

早稲田応用化学会報

32 卷 78 号

昭 年 40 年 11 月 発行

食 品 工 業 特 集 号

巻頭言	食品工業の発展と食品工学科の設立を望む……………武 富 昇…(1)
報 文	含水有機溶剤中でのジアルデヒドデンプンのジカル ボキシデンプンへの酸化……………鈴木晴男・西 敏史…(2)
	麴酸生産菌の分離と深部培養基礎条件の検討……………川手昭平・高松美苗…(6)
	核酸系物質、特に adenosine による大腸菌の生育 阻害とその機作……………星 野 二 郎…(11)
	セルラーゼ生産培養における主な培養内的因子の 影響……………張文雄・宇佐美昭次・武富昇…(16)
綜 説	製粉工業……………青 山 固…(19)
	製菓工業の概況……………森 章 彦…(23)
	戦後の精製糖工業……………齊藤泰一・高橋昌典…(25)
	アミノ酸発酵工業……………丸 田 芳 樹…(30)
	ビタミン工業……………清 水 常 一…(34)
	化工澱粉……………矢 次 正…(40)
講 義 雑記事	麦酒醸造新論……………綾 井 貞 雄…(45)
	……………(51)

早 稲 田 応 用 化 学 会

東京都・新宿区・早稲田大学理工学部応用化学学科教室内
電 話 (203) 4 1 4 1 (大代表)

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 32, Nov. 1965 No. 78.

Original Paper

- Study on the Oxidation Dialdehydestarch to Dicarboxystarch
in Aqueous Organic Solvents ……………Haruo Suzuki and Satoshi Nishi
- On the Isolation of Kojic Acid Producer and the Basal
Conditions of Submerged Fermentation…Shohei Kawate and Minae Takamatsu
- Growth Inhibition of *Escherichia coli* D by Nucleic Acid
Derivatives ……………Jiro Hoshino
- Effects of Some Cultivating Factors on Cellulase
Production ……………Wen-Shion Chang, Shoji Usami and Noboru Taketomi

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.

会 告

昭和40年11月6日開催された役員会において会則の一部変更が決定され、次のように改められた。

早稲田応用化学会 会則

第1章 会名および事務所

第1条 本会は早稲田応用化学会という。

第2条 本会事務所は早稲田大学理工学部応用化学科教室に置く。

第2章 目 的

第3条 本会は会員相互の親睦をはかり、会員の研究発表をなし、あわせて早稲田大学理工学部応用化学科の後援をすることを目的とする。

第3章 会 員

第4条 本会会員を分けて、正会員、学生会員、特別会員、有志会員、名誉会員の五種とする。正会員は早稲田大学理工学部応用化学科教員および卒業生とする。学生会員は学部および大学院学生とする。特別会員は会社または団体とし、有志会員は個人にして共に本会の主旨に賛成するもので本会役員会の承認を得たものとする。名誉会員は本会に特別の貢献をなし、または特別の関係を有するもので、役員会の推薦を得たものとする。

第4章 役員および役員会

第5条 本会に次の役員を置く。その任期を2年とし重任を妨げない。

1. 会長 1名

本会を代表し会務を統括するもので、役員会において会員中からこれを選出する。

2. 副会長 2名

会長を補佐し会長に事故があるときはその代理となるもので会員中から会長がこれを委嘱する。

3. 監事 1名

会務の監査にあたるもので、役員会において会員中からこれを選出する。

4. 評議員

会長の諮問に応じ、会務の決定にあづかる。評議員は原則として次の通りとする。

(イ) 早稲田大学理工学部応用化学科教授、助教授

専任講師の全部

(ロ) 各年度の卒業生中より2名以内選出されたものの。

(ハ) 各年度学生中より3名以内選出されたもの。

5. 委員 若干名

会務一般を処理するもので、会員中より会長がこれを委嘱する。委員中に庶務、会計、編集等の事務を分担するものを置く。

第6条 会長、副会長、監事、委員および評議員をもって役員会を組織し、重要会務を審議する。役員会は会長がこれを招集し議長となる。役員会は出席者および委任状を合せて全役員の3分1以上をもって成立する。

第7条 会長、副会長、委員をもって運営委員会を組織し、会則にしたがい本会の運営にあたり、その発展をはかる。

第5章 集 会

第8条 本会はその目的を達成するために適宜役員会、講演会およびその他の集会を開く。

第6章 会 報

第9条 本会は早稲田応用化学会報、応化会だよりおよび名簿を発行する。

第7章 会 費

第10条 会員の会費は下記の通りとする。

正会員 }年額 500円 (但し5ヶ年分前納の場合 2,000円)

有志会員 }
学生会員年額 300円 (但し在学期間を通じ学部 1,200円、大学院修士課程 600円、同博士課程 900円とし、入学時に納入する)

特別会員年額 1,000円 (1口) 以上

第8章 会計および報告

第11条 本会の経費は会費および寄附をもって支弁するを原則とする。

第12条 本会会計年度は毎年4月1日より翌年3月31日に至る。

第13条 本会会計は本会会報および応化会だよりに報告するものとする。

第9章 附 則

第14条 本会会則に明記されていない事項または会則の変更は役員会においてこれを決定する。以上



工業薬品

粉末硫黄各種・塩化亜鉛・塩化亜鉛アンモン
塩化アンモン・硫化鉄・醋酸亜鉛・酸化亜鉛
硫酸バンド（液体）・流酸銅・硫酸亜鉛

農業薬品

水和硫黄・硫黄粉剤・石灰硫黄合剤

細井化学工業株式会社

取締役社長 細井 信三

本社営業部	東京都中央区日本橋室町2の8	電話東京 (270) 3 6 0 1 (代)~5
小名木川工場	東京都江東区大島8の12の20	電話東京 (681) 8121~3・(682) 6591~3
竪川工場	東京都江東区大島7の12の4	電話東京 (681) 6 7 0 4 番

香りと味自慢



エスビー食品株式会社

合成樹脂接着剤

サイビノール

醋酸ビニール系・塩化ビニール系・ポリエチレン系

アクリル酸エステル系・合成ゴム系 其の他



埤澱化学工業株式会社

本社 東京都中央区日本橋通2-2 TEL (271) 0991 (代) ~6
営業所 大阪市西区靱本町1-100ニシモトビル TEL (532) 0016・0018
出張所 名古屋市中区東万町2-3 TEL (201) 4867
工場 浦和市大字辻808 TEL 浦和 (22) 9121 (代)

《誠実な品質》



誕生以来満一年 名実ともに決定版という不動の地位を確立したことは 一時的流行・商品消長が激しいチョコレート界にとつては まったく異例の出来事です



森永が開発したチョコレート工学と最新設備を駆使して創造された「誠実な品質」これこそ チョコレートの最も正しい考え方でありこの勝利によってこそ 私たちはバイオニアの使命を果し得たものと確信しております



森永ハイクラウン

チョコレート

●赤パック 特選純ミルク ●黄パック カシューナッツ
●青パック クランチ ●黒パック ストレート 70円

アンホイザーブッシュ、シュリッツ社
について14億6000万本の生産量です。

■**津軽** 《津軽三年味噌》

がおいしいのはみちのく津軽
という風土きびしい寒さと

■**津軽** のぼくとつな人情か

ら生れるのです。

生ものの味なのです。

津軽

■**津軽** 《津軽三年味噌》

は蔵の中でじっくり貯蔵した
はえ技きの味噌なのです。

色・味・香りはまるやかで食
通のみそとして絶品です。



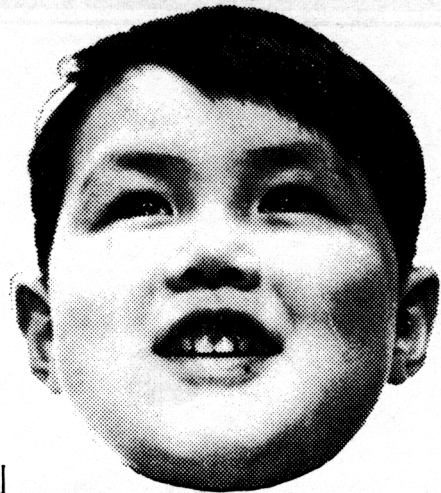
津 軽 三 年 味 噌

高 級 品 甘 味 噌

かねさしょうゆ

かねさ 味噌株式会社

学童の
体位が
よくなりました!



体力をつける保健栄養剤

カワイ肝油ドロップ

1粒中の成分 { ビタミンA 3500国際単位
 ビタミンD₂ 350国際単位

その他ビタミンB₁含有のカワイ肝油ドロップB。ビタミンC含有のカワイ肝油ドロップCもあります

給食強化剤

アドリッチ

水溶性ビタミンA・D

1g中の成分

ビタミンA 50000国際単位

ビタミンD₂ 5000国際単位



カワイ

五十余年の長い間、肝油の研究を続けてまいりました。いちばん新しい技術で、最もよいビタミンA・D剤を造るため努めております。

皆さまに愛され、親まれてきたカワイ肝油ドロップは、全く肝油臭のない、しかも体内でよく吸収される品質本位のゼリー剤で、学童の体力の向上と、保健の上から欠くことのできないビタミンA・D剤です。学校保健の一環として各方面の学校で使用されています。

製造発売元

河合製薬株式会社

東京都中野区野方町2の1171

河合研究所

東京都中野区昭和通り2の23

食品工業の発展と食品工学科の設立を望む

武 富 昇^{*}

わが国における食品工業の年産高は1兆円を越えているが、生産設備、機械、オートメーション、品質管理など工場の近代化は米欧諸国にくらべて、遅れている点が多い。

日本の食品の生産および加工は従来は主として農学の一分野として発達してきたので、工学的方面においては一部の食品工業を除いて、なお大部分の食品工業は後進国の域を脱していない。わが国の造船工学あるいは写真機、電気機械などの製造技術は世界のトップレベルにあるのに、食品工業における技術が低いレベルにあるのは、何に原因するのであろうか。

筆者は食品工業における技術者教育のあり方に大きな原因の一つがあると思う。

アメリカではマサチューセッツ工科大学を初め、いくつかの大学に食品工学科(Department of Food Technology)があり、毎年多数の食品工学技術者(Food Technologist)を食品工業界に送り出している。食品工学科では基礎学科の外に工学教育を十分に授業課目に組み入れており、またパイロットプラントによる実験ができるようにしている。

イギリスでは、中島敏氏による「イギリスの食品工学教育(食品工業、vol.4.No10,P.62)」によれば、古くからGlasgowとBerkshireに食品工業のカレッジが設立されていたが、教授内容は基礎学科に偏っており、工学的教育が行なわれていなかった。この欠点を補うために新しく1959年にロンドンにNational College of Food Technologyが設立された。この大学の授業内容の特徴は基礎学科の外に、食品製造装置、機械、製造操作(例えば蒸発、蒸留、濾過、抽出、乾燥、粉碎、混合、冷凍など)およびプラント設計、計測器など化学工学(Chemical Engineering)的課目を多数加えていることである。また品質管理、工場管理、原価計算、作業

能率など、工業経営学的教育も行なわれている。

1960年4月からケンブリッジ大学でもDepartment of Food Technologyを開設した。イギリスでも食品工学の必要性を認め、その他の大学にも食品工学科の新設を計画しているようである。

日本では農芸化学科あるいは工学部の応用化学科の一分野として食品化学、食品製造学、発酵工業化学などを講義しているが授業の内容は主として基礎学であり、工学的教育はあまり行なわれていない。またこの方面の学生数も米、英にくらぶれば、極めて少数である。このことが日本の食品工業の合理化、近代化が遅れている大きな原因の一つであると思う。

食品工学は種々の学問の基礎の上に立つ工学部門である。すなわち数学、物理学、化学、食品化学、生物化学、微生物学などを基礎とし、その外に食品製造工学、化学工学、機械工学および工業経営学などを含む広い視野に立つ独立した学問である。

食品工学の進歩は農業、漁業の生産物の長期保存を可能にし、農産物、水産物の価格の暴騰、暴落の安全弁となり、また食品製造の合理化により生産費を低下し、品質を向上せしめ、わが国の農業、漁業の安定と発展に貢献することができる。

農業生産の改革が唱えられている時、農産物を加工、処理する食品工業も近代化されなければならない。

食品工業の発展のために、その裏付けとして米欧における如く、日本でも食品工学科を設立し、多数の食品工学技術者を食品工業界に送り出すことが必要であると考える。

(昭40.8.25記)

^{*} 早稲田大学理工学部応用化学科教授

含水有機溶剤中でのジアルデヒドデンプンの ジカルボキシデンプンへの酸化

(昭和40年10月28日受理)

鈴木 晴 男・西 敏 史*

Study on the Oxidation of Dialdehydestarch
to Dicarboxystarch in Aqueous Organic Solvents
by Haruo Suzuki and Satoshi Nishi

[Abstract]

It was tried to oxidize dialdehydestarches, (the dialdehyde unit contents were 9.6 ~ 76.7 units per 100 chain units) to dicarboxystarches by NaClO_2 in aqueous organic solvents, acidified with acetic acid, in granular state. Under the following reaction conditions, it was possible to oxidize DAS in granular state and the rates of the conversions obtained were all over 85 %.

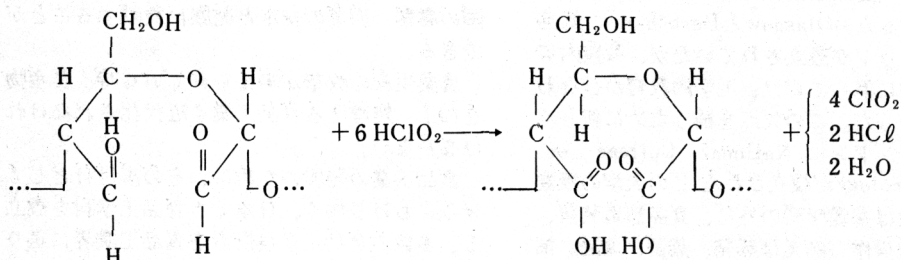
Reaction conditions:

DAS	8.0g
NaClO_2	theoretical amt. $\times 1.5$
Methanol	} 1M as NaClO_2 concn., 0.5M as acetic acid concn. and 60 w/w % as methanol concn.
Glacial acetic acid	
Water	
Reaction temp.	30°C
Reaction period	3 hr.

1 緒 言

ジアルデヒドデンプンのアルデヒド基をすべてカルボキシル基に酸化すれば、アルギン酸、ペクチン、カルボキシメチルセルロースなどに類似した炭水化物性の高分子酸がえられるはずである。Hofreiter¹⁾は、酸性液中で選択的にアルデヒド基をカルボキシル基に酸化することが知られている亜塩素

酸を酸化剤として用いて、この酸化について研究し、酸化度（グルコース残基 100 コ当りのジアルデヒド基の数であらわす）10~94%のジアルデヒドデンプンを、1 M NaClO_2 、0.5 M 酢酸、亜塩素酸：アルデヒド基のモル比=4 : 1（理論量の1.33倍）、反応温度25°C、反応時間 3 hr という好適条件下で酸化したとき、アルデヒド基のカルボキシル基への変換率は95%以上であったと述べている。



しかし、彼らは反応を水溶液中で行っており、生成物であるジカルボキシデンプンが水溶性であるため、反応液中で溶解してしまうので、それを粉末状

に回収する方法が煩雑である。彼らはトウモロコシデンプンからのジアルデヒドデンプンを使用し、ジカルボキシル基含量（グルコース残基 100 コ当りのジカルボキシル基の数であらわす）20%以下の場合には反応液中でゲル化しないと述べているが、バレイ

*早稲田大学理工学部応用化学科研究室

ショデンプンのように膨潤しやすいデンプンを用いた場合は、ジカルボキシル基含量が20%以下でも反応液がゲル化してしまう。著者らは水溶液の代りに含水有機溶剤（主としてメタノール）を用いて、バレイショデンプンからの高酸化度のジアルデヒドデンプンをも、粉状のまゝでジカルボキシデンプンに変換することができるかどうかを検討したので、未だ不十分な点も多いが以下にその概要を報告する次第である。

2 実験方法

2・1 略語

DAS：ジアルデヒドデンプン

DCS：ジカルボキシデンプン

DAU：ジアルデヒド単位

DCU：ジカルボキシ単位

DAU%：連鎖残基100コ中のDAUのコ数

DCU%：連鎖残基100コ中のDCUのコ数

2・2 DASの調製

計算量の過ヨウ素酸カリウムを水（酸化度20%以下のDASをつくるときは800ml，酸化度がそれ以上の場合は約2ℓ）に溶解し、これにバレイショデンプン81g（無水物換算）を懸濁し、塩酸でpH1.0～1.3に調節し、30℃でカクハンしながら最高6hrまで反応させた後、DASを吸引ろ過し、塩素イオンが消失するまで水洗し、メタノールで充分に脱水してから、60℃、約60mmHgで約1hr乾燥し、粉碎して製品とした。DAU%が異なるもの10種を調製した。DAU%はアルカリ法²⁾ および塩酸ヒドロキシルアミン法³⁾で定量したが、両者の値は必ずしも一致しなかったため、以下には後者の値が用いてある。

2・3 亜塩素酸ナトリウムおよび過ヨウ素酸カリウム

ともに市販品を用いたが、予め純度を測定しておき、その値を考慮して秤取した。

2・4 DASのDCSへの酸化

反応条件は次の3の各項に示してある。反応は開放ビーカー中で2枚羽根カクハン棒を用いて行った場合と、ClO₂ガスの排出口のついた密べい三角フラスコ中で磁気カクハンを用いて行った場合とがある。反応終了後、DCAを吸引ろ過し、70%メタノールで塩素イオンが消失するまで洗浄し、純メタノールで脱水してから、60℃、約60mmHgで約1hr減圧乾燥した後、紙上にひろげて一夜放置し、粉碎して製品とした。

2・5 DCU%の測定法

DCSにはカルボキシル基がすべて-COOHのもの、

すべて-COONaのもの、両者が混合しているもの、の3種が存在しうる。最後の型のものが最も複雑であるが、次のようにすれば定量することができる。

試料(wg)を水に溶解し、もし粘度が高すぎて滴定に差支えるなら適当な方法（稀釈、ミキサー処理など）で粘度を低くしてから、フェノールフタレインを指示薬として、0.1N NaOHで滴定する（滴定値t₁ml）。次にこの液を陽イオン交換樹脂（Amberlite IR-120）で定量的に処理して完全に脱塩した後、再び0.1N NaOHで滴定する（滴定値t₂ml）。この2つの滴定値から次のようにしてDCU%を計算する。

-COOH型DCS においてジカルボキシル基が連鎖単位100コ中にxコ（カルボキシル基は2xコ）あるとすれば、この100連鎖単位の分子量は

$$192x + 162(100 - x) = 30x + 16,200 \cdots (1)$$

162：グルコース残基の基量

192：ジカルボキシル基を持つ残基の基量

-COOH型DCSag中にカルボキシル基がbコあるとすれば

$$\frac{a}{30x + 16,200} = \frac{b}{2x} \quad \therefore x = \frac{8100b}{a - 15b} \cdots (2)$$

$$b = 0.1 \times \frac{t_2}{1000} \cdots (3)$$

-COOH、-COONa混合型DCSにおいては、(4)式を用いて試料重量wgを-COOH型の重量agに換算しなければならない。

$$a = w - 0.1 \times \frac{t_2 - t_1}{1000} \times 22 \cdots (4)$$

22：HがNaに置換することによる

-COOH基1コ当りの基量変化

0.1：滴定に用いたアルカリの規定度

(3)、(4)式を(2)式に代入すればxすなわちDCU%を求めることができる。

2・6 DCSの粘度測定法

試料1.50g（無水物換算）を秤取し、300ml ビーカー中で15mlのメタノールに懸濁し、285mlの水を一時に注加して、ごくおだやかにカクハンしてなるべく均一な粘液（0.5%）となし、静置して1hr後に最初の粘度を測定し、以後4日間にわたって毎日1回測定した。粘度測定はB型粘度計を用いて室温で行った。実験結果の項には、ローターNo.3、30r.p.m.の場合の値で示してある。

3 実験結果と考察

3・1 反応条件の検討

表 1

反応条件	DAS (DAU21%)	8.1g (0.05残基当量)
	NaClO ₂	11.4g (0.126モル 理論量の2倍)
	溶剤 (40~70%メタノール)	80g
	氷 酢 酸	10ml
	反応温度	30℃
	反応時間	2 hr
	反応容器	200mlビーカー

メ タ ノール w / w %	D C U %	反 応 率 %
70 (62)*	14.3	68
60 (53)	19.8	94
50 (44)	21.1	100
40 (35)	20.2	96

* カッコ内は氷酢酸も加えて計算したメタノール濃度

3・1・1 メタノールの濃度

表1に反応条件とDAUのDCUへの変換率(反応率)を示す。21% DASの場合はメタノール濃度40(35)%でも生成物が塊になる現象はほとんどみられなかったが、もっとDAU%の高いDASでは50(44)%メタノール中でも塊になることがあったから、反応率を考慮すると50(44)~60(53)%メタノールが望ましいように思われる。

3・1・2 溶剤量

表2に反応条件と反応率を示す。この条件では溶剤量の多い方が反応率は高いが、300gの場合は氷酢酸を加えて計算したメタノール濃度は高いにもかかわらず、生成物がモチ状の塊になってしまった。これは水の絶対量が多くなるからであろう。反応率がや、低い、これはNaClO₂の量が少ないためであるかも知れない。

表 2

反応条件	DAS (DAU48%)	8.1g (0.05残基当量)
	NaClO ₂	15.7g (0.173モル 理論量の1.2倍)
	溶剤 (60%メタノール)	100または300g
	氷 酢 酸	40ml
	反応温度	30℃
	反応時間	3 hr
	反応容器	500ml三角フラスコ

溶 剤 量 g	D C U %	反 応 率 %
100 (42)*	39.4	81.6
300 (53)	44.3	91.8

* カッコ内は氷酢酸も加えて計算したメタノール濃度

3・1・3 亜塩素酸ナトリウム量

表 3

反応条件	DAS (DAU21%)	8.0g (0.05残基当量)
	NaClO ₂	下表の通り
	溶剤 (60%メタノール)	80g
	氷 酢 酸	10ml
	反応温度	30℃
	反応時間	2 hr
	反応容器	200mlビーカー

NaClO ₂ (理論量に対する倍率)	D C U %	反 応 率 %
0.5	10.5	50
1.0	14.9	71
1.2	18.9	90
1.5	19.3	92
2.0	19.8	94

表3に反応条件と反応率とを示す。理論量の2倍を用いても反応率は94%であったが、DAU%が低いDASを用いたため、DAU%およびDCU%の定量誤差が反応率に大きく影響してくるので、実際はもっと高いという可能性もある。前述の通りHofreiterらは水溶液中の反応では理論量の1.33倍が適当と述べているが、含水メタノール中ではそれより多くを必要とすると思われる。

3・1・4 反応時間

表4に反応条件および反応率を示す。一つの反応混合物から時間毎にその一部をとり出して処理し製品とする方法をとった。約3hrで90%の反応率がえられた。6hrでは反応率はや、高くなったが、反応生成物はかなり膨潤していて吸引ろ過がやりにくかった。Hofreiterらは水溶液中の反応で、3hr以内に95%以上の反応率がえられたと述べている。

表 4

反応条件	DAS (DAU71%)	31.9g (0.20残基当量)
	NaClO ₂	104.9g (1.16モル 理論量の1.37倍)
	溶剤 (60%メタノール)	750g
	氷 酢 酸	150ml
	反応温度	30℃
	反応時間	下表の通り
	反応容器	1lビーカー

反 応 時 間 hr	D C U %	反 応 率 %
2	60.2	85
3	63.1	89
4	64.6	91
6	65.8	93

3・1・5 60%メタノール中における種々の

DAU%のDASの反応率

表 5	
反応条件	DAS 8.0g(0.05残基当量)
	NaClO ₂ 理論量の1.5倍
	メタノール NaClO ₂ に関し1 M、酢酸
	水 に関し0.5M、メタノール
	氷 酢酸 に関し60w/w%になるよ
	うに 配合
	反応温度 30℃
反応時間 3 hr	
反応容器 三角フラスコ	

原料DASの DAU%	60%メタノール		50%アセトン	
	DCU %	反応率 %	DCU %	反応率 %
9.6	8.1	85	9.5	99
18.6	18.1	97	19.0	100
30.6	28.2	92	29.0	97
40.4	36.4	90	37.6	93
48.3	40.6	84	46.8	97
59.7	49.7	83	53.2	89
72.0	60.1	88	73.5	100
76.7	72.7	95	76.2	99

表5に反応条件および反応率を示す。いずれの場合も、生成物が吸引ろ過困難な塊になることはなかったが、反応率がかなり低い場合が出た。原料DASのDAU%と反応率との間に規則的な関係があるわけでもないの、この原因は明かでないが、不均一系反応なのでカクハン効果の相違など気のつかなかった操作上の違いが原因しているのかも知れない。

3・1・6 50%アセトン中における種々のDAU%のDASの反応率

有機溶剤としてアセトンを用い、その濃度が50w/w%になるようにしたほかは、表5の条件と同じにして反応を行った。その結果を表5に示す。50%アセトンを用いると反応率は60%メタノールの場合よりも明かに高く、ほとんど完全に反応する場合が多かったが、DAU9.6%のDASの場合以外は生成物がすべてモチ状の塊になり、純メタノール中ですりつぶして粉状にする操作が必要であった。粉状のまゝで酸化を行うという目的からすれば、50%アセトンは不適であるといえよう。アセトン濃度をそれより高くしようとすると、NaClO₂の塩析効果によりアセトンと水が分離してしまう傾向が現れるので具合が悪かった。

3・1・7 水中での反応率

DAU40.4%のDASを表5と同じ条件で水を溶剤として酸化したところ、反応率は95%であった。この場合、反応混合物は透明な水アメ状の粘液とな

り、粉状DCSの回収にはメタノール沈でんおよびメタノール脱水を行わなければならなかったが、反応率は60%メタノールの90%、50%アセトンの93%に比べてやゝ高かった。

3・2 DCS水溶液の粘性

本実験でえられた30種のDCS (COONa/全COOHはすべて0.8以上) の0.5%水溶液(厳密には5%メタノール溶液)の粘度を4日間にわたって測定した。DCU50%以上のものには400c.p.以上のものはなく、DCU50%以下のものに800c.p.以上のものが8点(最高値2,500c.p.)あったが、DCU50%以下でも400c.p.以下のものが多数あった。また、高粘度のものもその粘性は不安定で、溶解直後または2日目に粘度の最高値を示し、以後は著しく低下するものが多かった。この種の高粘性は膨潤デンプン粒に基くものと考えられるので、DAU%の高いDAS(デンプン粒の構造が失われていることが知られている⁴⁾)を用いたとき、NaClO₂酸化の際に生成物が粉状でなく、膨潤またはモチ状化したとき、反応(DASの製造またはDASの酸化時の)中に分子が加水分解をうけたときのように、デンプン粒が膨潤能を失ってしまった場合には、高粘度のDCSがえられないのは当然であろう。なお、DAU21%のDASを50%酸化したDCU10.5%の試料は、冷水中でほとんど膨潤しなかったが、DAU9.6%のDASを酸化してDCU8.1%とした試料は、冷水中で膨潤して比較的高粘性の粘液になった。

4 要 約

種々のDAU%のDASを含水有機溶剤中で、粉状のまゝNaClO₂によりDCSに酸化する目的で、若干の反応条件を検討した結果、酢酸々性50~60w/w%メタノール中で、理論量の約1.5倍のNaClO₂を用い、30℃で約3hr反応させることにより、粉状のまゝで約85%以上の反応率がえられることがわかった。えられたDCSの0.5%水溶液の粘度についても若干の検討を加えた。

5 引用文献

- 1) Hofreiter, Wolff, Mehlretter, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6457 (1957)
- 2) Hofreiter, Alexander, Wolff, Anal. Chem., **27**, 1930 (1955)
- 3) Gladding, Purves, Paper Trade J. **116**, No.14, 26 (1943)
- 4) Sloan, Hofreiter, Mellies, Wolff, Ind. Eng. Chem., **48**, 1165 (1956)

川 手 昭 平*・高 松 美 苗*

On the Isolation of Kojic Acid Producer
and the Basal Conditions of Submerged Fermentation

by Shohei Kawate and Minae Takamatsu

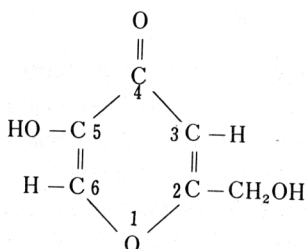
[Abstract]

The isolation methods of the higher kojic acid yielding strains from soils were investigated, and the improvement of productivity by γ -irradiation, and the preparation of the suitable medium for submerged kojic acid fermentation in shake flask by using the isolated strains were studied,

The plate culture of sample on the filter paper, moistened with malt extract medium containing $1/200$ M of $\text{Fe}^{+++}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$, was excellent for the isolation of kojic acid producer. In the γ -treated strains, several morphological mutants produced more kojic acid than parent strain. The fermentation medium containing bonito extract as nitrogen source was the best one for kojic acid production.

