

## (350) (寺本, 石川, 嶋谷) イオン交換樹脂による酒精不純物除去に関する研究

尙通氣攪拌培養による酵素の生産条件を検索したが, これらの液内培養法によつて得られる酵素液を5%に加えて清澄果汁をつくることができた。

終りに本研究は青森縣の委託のもとに行われ, その研究費の一部を考慮して戴いた同縣當局に謝意を表す。尙本報は昭和28年7月日本農藝化學會東北支部第4回大會で講演した。

## 文 献

- 1) 藤井その他: 醸酵工學, **30**, 468 (1952).      2) ROBOZ, E, BARRATT, R.W. & TATUM, E.J.: J. Biol. Chem. **195**, 459, (1952).      3) 土井その他: 醸酵工學, **29**, 63 (1951).      4) 朝井, 齋藤: 日農化, **25**, 307 (1952).      5) 朝井, 齋藤: 同上, **26**, 382 (1952).      6) 池見: 發酵協會, **11**, 41 (1953).

(昭和29, 6, 14 受理)

## イオン交換樹脂による酒精不純物除去に関する研究

寺本四郎・石川正人・嶋谷幸雄 (大阪大學工學部醸酵工學教室)

## 緒 論

酒精製造特に飲料用酒精製造に於ては微量の不純物の存在がその品質を著しく低下せしめる。之等不純物中低沸點物質たるアセトアルデヒド, アセトン, メチルアルコール, 醋酸エチルエステル等<sup>1)</sup>の除去に關しては現在主として蒸溜操作による分溜分縮等の處理が行われて居り, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-ベンゼンとの共沸混合物として除去せんとする BAKOWSKI 等の研究<sup>2)3)</sup>もある。

之等機械的並びに物理的方法に對する化學的方法としては, 一般にカメレオン・活性炭處理法が行われて居り PLÜCKER<sup>4)</sup>は6~7%の苛性カリとの8~10時間煮沸を, DUNLAP<sup>5)</sup>, LENZ<sup>6)</sup>, ROBERTS<sup>7)</sup>は酸化銀の使用を, CHACE<sup>8)</sup>, GEORGESCU<sup>9)</sup>は *m*-Phenylendiamine・HCl, Semicarbazide・HCl 等の使用を提案し, ENGLIS<sup>11)</sup>等は酸性亜硫酸ソーダとの附加物として, LLANELLY<sup>11)</sup>は亜鹽素酸鹽で處理して不落性のクロ、化合物としてアルデヒドを除去して居る。寺本<sup>12)</sup>は之等の比較を行い, 酸化銀處理法及び活性炭, 骨炭處理後減壓で蒸溜する事を推奨して居る。此の他に還元法としては苛性カリと金屬アルミニウムを加える STOUT<sup>13)</sup>, 硫酸, 亜鉛, ニッケル粉末を加える ATWOOD<sup>14)</sup>, RANEY-ニッケルで水添後アルカリを加えて蒸溜する MELLE法<sup>15)</sup>等があり, 更に酸素又はオゾンと活性炭の使用<sup>16, 17)</sup>, アニリンの使用<sup>18)</sup>等も考えられて居る。しかし之等化學的方法に於てはアルデヒドとの反應生産物除去の操作を必要とし, それが不充分である時には却つて品質低下の恐れがある。

SAMUELSON は有機酸, アルデヒド, ケトンの分離に關する一連の研究<sup>19)~24)</sup>を行い, 陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-400のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型により有機酸を, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>型でアルデヒド及びケトン除去し, 且夫々を炭酸ソーダ, 食鹽水, 熱水で elute して居る。伊藤等<sup>25)</sup>は酒精中のアルデヒド, フーゼル油, チアセチル除去の爲カメレオン等の酸化劑で處理した後ダイヤイオン交換樹脂により酸化生成物の除去を研究して居るが樹脂がアルコールに溶解する事及び不純物除去に就ても特に優れた結果を示さぬ事より活性炭の代替としての使用に難點があると述べて居る。此の他にイオン交換樹脂の醸酵工業への應用としては酒質の矯正に利用せんとする伊藤<sup>26)</sup>, 麻生<sup>27)</sup>, GUNTZ<sup>28)</sup>, GAUSE<sup>29)</sup>の研究もある。

