

(566)

(東, 真柄) 結晶ブドウ糖の工業的生産に関する研究 (Ⅲ)

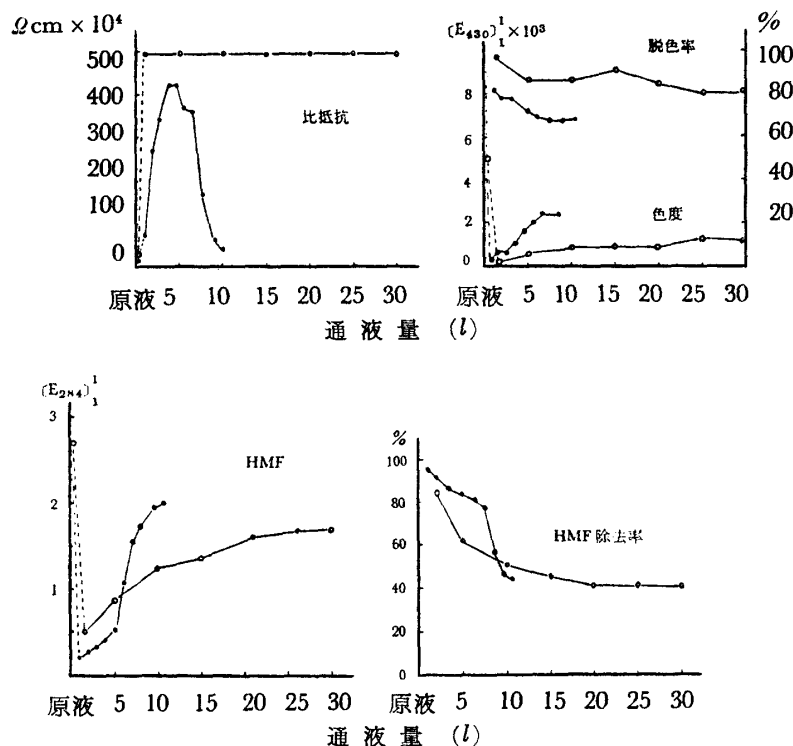


図6 混床式イオン交換樹脂による精製

Amberlite IR-120 1l Amberlite IRA-411 2l 5及び6サイクル

原液 Bé 25° W 0.8%, 70°C, 30分間前処理 SV=2~4

●—● 2番蜜再糖化液 DE 83 ○—○ デンプン糖化液 DE 92

多いため、中和時の pH 調節は特に注意を要する。

(2) 脱色効果は塩化亜鉛法活性炭が、HMF 除去効果は水蒸気法活性炭がすぐれており、再糖化液のように HMF 及び色度の多い原液にはこの両者を混用することが必要である。

(3) 同量の活性炭を用いる場合には2段に分けて脱色濾過を行なうと、20%以上除去効果が向上する。

(4) 再糖化液を混床式イオン交換樹脂のみで精製することは非常に困難である。

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) VISSCHER. M.J. : Stärke, 10, 187 (1958).

(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 (Ⅲ)

蜜の再糖化時に起る着色及び HMF 生成反応の抑制法の検討

東 修 一 郎・真 柄 宗 祐 (昭和産業株式会社)

Studies on the Production of Crystalline Dextrose (III)

Prevention of Color and HMF Formation Occuring in  
Reconversion Process of Second Hydrol

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

と同じ程度まで除去することは不可能である。現場工程においても、比抵抗  $10 \times 10^4 \Omega \text{cm}$  まで採液した場合の通液量はデンプン糖化液の 1/2 以下であり、また 80 サイクルで樹脂の交換能力が半減することを経験している。これは再糖化液中の色度及び HMF の絶対量がデンプン糖化液に比べて多いばかりでなく、再糖化液中の逆合成物質の量にも関係していると思われる。いずれにせよ再糖化液を混床式イオン交換樹脂のみで精製することは通液能力、樹脂の寿命からみてもましくないと考えられる。