1 緒 言

麴酸は 2-hydroxymethyl-5-hydroxy- γ -pyrone (下記) の構造をもつ化合物で、



Aspergillus oryzae の米麴から齊藤によって発見され (1907年)、薮田によって麴酸 (kojic acid) の名称 (1912年) と上式の構造が確立された (1924年)。麴酸は *Asp.* 属のカビによって比較的多量につくられる好氣的代謝産物であるが、単環の pyrone 誘導体であり、第 1 級アルコール性 OH 基のほかにフェノール性 OH 基をもっていて酸性を示すなどカビの代謝産物としては珍しい多官能性化合物である。従って発酵生理学的観点に立つ麴酸生成機構や近縁

化合物の生成などに関する研究が数多くなされた^{1), 2), 3), 4)}。

一方麴酸発酵生産の基礎的研究もみられたが^{1), 5) 6), 7)}、この化合物が構造的に非常に興味があるにもかかわらず現在までのところ工業的に有望な用途の開発がなされなかったために、意欲的な生産の研究、特に液内培養による麴酸発酵に関する研究はほとんどみられなかった。しかし最近麴酸およびその誘導体の用途が次第に注目されてきたので^{8), 9), 10)}、この酸の深部培養による大量生産方式の確立は甚だ意義があるものと考えられる。

本報においては麴酸生産菌の分離法を検討して本邦多数の土壤試料から優秀菌を検索し、その γ 線変異処理による生産性の向上や、振盪培養による発酵生産の培地組成、特に窒素源の影響について研究した。

2 実験方法

2・1 培養法

寒天斜面培養には Czapek 培地、菌の分離および麴酸生産度の試験にはそのほかに麦芽汁、K (木下) 培地¹⁾、P K 培地を用いた。P K 培地は K 培地の窒素源をペプトンにおきかえたもので、それぞれの組成は表 1 の通りである。

* 関西大学工学部応用化学科研究室

表 1 培地組成

	K	PK
Glucose	30 [*] g/l	30 g/l
NH ₄ NO ₃	0.4 ♫	—
Peptone	—	1.4 ♫
KH ₂ PO ₄	1.0 ♫	1.0 ♫
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5 ♫	0.5 ♫

* 分離菌の試験のみ 30 g/l、生産培地では 100 g/l とした。麴酸生産度の試験は振盪培養法によった。100 ml または 500 ml の綿せん三角フラスコにそれぞれ培養液 30 ml または 80 ml を入れ、振幅 4 cm、250 r. p. m. の回転振盪培養機を用い 30℃ で培養を行った。

2・2 測定法

(1) 麴酸の比色定量法：辰巳・鈴山法¹¹⁾を改変した鉄アラム法¹²⁾によった。Fe⁺⁺⁺として 0.1 M に相当する鉄アラムおよび H₂SO₄ 1 M を含む水浴液を発色試薬とする。その 2 ml をとり、発酵濾液の適量を加えて後水で 10 ml に希釈し、波長 500 mμ で島津ボシュロム・スペクトロニック 20 で比色定量した。

(2) pH：日立堀場 M-4 型ガラス電極 pHメーターで測定した。

(3) 土壌 pH の測定法：風乾土壌試料に 1 N-KCl を 1：2.5 の割合に加えて懸濁し、東洋口紙製 pH 比色試験紙を浸して測定した。

2・3 γ線変異処理

γ線源は大阪大学産業科学研究所放射線研究所設置の ⁶⁰Co を借用し水プール中で使用した。供試菌の Czapek 寒天斜面培養を直接照射し、その胞子を 0.02% Tween 20 水溶液に懸濁し No. 3 ガラスフィルターで口過、適宜希釈して Czapek 寒天平面上に流して培養し、主として形態の変異株に着目して釣菌した。

3 実験結果および考察

3・1 麴酸生産菌の分離

麴酸の生成は広く *Aspergillus* 属にみられるが他の菌類による生産はまれである。そこで麴酸生産菌の分離は主として *Aspergillus* 属を対象として行った。

3・1・1 生成麴酸の検出法

菌株の分離は後述のようにほとんど平面培養法によったが、その培養上において麴酸生成の有無、多寡

を調べる必要がある。麴酸の検出には麴酸-Fe⁺⁺⁺の赤色呈色反応を利用するが、Fe⁺⁺⁺溶液を培養平面上に流して発色をみる方法と、培地中にあらかじめ Fe⁺⁺⁺を加えておいて麴酸生成をみる方法とについて、この呈色反応における麴酸および Fe⁺⁺⁺の組合せの濃度限界を調べた。

まず麦芽汁と PK 培地に麴酸をそれぞれ 1 mg/ml および 0.1 mg/ml 加え、それを寒天平面としたもの、および口紙にしみ込ませたものを用意した。発色剤としては硫酸第 2 鉄、Fe⁺⁺⁺として 1/5、1/20、1/80、1/320 M および硫酸 1/5、1/20 N と無添加の各種濃度の組合せをつくり、これを上記平面上に滴下して麴酸の発色をみた。その結果を表 2 に示す。麴酸-Fe⁺⁺⁺の呈色は両培地とも寒天平面の方が口紙平面よりも見やすく、硫酸は Fe⁺⁺⁺液の安定化のために加えたが発色にはほとんど影響がないが Fe⁺⁺⁺の低濃度ではむしろ発色を減退させた¹⁴⁾。麴酸 0.1 mg/ml の検出は Fe⁺⁺⁺ 1/20 M、麴酸 1 mg/ml には麦芽汁の場合 Fe⁺⁺⁺ 1/80 M の濃度を必要とするが、合成培地では 1/320 M でよいことがわかった。

また同様の培地にあらかじめ Fe⁺⁺⁺を添加し (1/10 ~ 1/640 M)、NaOH で pH 5.5 に中和して寒天平面としたものに麴酸溶液 (20 ~ 0.1 mg/ml) を滴下した場合の発色性をみたところ、上記の Fe⁺⁺⁺を後から滴下する場合よりも発色性がや・悪く、麴酸 1 mg/ml で Fe⁺⁺⁺ 1/20 M を要することがわかった。

その後高生産能菌は寒天平面培養で 10 ~ 40 mg/ml 程度の麴酸を生成することがわかったので、Fe⁺⁺⁺

表 2 麴酸含有培地の Fe⁺⁺⁺ 溶液による発色性

発色剤組成		培 地							
		麴酸 1 mg/ml				麴酸 0.1 mg/ml			
Fe ⁺⁺⁺ M	H ₂ SO ₄ N	寒天 W*	口紙 P*	寒天 W	口紙 P	寒天 W	口紙 P	寒天 W	口紙 P
1/5	1/5	+++	+++	++	++	+	+	+	+
	1/20	+++	+++	++	++	+	+	+	+
	0	+++	+++	++	++	+	+	+	+
1/20	1/5	++	++	++	++	+	+	+	+
	1/20	++	++	++	++	+	+	+	+
	0	++	++	++	++	+	+	+	+
1/80	1/5	+	±	+	+	-	-	-	-
	1/20	+	+	+	+	-	±	-	-
	0	+	+	+	+	-	±	-	-
1/320	1/5	±	+	-	+	-	±	-	-
	1/20	±	+	-	+	-	-	-	-
	0	+	+	±	+	±	±	-	-

* W：麦芽汁 Bx 10°、P：PK 培地

は後から滴下する場合には1/50~1/100 Mで充分であり、培地に添加しておく場合には中和の必要、沈澱の生成、菌の生育状況などを考え合わせて 1/100~1/200 M程度がよいと考えられる。

なお今までに分離した強力株S-181-1 およびS-197-2 菌について各種寒天培地平面上における麴酸生成を経時的に調べたところ、両菌とも麦芽汁が最高の麴酸生成を示し、K, Czapek 培地はほぼ同じ傾向を示した。そしていずれの菌、いずれの培地でも培養6日間で最高生産量に達し、その後は麴酸を消費する傾向が強く、平面培養における麴酸検出は培養後6日前後に行うべきであることがわかった。

3・1・2 土壌からの麴酸生産菌の分離

菌株分離の最も簡便な方法としてペトリ皿の寒天平面、および適当な培地をしみこませた口紙平面に試料をまいてincubateする方法をとり上げた。麦芽汁のようなrichな培地ではしばしば*Mucor*や*Rhizopus*属、あるいは細菌類の繁殖が早く、麴酸生成菌が出ても分離不能になることが多いので主としてその点を比較の対象として検討した。

麦芽汁に Fe^{+++} 1/200Mを加えてそのまゝ、(pH 2.8 およびNaOHで中和し(pH 5.5)、これを寒天平面および口紙平面とした。これに予備実験で麴酸生産菌

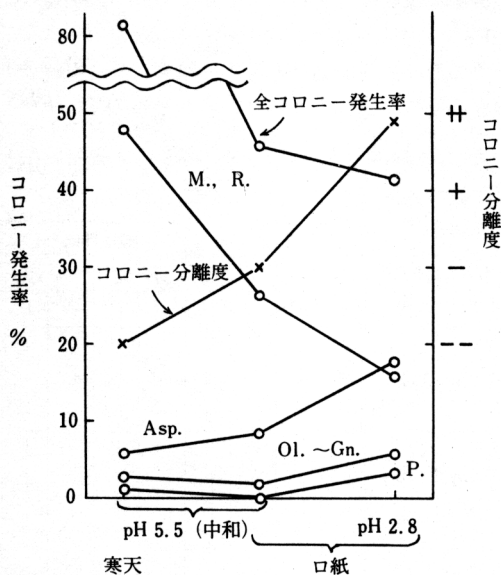


図1 各種の菌分離法の比較

培地：麦芽汁 Bx. 10°, M/200 Fe^{+++} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 添加、中和は1N-NaOHによる。
培養：30℃ 6日間。コロニー発生率：平面培地全面積に対する発生コロニーの面積の比%

で表わした、*Asp. Aspergillus*, Ol.

Gn. *Asp.* 属中孢子色Olive およびGreen系
P. Penicillium, *M. Mucor*, *R. Rhizopus*, それぞれのコロニー発生率を示す。コロニー分離度：# 分離良好、+ 釣菌可能、- 釣菌困難、-- 釣菌ほとんど不能。

コロニーを発生するが*Mucor*, *Rhizopus*などを著しく生ずる土壌試料数種をまいて30℃に4日間incubateした。その結果の平均値を図1に示した。寒天の場合はコロニー発生率も高いが*Rhizopus*, *Mucor*などの生育が早く麴酸生産菌のコロニーの分離度ははなはだ悪かったが、口紙平面で酸性培地の場合は分離度は非常に向上し、*Asp.*の発生率、さらに同属中の麴酸生産性のよいOlive, Green系のものの発生もよく、釣菌は甚だ容易であった。すなわち、クエン酸生産菌の分離法と同様の酸性口紙(Fe^{+++} 含有)培養法が麴酸生産菌分離にも非常によいことがわかった。

3・1・3 分離菌の麴酸生産性

上記の方法で全国各地の土壌試料から多数の菌株を分離した。それらについて100ml三角フラスコで

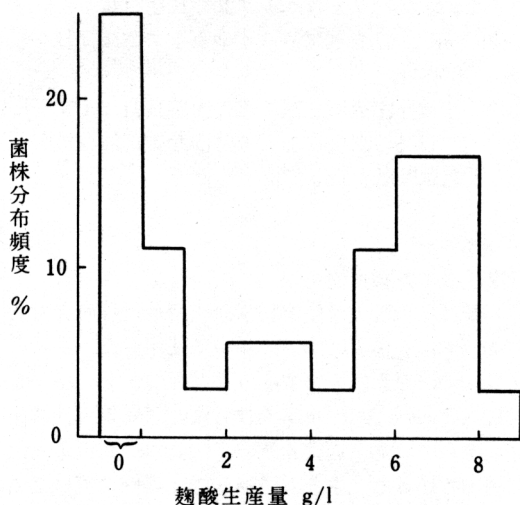


図2 Olive, Green系分離菌の麴酸生産能分布

K培地、10日間の麴酸生産試験を行った。その結果これらの菌株中*Penicillium*, *Rhizopus*, *Mucor*などにはほとんど生産能をみとめなかった。*Asp.*の中でも図2のように麴酸の高生産能は孢子色のOliveおよびGreen系に限られ、そのほかLight Brown系中に僅かに優良菌をみとめただけで他にはみるべきものがなかった。Olive, Green系はいずれも*Asp. flavus oryzae*に属するものと思われる。

次に試料土壌のpHとえられた菌の生産能について

表 3 土 壤 pH と分離菌の麴酸生産量

土 壤 試 料		分離菌数	麴酸生産量g/l	
p H	分布数		最 高*	平 均
4.0,4.2	8	10	8.17	0.83
4.4,4.6	25	24	0.26	0.02
4.8,5.0	106	88	7.06	0.40
5.2,5.4	82	60	7.47	0.58
5.6,5.8	45	47	7.82	0.78
6.0,6.2	4	3	5.33	1.82
合 計	270	232		

*最低はいずれも 0

て表 3 のように整理してみた。

土壌試料数は pH 4.8~5.4 のものが最も多く、これより pH の低いものも高いものも著しく少くなっており、分離した菌数もこれに比例したが、麴酸生産の最高値も平均値も特に土壌 pH によって変化はなかった。すなわち麴酸高生産能菌の分布は土壌 pH によってあまり変らないものと思われる。

これらの菌の中から S-181-1、S-197-2 などの優秀菌をえた。後者ではさらに単孢子分離を行い M-100 菌をえた。以下の実験には主としてこれらを用いた。

表 4 変異株の形態と麴酸生産量

麴酸生産量 g/l	親株	形 態 別 分 布 菌 数								Color Mutant	合計
		N	L	E	SS	F	R	St			
0~4				1	1					4	6
4~8											
8~12							1				1
12~16			1			1					2
16~20		1	2	1						1	5
20~24		2	1								3
24~28	1	6		2			1			3	12
28~32		3	6	2			1			4	16
32~36		9	4	1		1	1				16
36~40	1	4	1				2	1			8
40~44	6	21	7	1		1				3	33
44~48	12	18	6	2			1			1	28
48~52		2	1	1			1			1	6
52~56										1	1
56~60		1					1				2
合 計	20	67	29	11	1	3	9	1		18	139

培地：BK-2 (K 培地の N 源をカツオエキス 2.8g/l とし、glucose は 100g/L、pH 4.0)。
変異形態：N Normal, L Light, E Extremely light, SS Short stalk, F Floccose, R Restricted, St Sterile.

3・2 麴酸生産菌の人工変異

M-100 菌の寒天斜面培養に γ 線照射 (4.9 万 および 9.7 万 r.) を行って 139 種の処理株をえ、その生産能を調べた結果を表 4 に示した。これによれば処理株では N type が親株にほぼ近い分布をみせ、他の形態の変異株はいずれもや、生産性の低い方に分布が片寄った。特に孢子着生の著しく悪い E type などにこの傾向が強かった。照射線量の大小は生産能の分布に影響をあまり与えないようであった。しかし親株より生産能の高い株も各形態のものにみられ、変異形態と生産能とに直接関係はないとしても明らかに変異処理が有効であることがわかった。

3・3 麴酸生産培地

麴酸生産培地については既往の多くの文献^{1,3,5,13,14)}に記載があるが、総括的にみると窒素源の種類と濃度に大きな異同があって、他のカリウム、リン、マグネシウムその他の成分については大差がみられない。しかも深部培養に適する発酵培地についての報告ははなはだ少い。本研究室においては表面培養性麴酸生産菌 A-11 の γ 線処理株 γ -1057 を用いて行った振盪培養実験の結果、K 培地の組成をわずかに改変した培地が好適であることを知った。¹⁵⁾そこで再び K 培地を基本として窒素源の種類と培養中の pH 経過について検討した。

窒素源の種類は無機窒素として NaNO_3 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、有機窒素として尿素、ペプトン、エールリッヒ肉エキス、酵母エキス、カツオエキスをを用い、K 培地 (glucose 100g/l) の NH_4NO_3 の代りに加えた。濃度は N として $1.25 \times 10^{-2} \text{M}$ 、pH 3.5 とし¹⁵⁾ ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ は pH

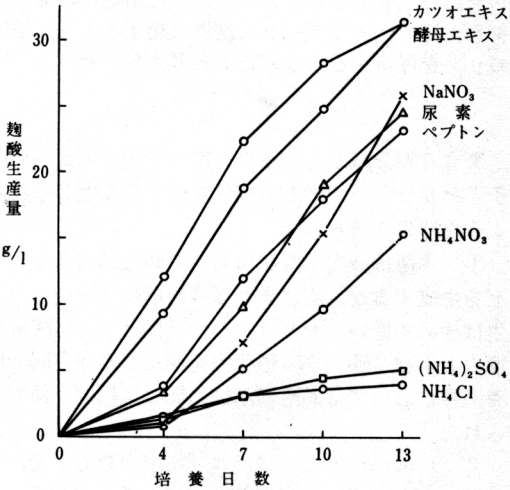


図 3 窒素源の種類による発酵経過
供試菌株：S-197-2

5.8、尿素はpH 6.1)、S-181-1 およびS-197-2 菌を用い500 ml三角フラスコで振盪培養を行った。S-197-2 菌の場合の代表的な発酵経過を図3に示した。前者の菌でもほぼ似た結果がえられた。すなわちいずれも有機窒素が良好で特に酵母エキス、カツオエキスが最高生産量を示し、ペプトン、尿素がこれについだ。無機窒素では NaNO_3 、 NH_4NO_3 が比較的よかったがいずれも発酵初期のtime lagが目立った。他の無機窒素は不良であった。

pH経過は有機窒素および NaNO_3 、 NH_4NO_3 では全発酵中あまり変動なく3~4の間にあったが、他の無機窒素は初期のpH低下が著しく4日目で2前後に落着いた。すなわち麴酸発酵では培養経過中pH値があまり変化なく3~4の間にあるものがよく、buffer actionの強い有機窒素がよいものと思われ、生理的酸性の窒素源は不適當のようである。

文 献

- 1) K. Kinoshita: Acta phytochim. Japan, **3** 31 (1927).
- 2) J. H. Birkinshaw, J. H. V. Charles, C. H. Lilly, and H. Raistrick: Trans. Roy. Soc. London, B **220**, 127 (1931),
- 3) H. Katagiri, and K. Kitahara: Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Unit., No. 26, 1 (1933),

- 4) H. R. V. Arnstein, and R. Bentley: Nature, **166**, 948 (1950), Biochem. J., **54**, 493, 508, 517 (1953), Ibid., p 62, 403 (1956).
- 5) A. J. Kluyver, and L. H. C. Perquin: Biochem. Z., **266**, 68, 82 (1933).
- 6) 飴山: 農化, **30**, 196, 199, 201 (1956).
- 7) Anna Camposano, E. B. Chain, and G. Gualani: Rend. Ist. Super Sanita, **24**, 234 (1961), C. A., **56**, 6472e (1962).
- 8) U. S. Pat. 2,422,740 (June 24, 1947), 2,460,188 (Jan. 24, 1949), 2,715,130 (Aug. 9, 1955), 2,778,767 (Jan. 22, 1957), etc.
- 9) Chas. pfizen & Co., Inc., "Kojic Acid," Data Sheet No. 502 (1956).
- 10) 辰巳: 化学と生物, **3**, 16 (1965).
- 11) 辰巳, 飴山: 農化, **28**, 274, 279 (1955).
- 12) 川手、高松、坂部、桧山: 日化18年会講演 (1965. 4)
- 13) O. E. May, A. J. Moyer, P. A. Wells, and H. T. Herrick: J. Am. Chem. Soc., **53**, 774 (1931).
- 14) 坂口: 農化, **6**, 400 (1930), Ibid., **8**, 205 (1933).
- 15) 川手、高松、牧野、松尾: 工学と技術 (関西大学), **2** (投稿中),

(18頁より続く)

にくらべると異常なほど多い。この理由は発酵菌の発育に強い力源代謝を必要とするということよりも、培地の終末pHからもわかるように培地に緩衝作用をもたせて、セルラーゼの誘導に適するように培地のpHを保持することにあると考えられる。

4 要 約

筆者らが分離した一菌株を用いて主な培養内的因子とセルラーゼ活性との関係を研究したところ次のような結果が得られた。

1 本菌は液内培養法において高力価のセルラーゼを生成するが、固体または表面培養法ではその活性は極めて低い。セルラーゼの活性としては濾紙崩壊力およびCMC-Na糖化力を測定したが、同一培養条件においては両酵素活性の間には相関々係がみられた。

2 Inducer としてはパルプ粉末が最もよく、したがって本酵素は適応酵素の一種と考えられる。

3 窒素源の生理的性質はセルラーゼの生成に密接な関係があり、無機態で生理的中性ないし酸性のものが良好で、生理的塩基性ないし有機態のものは本酵素の誘導には不適當である。

4 リン酸塩の最適添加量は15g/l位で、一般の発酵にくらべると非常に多い。これは本菌の発育に強い力源代謝を必要とするということよりも、培地に緩衝作用をもたせて、セルラーゼの誘導に適するように培地pHを保持することにあると思われる。

文 献

- 1) 外山 醸工, **35**, 199 (1957)
- 2) 張、宇佐美、武富 醸協, **23**, 375 (1965)
- 3) 張、宇佐美、武富 醸協, **23**, 378 (1965)
- 4) 張、宇佐美、武富 醸協、印刷中

核酸系物質、特に adenosine による大腸菌の生育阻害とその 機作

(昭和40年 8月31日受理)

星 野 二 郎

Growth Inhibition of *Escherichia coli* D by Nucleic Acid Derivatives

by Jiro Hoshino

[Abstract]

Growth of *E. coli* strain D was inhibited by intermediates in the nucleic acid metabolism, of which purine derivatives such as hypoxanthine, inosine and adenosine were most active when singly added to the synthetic medium. Pyrimidine derivatives were also effective but very slightly in inhibiting cellular growth. 5-Amino-4-imidazole carboxamide was entirely inefficient. The inhibition induced by adenosine could be overcome by orotic acid, cytidine and nicotinic amide adenine dinucleotide. Adenosine and inosine were converted by growing or resting cells of *E. coli* D to hypoxanthine which accumulated quantitatively in the medium. From these results together with evidences on the changes in cellular constituents induced by adenosine inhibition and its reversion by cytidine, a possible mechanism of the growth inhibition was postulated.

1 緒 言

核酸代謝の正常な中間体である adenine 系物質がある種の細菌や動物細胞^{1,2,3,4)}の生育を阻害することは従来報告されている。大腸菌については、この菌による adenine 系物質の代謝変換に関してはこれまでも多くの研究があるが、^{5,6,7)}生育阻害についてふれた報文は全く見当たらないようである。われわれの研究室で核酸系物質の代謝についてしらべている中に、たまたま大腸菌の一菌株 (D株) の生育が低濃度の adenosine によって阻害されるのを観察した。

従来、purine および pyrimidine 生合成経路上の酵素に対する purine あるいは pyrimidine 系物質の阻害作用というものは、細胞代謝の制御機構の一つであると解釈されて取扱われてきたが、本報では観察された生育阻害に伴う生化学的な異常状態について記述し、これが pyrimidine 生合成系の一過程における拮抗阻害によるものであり、その調節機能の欠除が生育阻害の主たる原因であろうと推定した。

2 実験方法

1) 使用菌株 *Escherichia coli* D 株は千葉大腐敗研、新井博士より、B株は同じく丸山博士より、B 2 株は東大応微研、建部博士より、また 055, 0111 および K12 株は第一製薬、長崎氏よりそれぞれ供与されたものである。

2) 培養法 ブドウ糖—ペプトン—酵母エキス寒天培地に保存してある菌株を、つぎの培地に 30℃ で培養して inoculum とする。すなわち、ブドウ糖 5g, NaCl 5g, MgSO₄ · 7H₂O 0.2g, (NH₄)₂HPO₄ 1.0g および K₂HPO₄ 1.0g を蒸留水で 1ℓ としたもの。対数期の細胞を集菌し洗浄後 10ml の上記培地中に 560mμ における吸光度が約 0.2 になるように接種し、37℃ で培養する。試験物質は 0.01N HCl 水溶液に溶解しその 0.5ml を接種前に培地に添加しておく。生育は 560mμ の吸光度の増加で測定した。

3) 細胞成分の分画ならびに分析法 細胞成分⁸⁾の分画は Schmidt-Thannhauser-Schneider 法によった。生細胞による代謝産物の同定は培養濾液の紫外吸収スペクトルおよびペーパークロマトグラフィーによった。溶媒系は飽和硫酸—1M 酢酸ソーダー—イソプロパノール (40:10:1) を用いた。酸溶性分

9)
画中のオルソおよび全リン酸はAllen法、RNAはOrcinol法、DNAはBurton法¹⁰⁾を使用し、それぞれ精製コーボRNAおよびニシン精子DNAを標準とした。蛋白含量はLowry法¹¹⁾で牛血清アルブミンを標準として測定した。

4) RNAの塩基組成分析 細胞をまずSchmidt-Thannhauser法⁸⁾で分画し、アルカリ水解物(0.3 N KOH, 37°, 18時間分解)をDowex1×8のカラム(0.8×15cm)に吸着させギ酸系の濃度勾配(0→4 N)によって各塩基を溶出し、各分画の260および280 mμの吸収比より塩基の同定をおこない、各塩基について既知の分子吸光係数より塩基組成を算出した。

5) 酸溶性分画中の遊離nucleotideのイオン交換分析 酸溶性分画は細胞を0.8 N過塩素酸で0℃、2時間処理して抽出し、KOHで中和しその遠心上清を分析に供した。イオン交換分析法はRNAの塩基組成分析の場合と同じである。

3 結 果

1) adenineおよびadenosineのE. coli D生育阻害作用 0.8×10⁻⁵ Mのadenosine存在下ではE. coli Dの生育は始めより阻害されるが、adenineでは数時間後にはじめて阻害があらわれる(図1)。両

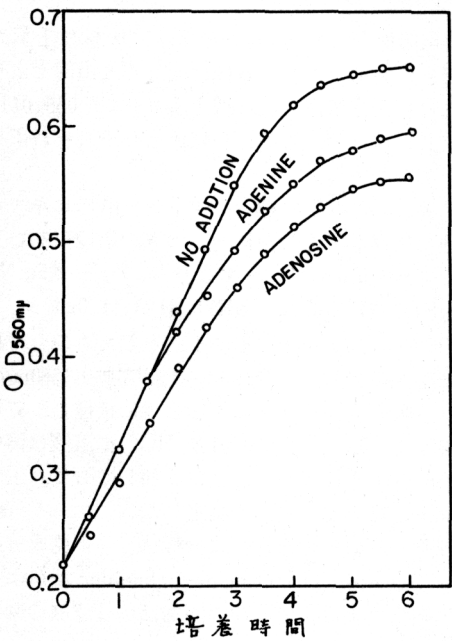


図1 E. coli Dの生育に対するadenine およびadenosineの阻害作用

者のこの差は後述のように代謝速度の差によるものと思われる。adenosineを定常期の細胞に加えて新しい培地へ移すと、それにつづくべき対数生育期の開始は著しく遅延する。対数期細胞の生育阻害度とadenosine濃度との関係から生育の50%阻害に必要なadenosine濃度を求めると約6×10⁻⁶ Mという非常に低濃度となる。しかしこの値は培養条件、細胞の生育相や接種量によって大幅に変化する。

2) 種々の核酸系物質の作用 E. coli Dの生育に対する種々のbase, nucleosideの作用を表1に示す。purine生合成の中間体である5-amino-4-imidazole carboxamide(AICA)を唯一の例外としてpurine, pyrimidine系物質のいずれもが生育阻害作用をもっているが、purine系物質の方がより作用が強い。adenosineはhypoxanthineおよびinosineよりも作用は弱い、adenine, guanine, guanosineよりも強力である。guanineをadenosineと共存させると阻害は顕著になるが、hypoxanthineをadenosineあるいはadenineと組合せてもこのような作用はみられない。

表1 核酸系物質によるE. coli Dの生育阻害

核酸系物質	阻害度(%) [*]	核酸系物質	阻害度(%) [*]
adenine	26.2	uracil	15.4
adenosine	43.2	uridine	12.7
guanine	36.4	cytidine	23.3
guanosine	35.0	(adenosine guanine)	60.2
hypoxanthine	61.4	(adenosine hypoxanthine)	62.5
inosine	57.0	(guanine hypoxanthine)	61.4
AICA ^{**}	0	(adenosine uracil)	42.0

各物質は1×10⁻⁵ M。

^{*} 6時間培養の値

^{**} 5-amino-4-imidazole carboxamide

表2 adenosineによる生育阻害の回復

回復試薬	阻害度(%) [*]
ナシ	59.3
guanine	60.5
inosine	42.2
uridine	53.3
cytidine	37.9
orotic acid	35.7

各試薬濃度は1×10⁻⁵ M

^{*} 6時間培養の値

Streptococcus 属の細菌およびマウスの fibroblast細胞はadenine によって生育阻害をうけるが、その阻害は前者はpurine塩基類、後者はpyrimidine塩基類によって回復させられるという¹⁾²⁾ *E. coli* Dのadenosine阻害に対する回復作用の有無をしらべた結果表2に示した。その結果によると、orotic acidおよびcytidineはadenosineと拮抗する。この中cytidineはadenosine とほぼ等モルの領域で顕著な阻害回復作用を示した(図2)。

3) *E. coli* D による adenosine の代謝変換 *E. coli* Dの生細胞をadenosineあるいはinosine存在下に生育させると培地中にhypoxanthineが蓄積する。これはadenosineの紫外吸収極大(258m μ)がhypoxanthineのそれ(250m μ)に変化していること、および図3に示すようなペーパークロマトグラフィーの結果によって確認された。これと同じ変化は休止細胞でもみられたが、この場合にはリン酸塩の存在が不可欠である。一方 adenine の変換は極めておそい。従ってこの adenosine より hypoxanthine への変化は inosine を経由するもので inosine より hypoxanthine の生成には単なる水解酵素nucleosidaseが関与するのではなく、nucleoside phosphorylase が働いている可能性が大きい。また生じたhypoxanthineが直接の阻害物質であると思われる。

4) adenosine生育阻害によってうける細胞成分の変化 およびそのcytidine による回復。

adenosine によって生育阻害をうけた細胞およびそのcytidine による回復細胞の構成成分を正常細胞のそれと比較検討した。表3にみられるように、adenosine によって全リンに対する有機リンの割合は減少の傾向を示し、無機リンの割合は増加する。生育阻害菌ではRNAおよびDNAの全量は増加するが蛋白含量は低下している。しかし阻害によって起ったと思われるこれらの変化はすべて、adenosine の作用をcytidine によって拮抗させることによっておよそ正常細胞のレベルにまで回復していることは

表 3 adenosine阻害およびそのcytidine による回復細胞の成分変化

adenosine 濃度(M)	cytidine 濃度(M)	酸溶性リンの分布 (%)		RNA 含 量	DNA 含 量	蛋白 含 量
		有機リン	無機リン			
0	0	81.0	19.0	100	100	100
5.1×10^{-6}	0	79.3	20.7	109.6	105.5	96.5
5.1×10^{-4}	0	75.4	24.6	108.9	110.6	94.8
5.1×10^{-6}	5.1×10^{-4}	81.5	18.5	106.2	102.8	96.9
5.1×10^{-4}	5.1×10^{-4}	82.5	17.5	98.6	99.6	101.5

