

## 結晶ブドウ糖の工業的生産に関する研究 (I)

## 2 番蜜の再糖化工程の検討

東 修 一 郎・真 柄 宗 祐 (昭和産業株式会社)

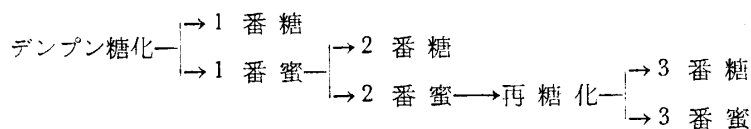
Studies on the Production of Crystalline Dextrose (I)  
Reconversion of Second Hydrol

Shuichiro HIGASHI and Sosuke MAGARA (Showa Sangyo Co., Ltd.)

In order to obtain a high yield of crystalline dextrose, second hydrol (the mother liquor from the second crystallization stage) was reconverted from which an additional crop of crystalline dextrose was obtained. Conditions for reconversion were established on the basis of the experimental results in small scale laboratory autoclaves. Later, a 150 l autoclave and a commercial batch converter as well as a continuous converter were used for pilot plant trials. The optimum conditions for reconversion with batch converter were found to be acid (oxalic) concentration 0.04N, hydrol concentration Bé 10°, pressure 2kg/cm<sup>2</sup> and reaction time 20 minutes. With these conditions, second hydrol having a DE (dextrose equivalent) of 73 and a DX (dextrose content based on dry substances) of 55 per cent was reconverted to a DE of 83 and a DX of 76 per cent, while the same hydrol was reconverted with continuous converter to a DE of 85 and a DX of 79 per cent. Yields of crystalline dextrose from reconverted liquors with batch and continuous converters were 27 per cent and 42 per cent (based on hydrol dry substances) respectively.

## 結 言

デンプン糖化液から結晶ブドウ糖を製造する場合、1回の晶出操作で得られる結晶の収量にはかぎりがあり、工業的には原料に対して50~55%以上の収量をあげることは操作上困難である。それ故、結晶を分離したあとの母液(蜜)からできるだけ何度も結晶を回収して収量を高めることが必要で、そのため蜜の処理や晶出法についていろいろ工夫が行なわれている。ふつうはデンプン糖化液から結晶(1番糖)をとり、その母液(1番蜜)からもう一度結晶(2番糖)をとつて、残りの母液(2番蜜)は皮ナメシ、アルコール醱酵原料、甘味料などに用いられることが多い(デンプン糖化液の精製工程にイオン交換樹脂を用いない場合は2番糖の純度が落ち、品質が劣下するので、これを溶かして1番糖の晶出工程にもどす時もある)。この場合の収量は原料デンプンに対して60~65%である。これ以上の収量をあげるためには、1番蜜又は2番蜜を再糖化し、蜜の中に含まれているオリゴ糖や逆合成糖を再分解して、デキストローズ含有量を増加させることが行なわれている。また、無廃蜜法<sup>1)</sup>と称して、1番蜜を再糖化して、デンプン糖化または精製工程にもどす方法も考えられている。この方法によれば、製品として1番糖のみができて理論上蜜は生じないのであるが、実際には蜜を再糖化して何度もデンプン糖化液の精製工程にもどすと、蜜の中に含まれている塩類や逆合成物質がだんだん蓄積してイオン交換樹脂に負担がかかり、一方、デキストローズ含有量も減ってくるので、無限に蜜の循環をくり返すことはできない。無廃蜜法の一つとして、この他に1番蜜とデンプン乳とを一緒にして糖化する方法<sup>2)</sup>もあるが、これも結果としては前の方法と同じである。いづれにせよ、工業的に最も有利な蜜処理方式を考えることが、結晶ブドウ糖製造のキーポイントとなるので、筆者等は当工場の現有設備で最も有利に実施し得る蜜処理方式として3回晶出、1回再糖化方式、すなわち



