

果汁のイオン交換処理について (第1報)

グレープ・ジュースの安定性に対するイオン交換処理の影響 (其の1)

加 賀 美 元 男 (山梨大学醸酵研究所)

緒 言

果汁を長期間にわたって保存する際、従来それを殺菌するか或は微生物を除去する方法がとられており、それには現在の所、加熱^{1,2)}、冷蔵³⁾、濾過^{2,4,5)}あるいは防腐剤、特に安息香酸及びその塩類⁶⁻⁹⁾や亜硫酸⁷⁾の添加等が行われている。なお電氣的エネルギーによる果汁の殺菌も注目されている¹⁰⁾。

以上の如く果汁の安定化には物理的あるいは化学的に種々な方法が行われており、かなりの効果も得られているが、著者が今までブドウ果汁をイオン交換処理した場合、極めて醗酵し難いことが経験されたので、これがジュースの醗酵防止に応用できるか否かについて試験を行つたので、その結果を報告する。

実 験 の 部

I. 供試果汁

昭和29年9月、山梨県善光寺町で採取したブドウ (Delaware) 25kg を用い除梗後、破砕機により破砕し原料1kg 当り 0.4l の搾汁を得る程度に木製小型圧搾機により圧搾し、得られた果汁 (Bilg. 18.0, pH3.14) を実験に供した。

II. イオン交換処理方法

Amberlite IR-120 (強酸型)、Amberlite IRA-410 (強塩基型) 及び Amberlite IR-45 (弱塩基型) を用い各イオン交換体は夫々、内径35mm、高さ370mmの硝子製円筒の充填塔に100mlづつ充填し Table 1 の如く単床法或は複床法によつて果汁を処理した。

Table 1. Ion-exchange resins used in the treatment of grape juice by column method

Treatment	Resin	Exchanger type	Active group	Behavior
A	Amberlite IR-120	Cation	Sulfuric	Strongly acidic
B	Amberlite IR-120	Cation	Sulfuric	Strongly acidic
	// IRA-410	Anion	Modified amine	// basic
C	Amberlite IRA-410	Anion	Modified amine	Strongly basic
	// IR-120	Cation	Sulfuric	// acidic
D	Amberlite IR-120	Cation	Sulfuric	Strongly acidic
	// IRA-410	Anion	Modified amine	// basic
	// IR-120	Cation	Sulfuric	// acidic
E	Amberlite IRA-140	Anion	Modified amine	Strongly basic
	// IR-120	Cation	Sulfuric	// acidic
	// IRA-410	Anion	Modified amine	// basic
F	Amberlite IR-120	Cation	Sulfuric	Strongly acidic
	// IR-45	Anion	Modified amine	Weakly basic
G	Amberlite IR-45	Anion	Modified amine	Weakly basic
	// IR-120	Cation	Sulfuric	Strongly acidic

Ⅲ. イオン交換処理果汁の成分

上記の如くイオン交換処理した果汁の成分を次のように分析した。

A. 果汁成分の分析方法

(1) 総酸度: 試料25mlを約250mlに稀釈し1%フェノール・フタレーンを指示薬として0.1N苛性ソーダで滴定した¹¹⁾。

(2) 総灰分: 試料25mlを525°C以下にて灰化させ秤量した¹¹⁾。

(3) 灰分の塩基度: 試料を灰化させて得られた灰分に0.1N塩酸を過剰に添加し、加熱、冷却後メチルオレンジ指示薬を数滴添加し過剰の酸を0.1N苛性ソーダで滴定した¹¹⁾。

(4) カルシウム: 試料15mlより得られた灰分を、濃塩酸にて処理を行いたる後、蒸発乾涸し、濃硝酸に溶解せしめ、24時間放置後シリカを濾別し定量は焰光スペクトルによる分光分析によつて行つた¹²⁾。

