

氏 名	田 中 欣 二 た なか きん じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 5 号
学位授与の日付	昭和33年 3 月24日
学位授与の要件	工学研究科工業化学専攻・博士課程修了者 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文題目	天然資源を原料とするビタミン B ₁₂ 結晶の 製造に関する研究 (主 査)
論文調査委員	教 授 高 田 亮 平 教 授 小 田 良 平 教 授 穴 戸 圭 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、国産資源を原料とするビタミン B₁₂ 結晶の工業的製造を目標として行なった研究で、3編18章にわたって述べられている。

第1編は、日本におけるビタミン B₁₂ の天然資源を取り扱ったもので、4章に分けられている。本編で述べられている資源は、都市下水処理産物たる活性汚泥とし尿およびアルコール蒸留廃液のメタン発酵菌体の3者であるが、活性汚泥に関する研究は、著者がこの研究を開始する前にはほぼ完了していたものである。著者の研究は、後の2者についてであって、工業資源としての3者の優劣を論じている。すなわち、B₁₂ 含有量は活性汚泥の 4~8mg/kg にたいして、メタン発酵菌体画分では 20~40mg/kg に及び、結晶製造原料として後者の方がいちじるしく有利であるが、産額において活性汚泥の 2.6万 t にたいし、し尿菌体画分で約 440 t、アルコール廃液菌体で約 400 t といちじるしい差異があり、かつ、前者はすでに乾燥物として実在するのに反し、後2者ではわざわざ分離操作を行なう必要がある。また、し尿消化槽からの菌体画分の収得は衛生学上難点があり、この点アルコール廃液メタン発酵菌体画分がすぐれている。その他いろいろの点から考察して、ビタミン B₁₂ 結晶製造原料としてアルコール廃液発酵菌体がいちばん適当であると結論している。

第2編は、活性汚泥を原料とするビタミン B₁₂ 結晶製造の中間工業試験案を作製するための基礎研究を述べたもので、7章に分けられている。

第1工程として、原料からのビタミン B₁₂ の水抽出を採用し温度、時間、液量について検討し、5倍量の水を用い 90~100°C で抽出すれば含有するビタミン B₁₂ の 90 % 以上を収得し得ることを確かめている。

第2工程として、炭末吸着法を採用している。まず、市販 20 数種の活性炭について比較を行なった結果、ビタミン B₁₂ 吸着力は水蒸気賦活よりも塩化亜鉛賦活製品がすぐれ、価格の点も考慮して、強化白鷺印を選定している。吸着炭末に種々の濃度のアセトンおよびメタノールを加えて溶出する固形物およびビタミン B₁₂ 量を測定したところ、15~20% アセトンはビタミン B₁₂ をほとんど脱着せず、大量の固形

物を溶出することを知り吸着炭末の精製に応用している。希アセトン洗浄炭末からのビタミンB₁₂の溶出には20倍量の50～60%アセトンを採用している。

第3工程として、液々抽出法を採用し、フェノール、ブタノール(1:1)が適当であるとしている。溶剤層に移ったビタミンB₁₂は、エーテルを加えて水に転溶する方法をとっている。

第4工程には、イオン交換樹脂法を採用し、Amberlite IRC-50の塔を通してビタミンB₁₂を吸着せしめ、0.1N塩酸で洗浄したのち0.1N塩酸含有75%アセトンを用い、液状クロマトグラフィーを行ない、濃厚画分を収得しAmberlite IR-4Bで脱塩酸を行ない、純度約10%の濃厚ビタミンB₁₂を得ている。

第5工程は、最後の結晶化の工程で、これには既知のアセトン法を採用している。

かくして、中間工業試験案を作製し、名古屋市水道局および名古屋工業技術試験所の協力のもとに中間工場を設置し、数回の実験を行なった結果、ほぼ所期の成績がえられている。

第3編は、本論文の骨子をなすもので、ビタミンB₁₂精製法の改良に関して7章にわたって述べられている。

第2編において作製した中間工業試験案は、いろいろの点に欠陥があり、かつ、独創性に乏しかったので、これを改良すべくいろいろの精製法を検討し、いくつかの独創的方法を案出している。

第1は、炭質交換体を用いる方法である。いろいろのカチオン交換樹脂のビタミンB₁₂吸着力を比較検討した結果、石炭を濃硫酸で処理して得た、いわゆる、炭質交換体はビタミンB₁₂にたいして強力な吸着力を有し、その1gはよく10mg以上のビタミンB₁₂を吸着し得ることを発見している。炭質交換体は合成樹脂に比して価格がいちじるしくやすく、かつ、再生可能であるから精製工程のひとつに加えて有利であろうと述べている。

第2は、アニオン交換樹脂の応用である。強塩基性アニオン交換樹脂はビタミンB₁₂にたいして親和力をもっていないが、Dicyanocobalaminをよく吸着することを認め、これを精製工程に利用している。すなわち、ビタミンB₁₂粗溶液を強塩基性アニオン交換樹脂、たとえば、Dowex 1の塔に通して不純物を除去し、通過液に過剰のNaCNを加えてビタミンB₁₂をDicyano型としたのち同じ塔に通して吸着せしめ、酸をもって溶出すれば純度の高いビタミンB₁₂溶液がえられる。

第3は、沈でん法である。Dicyano型ビタミンB₁₂の沈でん剤として従来知られているCu, Co, Ni, Zn, Agなどの塩類のほか、2価のHg塩がすぐれた沈でん力を有することを認めている。また、AgおよびHgの酸化物はDicyano型のみならずビタミンB₁₂それ自身にたいしても強力な沈でん剤であることを発見し、HgO処理を精製の1工程として採用している。HgO沈でん物からのビタミンB₁₂の溶出剤として希リン酸アンモニウムが適当であると述べている。

第4は、溶剤抽出法である。いろいろの溶剤についてビタミンB₁₂の溶解力を試験した結果、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸の如き低級脂肪酸がビタミンB₁₂のよい溶剤であることを発見し、精製工程の一つに採用している。すなわち、ビタミンB₁₂粗水溶液にイソ吉草酸を加えて振とうすればビタミンB₁₂は、ほぼ定量的に脂肪酸層に移行するから、これをわかし、酢酸ブチルと水あるいは炭酸石灰と水を加えるとビタミンB₁₂は再び水層に移行するものである。

最後に、前述の精製法をくみあわせて、著者の独創になるビタミンB₁₂結晶製造案を作製している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、日本におけるビタミン B₁₂ 資源として活性汚泥およびメタン発酵菌体を取り、これを原料とするビタミン B₁₂ 結晶の製造について独創的な研究を行ない中間工業試験案を作製したもので、学術上および工業上貢献するところが少なくない。したがって、本論文は工学博士の学位論文として適当であると認める。

〔主論文公表誌名〕

- ビタミン 第8巻（昭. 30）第5・6号
- 〃 第9巻（昭. 30）第2号
- 〃 第10巻（昭. 31）第6号
- 〃 第11巻（昭. 31）第1号
- 〃 第14巻（昭. 33）第1・2号
- 〃 第15巻（昭. 33）第3・5・6号

〔参 考 論 文〕

な し