細胞にも認められ、また anaerobic-lysis をおこさない細胞も溶菌性酵素を添加すれば溶菌をおこすことから、溶菌性酵素の作用と anaerobic-lysis とは無関係であることがわかった。また anaerobic-lysis の現象は培養条件による菌体の physiological youth に関係があると考えられるが、*B. subtilis* 属の細菌種には散発的にみられる現象であり、lysogenicity やアミラーゼ生産性とも無関係であることが分った。

(2) 本菌株は lysogenic strain であり、アミラーゼ生産菌である *B. amyloliquefaciens* F. に感受性を有する phage を放出することがわかったが、phage の host range は溶菌性酵素の作用範囲に比べて極めて狭少であり、plaque の形成に対して溶菌性酵素の影響は殆どないものと考えられた。なお phage の host range と一致する bacteriocin 様の抗菌性物質をも生産し、感受性細菌に対する増殖抑制効果は主として本抗菌性物質によるもので、酵素や phage などの溶菌因子の影響は比較的弱いものであることがわかった。

(3) 紫外線照射、KCN、 H_2O_2 等の処理で phage の放出数は増加するが、夫自身明かに溶菌をおこすほどの顕著な induction の効果は認められなかった。又 anaerobic-lysis によっても phage 放出数は或程度増加する。

Bacteriocin 様の抗菌性物質の作用は紫外線照射によっては幾分増強されるが、KCN、 H_2O_2 等の処理及び anaerobic-lysis などでは殆ど影響はなかった。

(4) リゾチーム様溶菌性酵素、phage 及び bacteriocin 様抗菌性物質の培養液中に於ける消長を種々の培養基について検討した結果、phage の放出は培養基の組成にはあまり影響されないが、bacteriocin 様物質の生成は培地組成に左右されることが大きく、溶菌性酵素の集積に適する如き培地では殆ど集積されない。また溶菌性酵素は培養の比較的初期に集積し後期には消失するに反し、bacteriocin 様物質は後期に最大になる。なお溶菌性酵素の分泌と phage の放出とは無関係のように考えられる。

(1) 里村幸男, 岡田茂孝, 福本寿一郎: 本誌, 31, 285 (1957).

(2) H. J. Welshimer; *J. Bact.*, 61, 153 (1951).

(3) 福田重夫: 本誌, 29, 743 (1955).

(4) 北原覚雄, 金子太吉: 日農化大会講演(1956).

(5) 木下祝郎, 奥村拓二: " "

(6) 野村真康: 本誌, 29, 678 (1955).

糖精製に利用するイオン交換法の研究 (第 1 報)*

クロール形として用いる $R \equiv NX$ 型アニオン交換樹脂の脱色効果に就いて

岩 科 進 (明治製糖研究所)

昭和 31 年 11 月 12 日 受 理

糖精製にイオン交換現象を利用しようとする試みは古くから行われて居り、既に 1896 年 Harm⁽¹⁾ が珪質土を用いて、甜菜糖汁中より K, Na の陽イオンを除去することを報じている。爾來、樹脂合成技術の進展と相俟って、糖精製にイオン交換法を利用しようとする試みは、とみに活潑化し、1940 年代に到り数多くの報告⁽²⁾が提出され、漸く経済的にも注目され重要な意義を加えるに到った。1952 年米国に於て、強塩基性アニオン交換樹脂を塩酸又は食塩水にて再生し、クロール形として糖液の脱色に用いる方法⁽³⁾が示唆されるに及び、この方法は従来糖精製に関するイオン交換樹脂の利用に関する諸報告⁽⁴⁾に見られた、脱塩中心の処理操作の不備を補うものとして注目された。即ち脱塩方式に於ては、樹脂の安定性、特にアニオン交換樹脂が遊離塩基形として用いられるため、耐熱性が低く、通常の精糖工程に於て利用する場合には種々の難点を生じるのに反し、クロール形として利用する場合は前者に比し安定であり、60~82° の比較的高温操作が可能であるところから、茲に今迄の観点と異った糖精製に利用するイオン交換法の新しい適用方式が見出されたのである。著者はこのクロール形アニオン交換樹脂の脱色に関し、既に前報⁽⁵⁾に於て強塩基性第 4 級アンモニウム塩型アニオン交換樹脂の多孔質性のものが有効であることを報じたが、本報に於ては色価と灰分量の脱色に及ぼす影響に就いて、前処理との関係を明らかにする目的の下に実施した実験結果を取纏めて報告する。

