〔農化 第 35 卷, 第 8 号, p.778~785, 1961〕

イオン交換樹脂に対するアミノ酸の挙動 (第 2 報)*

イオン交換樹脂におけるアミノ酸と無機イオン間の動的平衡について

日野哲雄, 伊東克己, 林 弘一 (味の素株式会社川崎工場)

昭和 35 年 12 月 27 日 受 理

緒 言

著者等は本研究の第 1 報⁽¹⁾において各種のイオン交換樹脂に対するアミノ酸の交換容量について検討を加え、それぞれアミノ酸及びイオン交換樹脂によって交換容量が異なること、強酸性樹脂についてはさらに架橋度によっていわゆる分子篩的效果のあること等について論じたが、本報告では各種アミノ酸について動的平衡について検討し、数種類のアミノ酸については静的平衡についても比較検討を行ったのでその経過を綜めて報告する。

実 験 の 部

I. 実験方法

i) 動的平衡 使用樹脂を遊離型となしその約 50 ml を 1.8×20 cm のカラムに充填し (別に中性塩分解能及び無機イオンに対する交換容量を測定しておく), これにアミノ酸とその吸着を妨げる酸類, 塩基類, 塩類との混液を流下させる. アミノ酸の濃度は 0.05 ないし 0.2 mol/l で総量はすべて樹脂のもついわゆる交換容量と等モルにする.

妨害物質はアミノ酸に対して 4 倍モルまで変化させる. 樹脂を通過させる流速は空間速度で 2.0 以下にし, 貫

第 1 表 強酸性樹脂における塩酸系の動的平衡

アミノ酸	HCl/Amino acid (c-1)	K_H^{AA}	アミノ酸	HCl/Amino acid (c-1)	K_H^{AA}	アミノ酸	HCl/Amino acid (c-1)	K_H^{AA}
DL-アラニン	0.0	8.180	L-ヒスチジン	0.0	51.701	L-フェニルアラニン	0.0	99.000
	1.0	5.952		1.0	2.182		1.0	13.700
	2.0	1.381		2.0	1.125		2.0	4.685
	3.0	0.753		3.0	1.066		3.0	2.646
	4.0	0.494		4.0	1.002		4.0	2.054
L-アルギニン	0.0	20.100	L-ロイシン 及び イソロイシン	0.0	99.001	DL-セリン	0.0	4.491
	1.0	1.912		1.0	13.905		1.0	3.412
	2.0	0.974		2.0	4.706		2.0	0.944
	3.0	0.901		3.0	2.502		3.0	0.462
	4.0	0.852		4.0	1.704		4.0	0.312
L-アスパラギン酸	0.0	2.680	L-リジン	0.0	8.261	L-スレオニン	0.0	3.221
	1.0	1.677		1.0	2.252		1.0	2.503
	2.0	0.763		2.0	1.162		2.0	0.734
	3.0	0.554		3.0	1.111		3.0	0.542
	4.0	0.295		4.0	1.012		4.0	0.393
L-グルタミン酸	0.0	2.263	DL-メチオニン	0.0	3.833	DL-トリプトファン	0.0	6.004
	1.0	1.445		1.0	3.454		1.0	5.811
	2.0	0.966		2.0	2.062		2.0	4.851
	3.0	0.648		3.0	1.205		3.0	4.751
	4.0	0.447		4.0	0.856		4.0	4.492
L-グリシン	0.0	12.303	L-プロリン	0.0	3.762	L-バリン (L-ハイドロキシ キシプロリン)	0.0	3.212
	1.0	5.804		1.0	3.011		1.0	(2.371)
	2.0	1.700		2.0	1.393		2.0	2.945
	3.0	0.801		3.0	0.884		3.0	(1.011)
	4.0	0.471		4.0	0.602		3.0	(0.342)
							4.0	1.466
								(0.298)
								(0.192)

K_H^{AA} : $K_H^{Amino\ acid}$ の略, 以下同様.

* Studies on the Behavior of Amino Acids on Ion Exchange Resins. Part II. Dynamic Equilibria between Amino Acids and Inorganic Ions in Ion Exchange Resins.

By Tetsuo HINO, Katsumi ITÔ and Kôichi HAYASHI (Ajinomoto Co., Inc.)

