

## セラミック MF 膜によるパーシャル分解ペクチンを含有した 清澄リンゴジュースの開発

原田三郎<sup>§</sup>, 鈴木涼子, 谷猪由紀, 城斗志夫\*, 太田英明\*\*, 渡辺敦夫

新潟大学大学院自然科学研究科

\* 新潟大学農学部

\*\* 中村学園大学

### Development of New Type Clarified Apple Juice Containing Partially Enzymatic Degraded Pectin through Ceramic MF Membrane

Saburo Harada<sup>§</sup>, Ryouko Suzuki, Yuki Tanii, Toshio Joh\*,  
Hideaki Ohta\*\* and Atsuo Watanabe

Graduate School of Science and Technology, Niigata University,  
8050, 2-no-cho, Ikarashi, Niigata, 950-2181

\* Department of Applied Biological Chemistry, Niigata University,  
8050, 2-no-cho, Ikarashi, Niigata, 950-2181

\*\* Department of Food Science and Nutrition, Nakamura Gakuen University,  
5-7-1, Befu, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0198

We developed a new type apple juice containing partially enzymatic degraded pectin which is clarified through ceramic MF membrane, since the apple pectin is considered as a functional material being good for human health. The molecular weight of water soluble pectin (WSP) in original apple juice was approximately distributed in 20 000 to 3 000 000. The higher molecular weight WSP in original juice showed the lower permeability through the MF membrane. It was considered that higher molecular weight WSP formed a fouling layer of a self-rejection type dynamic membrane on the MF membrane and inhibited the permeation of WSP.

Permeability of WSP on filtrating to volume reduction factor (VRF) 2.5 was only 5.7% on a basis of concentration. Therefore, higher molecular weight WSP was partially degraded by a pectic enzyme, of which molecular weight over 1 000 000 disappeared by the treatment at 20°C for 5 min.

The permeability of WSP on filtrating to VRF 2.5 was largely improved to 55% on a basis of concentration by this treatment. The precipitation of pectin in the new type apple juice was not observed during 100 days storage at room temperature. It was demonstrated that the enzymatic partial degradation of pectin was a useful method to produce clarified WSP containing apple juice containing WSP treated with ceramic membrane.

(Received Jul. 22, 2003 ; Accepted Dec. 3, 2003)

わが国における果汁飲料の消費量は約 100 万 kL であり、リンゴ果汁はその 20% を占めている<sup>1)</sup>。リンゴ果汁には搾汁後酵素を失活させるために加熱殺菌した後、パルプ分を篩別除去した混濁タイプ果汁と、濁り成分であるパルプ及びペクチンを取り除いた清澄タイプ果汁がある。後者はパルプを分離後にペクチン分解酵素剤で処理しケイ藻土をろ過助剤として清澄ろ過したものと、搾汁・殺菌後に果

汁を限外ろ過 (UF) 膜処理して清澄化したものとの 2 種類がある<sup>2)</sup>。UF 膜処理は加熱臭が発生しないので、より新鮮な果汁が製造できる長所が認められている。

近年では廉価な輸入リンゴ果汁の多くが清澄タイプ果汁であり、このため清澄リンゴ果汁の消費が急速に伸びてきた。一方、混濁リンゴ果汁の特徴の一つであるリンゴペクチンは食物繊維の機能として、重金属の吸着能や整腸作用のほかにも「抗腫瘍能」や「活性酸素捕捉能」も報告され<sup>3,4)</sup>、その生理機能が注目されている。しかし、現在市販されている清澄リンゴ果汁では本成分はほとんど含まれておらず、この点を改善した新規な清澄リンゴ果汁が強く求

〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050

\* 〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050

\*\* 〒814-0198 福岡市城南区別府 5-7-1

§ 連絡先 (Corresponding author), sharada@ngk-nft.co.jp

められている<sup>5)</sup>。

清澄リンゴ果汁にペクチンを含有させることは、二次沈殿(おり)発生の原因となることから試みられてこなかったが、果汁の使用法や貯蔵方法が多様化する中で、ペクチンの生理機能を重要視した用途展開が期待される。

清澄リンゴ果汁製造のための膜処理では、分画分子量(20000~30000)の高分子膜が使用されている。しかし、UF膜を透過できないペクチンやパルプが膜のファウリングを引き起こし、透過流束を低下させるだけでなく膜洗浄も困難にするために、ペクチン分解酵素を併用する方法<sup>6)~8)</sup>や遠心分離してUF膜処理する方法<sup>9)</sup>が試みられている。