注目に値する。蛋白合成の阻害は、ある種の抗生物質でみられるような細胞内における異常なRNAの

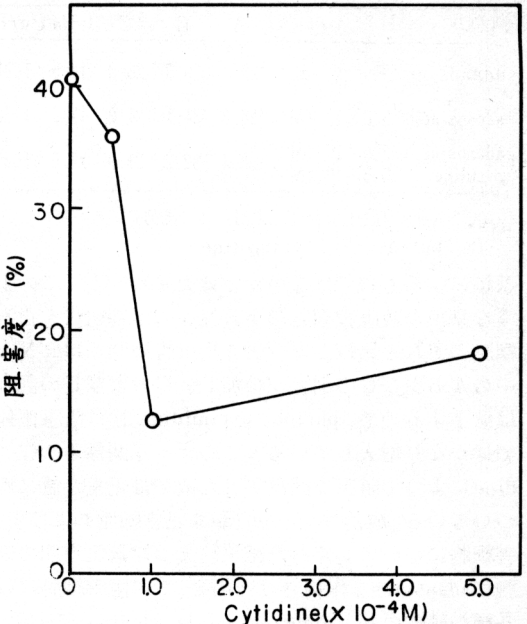


図 2 adenosine (1×10^{-6} M) による生育阻害のcytidine による回復。

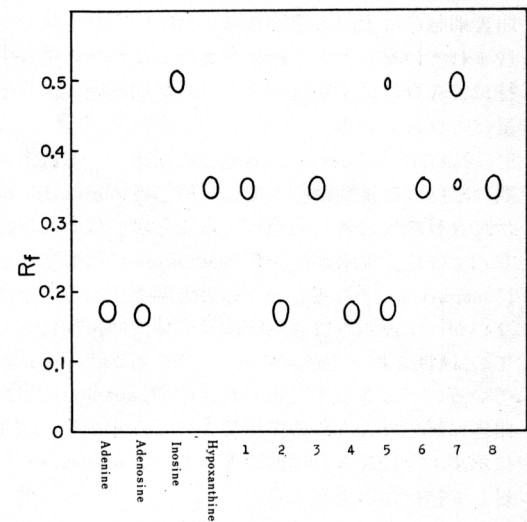


図 3 *E. coli* D による代謝産物のペーパークロマトグラム

adenosine(1), adenine(2), inosine(3) (以上生育細胞による), adenosine(5), inosine(7) (以上休止細胞, 0.033M Tris緩衝液pH7.0中), adenine(4), adenosine(6) および inosine(8) (以上休止細胞, 0.033M リン酸緩衝液 pH7.0中) の各代謝産物。6時間培養後の培養濾液を濃縮し、ペーパークロマトグラフィーに供した。各スポットは紫外線吸収により検出した。

表 4 adenosine阻害およびそのcytidineによる回復細胞のRNA塩基組成(%)

		A	G	C	U	Pu/Py
adenosine	無 添 加	25.4	29.3	26.8	18.5	1.21
adenosine	$5.5 \times 10^{-4} M$	26.8	34.1	21.2	17.9	1.56
adenosine	$5.5 \times 10^{-4} M$	23.4	32.2	21.9	22.5	1.25
cytidine	$5.5 \times 10^{-4} M$					

A : AMP G : GMP C : CMP U : UMP
Pu : purine Py : pyrimidine

蓄積によるものではないかと考えられるが、このような見地から阻害細胞の全RNAの塩基組成を正常細胞のそれと比較した(表4)。阻害細胞ではRNA中のAおよびGの割合が増加し、CおよびUの割合は低下するので、purine/pyrimidine比は阻害菌体ではかなり増大している。このような関係もcytidineによって阻害を回復させた菌では正常な値に近づいている。酸溶性nucleotideを正常細胞および阻害細胞についてしらべた結果、¹²⁾まづ対数生育期の細胞にadenosineを作用させた場合、この阻害細胞には各種の核酸塩基、nicotine amide adenine dinucleotide (NAD)、GMP、UMPなどが正常細胞より多く含まれていることがみられた。これに反し定常期の細胞にadenosineを加えて生育開始させた場合の阻害細胞には上記の諸物質は正常細胞より少量しか含まれていないという結果をえた。これらの物質中特にNADは定常期細胞中より対数期細胞により多量に含まれている。

5) NADによるadenosine阻害の回復 対数生育期の細胞と定常期細胞とでは、酸溶性nucleotide特にNADの量に著しい差があることは、はじめに記したように、定常期細胞がadenosineに対して非常にsensitiveであるということと関連があるのではないか、すなわち対数期細胞は生体内回復物質としてのNADによってadenosineの害作用から保護されているのではないかと思われたので、adenosine生育阻害に対するNADの作用についてしらべた。図4に示すようにNADは低濃度においてadenosineに対して拮抗作用を有する。

6) adenosine sensitivityの菌株特異性 NelsonおよびWhite¹⁾はStreptococcus pyogenesのadenine sensitivityの菌株特異性について報じている。E coliのadenosine sensitivityについても各種の菌株を用いてしらべた。表5に示すように、E coli D 055 および0111株はブドー糖—無機塩培地においてadenosineにより生育阻害をうけるが、B、B2およびK12の各株は全く阻害をうけなかった。

表 5 adenosine による大腸菌生育阻害の菌株特異性

<i>E. coli</i>	阻害度(%)
D	13.2
B	0
B 2	- 1.0*
055	53.8
0111	53.8
K 12	-36.8*

adenosine濃度: $1 \times 10^{-5} M$
※生育促進

4 考 察

本報では大腸菌D株の生育が各種の核酸塩基およびnucleoside類によって阻害されることが示された。de novoのpurine 生合成に関与する酵素の活性あるいは生合成に対するpurine塩基の阻害作用については、E. coliでGots¹³⁾が、Salmonella, AerobacterおよびE. coliのある変異株などでLevin¹⁴⁾がそれぞれ観察している。pyrimidine塩基類もde novoのpyrimidine生合成を阻害することが報告されている。¹⁵⁾¹⁶⁾これらの場合はすべて細胞代謝の自動制御の一機構としてのfeed-back阻害あるいは“repression”であり、当然生育阻害はみられない。

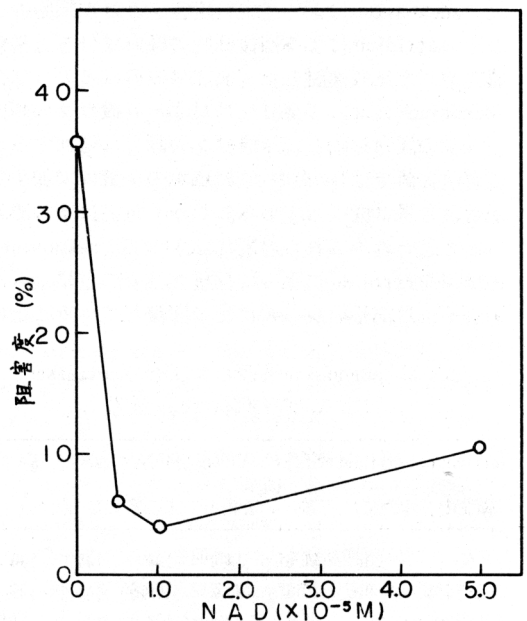


図 4 adenosine ($1 \times 10^{-5} M$) による生育阻害の NAD による回復

一方 *Streptococcus pyogenes* について Nelson¹⁾ が、またマウスの fibroblast について Aronow²⁾ が報告している adenine の生育阻害は本報告の場合と類似の現象であると思われる。*S. pyogenes* の合成培地中での生育は adenine で阻害され、この阻害は、xanthine、guanine あるいは hypoxanthine によって回復する。マウスの fibroblast の生育も adenine で阻害されるが、この例では回復に uridine あるいは cytidine などの pyrimidine nucleoside が有効であるという。しかしこれらの阻害ならびに回復の機構についてははっきりしていない。

E. coli D 株では上の例と多少ちがって adenosine, inosine, hypoxanthine などが顕著な生育阻害を示し、この中 adenosine および inosine は終局的には hypoxanthine としてきいているものと考えられる。このような代謝変換についてはすでに Mans⁷⁾ による報告があるが、彼の使用株は *E. coli* B 株なので本報文に示したように生育阻害はみられなかったであろう。adenosine による生育阻害は cytidine および orotic acid によって回復させられた。adenosine とこれら回復試薬が互に直接作用を打消し合うことはないので、adenosine の作用というものは pyrimidine の de novo 生合成経路における orotic acid 生成以前の段階の酵素を阻害すると考えるのが最も妥当であろう。その結果種々の細胞成分も影響をうけている。特に RNA の purine-pyrimidine 比が大きくなっており、adenosine による pyrimidine の欠乏が RNA 分子中にまで及んでいると解釈される。これらの細胞の変調は cytidine によって回復する。従って de novo の pyrimidine 合成の阻害によって起った "purine-pyrimidine imbalance" が adenosine による生育阻害の原因であろうと考えられる。しからば pyrimidine 生合成のどの段階が阻害されるのであろうか。pyrimidine 生合成経路では、dihydroorotic dehydrogenase (DODH) (dihydro-orotic acid が orotic acid に脱水素される過程に関与する酵素) が NAD を要求する。adenosine による生育阻害が NAD によって拮抗されることから考えると、恐らく adenosine が DODH 分子上の co-enzyme site において NAD と拮抗することによって pyrimidine 生合成が阻害されることが生育阻害の原因であろう。すると orotic acid, cytidine および NAD による回復現象をも説明しうる。NAD と、adenine 系物質との拮抗による活性阻害の例は、malic dehydrogenase においてみられている。¹⁷⁾

外部から過剰に加えられた代謝中間体によって引き起される細胞成分の "imbalance" は、細胞内部に存在する NAD その他の "intracellular reversing agent" によって酵素レベルで自動的に拮抗され調節されるという機構が通常の細胞には存在すると思われる。この機構の欠除した菌株、あるいはそのような状態をもたす環境条件下にある細胞が生育阻害をうける。菌株特異性が存在すること、生育相によって adenosine 阻害の程度に大きな変動があること、また培地中のブドウ糖をコハク酸におき代えると全く阻害されなくなることや更にまた細胞を天然培地中に継代培養するにつれて阻害をうけ難くなることなどが観察されているが、これらの現象も上記の考えより説明されるものと思われる。しかし現段階ではなお酵素レベルにおける阻害の検討や、生育阻害の複雑な条件に対応した物質的裏付けが必要であらう。

文 献

- 1) J. R. Nelson and A. G. C. White, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **107**, 249 (1961)
- 2) L. Aronow, Biochim. Biophys. Acta, **47**, 154 (1961)
- 3) M. T. Hakala and E. Taylor, J. Biol. Chem., **234**, 126, (1959)
- 4) E. McFall and B. Magasanik, J. Biol. Chem., **235**, 2103 (1960)
- 5) C. Lutwack-Mann, Biochem. J., **30**, 1495 (1936)
- 6) M. Stephenson and A. R. Trim, Biochem. J., **32**, 1740 (1938)
- 7) R. J. Mans and A. L. Koch, J. Biol. Chem., **235**, 450, (1960)
- 8) E. Volkin and W. E. Cohn, Methods of Biochemical Analysis, ed. by D. Glick, Vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York, 1954, p. 287
- 9) R. J. L. Allen, Biochem. J., **34**, 858 (1940)
- 10) K. Burton, Biochem. J., **62**, 315 (1956)
- 11) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. F. Farr and R. J. Randall, J. Biol. Chem., **193**, 265 (1951)
- 12) J. Hoshino, S. Izumi and T. Sato, J. Gen. Appl. Microbiol., **11**, 161 (1965)
- 13) J. S. Gots, J. Biol. Chem., **228**, 57 (1957)
- 14) A. P. Levin and B. Magasanik, J. Biol. Chem., **236**, 184 (1961)
- 15) R. A. Yate and A. B. Pardee, J. Biol. Chem., **221**, 575 (1956)
- 16) J. C. Gerhardt and A. B. Pardee, J. Biol. Chem., **237**, 891 (1962)
- 17) J. N. Williams, J. Biol. Chem., **195**, 629 (1952)

深部培養法によるセルラーゼ 生産のための主な培養内的因 子の影響

(昭和40年10月30日受理)

張 文 雄*、宇佐美昭次*、武 富 昇*

Effects of Some Cultivating Factors on Cellulase Production by Submerged Culture

by Wen-Shion Chang, Shoji Usami and Noboru Taketomi

[Abstract]

Cultural conditions for the production of cellulase were studied by using the strain No. WU-123CA and wheatbran-salts medium. Two kinds of cellulolytic activities, filter paper decomposing activity (FD) and CMC-Na saccharifying activity (SP), are measured.

The strain was found to be highly active in producing cellulase in submerged culture, while in surface or solid cultures the activities were extremely weak. The addition of pulp powder as the source of inducer stimulated the formation of cellulase. The physiological properties of nitrogen source are closely related to the formation of cellulase. The inorganic nitrogen compounds of physiologically neutral or acidic one showed a good result, while the physiologically basic one or organic nitrogen compounds were inadequate for inducing the cellulase formation. The addition of a large amount of phosphate in the culture medium, such as 1.5% of KH_2PO_4 , promoted the formation of cellulase.

1 緒 言

最近、繊維素分解酵素セルラーゼはその応用面の開発とともに工業的生産への関心も高まりつつある。筆者らの研究室では、従来多く研究されてきた固体培養法¹⁾によるセルラーゼの生産と異なって、その経済性の増大を目的として液内培養法による高力価セルラーゼの生産に関する研究を行っている。本報では筆者らによって検索、分離された液内培養法に適する一菌株²⁾の生成するセルラーゼについて培養条件と活性の関係について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 培 養

供試菌は筆者らが横浜市内の畑土より分離したWU-123CA号菌で、本菌の菌学的性質については現在研究中である。培養には500 ml 容肩付フラスコに基本培地としてつぎのごとき組成の培地60 ml を

とり、常法により滅菌後孢子3白金耳を接種して、30℃、振幅7 cm、振盪数毎分134往復の振盪機で5日間培養を行う。

麩 50 g、パルプ粉末 10 g、 KH_2PO_4 10 g、 NaNO_3 3 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g これを1 lに定容したのち、 INHCl を用いて初発pHを4.0に調節する。

2.2 セルラーゼ活性の測定

所定日数培養したのち、その濾液(濾液に沈殿を認めたときにはさらに遠心分離して清澄な液をつくる)を酵素液として用いてセルラーゼ活性の測定を行う。セルラーゼの多様性については多くの報告がみられるが、本実験では濾紙崩壊力(F.Dと略記する)およびCMC糖化力(S.Pと略記する)を測定した。

a) F.Dの測定 まずL型試験管(75×150 mm、口径は16 mm)の中に、あらかじめpH4.0に調節した酵素液7 mlを入れ、ついで東洋濾紙No 51Aの10×10 mmの濾紙片2枚を加えてから軽くコルク栓をする。これを恒温振盪装置の上にのせ、40℃で、振幅4 cm、

* 早稲田大学理工学部応用化学科研究室

振盪数毎分73往復で振盪し、濾紙片がその形を残さず完全に崩壊するに要する時間(min)を測定し、その値をF.D とした。なおF.D 活性が微弱である場合には前記の方法に従って4時間反応後、濾紙の崩壊の程度によって次の記号を用いた。

- ✦ 濾紙片を完全に崩壊するもの
- 十 濾紙片の50%以上を崩壊するもの
- ± 濾紙片をわずかに崩壊するもの
- 濾紙片を全く崩壊しないもの

b) S.P の測定 中型試験管の中にあらかじめpH 4.5に調節した0.625% CMC-Na水溶液を4.9 ml とり、これに酵素液0.1 mlを加え、40℃で30分間反応させ、生成還元糖量をSomogyi法で定量し、反応液中のグルコース濃度 mg/ml でS.P を表わした。なお筆者らはCMC-Naを緩衝液に溶解したものをを用いると供試菌のS.P の活性は著しく減少することを認めている。³⁾

3 実験結果および考察

3.1 培養方法とセルラーゼ活性

微生物を利用して工業的に好気性発酵を行う場合、大別して3つの培養方法が考えられる。すなわち表面培養法、固体培養法および液内培養法であり、これらはそれぞれ長所、短所を有しており、現在酵素の場合主として固体培養法が採用されているが、近い将来にはすべて液内培養法が用いられるようになるであろう。

筆者らは植物の腐敗部、土壌などを分離源としてセルラーゼ生産菌の検索を行い、試験された菌株のうちからセルラーゼ活性の強力なものを数株得ているが、²⁾このうち本研究に使用しているWU-123CA号菌について各培養方法で試験した結果を表1に示した。

表 1 培養方法とセルラーゼ生成能

培養方法*	F.D (min)	S.P (mg/ml)
表面培養法	±	0.2
固体培養法	225	2.3
液内培養法	70	28.4

* 培地組成は2.1に同じ、ただし固体培養法の場合には加える水の量を適宜加減し(約1/10)、培養終了後基本組成と同量になるように水を加えて、酵素の抽出を行った。培養日数はいずれも5日間である。

表面培養法では培養終了時には表面全体に青色の菌叢を認めるようになるが、表からも明らかなごとくセルラーゼ活性は極めて低い。この場合培地組成を

見ればわかるように、麩およびパルプ粉末を含むため不均一系の培地であり、表面に発育した菌体が栄養的に欠陥があり酵素の誘導に適さないためであろう。供試菌はもともと液内培養法により検索された菌株であり、表からも明らかなごとく培養方法として表面または固体培養法によるときは液内培養法に比較するとセルラーゼ活性は低い。これは先にも指摘したような培地の不均一性あるいは単なる酸素溶解量の問題ばかりでなく、生育菌系の生理的性質の変化にもとづくものであると考えられる。

表 2 液内培養法における経時変化

培養経過日数	培地の pH	F.D (min)	S.P (mg/ml)
1	5.3	—	0.6
2	3.3	±	2.1
3	4.1	135	8.6
5	5.8	72	25.1
7	6.0	55	26.1

なお液内培養法によるときの培地のpH、F.DおよびS.Pの経時変化は表2の通りで、この発酵では培地pHの変化に特徴がある。すなわち培養初期に一度pH値が上昇するが、これは恐らく含有窒素源の資化による影響のためであろう。その後菌の発育と共にpH値は低くなり、再び上昇するが、この時期になってはじめてセルラーゼの生成がみられるようになる。こうした培養中のpH変化とセルラーゼ生成との関連を知れば、培養中の培地pHを人為的に変化させてセルラーゼの効果的な誘導を行うことも可能であろう。

3.2 Inducer 源とセルラーゼ活性

セルラーゼは一種の適応酵素として、一般に認められており、そのためこの酵素の生成を促すためには普通栄養源のほかにInducer 源の添加を必要とする。筆者らの培地には麩およびパルプ粉末が主成分として含まれているが、このうちパルプ粉末はInducer 源として添加されているものである。すなわち前記培地よりパルプ粉末を除いた組成のものを基本培地としてこれに種々なセルロース系のものをInducer 源として10 g/l添加した場合の影響は表3に示す通りである。

この表から添加されたInducer 源はいずれも対照(無添加)の場合にくらべると酵素の誘導に役立っていることがわかる。そして一般的にみてF.D活性に効果的なInducer 源はS.P活性にも有効で、両酵素のInducer 源にはかなり類似性があることがわかる。

表 3 Inducer 源添加の影響

添 加 物	F.D (min)	S.P (mg/ml)
パ ル プ 粉 末	68	28.6
濾 紙	82	22.6
脱 脂 綿	158	10.9
CMC — Na	+	11.3
対照 (無添加)	+	4.9

添加物のうちではパルプ粉末（東洋濾紙100～200 mesh）が最も効果的で、濾紙（東洋濾紙No.2）では若干活性が低くなるが、これは恐らく培地内における分散性に起因するもので、他の添加物にくらべると両者の差異はあまりない。脱脂綿では培養中に繊維は完全に資化されてその存在が認められなくなるにもかかわらず、セルラーゼ活性はF.D, S.Pともに極めて低い。CMC—Naにおいてはその添加物からみてS.P活性（CMC—Na糖化力）の適応的生成を促すが、その数値はパルプ粉末にくらべるとはるかに低いようである。培地に添加されている麩自体もセルロースをその成分として含有しているが、麩を加えない培地では供試菌はほとんど発育しないので、Inducer 源としてよりむしろ栄養源として利用されているものと考えられる。

このようにセルラーゼの生成はInducer 源の添加が必要であり、セルラーゼが適応酵素の一種であることがわかった。

3.3 窒素源の生理的性質とセルラーゼ活性

微生物の発育には炭素源、窒素源、リン酸源、カリウムおよびマグネシウムなどが必須栄養源で、このいずれの一つを欠いても正常な発酵は行われない。セルラーゼの生成においてもこれら栄養源の種類あるいは量的関係を検討すべきであるが、先にもふれたようにこの発酵では培養中、特に培養初期の培地pHの変化がセルラーゼの誘導と密接な関係を有す

表 4 窒素源の影響

窒 素 源	F.D (min)	S.P (mg/ml)
ペ プ ト ン	±	0
NaNO ₃	117	22.6
(NH ₄) ₂ CO ₃	62	28.6
(NH ₄) ₂ SO ₄	62	27.1
(NH ₂) ₂ CO *	±	0
(NH ₄) ₂ SO ₄ + NaNO ₃	62	27.9

* 2.1 記載の基準地培地

るものであり、この点からみて栄養源のうちで窒素源の生理的性質が最も重要な因子と考えられる。そこで前記の培地の窒素源を、それぞれ同量の窒素からなる他の窒素源で置き換えた培地で培養したところ表4のごとき結果を得た。

カビを用いる発酵では普通窒素源として無機塩類を用いるが、表から明かなようにこの発酵ではペプトンのごとき有機態窒素では好ましくなく、窒素源としては生理的に中性ないし酸性のものを使用したときが良好な結果が得られる。またNaNO₃のごとき生理的に塩基性のものでは不適当であるが、これを生理的酸性のものと併用するときは良好な結果を得ることができる。

微生物の生育上必要とする窒素の量は有機態のものと無機態のものとで、その利用率が異なるため、窒素要求量も変化してくる。通常有機態の窒素は無機態の窒素よりも利用率が低いといわれており、また無機態においてもアンモニア態と硝酸態とでは当然異なるわけである。したがってセルラーゼ生成に及ぼす窒素源の影響も、単に生理的な性質ばかりでなく同時に菌の発育との関連において量的関係も研究させるべきで、これについては別に報告する。

3.4 リン酸源添加量とセルラーゼ活性

リン酸は必須栄養源で、普通KH₂PO₄またはK₂HPO₄が用いられる。その使用量もカビによる発酵では普通少ないものでは0.2g/ℓ、多い場合でも2g/ℓ位であり、したがって筆者らの培地をみてもわかるようにこの発酵ではその添加量はかなり多い。

そこでこの塩の濃度とセルラーゼ活性との関係を知るために、前記の培地のKH₂PO₄の濃度を種々変えて実験した結果表5に示した。

培地の初発pHはいずれも4.0に調節したが、KH₂PO₄の添加量が多いほど培地の緩衝作用が強くなり、pH調節に用いる1NHClの使用量が多くなった。結果をみれば明らかな通りこの発酵におけるKH₂PO₄の最適添加量は15g/ℓ（約1.5%）と、他の発酵

表 5 リン酸源の影響

KH ₂ PO ₄ (g/ℓ)	培 地 の pH	F.D (min)	S.P(mg/ml)
0	7.8	—	0.7
3	6.8	146	14.7
6	6.3	119	17.1
10	6.0	96	20.1
13	5.8	85	22.6
16	5.6	75	24.3
20	5.5	80	22.0

(10頁へ続く)

(昭和40年8月10日受理)

青 山 固*

(1) 世界の小麦の産額は約 1.8×10^8 屯、米もほぼこれと同じと言われている。世界の人口を 30×10^8 人とすれば、1人当り原穀としては米、麦合わせて 120kg /年程であり、精白、製粉の歩留よりみて1人一日当り 275g 程となり米麦に関する限りあまり十分とはいえない。

大麦、玉蜀黍も相当量生産せられ、アメリカ合衆国のみについてみれば小麦の年産 0.3×10^8 屯に対して玉蜀黍は約 1.0×10^8 屯であって、それらの大部分は飼糧に使用されている。

小麦の 1.8×10^8 屯の大部分は小麦粉に製粉せられる。これが製粉工業である。

わが国はご承知のごとく年間 $1200 \sim 1300 \times 10^4$ 屯の米ができ、小麦の方は年間 $100 \sim 150 \times 10^4$ 屯程度であるが、小麦はその年の天候により著しく左右せられる。

(2) 日本で年間製粉せらるゝ小麦は約 350×10^4 屯であり、そのうち 300×10^4 屯近くを輸入外麦に頼っている。

国内産小麦の増産の事もしばしばいわれることであるが、わが国は多雨国であり、小麦作には多雨は禁物である。内麦の品質が平均的にみて外麦に著しく劣ることの主原因はわが国の多雨にあるものと考えられ、麦作を無理に奨励することは必ずしも賢明でないとの考へが現在一般化しつつある。米と小麦のカロリー当りの単価の問題は別の角度より検討する必要がある。

今年は冷害で不作になる可能性があるといわれている。米が仮りに 100×10^4 屯減収になったとして、其の不足カロリーを海外輸入に頼る場合、米を輸入するより小麦を輸入する方が年間 200×10^8 円程安上りにすむのである。

これはわが国の対外支拂が 200×10^8 円安上りにすむ事であって、日本国内における最終消費者の支拂額が安くなることではない。

大ざっぱに云えば 100×10^4 屯相当のカロリーを

小麦で輸入すれば国の対外支拂は年間 200×10^8 円程安くなるに対して、最終消費者の対内的支拂高は 300×10^8 円程高くなる。別言するならば米の代りに小麦を輸入すると国内に於て年間 500×10^8 円の金の分布変動を生じこれにより得をする者もいるが損をする者もあり、損をする者は一般消費者であるということなんとも了解し難き現象を生ずる。

わが国における米の有方は実に珍妙不可解なものである。

日本政府が日本農民より買上げる米価は玄米一屯当り約 11×10^4 円である。これに対して輸入外米は高いものでも 6×10^4 円程である。これに対してカロリー当りの単位よりみれば内玄米屯 11×10^4 円を基準とすれば、小麦は一屯当り 9×10^4 円でもソロバンが合う。しかるに、政府の内麦買入価格は屯当り 4.5×10^4 円ぐらいであり、外麦の輸入価格は屯当り $2.5 \sim 2.8 \times 10^4$ ぐらいである。

もし日本政府の内麦買入価格が理論的に正しいものとすれば内麦買入価格は不等に安過ぎると云う事にもなる。

輸入外麦に対して政府が屯当り約 1×10^4 円の寺銭を取っている事はよくご承知のごとくであるが、内麦に関しては政府が 1×10^4 円程のはき出しをやっている。これにより日本の製粉業者の入手する小麦の国内価格は 3.5×10^4 円前後となり、これにより生産せられる小麦粉の価格は屯当り約 5×10^4 円であり、カロリー当りの単価は白米の約 $\frac{1}{2}$ にすぎないのである。

しかるにこれがパンとか麵のいわゆる第二次加工をへて最終消費者の手に渡る場合はカロリー当りの単価は最低米の20%増となるのである。

粉食の普及と云う事がしばしばとなえられ、かつ小麦粉のカロリー当りの単価は白米の $\frac{1}{2}$ 程度であるにもかゝらず、わが国の粉食が案外に延び得ない裏面事情としては上記のごとき矛盾が内包せられているためともいえよう。

(3) 企業における資本効率と云う が良くいわれているが、製粉工業における資本効率は世界的に悪

化している。

アメリカ第一の製粉会社であるゼネラルミル社は、その製粉工場の約半数を閉鎖する挙に出ているが、会社としての売上高は増加し、利益も増大している。しかし世界の一般製粉工業界は売上高は増加せず利益は減少の方向をとっている。

わが国の製粉工業は今なお政府の米麦統制下における企業であって、世界状況と同じ次元でみるわけにはいかないが、売上高が増加しても利益が減少すると云う現象は同じように生じている。

小麦産業を第一次、第二次に分けると、第一次と云われるものが製粉工業であり、第二次と云われるものが製パン、製麺、製菓工業などである。双方が共存的に存在するためには相互の利益分配点が適当である必要があるが、わが国の現状は第二次加工の生産性の不足をカバーするために第一次加工である製粉工業が必要以上の低粉価に低迷しているとでも申すべき状態であって、双方にとってあまり面白い様相とはいえないのである。

(4) わが国における製粉工業の小麦粉と麩の総売上高は年間 1200×10^8 円程であって、一業種の年間売上高としてはすくないともいえないが、しかし代表的な大産業でもない。

小麦粉総生産量の約 $\frac{1}{3}$ を消費している製パン工業も年間の総売上は 1100×10^8 円ぐらいにはなっている。

製粉会社のうちわが国最大である日清製粉の小麦関係の総売上高は年間 500×10^8 円程度になっているが、一方パンの生産量で最大と云われる山崎パンの年間売上高も 400×10^8 円程度に達しており、つまり一業種としての製粉業と製パン業は売上金額の点よりみれば大体同程度の大きさのものであると云える。

小麦粉を消費する第二次加工産業としての製麺工業は総小麦粉の約 $\frac{1}{2}$ を消費しておりその売上金額も製パン工業を上廻っている。

製造技術の立場から製粉、製パン、製麺をながめてみると現在の製粉、製パン技術は外来技術の模倣であるが、製麺はマカロニ工業を除きわが国で開発された技術である。

わが国の国産技術のうちにはなかなか立派なものもあるが、生産性の立場よりみれば前時代性をしのばせる土くさいものがかなり多いのである。現在のわが国の製麺技術が大体そんな程度のものであって、先進性のなかに混在せる代表的の後進性の好例ともいえよう。

