

量の差違、㊦栄養条件による菌体中の窒素分の増減、㊧酵母菌の種類別菌体収得量などについて検討を行なった。

2) 接種量0.01%~200%の範囲で接種量試験を行なったが、この範囲内では接種量が多い程収得量は多かったがその最適条件は発見できなかった。

3) 用いた酵母菌株では割に低いPHの培地がよく初発PH4.0附近が最もよかった。

4) 栄養剤添加試験では硫安区が比較的良好な効

果を示し、甘しょ汁液の栄養剤としては0.05%の硫安添加だけで有効であることが判った。

5) 酵母菌体中の窒素分の含量は培地中の栄養条件によって大きく左右されるが、甘しょ汁を培地とする場合硫安添加だけで菌体中の窒素分はかなりよい成績を示した。なお米麴エキスをを用いて比較検討したが栄養剤は全く添加しなかったにもかかわらず最もよい成績を示した。

6) 同一培養条件でも酵母菌の種類によって菌体収得量にかなりの差違があることを認めた。

#### 4.2.3 甘しょ搾汁液を原料とする液糖の製造

浜崎 幸男

〔まえがき〕

甘しょの総合的利用に関する研究の一部として、更に甘しょでん粉製造における廃液処理の一方法として昭和44年度にこの問題を取り上げその可能性について報告した。

今回は更に品質の向上をはかる目的でいろいろ検討を加えた。

〔実験の方法〕

##### 1. 試料液の調整

実験に使った甘しょ汁液は、生甘しょを粗砕（金おろし程度）し圧搾して得たものである。なお実験の後半における液糖製品の試作には上記の汁液を実験の結果に従って処理し、濃縮したものを試料とした。

##### 2. 色度の測定

分光々度計で420muおよび700muの波長で1cmのセルを用いて吸光度をはかり色度とした。

##### 3. 活性炭

活性炭は、大平、大関、Mコール、カルボラフィン（以上いずれも商品名、湿式炭）の4種類を使った。

##### 4. 灰分の分析

鉄はオルトフェナントロリンによる比色法、リンはゴモリ法、カルシウム、マグネシウムは原子吸光分光々度法により、またナトリウム、カリウムは蛍光々度法により測定した。

##### 5. 糖組成

液体クロマトグラフィーによった。

〔結果〕

##### 1. 甘しょ汁液の前処理

圧搾して得られた甘しょ汁液は黒〜茶褐色で糖

類のほか、蛋白質や着色物質などの不純物をたくさん含んでいる。着色物質としては、クロロゲン酸同族体を主体としたポリフェノール類でこれらが鉄塩と結合し、あるいは、ポリフェノールオキシダーゼなどの酸化酵素により酸化されてできたものや、アミノ酸と還元糖により生成されるメラノイジン系色素などが考えられる。汁液の一般成分についてその1例を示すと次のようである。

表1. 甘しょ汁液の一般成分

| エキス分  | 可溶性全糖 | 直接還元糖 | 全窒素   | 灰分    |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9.02% | 4.71% | 0.27% | 0.35% | 1.08% |

このように液糖を作る際の不純物としては、粗蛋白質、灰分および着色物質が非常に多いことがわかる。それでこれをあらかじめ清浄することが必要となる。これについては別に報告することになっているので結果だけを簡単に述べると甘蔗糖製造時に使われる亜硫酸法、炭酸法による清浄法はこの場合にはあまり効果がなかった。結局汁液にSO<sub>2</sub>ガスを吹きこんでPH4.5とし、煮沸し過する方法が操作も簡単でかなりの効果があった。その結果を表2に示した。

表2. 清浄液の一般成分

| エキス分  | 可溶性全糖 | 直接還元糖 | 全窒素   | 灰分    |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6.98% | 5.40% | 0.78% | 0.08% | 1.21% |