第 1 図 Duolite C-25 におけるアミノ酸吸着に及ぼす塩酸の影響

1. ハイドロキシプロリン, 2. セリン, 3. アスパラギン酸, 4. スレオニン, 5. アラニン, 6. グルタミン酸, 7. グリシン, 8. プロリン, 9. メチオニン, 10. アルギニン, 11. ヒスチジン, 12. リジン, 13. バリン, 14. ロイシン (イソロイシン), 15. フェニルアラニン, 16. トリプトファン

第 2 図 吸着量に及ぼす影響 [Duolite C-25 に対するセリン吸着 (塩酸及びクエン酸の比較), Duolite A-102 に対するグルタミン酸吸着 (苛性ソーダ及びアンモニアの比較)]

1. NaOH/Glu 2. HCl/Ser 3. Citric/Ser 4. $\text{NH}_4\text{OH/Glu}$

流後は直ちに純水を樹脂量の 5 ないし 10 倍で洗い, 漏出液及び吸着液について第 1 報の方法で分析を行った。

貫流全アミノ酸量と吸着しなかったアミノ酸量から選択係数 K を求め動的平衡を論じた。

ii) 静的平衡 : 動的平衡に用いたものと同一組成のアミノ酸溶液をビーカーにとり, 乾燥した遊離型の樹脂 (80°, 3 時間真空乾燥) を 5.0 ないし 10.0 g を入れる。この場合アミノ酸の絶対量と樹脂の交換容量は等モルであることは動的平衡の場合と同様である。樹脂含有液を移述するように室温で 3 時間の攪拌を行って, 樹脂と液を分離し良く水洗を行って各区分のアミノ酸量を測定した。

II. 強酸性樹脂における動的平衡

i) 塩酸系 : 実験結果は各アミノ酸の等電点より酸性側における平衡であって, 第 1 表及び第 1 図の如くである。すなわち等電点において交換容量或いは選択係数 K が最大である。第 1 図は縦軸に吸着量, 横軸に c (アミノ酸に対する塩酸のモル比に 1 を加算したもの) をプロットしたものであるが, 或る c の範囲ではそれぞれのアミノ酸が直線関係にあることがわかる。トリプトファンやフェニルアラニン, ロイシンは塩酸の影響をあまり受けないが, アスパラギン酸, グルタミン酸やセリン, スレオニン, アラニン, グリシン, ハイドロキシプロリンは非常に影響を受け易く, c の増加と共に選択係数が顕著に低下する。この結果は W. H. Stein and S. Moore⁽²⁾ の方法によるカラムクロマトグラフィーの際初期に溶出するアミノ酸とほぼ一致する。

また塩基性アミノ酸はほとんど同一挙動をとっていることは興味がある。

ii) クエン酸系 : i) 項において塩酸の影響を検討しその効果が著しいことを知ったが, クエン酸のような弱酸の場合にはどうであるかを見たのが第 2 図である。クエン酸によっては余り影響を受けないことが明瞭である。ここではセリンだけについて検討を加えたが, 他のアミノ酸についても同じような傾向をもつものと推定される。

第2表 強塩基性樹脂における苛性ソーダ系の動的平衡

アミノ酸	NaOH/ Amino acid (c-1)	K_{OH}^{AA}	アミノ酸	NaOH/ Amino acid (c-1)	K_{OH}^{AA}	アミノ酸	NaOH/ Amino acid (c-1)	K_{OH}^{AA}
DL-アラニン	0.0	3.172	L-ロイシン	0.0	4.402	DL-セリン	0.0	124.003
	0.5	1.381	(D-アラ及び	0.5	3.701		0.5	7.078
	1.0	0.845	L-イソロイシ	1.0	1.105		1.0	5.678
	1.5	0.576	ン)	1.5	0.302		1.5	2.339
	2.0	0.392		2.0	0.201		2.0	0.444
L-アスパラ	0.0	∞	L-リジン	0.0	0.963	L-スレオニン	0.0	9.871
ギン酸	0.5	∞		0.5	—		0.5	7.002
	1.0	3.121		1.0	0.764		1.0	0.845
	1.5	2.075		1.5	0.382		1.5	0.272
	2.0	1.793		2.0	0.208		2.0	0.161
L-グルタ	0.0	∞	DL-メチオ	0.0	0.859	L-パリン	0.0	5.990
ミン酸	0.5	49.006	ニン	0.5	—		0.5	3.880
	1.0	19.002		1.0	—		1.0	2.961
	1.5	2.001		1.5	—		1.5	—
	2.0	1.304		2.0	—		2.0	2.062
グリシン	0.0	8.938	L-プロリン	0.0	1.719	DL-トリプト	0.0	8.341
	0.5	5.582		0.5	0.771	ファン	0.5	6.822
	1.0	1.257		1.0	0.723		1.0	0.242
	1.5	0.374		1.5	—		1.5	0.197
	2.0	0.231		2.0	0.245		2.0	0.146
L-ヒスチジン	0.0	∞	L-フェニル	0.0	∞	L-ヒドロ	0.0	1.228
	0.5	∞	アラニン	0.5	49.004	キシプロリン	0.5	1.065
	1.0	3.411		1.0	19.002		1.0	0.976
	1.5	1.352		1.5	2.013		1.5	0.126
	2.0	0.815		2.0	1.331		2.0	0.097

