

18
9
8
7
6
5
4
3
2
1
50
9
8
7
6

〔農林省〕米穀利用研究所報告

昭和十六年十一月

同所編
第四號

始





米穀利用研究所報告

第 四 號

昭和十六年十一月

農林省米穀利用研究所



昭和九年法律第三十二號政府所有米穀特別處理法第一條に基く米穀の新規利用に關する試験研究中米穀を使用して

(一) 醱酵法に依る「グリセリン」の製造に關する試験

(二) 化粧品原料たる「アミドンパウダー」製造並に之を原料とせる化粧品の製造に關する試験

(三) 葡萄糖製造に關する試験

(四) 硝酸澱粉製造に關する試験

の各研究は設備等の關係上之を東京帝國大學工學部、山川製藥株式會社、マスター化粧品株式會社尙美堂及參松製飴株式會社に委託したり、本報告は之等委託先より提出せられたる研究報告を印刷に附したるものなり。

昭和十六年十一月



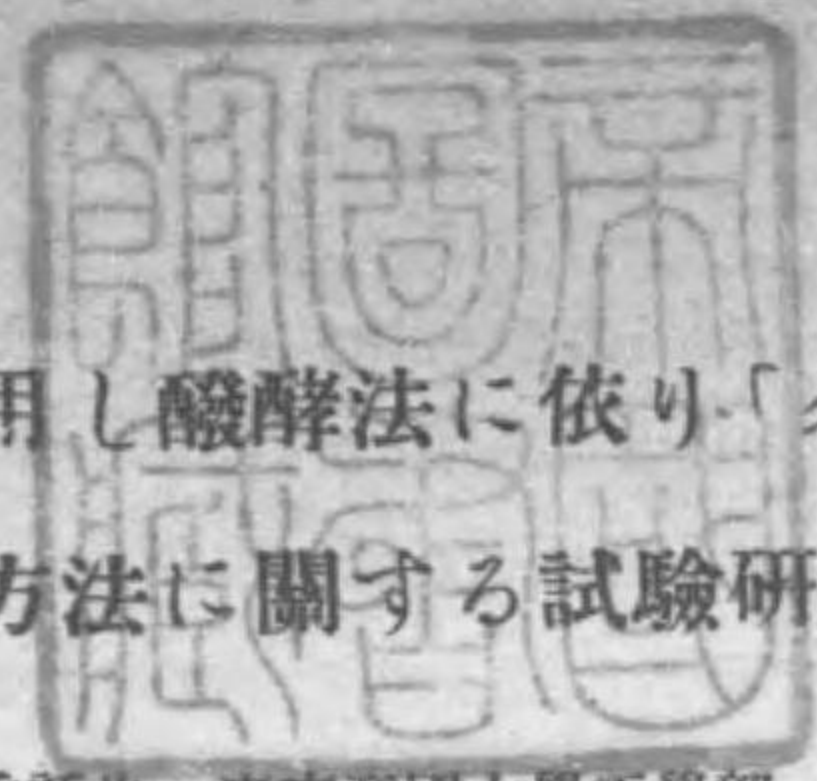
米穀利用研究所

14.24
979

米穀利用研究所報告第四號

目 次

米穀を使用し醱酵法に依り「グリセリン」を製造する 方法に関する試験研究.....	頁 1
米穀を使用し「グリセリン」を製造する工業的試 験研究	9
米穀より化粧品原料たる「アミドンパウダー」の 製造並に之を原料とせる化粧品の製造に関する 試験研究	17
米穀を使用し葡萄糖製造に関する試験研究	25
米穀を使用し硝酸澱粉製造に関する試験研究	39



米穀を使用し醱酵法に依り「グリセリン」を 製造する方法に關する試験研究

試験研究委託先 東京帝國大學工學部

試験研究主任者 東京帝國大學助教授 工學博士 友田 宣孝

試験開始の時期 昭和九年十二月

試験終了の時期 昭和十年五月

緒 言

予は今回農林省の委託を受けて玄米より醱酵法に依つてグリセリンを製造する方法に就て研究を行ひたり。本研究は予の既往の研究結果を基礎として行ひたるものにして主として玄米の糖化条件を探索し兼ねて玄米より得たる糖液の醱酵並に醱酵液の蒸溜を簡単に試験せるものなり。本研究の結果に依れば玄米はグリセリンの製造原料として極めて好適にして、製造技術の點より見れば廢糖蜜を原料とするよりも容易なる事を知れり。

既往の研究

醱酵法に依つてグリセリンを製造する方法は歐洲大戰當時獨逸に於て工業的に行はれたるものなり。此の方法は砂糖を原料とし其の糖液に亞硫酸ソーダを添加して酵母により醱酵せしめてグリセリンの生成量を増加せしむるに在り。醱酵法に依るグリセリンの製造は平時に於ては經濟上有利ならずと認められ、爾來世界の何れの國に於ても實施されたることなく、今日は殆ど全く顧みられざるに至れり。然れども若し原料糖液が安價に得られ、且つグリセリンの價格が騰貴を來せば平時に於ても醱酵グリセリンは工業として成立し得るものなり。況んや一朝有事に際しては必ず醱酵グリセリンの必要が喚起せらるべきは想像に難からざる處なり。

予は夙に大正9年より糖類のグリセリン醱酵に就て研究を開始し、爾來約10ケ年間各種の詳細なる研究を遂げ其の結果を逐次工業化學雜誌に報告せる處なり。(工業化學雜誌、大正10年、12年、14年、昭和2年、3年、4年)又昭和3年に至り合同油脂グリセリン株式會社王子工場に於て臺灣產廢糖蜜を原料として予の研究を半工業的に試験し、其の醱酵操作に於て相當優良なる成績を收めたり。然れども醱酵液よりグリセリンを回収する工業的操作は着手後間もなく中止せざるを得ざる事情となりたるは甚だ遺憾とする處なり。其の後最近に至りて日本火藥製造株式會社の手に依りて再び醱酵グリセリンの工業的製造を試験することとなり目下之れが準備中に在り。

予が行ひたる既往の研究より主要なる結果を摘録すれば次の如し。

(1) 醱酵グリセリンの原料としては米、馬鈴薯、砂糖、糖蜜等の何れをも使用し得るものなれども、経済的見地よりすれば糖蜜が最も適當なる原料と認めらる。

(2) 醱酵に使用する酵母としては清酒酵母、葡萄酒酵母、麥酒酵母等の何れをも使用し得るも、就中清酒酵母が最も優良なるものと認めらる。

(3) 醱酵の際に添加する補助薬品としてはグリセリンの生成率より見て亞硫酸ソーダが最も優良なる結果を與ふ。

(4) 醱酵液よりグリセリン其の他の物質を回収するには先づ醱酵液を蒸溜してアルデヒド及びアルコールを分離し次で更に蒸發を行ひて亞硫酸ソーダを結晶として回収し、茲に得らるる粗グリセリンを蒸溜に依つて分離精製するを最も有利なりとす。

(5) 糖蜜を原料とする場合には上記の方法に依り原料に對して約10%のグリセリンを收得することを得べし。尙此の外原料に對して約10%のアルコールと約5%のアルデヒドを得べく又使用せる亞硫酸ソーダは其の70%を回収することを得べし。

本研究の方針

玄米の如き澱粉質原料を以て醱酵グリセリンを得るには先づ以て原料を糖化して糖液を製出することを要す。而して一旦糖化液を得れば其のグリセリン醱酵並にグリセリン等の回収は糖蜜の場合に準じて行ふことを得べし。即ち玄米を原料とする場合に於て最も重要なる研究問題は玄米の糖化法に在り。依て本研究に於ては玄米の糖化法に關する研究を主題として選び、兼ねて其の糖化液が果して糖蜜の場合と同様に於て取扱い得るか否かを比較せんとする方針を採れり。

以下研究の結果を逐次記載すべし。

[I] 玄米の糖化に關する研究

玄米の糖化法として硫酸法、麥芽法及び麴法に就て研究せり。其の結果硫酸法に依る糖化法が最良なることを認めたり。麴法及び麥芽(製飴用綠麥芽)に依る糖化法は澱粉の糖化率低く、且つ糖化液の醱酵不良にして玄米の糖化法としては優良ならざるを認めたり。最良の糖化條件としては、玄米100gに對して水150ccを加へ、145°Cにて30分間蒸煮し、之れに硫酸3gと水50ccを加へて酸濃度を0.3規定となし、140°Cにて2時間蒸煮するに在り。斯くして玄米100より糖分67%を生成することを認めたり。

次に實驗の詳細を記載すべし。

實驗之部

(1) 玄米試料

實驗に使用せる玄米は次の3種なり。

A 昭和6年埼玉縣產水稻梗玄米

B 昭和8年福島縣會津產水稻梗玄米

C 同上

上記試料は分析の場合には1mm以下に粉碎して使用し其の場合には玄米の儘にて使用せり。

(2) 玄米の分析

常法に依りて試料玄米の分析を行ひたるに次の結果を得たり。但し粗纖維はヘンネベルグーストーマン氏法に依り、1.25% 鹽酸及び1.25% 苛性カリ溶液にて處理して定量を行ひたるも正確なる結果を得ざりしを以て假りに文献に従つて1%と假定して澱粉量の算出に資したり。

試料	A	B	C
水分	14.8%	16.0%	15.7%
灰分	1.5	1.6	1.1
粗蛋白質	9.2	7.4	7.7
粗脂肪	2.2	2.4	2.5
澱粉	71.3	71.6	72.0

(3) 玄米糖化液の分析法

全糖分 試料にフェーリング溶液を過剰に加へて3分間煮沸し、生成せる亞酸化銅を灼熱して酸化銅となして秤量し、これより葡萄糖若しくは麥芽糖の量を算出せり。酸化銅1gは葡萄糖0.40g(麥芽糖0.720g)に相當す。但し此の係數は豫めメルク製純葡萄糖及び麥芽糖を使用して實驗的に定めたる數字なり。

(4) 硫酸に依る玄米の糖化試驗

玄米を硫酸に依つて糖化するには先づ玄米を水に浸漬し、次で加壓の下に蒸煮し、次で硫酸を加へて更に加壓蒸煮を行ふものなり。本試驗に於ては糖化の最適條件を求むる目的を以て酸濃度と加熱時間を種々に變更して葡萄糖の生成量を測定せり。實驗の方法次の如し。玄米を一定量の水に約12時間浸漬したる後オートクレーヴ中にて140°Cに於て30~60分間蒸煮し之れに一定量の硫酸を加へて使用水に對する酸の規定度を一定となし更にオートクレーヴ中にて一定時間蒸煮して糖化を行ひ、後炭酸石灰にて中和し、濾過洗滌して糖化液を得て其の糖分を定量す。尙參考のために玄米を粉碎したるものに就き鹽酸に依る糖化試驗をも行ひたり。實驗結果を表示すれば第1表の如し。尙玄米Bより生成すべき葡萄糖の量は理論上玄米に對して79.5%なるべき筈なり。

第1表 酸糖化試験一覽表

番號	試料 g	水 cc	浸漬 時	蒸 煮			糖 化			生成全糖分 葡萄糖 / 玄米%	
				溫度 °C	壓力 lb/□	時間 (分)	酸濃度 N	溫度 °C	壓力 lb/□		時間 (分)
1	A50.00	200	24	140	40	30	H ₂ SO ₄ 0.2	140	40	60	51.3
2	A20.00	"	"	"	"	"	" 0.1	"	"	"	65.4
3	B50.00	100	12	"	"	"	" 0.2	"	"	"	42.1
4	" "	"	"	"	"	40	" 0.4	"	"	"	61.8
5	" "	"	"	"	"	30	" 0.6	"	"	"	65.5
6	" "	200	"	100	(常壓)	30	" 0.1	"	"	"	42.5
7	" "	"	"	"	(常壓)	"	" 0.3	"	"	"	67.9
8	" "	"	"	"	(常壓)	"	" 0.2	"	"	"	65.1
9	粉末 A25.00	150	"	140	40	"	Hcl. 0.2	"	"	120	71.8
10	粉末 A25.00	"	"	"	"	"	Hcl. 0.3	"	"	"	58.9
11	B50.00	100	12	140	40	30	H ₂ SO ₄ 0.3	140	40	60	61.9
12	" "	200	"	"	"	"	" 0.4	"	"	"	65.2
13	" "	100	"	"	"	"	" 0.1	"	"	120	28.2
14	" "	"	"	"	"	"	" 0.2	"	"	"	63.2
15	" "	"	"	"	"	"	" 0.3	"	"	"	67.0
16	" "	"	"	"	"	"	" 0.1	"	"	180	30.5
17	" "	"	"	"	"	"	" 0.3	"	"	"	62.4
18	" "	"	"	"	"	"	" 0.4	"	"	"	60.0
19	" "	"	"	"	"	"	" 0.1	"	"	60	12.1
20	" "	200	"	"	"	"	" 0.2	"	"	180	61.0
21	" "	"	"	"	"	"	" 0.3	"	"	180	66.5
22	" "	"	"	"	"	"	" 0.2	"	"	120	66.9
23	" "	"	"	"	"	"	" 0.3	"	"	"	66.5
24	" 25.00	"	"	"	"	"	" 0.2	"	"	60	71.6
25	" "	"	"	"	"	"	" 0.3	"	"	"	74.5
26	" 50.00	"	"	"	"	"	" 0.1	"	"	120	45.0
27	" "	"	"	"	"	"	" 0.2	"	"	180	60.6

以上の結果を通覧するに糖化の最良條件としては玄米 50g に対して硫酸 0.3 規定液 100cc²又は 0.2 規定液 200cc を用ひて 140° に 2 時間加熱するにあり。

斯くして玄米に対して約 67% の糖分を生成し約 10% の糖化殘滓(灰分及び水分を除く)を生ず。中和せる糖化液は直ちに醱酵に使用することを得べし。

(5) 麴麴又は麥芽に依る玄米の糖化

寶酒造株式会社より寄贈を受けたる麴麴及市販製飴用麥芽を使用して玄米の糖化實驗を行ひたる結果は何れも成績良好ならざることを認めたり。即ち玄米中の澱粉は容易に糖化されず又糖化液の醱酵は順調に進行せず且つグリセリンの生成量極めて少し。

例へば蒸煮玄米を粥状となし玄米に対して 10~21% の麴麴を加へ攪拌を行ひつつ 55°c に保つ時 5 時間を経るもヨードの青色反應を示し、更に玄米に対して 50% の麴麴を使用して 3 時間糖化を行ふもヨード反應消失するに至らず、而して麥芽糖の生成量は玄米に対して 18% 程度に過ぎざりき。

又飴麥芽を玄米に対して 10~20% 使用して常法の如く糖化を行ふも多くはヨード反應消失せず糖化困難なり。而して麥芽を使用する場合は麴麴を使用する場合よりも幾分糖化容易なるものの如く認められたれども糖の生成量は、玄米に対して最高 56.8% に過ぎざりき。要するに本實驗に於ては麴麴又は麥芽を使用する玄米の糖化法は良好なる結果を與へざりき。

(II) 糖化液の醱酵

硫酸に依る玄米の糖化液を炭酸石灰にて中和し、糖分に対して約 50% の亞硫酸ソーダを用ひて清精酵母を以て醱酵せしむる時は全糖分に対して約 25% 玄米に対して約 15% のグリセリンを生成す。而して糖化液のグリセリン醱酵は極めて容易なることを認めたり。糖化液の醱酵試驗は總て予の既往の研究を基礎として行ひ最良の條件と考へらるる條件の下に實驗を行ひたり。實驗の要領及び結果を摘録すれば次の如し。

(1) 分 析 方 法

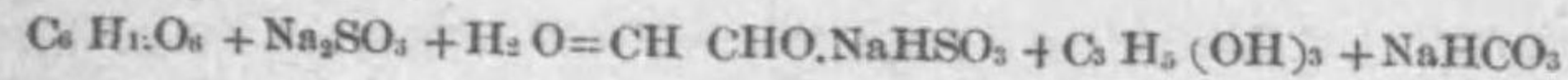
(a) 殘留糖分グリセリン醱酵を終へたる醱酵液の一定量を採り重碳酸ソーダを加へてアルカリ性となし、70°~100°c にて 10 分間通氣を行ひてアルデヒドを除去せる後フェーリング溶液にて重量法に依つて糖分を定量する。

(b) 非醱酵性糖分 糖化液に酵母を添加してアルコール醱酵を行はしめたる後醱酵液中に殘留する糖分を定量し、これを非醱酵性糖分(デキストリン窒素質其の他還元性物質)と見做し、之れを全糖分より差引きて醱酵性糖分の量を算定せり。非醱酵性糖分の量は糖化の條件に依つて異れども大體に於て全糖分に対して 8~9% 程度なり。尙殘留糖分より非醱酵性糖分を差引けば

酸酵性残留糖分の量を算出することを得。

(c) 亜硫酸ソーダ 酸酵液の一定量を採り鹽酸を加へて酸性 (PH2以下) となし之れを0.1規定ヨード溶液にて滴定して遊離亜硫酸ソーダの量を求む。次に此の液に重炭酸ソーダを過剰に加へてヨード滴定を行ひ結合亜硫酸ソーダの量を求む。本定量法は予の創案に依るものなり。

(d) グリセリン 亜硫酸ソーダの存在に於ける糖のグリセリン酸酵は次式に従つて進行するものなり。



故に結合亜硫酸ソーダ1分子はアルデヒド1分子に相當し、従つて又グリセリン1分子に相當するものなり。依つて酸酵液中の結合亜硫酸ソーダを定量すれば間接にグリセリンの生成量を算出することを得。此の定量法は予の創案に依るものにして、酸酵液中のグリセリン定量法として又酸酵進行中に於けるグリセリン生成の経過を知る上に極めて簡便にして而も正確なる結果を與ふるものなり。但し亜硫酸鹽を回收除去したる後の粗グリセリン液中のグリセリンの定量はアルコール、エーテルに依る抽出法を用ひ、又蒸溜せるグリセリンの純度を檢する場合にはアセチン法を施行するものとす。

(2) 實驗方法

先づ玄米の一定量を浸漬蒸煮したる後硫酸にて糖化し糖化液を炭酸石灰にて中和し、濾過して糖濃度を約10%となし、之に豫め廢糖蜜液に培養せる清酒酵母(日本醸造協會清酒酵母第1號)を加へて酸酵を誘起し之れに亜硫酸ソーダを2回に分けて加へ更に翌日酸性亜硫酸ソーダを添加して酸酵を進行せしむ。

酸酵温度は30°Cにして、酸酵期間中時々結合亜硫酸鹽を定量してグリセリンの生成量を推定して酸酵の経過を知る。酸酵は約5日間にて終了するを以て酸酵液の一定量を採つて残留糖分を測定し、又別に糖化液の一定量をアルコール酸酵に附して非酸酵性糖分を定量す。尙酸酵液の殘餘の大部分を以て亜硫酸鹽の回收、グリセリンの回收等の實驗に供するものとす。

(3) 酸酵の成績

上記の方法に依つてグリセリン酸酵を行ひたる結果第2表の如き成績を得たり。

第1表 酸酵試験一覽表

實驗 番 號	1	2	3	4	5	6
試 料 gB	400	200	200	100	500	500
水 cc	800	400	600	300	1000	1000
糖 煮 °C	140	140	140	140	140	140

糖 化	硫酸濃度 N	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	温 度 °C	140	140	140	140	140	140
	時 間 分	120	120	90	120	120	120
	濾過洗滌液の液量 cc	2000	1000	1000	500	2000	2000
	全糖分収量 / 玄米 %	63.2	67.0	63.4	63.8	62.0	60.0
	非酸酵性糖分 / 全糖分 %	12.63	9.36	—	8.81	12.90	9.28

第2表 酸酵試験一覽表(續)

