

デンプン危機を救った酵素ブドウ糖

中 村 亦 夫

結晶ブドウ糖はショ糖に比べると、実に爽やかな味であるが、甘味の点では 2/3 以下とされている。そこでその価格をショ糖の 2/3 以下まで下げることができれば、販路に心配はない。さて食料事情が好転するにつれて、さつまいもは生産過剰となり、それから生産されるデンプンの有効利用が重大問題とされたとき、従来の酸糖化法に代わる新しい酵素糖化法により、デンプンから上記以下の価格で結晶ブドウ糖を生産できたことは、まことに喜ばしい。

デンプン危機について

さつまいもは終戦直後には大きなリュックサックを背負って買い歩いたものであるが、食糧事情の好転とともに一般家庭の食卓からは姿を消し、その頃から生産過剰が始まった。だいたいさつまいもは工業原料としてアルコール発酵とデンプンに使用されるが、前者に関してはアルコールそのものが飲料以外にさほどの需要量がな

第 1 表 (単位 万 t)

	昭和 10 年	21 年	31 年	34 年
食 用	254	392	265	194
飼 料	48	34	99	138
種 子 用	25	46	29	27
デンプン用	18	35	194	240
酒 用	11	10	87	89
アルコール用	1	13	6	5
そ の 他	2	22	28	13
計	359	552	708	706

く、その原料としても糖蜜やパルプ廃液に比して割高である。またさつまいもデンプンはその用途としてその性質上他のデンプンと異なり、主として水あめやブドウ糖に限られている。この水あめはキャラメル、ドロップなどの菓子の原料として戦前から使用されているが、これとて需要面に限度がある。このように販路の狭められたさつまいもの生産は終戦の頃に比べてかなり増産されているので、生産過剰となるわけで、その価格維持のため農産物価格安定法で政府が買い上げたデンプンの量は年々増加の一方で 30 万トンを超してその金利と保管料だけでも年間 15 億円にもなるという。

その昔デンプンの消費打開策として、人造米の増産が呼ばれ、食料研究所にいる友人の鈴木君などはこの新しい製法を発明し、急遽特許を通してもらって普及につとめた時期もあって、一時は市販されて小生も数回食べた経験がある。しかし本当の米も豊作続きなどで不足しないようになり、人造米の打開策は功を奏しなかったようである。

つぎに考えられた打開策が結晶ブドウ糖の増産であった。米国ではショ糖の 10% 程度が消費されているので、わが国でもそれにならって 10% に当たる 10 万 t を開拓しようというもので、これができればデンプンの過剰を免れる外、ショ糖の消費を肩がわりすることによる原糖輸入の外貨節約にもなるという一石二鳥の名案であ

る。そこで政府はその製造工場には農林水産公庫から有利な条件で資金を貸し出し、また製品に対しては原糖割当券(一種の補助金)をつける補助政策をとり、また技術面では食糧研究所が中心となった農林水産技術会議などで、この問題が真剣に討議されたものである。しかし当時(昭和 34 年)酸糖化法で造った結晶ブドウ糖は、このような補助政策にもかかわらず、原料デンプンの価格の高い関係もあるが kg 当たり 90 円以上(ショ糖は kg 当たり約 130 円)であって新製品というハンディーも手伝って販路が延びず、デンプン危機はさらに続きそうであった。ちょうどこの時期に“天の恵み”のように新しい酵素法によるブドウ糖の製法が開発されてきたのであった。

