

# イオン交換樹脂によるシヨ糖転化反応について\*

武田 道夫・井村 強

Catalytic Inversion of Sucrose with Ion-exchange Resin

By

Michio TAKEDA and Tsuyoshi IMURA

A study was made of the promotive effect of strong base type anion exchange resin on the sucrose inversion with sulfonic acid cation exchange resin. Inversion rates were measured through batch and column types. The inversion rates were promoted by anion exchanger in the batch type. But, in the column type, promotive effect was not found in the part under rapid flow, although promotion was found as in the case of batch type in the part under slow current where inversion rate was dropped by the presence of boundary film. The estimation of partition coefficient between resin and either sucrose, glucose or fructose solution indicated strong absorption of each sugar by strong base type anion exchanger.

It may be pointed out from these findings that the strong base type anion exchanger accelerates the transport process from sugar molecule to resin layer, which causes concentrated layer of sugar solution around resin to promote the inversion.

And these facts may suggest that these resins are not practically neutralized chemically.

## 1. 緒 言

強酸性陽イオン交換樹脂（以下C I Eと略す）がシヨ糖溶液の転化反応に対して触媒機能を持っていることについては、既に2, 3の研究が行なわれている<sup>1) 2) 3) 4)</sup>。特に BODAMER 及び KUNIN<sup>2)</sup> は回分法により、樹脂粒子内の拡散が反応速度の重要な因子となることを指摘し、また齊藤弘太郎<sup>3)</sup> は流通法により、その理論的な解析を試みている。

一方強塩基性陰イオン交換樹脂（以下A I Eと略す）はその様な触媒機能は全く示さないとされているが、C I E と混合して用いると、C I E 単独の場合よりも反応を促進することが見られた。その原因を明らかにするために、シヨ糖、フラクトース及びグルコースの各溶液に対する各樹脂の吸着量等から、糖溶液と樹脂相間の分配係数を求め、触媒機能との関連性を考究した。

---

※ 水産大学校研究業績 第419号, 1964年1月22日 受理  
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 419  
Received Jan. 22, 1964  
昭和38年6月7日熊本大学で開かれた日本化学会九州支部第2回常会で発表

## 2. 実験方法

### 2-1. 静的転化反応 (バッチ法)

共栓付容器に一定量のショ糖溶液と精秤した乾燥樹脂を加え、 $30.0^{\circ}\text{C}$  の恒温水槽に浸し、所定時間反応を行なった。反応後ガラス漏斗により樹脂をロ別し、溶液中の還元糖の増加を定量した。

### 2-2. 流通法による転化反応

第1図に装置を示した。すなわち、カラム (径1.8 cm, 長さ約20 cm) にそれぞれの樹脂を精秤して加え、

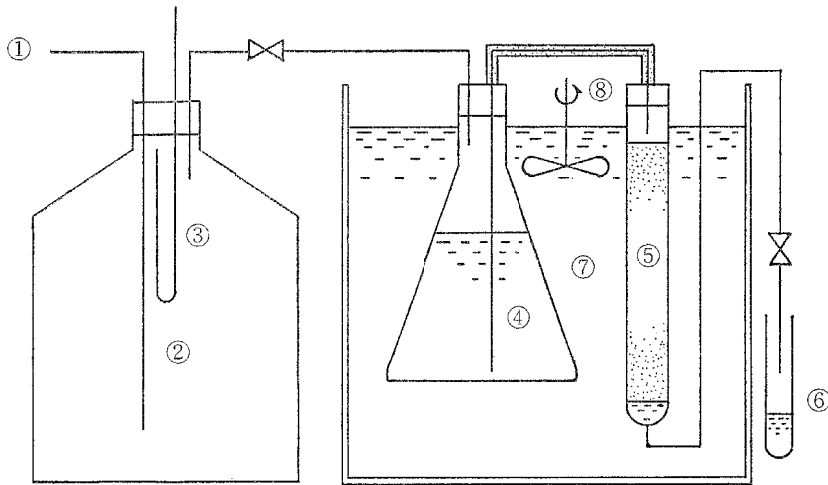


Fig. 1. Apparatus for sucrose inversion by ion-exchanger column.

1, compressed air in-let ; 2, air reservoir ; 3, manometer ; 4, sucrose solution ; 5, column ; 6, receiver ; 7, thermostat ; 8, stirrer.

