

純葡萄糖と硫酸或は更に之に醋酸を加えた既知混液を電解した結果 Fig. 2, 3 に示される様に陰極液中の SO_4^{--} は通電量に比例して直線的に減少し、同時に陽極液中には硫酸が回収せられ、陰極液中の SO_4^{--} は B_2^{++} によつて検出し得ない迄に到ることを確かめた。

又醋酸の様な輸率の小さい酸が混在した場合にも SO_4^{--} は選択的に脱酸並びに回収せられ、醋酸は陰極液中に残留することが判つた。

（2）溶存糖類の電解還元の生否

本法の電解に於ては糖が陰極に接触して居るため、電解による糖の還元等が懸念せられた。之に関しては各種單糖類の電解還元電位を測定した既往の研究^{1), 2)}によれば、一般に單糖の還元電位は相當に卑な方に在り、陰極としての水銀又は鉛^{3), 4)}が極めて純粹に保たれていないと水素過電圧が低下し糖の還元が起り難くなること及び葡萄糖を例にとればその被還元型の量は酸性溶液ではその平衡から見て極めて微量であることの2事実を参考とすれば本法に於ける陰極は電気化学的に不純化せられ易く且糖液は終始酸性側を保つたまま中性に近づく事実に徴して、本法の電解に於ては溶存糖類の電解還元が生起する可能性は小さく予想せられた所であつた。又若し本法の電解に於て糖の還元が認められる様な場合には陰極材料を更に低い過電圧の材料に代えることによつて還元を避けることが可能である。

又実際に、葡萄糖よりも還元電位が貴であるため還元され易いとされている^{1), 2)}キシロースを探り、既知試料の電解を行つた。その結果電解によつてキシロースの融点が原料のそれよりも低下しなかつたこと並びに電解前後の旋光度と還元値との比が不変であつたこと及び電解による糖の損失が比較的少なかつたことの3点を以て、この様な条件の電解に於てはキシロース、葡萄糖等は先ず還元されないものと認めた。又果糖についてもその電解損失及び旋光度、還元値等の測定値から、本研究の目的から見てその還元は先ず無視して差支えない様に考えた。

（3）用い得る酸の種類について

本法の原理によれば糖化反應に適し、輸率が大きい酸であれば如何なる酸でも用い得る筈である。

実際に硫酸、塩酸、蓚酸及び硝酸を以て夫々澱粉を加水分解した液を本法の電解に附した結果 Fig. 4, 6, 7, 8 及び実験の部に示される様に夫々定量的に脱酸せられ、硫酸及び硝酸の場合は略々定量的に酸が回収せられることを確かめた。

かくして従來不溶性塩を形成し難かつたために省みられなかつた硝酸の様な酸類も本法によれば硫酸等と同じ様に用い得る点が従來に見られなかつた本法の特異点の1である。

（4）澱粉より葡萄糖の製造予備実験

上記の様にして本法の可能性が認められたので次に澱粉糖化液を試料とし葡萄糖製造の予備実験を行つた。

1) S. M. Cantor, Q. P. Peniston: J. Am. Chem. Soc., **62**, 2113 [1940].

2) 杉野, 林: 日化, **65**, 458 [昭 19].

3) H. J. Creighton: Trans. Electrochem. Soc., **65**, 289 [1939].

4) 藤岡, 矢部: 衛試報, **46**, 105 [昭 10]; 平山久雄: 日化, **66**, 15 [昭 20]. 他

その結果既知試料の場合と全く同じ様な経過を以て脱酸並びに硫酸の回りが行われ、原液よりも色の淡い中性糖液を得た。之を脱色、濃縮して全量を結晶固化せしめたものは純白色結晶塊であつて水分及び灰分以外に局方所定の不純物を検出し得ない程に純度が高いものであることが判つた。

(5) 結 論

かくして、電解を用いた単糖類の新製造法が略々実現可能であることを予備的に立証することが出来た。

加之酸及び中和剤を消耗することなしに電解によつて中性糖液が得られると共に糖液に対して種々な精製が兼ねて行われ純度高い糖が1段の操作で得られることになり、結局本法は中和と精製とが同時に行われることを特徴とする単糖類の新らしい製造法であることを明らかにし得た。

實 験 の 部

(1) 硫酸—葡萄糖混液の電解 電解液：局方葡萄糖 50 g, 濃硫酸 60 g を 1 l の液としたもの 300 cc を陰極液とした (糖量 14.4 g)。陽極液としては始め蒸留水 370 cc, 次で 20 時間後に之に濃硫酸約 8 g を加えた。電解槽：陶器製角型槽の略々中央に平板素焼隔膜を耐酸セメントで固定したもの。電極：陰陽両極共に鉛板、各 1 dm² (有効面積)。電圧：8~10 V。電流：電解当初 0.012 A, 電解最盛時 4.8 A 電解終末時 0.23 A。22~52° に於て 35 時間電解を行った経過を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 Electrolysis of Known Solution ($C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4$)