第3図 Duolite A-102 におけるアミノ酸の吸着に及ぼす苛性ソーダの影響

1. ハイドロキシプロリン, 2. リジン, 3. ロイシン(イソロイシン), 4. トリプトファン, 5. スレオニン, 6. グリシン, 7. プロリン, 8. アラニン, 9. セリン, 10. ヒスチジン, 11. フェニルアラニン, 12. グルタミン酸, 13. アスパラギン酸, 14. パリン

III. 強塩基性樹脂における動的平衡

i) 苛性ソーダ系 : 実験はアミノ酸の等電点よりアルカリ側において行ったものであって, 結果は第2表及び第3図に示す. これら図表からアスパラギン酸, グルタミン酸, パリン, フェニルアラニン等は苛性ソーダによる影響の受け方が少ないが, リジン, ロイシン, ハイドロキシプロリン等は非常に大きく影響を受け, その点は強酸性樹脂の場合と異っている.

ii) アンモニア系 : ここではグルタミン酸についてのみ検討を行ったが, 苛性ソーダに比べてアンモニアによる平衡は第2図に示されている如く影響は少い.

IV. 中酸性樹脂における動的平衡 中酸性樹脂については代表的なアミノ酸6種類を選んで塩酸系において検討を加えた(第3表及び第4図). リジンの選択係数は塩酸の存在と共に急激に低下するが, フェニルアラニンはそれほど低下しない. その他のアミノ酸もそれほど低下せず全領域に亘って選択係数は極めて小である.

V. 中塩基性樹脂における動的平衡 アミノ酸として6種類を選んで, 苛性ソーダ系について検討した(第4表及び第5図). グルタミン酸は選択係数は大きい, 苛性ソーダの影響も大きく受ける. 他のアミノ酸は一般に選択係数は極めて小さい.

VI. 弱酸性樹脂における動的平衡 弱酸性樹脂の有効 pH 範囲は7.0ないし 14.0 といわれている.

第 3 表 中酸性樹脂における塩酸系の動的平衡

アミノ酸	HCl/Amino acid (c-1)	K_H^{AA}	アミノ酸	HCl/Amino acid (c-1)	K_H^{AA}	アミノ酸	HCl/Amino acid (c-1)	K_H^{AA}
L-アスパラギン酸	0.0	0.036	L-グルタミン酸	0.0	0.038	グリシン	0.0	0.058
	0.5	0.008		1.0	0.028		1.0	0.040
	1.0	0.007		2.5	0.023		2.5	0.018
				3.5	0.022		3.5	0.018
L-リジン	0.0	4.586	L-フェニルアラニン	0.0	0.313	L-スレオニン	0.0	0.073
	1.0	0.235		1.0	0.272		1.0	0.033
	2.5	0.028		2.5	0.169		2.5	0.026
	3.5	0.013		3.5	0.157		3.5	0.025