## 要 約

活性炭及びイオン交換樹脂による 2 番蜜再糖化液の精製工程について検討し、工程管理上問題となる点について考察した。

(1) 再糖化液精製工程における色度をしらべた処、再糖化工程中よりも中和工程中における着色が著しく

It was shown in a previous paper that a part of oligosaccharides in second hydrol were hydrolysed to dextrose at reconversion, stage while a great amount of color and HMF (hydroxymethyl furfural), which interfered with the purification of reconverted liquor, were formed at the same time. This paper dealt with the methods of preventing such undesirable reactions taking place in the reconversion process of second hydrol. From the results of investigation on the effects of steam-activated and chemically activated carbons, Fuller's earth and zinc chloride as inhibitors of color and HMF formation, it became evident that reconversion reaction proceeded with much less color and HMF formation when 0.2 to 0.6 per cent (based on dry substances) of steam-activated carbon was added initially to the reaction mixture.

## 緒 言

2 番蜜を再糖化することによつて蜜中のオリゴ糖の一部は加水分解されるが、これと同時に着色及び逆合成等の副反応が起り、色度や HMF (Hydroxymethylfurfural) が著しく増加する。

前報で述べたようにこれを完全に除去することは非常に困難で、精製工程に多くの負担がかかる。デンプンまたは蜜の糖化中に起る着色及び逆合成反応を抑制する方法として清水等<sup>1)</sup>は  $\text{SnCl}_2$  を、また植木<sup>2)</sup>は骨炭を糖化の際に添加すると効果のあることを報告しているが、工業的に実施した場合の効果については明らかでない。筆者等はこれらの物質の他に、白土及び活性炭についてもその効果を検討し、工業的には活性炭を再糖化時に添加することが最も有効であることを認めた。

本報ではフラスコ試験による各種添加剤の比較、パイロットプラントによる再糖化及び晶出実験の結果について述べる。

### 1. 各種添加剤の比較

#### (1) 試料及び実験方法

300ml の三角フラスコに Bé 10° の 2 番蜜 150ml を入れ、蓚酸を加えて濃度 0.03N とし、これに次の各種の添加剤を加えてオートクレーブで 2 kg/cm<sup>2</sup> の圧で 30 分間加熱し、色度、HMF、比旋光度を測定した。分析法は第 1 報に述べた方法によつた。

|                 |                                                                  |
|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| 試料：水蒸気法活性炭      | 蜜固形分に対し 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%                                 |
| 塩化亜鉛法活性炭        | 同 上                                                              |
| 白 土             | 同 上                                                              |
| $\text{SnCl}_2$ | 蜜固形分に対し $10^{-4}$ , $5 \times 10^{-4}$ , $10^{-3}$ , $10^{-2}\%$ |
| 廃活性炭            | 蜜固形分に対し 1, 2%                                                    |

(デンプン糖化液 D E 92 の一次脱色用活性炭)

#### (2) 実験結果及び考察

表 1 は各種添加剤の効果を示したものである。この中では水蒸気法活性炭が最も有効で、塩化亜鉛法活性炭がこれに次ぐ。白土、 $\text{SnCl}_2$  は全く効果がないばかりか、かえつて着色度は無添加のものより増加している。廃活性炭は着色抑制には効果があるが、使用量が多いと、すでに吸着していた HMF が溶出して、HMF 含有量が増加する。水蒸気法活性炭使用の場合、添加量 0.2% で色度は無添加の場合の 20% となり、着色反応の大部分が抑制され、それ以上添加量を多くしてもあまり効果は認められないが、HMF の生成は使用量に比例して減少する。第 2 報で行なつた通常の脱色試験では、水蒸気法活性炭の脱色効果は塩化亜鉛法のものより劣っていたが、この実験では脱色効果、HMF 除去効果とも水蒸気法活性炭の方がすぐれている。これは処理温度、pH、活性炭の表面構造の差によるものと考えられる。一方、再糖化液の比旋光度は  $\text{SnCl}_2$  添加のものが最も小さく、塩化亜鉛法活性炭添加のものがこれに次いでいる。このことから  $\text{SnCl}_2$  は着色及び HMF 生成反応の抑制には効果はないが、加水分解反応を促進していることが考えられ、また塩化亜鉛法活性炭は着色、HMF 生成反応をおさえると共に加水分解反応も促進しているものと考えられる。それ故、活性炭と  $\text{SnCl}_2$  とを併用すれば着色及び逆合成反応の抑制と、加水分解反応の促進が同時に行われることが予想できる。これを確かめるため行なつた実験が表 2 であつ