電解後の陰極液は 237 cc に減少し、糖損失は 7%, Ba^{++} を以てしても SO_4^{--} を検出し得なかつた。之を減圧濃縮して全量結晶固化せしめたものは湿润せず蜜分も認められなかつた。

(2) 硫酸—醋酸—葡萄糖混液の電解 上と同様にして H_2SO_4 0.191 n, CH_3COOH 0.096 n, $C_6H_{12}O_6$ 50.7 g/l の液を陰極液として前同様に電解した。その経過を Fig. 3 に示した。

(3) 硫酸—キシロース混液の電解 電解槽：直径 8 cm, 高さ 9.5 cm の鉛製ビーカーの内に外径 5 cm, 高さ 10.5 cm, 厚さ約 0.2 cm の素焼円筒隔膜を立て、隔膜内を陽極室として鉛陽極を挿入し、鉛製ビーカーを陰極とし之と素焼との間を陰極室とした。陰極液：武田化学製キシロース (融点 140~144°) 6.2 g を 1% H_2SO_4 100 cc に溶解したもの。陽極液：5% H_2SO_4 50 cc。

之を 8~9.5 V, 4.4~0.3 A, 48~56° に於て電解し陰極液中の SO_4^{--} が陰性となる迄電解を行つた。その経過を Fig. 4 に示す。(電解時間 2¼ 時間)。

かくして得られた pH 5.0 の糖液を極限に迄減圧濃縮した無色透明シラップを放置すれば全量白色結晶塊となる。之を乾燥すれば融点 143~145° を示し、電解による融点降下を示さなかつた。キシロース損失 9.8%, 硫酸

Fig. 3 Electrolysis of Known Solution ($C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 + CH_3COOH$) Fig. 4 Electrolysis of Known Solution (Pure Xylose and H_2SO_4)

回収率 99%.

次に陰極液の旋光度及び還元値を電解前後に於て測定し糖濃度を夫々 $C\alpha_D$ 及び C_{RV} として両者の比を求めた値を Table 1 に示す.

Table 1

	Rotation		** C_{RV} (g/l)	$C\alpha_D/C_{RV}$
	α_D (1 dm)	* $C\alpha_D$ (g/l)		
Before Electrolysis	+1.7 ₄	9.5 ₅	9.7 ₂	0.98
After Electrolysis	+1.4 ₉	8.1 ₉	8.4 ₁	0.98

Table 1 の $C\alpha_D/C_{RV}$ の値が共に 0.98 で変化が無いこと、キシロースの融点が電解によつて低下しないこと

* based on pure xylose $[\alpha]_D = +19.3$; ** Willstätter-Schudel Method

及び糖損失が 9.8%* 程度であつたことの 3 点によつて、この電解によつてキシロースは還元等の変化を蒙らないものと認定した。

(4) 硝酸、鹽酸、蔞酸糖化液の電解 電解槽：直径 16 cm、高さ 35 cm の鉛円筒の内に直径 13 cm、高さ 40 cm の素焼円筒を立てたものを冷却槽内に納めたもの。Fig. 5 に之を示す。

Fig. 5 Electrolytic Cell

電解条件及び電解結果： 1) HNO_3 を以て常圧糖化した液を陰極液とし、稀硝酸を陽極液として過酸化鉛電極¹⁾を陽極として前同様電解した。その経過を Fig. 6 に示す。

2) 稀 HCl を以て高压下に澱粉を半ば糖化した液を用い、5% H_2SO_4 を陽極液とし鉛板を陽極として電解した経過を Fig. 7 に示す。

Fig. 6 Electrolysis of Starch Saccharified Solution with HNO_3 under Atmospheric Pressure.

* 第4報のキシロースの製造実験に於ては4%であつた。

5) 加藤, 杉野, 小泉, 北原: 電学誌, 60, 337 [昭 15]; 杉野, 柴崎: 電化, 16, 9 [昭 23].

Fig. 7 Electrolysis of Starch Saccharified Solution with HCl under High Pressure

3) 稀蔘酸を以て高压下に澱粉を半ば糖化した酸度 0.03 n, $C_3H_{12}O_6$ 175 g/l, デキストリン 120 g/l の液 1.5 l を陰極液とした. 1 n H_2SO_4 1.8 l を陽極液とし, 鉛板を陽極として電解した. 17~17.5 V, 8.6~6.1 A, 30~15° に於て電解した所, 135 分 (18.6 Ahr) で Ca^{++} による蔘酸の検出は痕跡となり, 165 分 (22.8 Ahr) で蔘酸を検出し得なくなり pH 3.6~3.8 の液を得た. 糖損失 1.9%.

