

製糖副産物からのカリウム分離技術の開発 — 三番蜜を原料とした醸造酢の製造 —

安藤浩毅*, 古川郁子*, 松永一彦*, 向吉郁朗*

Separation Technology of Potassium from By-product of Sugar manufacture — Manufacture of the Fermented Vinegar using Molasses —

Hiroki ANDO, Ikuko FURUKAWA, Kazuhiko MATSUNAGA and Ikuro MUKOYOSHI

製糖副産物であるバガスや廃糖蜜（三番蜜）の高度利用の一環として、三番蜜に37～43%含まれる蔗糖および5～8%の高濃度で含まれる無機成分に着目し、三番蜜の付加価値を高めるための醸造酢原料として利用を検討した。これまでの研究において、醸造酢製造では三番蜜に多く含まれるカリウムが発酵阻害や味（苦み・えぐ味）の原因になることから、ここでは天然ゼオライトを用いたカリウムの分離を試みた。その結果、カリウムの除去効果は認められたが、酢酸発酵の改善にまでは至らなかった。しかし、糖蜜の天然ゼオライト処理を行うことにより、苦みやえぐみが抑えられ、適度な塩味を有する良好な醸造酢が得られることがわかった。

Keyword : 三番蜜, カリウム分離, 天然ゼオライト, 醸造酢

1. 緒言

製糖工場より排出されるバガスや廃糖蜜（三番蜜）等の製糖副産物は、本県の有用なバイオマス資源の1つである¹⁾。現在、バガスのほとんどは製糖工場におけるエネルギー源（ボイラーの燃料）として利用され、また三番蜜は県外の業者に販売され、発酵原料や配合飼料等の原料として利用されている。しかし、三番蜜に関しては、外国産に比べて含有する糖濃度が低いことから、発酵原料としての取引価格を低く抑えられている。すなわち、日本の技術力の高さ（蔗糖の回収率が高い）が、糖蜜の価格を下げている。そのため、国産の三番蜜については、付加価値のある新たな利用法が求められている。

そのような中、鹿児島大学の筒井らの研究グループはバイオマスから化学品原料を製造する技術を開発し²⁾、バガスや三番蜜などから化学品原料を製造する製糖工場をベースとした新たな製糖プロセス（島モデル）を提案している³⁾。

一方、当センターではこれまでキビ酢をはじめ、サトウキビのポリフェノールや三番蜜に豊富に含まれる無機塩に着目した機能性飲料（醸造酢）の製造に取り組んできた⁴⁾⁵⁾。しかし、糖蜜に5～8%含まれるカリウム（以下、Kとする）の発酵阻害や味（苦み・えぐ味）が課題となっていた⁵⁾。

そこで、本研究では三番蜜に含まれるKの分離に、イオン交換能を有する鹿児島県産の天然ゼオライトを用い、Kの除去効果および天然ゼオライトの醸造酢製造への影響について調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試試料

供試試料として、糖蜜は徳之島産の三番蜜を用い、天然ゼオライトは鹿児島ライト（20メッシュ以下、(株)アクシーズケミカル製）を使用した。糖蜜の成分組成を表1に、天然ゼオライトの成分組成を表2に示す。

表1 三番蜜の成分組成

グルコース	} 糖類	37～43%
フルクトース		
蔗糖		
灰分 (KCl, K ₂ SO ₄ , 硅酸塩由来)		16～18%
水		21～27%
その他 (含窒素化合物, 有機酸等)		12～26%

表2 天然ゼオライトの成分組成 (%)⁶⁾

硅酸 (SiO ₂)	66.18
酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	15.26
酸化ナトリウム (Na ₂ O)	9.15
酸化カリウム (K ₂ O)	5.44
酸化カルシウム (CaO)	4.22
酸化鉄 (Fe ₂ O ₃)	2.31
酸化マグネシウム (MgO)	1.05
酸化チタン (TiO ₂)	0.57
燐酸 (P ₂ O ₅)	0.23
水分 (H ₂ O)	6.46

*食品・化学部

天然ゼオライトは、あらかじめ蒸留水で十数回洗い、105℃で乾燥したものをを用いた。また、天然ゼオライトの水素置換 (Na, K, Ca等のHへの置換) は、5倍量 (重量比) の1N-HClで振盪攪拌 (150min⁻¹×1H) し、これを3回行い、5倍量の純水で同様に3回洗浄し、60℃で乾燥した。