實 驗 番 號	1	2	3	4	5	6		
酸 酵	酸 酵 液 量 cc	1800	700	800	300	1850	1900	
	全 糖 分 g	227.5	93.8	101.5	38.8	286.8	285.0	
	酸 酵 性 糖 量 g	198.8	84.9	—	34.9	249.8	258.6	
	酸 酵 性 糖 濃 度 %	11.0	12.7	—	11.6	13.5	13.6	
	醇 母 g (濃液)	50	5	21	12	23	32	
	亞 硫 酸 ソーダ	Na ₂ SO ₃ g	79.6	32.8	35.4	13.8	100	100
		NaHSO ₃ g	28.3	11.6	17.6	4.7	35.5	35.3
		合計 (Na ₂ SO ₃ として) g	113.8	46.9	50.7	19.5	143.4	142.5
		全Na ₂ SO ₃ / 全糖分 %	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	全 殘 留 糖 g	21.02	19.10	7.7	2.46	55.35	30.70	
	殘 留 糖 / 全 糖 分 %	9.33	20.37	7.46	6.43	19.30	10.60	
	殘 留 酸 酵 性 糖 / 全 糖 分 %	0	11.0	—	0	6.4	1.4	
	酸 酵 糖 g	206.5	74.7	93.9	35.8	231.4	254.3	
	酸 酵 糖 / 酸 酵 性 糖 %	103.6	88.0	—	102.5	92.8	98.6	
	酸 酵 糖 / 全 糖 分 %	90.7	79.8	92.5	93.5	80.7	89.4	
生 成 グリセリン g	56.20	18.13	26.62	8.56	61.78	70.4		
グリセリン / 酸 酵 糖 %	27.2	24.2	28.3	24.0	26.6	27.7		
グリセリン / 酸 酵 性 糖 %	28.8	21.3	—	24.0	24.7	27.2		
グリセリン / 玄 米 %	15.6	12.9	16.6	14.3	13.3	14.8		

(III) 其 他 の 試 験

以上の試験に依り玄米のグリセリン酸酵は廢糖蜜の場合に比して遙かに容易なるを知れり。而して玄米の酸酵液は糖蜜の酸酵液よりも夾雜物を含むこと少きを以て玄米酸酵液より亜硫酸ソーダ並にグリセリンの回收は糖蜜酸酵液の場合より容易なるべきは當然なり。而して廢糖蜜酸酵液

に就て行ひたる結果は亜硫酸ソーダ回収率約70%、グリセリン回収率約70%にして、玄米酸酵液に就て行ひたる結果は亜硫酸ソーダ回収率約80%、グリセリン回収率約80%にして何れも良好なる成績を示したり。酸酵液の処理は次の如く行ふものとす。

先づ酸酵液に炭酸ソーダ(使用せる酸性亜硫酸ソーダを中和する量)を加へて蒸溜すればアルデヒド及びアルコールを溜出す。残液を更に蒸發濃縮すれば亜硫酸ソーダは結晶として析出するを以て之を遠心分離機にて分離して亜硫酸ソーダを回収し、母液を真空蒸溜に附してグリセリンを溜出せしむるものなり。

[IV] 研究の總括

本研究に於て行ひたる諸項を總括すること次の如し。

(1) 玄米の糖化法として硫酸法、麦芽法及び麹法に就て研究せり。其の結果硫酸法に依る糖化法が最良なることを認めたり。最良の糖化條件としては玄米 100g に水 150cc を加へ、浸漬したる後 140°C にて 30 分間蒸煮し之れに硫酸 3g と水 50cc を加へて酸濃度を 0.3 規定となし、140°C にて 2 時間蒸煮するにあり。斯くして玄米 100 より糖分 67 を生成するを認めたり。

(2) 硫酸による糖化液を炭酸石灰にて中和し糖分に對して約50%の亜硫酸ソーダを用ひて清酒酵母を以つて酸酵せしむる時は全糖分に對して約25%、玄米に對して約15%のグリセリンを生成す。尙グリセリンの外に玄米に對して約15%のアルコールと約7%のアルデヒドを生産す。而して玄米酸糖化液のグリセリン酸酵は極めて容易に行はるることを認めたり。

(3) 玄米酸酵液を蒸發濃縮して亜硫酸ソーダを回収し、次で真空蒸溜を行へば容易にグリセリンを溜出す。此等の操作は廢糖蜜の場合に比して極めて容易にして亜硫酸ソーダの回収率80%グリセリンの回収率80%以上を得ることは困難ならざるを認めたり。

結 論

玄米を硫酸にて糖化し、糖化液を炭酸石灰にて中和し、亜硫酸ソーダを用ひて酸酵を行へば玄米に對して約15%のグリセリンを生成し、之れより80%以上のグリセリンを回収し得ることを認めたり。尙此の場合グリセリンの外に玄米に對してアルコール約15%アルデヒド約7%を生成するものとす。

要するに玄米はグリセリンの原料として極めて優良にして、技術的見地に於ては廢糖蜜よりも遙かに優秀なる原料と認む。

米穀を使用し「グリセリン」を製造する 工業的試験研究

試験研究委託先 山川製薬株式会社

試験研究主任者 山川製薬株式会社 技師 阿野建虎

試験開始の時期 昭和十一年五月

試験終了の時期 昭和十四年五月

(本試験は東京帝國大學工學部指導の下に同學部に於ける助教授工學博士友田宣孝氏の研究に基

き其の工業的試験研究を行ひたるものなり。)

一 供試玄米

6 年度越後産並 3 等	50 俵
8 年度茨城産 4 等	10 俵
合 計	60 俵
内 中試験供試數量	2,994 匁
小實驗供試數量	24 匁
耗損量(鼠害)	172 匁
差引殘高(返還)	290 匁

備 考

(一) 貯藏法に留意せるも不完全なりし爲鼠害に遭遇せり。

(二) 前記殘高 290 匁(8 年度茨城産 4 等 5 俵)は近日中に返納の豫定なり。従て供試玄米は正味 55 俵(3,190 匁)となる。

二 試験期間

昭和 11 年 5 月 25 日開始

昭和 14 年 5 月 20 日終了

試験は前後七回施行

三 試験場所

東京市王子區志茂町二丁目

山川製薬株式会社王子工場内

四 試験従事者

阿野建虎外技師 1 名 技手 3 名 職工 2 名

五 試 験 經 過

1. 玄米の糖化

玄米より酸酵法に依り「グリセリン」を製造せんとするには先づ玄米澱粉の糖化を必要とす。糖化法としては麴法、麦芽法、「アミロ」法、酸糖化法等あれども本試験研究に於ては酸糖化法を採用し小実験にて得たる最良条件を以て試験に着手せり。酸は硫酸を使用せり。玄米50 疋に水100 立を加へ浸漬約24時間次で蒸氣を通じ壓力約 0封度毎平方吋にて約1時間半蒸煮し糖化罐に移し(若しくは最初より糖化罐にて蒸煮す)「ボーマ」50度硫酸6 疋を加へ能く攪拌混和し蒸氣を通じ約40封度毎平方吋の壓力下にて糖化反應を行ふこと約1時間半次で中和槽に移し消石灰を以て糖化酸漿液を中和濾過して糖化液を得、以上の操作を反覆し第一回試験に於て玄米515 疋より全糖分233 疋6を得たり。

引續き第2—7回試験を行ひ其の成績次の如し。

試験回数	仕込玄米	取得全糖	糖化率(全糖對玄米)
第 一 表	1	515疋	233.6疋 45.4%
	2	500	193.0 38.6(30—47)
	3	349	206.3 59.1(47—65)
	4	500	268.0 53.6(49.5—62.0)
	5	500	298.5 59.7
	6	430	253.3 58.9
	7 (A,B,C)	150	成績不良 = 付省略
7 D	50	36.5 73.0	

備考第一、第二回試験に於て糖化中一乃至二回手働攪拌せり。再糖化を試みたるも失敗し結局全糖90.3 疋取得。

二、第三回試験よりは攪拌機取付けたリ。

三、第六、七A、七B、七C 回試験は糖化工程にて打切り。

以上の試験に於て種々条件を變更(蒸煮なし、蒸煮壓變更〔0封度乃至40封度毎平方吋〕、時間變更、酸量變更等)して施行せるが一回の作業条件は次の範圍なり。

第 二 表	仕込玄米	25—70疋	通常	50疋
	仕込硫酸	50度「ボーマ」		3.5疋
	蒸煮壓	0—40封度毎平方吋		
	蒸釜溫度	100度—145度(攝氏)		
	蒸煮時間	0.5—1.5時間		
	糖化壓	36—47封度毎平方吋		
糖化溫度	138—145度(攝氏)			

表	糖化時間	1.0—3.0時間
	仕込消石灰	1.5—3.5疋
	仕込炭酸石灰	2—4疋
	糖化終了時酸濃度	0.19—0.32N

特に第五・六回試験に於て種々条件を變更して糖化を実施せるも酸濃度 0.2—0.7N 糖化時間2—3時間のもの大體成績一樣にして全糖收率(對玄米)60—65%なり、小実験の成績(全糖收率67%酸酵性糖收率〔酸酵性糖對玄米〕60%)には及ばず。

条件の良好なるもの次の如し。

第 三 表	玄米	50疋
	水	100立
	燻煮時間	0.5時間
	糖化時間	2.5時間
	硫酸50度「ボーマ」	3.5疋
糖化終了時酸濃度	0.22N	

第七D回試験に到り全糖收率(全糖對玄米)73% 酸酵性糖收率(酸酵性糖對玄米)65.8%を示し所期の成績を得たり。糖化漿中和に消石灰を使用の場合は酸酵に際して亞硫酸鹽の沈澱を生じ「グリセリン」生成量を減少するを以て中和に炭酸石灰の併用を可とす。

2. 糖化液の酸酵

前記糖化液は之を一旦濃縮(酸酵一回仕込量の糖化液を得るには糖化を數回行ふを要するを以て便宜上糖化液を濃縮保存せり)し更に適當に稀釋し酸酵に附せり。

第一回試験に於ては其容量1,800 立之に酵母泥100立(酵母約30疋)亞硫酸「ソーダ」128疋、重亞硫酸「ソーダ」液74疋を加へ溫度攝氏30度前後に保つこと11日間にして酸酵了る。

酵母は醸造協會の純粹培養清酒酵母第5號を使用す。

第七回迄試験を行へる成績左の如し。

試験番号	供試酸酵用全糖分 (取得との差は濃縮保存の損失なり)	酸酵性糖分	硫安	酸性磷酸加里	亞硫酸曹達品	
第 四 表 ノ 一	1	136.0 疋	124.8 疋	1 疋	0.5 疋	128.0 疋
	2	90.3	69.5	1	0.5	—
	3	154.4	135.0	2	1.0	98.5
	4	234.0	202.7	1	0.5	150.0
	5	262.0	229.6	2	1.0	—
	7 D	36.5(濃縮せず)	32.9	0.2	0.1	38.6

第四表ノ二	試験番號	重亞硫酸「ソーダ」液	「ソーダ」灰	重硫酸合計 (無水重硫酸「ソーダ」として)	醱酵日數	醱 容
	1	74.0	—	60.0	11	1,900
2	140.0	25	58.0	18	1,300	
3	81.0	—	78.5	9	1,900	
4	90.0	—	103.0	約30	1,850	
5	約 200.0	約 25	82.0	55	約 1,900	
7 D	—	—	15.1	10	458	

第四表ノ三	試験番號	醱酵糖	醱酵率 (醱酵糖對醱酵性糖)	「グリセリン」 生 成 量	「グリセリン」 對 醱 酵 糖	「グリセリン」 對 醱 酵 性 糖	「グリセリン」 對 全 糖	「グリセリン」 對 玄 米
		斤	%	斤	%	%	%	%
1	124.0	99.4	31.5	25.4	25.2	23.2	6.1	
2	59.5	85.6	17.2	28.9	24.7	19.0	3.4	
3	134.5	99.6	36.8	27.4	27.3	23.8	10.5	
4	202.7	100.0	36.1	17.8	17.8	15.4	7.2	
5	約200.0	約 88.0	47.0	約 23.5	20.5	17.9	9.4	
7 D	31.0	91.1	8.5	27.3	25.7	25.5	16.9	

備考 第五回試験は醱酵工程までにて打切り。

第一回供試醱酵用全糖分が第一表中の取得全糖分に比し甚しく少きは最初作業不熟練の爲め糖化より醱酵に移るに際し種々損失を招けるに因る。

第二回の夫れは第一表にも註せる如く糖化不良の爲め半量を再糖化せんとせるも失敗し反つて殆んど分解消失せるに因る。第五回は醱酵操作を誤り(重亞硫酸「ソーダ」のみを使用せる爲め酸性度調節不良)醱酵日數多かりし爲め損失多し「グリセリン」對玄米の比は糖化後貯藏中の損失を補正せば(即ち第三表供試醱酵用全糖分と第一表取得全糖分との比にて除す)第三回試験は14.1%第五回試験は10.7%となる。

3. 醱酵液の蒸發濃縮及鹽類回收

醱酵醪より上澄液(1,500—1,700立)を採り真空蒸發に對し濃縮液を得、次で濃縮液を鹽化石灰にて處理し亞硫酸鹽を沈澱せしめて濾別し更に濃縮せしめて析出食鹽を濾別す。成績第五・六表の如し。

第五表	蒸發液温	38—50度攝氏
	蒸發真空度	26—28吋水銀柱
	蒸發作業時間	約 24時間
	鹽化石灰仕込量	50斤
	同上 處理後有効亞硫酸鹽沈澱率	75—85%
	石灰乳仕込量	10斤(生石灰として)
芒硝仕込量	45斤	
取得粗食鹽	25—35斤	

第六表	試験回數	取得粗「グリセリン」 斤	同上含有「グリセリン」 斤
	1	198	17.6
2	245	12.2	
3	118	20.9	
4	221	18.2	
7 D	53.9	7.7	

備考 第四回は本工程にて打切り。

醱酵液の蒸發に際し酒精及「アセトアルデハイド」の殆んど全部は溜出液中に来る、此れは工業的に製造する場合は勿論回收さるべきものなり。

4. 一次蒸溜(粗蒸溜)

蒸發濃縮中間處理を了へたる粗「グリセリン」は之を過熱蒸氣吹込み真空蒸溜に付す、其際鍍油混合を以て蒸溜を補助す。鍍油は重油を主とし粗「グリセリン」に對し約二倍量を蒸溜の當初より中期に亘り分割仕込をなす。蒸溜温度攝氏約200度、真空度水銀柱26—28吋、作業時間7—8にして成績左の如し。

第七表	試験回數	仕 込 粗「グリセリン」 斤	同上含有「グリセリン」 斤	溜 出 「グリセリン」 斤	「グリセリン」 溜 出 率 %
	第1回	1	102	9.0	5.8
2		93	8.3	6.7	80.7
計		195	17.3	12.5	72.3
第2回	1	100	5.0	1.0	20.0
	2	50	2.5	2.0	80.0
	3	95	4.7	1.5	31.9
計	245	12.2	4.5	36.7	
第3回	118	20.9	11.9	56.9	
第7D回	54	7.7	5.2	68.3	

備考 第六表中取得量と本表仕込量との差は小試験用試料なり。

5. 精 製

粗蒸溜「グリセリン」は石灰乳約2%苛性曹達約1%及水酸化第二鐵3—10%を以て順次處理濾過し更に2蒸溜を行ひ活性炭處理(2—7%)後第三次蒸溜を行ひ精製す。第7D回の成績次表の如し。

第八表	第2次蒸溜溜出率	96.6%
	第3次蒸溜溜出率	95.9%
	製品「アンモニア」性硝酸銀反應	殆んどなし
	同 色、 臭	微黃、微臭

表	同 比重 攝氏15度	1.2603
	同 純 度(比重法)	98.5%
	同 純 度(「アセチン」法)	98.9%

6. 「グリセリン」収支対照

第三・四・七Dの各回試験の「グリセリン」収支を算出せり。

	第 3 回		第 4 回		第 7D回	
	實 量 庇	百分率 %	實 量 庇	百分率 %	實 量 庇	百分率 %
糖化仕込玄米	349.0	100.0	500.0	100.0	50.0	100.0
同 取得全糖	206.3	59.1	268.0	53.6	36.5	73.0
酸酵仕込全糖	154.4	44.2	234.0	46.8	36.5	73.0
同 酸酵性糖	135.0	38.7	202.7	40.5	32.9	65.8
酸酵生成「グリセリン」	36.8	10.5	36.1	7.2	8.5	16.9
粗「グリセリン」中の「グリセリン」	20.9	6.0	18.2	3.6	7.7	15.3
粗蒸溜「グリセリン」中の「グリセリン」	11.9	3.4	—	—	5.2	10.5
同 上(糖化貯蔵損失補正)	15.9	4.6	—	—	—	—
精製「グリセリン」	—	—	—	—	4.85	9.7

六 考 察

1. 本試験研究に於ては設備の不十分と技術未熟とに加ふるに他方面の試験研究と並行せる爲め最初個々の工程には豫期の成績を得たるものあれど容易に全工程を通じての良好なる成績を得るには到らず、研究期間永引きたるは遺憾なり、最も缺陷を示せるは輸送等の機械的操作に於ける損失にして第七D回等に於ては此の點に特に注意せり。

各工程に於て特に注意を要する點次の如し。

- 一、糖 化 攪拌を充分に行ふこと。
- 二、酸 酵 酵母の活力豊なるものを充分量(醗の約1%)加へ醗の温度「アルカリ」度等に注意し酸酵を可及的短期間に終了せしむること。
- 三、蒸 發 及 鹽類回收 回收鹽類中に母液の移行するを防ぎ充分に分離回収すること。
- 四、一 次 蒸 溜 以上の各工程の成績良好ならば本工程は必然的に容易となるも特に真空度を高度とするを要す。
- 五、精 製 一次蒸溜及其後の精製蒸溜を通じ真空度を高度とし従つて蒸溜温度を低下せしむることにより溜出「グリセリン」の品質及收率は向上し精製容易となる。

第七D回に於ては特に以上の點に注意し漸く全工程を通じて良好なる成績を得たり。酸酵のみは管理稍々不完全にして酸酵速度遅く従つて残糖も稍々多し糖化終了後直に酸酵工程に移せる爲

め糖化液の損失殆んどなし、粗蒸溜は残糖稍々多かりし爲め溜出率優秀ならざるも相當の成績を挙げ得たり。蒸溜「グリセリン」の精製に於て使用する活性炭は通常「グリセリン」の3%以下にて足る。

第七D回に於ては以上の如く酸酵及一次蒸溜の兩工程の成績不満なるも他工程の收率良好なりしを以て全本として所期の成績を挙げ得たるものなり。

此試験に於て酸酵の成績を更に良好ならしめ酸酵率99.5%以上、酸酵糖の30%の「グリセリン」を生成せしむる時は一次蒸溜の成績も良好となり假りに溜出率70%とすれば玄米に對し11.5%の精製「グリセリン」を得る計算にして操作に熟練すれば難事に非ざるべし。

第三、四回は蒸發、鹽類回收工程に於て「グリセリン」の損失多かりし爲め不成績となりしものなり。

2. 此を以て本試験研究は小實驗の結果より期待せる目標に到達し研究を完了せるものなり。本法を工業的に施行せんとするには技術的問題は本試験研究に依り略々解決せるを以て主として玄米の價格供給可能量の如何に依り左右せらるべきものと思ふ。

玄米より酸酵法に依る「グリセリン」の生産費を以上の研究結果、糖蜜使用の場合の研究結果及現在當社の姉妹會社たる日本火藥製造株式會社に於て建設中の工場(糖蜜を原料とす)の設計等より概算すれば次の如し(グリセリン一噸當り)支出の部中「其の他」の項は特に規模に依り變化あるも假に日産一噸とせり。

支 出 の 部 合 計 3,185圓

區 分	名 稱、規 格	數 量 (單位庇)	單 價 (庇 當)	金 額	摘 要
原 料	玄 米	8.7	200 圓	1,740圓	
	硫 酸 50度「ボーマ」	0.6	30	18	
	炭 酸 石 灰	0.6	20	12	
	酵 母	0.1	700	70	損 失 補 充 分
	亞 硫 酸「ソーダ」晶	2.0	100	200	損 失 補 充 分
	重 亞 硫 酸「ソーダ」液	2.2	50	110	
	ソ ー ダ 灰	0.34	100	34	
	硫 安	0.08	500	40	
	鹽 化 石 灰 70%	3.5	30	105	
	生 石 灰	0.75	10	8	中 間 處 理 用 精 製 用
芒 硝	2.0	45	90		
活 性 炭	0.002	1,000	2	損 失 補 充 分	