本研究は HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>型の陰イオン交換樹脂を用いて酒精中のアルデヒドを除去する場合の条件について検討せんとするもので, アルデヒド濃度, 酒精濃度, 通過速度等による影響並びに樹脂筒通過前後の品質の變化等について實驗を行つた。

## 實 験 の 部

## 實 験 試 料

強鹽基性陰イオン交換樹脂; ROHM & HASS Co. 製 Amberlite IRA-400及び Amberlite IRA-410を使用した。

エチルアルコール; 酒精含量97 Vol %, メチルアルコール, フーゼル油共に不検出, アセトアルデヒド 0.065

mg/100ml. を含有.

アセトアルデヒド; 武田薬工製,  $D_{20}^{20}=0.8910$ , 純度 36.60%.

### 装 置

A. 滴下法装置; 内径15mm, 高さ1000mmの硝子筒で, 上下部にガラス綿を詰め, 樹脂の支へ並びに滴下試料の樹脂に対する均一な通過を企圖した.

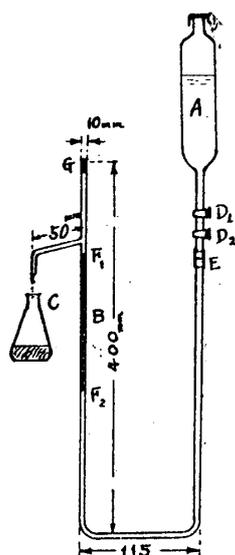


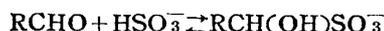
Fig. 1. Apparatus for Over-flowing method

- A: Raw liquid holder (250ml)
- B: Anion exchange resin
- C: Purified alcohol receiver
- D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>: Cock for regulation of flow
- E: Gum connection
- F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>: Glass wool base
- G: Gum stoppered

々活栓を調節するだけで充分であった.

### 豫備実験;

アルデヒドと  $\text{HSO}_3^-$  の結合は可逆反応であつて次式に従う.



故にアルデヒドの附加反応の反応速度は大であるがその除去はアルデヒドと樹脂中の  $\text{HSO}_3^-$  の平衡と極めて密接な関係を有する<sup>21)</sup>.

先づ各交換樹脂の  $\text{HSO}_3^-$  保有能力を調べる爲交換樹脂を室温で十分乾燥し, その5~10gを精秤し之を苛性ソーダで活性化後濾紙上に置き1M酸性亜硫酸ソーダ溶液1Lを加え更に蒸溜水5Lを加えて完全に遊離の  $\text{HSO}_3^-$  を洗滌した後, 酸性亜硫酸ソーダの通過前後の差を沃度及びチオ硫酸ソーダ法により求め, イオン交換樹脂1g當り保有された  $\text{HSO}_3^-$  を計算した結果, Amberlite IRA-400 0.859g, IRA-410 1.208g であつて IRA-410 は IRA-400 の1.4倍の交換能力を有する事を認めた. 次いでアルデヒド濃度 52.60, 51.40, 12.80mg/100ml 酒精の試料を調製し通過速度 1.5ml/min で滴下したところ明かにアセトアルデヒドが高度に  $\text{HSO}_3^-$  に附加されて除去される事を認めたので以下次の如く系統的実験を行つた.

