[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol.59, No. 8, pp.779~786, 1985]

甘蔗汁の限外濾過膜透過性

田幸正邦, 高良 満, 仲村実久

(琉球大学農学部農芸化学科)

昭和 60 年 1 月 24 日 受 理

Membrane Permeability of Ultrafiltered Cane Juice

Masakuni TAKO, Mitsuru TAKARA and Sanehisa NAKAMURA

*Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture,
University of the Ryukyus, Nishihara-cho, Okinawa 903-01*

Permeability under different type of membranes (PM or YM) was studied on the flux and quality of ultrafiltered cane juice. Membrane types PM-30, PM-10, YM-5 and YM-2 were used. The flux of raw juice had a high value when ultrafiltration was performed with PM-30, PM-10 and YM-5 membrane. Juice flux was improved remarkably after liming at 85°C with all membranes, except with YM-2. The flux dropped within a few minutes to two-third in limed juice with PM-30 and PM-10 membrane, but did not drop when ultrafiltered with YM-5 membrane. YM-5 membrane produced a higher flux value than PM-10 membrane after reaching a permeation volume to 70 ml. Polysaccharide and protein contents in the permeate at optimum liming conditions (pH 8.1 liming at 10°C and pH 7.0 liming at 85°C) were lowest. The permeation of sucrose was lowest when juice limed at 85°C was ultrafiltered with YM-5 membrane. In comparative tests, membrane YM-5 was more suitable for ultrafiltration of raw and limed cane juice.

(Received January 24, 1985)

緒 論

前報⁽¹⁾で、著者らは甘蔗汁を所定の pH に 10, 30 または 85°C で石灰添加により調整し、それぞれの甘蔗汁を、PM-10 膜 (分画分子量 10,000) を使用して 80°C で限外濾過を行った結果、それぞれ pH 8.1, 7.8, または 7.0 で最大透過流束を示し、前二者の透過液の pH はそれぞれ 7.2 または 7.3 に低下したが、これらの透過液は純糖率が高く、残存石灰量も低い値を有したことから、製糖工程でも清浄汁の pH が 7.2~7.3 (コールドライミング) および pH 7.0 (ホットライミング) となるように石灰添加を行えば、砂糖の収量が增大する可能性があることを報告した。

一方、限外濾過法の製糖工程への利用の研究が行われ^(2~4)、岸原ら⁽⁴⁾は無処理および石灰添加甘蔗汁の限外

濾過を行う場合、分画分子量 30,000 および 10,000 の膜 (PM-30 および PM-10) を使用すると高い透過流束が得られ、透過液の純糖率が高く、低い色価を有することから、これらの膜が適していると報告している。しかしながら、前報⁽¹⁾で著者らが明らかにしたように、PM-30 膜を使用して石灰添加甘蔗汁の限外濾過を行うと、透過時間の経過に伴い、流束が著しく減少することがわかった。

本報では、分画分子量の異なる限外濾過膜を使用し、垂直流方式によって一定の条件で無処理または石灰添加甘蔗汁の限外濾過を行い、それらの膜透過性について、透過流束、糖度、透過液および残留液に溶存する多糖類および蛋白質質量等を調べ、その相互関係を中心に比較検討した。

実験材料および方法

1. 実験材料 甘蔗は N: Co 310 (琉球大学農学部 附属農場産) を使用し, テストミルで 2 回圧搾を行い, 1 ロット約 2.0 l を調製して細目金網 (80 mesh) で濾過後, 供試した.

2. 石灰添加 甘蔗汁 (500 ml) を 10°C または 85°C に保ち, pH メーター (SS-2 型, ベックマン社製) を使用して, 3 分間ガラス棒で攪拌しながら所定の pH になるまで石灰乳 (37 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{l}$) を滴下した.

3. 限外濾過 限外濾過器は UHP-76 (垂直流濾過式, 東洋科学産業製) を使用し, 膜は PM-30 (材質, ポリスルホン系, 分画分子量, 30,000), PM-10 (10,000), YM-5 (材質, セルロース系, 5000) または YM-2 (1000, いずれもアミコン社製) を使用した. 限外濾過は前報⁽¹⁾と同様の条件で甘蔗汁 370 ml を供給して 4.0 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (窒素ガス下), 700 rpm (攪拌子の回転速度) および 67°C (恒温槽中) で行った.