	蒸 氣	40	5	200	
	水	7,000	0.010	70	
	電 力	2,500 ^{KWH}	0.03	75	
其 他	人 件 費			100	
	事 務 経 営 費			50	
	機 械 設 備 建 築 物 等			150	
	減 價 償 却 費				十 年 償 却
	修 理 費			15	
	雑 費			95	

収入の部合計 2,156圓

區 分	名 稱、規 格	數 量 (單位噸)	單 價 (噸 當)	金 額	備 考
製 品	「グリセリン」(ダイナマイト用)	1	1,600	1,600 ^圓	玄米の11.5%を「グリセリン」とす
	酒 精 94 度	1	350	350	
	「アセトアルデハイド」80%	0.62	300	186	廢 棄
	炭 酸 「ガ ス」	約 2			
回 收 品 副 生 品	食 鹽	2	10	20	

差引損失額 1,029圓

右表より算出すれば玄米價格隨 82 圓 (8.7 隨 711 圓) 以下の場合本工業は經濟的に成立し得べきものと思せらる。

七 總 括

玄米を硫酸を以て糖化し酵母及亞硫酸「ソーダ」を加へ酸酵せしめ「グリセリン」を生成し次で蒸發し石灰等を以て處理し鹽類を回收し更に蒸溜及活性炭處理を以て精製し「ダイナマイト」用「グリセリン」を得たり、收量は玄米の 9.7%に當る。

本試験研究は小實驗に於て得たる最良法を中試験に移し更に改良研究し所期の成績を得て完了せるものなり。

米穀より化粧品原料たる「アミドンパウダー」の製造並に之を原料とせる化粧品の製造に関する試験研究

試験研究委託先 マスター化粧品株式会社 尙美堂

試験研究主任者 尙美堂研究所長 理學博士 西澤勇志智

試験開始の時期 昭和 9 年 11 月

試験終了の時期 昭和 14 年 2 月

緒 言

農林省委託米を以て化粧用極微澱粉製造試験を昭和 9 年 11 月頃より開始し、米穀利用の一方面を拓かんと企て爾來昭和 11 年 6 月に至るまで種々の試験を行ひ、且其等生産物を幾つかの化粧品に應用し果して本試験に於ける結果の産物が實際化粧品製造に應用し得るものを得べきや否やに就き詳しく検討を逐次試みたり。

又本試験により生じたる各種の副産物に就きては未だ其の應用を充分には試験せざるも其等副産物を其の儘の状態として之を如何なる方面に用途を求めうるやに就きては實際的に之を試用し其の結果を見たり。

雑誌面に表はれたる消息によれば米國に於ても近來再び米澱粉を使用したる白粉の流行を見んとする傾向あり、本試験の必要を認むる一所以なりと思惟す。

一 供試米穀の種類及數量

産 年	銘 柄	等 級	俵 數
6	埼玉	5	112
8	千葉	6	48
8	會津	5	112
計			272

二 試験成績

(1) 各種製法に依る「アミドンパウダー」製造

A 古米の精白程度

古米の精白程度により最後の製品に優劣を來すのみならず、其の中間行程を遂行するに於て其の精白程度を低くなす時は幾多の手段を繰返しても時としては其の效果を見ざる事あり。實驗の結果二割の搗減りを以て糖分の除去は最小限度のものにして、此の程度の精白米より作り得たる極微澱粉は決して上乘のものたるを得ず。夫れを指間に試みるも疎鬆の粒子挾雜して居るを認む。此の疎鬆粒子の存在は主として蛋白質の殘留に基く。

此の蛋白質は糊となり小さき凝塊を作る。搗減り四割程度に及びたるものは蛋白質を殘留せざるに非ざれども之を完全にアルカリを以て二三回處理を重ねる時は殆んど蛋白質を去ることを得。

B 蛋白質の除去

蛋白質を米より除去する方法として普通考へらるる實用的方法は苛性アルカリにより蛋白質を溶かし去ることなり。或は又食鹽水を以て蛋白質を溶かし除く方法も無きに非ず。されど食鹽水による方法は之を試みるに食鹽の多量を要し且つ微粒澱粉の沈降性を著しく阻害する傾きあり。加ふるに食鹽水の濃厚なるものを用ふるも夏日に於ては試験物が腐收し易く殆んど一二日の貯藏にも堪えざるものなり。従つて蛋白除去の方法として最も實際的なるものは苛性曹達溶液による方法なるべし。唯此の方法に於ては容器が鐵、木の如きものの使用を許さず。0.3%程度の苛性曹達溶液にても木質を著しく侵し製品は全く劣等なるものとなる苛性曹達に対する容器は勢ひ燒物又は特殊なる珪璃鐵器を用ふる必要あり本試験に於ては主として陶器の甕を用ひたり。蛋白質を除去すべき精白米は其の儘にて0.3%—0.5%程度の苛性曹達溶液中に浸し、液の量は米の約1.5倍容積程度にて兩者を甕の中に入れ時々棒を以て之を攪拌す。棒は已むを得ず木質の搥棒を用ふ。一夜を経たる後、此の上液を甕より去り更に清水を注ぎ攪拌しアルカリ分を洗ひ去り液が殆んど中性を示す程度に迄同一作業を繰返し或る時は最後の微量なるアルカリ分を適量量の硼酸を加へて中和せしめたることあり。アルカリを洗ひ去りたる精白米は之を乾燥しピーターにより粉碎す蛋白質を精白米より除去する時夫れを石臼又はピーターにより碎き小澱粉となしたる後、前回同様にして苛性曹達溶液を以て蛋白質の除去を行ひしことあり。此の方法は精白米其の儘に行ふ方法よりは蛋白質除去の目的には適當なるは言ふ迄もなき事乍ら此の方法による時は最後にアルカリ分を洗除する際、澱粉の沈降に多大の時日を要し時としては上澄液に浮游しをる不純物と澱粉とを分離するに困難なることあり。然るに水引方法により米を粉碎するときはアルカリ分の殘存も作業に支障を來すこと少く、尙此の作業中に於てアルカリが蛋白質に作用するが爲、此の作業の一部は精白米を粉碎すると共に一部アルカリに

よる蛋白分除去のことも遂行し得る次第なり。

C 纖維質或は脂肪の除去。及び是等の殘存が成品の性能に及ぼす障害。

細胞中にある油脂脂肪分は米をアルカリに處理する際、其大部分は鹼化又は乳化し澱粉より去るものと認めて差支へなからん。元來、油分は米中に少量含まれをるのみにして其の除去も餘り困難ならざるべし。寧ろ微粒澱粉製造に際し其の製品の價値を損するものは細胞膜等米粒中に含まれたる纖維組織の殘留なり。此の纖維類はアルカリによりても餘り容易には除去されざるが如し。而して微粒澱粉の中に夾雜する疎粒の原因の一は之あるが爲なるべし。之は比較的輕きが故ピーターにて風槌を行ふ際或は遠方に迄吹き去られゆく部分に含まれ居るに非ずや。

D 極微澱粉を作る際の乾燥方法及び乾燥物が凝固したる場合の粉碎法

極微澱粉を製造するに際し成熟したる澱粉は容易に細胞中より脱落、純粹なる微粉澱粉を速座に製るものなり。此の製造中純粹なる澱粉を求むる故に支障を來し易きものは未熟なる澱粉なりと認む。未熟なる澱粉は細胞中より脱落し難し。従つて纖維組織其の他を伴ひつつ澱粉中に夾雜し來る。今微粒澱粉製造に於てピーター又は石臼の如きものを用ひ米粒に強き力を加ふる必要ある所以は此の未熟澱粉に對し殊に必要とされるものなり。上記の未熟澱粉處理として適切なる方法の一は石臼を用ひ少量の水と澱粉粒とを混合しつつ之に壓力を加ふることなり。斯くの如くせば未熟澱粉も細胞膜中より脱出する事多し。但し此の水引法を行ふときは最後に得たる微粒澱粉を乾燥する必要あり、澱粉の如きものを乾燥するには溫風を送りつつ靜かに乾燥するか、又は天日に乾燥する他なし。天日による時は屢々塵埃を交ぜ製品を損ふことあり。總て澱粉を乾燥すれば水分の蒸發と共に澱粉粒子は凝塊を作り硬き塊状となることいふ迄もなし。斯くの如く塊状となりたるはピーターの如きものにより粉碎するを便とす。且同時に風槌を行ひ澱粉粒子を淘汰す。

今水引したる澱粉をアルコールの如きものを以て水分を去れば之を乾燥したる後も澱粉粒子凝塊の憂ひを見ず。尙澱粉は米澱粉に於ても其自體は殆んど均等なる微粒子をなし居るものなるにより微粒澱粉製造に於ては其の操作中に澱粉粒を粉碎し、之を微細となすが如き作用は餘り求むる必要なき事なり。されば若し澱粉中に夾雜せる不純物にして完全に除去され居る際には假に風槌を行ひ遠近何れの個所に沈積したるものも殆んど大差なきものなり。斯るが故に水引を行ひたる後の澱粉が完全に夾雜物を除去し居られたるものなりせば、其れをアルコールの如きものにより水分を除き乾燥すれば風槌によるが如き澱粉粒子の淘汰を行ふことなくして直ちに其全體が微粉澱粉として用をなすものなるべし。

E 粉碎作業に要すべき機械

微粒澱粉を製造するに米粒を粉碎するといふよりは寧ろ澱粉粒子を細胞中より脱落せしむると稱すべき操作に對しては、單に物を粉碎するといふ考へ方以外の考察を要するものと信ず。凡そ物を粉碎するものに多様あれども本試験に於て多少共試用したるものはピーター、アルバイザー、石臼、コーンミル、及びフラットミル（目無し石臼）の如き程度に過ぎず。

ピーターによる物は最も操作簡單にして且時間的にも經濟なり。唯、之のみによりては疎大の粒子の分別が困難なるが爲めか、製品良好なるものを得難し。よりて風桶法によりて此の缺點を補ひ初期の目的に近付くことを得たり。

石臼コーンミルの如く水と混合して粉碎を行ふ方法は一般に微細なる分子を得易きものなれども最後に之が乾燥を行ふといふ不便を伴ふ。然しアルカリ、處分を行ふ以上は或は操作の順序を然るべく按配すれば其の憂ひは顧る必要無きに至らん。米粒より微粒澱粉を作るに於て考ふべき事は澱粉粒子を粉碎して其目的を達するといふのには澱粉粒子は自然の儘のものにして既に充分微粒に製し居り、且其の粒子の大きさも殆んど均等にして他の澱粉生産物に見るが如き疎細混雜することなし。故に微粒澱粉製造の本義は澱粉を粉碎するといふよりは寧ろ米澱粉を如何にして其の夾雜物より分離し純粹ならしむるかといふ點に就きて精細なる検討を要するものなりと思惟す。

F 分別物の状態

米粒を取扱ふ間に認められる諸工程に於ける微細物の状態を観察するに純粹なる澱粉は水底に沈積して緊密なる集團をなせども、之を再び分離することは案外容易にして決して凝塊の状態を呈せざるものなり。然るに其の取扱の如何により澱粉が水底に沈積し難く長時間水中を浮遊して止まざる状態を示すときあり。斯くの如き状態はアルカリ處分により澱粉の粒子が一部變質して特殊なるコロイドを形成したるに基くものならんか、若し斯くの如き状態をとる時は篩により分別を行はんとするに方り、液は篩目を通ること極めて遅々として滲らざるものなり。蛋白質の除去も相當困難にして若し之が完全に除去し居らざる時はアルカリと一部結びたる蛋白質は澱粉粒子の凝集の因を作り、製品に疎大なる粒子を交ぜ且其物は硬くして殆んど粉碎の道なきものを作る。細胞膜を作る纖維は操作の間に澱粉粒子よりわかれ、紙屑を握りたるが如き形をなして澱粉中に存在し製品の品位を低下せしむ。最後の微粒澱粉としての製品は緻密にして指間に之を擦れば滑らかに且絹を擦る時の如く音を立つるにも非ずやと思ふが如き一種の軋を感じしむる事あり。或は綿か淡雪の如

く全體が緻密ならば膨大したる状態を示すことあり。之を指間にとり擦れば滑らかにして粒は極めて微細なるが如き感ある状態あり。此の状態のもの必ずしも微細なるに非ずして緻密なるものより却つて幾分分子に疎き傾向を有し居るものなり。

G 化粧品に對する微澱粉の實際的應用價值

本試験により製作し得たる微粒澱粉を實際的方面即ち白粉、汗知らず等を始めとして、クリームの如きにまで之を試み如何なる程度に迄使用に堪え得るや、又在來の外國品に比して如何に優劣を示すやに就き検討せり。之を全般的に見るに充分注意して作りたる微粒澱粉は其蛋白含有量其他不純物夾雜の程度決して外國品に劣らざる信頼するに足るべき純粹なる製品を得、それが應用の結果に就きても何等缺點を認むることなきことを知れり。今本試験の結果を見るに微粒澱粉の粒子の大きさは「米國」産の微粒澱粉より寧ろ本試験により得たるものが一層微細なることを示し居るなり。然も粒子の大きさの均等性に就きても必ずしも「米國」産微粒澱粉に譲らず。粒の形状も充分に精撰して作りたるものは何れも丸味を有し、尖りたる形状を示すものを殆んど交へず。之等の結果は古米より製したる微粒澱粉に對して別に試みたる新米より製したる微粒澱粉の成績と比較し見るに、古米より製したるもの決して劣ることなく、此の點古米の微粒澱粉製造の原料として大いに考へ置くべき點なりとす。唯新米より微粒澱粉を製する場合の方が最後の精撰澱粉收得量に於て幾分古米より優れるものあるが如くなれど、之を古米と新米との價格相違を考慮に加ふるときは全く問題とし得ざる程度のものなり。古米澱粉より微粒澱粉を作る際の一つの困難は其色が稍々濁り充分白色なるものを得難き事なり。

此の點も幾つかの實驗の中には相當に完全なる白色を有するものを得居るにより製造の行程を更に精査し行くならば、古米よりも何等の心配なく外國品に敵し得べき白色のものを製し得るものなりとの自信も持ち得るなり。次に微粒澱粉の光澤の如何も問題となるものなれど、此の點本試験に於て得たる製品を實際に應用したる場合著しき缺點を認むる事無くして済みたり。

本應用試験の結果に就ては別に提出したる製品に就き其詳細を示すことを得べし。

(2) 各種製法により製造せる「アミドンパウダー」の品質試験

(イ) ピーターを以て粉碎し風桶により分別し得たる微粒澱粉は作業の始めにアルカリを以て精白米の蛋白分を除去したるに拘らず最後の成品に蛋白及脂肪の相當量を殘し、化粧品に使用するには價值劣等なりと信ず。且つ此の際の成品は粒子の形状も一様ならず、然も截斷せられたる尖端を有する形のもの多し。

(ロ) 次に食飲水により澱粉より蛋白を除去したるものも結果除去不完全にして尙微澱粉の沈降分離を行ふ時、上層液にも乳白分を多く交へ畢竟分離の目的を達し得ざる憂ひあり。又ピーター粉碎により得たる極微澱粉には細胞膜の如き纖維分を残留する事多し。

(ハ) 最後に石臼を以て水引により得たる極微澱粉を苛性アルカリを以て蛋白及脂肪を除去したるものは粒子の形も揃ひ蛋白、脂肪、纖維を交へず極めて優良なる品質の成品を得。之を粉白粉等に配合すれば白粉のノビよく粉の状態もふつくらとして色も白く艶を有す。今最後のものを顕微鏡により染色試験を行ふに蛋白脂肪の存在を認めず。分析の結果蛋白含有量は千分の三程度にしてフランス産の優良品に比するも蛋白量は半ば程度なることを示せり。

(3) 「アミドンパウダー」を原料とせる各種化粧品製造試験 (配合割合)

上述の如き各種製造法により得たる「アミドンパウダー」を使用し粉白粉、ホームパクト液状粉白粉、クリーム、汗知らず、煉白粉、口紅、頬紅等を製造し「アミドンパウダー」を其の幾何迄配合せしめ得るやに就き種々試験したるに次の如き配合割合迄は之を使用し得ることを知れり。

◎粉 白 粉

亜鉛華	31%
タルクム	48%
アミドン	10%
マグネシウムステアレート	5%
炭酸マグネシウム	5%
香料	10%

◎ホ ー ム パ ク ト

マグネシウムステアレート	5%
二酸化チタニウム	12%
タルクム	65%
アミドン	17%
香料	1%

◎液 状 粉 白 粉

二酸化チタニウム	85%
アミドン	15%

◎ク リ ー ム

I G 蠟 N	9%
ステアリン酸	9%
水	70%
E(トリエタノールアミン)	}
A(乳化剤)	
アミドン	5%
オリーブ油	1.5%
パラフィン油	4%
香料	0.9%

◎汗 知 ラ ズ

タルクム	60%
マグネシウムステアレート	11.5%
アミドン	28%
薄化粧	0.5%

(4) 副産物の利用試験

副産物の疎澱粉の利用に就き煎餅の如き食料品としたるものは味宜しからず。餅の「トリコ」に利用したるものは成績良好なり。糊としたるものは粘着力少く染色方面に用ひるに於ては、更に一考を要す。

三 供 試 米 穀 使 用 状 況 一 覧

産年	銘柄	等級	供試米数 俵数	試験に供せる俵数	返還すべき俵数
6	埼玉	5	112	65	47
8	千葉	6	48	9	39
8	會津	5	112	112	0
			272	186	86

四 本試験研究を基礎として「アミドンパウダー」を工業的に

製造する場合の原價計算

本試験中最も良成績を得たる水引法により粉碎せる極微澱粉(アミドンパウダー)製造成績を基礎とし原價計算を行へば即ち月 5) 俵の玄米を原料として使用する規模に於ては左記の如き生

産物を得。其總収入は 737 圓 98 にして玄米一俵當り 14 圓 86 となる。

	收量割合	收得數量	單 價	價 格
空 俵		50 俵	5 錢	2 圓 50
糠	20 %	144 貫	貫 17 錢	27 圓 20
アミドンパウダー	50 %	400 貫	KG 45 錢	675 圓 00
粗 澱 粉	12 %	96 貫	KG 10 錢	36 圓 00
計				737 圓 98

右を生産するに要する生産費は玄米依當り 4 圓 77 にして収入の割合 1 圓 48 を工場私益と見做し原料米穀一俵の價格を算出せば次の如し。

$$\text{總 收 入} - (\text{生 産 費} + \text{利 益 金}) = \text{原 料 費}$$

$$14.75 - (4.77 + 1.47) = 8.51$$

故に原料玄米一俵の價格は 8 圓 51 となる。

結 論

本試験の結果化粧用澱粉製造方法として玄米の精白を行ふには少くも二割程度の「搗減」により精白したるものを原料とす。其の儘稀薄なる苛性アルカリ溶液を以て蛋白分、脂肪分を去りアルカリ分を淨水を以て洗ひ、石臼により水引方法を以て粉碎し再び薄きアルカリ溶液を以て處理したる後、清水中に微澱粉を沈降せしめて上澄液を除去し後之を乾燥し最後にピーターを以て粉碎することを適當と認む。

以上の試験成績は古米よりも新米同様に優良なる極微澱粉を製造し得ることを示し、然も其收得量は更に進んで 5 割程度に迄高め得る見込もあり、旁々國産品として充分外國品に競争し得る産業の一として認め得べし。且アメリカに於て近來米澱粉を使用する白粉が漸く唱へられ實行せらるる傾向があり、亞鉛華の如き原料著しく昂騰せる今日、品質優良、價格低廉なる米澱粉を得るに及べば白粉製造の傾向の上にも新しき道を喚起するものと信す。

米穀を使用し葡萄糖製造に関する試験研究

試験研究委託先 參松製糖株式会社

試験研究主任者 參松製糖株式会社 千葉工場長 久保福松

試験開始の時期 昭和十一年二月二十五日

試験終了の時期 昭和十一年八月三十一日

緒 言

葡萄糖が工業に醫藥に保健に必須缺くべからざる事は周知の事實なれども、本邦に於ける其の製造工業として發展したるは極めて晩近の事なり。即ち大正三年歐洲戰亂の突發に伴ひ各種工業部門に亘り其の製品の輸入杜絶となり、我が國が今更ら外國品に餘りに頼り過ぎ居りし事を自覺せしめられたり。