2. 2 天然ゼオライトのイオン交換能試験

純水で希釈した三番蜜 (Brix : 16.0, 糖濃度 : 10wt%, K濃度 : 1.36wt%) を10本のスクリュウキャップ付きの試験管に10mLずつ加え、それぞれ1~9gの天然ゼオライトを添加後、攪拌 (150min⁻¹×1H) を行い、液に含まれるK濃度を測定した。

2. 3 三番蜜の発酵試験

三番蜜を所定濃度に純水で希釈した後、希釈液100に対して重量比0~120の割合で天然ゼオライトを加えてK分離を行い、滅菌後、当センター保有の酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) を植菌し、アルコール発酵がほぼ終了した時点 (4~5日後) で酢酸菌 (*Acetobacter pasteurianus*) を植菌した。発酵経過を見るために、アルコール発酵では1日間隔で1mLのサンプリングを行い、酢酸発酵では10日~2週間間隔とした。なお、酢酸発酵に関しては、目視にて生育が認められない場合、必要に応じて2~3回の植菌を行った。

2. 4 合成培地を用いた発酵試験

酵母エキス (Y), ポリペプトン (P), スクロース (S) からなる合成培地 (Y:P:S=1:1:4~8, 以下, YPS培地とする) に、KCl, K₂SO₄, AlCl₃・6H₂Oの塩類, カラメル色素をそれぞれ所定濃度で添加して酢酸発酵を行った。

ここで、カラメル色素については、スクロースに少量の純水を加えて加熱し、8および16のBrix濃度になるように純水で希釈して調整した。

2. 5 分析方法

エタノール, 酢酸はHPLC (1100 Series, Agilent Technologies 製) により測定を行い、pHはpHメーター (AUT-301, 東亜ディーケーケー(株)製), Brixはデジタル糖度計 (IPR-101α, (株)アタゴ) にて測定した。なお、

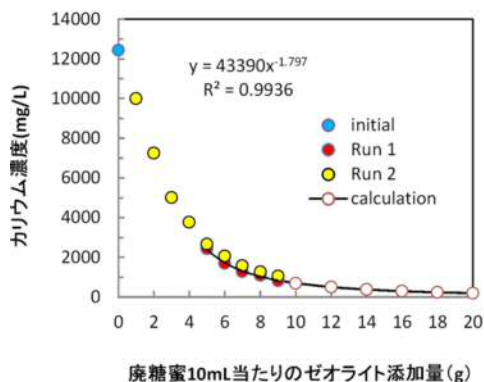


図1 天然ゼオライトのカリウム吸着効果

発酵経過を見るための酢酸濃度は、日本農林規格⁷⁾に従い、酸度として算出した。また、陽イオンおよび陰イオンは、イオンクロマトグラフ (ICS-1600, ICS-2600, Dionex製) で測定し、アルミニウムイオンは、高周波プラズマ発光分光分析装置 (IRIS ICPAP, 日本ジャーレルアッシュ(株)製) で測定した。糖類は、陰イオン交換カラム (Carbopac PA-1, Dionex製) による糖分析装置 (DX500, Dionex製) を用い、100mM-NaOHを溶離液として流速1mL/minで分析した。灰分は600℃で2~3h灰化した後測定し、水分は105℃, 24h乾燥後に測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 天然ゼオライトのイオン交換能

図1に示されるように、糖濃度を10wt%に調整した三番蜜 (K濃度 : 1.36wt%) では、10mLの希釈糖蜜に対して、等重量の天然ゼオライトを添加することで、9割以上のKを吸着することがわかった。また、Run 1およびRun 2の指数近似式から20gの添加量をKの最大吸着量とした時、天然ゼオライトでKを分離する能力は、6.8mg/1g-zeolite (= 1.36g/100mL×10mL×1g/20g×1,000mg) となるが、天然ゼオライトはポーラスであるため、添加量が多くなると液が保持され回収率が下がるので、回収量とのバランスを考慮する必要がある。

3. 2 発酵経過

醸造酢の日本農林規格では、酸度が4.0%以上となっている⁷⁾。このため、製造現場では酸度を6%程度としている。そこで、酸度6~7%を目標とするため、三番蜜の糖濃度を21wt% (Brix 32) になるように純水で希釈し、希釈糖蜜100に対して、重量比0, 40, 80, 120の割合で天然ゼオライトを加えてK分離を行った後、アルコール発酵, 酢酸発酵を行った。その結果、図2に示されるように、アルコール濃度は5日目で最大6.5%となり、酢酸菌添加後にエタノール濃度は徐々に下がった。この結果から、酢酸の生成が期待されたが、表3に示されるように2ヶ月経過後の酸度は1.2~1.3%であった。そこで、酢酸発酵が進む