### 実験結果並びに考察

#### I. アセトアルデヒド濃度と除去率の関係;

精製せんとする酒精の種類によつてアルデヒド含量を異にする. 即ち精溜塔上部及びアルデヒド凝縮器中には多量のアルデヒドを含有し, 製品酒精中には少量である. 従つてアセトアルデヒド濃度 48.84, 38.40, 32.30, 24.18, 8.56, 4.85, 2.09mg/100ml 酒精(97%)の各試料 200~450ml を調製し, 15×600mm の樹脂を充填した交換樹脂筒に1.5ml/minの通過速度で滴下し, アルデヒド除去の性能を調べた. 試料通過量とアセトアルデヒド除去量の関係の一例はFig. 2 (アセトアルデヒド 48.84mg/100ml)及びFig. 3 (4.85mg/100ml)に示す. 各々アルデヒド100%除去の直線を対照として示した. 又全通過試料に対する除去率はTable 1に總括した. 之等の結果より各濃度に於けるアルデヒドの除去率は400ml迄の通過量では通過開始時に比して減少を示さず. アルデヒド濃度の減少に従い除去率を増し, 2.09mg/100ml では大略100%の除去率を示した. 更にIRA-410はIRA-400に比較して全ての濃度に亘つて優れた性能を示した. 之は  $\text{HSO}_3^-$  保有能がIRA-410の方が1.4倍も大である事に原因するものと考えられる.

B. 上昇法装置; Fig. 1に示す如し.

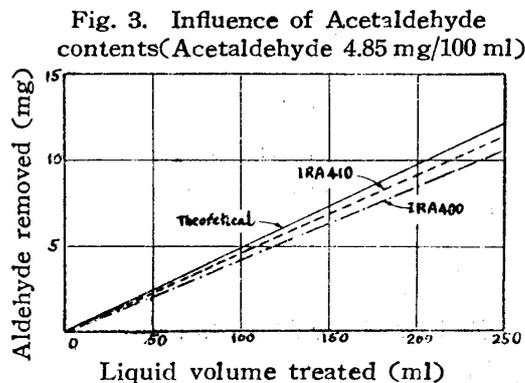
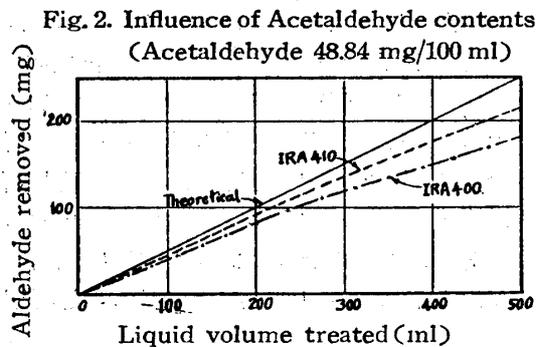
実験方法; 陰イオン交換樹脂100~150ccに対して4%苛性ソーダ400ccを加え静的交換法によつて活性化し<sup>30)</sup>, メチルオレンジを指示薬として蒸溜水で充分に洗滌した後1M酸性亜硫酸ソーダ溶液500ccを加えて1時間静置し  $\text{HSO}_3^-$  を完全に樹脂に交換した後蒸溜水で  $\text{HSO}_3^-$  が消失する迄完全に洗滌した<sup>20)</sup>. 之を樹脂筒に充填し, 滴下法の場合は等速度ビュレットを用いて滴下間隔が可及的に一定となる様注意し乍ら試料を通過せしめた. 2ml/min 以上の場合は滴定用ビュレットに依つた. 樹脂筒を通過した試料は7~10の區分(各々25~50ml)に分取し, 各々についてアセトアルデヒド除去量を友田氏變法により定量した. 上昇法では活栓を二重にした爲, 全試料を一度に入れ時

(352)

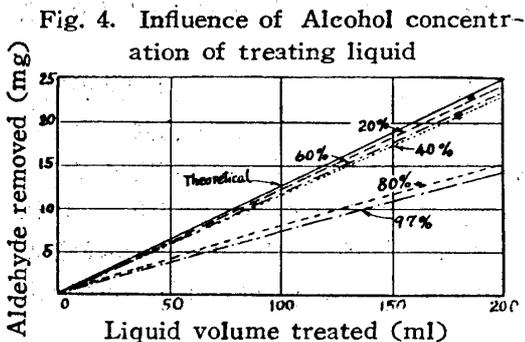
(寺本, 石川, 嶋谷) イオン交換樹脂による酒精不純物除去に関する研究

Table 1. Influence of Acetaldehyde contents on removal

アセトアルデヒド濃度 mg/100ml	通過試料 (ml)	アセトアルデヒド除去率(%)	
		IRA-400	IRA-410
44.84	450	74.0	89.5
38.40	250	—	90.1
32.30	//	—	91.4
24.18	//	76.2	94.5
8.56	//	—	93.8
4.85	//	89.9	96.2
2.09	//	98.6	100.0