(5) カリウム: 試料よりの灰分を塩酸処理したる後、過塩素酸法¹³⁾により定量した。

(6) 銅: 試料10~25mlに硫酸及び過マンガン酸カリを加えたる後、やや過剰の硫酸アンモ溶液を加える。次にSDDC試薬(ジエチルジチオカルバミン酸ソーダの1%アルコール溶液)を加えたる後、四塩化炭素とアルコールの混合溶液を以つて処理する。ここに得られた抽出液を標準銅溶液のそれと共に比色定量を行つた¹⁴⁾。

(7) 全窒素及び磷酸: 試料にサルチル酸と硫酸との混合溶液を加えて放置後、チオ硫酸ソーダ溶液と酸塩化セレンを加えて浸漬する。(i) 全窒素は、この浸漬液にネスラー試薬を加え、同じように処理した標準液の一列を用いて比色定量し、(ii) 磷酸は浸漬液にモリブデン酸アンモ溶液及び1, 2, 4-アミノナフトスルホン酸溶液を加えて標準液と共に比色定量した¹⁵⁾。

(8) pH: ガラス電極pHメーターにより測定した。

B. 果汁成分の分析結果

1. 滴定酸度及びpH

原果汁は陽イオン交換の単床法により滴定酸度が、それより約30%増加しpHは原果汁の3に対し2に低下した。複床法の強酸性と強塩基性の樹脂との併用(Table 2)においては滴定酸度が原果汁の2~6%に減少しpHは3~4の値を示した。また強塩基性樹脂に代つて弱塩基型の陰イオン交換体(IR-45)を併用させた場合、その滴定酸度は低下し60~40%程度でありpHは2.5前後の値を示した。

Table 2. Ion-exchange treatment and its effect on juice composition.

Juice	Total acid as tartarid	Total ash	Alkalinity of ash	pH	Constituents				
					Ca	K	Cu	PO ₄	N
Grams per l					mg per l				
A	9.60	0.32	1.41*	2.17	5	503	6.5	335	Trace
B	0.30	0.14	1.17	4.05	5	512	1.7	Trace	//
C	0.32	0.16	1.21	3.41	3	488	5.7	//	//
D	0.43	0.13	0.86	3.19	1	337	2.3	//	//
E	0.14	0.13	1.17	3.24	4	485	1.8	//	//
F	1.58	0.25	1.84	2.88	4	531	3.8	//	//
G	4.73	0.17	1.37	2.36	3	497	5.8	//	//
nil	7.50	2.78	21.85	3.14	132	1,244	30.7	381	710

* ml of N-Acid per l

2. 総灰分及びその塩基度

総灰分は陽イオン交換によつて原果汁の約12%に減少し、陰イオン交換との複床法を行うことによつて更に減少し原果汁の5~9%となつた。また、その示す塩基度はイオン交換処理によつて、いずれも原果汁の5%内外の値を示した。

3. 主な陽イオン

次に主な陽イオン組成の変化を調べてみると、カルシウムは、いずれも陽イオン交換処理の工程を経ることによつて約95%吸着除去され、カリは60%内外の除去率を示し、銅はその80~90%が除去された。また磷酸及び全窒素についてみると、磷は陽イオン交換によつて原果汁より約10%が除去され、これに陰イオン交換の工程が伴うと殆んど完全に吸着除去された。窒素は処理液中には殆んど認められなかつたが、これはイオン交換体に吸着除去されるものの他 REID^{16,17}らの述べている如く、処理された果汁のイオン強度の変化による蛋白質の沈澱も、その原因の一つとなつているものと思われるが、この点については、なお詳細に検討する積りである。

IV. イオン交換処理果汁の醗酵試験

上記の如き変化を受けた果汁を用い、微生物の生育に及ぼす影響について試験を行うため、前述の方法によりイオン交換処理された各果汁に塩酸或は苛性ソーダを加え、そのpHを未処理の原果汁のpHに調整した後、予め殺菌した300ml容、綿栓三角フラスコに200mlづつ分注し加熱殺菌を行い、次の酵母試料(a)及び(b)を別々に0.5 ml宛接種した。

