



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



海藻類の完全利用に関する研究(第7報) :
褐藻類のマンニットに関する研究(その3) :
マンニットの含水アルコールに対す石溶解

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐藤, 久次, 森田, 睦夫, 安藤, 節夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3033

海藻類の完全利用に関する研究 (第7報)

褐藻類のマニツトに関する研究 (その3)

マニツトの含水アルコールに対する溶解

佐藤久次 森田陸夫 安藤節夫

On the Perfect Utilization of Sea-weeds VII

A Study on the Mannitol in Sea-weeds (*Phaeophyceae*) (III)

On the Solubility of Mannitol in Aqueous Alkaline Alcohols

Hisatugu Sato, Mutsuo Morita, and Setsuo Ando

Abstract

Mannitol is one of the main components of *Phaeophyceae*, but it has not been prepared for commercial uses because of its difficulty in purification. A new manufacturing process of mannitol from sea-weeds was devised by authors. The process consists mainly of dissolving mannitol and other components other than alginic acid and fibres in sea-weeds in alkaline aqueous alcohols, so that mannitol might be easily separated and crystallized out of the solution. It had been known that alcohols sparingly dissolve mannitol, but it was proved that mannitol fairly be soluble in methanol and ethanol containing suitable amounts of water and alkali. In the present paper authors treated of the solubility of mannitol in the alcoholic solvents related to water and alkali contents.

I 緒 論

褐藻類の中にはマニツトの含有量20%以上に及ぶものもあり、アルギン酸工業の如き褐藻類利用工業においては、これを回収することは極めて緊要な問題であり、在来いろいろな方法が考案され、又工業化された。マニツト抽出に水又は稀塩酸溶液を用いる方法は最も普通であるが、この場合不純物、特にカリ塩の除去が困難であつて、高橋氏の方法¹の如き面倒な方法が提案される所以である。その他液態アンモニアによる抽出法²も行われ、高橋氏はエタノールを使用する場合についても検討を加えた³。

純メタノール又は純エタノールに対するマニツトの溶解度⁴は極めて小さく、その沸点附近においても1%以内である。含水エタノールにおいても⁵60°Cにおいて80重量パーセントの

- 1 高橋武雄：特許 108,973, 増訂海藻工業 P. 166 (1951)
- 2 鴨川化学工業株式会社で実施されているといわれる
- 3 高橋武雄：前出 P. 215, 219
- 4 Upson, Eluevog, and Albert : J. Phys. Chem., 39, 1079 (1935)
- 5 Creighton and Klauder : J. Franklin Inst., 195, 687 (1923)

ものが、100g中に4gのマンニツトを溶解するに過ぎない。従つてこれを抽出溶剤として使用するためには、尨大な抽出装置を必要とし且アルコールの損失が多く、工業的には成功の見込が少い。

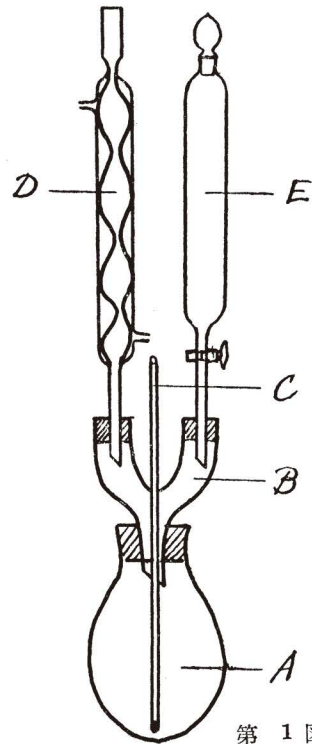
著者等は偶々適当な含水率のメタノール又はエタノールに、アルカリを添加するときはマンニツトに対する溶解能を、大幅に増加せしめ得ることを見出した。そこで種々なる含水率並にアルカリ度のメタノール及びエタノールの沸点における溶解度の測定を行つた。その結果褐藻類からマンニツトを製造する場合の溶剤として、アルコールを利用する新たな可能性を見出すことが出来たので茲に報告する。

II 測定法

測定に用いた装置は第1図の如きものである。

Aは茄子型丸底のフラスコでこれに試料の精製マンニツトを秤量して入れる。Cは温度計でAの底部に近く挿入され溶液の温度を測定する。BはY字型のガラス管で二股の一方は一定量の溶剤を入れた円筒型分液漏斗Eに、他方は還流冷却器Dに連結している。

以上を図の如く装置し沸騰湯浴上でAを加熱し、同時にEのコックを開いて溶剤を滴下しマンニツトが殆ど完全に溶解するまで逐次溶剤を加える。このときA中の沸騰溶液は常に飽和状態にある如く溶剤の添加速度を調節し、所要の溶剤を概ね2~3時間を要して添加する。又測定を終点に当つては常に極微量のマンニツトを液中に残存せしめ、これが核となつて終点時においてもなお順調な沸騰が起り、過熱或は過飽和とならざるよう配慮する。なお溶剤の相違による溶解度の大小に応じて100cc或は200ccの内容のAを用い、その中に秤り込む試料マンニツトも1~5gの範囲に調節し、一回の測定における所要溶剤量が50~100ccの範囲にあるようにする。