* Studies on the Utilization of Ion Exchange Process in Sugar Refining. Part I. On the Decolorizing Effects by using the Chloride Cycle Strongly Basic Anion Exchange Resin. By Susumu IWASHINA (Research Institute of Meiji Sugar Mfg. Co. Ltd., Kawasaki)

実 験 の 部

1. 試料樹脂

この実験には米国 Rohm & Haas 社製, Amberlite IRA-401 の市販品を用いた。

2. 実験規模

前記 Amberlite IRA-401 100 ml を用いて単床を構成させ, 樹脂筒は外套管内に納め, 温水循環により保温を計り所定の実験に供した。樹脂筒は内径 23 mm, 全長 650 mm の硬質ガラス管を使用した。尚, 樹脂容積の算定は完全クロール形として計測した。

3. 操作条件及び分析方法

(イ) 再生 再生剤は局法食塩を用い, 10 lbs NaCl/ft³-R (=160 g NaCl/l-R) の再生位 (Regeneration level) を使用し, 10% NaCl 溶液として用いた。再生温度は 75°, 流速は SV 5, 流型は順流法 (Downflow System) である。

(ロ) 通液 実際操作に於ける温度を基礎として, 65~70° の範囲にて実施し, 流速は SV 5, LV 2, 流型は順流法にて 20 l/l-R/cycle の規定量採取法による管理の下に行った。

(ハ) その他の操作及び管理 本実験は前述の樹脂筒 2 本を用い, 各 150 サイクルの通液を行い, その結果を取纏めたもので, その他の操作及び管理の条件は樹脂取扱上の常法に拠った。

(ニ) 分析方法 糖液の分析は, 精糖便覧⁽⁷⁾記載の一般法に拠った。色価の表示は, スタンマー色価⁽⁸⁾とし, 灰分量の測定は東京電子工業 KK 製, 電導度灰分測定器 KK-101 型を使用し, NaCl の p.p.m. 単位を以て表示した。

4. 実験成績並びに考察

この実験では精糖工程に於て採用されている清浄法の内, 一般に利用される機会の多い活性炭素法 (以下 AC 法と略称す) と炭酸飽充法と骨炭法の併用法 (以下 C+BC 法と略称す) の二方法をクロール形アニオン交換樹脂処理の前処理として採り上げ, 上記条件下に於て夫々の成績を得たものである。使用した原糖は, キューバ, 台湾, ブラジル, インドネシア, ペルー, オーストラリア, フィリッピン及びドミニカの 8 種類であり, その結果に就いては色価別及び灰分量別に取纏めた。