註：これは上記表1に示した汁液1000mlを処理したものであり720mlの清浄液が得られた。この清浄によって粗蛋白質および色度の減少が特

に著しく、それぞれ約83%、96%の除去率を示した。つぎに灰分中の各成分についてみれば表3のようである。

表3. 汁液中の無機成分

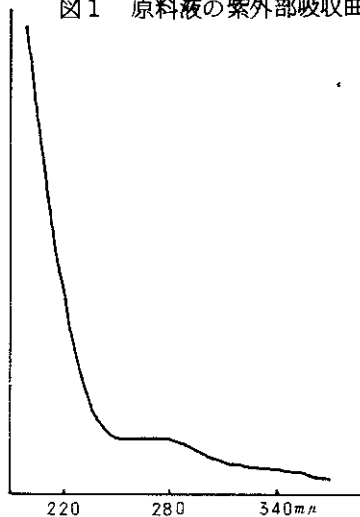
| 成分<br>区分 | Fe<br>ppm | Ca<br>ppm | Mg<br>ppm | Na<br>ppm | K<br>ppm | P<br>ppm |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 1        | 1708      | 623       | 201       | 990       | 4200     | 588      |
| 2        | 6358      | 570       | 199       | 1080      | 4020     | 560      |
| 3        | 2358      | 120       | 184       | 1120      | 3760     | 522      |

1：手搾りによって得た甘しょ汁液

2：圧搾機によって得た汁液 3：②の清浄液

これによると灰分中に占めるNa、Kの比率が非常に大きい。そしてこれらの灰分は、SO<sub>2</sub>ガス吹きこみ、煮沸という清浄工程ではFe、Caを除いては殆んど変動がない。表中2においては、鉄製の圧搾機を使ったためとみられる鉄の増加が認められる。そしてFeはCaとともにSO<sub>2</sub>ガス吹きこみにより変化し、煮沸の際生ずる蛋白質の凝集沈殿の際にその一部が除去されたのではないと思われる。図1に汁液の紫外部吸収曲線を示した。

図1 原料液の紫外部吸収曲線



## 2. 活性炭による脱色

前述したような性質をもった液の精製法として、活性炭処理—イオン交換樹脂処理—濃縮—製品というブドウ糖工業で行なわれている精製法が適用できるかどうかについて試験を行なった。この試験に使った試料液は実験方法の項で述べた濃縮液

であり次のような組成をもったものである。(表4)

表4. 濃縮液の一般成分

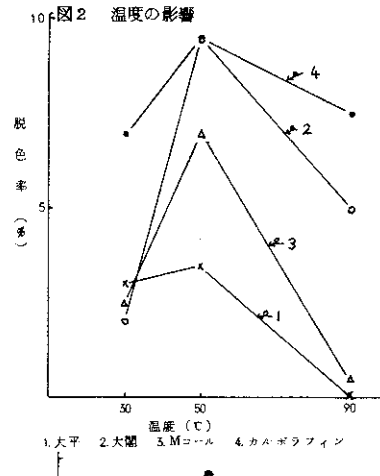
| 固形分    | 可溶性全糖  | 直接還元糖 | 全窒素   | 灰分    |
|--------|--------|-------|-------|-------|
| 69.71% | 47.53% | 8.67% | 0.69% | 8.31% |

また灰分の組成については次のようである。

表5. 灰分の組成

| Fe ppm | Ca ppm | Mg ppm | Na ppm | K ppm | P ppm |
|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 255    | 133    | 2100   | 8200   | 30000 | 5160  |

この濃縮液はまだ色も濃いので活性炭による脱色について試験を行なった。まづ温度の影響について調べ図2のような結果が得られた。



註：濃縮液を4倍に希釈、活性炭の濃度0.2%  
時間：60分

いずれも50℃附近で脱色率が最もよかった。90℃になると逆に色度が強くなっていることがわかる。加熱により糖が分解して着色が増したものとみられる。これら4種のうちではカルボラフィン（武田製薬）が最も成績がよかったので以後はこれを使って試験を行なった。

