

32 天然成分を主剤とする凝集剤ならびに吸着材を用いた少糖、単糖成分の除去性能に関する研究

大橋智子, 原田知左子, 井上守正, 吉岡秀樹, 平瀬龍二, 杉本 太

1 目 的

環境防止の観点から、各種排水の規制は厳しくなっている。とりわけ食品系排水はでんぷん、糖分が多く、そのまま放流すると河川の汚染、海洋の赤潮の原因となるため、厳しい規制が適用されてきている。例えば、香川県では平成 21 年度の条例により、一日の排水量が 30t 以上の事業場に義務付けられていた排水処理が 10t 以上の小規模のうどん製造業者にも適用されている。

食品系排水処理には従来から活性汚泥法など生物的処理が用いられているが、処理に時間がかかる、処理量が制限されるなどの欠点があり、特に中小規模の事業者の多い飲食店や食品工場では導入が難しい。少糖、単糖成分が高濃度に含まれる排水は嫌気処理が必要となり、特に長時間、高コスト、大規模な処理が必要となる。

近年、兵庫県下の企業によりこれまで凝集分離は不可能とされてきたデンプンを凝集分離する技術が開発された。本研究では、少糖、単糖を高濃度に含む排水の負荷を少しでも低減するために、同様にこれまで凝集分離は不可能とされてきた少糖、単糖類に対する除去性能を持った凝集剤ならびに吸着材の開発を目的とする。

2 実験方法

2.1 試料

凝集剤は八紀産業(株)製のデンプン排水の凝集分離処理剤 FROG を使用した。無機系凝集剤、高分子凝集剤および天然ゼオライトは八紀産業(株)から提供されたものを使用した。焼成カキ殻は(有)尼子工業から提供されたものを使用した。活性炭は(株)和光純薬社製の試薬を用いた。竹は試材として、奈良県で採取したモウソウチクを用いた。

2.2 凝集分離実験

凝集実験はジャーテスターを用いて実施した。FROG を 1 mg/ml 加えて 2 分間急速攪拌した後、無機系凝集剤を 1 ml/l 加えて攪拌し、pH を 7 前後になるように調整した後に高分子凝集剤を 5 mg/l 加えた。

2.3 吸着除去実験

吸着材 2 g を蓋付き試験管に入れ、これに糖溶液を 20ml 加えた。25℃において 24 時間振り混ぜた後、8000rpm で 5 分間遠心分離した。分離後、上澄み液の全糖量をフェノール硫酸法により、糖の成分ごとの濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。

3 結果と考察

3.1 凝集処理

多糖であるでんぷんの凝集処理方法が単糖の凝集分離にも適用可能かどうかを確認するために、5 mg/ml のグルコース溶液を単糖含有モデル排水として凝集実験を行った。その結果、グルコースの除去率は 1.7%とほとんど除去できなかった。処理前の溶液に小麦でんぷんやセルロースなどを 2 mg/ml 加えた後に凝集実験を行うと、7.2% (小麦デンプン添加時) まで除去率は増加した。

FROG はでんぷんなど不溶性成分を凝集分離する特性を持つことからでんぷんに物理的に吸着したグルコースがでんぷんと同時に凝集分離されたと考えられる。しかし、添加する S S 成分や添加量を変えても、除去率 10%を超える結果は得られなかった。水に対する溶解性の高い単糖をでんぷんと同じ方法で凝集分離する事は難しい事が分かった。

3.2 吸着材の探索

単糖除去率を向上させるため、単糖の吸着能を持つ物質を探索した。環境への影響から吸着材は天然素材から探索した。まず、低分子の COD 成分の吸着に利用される活性炭、ゼオライトの吸着能を調べた。活性炭については粒径が 2 mm 程度の粒状活性炭と数 10 μm 程度の粉末活性炭を用いた。また、吸着効果が期待できるバイオマスとして、竹¹⁾ および焼成カキ殻²⁾ を候補とした。

10 mg/ml のグルコース溶液を単糖含有モデル排水として吸着実験を行った時の吸着材 1 g あたりの吸着量を測定した結果を図 1 に示す。

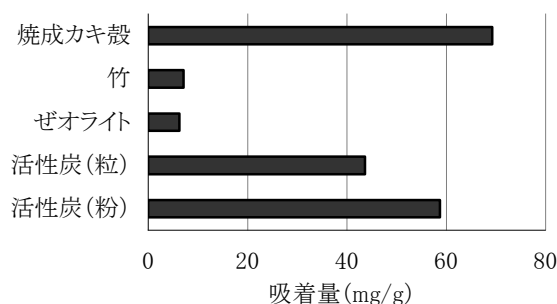


図 1 吸着材 1g あたりのグルコース吸着量

ゼオライトおよび竹の1gあたりのグルコース吸着量がそれぞれ6.3mg、7.1mgであるのに対し、粒状活性炭は43.7mgと約6倍、粉末活性炭および焼成カキ殻はそれぞれ58.8mg、69.3mgと約10倍の高い吸着量を示した。グルコース除去率を算出すると、約60~70%と高い除去率を示した。処理後の溶液のpHは焼成カキ殻を添加するとpHが12.4まで上昇した。カキ殻の主成分は酸化カルシウムであり、一部が溶解して水酸化カルシウムを生じ、これが電離する結果、カルシウムイオン濃度とpHが上昇するものと考えられる。その他の吸着材を添加してもpHは約6.5のまま変化はなかった。