第 4 表 中塩基性樹脂における苛性ソーダ系の動的平衡

アミノ酸	NaOH/Amino acid (c-1)	K_{OH}^{AA}	アミノ酸	NaOH/Amino acid (c-1)	K_{OH}^{AA}	アミノ酸	NaOH/Amino acid (c-1)	K_{OH}^{AA}
L-グルタミン酸	0.0	1.092	L-リジン	0.0	0.017	グリシン	0.0	0.134
	0.5	0.562		0.5	0.009		0.5	0.130
	1.0	0.154		1.0	0.009		1.0	0.120
	1.5	0.088		1.5	0.007		1.5	0.049
	2.0	0.073		2.0	0.005		2.0	0.037
L-フェニルアラニン	0.0	0.118	L-ロイシン	0.0	0.164	L-スレオニン	0.0	0.077
	0.5	0.101		0.5	—		0.5	0.073
	1.0	0.049		1.0	0.044		1.0	0.015
	1.5	0.023		1.5	0.027		1.5	0.011
	2.0	0.017		2.0	0.006		2.0	0.002

第 4 図 Duolite C-62 におけるアミノ酸の吸着に及ぼす塩酸の影響

1. アスパラギン酸 2. リジン 3. グリシン
4. グルタミン酸 5. フェニルアラニン

第 5 図 Duolite A-30 におけるアミノ酸の吸着に及ぼす苛性ソーダの影響

1. スレオニン 2. リジン 3. ロイシン
4. フェニルアラニン 5. グリシン 6. グルタミン酸

第 5 表 弱酸性樹脂における
塩酸系の動的平衡

Ex. No.	HCl/Lysine (c-1)	K_{H}^{AA}
1	0.0	2.505
2	0.2	1.133
3	0.5	0.490
4	1.0	0.022

そこで第 1 報において塩基性アミノ酸の飽和吸着量について考察したが、ここではそのうちリジンを選んで酸性アミノ酸及び

塩酸存在下の影響を調べてみた。第 5 表、第 6 表及び第 6 図はその実験結果であって、塩酸によってはリジンの吸着量は片対数グラフで直線的に低下することがわかった。また酸性アミノ酸として選んだグルタミン酸によっても塩酸に匹敵するくらいリジンの吸着に影響を及ぼす。

VII. 弱塩基性樹脂における動的平衡 酸性アミノ酸に対するアンモニア、リジン、中性塩の影響を検討した (第 7 表、第 8 表、第 9 表、第 10 表、第 7 図)。弱塩基性樹脂の有効 pH は 0~7.0 といわれているが、第 9 表、第 10 表に見られるようにアスパラギン酸に対する食塩の影響、グルタミン酸に対する塩化アンモニアの影響の如く、供試液の pH とは無関係に選択係数はその量

と共に減少する。

このことはイオン交換樹脂に対するアミノ酸の吸着は

第 6 図 Amberlite IRC-50 におけるリジン吸着に及ぼすグルタミン酸及び塩酸の影響

1. 塩酸 2. グルタミン酸

見かけの pH のみでは論ずることはできないことを物語っているもので、溶液のイオン強度によって大きく影響されることを示している。このときの溶液の pH はそれぞれグルタミン酸の場合に 3.20、アスパラギン酸の場合に 2.88 であって等電点である。ただし溶液の貫流初期には溶液の中性塩が極めて僅かではあるが分

第 7 表 弱塩基性樹脂における
アンモニア系の動的平衡

Ex. No.	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{Glu}$ (c-1)	pH	$K_{\text{OH}}^{\text{AA}}$
1	0.0	3.2	0.721
2	0.2	—	0.695
3	0.5	—	0.176
4	1.0	6.8	0.058

第 8 表 弱塩基性樹脂における
リジン系の動的平衡

Ex. No.	Lys/Glu (c-1)	pH	$K_{\text{OH}}^{\text{AA}}$
1	0.0	3.2	0.721
2	0.2	—	0.658
3	0.5	—	0.119
4	1.0	6.7	0.063

第 9 表 弱塩基性樹脂における
食塩系の動的平衡

Ex. No.	NaCl/Asp (c-1)	溶液 pH	$K_{\text{OH}}^{\text{AA}}$
1	0.0	2.80	—
2	0.1	"	0.646
3	0.3	"	0.364
4	0.5	"	0.250
5	1.0	"	0.039

第 10 表 弱塩基性樹脂における
塩化アンモニア系の動的平衡

Ex. No.	$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Glu}$ (c-1)	溶液 pH	$K_{\text{OH}}^{\text{AA}}$
1	0.0	3.20	0.235
2	0.01	"	0.196
3	0.10	"	0.148
4	0.50	"	0.021
5	1.0	"	1.000