つぎに、接触時間について調べたが、60分間が適当であった。活性炭の添加量と脱色との関係についてカルボラフィンを使って行なった。結果を表6に示した。

表6. 添加量と脱色との関係

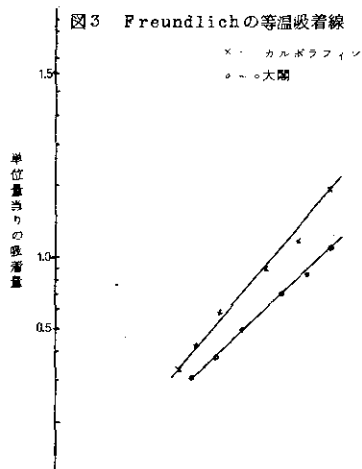
| 添加量<br>(g) | 残留色度  | 吸着量   | 単位当り<br>吸着量 |
|------------|-------|-------|-------------|
| 0          | 1.685 | —     | —           |
| 0.1        | 1.490 | 0.195 | 1.95        |
| 0.5        | 1.100 | 0.585 | 1.17        |
| 1.0        | 0.800 | 0.885 | 0.885       |
| 2.0        | 0.496 | 0.189 | 0.595       |
| 3.0        | 0.400 | 1.285 | 0.428       |
| 4.0        | 0.340 | 1.345 | 0.336       |

註：試料液は濃縮液を4倍に稀釈したものを50 ml使用、30℃、60分

この表から明らかなようにこの液はかなり着色度が激しくその脱色には多量の活性炭を必要とする。即ち、対試料液8%の活性炭を添加しても、なお約20%の色素が残ることになる。この量はブドウ糖製造の場合とくらべると約20倍に近い値となる。活性炭処理後に行なうイオン交換樹脂処理の際の樹脂のライフを永くし、能力をあげるためにはできるだけ活性炭による前処理により、色素その他の有機物を除いておくことが望ましい。この点と活性炭の使用量ひいてはその費用などを勘案したうえで活性炭の使用量を決定しなければならない。表6から等温吸着線を作成し、図3に示した。この図からでもカルボラフィンが大層より脱色能力が大きいことがわかる。また残有吸着力もかなり大きい。(4g/50mlで約0.4)

このことから向流添加法によれば、活性炭の使用量も少なくなる。いま仮りに、最終の脱色の目標を80%とすれば、二段向流添加法では単一添加の場合の約35%の活性炭量ですむことになる。

次に、Freundlichの等温吸着線を図3に示す。



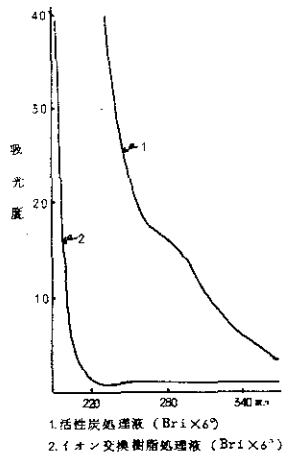
### 3. イオン交換樹脂による精製

原料液中には前述したように多量の無機塩を含み、また、活性炭処理後においても残存色素などいまだ多くの不純物が含まれている。特に無機塩は活性炭処理によっては殆んど変動はないものと思われる。それでこれらのものをイオン交換樹脂により除去しようと試みた。

ここで使った樹脂は、アンバーライトIR-120、IRA-68、IRA-401を組合せ、IR-120→IRA-68→IRA-401の順で処理した。IRA-401のカラムにはIR-120が1/2量加えられている。SVはいずれも2で行なった。脱色は第2塔の中塩基性交換樹脂IRA-68により、ほぼ完全に行なわれ、脱塩はこれら3つの樹脂により行なわれる。

ここで問題となるのはイオン交換樹脂の単位量当りの処理能力およびそのライフであろう。原料液は非常に種々雑多な汚染物質を含んでいるのでこれを精製するにはかなり膨大な樹脂を必要とする。精製工程における試料液の吸収曲線を示すと図4のようである。