ところで、セラミック膜は耐久性が高く洗浄性及び殺菌性に優れていることから、最近では無菌化ろ過<sup>10)</sup>あるいはメンブレンバイオリアクター<sup>11)</sup>などにおいて適用例が拡大している。そこで、著者らはセラミック膜の特徴を活用した生理機能性に富むペクチンを含有する新規な清澄リンゴ果汁を製造するために、細孔径0.1 $\mu\text{m}$ のセラミック精密ろ過(MF)膜を使用して、水溶性ペクチン(Water Soluble Pectin:以後、WSPという)の透過性と運転条件との関係について検討を加えた。その結果、ペクチナーゼを使用し低温・短時間でWSPをパーシャル分解することにより、WSP含有清澄果汁を安定して製造できることが分かったのでここに報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 実験材料

リンゴ(*Malus domestica* Brorkh.)果汁は工業的に生産される方法で調製した。つまり、リンゴを選果、洗浄、破碎後に褐変防止を目的としてアスコルビン酸を果汁に対して(0.7~1.0)mg/g添加して搾汁、95 $^{\circ}\text{C}$ で30秒間加熱殺菌・酵素失活させ常温まで急速冷却した。さらに、パルプ調整のため遠心分離を行い-20 $^{\circ}\text{C}$ 下に冷凍、工場内に保管した。

工場内に保管した果汁は解凍した後95 $^{\circ}\text{C}$ で30秒間殺菌し、2L容ペットボトルに熱間充填して密封した。これを-20 $^{\circ}\text{C}$ 下に冷凍し実験場に冷凍輸送後、同温度下で保管し、これらを適時解凍し実験に供した。本報告では、この試料を原果汁と称すことにした。

### 2. 膜ろ過操作

#### (1) 膜ろ過装置

日本ガイシ(株)製セラミックMF膜モジュールを組込んだ2つのクロスフロー試験機(試験機A及び試験機B)を使用した。膜材質はアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )で細孔径0.1 $\mu\text{m}$ 、膜構造はモノリス型で直径3mmの流路が同心円状に中央部1穴、その外側に6穴、さらにその外側12穴、最外側に18穴の合計37流路が形成され、長さは50cmである。この膜の最外周部の18流路または外側2列の30流路をガス

ケットで閉塞させ、19流路(試験機A:有効膜面積0.09 $\text{m}^2$ )または7流路(試験機B:有効膜面積0.033 $\text{m}^2$ )として使用した。

なお、膜の細孔径は無菌化ろ過をも想定しているため、医薬品プロセスでの除菌に関するGMP指標<sup>12)</sup>を参考に選定した。

2つの試験機とも果汁温度を一定に制御できるように熱交換器が装備されている。原果汁の試験は、試験機Aへ20Lの液を供して行った。パーシャル分解果汁の試験では、分解時間を制御して分解度を均一にするために処理量を小さくし、試験機Bへ2Lの液を供して試験した。

#### (2) 膜ろ過操作

膜ろ過は全てクロスフローろ過で行った。ろ過方式としては定流束ろ過と定圧ろ過を試験した。

定流束ろ過試験では純水を膜モジュールの透過液側に充満密封後、果汁を保持液側に供給して循環させ運転を開始した。所定の循環流量及び圧力条件に達した段階で透過液ノズルからマイクロチューブポンプ(東京理化工機(株)製、MP-3N型)を用いて設定流量で透過液を取り出した。ろ過開始初期には透過液は封入した純水と混合して取り出されるが、糖の膜透過率は100%であったので透過液の糖度でペクチン濃度を補正した。

定圧ろ過試験では透過液側に抵抗が生じないように、透過液側を空の状態にして運転を開始した。圧力設定は背圧調整バルブの開閉で行った。このバルブを全開とした場合、膜モジュール出口での圧力は0となった。全ての試験において果汁の温度は(20 $\pm$ 0.3) $^{\circ}\text{C}$ に保った。

本研究ではWSPの透過性を評価するために、WSPの透過率と透過流束を測定し、容量減少率(Volume Reduction Factor:以後、VRFという)との関係で示した。

WSPの透過率 $P$ [-]は(1)式<sup>13)</sup>で計算した。

$$P = C_P / C_R \quad (1)$$

ここで、 $C_R$ は保持液中のWSP濃度[mg/L]、 $C_P$ は透過液中のWSP濃度[mg/L]である。

VRF[-]は(2)式<sup>13)</sup>で表される。

$$VRF = V_F / V_R = V_F / (V_F - V_P) \quad (2)$$

ここで、 $V_F$ は供給液量[L]、 $V_R$ は保持液量[L]、 $V_P$ は透過液量[L]である。

WSP移動状態を示すものとして、原果汁と清澄果汁をWSP濃度基準で比較するために、濃度保持率 $CR$ [-]を(3)式で定義した。

$$CR = TC_P / C_{FO} \quad (3)$$

ここで、 $TC_P$ は全透過果汁(清澄果汁)中のWSP濃度[mg/L]、 $C_{FO}$ は原果汁中のWSP濃度[mg/L]である。

### 3. WSPの酵素処理

原果汁中のWSPを酵素で加水分解して低分子化した。酵素は協和化成(株)の*Aspergillus niger*由来のペクチナーゼSS(酵素SSと称す)及びペクチナーゼST(酵素