4. 糖度, 全糖, 還元糖および蛋白質の測定 糖度はミッチェルリッヒ検糖旋光計, ブリックスはブリックス計およびスピンドルブリックス計 (0~25 度) で測定し, 全糖はフェノール硫酸法⁽⁵⁾, また還元糖はソモギー・ネルソン法⁽⁶⁾, さらに蛋白質はケルダール法によ

Fig. 1. Permeation Flux of Raw Juice as a Function of Permeation Volume at 67°C. The membranes used were Amicon PM-30, PM-10, YM-5 and YM-2 membrane, respectively. Pressure, 4.0 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$; stirring speed, 700 rpm. ●, PM-30; ○, PM-10; ○, YM-5; ○, YM-2.

った. なお, 蔗糖の阻止率は次式によって算出した.

$$\text{阻止率} = (1 - \frac{\text{透過液の糖度またはブリックス}}{\text{供給液の糖度またはブリックス}}) \times 100 \quad (1)$$

5. 多糖類および蛋白質の分離・測定 無処理または石灰添加甘蔗汁の透過液および残液, 残液はあらかじめ東洋濾紙 No. 5 B で濾過, 50 ml に 2 倍量のエタノールを添加, 多糖類および蛋白質等の高分子物質を沈殿させ, 15,000 rpm で 30 分間遠心分離, 沈殿物を 66% エタノールで 2 回洗浄後蒸留水に溶解, 100 ml に定容し, 全糖, 還元糖および蛋白質の測定に供した.

前述の 100 ml に定容した溶液 10 ml を 2 N 硫酸溶液とし, 3 時間 100°C で加水分解を行い, 炭酸バリウムで中和後還元糖の測定を行い, 加水分解前の還元糖量よりも増加した量を多糖類とした.

Fig. 2. Permeation Flux of Limed Juice as a Function of Permeation Volume at 67°C. ----, limed at 10°C; —, limed at 85°C. pH of limed juice with PM-30: ○, 8.1; ●, 7.0; with PM-10: △, 8.1; ▲, 7.0; with YM-5: ○, 6.7; ●, 7.0; ○, 7.2; ○, 7.8; ○, 8.1; ○, 8.0; with YM-2, □, 6.7; ■, 7.0; □, 7.2.

Table I. Contents of Sucrose in Juices Ultrafiltered with PM-30, PM-10 YM-5 and YM-2 at 67°C

	Sucrose (% w/v)	°Bx (Spindle)	°Bx (Ref)
PM-30			
Feed juice	17.4	19.5	17.5
Residual juice	18.0	20.7	18.3
Permeated juice	15.3	17.5	16.0
Rejection of sucrose (%) ^a	12.1	10.3	8.6
PM-10			
Feed juice	17.4	19.5	17.5
Residual juice	18.0	20.2	18.4
Permeated juice	15.3	17.6	16.0
Rejection of sucrose (%) ^a	12.1	9.7	8.6
YM-5			
Feed juice	17.2	19.1	17.2
Residual juice	17.3	20.5	18.0
Permeated juice	15.3	17.6	16.0
Rejection of sucrose (%) ^a	11.0	7.9	7.0
YM-2			
Feed juice	17.2	19.1	17.2
Residual juice	17.3	20.4	18.0
Permeated juice	13.2	16.3	14.2
Rejection of sucrose (%) ^a	23.3	14.7	17.4

^a Rejection of sucrose = (1 - permeated juice/feed juice) × 100

実験結果

1. 透過流束

無処理の甘蔗汁を分画分子量の異なる膜を使用して限外濾過を行い、透過流束と透過液量との関係を Fig. 1 に示した。なお、PM-30 膜 (分画分子量 30,000)、PM-10 膜 (10,000)、YM-5 膜 (5000) および YM-2 膜 (1000) の蒸留水 10 ml の透過時間はそれぞれ 2.5 秒、5.5 秒、2 分 15 秒および 9 分 20 秒 (4 kg/cm², 700 rpm, 室温) であった。透過流束は、いずれも初束から 20 ml の間で増大する傾向を示した。PM-30、PM-10 および YM-5 膜の透過流束は高く、60 ml まではほぼ同値であった。しかしながら、PM-30 および PM-10 膜の流束はその後徐々に減少し、とくに PM-30 膜のそれは著しかった。これは、甘蔗汁中に溶存する多糖類や蛋白質等の高分子物質による膜の目詰まりが生じたことによるものと考えられた。一方、YM-2 膜の透過流束は前三者に比較して著しく低い値を示した。

