

地熱水等の利用による未利用糖質資源の有効利用に関する 研究

誌名	岩手県醸造食品試験場報告
ISSN	03874966
著者	桜井, 広 山本, 忠 遠山, 良 佐藤, 惇 村井, 一男
巻/号	17号
掲載ページ	p. 210-217
発行年月	1983年7月

4 1 地熱水等利用による未利用糖質資源の 有効利用に関する研究(第 I 報)

多収穫米によるアルコール製造条件の検討

桜井 広・山本 忠・遠山 良
佐藤 惇・村井一男

食料品製造業はエネルギー多消費型の企業である。そのエネルギーは石油依存であり、企業にとっては石油価格の不安定性、資源の有限性等で、代替エネルギーの開発、利用が急がれるところである。そこで地域エネルギーの活用、とりわけ本県の地熱エネルギー埋蔵の優位性にかんがみ、これを利用し、その固定と未利用糖質資源のエネルギー化および加工工程中のエネルギーの補充が可能となれば企業に及ぼす影響は大きいものと思われる。そこで地熱エネルギーの利用と低コストの未利用糖質資源のエネルギー化(エタノールの製造・回収)を最終目標として試験研究をすすめている。

本県における地熱エネルギーは昭和54年度で5,841億Kcal/Yであり、昭和60年度にはその「利用可能量」は14,504億Kcal/Yと予測されている¹⁾しかし、地熱エネルギーの利用は実用的な実証試験を踏えて具現されるものである。その第1段階として未利用糖質資源からエタノールを製造・回収するための基礎的試験を行った。

本報で試験対照とした多収穫米(アルポリオ種)は、昭和56年に県内で作付が始まり、昭和57年の作付面積収穫量は13ha、41.6tであった。(県農産普及課調べ)ここ2,3年の異常気象のため十分にその特徴である反収の成果をあげていないが、今後その作付・収穫はますますものと思われる。そこでこのアルポリオ種を用いて糖化・醗酵試験を行ったので報告する。

実 験 方 法

1. 供試試料

多収穫米アルポリオ種は昭和56年大迫町産を用いた。以後、多収穫米(もみ穀含、もみ穀:玄米=25:75)をA、多収穫米(玄米)をBと記す。同様に糖化試験の際、対照として用いた粳米でんぷん(マイクロパール、上田化学工業(株)製)をC、醗酵試験に用いた精米歩合75%トヨニシキをDと記す。

2. 糖化試験

硫酸による酸分解法を行った。試料A 16g(全糖分10.1g)に硫酸(0.1~0.5規定)50ml加え、蒸煮温度(常圧、加圧1kg/cm²、1.5kg/cm²)、蒸煮時間(10、30、60分)について検討した。蒸煮にはオートクレーブを用いた。糖化率は蒸煮後の糖化液を中和し、定容後直糖を測定し、全糖に対する百分率で示した。対照として試料C 10g(全糖分9.7g)も同様の処理を行った。

3. 醱酵試験

1) 基質濃度 33%における糖化、醱酵試験

図 1 に糖化、醱酵液の調製方法を示す。

試験区 1、2、5 の基質は、こしき²⁾を用い、蒸気吹き抜け後 40 分の蒸煮を行った。試験区 3、4 は 0.5 N 硫酸溶液を加え、オートクレーブにて、 $1 \text{ kg/cm}^2 \cdot 60$ 分間の加圧蒸煮を行った。初発の pH を 4.5 に調製するため、試験区 1、2、5 は 0.5 N 乳酸溶液、試験区 3、4 は炭酸カルシウムで所定の pH とした。なお試験区 4 は pH 調製後、麴を加えた。また用いた麴は、試料 A、B は大まかに砕き、その重量の 30% の撒水を行い、こしきにて 40 分蒸煮後、常法により製麴したものをを用いた。試料 D は常法により製麴し凍結保存していたものをを用いた。各試験区は 3 ℓ 容ビーカーに仕込み、30℃の恒温器にて醱酵させた。酵母は *Saccharomyces cerevisiae* I F O 4140 をを用いた。醱酵終了後の固液分離は、国産遠心器(佛製 H-110 A 型)を用い、3,000 r.p.m.、5 分間行った。