生産技術を工学的立場よりみて、製粉、製パン、製麺の技術の現状はどうかというと、製麺技術は前述のごとく前時代的であるが、製粉も製パンも決し

て世界的には高いレベルにあるものではない。

わが国の造船工業、車輛工業の技術は今日世界レベルの一步上にあるといえるし、そのほかでも技術レベルで世界一流と肩をならべるものは相当に出てきているが、これらの次元で比較すると現在の製粉や製パンの技術はいまだ後進性を脱却していない。

外国から来る専門家は日本の製粉や製パン工業をみて一応立派であるとほめてくれる。しかし、ほめられるにも色々種類がある。“とてもかないません”というほめ方、“我々と同じである”というほめ方、“思ったよりは良い”というほめ方、わが国の造船工業などは“とてもかないません”の口であらうが、製粉工業は“思ったよりは良い”程度の部類である。

今日のわが国の製粉技術や製パン技術は外来技術にあまり学問的批判も加えずに受入れているものであって、この点A A諸国などの技術導入と大同小異といえる。したがって食品製造工学の立場よりみればまだ未開の分野の多い面白い工業であるともいえる。

(5) 製粉作業のあらましを記してみよう。

小麦の貯蔵とか製品の送出しといった前後の作業にはここではふれないことにする。

穀類は一般に不純物でよごれている。この不純物を大別して混在不純物と密着不純物の二つとする。これらの不純物の除去が不完全であると製品品質の低下を生ずるので原穀の精選は出来るだけ完全におこなう。これが挽砕前的小麦精選操作である。

混在不純物はその大きさ、形状、比重、表面抵抗の差を利用して小麦より分離する。分離手段としては篩、風力が最も多く利用せられ特殊の形の篩や孔も利用される。

密着不純物は何等かの手段で不純物をまず遊離せしめて後、篩や風力を利用して遊離物を分離する。密着物の遊離手段としては普通研磨を利用する。研磨のやり方にもいろいろあり、エメリー等の研磨材を特に使用する場合もあるが、小麦同志の相互研磨でも遊離を生ずる。したがって単なるコンベヤー輸送でも遊離ダストを生ずるし、コンベヤーの送羽根にすこし工夫を加えればコンベヤー兼研磨機をつくる事も困難ではない。

原穀の麦皮には多数の菌類が附着しているので研磨遊離ダストは極めて高い含菌率を示し製粉上最も有害なダストである。製品小麦粉の含菌率は $0.1 \times 10\%$ 、以下のものもめずらしくないが、研磨遊離ダストの含菌率は $1000 \times 10\%$ を越す場合もめずらしくない。したがって研磨遊離ダストの除去が不完全な場合は小麦粉の色調は不良となり含菌率も多く

なる。

研磨で遊離してくる密着ダストは一般に微粉であり、帯電もしているので一般のダストより除去しにくいものである。このダストを有効に除去する簡単で有効な手段は小麦を適度のメッシュの振動篩上で流下せしむると同時に、篩の目を通して下方にサクションをかけることである。サクションは気流でダストを下方に抜去るだけでなく、サクションにより帯電が打消されてダストが分離しやすくなる。

研磨により生じた遊離ダストをもっとも完全に除去するにはブラシをかけながら強力なサクションをかける。これをブラシングマシンと云い、世界中で使用している。

前述のごとく小麦は単なる輸送中でも相互研磨により遊離ダストを生ずるので、適当に除塵操作を加えないと倉庫にせよ、工場にせよ飛散ダストによる汚塗を生ずる。したがって小麦はそれが単なる輸送であろうと精選であろうと常に除塵と集塵を頭に置いて処理すべきであるが、この点不完全な倉庫や工場が世界的にもめづらしくない。

小麦の精選に勿論水洗は利用出来るし、水洗の方が完全であるが、不完全な水洗は加水によりかえって菌の発生や腐敗を生ずる場合もあるので、だらしのない水洗ならやらない方がよしいとも言える。後述するが小麦の挽砕時の水分はその小麦の質に合った最適水分に調節するのであるが、水洗をおこなうとこの調節はやりにくくなる。

精選後の小麦は加水するか乾燥するかして最適水分にするのであるが、わが国の現状では乾燥を必要とする事はほとんどなく、なにがしかの加水が普通である。加水した場合其の水がなれるまで、別言すれば水分の分布平衡が得られるまで放置する。これをテンパーリングと云っている。テンパーリングの時間は温度により異り、冬は長く夏は短くなる。テンパーリング温度を室温に放置するものが常温テンパーリングである。

加水後の小麦を加熱処理する場合があり、これには一般にコンディショナー (Conditioner) と称する道具が使用されている。コンディショナーは加熱部、冷却部、通風部の三部分に分かれており、加熱機としてだけでなく乾燥機としても利用出来る。加水小麦の加熱は水分の分散を早める意味で加温してやる場合と、小麦にある種の熱変化を生ぜしむる事を目的とした場合がある。前者を低温コンディショニングと云い30～35℃程度の温度で行い、後者を高温コンディショニングと云い60℃以上の温度で行う。

コンディショニングと云う操作はヨーロッパで

は広く利用されているようであるが、アメリカ、豪洲などではあまり使用されないようである。ヨーロッパでは小麦の水分の多過ぎる物が多く挽砕前の乾燥を必要とするのと、各期一般的に低温なのでテンパーリングの時間を短縮するために加温する事が便利なのである。

この点日本の気候条件はアメリカや豪洲に近いので、無ければ無いですむ。但しコンディショナーを輸入して設置している所もある。

加水後の小麦の水分は14～17%程度であり、一般論として蛋白の多いもの程水分を多くする。テンパーリング後の小麦は更らにもう一度精選されて挽砕される。第二次精選と云っているが、この場合の研磨ダストの除去は最も重要である。

(6) 上記前処理を終った小麦を挽砕するのであるが、製粉とは粉碎と分離を組合せたものであり、粉碎機としてはロール粉碎機、分離機としては篩機が主として使用せられ、それに中間粗粒の精選用としてプユリハイヤーと称する篩と風力を併用した分離機も使用される。一般篩機は50 μ 以下の粒度では粒度仕分能力がないので、それ以下の仕分を必要とする場合は空気分級機が利用される。

ロール粉碎機は目のあるものをブレイク、ロール滑面のものをスムースロールと云っているが、ブレイクロールで小麦の胚乳部を粗粒の形で分離し、これをピユリハイヤーで精選した後にスムースロールで粉の粒度まで粉碎していくのである。

この場合一気に粉碎するのでなくしづしに粉碎していく。これを段階製粉法 (Gradual Reduction System) と云っており今より約百年前から行なわれ出したものであるが、現在でも世界の製粉の大部分はこの方法によっている。

今後何か新しい製粉法が考えられる可能性があるかということ、設備費用の安い事と運転動力費の安い事、およびロール機にまさる選択粉碎性能を有する粉碎機が容易に考えられないので、ロールと篩を主役とせる段階製粉法は今後当分つづくものと推定している。

穀物は高分子有機物の集団であるのでその粉碎条件により著しくその物性に差を生じ、したがって第二次加工性能に差を生じてくる。

単的にいうならばこくなる粉碎条件は高分子性の破壊を生じ品質の劣化を生ずる。段階製粉法と云うしづしに粉碎手段の取られるのもこのためと云える。

ロール粉碎機とは、異なる回転数の二本のロールの間に被粉碎物を落下せしめて粉碎を行うものである

が、この場合被粉碎物の物性に影響を及ぼす粉碎条件は次の如きものである。

- (a) ロールの表面温度
- (b) ロールの作動圧
- (c) ロール間隙
- (d) ロールの回転数と回転差
- (e) 被粉碎物の流入量

これらの条件は粉碎の質と量の両面より考えらるべきものであるが、案外に定量的研究はおこなわれていないし、定量的研究をおこなうに必要な試験機も考案されておらず、勘の経験にたよっている。

(7) 現在の製粉作業を工学的にも非常に進歩したものであると考えている方もあるかと思うが、工学的にいうならば設備工学、単なる駆動工学の範囲では相当に進んでいるが、品質管理の立場よりみた運転工学の面ではいまだ非常に未開の状態にあるといえよう。昭和の初期の陸軍航空隊には、高度計も羅針盤も見ないと云った勇ましいのがおり、自分の方向勘は羅針盤より正しいといばって、九州から京城に行くのに山東半島に行ってしまった猛者もおったそうであるが、現在の製粉設備は高度計も羅針盤もない飛行機のごときのものであって、見ないのではなく、見たくも無い状態にいまどとまるものと云えよう。製粉機も駆動工学的には非常に進歩して来ているが、手動が畜動となり、水力、風力の利用を経て蒸機汽関となり現在は電力となっており、電力も単一モーターによる総括駆動より分離駆動へと進み、トランスミッションにも高精度のヘリカルギヤーやチェンドライブなど、進歩して来ているが、運転管理の計測機は昔も今も無いのである。したが

って今の製粉設備は人工水準器もラジオピーコンも無いジェット機のごときのものであるとも云えよう。

これは日本だけがそうなのではなく世界中がその程度に止っているのであるから面白い。したがって製粉技術で世界第一になる事は造船や車輛技術で世界第一になるより遥かに容易な筈なのであるが、今なお外国技術や外国の機械を有難がっている所にさらに別の意味における面白さがあると云える。

現在の日本国民摂取総カロリーの約75%は穀物からであるが、米からの摂取カロリーは約50%であって総カロリーの約半分を占める重要な熱量源なのである。この米の大部分が1馬力か2馬力の超小形精米機で除塵も集塵も極めて不完全な状態で行なわれている。かゝるなんとも了解し難き精米工業の非近代性と比較すると現在の製粉工業はかなり近代的、進歩的であるとも云へる。製造工学的には一般的にみて相当の後進的レベルにいま止っている日本の食品工業のうちでは製粉工業は比較的には先進的に見えると云えよう。

(8) 一国の食糧は自給率の高い程好ましい事であるが、わが国の現状ではいづれにせよ100%の自給は不可能であり、穀類を対外輸入にあおぐ場合は小麦の方が前述のごとくカロリー当りの輸入単価は安上りとなるのであるが、この有利さが最終消費者の上に生きて来ない事も前述のごとくである。

製粉工業及其の第二次加工工業である、製パン工業、製麺工業は好むと好まざるにかゝらず今後穀類係カロリー源の相当量を担当せざるを得ない事になるうが、そのためには製造工学の上で解決を必要とする問題が残っている事も事実である。

投 稿 規 定

- (1) 報文は本誌に掲載される前に、未発表のものであること。ただし、報文には300語以内の英文要旨を付すこと。
- (2) 本文は平仮名を用い、原稿用紙に横書とし、原則として当用漢字現代仮名使いによること、なお原稿用紙はなるべく400字詰のものを用いること。
- (3) 文献は本文著者名の右肩に追番号を付し、本文の最後にその番号順に列記すること。
- (4) 図面はグラフ用紙にしていねいにかき挿入場所を指定のこと。

- (5) その他投稿規定上の詳細は日本化学会投稿規定に準ずる。
- (6) 原稿の取捨、掲載区分、掲載順序は編集委員会に一任のこと。また編集委員は原稿中の文字に就いて加除、修正することがありますがご了承下さい。
- (7) 掲載報文、綜説、講義等に対しては別刷30部を贈呈する。なおそれ以上の希望分は実費で申込むこと。
- (8) 原稿送先 東京都新宿区戸塚町 早稲田大学理工学部応用化学科教室 早稲田応用化学会編集宛

菓子工業の概況

森 章 彦*

日本ぐらい菓子の種類の多いところはまずないであろう。古くから伝わる各地の銘菓、郷土菓子から近代製菓業の新しい菓子にいたるまで菓子の種類はおびただしく多い。製造形態も多種多様、千差万別の複雑さでその原因を知るには、菓子発達の歴史をたどってみる必要がある。

(1) 上古時代には「木の実」や「くだもの」を「間食」や、嗜好品として食べていたが、それが菓子のめばえであろう。古代社会の文化が進むにつれて、山野の採集生活から土地に定着した農耕生活に移り、穀物の生産が増加するにつれてその加工品もふえ、果物の加工品と共に「かし」で総称されるようになった。

(2) 奈良朝から平安朝の初期に中国大陸文化と共に伝来した菓子が唐菓子（からくだもの）である。当時の菓子類としては、もっとも優秀な技術による製品で、わが国の穀物加工に大きな影響を与え、ここにはじめて本来の和菓子が誕生することになった。当時の甘味料としては、花まつりの甘茶として用いられる味煎（みせん）を使っていたが甘味がうすく砂糖のような保存性もないので、加工方法の進歩や菓子の発達を促すことは困難であった。砂糖は奈良朝時代中国からすこし入るようになり、砂糖を使った菓子もぼつぼつあらわれたが上流社会で珍重されるにとどまって、一般庶民には縁遠い存在であった。

奈良平安朝時代、仏教が盛んになるにつれ、供献菓子の技術が発達して、美しい飾り菓子があらわれた。

(3) 鎌倉時代禅の伝来により茶道がはじまり、室町時代から安土桃山時代に入ると一層盛んになり、茶菓子の発達を促した。いわゆる「京菓子」といわれる巧緻なもので、菓子の製造技術が著しく高められた。さらに、その頃にはオランダ人との間に南蛮交易が行われ砂糖の輸入がふえるにつれて菓子の甘味料としての利用も一般化して著しい発展を遂げた。またポルトガルやオランダ、スペインなどからキリスト教と共に「南蛮菓子」の輸入がはじまった。ポーロ、カスティラ、アルヘイトウ（有平糖）、コンベイトウ（金米糖）等は代表的なものである。「南蛮菓子」は「唐菓子」とはちがい鶏卵や牛乳がたくさん使わ

れ、砂糖や飴で甘くつくられていて製造法も珍らしいものであった。この点では菓子の発達史上重要な時期である。

(4) 長い平和な江戸時代には、いっそう多彩な発展を遂げた。京都を中心に茶道と共に発展してきた「京菓子」は当時のわが国菓子の最高峰で工芸の粋を表現したものである。江戸に伝えられた京菓子は、独自の江戸菓子となって発達し、庶民にも親しまれやすい形—桜餅、きんつば、大福餅等—につくられた。又地方に伝わった京菓子や江戸菓子は各地の風土に融けあって、郷土色豊かな地方菓子や駄菓子を生んだ。このようにわが国固有の和菓子が名実共に完成したのである。もちろん菓子舗が社会的に成立したのもこの頃からのことである。

(5) 明治維新は菓子の歴史にとっても1大転期となった。すなわち菓子の世界に洋菓子の進出を促がした。食生活のなかに洋風趣味が入り込んでくる頃には、西洋菓子もしだいに輸入がふえ、またその製菓技術を導入して洋菓子専門の工場がつけられ始めた。今日の大メーカーは明治末期から大正期にかけて誕生したが、他方さらに多数の業者が続出した。従って大正末期迄に大規模、中小規模の洋菓子生産および小規模の手工業的和菓子生産の3カテゴリーが形成された。もっとも昭和初期迄は和菓子と洋菓子の併存時代で、洋菓子メーカーが本格的生産体制を整え消費がふえるにつれて両者の競合は表面化し、特に戦後は洋菓子の伸びがいちじるしい。

企業形態の概要

製造業者総数はお、むね7万7千軒（販売業者はおよそ26万軒）で食品製造業の中でいちばん数の多い業種であるが、その構成をみると、一部の進歩した近代的大企業を除いて、99.9%は工業的性格を有しない中小企業以下の規模であって、しかも60%まで雇用労働者を使用しない零細規模の個人企業に占められている。従来から不景気になると菓子屋がふえると云われているが、最近では経済環境の変化や、消費者の菓子に対する衛生的、栄養的関心が深まって、零細規模による新規業者の増加はかなり減少してきている。

業態も企業の規模の大小と共に複雑で、大メーカー

* 森永製菓株式会社製菓研究所長

一のように多品種の製造をおこなっているものや、一品種の製造を専門にやるものなど各様の状態で、兼業の度合いもまちまちである。

企業の生産性についても業態が複雑多様のため隔たりは大きい。就業人口は大体35万人と推定されるが零細規模のものが多く、全般的にながめるとその生産性は著しく低い。さらに最近の大メーカーの生産性は向上しているの、在来和菓子企業、中小洋菓子企業との差はひらきつつある。37年の工業統計表によると、従業員30人以上の事業所（生パンを含む）だけを対象としても1人1ヶ月当りの生産金額は大メーカーで50万円内外に対し、約19万円で食品工業平均水準のおよそ60%である。菓子企業の将来への発展のためには生産性の向上は急務である。

生産、消費の状況

菓子の生産および消費額を正確につかむことはなかなかむづかしい。下のグラフは全国菓子協会が推定したものである。

品 名	37 年		38 年		39 年	
	数量	金額	数量	金額	数量	金額
キャラメル	千トン	億円	千トン	億円	千トン	億円
ドロップ	75	227	65	227	66	247
キャンデー	108	224	96	237	105	270
チョコレート	42	350	69	557	84	640
チューイン	22	188	26	220	29	242
ガム						
焼 菓 子	126	252	126	252	126	303
ビスケット	226	407	226	475	235	494
米 菓	153	310	160	400	160	473
和 生 菓 子	160	615	158	615	158	632
洋 生 菓 子	59	313	61	340	67	375
そ の 他	113	192	113	220	130	286
計	1,084	3,078	1,100	3,568	1,160	3,962

生産は全体的には漸増をたどっている。しかし品種別の内容をみると、生産の大勢は洋菓子が毎年上昇し和菓子は低調といえる。38年まで常に第一位を占めてきた和菓子は39年ついにチョコレートに王座をゆづった。和生菓子の横這い状態に対し同系統の洋生菓子が最近着実に伸びているのをみると、消費者の嗜好の変化がうかがわれる。キャラメル、ドロップなど古くからある洋菓子はすでに日本化されているせい動きは和菓子同様伸びなやみの状態である。目立って消費の伸びたチョコレートは35年10月に輸入原料のカカオビーズが自由化されたので生産は急上昇しトップに立った。チョコレートの著

しい伸びは消費者の嗜好に合ったこと、栄養価値が認められたこと、質、量、価格とも輸入品に遜色がなくなったこと等が原因と思われる。しかも欧米の消費水準にくらべると1人当りの年間消費量は、欧米先進国の場合平均3～5kgに対しわが国の場合は1kg弱にすぎずまだまだ伸びる余地は充分にある訳である。また生産の伸びている菓子の品種は大きな設備投資をして機械化、マスプロ方式にしたものでこのため中小企業から大企業に移る傾向である。

原料と製造技術について

菓子里に使用される原料の種類は非常に多いが、主なものはいうまでもなく、砂糖、水飴、小麦粉、油脂、乳製品で砂糖、水飴（澱粉）はその生産量の約50%を、小麦粉はおよそ15%を菓子原料として消費している。したがって菓子工業は農産物、酪農製品の重要な利用業者であるが、政府の強い農業保護政策によって国際価格にくらべて著しく割り高である。菓子原価構成のおよそ60%を占める原料の価格差からくる製品の市場価格形成上のハンディキャップは輸出の伸長をきわめて困難にしているし、菓子の貿易自由化には大きな問題が残されている。

菓子の製造は一般食品加工の場合と異なりその原料はほとんど一次加工を経たものであるから、菓子そのものの製造操作は比較的狭い範囲に限定されて混合、焙焼、濃縮、乾燥等が大部分である。しかし菓子は見た目に美しく嗜好をそるよう形づくるという工芸品的要素が大きく、この工芸的技術が美しく安く生産するための科学的技術と両面をなしているのである。従来の菓子は工芸的技術に大きなウエイトをおいてきた。しかし最近の消費者の嗜好は見てくれよりも美味、栄養、簡便、安価ということに変ってきているし、企業としても生産性の高いマスプロ方式に進展してゆくのは当然であろう。

大企業の製菓会社は欧米諸国で開発された新鋭機を導入してマスプロ化に進んでいるが大型化した生産体制を支える技術的裏付けが問題である。当然合理的な生産管理技術が必要となってくるし、ほかの工業における進歩した技術を製菓技術に採り入れ自己の技術として消化することが大切である。

製菓工業はこれまで保守的だといわれていたが、最近の経済界の不況を反映して需要後退、生産過剰が表面化して収益の後退を招いている今日こそ企業の体質改善が急務である。

参考文献

柴崎勝弥：お菓子の百科
日本菓子専門学校教師会：食糧工業製菓講座

(昭和40年9月6日受理)

斎藤泰一*・高橋昌典**

(1) ま え が き

戦前、台湾を領有して、盛大を極めていたわが国の製糖工業は、戦争と共に潰滅し尽して、戦後はわずかに昭和22年頃からガリオア物資として放出される原料糖の荷粉糖処理のための小型精糖工場として細々と灰燼の中から立上ったのであるが、当時於ては今日の隆盛は想像さえ出来ない所であった。以来精糖工業は順調に発展を続け、就中、昭和27年以降の砂糖の配給及び価格統制の撤廃と原糖輸入の外貨割当制度による国内糖価の堅調に支えられてその発展は目覚ましいものがあつた。さらに昭和34年頃からの政府の甘味資源保護育成策に促されて、ようやく充実し來た資力を投じて北海道の甜菜糖工業に或は南西諸島の甘蔗糖工業にと競って進出する機運となつた。しかるに昭和38年8月、砂糖の貿易が自由化されて以来企業は国外糖価の変動の影響を直接に受ける事になり、特に昭和39年の世界的糖価の暴騰に次ぐ暴落のために、各企業共重大な損失を蒙るに至つた。この不況対策として企業の合理化、さらには業界の整理統合を目指して、または自己防衛の立場から、一部には設備の増強などが試みられているが、最近の情勢では共倒れの危険性が極めて大きい事に気付き不況カルテル結成への機運が熟して來て、昭和40年7月より自主調整を開始、溶糖日数の制限などの措置を講じて国内糖価の回復を計ると共に、更に合理化策を一段と強化、当面する苦境を脱しようと努力している。かつまた、遅まきながら、政府においても国内甘味資源保護の建前から糖価の安定のために砂糖価格安定事業団をこの10月より発足させる運びとなっている。この様な企業の置かれている環境の問題は別として、この10年間の精糖技術の発展は実に目覚ましいものがあつたが、以下にその概要を紹介して見たいと思う。

(2) 清浄脱色工程の変遷

戦前の精糖工場はすべて糖液の清浄脱色に骨炭法を採用していたが、この方法の特色は糖液の脱色と共に脱灰が出来る事と使用後の再生が可能な点である。しかしこの方法は大きな設備を必要とするので、戦後の日本においてはそれに代って設備費が遥かに低廉な活性炭法によって殆んど工場が発足した。粉状活性炭には周知の様に大別して水蒸気賦活炭と塩化亜鉛賦活炭との二種があり、市販品の品質も実に種々雑多であつた。精糖工業に於ける活性炭の導入は先づこれらの雑多な品質のものから精糖に適する品質のものを選択し、ついで使用法において如何にして最少の使用量で最大の脱色効果を發揮し、副資材としては比較的高価な活性炭を節約し得るか云う方向に努力が向けられた。

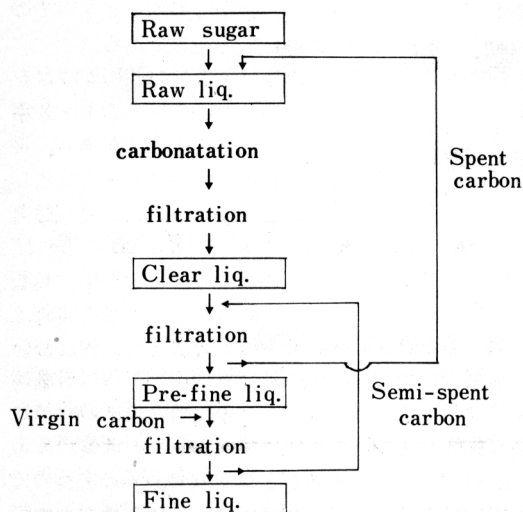
品質選択の基準としては主目的の脱色力の外に、pH及び可溶性灰分(或は可溶性物質)が重視されたが、pHについては蔗糖の転化或は還元糖の分解に関係があり、かつ活性炭の脱色力は通常微酸性域において發揮されるからである。また可溶性灰分を考慮したのは造蜜性を支配し、砂糖結晶の生成を妨げて廢蜜に移行する蔗糖量を増大させ、歩留に悪影響があるためである。

活性炭の使用法については種々の検討が行われたが、いづれもが結果的に行きついたところは、一度使用した活性炭はそのまゝ廢棄することなく残存脱色力を利用して繰返し色価の高い側の糖液に順次戻して接触脱色させるいわゆる向流方式とも呼ばれるべき方法で、廢棄迄に3回乃至4回Color baseの高い側の糖液に繰返し接触させる事、また濾過機に硅藻土などと共にCarbon層を形成させて引続き糖液を通過脱色させる(layer filtration system)のが普通で一例を挙げると次の如きものであつた。

この方法は後述する煙道ガスによる炭酸飽充法と組合わされて殆んど極限に近い迄に開発され、活性炭の使用量を減少させてしかも品質の良い糖液を得る事が出来る様になった。筆者等の工場に於ける当

* 大阪製糖株式会社取締役川崎工場長

** 大阪製糖株式会社川崎工場次長



時の相当長期間の清浄成績の一例は次の如くであった。

	Bx.	Purity	R.S./Bx	S.C.V.	pH
Clear liq.	64.18	98.82	0.12	2.65	8.2
Pre-fine liq.	61.93	98.84	0.13	1.09	6.9
Fine liq.	61.85	98.88	0.13	0.41	6.9

但し、R. S. /Bx ……還元糖 / 糖液濃度

S. C. V. ……スタンマー色価

このとき（昭33年6月平均）の活性炭の使用量は0.063%Raw sugarであったが、当時の活性炭の使用量は我々の工場に於ては大体に於てこの程度のもので、0.08%を超える事はほとんどなく所定の色価に達していた。また活性炭の使用に先だて、粗糖液中の不純物質、色素体、灰分などを除去し活性炭の脱色に対する負担を軽減して使用量を節減するために、炭酸飽充法が登場して来た。

この方法は従来からビート工業、あるいは甘蔗糖工業の耕地白糖の製造に用いられていた糖液の清浄脱色法であって、糖液に石灰乳の添加と炭酸ガスの吹込みを行い、生ずる炭酸カルシウムの沈澱に糖液中の不純物、色素等を吸着或は包含せしめて除去する清浄法である。精糖工業に炭酸飽充法を導入したのは、Spencer-Meade⁽¹⁾によると、英国のTate & Lyle社であるという。英国および濠洲において開発され特にCO₂源として煙道ガス（約12%CO₂）を洗滌して使用し連続的に飽充を実施する事が特徴である。従来米国ではこの炭酸飽充法には異論があり、主として高アルカリによる還元糖の分解を懸念して、一般的には行き渡っていなかったが、最近の報道によると、この十年間における大進歩の一つと

してカナダの幾つかの精糖工場と米国の大工場で炭酸飽充法を採用したことが挙げられているので、この方法は精糖工業にとって効果あるprocessとして全世界にその声価が認められるに至ったことになる。

わが国に於ては永宮⁽²⁾によれば大日本製糖の門司工場が昭和28年にこの方法を導入したと言われるが、それ以来燎原の火の様に広まり、現在では製糖工業においては全く常識となった基本操作の一つと言う事が出来る。今日行われている実際は、3塔乃至4塔より成る飽充塔を備え、原料粗糖はaffinateして結晶表面の不純蜜膜を除去、得られる洗糖をB x 60°程度に約60℃で溶解、別に用意した石灰乳（Bx 20°）と一定比率で混合されつつ第1塔に入る。第2、第3塔では順次炭酸飽充を進めつつ糖液温度を上昇、最終塔で約80℃に加温して濾過工程へ送液するのが普通であって、糖液は全く連続的に飽充塔を通過するのみで、管理は至極簡単で、かつ清浄効果が大きい。筆者らの工場における飽充成績では脱色率約70%、脱灰率約25~30%、CaO除去率約50%を得ている。

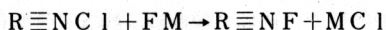
原料粗糖のAffinationに際して分蜜される不純蜜膜部分に相当する洗糖蜜についても炭酸飽充法が研究され、実際にも試みられた。これには旧来のDe Hann法に類するパッチ式複式飽充法が適用されたが、洗糖蜜は還元糖含有率が高く、アルカリによる還元糖の分解が大きいため、自然に廃たれ、現在では洗糖蜜を煎糖し糖を回収しこれを洗糖と合して工程に乗せている所が多い。

もちろん、連続式とパッチ式とを比較すれば、還元糖の分解防止の点ではパッチ式が優れているが、洗糖溶解液の炭酸飽充の場合は存在する還元糖が比較的少いのでその分解は実際問題として無視出来るし、連続式の方が遥かに手がかからず、自動化も容易な長所がある。

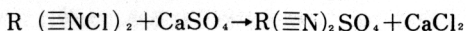
炭酸飽充法の導入と前後して、昭和30年にはイオン交換樹脂による糖液の脱色法が芝浦精糖によって工業的に取り上げられた。それより以前、各社共イオン交換樹脂による糖液の清浄の研究には関心を示していたが、研究の方向は陽イオン交換樹脂をR-H⁺型、陰イオン交換樹脂をR-OH⁻型として、単床式或は二床式により主として糖液の脱灰を計る事、すなわち歩留及び製品々質の向上に関心が向けられていた。所が先づ工業的にわが国の精糖工業に導入されたものは、強塩基性陰イオン交換樹脂C1型を使用する脱色を主目的とするものであった。この場合無機塩類は分解されて塩化物となり、溶解度が高いのでスケール防止になると言う。

初めに用いられた樹脂は、米国ROHM & HAAS社のAmberlite 401 (Cl) で日本オルガノ商会の扱によるものであった。この型の樹脂の脱色操作は色素体がアニオンとして動作し、次の如く表わされると考えられている。

(脱色)

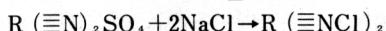
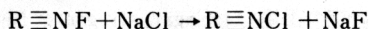


(無機アニオン交換)



但し、Fは色素アニオン

樹脂は食塩により再生する。



なお約50Cycle 毎にNaClO 再生を実施するがこれは樹脂の網目構造に堆積して来る色素や金属塩を取除くためである。従来の工場実績から見て、樹脂の寿命は大体500 cycle 程度である。