(568)

(東, 真柄) 結晶ブドウ糖の工業的生産に関する研究 (III)

表1 各種添加剤の着色及び HMF 生成抑制効果  
(2 番蜜 Bé 10° 300ml 蓚酸0.03N 糖化圧力2kg/cm<sup>2</sup> 糖化時間30分)

| 添 加 剤     |                        | $[E_{284}]_1$<br>HMF | $[E_{480}]_1 \times 10^3$<br>色 度 | $[\alpha]_D$ |
|-----------|------------------------|----------------------|----------------------------------|--------------|
| 対 照       |                        | 7.80                 | 13.4                             | 68.16        |
| 水蒸気法活性炭   | 0.2 %                  | 7.60                 | 2.9                              | 68.55        |
|           | 0.4 "                  | 7.05                 | 2.4                              | 69.75        |
|           | 0.6 "                  | 7.00                 | 1.7                              | 67.93        |
|           | 0.8 "                  | 6.45                 | 1.5                              | 69.61        |
|           | 1.0 "                  | 6.50                 | 1.3                              | 67.95        |
| 塩化亜鉛法活性炭  | 0.2 %                  | 7.55                 | 6.6                              | 66.46        |
|           | 0.4 "                  | 7.10                 | 4.5                              | 66.08        |
|           | 0.6 "                  | 6.90                 | 3.1                              | 66.58        |
|           | 0.8 "                  | 6.35                 | 3.3                              | 65.56        |
|           | 1.0 "                  | 6.60                 | 2.7                              | 65.65        |
| 白 土       | 0.2 %                  | 7.70                 | 14.1                             | 67.14        |
|           | 0.4 "                  | 7.80                 | 13.6                             | 66.29        |
|           | 0.8 "                  | 7.60                 | 13.9                             | 66.25        |
|           | 1.0 "                  | 7.80                 | 13.7                             | 66.29        |
| 塩 化 第 一 錫 | 10 <sup>-4</sup> %     | 7.80                 | 14.9                             | 65.65        |
|           | 5 × 10 <sup>-4</sup> " | 7.70                 | 13.9                             | 65.07        |
|           | 10 <sup>-3</sup> "     | 7.70                 | 15.0                             | 65.59        |
|           | 10 <sup>-2</sup> "     | 7.70                 | 14.5                             | 65.96        |
| 廃 活 性 炭   | 1.0 %                  | 7.75                 | 5.0                              | 66.37        |
|           | 2.0 "                  | 7.90                 | 4.9                              | 66.29        |

表2 活性炭と SnCl<sub>2</sub> との併用 (条件は表1と同じ)

| 添 加 剤                       |                        | H N F | 色 度  | $[\alpha]_D$ |
|-----------------------------|------------------------|-------|------|--------------|
| 対 照                         |                        | 9.10  | 27.5 | 66.45        |
| 水 蒸 気 法 活 性 炭               | 0.6%                   | 7.90  | 4.5  | 66.75        |
| 水蒸気法活性炭 + SnCl <sub>2</sub> | 10 <sup>-4</sup> %     | 8.00  | 4.5  | 66.93        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 5 × 10 <sup>-4</sup> % | 7.90  | 5.1  | 65.48        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 10 <sup>-3</sup> %     | 7.10  | 5.1  | 67.24        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 10 <sup>-2</sup> %     | 7.90  | 5.5  | 65.95        |
| 塩 化 亜 鉛 法 活 性 炭             | 0.6%                   | 8.20  | 5.3  | 66.83        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 10 <sup>-4</sup> %     | 8.40  | 5.8  | 66.75        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 5 × 10 <sup>-4</sup> % | 8.20  | 5.9  | 65.89        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 10 <sup>-3</sup> %     | 8.50  | 5.6  | 65.96        |
| " + SnCl <sub>2</sub>       | 10 <sup>-2</sup> %     | 8.40  | 6.2  | 65.67        |
| SnCl <sub>2</sub>           | 10 <sup>-4</sup> %     | 9.00  | 26.9 | 65.90        |
| SnCl <sub>2</sub>           | 5 × 10 <sup>-4</sup> % | 8.90  | 26.1 | 65.53        |
| SnCl <sub>2</sub>           | 10 <sup>-3</sup> %     | 8.80  | 26.9 | 65.83        |
| SnCl <sub>2</sub>           | 10 <sup>-2</sup> %     | 9.20  | 25.2 | 65.38        |