酸糖化法について

ここでまず、従来のブドウ糖の製法を簡単に説明しよう。デンプンを酸で加水分解すれば、分解度に応じて粉末水あめ(15~20%) 晒水あめ(40~60%) 液状ブドウ糖(65~75%) 粒状ブドウ糖(80~85%) 粉末ブドウ糖(90~95%) などができる。わが国ではデンプン乳に主としてシュウ酸を加え、オートクレーブで高温分解し、炭酸カルシウムで中和した後、活性炭やイオン交換樹脂で精製してから濃縮して製品とする。結晶ブドウ糖はできる限り分解を進めた糖化液を、長い時間(4~7 日間)かけて結晶させてから分蜜機にかけて造る。結晶に長時間を要する理由は含水ブドウ糖がショ糖と異なり結晶し難いためと、高分子の不純物を含むためと考えられる。ところでデンプンを酸で加水分解する場合、水あめのように分解度の進まぬものはよいのであるが、分解が進むにつれて生成したブドウ糖が反転作用でイソマルトースやゲンチオピオースのような 1-6 結合をもったオリゴ糖を生ずる。このうち後者は β 型の結合した非発酵性糖で特殊な苦味があり、固形ブドウ糖の悪い味の原因である。さて結晶ブドウ糖製造のとき生ずる廃糖蜜(ハイドロール)はこのものが多量に含有されるので、苦味が強くショ糖廃蜜に比して利用価値が低く、ひいては結晶ブドウ糖の価格を高めた。そのためハイドロールは再度酸糖化して使用するのであるが、よりよい有効利用が大きな問題となっていた。なおこの反転糖の生成量は糖化液の濃度が増すにしたがって急激に増加するため、結晶ブ

ドウ糖の製造の際は 20% ぐらいの薄い状態で加水分解せねばならず、濃縮その他の点で不利である。この関係から結晶ブドウ糖は水あめ (kg 当たり 60 円) に比し割高であったのである。

酵素糖化法について

酵素でデンプンを糖化する方法としては、酸糖化法が発展するよりずっと昔から麦芽による水あめの製造があったわけであるが、麦芽のアミラーゼ (デンプン分解酵素の総称) は比較的おだやかで、製品は麦芽糖が主成分であってブドウ糖は非常に少ない。この水あめは栄養価や特殊な風味はあるが、酸糖化法による水あめにすっかり押されていた。

さてわが国では、アミラーゼの研究が非常に進んでおり、その結晶化や理論の面でも世界のトップをゆくといっても過言ではないはずである。工業的にいってもデンプン質原料からアルコール発酵する際の液体麴をみても、オリジナリティーは米国にあったにせよ、その菌種や方法については世界のいずれの国よりも進んでいるのである。こうして昭和 34 年酵素糖化法が企業化されるまでには理論的にも技術的にもそれを開発するには十分のところまで進んでいたのであるが、この方法がわが国で開発されるきっかけとなったのは、やはり米国で、Corn Pro 社で酵素法によってブドウ糖を造っているという情報であった。あとで判明したことであるが、これはせいぜいパイロットプラント程度で、デンプンを酸で液化した後糖化酵素を働かすもので、さほど分解度も高いものでなかったけれど、とにかく酸糖化法による結晶ブドウ糖の製造に困りぬいていた際のことで、この情報が導火線となった。それからまた非常に幸いなことは、細菌アミラーゼによる高温連続瞬間液化法がその時までに開発されていたことである。細菌アミラーゼは特に福本博士らにより十分に研究せられ、抜糖剤などとして商品化されていたものであるが、麦芽水あめの製造に際してデンプンを液化するとき、デンプン乳にこれを加えておいて 85~90°C の温度の槽へ連続的に流下して瞬間的にデンプンを液化する方法で、この液はる過も容易であり、糖化酵素の基質としては最適であって、水あめ製造 (さきにも述べたように量としては僅かではあったが) に画期的な発明であった。このことで、わが国が幸いだったことは細菌アミラーゼはコンスターチのような穀類デンプンには作用し難く、根球デンプンであるさつまいもデンプンをよく液化して、糖化酵素の絶好の基質とすることである。だいたい酵素は好き嫌いが多く、その作用する基質によって、働きが異なるのであるが、穀類デンプンのようにミセルの強固なものは細菌アミラーゼでは液化しない粒子を残し、これはまた糖化アミラーゼによっても糖化されないのである。