図4 精製液の紫外外部吸収曲線



#### 4. 製品の一般成分

今まで述べてきたところからつぎのように処理し製品を得た。

活性炭処理—イオン交換樹脂処理—最終脱色—濃縮—製品

この製品の一般成分を表7にまた、糖組成を図5に示した。

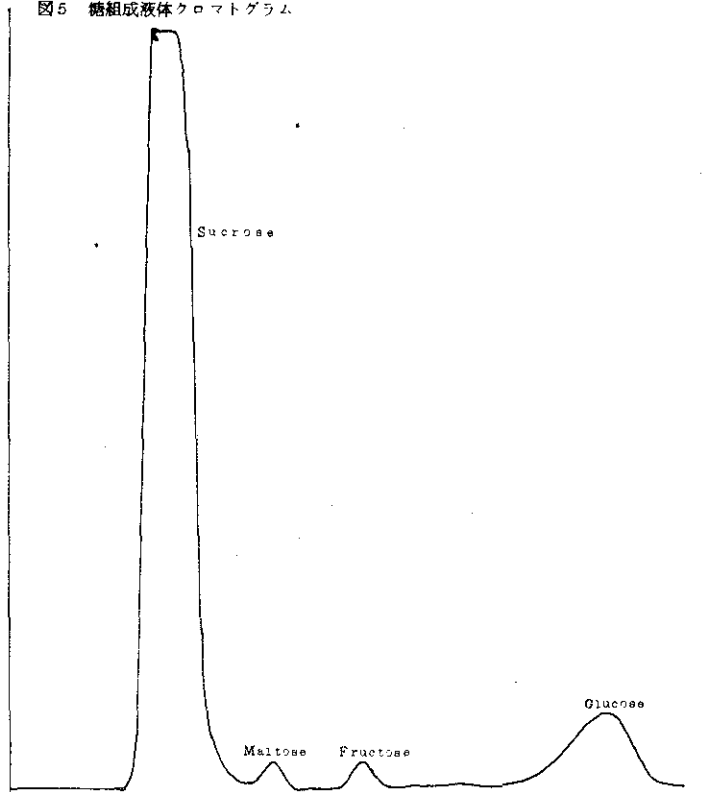
表7. 液糖製品の一般成分

| Brix | 固<br>形<br>分 | 可<br>溶<br>性<br>全<br>糖 | 直<br>接<br>還<br>元<br>糖 | 蔗<br>糖     | 全<br>空<br>素 | 灰<br>分    | 色         |
|------|-------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| 73.8 | %<br>74.92  | %<br>73.75            | %<br>25.21            | %<br>45.83 | %<br>0.01   | %<br>0.03 | 無～<br>淡黄色 |

この表から灰分について固形分に対する比率を求めると約0.04%となる。これを現在知られている液糖についてみると0.005～2.5%の範囲にあり、大体工業用蔗糖液とはく色蔗糖液の中間に位置する製品となる。たゞ直糖分が多く含まれていることが前二者と異なる点である。また図5に明らかなように蔗糖とブドウ糖が糖組成の大部分をしめているが、この他にマルトース、フラクトースなども含まれ、独特の液糖である。このように脱色もされ、臭いもなく比較的良好な製品を得ることができたが、これが市場性があるかどうかはいま少し時間をかけて検討をする必要があると思われる。

図5に糖組成の液体クロマトグラムを示す。

図5 糖組成液体クロマトグラム



〔まとめ〕

甘しょ汁を原料として市場性のある液糖類似の製品、あるいは、独特の液糖製品を試作するためにいろいろ実験を行ない次のようなことがわかった。

1) 原料の前処理としては、甘蔗糖製造において行なわれる亜硫酸法、炭酸法にくらべて効果、操作のうえからは亜硫酸ガスでPH 4.5 とし煮沸汙過する方法がよい。

2) 精製についてはブドウ糖製造法が適用できる。

3) 得られた製品はよく精製され現在知られている液糖（米国において）とくらべると中程度の製品に該当する。糖としては、蔗糖、ブドウ糖の他にマルトース、フラクトースが含まれた独特のものである。

4) 精製にはブドウ糖製造法のそれが適用できるが、相当量の活性炭を必要とし、またイオン交換樹脂の設備も莫大なものが必要となりこれが

製造コストに大きな負担をかけることが予想されるのでこのコスト軽減のための工夫が更に要求される。

終りに各種の活性炭を御恵与下された鹿児島物産化工KKに対し、また原子吸光分析、蛍光分析をしていただいた本場主任研究員養輪迪夫氏に対して謝意を表します。

## 文 献

1. 鹿児島県 昭和44年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト
2. 浜口栄次郎、桜井芳人監修：シュガーハンドブック、朝倉書店
3. 山根嶽雄：甘蔗糖製造法、光琳書院
4. 中林敏郎、木村 進、加藤博通：食品の変色とその化学、光琳書院
5. J.W.ハスラー：活性炭 共立出版
6. 食品工業：Vol.13, No.6 光琳書院