本葡萄糖の如きは全く一時杜絶し購むるに方法なき迄に立至りたり。據て弊社は大正五年創立と同時に斯の業に着目し、技術幼稚の當時とて不完全ながらも澱粉より葡萄糖を製造し一時を糊塗し得たり。當時の取引價格實に封度十五圓に達し、今日猶一般人に徒らに葡萄糖が高貴藥なりとの觀念を生ぜしめて居るは遺憾の次第なり。從來弊社は研究に研究を重ね今日にては純粹の葡萄糖を製造し安價に供給し得るに至りたり。然るに弊社が卒先葡萄糖工業をして確立するや、他業者亦是れに追從して澱粉を原料とする葡萄糖工業が一般化するに至れり。

然し乍ら獨り原料を澱粉にのみ據るは時に不安なきにしもあらず、原料の代替品を研究し置くは本工業の確實性を増す所以にして、吾人業者の責務たるを痛感し居りたる折柄我が農林省米穀利用研究所は是れに對する示教を與へられ、且つ試料と研究の鞭撻を惜まれず本試験を完了し得たり。是れ一に米穀利用研究所の適切妥當なる指導の然らしむる所にして弊社は其の餘榮を借り茲に試験報告をなすものなり。

一、試験研究の目的

從來葡萄糖製造原料は工業的純粹の澱粉（主として「葉産甘藷澱粉、北海道馬鈴薯澱粉、輸入澱粉としてはタピオカ澱粉、セイゴ澱粉、コンスターチ等）にして此れを酸にて加水分解し葡萄糖を製造す。然れども此れ等澱粉にのみたよる事は突發的事情ありたる時は實に不安なるを以て澱粉の代替品たる米、高粱等澱粉含有原料より葡萄糖製造を研究するを本試験の目的とす。

穀類より一旦澱粉を製造し其の澱粉を酸にて加水分解して葡萄糖の製造は從來の甘藷澱粉、片栗粉、コンスターチ等より製造すると同一方法にして一般既に實施せられ居るを以て穀類より澱

粉となさず、直接葡萄糖を製造する方法を研究せり。是れ穀類より澱粉を製造する事業は既に研究完了せられ一般化学書に記述せられ居れども実際に鑑み容易な業にあらず。故に本研究目的は穀類より直接簡単に葡萄糖を製造する法を考研するにあり。

本研究は米より澱粉を製造するかわりに「ヂアスターゼ」の働を利用し穀粒中に粒子として存在する澱粉を麦芽糖及「デキストリン」として抽出し其の麦芽糖及「デキストリン」を酸により加水分解して葡萄糖を製造する法なり。

二 供 試 米 穀

本実験を實行するに當りては先づ供給せられたる米穀につきて次の方法に従ひ参考迄に澱粉質を測定せり。

粉碎せる材料二瓦を秤取し 25% 鹽酸 10 匁水 100 匁を加へ煮沸せる湯浴中に於て三時間加熱したる後濾過し、200 匁に充たし其の中一量を取りペルトラン法に依り還元糖を測定し澱粉に換算せり。其の結果によれば交付を受けたる米穀は平均左の如し。

材 料	水 分	澱 粉 質
秋 田 米 玄 米	13.05%	71.83%
" 白 米	12.83%	75.45%
千 葉 米 玄 米	12.67%	72.91%
" 白 米	12.46%	75.87%
米 糖	13.66%	23.58%

玄米の儘使用するや或は白米にし使用するやに付き實驗室に於て數度の小型試験を行ふ。

玄米と白米との使用の可否

玄米は表皮硬く糖等を作り白米よりも多量の脂肪及蛋白質を含有するため、麦芽酵素アマラーゼの浸透悪く糖化に際し不純物を生ず、其の上糖化不十分なるため「デキストリン」等の糊分を多量に生成し液の粘度を強くする故濾過するに多大の困難を來し、又グルコース轉化を行ふ際にも轉化時間を長く要し不純物多きため分解生成物を生じ、液の着色甚だしく製品たるグルコースの品質を著しく低下し、尙糖化不十分なる故粕中に多大の澱粉質を残し又壓搾して絞る際にも絞れが悪く濾過の際の損失をも加へ収量悪くなる。

粕ノ成分 粕ノ種別	現 品 中			無 水 物 中	
	水 分	麥 芽 糖	デキストリン 澱 粉 質	麥 芽 糖	デキストリン 澱 粉 質
白米ヨリ	61.0%	5.68%	11.41%	14.55%	27.27%
玄米ヨリ	65.00%	6.72%	13.27%	19.20%	37.91%

白米を以て葡萄糖を製造する法は有利なりと考へらる。

今供試米精白に就て糖の量、損失、搗滅及粉碎等の量的關係を表示すれば次表の如し。

年 號 及 産 地 別	等級	数量 (俵)	精 白 時 日	玄米重量 (貫)	白米重量 (貫)	糠重量 (貫)	精白歩合 (%)	製粉重量 (貫)	製粉歩合 (%)	玄米より製粉 迄の歩合(%)
昭和六年 秋田仙北	3	10	3/12	153.33	134.10	13.9	87.5	130.96	97.70	85.40
"	4	50	3/12—/14	775.77	678.80	68.5	87.5	662.70	97.63	85.43
秋田本庄	4	50	3/14—/16	783.50	682.40	69.9	87.1	666.95	97.74	85.12
秋田地廻	4	50	3/16—/19	788.60	685.75	67.5	87.0	669.44	97.63	84.89
昭和八年 千葉	6	160	3/19—/27	2,618.80	2,409.39	203.2	92.0	2,350.95	97.58	89.80
計		320		5,120.00	4,590.44	423.0		4,481.00		

風袋共1C
ズ入45袋

三 小 試 験

本試験を實行するに先立ち多くの小試験を行ふ。即ち

1. 白米其の儘と粉碎せるものとの使用上の比較

試料を1,000gr を用ひ水に二十四時間浸漬し糖化を行ふ、得たる糖化液は九十五度(C)に加熱し3gr の珪藻土を加へて濾過し百十五度(C)迄蒸縮せ(一般米飴の硬さ)其収量を求めたり。グルコース轉化の難易は麦芽糖化液の糖化程度に依るも其収量は飴の収量に比例す。

原 料	生 麥 芽 添 加 量	糖 化 液 濃 度	収 量	
粒の儘ふかして用ふ	2 度×キ 33%	1 回目 25%	8°Bé	
		2 回目 8%		4°Bé
"	3 度×キ 35%	1 回目 23%	8°Bé	
		2 回目 8%		3°Bé
		3 回目 4%		
原料一回水洗 粉末のもの	30%	捨麥芽 10%	7.2°Bé	
		本麥芽 20%		81.7%
"	30%	捨麥芽 10%	7.0°Bé	
		本麥芽 20%		81.5%
原料二回水洗 粉末のもの	30%	捨麥芽 10%	7.2°Bé	
		本麥芽 20%		80.0%

右の如く白米其の儘使用するのと粉碎せるものを使用するのとを較べれば、白米其の儘用ふる時は糖化に際して原料を蒸して用ふる不便及び糖化のみにては抜け切れず(糖化完了せず)二回三回と糖化を繰返さねばならず、其れにつれ麦芽使用量も増加し其の上収量も

粉末にせしものよりも悪しき缺點あり。又糖化液の濃度は二度抜きせし稀薄な液を混する故平均濃度5.5Be'になるに比し、粉末にせしものは濃度の高き(7度—7.5度Be')液を得られ糖化に際しては粒の細小にして表面積大なる爲め麦芽酵素アミラーゼとの接觸面廣き故抜け良く(糖化完全)操作簡便にして收量も多し。

2. 粉碎の程度

粉碎の程度は微粉なるもの程前記の理由にて良けれ共粉碎機の經濟能率をも考慮に入れざるべからず、故に一寸に付き八十本目の眞鍮網篩を通過する程度のものにて良し、之より粗大になるに従ひ糖化不良となる。

3. 糊化に於ける P.H.

麦芽酵素アミラーゼの好適 P.H. は4.5—5.5なり、64度(C)に於ける糖化の程度の最良の P.H. は實驗の結果 4.8—5.2 なり。

麦芽糖化に於ける液濃度、麦芽量、時間の關係測定表 (64°Cに於ける)

(A)	添加生麦芽量	米粉末	添加水量	沃度反應の色相		糖液比重
				5時間後	6時間後	
拾麦芽 8% 本麦芽 20% 28%	100gr	100gr	450gr	黒紫色	薄黒紫色	8.1°Be'
	100"	100"	550"	薄褐色	薄赤褐色	7.5°"
	100"	100"	650"	薄褐色	殆んどナシ	6.8°"
	100"	100"	750"	殆んど同ジ	ナシ	5.7°"
	100"	100"	850"	ナシ	ナシ	4.8°"
拾麦芽 8% 本麦芽 22% 3) %	100"	100"	450"	黒紫色	褐色	8.2°"
	100"	100"	550"	薄黒紫色	稍赤味アリ	7.6°"
	100"	100"	650"	稍赤褐色	殆んどナシ	6.8°"
	100"	100"	750"	殆んど同ジ	ナシ	5.6°"
	100"	100"	850"	ナシ	ナシ	4.8°"

(B)	米粉末	添加水量	(拾、本麦芽共) 添加生麦芽量	沃度反應の色相		糖化比重
				5時間後	6時間後	
100 gr	600 gr	24 %	紫黒色	紫褐色	7.2°Be'	
100 "	600 "	26 "	紫褐色	赤褐色		
100 "	600 "	28 "	"	薄赤褐色		
100 "	600 "	30 "	紫褐色	稍赤味アリ		
100 "	600 "	32 "	薄紫色	殆んどナシ		

100 "	600 "	34 "	薄赤紫色	ナシ	5.8°Be'
100 "	700 "	24 "	紫色	薄褐色	
100 "	700 "	26 "	薄黒紫色	赤褐色	
100 "	700 "	28 "	薄黒褐色	稍赤味アリ	
100 "	700 "	30 "	薄褐色	殆んどナシ	
100 "	700 "	32 "	稍赤味アリ	ナシ	2.2°Be'
100 "	700 "	34 "	ナシ	ナシ	
100 "	1.400 "	24 "	紫色	赤紫色	
100 "	1.400 "	26 "	薄紫色	薄赤紫色	
100 "	1.400 "	28 "	赤紫色	薄赤色	
100 "	1.400 "	30 "	薄赤色	薄赤色	

4. 糖化の温度

表(A)(B)に依りて見らるる如く糖化の濃度は餘り濃過ぎたる時は糊化液の粘度大となりて麦芽酵素アミラーゼの働きを著しく阻害し糖化は不良となる。

其の反面餘り稀過ぎる時は麦芽酵素アミラーゼの濃度も低下し糖化は完全に行はれず、且つ糖化液の濃度が低いと蒸發に際し燃料をそれだけ餘分に要する故經濟的見地より出來得る限り濃度を高めねばならぬ。

糖化及び濃度より見て7度 Be'位が最も双方の條件を具備せる濃度なりと認む。

5. 麦芽糖化に於ける麦芽の添加量及時間

糊化を終りて温度を下げ本麦芽を加へて温度 64度(C)に保てば麦芽酵素アミラーゼの作用により糖化作用が行はるるも四時間位經過せし頃より糖化速度は漸次衰へ、六〜七時間後には殆んど停止ししたる糖化作用は行はれぬ故、六時間後を以て糖化を終了せしものとす。

又麦芽の添加量は(B)表に於けるが如く糖化に重大な關係を有し其の量の多き場合は糖化時間が短縮せられ過少の場合は糖化の完了せざる以前に麦芽酵素アミラーゼは衰減し糖化不十分となる。故に糖化を行ひ得る最少の麦芽量は生麦芽にて 24 %前後となる。

6. 麦芽糖液を酸にて加水分解するに際しての酸量

10度 Be'の麦芽液を二氣壓の下にてオートクレーブ中にて加熱し加水分解を行ひ、酸量と轉化時間との關係を求めれば次の如し。

酸量と轉化時間の關係 (1,000grの米より3,982grの10°Beの麥芽糖液が得られる)

米に對しての 酸量	1 %	1.5 %	2 %	2.5 %	3 %
糖 酸		3時間経過スル モ轉化完了セス	132分	88分	70分
硫 酸	3時間ニテモ轉 化不十分ナリ	120分	95分	73分	54分
10°Beの麥芽 糖液に對して		0.377 %	0.503 %	0.628 %	0.754 %

右表にて見らるる如く酸量の少き場合は轉化時間が長くなる故糖分の分解生成物(カラメル等)非糖分の分解生成物等を生じグルコースの純度を低め液の着色が甚しくなる。以上の如く實驗的に調査試験せる處に基き最適條件の下に操作を行ふべく努めたり、本製造を實施せるにより不慣のため種々の突發的事故を生じ豫定日數の二倍もかかりし事及び委託米年度産別に本試験を行ふ豫定なりしも、小試験の結果年産銘柄による區別は認め難く且つ機械裝置の關係等の爲供試米穀全部を混合し専ら工場的諸數價を得るに努めたり。

四 裝 置

- 一、精 白 機 壹 臺
清水式精白機特號、エレベーター付き、モーター三馬力
- 二、粉 碎 機 壹 臺
鉛屋式粉碎機四號、分離機風車付き、モーター七馬力半
- 三、浸 漬 タ ン ク 五 個
鐵筋コンクリート造りにして鐵製攪拌機付き
一個の容量縱七尺横六尺五寸深さ三尺五寸、159.25立方呎(27.57石)
- 四、輸 送 ポ ン プ 六 個
二臺ドンキーポンプ 六吋×六吋
四臺2"セントリーフューガルポンプ モーター直結
- 五、糊 化 釜 壹 個
鐵製にして徑四尺四寸長さ九尺七寸攪拌機付き容量二十二石
- 六、仕 込 槽 四 個
木製にして内徑九尺深さ三尺
- 七、壓 力 濾 過 機 參 組
幅二十六吋 二十八枚(但し一組)

八、液 タ ン ク 參 個

- 一 個 木製にして内徑六尺高さ六尺、加熱用銅管付
- 一 個 鐵製にして内徑五尺高さ六尺、加熱用銅管付
- 一 個 鐵製にして内徑九尺高さ三尺、加熱用銅管付

九、水 壓 機 壹 個

徑八吋、ストローフ十二吋末次鐵工所製(福岡市)高壓ポンプ付き

十、オ ー ト ク レ ー プ 壹 個

鐵製にして内徑四尺八寸、高さ十尺内部鉛板張り内容積 195.5立方尺

十一、中 和 槽 貳 個

木製にして徑六尺八寸、高さ六尺砲金及銅製攪拌機付き

十二、蒸 發 縮 參 個

- 一 個 徑七尺高さ七尺カランドリヤ式傳熱面積 360 平方尺
- 一 個 徑六尺高さ八尺カランドリヤ式傳熱面積 300 平方尺
- 一 個 徑五尺高さ十尺カランドリヤ式傳熱面積 280 平方尺

十三、骨 炭 再 燒 爐 壹 基

直立レトルト式乾燥部付 十本立

骨炭再燒能力、一晝夜に十噸

十四、骨 炭 濾 器 四 個

徑四尺、高さ十五尺骨炭容量三噸六分

十五、結 晶 タ ン ク 貳 個

徑九尺、深さ三尺

五 製 造 方 法

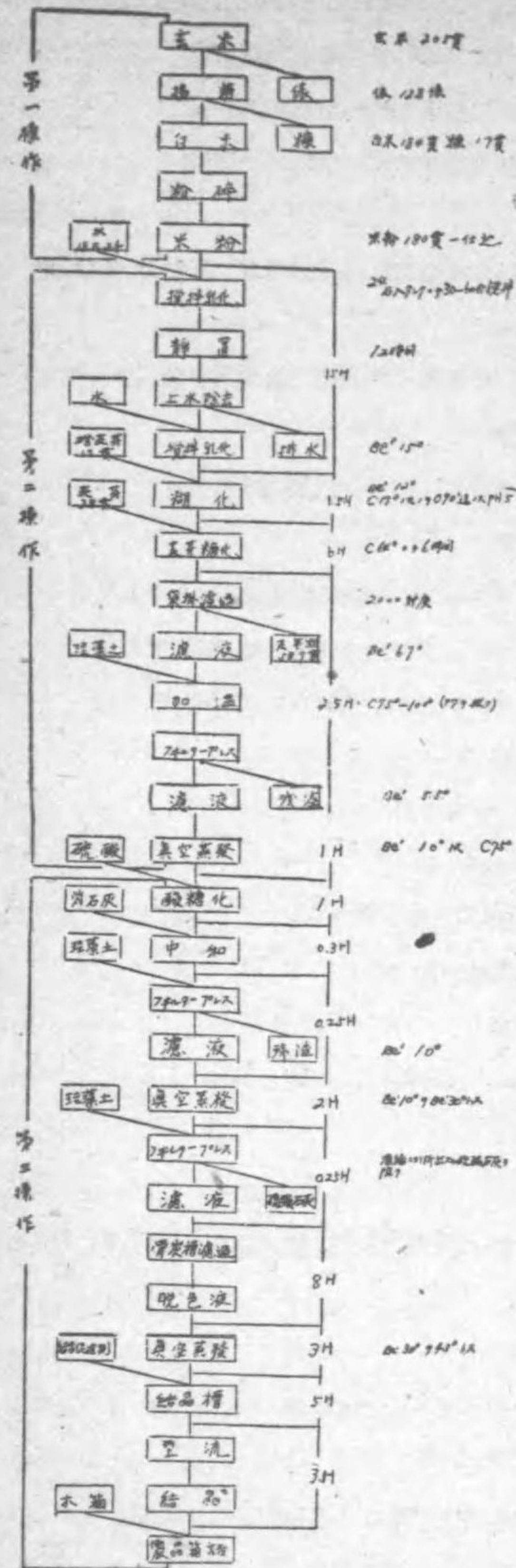
葡萄糖製造方法を圖示すれば次の如し。

而して右圖表の如き行程にて製造するものにして是等第一、第二、第三段操作に區別して其の方法を説明せん。

第 一 段 操 作

白米にする理由は前述の如く數度の實驗に依り白米とせざれば操作並に製品に悪影響を及すを以て精白とす。

精白の程度は表皮が完全に離脱するを限度とし篩に掛けて糠の分離を完全にすること最も必要にして、若し分離不十分なる時は粉碎の際糠が混合して麥芽の働きを害し不成績に終ればなり。粉



碎の程度は出来得る限り細かく粉砕するを可とすれども、本試験は眞鍮網にて一寸に八十目の篩を通過したるものを使用したり、粉碎機は鎗屋式精密粉碎機を使用せり。

糖を完全に除去する爲に白米を洗滌機にかけ糖を水にて洗ひ流し、十二時間程度浸漬して白臼にて水引きして粉砕すれば最も成績可良なること勿論なれども其の準備出来ざるを以て遺憾ながら白米を粉砕して使用せり。

第二段操作

粉砕せる白米を(目方180貫)約40石入りの「コンクリート」タンクに入れ水を加へ攪拌(30分~1時間)の後、静置(12時間内外)して沈澱をさせ上澄液を捨て更に加水乳化し(濃度約ポマー比重15度)輸送ポンプにより糊化釜に送る。糊化釜は鐵板製開放にして二重なり、中央に攪拌機を有し攪拌機のシャフトに蒸気噴出口を無數に設け糊化に當り平均に早く糊化出来得る様蒸気を全面一様に噴出する様に設計し、二重釜にも蒸気を通じ外面よりも熱を加へる様にす、攪拌は鏢線状にして一分間二十回轉なり。

糊化釜に送られたる白米乳化液をポマー比重10度内外の濃度とし P.H を5.5~5.0 位に硫酸或は乳酸にて加減し少量の麥芽(生麥芽17貫)を加へ攪拌しつつ蒸気を加へると初めは糊となり、濃度益々粘稠となれども温度上昇に従ひヂアスターゼの働きにより液状となる。温度攝氏90度に約10分間位殺菌の目的にて保温し糊化作用を終るものとす。此の糊化方法は弊社多年の研究にして全く獨特の方法なりとす、糊化充分出来たる時は