糖化酵素に関しては工業的にはさきにも述べたように

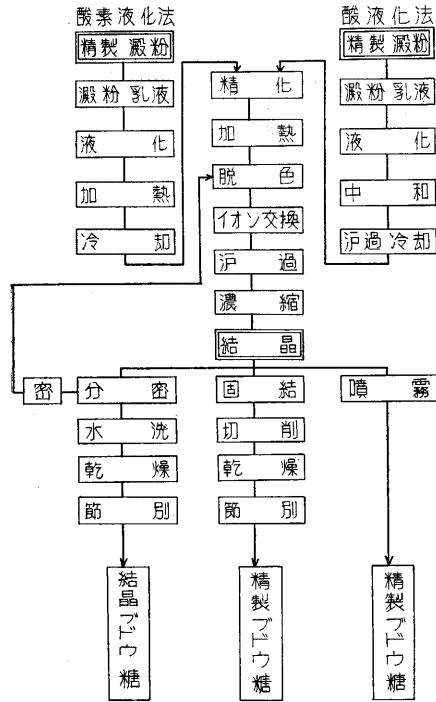
アルコール醱酵の液体麴などで十分に強力なものが分かっていたのであるが、高濃度 (30~40%) の糊液からブドウ糖を造る場合には問題がある。それはアルコール醱酵の場合はデンプン濃度はたかだか 16% であり、それに糖化とアルコール醱酵が並行して進むために生成した糖濃度はさらに低い状態にある。

いま糖化力の強い酵素を有するアミロ菌、黄麴、黒麴および不完全酵母菌などのアミラーゼをみると、これらは α デキストリナーゼ、グルコシダーゼおよびトランスグルコシダーゼなどが組み合わされている。 α デキストリナーゼは α -アミラーゼとも称されるものでデンプンを大きく切ってゆくものであり、グルコシダーゼはデンプンを端から一つ一つ切ってブドウ糖を造るものであり、最後のトランスグルコシダーゼはマルトースを分解してブドウ糖を造るとき、そのエネルギーでブドウ糖からイソマルトースを合成する酵素である。このトランスグルコシダーゼは基質の濃度が高ければ高いほどその力が強いが、薄い場合にはマルトースを分解するだけでマルターゼのように作用する。そのためアルコール発酵の際にはブドウ糖濃度が低いのでこの酵素の存在は問題とならないのであるが、ブドウ糖製造に際しては絶対邪魔となるので、この酵素のほとんどない菌が必要である。この菌としてはアミロ菌の一種である *Rhizopus niveus* や不完全酵母菌の *Endomyces fibuliger* がある。液体麴として強力だったアワモリなどアスペルギルス属のものはトランスグルコシダーゼがあって不適である。とにかくこの選ばれた菌は α デキストリナーゼと α グルコシダーゼの作用で、よく液化された糊液であればほとんど 98~99% まで分解する能力がある。まことに驚くべき事実である。

以上のような次第で酵素糖化法は第 1 図のフローシートのようにして造られるのであるが、この利点としては反転糖の心配がほとんどないため糖化濃度を酸糖化法の倍近く (30~40%) まで高めることができ、生成糖にはゲンチオビオースはまったくないので廃糖蜜も味がよいので食用に供することができる。糖化時間は二昼夜から三昼夜かかるけれど、糖化などの設備は耐酸や耐圧の要がないし、温度はずっと低く 55°C にしておけばよい。とにかく最も長所となることは分解度が非常に良いことで、結晶ブドウ糖製造には収率その他の点で有利であるほか、そのまま製粉して造った製品 (精製ブドウ糖とよばれる) も風味その他の点で優れているので、ほとんど結晶ブドウ糖と同様に使用できることである。しかも価格の点で kg 当たり前者が 75 円、後者が 70 円程度で造られるようになったため販路が著しく延びてきたわけである。

デンプン液化の問題

このように成功した酵素法にも、まだ問題点があるのであって、糖化酵素の液体麴による製造法であるとか、



第1図 酵素糖化法の製造工程

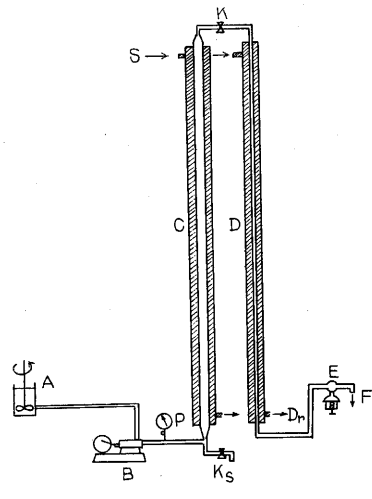
糖化の前処理である液化の問題などがあるが、特に後者は私どもの研究室でも手がけてきたので紹介しよう。