て, SnCl<sub>2</sub>, 水蒸気法及び塩化亜鉛法活性炭の併用効果がそれぞれ現われていることが判る.

## 2. パイロットプラントによる再糖化実験

### (1) 実験方法

Bé 10° の 2 番蜜に蓚酸を加えて 0.04N の濃度とし, 水蒸気法活性炭 0.4% (固形分に対し) を添加, または添加せずに 150l の実験用糖化釜で 30 分間 2 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で再糖化した. 糖化後 CaCO<sub>3</sub> で pH 5.0 まで中和し, 活性炭無添加の試料は 0.4% の活性炭で脱色 (70°C, 30 分間) して, 各工程の HMF, 色度, DE (Dextrose equivalent) 及び比旋光度を比較した.

### (2) 実験結果及び考察

図 1 は再糖化中の HMF, 色度, DE, 比旋光度の変化を示したものである. フラスコ試験の結果と同じく, 着色反応は大巾に抑えられ, HMF, 比旋光度も減少する. 表 3 からわかるように活性炭を添加せずに再糖化した試料及び添加して糖化した試料を中和した場合, 両者の色度の差は更に拡がる. 中和後, 前者を 0.4 % の活性炭で処理した場合, HMF は活性炭を添加して再糖化した試料と同じ量まで減少するが, 色度はそれほど減少しない. このことから同じ量の活性炭を用いた場合は再糖化時に添加する方が脱色効果のよいことがわかる. これに対して, HMF の除去効果は活性炭の処理条件にあまり関係し

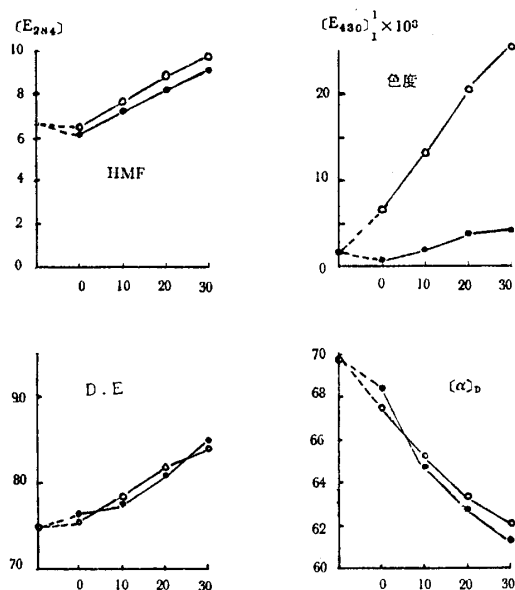


図1 活性炭の添加による2番蜜の再糖化

Be' 10° 0.04N (糖酸) 2 kg/cm<sup>2</sup>

○—○ 活性炭無添加再糖化

●—● 活性炭添加再糖化

## (1) 実験方法

(a) 蜜の再糖化: Be' 10° の2番蜜を150lの実験用糖化缶で再糖化した。

酸濃度は0.04N (糖酸), 糖化圧力は2 kg/cm<sup>2</sup>, 糖化時間は2 kg/cm<sup>2</sup>に加圧後30分とし, 活性炭及びSnCl<sub>2</sub>を次の如く添加した。