(I) 脱色に及ぼす色価の影響と前処理の関係 AC 法の場合に見られる特徴は, 供試液の色価の増加に伴っ

第 1 表 色 価 別 処 理 成 績 表

供試液 色相範囲	類 別	件数	糖 濃 度 BX			見 掛 純 糖 率									還 元 糖 比					
						供 試 液			処 理 液			供 試 液			処 理 液					
			平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値
1.0~1.5	AC	35	60.31	61.64	58.24	99.11	99.73	97.98	99.45	99.80	98.90	0.37	0.64	0.28	0.37	0.63	0.27			
	C+BC	28	63.66	66.16	59.56	99.55	98.80	98.83	99.46	99.93	98.84	0.40	0.49	0.20	0.42	0.52	0.25			
	AC	73	61.15	65.56	57.68	98.93	99.81	97.16	99.25	99.80	97.68	0.50	0.73	0.25	0.50	0.74	0.25			
1.5~2.0	C+BC	54	62.85	67.56	57.84	99.13	99.68	96.78	99.33	99.84	98.09	0.39	0.58	0.26	0.40	0.58	0.26			
	AC	29	61.13	63.76	58.84	99.12	99.58	98.05	99.40	99.83	98.55	0.50	0.83	0.26	0.51	0.84	0.28			
2.0~2.5	C+BC	40	63.69	66.52	60.52	98.99	99.81	96.39	99.17	99.93	96.55	0.48	2.66	0.22	0.49	2.71	0.22			
	AC	3	63.75	64.04	63.28	99.23	99.23	99.23	99.49	99.62	99.15	0.56	0.56	0.56	0.54	0.55	0.53			
2.5~3.0	C+BC	24	62.57	63.84	61.44	99.60	99.74	99.21	99.67	99.84	99.48	0.48	0.56	0.23	0.48	0.55	0.27			
	AC	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
3.0~	C+BC	4	63.14	63.68	61.92	98.33	99.43	97.23	98.82	99.71	97.18	0.35	0.44	0.25	0.34	0.43	0.25			
色 相 値																				
pH																				
			供 試 液			処 理 液									灰 分 量 ppm as NaCl 100 BX Solids					
						初流出液			最終流出液			合 計								
平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値
7.01	7.40	6.51	6.84	7.20	6.00	1.37	1.48	1.24	0.11	0.18	0.05	0.27	0.36	0.20	0.21	0.30	0.13	1650.2	3808.0	534.1
6.83	7.12	6.50	6.74	7.10	6.37	1.27	1.44	1.06	0.19	0.26	0.09	0.27	0.39	0.18	0.28	0.37	0.16	1030.4	1616.1	646.3
6.89	7.29	6.37	6.66	7.18	6.00	1.75	2.00	1.54	0.13	0.20	0.06	0.29	0.54	0.16	0.24	0.39	0.13	1348.2	2332.5	534.1
6.86	7.55	6.10	6.55	7.15	5.90	1.83	2.00	1.60	0.16	0.23	0.08	0.26	0.36	0.15	0.25	0.31	0.15	975.6	1634.4	547.6
6.81	7.47	6.28	6.75	7.40	6.20	2.20	2.45	2.04	0.17	0.25	0.08	0.44	0.63	0.28	0.37	0.63	0.19	1389.6	3393.8	844.5
6.89	7.70	5.11	6.61	7.47	4.90	2.27	2.50	2.05	0.19	0.24	0.12	0.32	0.56	0.22	0.30	0.55	0.21	904.7	1416.1	485.8
7.17	7.17	7.15	6.86	6.91	6.81	2.77	2.77	2.77	0.22	0.23	0.21	0.68	0.73	0.61	0.48	0.56	0.44	1447.7	1447.7	1447.7
7.44	7.65	6.68	6.88	7.06	6.56	2.68	2.78	2.60	0.19	0.26	0.11	0.31	0.49	0.24	0.32	0.36	0.24	767.1	891.2	552.2
7.27	7.86	6.53	7.02	7.42	6.44	3.15	3.31	3.03	0.20	0.20	0.17	0.29	0.31	0.26	0.27	0.29	0.26	1079.7	1320.0	839.5

