あり、よって本実験の収率はすべてこの実測糖量をもとにして算出した。グルコン酸生成率は各菌株とも培養 7, 10, 14 日と急激に上昇し、14 日或いは 18 日でそれぞれ最高値に達している。併しこの時期を過ぎるといずれも対糖収率が可成り減少の傾向を示していることは注目すべきことである。この原因としてはグルコン酸より更に他の生産物へと代謝が進むため、或いは一旦生成されたグルコン酸が糖の消費された後の菌の発育、増殖に二次的に利用されるため等が考えられるが、これについては今後の研究にまち結論を得たいと考える。一方、糖の消費程度を見るといずれの菌株も培養 14 日後には殆ど消費し尽されており、これらは前記グルコン酸の生成状態と密接な関係を有していることが認められる。

この実験を通じ最もよくグルコン酸を生成した菌株は C 37 で、各菌株が最高の収量を示す 14~18 日迄のいずれの分析時期においても他の菌株より収率高く、培養 14 日後では析出石灰塩による定量の場合でも使用糖に対し 76.60% に達する収率を示し、静置培養におけるグルコン酸生成菌株としては最良のものと認められる。

この *Candida* sp. C 37 による 14 日間培養で 76.60% のグルコン酸収率は、従来の微又は細菌の静置培養によるグルコン酸の収量に匹敵するものであり、今後培養液の組成、培養条件等の改良によっては更に収量の増大、醗酵期間の短縮を計ることも充分可能なことと考えられるが、それら条件の検討については後報に譲ることとする。

要 括

果実より分離された 102 株の酵母について、グルコン酸生成菌株の選択実験を行った。その結果、*Candida* sp. 81 株がグルコン酸を生成することを認め、中 14 株は 14 日間培養で使用糖に対し 50% 以上の収率を示した。

次に、更にこれらの中でグルコン酸生成速度早く且つ収量の最もよい菌株を決定するため、前実験で特に収量多く 60% 以上の収率を上げた 6 菌株を用い、培養 7 日より 23 日にかけて一定日数毎にグルコン酸量を測定比較した。その結果いずれの菌株も培養 14 日から 18 日で最高収量に達しその後は可成り減少する傾向が見られ、一方糖も 14 日後には殆ど消費されていることが分った。この実験を通じグルコン酸生成速度最も早く且つ最高の収量を示したのは *Candida* sp. C 37 で、培養 14 日後には使用糖に対し 76.6% に及ぶグルコン酸を生成し、静置培養に於けるグルコン酸生成菌株としては最良のものであることを認めた。

終りに臨みこの研究を行うに当り終始御懇篤な御指導を賜った恩師佐々木西二教授に深謝致します。又本実験に用いた菌株の分離と同定に当たった当教室の吉田 忠助手の労を謝する。

(1) 佐々木西二, 高尾彰一 : 本誌, 32, 571(1958).

(3) 中沢亮治, 霜 三雄 : 本誌, 15, 547(1939).

(2) 佐々木西二, 高尾彰一 : 本誌, 32, 576(1958).

糖精製に利用するイオン交換法の研究 (第 3 報)*

色 素 汚 染 に 就 い て

岩 科 進 (明治製糖研究所)

昭和 33 年 3 月 24 日 受 理

イオン交換樹脂を糖液の精製処理に利用する場合、通常使用回数 (サイクル) の増加に伴って交換性能の低下を招来する。この徴候は脱塩、軟化及び脱色の各方式に於ても同様に認められ、夫々比抵抗値の減衰、平均 pH 値の緩徐な下降、置換効率の低下並びに急激な色素漏出 (Color Leak) となって現出される。この現象は一般に色素汚染^(1,15,24) (Color Contamination or Organic Fouling) と呼称されるものであり、使用回数の増加に伴って樹脂母体の網目組織の表層及び内部に蓄積される被処理液に由来する金属塩、或いは有機不純物の不可逆的吸着による汚染に基くものと考えられ、標準作業に於ける再生操作によっては効果的には除去出来ない。この状態に到る度合は樹脂の母体構造に基く物理性並びに化学性とその運用上の方法及び履歴によって大きく支配されるものであるが、当然樹脂へ導入する糖液の組成、即ち、含有されている汚染物質の量と形態が、この色素汚染に

* Studies on the Utilization of Ion Exchange Process in Sugar Refining. Part III.
On the Color Contamination of Anion Exchange Resins.