No. 1 対照 (無添加)      No. 2 水蒸気法活性炭0.4%, SnCl<sub>2</sub> 5×10<sup>-4</sup>%  
No. 3 水蒸気法活性炭0.4%      No. 4 SnCl<sub>2</sub> 5×10<sup>-4</sup>%

(b) 再糖化液の精製: 第1報3.1.の方法にしたがい, 同一条件で精製して, 結晶仕込液とした\*。

(c) 晶出条件: 仕込液の濃度 Be' 38~39° とし, 仕込液固形分に対して10%の種結晶 (60メッシュ) を加え, 4 lの小型結晶槽で116時間晶出させた。

## (2) 実験結果及び考察

図2は再糖化時のHMF, 色度, DE及び比旋光度の変化を示したものである。SnCl<sub>2</sub>単独添加の場合は, 無添加の場合よりHMF及び色度が著しく増大するが, 活性炭を併用することによつてそれを抑制することができる。しかし, SnCl<sub>2</sub>添加による比旋光度の低下の効果はフラスコによる試験の時ほどはつきりあらわれない。無添加のもの及びSnCl<sub>2</sub>単独添加のものは着色度が高いので, 通常の精製条件で脱色精製を行うことは経済的に不利となる。それ故, 糖化時間を20分以内

表3 再糖化液の中和及び脱色

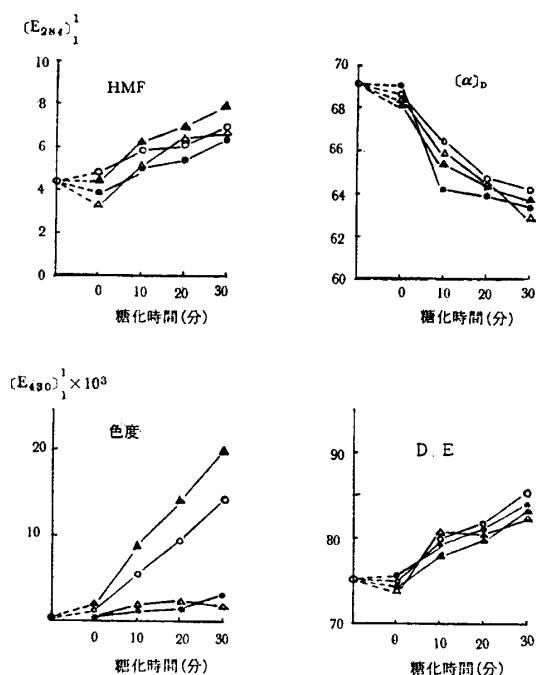
|     | HMF $[E_{284}]_1$ |     | 色度 $[E_{480}]_1 \times 10^3$ |     |
|-----|-------------------|-----|------------------------------|-----|
|     | 無添加               | 添加  | 添加                           | 無添加 |
| 未中和 | 9.8               | 9.2 | 25.5                         | 4.2 |
| 中和  | 9.4               | 9.0 | 61.0                         | 6.0 |
| 脱色* | 9.0               | —   | 16.0                         | —   |

\* 水蒸気法活性炭 0.4%

ない。いずれにせよ, 2番蜜の再糖化, 脱色工程に活性炭を用いる場合は再糖化時にこれを添加して, 着色及び逆合成反応を防止しつつ再糖化を行つた方が有利である。

3. 活性炭及びSnCl<sub>2</sub>添加による再糖化液の晶出

前項のフラスコ試験によるとSnCl<sub>2</sub>を単独で添加した場合は比旋光度の低下は認められても, 着色及びHMFの生成の抑制には効果はないが, 活性炭を同時に添加すると, 着色, HMF生成反応も同時におさえられる事が判つたので, パイロットプラントを用いてこの方法を検討し, 併せて結晶の収量にどの程度の影響をあたえるかを調べた。

図2 活性炭またはSnCl<sub>2</sub>添加による2番蜜の再糖化  
Be' 10°, 0.04N (糖酸), 2 kg/cm<sup>2</sup>

○ 対照 (無添加)  
● 活性炭0.4% + SnCl<sub>2</sub> 5×10<sup>-4</sup>%  
△ 活性炭0.4%  
▲ SnCl<sub>2</sub> 5×10<sup>-4</sup>%

\* 活性炭を添加して再糖化した試料は脱色工程でその分の活性炭量を減らした。

(570)

(吉野, 笹川, 橋田, 寺本) グルタミン酸の醗酵生産とその応用に関する研究

に止めなければならないことは第1報で説明したとおりである.