AC……活性炭前処理 C+BC……炭酸飽充法並びに骨炭併用前処理

第 2 表 灰分量別処理成績表

供試液 灰分量 範囲	類 別	件数	糖 濃 度 BX			見 掛 純 糖 率									還 元 糖 比					
						供 試 液			処 理 液			供 試 液			処 理 液					
			平均値	最高値	最終値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値
700>	AC	14	60.27	60.60	59.68	99.29	99.73	98.91	99.69	99.80	99.53	0.30	0.33	0.28	0.30	0.33	0.27			
	C+BC	28	62.74	66.52	57.84	99.55	99.74	99.13	99.54	99.74	98.79	0.38	0.49	0.24	0.39	0.52	0.24			
701~	AC	28	60.60	62.68	57.68	99.13	99.56	98.73	99.34	99.73	98.89	0.42	0.65	0.25	0.43	0.69	0.25			
1000	C+BC	71	62.72	65.52	59.84	99.39	99.81	98.22	99.49	99.93	98.80	0.46	1.10	0.22	0.46	1.14	0.22			
1001~	AC	17	60.60	62.16	59.76	99.29	99.50	99.07	99.45	99.83	98.65	0.43	0.57	0.25	0.44	0.59	0.27			
1200	C+BC	8	64.08	65.88	62.56	99.27	99.71	98.83	99.28	99.78	98.69	0.40	0.52	0.26	0.42	0.54	0.26			
1201~	AC	29	62.17	65.56	60.20	99.11	99.51	98.47	99.41	99.80	98.80	0.54	0.67	0.42	0.54	0.67	0.41			
1500	C+BC	36	63.97	67.56	60.52	98.61	99.80	96.39	98.87	99.80	96.55	0.52	2.66	0.20	0.53	2.71	0.26			
1501~	AC	20	61.20	63.44	58.56	98.46	99.81	97.16	98.93	99.71	97.68	0.55	0.73	0.26	0.54	0.75	0.23			
2000	C+BC	7	64.74	65.92	62.20	99.40	99.62	98.76	99.69	99.84	99.19	0.33	0.40	0.26	0.33	0.39	0.23			
2001~	AC	28	60.68	63.76	59.76	98.95	99.31	98.23	99.31	99.56	98.83	0.46	0.83	0.34	0.46	0.84	0.35			
2500	C+BC	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
3000<	AC	4	61.88	63.60	58.24	99.06	99.58	97.98	99.02	99.30	98.89	0.69	0.72	0.63	0.69	0.74	0.60			
	C+BC	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

pH			色 相 値															灰 分 量 ppm as NaCl/ 100 BX Solids		
			供 試 液			処 理 液									合 計					
			平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低
			値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値	値
6.84	7.10	6.51	6.69	7.01	6.00	1.45	1.54	1.34	0.09	0.14	0.05	0.31	0.36	0.22	0.23	0.30	0.13	617.9	682.5	534.1
6.72	7.50	6.37	6.51	7.00	5.90	1.98	2.60	1.14	0.20	0.24	0.12	0.26	0.35	0.18	0.29	0.33	0.20	619.3	687.8	543.8
6.99	7.29	6.69	6.69	6.98	6.08	1.87	2.04	1.65	0.11	0.17	0.05	0.26	0.46	0.16	0.20	0.28	0.13	890.9	949.1	844.5
7.18	7.86	5.11	6.71	7.42	4.90	2.10	3.03	1.18	0.18	0.26	0.09	0.29	0.56	0.18	0.29	0.45	0.16	825.9	977.7	706.4
6.72	7.47	6.28	6.81	7.40	6.60	2.18	2.45	1.86	0.16	0.20	0.11	0.45	0.63	0.24	0.36	0.63	0.19	1111.1	1193.1	1047.4
6.88	6.40	6.11	6.78	7.47	6.18	2.02	2.27	1.67	0.12	0.16	0.08	0.24	0.36	0.15	0.24	0.36	0.15	1122.4	1154.5	1107.5
6.90	7.19	6.56	6.76	7.18	5.97	1.84	2.78	1.42	0.16	0.23	0.09	0.35	0.73	0.20	0.28	0.56	0.14	1388.8	1447.7	1275.6
6.77	7.30	6.10	6.64	7.15	5.94	1.95	3.31	1.06	0.18	0.26	0.08	0.31	0.49	0.20	0.28	0.38	0.19	1367.5	1493.2	1253.3
6.81	7.20	6.28	6.76	7.11	6.20	1.81	2.39	1.54	0.14	0.24	0.07	0.32	0.47	0.20	0.26	0.36	0.13	1706.8	1993.0	1524.4
6.79	6.90	6.28	6.71	7.10	6.21	1.69	2.28	1.37	0.14	0.24	0.11	0.27	0.39	0.21	0.23	0.33	0.19	1630.2	1642.9	1616.1
7.10	7.40	6.90	6.92	7.20	6.27	1.49	2.14	1.24	0.13	0.20	0.08	0.29	0.51	0.20	0.26	0.55	0.16	2154.7	2356.4	2005.0
6.70	6.88	6.62	6.86	7.00	6.80	1.94	2.23	1.36	0.25	—	—	0.53	—	—	0.39	0.48	0.20	3474.2	3808.0	3393.8