By Susumu IWASHINA (Research Institute of Meiji Sugar Mfg. Co. Ltd, Kawasaki)

到る時期の決定的要素となるものと判断される。

この色素汚染の現象は、他のイオン交換処理の分野に於ても経験されるものであるが、これに関する文献は極めて尠く、一部^(1, 8, 15, 28)を除きその障害を指摘し、その対策に就いて僅かに言及されているに過ぎない^(2~24)。勿論、この現象は強塩基性第 4 級アンモニウム塩型アニオン交換樹脂をクロール形として用いる精糖方式に於ても経験するところであって、以下このクロール形として用いるアニオン交換樹脂に関して実施した予備実験の結果二、三の知見を得たので茲に取纏めて報告する。

実 験 の 部

(I) 脱色能力の衰退に就いて 先ず脱色能力の衰退を再確認する意味で次の実験を行った。

1. 試料樹脂 この実験には R≡NX 型アニオン交換樹脂の I 型多孔質性の市販製品を供試した。
2. 実験規模 装置としては内径 32 m/m、全長 1280 m/m の硬質硝子管を用いて樹脂筒とし、試料樹脂 500 ml 宛を採取し、上記筒中に充填して単床を構成させた。この場合の樹脂層高は 600 m/m 内外である。樹脂筒は外套管内に納め温水循環により保温を計り、A、B 2 例の実験に供した。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 再生方法は再生剤として局法食塩を用い、10 lbs NaCl/ft³-R (=160 g NaCl/l-R) の標準再生位を使用し、10% NaCl 溶液として用いた。再生温度は 75°, 流速は SV 5, 流型は順流法であり、通液の

各条件は第 1 表中に示した通りである。

第 1 図 サイクル数の増加と脱色能力の消長

第 1 表 通液条件一覧表

区 分			A			B		
項 目			平均値	最高値	最低値	平均値	最高値	最低値
糖 色	濃 度	BX	54.8	58.2	51.0	62.7	65.9	58.4
	相 値	CV	4.10	5.00	3.22	1.94	4.60	1.06
灰分量	total ppm as NaCl	100BX Solids	990	1264	473	1110	3393	466
	pH		7.32	7.63	6.81	6.84	7.82	6.61
通 液	速 度	SV	4.85	7.00	3.50	6.86	8.40	5.00
サイ	クル	当りの処理量	28.9	30.0	20.0	30.5	88.0	2.0
全 処	理	量	1300			1373		
前 処	理	法	(炭酸飽充処理) +(活性炭処理)			(炭酸飽充処理) +(活性炭処理)		
通 液	管	理	規定量採取法			貫流点確認法		
原 料	糖	種 別	キューバ、ドミニカ、 インドネシア、台湾			ブラジル、キューバ、 台湾、オーストラリア、 ペルー、インドネシア フィリッピン、レユニ オン		

(備考) 分析方法は前報⁽²⁵⁾に準拠した

通液管理は(A)に対しては 1~5 サイクル迄 20 l/l-R、以下 30 l/l-R の規定量採取法に拠り (B)は処理液の色相値 CV 0.3 を貫流点 (Breakthrough Point) として設定して実施した。尚通液温度は 60°~70° の範囲で実施した。

4. 実験結果並びに考察 第 1 図に示した如く A、B、2 つの実験例に於ても、サイクルの増加に従い、その脱色能力は急速に衰退する徴候のあることが認められた。即ち、A、B 共に 38 サイクルより急激な色素漏出を示し、その脱色能力は著しく減退する。この場合、A 例に於ては規定量採取法による通液管理を実施しているため、各サイクル間に於てその脱色率の変動はさして大きくはないが、貫流点確認法による B 例に於ては A 例よりも比較的大である。又、平均脱色

率は B 例よりも A 例の方が良好であるが、これは糖濃度の差、及び通液管理の相違に基くものであって、前者は樹脂への拡散の問題、後者では各サイクル間の樹脂に対する負荷変動に基因する交換~再生の平衡が破れ、不均一な色素汚染の状態を齎らし、見掛上の再生効率の低下を来す結果であると思考される。尚、9, 26 及び 36 サイクルに見られる peak は灰分の影響⁽²⁵⁾によるものである。

(II) 色素汚染の状態に就いて クロール形アニオン交換樹脂の脱色能力は、通常当該樹脂を食塩を用いて再生すること

によって齎られるが、(I) 項に於て認められる脱色能力の衰退が、被処理糖液中の有機、無機不純物の汚染によるもので、食塩再生によって溶出し得ないものであるか否かを確認するために次の実験を行った。