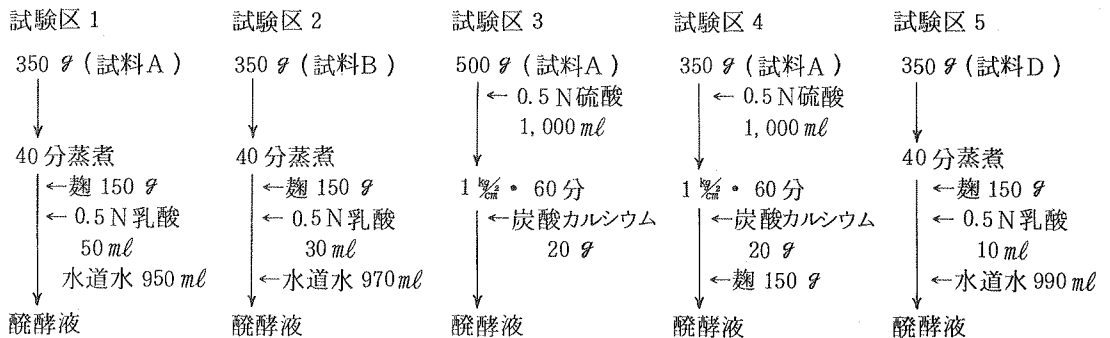
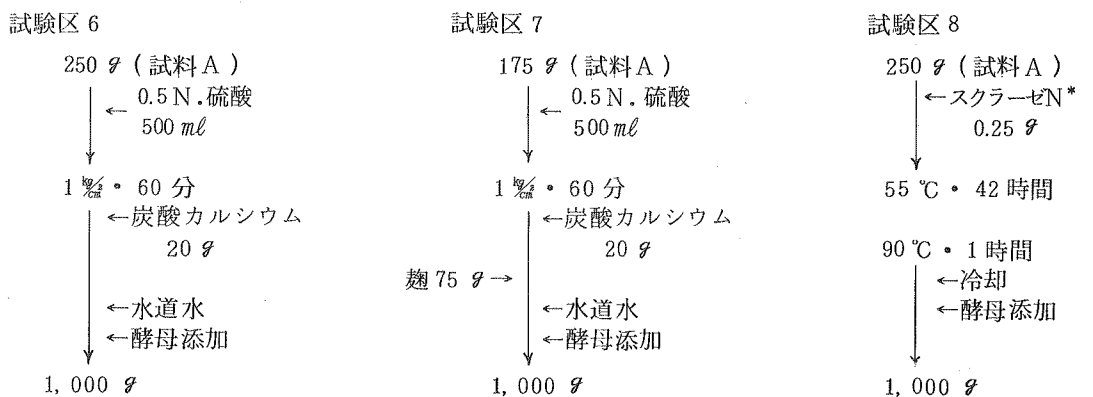


図 1 醱酵液の調製 (基質濃度 33%)

2) 基質濃度 25%における糖化、醱酵試験

仕込配合、醱酵液の調製法を図 2 に示す。

なお醱酵は 2 ℓ 容三角フラスコに調製醱酵液を入れ、25℃に設定した恒温器中で行った。麴、酵母は基質濃度 33%の試験と同じものを用い、固液分離法も同様に行った。



* 三共株式会社製

図 2 醱酵液の調製 (基質濃度 25%)

4. 分析方法

供試試料米は酒米統一分析法²⁾により分析した。糖化液、醱酵液、および固液分離後の残渣の一般成分は基準みそ分析法³⁾、アルコールはガスクロ法⁴⁾、グルコースの定量は Y S I 製シュガーアナライザー Model 27 により分析した。

実験結果および考察

1. 供試試料分析

表 1 供試試料分析結果

供試試料	A (もみ含多収穫米)	B (多収穫米玄米)	D (75%トヨニシキ)
水分 (%)	16.15	17.32	14.67
全粒千粒重 (g)	—	32.9	15.5
粒重 (g)	—	756	893
粗蛋白質 %	8.57	10.07	6.61
澱粉価	68.05	81.03	91.80

粗蛋白質、澱粉価は乾物値

表 1 に示した。多収穫米の特徴は大粒種であることである。試料 B について、昭和 56 年県産米の全粒千粒重を比較すると 17.7~9g も重い。同じく粗蛋白質含量も 1.6~3.5% 高かった。