恒温槽中に浸し、空気加圧によってショ糖溶液を流通した。流出液中の還元糖が一定値を示す様になってから試料を採り、その還元糖を定量した。

### 2-3. イオン交換樹脂の性状及びその吸水量の測定

イオン交換樹脂としては Amberlite IR-120 及び IRA-410 を使用した。それぞれ 2 N の塩酸及び水酸化ナトリウム溶液で再生し、水洗の後、赤外線ランプで  $40^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。そのうち 32~48 メッシュのものを集めて、デシケーター中に貯蔵した。その樹脂の性状を第1表に示した。樹脂粒径は膨潤状態で顕微鏡マイクロメーターによって測定した。交換容量はバッチ法<sup>5)</sup>により、それぞれ 1 N の塩化ナトリウム溶液を過剰に加えた後、0.1 N の水酸化ナトリウムまたは塩酸溶液で標定して求めた。

樹脂の吸水量は固・液相間と固・気相間の表面張力の差が大きいことを利用して第2図 (次頁) の方法で求めた<sup>6)</sup>。すなわち再生後デシケーター中に1週間以上放置した樹脂を精秤して三角フラスコに入れ、ミク

Table 1. Properties of employed ion-exchange resin.

Resin*	Mean radius (mm)	Ion-exchange capacity (meq/g)	Water absorbing capacity (ml/g)
Amberlite IR-120 (H-form)	0.57	4.08	0.75
Amberlite IRA-410 (OH-form)	—	2.19	0.49

\* Screened from 32 to 48 mesh. Porosity is unknown.

ロビューレットに連結し、マグネチック・スターラーで十分攪拌しながら、蒸留水を徐々に滴下した。終点近くでは1~2分間に1滴の割合で水を加え、樹脂が塊状に凝集し、容器壁や攪拌子に付着し始める点をもって終点として、吸水量を算出した。(滴定の間容器は冷却。)

2-4. 還元糖の定量

シヨ糖溶液の転化反応によって生成した還元糖の定量は SOMOGYI<sup>7)</sup> 法によった。すなわち試料に銅溶液を加えて温浴上で10分間加熱後ヒ素・モリブデン酸塩溶液を加えて酸化第一銅を溶解し、一定量に希釈した試料を光電比色計(日立製F PW 4型)により500 m $\mu$ で比色定量した。

2-5. イオン交換樹脂の糖吸着量の測定

乾燥樹脂を精秤して共栓付三角フラスコに入れ、これにシヨ糖、フラクトースまたはグルコースの水溶液を一定量加え、30°Cの恒温器中に一夜放置した。この後ガラスロ斗でロ別したロ液中の各糖の量を、フェノール・硫酸法<sup>8)</sup>により定量した。すなわち試料の一定量に5%フェノール水溶液1 mlと濃硫酸5 mlを加え、10分間放置した後、25°Cの温浴中に20分間静置。この溶液を光電比色計により470 m $\mu$ で比色した。

この樹脂による吸着操作の前後における糖濃度の変化より、次式に従って、樹脂相と液相間に対する分配係数を求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{V}{wq} \left( 1 - \frac{s_0}{s} \right) \quad (1)$$

この式で $\alpha$ は分配係数、 $q$ は樹脂の吸水量(ml/g)、 $w$ は樹脂の重量(g)、 $V$ は糖溶液量(ml)、 $s_0$ は糖溶液の初濃度(g/ml)、 $s$ は吸着後の糖溶液の濃度(g/ml)を表わす。また別に各樹脂の糖に対する吸着の強さを比較するために、カラムに充填した樹脂を十分に1%シヨ糖溶液に浸した後、蒸留水を一定速度で流通し、流出液をフラクションに分けて集めて、その溶液中に糖が検出なくなる迄に要した洗浄水の量を求めた。