1. 再生効率と色素汚染の関係 (I) 項と同様に R ≡ NX 型アニオン交換樹脂 I 型多孔質性製品 50 ml を用いて内径 16 m/m、全長 700 m/m の硬質硝子管を樹脂筒とし、樹脂層高大約 250 m/m の単床を構成させ、外套管内に納め、温水循環により保温を計り糖液処理による同樹脂層の脱色能力と 10 lbs NaCl/ft³-R の標準再生位に於て、再生時、同樹脂層より排出される再生廃液中に溶出する被吸着色素の状態を検討した。使用糖液はペルー、キューバ混合原糖を常法により処理した後、炭酸飽充法処理を実施し、少量の活性炭を加えて前処理後 pH を HCl で調整し、濾過助剤として Hyflosuper-cell を用いて濾過し、清澄糖液とした BX 63.0 pH 7.20 灰分量 NaCl/100 BXsolids として 400 ppm の組成のものを使用した。尚、本実験の通液条件は温度 70°, 流速は SV 5, 流型は順流法により再生法は前項に準じた。

実験結果並びに考察 第 2 図に被処理糖液、処理糖液及び再生廃液（以下各々 A. B. C と略称す）の 3 件について光電分光光度計（日立製作所製 EPU-2 型）による吸収スペクトルを示した。この場合 (A) は 270~275

第 2 図 樹脂処理前後の吸収スペクトル
(A) 被処理糖液 (B) 処理糖液 (C) 再生廃液

μm にプラトーが認められ、(B) では 275~280 μm に於て同様の吸収が認められた。

(C) ではこの波長域に於て若干の吸収が認められたが大きくなかった。河本⁽²⁶⁾ はカラメル色素が 275.5 μm に peak を有することを認めて居り、或いはこの吸収がそれに相当するか更に検討する必要があるが、然しながら、この吸収を示す物質の再生廃液中に於ける存在の小なることは認められる。次に 400, 420, 460, 500, 560 及び 720 μm の 7 波長別の吸光度より各々の色価⁽²⁷⁾ (Color Index) を算出し、上記各波長別の色価の和 Σa を求めた。この数値より 50 ml の樹脂能力と再生による吸着色素の溶出量を算出し、所謂、再生効率 (Regeneration Efficiency) を検討し、併せて色素汚染の状態を観察した。測色に当って検液は BX 50.0, pH 7.0

に規整して行い、色素量の表示は、前記計算による色価に、糖液の場合は糖濃度 BX 50.0 に於ける容量 (ml) 数を乗じた値を使用し、再生廃液の場合は予備試験の結果、再生液及びその洗液を合して BX 50.0 に於ける全処理糖液量の 1/4 容量とし、pH 規整後前者同様に測定を行い、糖液測色時と相当濃度に於ける色価を求め、液

量に乗じて色素量を算出した。

尚、ここで言う再生効率とは実験の便宜上採った一つの比較値であって、(C) に対しては可視部の測定には問題はないが、紫外部の吸収に於て 240 μm 以下

第 2 表 再生効率と色素汚染の関係

被処理糖液中の色 素量 (B)	樹脂層より漏出した色素量 (L)	樹脂層に吸着した色素量 (d)	再生時再生廃液中に溶出した色素量 (e)	再生後樹脂層に残留した色素量 (F)	脱色率 (%)	再生効率 (%)	吸着色素の残留率 (C)	色素汚染率 (%)
1374.51	141.90	1232.61	117.14	1115.47	89.68	9.50	90.50	81.15

下になると NaCl 溶液による吸収の影響が大きく若干の問題点が残される。

再生効率は 10% NaCl 溶液を使用し、10 lbs NaCl/ft³-R の標準再生位に於て、液温 75°, 流速 SV 5 の順流再生時に於ける再生度合を次式により示したものであり、再生効率(%) = $e/d \times 100$

又、色素汚染率は被処理液中の色素量に対し、再生後樹脂層に残留した色素量との関係を表わすものであり次式により示した。色素汚染率(%) = $F/B \times 100$

尚、事実上樹脂の不可逆的交換乃至吸着の状態は表中の C で表わされる。第 2 表に依り、樹脂に交換吸着された糖液中の色素は、再生廃液中に溶出される量少く、その大部分が樹脂に吸着された儘の状態で蓄積されて行く