表4及び図3は試料No. 2 (活性炭0.4%,  $\text{SnCl}_2$   $5 \times 10^{-4}\%$ 添加), No. 3 (活性炭0.3%添加)及びNo. 1の糖化時間を20分とした試

料を同一条件で精製し, 晶出させた結果である. すなわち, 活性炭又は  $\text{SnCl}_2$  無添加のものは結晶収量32%, これに対して活性炭または  $\text{SnCl}_2$  を添加したものは糖化時間30分で, 結晶収量44~45%となった. また活性炭単独添加のものと,  $\text{SnCl}_2$  を併用したものとでは, フラスコ試験の時ほどの差もなく, また結晶収量にもほとんど変りがないことから, 工業的には  $\text{SnCl}_2$  を併用する必要は認めれない.

#### 要 約

(1) 2番蜜の再糖化中に起る着色及びHMF生成反応を抑制するため, 再糖化時に水蒸気法活性炭, 塩化亜鉛法活性炭, 白土,  $\text{SnCl}_2$  等を添加してその効果をしらべたところ, 活性炭特に水蒸気法活性炭が有効である事を認めた.

また塩化第一錫は再糖化液の比旋光度を減少させる効果があるが, HMF及び色度はかえって増加することがわかった.

(2) パイロットプラントで再糖化及び3番結晶の晶出の実験を行なった結果, 脱色工程において使用する活性炭の一部を再糖化時に添加し, 着色及びHMF生成反応をおさえつつ再糖化した方が脱色効果がよいことを認めた. また, 活性炭添加による再糖化によつて結晶収量は無添加のものより30%以上増加した. また,  $\text{SnCl}_2$  の添加は工業的には重要な意味がないことを認めた.

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謝します. 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) 清水俊秀, 酒井重男: 日農化大会における講演 (1959).
- 2) 植木泰太郎: 特許, 昭和34—1532, (昭和36, 6, 1受付)

表4 2番蜜の再糖化液の晶出

| No. | 添 加 物                | 仕 込 液 |      |      |      | 晶 出 |      |  |
|-----|----------------------|-------|------|------|------|-----|------|--|
|     |                      | Bé    | DE   | HMF  | 色 度  | 時 間 | 収 量  |  |
| 1   | な し                  | 38.6  | 81.5 | 5.50 | 0.69 | 116 | 32.1 |  |
| 2   | 活性炭・ $\text{SnCl}_2$ | 38.7  | 85.1 | 4.85 | 0.73 | 116 | 45.8 |  |
| 3   | 活 性 炭                | 38.4  | 84.3 | 4.55 | 0.10 | 116 | 44.2 |  |

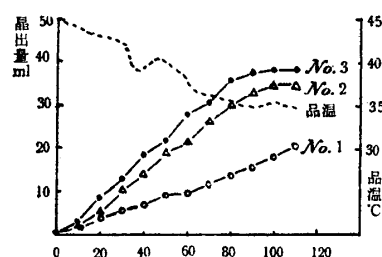


図3 再糖化液の晶出

## グルタミン酸の醗酵生産とその応用に関する研究

### (第3報) 溶 存 酸 素 濃 度 の 影 響

吉 野 大 資 (大阪女子大学)

笹川 允・橋田 度・寺本四郎 (大阪大学工学部醗酵工学教室)

## Studies on the Fermentative Production of Glutamic Acid and Its Application

### III. The Effects of the Concentration of Dissolved Oxygen

Daisuke YOSHINO (Osaka Women's Univ.)

Makoto SASAGAWA, Wataru HASHIDA, Shiro Teramoto

(Dept. Ferment. Technol., Facult. Engin., Osaka Univ.)