この型の樹脂が始め精糖工業の糖液脱色に導入されたのは、活性炭法が吸着剤を3～4回の糖液との接触後再生される事なく廃棄するのに比し、繰返し再生が効いて清浄費を節減出来る事にあった。即ち当初は小原⁽³⁾によれば活性炭の使用量を0.6%Raw sugar から0.3% Raw sugar に半減する事がその経済性の基礎とされていた。なお活性炭を全廃するに至らないのは脱色の比較的容易な前処理を活性炭で行い最終仕上げに樹脂を用い負担を軽減するためである。この方法を始めに採用した芝浦精糖においても其の後秋元⁽⁴⁾が前処理を活性炭法のみ reliant より、炭酸飽充法を併用する方が有利なためにこれを実施に移しそのときの実績を報告している。すなわち活性炭法の場合、洗糖S. C. V. 6.70よりFine liq. S. C. V. 0.34を得るのに0.61%R. S. の活性炭を使用しているが、炭酸飽充法、活性炭、イオン交換樹脂併用の新精糖法では洗糖S. C. V. 7.17より Fine liq. S. C. V. 0.15を得るのに活性炭の使用量は0.18%R. S. であった。ここでは樹脂法の比較対照が炭酸飽充法導入前の活性炭素のみによる清浄法であり、炭酸飽充、活性炭併用法との比較がなされていないが、いづれにしても樹脂法では最終段階における脱色にすぐれていてFine liq. color value 0.15が容易に得られるのは活性炭に勝る点で、活性炭の脱色ではS. C. V. 0.3 台迄は比較的容易に達し得るがそれ以下にするのはなかなか容易でない。

この頃、国内企業間では白糖色相の白さの競争が行われていたのである意味においてはいづれもが販売政策上、樹脂法の採用によって脱色効果をあげる

必要があったとも言える。かくして殆んどすべての精糖工 が樹脂法採用に踏切ったのである。

最近の話題としては、粒状活性炭の使用が注目を集めつつある。特にわが国においてはここ1～2年の新設あるいは増設の工場に採用の機運が強い。現在の所、諸外国ならびにわが国において実用化されているものは、米国Pittsburgh Chemical社が開発したPittsburgh粒状活性炭であるが、梁田⁽⁵⁾によれば良質の瀝青炭を原料として適当な結合剤を用い高温下に水蒸気賦活したものである。この方法の開発は始め米国で葡萄糖液の脱色に骨炭法との比較において始められ、次いで1958年に蔗糖液の脱色に工業的規模で始められたと言う。日本での実際は1963年新日本製糖が蔗糖液の脱色に採用したのが嚆矢である。使用法は骨炭と同じであるが、Spencer-Meade⁽⁶⁾によると粒状炭の特徴は骨炭に比し脱色容量が大で同一の固定床式の場合、flow rate が約2倍で通液、Cycle hour は約5～6倍、骨炭法の10倍乃至それ以上の液量を処理出来る。欠点は脱灰が出来ない事、低pHのliquorを生ずる傾向があるのでMgOを添加してpH dropを防がなければならない事、再生温度が高く、骨炭よりCycle当りのlossが大きい事、sweet water 量が多い、と云った所で、それに対しても非常に大きな脱色力と云うものが骨炭法に比して魅力となっている様である。最近の傾向は移動床装置の開発が進んでいる事である。骨炭法のCAP方式(Continuous Adsorption Process)は完全向流連続式であってこれがそのまゝ、粒状炭にも導入されているけれども、日本に於てはPittsburgh社の開発した半移動床式とも言うべきpulse bed方式が入って来ている。原理は脱色塔下部より向流式に原液が入って脱色液は上部に抜け、Waste Carbonが時折り塔下部から抜き出される。そのとき同時に同量の再生炭が塔上部から入って来て、脱色塔内は常にCarbonが充満している事になる。この様に時折り再生のためにWaste Carbonを一部抜くと同時に同量のCarbonが塔内に入って来る脉動をpulseと称しているが、梁田⁽⁷⁾によるとCAP方式の場合up flowに基因するbedのexpansionがあつて(5～10%)、対流が起るのでCarbon層が安定しない事、また原液の濃度ならびに色価の変動による処理液の品位の変動が調節出来ないと言った点があるが、半移動床式pulse bed方式ではこれらの欠点が改善されて、操作が容易であると言う。再生炉はNichols社のHerreshoff typeのものが使われているが、compactに出来ていて、周囲が汚れず清潔である。

現在わが国の脱色法は大体において炭酸飽充一活

性炭－イオン交換樹脂と云う三方法の組合わせから成っていて、この活性炭法の位置に粉状炭、粒状炭、又は骨炭が入って来るわけであるがたとえば粉状活性炭の場合、最近ではCarbonの使用量が0.10～0.15% R. S. 位が常識となっているが、この僅かな活性炭を置き替えるのに如何に長所があっても、新しく大装置を必要とする粒状炭に急に変える事には抵抗がある。それ故、工場の新設、増設、あるいは骨炭の一部に置きかえるなどの場合に始めて粒状炭が採用されてゆくチャンスがあるものと考えられる。粉状活性炭は再生が出来ずに廃棄される事、労力を要する事、等の欠点があり、大規模にはcost面、労務面から粒状炭が注目されるわけである。

(3) 工程の計装および自動化、連続化

製造工程の計装及び自動化、連続化は工程管理を容易にして一定品質の製品を製造するゆえんであり、かつ、労力ならびに経費を節減する事が出来る。特に食品工業にあっては、工程の自動化により原料から製品迄を人手に触れずに処理出来るならば極めて衛生的な取扱いが期待出来る事もある。精糖工業においても約10年程以前からこの問題が真剣に検討され、遂次実施に移されて来ている。その結果を要約すれば、まずMagmaの製造工程を自動化して原料粗糖とSyrupの混合比及び温度を一定に保つ。このように均質化されたMagmaは自動分離機の使用と相俟って完璧となり、洗糖効果を向上させる。分離機はWestern States typeの堅型自動分離機またはEscher Wyss typeの横型連続押出式自動分離機が使用されている。ついで洗糖はmelterで溶糖され糖液の濃度と温度とを自動制御して炭酸飽充工程に送る。飽充工程では糖液と石灰乳を一定比率で混合して、飽充塔を連続的に通過させつつ所定のpH、温度になるように送入するCO₂ gas量、蒸気量を自動的に調節する。飽充液は濾過する。新らしい濾過機としてHunda Fiterがある。棚式に並べられた特殊のScreen上に濾滓が沈積するが濾過が終結するとスクリーンが水平に廻転し遠心力によって濾滓を排除する。濾液は粒状炭塔または骨炭塔を経てイオン交換樹脂塔を連続的に通過、脱色して煎糖工程に送る。煎糖された白下は堅型自動分離機で分蜜し、製品は乾燥、冷糖工程を経て自動的にSugar binに入り、包装工程に進む。最終白下は円錐形バスケットを有するHydromat又はBMA typeの自動連続遠心分離機によって回収糖と廃蜜とに分かたれる。

(4) 粗糖のBulk Handling

原料粗糖は従来麻袋に100 kg程度の袋詰めにされて取扱われていたが、最近撒(ばら)のまゝ取扱う

方法が急速に発達して来た。

Spencer-Meade⁽⁸⁾によると完全撒扱いの始めは米国のThe California and Hawaiian Sugar Refinery だろうと言われているが、日本に撒扱いを持たんだのは濠洲でBulkの第1船が入って来たのは昭和37年8月であった。始めは日本側よりもむしろ濠洲側が熱心で、特にそのために幾度も技術者を派遣し、撒扱い設備或はその利点について濠洲の現状を説明、必ず好結果が得られる事、大勢は世界から袋詰が姿を消しつつある事を強調するのに努めた。受入側としては無論始めはいづれも間に合わせの設備で、筆者等の工場でもSugar slinger, Shovel carの組合わせで処理すると云った程度のものであったが、それから3年たった現在では荷扱経費の節減と機械力による容易さ、同一倉庫面積での貯蔵量の増大、冬季固化に対する安全性(固化は表面薄層のみ)など数々の利点がある事、および精糖工場自体の規模が将来に向って巨大化し、原料から製品迄を一貫して流れ作業的に処理しようとする傾向、装置工業化の要求に極めてよく一致するために大発展をして現在では特殊な場合を除き取扱い原糖の殆どが撒扱いに一変して仕舞っている。

(5) 製品包装形態の変遷

日本においては戦前から最近に至る迄家庭消費の砂糖で特に小分けして包装されていたものは角砂糖位なもので、普通の砂糖は30kg入クラフト紙4～5層の大袋に包装され、流通機構を通して小売店の店頭で計り売りされるのが一般であった。然るに包装材料の発達と共に昭和35～6年頃からポリエチレンなどの小袋詰の砂糖が急激に増加して、現在では家庭用砂糖の中、小袋(500 g詰、1 kg詰、其他)と計り売りとの比率は約4:1と推定されている。小袋包装作業は手詰めから漸次機械化されて来ているが、上白糖の場合、粘着性の問題があり計量完了後自動的に袋詰めされる際に装置に附着して重量変動の原因となり易いため、グラニュー糖に比し自動化上の難かしさがあったがテフロン樹脂のコーティングなどにより砂糖の滑りが改善されて実用化されている。

また最近に至り工業用砂糖においては大規模需要先に対しては30kg包装を廃して撒輸送に替えようとする動き、あるいは結晶(煎糖)する事なく、溶液状で精製脱色して液糖として直送する等の動きもあり、いずれもが経費の節減を目的としている。

(6) むすび

戦争によって徹底的に潰滅したわが国の製糖工業が戦後精糖工業として細々と再開してから10数年の

年月を経たが、今や巨大な食品工業の一つとしての地位を確立し、技術面でも目覚ましい発展をなし遂げて来た。その間企業間の競争は競争として、技術の交流は極めてフランクであり業界の技術者は互に啓発し合って、共々我国精糖技術の水準を高めて来たと思われる。

しかるに昭和38年の砂糖の貿易自由化以来、海外糖価の変動の影響をまともに受ける事になり、不況が深刻化して業界は今日まことにけわしい道を歩みつつあるので、今後は従来見られたおおらかな、技術あるいは情報の交流も次第に過去のものになって仕舞うかも知れない情勢にある。技術に携わる者にとってこれは非常に残念であるのはただに筆者らばかりではあるまいと思われるが、大勢の赴く所これもまた止むを得ない所かも知れない。ここによき時代の記念にこの小文を草した次第である。

参 考 文 献

- (39) 頁より続く
489 (1949) .
- 7) 清水常一：真空化学12, 13 (1964)
- 8) 勝井五一郎，貴島静正（日本ビタミン学会編）：ビタミン学の進歩・第3集（1961），（日本ビタミン学会）。
- 9) 松川泰三，万木庄次郎：同上・第1集（1959）（日本ビタミン学会）
- 10) 川崎近太郎，富田勲：同上・第2集（1960）（日本ビタミン学会）
- 11) 松川泰三：薬誌，71，667，720，1215 (1951)；日本特許公告 昭25-1797
- 12) 月原一徳：ビタミン，10，434 (1956)；11 389 (1956)；12，24 (1957)。
- 13) P. Karrer：Helv. Chim. Acta，18，1130 (1935)；19，264 (1936)。
- (1) Spencer・Meade：Cane Sugar Handbook Ninth Edition p.331
- (2) 永宮清久：シュガーハンドブック、浜口、桜井編 p.131
- (3) 小原潤一：精糖技術研究会誌Vol, IV (1955) “新しい精糖方式” p. 27
- (4) 秋元周治：精糖技術研究会誌Vol, V (1956) “新しい精糖法による精糖実績” p.14
- (5) 梁田敏郎：Organo Hi-lites vol,13, No. 2 (1964) “活性炭について” p. 92
- (6) Spencer・Meade：Cane Sugar Handbook Ninth Edition p.362
- (7) 梁田敏郎：Organo Hi-lites Vol,13, No.2 (1964) “パルスベッド式糖液脱色装置について” p. 95
- (8) Spencer・Meade：Cane Sugar Handbook Ninth Edition p.255
- 14) US 2，422，617 (1947)；US 2，399 347 (1947)
- 15) Brit. 817，876 (1959)；高田亮平：ビタミン6-15；12，1 (1957)
- 16) Angier：Science，103，667 (1946)；Waller. J. Am. Chem. Soc.，70，19 (1948)
- 17) 河村 俊，鶴田 弘（日本ビタミン学会編）：ビタミン学の進歩・第2集（1960）（日本ビタミン学会）
- 18) Relchstein：Helv. Chim. Acta，17，311 (1934)。
- 19) 厚生省、日本栄養食品協会編：特殊栄養食品名鑑；1966年版（1965），（食品と科学社）。
- 20) 稲垣長典：強化食品学，172 (1959)。
- 21) 斎藤道雄編：飼料工業ハンドブック（1965），（緑書房）

(昭和40年9月8日受理)

丸 田 芳 樹*

表1 アミノ酸生産量

アミノ酸	生産量 (kg)	
	昭和36年	昭和38年
DL-アラニン	10,000	20,000
L-アラニン	—	500
L-アルギニン	8,000	50,000
L-アスパラギン酸	600	80,000
L-シスチン	100	5,000
グリシン	20,000	40,000
L-グルタミン酸	26,000,000	46,000,000
L-グルタミン	—	8,000
L-ヒスチジン	3,000	12,000
L-ヒドロキシプロリン	—	100
L-イソロイシン	100	4,000
L-ロイシン	1,000	10,000
L-リジン	50,000	150,000
DL-メチオニン	100,000	150,000
L-オルニチン	—	150,000
L-フェニルアラニン	4,000	12,000
L-プロリン	400	800
L-セリン	200	400
DL-スレオニン	3,000	5,000
DL-トリプトファン	—	3,000
L-トリプトファン	1,000	4,000
L-チロシン	500	4,000
DL-バリン	—	1,000
L-バリン	3,000	10,000
L-スレオニン	3,000	12,000
オキシプロリン	100	—
L-メチオニン	5,000	—

1 はじめに

グルタミン酸ソーダが発酵法で工業的に製造を開始された昭和32年以来アミノ酸が発酵法によって工業的に生産することの可能性が証明された。

その後十数種のアミノ酸が発酵法によって工業的に生産されるに至ったのであるが、アミノ酸発酵がアルコール類の発酵または有機酸類の発酵と異なる点は、後者は糖質の分解産物を生産物とする発酵であるのに対して前者は糖質に窒素が合成的に生産物に取り入れられる点である。

このようにアミノ酸発酵が急速に発展した理由の一つとして挙げられるのは終戦直後アメリカよりもたらされた抗生物質の発酵法による製造法であろう。有機酸発酵は別として古くよりわが国で行われて来た発酵は主として嫌気性発酵であり、抗生物質の発酵技術により始めて本格的な好気性発酵を知ることが出来た。またこれによって嫌気性発酵のように単なる糖質の分解でなく、微生物にエネルギーを与える合成的発酵への道も開かれた。その上微生物研究者達により微生物の変異法や微生物の遺伝などの知識が発展し本来ならば蛋白合成が目的であると思われる微生物がその中間生産物であるところのアミノ酸を蓄積するような発酵法を人為的にコントロールすることが出来るようになったのである。

従来アミノ酸は蛋白質の分解抽出法によって製造されて来たのであるがこの方法は副産物が多く、副産物の利用バランスが適当でないと飛躍的發展が望まなかった。その解決策として合成法および発酵法の研究がなされ今日に至ったのである。単一アミノ酸発酵として現在工業的に生産されているものには、グルタミン酸、リジン、スレオニン、バリン、トリプトファン、アスパラギン酸、イソロイシン、アラニン、オルニチン、などが挙げられる。

日本に於ける各種アミノ酸の生産量は下記に示すとおりである。

以上の表のようにアミノ酸の生産高は他の産業の生産高に比し飛躍的な伸びを見せているのであるが、その用途としては食品、医薬が主なものであり、更に化学的合成原料としての化学品の領域にまで発展しようとしている。

2 グルタミン酸

L-グルタミン酸ソーダは呈味物質として池田博

* 協和醗酵工業株式会社、医薬開発部次長、理学博士

士が発見し、約50年もの間蛋白質の加水分解によって工業的に製造され日本の誇るべき産業の一つであった。しかしながらこの方法によると蛋白質の成分である各種アミノ酸が同時に生産されることになり、その副産物の量は目的とするグルタミン酸ソーダを上廻る量となるため、主目的たるグルタミン酸ソーダと副産物との需要バランスを見ながら製造しなければならない欠点があった。

この欠点を解決すべく合成法の研究がなされているが、合成はまづDL体を分割しなければならない厄介な問題があり、その工業化は大きく発展していないが一応味の素社はその問題を解決して四日市市にグルタミン酸ソーダの合成法によるプラントを建設するに至った。

一方発酵法による研究は、まづα-ケトグルター

ル酸を製造し、酵素的にトランスアミナーゼ、グルタミン酸脱水酵素などによりグルタミン酸ソーダを製造する企てもあったが、多量の酵素及びアミノ酸を必要とするため工業化には至らなかった。

昭和31年協和醸酵は糖質、アンモニアまたは尿素および若干の無機塩を原料として発酵法によって一段でグルタミン酸ソーダを製造する方法を発見し、翌昭和32年に工業生産が開始されるに至った。その後各社もつぎつぎに発酵法による製造を開始し現在ではグルタミン酸ソーダの過半数が発酵法により生産されるに至っている。そしてかつては貴重品扱いであったグルタミン酸ソーダも今や生活必需品となり日本に於ける生産量は下記の表の如く非常な勢いで伸びている。

表2 グルタミン酸ソーダ生産量

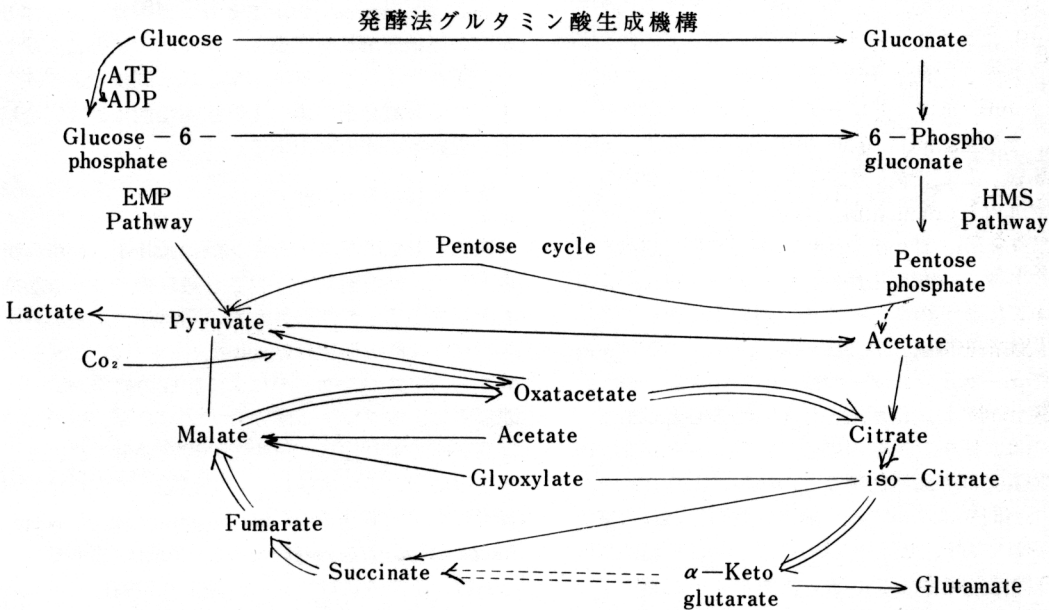
昭和33年	34年	35年	36年	37年	38年	39年
13,500 T	16,500 T	20,700 T	26,000 T	36,300 T	46,000 T	52,000 T

次にグルタミン酸ソーダの発酵機構について簡単に述べてみよう。

一般に微生物が増殖するためには蛋白合成機能が働いているわけであるから当然その必要成分であるアミノ酸が培養液中にあって然るべきである。微量ながら培養液中のアミノ酸の存在は古くから知られていた。ある種のアミノ酸を異常に培養液中に蓄積させるためには蛋白合成のある部分の経路を遮断

すればよいわけである。木下らはこの点に着眼してビオチン要求株である *Micrococcus* を発見し、これに *Micrococcus glutamicus* と命名した。その後多数の研究者達によってグルタミン酸生産株は発見されたが、その菌学的性質は非常に酷似している。

さてグルタミン酸の生成機構は木下らによって次に示すような経路がほぼ明らかにされた。



グルタミン酸発酵においてはグルコースはEmbden Meyerhof Parnas および hexose monophosphate shunt 解糖系を経てピルビン酸、酢酸を生成し、次いでオキザロ酢酸とアセチル-CoAの縮合反応によりTCA cycle に入り、 α -ケトグルタル酸の還元的アミノ化反応によりグルタミン酸が生成する経路が主経路であることが判明した。

ここで注目すべきことは、アンモニア導入機構であって、 α -ケトグルタル酸の生成は好気的条件下であり、 α -ケトグルタル酸の還元的アミノ化反応は嫌気的条件下で行なわれる筈であるにも拘らず、同じ好気的条件下でこの反応が易々として行われる点である。これは *Micrococcus glutamicus* の生理的特性であって、本菌の発見前は α -ケトグルタル酸を著量に生産する微生物があったにも拘らず、その微生物は収率よくグルタミン酸を生産することが出来なかったため、好気的条件下で α -ケトグルタル酸の還元的アミノ化反応が収率よく反応することがあるかどうか疑問となっていた。

このような生理的特性の鍵を握っているのはビオチンであって、ビオチン要求株であるグルタミン酸生産菌に過剰のビオチンを与えるとグルタミン酸を蓄積せず、この菌は自己の細胞増殖を行いグルコースは水と炭酸ガスにまで完全酸化されてしまう。

グルタミン酸の発酵条件としては、好気的発酵であるため当然適当なエアレーション及びアジテーションは必要である。また発酵が進行するにつれてグルタミン酸が蓄積するから余程強いバッファーアクションのある培地でない限りpHは低下するので適当なpHにコントロールする必要がある、そのためにはグルタミン酸分子の一部であるアンモニアを添加しつつpHをコントロールすればよいわけであって、その場合pHは6.0~8.0に維持することが肝要である。ここで最も重要な点はビオチン要求株であるグルタミン酸生産菌に適量のビオチンを与えることであるが、ビオチン過剰の場合は先に述べたようにグルタミン酸は生産されず Krebs cycle からはずれてしまうので、ビオチン制限下においてこの呼吸代謝系を抑制しつつ Krebs cycle の前半を経由して α -ケトグルタル酸からグルタミン酸へと、即ち還元的アミノ化反応を行わしめる必要がある。最近ではビオチン過剰の場合でもペニシリンなどの抗生物質又は界面活性剤などの添加によりビオチン制限下と同様にグルタミン酸の生産が行われる事実も知られており、ビオチンの役割と共に学問的に興味ある問題を提示している。またビオチン制限下における細胞は細胞外にグルタミン酸を放出し易い状

態になっていて、ビオチン過剰下の細胞に比して菌体内のアミノ酸組成が著しく変化している事実も知られており、ビオチンが蛋白合成過程に於けるアミノ酸代謝の重要な役割を演じていることも推定され興味深い問題である。

3 リジン

リジンは必須アミノ酸の一つであり、動物は体内で合成することが出来ない。したがってその全量を体外より供給されなくてはならない。また日本および欧米での主食である米、小麦粉の中にはリジンが不足しているため最近になって注目を受けている。特に成長期の小児、病後回復期にはとくに必要とされている。他方家畜の飼料としても最近では需要が増加し、その用途としては医薬、栄養剤、飼料として増加の道をたどっている。年間生産量はグルタミン酸ソーダに次いで第2位にのし上って来た。工業的生産法としてはグルタミン酸ソーダと同様に蛋白質の加水分解法およびリジンが特に Rich な血液蛋白の分解法などがあるが原料的に制限を受けるので大量生産は不可能であった。合成法としてはカプロラクタムを原料とする方法、フルフラールを原料とする方法があるが、いづれもDL-リジンの光学分割の問題があり酵素的に分割する方法も研究されている。

発酵法としては、大腸菌のリジン要求株によってジアミノピメリン酸を作り、これを脱炭酸酵素により脱炭酸してL-リジンを作る二段法が発表されている。木下らはグルタミン酸生産菌である *Micrococcus glutamicus* のホモセリン要求株によってリジンの直接発酵法を工業的に生産することに成功した。製造方法はグルタミン酸とほぼ同様であるが、グルタミン酸発酵の場合より生産培地はより完全培地に近いものが有利である。

4 アスパラギン酸

医薬としてのアスパラギン酸は強壮剤、疲労回復剤として、その薬効が注目され最近のアミノ酸製剤のトップを切って開発された。発酵法によるL-アスパラギン酸の研究はQuastel、住木らのフマル酸からのアスパラターゼによる生成の研究があるが、北原らによるフマル酸からアスパラギン酸の製法は高収率であり注目される。現在発酵法による工業生産は主にこの方法によっている。これらはいづれも酵素法であり *Bacillus megaterium*, *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens* などの酵素によるものである。工業的にはフマル酸より理論量に近い収率で行われている。

5 その他のアミノ酸

バリンは工業的生産が発酵法で行われ、鷗高ら、杉崎ら、植村らの研究によれば、菌株は *Paracolobactrum coliforme*, *P. intermedium*, *E. coli*, *Aerobacter asrogenes* などが発表されている。

現在のところバリンの用途は主として医薬用である。

イソロイシン発酵は志村らにより *B. subtilis* を使用し *inducer* として α -アミノ酪酸が有効であると報告している。

イソロイシンは医薬として重要視されているが最近飼料としての用途も注目されつつある。

トリプトファン発酵は B. Malin ら、Kita らによりインドールを feed する方法が報告されているがインドールが高価であることが難点とされている使用菌株は *Claviceps purpurea*, *E. coli* が発表されている。最近照井らは *Hansenula* の改良株にアントラニル酸を feed する方法でトリプトファンを生産することに成功した、アントラニル酸はインドールより安価に得られる点で有力な方法であると考えられる。

6 おわりに

発酵工業は合成工業に追われ一時は斜陽工業のように思われ、合成化学では至難とする構造式の複雑な抗生物質のみに追いやられた感があったが、グル

タミン酸発酵に端を発した一連のアミノ酸発酵によりその価値は極めて大きく評価されている。合成法では D L 体の分割という難題をひかえているのに反し、発酵法はわづかな例外をのぞいて L 体が得られる利点がある。発酵法と合成法を比較してみると、前者は常温、常圧の反応を菌自身が行ってくれるため設備費が後者に比べて安く、また設備に汎用性があるのが大きな利点といえよう。後者の場合は新しいプロセスが開発されると古い設備がスクラップとなる恐しさがある。しかし発酵法の欠点としては農産物を原料としなければならない点である、日本では諸外国に比し農産物は高価であるため原料に対する目的生産物を有利であるものに選定せざるを得ない。その点従来高価な蛋白質を原料としていたアミノ酸を澱粉質より製造出来るアミノ酸発酵は真に当を得た工業といえよう。化学者の夢の一つとしては蛋白合成があげられるが、澱粉質よりアミノ酸、アミノ酸より蛋白質への道も近くなったように思える。またアミノ酸を原料とする合成繊維は性能としてナイロンの優秀さをもち加えて自然感があるとされ将来のアミノ酸の大きな用途の一つとなろう。アミノ酸発酵のみならず総ての発酵についていえることであるが高価な澱粉質原料より、石油を基質とする発酵法の研究も着々と進んでおり近い将来には我々は石油を着るばかりでなく食品、医薬品として用いるようになるであろう、このように発酵工業の前途は洋々としたものであると信ずる。

(44)頁より続く

51) Rochester, N. : USP. 3,058,827 (1962)

52) Filachione ら : J. Am. Leather Chem. Assoc. 52, 17 (1957)
53, 77 (1958)

53) Wells, P.A. ら : USP. 2,886,401 (1959)

54) Jeffreys, R.A. ら : U.S.P. 3,057,723 (1962)

55) Mester : J. Am. Chem. Soc., 77, 5432 (1955)

56) Mehlretter, C.L. : USP. 2,973,387 (1961)

57) 大前ら : 特願 昭39-29380

58) ミッチェル, F. ジーンティ : 特願昭39-8371

59) Borchert, P.J. : USP. 3,001,979 (1961)

60) 町田ら : 紙パ技協誌16, 191 (1962)

61) Belg. P. 605,836 (1961)

62) 大前ら : 日本化学会年会 (1963)

63) 黒木ら : 特願 36-46346 (1961)

64) Belg. P. 605836 (1961)

65) Sloan. T.W. ら : USP. 2,783,283 ,
2,796,447 (1957)

(昭和40年9月3日受理)

清 水 常 一 *

ビタミンB₁ が1911年に発見されてから今日まで50数年をへて、当初は天然物より抽出され高価な薬品であったビタミンは現在ではその多くが工業的に比較的安価に量産され用途も医薬用はもとより食品、飼料の添加用にまで拡大して使用される現状である。本邦におけるビタミン工業の概要を製造と応用の面から述べてみたい。製造についてはビタミン学¹⁾、第七改正日本薬局方註解²⁾、第一版食品添加物公定書註解³⁾を参考に記述したので、これら文献の該当各ビタミンの項を参照され度い。

I. ビタミンの工業的製造

量産されるものを中心に記述する。

1. ビタミンA (Retinol)

Aは(以下各ビタミンともビタミンを略す)純結晶はまだ工業的原料には用いられず、Aの油溶液すなわちA油が基礎原料として、これを加工した粉末状A、水溶性液状Aが加工原料として用いられる。またAには天然品と合成品がある。天然品はタラ肝油をはじめとして魚、鯨類の肝、内臓油で本邦はノールウェーとともに世界的肝油生産国である。分子蒸留法その他の肝油濃縮法の発達で質、量ともに天然資源により需要を充たしてきた。合成品はアメリカその他から輸入されているが、1962年頃から本邦においてもA合成工業が開始され天然品とあわせてAの基礎原料の大きな部分を占めるにいたっている。