ことが明らかとなった。従って、(I) 項に於て述べた脱色能力の衰退は、これら蓄積されて行く色素物質或いはその他の不純物が、その樹脂の汚染に対する許容限界に到ったときに、急激に現われて来るものと思われされる。尚、含窒素性物質の汚染に就いては別報⁽¹⁾で述べた。

2. 色素汚染によるイオン交換能力の低下について 前項に於て明らかにした色素汚染は、架橋共重合体として形成されている樹脂母体の網目構造の組織を汚染するため、その micro-channel 又は pore に影響を与え、

第 3 表 通 液 試 験 成 績 一 覧 表

サイ クル 数	分析結果 類別	糖濃度 (Brix)	見 掛 純糖率 (APC)	還元 糖比	pH	色 相 値	灰 分 量 (Total ppm/100BX as NaCl/Solids)	処理液 量 (l/l- R)	流 速 (SV)	原 料 糖 種 別	伴って、樹脂 内部への拡散 通路をふさ ぎ、或いは交 換基を隠蔽す るため ⁽⁸¹⁾ 、汚 染された樹脂 のイオン交換 能力は次第に 低下する傾向 を示して来 る。これは汚 染物質の量、 又は形により 支配される他 に、先に述べ た樹脂の母体 構造と性能、 及びその運用 上の方法並び に履歴により 異なるもので ある。次にこ の状態を検討 するため次の 実験を行っ た。
1	供試液	65.9	99.5	0.55	6.35	1.06	1000	34	5	レユニオン	〔試験方法〕 (I) 項と同 様に 2 種の R≡NX 型ア ニオン交換樹 脂 I 型多孔質 性製品を各 100 ml 宛計 測採取し、単 床を構成させ、 夫々外套管内 に納め、温水
	A	66.2	99.6	0.56	6.12	0.25					
	B	66.0	99.6	0.56	6.10	0.25					
2	供試液	61.4	99.4	0.61	6.55	1.04	1060	30	5	レユニオン	
	A	62.3	99.5	0.60	6.60	0.27					
	B	62.5	99.6	0.60	6.62	0.26					
3	供試液	60.0	98.6	0.32	6.77	1.28	1000	40	5	台 湾	
	A	61.2	99.0	0.31	6.62	0.22					
	B	61.0	99.0	0.32	6.72	0.21					
4	供試液	62.2	99.6	0.21	7.00	1.77	1150	34	5	ペ ル ー	
	A	63.8	99.6	0.21	6.30	0.21					
	B	63.8	99.6	0.21	6.33	0.21					
5	供試液	62.6	99.6	0.21	7.07	1.77	1150	40	5	ペ ル ー	
	A	63.8	99.6	0.21	6.50	0.26					
	B	64.2	99.6	0.20	6.53	0.26					
6	供試液	63.2	99.6	0.21	7.51	1.01	620	48	5	インドネ シア	
	A	64.6	99.6	0.20	6.71	0.14					
	B	64.8	99.6	0.20	6.66	0.13					
7	供試液	63.9	99.7	0.20	7.40	1.01	410	40	5	インドネ シア	
	A	64.5	99.8	0.20	7.00	0.13					
	B	64.8	99.8	0.20	6.87	0.13					
8	供試液	62.7	99.6	0.21	7.60	1.77	620	40	5	インドネ シア	
	A	62.1	99.8	0.21	6.71	0.25					
	B	62.3	99.6	0.21	6.72	0.24					
9	供試液	64.6	97.7	0.41	6.60	1.07	300	70	8	キューバ	
	A	64.7	97.7	0.41	6.85	0.22					
	B	64.6	97.9	0.41	6.90	0.22					
10	供試液	64.6	97.8	0.41	6.40	1.10	300	50	5	キューバ	
	A	65.6	97.5	0.42	6.71	0.22					
	B	66.0	97.6	0.42	6.52	0.21					
11	供試液	61.3	98.0	0.18	6.81	1.27	270	70	8	キューバ	
	A	62.4	99.1	0.18	6.61	0.21					
	B	62.3	98.9	0.18	6.50	0.21					
12	供試液	61.3	97.6	0.18	7.00	1.27	270	54	8	キューバ	
	A	62.6	97.1	0.18	6.59	0.19					
	B	62.5	97.6	0.18	6.55	0.20					
13	供試液	64.8	97.2	0.27	6.54	3.26	440	16	8	キューバ 及び ハイチ	
	A	65.2	96.9	0.27	6.56	0.30					
	B	64.9	97.5	0.27	6.50	0.26					
14	供試液	61.3	98.1	0.18	6.89	1.30	450	80	8	キューバ 及び ハイチ	
	A	63.2	98.1	0.18	6.00	0.76					
	B	63.2	98.0	0.18	5.73	0.23					
15	供試液	61.4	97.7	0.28	6.80	3.55	500	16	5	キューバ 及び ハイチ	
	A	61.9	97.9	0.30	6.34	0.30					
	B	62.1	97.8	0.30	5.75	0.28					
16	供試液	65.4	98.1	0.30	7.02	1.55	460	54	8	ハ イ チ	
	A	66.3	97.6	0.29	6.32	0.28					
	B	66.5	98.8	0.30	6.48	0.27					
17	供試液	65.8	97.9	0.30	6.80	1.55	460	50	8	ハ イ チ	
	A	66.6	98.2	0.29	6.32	0.24					
	B	66.5	97.8	0.29	6.26	0.24					
18	供試液	65.8	97.9	0.30	6.91	1.55	460	40	8	ハ イ チ	
	A	66.0	98.7	0.31	6.21	0.26					
	B	65.8	99.1	0.32	6.18	0.26					