この結果から、竹、ゼオライトおよび粒状活性炭は単糖の吸着材としての機能が低いと判断し、以降の吸着実験は粉末活性炭および焼成カキ殻を用いて行った。

3.3 吸着等温線

実験は、2.3の吸着実験に従って行った。吸着前後のグルコースの濃度差から各吸着材へのグルコースの吸着量を求めた。吸着が平衡に達した時のグルコース濃度（平衡濃度 mg/ml）を横軸に、縦軸にその時の吸着材1gあたりの吸着量（mg/g）をプロットした吸着等温線を図2、図3に示す。

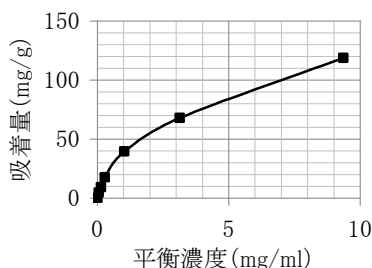


図2 粉末活性炭の吸着等温線

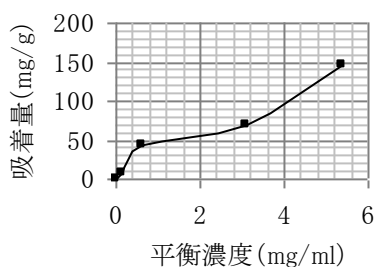


図3 焼成カキ殻の吸着等温線

吸着等温線はLangmuirの理論で評価されることが多い。活性炭についてLangmuirの式に従ってプロットしたところ、相関係数が0.9956の直線性を示した。Langmuir式は吸着材表面の吸着サイトに吸着物質が1対1の単分子層吸着をするときに用いられる理論式であることから、活性炭によるグルコースの吸着は単分子層吸着であると予想される。

一方、焼成カキ殻の吸着等温線（図3）は多分子層吸着に特徴的な線形を示した。等温線が凸に曲がったとこ

ろで第1層目の吸着が完成し、第2層目以上が形成され指数関数的に吸着量が増えている。多分子層吸着を示すことから物理吸着による吸着である可能性が高い。

カキ殻には海水中から栄養分を取り込むための細孔が無数に存在しており、カキ殻を焼成することで、細孔中の有機物が完全燃焼されてクリーンになる。クリーンになった細孔にグルコースが吸着され多分子層を形成していると捉えることができる。

それぞれの飽和吸着量を求めると表1の結果になった。焼成カキ殻は粉末活性炭より約10倍量の飽和吸着量を持つ事が分かった。大幅に飽和吸着量が異なる理由は焼成カキ殻が多分子層吸着であるためであると考えられる。

表1 吸着材1gあたりの飽和吸着量

吸着材	飽和吸着量 (mg/g)
粉末活性炭	93.8
焼成カキ殻	949.6

3.4 その他の少糖、単糖の吸着実験

グルコース以外の糖を対象とした吸着実験を行った。結果を表2に示す。

粉末活性炭は二糖類のスクロースおよびマルトースに対して高い吸着能を示した。分子の大きさによる吸着性の違いが現れたものと考えられる。一方、焼成カキ殻はスクロースに対してのみ吸着量が減少した。4種類の糖のうちスクロースだけが還元性を示さないことが関わっていると予測される。今後の研究にて検証したい。

表2 吸着材1gあたりの糖吸着量 (mg/g)

	粉末活性炭	焼成カキ殻
フルクトース	58.8	69.4
マルトース	98.1	69.9
スクロース	93.1	9.1

4 結論

少糖、単糖を高濃度を含む排水の負荷軽減を目的として、少糖、単糖高濃度排水の凝集法、少糖、単糖の吸着材を探索した。溶解性の高い単糖の凝集分離には至らなかったものの、単糖の吸着材として粉末活性炭および焼成カキ殻の有効性を確認した。活性炭と焼成カキ殻は吸着機構が異なるため、対象となる排水によって優位性が異なることから、排水によって適した吸着材を選択することで排水の負荷を軽減することができる。