之を急速に仕込樽(木製にして内容25石入攪拌機付き)に移し攪拌しつつ一定量の麥芽(生麥芽33貫)を平均に混合する機投入し蓋をなし温度の下降を妨ぐ爲め周囲を保温し、糖化完了を待つ大體六時間前後なり。其の時に於ける(糖化完了)PHは4.5~4.8なり(温度52度C)糖化完了したる時はこれを袋に入れて水壓機にて大約二千封度に壓搾して液汁を取る、此の液汁は第三段の操作行程に移す。粕は飼料として充分なる價值あり、今回の試験にて白米粉を直ちに酸糖化する時は全く價值なき粕を生じ却て生産元價を高めるを以て麥芽糖化し、其の粕を有利に利用せんが爲なり。

麥芽糖化液の分析結果を示せば左の如し。

水分	85.53%	無水分として
麥芽糖	11.67%	80.83%
デキストリン	2.80%	19.17%

粕の分析次の如し。

水分	61.00%
麥芽糖	2.60%
デキストリン	0.77%
澱粉質	6.38%

第二段操作に於ける關係を表示すれば次表の如し。

月日	仕込貫數	麥芽		仕込温度	仕込時間	糖化時間	原液比重	粕の重量	備考
		捨麥	本麥						
4/4	18)	17	38	64°C	P.m 時間 3.20	時分 6.20	Bé 6.5	58.7	
"	"	"	"	63	5.20	6.30	6.5	"	
"	"	"	"	63	7.30	7.40	7	"	
"	"	"	"	64	9.20	12.00	7	"	
"	"	"	"	63	A.m 11.20	11.00	6	"	
5	"	"	"	"	1.20	11.00	7	"	
"	"	"	35	64	3.20	12.00	6.5	"	
"	"	"	"	63	P.m 5.00	13.00	6.5	"	約半日停電あり
"	"	"	38	62	1.30	6.40	6.5	"	
"	"	"	"	62	3.30	6.20	6.5	"	

				61	5.20	6.30	6.5		
				62	7.30	7.20	7		
				63.5	9.20	7.00	7		
				63	11.20	8.00	7		
6				64	A.m 1.20	7.00	6.5		
					3.20	6.40	7		
					5.20	8.00	7.5		
				62	7.40	7.00	7		
6	180	17	38	64	9.30	6.20	5		
				63	11.20	7.30	6.5	58.7	
				62	P.m 1.20	6.30	8		
				62	3.20	6.20	7		
				63	5.20	6.30	6.8		
				63	7.20	6.00	7		
	161	15	30	64	9.20	7.20	6	49.2	
	4,481	423	936				平均比重 6.7	1,458	

右試験に於て糖化に於ける酸度(P.H)は全部五度としたり、其の結果の最良條件は本麦芽として生麦芽38貫仕込み温度64度(攝氏)にするを最も結果良好なり。

第三段 操作

麦芽糖化をなしたる液を直ちに酸糖化するには餘液が稀薄なる故に真空蒸發罐にてボーマー10度に濃縮し其のボーマー10度液を「オートクレブ」(ウーランド氏式)に送り(オートクレブは經四尺八寸高さ十尺鐵板製にして内部に鉛板を張り耐酸とし三吋液入口及三吋液出口二吋蒸汽入口テストコック「マンホール」等を備へ内容積195.5立方尺)一定量の硫酸(次表に示す)を加へ蒸汽を吹込み壓力40封度に保ち約一時間前後にして全部葡萄糖となる。(此の時に於ける「テスト」は沃度反應及「アルコール」反應により轉化の度を見る)試験の結果全部葡萄糖となりたるを見極めたる時は壓力を利用して中和槽に送る中和槽は木製にして攪拌機を有し「オートクレブ」と同容積以上を必要とす。ここに於て攪拌しつつ消石灰を以て中和す。中和完了すればこれに濾過劑として少量の硅藻土(液の状態により10封度~20封度)を加へ「フィルタープレス」

により濾過し透明なる葡萄糖の液を作る。以上の液を真空蒸發罐に導き「ボーマー」比重30度以上とし「フィルタープレス」にて濾過す(濃縮により折出したる硫酸石灰を除去する爲)此の濾過し透明なる30度液を脱色するため骨炭濾過を行ふ。

骨炭濾過は普通製糖會社等にて一般行ふ方法と同一にして着色せるグルコース液(ボーマー30度)を骨炭濾器に通過せしめて脱色す、骨炭濾器は骨炭を填充せる圓筒にして骨炭の特殊なる吸著作用に依りて色素を除去するものなり、其の方法を圖示すれば次の如し。

骨炭の脱色率減すれば濾器中の糖液を出し熱湯(攝氏90度位)を以て良く洗滌し濾器より出し骨炭再燒爐にて灼熱して脱色力を恢復せしめ再び使用する。

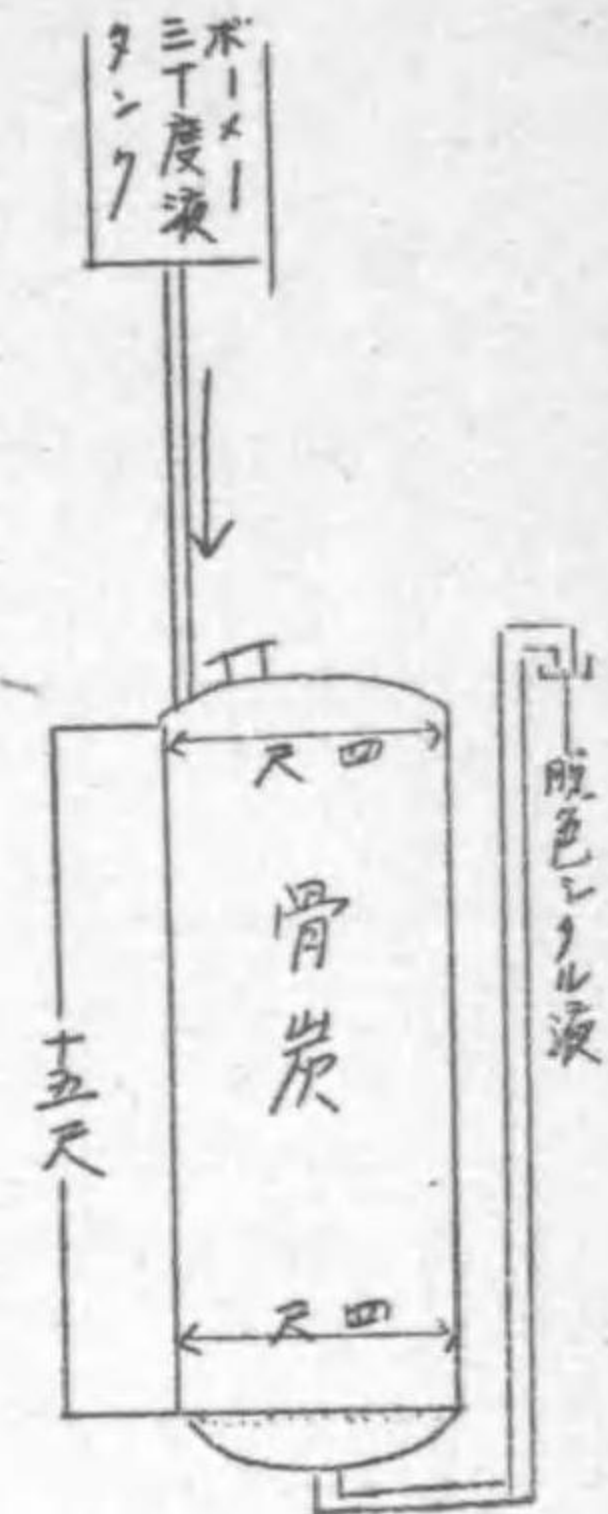
骨炭濾過により脱色せられたる液を仕上真空蒸發罐に導きボーマー比重44度~45度に濃縮し結晶タンク(木製にして經八尺高さ三尺)に出し結晶促進劑として製品と略々同一品質のグルコース粉末を極く少量加へ時々攪拌する時は温度下降に従ひ結晶し始めるを以て型槽に入れ結晶を完結す。

製品の分析成績表を示せば次の如し。

水分	13.02%
灰分	0.43%
鹽素 (cl ⁻ トシテ)	0.04%
鐵分	なし
グルコース	81.72%
デキストリン	2.32%
粗蛋白質	0.02%
非糖分有機質	2.45%

以上は工業用グルコース製造の方法行程にして若し高級なる葡萄糖を製造せんとせば此の葡萄糖より結晶のみを抽出し溶解し骨炭濾過を行ひ一段と精製す。本試験に當り高級なる葡萄糖を製造せざりしは他品製造の關係上及目下工場改築中にて試験製造終了を急ぎたる爲なり。次回に試験の機會あれば特に此の精製法を研究せんと欲するものなり。

最後製品として「カラメル」用と名づくる粗製グルコースを産出したるは全收量を見る爲め各タンクに残存せる液を集め濃縮したる爲なり、連続的に製造する時は斯る製品は出來ざる筈とす第三段操作に於ける關係表を示せば次表の如し。



月日	再糖化容量	濃度	(糖化の爲め) 酸 H ₂ SO ₄ 量	糖化時間	備考
4	4	石 17	Re' 10° 8,000	時分 1.00	原液を全部 B6 1.° にて煮詰め 糖化を行ひたり
		"	5,000	1.10	
	5	"	5,000	1.17	
		"	4,500	2.50	
		"	4,500	3.10	
		"	5,000	2.10	
		"	5,000	1.59	
		"	5,000	2.05	
		"	5,000	1.47	
		"	5,000	1.33	
	6	"	5,000	1.24	
		"	5,000	1.19	
		"	5,000	1.11	
		"	5,000	1.30	
		"	5,000	1.25	
		"	5,000	1.15	
		"	5,000	1.20	
		"	5,000	1.35	
		"	5,000	1.30	
	7	"	5,000	1.32	

右試験に於て壓力は全部40封度にて行ふ。此の時に於ける最良條件は硫酸 5,000 珪を最も可とし糖化時間は一時間三十分前後を最良とす。

本試験の製造歩留りを示せば次表の如し。

原料	操作出來高	歩減	副産物	備考
玄米 5,120 貫	精白米 4,590 貫	10.35%	糠上目10貫造 糠45俵	
白米 4,590 "	精白粉碎米 4,481 貫	2.37% (12.48%)		

粉碎米 4,481 貫	葡萄糖製品 3,841.750 貫 31,750 封度	14.25 % 24.97 %	粕 18 貫入 81 袋	入組用 25,000 封度 6,750 "
-------------	--------------------------------	--------------------	-----------------	--------------------------

結 論

本試験は前述せる如く米穀の利用法として葡萄糖の製造を研究したるものにして、機械設備尙不完全なる所あり、加ふるに新規の研究製造なるが爲不慣れにして種々突然的事故を生じ豫想以上の経費を要せしは甚だ遺憾とする處なり。然れ共其の製品の品質たるや豫想以上の良品にして本試験に依り米穀にても良質の葡萄糖を製造し得るの確信を得たる事は全く委託試験の賜にして深く感謝する次第なり。

然れ共將來製造を連続的に行ひ技術も進歩し尙ほ研究を重ねれば確實に製造費及販賣費は一封度當り二錢五厘位となるべく、尙本試験にては玄米對製品の歩減りは 24.97 % なれども本式に製造を行はば優に 21.00 % 迄に減する事を可能なりと信ず。

本試験の成績と將來若し連続的に製造したる場合とを参考の爲めに比較すると（製品價額を現在値として）次表の如し。

	本試験成績	最良條件の元に工業的に連続して製造したる時の豫想成績
原料(玄米)	320 俵 (5,120 貫)	320 俵 (5,120 貫)
製品(葡萄糖)	3,841.750 (31,750) 封度 25,000 封度 6,750	4,044 貫 8 (33,428 封度)
歩減	24.97 %	21.00 %
製品單價	8 錢 8 厘 及 ビ 7 錢	8 錢 8 厘
製品價格	¥ 2,672.50	¥ 2,941.66
製造費		製造費ハ封度當リ 2 錢 3 毛 ¥ 678.5884
販賣費 { 營業費 運賃 }		營業費封度當リ 1 厘 2 毛 運賃 " 3 厘 5 毛 ¥ 157.1116
副産物	¥ 161.98	¥ 191.14 (連続的ニ行ハバ麥芽 粕ガ買當リ 2 錢 高トナル)

右表工業的に連續作業したる場合玄米價格何程なれば「グルコース」原料として使用出来るやは其の時の「グルコース」製品價格に依るものなれども現在の價格を標準として（封度 8 錢 8 厘）利益は總收入の一割と見る時は

$$(2,941.66 + 191.14) - (原料費 + 678.5884 + 157.1116) = \frac{2,941.66 + 191.14}{10}$$

(製品收入) 副産物收入 (製造費) (販賣費) (利益)

の算式をとり

これより算出するときは原料費=¥1,981.82 となる。

従つて玄米 1 石當り代價は $\frac{1,981.82}{128} = ¥ 15.498$ となる。

依て「グルコース」原料としては玄米一石の價格拾六圓以下なれば使用し得らるるなり。

米穀を使用し硝酸澱粉製造に關する試験研究

試験研究委託先 東京帝國大學工學部

試験研究主任者 東京帝國大學助教授 山本祐徳

試験開始の時期 昭和十一年六月

試験終了の時期 昭和十三年八月

緒言

硝酸澱粉は 1832 年ブラコンノ *Braconnol* 氏のキシロイチン *Xyloidine* に創まり、化合火薬類中最も古き歴史を有するものの一である。従て之に關する特許文献の如きは汗牛充棟も管ならざる状なれど、製造方式は概ね次の兩者を祖述するものの如くである。

其の一はウカチウス *F. von Uchatius* 氏(1862)の白色火薬 *Weisses Schießpulver* にして澱粉 1 部を發煙硝酸 8 部に溶解し、冷却後之を細流にて硫酸 16 部中に落し、12 時間放置したる後濾別して水及び苛性ソーダ溶液にて洗滌安定化するものである。

其の二はアーサ、ウーフ *Arthur Hough* 氏(1902)の特許である。これは澱粉の發煙硝酸溶液にガス状の無水硫酸 SO_3 を通じて硝酸澱粉を析出せしむるもの、及び粉狀澱粉を硫硝酸にて硝化する方法であつて特に後段の方式が實用價值大である。

而して實際に硝酸澱粉の製造が行はるる例は之をフーベル會社ウイン工場に見る。²⁾ 其の方法 (*D.R.P* 57,761) は澱粉を 100°C にて乾燥し之を攪拌しつつある硝酸(比重 1.52) 10 部に徐々に加へ、溫度を 25°C に保ちて溶解せしめ、之をニトログリセリンの廢酸(硫酸分 70%、硝酸分 10%、水分 20%) 50 部に噴霧狀にて落し、硝酸澱粉をここに析出せしむるものである。硝酸澱粉と酸との分離にはニトロセルローズの濾層を用ひ、硝酸澱粉は 5% の炭酸ソーダ溶液にて中性となるまで洗ひ、水洗滌の後アニリンを添加して安定を保つ。即ちこの特許は大體に於てウカチウス法に依るものにして、特許せられたる所は操作上の微妙なる考案に屬する。尙アーサ、ウーフ法の改良はピケット *Pickett* 氏等の特許 (*U.S.P* 1,799,825) に見られる。これはニトログリセリン又はニトロセルローズの廢酸たる硫硝酸(水分 10~15%) を強く攪拌し、之に澱粉を加

(註) 1) 岡田元氏の蒐録せられたるもの 57 あり(織工、2, 3)(1926))

其他著者の涉獵せるもの 30 に餘る。

2) *Schrimpf*; *Z. Schieß u. Sprengstoffw.* 25, 273 (1930)

へ、温度を 25~30°C に保ちて硫硝酸比により窒素量 11~12.7% の硝酸澱粉を得んとするものである。然し茲に述べたる是等の方法は硝酸澱粉を酸より濾別すること困難にして且硝酸澱粉の安定化亦容易ならざる難點を有する。されば澱粉をグリセリンに溶解し、澱粉・グリセリン溶液をグリセリンと同様に扱ひて硝酸澱粉グリセリンを得るの考案が生れた。¹⁾

昔従來の硝酸澱粉の製造に關し最も総合的にしてこの方面の指南と見るべきはハツケル J. Hackel 及ウルバンスキ Urbanski 兩氏の報告である。²⁾ 兩氏は先づ硝酸のみによる澱粉硝化能を検した。澱粉 1 部を硝酸 10 部に溶解し、20°C に於て 2 時間保ちたる後 20 部の水中に投じ析出せる沈澱を濾別して 1% ソーダ溶液を以て洗滌安定化を行つた。この際硝酸濃度と生成物の窒素量及び收量は概ね次の如くである。

硝酸濃度 %	窒素量 %	收量 (澱粉 = 100)	
		安定化前	安定化後
97.3	12.13 ~ 12.73	148	147
91.4	11.06 ~ 11.09	147	146
88.9	9.78 ~ 10.28	137	130
86.8	8.90 ~ 9.51	133	111

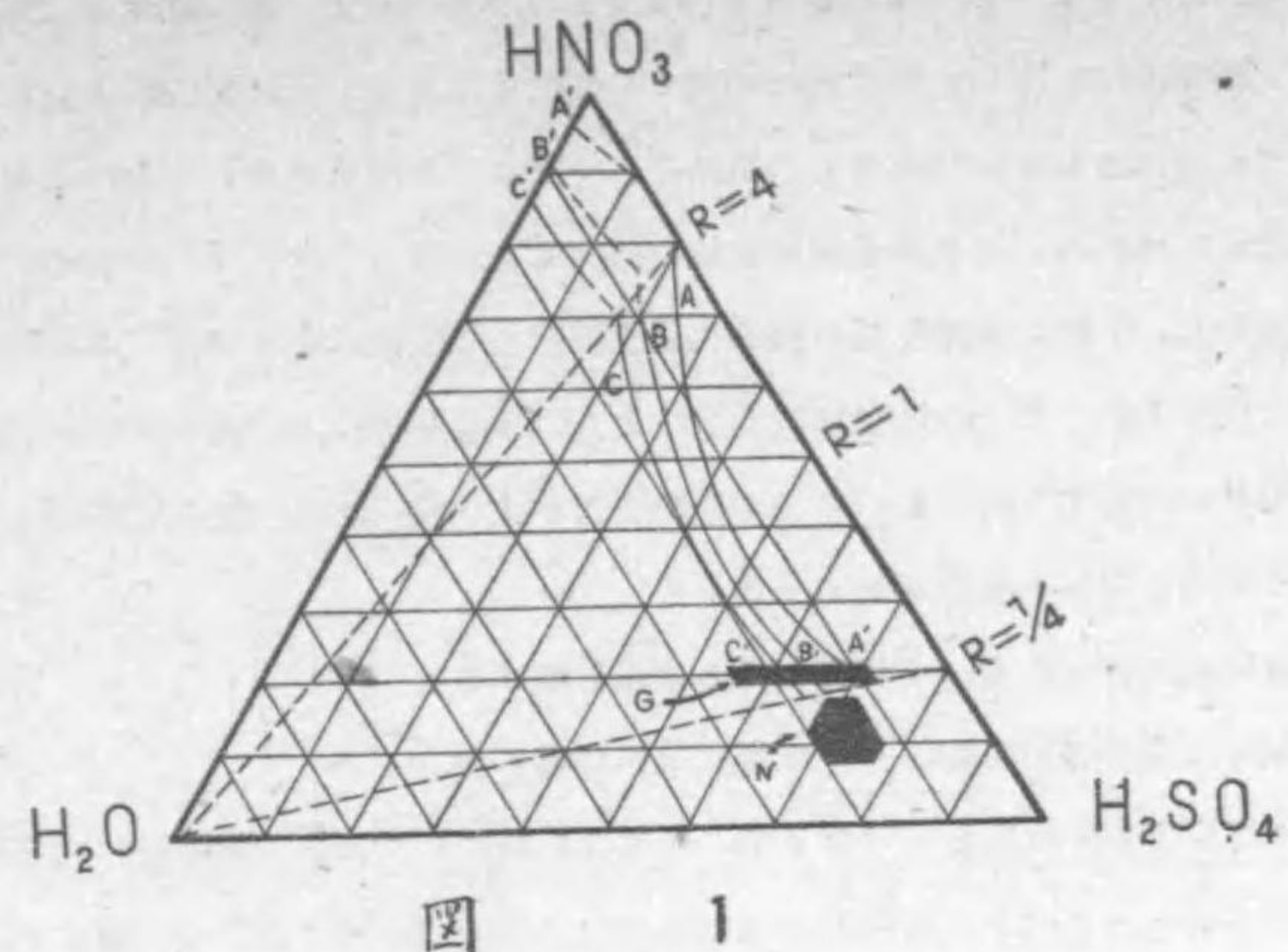
之に述て見れば上述の方法にては窒素量 12.75% 以上の高度硝酸澱粉の得難きこと、硝酸濃度は著しく生成物の窒素量に影響し、ソーダ煮洗によりて低度硝酸澱粉は甚だしくその收量を減ずることが知られた。