第1図

かくて測定を終点においてE中に残留する溶剤量を秤量し、測定開始前にE中に装入した溶剤量からこの残留量を差引き、沸騰時における溶解に要した溶剤量とし、実験当初にA中に秤り込んだマンニツト量とこの溶剤量とから、沸騰時におけるその溶剤のマンニツトに対する溶解度を算出するのである。

次に測定を終了したAはそのまゝ一定温度10°Cにまで冷却、放置後、析出したマンニツトを濾別、乾燥、秤量して10°Cにおいて母液中に残留するマンニツト量を算出し、その溶剤の10°Cにおけるマンニツトに対する溶解度をも併せて測定した。

Ⅲ 測定結果

含水率、アルカリ度を異にする各種メタノールに対する測定結果は第1表、第2表、及び第2図である

第1表

沸点においてマンニツト10gを溶解するに要する各含水率アルカリ度のメタノール量(g)

アルカリ度 含水率	0	1	3	5
0	1068.0	460.0	142.2	75.1
5	685.0	323.2	105.7	56.5
10	399.0	214.0	78.3	43.5
15	236.7	141.3	60.8	36.2
20	158.8	100.9	48.0	30.0
25	112.8	72.3	39.6	24.5
30	76.6	54.3	32.2	20.8
35	55.3	42.5	27.6	19.2
40	41.3	34.0	22.9	16.9
50	25.4	22.3	17.1	12.7
60	17.4	16.0	12.7	12.0
70	13.5	11.3	10.0	9.0
80	10.9	9.5	9.2	8.2

第2表

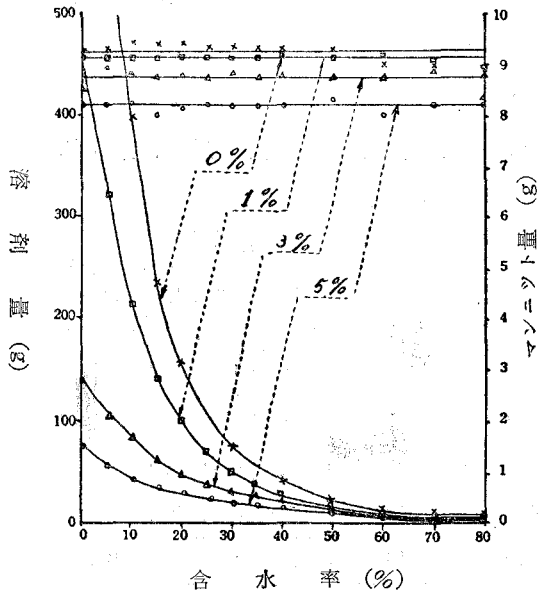
沸点においてマンニツト10gを溶解したメタノールを10°Cに放冷したとき析出するマンニツト量(g)

アルカリ度 含水率	0	1	3	5
0	9.17	9.15	8.50	8.30
5	9.32	9.14	8.94	8.25
10	9.45	9.10	8.87	8.30
15	9.45	9.08	8.75	8.07
20	9.44	9.12	8.80	8.17
25	9.38	9.13	8.75	8.27
30	9.39	9.13	8.82	8.20
35	9.35	9.13	8.75	8.22
40	9.35	9.22	8.80	8.20
50	9.36	9.12	8.75	8.33
60	9.05	9.18	8.75	8.00
70	8.90	9.07	8.86	8.21
80	8.80	8.95	8.23	8.20
平均	9.26	9.12	8.73	8.21

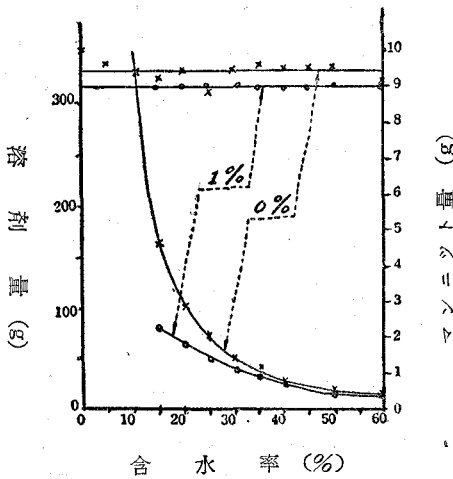
第2図の横軸にはメタノールの含水率を重量パーセントで目盛つてあり、左の縦軸には沸点においてマンニツト10gを溶解するに要する溶剤量を、右の縦軸には当該溶液を10°Cに冷却、放置したとき析出するマンニツト量をそれぞれgで目盛つてある。