参考文献

- 1) 特開 2005-144386
- 2) 廃棄物資源循環学会論文誌 Vol. 22, No. 4(276-283),2011

(問合せ先 大橋智子)

33 麴の酵素力価と原料米質に関する研究

井上守正, 大橋智子, 泉 恵

1 目的

近年、夏季の気候が年によって大きく変動し、それに伴い酒造用原料米の米質も大きく変化している。そのため当該年度の米質に見合った管理指針の目安となる情報が強く求められている。本研究では概ね標準的な米質となった平成 23 年産山田錦を用いて吟醸麴を製造した場合の工程毎の酵素力価を分析し、標準的な指針を得ることを目的とした。

2 実験方法

分析には、平成 23 酒造年度に県下酒造会社 3 社の吟醸麴（8 種類、34 点）を使用した。試料採取は製麴の各段階（工程順に①中仕事、②仕舞仕事、③最高積替、④最高温度、⑤出麴、⑥使用時）で行った。酵素力価分析は、キッコーマン社製酵素力価分析キット（ α アミラーゼ（以後 α A）、グルコアミラーゼ（以後 GA）、 α グルコシダーゼ（以後 α G）、酸性カルボキシペプチダーゼ（以後 ACP）用）を用い、粉碎抽出法にて行った。

3 結果と考察

製麴工程の進行に伴う各酵素力価の推移例を図 1 に示す。横軸は製麴の工程の各段階を、縦軸は GA と α A の力価を示す。力価の推移を見やすくするために近似線（実線：A 社、点線：C 社）を表記した。

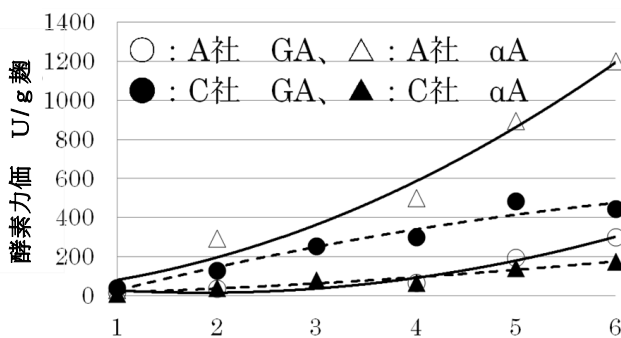


図 1 製麴工程と各酵素力価の例

GA と α A の工程の進行に伴う増加割合は会社によって異なっており、各社製造麴の指針が異なることが観察される。従来の吟醸麴では、 α A は低めに GA は高くなるようにという指針で製麴されてきたが、各麴の最終力価は、概ねその指針を満足するものとなっていた。製麴前半は、麴菌の発芽と増殖を進めるために適温、高湿に保ち、後半は米粒内部への菌糸の伸長（破精込）を誘導す

るために、高温、低湿にするという製麴管理が定着した結果と推測される。

麴の酵素力価をタンパク量で除した値（以後比活性）の経時変化例を図 2 に示す。横軸は工程、縦軸は比活性

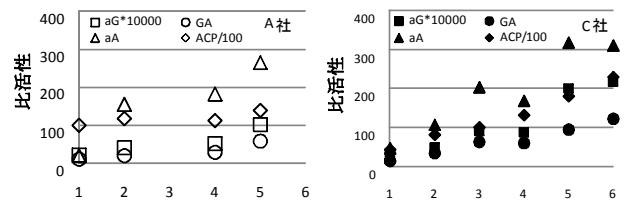


図 2 製麴工程と比活性の例

を示す。製麴の工程の進行に伴って乾燥が進み、麴単位重量当たりの酵素量が増加するため比活性は増加する。各比活性の平均増加量（1 次近似線の傾き）を図 3 に示す。A 社と B 社の各活性比の傾きは、概ね同程度であったが、C 社の α G 並びに ACP が他よりも高い傾向が見ら

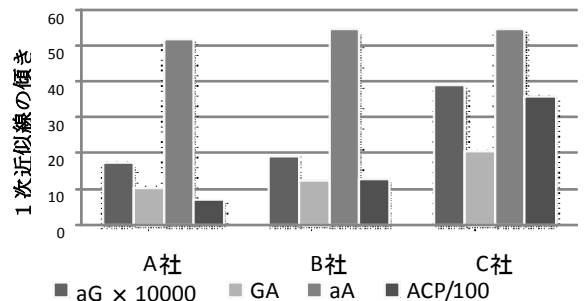


図 3 各比活性近似線の傾き

れた。これは乾燥に伴う力価の増加が大きいことを表し、これらの活性が高産生されるよう誘導していることを示す。同社は近年全国新酒鑑評会で連続して金賞を受賞していることから、標準的な山田錦を用いる場合、これらの酵素産生が製麴の指針となる可能性が示された。