AC……活性炭前処理 C+BC……炭酸飽和法並びに骨炭併用前処理

第 3 表 色素漏出の傾向 (I)

供 試 液	AC		C+BC	
	初流出液	最 終 流出液	初流出液	最 終 流出液
1.0~1.5	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
1.5~2.0	118.1	107.4	84.2	96.2
2.0~2.5	154.5	162.9	100.0	118.5
2.5~3.0	200.0	251.8	100.0	114.8

価の比較に於ても同様であり、CV 2.5~3.0 の場合は、CV 1.0~1.5 の時に比し 2.5 倍を示した。然るに C+BC 法の場合は、初流出液に於ては CV 2.5~3.0 に到ってもその色素漏出は変化せず、最終流出液に於て僅か 20% 程度の増加を示すのみであり、従って AC 法に比し CV 1.0~3.0 の範囲の色価の変動に対しては影響されず、極めて良好な処理法であることが判明した。この結果は AC 法が物理吸着による単なる脱色機構のものであるのに反し、C+BC 法に於ては、炭酸飽和時の化学反応により原組成と異なる色素⁽⁹⁾に容易に変化してくることが肯定し得るので、同一色価を示す場合に於ても、上記の如く異なる結果を与えるものと考えられる。

(II) 脱色に及ぼす灰分量の影響と前処理の関係 クロール形アニオン交換樹脂による糖液の脱色は、次式に示す如く、塩構成の改变 (Salts conversion) を齎す。

従って、この場合糖液中の灰分が問題になるが、(I) 項に就いては AC 法の場合、各段階の色価に於ける灰分

て色素漏出 (Color leak) の増大する傾向である。この場合、初流出液 (First Run) に於ける色素漏出は色価の増加に伴い、漸増的な傾向を示して来るがその各々の最終流出液 (Final Run) は、CV 1.5~2.0 の色相範囲を超えると急激な上昇を示す。即ち、この傾向は (第 3 表) に示す如く、CV 2.0 以上になると色素漏出が急増することが判る。これは最終流出液の色

第 4 表 色素漏出の傾向 (II)

供試液 灰分量 範囲	AC		C+BC	
	初流出液	最 終 流 出 液	初流出液	最 終 流 出 液
700>	—	—	100.0%	100.0%
701~1000	100.0%	100.0%	90.0	111.5
1001~1200	—	—	60.0	92.3
1201~1500	145.4	134.6	90.0	119.2
1501~2000	127.2	123.0	—	—

量はその平均値の比較に於て殆ど同一であるので、その影響は考えられないが、C+BC 法に於ては当然脱灰が行われる結果、AC 法と比較する場合必ずしも同一視することは出来ない。故に樹脂に対する負荷はより小となり、脱色効果に当然影響を与えることが考えられる。然しながら、灰分量の増加による色素漏出は第 2 表から CV の近似している点を摘出して作成した第 4 表に示す如く、AC 法の方が一般に高い。即ち、明