兩氏は更に硫硝酸比 0.25, 0.33, 0.5, 1, 2, 3 及び 4 なる 7 例の硫硝酸混酸を用ひ、混酸倍量 5, 温度 10~20°C に於て之を強く攪拌しつつある中に粉状澱粉を投入し、1 時間にして硝化を終り、生成物の窒素量を測定して之を混酸の三角座標上に求めた。(圖 1)

その等窒素曲線 AA' の右方の帯域は $N = 12.75\%$ 以上、 AA' と BB' との間は $N = 11.12 \sim 12.75\%$ 、 BB' と CC' との間は $N = 9.5 \sim 11.12\%$ 更に CC' より左側は $N = 9.15\%$ 以下に屬する。尙硝酸澱粉が硫硝酸混酸 ($H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O$ 3 成分系) と安定なる平衡を保つ帯域は概ね R (硫酸/硝酸 = $\frac{1}{4} \sim 4$) の範圍に在る。圖上 G なる平行四邊形及 N なる不等邊六角形は著者が附加したるものにして前者は綿葉 (= トロセルローズ)、後者はニトログリセリンの發酸組成を示す。後述するが如く N は硝酸澱粉の硝化用として直接使用に堪へざるものなるが本圖上

(註) 1) ハーキュルス火薬會社 Hercules Powder Co. の特許 (1924年8月 發明者クリンゲル氏 Harry W. Klinger, U.S.P. 1,811,663, 1,852,041)

2) Roczniki Chem. 2, 267, (1932)



に於ても明らかに之を知ることが出来る。尙本圖によつて岡田元博士の研究、¹⁾ 其他混酸による澱粉硝化に關する多くの實驗研究が總括せられる。

安定度の低きことは硝酸澱粉の致命的缺點とせられてゐた。硝酸エステルは一方綿葉に於て他方ニトログリセリンに就て發達した。纖維状の高き綿葉を扱ひ或は液状のニトログリセリンに慣れたる安定化技術は粉状の硝酸澱粉を常に嚢子扱ひとし白眼視し勝ちであつた。即ち綿葉に依りて煮洗を行はんとせば換水に不便あり、ニトログリセリンに從て専らソーダ液洗滌を試みればその根跡の除去に困難あり。されば一般に種々の中和劑による煮洗の後アミン、尿素其他の安定劑の添加によつて消極的なる保存性賦與の手段が講ぜられてゐた。岡田博士の安定化法はここに決定的の効果を収めたものである。¹⁾ 同氏は硝酸澱粉 10g を 200 CC の 95% アルコールにて 1 時間宛 5 回煮洗することによりアベル耐熱試験 80°C にて 30 分の成績を収め、又アセトン 5% を含むアルコールにて單に 3 回洗滌することにより同じく 31 分の結果を得た。尙同氏は 1% の鹽酸又は硼砂による煮沸により可なりに安定度を高め得べきを確めた。²⁾

(註) 1) 織工, 3, 3 (1927)

2) 鹽酸 1% 液煮洗; 溶液は硝酸澱粉の 20 倍量、5 時間宛 8 回都合 40 時間煮洗せるものはアベル 65°C にて 14~16 分の耐熱成績を示した。

硼砂 1% 液煮洗; 10 時間煮洗にてアベル 80°C 19 分

斯くして硝酸澱粉の製造及安定化方法は過去 100 餘年に亘る研究により既に試験済みの感あ

り。復取て研究試験を要せずとの論も強ちに暴なりとのみ云へない。然し従來の實驗研究は多くは馬鈴薯又は玉黍澱粉に關し、米穀澱粉に就ての見解に乏しい。我國民の主食糧たる米穀を他の目的に消費するは情として忍び難きものあれど、一度は之を爆薬となしてその効果を検討するは吾人の責務なるを感ずる。ここに桑田助教授の紹介により農林省米穀局米穀利用研究所當局の理解ある依頼に接し、平賀工學部長并に西松火藥學教室主任教授の寛容を得て本實驗研究を行ふの機會を得た。茲に上記の方々の好意に對し衷心よりの敬意を捧げる。尙本試験研究は専ら實驗助手菊池正三郎君の實施する所であつて、本學助手吉本誠一君の助力に負ふ所亦頗る大であつた兩君の甚大なる助力に對し感謝の意を表する。

次に著者が本研究を行ふに當つて目指したる諸點を擧げる。

(1) 米穀澱粉は馬鈴薯澱粉等と全く同様に取扱ひ得るや。

米穀澱粉は馬鈴薯澱粉に比して可なり其の物理性を異にしてゐる。澱粉粒の外殻部を形成する不溶性のアミロペクチンは馬鈴薯にては約85%あれど米にては45%に過ぎず。従て前者は後者に比して重合度高く粘度亦高い。澱粉粒の大きさは馬鈴薯にては10~100 μ なれど米にては1~10 μ 程度である。斯かる差異が硝酸澱粉として如何なる性状に現れるか。

(2) 米穀澱粉中に介在する米糠及蛋白質の影響

米穀澱粉粒内に含まるる蛋白質は甚だ僅小なれど、搗穀精白せる白米は其の表面に可なり多量の糠を附着してゐる。糠が澱粉硝化に際して如何なる影響を與ふるか。又糠の消化物が硝酸澱粉内に介在してその安定度其他に及ぼす效果如何。

(3) 硝酸澱粉の安定化方法には最早考慮の餘地なきや

岡田博士の方法は工業的に揮發性溶劑の揮散防止に就て稍々難點がある。揮發性溶劑を用ふることなく有効に處理し得る安定化法を攻究したい。

(4) 硝酸澱粉として窒素量13%或はそれ以上の高度のものを求む。

硝酸澱粉の工業的利用は所謂トロヤン爆薬系の爆發基劑を第1とするであらう。然らば窒素量多く酸素不足量の少いことが望ましい。従來工業的に製造せられ居る硝酸澱粉は概ねその含有窒素量が12.75%以下である。その理由として窒素量13%以上のものの安定性不良なりとの説もあれど著者は安定度良好なる高度硝酸澱粉を目指すこととした。

第一章 硝酸澱粉の製造

§1 米穀澱粉を發煙硝酸に溶解しこの溶液を水中に落して硝酸澱粉を析出せしむる方法

米穀澱粉を98%の發煙硝酸中に加へ、溫度20°Cにて約30分間攪拌混合したる後、その儘一

晝夜放置すれば透明なる溶液を得る。之を攪拌しつつある冷水中に投ずれば硝酸澱粉の析出沈澱を生ずる。吸引漏斗上にて濾過し、そのまま温き蒸溜水を以て洗滌し、濾紙間に挟みて脱水せるものを約1時間燐酸デシケータ内に置いて乾燥する。ルンゲ窒素計に依て窒素量を測定し、澱粉量と使用硝酸量との窒素量に及ぼす關係を求めた。

試料澱粉量	發煙硝酸量	硝化時間	窒素量
2 g	50 g	24 時	13.03 %
4	50	24	12.96
6	50	24	11.96
8	50	24	11.48
10	50	24	10.61

この方法によつて窒素量13%前後の高度硝酸を得んがためには澱粉量に對して10倍量以上の發煙硝酸を必要とするが如し。依て茲に得たる硝酸澱粉を再び發煙硝酸にて第2段の硝化を行ひ窒素量の上昇を觀察した。

原試料量	第1段硝化		第2段硝化	
	硝酸量	窒素量	硝酸量	窒素量
6 g	50 g	11.70 %	50 g	13.15 %
8	50	11.34	50	13.08
10	50	10.66	50	12.86

斯くして窒素量13%前後のものを得んには澱粉に對して10倍量以上の發煙硝酸を必要とする事實を確めた。

この事實は硝酸澱粉中に生成せられたる硝酸水和物が硝化能を失ふ限度を示すと共に硝酸溶液内の硝酸澱粉は多量の水中に投ぜられて酸との平衡を急激に破らるときは水によつて脱硝せらるること極めて少きを示すものである。

§2 硝酸の澱粉溶解能

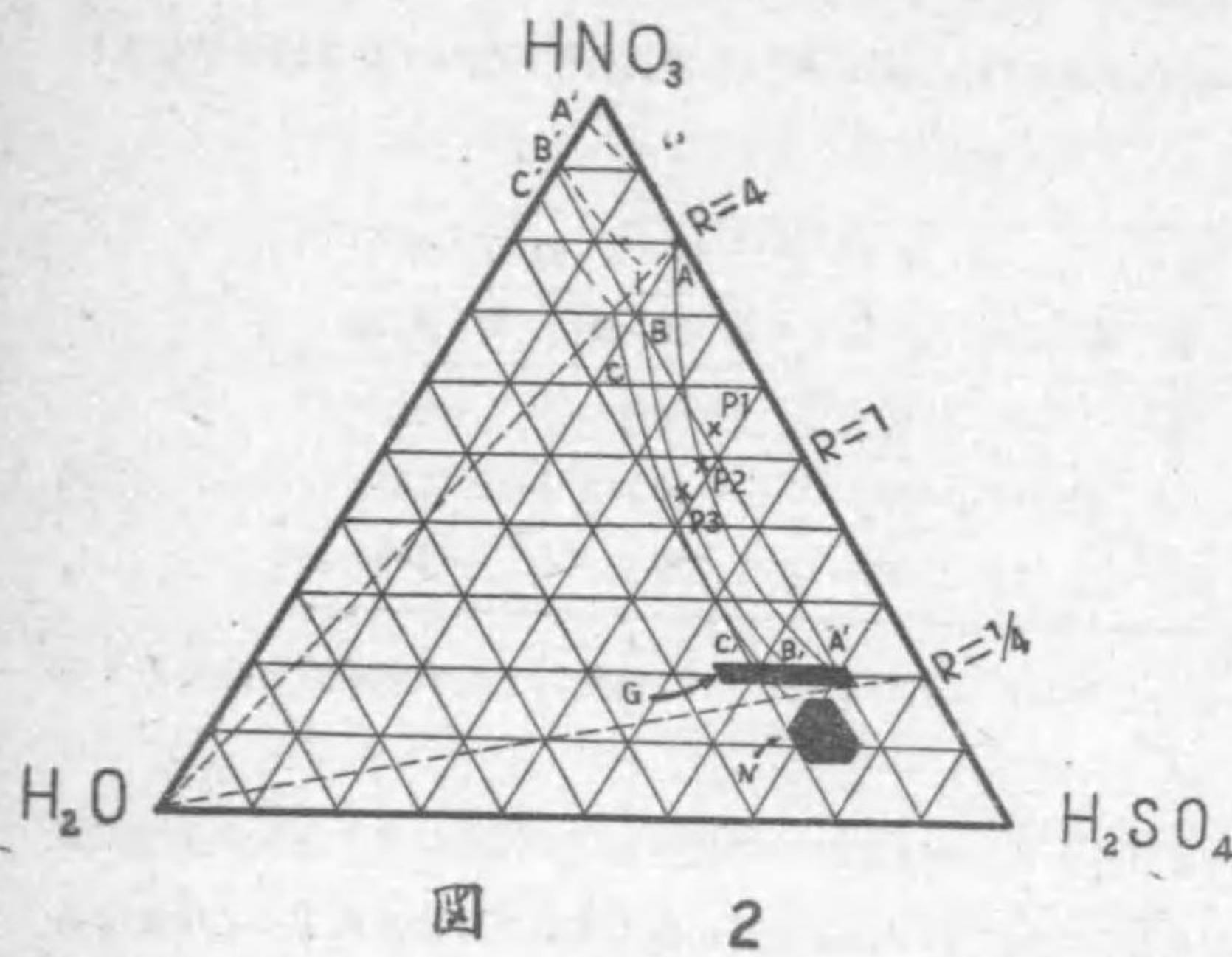
前節に述べたる如く澱粉は發煙硝酸によく溶解し、硝化せられて硝酸澱粉となれど、稀硝酸中に於ては一般に糊化して可溶性澱粉を形成し、更に1部は糖化せられる。この中間濃度の硝酸に對しては如何なるか硝酸澱粉の生成せられ得る硝酸濃度の限界を求めた。

試料10gを濃度異なる硝酸50g中に加へたる後30°Cにて20分間攪拌し、溶解又は糊化の現象を觀察した。硝酸濃度50%及60%の場合は糊化して不透明濃稠液となりたれど70%、80%

及 90% の場合は何れも透明溶液を得た。次でこの透明溶液を硫酸比 $R=2.1$ なる混酸 (H_2SO_4 61.41%, HNO_3 29.91%, H_2O 8.67%) の 50CC 中に投じ 20°C にて 2 時間処理したる後濾別洗滌したるものの窒素量を測定比較した。その結果初めの硝酸濃度 70、80、及 90% に對して窒素量は 11.88、12.79 及 13.00% であつた。

今混酸内に澱粉の硝酸溶液を加へたる後の析出液 (酸浴) 内の組成を考察する。

澱粉量 g	初の硝酸の 濃度 %	同硝酸 の量 g	混酸 50CC 中に混入したる後 の析出液組成 %			記號	窒素量 (硝酸澱粉) %
			H_2SO_4	HNO_3	H_2O		
10	70	50	38.15	45.00	16.85	P 1	11.88
10	80	50	38.15	48.70	13.15	P 2	12.79
10	90	50	38.15	52.45	9.40	P 3	13.00



斯くして最後の混酸浴内の組成により窒素量の決定せらるること Hack-eld Urbanski 圖上にて甚だよき一致を示してゐる。即ち P1 は $AA'-BB'$ 帯域 ($N=11.11 \sim 12.75\%$) 内にて 11.88% の窒素量を、P2 は AA' 線上に在りて 12.79% を P3 は AA' の右側 ($N=12.75\%$ 以上) に位して 13.00%

を與へてゐる。之に依れば澱粉を溶解すべき硝酸濃度は求めんとする硝酸澱粉の所期窒素量と析出酸浴の組成とによつて決定せらるるものである。

澱粉を硝酸中に加ふるや反應熱を發生するを以て、この添加は徐々に行ふを要する。尙澱粉が完全に硝酸中に分散して溶解の完結即反應の完成を期せんには常溫にては可なり長時間の経過を待たねばならない。通常常溫にて一晝夜放置して溶解を完結せしめてゐる。著者は溶解の完成を速かならしめんがために澱粉の混入後硝酸液を攪拌しつつその溫度を 30°C に保ちたるに約 20 分にして清澄透明溶液を得た。然るにこの溶液——特に發煙硝酸溶液——は尙ほ甚だしく粘稠にし

て取扱に不便である。依て更にそのまま 30°C の恒溫槽内に靜置して分散の促進を圖り粘度の低下を待つた。

溶液の狀態	比粘度(水=1)	
澱粉を發煙硝酸の 5 倍量に加へ攪拌しつつ 30°C に 20 分間保持して清澄透明溶液たらしめたるもの	37.25	
上記溶液を 30°C の恒溫槽内に各 1 分間靜置したるもの	30 分	24.65
	60	19.00
	90	15.55
	120	13.00
澱粉を發煙硝酸の 5 倍量に加へ常溫にて 20 分間攪拌混合し、そのまま 24 時間放置したるもの	13.00	

この最後の 2 つの値は偶然相一致せるものなるが常に大體相等しき數値を與へる。この數値はグリセリンの 30°C に於ける粘度に比し遙に低くその 10~10 程度に過ぎない。他に比較の例を採れば 96% 濃硫酸の約 2 倍の粘度である。さればこれが取扱は大なる煩ではない。

§3 硫酸硝酸に依る硝化

硝酸澱粉は純硝酸及純硫酸には溶解すれど硫酸硝酸の廣き範圍には溶けない。故に硫酸硝酸を以て澱粉の硝化を行ふときは、硝酸澱粉を直ちに析出し且硫酸は硝化によつて生じたる水と水化物を形成し硝酸の硝化機能を高める。

乾燥せる米穀澱粉を 20°C にて攪拌せられつつある混酸中に投じ、各硝化時間後に酸を吸引漏斗にて分離した。その實驗結果を要約すれば次の如し。

混酸	$R = \frac{H_2SO_4}{HNO_3}$	混酸組成 %		
		H_2SO_4	HNO_3	H_2O
A	0.90	42.41	46.99	10.60
B	2.10	61.41	29.92	8.67
C	2.92	68.71	23.52	7.77

混酸	混酸量	澱粉量	硝化時間	窒素量
A	100 g	2 g	24 時	13.44 %
	"	4	"	13.26
	"	6	"	13.17

	"	8	"	13.18
	"	10	"	13.06
B	50	10	1	13.03
	"	"	1.5	13.13
	"	"	2	13.19
	"	"	24	13.22
A	50	10	2	12.82
	75	"	"	12.93
	100	"	"	13.02
B	50	10	2	13.05
	75	"	"	13.19
	100	"	"	13.32
C	50	10	2	12.32
	75	"	"	12.58
	100	"	"	12.82

以上の結果を総合すれば次の硝化条件が得られる。

1. 混酸組成は B 即ち $R=2$ 附近が最も適當である。
2. 混酸倍量は 8 (澱粉 10g に對し混酸 80g) にて充分なれども後操作を容易ならしめんがためには 10~12 を適當とする。
3. 硝化時間は 2~3 時間にて充分である。

上述の如く高度硝酸澱粉を求めんがためには硫酸混酸比 $R=1\sim3$ の範囲に於て特に $R=2$ 附近が望ましい。今新たに硫酸混酸を配合することなく、例へばニトログリセリンの廢酸の如きものを直ちに應用すること可能なりや否や。ニトログリセリンの廢酸組成は一般に H_2SO_4 67~78, HNO_3 17~19, H_2O 12~20 の範囲に在る。斯かる組成の混酸内に於ては硝酸澱粉は半ば溶解し、半ば粥狀物を形成する。之は多量の濃硫酸若しくは水中に投ずるに非ざれば硝酸澱粉を析出することが出来ない。而もこの硝酸澱粉は含有窒素量 12.5% 以上を期待し難い。即ちニトログリセリン廢酸たる硫酸混酸は之を直接澱粉の硝化に供することは不可能である。廢酸としては綿藥の廢酸の方が利用價值はむしろ大であらう。即ちこのものは硝酸澱粉を溶解し或は粥狀物を形成することがない。然し含有水分によつて窒素量の高きものを期待することは困難である。

諸從來混酸による澱粉の硝化に於ては澱粉を混酸に投入せる瞬間に澱粉粒の表面に急激なる硝

化反應が行はれ、溫度上昇してコロイド層を形成し、反應の内部進行を妨ぐると共に、多數の粒子が凝塊をなすことが経験せられてゐる。故に澱粉投入時の混酸溫度を $10^\circ C$ 以下に保つことを必要條件とし、斯くて澱粉の投入を終れば爾後の溫度上昇は生成品の品位に大なる影響を及ぼさずと云はれてゐる。著者の實驗にては米粒を粉碎機にて微粉となしタイラー Tyler 標準篩 150 メッシュ (0.1mm) を通過せるものを用ひ、澱粉投入は毎分約 5g 程度となせしが、この際混酸浴を $20^\circ C$ なる如く冷却すれば澱粉投入時に著しき溫度上昇を認めず、又コロイド層の形成及凝塊の生起が現れなかつた。これは米穀澱粉の特徴と考へられる。即ち米澱粉粒子は微細にして且可溶性のアミロースの含有量大なれば酸の浸透が馬鈴薯澱粉より遙かに速かなるに結果するであらう。然しながら米澱粉の粒子が微細なるため生成する硝酸澱粉粒も亦細かく、従つて操作上の不便は免れない。