4 結論

平成 23 酒造年度に県下酒造会社で製造した吟醸麴を用い、各製麴工程における酵素力価を分析、比較した。その結果、各酵素力価の推移は蔵や麴によって異なっており、鑑評会の結果を踏まえると、 α G と ACP を高産生することが製麴の指針として利用できる可能性が示された。（問合せ先 井上守正）

34 食品の機能性評価に関する研究

泉 恵, 井上守正, 吉岡秀樹

1 目 的

食品の抗酸化物質の評価法は、数多く研究されているが、未だ公定化法がない。1992年に米国農水省(USDA)と国立老化研究所により、統一法としてORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity: 活性酸素吸収能力評価)法が提案され、ORAC値を表記した機能性サプリメント、飲料等が上市されつつある。しかしながら、分析精度やカロテノイド系物質の評価の点においてORAC法にも課題が残り、日本国内でさらに改良が行われ、AOU (Anti Oxidant Unit: 抗酸化物質値)として表記をめざしているのが現状である。

当センターでは本県産花である「のじぎく」を用いた機能性成分を含有する新規地域特産品を提案したいと考え、含有ポリフェノール成分の分析や*in vitro*、*in vivo*の安全性確認試験等を行ってきた。本研究では、のじぎくのAOU評価を行い、他の菊科植物と比較を行った。さらに、のじぎく熱水抽出物を投与したマウス血清を用いた*in vivo*でのAOU評価の可能性を調査した。

2 実験方法

2.1 供試材料

平成23年11月収穫の「のじぎく」(白花・黄花)の花頭乾燥品を使用、対照試料として古くから食されてきた菊科植物数種(市販乾燥品)を選択、粉碎した。

2.2 のじぎくおよび対照試料のAOU評価

のじぎく及び対照試料の機能性をAOU研究会の粉末試料用分析手順書に従い、AOU-P(ポリフェノール系抗酸化物質値)で評価した。分析は、コロナマルチグレーティングマイクロプレートリーダー(SH-9000Lab)で行い、Trolox等量に換算した。

2.3 のじぎく抽出物投与マウス血清のAOU評価

5週齢のICR系雌雄マウスを5日間の検疫期間と7日間の馴化期間を設け、体重及び一般状態の観察により異常のないことを確認し、試験に使用した。飼料および飲料水は、自由摂取させた。各群雄雌各6匹とし被験物質のじぎく熱水抽出物(1.2g/ml)及び対照注射用水を、至近時の体重値を基に5mL/kg強制経口投与した。投与後3時間後に半数の各群3匹の、投与後24時間後に残り各群3匹の、腹部の大動脈、および心臓より採血を行った。採取した血液を3,500rpm, 15min, 4℃で遠心分離し、血清を得た。投与3時間及び24時間後の血清の抗酸化活性を同様に液体試料用分析手順書に従

いAOU-Pで評価した。また、生体内でのポリフェノールの代謝の状態を調査するため、同血清に4倍量のエタノールを加えて3,500rpm, 15min, 4℃で遠心分離した上清を神戸大学金沢研究室より導入のポリフェノールー斉分析法でWaters社製HPLC Alliance2695 PDA検出器2996を用いて分析した。

3 結果と考察

3.1 のじぎくのAOU評価

表1にのじぎくおよび対照試料のAOU-Pを示す。のじぎくは対照試料に比して遜色ないAOU-Pを示した。

表1 のじぎくおよび対照試料のAOU-P

試料	AOU-P ($\mu\text{mol Trolox eq./g}$)
のじぎく(白花)	999
のじぎく(黄花)	859
黄山金菊	818
杭白菊	763
黄山貢菊	449
ジャーマンカモミール	436
阿房宮(総苞を除く可食部)	127
もつてのほか(総苞を除く可食部)	60

3.2 のじぎく抽出物投与マウス血清のAOU評価

対照群に比してのじぎく熱水抽出物投与群のAOU-Pは投与3時間後→24時間後共に有意な高値を示した(雄:153%→118%, 雌:143%→122% 対照群数値を100%として換算)。また、血清中のポリフェノールはのじぎく抽出物のものとは明らかに異なり、Chlorogenic acid様物質が数多く検出された。このことから、のじぎくポリフェノールは体内での抗酸化活性の維持に関与するが、速やかに代謝・吸収されたと考えられ、抗酸化物質として理想的な挙動を示している。

4 結 論

AOU-Pによる本県産花「のじぎく」の抗酸化活性評価を行った。のじぎくは、他の菊科植物と遜色ないAOU-Pを示し、機能性が期待できる。また、AOU-法が抗酸化物質の体内動態評価にも利用可能であることが示唆された。(問合せ先 泉 恵)