## I. 酒精濃度とアセトアルデヒド除去の関係;



酒精中のアルデヒド除去の過程に於て適当な酒精濃度の存在が考えられる。米國に於ける特許<sup>31)</sup>は醗塔より得られる150° Proofの凝縮液を70° Proof以下に稀釋し, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>型の陰イオン交換樹脂, quaternary ammonium陰イオン交換樹脂の順に通過せしめ, 之を精溜してアルデヒドを除去して居る。此處ではアセトアルデヒド濃度を12.10mg/100mlで一定とし, 酒精濃度を97, 80, 60, 40, 20 Vol%としてIRA-410によるアルデヒドの除去を調べた。樹脂を徑15×600mm充填し, 4 ml/minの速度で試料200mlを各々滴下した。結果はFig 4の如くである。20~60%酒精濃度の場合には97~99

%の除去率を示すに拘らず80%では61.5%, 97%では59%除去されるに過ぎず。60%と80%の間に於て急激に除去能率を増進し得べき事を見出した。之はアルコール溶液中に於るよりも水溶液に於る方が交換速度が大であるとする。KUNIN等の報告<sup>32)</sup>と一致する。

## II. 試料通過速度によるアルデヒド除去率の變化;

通過速度の遅速はアセトアルデヒドとイオン交換樹脂の接觸時間従つて反應速度に關係を有する。SAMUELSON<sup>22)</sup>は10×550mmの樹脂充填の場合2 ml/minで行い良好な成績を収めて居り, 伊藤等<sup>25)</sup>は空間速度20で行つて居る。著者等はアルデヒド濃度1~2.5mg/100mlの酒精200mlを1.5, 3, 4, 7ml/minの滴下速度で15×600mmの交換樹脂筒に通過せしめ, 除去率に與える影響について調べた。結果はTable 2の如くである。此の結果IRA-410は常にIRA-400よりも優れた能力を示し4 ml/minで急激に除去率が減ずる事を認めた。伊藤等の空間速度20なる速度は著者等の場合に換算すると35ml/minであり, アルデヒド直接除去の本法と一概に比較し得ぬが, やゝ大であつたものと考えられ, SAMUELSON等の2 ml/minが適當である事を確認した。

Table 2. Influence of flow rate on Acetaldehyde removal (%)

通過速度 ml/min	アセトアルデヒド濃度 mg/100ml	アセトアルデヒド除去率(%)	
		IRA-400	IRA-410
1.5	2.09	98.6	100.0
3	2.27	82.7	88.5
4	1.18	58.0	62.3
7	1.47	23.9	38.1

## IV. 樹脂充填量とアルデヒド除去の関係;

Table 3. Influence of height of ion exchange resin on Acetaldehyde removal (%)

樹脂充填高さ(mm)	アセトアルデヒド除去率(%)
150	24.8
250	25.1
350	24.7
450	41.9
550	61.1
650	58.7

は些か考慮の餘地があると考えられる。

## V. 滴下法と上昇法のアルデヒド除去率の比較;

最初, 滴下法, 上昇法共に径10×160mmのものについて流速3 ml/minでアルデヒド濃度32.80mg/100ml酒精を流した結果は Fig. 5の如くであり, 何れの方法によるも殆ど差異が認められなかつた。次に樹脂の高さを250 mmとしアルデヒド濃度12.18mg/100mlのものについて同様に比較した所, Fig. 6の如く明かに上昇法が優れて居る事を認めた。之は上昇法による時は試料が充填樹脂全体と接触し得るに反して, 滴下法による時は path way を生じたりする爲と考えられ, 更に長く太い上昇装置を使用する時は更に上昇法が優れた結果を與えるものと推測される。

Fig. 5. Comparison of dropping and over-flowing method (Acetaldehyde contents 32.80 mg/100 ml)