らかに AC 法に於ては、初流出液及び最終流出液共に灰分量の増加に従い色素漏出は漸増の傾向を示している。これに反し C+BC 法に於ては、最終流出液に少々上昇する傾向を認めるが、AC 法の場合に比し顕著ではなかった。C+BC 法による場合、灰分量が多くとも樹脂による脱色を妨げる度合の AC 法より小なることは、炭酸飽充法により原糖液中に存在する灰分、即ち硫酸塩、硅酸塩、磷酸塩、塩化物及びその他の遊離弱酸並びにそれらの塩類が石灰塩として除去され、或いは炭酸石灰の沈澱中に包含吸着されて除去されるなど原組成と異なり、樹脂の親和性の大なるイオン、例えば SO_4^{--} 等による負荷の減少を与えしめる結果と解釈される。尚 1500~2000 p. p. m. の場合に見られる色素漏出減少は、この実験例に主として用いた原糖（インドネシア産原糖）が極めて良好な品位であったことによる例外的現象である。

(III) その他 樹脂処理による交換反応の結果、精製糖液中に Cl^- が放出され、当然 pH の低下を来す。従って（第 1 表及び第 2 表）に示した如く、若干転化の徴候が認められる。但し、この場合転化の程度は処理温度、糖濃度、交換率及び接触時間により支配されるから樹脂の耐用回数 (life) の面からも、作業温度はより低い方が良好と思われる。

要 約

クロール形 R $\equiv$ NX 型アニオン交換樹脂の糖液に対する脱色に関し、290 例の実験成績を検討した。その結果、色価の影響は明らかにその増加に伴い認められた。この場合 AC 法はよりその影響が顕著であった。灰分の影響は AC 法に於ては灰分量の増加に伴い色素漏出は漸増するが、C+BC 法に於てはその傾向は顕著でなかった。この現象は樹脂に対する糖液中のイオンの親和性の強弱によるものと思われ、C+BC 法による脱灰乃至は改変が、樹脂の前処理として効果を示すことが認められた。又 pH の低下により若干の転化が認められた。

終りに臨み、本研究の発表を許可された小塚社長、丹野常務並びに小田切研究所長に感謝の意を表します。尚本報告を謹んで前川崎工場長故加藤芳之助氏の霊に捧げます。

本報告は昭和 31 年 10 月 27 日、日本農芸化学会関東支部第 168 回講演会に於て、その要旨を発表した。

(1) F. Harm : German Patent No. 95447 (June 1896).
(2) F. N. Rawlings, R. W. Shafor : <i>Sugar</i> , 37, 26 (1942).
O. Spengler, F. Tödt : <i>Z. Wirt. Zuckerrind</i> , 92, 152 (1942).
F. W. Weitz : <i>Sugar</i> , 38, 26 (1943).
E. A. Haagensen : <i>Sugar</i> , 41, 36 (1946); <i>Int. Sug. J.</i> , 48, 240 (1946).
C. W. Fitzwillian, R. D. E. Yearwood : <i>Int. Sug. J.</i> , 49, 69 (1947).
E. Block, R. J. Ritchie : <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 39, 12, 1581 (1947).
I. M. Abrams, B. N. Dickinson : <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 41, 2521 (1949), and others. | (3) G. W. Bodamer : U. S. P. No. 2597440 (May 1952).
(4) 前出.
P. Honig : <i>Principles of Sugar Technology</i> , Chap. 8 (1953).
(5) Rohm & Haas Co. : <i>Data Information</i> (July 1954).
H. E. Weaver : <i>Sugar</i> , 51, 27 (1956).
(6) 岩科 進, 宮尾豊太郎, 浅見利治 : <i>精糖技術研究会誌</i> , 4, 34 (1955).
(7) <i>精糖便覧</i> (1956).
(8) P. Honig : 前出, 275.
(9) <i>精糖便覧</i> 前出, 76.
P. Honig : 前出, 220.
小原潤一 : <i>精糖技術研究会誌</i> , 4, 28 (1955). |
|--|--|