Table I に Fig. 1 で得た透過液および残液の糖度、ブリックス (°Bx) およびそれらの阻止率を示した。甘蔗汁は限外濾過を行うと糖度および Bx のいずれも減少した。すなわち、PM-30、PM-10、YM-5 および YM-2 膜を使用して限外濾過を行うと、糖度の阻止率はそれぞれ

Fig. 3. Effect of Degree of Liming on Flux at 67°C. Juice was limed at 10 (----) and 85 (—) °C. Flux was calculated on basis of the 50 ml of permeate. Membrane: ●, PM-30; ○, PM-10; ◐, YM-5; □, YM-2.

Table II. Contents of Total Sugar, Reducing Sugar and Protein in Juice Permeated with PM-30 at 67°C

		pH of feed juice						
		5.3 ^a	6.7	7.0	7.2	7.8	8.1	8.5
Liming tem., 10°C								
Total sugar (mg/ml)	residual juice	0.549				0.331	0.290	0.314
	permeated juice	0.206				0.143	0.154	0.156
Reducing sugar (mg/ml)								
Before hydrolysis (mg/ml)	res. juice	0.056				0.030	0.025	0.027
	perm. juice	0.043				0.008	0.009	0.010
After hydrolysis (mg/ml)	res. juice	0.513				0.224	0.209	0.211
	perm. juice	0.231				0.192	0.176	0.175
Protein (mg/ml)	res. juice	0.383				0.193	0.123	0.135
	perm. juice	0.150				0.070	0.053	0.090
Rejection of sucrose (%) ^b		12.1				15.1	9.0	10.5
Liming tem., 35°C								
Total sugar (mg/ml)	res. juice		0.308	0.285	0.287			
	perm. juice		0.140	0.139	0.144			
Reducing sugar (mg/ml)								
Before hydrolysis	res. juice		0.015	0.019	0.019			
	perm. juice		0.070	0.080	0.080			
After hydrolysis	res. juice		0.211	0.205	0.208			
	perm. juice		0.135	0.120	0.125			
Protein (mg/ml)	res. juice		0.140	0.103	0.115			
	perm. juice		0.088	0.057	0.070			
Rejection of sucrose (%)			5.3	4.9	5.5			

^a Raw juice, ^b Rejection = (1 - sucrose of permeate / sucrose of feed) × 100.

12.1, 12.1, 11.0 および 23.3% であった。YM-5 膜の結果は透過流束のそれと符合し、PM-30 および PM-10 膜同様蔗糖の阻止率が YM-2 膜と比較して低かった。YM-2 膜の蔗糖の阻止率が高いのは、分画分子量 1000 の膜では蔗糖の膜透過が著しく阻害されることを示している。

次に、甘蔗汁を 10 または 85°C で所定の pH にライミング後限外濾過を行った。透過流束と流量との関係を Fig. 2 に示した。PM-30 および PM-10 膜を使用して測定した結果は最適 pH (pH 8.1, 10°C ライミング; pH 7.0, 85°C ライミング) のときのみ示したが、いずれも透過時間の経過に伴って流束が減少し、とくに PM-10 膜では初束は YM-5 膜のそれより高い値を示したが、70 ml で逆転して低い値を示した。PM-30 および PM-10 膜のこのような現象は甘蔗汁中に溶存する高分子物質 (多糖類および蛋白質) によって膜の目詰まりが生じたことによるものであろう。一方、YM-5 膜を使用して限外濾過を行うと、70 ml 以上の透過流束は PM-10 膜のそれより高く、PM-30 および PM-10 膜で見られるような著しい透過流束の減少は観察されなかった。このことは、YM-

5 膜を使用して石灰添加甘蔗汁の限外濾過を行うと、無処理甘蔗汁同様、膜の目詰まりが生じないことを示している。また、10°C でライミングを行うと、85°C ライミングの透過流束より低い値を示した。これは、10°C では石灰と多糖類および蛋白質等の高分子物質との凝集反応が不十分であることを示唆している。さらに、10°C ライミングでは透過時間の経過に伴う透過流束の減少率が 85°C ライミングのそれより高かった。この現象も溶存高分子物質が 85°C ライミングの甘蔗汁に比較して多量存在することを示唆している。一方、YM-2 膜を使用して限外濾過を行うと YM-5 膜の透過流束より著しく低い値を示し、透過流束は他の膜で見られる現象とは逆に、無処理甘蔗汁同様 10~20 ml の間で増大し、その後は一定値を示した。