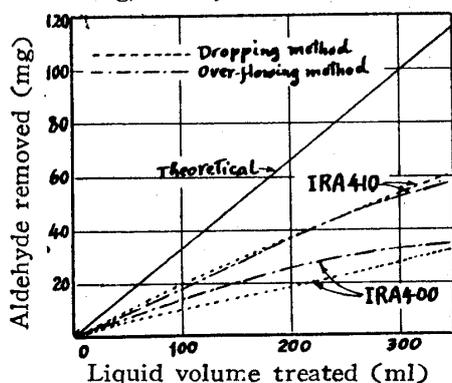
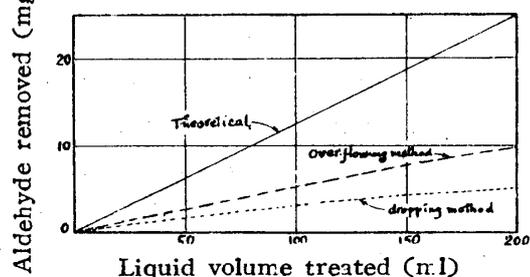


Fig. 6. Comparison of dropping and over-flowing method (Acetaldehyde contents 12.18 mg/100ml)



## VI. 酒精による樹脂の溶解性並びにイオン交換樹脂処理が酒精品質に及ぼす影響;

1) 樹脂通過前後の酒精品質の變化; 特に飲料用酒精の場合イオン交換樹脂筒通過により酒精の品質が變化するか否かは重要な問題である。樹脂の溶解, 匂, 色等の附與は本操作の意義を失わしめる。更に樹脂の溶解性が大である場合は經濟的收支の面でも問題となる。従つて通過前後の酒精濃度, 残渣, WEISS and PETER法によ

(254)

(寺本, 石川, 嶋谷) イオン交換樹脂による酒精不純物除去に関する研究

る BARBET 反応<sup>32)</sup>を試験し比較を行つた。酒精濃度は全然變化せず、BARBET 反応はアルデヒドの除去に伴い褪色時間を増大した。又残渣は 0.005%以下であつた。色、匂の附與は全然感じられなかつた。

2) 樹脂を一週間酒精中に浸漬して起る變化;先に述べた如く、一時的な交換樹脂と酒精の接觸による品質の變化は無いが長時間の使用に對し當然その溶解等について考慮を拂わねばならぬ。KUNIN 等<sup>33)</sup>は種々のイオン交換樹脂が水以外の溶劑に對する膨潤状態、交換速度について研究し、多極性の溶劑程膨潤能力、交換能力が大であるとして居る。吾々は樹脂を種々の濃度の酒精中に一週間浸漬する場合起る變化について研究する爲、乾燥した IRA-400 5g, IRA-410 10g を夫々 0~97%の各濃度の酒精25並びに 50ml 中に浸漬し、一週間後樹脂の重量變化、酒精へのアルデヒドの溶出、BARBET 反應等につき試験した。使用酒精は A, B 2 種で何れもアルデヒド不検出, 97Vol%, カメレオン褪色時間24分及び1分20秒のものである。尚乾燥は50°Cにて真空で行つた。結果は Table 4 の如くである。BARBET 反應は何れも稀釋せずそのままの濃度で行つた。此の結果 IRA-400, IRA-