汚染の増大に伴って、樹脂内部への拡散通路をふさぎ、或いは交換基を隠蔽するため⁽³¹⁾、汚染された樹脂のイオン交換能力は次第に低下する傾向を示して来る。これは汚染物質の量、又は形により支配される他に、先に述べた樹脂の母体構造と性能、及びその運用上の方法並びに履歴により異なるものである。次にこの状態を検討するため次の実験を行った。

〔試験方法〕
(I) 項と同

様に 2 種の R=NX 型アニオン交換樹脂 I 型多孔質性製品を各 100 ml 宛計測採取し、単床を構成させ、夫々外套管内に納め、温水

19	{	供試液	65.8	97.9	0.31	6.49	1.55	460	40	8	ハ イ チ	循環により保 温を計り、同 一条件下に於 て実験に供し た。樹脂筒は 内径 23m/m, 全長 650m/m の硬質硝子管 を以って充当 し、この場合 の層高は 240 m/m 程度で ある。再生条 件は (I) 項に 準じ被処理糖 液は炭酸飽充 法処理並びに 骨炭法処理を 前処理として 経過したもの を供試し、通 液温度は 70° を中心として 管理した。そ の他必要条件 は第 3 表中に 記載した。 【実験結果 並びに考察】 第 3 表に示 した履歴に於 て、50サイク ル経過した樹 脂の中性塩分 解能力は第 4 表に掲げる如 くなった。 即ち、A.B 両者の脱色能 力に大差は認 められなかつ たが、その中 性塩分解能力 の低下につい ては約12%の
		A	67.4	98.2	0.32	5.80	0.25					
		B	66.6	98.7	0.32	5.76	0.24					
20	{	供試液	65.4	97.8	0.23	6.57	1.40	430	40	8	ハ イ チ	
		A	66.2	98.7	0.25	6.15	0.28					
		B	66.5	98.6	0.24	6.19	0.28					
21	{	供試液	64.3	98.3	0.17	5.88	1.40	350	40	8	ハ イ チ	
		A	66.0	98.2	0.20	5.65	0.29					
		B	66.0	98.2	0.20	5.42	0.28					
22	{	供試液	64.8	98.7	0.17	6.77	1.40	350	50	8	ハ イ チ	
		A	66.1	98.6	0.17	6.42	0.31					
		B	66.4	98.4	0.17	6.30	0.28					
23	{	供試液	64.1	97.0	0.16	6.88	1.40	1400	30	8	ハ イ チ	
		A	65.9	98.0	0.15	6.87	0.52					
		B	65.7	97.8	0.16	6.79	0.50					
24	{	供試液	63.8	97.7	0.16	6.87	1.40	1500	30	8	ハ イ チ	
		A	66.2	97.8	0.17	6.91	0.55					
		B	65.8	98.3	0.17	6.80	0.45					
25	{	供試液	64.0	97.7	0.16	6.92	1.40	1500	20	8	ハ イ チ	
		A	66.2	98.1	0.20	6.47	0.45					
		B	66.3	98.0	0.20	6.82	0.44					
26	{	供試液	60.8	98.3	0.17	6.95	1.08	460	40	8	ハ イ チ	
		A	62.7	98.9	0.18	5.76	0.23					
		B	63.0	98.8	0.18	5.84	0.22					
27	{	供試液	60.7	98.5	0.18	6.62	1.08	480	40	8	ハ イ チ	