一般に澱粉を混酸にて硝化する際の煩は次の 2 點に在る。即ち (1) 混酸倍量を充分大 (10~15 倍) とし且攪拌を盛んに行ふも硝酸澱粉は混酸液表に浮び易く、後よりの澱粉装入に妨げとなり且硝化の進行を遲滯する。従て均一なる生成物を得ること困難である。(2) 生成せられたる硝酸澱粉粒子が微細なれば酸との分離即ち濾過作業及び安定化煮洗作業に取扱不便である。

§ 4 硝酸澱粉と硫酸混酸との分離

綿藥は其の原料が短纖維のリンターであつても遠心除酸機によつて酸と分つことは差程面倒ではない。ニトログリセリンは混酸の上表に層をなして分離する。然るに硝酸澱粉は遠心除酸にかけ得られず、又酸の上表に浮ぶと雖も混酸倍量 10 程度に在りては全體に酸と粥泥を形成する。従て廢酸との分離には壓搾濾過の様式を用ひねばならない。

著者は本實驗に於て圖 3 及び圖 4 の如き吸引漏斗を用ひた。徑約 80mm なる普通のスツチェ吸引漏斗にて目板の上にガラス板濾層を與へたのである。大略漏斗目板と同徑のガラス板 (正しく圓形なるを要しない) を採り、之を同一方向に幅約

10mm の帯に刻きたるものをその順序に目板上に並べる。その上に同様のガラス板を 2~3 段——上下相隣る段の帯の方向が互に直角なる如く——重ねる。ガラス板と吸引漏斗の縁との間に

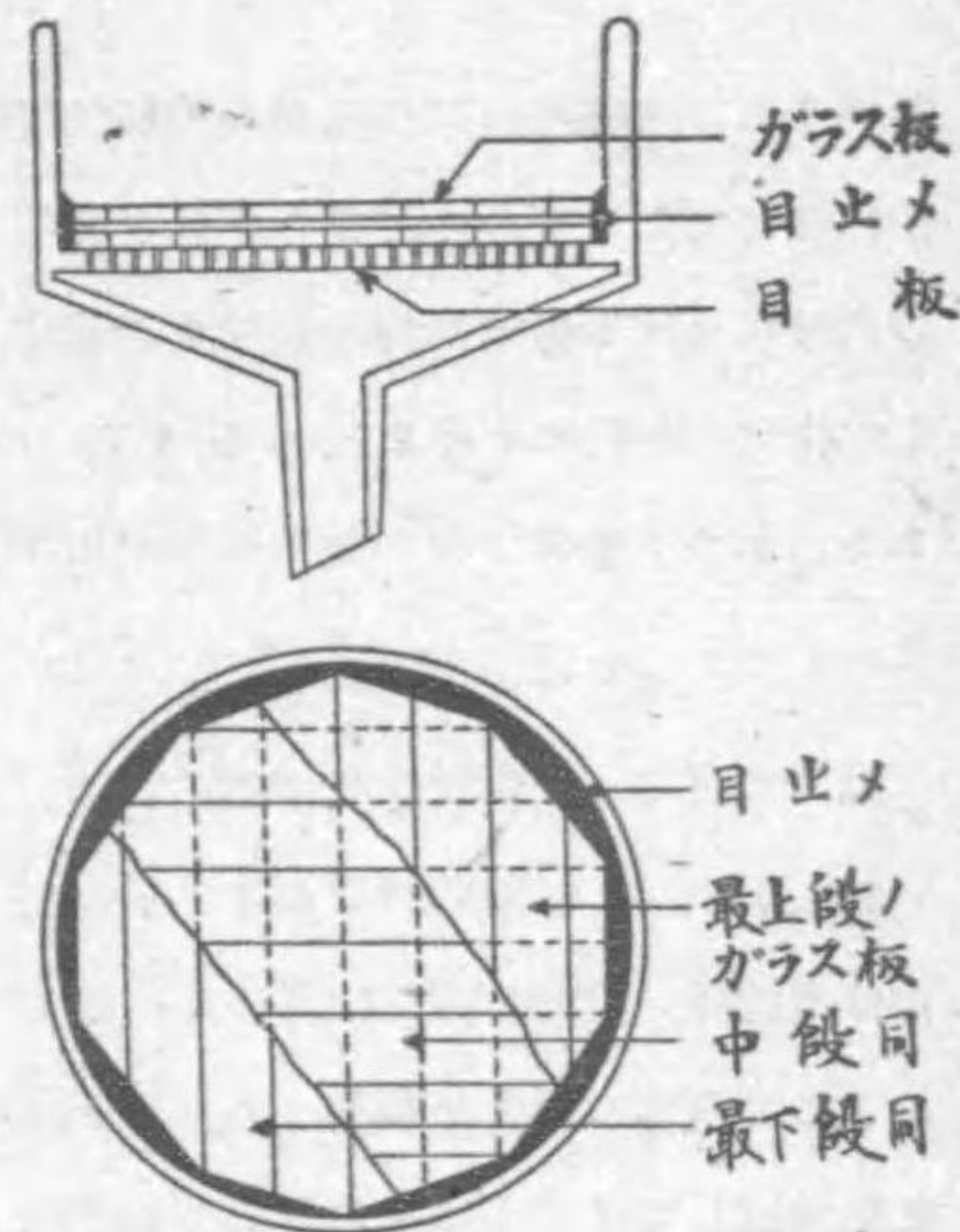


圖 3 吸引漏斗

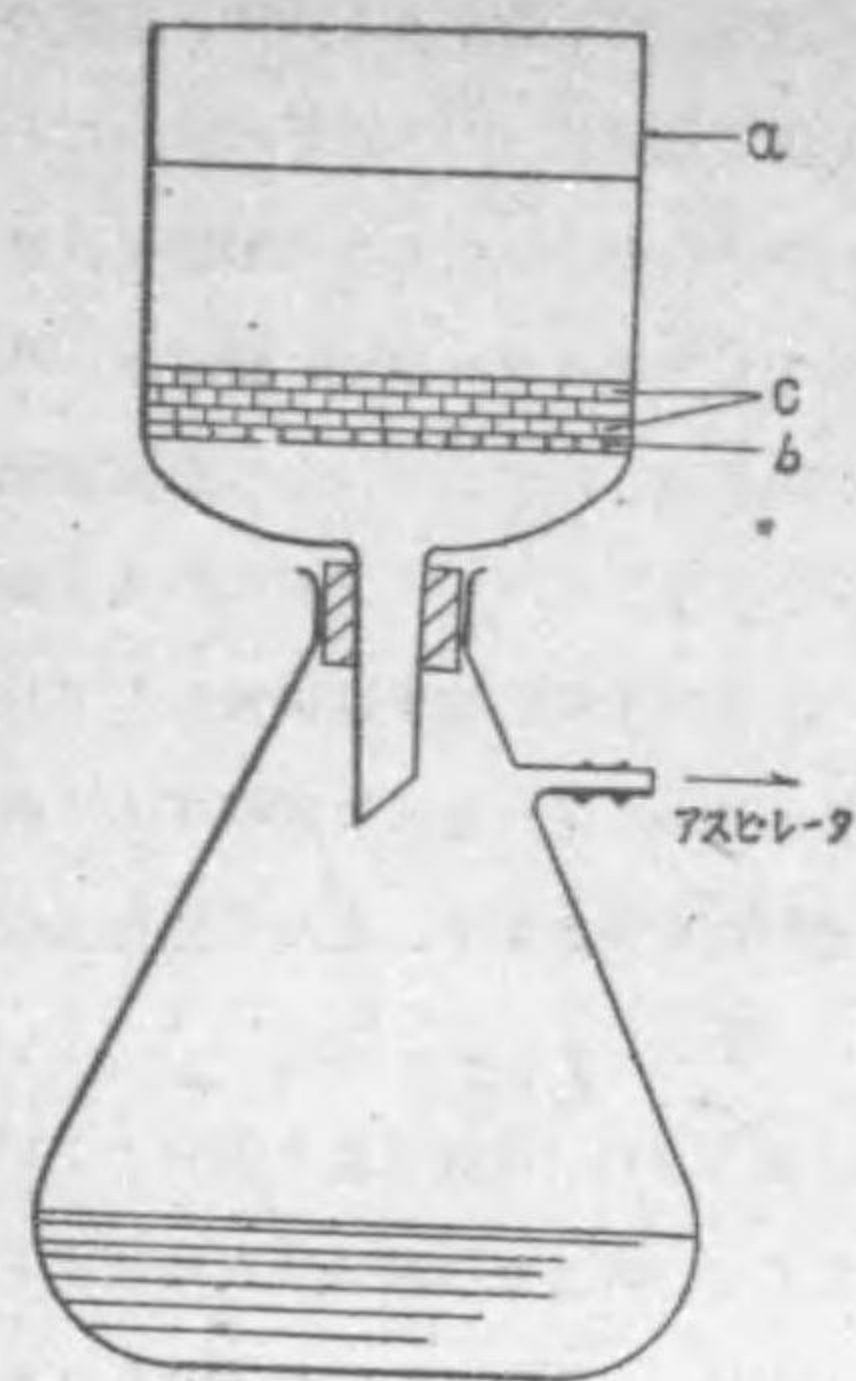


圖 4

は石膏又はモルタルの目止めを行へばよい。この漏斗を用ひ水道に取付けたアスピレータの吸引によつて硝酸澱粉の含有酸量を 30% 迄除くことを得た。

この方法は工業的にも應用可能である。其の要點は硝酸澱粉の滲入する間隙を可及的に小ならしめ且濾過面積を適當に廣く保つに在る。織目細かき綿布を硝化して濾布たらしむるも亦よし。

§ 5 澱粉の硝酸溶液を硫酸若は硫酸混酸にて析出する方法

澱粉の硝酸溶液は既述の如く可なり粘稠なるを以て之を硫酸若は混酸の析出浴に細流にて滴下することは困難である。滴粒自ら大となるため攪拌せらるる析出浴にては硝酸澱粉は絮狀に析出し攪拌を缺けば塊狀に

凝固する。之等の形狀は爾後の機械的操作に都合悪しきものには非ざれど薬塊の内外に於ける組成の均一を缺き、且安定化作業の遂行に不便を與へるものである。依つて著者は次の如き装置を用ひた。

圖 5 に於て a は澱粉硝酸溶液の容器、b は噴霧器、c は析出浴である。析出浴には攪拌機 s 及寒暖計 t を附し且外套 j によつて内容の溫度を調整する。壓縮空氣を加減して d 及 b に送れば、a の澱粉硝酸溶液は e を經て b より適當の大きさの噴霧となつて c 内に投入せられる。

溶液が析出浴に入るや直ちに硝酸澱粉を析出すれど、そのまま 2 時間攪拌をつ

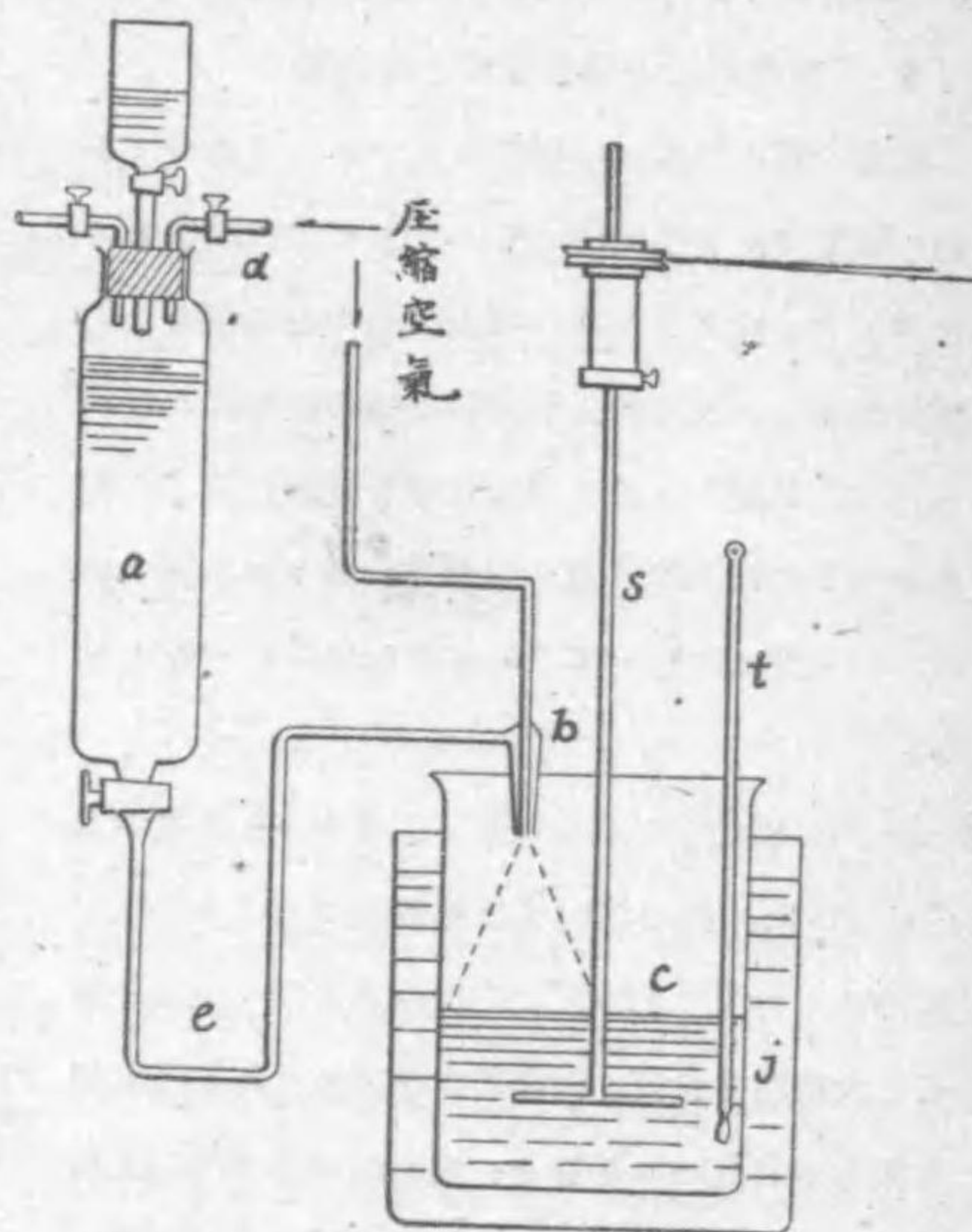


圖 5

づけ、充分に平衡を採らせたる後に濾別する。

今 2~3 の實驗値を掲ぐれば次表の如し。

	溶 液		析 出 浴		析 出 浴 組 成 %			生成硝酸澱粉の窒素量 %
	澱粉	硝酸 ^{*)}	硫酸 (94%)	混酸 ^{*)}	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O	
I	10 ^g	50 ^g	75 ^g	—	57.6	39.2	3.2	13.04
	"	"	"	"	"	"	"	13.04
	"	60	"	"	53.4	43.5	3.1	13.09
	"	"	90	"	57.6	39.2	3.2	13.02
	"	70	75	"	49.65	47.3	3.05	13.06
	"	"	90	"	54.0	42.9	3.1	13.05
II	10	50		B 75 ^g	36.8	57.2	6.0	13.09
	"	"		"	"	"	"	13.07
	"	"		B 100	40.9	52.6	6.5	13.09
	"	"		"	"	"	"	13.08
	"	"		B 75	41.2	53.3	5.5	13.07
	"	"		"	"	"	"	13.10
III	10	50	75	D 75	32.6	61.0	6.4	13.03
	"	"		"	"	"	"	13.07
	"	50	75		57.6	36.0	6.4	13.05
	"	"			"	"	"	13.04
"	"	100		64.0	30.0	6.0	12.80	
"	"			"	"	"	12.90	

(註) *) 硝酸は I 及 II には 98% 發煙硝酸 III には 90% 濃硝酸を用ひた。

混酸組成	R	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O
B	2.1	61.41	29.92	8.67
C	2.9	68.71	25.52	7.77
D	1.5	54.40	36.24	9.36

上記何れの溶液及析出浴によるも N = 13% の高度硝酸澱粉を得た。依て之等の數値の比率が大量の場合にも適用せられ得るや否やを検し、兼ねて安定化實驗の試料を得んがために I の各項の 10 倍量を用ひて實驗した。即ち米穀澱粉 100g に對し溶解發煙硝酸を 500~600~700g、析出濃硫酸を 750~800~850~900g 宛用ひ都合 12 例の實驗を 2 種の澱粉に就て行つた。澱粉は

共に米穀澱粉なれど一は精白米澱粉にして殆ど澱分を含有せざるもの、他は玄米を其のまま粉碎して澱分を風乾脱除せるものである。實驗の結果生成硝酸澱粉としては酸の比率並に白米と玄米との差異が著しき影響を與へなかつたやうである。概して生成硝酸澱粉の含有窒素量は 12.95 ~ 13.05 間に在り、收量 138 ~ 143 % 及び廢酸の回収率は 65 ~ 72 % であつた。硝酸澱粉の直價の批評は精製安定化後ならでは決定し難きも、本節に述べたる製造方法は米穀澱粉の硝化法として適當なるものと認められる。

§ 6 米穀澱粉を硝化して硝酸澱粉を製造する際の特徴

米穀澱粉の粒子微細なれば硫酸混酸による直接硝化は硝化そのことのみに関しては不便なけれども、其の後の取扱に煩はしい。故に米穀澱粉の硝化には間接法を採用し、一度硝酸に溶解したるものを適當の粒子として析出浴内にて析出せしむるがよい。

酸より濾別分離せる儘の硝酸澱粉は顯著なる黄色を呈してゐる。この色は器物を汚染せしむる程甚だしきものには非らざれど、この硝酸澱粉をビーカー等に採りて水を張ればその水は輝黄色を與へる。斯かる現象は馬鈴薯澱粉等には見ざる所であるが恐らくは米糠内の蛋白質、フィチン等に由來するピクリン酸或は其の類似物質であらう。このものは數回の水洗及煮洗によりて除かれる。

玄米澱粉(糠の過半を風乾したるもの)より製造せる硝酸澱粉の硝化直後のものを水中(酸性硫酸として 0.05 ~ 0.1 %) に貯蔵するときは漸次絮狀物質が液表に浮び出る。澱分少き白米澱粉を用ひたるときは斯様の物質を生ずること尠き點より見てこの絮狀物質は糠に由來するものと想像せられる。これを集め分析したるに含有窒素量 7 ~ 8 % にして低硝化澱粉乃至は低硝化硝酸糖なるが如し。これは稀アルカリに可溶である。

糠の上皮角質部に多き纖維質の硝化せられたるものは酸性水中の貯蔵にては分離し難い。又稀アルカリに不溶である。然し後述する安定化に於てアルカリ煮洗を行へば除去せられ得る。

要之米穀澱粉中に介在する不純物は精製作業によつて大部分を除き得べく、硝酸澱粉の安定性を阻害すること無きが如し。製造工程に於ける不都合も亦全く認められず。

第二章 硝酸澱粉の安定化

§ 1 煮洗精製

硝酸澱粉の安定度は硝酸澱粉そのものの固有性能に歸屬すること勿論なれど、之に附着せる硝酸の痕跡、不安定なる低硝化物及び硫酸エステルの影響を受くること亦大である。安定化即ち精製とは之等遊離酸を分離し又は不純物を分解除去する操作處置を云ふ。硫酸エステルの除去に

はロバートロバートソン氏の綿葉煮洗法に従て稀硫酸液を以て煮沸を行ひ、遊離酸の分離及低硝化物の分解には稀アルカリ液を用ひるが常法である。茲に酸又はアルカリ液の煮洗によつて硝酸エステル其のものを侵すことを極小に止めしめ、遊離酸並にアルカリの第二次的に附隨するを回避せねばならぬ。斯くして硝酸澱粉の製造工程に於て隨伴せる不純異物を除去すれば純硝酸澱粉として遂にウィル博士の所謂限界状態に到達し得るであらう。