Table 4. The change of alcohol quality and Ion exchanger by a week storage

酒精濃度 Vol %	Amberite IRA-400						Amberlite IRA-410					
	A		B				A		B			
	Barbet 反應 (min.)		Barbet 反應 (min.)		溶解樹脂量%	アセトアルデヒド mg/100ml.	Barbet 反應 (min.)		Barbet 反應 (min.)		溶解樹脂量%	アセトアルデヒド mg/100ml.
	對照	試料	對照	試料			對照	試料	對照	試料		
97	52'		2'30"	6'40"	9.8	0.87	52'	7'30"	2'30"	4'00"	7.4	0.00
90	55'	7'00"	2'40"	6'00"	11.7	1.04	55'	4'00"	2'40"	3'35"	9.1	0.00
80	59'	7'30"	2'30"	4'20"	11.8	1.21	59'	3'00"	2'30"	3'20"	10.4	0.00
70			2'40"	4'05"	12.5	1.30			2'40"	3'20"	10.6	0.00
60	42'	4'30"	1'45"	3'40"	13.1	1.98	42'	1'45"	1'45"	1'10"	11.0	0.31
50			1'20"	2'25"	13.1	1.41			1'20"	1'00"	11.3	0.24
40	27'	4'45"	1'00"	2'20"	13.0	1.10	27'	1'30"	1'00"	1'00"	11.3	0.25
30			1'20"	2'00"	13.5	1.01			1'20"	0'50"	11.3	0.31
20	26'	3'40"	1'40"	1'40"	12.8	0.92	26'	0'50"	1'40"	0'25"	11.3	0.05
10			2'20"	2'00"	13.0	0.62			2'20"	0'20"	10.9	0.09
0	∞	∞	∞	8'00"	12.9	0.49	∞	8'00"	∞	1'15"	10.9	0.40

410 とともに酒精濃度 97%では樹脂の溶解が最も少く、酒精濃度の減少と共に徐々に溶解が大となり 60%で最大となり、20%迄大略同程度であり 10%以下では僅かに減少した。且つ IRA-400 の方が IRA-410 比して 2~3%溶解樹脂量が大であつた。此の事實は浸漬酒精中に溶出せられたアルデヒドを分析した結果酒精濃度 97~70%でのアルデヒド溶出量少く 60~40%に於て最大を示し 30%以下では逆に減ずる事、及び IRA-400 の方が IRA-410 に比してアルデヒド溶出量が遙かに多い事に一致する。しかし乍ら BARBET 反應の結果は IRA-410 の方が短く樹脂の溶解試験、アルデヒド溶出結果と矛盾する様な結果を得た。更に BARBET 反應 1分20秒 (30%酒精) の酒精 B は樹脂浸漬により逆に褪色時間の増大を來した。

以上の諸試験より考慮して 20~60%酒精の場合は所期の目的に反する結果を與えるものと考えられる。

#### Ⅶ. 苛性ソーダによるアセトアルデヒドの回収;

相當量のアセトアルデヒドを附加せる交換樹脂を 4%苛性ソーダで洗滌する事によりアセトアルデヒドの回収が可能である。例えば 10cc の陰イオン交換樹脂に 100ml の 4%苛性ソーダ溶液を通した場合アセトアルデヒド回収率は 20%、500ml 通す事により回収率は 90%となつた。

#### 要 旨

(1) Amberlite IRA-400 及び IRA-410 の HSO<sub>3</sub> 型を使用し、それに対するアセトアルデヒドの附加反應を利用して酒精中の不純物たるアセトアルデヒドの除去を行つた。

(2) アセトアルデヒド濃度は低い程除去率が大であり 2 mg/100ml で大略除去は完全に行われる。

(3) 酒精濃度 60%附近に於て急激にアルデヒド除去率が大となつた。

(4) 通過速度は遅い方がよく、1.5~2 ml/min が適当である。3 ml/min では10%の低下、4 ml/min 以上では更に大なる除去率の低下を來す。