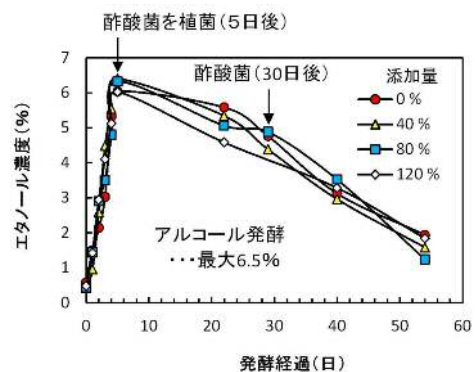


図2 天然ゼオライトで処理した糖蜜の発酵経過

条件(糖濃度:10wt%)で再度発酵試験を行った。その結果、表4に示されるようにゼオライトを添加しない無添加の糖蜜と30%添加した糖蜜で、それぞれ3.44%、3.29%の酢酸が生成した。一方、60%以上のゼオライトを添加した糖蜜では酢酸発酵は進まなかった。

発酵が進まない理由として、天然ゼオライト由来の陽イオン(表2)による抑制効果が考えられた。そこで、K以外のイオン分析を行ったところ、Na, Ca, Mgのイオンが検出された。この結果から、Kは除去されたが、天然ゼオライト由来の陽イオン(表2)が置換され、結局、K以外の塩による発酵阻害が示唆された。松永らの報告⁵⁾によると、Kの発酵阻害は、Kイオン濃度が1.2g/100mLで起きるとされていることから、天然ゼオライト処理によりKが除去されても、Na, Ca, Mg等が溶出してくることで、天然ゼオライト由来の陽イオンにより発酵阻害は避けられないことが推察された。

そこで、陽イオンの影響を検証するため、天然ゼオライトをあらかじめ酸処理し、Na, K, Ca等を水素置換したゼオライトで発酵試験を行った。その結果、表5に示されるように、酸処理することで、糖濃度10wt%の糖蜜に含まれるNaは820mg/Lとなり、未処理の330mg/Lに比べて若干増加したが、天然ゼオライト処理の4,200mg/Lに比べて激減し、またKも未処理の13,000mg/Lから7,100mg/Lに減少し、全体として陽イオンの濃度は減少した。しかしながら、図3に示されるように、最終的に酸度は3.4%まで発酵は進んだが、未処理(無添加)および30%の天然ゼオライト処理に比べて発酵が遅れる傾向を示した。これらの結果から、Kをはじめとする陽イオンが発酵阻害の主な要因であることは言えないことが示唆された。

3.3 酢酸発酵阻害要因の検討

K, Na, Ca, Mg等の陽イオンに対し、陰イオンの影響も考慮し、糖蜜に含まれる塩化物イオンおよび硫酸イオンの影響を検討した。すなわち、YPS培地にKClおよびK₂SO₄(三番蜜にはおよそ1:1の割合で存在する)の合計の塩濃度1~5%の範囲で添加して発酵試験を行った。その結果、表6に示されるように、塩濃度2%までは発酵するが、3%で発酵阻害を示し、4%ではほとんど発酵しないことがわかった。この結果から、酢酸発酵における三番蜜の塩濃度は2%が限界であることが示された。また、塩濃度の他に、カラメル色素の影響を調べるために、Brix濃度で8程度になるようなカラメル溶液を含むYPS培地で酢酸発酵を行っ

表6 カリウム塩を含む合成培地での酢酸発酵試験

Y P S + K 塩 (%) ⋯ K 塩 : KCl と K ₂ SO ₄ の混合物 (重量比 1:1)	1	2	3	4	5
酢酸発酵能	○	○	△	×	×

○ : 発酵する, △ : 発酵するが生育が遅い, × : 発酵しない

表3 糖濃度21wt%における最終酸度

ゼオライト添加量	無添加	40	80	120
酸度 (%)	1.23	1.29	1.29	1.16

表4 糖濃度10wt%における発酵経過

ゼオライト添加量 (%)	無添加	30	60	90
5日後のアルコール濃度 (%)	3.74	3.74	3.78	3.66
7日後の酸度 (%)	3.44	3.29	1.32	1.68
15日後の酸度 (%)	—	—	2.68	0.96

表5 糖濃度10wt%の糖蜜を各処理法で調整した時の陽イオン濃度 (mg/L)