3. 実験結果と考察

3-1. 静的転化反応

シヨ糖濃度10%溶液についての還元糖の増加量より求めた反応率と反応時間との関係を第3図(次頁)に示した。この場合にも一次反応式が成立するものとする次式になる。

$$k_{exp} = \frac{1}{t} \cdot \ln(1-f)^{-1} \quad (2)$$

ここで $k_{exp}$ は実験値より求めた反応速度恒数、 $t$ は反応時間(hr)、 $f$ は次式によって求めた反応率を表わす。

$$f = \frac{s^t}{s_0} \quad (3)$$

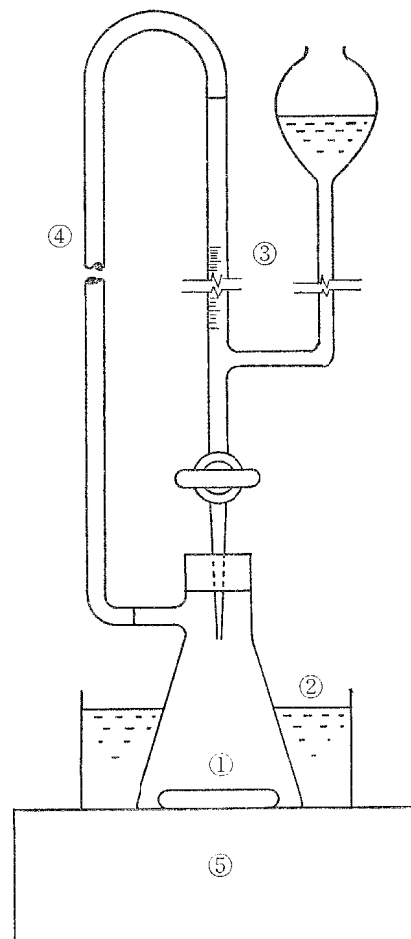


Fig. 2. Apparatus for measuring water absorbing capacity by titration. 1, resin; 2, cooling water bath; 3, microburette; 4, rubber tube; 5, magnetic stirrer.

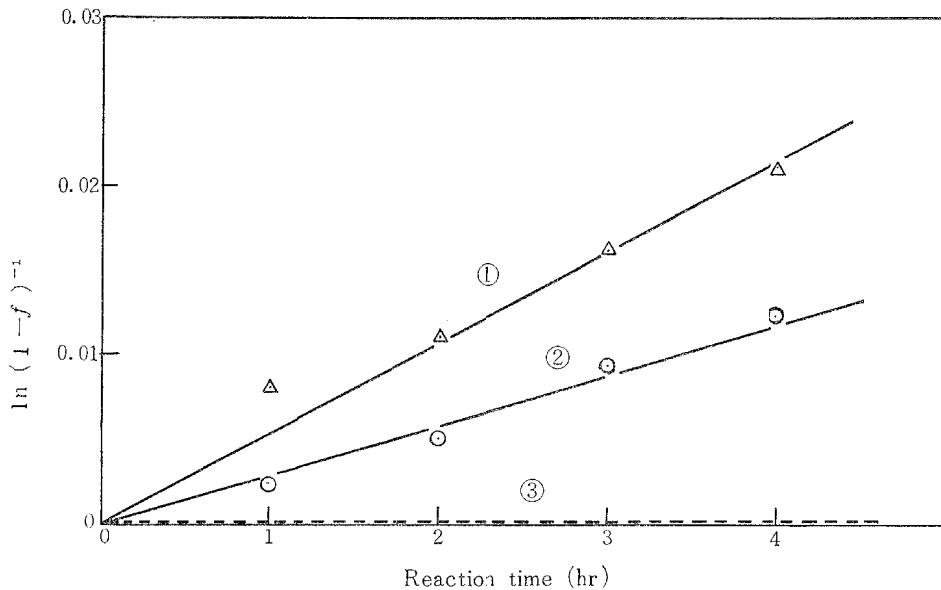


Fig. 3. Effect of mixing of anion-exchanger on sucrose inversion by sulfonic acid cation-exchanger, in batch-wise procedure (30.0°C, 10% sucrose solution).  
 1: Amberlite IR-120 + Amberlite IRA-410 (1:1).  
 2: Amberlite IR-120.  
 3: Amberlite IRA-410.

$s_0$  は反応開始前のシヨ糖濃度 (mol/ml) で,  $s'$  は転化したシヨ糖濃度 (mol/ml) である。計算の結果次の値を得た。すなわち C I E のみ, A I E のみ, 及び両者の混合 (1:1) を用いた時の反応速度恒数をそれぞれ  $k_C$ ,  $k_A$  及び  $k_M$  とすると,  $k_C = 2.85 \times 10^{-3} (\text{hr}^{-1})$ ,  $k_A = 0$ ,  $k_M = 5.40 \times 10^{-3} (\text{hr}^{-1})$  となり,  $k_M$  は  $k_C$  の約 2 倍の値となった。

### 3-2. 流通法による転化反応

この場合にも一次反応式に従うものとして, 次式によって求めた  $w/v$  と  $\ln(1-f)^{-1}$  との関係を第 4 図 (次頁) に示した。

$$\frac{w}{v} = \frac{1}{k_{exp}} \cdot \ln(1-f)^{-1} \quad (4)$$

$w$  はカラムに充填した乾燥 C I E の重量 (g) で,  $v$  はシヨ糖溶液の流量 (ml/sec) である。なお, バッチ法による予備実験の結果, シヨ糖濃度が 10% 以上になると, SOMOGYI 法による還元糖定量値の誤差が大となるので, 約 5% 濃度溶液を用いた。