かくして H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $H_2C_2O_4$ 等の酸を用いた場合にも総べて電解的に完全脱酸し得ることを立証し得た.

(5) 常圧硫酸糖化による澱粉より葡萄糖製造の予備実験 電解槽: 過硫酸安門製造用市販電解槽 (2 室型) の各室に平板素焼隔膜を各 1 枚ずつ挿入固定し小さい方の 2 室を陰極室に, 大きい方の 2 室を陽極室とした. 陰陽両極共各約 10 dm² の鉛板を用いた (4 枚). 糖化液 (陰極液): 精製馬鈴薯澱粉を 2% H_2SO_4 を以て常圧で煮沸しヨードによる着色並びに酒精による濁濁を生じなくなる迄加水分解して得られた酸度 0.45 n, $C_6H_{12}O_6$ 196 g/l の褐色液 16 l. 陽極液: 0.272 n H_2SO_4 45 l. 之を 8~19 V, 52~5 A, 4~41° で 33 時間 50 分電解し, SO_4^{--} を含まない極めて淡い色の糖液 14.5 l を得た. 糖損失 7.5%. 電解経過を Fig. 8 に示す. この液に少量の活性炭を加え減圧濃縮し途中 1 回濾過して水分約 10% の無色透明シラップとしたものを放置すれば全体白色結晶塊となった. このものは灰分 0.2%, α_D 4.9 (10g/dl, 1 dm) であつて局方所定の性状を示し, デキ

Fig. 8 Electrolysis of Starch Saccharified Solution with H_2SO_4 under Atmospheric Pressure

ストリン、重金属、 SO_4^{--} 、 Cl^- 、 Ca^{++} 其他所定の不純物を検出しなかつた。

かくして本法に従えば、灰分以外略々局方適の葡萄糖液が澱粉糖化液から一挙に得られることが創めて実験的に明らかにされた。

東京工業大学資源化学研究所 (昭和24年9月27日受理)

Summary

In general, electrolysis of a solution obtained by the hydrolysis of polysaccharides with acid, placed in the cathode chamber of a diaphragm electrolytic cell, allowing acid ions to transfer quantitatively into the anode chamber, acids can be recovered, if sulfuric or nitric acids are used, as anolyte, and monosaccharides of high purity can be obtained from the neutral sugar solution as catholyte. A new process of preparing monosaccharides, designated as the electrolytic preparation of sugars, combines this process of acid saccharification of polysaccharides and an electrolytic process of neutralization.

Fundamental studies of this process were carried out in order to determine its feasibility and following points were made clear.

1) The amount of acid in acid saccharification solution decreases in direct linear proportion to the amount of current passed and is removed quantitatively. In the case of sulfuric and nitric acids, these acids are recovered almost quantitatively.

2) The dissolved monosaccharides (glucose, xylose, fructose) are not electrolytically reduced.

3) Any acids that are suitable for saccharification and have a large transport number can be used in this process.

4) Glucose of high purity can be obtained in a very high yield by the electrolytic deacidification of saccharification solution obtained by treating starch with sulfuric acid at a room temperature.

(Received September 28, 1949)

118. 水口 純：電解製糖に関する研究 (第2報) 基礎的研究 (其2)

Jun Mizuguchi: Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars. II.

Preliminary and Fundamental Researches (Part 2)

(Chemical Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

第1報に於て知られた本法の特徴の2, 3について実験的に之を明らかにした。研究結果の概要を次に記す。

(1) 回収硫酸反覆使用の可能性について 陽極液として電解的に回収された硫酸を用いて再び糖化及び電解を行つ製造実験を10回反覆した結果実験の部に記される様に回収硫酸による糖化速度及び電解脱酸の電流効率、脱酸状況及び製品の品質等の諸点について新しい硫酸を用いた場合と少しも異なる所が認められなかつた。

電解の際若干の葡萄糖は当然陽極室に滲透するが、之が回収硫酸の純度に影響を與えないことは、著者が別に行つた有機化合物に対する過酸化鉛陽極の表面作用の研究⁶⁾の結果からも説明し得る。

即ち Table 2 に示す様にこの電解の陽極室に在る葡萄糖、其他の有機物は電流効率高く分解せられて CO_2 と

6) 電氣化学協会第17回大会講演発表 [昭25, 4, 26]; 電化, 投稿予定。