2. 透過流束に及ぼす pH の影響

前述したように、甘蔗汁を 10°C または 85°C でライミングを行うと、それぞれ pH 8.1 または 7.0 で最大透過流束を得た⁽¹⁾。これらは、PM-30 または PM-10 膜を使用して測定した結果であるので、ここでは前者に加えてさらに分画分子量の小さい YM-5 および YM-2 膜の

Table III. Contents of Total Sugar, Reducing Sugar and Protein in Juice Permeated with PM-10 at 67°C

		pH of feed juice					
		5.3 ^a	6.7	7.0	7.2	7.8	8.1
Liming tem., 10°C							
Total sugar (mg/ml)	res. juice	0.552				0.356	0.338
	perm. juice	0.189				0.139	0.140
Reducing sugar (mg/ml)							
Before hydrolysis	res. juice	0.039				0.027	0.030
	perm. juice	0.028				0.007	0.006
After hydrolysis	res. juice	0.512				0.335	0.292
	perm. juice	0.259				0.138	0.115
Protein (mg/ml)	res. juice	0.297				0.175	0.135
	perm. juice	0.099				0.070	0.035
Rejection of sucrose (%) ^b		12.1				10.1	10.0
Liming tem., 85°C							
Total sugar (mg/ml)	res. juice		0.330	0.310	0.313		
	perm. juice		0.105	0.093	0.100		
Reducing sugar (mg/ml)							
Before hydrolysis	res. juice		0.020	0.020	0.021		
	perm. juice		0.007	0.006	0.008		
After hydrolysis	res. juice		0.331	0.285	0.301		
	perm. juice		0.128	0.105	0.123		
Protein (mg/ml)	res. juice		0.140	0.130	0.158		
	perm. juice		0.070	0.035	0.057		
Rejection of sucrose (%) ^b			9.5	6.4	9.8		

^a Raw juice, ^b Rejection = (1 - sucrose of permeate / sucrose of feed) × 100.

測定結果を Fig. 3 に示した。なお、透過流束は透過液量 50 ml のときの値を示した。いずれも pH 8.1 (10°C ライミング) および pH 7.0 (85°C ライミング) で高い透過流束を示し、その透過流束は膜の分画分子量が小さくなるに伴って減少し、YM-2 膜では著しく低い値を示した。また、85°C でライミングを行うと、10°C ライミングに比較していずれも高い透過流束を得た。とくに、YM-5 膜を使用して 85°C でライミングを行った甘蔗汁について限外濾過を行うと、高い透過流束、pH 7.0 で $0.100 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ($1 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} = 600 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$)、が得られ、PM-10 ($0.106 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) 膜に匹敵する値を示した。

3. 透過液および残液の多糖類および蛋白質含量

前項で YM-5 膜を使用して無処理および石灰添加甘蔗汁の限外濾過を行うと、膜の目詰まりによる透過流束の減少が見られず、透過流束も高い値を示すことがわかった。しかしながら、PM-30 および PM-10 膜では透過時間の経過に伴って透過流束が著しく減少したことから、最大透過流束を示す pH の甘蔗汁にも多量の多糖類や蛋白質等の高分子物質が溶存していることが示唆され

た。

ここでは、PM-30、PM-10、YM-5 および YM-2 膜を使用して前項で得た甘蔗汁の透過液および残液の多糖類および蛋白質の測定を行い、それぞれの膜の透過性を比較検討した。PM-30 膜を使用して得た透過液および残液の全糖、還元糖、蛋白質および蔗糖の阻止率を Table II に示した。無処理の甘蔗汁には 0.206 (透過液) および 0.549 (残液) mg/ml の全糖が存在するが、石灰添加により pH 8.1 (10°C ライミング) および pH 7.0 (85°C ライミング) の透過液ではそれぞれ 0.154 および 0.139 mg/ml、残液では 0.290 および 0.285 mg/ml に減少した。また、無処理および石灰添加甘蔗汁のいずれも酸加水分解前にはわずかの還元糖が検出されたが、加水分解により著しく増大した。これは、多糖類が酸加水分解により還元性を有する単糖類に変換したことを示している。その多糖類も石灰添加により 0.231 (透過液) および 0.513 (残液) mg/ml から透過液で 0.176 (10°C ライミング) および 0.120 (85°C ライミング) mg/ml に、残液では 0.209 および 0.205 mg/ml に減少した。さらに、蛋白質は無処理甘蔗汁には 0.150 (透過液) および 0.383