の方式を考え、これを実施するに当つて最も重要な操作と思われる2番蜜の再糖化の条件をパイロットプラン規模の実験によつて検討した。

### 実験結果及び考察

#### 1. バッチ法による2番蜜の再糖化

##### (1) フラスコによる再糖化試験

再糖化の基本条件を決めるため、300mlの3角フラスコに Bé 10°の2番蜜溶液100mlを入れ、0.02~0.08Nの濃度となるよう蔭酸を加え、綿栓をしてオートクレーブに入れ、2kg/cm<sup>2</sup>または3kg/cm<sup>2</sup>の圧力で30分間加熱し、酸濃度及び糖化圧力とDE (Dextrose equivalent), HMF (Hydroxymethylfurfural) 含有量, 色度等の関係をしらべた。主な分析法は次のとおりである。

DE: ベルトラン法による。

HMF 含有量: 試料を蒸留水で希釈して Bx 0.1°とし、1cmのセルに入れて島津分光光度計 QR 50型を用いて、波長284mμにおける吸光度を測り、その値を10倍したものを以て HMF 含有量とし  $[E_{284}]_1^1$  の記号であらわした。HMF の測定法としては LINDEMANN<sup>2)</sup> の方法があるが工程管理上は上記の方法で十分である。

色度: 試料を蒸留水で希釈して Bx 20°とし、1cmのセルに入れて上記分光光度計で、波長430mμにおける吸光度を測定し、これを Bx 1°における吸光度に換算した値を10<sup>3</sup>倍したものを以て色度とし、 $[E_{430}]_1^1 \times 10^3$  の記号であらわした。

図1はその実験結果である。糖化圧力一定の場合酸濃度が高くなると HMF, 色度はともにふえる。DE は糖化時間20分まではふえる傾向にあるが、それ以上時間をかけても変化はない。糖化圧力2kg/cm<sup>2</sup>と3kg/cm<sup>2</sup>の場合とではDEにあまり差は見られないが、HMF 及び色度は圧力が1kg/cm<sup>2</sup>ふえると2倍以上になる。これは圧力を上げると再糖化反応よりも逆合成反応の進み方がはげしくなるためと考えられる。それ故、再糖化の基本条件としては酸濃度0.02~0.06N, 圧力2kg/cm<sup>2</sup>, 糖化時間20分以内をえらぶべきであると思われる。

##### (2) 中間実験用糖化缶による再糖化

フラスコ試験の結果にもとづき、容量150lの中間実験用糖化缶を用いて2番蜜の再糖化を行なつた。再糖化条件は圧力2kg/cm<sup>2</sup>, 酸濃度0.02Nとし、ベントナイトによる着色及び逆合成反応防止の効果を検討するため、固形分に対して0.5%のベントナイトを添加した。図2はその実験結果である。デキストローズ含有量(DX)はパークロマトグラフィー(酢酸, ブタノール, 水, 1:4:2)で3回展開後、水で抽出してアンスロン試薬で定量した。

図2からわかるように、DE 74.6, DX 55.7%の2番蜜を再糖化した場合、2kg/cm<sup>2</sup>に加圧されるまでにDE 76~78, DX 65%までふえ、2kg/cm<sup>2</sup>に加圧してから30分でDE 82, DX 70~72%となる。これに対して、