(a) ブドウ酒酵母を接種した場合

麹汁寒天に25°Cにて48時間、斜面培養したブドウ酒酵母(OC-2)を脱イオン水20mlに懸濁せしむ。

(b) 醗酵した果汁の滓を接種した場合

未処理の原果汁(約150ml)を室温に3日間放置し活潑に醗酵したものを遠心分離にかけ、上澄を除去して得られた沈渣(主として微生物混合体)を20mlの脱イオン水に懸濁せしむ。

而して各果汁を25°Cにおいて培養し、果汁内に於ける菌体の生育を Thoma の血球計数器で観察した結果は Fig. 1 及び Fig. 2 の通りで酵母試料として用いた(a)及び(b)の、いずれに対しても、その生育は殆んど認められなかつた。

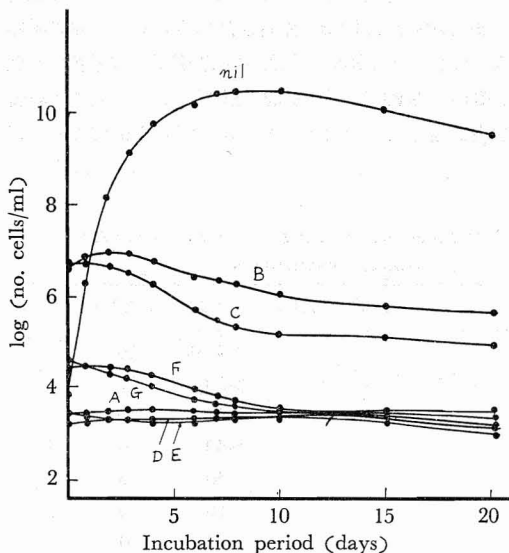


Figure 1. Growth curve of a pure wine yeast (OC-2) in grape juice treated with ion exchangers.

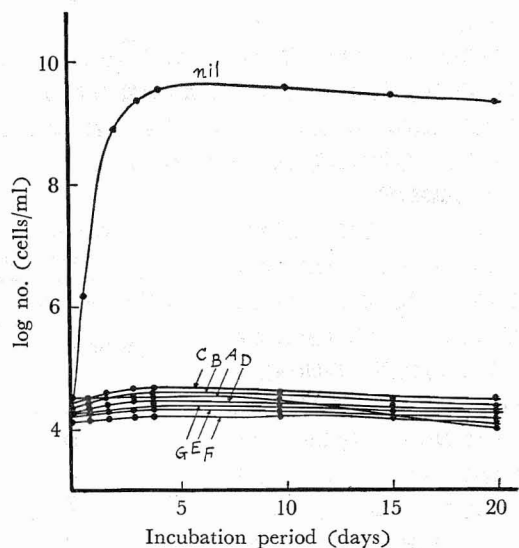


Figure 2. Growth curve of the mixed microflora in grape juice treated with ion exchangers.

V. 無機栄養源を添加した場合の醗酵試験

イオン交換処理された果汁の栄養素に関しては、その絶対量と同時に、あるイオンの濃度の比率も重要な関係を有するものと思われるが、この処理された果汁についての、それらの詳細な関係は未だ不明であるが、ブドウ果汁のイオン交換処理によつて注目される要素の中、窒素、磷酸及びカルシウムをとり Table 3 の如く磷酸アンモ、硫酸アンモ、塩化カルシウム及び塩化アンモの4種類の塩類を個々別々に或は組合せて処理された果汁

Table 3. The addition of salts to the grape juice treated with ion exchangers.

Juice	Constituents added to the juice				
	Ca ^{a)}	PO ₄ ^{b)}	SO ₃ ^{c)}	Cl ^{d)}	N
ml per 1					
A-1	—	—	2,029	—	710
2	—	2,409	—	—	710
3	127	—	—	225	—
4	—	—	—	1,797	710
B-1	125	—	—	221	—
2	99	—	—	175	—
3	60	—	—	106	—
4	34	—	—	60	—
5	—	2,409	—	—	710
6	—	—	2,029	—	710
7	—	—	—	1,797	710
8	126	—	—	2,020	710
9	123	780	656	851	710

a) as CaCl₂, b) as (NH₄)₂HPO₄, c) as (NH₄)₂SO₄, d) as CaCl₂ and NH₄Cl, added to the juice.