2. 糖化試験

試料 A、C を硫酸分解した結果を図 3 に示す。0.5 N 硫酸で分解したものが糖化率がよかった。しかし、常圧では試料 A、C の糖化率は最高で 25.7%、46.1% であり、60 分の処理では分解が不十分でさらに時間をかけなければならないと思われた。1 kg/cm² (121℃) では、試料 C は 0.2 N 硫酸、30 分の処理で分解はほぼ終了していた。試料 A は 0.5 N 硫酸、60 分で試料 C と同じ程度の分解率となった。1.5 kg/cm² (128℃) では、試料 C については、0.2 N 硫酸、60 分処理が糖化率が最もよかった。0.5 N 硫酸は 10 分でほぼ分解は終了した。試料 A は、1 kg/cm² 処理と大差なく、かえって 0.5 N 硫酸処理区は 60 分も蒸煮すると糖化率が低下した。分解過多と思われる。以上から、試料 A の糖化条件としては 0.5 N 硫酸で 1 kg/cm²・60 分間の処理か、0.5 N 硫酸で 1.5 kg/cm²・30 分間の処理がよいと思われた。そこで分解条件の比較的穏やかな 1 kg/cm²・60 分の処理法を採用した。

3. 醱酵試験

(1) 基質濃度 33% の場合

製麴結果を表 2、各試験区の初発成分、重量を表 3 に示す。

試料 D (試験区 5) の蒸煮後の吸水率が低く、蒸煮不十分であった。このことが後の醱酵経過が緩慢になった一因となった。

直糖、アルコールの変化を図 4 に示す。試験区 5 は他の試験区の基質に比べ、澱粉価が高く糖化、醱酵の並行複醱酵が順調に進んだ場合、生成されるアルコールは一番多くなるはずであったが、

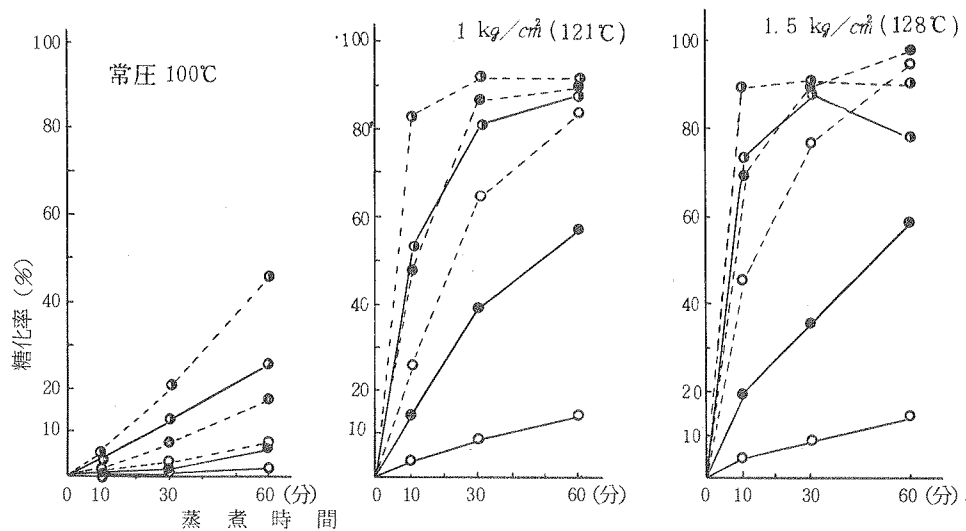


図3 基質分解に与える硫酸濃度、時間、温度の影響

(○—○ 0.1 N 硫酸 ●—● 0.2 N 硫酸 ●—● 0.5 N 硫酸)
 (-) 試料A (...) 試料C (—) 米でんぷん

表2 製麴結果

	出麴水分	出麴歩合	全糖分
試料A	31.4 %	13.4 %	40.18 %
B	28.9	8.7	49.96 %
D	29.3	—	59.10 %

なお試料Dは使用時点の成分である。

表3 仕込時の重量

試験区	基質	蒸着後の 基質の吸 水率*	仕込時 重量	仕込時 の直糖
1	A	31.9 %	1,632 g	— %
2	B	34.5	1,634	—
3	A	—	1,520	20.1
4	A	—	1,520	18.8
5	D	25.6	1,605	—