(5) 上昇法は下降法に比し優越する。

(6) 樹脂の高さによる影響は結局交換速度の點より考察さるべきであり600mm程度で充分と考えられる。

(7) IRA-410はIRA-400に比し $\text{HSO}_3^-$ 保有能力が大であり此の爲全てのアルデヒド除去操作に於て優れた性能を示した。

(8) 酒精による樹脂の溶解性とそれが酒精品質に與える影響は一時的接觸では殆ど無視し得るが長期の使用では可成りの樹脂の溶解が認められた。

(9) 之等の結果より考慮して、イオン交換樹脂塔は醗塔上部より得られる凝縮液を精溜塔に導く中間に設備する事が妥當である。

本研究に對し日本化學機械製造株式會社より御援助を賜つた。こゝに同社に對し深甚なる謝意を表する。

#### 文 献

- 1) GUINOT: Z. Spiritusind **50**, 63 (1907). 2) BAKOWSKI, S., TRESZCZANOWICZ and DULOWSKI: Przemysl. Chem. **20**, 195 (1936). 3) BAKOWSKI, S. and TRESZCZANOWICZ: *ibid.* **21**, 147 (1937). 4) PLÜCKER: Chem. Zentralbl. (1909) I 1973. 5) DUNLAP, E.L.: J. Am. Chem. Soc. **28**, 395 (1906). 6) LENZ: Z. Analyt. Chem. **52**, 96 (1933). 7) ROBERTS, W.L.: J. Assoc. official Agr. Chem. **19**, 427 (1936). 8) CHACE, E.M.: J. Am. Chem. Soc. **28**, 1472 (1906). 9) IONESCU, M.V. and GEORGESCU, V. N.: Bull. Soc. Chem. **53**, 899 (1933). 10) ENGLIS, D.T. and MILLS, V.C.: J. Assoc. official Agr. Chem. **12**, 248 (1929). 11) CRAWFORD, W.J. LLANELLY: J Inst. of Brew. **24**, 326 (1918). 12) 寺本: 本誌, **18**, 353 (昭15). 13) STOUT, A.W. and SCHUETTE, H.A.: Ind. Eng. Chem. anal.ed. **5**, 100 (1933). 14) ATWOOD, H.G.: U.S. Pat. 2,276,142. Mar. 10. 15) MELLE U. de: Brit. Pat. 640,180 July 12 (1950). 16) WILLKIE, H.F.: U.S. Pat. 2,050,908. Aug. 11. 17) CASTAIG, M.: Fr. Pat. 940,733, Dec. 21 (1948). 18) BURKE, J.P.: U.S. Pat. 1,987,601. Jan. 15. 19) GABRIELSON, G. and SAMUELSON, O.: Acta Chem. Scand. **6**, 729 (1952). 20) ; *ibid* **6**, 738 (1952). 21) ; Svensk Kem. Tid. **64**, 150 (1952). 22) ; *ibid* **62**, 212 (1950). 23) SAMUELSON, O.: Z. Elektrochem. **57**, 207 (1953). 24) ; Swed. Pat. 125,443 July 12 (1949). 25) 伊藤, 川石: 醸協誌, **45**, 醸研 88 (昭25). 26) 伊藤, 川石: *ibid.* **48**, 醸研 1 (昭28). 27) 麻生, 柴崎, 中山: 本誌, **28**, 454 (1950). 28) GUNTZ, A.A.: Chim Anal. **32**, 246 (1950). 29) GANSE, H.: U.S. Pat. 2,500,171. Mar. 14 (1950). 30) 清水: イオン交換樹脂 (共立出版) (1953). 31) UNGER, E., SMITH, L. and WILLKIE, H.: U.S. Pat. 2,641,543 (June 9, 1953). 32) WEISS, F.T. and PETERS, E.D.: Anal. Chem. **24**, 1658 (1952). 33) BODAMER, G.W. and KUNIN, R.: Ind. Eng. Chem. **45**, 2577 (1953). (昭和29, 6, 15 受理)

## 麴菌の胞子形成に関する研究 (第1報) 基本条件の検討

根 平 武 雄 (廣島大學工學部)

### ま え が き

麴菌に関する研究報告は多數あるが、その胞子の生成条件に関する研究は黒野、藤田<sup>1)</sup>、田宮<sup>2)</sup>、大島、板谷<sup>3)</sup>、三輪<sup>4)</sup>等の諸氏によつてなされた報文があるにすぎない。この報告を見るに田宮氏のは麴菌の代謝に関する研究を主としたものであり、他の3篇は従來の種麴製造法を中心とした研究で、胞子形成の条件を組織的に追求したものではない。私は今日迄麴菌の胞子形成に關しての組織的研究がないのを奇異に感じ、その一助にとこの研究を企圖した。

麴菌の胞子形成はその培養条件によつて著しい相違を示すことは従來の經驗及び上の報告によつても明かであ