## 4.2.4 酵母培養法によるクエン酸中和廃液処理

（まえがき）

クエン酸こうじの抽出液を石灰乳で中和し、クエン酸石灰を沈降させた上水および遠心分離排水とから成る中和廃液は、クエン酸石灰製品1屯当たり10～15屯が排出され、原料、はっ酵状態、抽出条件などによって変動はあるが BOD 20,000 ppm以上の高い廃水である。

この廃液には、金属類その他の有毒物質は全く含まれず、その主成分は、溶解しているクエン酸石灰のほか、クエン酸はっ酵残物の中、可溶性の炭水化物、窒素化合物などで、現在では各工場とも、澱粉粕洗浄廃水などと混和して排出している。

この廃液は、前述のように可溶性炭水化物を含む廃水であるから、酵母培養が考えられる。その工業的培養技術は古くから確立されており、<sup>1)</sup>亜硫酸パルプ廃液からの培養酵母は年間数千トンをとえる生産をあげ、調味料、医薬品、飼料 などの原料として広く利用されている<sup>2)</sup>ほか、馬鈴しょ澱粉廃水、<sup>3)</sup>アミノ酸工場廃水、<sup>4)</sup>アルコール蒸溜廃水<sup>5)</sup>などについても、浄化と共に、それぞれの廃水中に含まれている有機物を回収する一手段として酵母処理が試みられている。

松久保 好太朗

この報告は、クエン酸工場で採取した中和廃液を用いて、飼料酵母を振とう培養した実験結果である。

（実 験）

### I 供試液

昭和醗酵KK都城工場から採取したクエン酸中和廃液を東洋濾紙No.2で濾過して使用したが、その組成は表1のとおりである。

表1 クエン酸中和廃液の組成

| pH   | 固型分 % | 全糖 % | 直糖 % | 全窒素 % | COD ppm |
|------|-------|------|------|-------|---------|
| 5.49 | 3.42  | 1.73 | 0.50 | 0.012 | 26,700  |

この濾液は、そのまま培地として使用したほか、 $H_2SO_4$  1 v/v %を加え、120℃、10分間処理し、 $CaCO_3$ 粉末で中和、濾過、調製した直糖1.09%の加水分解液についても試験した。またそれぞれ $NH_4H_2PO_4$  0.1%を補い、その効果をも比較した。

### II 酵 母

財団法人醗酵研究所保存のCandida utilis IFONa 0639をこうじ寒天上に3～5日斜面培

養し、その菌体を殺菌水で懸濁して種菌液とした。

### Ⅲ 培養

供試液 100ml を 500ml 容三角フラスコにとり、種菌液 1ml を接種し、30℃で、加水分解しない廃液の場合は 20 時間、加水分解廃液については 45 時間、振とう培養した。培養装置は、160rpm のロータリーシェーカーを使用した。

### Ⅳ 分析

#### ① 酵母数

Thoma の血球計を用いた。

#### ② 懸濁物

培養液をステンレス製遠沈管にとり、5,000rpm 10 分間、遠心分離して上澄液を除去し、更に除去液と同量の蒸留水で沈澱を洗浄し、再び同じ条件で遠心分離を繰り返し、得られた沈澱を沈澱管のまま、105~110℃で恒量になるまで乾燥し、遠沈管の重量を差し引いて、懸濁物とした。

#### ③ 粗酵母菌体

酵母菌体の全窒素含量は 7.3~9.6%<sup>6)</sup>で、菌体のおよそ 50% が蛋白質と考えられるので、前記の懸濁物の全窒素をケルダール法で測定し、それに 100/8 を乗じて粗酵母菌体とした。

