

## 逆浸透法による醱酵液中のイタコン酸カリウムの濃縮

中川 允利<sup>1</sup>

(受理: 1991年5月30日)

Process for concentrating potassium itaconate in  
fermented liquor by reverse osmosisMitsutoshi NAKAGAWA<sup>1</sup>

## 摘 要

潜熱移動を伴わない濃縮法として注目されている逆浸透法を醱酵液中の希薄なイタコン酸カリウムを酸として1 (g-H<sub>2</sub>IA/dl)より約10まで濃縮するのに適用することを検討した。

使用した酢酸セルロース膜は、食塩を99%以上分離するタイトな膜で、窒素ガス加圧下で操作された。

- (1) イタコン酸として1 (g-H<sub>2</sub>IA/dl)含有するイタコン酸、イタコン酸水素カリウムおよびイタコン酸カリウムの純溶液を容量で9倍迄濃縮したときの分離率の範囲は、濃縮倍数の増加と共に増し遊離酸で60-70%、酸性塩で90-95%および中性塩で99%以上となった。
- (2) イタコン酸カリウム純溶液の濃縮の過程で、透過液流束が0になったときの、操作圧(kg/cm<sup>2</sup>)と溶液濃度(g-H<sub>2</sub>IA/dl)は、それぞれ、50と8.6、75と11.5および100と15であった。
- (3) 純および醱酵液中のイタコン酸カリウムの濃縮過程では、塩の分離率は変わらなかったが、透過液流束は、醱酵液では純溶液の約1/2に低下した。  
なお、あらかじめ限外濾過した醱酵液でも透過液流束の低下は避けられなかった。

キーワード : 逆浸透法, アセチルセルロース膜, イタコン酸醱酵, メチレンコハク酸, イタコン酸カリウム

## 結 言

膜分離法は、溶液の濃縮過程で潜熱移動を伴わず、省エネルギーの立場から優れた濃縮方法である。

イタコン酸の単槽連続培養の結果から、イタコン酸比生産速度および菌の比増殖速度は培養液中の酸濃度と負の相関関連<sup>1)</sup>にあり、イタコン酸の生産速度を増大させるためには、培養液中の酸濃度を希薄に保持せ

<sup>1</sup> 帯広畜産大学 生物資源化学科

<sup>1</sup> Department of Bioresource Chemistry,

Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine, Hokkaido 080, Japan

ざるを得ない。

現在まで、逆浸透法による醱酵液中のイタコン酸の濃縮に関する報告は見当たらず、精製に関してAdamsらの特許が一件<sup>2)</sup>あるのみである。

本報では、食塩を99%以上分離できるタイトな酢酸セルロース膜を用い、イタコン酸として1(g-H<sub>2</sub>IA/dl)程度の希薄な溶液中のイタコン酸を遊離酸として、酸性塩としてあるいは中性塩として逆浸透法で濃縮する際の、濃縮倍数と酸あるいは塩の分離率、透過液流速および濃度との関係を求めた。また、操作圧(kg/cm<sup>2</sup>)を変え透過液流速が0になるときのイタコン酸に換算したカリウム塩濃度(g-H<sub>2</sub>IA/dl)を求めた。

### 実験方法

**醱酵液の調製** 既報の粗糖培地<sup>3)</sup>に予め50時間前培養した*Aspergillus terreus* K26の菌糸を接種し、35°Cで4日間振盪培養し、イタコン酸濃度約5%の醱酵液を得た。

イタコン酸カリウムは、上記醱酵液に炭酸水素カリウムを量論量加え、炭酸ガスを脱気しながら調製し、所定濃度まで希釈された。

**イタコン酸結晶** 既報<sup>4)</sup>の結晶ブドウ糖を基質にしたイタコン酸醱酵液を濃縮し、晶析することによって得た粗結晶を活性炭を用いて2回再結して得たもので、結晶の純度は99.9%以上である。

なお、イタコン酸水素カリウムおよびイタコン酸カリウム水溶液は、醱酵液の場合と同様炭酸水素カリウムを用い中和して調製した。

**分析** イタコン酸の定量は臭素吸収法<sup>5)</sup>で行った。試薬は、和光純薬工業(株)の特級を使用した。

測定値は、二連で行い平均値で示した。

**膜** デンマーク製糖株式会社製酢酸セルロース膜DDS 999(食塩排除率99%)を逆浸透用に、DDS 800(食塩排除率3%)を限外濾過用に用いた。有効膜径は、50mmφ(19.6cm<sup>2</sup>)である。

**逆浸透操作** 装置<sup>6)</sup>はFig. 1に示した。(株)栗原製作所製の内容積1.4l、常圧100(kg/cm<sup>2</sup>)の耐酸性のステンレス・スチール製高圧回分攪拌槽である。操作圧で1日以上充分圧密化した膜が、底部のステンレス製焼結板上に濾紙を乗せその上に置かれ、Oリングを介してセットされている。