Table IV. Contents of Total Sugar, Reducing Sugar and Protein in Juice Permeated with YM-5 at 67°C

		pH of feed juice					
		5.3 ^a	6.7	7.0	7.2	7.8	8.1
Liming tem., 10°C							
Total sugar (mg/ml)	res. juice	0.560				0.329	0.303
	perm. juice	0.175				0.153	0.139
Reducing sugar (mg/ml)							
Before hydrolysis	res. juice	0.035				0.022	0.019
	perm. juice	0.017				0.010	0.009
After hydrolysis	res. juice	0.431				0.182	0.140
	perm. juice	0.206				0.160	0.126
Protein (mg/ml)	res. juice	0.310				0.158	0.140
	perm. juice	0.090				0.075	0.058
Rejection of sucrose (%) ^b		11.0				10.11	6.1
Liming tem., 85°C							
Total sugar (mg/ml)	res. juice		0.325	0.292	0.301		
	perm. juice		0.141	0.112	0.115		
Reducing sugar (mg/ml)							
Before hydrolysis	res. juice		0.018	0.016	0.017		
	perm. juice		0.009	0.008	0.008		
After hydrolysis	res. juice		0.156	0.130	0.133		
	perm. juice		0.127	0.123	0.125		
Protein (mg/ml)	res. juice		0.145	0.123	0.125		
	perm. juice		0.088	0.035	0.043		
Rejection of sucrose (%) ^b			8.6	2.9	7.5		

^a Raw juice, ^b Rejection = $(1 - \text{sucrose of permeate} / \text{sucrose of feed}) \times 100$.

(残液) mg/ml 存在するが, 石灰添加により透過液が 0.053 (10°C ライミング) および 0.057 (85°C ライミング) mg/ml に, 残液は 0.123 および 0.103 mg/ml に減少した。

Table III, IV および V は, それぞれ PM-10, YM-5 および YM-2 膜を使用して限外濾過を行った透過液と残液の多糖類, 蛋白質および蔗糖の阻止率を示したもので, 前二者については PM-30 膜の結果と同様の傾向が見られた。いずれも最大透過流束を示す pH で得た透過液には, 他の pH で得た透過溶液と比較して少量の多糖類および蛋白質が検出された。このことは最大透過流束を示す pH (pH 8.1, 10°C ライミング: pH 7.0, 85°C ライミング) で多量の多糖類および蛋白質等の高分子物質が石灰と凝集沈殿したことを示し, これらの条件で純糖率が最大値を示した前報⁽¹⁾の結果と符合している。pH 7.8 (Table II および III, 10°C ライミング) の透過液には pH 8.1 のそれより少ない全糖量が検出されたが, 残液には多量の全糖量が検出され, 両者を合計すると pH 8.1 のそれより多かった。これは, 溶存する比較的多量の多糖類が甘蔗汁の限外濾過膜の透過を阻止するこ

とにより, 流束が低下し, 透過する多糖類も pH 8.1 のそれより少量となったことによるものであろう。

一方, 蔗糖の阻止率は PM-30 膜 (Table II) で限外濾過を行うと, 10°C ライミングで 9.2% (pH 8.1), 85°C ライミングでは 5.5% (pH 7.0) であった。また, PM-10 膜では 10.0% および 6.4% で PM-30 膜とほぼ同様の結果を得た。さらに, YM-5 膜では 10°C ライミングで 6.1% と比較的高い値を示しているが, 85°C ライミングでは 2.9% で, 最も低い阻止率であった。この結果は前項の透過流束の結果と符合する。これは, 分画分子量 5000 の YM-5 膜を使用して石灰添加甘蔗汁の限外濾過を行うと, 膜の目詰まりが生ぜず, したがって蔗糖の透過性も良好であることを示している。しかしながら, さらに分画分子量の小さい YM-2 膜 (1000) では蔗糖の阻止率は 13.9% (10°C ライミング) および 12.5% (85°C ライミング) で前三者に比較して高い値を示した。