#### ④ 全糖、直糖、COD

いずれも培養液を遠心分離し、最初に得られた上澄液について分析した。

全糖は、上澄液 100ml に 25% HCl 10ml 加えて 2.5 時間、加水分解し、糖の定量はレーン法により、ブドウ糖として表わした。

COD は JIS の 100℃、KMnO<sub>4</sub>法によった。

(結果および考察)

工場から得られたままのクエン酸中和廃液を単に濾過しただけの供試液に酵母を培養した結果、表 2 のように酵母の増殖は速やかで、20 時間後の全糖分の消費率は 44~62% で COD の除去率も約 50% であった。

試験区 No.1 および No.2 の残全糖はそれぞれ 0.96%, 0.65% で、培養当りの全糖消費量は、0.76mg 1.08mg となり、いずれも酵母培養前の廃液中の直糖 0.50mg よりかなり多い。このことは、(全糖-直糖) すなわち非還元性炭水化物中に、Candida 酵母に資化され得る比較的低分子の物質が多いことを意味しているが、廃液がはっ酵残物の水溶液であることから当然考えられることである。

懸濁物の窒素含量から算出した粗酵母菌体は、それぞれ 326mg, 443mg で、いずれも懸濁物

表 2 クエン酸中和廃液の酵母培養

| No.                                                  | 1      | 2      |
|------------------------------------------------------|--------|--------|
| NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 添加量 % | 0      | 0.1    |
| 酵母数(全培養中)×10 <sup>10</sup>                           | 4.4    | 6.4    |
| 懸濁物 mg                                               | 588.6  | 781.3  |
| 窒素含量 %                                               | 4.43   | 4.54   |
| 粗酵母菌体 mg                                             | 325.7  | 442.9  |
| 残全糖 %                                                | 0.96   | 0.65   |
| 全糖消費率 %                                              | 44.5   | 62.3   |
| COD ppm                                              | 14,000 | 12,700 |
| 除去率 %                                                | 47.5   | 52.7   |

註) Candida utilis IFONo.0639, 54 × 10<sup>7</sup> 接種, 培養 20 hrs.

の約 55% となるが、菌体以外の成分が何であるかについては、更に検討を加えたい。また消費糖当りの菌体収量を算出すると、それぞれ 42.3%, 41.0% となり、パルプ廃液からの酵母収量<sup>7)</sup>などより僅かに少ない。

COD の除去率は 47.5%, 52.7% では糖消費率に比例しており、アルコール廃液処理の COD 浄化効率 20%~62%<sup>5)</sup>と比べてもかなり良好な結果と思われる。

酵母の資化性を高めるために、廃液を加水分解して供試液とした実験結果は表 3 のとおりであるが、20 時間の培養では、前記の加水分解しない培地に比べて、濁度が低く、酵母の増殖が不十分と考えられたので、培養時間を延長して、45 時間とした。

表 3 加水分解廃液の酵母培養

| No.                                                  | 3     | 4     |
|------------------------------------------------------|-------|-------|
| NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 添加量 % | 0     | 0.1   |
| 酵母数(全培養中)×10 <sup>10</sup>                           | 4.6   | 5.2   |
| 懸濁物 mg                                               | 723.7 | 942.6 |
| 窒素含量 %                                               | 3.72  | 2.82  |
| 粗酵母菌体 mg                                             | 336.2 | 331.6 |
| 残全糖 %                                                | 0.66  | 0.90  |
| 全糖消費率 %                                              | 61.7  | 48.1  |
| COD ppm                                              | 17300 | 11100 |
| 除去率 %                                                | 35.26 | 58.42 |

註) 初発直糖 1.09%, 培養 45 hrs.