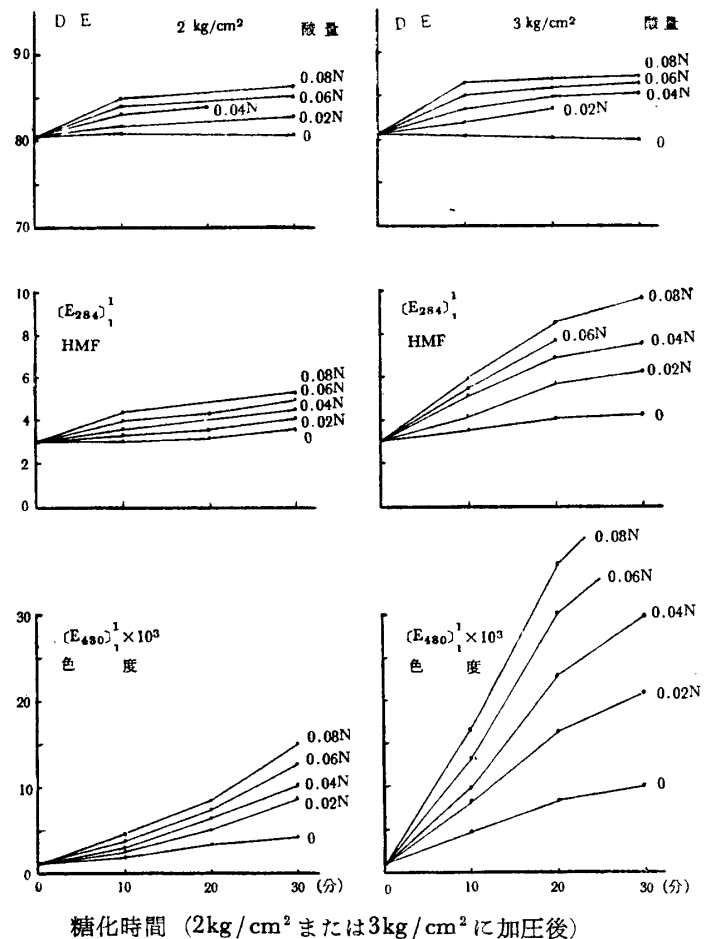
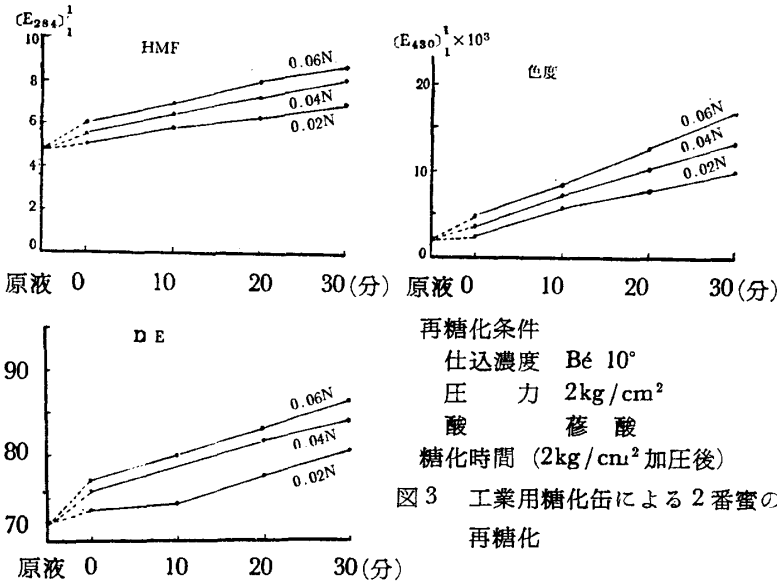
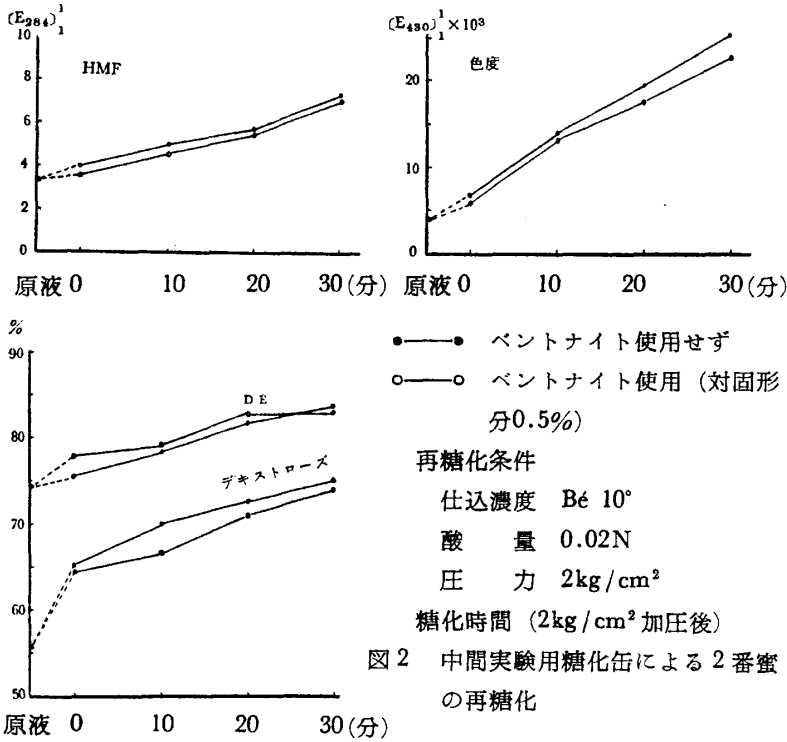