		A	62.2	99.1	0.17	6.51	0.18					
		B	61.8	99.3	0.17	6.56	0.18					
28	{	供試液	60.7	98.5	0.18	6.62	1.08	480	40	8	ハ イ チ	
		A	62.6	98.5	0.19	6.60	0.22					
		B	62.6	98.5	0.19	6.58	0.22					
29	{	供試液	60.7	98.5	0.18	6.62	1.08	480	30	8	ハ イ チ	
		A	62.1	98.3	0.20	6.61	0.22					
		B	61.9	98.3	0.20	6.30	0.22					
30	{	供試液	66.0	97.2	0.22	6.86	1.15	330	40	8	ドミニカ	
		A	66.3	98.2	0.23	6.03	0.23					
		B	66.2	98.2	0.23	5.93	0.23					
31	{	供試液	66.0	97.2	0.25	6.82	1.15	330	50	8	ドミニカ	
		A	66.0	99.3	0.26	6.12	0.24					
		B	66.3	98.9	0.26	6.14	0.23					
32	{	供試液	65.4	99.1	0.25	6.97	1.17	390	40	8	ドミニカ	
		A	67.3	99.1	0.26	6.34	0.22					
		B	67.5	99.0	0.25	6.50	0.22					
33	{	供試液	65.4	99.1	0.25	6.97	1.17	390	50	8	ドミニカ	
		A	66.4	99.0	0.26	6.07	0.21					
		B	66.7	98.9	0.26	6.17	0.20					
34	{	供試液	65.2	98.7	0.23	6.86	1.16	370	50	8	ドミニカ	
		A	67.2	98.8	0.24	6.00	0.23					
		B	67.2	98.8	0.24	6.08	0.23					
35	{	供試液	65.2	98.7	0.23	6.86	1.16	370	40	8	ドミニカ	
		A	63.2	99.0	0.26	6.38	0.23					
		B	63.2	99.0	0.26	6.46	0.23					
36	{	供試液	66.4	97.6	0.28	7.05	1.58	610	40	8	キューバ	
		A	67.9	99.1	0.30	6.68	0.24					
		B	68.1	99.0	0.30	6.72	0.24					
37	{	供試液	66.4	97.6	0.28	6.83	1.58	610	40	8	キューバ	
		A	66.2	98.6	0.32	6.35	0.26					
		B	66.2	98.9	0.32	6.46	0.26					
38	{	供試液	63.2	98.1	0.27	6.80	1.75	760	40	8	キューバ	
		A	64.6	99.1	0.31	6.50	0.26					
		B	64.6	99.1	0.30	6.60	0.26					
39	{	供試液	63.2	98.1	0.27	6.71	1.75	750	40	8	キューバ	
		A	63.7	98.6	0.30	6.41	0.30					
		B	63.0	99.1	0.30	6.50	0.28					
40	{	供試液	62.4	98.5	0.28	7.29	1.58	780	40	8	キューバ	
		A	62.8	98.7	0.32	5.92	0.23					
		B	63.3	98.2	0.32	5.98	0.23					