1・1 Aの基礎原料(A油)の製造

(1) 天然品 肝油の採取 工業的にもっとも広くおこなわれるのはアルカリ消化法である。原料はマダラ、スケソウダラ、マグロ、カジキ類、メヌケ、アブラカレイ、サメ類、鯨類の肝臓、幽門垂が主である。肝臓を細碎して二重がまに入れ、1~2%カセイソーダ液を加える。含油量の低い原料では良質な肝油または体油(移行油)を適量加える。仕込み終えたら約80℃に30~60分間加熱しアルカリで組織を消化すると肝油は乳化状態で分離するので、これを分取し熱湯でうすめシャープレス遠心分離機で粗

肝油を得る。肝臓の有効成分(タンパク質、水溶性ビタミンなど)を利用すべく酵素消化法(タンパク分解酵素使用)、溶剤抽出法(ヘキサンなど使用)もおこなわれる。粗肝油は脱酸、脱臭、脱ロウ(冷却して固体脂を除去)などの精製をへて製品(天然肝油)とする。肝油の濃縮 分子蒸留法⁴⁾とケン化濃縮法⁵⁾とがある。分子蒸留は肝油を 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHgの高真空中で蒸留しA濃度を平均7~8倍に濃縮する。蒸留をくり返してもグリセライドが混在するので、さらにケン化濃縮法による。分子蒸留油にメタノール性カセイソーダ液を加え70℃でケン化した後、硫酸で中和しメタノール、ベンゼン、水で適当にうすめて塔式または向流式抽出機によりベンゼンを用いて不ケン化物を抽出する。不ケン化物はステリン類除去、尿素による高級アルコール類除去などの精製をへてAアルコールとし、エステル化してAパルミテート、Aアセテートとする。食用植物油に溶かしA濃度を調製し製品(A油)とする。製品のA濃度は1g当り、肝油2千~10万単位、蒸留油10~50万単位、A油50~100万単位以上である。

(2) 合成品 工業的に利用される合成法は β -ionone を出発原料とするIsler法⁶⁾(表1)である。 β -ionone はレモンガラス油中のシトラールからpseudoiononeをへて製造されると思われる。 β -iononeを用いない全合成も発表されているが工業化されていないようである。Aパルミテート、Aアセテートを食用植物油に溶かしA濃度1g当り100~150万単位としたA油が実用に供される。

1・2 Aの加工原料の製造

(1) 水溶性液状A 肝油やA油をゼラチン、アラビヤゴムなどで乳化した乳剤は以前からあったが、本品は界面活性剤でA油を水溶化したもので、水にきわめて良く分散混和するもの(Water miscible Vitamin A)である。製造法は次の特許⁷⁾などを参照。多価アルコール脂肪酸エステルのポリオキシエチレン附加物(US 2417299)、脂肪族アルコールのポリオキシアルキレンエーテル(US 2518230)、脂肪酸のポリオキシアルキレンエステル(US 2541

* 河合製薬株式会社取締役、工学博士

285)、オキシ脂肪酸またはそのエステルのポリオキシエチレンエーテル (日本特許公告 昭30—3850)、ショ糖モノ脂肪酸エステル (同、昭34—6746)、ショ糖ポリオキシアルキレン誘導体の脂肪酸エステル (同、昭36—19594) などが用いられる。注意すべきは食品用を目的とするときは食品添加物として許可されている合成乳化剤 (グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル—span) などを用いることで、ポリオキシエチレンソルビタンと脂肪酸のエステルである tween はきわめて良好な水溶化の効果を示すが食品添加物としては許可されていない。

(2) 粉末状A 粉末A、Dry fomed Vitamin A, Dry A (ドライA)、Powdered Vitamin A などとも呼ばれる。形態から吸着型、ワックス型、フレークまたは不定型、ビーズ型の種類がある。吸着型はA油を適当な基材粉末に吸着混和し粉末化したもの、ワックス型は高融点の油脂、ロウにA油を溶かし、適当な方法で粉末化したもの、フレーク型とビーズ型は、A油を乳化し、適当な方法で内容成分を被覆 (Coating) して粉末化したものである。フレーク型はA油の乳化液を噴霧乾燥して粉末とし、ベンゼンなどの有機溶剤で付着するA油を洗滌除去して製造する。ビーズ型はA油の乳化液を分散媒 (ヒマシ油、二塩基性酸エステル、重合植物油など) 中で球型に造粒し、共沸溶剤 (ベンゼン、エタノール、イソブ

ロピルアルコールなど) を用いた蒸留による脱水予備乾燥後、低温乾燥して製造する。Aの工業的原料については文献⁷⁾参照。

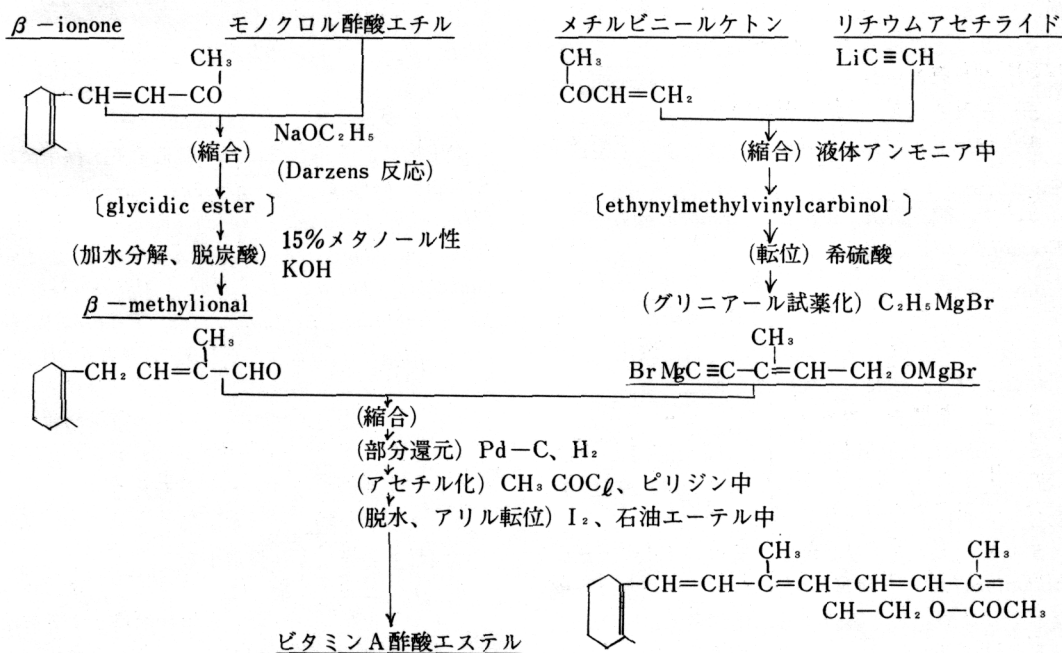
2. ビタミンD

実用されるDはD₂ (Calciferol) とD₃ (Cholecalciferol) である。天然肝油にもDは含まれるが、工業的にはもっぱら合成¹⁰⁾により製造する。本邦では製造されずアメリカ、オランダなどから輸入されている。

2・1 D₂の合成 ビール酵母、黒カビ菌体などから抽出したエルゴステロール (プロD₂) を有機酸エステルとし、これのエーテルまたはシクロヘキサン溶液に酸素を遮断して波長275~300 mμの紫外線を照射する。未反応のエルゴステロール、副産する tachysterol などを除き、3,5—ジニトロ安息香酸エステルとして結晶化、精製後ケン化して遊離したD₂をアセトンで再結晶し製品とする。

2・2 D₃の合成 7—デヒドロコレステロール (プロD₃) にD₂の場合と同様にして紫外線を照射して合成する。プロD₃はコレステロールエステルにN—bromosuccinimide を作用させ7—臭素置換体としアニリンのような塩基性物質で脱臭素反応によりプロD₃のエステルとした後、ケン化して得る。D₂、D₃とも紫外線照射の光化学反応を用いない合成法はまだ知られていない。

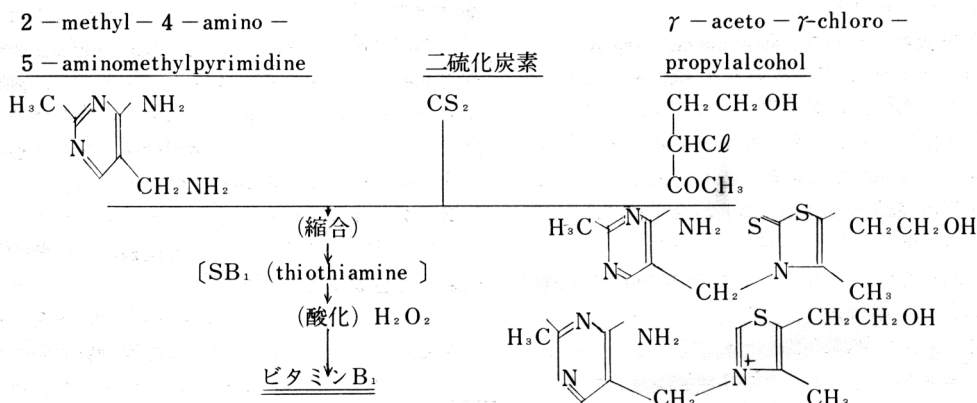
表1 Isler 法によるビタミンAの合成



3. ビタミンE (Tocopherol)

植物油 (小麦胚芽油、大豆油など) のEを濃縮⁸⁾して天然トコフェロールの製造もおこなわれるが、大半は合成⁸⁾により製造する。天然品はd体で合成品はdl体である。合成法はtrimethylhydroquinone と phytol またはphytyl bromide またはphytadiene をベンゼンなどの溶液中で縮合して製造する。trimethylhydroquinone はタール中のpseudocumene またはxylene より合成、phytol は蚕糞から抽出したものを用いるか、合成したphytyl chloride を用いる。

表2 SB₁法によるビタミンB₁の合成



aceto-γ-chloropropylalcohol とを縮合してS B₁とし、これを過酸化水素 (工業的に最適) その他の酸化剤の作用により高収量でB₁を製造する。

4・2 その他のB₁誘導体の合成 B₂^{2,3)}あるいはSB₁から容易に合成される。詳細は文献参照。

5. ビタミンB₂ (Riboflavin)

微生物による生合成と化学的合成によって製造する。

5・1 微生物法 (醗酵法) *Ashbya gossypii*, *Eremothecium ashbyii* を用い、グルコース、ペプトン、蔗糖蜜などの培地で培養し、ろ液にヒドロサルファイトを加えると還元型B₂が析出する。これを過マンガン酸カリウムまたは空気で酸化してB₂粗結晶を得る。精製して純結晶を製造する。

5・2 合成法 重要なものとして2-amino-4,5-dimethylphenyl-d-1-ribamine(I)にalloxan(II)または5,5-dichlorobarbituric acid を縮合して製造する方法¹³⁾を表3に示した。

5・3 B₂モノリン酸エステル (Flavin mononucleotide, FMN) の合成 B₂を無水リン酸などでリン酸化して製造する。化学名はriboflavin-5'-phosphate ester mono sodium salt である。

4. ビタミンB₁ (Thiamine)

合成により製造する。

4・1 B₁塩酸塩 (1) B₁のピリジン部とチアゾール部を別々に合成したのち縮合させる方法 (2) ピリジンの5位の側鎖を延長しB₁とする方法 (3) SB₁法などがあるが(3)のSB₁ (thiothiamine) を経由する方法は本邦で発見され最も優秀な合成法¹¹⁾(表2)である。2-methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin とCS₂ およびγ-

6. ビタミンB₆ (Pyridoxine)

工業的に合成され実用されるのはピリドキシン塩酸塩で、合成法はピリジンカルボン酸誘導体を通る方法、6-ピリドン体を経由する方法¹⁴⁾(表4)が著名である。

7. ビタミンB₁₂ (Cyanocobalamin)

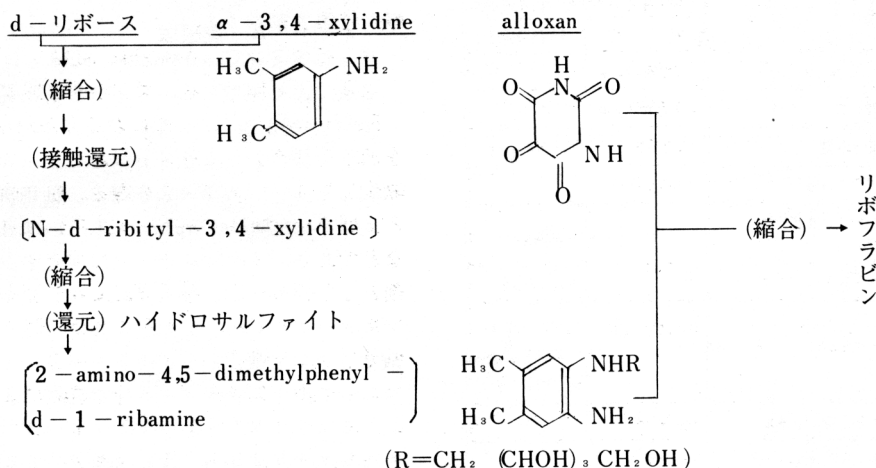
微生物による生合成により製造する。使用菌は *Streptomyces* のうち *griseus*, *aureofaciens*, *olivaceus*, *fradiae*, *roseochromogens*, *albidolavus*, *hachijoensis*, また *Schizomycetes*, *Pseudomonas*, *Torula*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Eremothecium*, *Actinomycetes*, *Propionibacterium*, *Megatherium* などである。培養液からB₁₂の分離の要はシアン処理によりシアノコバラミンに移行させ、活性炭などで吸着、ついで誘出精製をおこなって結晶とする。活性汚泥中にもB₁₂が含まれこれからの工業的生産¹⁵⁾もおこなわれる。

8. ニコチン酸、ニコチン酸アミド

いずれも合成により製造する。

8・1 ニコチン酸 (1) ニコチン、β-ピコリン、β-アルキルピリジンを出発原料とする方法：ニコチンを過マンガン酸カリウムなどで酸化するか、

表3 リボフラビンの合成



V_2O_5 を触媒とし空気酸化する。 β -ピコリン、工業用 β, γ -混合ピコリンを酸化する。合成アルデヒドコリジン (2-methyl-5-ethylpyridine) を酸化するなどして製造する。(2) キノリンを酸化してピリジンの2,3-dicarboxylic acid とし、脱炭酸して製造する。(3) ピリジンよりニコチン酸ニトリルを経由して製造するなどの方法がある。

8・2 ニコチン酸アミド (1) ニコチン酸のメチルエステルなどのエステル類に濃アンモニアを作用させる方法 (2) ニコチン酸アンモニウムを酸アミドに転換する方法 (3) 3-Cyanopyridine よりアンモニアで酸アミドを製造する方法などがある。

9. パントテン酸カルシウム

合成により製造する。Isobutylaldehyde とホルマリンをアルドース縮合させ、 α, α -dimethyl- β -hydroxypropionaldehyde とし、その NaHSO_3 付加物にシアン化カリウムを作用させシアンヒドリンとし、ケン化して dl-pantolactone を得る。これと β -アラニンの塩またはエステルを縮合し dl-パントテン酸塩またはエステルを得。分別結晶法で d 体のみを分け炭酸カルシウムで中和後精製して製品 (結晶) とする。

10. 葉酸 (Folic acid, Pteroylgultamic acid) 合成により製造する。(1) 2,4,5-Triamino-6

-hydroxypyrimidine, p-aminobenzoylgultamic acid および 2,3-dibromopropionaldehyde を同時に縮合する方法¹⁶⁾(表5)(2) 表5の(II)-(III)の縮合体を合成し、これに(I)を縮合する方法 (3) (I) と(II)の縮合体として 2-amino-4-hydroxy-6-methylpteridine の 6-methyl 基の誘導体を合

表4 塩酸ピリドキシンの合成 (6-ピリドン体経由)

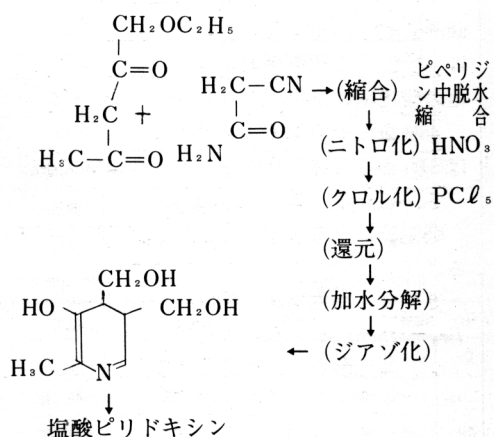


表5 葉酸の合成

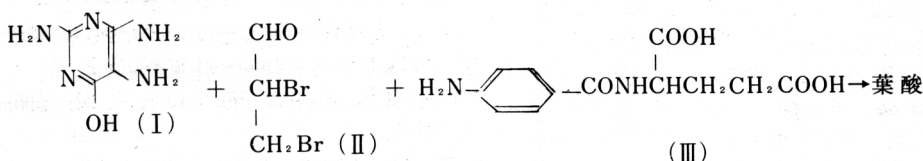


表6 公定書収載のビタミン製品

ビ タ ミ ン	品 名	ビタミン含量または純度規定	
		局 方	食添公定書
A	肝油	>2千単位/g	—
	強肝油	>1万単位/g	—
	ビタミンA油	>3.3万単位/g	30~300mg/g
	強ビタミンA油	>10万単位/g	—
	油性ビタミンA脂肪酸 エステル	—	>300mg/g
	粉末ビタミンA	—	6~150mg/g
D	カルシフェロール	m p 115~118°	$\{\alpha\}_D^{20} + 77.5 \sim + 87.5$ E _{1cm} ^{1%} 265 mμ = 445~485
	コレカルシフェロール	m p 84~88°	—
E	d α - α -トコフェロール	>96.0%	—
	酢酸d α - α -トコフェロール	>96.0%	—
B ₁	塩酸チアミン*1	98.0~102.0%	>98%
	硝酸チアミン*2	98.0~102.0%	>98%
	チアミンセチル硫酸塩	—	>95%
	チアミンチオシアン酸塩	—	>98%
	チアミンナフタリン-1,5- ジスルホン酸塩	—	>98%
	チアミンナフタリン-2,6- ジスルホン酸塩	—	>98%
	チアミンフタリン塩	—	98%>
	チアミンラウリル硫酸塩	—	>95%
	ベンゾイルチアミン	—	>97%
	同上硫酸塩	—	>97%
B ₂	リボフラビン	>98.0%	>98%
	リン酸リボフラビン*3	73.0~79.0%	>98%
	リボフラビン酪酸エステル	—	97~102%
	同上	—	—
B ₆	塩酸ピリドキシン*4	>98.0%	>98%
B ₁₂	シアノコバラミン	>95.0%	—
コ ニ チ ン 酸	ニコチン酸	>99.5%	>99.5%
	ニコチン酸アミド	>98.5%	>98.5%
パ ン ト テ ン 酸	パントテン酸カルシウム	N 5.7~6.0% Ca 8.2~8.6%	N 5.7~6.0% Ca 8.2~8.6%
	パントテン酸ナトリウム	—	N 5.6~6.0% Na 9.4~9.8%
葉酸	葉酸	98.0~102.0%	>94%
C	アスコルビン酸	>99.0%	>95%
	アスコルビン酸ステアリン酸 エステル	—	>93%

成しこれに(Ⅲ)を縮合する方法などがある。得られる粗葉酸(15~30%)は種々の方法で精製して葉酸の結晶を製造する。

11. ビタミンC (Ascorbic acid)

合成により製造する。ブドウ糖を出発原料とする Reichstein 法¹⁸⁾が一般におこなわれる。ブドウ糖を加圧水素添加によりd-ソルビトールとし、発酵酸化してl-ソルボースを得る。使用菌は酢酸菌たとえば *Acetobacter xylinum* あるいは *A. suboxydans* などである。l-ソルボースにアセトンおよび脱水剤として硫酸を加え超音波によりジアセトン-l-ソルボースとする。これをアルカリ性で過マンガン酸カリウムで酸化しジアセトン-2-ケート-1-グロニック酸としメタノール中で硫酸により脱アセトン、エステル化して2-ケート-1-グロニック酸メチルエステルとする。次にメタノール中でナトリウムメチラートを加えるとエノル化とラクトン化が起りアスコルビン酸ナトリウムとなるから塩酸ガスでアスコルビン酸を遊離させ粗結晶を得る。精製してCの結晶を得る。

II. ビタミンの工業的応用

1. 公定書収載のビタミン製品

医薬品製造用、食品添加用として日本薬局方(局方)、食品添加物公定書(食添公定書)に収載のものを表6に示した。製品名中で食添公定書では*1はチアミン塩酸塩、*2はチアミン硝酸塩、*3はリボフラビンリン酸エステルナトリウム、*4はピリドキシン塩酸塩である。飼料添加用のものについては最近公定規格制定の気運にある。

2. 医薬品工業

局方収載の製剤を表7に示した。このほか複合ビタミン製剤、総合ビタミン製剤(ビタミン6~11種以上含有)これらにミネラルを添加した製剤が散、顆粒、錠、ペレー、カプセル、軟膏剤あるいは乳剤として製造され、また複合のドロップ、ゼリー剤もあり、ビタミンを加えた点眼剤や化粧品もある。

3. 食品工業

3・1 特殊栄養食品 栄養改善法による特殊栄養食品として許可されているものは約1800種ある。ビタミンはこれらの強化剤として広く用いられている。最近特殊栄養食品の指導及び取扱要領、標準成分基準案が示されているが、¹⁹⁾それによると強化するビタミンと対象食品は表8のようである。強化量は食品100gにつきA1500~4500単位以上、B₁ 0.2~100mg 以上、B₂ 0.2~50mg 以上、C 20~100mg 以上である。

3・2 その他 日本農林規格の強化マーガリン

表7 日本薬局方収載ビタミン製剤

ビタミン	製 剤 名
A	肝油カプセル 強肝油カプセル ビタミンA カプセル
B ₁	塩酸チアミン } 散、錠、注射液 硝酸チアミン }
B ₂	リボフラビン散、錠 リン酸リボフラビン注射液
B ₆	塩酸ピリドキシン注射液
B ₁₂	シアノコバラミン注射液
ニコチン酸	ニコチン酸 } 錠、注射液 ニコチン酸アミド }
葉 酸	葉酸錠、注射液
C	アスコルビン酸、散、錠、注射液

表8 強化ビタミンと対象食品

ビタミン	強 化 対 象 食 品
A	魚肉ハム、ソーセージ、混合プレスハム、ポークソーセージ、ウインナソーセージ、コンビーフ、マーガリン、酸乳、マヨネーズ、味噌、ピーナッツバター、つくだに、スープの素、カレールウ
D	マーガリン、ソーセージ、味噌
B ₁ ・ B ₂	米、押麦、小麦粉、パン、麺（マカロニ）類、焼ふ、コーンフレーク、ビスケット、クラッカー、ポーロ、ウェファース、カステラ、ドロップ（あめ）キャラメル、チューインガム、とうふ、納豆、酸乳、アイスクリーム、粉末飲料、ジャム、マーマレード、はちみつマヨネーズ、カレールウ、醤油、味噌
C	ドロップ（あめ）、チューインガム、清涼飲料（果実ジュース）、酸乳、アイスクリーム、粉末飲料、果実缶詰、ジャム、マーマレード

が450 gにつきA 15,000単位以上、学校給食用小麦粉が100 gにつきA 500単位以上、B₁ 0.5mg以上、B₂ 0.3mg以上の強化を定めている。育児用調製粉乳にはA、D、B₁、B₂、B₁₂、ニコチン酸、Cなど、特殊製粉乳にはこのほかにB₆、E、パントテン酸カルシウムなどが強化されている。加工乳にはA、Dを強化したものもある。食品に強化したビタミンは栄養補給のほかに、たとえばB₂、Cなどでは食品の味、色を良くしたり品質保全に役立つなどの利点も

表9 ビタミンの輸出額（1964）

	US\$
A	1,168,606
B ₁	971,915
B ₂	74,977
B ₆	1,159,726
B ₁₂	1,122
葉 酸	588,773
ニコチン酸アミド	62,950
パントテン酸カルシウム	691,739
C	1,507,087
その他（製剤を含む）	1,548,274
計	7,775,169

（日本医薬療品輸出組合調）

ある。²⁰⁾

4. 飼料工業²¹⁾

家畜、家禽の飼料にビタミンを添加した配合飼料は今日広く使用されている。とくに鶏用が多い。A、D、E、K、B₁、B₂、B₆、B₁₂、コリンなどが添加される。動物用医薬品としても各種のビタミン製剤が製造されている。近年は養殖魚類（うなぎ、ます、はまち、こいなど）の餌料にもビタミンを添加する。

5. 輸出

1964年の本邦の輸出金額を表9に示した。これは全医薬品輸出金額の約15.5%にあたる。

ビタミン工業の概要を述べたが記述の足らぬ点は許されて次の機会にゆづらせていただきたい。今後は製造法の改良、有用なビタミン誘導体の製造とその実用化などによりビタミン工業の一層の発展が期待される。

御校閲と本稿の投稿を御指示賜わった恩師工學博士武富昇先生に深く感謝します。

文 献

- 1) 佐橋佳一他編：ビタミン学（1965）（金原出版）
- 2) 小立正彦編：第7改正日本薬局方注解 第1部・分冊Ⅱ（1965），（南江堂）
- 3) 食品添加物公定書注解編輯委員会：第1版食品添加物公定書注解（1961），（金原出版）
- 4) 石川清一（脂溶性ビタミン総合研究委員会編）：ビタミンAD（1950）（大谷書店）東 秀雄：同上
- 5) 東 秀雄：（日本水産油脂協会会報）水産油脂，第89号（1959）。
- 6) O. Isler, Helv. Chim. Acta, **30**, 1911(1947); **32** (29頁へ続く)

1. は じ め に

澱粉は古くより、食用、糊料を主とした用途に用いられて来ていたが、単にアルコール原料など工業原料としての一般的価値は、今日、石油化学を主とした他の工業原料にその位置をゆづり、澱粉特有の性質を利用発展させる段階に来ている。

そしてその澱粉特有の性質をさらに発揮させるように改質することが、こゝに述べようとする加工澱粉の主なる使命なのである。

澱粉の大きな用途は、ブドウ糖、水飴、ビール、グルタミン酸ソーダ、一般加工澱粉などが今日もおおその主体をなして、総澱粉使用量は、年間百万屯を遥かに突破しているが、その消費の主体は漸次変化しており、注目すべきは、現在開発努力途上のものに向けられるべきであると思われる。

澱粉諸用途中、化工澱粉の消費増加は異常に高いが、上述の意味において、最近化工澱粉業界或は学会において工業的価値について着目されている二、三の化工澱粉に限定して概説する。なお一般食品用化工澱粉については最近、記事¹⁾としたので重複を避ける事とした。

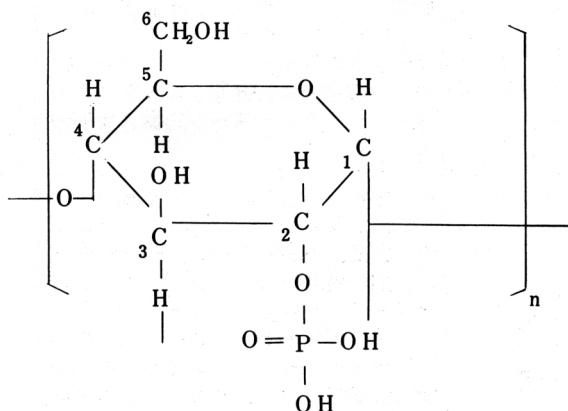
2. 磷 酸 澱 粉

食品用化工澱粉は澱粉分解物以外は、総べて、食品添加物の許可を要し、米国においては、可成の種類の澱粉誘導体が許可項目に入っているが、わが国では、こゝ一、二年漸く一、二のものが許可となったに過ぎず、その一つが、こゝに述べる磷酸澱粉である。

その特徴とする所は、冷水可溶性で、その分散糊液は著しく高い粘性を示し、また高い親水性と糊液径時安定性のため、ことに凍結、融解の繰返しに堪え、食品用、就中、インスタント食品、冷凍食品用に、他の澱粉加工品ではおよばぬ性質を有していることである。もちろん、無毒性であるが、それ以上に、栄養学的にも消化吸収され栄養源となる事で、その吸収速度は小麦澱粉のアミラーゼによる加水分解速度より早い。

これはモノエステル型磷酸澱粉と称せられるもので、このモノエステル型は始め米国において実験的につくられ、以後工業的価値が急速に論ぜられるようになり、1960年、アメリカン・メーズ社、ハモンド社はインターナショナル・ミネラルズ社の開発した特異な製法によりパイロットプラントにより製造を始め、続いて工業化を開始した。⁵⁾

その構造は下図のごとくであるというが、磷酸基の位置については、 C_2 という説⁷⁾と、 C_6 に60%、 C_2



に30%、 C_3 に若干反応するとの説もある。

このエステル結合は一般の澱粉エステル構造と同じであるが、このオルソエステルは他のエステルと可成異った性質を有している。

従来このモノエステル型は後に述べる架橋型磷酸澱粉エステルをある程度鹼化して製造する事を企図したが成功せず、Neukom の発見した方法即ち、澱粉を磷酸塩またはポリ磷酸塩溶液に浸漬して後、脱水乾燥し、真空炉内で約120~175℃の間に焙焼する事により製造に成功した。^{8,9)} このモノエステルは、アメリカン・メーズ社とナショナルスターチ・ケミカル社の共同で、もちコーンスターチや高アミロース・コーンスターチから、オルソ磷酸ナトリウムやオルソ磷酸2ナトリウムを用いて造っており、また小麦澱粉を原料としたものも米国市販品に見られる。

* 埼玉化学工業株式会社，化工課長

わが国ではコーンスターチからつくっているものが多い。

このモノエステルは無味無臭で白色乃至淡黄色粉末で、冷水可溶性であり、その溶液は原澱粉に比して著しく高粘性で、その濃厚作用は天然ガムに似た性状である。

また溶解温度に対して、粘度変化が少い。また溶液粘度の経時安定性が高いのが特徴と云われているが、市販品には極めて不安定なものが多いから注意を要する。

粘性はショートで、曳糸性は殆どなく、むしろ平滑な糊性である。

欠点として、pH変化に対し粘度変化し、安定性も低下し、また強電解質による粘度低下も著しい。pHの低い食品、例えば果実缶詰などの場合、緩衝剤として働き、食品の酸味を低下させる。しかし多電解質として働きエマルジョン安定剤となることは長所である。