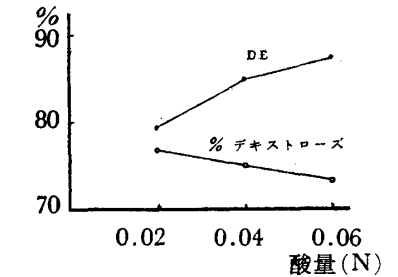
図1 フラスコによる蜜の再糖化試験  
再糖化条件: 300ml フラスコ, 液量100ml Bé 10°, 蔭酸



HMF 及び色度は  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  に加圧されるまではあまりふえないが、加圧後は急激にふえる。この点から再糖化時間をあまり長くするとかえって HMF や色度がふえ、以後の精製工程に負担をかける結果となる。それ故、糖化時間は20分以内に止めることが望ましい。なお、この実験ではベントナイトによる着色及び逆合成防止の効果は認められなかった。その他の添加剤の効果については第3報で詳しく述べる。

(3) 工業用糖化缶による再糖化試験

つぎに、容量3,400lの工業用糖化缶を用いて、酢酸濃度0.02, 0.04及び0.06N, 圧力  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  で30分間再糖化を行なった。その結果は図3及び図4のとおりで、フラスコ試験及び中間実験用糖化缶と同じ傾向が見られる。酸濃度が高いほど DE はふえるが、晶出量に直接関係のあるデキストロース含



有量は逆に減少していること (図4) から、酸濃度を高くして見掛けの再糖化はできていても、実際には逆合成反応が進んで操業上好ましくない場合があることが認められる。

2. 連続法による2番蜜の再糖化

デンブンプ及び2番蜜の連続糖化については別に発表する予定であるが<sup>3)</sup>、ここではバッチ法と比較するため、オンレーター法による再糖化結果を表1に示す。

3. バッチ法及び連続法 (オンレーター) との比較

(1) 再糖化液の晶出

バッチ法及び連続法 (オンレーター) によつて再糖化した2番蜜を炭酸カルシウムで  $\text{pH}\ 5.0\sim 5.4$  に中和し、 $Be\ 25^\circ$  まで濃縮してから固形分に対して0.8%の活性炭で脱色濾過し、イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-411 2l, IR-120 1l の混床式) で精製した。次にこの精製液をさらに固形分に対して0.2%の活性炭で処理して (処理

表1 連続糖化(オンレーター)法による蜜の再糖化<sup>3)</sup>

実験番号	蜜の種類	糖 化 条 件					糖 化 液			
		酸 量 N	流 量 l/m	内 圧 kg/cm <sup>2</sup>	糖化温度 °C	糖化時間 分	DE	DX	HMF [E <sub>284</sub> ] <sup>1</sup>	色 度 [E <sub>480</sub> ] <sup>1</sup> × 10 <sup>3</sup>
1	2番蜜	0.08	110	5	120	0	73.4	55.2	2.82	3.6
						15	80.8	59.3	4.35	12.7
						20	83.4	66.7	5.97	19.5
						25	87.1	77.7	6.28	22.8
2	〃	0.08	110	7.5	132	0	73.4	55.2	2.82	3.6
						15	85.1	72.2	7.38	26.0
						20	88.1	72.5	8.85	35.1
						25	89.0	83.1	11.5	43.8
3	〃	0.04	110	5	126	0	73.4	55.2	2.82	3.6
						15	82.2	69.7	5.52	16.2
						20	84.7	74.7	6.58	21.7
						25	87.2	76.0	7.05	26.9
4	〃	0.03	150	5	155	0	72.0	56.8	4.73	0.8
						10	85.8	79.0	9.01	31.1
						14	82.1		13.4	59.4
5	1番蜜	0.03	150	5	155	0	79.8		4.54	1.4
						10	90.5		9.36	26.7
						14	87.3		13.4	50.5