さきにも述べたようにわが国が酵素法で分蜜も行わずに分解度が98~99%といった製品を造り得たのは、糖化酵素の優秀であることは無論であるが、さつまいもデンプンが非常に糖化酵素の作用を受け易いことと、細菌アミラーゼによる高温液化法を採用していることによる。いま米国のようにデンプンの液化を酸で行なうと、さつまいもデンプンを使用しても分解度は糖化酵素をかなり多量に使用してさえ分解度を96%以上こすことが困難である。またコンスターチや小麦デンプンなど穀類デンプンは細菌アミラーゼによって液化し難いので、酸液化法によらねばならず、結果として分解度が低いこととなる。

以上で判明するように分解度を高めるには酵素液化法によらなければならないが、これに使用できる原料デンプンは穀類デンプンのようにミセルの固いものは不適であるほか、さつまいもデンプンですら品質によって液化し難いものもある。そこで糖化酵素のお気に召すようにデンプンを酸液化できないかが問題となる。ところで酸液化した糊液がなぜ糖化酵素で分解が進まぬかという理由は明確ではないのである。

さてデンプンを酸液化する場合、従来はバッチ法で行なわれてきたことと思われるが、これを連続的に液化することにより糖化酵素による分解度を改善したいというのが私どもの研究であった。私どもは以前に酸糖化法に

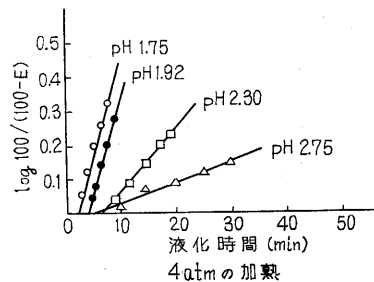
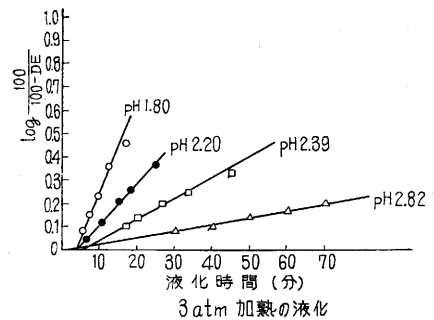
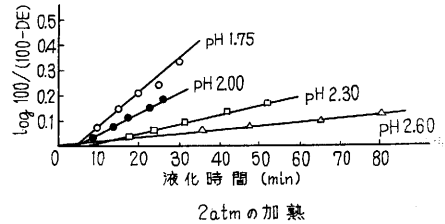
よるブドウ糖製造の中間試験の際使用した間接加熱方式による縦型連続糖化装置の滞留管を除いた加熱管部分を使用してこの試験を進めた。第2図がその略図である。



第2図

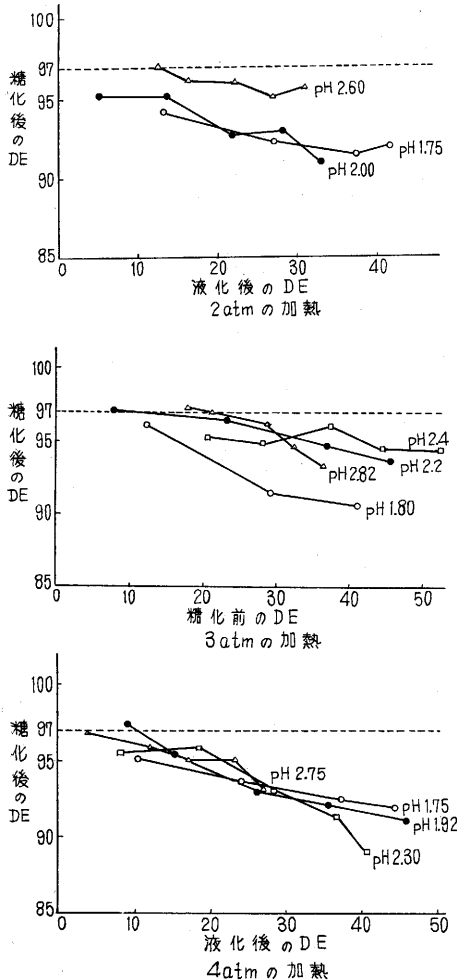
を行なってみた。まずデンプン乳を送入してC管に充填した後、所定の圧力の加熱用水蒸気を送り込み、圧力計Pがその圧を示してから、経時的にサンプリングコックK_sから試料を採取した。