* 吸水率: $\frac{\text{蒸着後基質重量} - \text{基質元重量}}{\text{基質元重量}} \times 100$

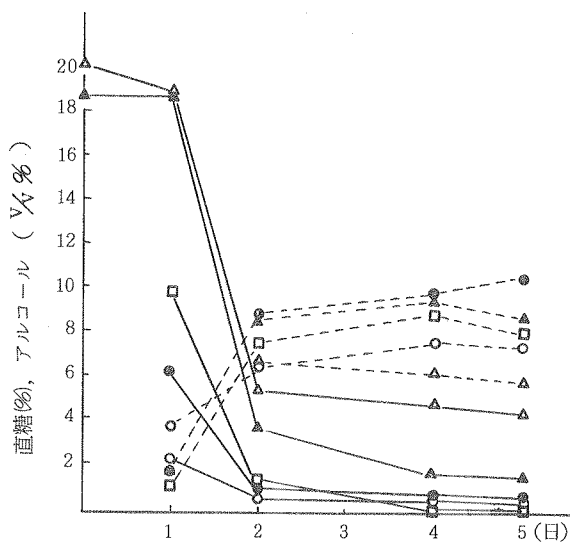


図4 醗酵経過 (直糖、アルコール)

○: 試験区1, ●: 試験区2, ▲: 試験区3, △: 試験区4, □: 試験区5,
 (—) 直糖, (---) アルコール

原料処理の項で記したように蒸煮が不十分であったためアルコールの生成は少なかった。また試験区1は、もみ穀の容積が大きく基質濃度33%の本試験では、試料Aが醗酵液に十分に浸る事が出来ず、常に物料の一部が液面の上にていた。このことから基質が麹の酵素作用を効率よく受けられなかったと思われる。またもみ穀にはセルロース、ヘミセルロースがそれぞれ約37%、約20%含まれているといわれ、これらは麹菌酵素による分解作用を受けないことも糖の生成が低かった一因をなしていると思われる。試験区3は初発糖分が高かったが2日目で糖の消費がほぼ終了し、生成されたアルコールは5.76%で試験区の中で最も低かった。試験区3と同様に酸糖化し醗酵時に麹を加えた試験区4は糖の消費も順調であった。このことは酸糖化により生成された糖が麹菌酵素により分解されて酵母により醗酵されたと思われる。そこで醗酵終了時(5日目)の糖組成をペーパークロマトグラフィーにより分析した。その結果を図5に示す。

試験区1、3、4はもみ穀を含む試料Aであり、キシロースの存在が認められた。試験区2(試料B)にも、痕跡が認められた。特に硫酸による糖化を行った試験区3、4は、麹による糖化を行った試験区1、2より強く反応があらわれていた。麹菌酵素ではもみ穀に含まれるヘミセルロースの分解は不十分といえる。醗酵に用いた *S.cerevisiae* はキシロース醗酵性を有しないので醗酵末期まで残った。試験区3は酸糖化による中間生成物が多く直糖測定際、還元力を有する非醗酵性糖も測定され、見かけ上の糖濃度が高く、その割にはアルコールの生成が少なかった。酸糖化した糖化液に麹を用いた試験区4は、試験区3に認められた中間生成物はほとんど消失していた。酸糖化