モノエステルの糊液は放置しても凝結乃至、固いゲルを形成せず、冷却凍結によっても離漿しない¹⁰⁾

以上の諸性質から、日本においても、1964年、食品添加物の許可品目に加えられたが、完全なものといえ難く、性質の改善、工程の改善研究など¹¹⁾がなされねばならない。

市販モノエステルの主要性質は灰分5~10%、燐1.3~2.5%、粘度2万cps(1%, 25℃)、透明度61(1%)である。

これらの性質から、主用途は食品分野であって、ソース類、¹²⁾ スープ、幼児食、シチュー、クリームコーンなどの缶詰、インスタント食品、アイスクリーム、プディング、クリームパイ、チョコレートシラップ、冷凍食品、サラダドレッシング、ケチャップ類などがある。

食品外用途としては、油井掘鑿用添加剤、鑄物砂バインダー、水処理凝集剤、紙用助剤、繊維助剤、¹³⁾ 合成洗剤の洗滌剤用ビルダー、¹⁴⁾ 化粧品、鉾石のペレット化剤などが検討されている。

次に、このモノエステル型燐酸澱粉の蔭にかくれて余り注目されない今一つの燐酸澱粉があるが、これが架橋型燐酸澱粉である。

中々興味ある性質をもっており右図の如き構造をもっている。即ち澱粉分子間に燐酸架橋がなされ、近接澱粉分子間をつなぐもので、分子内架橋は、この場合考えられない。

この架橋型燐酸澱粉は一般の天然澱粉からも、またもち澱粉からも作る事が出来るが、工業的には大部分が、もちコーンなどもち系澱粉からつくられて

いるようである。^{15) 16)}

一般製法としては、澱粉を糊化しない状態で、26℃、pH10以上でオキシ塩化燐と反応せしめるWatzsteinおよびLionの方法などによる。オキシ塩化燐の如き水溶液中で不安定な薬品が、澱粉と反応する事は興味ある事である。この架橋型エステルの燐酸置換度は、無水グルコース基200個から300個に1個程度であるが、1000個に1個程度でも可成品質に特異性のあるものをつくる事が出来る。

置換度が高くなるにつれ、糊化温度は高くなり、遂に全く沸騰水中でも糊化膨潤しなくなるに至る。

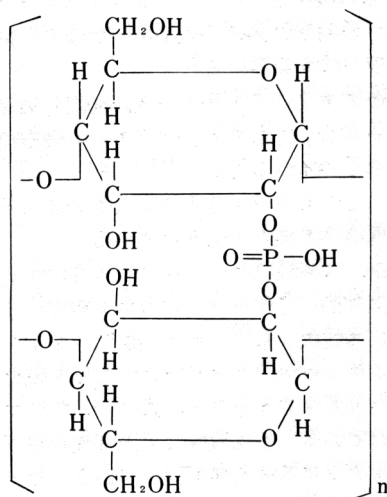
この架橋型エステルの糊化液は原澱粉糊化液より高粘度のものから、殆ど全く水に膨潤しない低粘度のものまで出来る。糊液の安定性は他の加工澱粉より著しく高いが、しかしこれには最適濃度域がある。機械的攪拌に対しても、温度についても、影響を受ける事が少いが、これは加熱膨潤粒が未処理原澱粉の加熱膨潤粒より破損崩壊し難いからである。

用途としては、パイフィリング用、

乳児食、ソース安定剤、サラダドレッシング、パン用クリームなどに用いられる。

以上主として標準型のものについて述べたが、実際には種々改良加工したものが出て来て、主に新しい型の食品の加工材料として発展して来ている。

なお、燐酸澱粉以外の食品用化工澱粉には、カルボオキシメチルスターチがあり、他は食添許可外として澱粉に準用される分解物があるのみであるが、わが国の将来としては、米国の食添許可澱粉が順次許可される傾向にある事を考えると、酸処理澱粉、漂白澱粉、酢酸澱粉、アジピン酸澱粉、コハク酸澱



粉、エピクロロヒドリン架橋澱粉、ハイドロオキシアルキル澱粉などを考慮検討しておく必要がある。またアミロース、アミロペクチン製品も将来の一方向であろう。

3. グラフト重合澱粉

初期の澱粉加工においては、澱粉を何等かの方法によって分解した製品をつくったが、次第に化学薬品と反応させたものとなり、従来より大きな性質の変化を与える誘導体が開発され、また次の時代の一分野として、さらに一歩進め、天然高分子の澱粉と、合成高分子を結合させることにより、性質改変の飛躍を図る努力がなされている。

実際には、合成高分子間のグラフト重合は盛んに研究され、また天然高分子についても、セルロースについて可成り行われている。たとえばビニル化合物と繊維をグラフト重合させ、繊維のウォッシュアンドウェア性を改善しようとして、アクリロニトリルをグラフトさせ、対しわ性と触感を向上させている。またスチレンをグラフトして製紙用パルプとして検討している。

しかし、澱粉のグラフト重合の研究は必しも多くないが、構造的に考えても、従来の加工澱粉と可成り異なったものとなるので、接着用、繊維用、紙製造乃至紙加工用、其の他に工業価値あるものが充分期待されるのである。

澱粉とグラフトする合成モノマーとしては、アクリルアミド、メチルメタアクリルアミド、メチルアクリレート、アクリロニトリル、スチレンなどがある。

アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として、澱粉を水溶液中でアクリロニトリルとグラフトしたものは、DMFに溶け、直接染料で染まる粘度の高いグラフト体が得られる。¹⁷⁾

澱粉とアクリロニトリルを過硫酸塩を触媒としてグラフト重合したものも、粘度の高い繊維糊付けに良いものが得られるという。¹⁸⁾

何れにしても生成するものは大部分はホモポリマーで共重合体は僅かと見られている。

Kergin は澱粉にオゾンを通じさらにスチレンを混じ密閉加熱してグラフト重合体を得ている。¹⁹⁾

同様に木村氏らも²⁰⁾ オゾン酸化によってメチルメタアクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニルと澱粉とのグラフトを乳化方式で行いグラフトポリマーを得ている。また澱粉に過沃素酸存在下ビニル化合物をグラフトする事も行っている。セリウム塩を用いる方法²⁰⁾ で、酸化して生ずるラジカルでグラフトを行う事も出来る。

井手ら²¹⁾ もセリウム塩、過硫酸塩、亜塩素酸ナトリウムなどを用いて、過沃素酸酸化澱粉にメチルメタアクリレート、メチルアクリレートをグラフトせしめ、アルデヒド基をもった反応性の高い高分子を作った。

γ 線などの高エネルギー放射線照射により、澱粉は分子鎖の崩壊を起すが、^{22) 23)} この際生ずるラジカルまたは酸素付加による過酸化ラジカルと、これと共存せしめたビニルモノマーとによってグラフト重合体を生ずる。この方法で澱粉のアクリルアミドグラフト重合が出来る。²⁴⁾ これは水溶性で発酵性の非常に低いものであった。

また機械的に澱粉とビニルモノマーを激しく混練すると、ブロック重合体を得られる。この方法でPVAと澱粉はブロック重合が出来る。

澱粉と、ビニル基のごとき不飽和基を有するものと反応せしめ、次にこれを重合する事も出来る。たとえば、澱粉にビニル基を導入する事は可成り古く行われ、^{25) 26)} 混合エーテルもつくられ²⁷⁾ ている。これは種々の溶剤にとけ、水に不溶で、印刷インキ展色剤、ラッカーなどの用途をもつが、²⁸⁾ これに過酸化水素を用いたりしてスチレンとグラフト重合したり、他のものと共重合したり出来る。^{29) 30)} これから乳化剤をつくる事が出来る。³¹⁾

澱粉に無水メタアクリル酸を作用させると、澱粉メタアクリル酸エステルが得られ、³²⁾ これから同様に重合を進める事が出来る。これは多くの溶剤に不溶のものとなる。無水マレイン酸も容易に澱粉と反応出来るが、これも新しい重合体原料となり得よう。

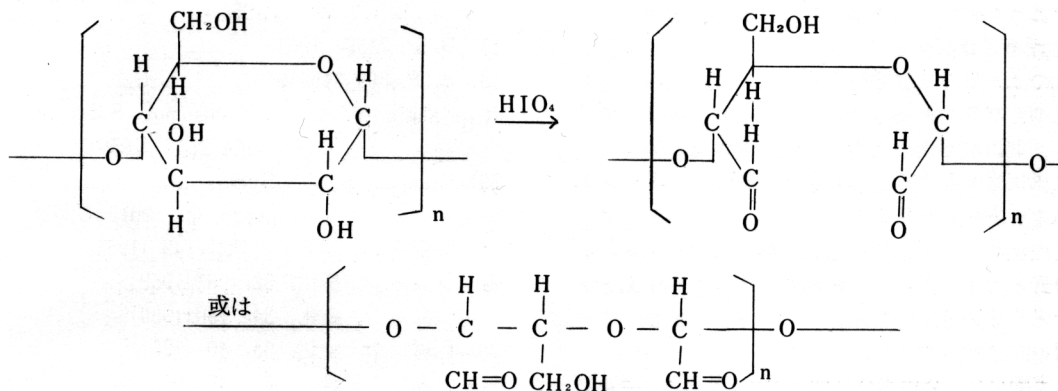
以上はいづれも、その製造法の展開が主であって、応用面の研究は甚だ少ないが、今後に期待される大きな分野で、漸く緒についた所と云える。

4. ジアルデヒド澱粉 (DAS)

澱粉を種々の酸化剤で酸化すると、澱粉のグルコース基間の切断が起り、他の部分もランダムに酸化されるが、その酸化機構は充分分っていない。過沃素酸塩によるグリコールの酸化研究に始まり、過沃素酸塩による澱粉の酸化研究においても、容易に酸化が起り、³³⁾ かつ酸化が、殆ど定量的に、グルコースのC₂とC₃の位置で選択的に起り、C₂-C₃間の結合は切断される事が分った。³⁴⁾

図示すれば次のごとくである。アルデヒド基2個を有し、ジアルデヒドスターチ (DAS) と称せられるわけである。

これはアルデヒド基2個を含むモノマーが鎖状に連結していると見ることが出来る。そのために、こ



これは澱粉と云うよりアルデヒド基を有する特異な高分子物質と考えられ、各種の反応、用途が考えられるものである。しかし最近に至るまで、その製造薬品である過沃素酸ソーダが高価なため実用製品となし得なかったが、1953年Mehlretterが電解酸化により連続的に過沃素酸の再生を行う事により工業化の途をつけ、その後ニューヨーク大学の電解槽考案により開発し発展した。^{35~41)}

次に主な化学的性質について述べる。

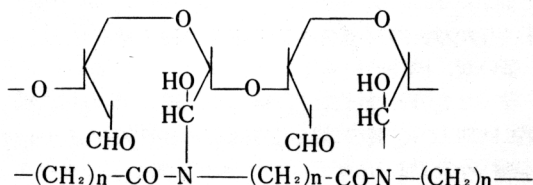
DASの反応は主として、その有する2個のアルデヒド基により起り、その反応体がポリマーとして如何なる性質を現し、また利用され得るか云うことである。DASの物理的性質としては、微粉末、無臭であるが、その粉塵は眼鼻の粘膜を刺激する。冷水には不溶で、これを水中に分散させるためにいろいろ研究された。^{42~47)} 酢酸ソーダ、硼砂、亜塩素酸ソーダなどと共に高温加熱して造るか、水溶型の誘導体にする必要がある。

主なる用途は、製紙用、皮革用、繊維用、写真用、煙草用などで、またこれより誘導体を作ると各種の用途が開けている。

DASはメタノールなどの水酸基を有する化合物とアセタールを形成する。セルローズなどの多水酸基化合物とも反応してやはりアセタールを形成する故、DASの1~5%溶液とパルプを反応させた紙は湿潤強度、乾燥強度、耐折度、破裂度、耐油度が高く有用である。特に耐水性の向上が認められるのは、澱粉系サイズ剤として特異な性質である。カチオン性アルデヒド澱粉によるビーターサイズは特に湿潤強度が高い。⁴⁸⁾ 使用方法としてはガラクトマンナンと共用⁴⁹⁾して紙力増加と印刷適性の向上がはかられる。⁵⁰⁾ また尿素、^{42, 51)} メラミン、アクリルアミドと反応せしめたものは、紙処理剤としての特性を有する。尿素との反応では、モノ尿素とジ尿素のものが得ら

れるが、接着剤、ラミネート剤、可塑剤、繊維処理剤として各種用途がある。

皮革用として皮なめしに用いられる。即ちDASは蛋白質などのポリペプチドのアミノ基と反応するが、コラーゲン、動物皮革の蛋白と反応して生皮をなめす事が出来る。^{52) 53)}



反応性は酸化の度合に比例する。これにより予備なめしを行えば、従来数週間を要する植物なめしが、数日間で行う事が出来る。また予備なめし剤としてでなく、なめし剤そのものとしてタンニンなめしに代って用いた製品も良好なものが得られた。⁵³⁾

繊維用としては既述の如くセルローズと反応架橋を行わしめ、防縮防皺加工を行う事が出来る。他の繊維処理剤に比較して耐洗濯性が大で、他のアルデヒド化合物のごとく臭が問題となることもない。そして澱粉やセルローズエーテルなどとの組合せによる皮膜は、綿に対して多量のクレー、ピグメントなどの助剤の結合作用がある。

DASを亜塩素酸化すると、アルギン酸、ペクチンなどに似た高分子物質が得られ、サイジングに用いられる。これを加水分解するとグリオキシール酸とエリトロン酸が得られる。

写真用としては、同様DASの蛋白との反応を利用し、ゼラチンの不溶化剤及び硬化剤として用いられる。^{51, 54)} またその誘導体は感光剤のキャリアー乃至保護コロイド剤として考えられている。

DASはメチルセルローズと架橋反応して、耐水

性を有する湿潤強度の大なるフィルムを形成するため、これを利用して煙草の巻紙の製造に用いる。⁵⁵⁾

また煙草の接着剤としても良い。⁵⁶⁾

そのほかDASは澱粉やPVAフィルムの良い不溶化剤となる。またポリアミド例えば、ポリアクリルアミドの不溶化のため、カルボニル基とアミド基を架橋反応せしめる。この反応は織物コーティングや紙コート用に利用される。⁵⁷⁾

また澱粉フィルムの不溶化目的の場合混用される。⁵⁸⁾

DASはまた熱により透明乃至半透明の樹脂を形成する。⁴²⁾またほかの合成高分子とグラフト重合する例は既に述べた。^{59, 60)}

いづれにしても、尿素、メラミン類、フェニルヒドラジン類、ポリアミド、アクリルアミド、⁶¹⁾ アミン類、アミノ酸、蛋白、アンモニア、⁶³⁾ アルコール、ポリアルコール、フェノール、⁶⁴⁾ 亜硫酸、水素など非常に反応する範囲の広い天然高分子である。

その他DASよりエリストール、エチレングリコール、⁶⁵⁾ エリスロース、グリオキザール⁶⁶⁾の製造など種々の面白い反応があり、この反応性の高い澱粉化合物の興味ある発展を約束していると思われる。

5. む す び

こゝには単に最近注目されている2, 3の化工澱粉について述べたに過ぎないが、澱粉化学の著しい発展で澱粉加工に新しい大きな性質改変の手段が与えられて来ている現在、加工技術の豊富さに加え、新たな用途開拓により、生産の大量化が図られる事を願って止まない。

文 献

- 1) 矢次: New Food Industry; 7, 38 (1965)
- 2) U. S. FDA. 21CFR 121 Parts
- 3) 官報 39. 7. 15 第11275号
- 4) New Food Industry; 4, 56 (1963)
- 5) Chem. and Eng. News: June 27 (1960)
- 6) Cereal Science Today: 5, 132 (1962)
- 7) 木原: 澱粉工業学会総会 (1965)
- 8) Neukom, H: USP 2,824,870 (1958)
- 9) Neukom, H: USP 2,884,412 (1959)
- 10) Albrecht, J. ら: Food Tech; 14, 57, 64 (1960)
- 11) 三好ら: 特願 昭40-560
- 12) Ferrara, L.: USP 2,865,763 (1958)
- 13) 辻村ら: 特願 昭38-25783
- 14) 小林: 特願 昭40-6096
- 15) Evans, J.: Canadian Food Industries July (1956)

- 16) Evans, J.: The Northwestern Miller; Oct (1954)
- 17) B. P. 71594 (1954)
- 18) B. P. 809,745 (1959)
- 19) Kargin, V. A. ら: Vycokomol. Soed., 1, 114, 1547 (1959)
- 20) Kimura, S. ら: Bull. Chem. Soc., Japan. 35, 2012 (1962)
- 21) 井手ら: 高分子化学21, 49 (1964)
- 22) 三品ら: 農化, 33, 931 (1959)
- 三品ら: 農化, 34, 150 (1960)
- 23) 西村: 農化, 35, 40 (1961)
- 24) 三品: 農化, 35, 40, 915 (1961)
- 25) Yanovsky, E. ら: Ind. Eng. Chem. 37, 201 (1945)
- 26) " " : USP. 2,413,463 (1946)
- 27) " " : Ind. Eng. Chem. 38, 864 (1946)
- 28) Nichols, P. ら: Oil Paint and Prug Repr. 146, 46 (1944)
- 22) Wrigley ら: Ind. Chem, AIC266.7, (1950)
- 30) USP. 2,794,789 (1957)
- 31) B. P. 800,011 (1958)
- 32) Treadway, R. H. ら: J. Am. Chem. Soc. 67, 1038 (1945)
- 33) Jackson, E. L. ら: J. Am. Chem. Soc, 59, 2049 (1937)
- 34) Caldwell, C. G.: J. Boil Chem. 123, 595 (1938)
- 35) Mehlretter, C. L.: USP 2,648,629
- 36) " " : USP 2,713,553 (1955)
- 37) " " : USP 2,770,589 (1956)
- 38) " " : USP 2,830,941 (1958)
- 39) Mehlretter ら 特願 36-10312
- 40) 黒木: 特願 37-23260
- 41) 江口: 特願 37-10751
- 42) Sloan, T. W.: Ind. and Eng. Chem. 48, 1165 (1956)
- 43) 黒木: 特願 39-16929
- 44) Mehlretter, C. L. ら: USP 2,880,236 (1959)
- 45) 黒木ら: 特願 39-16930
- 46) " " : " 36-47582
- 47) " " : " 36-43547
- 48) Mirza, J. ら: Jappi 47, 583 (1964)
- 49) 黒木ら: 特願 37-26507
- 50) 黒木: 特願 39-6570

(33)頁へ続く

麦酒醸造新論

綾井貞夫

ビール工業のあらゆる技術分野において、今日合理化を行うために、製造工程を自動的あるいは連続的にする方法が、次第に開発されている。その代表的なものとして、連続製麦方法と連続発酵方法がある。

連続製麦方法

従来一般に行われている大麦の発芽方法は、トロムメル (Trommel) 式といって、浸漬された大麦は廻転式閉塞ドラム即ち発芽筒内に入れられるか、またはサラディンカステン (Saladin Kasten) 式といって、蓋のない矩形の開放画即ち発芽画内に入れられる。両方とも8基を以て製麦場における一組とし、8日間製麦として毎日1基分宛の緑麦芽を生産するものである。

しかるに近年にいたり、連続操作の自動製麦法が開発され、それには垂直式と水平式に区別される。何れも製麦工程は殆ど乾燥作業を含めて、連続的に行われ、全作業過程は自動的に操作される。

垂直式にはRötzler, Kling, Neubert, Frauenheim, Groff, Popp, Chevalier- Martin らの方法がある。水平式にはDomalt, Wanderhaufen, Schwill, Kordos, Morel, Saturn 等の方法がある。

これら多くの製造法の中から、比較的ひろく用いられているものを以下概説する。

Frauenheim 法

この方法は最も古く、最もよく知られた塔製麦法であり、米国では重力製麦法とも呼ばれている。これは従来の製麦法とは本質的に、可成高い発芽室で作業が行われる点で区別される。即ち垂直式製麦法で、浸漬、発芽、及び乾燥が連続的にできるようになっていて、お互いが区分され、整理されている。

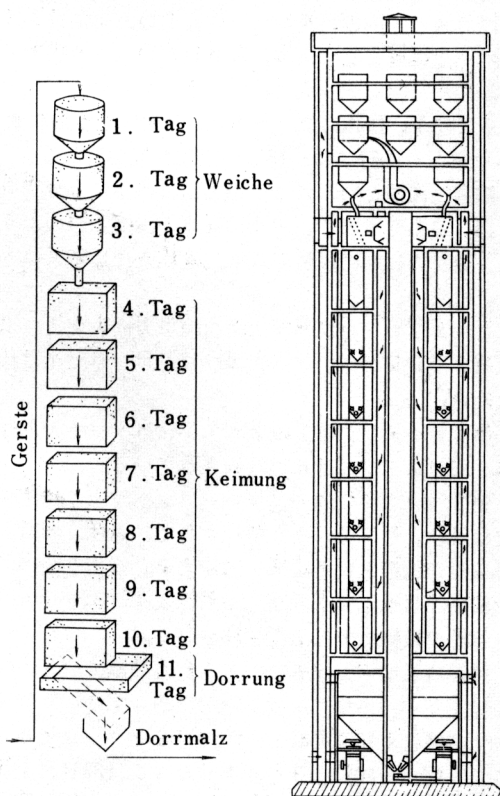
浸漬作業はウムブンペン式に、次から次へと(1つの浸漬タンクに1日浸漬させて、次の浸漬タンクに移す)浸漬タンクをかえて、浸漬作業を3日間で終る。

発芽工程も1日分の浸漬作業の終わった麦が、先ず第1番目の発芽室に入る。これが階段状になってい

て、連続的に発芽できる。発芽が7日間を終るようになっている。それで各室とも特別なベンダによって機械的に緑麦芽をほぐすことは行われない。最後の発芽室の下にはキルン床があり、ここで乾燥されて麦芽になる。

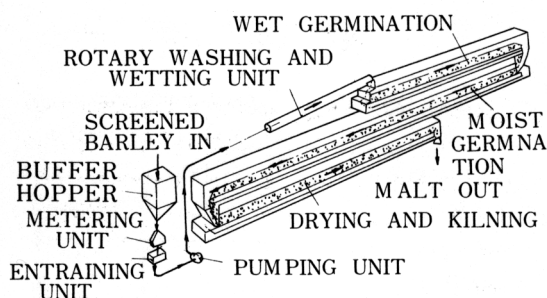
Domalt 法

この方法は1960年カナダにおいて開発されたものである。大麦の洗浄は傾斜して、連続的に緩やかに縦軸に沿って回転している円筒内に、その内壁に接してたくさん孔のあけてあるスクリーコンベヤを取り付けた装置内で行なわれる。大麦は傾斜したス



Schematischer Aufbau der Frauenheim-Turm-Mälzerei mit 2 voneinander unabhängigen Abteilungen für eine Jahreserzeugung von 10000t Ferti-malz (nach M ÜGER)

クリューコンベヤで下部から上部に運ばれ、水は大麦の進む方向とは反対に、上部から下部に流れる。この部分では単に大麦の洗浄だけを目的とする。約1時間半位で洗浄が終わるが、この洗浄は水をスプレ



Schema des Domalt-Verfahrens

によって大麦にかける。即ち洗浄は自動的に行われる螺旋形の洗浄機で行われるとみればよい。

洗われた大麦は、最初の浸漬兼発芽装置である第1段カステン内の、孔のたくさんあいたエプロンコンベヤ上に層をなすように移され、ゆっくり移動する。洗浄に際して、大麦は一応吸水するが、ここでさらに細かい霧状になった水が、移動する麦層にまかれる。と同時に15～18℃の温度が与えられる。

噴霧浸漬法といわれるこの方法は、水に十分空気を溶けこませるので、大麦は従来の浸漬工程のように、発芽の初期の段階で酸素欠乏状態になるということはない。

このエプロンコンベヤは室の端で方向を変え、麦は第2段発芽カステン内のエプロンコンベヤ上に移される。

発芽カステンで第1段カステンにはターナが1つ、第2段カステンには6つ設備されている。

第2段カステン内のエプロンコンベヤ上の発芽大麦は塊状とならないよう攪拌されて、温度、湿度、通風量が調節された区域を通過する。浸漬と発芽で約80時間経過し、十分発芽した緑麦芽はエプロンコンベヤの反転で乾燥工程に移される。

乾燥は温度がコントロールされた熱風の流れの間を緑麦芽が、エプロンコンベヤにのってゆっくり移動することで行なわれる。乾燥は6セクションからなり、初めは40℃、3～4セクションは82℃に上昇し、5セクションは4時間位で炒燥する。最後の6セクションで麦芽を冷却する。乾燥の終わった麦芽は出口から送り出される。

この装置では浸漬と発芽が80時間、乾燥が12時間全工程92時間で仕上げている。従来の方式では10日

前後であるから、この方法は驚くべきスピードである。また機械装置が適正に運転されているかどうかを監視する作業員が1人いればよい。ただ装置全体がコンベヤ型式になっているため、大麦の素質によって夫々発芽条件が相違するものをコントロールすることが難しい欠点がある。

Wanderhaufen 法

この方法はドイツの醸造業者、製麦業者によく知られており、ドイツ、オーストリー及びチェコスロバキヤ等11ヶ国で既に採用されている。

第1の特徴 従来の発芽装置であるカステン式の8つの槽を1つの槽にして、発芽麦は全部ここに入る。そして入口側に1日分、出口側に1日分の麦をもっている。それらの発芽路は連続したものであるが、麦層は日々隣接したセクションに移される。発芽装置のターナには水平式と垂直式のものを取付けてある。

第2の特徴 大麦の浸漬部分は容量を半分にして、浸漬槽の主目的は大麦を洗浄だけである。次いで浸漬した麦は次のセクションに入れられて、上方から撒水されて、浸漬と発芽を同時に行えるようになっている。

第3の特徴 8日目の発芽を終った緑麦芽はホッパーにおとして、そこからコンベヤで一床式乾燥装置におとす。

Wanderhaufen 法の最近の発展は、発芽工程だけを扱っているのではなく、浸漬装置と乾燥装置をも含んでいる。最初の1日は浸漬作業と発芽作業を同時に行っている。即ち浸漬の最初は大麦の洗浄だけを行い、発芽工程の第1日目は撒水して、浸漬と発芽を兼行している。そこにある大麦は発芽プラントにおけると同じようなリズムで回り動いており、一定の間隔で散布される。しかし第1日目の浸漬日に対しては洗浄と浸漬のため、従来通りの構造の浸漬槽で行う。この場合吸水量を浸漬槽においては従来の約半量の25%位にする。それよりも撒水式の方が麦によく、水と空気とが接触している方がよい結果をきたすわけである。

この装置は他の製麦法に比べて、小さく一槽の収容量は大麦にして15トン以下のものしか行われていない。一般には発芽装置 (Germination street) の内幅は5m、最初から最後まで長さは47.5mで、1日の処理量14トンである。

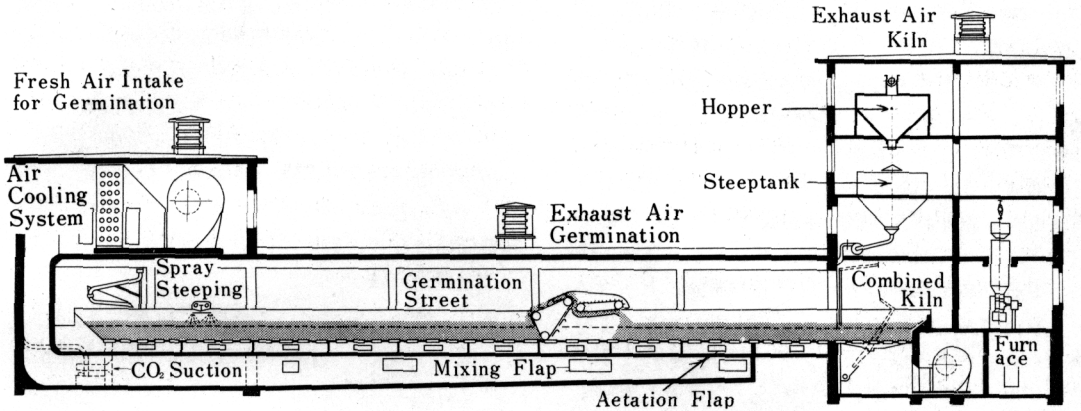
従来のカステン法では希望する時に、希望回数ターナで麦層を攪拌することができるが、この連続法では1日1回で、而も攪拌回転の進路に沿って麦を前方に移動している。即ちカステンからキルンまで

は、攪拌すれば麦は自動的に移行することになる。

Wanderhaufen の発芽装置の操作原理は、大麦は一つの場所には留まっていない。そしてそこで生長に必要な調節のいろいろの条件にさらされる。その代りに浸漬装置から乾燥装置に至る間、発芽室の床に沿って大麦は運ばれるが、そこでは麦芽になる大

これに加えてCombined Kiln においては、従来のようなバケットエレベータ又はニューマチックによる緑麦芽の輸送はない。

しかし何といても決定的な問題は経費の節約である。プラントの監督と制御は著しく簡略化され、すべてのプロセスが連続的に運転できる。特に必要



麦の種類によって、いつでも生長の最適条件が見つけられる。個々の部分で個々の処置を必要があれば十分にすることができる。

ターナはバケットエレベータに大麦を入れて、バケットエレベータが望んでいる高さまで運んでいて再び床に戻ってくる。その方法はターナの回転と、大麦を極めてゆっくり堆積させることによる。ゆっくりと大麦を堆積させることが、大麦をよりよい、且一様な空気交換を保証するものである。