考 察

近年, 食品工業において限外濾過法が注目され⁽⁷⁾, 製

Table V. Contents of Total Sugar, Reducing Sugar and Protein in Juice Permeated with YM-2 at 67°C

		pH of feed juice						
		5.3 ^a	6.7	7.0	7.2	7.8	8.1	8.5
Liming tem., 10°C								
Total sugar (mg/ml)	res. juice	0.614				0.305	0.282	0.298
	perm. juice	0.163				0.086	0.080	0.095
Reducing sugar (mg/ml)								
Before hydrolysis	res. juice	0.019				0.010	0.007	0.009
	perm. juice	0.011				0.007	0.003	0.005
After hydrolysis	res. juice	0.506				0.276	0.266	0.265
	perm. juice	0.225				0.115	0.093	0.101
Protein (mg/ml)	res. juice	0.290				0.180	0.172	0.175
	perm. juice	0.096				0.035	0.018	0.021
Rejection of sucrose (%) ^b		16.7				15.9	13.9	14.3
Liming tem., 85°C								
Total sugar	res. juice		0.215	0.214	0.218			
	perm. juice		0.080	0.080	0.090			
Reducing sugar (mg/ml)								
Before hydrolysis	res. juice		0.021	0.022	0.023			
	perm. juice		0.013	0.012	0.015			
After hydrolysis	res. juice		0.250	0.244	0.243			
	perm. juice		0.098	0.096	0.097			
Protein (mg/ml)	res. juice		0.162	0.140	0.156			
	perm. juice		0.035	0.018	0.016			
Rejection of sucrose (%) ^b			12.6	12.5	13.5			

^a Raw juice, ^b Rejection = $(1 - \text{sucrose of permeate} / \text{sucrose of feed}) \times 100$.

糖工業への利用の可能性も検討されている^(2,4)。Mad-sen⁽²⁾ および岸原ら⁽⁴⁾は分画分子量の異なる限外濾過膜 (40,000~200) を使用して無処理および石灰添加甘蔗汁の膜透過性を調べた結果、甘蔗汁の限外濾過には分画分子量 30,000~10,000 の膜が適していると報告している。著者らは前報⁽¹⁾で分画分子量 10,000 の PM-10 膜を使用した場合も分画分子量 30,000 の PM-30 膜同様高い透過流束を示すことを明らかにした。しかしながら、PM-30 膜では透過時間の経過に伴って透過流束が著しく減少した。このような現象は甘蔗汁に溶存する多糖類や蛋白質等の高分子物質の吸着による膜の目詰まりが生じたことによるものであることを推察した。これは、製糖工程に限外濾過法を適用する際、膜の選択が最も大きな問題となることを指摘している、と考える。したがって、本報では分画分子量 30,000~1,000 の膜を使用して無処理および石灰添加甘蔗汁の限外濾過膜の透過性を比較検討した。

使用した PM-30 (分画分子量, 30,000), PM-10 (10,000), YM-5 (5000) および YM-2 (1000) 膜の蒸留水 10 ml の透過流束はそれぞれ 2.5 秒, 5.5 秒, 2 分 15

秒および 9 分 20 秒と著しく異なるにもかかわらず、前三者を使用した場合の無処理の甘蔗汁の透過流束は初束から 70 ml までほぼ同値の高い値を示し、その後時間の経過に伴って前二者 (PM-30 および PM-10 膜) の流束が次第に減少し、PM-30 膜のそれはとくに著しかった。一方、YM-5 膜の透過流束は時間の経過に伴ってわずかに減少したが、ほぼ一定の $0.08 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。

甘蔗汁の透過流束は石灰添加により著しく増大し、PM-30 および PM-10 膜では初流束は YM-5 膜のそれと比較して著しく高い値を示したが、時間の経過に伴って著しく減少し、PM-10 膜では 70 ml の透過時間で YM-5 膜のそれより低い値を示した。ポリスルホン系の膜 (PM 膜) は蛋白質の吸着が著しく生じ透過流束を減少させることが知られている⁽⁶⁾。本実験でも透過流束の減少が見られたが、これは石灰添加を行った甘蔗汁に溶存している蛋白質が膜に吸着し、目詰まりが生じたことによるものであろう。一方、YM-5 膜 (pH 7.0, 85°C ライミング) の初流束は $0.100 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ で、その後わずかに減少し、100 ml の流束は $0.094 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

min⁻¹であった。このことは、セルロース系の YM-5 膜では可溶性高分子物質による膜の目詰まりは PM-30 および PM-10 膜に比較して少ないことを示している。