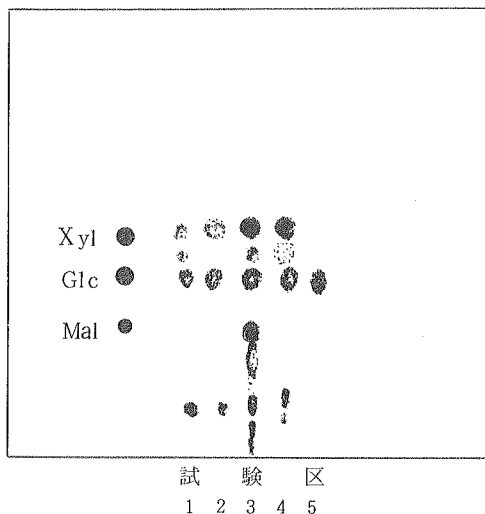


図5 醗酵末期のペーパークロマトグラム
分析条件；n-ブチルアルコール
：ピリジン：水(6：4
：3)で展開

表4 濾液および残渣成分

試験区	濾		液※		残 渣	
	アルコール	全 糖	直 糖	グルコース	全 糖	水 分
1	7.16(%)	0.13(%)	0.12(%)	0.10(%)	14.53(%)	55.4(%)
2	10.41	1.08	0.23	0.21	19.32	56.8
3	5.76	9.38	4.20	0.77	6.94	48.3
4	8.70	2.64	1.22	0.30	8.53	50.4
5	7.85	0.75	0.17	0.18	31.29	57.7

※遠心分離液を東洋濾紙No.2により濾過し、その濾液を分析した。

液に麴を併用する方法は、効率的な醱酵を行わせるため有効な手段の一つと考えられる。醱酵終了後、遠心分離機を用いて固液分離を行った。各試験区の濾液および残渣成分を表 4 に示す。

表 4 より濾液中のグルコースはほぼ資化、醱酵されていた。試験区 3 の直糖 4.20 % は図 3 よりわかるように中間生成物の還元力を有する非醱酵性糖が大部分と思われる。全糖分も 9.38 % と仕込時の全糖分の約 40 % が残っていた。しかし濾液中に溶解しているところから分解中間生成物とみなせる。さらに酸分解により醱酵阻害物の生成あるいは微量成分の破壊等により酵母の活性がおちたとも考えられる。試験区 4 は麴酵素により分解中間生成物は分解されており、また麴よりの栄養源の補給がみられたと思われる。試験区 1、2、5 は濾液中の糖分は酵母に利用された。しかし、残渣中の全糖分が高かった。特に試験区 5 は蒸煮が不十分だったことが原因と思われる。

各試験区の醱酵歩合を算出した結果を表 5 に示す。

表 5 醱酵歩合 (基質濃度 33 %)

試験区	醱酵歩合 (%)	仕込時の全糖 (g)	熟成もろみ重量 (g)	熟成もろみのアルコール分	
				V/V %	→ wt %
1	55.6	290.4	1,435	7.16	→ 5.75
2	66.7	342.0	1,390	10.41	→ 8.39
3	36.5	317.0	1,280	5.76	→ 4.62
4	61.1	290.4	1,296	8.70	→ 7.00
5	42.9	402.1	1,397	7.85	→ 6.31

なお醱酵歩合は以下の式により算出した。

$$\text{醱酵歩合 (\%)} = \frac{\text{固液分離前のアルコール (g)}}{\text{仕込時の全糖 (g)} \times 0.5114} \times 100$$

醱酵液のアルコールは [V/V %] で測定していたので、換算表⁷⁾により [wt %] に換算した。全般的に醱酵率は低く、さらに効率的な方法を検討しなければならない。試験区 1 はもみ穀に対する麴菌酵素の作用が弱く、もみ穀の組織を壊せないためその容量の減少が見られず基質濃度 33 % では物料の一部が液面より上に出ていたことが原因として考えられる。試験区 2 は今回の試験区の中では最もよい結果が得られたが、残渣中の全糖分が比較的多かったので糖化の方法について検討する必要があると思われる。試験区 3 は、分解中間生成物を麴、酵素剤等を利用してさらに低分子の醱酵性糖まで分解する方法を、試験区 4 はさらに効率的な麴、酵素剤の利用、開発について検討が必要である。またもみ穀に含まれるヘミセルロース由来のキシロースを醱酵することが可能となれば醱酵率の向上、原料利用率の向上につながると思われる。

(2) 基質濃度 25 % の場合

醱酵液の成分変化を図 6 に示す。

試験区 8 を除き、7 % 前後のアルコールが生成された。試験区 3 と 6 は同じ処理を行い醱酵液の基質濃度が違うものであったが、基質濃度を低くした試験区 6 の方が生成アルコールが多かった。酵素糖化を行った試験区 8 は糖の生成が低く、したがってアルコール生成量も少なかった。酵素処理が 42 時間と短かったことと、醱酵に供する際、品温を 90 °C まで上げたため酵素の失活がおこり醱酵と並行して糖化が行なわれなかったことが原因として考えられる。醱酵終了後の各試験区の濾液