第 7 図 弱塩基性樹脂に対する酸性アミノ酸の吸着に及ぼすアンモニア、リジン、食塩、塩化アンモニアの影響

1. 塩化アンモニア (Duolite A-4 におけるグルタミン酸)
2. 食塩 (" A-7 " アスパラギン酸)
3. リジン (" A-7 " グルタミン酸)
4. アンモニア (" A-7 " ")

第 8 図 漏出曲線 (Duolite C-25 におけるセリンの漏出曲線に及ぼす塩酸の影響)

4.0 $K=0.312$ 3.0 $K=0.464$ 2.0 $K=0.942$
1.0 $K=3.41$ 0 $K=4.49$

第 9 図 Duolite C-25 におけるアミノ酸の交換速度

色定量を行い初濃度 C_0 と各区分の濃度 C との割合をあらわした。この図から塩酸の影響は漏出点を早くし、且つ交換容量を小さくしているようすが伺われる。漏出曲線の形状は貫流条件 (例えば流速) を変化させれば同一組成の貫流液の場合でももちろん変ってくるが全体としての交換容量は変化しないはずである。

IX. 強塩基性樹脂における動的平衡に及ぼすアミノ酸濃度の影響 I 項記載の実験方法のように動的平衡を検討する場合に貫流アミノ酸濃度を $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/l}$ とし、かつこれに対して苛性ソーダを最高 2 モル比まで添加してその影響をモル比からのみ論じたが、ここでは同一モル比の溶液の場合に果して濃度による影響がないかどうかをしらべてみた。実験方法は一般の動的平衡の場合と同一であるが、アミノ酸としてグリシンを用い苛性ソーダとグリシンの比を 1.0 となし、貫流時の濃度及び結果は第 11 表の通りである。このように苛性ソーダもしくはグリシン濃度が 1 mol/l 以下程度であればほとんど影響がない。

X. 動的平衡と静的平衡の比較 前述の動的イオン交換平衡においては、非吸着性イオンはたえず系外に流出するが、静的イオン交換平衡においてはそのようなことはなく、従って選択係数 K は動的平衡の方が大きくなることが予想される。その比較を行ってみた。

i) 静的平衡に要する時間: アミノ酸として各グループの代表的な L-グルタミン酸, DL-トリプトファン, L-フェニルアラニン, L-アルギニンの 4 つについて比較を行った。実験方法は前記載の通りであるが、アミノ酸の絶対量の樹脂の交換容量に対するモル比を 1.2 とし一定の攪拌時間においてサンプリングを行い、全窒素の濃度の変化をしらべ計算によって平衡に要する時間をしらべた。アミノ酸濃度は $0.05 \sim 0.07 \text{ mol/l}$ である。実験結果は第 9 図であって約 2 時間でほぼ平衡に達し、3 時間あれば充分であるところから以下の実験は全て 3 時間とした。

ii) 強酸性樹脂における静的平衡: Duolite C-25 を使用して i) 項同様操作で行った。結果は第 10 図及び

第 11 表 動的平衡に及ぼすアミノ酸濃度の影響

Ex. No.	貫流時濃度 NaOH またはグリシン (mol/l)	K_{AA}^{OH}
1	2.14	1.101
2	1.36	1.132
3	0.79	1.254
4	0.35	1.254
5	0.15	1.254

解を受けて pH が上昇する現象が観察されている。

VIII. 強酸性樹脂におけるアミノ酸の漏出曲線 強酸性樹脂として Duolite C-25 をアミノ酸として DL-セリンを選んで塩酸が選択係数に及ぼす影響を各モル比の場合について漏出曲線から求めた (第 8 図)。

実験方法は内径 1.2 cm のカラムに H 型樹脂 10 ml を充填し、供試液として DL-セリンを 0.075 mol/l 濃度となし、貫流量は交換容量に対してモル比で 1.0、さらに貫流液中のセリンに対し塩酸を 0~4.0 モル比になるように添加したものである。フラクションコレクターとして柴田製の Type FP 200 を使用し 5 ml を 1 フラクションとし、空間速度を 3.0 とした。採取した各区分は良く攪拌後、ニンヒドリン比

第 10 図 Duolite C-25 におけるアミノ酸の吸着に及ぼす塩酸の影響(バッチ法とカラム法との比較)

1. グルタミン酸 2. アルギニン
3. フェニルアラニン 4. トリプトファン

第 12 表の如くであって, 予想通り各アミノ酸ともに動的平衡における選択係数が静的平衡の場合に比べて大きい. さらにこの第 10 図を検討してみると或る範囲で直線関係が成立するので, これを式にまとめて見たのが第 13 表である.