廃液を加水分解することによって、懸濁物は増加するが、酵母数、菌体量、糖消費率、COD 除

去率ともに向上せず、効果はほとんど認められない。このことは、ここに採用した加水分解条件が緩やかであったために、直糖の増加分は、前述の酵母資化性炭水化物とはほとんど変らなかったのではないかと考えられる。

肉眼的ではあるが、酵母の増殖がおくれたことから加水分解によっては阻害物質が生じたことも考えられる。

#### (ま と め)

クエン酸中和廃液には直糖のほか、非還元性炭水化物の中にも *Candida* 酵母によって資化されるものが多く含まれており、特に加水分解する必要はないが、少量の補助栄養源の添加は有効である。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  0.1 % の添加の培地で、20時間酵母培養した結果、全糖消費率 62.3 %、COD除去率 52.7 % の成績が得られた。

この廃液はクエン酸中和の際 60℃ 以上に保たれ、菌学的な汚染は極めて少ないので、そのまま、純粋培養に近い処理が可能である。また、年間操業で、ほとんど一定した量の廃水が平均して排出されることは、処理技術面から考えて利点と

いえよう。

しかしながら、現状では、廃水の濃度は希薄で排出量が極めて多く、設備費がかさむので、①クエン酸は酵を出来るだけ完全にして残糖を少なくすること。② こうじからのクエン酸抽出は出来るだけ、濃厚で、液量を少なくすること。など改善する必要がある。

また、酵母処理しただけでは、COD のおよそ半分が除去されるにすぎず、廃水処理としては十分とはいえないので、更に対策が講じられなければならない。

#### (文 献)

- 1) 朝井ほか、微生物工業 (朝倉書店)
- 2) 興人 K K 資料
- 3) 寺井ほか、発工 43, 387 (1965)
- 4) 水口ほか、工化 67, 2130 (1964)
- 5) アルコールハンドブック (醸酵協会)
- 6) 生物化学ハンドブック (技報堂)
- 7) 三輪、紙パ技協誌 12, 653 (1958)

### 4.2.5 生甘しょの塩漬貯蔵試験

#### (はじめに)

生甘しょは腐敗し易いので工業原料としては短期間処理が要求されることが大きな欠点であり、これを是正するためには生甘しょを有効に貯蔵することが必要である。生甘しょを年間を通じて新鮮な状態で貯蔵が出来れば加工原料としては勿論生鮮野菜としても年間供給が可能となる訳である。

従来乾燥による方法を始めとして、昔から農家が行なってきた穴貯蔵或はキューリング等の方法が報告されている。<sup>1)</sup>

吾々は保存の一策として、つけもの塩漬の方式で塩水中での生甘しょの貯蔵を試みたのでその結果を報告する。

#### (実験と考察)

#### I 塩水濃度による貯蔵試験

期間：昭和 46 年 9 月 18 日より、同年 10 月 11 日まで 24 日間

方法：生甘しょは農林 2 号を使用、瓶中に塩水 3 %、7 %、15 %、25 % および 3 % 塩

東 邦雄、長谷場彰、山口 巖  
盛 敏、西野勇実

水に酢酸 1.5 % 加えたものの中に浸漬して室内に貯蔵し、10 日目 24 日目に貯蔵状況を観察した。

浸漬液の状態を外観、臭気で判定した結果を表 1 に示した。

又貯蔵甘しょを 13 日目に取り出し、抜塩のため 20 分間水に浸けて後コッホで 60 分間蒸したものについて、その状態を調べた結果は表 2 のとおりである。

表 1 塩水中の貯蔵結果

| No. | 食塩酢酸  | 10 日目<br>浸漬液の状態 |      |       |   | 20 日目浸漬<br>液の状態 |   |
|-----|-------|-----------------|------|-------|---|-----------------|---|
|     |       | 外 観             | 臭 気  | PH 判定 |   | PH 判定           |   |
| 1   | 3% -  | 白濁産膜            | 異 臭  | 4.1   | × | 3.8             | × |
| 2   | 7 -   | 全 上             | 全 上  | 4.4   | × | 3.7             | × |
| 3   | 15 -  | やや白濁            | やや異臭 | 4.8   | △ | 5.4             | × |
| 4   | 25 -  | 透 明             | 異状なし | 5.6   | ○ | 5.9             | ○ |
| 5   | 3 15% | 全 上             | 酢酸臭  | 2.7   | ○ | 2.9             | ○ |
| 6   | 水(対照) | 混濁紅色            | フイ臭  | 4.2   | × | 3.9             | × |

註：○ 異状を認めない × 異状を認める