処理形態	Na	K	Mg	Ca
①未処理	330	13,000	1,000	1,100
②天然ゼオライト(30g/100mL)	4,200 ↑	5,500 ↓	1,100	2,200 ↑
③塩酸処理した天然ゼオライト(30g/100mL)	820	7,100 ↓	1,000	1,400

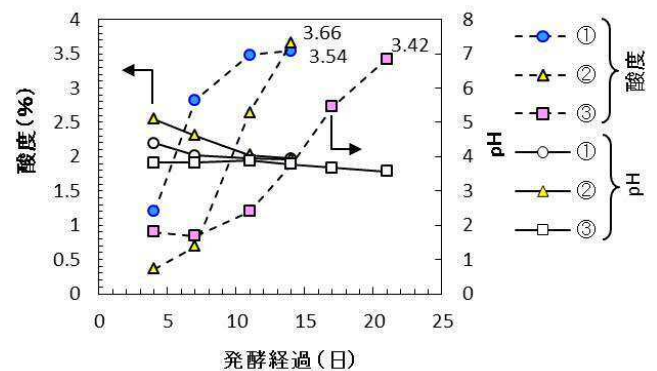


図3 糖濃度10wt%における発酵経過

- ①未処理(無添加) ②天然ゼオライト(30g/100mL)
③塩酸処理した天然ゼオライト(30g/100mL)

たが、この条件では酢酸発酵への影響は見られなかった。

続いて、天然ゼオライトから溶出する成分として、主成分であるアルミノケイ酸塩のアルミニウムイオン(以下、Alイオンとする)の溶出に注目した。塩酸処理したゼオライト15gを50mLの純水、および1.6wt%のKCl/K₂SO₄の混合水溶液(10wt%の糖蜜溶液に含まれるK濃度に相当)に懸濁させ、その溶液中の溶解Alイオンの分析を行ったところ、水では3.8ppmのAlイオンが検出され、さらにKCl/K₂SO₄の混合水溶液では140ppmのAlイオンが検出された。

表7 アルミニウム塩を含む合成培地での酢酸発酵試験

Y P S+A l 塩 (ppm)・・・ A l 塩 : AlCl ₃ ・6H ₂ O	5	10	50	100
酢酸発酵能	○	○	○	△

○ : 発酵する, △ : 発酵するが生育がやや遅い, × : 発酵しない

この結果から、天然ゼオライトからAlイオンが溶出することが示唆された。K分離の際、天然ゼオライトからのAlイオンが溶出した場合を想定し、YPS培地に、Alイオンが5, 10, 50, 100ppmの濃度になるように塩化アルミ(AlCl₃・6H₂O)を添加して発酵試験を行った。その結果、表7に示されるように、5～100ppmの濃度範囲では酢酸菌はすべて生育した。ただし、Alイオン濃度が高いと、若干酢酸菌の生育が遅れる傾向を示した。

以上の結果を踏まえ、天然ゼオライト処理で残存するAlイオンの影響を調べるため、三番蜜のモデル溶液を調整してAlイオンの影響を調べた。モデル溶液の調整方法は、以下の方法で行った。Brix 16になるようにスクロース(蔗糖)を加熱してカラメル色素の水溶液を作り、300ppmのAlイオン濃度に調整した塩化アルミ水溶液にAlイオン濃度が10～150ppmの濃度になるようにカラメル色素水溶液で希釈した。これを、KClおよびK₂SO₄それぞれ1%添加したYPS培地(Y:1%, P:1%, S:4%)に加えて三番蜜のモデル溶液とした。なお、この時、カラメル色素溶液に若干の糖が残存しうることから、発酵前の糖濃度を測定した。糖濃度は表8に示されるように、加熱滅菌処理でグルコースとフルクトースが生成しているが、糖濃度として6～8wt%であった。発酵経過については、図4に示されるように、K塩、カラメル色素、それぞれ単独では発酵阻害を示さない濃度範囲であったが、Alイオンの濃度が100ppm以上になると酢酸菌の生育が抑制され、50ppmでも酢酸菌の生育に影響を与えることが示された。

以上の結果をまとめると、Alイオンが天然ゼオライト処理による発酵抑制に関わっているとは言えないが、カリウム塩、カラメル色素を含めた相乗効果により酢酸発酵へ生育阻害を引き起こしているのではないかと考えられた。