Wanderhaufen のターナの必然的に優れているのは、キルンに堆積物を引上げる作業が、バケットエレベータの回転によって自動的に行われるという事実である。

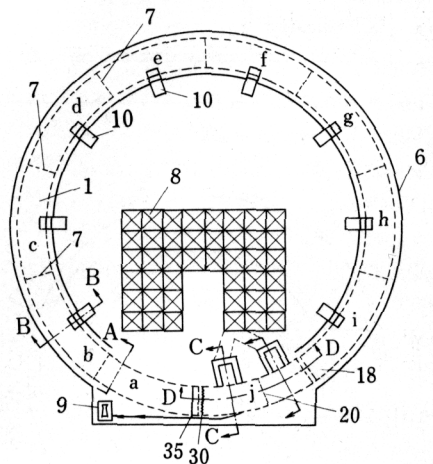
一日の回転の始めに、ターナは発芽の終わった緑麦芽を附加した流床に入れる。一日の量だけが緑麦芽の流床に落ちるので、キルンでの乾燥は正確に、かつ自動的に行なわれる。

Wanderhaufen の道 (Germination street) を通って緑麦芽を流床に入れた後で、ターナのカップが持ち上げられて、その機械は緑麦芽の上を通過して後に運ばれる。この位置で簡単な移動台車によって、他の道にその機械を動かすことができる。だから4つの道までたやすく一つのターナによって操作できる。

発芽室と結合した圧搾空気によるこの製麦法で、空気交換と冷却とは、動かないシステムの場合におけるように条件を最高点に一致させるのではなくて、次々と変っていく発芽状態の平均値に一致させる。

な清潔にする作業は最小限に減少されている。毎週習慣的な洗浄作業を必要とするのは、浸漬装置の部分だけである。その下の圧力室と同様に床の表面の大部分の残部は殆んど汚れない。だから数ヶ月に一度洗浄をすれば間に合う。

普通の形をした、ひっくり返る床板のついた乾燥装置 (キルン) は、発芽装置の近くに設けられていて、扉によって発芽室と分けられる。この扉はキルンが冷却されるか、ターナをキルンに入れる時だけ開けられる。発芽室とキルンの間の温度変化は、何のさしさわりもない。なぜならば扉と空気圧とが隔



Grundriß einer Sturn-Mälzerei

っている、この心配はない。

Saturn 法

Saturn 製麦法は平面上即ち水平面で作業を行い、サラディン製麦法を拠り所としている。

Saturn 製麦による装置は環状レール路上を、水圧力により移動する密閉されたカステン車の列からなり、個々のカステン車は一日生産量に相当し、その数は発芽日数に応じ、大麦の溶けの特性により、溶けが必要以上であると判断されると発芽工程を短かくし、その結果一つ、あるいはそれ以上の車が空のまま置かれることもある。車の列は日々車の長さだけ前進する。ベンダと空気溝を装備したカステン車は重ねて置かれ、間壁により分離されているので、緑麦芽は個々に通風を行うことができる。レール路上を走るカステン車の下、空気室の隔壁の上、カステン車の縦面上に伸縮自在の填隙装置がある。麦層をほぐすために螺旋状ベンダがあり、それは2本のレール上を動かすことができる。空気溝を清掃するため、空気室の隔壁に特別な掃除口を備えている。

環状路又は発芽路の端に乾燥室がある。そこにその度毎にカステン車自体を収容するので、緑麦芽を搬出する必要はない。加熱装置をもった乾燥装置は、隔壁により密閉され熱が絶縁されている。乾燥室の入口、出口は可動で、緑麦芽を積んだカステン車が出入できる。出口に揚り麦芽の搬出のために、吸引装置をもった搬出スクリーコンベヤがあり、それがカステンの内に入る。カステン車は空にされた状

態で乾燥室を出、最後に自動装置により機械的に掃除され、その後再び浸漬麦が積みこまれる。

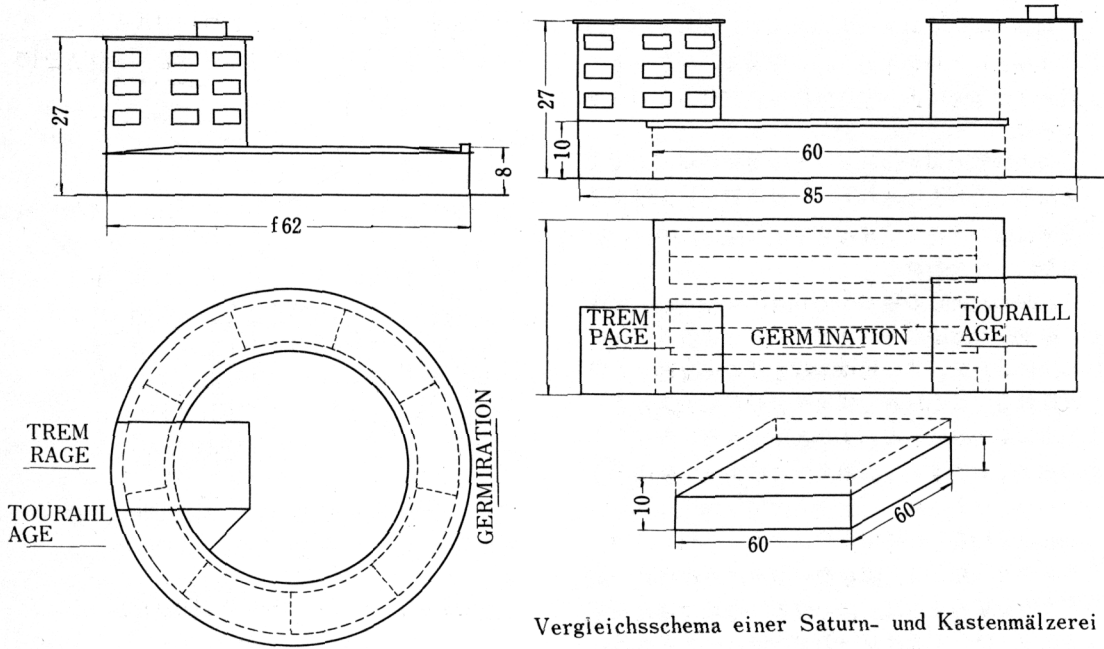
日産能力60トン麦芽を基礎とすると、建築面積はSaturn方式では62m²で、2588m²となり、一方従来のSaladin Kasten 製麦では3040m²の面積を占める。建物で囲まれた空間はSaturn法では27600m³となるに対し、Saladin Kasten 法では37550m³となる。容積におけるこの差は建築価格の25%の節約となる。

Saturn 製麦法が他の製麦法に対してすぐれている点は、とりわけ相当にやすい建築及び投資価格であり、また費用のかかる乾燥装置を必要としない。全体の装置は作業及び動力費を減ずるために、自動的にほとんど連続的に操作される。それ故に麦芽の製造価格は在麦の製麦法によるよりもやすくなる。

連続発酵方法

今日一般に行われている発酵方法は、一回毎に麦汁に酵母を加え、これを開放型又は密閉型発酵槽内で約8日間主発酵を行い、できた若麦酒は次の工程である貯蔵タンク内に移して、後発酵を行う。このようなことを繰返して行う方法であって、これは回分式発酵方法といわれる。

これに対して連続発酵方法とは、発酵槽を空にすることは特別の場合以外はなく、一旦発酵を開始したら、其の後は一定の速度で連続的に、麦汁を発酵層の発酵液中に投入し、液が発酵槽内に滞留する間に発酵させ、一方からは連続的に、所定の発酵度となった発酵液即ち若麦酒を、先に加えた麦汁と同じ



Vergleichsschema einer Saturn- und Kastenmälzerei

量だけ取出すという、適当な一定状態を保って長期間発酵を行い続ける方法である。勿論この方法でできた若麦酒は、貯蔵タンクに移して後発酵を行うものであるが、ある型式では後発酵工程も連続的になっている。

連続発酵方法には、その方法によって次のように分類される。

- (i) 連続流動発酵法
- (ii) 連続攪拌流動発酵法
 - (a) 酵母増殖法
 - (b) 酵母再使用法
- (iii) 半連続発酵法

連続発酵方法は、かなり古くから行われていた。1670年には酢の製造に、1879年には酵母の生産に、1890年には下水処理にこの方法が実施されていたらしい。即ちその過程だけで最終生産物が得られるか、又は目的の達成できる比較的コントロールの簡単なものには、早くから応用されていた。しかるに麦酒の場合にはできたものそのものが、そのまま飲めるものでなければならない点で、これら他の連続発酵に比べて難かしいところがある。

1892年Delbrück が初めて麦酒に連続発酵を応用した。この方法は連続流動発酵法であって、発酵温度は高く、酵母濃度も高い状態に保つ。しかも発酵槽の中には軽石のような充填物を入れて、できるだけ多量の酵母が発酵液と接触するようにする。と同時に取出す発酵液中には酵母がなるべく流れ出ないように工夫されている。

1906年には、Schalk法とRijin法の2つの麦酒連続発酵法の特許がある。Schalk法は7乃至8個の発酵タンクをならべ、まずその第1タンク内にある殺菌と冷却した麦汁に、普通の2倍量の酵母を添加し通気する。発酵が活発となったとき、このタンク内の発酵液の半量を隣りの第2タンクに移し、新しい冷却麦汁を第1と第2の両タンク内に満し通気する。第1タンクの発酵はそのまま最後まで続ける。次に第2タンクの半量を第1タンクの場合と同様第3タンクに移す。かくしてこの方法を最後のタンクまで順次繰返し続ける。最初酵母を添加するとその後は長期間加える必要がない。この方法は間歇的に麦汁を投入するので、半連続発酵法に属する。

Rijin法は連続攪拌流動発酵法の酵母増殖法に属する方法であるが、工業的には遂に実施されなかった。

その後、麦酒の連続発酵は前記の方法以外は、研究も技術開発もめばしいものは、殆んどみられなかったが、第2次大戦後、微生物学のめざましい発達

によって、連続発酵に対し深い関心が一般にもたれるようになってきた。

1954年ドイツのWellhoenerが特許を得た。これはSchalk法と同様毎日1回麦汁を加えていく半連続発酵法である。大きさの夫々異った6個のタンクを使うが、その内3個は主発酵、2個は後発酵、最後の1個は熟成を目的に使用される。発酵液は攪拌を行わず、麦汁の流れはタンク間の炭酸ガス圧力差によって調節される。この方法は特種の酵母を使うが、1回酵母を加えると3ヶ月間つづけて運転できる。チェコスロバキヤでこの方法は最近再検討されたが、その結果はあまりよくなかったといわれている。

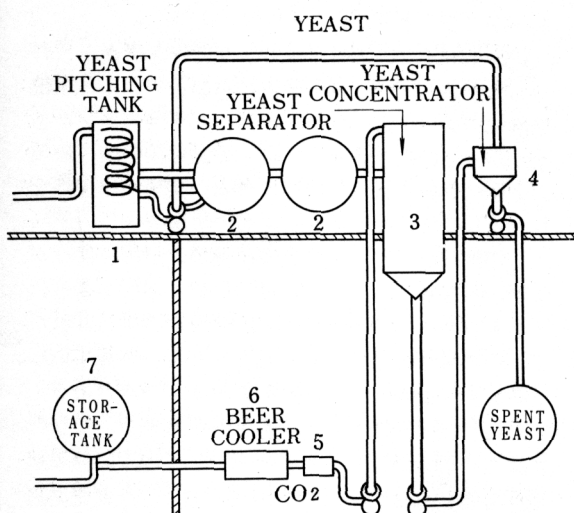
1957年GeigerとComptonのカナダ特許がある。これは今迄の特許方法よりも規模が大きく、むしろ工業的实施をねらったものである。この方法は連続攪拌流動発酵法の酵母再使用法であって、連続発酵を2つの段階に分けて行い、第1槽は酵母の増殖に適した好気的条件に保ち、以て酵母増殖装置の役目を果たす。第2槽は発酵に適するように、嫌気的条件が保たれる。第1槽で増殖した酵母と、第2槽から出ていく発酵液から分離された酵母を第2槽にもどして使う。

またこの年、Couttsはオーストラリア、及びイギリスの特許を得た。この方法はGeiger、Comptonの方法と原理的には同じで、連続攪拌流動発酵法の酵母再使用法である。そして最終発酵槽から出てきた発酵液から分離された酵母は、第1発酵槽に戻されて再使用される。

1958年以来、イギリスでは実験室的スケールでの研究が行われている。これには麦汁の組成、酵母の種類、発酵槽の数、発酵温度、発酵液内の通気、及びビールの汚染等について連続攪拌流動発酵法で種々研究された報告がある。

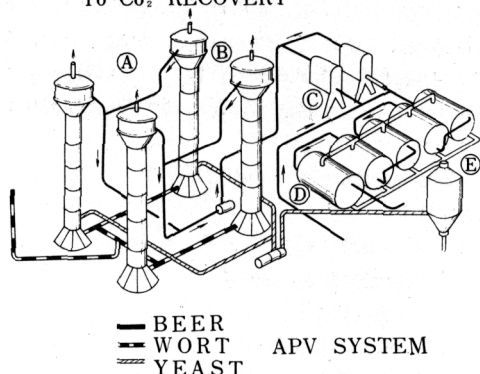
1963年Hough及びRicketts両氏は、連続発酵装置に対するアメリカの特許を得た。この装置においては発酵液は振動されるが、ビールは発酵容器の周囲に接して取付けられてある套管の内側に設置された溢流管を通して取出される。酵母はビールが取出される前に、ほぼ完全に発酵器内にたまる。

1964年には、Canadian Brewerie Ltd、傘下のアメリカCarling Brewing Companyによって開発された連続発酵方法がある。これはFort Worth工場に設置された。この方法は連続攪拌流動発酵の酵母再使用法に属する。装置の概略は図を以て説明すると、仕込室からの冷却麦汁は酵母添加槽1に送られる。このタンクの内部には、麦酒があまり早く流れて行くのを防ぐための板がたくさん取り付けて



あって、酵母を添加された麦汁はうねりをなしてゆっくり流れるようになっている。次で発酵タンク2に入る。発酵タンクは2個あって、いずれも攪拌機がついており、また温度も自由に調節できる。酵母添加槽からの麦汁は、この2個の発酵槽を通して発酵し、目的の発酵度になった発酵液は酵母分離槽3に入る。酵母分離槽は円柱形で、底部は円錐形になっている。ここには攪拌機はなく、酵母は沈降する。この底部から回収された泥状酵母回収槽4に送られる。一方若ビールは酵母分離槽の上部から、カーボネータ5を通して冷却機6に送られ、貯蔵タンク7に移される。酵母回収槽中の余分の酵母は底部からすてられ、一定量の酵母のみが上部から管を通して酵母添加槽に戻される。3と4の酵母を分離するところと酵母を元へ戻すところが、この連続発酵の技術的にもっとも重要なところである。

最近行われている連続発酵法のもう一つの例として、イギリスのAluminium Plant Vessel Co. Ltd. 型式(これを略してAPV System)がある。この型式はイギリスのArthur Co. Ltd. で採用しているもので、主発酵、後発酵とも連続化されている。図のAは発酵塔でこの塔はいくつもある。しかし発酵は夫々の塔の1本毎に行われる。麦汁はポンプによって、各塔の底部から入れられる。そして直立筒内に懸浮している酵母内を徐々に通過する。発酵熱は外側にある冷却用外套によって取りさられる。Bは第1次酵母分離機であり、発酵塔の頂部に夫々設置されている。ここを通過して若麦酒と、多少の酵母が発酵塔から次の工程に流出するが、同時に大部分の酵母はここで塔から流れ出るのをおさえら



れる。発酵塔から出た若麦酒は麦酒冷却機Cを通過して、仕上タンク(Conditioning Vessels)Dに入る。最後に仕上麦酒は第2次酵母分離機Eを経て、麦酒濾過機で濾過される。一方E内の酵母は機底から取り出される。

これを要するに、すべての連続発酵方法は、発酵温度を高めたり、酵母添加量を増加したり、通気攪拌することによって、従来の回分式発酵方法による場合よりも、発酵経過期間を短縮する処置がとられている。このように従来と違った条件下で発酵を行なわせると物質上の変化が生ずる。それを完全にカバーする方法が確立されていないことが、現在での発酵工程連続化にとって最大の隘路となっている。

連続発酵の利点と欠点：

利点としては

- 1 建物が小さくてすみ、従って土地の面積も小さくてよい。
- 2 蒸気、電気、冷凍機関係の動力使用が24時間中平均化してくる。
- 3 設備の遊休期間が短くなり、コスト上有利となる。
- 4 自動化、集中管理方式の有効な活用が可能となる。
- 5 装置の洗浄回数が減少し、人件費が軽減される。

欠点としては

- 1 雑菌汚染の危険が大きい。
- 2 長期間運転中、酵母の活性の低下または変異の可能性がある。
- 3 回分式発酵条件の忠実な再現とならないことによる物質変化の可能性がある。

ニュース

○ 「武富先生を囲む会」の記

武富先生を中心として会を開きたいという希望は以前から学外の人々から寄せられていましたが、長い間そうした会を持たなかったのが、戸惑っていました。とにかくやってみようということになり、学外の種村哲哉(旧23)、矢次 正(旧26)両氏と学内の鈴木晴男(旧27)、宇佐美昭次(新5)両先生と塩沢(旧26)が発起人となり、日頃先生に親しく御指導をいただいている方や卒論でお世話になった方に呼びかけてみました。

場所は渋谷の獅子林で5月13日の夜と致しました。当日御参集の卒業生の方は発酵食品関係で御仕事につかれている人ばかりでなく、それ以外に各方面で御活躍の人も多数おられました。色川御胤氏(旧3)をはじめとして58名の多きに達し、会場が一杯になる程盛会でありました。

この呼びかけには、四国から吉田忠男氏(旧19)、大阪から高橋 章(工経9)、川手昭平(旧32)の両氏もわざわざ遠路本会のために御出席されたのをはじめとして、東京近辺に在住の方も万障繰合され参加されましたが、これも武富先生の御人徳を慕われての集会と思われまふ。

参加者一人一人から自己紹介やら、勤務先のお話やらもあり、学生時代をしのぐの先生の逸話の数々も披露され、楽しく拝聴し、話の尽きるところを知らない有様でした。

散会後も旧交を温めるべく、二次会へと連れだっていく姿が多くみられました。

先生も非常なお喜びでした。矢張りこうした会を持って良かったと思いました。また更にこうした会を続けていって欲しいとの卒業生の御要望もありました。

(塩沢清茂 記)

○ 昭和会開催……別れて38年ぶり

終戦後満20年、集ってみたいと思っていたところへ、荒木君から便り。嬉しかった。小生のロータリー東部連合地区大会参加で上京の都合も考慮してくれて、10月10日午後4時「銀座スエヒロ」開催決定と岡本君から連絡。集まる者、岡本、荒木、伊藤、福島、内山、三井、石川、山本の8名。七井、海野、村上は要務、増淵は不具合、井上、花村は遠隔地で不参加、残念であった。

敗戦前後の物身両面からさいなまれての生活からか、一番若く見えるのが内山、頭に少々黒い毛が残っているのが荒木と小生位、あとは白髪か禿頭である。何せ38年ぶりの再会である。顔をじっとみつめていてや

との事で思い出す始末。積る話はつきない。友はなつかしい。ことに同窓の学友はひとしおである。

昭和2年という不景気時代へ突入の年に社会人となったせいで、金運にも恵れなかったのか、たいした物もちもないようだ。「集まれ、俺が一つおごってやる」なんて号令をかけるような御仁もみあたらなかった。(小生のみそこないであつたら御免)とにかく楽しい夜であった。

次回は来春、幹事は伊藤、女房同伴、と決定。8時散会
(山本祐二郎 記)

○ 武富、宇佐美両先生、醸酵協会賞を受賞

すでに御存知の方も多いと思いますが、本応用化学科の宇佐美助教授は「クエン酸発酵に関する研究」に対して昨年4月、日本化学会より昭和38年度進歩賞の授与を受けましたが、本年10月には更に同研究に対して醸酵協会総会の席上で、武富教授と連名で昭和39年度醸酵協会賞を受賞されました。この研究は液内培養法によるクエン酸発酵に関する詳細なる研究で、その成果は学会誌に多数発表されています。

(長谷川 肇 記)

会 務 報 告

◇ 庶 務 ◇

昭和40年11月6日、理工学部新校舎において役員会、講演会およびビヤパーティーが催された。

1. 役員会：10号館第一会議室において開かれた。

議題 会則の一部変更の件

編集報告

有志会員に入会の件

会則の一部変更の件……水野会長により会の運営について新方針が打出されたため、これに適合するよう会則を一部変更するものである。しかし本誌の表紙裏に掲示のごとく会則の根本についてはほとんど変化はない。

編集報告……編集委員より本年8月に発行された「応化会だより」第1号および会報第32巻78号について説明があった。

有志会員に入会の件……以前応用化学科の職員で、現在理工学部共通実験室に移籍された猿井喜一郎および原熊三郎の両氏の入会が承認された。

2. 講演会：役員会に引続いて講演会が7号館視聴覚教室で行なわれた。

講師と演題 設楽正雄氏(八幡製鉄)……鉄鉱業とエネルギー

若山一彦氏(化学経済研究所)……

我国石油化学工業の動向

両氏は約40分づつ講演されたがその内容も誠に興味深く大変勉強になった。紙上をかり厚く御礼申し上げる次第である。我々にとって専門外の知識を広く吸収

◇ 会 計 ◇

昭和40年度予算表

収 入		支 出	
摘 要	金 額	摘 要	金 額
	円		円
前期繰越金	41,765	会 報 費	350,000
正有志会員会費	420,000	名 簿 費	400,000
学生会員会費	140,000	学 生 部 会 費	80,000
広 告 料 金	100,000	集 会 費	50,000
利 息	25,000	集 金 費	60,000
雑 収 入	5,000	支 部 費	10,000
名簿刊行積立金	300,000	用 品 費	10,000
名 簿 料 金	100,000	事 務 費	65,000
		雑 費	11,765
		予 備 費	95,000
	1,131,765		1,131,765

する意味で、また学生の参加を呼びかけ、もっと講演を傾聴する機会を持ちたいものである。

3. ビヤパーティー：6号館地下食堂においてなどやかな雰囲気の中に開催、歓談した。参加者約60名。

◇編集後記◇

特集号形式の会報は化学工学(74号)、石油(76号)につづいて本号が3冊目である。同じ専門分野の卒業生と大学研究室の活動状況を集約的に紹介することを目的として企画されたもので、本号の編集にあたっては終始、武富先生にお世話になった。多忙の中で御執筆いただいた方々と共に、厚く御礼申し上げます。

なお「応化会だより」については本年8月に発行した第1号を御覧いただければわかるように校友会誌的な性格をもったもので明春第2号の発行を予定しております。会員の方々からの投稿を御願い致します。

発行人 長 谷 川 肇
編集人 宇 佐 美 昭 次
印刷所 早稲田大学 印刷所

東京都新宿区戸塚町1丁目647番地

発 行 所 早稲田大学理工学部応用化学科内 早稲田応用化学会

電 話 (203) 4 1 4 1 (大代表) 振替 口座 東京62921

最高の技術・最新の設備を誇る 石油化学ナフサ・センター

製造品目 エ チ レ ン
プ ロ ピ レ ン
ブ タ ジ エ ン
オ ク タ ノ ール
イ ソ ブ タ ノ ール
酢 酸 イ ソ ブ チ ル



東燃石油化学株式会社

取締役社長 吉野省治

本社 東京都港区新橋5-36-11 TEL (432) 4131代
工場 神奈川県川崎市浮島町210 TEL 川崎(4)3181代



ジェット機時代になりました

耐油性目地材に

タイユシール

(加熱注入タイプ)

タイユシールコート

(冷工式タイプ)

耐油性表面処理に

タイユコート

(冷工式タイプ)

日瀝化学工業株式会社

日瀝

本社 東京都中央区八重洲1丁目3番地

東京 (807) 代0161~5

大阪 (392) 代0051~6

名古屋 (661) 8251~5

福岡 (53) 2831~4

仙台 (56) 4734~6

倉敷 (22) 3011・3215

高松 (2) 5775・4845

小山 (2) 1553~5

金沢 (61) 0756

静岡 (85) 6369・3669

鹿児島 (4) 5397・8882

広島 (41) 2837(28)1968

長野 (3) 2042・2694

活 性 白 土.....石油、油脂の精製

ニ ッ カ ゲ ル
S.....合成シリカアルミナ吸着剤
M.....合成シリカマグネシア吸着剤
L.....親油性粘土・ペイント乳化安定剤

ニ ッ カ ペ レ ッ ト.....油及び溶剤の微量水分吸着剤
.....気体の吸湿乾燥用
.....水処理用



日 本 活 性 白 土 株 式 会 社

本 社 東京都千代田区丸ノ内2-18内外ビル5階 TEL (281) 5516~8
工 場 新潟県西頸城郡青海町田海 TEL 青海 35・351
技術開発室 埼玉県鴻巣市川面字道上 TEL 箕田 2930

＝ 高性能、安定品質を誇る ＝
強 力 活 性 除 湿 剤

SEKADO

主 な 特 長.....

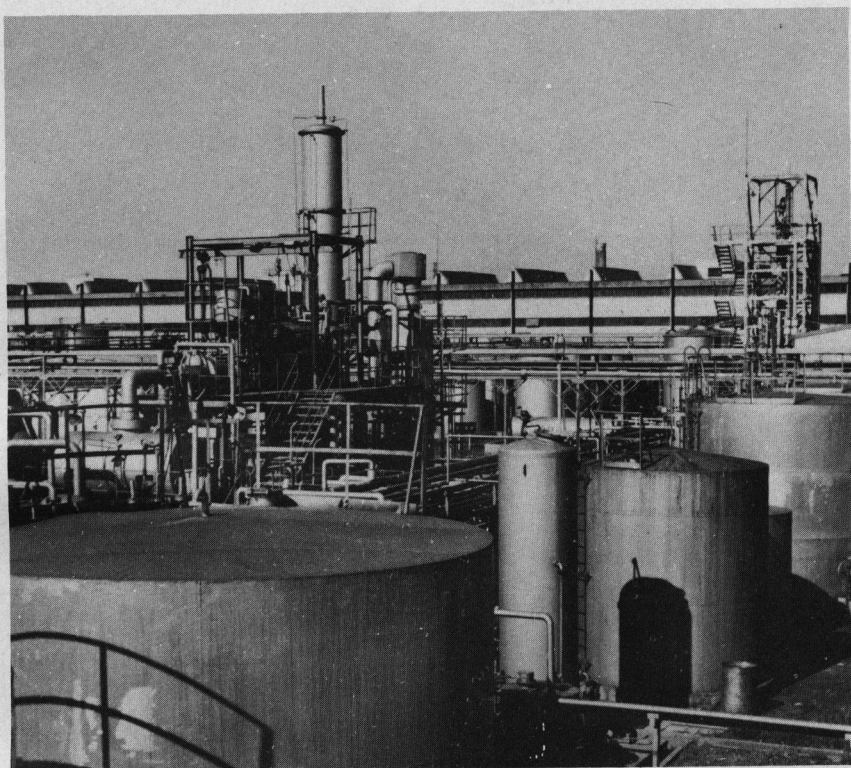
{ 品質にバラツキがない。 水にふれて破碎しない。
高温で再生でき性能が落ちない。 ゲルの大きさが自由に選べる。

東 洋 化 成 株 式 会 社

東京都千代田区大手町2-4 (新大手町ビル)

電 話 211-6009 番
真岡工場 栃 木 県 真 岡 市 寺 内
電 話 (真岡) 2567 番

業界をリードするRCIの合成樹脂



塗	料	用	鑄	物	用
織	維	加	工	用	強化プラスチック用
紙	加	工	用	可	塑 剤
合	板	用	P	C	P 農 薬



大日本インキ化学工業株式会社



日本ライヒホールディング株式会社

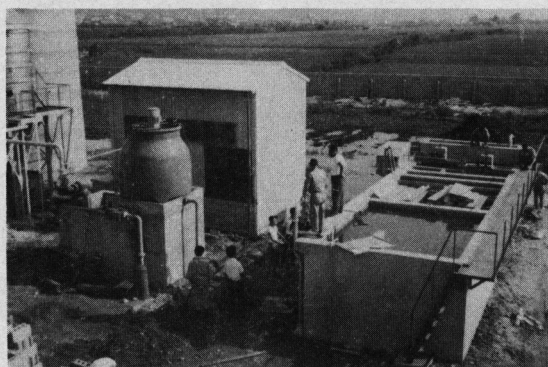
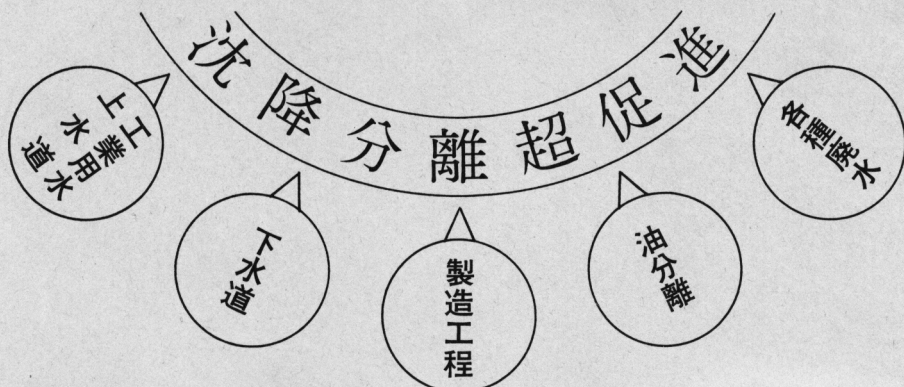
本 社：東京都千代田区神田錦町 3 - 3 TEL (272) 4 5 1 1

S 61-0111

— 水処理プラント一式設計施工 —

特許

ウノ式沈降装置



布施市清掃場洗煙汚水循環使用処理プラント

代理店

三井建設株式会社
日本揮発油株式会社
東洋エンジニアリング株式会社
尾上産業株式会社

— ◇カタログ進呈◇ —

専用実施権所有製造元

株式会社 **ワセダセツトリング**

代表取締役	望月 惟男	(昭和24応化卒)
代表取締役	宇野 昌彦	(昭和35機械卒)
代表取締役	直江 良一	

東京都新宿区戸塚町1丁目285

電話 池袋 (971) 1758
(984) 0700:6938

98-176

547-57