温度70°C, 時間30分), Bé 36~37°まで濃縮し, 容量4lのステンレス製小型結晶槽に仕込んだ. 表2及び図5は晶出条件及び晶出量と晶出時間の関係, 収量等を示したものである. 収量は仕込液固形分に対する晶出固形分の量(%)であらわした.

表2 晶出条件及び収量 (種:仕込固形分に対し10%)

No.	仕 込 液	仕込濃度 Bé	DE	DX (デキスト ロース) %	[α] <sub>D</sub>	晶出時間	無水収量 %	糖 化 条 件
1	2番蜜	37.5	75.4	57	71.6	144	—	
2	同上バッチ再糖化	36.2	84.1	74	65.6	110	7.5	2kg/cm <sup>2</sup> 0.04N 30分
3	同上	36.8	83.2	76	63.6	144	28.7	2kg/cm <sup>2</sup> 0.04N 20分
4	同上連続 (オンレーター)再糖化	36.2	85.8	79	61.2	110	42.9	表1.4 糖化30分
5	1番蜜連続 (オンレーター)再糖化	36.9	90.5	80	59.3	144	55.7	表1.5 糖化10分
6	澱粉連続 (オンレーター)糖化	36.5	90.9	83	58.1	110	51.8	

## (2) 再糖化液の結晶性の比較

2番蜜はバッチ法, 連続法(オンレーター)の何れによつても DE 82~85, DX 70~79%まで再糖化される. この再糖化液を同一条件で精製, 晶出させた結果が表2, 図5のとおりである. バッチ法の場合, 他の糖化条件が同じで, 糖化時間が20分と30分の実験例を比較すると, 糖化時間の短い方が晶出量が多い. これは, 糖化時間を長くすると再糖化反応より逆合成反応の進行速度の方が大きくなることを示すものである(表2のNo. 2と3).

オンレーター法による連続糖化法の実験は桜製作所(大阪)の御好意により行なつたものである.