硝酸澱粉が包蔵する不純異物は單なる煮洗精製のみでは除去せられ難いが、安定性及精製法の基礎的知見を得んがために最初に單純煮洗による安定化を試みた。

硝酸澱粉試料 100g を 1.5l のビーカーに採り、攪拌しつゝ砂浴上にて加熱し、且蒸氣を吹き込みつゝ煮洗を行つた。使用せる水は蒸溜水にして 1 日 8 時間の煮洗後静置しをき、翌朝上澄液を排除して新鮮水と取り換へた。時々試料を取り出して耐熱試験を行ひ安定化の程度を検した。

煮洗時間	80°C 耐熱試験
65 時	6.5 分
120	10
200	12

單純煮洗にて耐熱時間を 10 分以上たらしめんには 100 ~ 120 時間を要し、而も安定度の上昇は甚だ遅い。この状況は綿葉に於けると大差無く、煮洗 200 時間前後に於て限界状態に到達するものの如くである。

次に上記單純煮洗 200 時間を行ひたる試料を 0.05 % の稀炭酸ソーダ溶液にて 8 時間煮洗し、更に蒸溜水にて 2 時間宛 4 回煮洗を繰返した。この試料の耐熱時間は 80°C にて 15 分である。ソーダ溶液を鹽酸にて中和し液中に溶解せるものを再び沈澱せしめ之が性状を検するに他の實驗にて捕捉し得たる硝酸纖維物質に類似せるを認めた。即ちこの實驗より單純煮洗及ソーダ煮洗に於ける不純物の除去経過は次の如く考へられる。

蛋白質の酸化物及硝化物は概ね水可溶物質にして水洗煮洗によつて除去せられ得る。遊離酸も亦繰返し行はるゝ煮洗によつて除かれる。低硝化硝酸澱粉、低硝化硝酸糖及硫酸澱粉は酸性溶液にて長時間煮洗せらるれば分解せられる。硝化纖維物質のみは 200 時間の單純煮洗のみでは除かれず、稀アルカリ液の煮洗によつて始めて分解せられる。

(註) 1) § 2

2) 硝酸纖維素(=トロセルロース)とは斷言し難いが纖維質の物質が硝酸の作用を受けたものであることは確である。そこで此く稱した。甚だしく不安定なる物質ではない(耐熱 80°C にて約 6 分)。

§ 2 米穀硝酸澱粉の不純物の性状

前章 §6 に述べたるが如く米穀澱粉の硝化直後のものを水中に貯蔵するときは数日にして絮状物質を液表に浮遊する、之を捕集して稀アルカリ (0.1% 炭酸ソーダ) 冷溶液に加へたるに完全に溶解した。又之が窒素量は 7~8 間に在り、燃焼分析の結果より見て低硝化の硝酸澱粉若は硝酸糖なるべしと推定せられる (耐熱 80°C にて 2~3 分)。

玄米粉末より風箪にて米糠分の豊富なる部分を集め、之を硝化したるに其の大部分は概ね上記絮状物質に類似し、稀アルカリ液に可溶であつた。稀アルカリ溶解残渣 (この窒素量約 8% を 0.5% の炭酸ソーダにて煮沸したるに黒褐色の溶液を得た。これを鹽酸にて中和したるに黒褐色炭様の物質を沈降した。この外貌より見て稀アルカリに不溶なりし物質は硝化纖維物質 (前頁脚註 2) なるべしと推定せられる。

硝化直後の硝酸澱粉を乾燥し、之をアセトンに溶解したる後蒸留水中に落して遊離酸を可及的に水中に移行せしめ、これより硫酸バリウムとして硫酸分を又硝酸ニトロンとして硝酸分を求めた。その質は硝酸澱粉 100g に就て硫酸 1.29g 硝酸 0.52g であつた。

又上記同様の硝酸澱粉試料を硝酸に溶解し、残渣は鹽素酸カリ及び鹽酸による蒸着を繰返して溶解せしめ、硫酸分を硫酸バリウムとして定量した。その量は硝酸澱粉を 10g として 1.92g であつて、この内遊離酸としての硫酸分を控除すれば硫酸エステルに由来するもの 0.63g である。然るに単純煮沸 20 時間後の硝酸澱粉に就て前記同様の実験を試みたるに硫酸分、硝酸分共に 0.01% 程度であつた。従て遊離酸及硫酸エステルは完全に分解除去せられたるものと認められる。

§ 3 電氣精製法

電氣煮洗は煮洗液を電氣的に加熱せしむると共に電解質のイオン輸率を助長し、不安定物質の分解を容易ならしめて精製時間の短縮を企圖するものである。この種考案は既に綿薬の精製に關し多くの人々によつて試みられし所なるが、著者は本考案に關し本邦唯一の特許を保有する村越小五郎氏の好意により同式の方法を使用するの便宜を得た。而も村越氏は著者の本実験の爲に特に装置設計の勞を採られたるものであつて茲にその厚意に對し甚深なる感謝を捧げたい。

その方法は煮洗槽内に水を入れ綿薬を浸し、其の兩側に電極を置いて交流電流を通ずることにより綿薬を短時間に精製せんとするものである。村越氏は酸又はアルカリ煮洗を行ふことなく單に水煮洗のみにて綿薬の精製を企てた。水の電氣傳導度は甚だ小なれば、之に或程度の電流を通せんとせば必然的に高壓を用ひねばならない。その配線圖は圖 6 に、装置の概略は圖 7 に示す所

(註) 1) 帝國特許 100,065 號

である。配線圖に明らかなる如く差込スイッチ P. S. 1 及 P. S. 2 の切換によつて電極端子間の電壓を 100~1000V (T₁, T₂ 間) 及び 1000~2000V (T₁, T₃ 間) となすことを得る。

煮洗槽は角形陶製の槽にしてカビネ版寫眞乾板の現象槽を代用した。電極には白金板を用ひ其の大きさは 6×6 (cm) である。煮洗槽に 1.5l の蒸留水を容れ次で一定量の硝酸澱粉を浸漬する。

硝酸澱粉に附着せる遊離酸のために電氣傳導度相當に大なれば最初は電極板を T₁ 及 T₂ に結ぶ。然し煮洗槽の換水を度重ねたる後は T₂ の電極板を T₃ に移さねばならない。煮洗槽に電流を通ずれば暫時にして沸騰するに至る。液が沸騰すれば硝酸澱粉の不純物が電解質を遊離すること漸次旺盛となり、電流増加し電壓は低下する。このとき抵抗 R を加減すれば電流若くは電壓の何れか一方を一定に保つことが出来る。

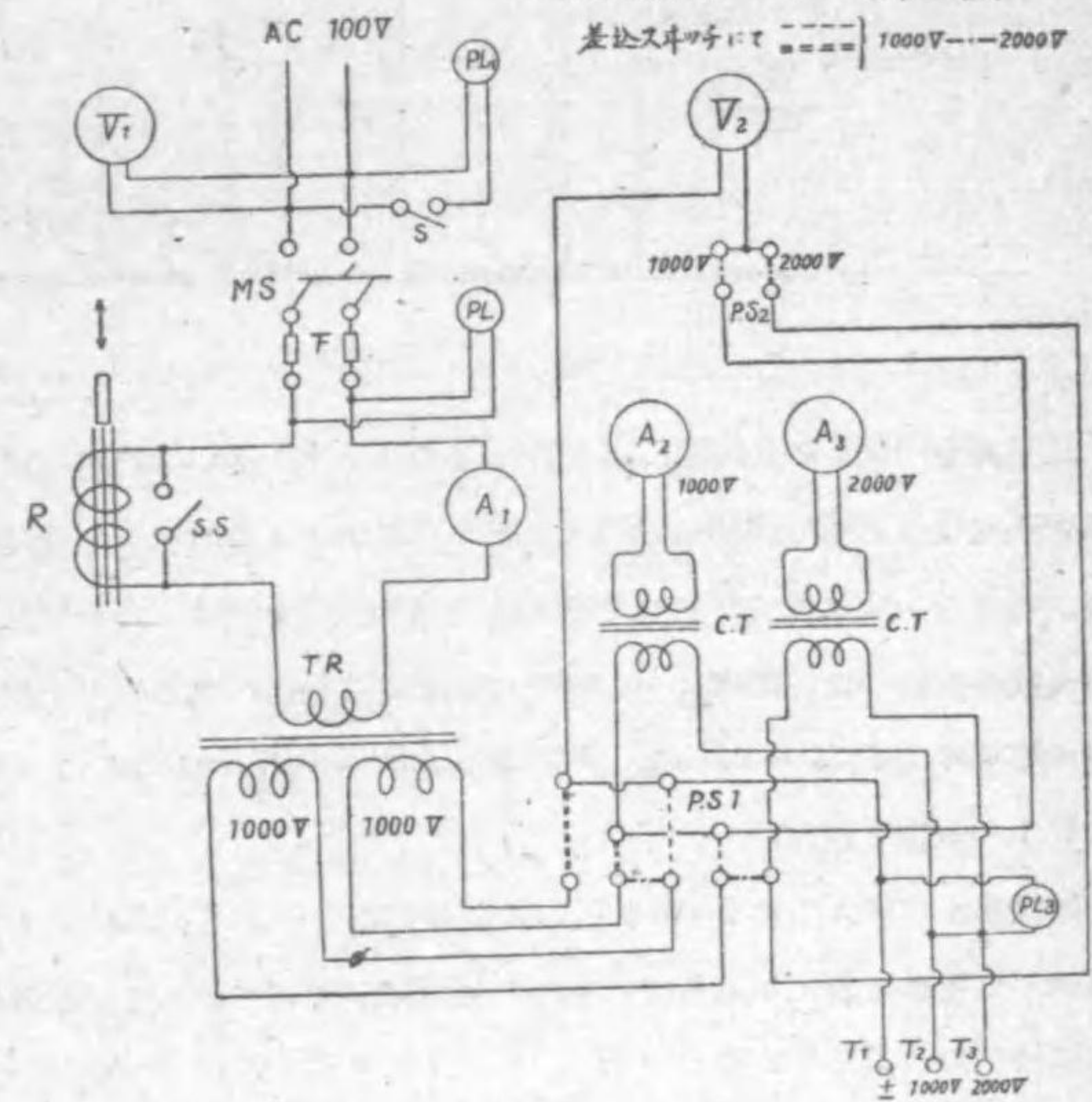
(註) 1) 最初は硝酸澱粉を半透膜内に收めて之を煮洗槽内に浸さんと試

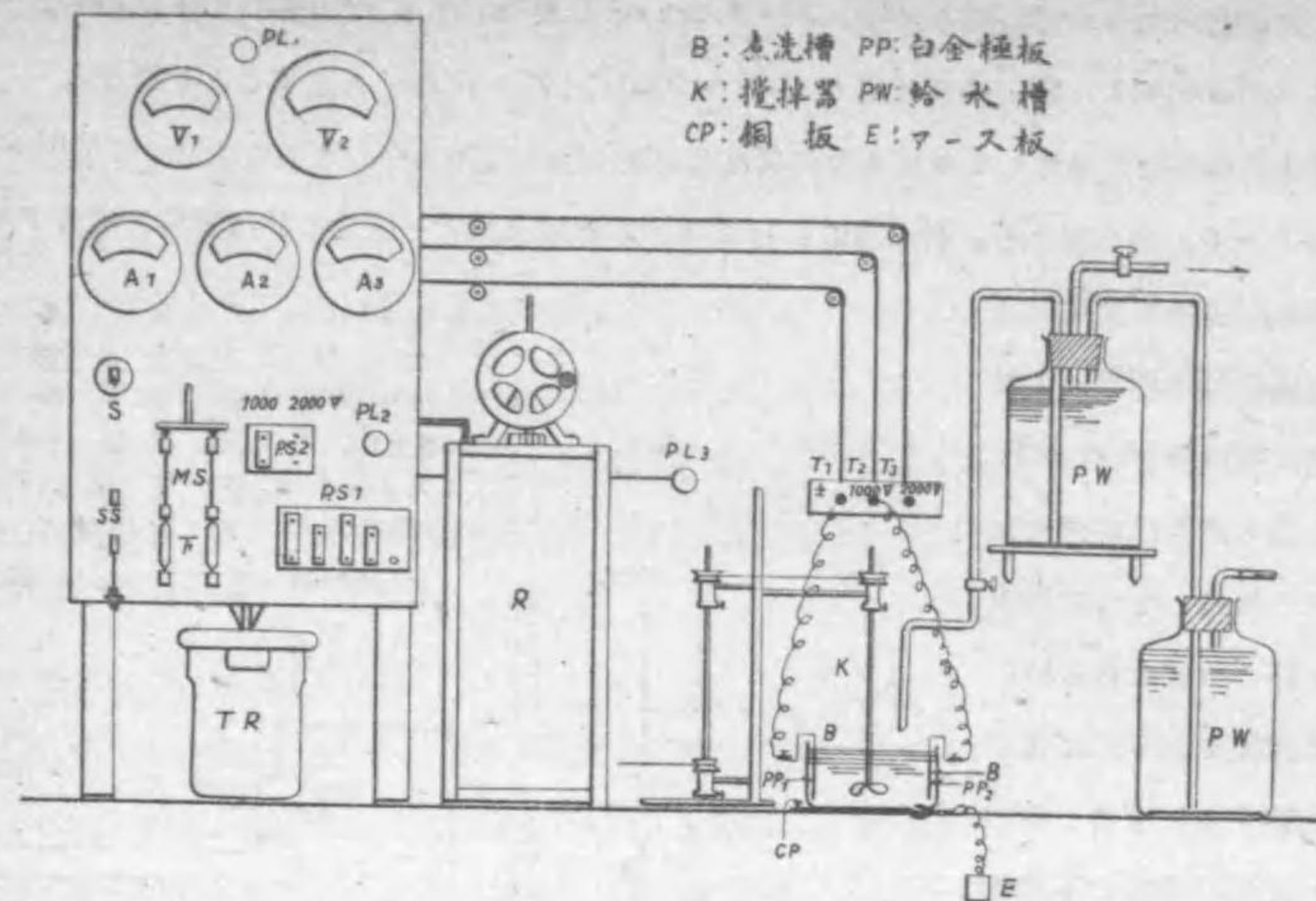
みたが適當の膜が得られなかつた。そこで硝酸澱粉を直接に槽内に浸漬することとした。斯くては 1 部が電極板の背面及び電力線束外に出づるを免れない。これは能率の低下を來すものなれば攪拌によつて缺を補ふこととした。

§ 4 電氣煮洗法の最適條件

著者は電氣煮洗に關し電流の強さ及換水の様式を變へて 33 回の實驗を行ひ、煮洗水の水素イオン濃度を觀察し且各試料の耐熱試驗結果より判斷して最適條件の選定を試みた。この實驗の一二を記述するの煩に堪へず次に要點のみを掲ぐることにした。

A: 電流計 R: 抵抗器
V: 電圧計 TR: 変圧器
PL: パイロットランプ CT: 変成器
MS: 電線スイッチ PS: 差込スイッチ
S: スイッチ F: 可熔片
SS: 短絡用スイッチ T: 電極端子





硝酸澱粉 100g を煮洗槽に採り、1.5 l の蒸留水を與へ、之に電流を通す。蒸留水の電氣傳導は甚だ不良なれど硝酸澱粉に附着せる酸の遊離による暫時にして傳導度を増し煮洗液は沸騰に達する。電流を一定に保ちて毎日 8 時間宛 5 日間煮洗を行ふ。その間毎分 5~10 cc の速さにて連続的に換水を行つた。斯様に 4) 時間の電氣煮洗を終へたるものを脱水乾燥して耐熱試験に付したるに電流の強さ 2.0~2.5 amp (電流密度 0.06~0.07 amp/cm²) の範圍のものは 80°C にて 12 分以上の成績を得た。

連続換水に代ふるに 2~3 時間毎の断続換水を行ふも結果には大差がなへ。但し蒸留水の電氣傳導不良なれば新に加ふる水は煮沸して熱湯状態にて與へる。又連続換水にて煮洗せる場合その液の最初の水素イオン濃度 PH 5.0~5.4 なりしものが 40 時間後に 7.4~7.6 となりたる場合に成品の安定度が良好であつた。液のアルカリ性を呈したるは陶製煮洗槽の滲出物に結果すべきも煮洗に關する一知見とすることが出来る。そこで故意にアルカリ液を以て僅かにアルカリ性を呈する程度の煮洗を試みた。

即ち煮洗液に約 1% の炭酸ソーダ溶液を加へ PH 7.2~7.4 程度ならしめ置き煮洗によつて中和點を越ゆる都度このアルカリ液の少量を補ひたるに 15~16 時間にして PH は 7.2 に定まつた。次で 2 時間宛 2 回蒸留水煮洗を繰返してソーダ分を除きたるに 80°C にて 10 分以上の安定度を得た。

次にソーダ煮洗後の處理を攻究し硼酸煮洗の良好なるを認めた。先づ上段同様に炭酸ソーダ煮

洗を 15 時間程度行ひたる後硼酸 3~5% 溶液にて約 4 時間煮洗し、蒸留水煮洗 2 時間にして 80°C にて 15~20 分の安定度を得た。

安定度の向上にはソーダ煮洗に先立ちて稀酸煮洗を行へば更に効果的である。

以上述べたる實驗的事實より電氣煮洗の最適條件を求めた。

1. 煮洗液 1.5 l に對し硝酸澱粉の量を 100g とする。
2. 電流の強さ 2.0~2.5 amp
3. 第 1 段酸煮洗——硫酸として 0.05% 程度の煮洗液にて 4 時間
4. 第 2 段アルカリ煮洗——炭酸ソーダの 0.25% 液にて煮洗 12 時間
5. 第 3 段硼酸煮洗——硼酸の 3~5% 液にて煮洗 4 時間
6. 第 4 段水煮洗——單に水のみにて煮洗 2~4 時間

この煮洗様式により硝酸澱粉の限界安定度に到達せしめ得べく、耐熱試験によれば 80°C にて 15~20 分の成績が得られる。

§ 5 加熱煮洗

電氣煮洗の實驗により得たる條件を電氣的効果なき加熱煮洗に就て吟味した。その結果加熱煮洗にては電氣煮洗にて適當とせる處理時間を約 50% 方延長すれば略同一の効果を期待することが出来た。即ち

第 1 段酸煮洗	約 6 時間
第 2 段アルカリ煮洗	約 18 時間
第 3 段硼酸煮洗	約 6 時間
第 4 段水煮洗	約 6 時間

を以て最適條件とする。

前節の實驗及本節に述ぶる所は玄米澱粉を原料とする硝酸澱粉の精製に關する難に由來する。不純物は之が除去に煩はしい。されば白米を原料とせる硝酸澱粉の安定化は上記の方法によつて可なり時間の短縮が期待される。又同一時間の煮洗を行へばより高き安定度を得られる。但し白米澱粉を原料とするものに就ての實驗値比較的少なければ茲には敢て時間の短縮すべきを強調しない。即ち其の場合も亦上記條件を以て最適なりとする。

綜 説

米穀を利用し硝酸澱粉の製造に關する試験研究を試み次の知見を得た。

1. 米穀澱粉は間接硝化法によつて製造するがよい。即ち一度硝酸溶液となし之を適當の噴霧

として硫酸又は硫酸混酸の析出浴内にて析出せしめる。

2. 高度の硝酸澱粉を得んがためには溶解硝酸は 90 %以上析出浴の水分は 7 %以下。
3. 米穀澱粉に由来する硝酸澱粉の不純物は比較的簡易なる精製作業によつて除去せられる。
4. 精製作業は酸、アルカリ、硼酸及水によつて煮洗總計 40 時間にて甚だ安定なる硝酸澱粉を得る。この際電気煮洗を行へば更に時間の短縮が企圖される。

昭和十七年三月廿八日印刷

昭和十七年三月三十日發行

農林省米穀利用研究所

東京市深川区濱園町

印刷者 高橋まき

東京市深川区森下町二ノ一五

印刷所 合資会社 三榮舎

東京市深川区森下町二ノ一五

14.2

979

14.21

14.21-979



1200501164181

79

終