第 12 表 強酸性樹脂における静的平衡

Ex. No.	HCl/Amino acid (C-1)	L-Phe K_H^{AA}	L-Glu K_H^{AA}	L-Arg K_H^{AA}	DL-Try K_H^{AA}
1	0.0	99.0	2.26	20.1	6.00
2	1.0	5.17 (13.70)	0.887 (1.44)	1.145 (1.190)	5.52 (5.81)
3	2.0	2.41 (4.68)	0.568 (0.960)	0.863 (0.970)	2.95 (4.85)
4	3.0	1.96 (2.64)	0.355 (0.640)	0.715 (0.900)	1.755 (4.750)
5	4.0	1.49 (2.05)	0.218 (0.440)	0.667 (0.850)	1.733 (4.490)

() 内は動的平衡における K (前出).

第 13 表 Duolite C-25 における静的平衡及び動的平衡のアミノ酸吸着量比較関係近似式

$$E = E_0 - n \log c$$

ただし $E \cdots \cdots$ 1, Resin 当り吸着量

$E_0 \cdots \cdots c=1$ における吸着量

$n \cdots \cdots$ constant

$c \cdots \cdots [\text{HCl/Amino acid (MR)} + 1]$

静的平衡 $\cdots \cdots S$ (Static equilibria)

動的平衡 $\cdots \cdots D$ (Dynamic equilibria)

L-Arg

$$\begin{cases} E_{S1} = 1.429 - 2.086 \log c & (c = 1.0 \sim 2.0) \\ E_{S2} = 0.961 - 0.516 \log c & (c = 2.0 \sim 5.0) \\ E_{D1} = 1.429 - 1.451 \log c & (c = 1.0 \sim 3.0) \\ E_{D2} = 0.870 - 0.279 \log c & (c = 3.0 \sim 5.0) \end{cases}$$

L-Glu

$$\begin{cases} E_S = 1.036 - 1.091 \log c & (c = 1.0 \sim 5.0) \\ E_{D1} = 1.036 - 0.493 \log c & (c = 1.0 \sim 2.5) \\ E_{D2} = 1.326 - 1.255 \log c & (c = 2.0 \sim 5.0) \end{cases}$$

L-Phe

$$\begin{cases} E_S = 1.485 - 0.837 \log c & (c = 1.0 \sim 5.0) \\ E_{D1} = 1.485 - 0.289 \log c & (c = 1.0 \sim 2.0) \\ E_{D2} = 1.700 - 0.992 \log c & (c = 2.0 \sim 5.0) \end{cases}$$

L-Try

$$\begin{cases} E_{S1} = 1.205 - 0.03 \log c & (c = 1.0 \sim 2.0) \\ E_{S2} = 1.580 - 1.035 \log c & (c = 2.0 \sim 4.0) \\ E_{S3} = 1.021 - 0.099 \log c & (c = 4.0 \sim 5.0) \\ E_D = 1.285 - 0.085 \log c & (c = 1.0 \sim 5.0) \end{cases}$$

考

察

アミノ酸の交換平衡においてもいわゆるドンナン膜平衡が成立するであろうと思われるが, 現象を素朴に表現するために選択係数 K をもって各イオン交換樹脂に対する各種アミノ酸の挙動を示し, 樹脂のアミノ酸に対する捕捉の強さを表わす一手段とした. 一般に K の値が大なるものはイオン交換樹脂に捕捉され易く, 小さなもの程交換捕捉されにくい(溶離しやすい). 強酸性樹脂に対してはアニオンはいわば K が零であり, 逆に塩基性樹脂に対してはカチオンの K は零であるといえる. ところがアミノ酸においては両性イオンであるところからして強酸性, 強塩基性樹脂に対してはアルギニンを除く全アミノ酸の K が零になることはない. しかしながら K は第 1 表及び第 2 表からも判明するように K の値をより小さくする条件において, 各アミノ酸の間に明瞭な差異を見出すことができる. すなわち Duolite C-25 の塩酸系における平衡においてはアミノ酸類をおおよそ 4 つの群に分けることができる. 第 1 群は影響の受け易い方からセリン, アスパラギン酸, スレオニン, アラニン, グルタミン酸, グリシン, プロリン, ハイドロキシプロリン, 第 2 群はメチオニン, アルギニン, ヒスチジン, リジン, バリン, 第 3 群はフェニルアラニン, ロイシン, イソロイシン, 第 4 群はトリプトファンとなって, 第 4 群は第 1 群に比べてはるかに影響の受け方が少い. また Duolite A-102 の苛性ソーダ系においては影響の