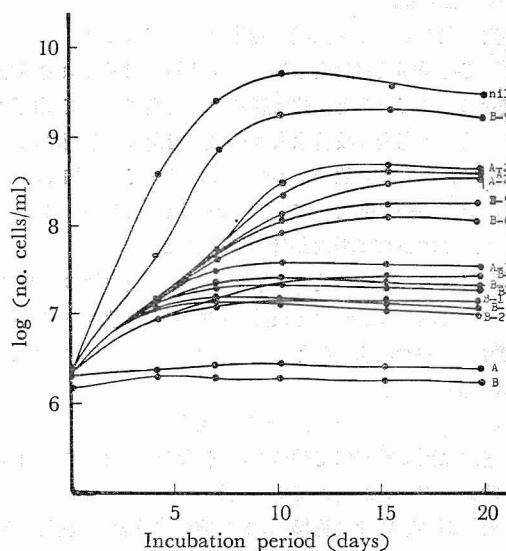


Figure 3. Growth curve of the mixed microflora in treated juice after adding the salts.

並びにその組合せ方の間には、また顕著な相違は認められなかったが未処理の原果汁中の増殖率よりも著しく低く、更にその後の3日間においては4種類の塩類を同時に添加した果汁(B-9)と他の添加方法との間には顕著な差異が認められ、前者の生育は未処理の果汁の場合と同程度に達した。またカルシウムの濃度の相違による菌の生育上の変化には確定的な傾向は認められなかった。

VI. 防黴試験

なおカビに対しては抗黴物質としてデヒドロ酢酸(DHA)を用い、稀釈法にて発育阻止濃度を比較した。即ち殺菌した試験管に供試果汁(Table 4)を9ml宛分注し、間歇殺菌を行い、これにDHA水溶液1mlを加えて総量10mlになった時、丁度その所要濃度(Table 4)となる如く予め殺菌水に無菌的に溶解して置く。供試菌は、天然に果汁に発育せるカビ(主として *Penicillium* 及び *Aspergillus*)の

Table 4. The effectiveness of antifungal substance—DHA—on grape juice treated with ion exchangers

DHA conc. %	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	Control
Juice-A					>50 ^{a)}	10	6
B					>50	11	4
C					>50	10	4
D					>50	10	4
E					>50	8	4
F					>50	10	5
G					>50	10	5
nil	>50	32	20	17	8	4	3

a) Duration in days in which the samples are maintained in unspoiled state.

麹汁寒天培地(4~5日)の孢子懸垂液(孢子 $10^8 \sim 10^9$ /ml)の1白金耳を上記試料10mlに接種した。接種を終った各果汁は30°Cの恒温室中に保存し日を追って観察した。

斯くの如くしてDHAによる発育阻止濃度を比較した結果、原果汁に対しては0.05%で50日間、カビの発生を防止するのに対し処理果汁では0.002%(即ち約 $\frac{1}{50}$)で同じ目的が達せられた(Table 4)。

VII. 貯蔵試験

果汁は外界より出来る限り絶縁して貯蔵することが一般的な常識であり、このような状態の下において果汁に対するイオン交換処理の影響は、期待された様に得られたが、この結果は、ある一面より見ると試験中、或る限度以上は無菌的な条件の下において得られた結果とも考えられるので、別にこれら処理された果汁及び原果汁を何等防腐的な予防策を講ずることなく、室温において開放的に放置したが観察期間中(約6ヶ月)処理された果汁において醗酵状態は認められなかった。