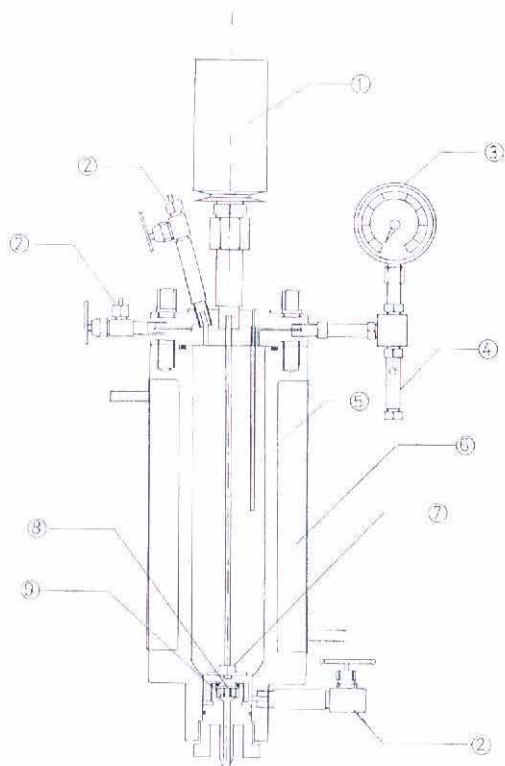


Fig.1. Batchwise reverse osmosis apparatus.

1. Magnetic induction rotary, 2. Needle valve, 3. Pressure gauge, 4. Relief valve, 5. Sheath for thermometer, 6. Jacket, 7. Stirrer, 8. Membrane and 9. Porous stainless steel plate.

攪拌槽に供試液1lを加え、膜面上で充分乱流状態が保たれるよう電磁誘導により攪拌しながら窒素ガスで加圧することにより透過液が得られる。ジャケット部の循環水温を調節し槽内を25°Cに保った。

**データのまとめ**<sup>7)</sup> 分離率R(%)は、初めに仕込んだ供試液のイタコン酸あるいは塩溶液濃度C<sub>0</sub>(g-H<sub>2</sub>IA/dl)と残留液中の濃度C<sub>R</sub>と透過液濃度C<sub>P</sub>とから、次式で定義される。

$$R(\%) = (C_0 - C_P)(100) / C_0 \dots\dots(1)$$

また、分離率がほとんど100%に近いときには、C<sub>P</sub>はほぼ0であり、次の関係式が成り立つ。

$$\log(V_0/V_R) = \log(C_R/C_0) \dots\dots(2)$$

ここで、V<sub>0</sub>、V<sub>R</sub>:それぞれ時間0およびt(s)における残留液量(ml)

C<sub>0</sub>、C<sub>R</sub>:それぞれ時間0およびt(s)

における残留液中のイタコン酸  
あるいは塩濃度 (g/dl)

このとき、膜を透過する水の流速は、

$$v_w = - \frac{1}{S} \frac{dV}{dt} \dots\dots(3)$$

ここで、Sは膜の表面積 (cm<sup>2</sup>)、dVはd t時間 (s) 当りの透過液量 (cm<sup>3</sup>) である。ただし、透過水の流速  $v_w$  は、(cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>・s) を (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・day) に換算して表示した。