エタノールに対してはメタノールの場合と異なり、含水率10%以下で1%のNaOHを含む場合、マンニツトは正常な溶解をしないので、それ以上のNaOHを含む溶剤についての測定は行い得なかつた。0%及び1%のアルカリ度の各種含水率のエタノールについての測定結果は第3表、第4表及び第3図である。

第3図の縦横両軸は第2図と同様に目盛つてある。



第2図



第3図

IV 考 察

(A) 測定法について

上述の測定法は著者等が全く実用的な立場から考案したもので、精密な物理化学的溶解度測定を目的としたも

第3表

沸点においてマンニツト10gを溶解するに要する各含水率アルカリ度のエタノール量(g)

	0	1
0	1056.0	—
5	480.0	—
10	326.0	—
15	164.2	79.5
20	102.6	63.4
25	71.9	50.2
30	52.7	40.3
35	39.1	32.8
40	28.8	24.0
45	26.3	20.2
50	22.1	18.7
60	16.5	16.0

第4表

沸点においてマンニツト10gを溶解したエタノールを10°Cに放冷したとき析出するマンニツト量(g)

	0	1
0	10.00	—
5	9.60	—
10	9.30	—
15	9.20	9.08
20	9.44	9.04
25	8.87	9.00
30	9.54	8.75
35	9.58	8.95
40	9.49	8.93
45	9.49	9.00
50	9.48	9.10
60	9.20	9.00
平均	9.43	8.98

のではない。従つて多少疎密を欠くと思われる点がないではないが、上の各図に見られる如く測定値は悉く滑かな曲線上にプロットされており、実用的なデータとしては充分信頼し得るものと信ぜられる。

(B) メタノール系溶剤に対する測定結果について

第2図の曲線 I, II, III, IVが相互に関連している状況は次の如き二点について明かに指摘することが出来る。

(1) 曲線は何れも含水率の増加と共に指数曲線的に減少している。

アルコールの含水率を水のモル百分率で表わしこれを x とすれば測定値 y は四曲線に対し、近似的に何れも $y = ae^{bx}$ (a, b は常数) 型の指数函数の実験式を与えることが出来る。

因に四曲線についての a, b の値は次の通りである。

	I	II	III	IV
a	993	418	121	71
$-b \times 10^2$	5.77	4.56	2.99	2.73

(2) NaOHの添加量が増加するにつれてNaOH添加の影響は小となり、含水率が大きくなるに従い特にこの傾向が明かとなる。

曲線はNaOH添加量増加と共に次第に緩かな傾斜となり、含水度の大きくなるに従い互に相接近し、遂にはこれ等曲線群が横軸に平行な一直線に収斂するかの如き感を与えている。

次に曲線 I', II', III', IV' について考察すればこれ等四曲線は事実上、それぞれ高さを異にした横軸に平行な四直線とみることが出来る。この事実の意味するところは次の二点に要約されよう。

(1) NaOHの添加量が増加するにつれてマンニツトの析出量は減少する。

因に I', II', III', IV' の高さ (測定値の平均値) はそれぞれ 9.26, 9.12, 8.73, 8.21, である。

(2) マンニツトの析出量は各アルカリ度の溶剤について含水率とは無関係に概ね一定である。

これは 10°C において母液中に残留溶解しているマンニツトの量が含水率とは無関係に各アルカリ度について一定量であるということでもある。ところが各々の場合の母液量は各アルカリ度について曲線 I, II, III, IV, のそれぞれの値そのものであるから、結局 10g から四直線の高さの量を差引いたそれぞれの量 0.74, 0.88, 1.27, 1.79g のマンニツトを 10°C において溶解せしめるに要する各アルカリ度の含水メタノールの量は、それぞれ曲線 I, II, III, IV, で表わされることになる。

(C) エタノール系溶剤に対する測定結果について

この場合も沸騰時及び 10°C における溶解度の傾向はメタノール系溶剤に対する場合と略々同様であることを認めた。

V 結 語

褐藻類からマンニツトを製造する溶剤としてアルカリ性含水アルコールは次の如き特徴を有する。

(1) 含水率及びアルカリ度を調節することによりマンニツトに対する溶解度を、大幅な範囲内で自由に増減することが可能である。

(2) 抽出残渣は充分防黴、防腐されているのでアルギン酸原料としての保存が容易であるばかりでなく、藻体中のアルギン酸は既にアルギン酸ソーダとなつているから、簡単な処理によりアルギン酸ソーダを得ることが出来る。

(3) マンニツトを分離した残渣抽出液中には、原藻中に存在した呈味成分、ヨード化合物等が含まれているからこれを利用することが出来る。

(4) 含水アルコールであるため蒸発による溶剤の損失が少い。

かくてアルカリ性含水アルコールはマンニツト製造溶剤として、極めて有望な将来性をもつものといえよう。

終りに本研究の実施に当り御好意を頂いた北海道水産試験場長大島博士に厚く謝意を表する

(昭和29年6月15日受付)