このように、石灰添加を行った甘蔗汁にもかなりの量の高分子物質が溶存することが示唆された。そこで、無処理および石灰添加を行った甘蔗汁の透過液および残液の多糖類および蛋白質含量を測定した。無処理の甘蔗汁の限外濾過を行うと約 70~78% の多糖類や蛋白質が膜を透過せず残留することがわかった。甘蔗汁に石灰添加を行うと、約 50~60% の多糖類や蛋白質が石灰との凝集反応により不溶化し除去され、残りの約 70~80% のそれらが膜を透過せず限外濾過器内に残留することがわかった。

一方、甘蔗汁の限外濾過を行うと、高分子同様蔗糖の透過も膜によって阻止された。Madsen⁽²⁾ は分画分子量 6000 の膜を使用して限外濾過を行うと、透過液の品質は最も良いが、蔗糖の阻止率が高い (15%) ことから、実用には適しないと報告している。しかしながら、本実験では、10°C ライミングで蔗糖の阻止率は 6.1% (pH 8.1) であるが、85°C ライミングでは 2.9% (pH 7.0) と著しく低い値を示した。これは、同様の条件で PM-30 膜 (4.9%) および PM-10 膜 (6.4%) を使用して限外濾過を行った結果よりも低い値であった。また、YM-5 膜は目詰まりが生じないことから、使用後の再生力も高く、透過流束の低下が見られない。

このような結果および考察から、分画分子量 5000 の YM-5 膜は甘蔗汁の透過性にすぐれている膜といえよう。本報では、材質の異なる 2 種の膜透過性を調べたが、次報で分画分子の異なるセルロース系の YM 膜を使用して甘蔗汁の膜透過性を詳しく比較検討する予定である。

要 約

分画分子量の異なる 2 種の膜、PM-30 (分画分子量, 30,000), PM-10 (10,000) および YM-5 (5000), YM-2 (1000) を使用して無処理および石灰添加甘蔗汁の限外濾過を行い、透過流束、透過液および残液の糖度、多糖

類および蛋白質の測定を行い、甘蔗汁の膜透過性を比較検討した。

無処理の甘蔗汁を YM-5 膜を使用して限外濾過を行うと、PM-30 膜を使用した場合に得られる透過流束に匹敵する高い流束が得られ、その流束は長時間濾過を行ってもわずかに減少するのみであった。

石灰添加甘蔗汁でも YM-5 膜を使用して限外濾過を行うと、透過流束が PM-10 膜のそれより透過流量 70 ml 以後で高い値を示し、その後も減少せず高い流束を維持した。

膜による蔗糖の透過阻止率は YM-5 膜を使用して 85°C でライミングを行った甘蔗汁が最も低い値 (2.9%) を示した。

このような結果から、YM-5 膜は甘蔗汁の透過性にすぐれていることが明らかとなった。また限外濾過法を製糖工程に適用する場合は蛋白質吸着性の少ない膜の選定が重要であることも明らかとなった。

終りにご助言を賜った琉球大学農学部國府田佳弘教授、神戸大学農学部河本正彦教授および岸原士郎助手に感謝の意を表する。本研究は昭和 59 年度文部省科学研究助成による“サトウキビの総合利用システムに関する研究 (課題番号 59390021)”の一環である。

- (1) 田幸正邦, 中山義勝, 仲村実久, 岸原士郎, 河本正彦: 農化, **58**, 685 (1984).
- (2) R. F. Madsen: *Int. Sugar J.*, **75**, 163 (1973).
- (3) G. W. Vane: *La Sucrierie Belge*, **96**, 277 (1977).
- (4) S. Kishihara, S. Fujii and M. Komoto: *Int. Sugar J.*, **83**, 35 (1981).
- (5) M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers and F. Smith: *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956).
- (6) 福井作蔵: 「還元糖の定量法」, 東京大学出版会, 1969, p. 10.
- (7) 野村男次: 「食品工業と膜利用」, 野村男次, 大矢晴彦監修, 幸書房, 1983, p. 3.
- (8) D. J. Nichols and M. Cheryan: *J. Food Sci.*, **46**, 367 (1981).