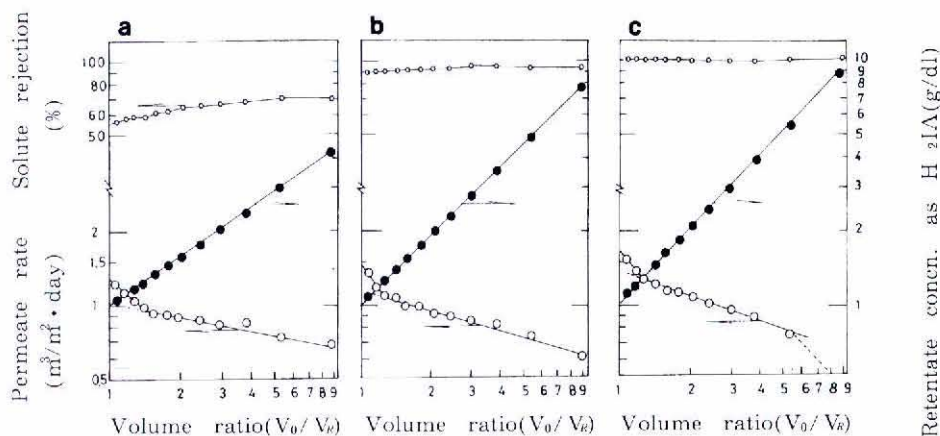
**結果と考察**

**純溶液の分離率と濃縮効果** Fig. 2 a に遊離のイタコン酸溶液の結果を示した。酸の分離率は56-57(%)で濃度1 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) 溶液を9倍に濃縮したときの酸濃度は4 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) に止まった。Fig. 2 b は水素カリウム塩の結果で、分離率は90-95 (%) に上昇し濃度はイタコン酸として8% (水素カリウム塩で12.6%) に上昇した。Fig. 2 c はカリウム塩の結果で、分離率は99%以上で、濃度もイタコン酸として約9% (カリウム塩で14%) に達した。

**濃縮時の透過流束** Fig. 2の各図より、遊離酸、酸性塩および中性塩の透過流束の初束は、それぞれ1.0-1.3 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・day) の範囲にあったが、9倍に濃縮した時点での透過流束は、それぞれ、0.7, 0.6および0.45と中性塩に近づく程、分離率とは逆に低下した。

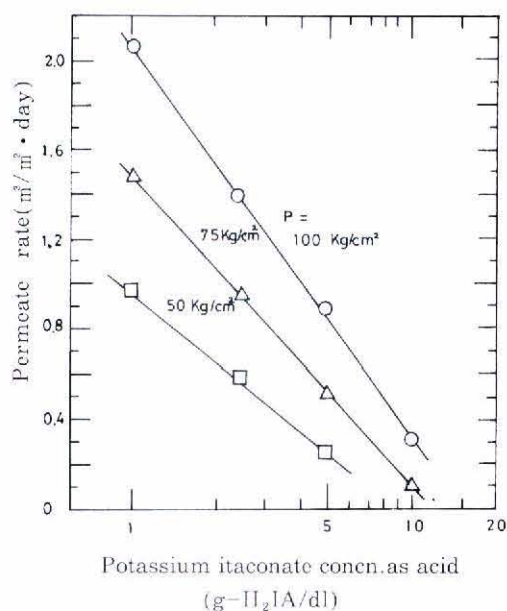
中性塩では酸濃度5.5 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) 以上で流速に変曲があり、低下が認められた。浸透圧は解離したイオン数に比例するので、イタコン酸に換算した濃度が同一でも酸性塩、中性塩になるに従って溶液の浸透圧自体が上昇し、透過液流速の低下を招来するものと推定される。

**操作圧と残留液濃度** 操作圧をパラメータとし、透過液流速におよぼす残留液中のカリウム塩濃度の影響をFig.3に示した。作図上、透過液流速が0になったときの、操作圧 (kg/cm<sup>2</sup>) とイタコンとしての濃度 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) は、それぞれ、50で8.6, 75で11.5 および100で15であった。酒石酸カリウムの1モル溶液の浸透圧が46atm<sup>7)</sup>であり、イタコン酸カリウム溶液の浸透圧もほぼ同程度と仮定すると、イタコン酸として15 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) は、1.15モルに相当し、操作圧は浸透圧の最低2倍以上必要であることが示されている。



Membrane, DDS 999; Operating pressure: 100 (kg/cm<sup>2</sup>); Temperature, 25(°C); V<sub>0</sub>, Initial charge volume (=1l); V<sub>r</sub>, retentate volume(l).

Fig. 2. Effect of volume ratio on permeate rate, solute rejection and retentate concentration for itaconic acid (Fig. 2a), hydrogen potassium itaconate (Fig. 2b) and potassium itaconate (Fig. 2c) in the pure liquor.



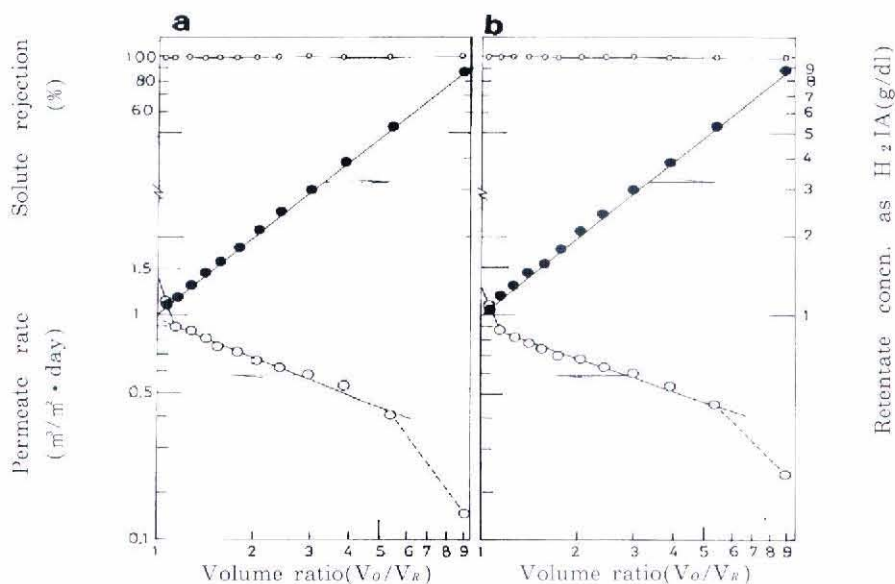
Membrane : DDS 999, Temperature : 25°C .