41	供試液	62.9	98.5	0.29	6.92	1.60	710	40	8	キューバ	差のあることが認められ
	A	63.2	98.5	0.37	6.20	0.21					
	B	63.1	98.6	0.37	6.42	0.21					
42	供試液	62.9	98.5	0.29	6.95	1.60	710	40	8	キューバ	た。これは樹脂外観の着色
	A	63.2	98.7	0.37	6.17	0.23					
	B	63.2	98.7	0.37	6.25	0.23					
43	供試液	62.3	97.6	0.38	6.42	1.60	710	40	8	キューバ	度によっても明らかに認め
	A	62.3	98.3	0.39	5.96	0.24					
	B	63.1	97.3	0.39	5.99	0.24					
44	供試液	64.3	97.6	0.32	6.59	1.20	400	40	8	キューバ	られる如く、有機物、即ち色素物質その他による汚染
	A	64.3	97.5	0.35	6.39	0.19					
	B	63.4	98.6	0.35	6.20	0.18					
45	供試液	64.3	97.6	0.32	6.50	1.20	400	40	8	キューバ	の結果であると共に、第 5 表に示す如く、無機物による汚染も認められ、これらの影響によるものと思われる。
	A	64.3	97.8	0.35	6.20	0.17					
	B	64.3	97.8	0.35	6.12	0.17					
46	供試液	64.0	98.0	0.32	6.40	1.20	400	40	8	キューバ	の汚染が多い
	A	64.0	98.2	0.37	5.90	0.17					
	B	64.2	97.8	0.37	5.93	0.17					
47	供試液	64.0	98.0	0.32	6.52	1.20	400	40	8	キューバ	
	A	64.0	97.3	0.38	5.97	0.17					
	B	64.2	97.9	0.38	5.96	0.17					
48	供試液	64.0	98.0	0.34	6.46	1.20	400	40	8	キューバ	
	A	64.8	97.5	0.38	6.11	0.18					
	B	64.8	97.6	0.36	6.20	0.18					
49	供試液	65.2	98.2	0.30	6.71	1.49	430	40	8	キューバ	
	A	65.6	98.0	0.42	6.26	0.18					
	B	65.3	98.3	0.42	6.20	0.18					
50	供試液	65.7	98.0	0.30	6.75	1.49	430	40	8	キューバ	
	A	65.3	98.6	0.36	6.52	0.21					
	B	65.4	98.6	0.37	6.55	0.21					

第 4 表 50 サイクル経過後に於ける中性塩分解能力の推移

イオン交換能力 試料樹脂	中性塩分解能力 meq/ml-Wet-R		能力低下 (%)
	未使用品	50 サイクル経過後	
A	1.034	0.791	-23.50
B	0.942	0.608	-34.45

が、これは恐らく糖液中に存在するコロイド状の酸化鉄に由来するものと考えられる。又、条件如何により

色素とも (一) 荷の錯イオンを形成⁽³⁰⁾ するため、これが樹脂に捕捉されるものと思われ。以上の結果から、明らかに色素汚染は樹脂に対する有機、無機物の不可逆的吸着によるもので、そのイオン交換能力を低下させることが認められた。

要 約

一般にイオン交換樹脂を利用する処理法に於て、通常使用回数 (サイクル) の増加に伴って経験される色素汚染について検討した。その結果、色素汚染に基因する脱色能力の衰退を確認し、標準再生法によっては交換吸着された色素物質は完全に溶出されず、樹脂中に残留し、蓄積されることを明らかとし、且つ、50 サイクル迄の通液試験を実施し、汚染物質は有機物のみでなく、無機物の汚染によることも明らかとした。更に、これらの影響がイオン交換能力の低下を齎らすことをも認めた。

従って、この色素汚染は樹脂母体の網目組織の表層、及び内部に蓄積される被処理液に由来する金属塩、或いは有機不純物の不可逆的吸着によるものと定義し、この度合は、樹脂の母体構造の物理性、並びに化学性、及びその運用上の方法並びに履歴によって大きく支配されると共に、樹脂に導入する被処理液の組成、即ち含有されている汚染物質の量と形態がこの色素汚染による影響を示すに到る時期の決定的要素となることを指摘した。

本報告は昭和 33 年 3 月 22 日、日本農芸化学会関東支部第 182 回講演会に於て、その要旨を発表した。

第 5 表 無機物による色素汚染

分析値 試料樹脂	全灰分量 ⁽¹⁾		鉄 ⁽²⁾	
	未用	使用品 50 サイクル経過後	未用	使用品 50 サイクル経過後
A	0.044	0.160	0.0020	0.0440
B	0.043	0.115	0.0019	0.0360