いまこの結果を整理すると第3図のようになる。DE



第3図

とは還元力のブドウ糖換算値を固形分で割った値であるが、 $100/(100-DE)$ の意味は最初とその経時後のグルコシド結合の比とほぼみなすことができよう。図でわかるように各 pH の値を結んだものは、よい直線をなしており、ただ原点を通らずにある経過時間のところで横軸を切っている。後者は加水分解反応を起こすまでのタイムラグらしいが、このことを補正して計算すると、グルコシド結合が1分子反応で分解してゆくとみなすことができる。なおこの加水分解が水素イオンによる触媒作用によるとして、その値で速度恒数 K を割った値 k は各加熱圧力につき一定であり、またこの k は加熱温度との関係はアルヘニウスの式に当てはまる。このように加熱管中では、DE 50 以下ではいまだ反転現象もなく均一な分解反応が起こっていると考えられる。



第 4 図

つぎに以上のようにして作製した酸液化試料を炭酸カルシウムで中和した後、対デンプン 0.5% の糖化酵素を加えて 55°C で 72 時間糖化した。その結果が第 4 図であるが、全般的に液化後の DE が低いほど糖化後の

第 2 表

	gr/100ml	直糖	全糖	DE	分解率
1 日 目	34.4	31.1	34.95	90.4	89.0
2	35.5	34.05	35.52	96.0	95.7
3	35.5	34.65	35.82	97.6	96.7
4	35.7	34.8	35.4	97.5	98.4
イオン交換質	27.8	27.2	27.8	97.9	97.9
製品(溶解)	17.2	16.7	17.0	97.2	98.2

加熱圧力 4atm
 pH 2.7
 送 入 速 度 16 分/10 l
 使用デンプン 72 kg
 液 量 160 l (デンプン量 57 kg)
 グルコチーム 350 g (0.6% 対デンプン)

第 3 表 ブドウ糖以外のオリゴ糖の分布 (%)

	マルトース	イソマルトース	パノース	その他のオリゴ糖
水 あ め	6.7	31.0	32.0	30.3
酸 液 化	5.3	45.9	17.2	31.6
酵 素 液 化	5.1	42.0	19.9	33.0

DE が高く、pH に関しては 1.7~1.8 といったものは糖化率が悪く、pH 2.6~2.8 といった高いものがよい。

バッチ法では pH 2.6~2.8 といった高い pH を使用することや、分解度を DE 5~6 といった低いところで止めるということは不可能と考えられ、連続方式の利点をこの面でも発見した。

以上の基礎実験をもとにして、この装置を連続的に働かして中間試験を試みた結果を第 2 表で示すように、かなりよい結果が得られた。その後の試験でも同一条件で酵素液化の品とかなり近い結果が得られている。

最後に酸液化したものと酵素液化したものの糖化酵素作用の相異をブドウ糖のみ消費する *Praecisus* 菌とペーパークロマトグラフィーとを使用して研究中であるが、その結果の 1 例が第 3 表である。

まだ結論は出ていないが、酸液化で DE の高いものはイソマルトースが多くなり、極端に低いものはややもすると二次的に白沈を生ずるが、上手に使えば酸液化はデンプンの品質によって酵素液化より有利のことと考えられる。

む す び

第 4 表 デンプンの生産と消費 (単位 万 t)

	昭 30	31	32	33	34	35
生産量	54.8	51.5	49.2	53.5	69.2	62.8
消費量	44.0	47.5	48.8	46.5	61.3	67.1
差	10.8	4.0	0.4	7.0	7.9	-4.3

第 4 表でもわかるように 35 年度デンプンの消費量が生産量を上回ったことは、酵素法によるブドウ糖の製造法の開発によるところが主な原因と考えられる。なお私もその方法の改善に少しでも役立てばと努力中である。

(1992 年 5 月 18 日受理)