受けにくい方から第 1 群はバリン, アスパラギン酸, グルタミン酸, 第 2 群はヒスチジン, 第 3 群はセリン, アラニン, 第 4 群はプロリン, ハイドロキシプロリン, グリシン, スレオニン, ロイシン, イソロイシン, リジン等となっている. 選択係数 K はこのように強酸性樹脂の場合には塩酸, 強塩基性樹脂の場合には苛性ソーダの影響を大きく受ける. さらに樹脂に接触する溶液の濃度が異なる場合, イオン交換樹脂が強酸性であるか弱酸性であるか (強塩基性であるか弱塩基性であるか) によって異なるのはもちろんであるが, さらに同じ系統の樹脂であっても網目構造の粗密が異なれば K の値は異ってくる. ここで付け加えておくと実験結果は示していないが光学活性による K の変化は誤差範囲以外では認められなかった. 弱酸性, 弱塩基性樹脂の K が食塩や塩化アンモニウムのような中性塩によって著しく減少させられることは, 単に有効 pH から説明されない興味のあることである. このようなときにはイオン強度を問題にする必要があると思われる. K の値が動的平衡と静的平衡の場合に相異することが各アミノ酸共に見られた現象であるが, 動的平衡において常に K が大きい. このことは前述したように動的平衡においては K の値を減少させるようなイオンを常に系外に流出させるためであって, 平衡がいつも移動しているためである. イオン分離にイオン交換樹脂を使用できるのはこの K の値の差によるが, カチオンどうし或いはアニオンどうしの場合の如く K の差のあまり大きくない場合には, 長大なカラムを使用してクロマト的に分離する必要がある. イオン交換樹脂に対する純粋なアミノ酸溶液の吸着モル数 (あるいは K) を知ることによって, 或る一定の組成をもつ溶液から目的とする物質のイオン交換に必要な樹脂量を決定するための重要な資料とすることができる. そのために $E = E_0 - n \log c^{(3)}$ の近似式を採用したものである.

要 約

- (1) アミノ酸のイオン交換樹脂に対する平衡について検討を行った.
- (2) 平衡を選択係数 K の概念で比較統一した.
- (3) 強酸性, 強塩基性樹脂の動的平衡において, それぞれ塩酸, 苛性ソーダの量的変化に伴う K の変化によっておよそ 4 つの群に分けることができる.
- (4) 強酸性, 強塩基性樹脂においてはそれぞれ有機酸, アンモニアの K に及ぼす影響は少い.
- (5) 弱酸性, 弱塩基性樹脂においてはそれぞれ酸性アミノ酸, 塩基性アミノ酸の K に及ぼす影響は非常に大きい.
- (6) 動的平衡と静的平衡における K を比較した結果, 各アミノ酸ともに動的平衡の方が大きい.
- (7) 塩酸が存在した場合にアミノ酸のイオン交換樹脂に対する吸着量は次の近似式を或る範囲において適用できる.

$$E = E_0 - n \log c$$

ただし E ……アミノ酸吸着量

E_0 ……アミノ酸飽和吸着量

n ……恒 数

c ……アミノ酸に対する塩酸のモル比に 1 を加算したもの.

この実験の遂行に当り御指導を受けた味の素株式会社川崎工場取締役次長河村百合雄氏, 製造副部長小原正美氏に対し感謝の意を表わすと共に, この研究の発表を許可された稲川常務取締役工場長に敬意を表します. 終りに御校閲を戴きました桜井芳人教授に深謝いたします.

(なお本報告の一部は昭和 35 年 4 月, 東京における農化大会で発表したものである.)

- (1) 日野哲雄, 伊東克己, 林 弘一: 本誌, 35, 773 (1961).
- (2) W. H. Stein, S. Moore: *J. Biol. Chem.*,

- 176, 367 (1948).
- (3) 芦田包義: 高分子, 10, 485 (1953).