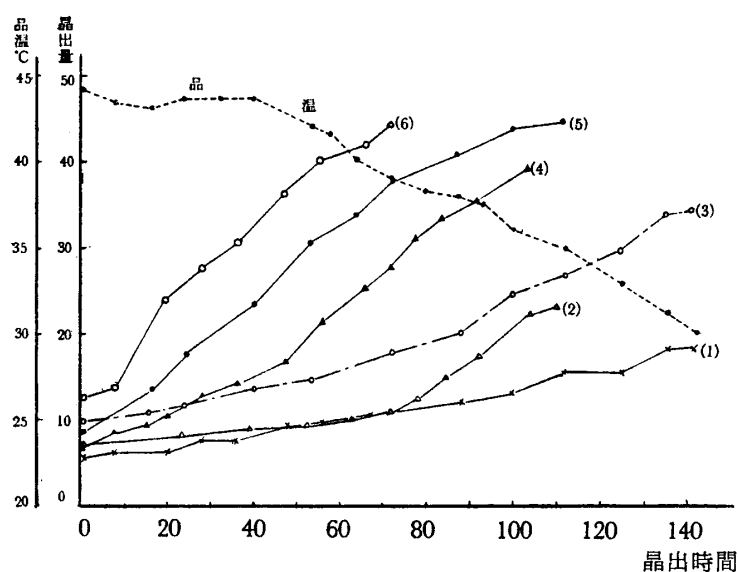


図5 晶出曲線

(晶出量は50ml 遠沈管による結晶沈澱容積であらわす)  
( ) は実験番号を示す

また、バッチ法で再糖化した場合の収量が30%以下であるのに対し、連続法では40%以上の収量を得た。このように各糖化液の DE 及び DX の差から計算した以上に収量に開きが生じて来るのは、糖化法または、糖化条件によつて再糖化のメカニズムや再糖化液の炭水化物の組成に根本的な差があるためと考えられる。たとえば、バッチ法の再糖化 No. 3 と連続法の再糖化液 No. 4 を比較すると DE は殆んど同じく、DX も 3%の差しかないのに収量においては15%以上もちがひ、晶出速度にも相当の開きがあることなどはこの考えをうらづけるものであろう。

### (3) 糖化操作及び工程管理上の問題

すでに述べたように、糖化時間が長びくと再糖化反応よりも逆合成反応や着色反応の方が早く進むので、再糖化液の DE は増加しても、精製能率や結晶性が悪くなる。これまでのバッチ法による再糖化実験結果から考えると、再糖化時間は10~20分以内に止めることが必要である。ところが、バッチ法では蜜を糖化缶に仕込むのに約20分、圧力を  $2 \text{ kg/cm}^2$  まで上げるのに5~10分、再糖化終了後中和槽にブローするまでに10分、すなわち、再糖化の前後の操作に40分もかかり、しかもバッチ毎に相当のフレを生ずる。デンプンの糖化の場合は糖化時間が前後の操作に比べて比較的長く、しかも、糖化状態はアルコール反応によつて即座にチェックすることができるので、前後の操作時間にフレを生じて、糖化時間を調節してそれを補うことができるので、各バッチ毎のフレはそう大きくないが、蜜の再糖化の場合は即座にその状態をチェックできるような管理法がなく、もつぱら糖化時間のみを頼りとしなければならない。しかも本来の糖化時間より前後の操作に要する時間が多いので各バッチ毎の再糖化結果にフレを生ずることが多い。この意味で、連続糖化法を用いて、流量及び温度を完全に制御すれば、管理ははるかに容易になり、フレも少なくなる。デンプンの連続糖化の場合はデンプン乳の糊化及び液化という段階を経るので、装置の設計や材質にいろいろ問題があるが、蜜の連続糖化の場合は対象が液相のみにかざられているため、通常の熱交換器を用いて、材質のみを考慮すれば比較的容易に再糖化の連続化が行われるものと考えられる。

### 要 約

結晶ブドウ糖の製造収量を向上させるため、3回晶出、1回再糖化(2番蜜)の方式を考え、これを工業的に実施するに当つて最も重要な工程と思われる2番蜜の再糖化工程についてパイロットプラント規模で検討を行なった。その実験結果の大要は次のとおりである。

(1) フラスコ試験によつて酸濃度、糖化圧力及び糖化時間と再糖化液の HMF、色度及び DE との関係を求め、再糖化の基本条件を決定した。

(2) 中間実験用糖化缶及び工業用糖化缶で同様の実験を行なった結果、蜜の濃度 Bé 10°, 酸濃度 0.04N, 糖化圧力  $2 \text{ kg/cm}^2$ , 糖化時間20分の条件が本実験における最適再糖化条件であることを知った。この条件では、DE 73, DX 55%の2番蜜は DE 85, DX 76%まで再糖化される。これ以上糖化圧力、酸濃度を高め、糖化時間をのばすと DE は増加するが、DX はむしろ減少し、HMF 及び色度は著しく増加する。これは条件が酷になると再糖化反応よりも逆合成及び着色反応の進行速度が大きくなるためである。

(3) 上記の条件で再糖化した液を精製、晶出させた結果、結晶収量は晶出時間 144 時間で28%であつた。これ

に対して、連続法(オンレーター)で DE 85, DX 79%まで再糖化し、同一条件で精製晶出させた結果、晶出収量は110時間で42%となった。バッチ法と連続法とで再糖化液の DE, DX が大差ないのにもかかわらず、結晶収量に大差があるのは、それぞれの再糖化液の炭水化物組成に差があるためと思われる。