(注) 表示値は樹脂の乾燥重量を基準とする百分率である。

(1) 炭酸灰分として表示した。

(2) 炭酸灰分の塩酸抽出液についてキレート滴定法^{(29) (25)} を応用して Fe⁺⁺⁺ として算出した。

- (1) 岩科 進, 宮尾豊太郎, 浅見利治: 精糖技術研究会誌, 6, 23 (1957).
- (2) Wm. A. Blann: U.S.P. 2451272., (Oct. 1948).
- (3) A. B. Mindler: *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1211 (1948).
- (4) M. Handelman, R. H. Rogge: *Chem. Eng. Pro.*, 44, 8, 583 (1948).
- (5) T. H. Newkirk, M. Handelman: *Ind. Eng. Chem.*, 41, 452 (1949).
- (6) H. W. Mijer: *Brit. P.* 616278., (Jan. 1949).
- (7) M. Borghi: *Ind. Saccr. Ital.*, 42, 78 (1949).
- (8) I. M. Abrams, B. N. Dickinson: *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2521 (1949).
- (9) D. M. Stromquist, H. E. Ellison: *Sug.*, 45, 2, 27 (1950).
- (10) G. S. Benin, E. E. Shnaider: *Sakhasnaya Prom.*, 25, 7, 11 (1951). *C. A.*, 46, 3778f (1952).
- (11) P. L. Sarma, A. G. Keller: *Int. Sug. J.*, 55, 6, 31 (1955).
- (12) 小原潤一: 精糖技術研究会誌, 4, 22(1955).
- (13) 浜明, 鯉坂弥隆: 同上, 4, 48 (1955).
- (14) 清水 博: 化学工学, 20, 5, 259 (1956); 20, 6, 302 (1956).
- (15) F. X. McGarvey, J. W. Moffett: *Power Eng.*, 97 (Jan. 1956).
- (16) 大友桂介: 本誌, 30, 1, A-9 (1956).
- (17) 岡本昇二: 科学と工業, 30, 62 (1956).
- (18) H. E. Weaner: *Sug.*, 51, 7, 26 (1956).
- (19) 小島勝良: 澱粉糖技術研究会誌, 15, 24 (1957).
- (20) 小島研究所: イオン交換, p. 16 (April 1957).
- (21) 岩科 進, 宮尾豊太郎, 浅見利治: 精糖技術研究会誌, 前出.
- (22) R. Kunin, F. X. McGarvey: "Ion Exchange Technology" (Edited by F. C. Nachod and J. Schubert) p. 110 (1956).
- (23) N. W. Frisch, R. Kunin: *Ind. Eng. Chem.*, 49, 9, 1365 (1957).
- (24) 山根武雄: 食品工業, 1, 1, 1 (1958).
- (25) 岩科 進: 本誌, 31, 5, 293 (1957).
- (26) 河本正彦: 日農化大会発表 (April 1956). 酒井重男, 清水俊秀: 兵庫農大研究報告, 2, 2, 107 (1956).
- (27) 日本精糖工業会: 国際砂糖分析統一会議報告, p. 2 (Oct. 1954).
- (28) 上野景平: キレート滴定法, p. 97 (1956).
- (29) 星川玄児: 分析化学, 4, 9, 582 (1955).
- (30) E. Bloch, R. J. Ritchie: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 12, 1581 (1947).
- (31) 岩科 進: 未発表.

糖精製に利用するイオン交換法の研究 (第 4 報)*

色素汚染の傾向と共存塩類の影響に就いて

岩 科 進 (明治製糖研究所)

昭和 33 年 3 月 24 日 受 理

前報⁽¹⁾に於て, イオン交換樹脂の色素汚染 (Color Contamination or Organic Fouling) の現象に就いて述べ, その障害は通常の再生操作によって効果的に除去出来ない被処理液に由来する有機, 無機不純物の不可逆的吸着によって齎されるもので, 次第に交換性能を低下して行くことを明らかにしたが, 本報ではその過程に於て, これら不可逆的吸着による汚染物質が交換~再生の反覆操作, 即ち, 使用回数 (サイクル) の増加に伴って樹脂母体に蓄積されて行く状態を, クロール形として用いる R≡NX 型アニオン交換樹脂に就いて, 色価⁽²⁾の面から検討しその傾向を把握することが出来たのでその実験結果を取纏めて報告する。

実 験 の 部

1. 試料樹脂 強塩基性第 4 級アンモニウム塩型アニオン交換樹脂の市販製品 4 種類を対象とした。これらの樹脂は次の性状を有するもので, 何れも球状 (Beads Form) のものである。

A……I 型多孔質性製品
(Amberlite IRA-401)

C……II 型多孔質性製品
(Duolite A-102)

B……I 型多孔質性製品
(ダイヤイオン SA-101)

D……II 型緻密質性 (Translucentgel type) 製品
(Duolite A-40)

* Studies on the Utilization of Ion Exchange Process in Sugar Refining. Part IV. Tendencies of Color Contamination on the Strongly Basic Anion Exchange Resins and Its Affection of Inorganic Salts within Sugar Solutions.
By Susumu IWASHINA (Research Institute of Meiji Sugar Mfg Co. Ltd. Kawasaki)