この結果流速の速い部分に於ては, A I E 混用はその効果を全く示さないで, 反応は一次式に従って進んでいるものと考えられ, その部分の  $k_{exp}$  は  $2.83 \times 10^{-4} (\text{ml/g} \cdot \text{sec}) (30^\circ\text{C})$  となっている。然し流速が遅くなると ( $w/v \approx 1000$  以上) C I E 単独では反応速度は低下し, 境膜の影響が表われてくるが, A I E 混用のものは逆に反応速度が上昇して来た。

### 3-3. イオン交換樹脂の糖溶液に対する分配係数

測定及び計算の結果を第 2 表 (次頁) に示した。この結果, シヨ糖, フラクトース及びグルコースの各糖に対して, いずれの場合にも A I E は C I E に比較して著しい吸着性を持っていることが明らかで, グルコースに対しては特に強い吸着性を示した。

シヨ糖を吸着した樹脂を, 一定流量の水で洗浄して, 流出液中に遊離してくる糖の濃度の変化を第 5 図 (56 頁) に示した。この場合には A I E は C I E にくらべて約 5 倍半の洗浄水を要した。

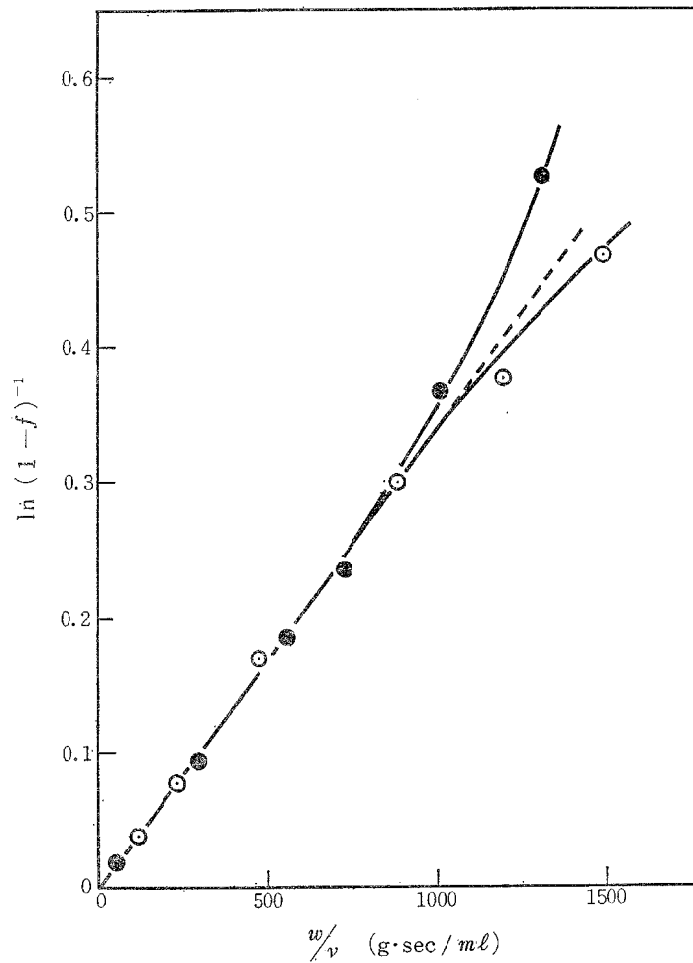


Fig. 4. Effect of mixing of anion-exchanger on sucrose inversion by sulfonic acid resin in column method.  
 ○ : Amberlite IR-120, ● : Amberlite IR-120 + Amberlite IRA-410 (1 : 1).

Table 2. Partition coefficient of ion-exchange resin for sugar solutions.

Resin	Sugar	$w$ (g)	$V$ (ml)	$s_0$ (mg/ml)	$s$ (mg/ml)	$q$ (ml/g)	$\alpha$
IR-120	sucrose	4.9352	25.0	49.4	54.0	0.75	0.43
IRA-410	"	4.9910	"	"	37.0	0.49	4.43
IR-120	fructose	5.0382	"	49.0	53.9	0.75	0.41
IRA-410	"	4.9843	"	"	35.8	0.49	4.77
IR-120	glucose	4.3271	"	50.4	47.9	0.75	1.04
IRA-410	"	5.0402	"	"	32.6	0.49	6.52

$w$  : weight of resin,  $V$  : volume of sugar solution,  $s_0$  : concentration of initial sugar solution,  $s$  : concentration of residual solution,  $q$  : water absorbing capacity of resin,  $\alpha$  : partition coefficient.