Fig. 3. Effect of operating pressure on permeate rate and potassium itaconate concentration of pure liquor.

**醱酵液中のカリウム塩の逆浸透による濃縮** イタコン酸として1 (g-H<sub>2</sub>IA/dl)の粗糖基質イタコン酸醱酵液中のカリウム塩を濃縮したときの結果をFig. 4に示した。純溶液に比べ塩分離率は99%で不変であったが、透過流束は約1/2に低下した。醱酵液を予めDDS 800 (分子量6,000分画)で限外濾過した溶液の濃縮では、その透過流束におよぼす顕著な効果はFig. 4 bよりほとんど認められなかった。

透過流束の初束は、それぞれ1 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·day)であったが、やはりイタコン酸に換算した濃度が5.5 (g-H<sub>2</sub>IA/dl)で透過流束の変曲があり低下が認められた。

以上の検討結果より、酢酸セルロース膜でのイタコン酸醱酵液の濃縮に関しては、遊離酸のままでは分離率が低く濃縮効果が低いので、塩にしイタコン酸として1%より10%位迄濃縮するプロセスとしては評価出来るものと思われる。



Membrane for reverse osmosis, DDS 999 ; Membrane for ultrafiltration, DDS 800 ; Operating pressure, 100 (kg/cm<sup>2</sup>) ; Temperature, 25 (°C) ; V<sub>0</sub>, Initial charge volume(-l) ; V<sub>r</sub>, Retentate volume(l).

Fig. 4. Effect of volume ratio on permeate rate, solute rejection and retentate concentration of potassium itaconate in fermented liquor (Fig. 4a) and on those in ultrafiltrated one (Fig. 4b).

## 文 献

- 1) KOBAYASHI, T., NAKAMURA, I.  
J. Ferment. Technol., **44**, 264-274(1966).
- 2) ADAMS, F. Jr., RICE, L. F., TAYLOR,  
R. J. : 特許広告 昭47-46345.
- 3) 中川允利, 中村以正, 小林達吉: 醸工,  
**53**, 294-302 (1975).
- 4) 中川允利, 小林達吉: 工化, **67**, 761-767(1964).
- 5) 小林達吉, 田淵武上: 微の利用工業(微生物工学  
講座5), p72, 共立 (1956).
- 6) 中根 堯, 石坂誠一: 海水誌, **26**, 11 (1972).
- 7) SOURIRAJAN, S. : Reverse Osmosis, p330,  
Logos Press, London (1970).
- 8) Landolt-Börnstein, Eigenschaften der Ma-  
terie in Ihren Aggregatzuständen, 6 Aufl,  
2 Bde, Teil 2a, S 935, Springer-Verlag,  
Berlin (1960).

## Summary

This investigation was undertaken to concentrate potassium itaconate as the acid from 1 to ca. 10 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) in a diluted fermented liquor by reverse osmosis which was not accompanied by latent heat conversion.

The membrane used was cellulose acetate which has 99% salt rejection and was treated in a stirred-type batchwise autoclave under pressurized N<sub>2</sub> gas.

- (1) When the pure liquor of itaconic acid, potassium hydrogen itaconate or potassium itaconate containing the acid 1 (g-H<sub>2</sub>IA/dl) was concentrated to one ninth of its original volume, the solute rejection(%) was increased from 60 to 70, 90 to 95 or over 99% respectively, as the rate of concentration increased.
- (2) In the case of pure potassium itaconate liquor the permeate rate which decreased to zero when the itaconate concentration equivalent to the acid (g-H<sub>2</sub>IA/dl) vs operating pressure (kg/cm<sup>2</sup>) was 8.5 vs 50, 11.5 vs 75 and 15 vs 100.
- (3) No difference in the itaconate rejection was

recognized between pure and fermented liquor, but the permeate rate showed that in the latter it was decreased to a half of the former one. This disadvantage in the fermented one could not be recovered through pretreatment by ultrafiltration.