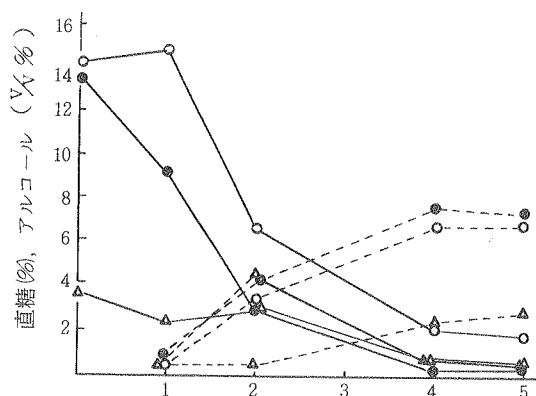


図6 醱酵経過（直糖、アルコール）

○：試験区6、●：試験区7、△：試験区8
 (...)アルコール、(—)直糖

表面に出ていたが、基質濃度を下げた試験区6ではこのような現象がなくなり醱酵効率がよくなったと考えられる。試験区8は糖化時間が短かったことが糖化、ひいては醱酵歩合が悪かった原因であった。

表6 濾液および残渣成分

試験区	濾液			残渣		
	アルコール	全糖	直糖	グルコース	全糖	水分
6	6.81 ^{v/v} %	5.35%	1.79%	0.06%	4.66%	53.5%
7	7.58	1.20	0.35	0.11	10.86	52.3
8	2.36	8.17	0.64	0.02	14.46	71.5

表7 醱酵歩合（基質濃度 25%）

試験区	醱酵歩合 (%)	仕込時の全糖 (g)	熟成醱酵液の重量 (g)	熟成醱酵液のアルコール分	
				v/v %	→ wt %
6	59.4	158.5	880	6.81	→ 5.47
7	72.6	145.1	884	7.58	→ 6.09
8	21.4	158.5	921	2.36	→ 1.88

ま と め

地熱エネルギーを利用して未利用糖質資源のエネルギー化（エタノールの製造・回収）を最終目標として試験研究をすすめているが、未利用糖質資源として多収米（アルポリオ種）の糖化、醱酵について基礎的な検討を行った結果、次の知見を得た。

1) アルポリオ種（もみ穀含む）の硫酸糖化について検討した結果、0.5 N硫酸で 1 kg/cm²、60分処理が良好であった。

および残渣成分を表6に示す。

濾液中の全糖、直糖の残存は基質濃度33%のものより低かった。しかし酵素糖化の試験区8は濾液、残渣ともに多く、酵素剤の利用方法について検討を加えていきたい。

表4、6からともいえることだが、残渣中の全糖分が多く残っていることは、有効利用の面からあまり好ましいことではない。糖化についてさらに検討を要すると思われる。

醱酵歩合を表7に示す。

試験区3と6、試験区4と7は糖化工程を同じく行ったものであるが、基質濃度を低くした試験区6、7は醱酵歩合が10%程よくなった。試験区3では醱酵期間中基質の一部が

2) 硫酸糖化した糖化液を *S.cerevisiae* で醗酵させたが、残糖が2~4% (直糖分) で醗酵は停止した。醗酵末期の糖を定性したところ、グルコースの他にキシロース、マルトース、オリゴ糖が検出された。

3) 硫酸糖化液に麹 (*A.oryzae*) を併用すると、マルトース、オリゴ糖は分解されており、酵母に資化、醗酵されており醗酵歩合もよくなった。

4) 基質濃度33%と25%では25%の方が醗酵歩合は良好であった。

(本研究は、昭和57年度通商産業省石油代替エネルギー技術改善費補助事業の一環として行われたものである。)

文 献

- 1) 岩手県：岩手県地域エネルギー開発利用調査、P 17 (昭和56年3月)
- 2) 吉沢淑：醸協、72、331 (1977)
- 3) 全国味噌技術会編：改訂基準味噌分析法
- 4) 西谷尚道、佐藤哲郎、菅間誠之助：醸協、73、489 (1978)
- 5) 多田勝郎、佐藤秀春、村井一男：本誌、16 2 (昭和57年)
- 6) (財)醗酵工学会：アルコールハンドブック、P 261 (昭和53年版)