酢酸菌はもともとデリケートな細菌であると言われ⁸⁾、その培養は難しいことが知られていることから、三番蜜を原料とする場合は、天然ゼオライトを用いたK除去を含め、酢酸発酵に適した培地組成および天然ゼオライトの使用方法をさらに検討する必要がある。

3. 4 醸造酢の試作

天然ゼオライトを用いた基礎試験の結果から、酢酸発酵が進む10wt%糖濃度の糖蜜を原料として、30%の天然ゼオライトを添加してK除去を行い、醸造酢の試作を行った。その結果、食酢としてはやや酸度が低かった(酸度: 4程度)が、苦みやえぐみが抑えられ、適度な塩味を有する良

表8 糖蜜モデル溶液に含まれる糖濃度 (wt%)

Alイオン濃度 (ppm)	Glc	Frc	Suc	計
0	2.1	0.8	2.8	5.7
10	2.9	1.1	3.7	7.7
50	3.0	1.3	3.6	7.9
100	3.2	1.6	3.5	8.2
150	3.2	1.7	3.0	7.9

Glc:Glucose, Frc : Fructose, Suc : Sucrose

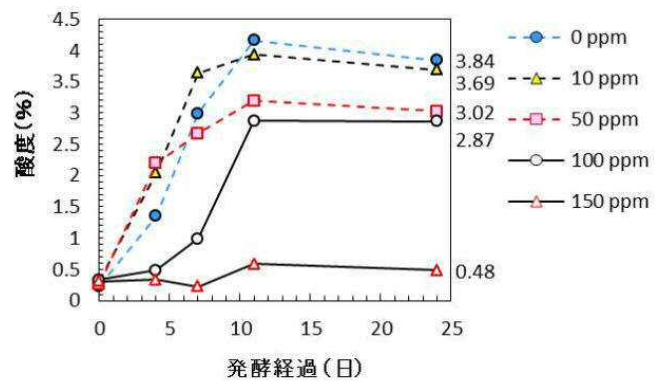


図4 アルミニウムイオンの酢酸発酵への影響

好な醸造酢が得られた。

4. 結 言

三番蜜に含まれるKの分離に天然ゼオライトを用い、そのK分離効果を調べた。また、K分離を行った糖蜜を用いて醸造酢を試作し、天然ゼオライトの酢酸発酵への影響について調べた。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 希釈した三番蜜 (K濃度: 1.36wt%) に対し、等重量の天然ゼオライトを添加することで、9割以上のKを分離できた。ただし、天然ゼオライトはポーラスであるため、添加量が多くなると液の回収率が低下する。
- (2) 天然ゼオライトにより糖蜜に含まれるKイオンは除去されるが、酢酸発酵の発酵阻害は改善されない。ただし、Kイオンだけが発酵阻害要因であるとは言えない。
- (3) KClおよびK₂SO₄の混合物を1～5%含む合成培地では、K塩濃度が2%では発酵するが、3%では発酵が抑制される。
- (4) 天然ゼオライトから溶出するAlイオンは、5～100ppmの濃度範囲では酢酸発酵に影響しない。ただし、Alイオン濃度が高いと酢酸菌の生育は遅くなる。

- (5) Alイオンをはじめ、糖蜜に含まれる塩濃度、カラメル色素等の相乗効果により酢酸発酵が不安定になることが示唆された。
- (6) 天然ゼオライトで処理して試作した醸造酢は、食酢としては4%程度のやや低い酸度であったが、苦みやえぐみが抑えられ、香味的に良好な醸造酢であった。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、南西糖業(株)より三番蜜を、(株)アクシーズケミカルより鹿児島ライトを提供していただいた。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 鹿児島県：鹿児島県バイオマス活用推進計画（2012）
- 2) 東レリサーチセンター：バイオリファイナリーの研究開発動向，p237-238（2011）
- 3) 鹿児島経済研究所：KER鹿児島経済情報，No. 286，12-15（2014）
- 4) 鶴木隆文，瀬戸口眞治，亀澤浩幸，下野かおり：鹿児島県工業技術センター研究報告，18，7-13(2004)
- 5) 松永一彦，下野かおり，瀬戸口眞治：鹿児島県工業技術センター研究報告，14，9-14(2011)
- 6) アクシーズケミカルホームページ：http://www.axyz-grp.co.jp/chemical_zeo.htm
- 7) 醸造酢の日本農林規格：制定昭和54年6月8日農林水産省告示第801号，最終改正平成16年6月23日農林水産省告示 第1215号
- 8) 松下一信：生物工学，90，340-343(2012)