3-4. 考 察

以上の結果から、ショ糖溶液の転化反応に対するCIEの触媒機能が、AIE混用によって促進される

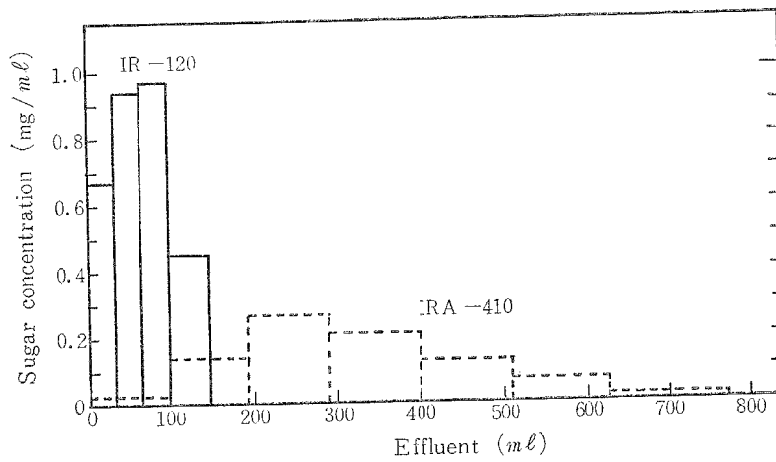


Fig. 5. Adsorption of sucrose by ion-exchanger (1% sucrose solution).

のは、AIEの著しい糖に対する吸着性が何等かの原因となっているのではないかと考えることが出来る。

特にバッチ法においては、ただ単にAIEがCIEの有効表面積を増大するのみならず、糖の分子がCIE粒子表面に到達する輸送操作<sup>9)</sup>を助け、樹脂の周囲に濃度の高い液相を構成するとともに、また転化反応により生成した単糖類に対する吸着性が、シヨ糖に対するより大きいために、CIE表面より取除く操作により、見かけの反応速度を促進しているのではないかと考える。この現象は流通法においても、流速が十分遅く、CIEと流動している溶液間に存在する境界膜の影響が表われてくる様な条件では、バッチ法の場合と同じ様な現象によって、反応速度が高められているものと推察した。

CIEは通常5~6Nの硫酸に相当するものと考えられるので、AIEの混用により見かけ上、中和されて触媒機能が低下するのではないかという考え方<sup>2)</sup>もあるが、本実験結果から考えるとその様な現象は起っていないものと推察される。このことに関しては、既にCIEとAIE粒子間の凝集に関する研究<sup>10)</sup>において検討されて居り、両者間には化学的な反応は起っていないものと推論していることと一致する。

更にCIEによるシヨ糖転化反応では、触媒として働く樹脂粒子の径および架橋度が、他の反応の場合に比較して、特に著しい影響を持ち、樹脂相内における反応分子の拡散を考慮しなければならないが、これはシヨ糖分子が大きいために、樹脂相と液相間の反応物の分配の大小が、一種の分子ふるい作用をするため、分配係数が重要な因子となることが明らかにされている<sup>4)</sup>。これらのことと吸着の強さとの関係、或は樹脂相内における水素イオンの分布状態との関係等についてはなお詳細な検討を要する。

## 文 献

- 1) MARIANI, E., 1951: *C. A.*, **45**, 9903-a.
- 2) BODAMER, G. and R. KUNIN, 1951: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1082.
- 3) 斉藤弘太郎・嶋本文夫・三島康雄・佐高 修, 1961: *工化*, **64**, 1733.
- 4) 斉藤弘太郎, 1961: *工化*, **64**, 1738.
- 5) 日本化学会編, 1958: *化学便覧*, 1699.
- 6) INNES, W. B., 1956: *Anal. Chem.*, **28**, 332.
- 7) 阿武喜美子・瀬野信子, 1957: *実験化学講座*, **23**, 417.
- 8) DUBOIS, M., K. A. GILLES, J. K. HAMILTON, P. A. REBERS and F. SAMITH, 1956: *Anal. Chem.*, **28**, 350.
- 9) 堀内寿郎, 1956: *実験化学講座*, **6**, 349.
- 10) SENO, M. and T. YAMABE, 1961: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1002.