この様にしてブドウ果汁のイオン交換処理は微生物の生育に必要な栄養素の部分的な除去に有効であり、微生物的に変質しにくくなることを知った。

総 括

- (1) ブドウ果汁の醗酵を防止する方法の1つとしてイオン交換処理による影響について試験を行った。
- (2) イオン交換の処理方法として強酸型陽イオン交換体による単床法、或はそれと強塩基型又は弱塩基型陰イオン交換体による複床法によつて果汁を処理した。
- (3) 果汁の醗酵は陽イオン交換処理による陽イオンのみの除去によつて殆んど完全に防止することが出来た。
- (4) イオン交換体によつて処理された果汁に対し塩化カルシウム、磷酸アンモン、硫酸アンモン及び塩化アンモンの4種類の塩類を個々別々に、あるいは組合せて添加した結果、接種後1週間では4種類の塩類を同時に添加した果汁と他の添加方法との間に、菌の生育に顕著な差異が認められ、前者は未処理の果汁の場合と同程度に達した。

終りに臨み本報告に対し御校閲を賜つた小原教授に深謝致します。また本研究費の一部は明治屋、三鱗会より仰いだことを附記し謝意を表します。

(本報の概要は昭和31年4月、日本農芸化学会大会で講演した)

文 献

- 1) GACHOT, H.: Boissons, **28**, 17 (1955).
- 2) MARSHALL, R.: Mich. Agr. Exp. Sta. Circ. Bull., **206**, 1 (1947).
- 3) LEE, F.A., ROBINSON, W.B., HENING, J.C. and PEDERSON, C.S.: N.Y. state Agr. Expt. Sta. Bull., **743**, 1 (1950).
- 4) JENNY, J.: Landw. Jahr. der Schweiz, **1944**, 149 (1944).
- 5) KOCH, J.: Rhein. Weintztg., **2**, 30 (1952).
- 6) LUTHI, H.: Obst-Weinbau., **56**, 41 (1947).
- 7) TRESSLER, D.K. and JOSLYN, M.S.: Fruit and Vegetable Juice Production. The Avi Publ. Co. Inc. New York (1954).
- 8) POE, C.F. and FIELD, J.T.: Fruit Prod., **27**, 112 (1947).
- 9) MORSE, R.G.: Food Res., **16**, 1 (1951).
- 10) PROCTOR, B. E. and GOLDBLITH, S.: Advances in Food Research, **3**, 119 (1951).
- 11) Official Methods of Analysis of the A.O.A.C. 7th ed., Washington (1950).
- 12) SIDWELL, A.P. and CAIN, R.F.: Food Tech., **9**, 438 (1955).
- 13) 実験農芸化学: 上巻, 東京 (1954).
- 14) AULT, R.G., HUNDSON, E.G. and WHITEHOUSE, A.G.R.: J. Inst. Brew., **61**, 39 (1955).
- 15) KELLEY, O.J.: Anal. Chem., **18**, 319 (1946).
- 16) REID, A.F. and JONES, F.: Ind. Eng. Chem., **43**, 1072 (1951).
- 17) REID, A.F. and JONES, F.: Am. J. Clin. Path., **19**, 10 (1949).

(昭和31, 7, 1受理)

Reprinted from
The Journal of Fermentation Technology.
Vol. 34, No. 11

On the Ion-exchange Treatment for Fruit Juices (I)
Effects of the Ion-exchange Treatment on the Stability of Grape Juice (1)

Motoo KAGAMI (Research Institute of Ferment., Yamanashi Univ.)

It was indicated in the course of experiment on the deacidification of grape must with ion exchange resins that such treated juices would be insufficient to support the growth of micro-organisms and therefore somewhat difficult to undergo fermentation. If this were so, it would be of a considerable practical importance.

Grape juice was passed through a column of cation exchanger of strongly acid type to remove cations or through both columns of the above cation exchanger and an anion exchanger of strongly or weakly basic type to desalt.

Observations were made, not only on the subsequent susceptibility to fermentation by a pure wine yeast and the mixed microflora obtained from the untreated juice, but also on the effects of the addition of salts to cation-free juice. Fermentation was inhibited by removal of cations only, and after incubation for a week the amount of growth in the juice supplemented with the four salts (Table 3) was of the same order as in the untreated juice (Figure 3).