終りに臨み終始御懇切な御指導を賜りました大阪大学八浜, 照井及び寺本教授に深甚なる謝意を表します。また、本研究の発表を許可されました昭和産業株式会社松本社長, 平野専務及び棚橋部長に感謝申し上げます。

### 文 献

- 1) NEWKIRK, W.B.: U.S.P. 2,606, 847 (Aug. 12, 1952), 2,680, 082 (June 1, 1954). 2) LINDEMANN, E.: Stärke, 7, 280 (1955). 3) 東修一郎: 本誌に投稿予定. (昭和 36, 6, 1 受付)

## 結晶ブドウ糖の工業的生産に関する研究 (II)

### 2 番蜜再糖化液の精製工程の検討

東 修 一 郎・真 柄 宗 祐 (昭和産業株式会社)

### Studies on the Production of Crystalline Dextrose (II)

#### Purification of Reconverted Liquor

Shuichiro HIGASHI and Sosuke MAGARA (Showa Sangyo Co., Ltd.)

Effects of activated carbon and ion exchange resins on the purification of reconverted liquor of second hydrol were investigated.

### 緒 言

デンプン糖化液より結晶ブドウ糖を製造する場合、糖化液中のオリゴ糖や、HMF、色素、塩類等の不純物は殆んどすべて蜜の方へ移行し、晶出回数が重なるにつれて、その量が多くなる。第1報で検討した再糖化法はこうして2番蜜中に蓄積されているオリゴ糖をデキストローズに分解し、3番結晶の収量を向上するために行なわれるものである。このように再糖化によつてオリゴ糖の含有量は減少するけれども、逆にHMF(Hydroxymethylfurfural)、色素、塩類等の含有量はさらに増加し、精製が非常に困難になり、場合によつては再糖化によつて折角結晶の収量が向上しても、精製費が増加して採算上かえつて不利になる場合がある。そのため、本報では脱色及び精製工程における活性炭の種類(水蒸気法及び塩化亜鉛法)及び使用法と脱色率及びHMF除去率との関係、イオン交換樹脂による精製効果等を検討した。

#### 1. 実験試料および方法

試料として工業用糖化液で再糖化した2番蜜を用いた。再糖化条件は、蜜の濃度 Bé 10°, 酸濃度(乳酸) 0.02 N, 糖化圧力 2 kg/cm<sup>2</sup>, 糖化時間 20分(2 kg/cm<sup>2</sup>に加圧後)とした。分析法は第1報と同様である。

#### 2. 実験結果及び考察

(1) 2番蜜の再糖化及び精製過程における色度及びHMFの変化

図1は再糖化及び精製工程における色度及びHMFの変化を示したものである。

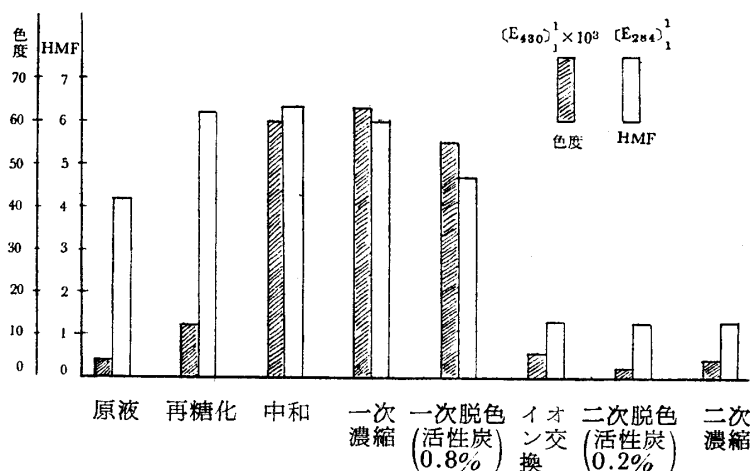


図1 再糖化及び精製工程中の色度及びHMFの変化