STと称す)を使用した。酵素SSは主としてペクチナーゼのみの活性を有し至適温度は65°C、至適pHは4.0である。酵素STはペクチナーゼ活性のほかにセルラーゼ活性、プロテアーゼ活性、アミラーゼ活性を7:2:0.5:0.5の比率で有する酵素である。

パーシャル分解では、酵素SSをリンゴ果汁へ0.01% (w/v) 添加し、果汁品質への影響が小さい20°Cで(3~8)分間反応させた後、直ちに熱水に浸漬したコイル型熱交換器のチューブ内に流して5分間で90°Cまで加熱して酵素を失活させ、直ちに20°Cまで冷却した。加熱に5分間を要したのは、試験装置が実験用のものであり短時間で急速温度上昇が行えなかったためであり、効率的な加熱器を使用することで、より短時間での処理は可能である。

同様に、酵素STについてはペクチナーゼの含量比率が0.7であるので、リンゴ果汁への添加量を0.014% (w/v) とし、反応条件及び失活処理条件は同一とした。

酵素による全分解は酵素SSをリンゴ果汁へ0.01% (w/v) 添加し40°Cで2時間反応させた後、パーシャル分解と同じ方法で失活処理した。

#### 4. WSPの分析

##### (1) WSPの抽出と定量

70%エタノール溶液に不溶で、水に可溶なものをカルバゾール法で定量しWSPとした。

果汁2.0mL (WSP濃度80mg/L以下)を遠心沈殿管に採り、99.5%エタノールを5mL加えて混合した後3000rpm (1500g)で10分間遠心分離した。この沈殿に70%エタノール水溶液5mLを加えて振とう溶解し、3000rpmで10分間遠心分離して上澄液を捨てる操作を(10~15)回繰り返した。上澄液においてフェノール硫酸法<sup>14)</sup>で糖が検出されなくなるまで洗浄して得られた沈殿に純水4.0mLを加え24時間放置して溶解し、定量及び分子量分布の分析試料とした<sup>15)</sup>。

WSPの定量はカルバゾール硫酸法<sup>16)</sup>に準拠した。すなわち、前項にしたがって抽出した分析試料0.5mLを試験管に採り濃硫酸3mLを加え、ガラス栓をして沸騰水浴中で10分間加熱後、直ちに氷水中で3分間冷却した。0.05% (w/v)カルバゾール試薬を0.25mL加えて30°Cで60分間反応させた後、524nmの吸光度を測定した。

分光光度計は島津製作所製UV160を使用した。 $\alpha$ -D-ガラクトロン酸1水和物の(1~80)mg/Lで作成した検量線を使用し、無水ガラクトロン酸へ換算してペクチン量を求めた。

##### (2) WSP分子量分布の測定

分析試料についてゲルろ過クロマトグラフィーで分子量分布を測定した。操作条件は以下の通りである。分離ゲルはSephacryl S-400 HR (Pharmacia Biotech社製)、カラムサイズは内径26mm×ベッド長680mm (ベッド容積=360mL)である。供試量は4mLとし溶出液は0.1M塩化

ナトリウム水溶液、展開流速1mL/分として6°Cで操作した。分子量のマーカースはブルーデキストラン2000000、デキストリン70000及び40000を使用した。フラクション容量は6mLで採取し、カルバゾール硫酸法で測定した。

透過液から調製した分析試料については、分画分子量14000の透析チューブ (Viskase社製, seamless cellulose tubing UC8-32-25)内に20mLを封入し、PEG20000で脱水処理し容量調整後、5倍濃縮液として分析に供した。

##### (3) 二次沈殿試験

透過果汁の二次沈殿(おり)試験は、蓋つき透明ガラス容器に果汁を充填し、蓋を緩く閉めてアルミホイルを被せ、121°Cで20分間オートクレーブ処理して滅菌後、キャップを強く締めて室温に静置し目視で沈殿の有無を観察した。

##### (4) その他

原果汁の糖度測定にはアタゴ製のデジタル糖度計 (PR-101)を使用した。

### 実験結果及び考察

#### 1. 原果汁に含まれるWSPのMF膜透過

##### (1) 低透過流束域でのWSP透過

MF膜で阻止される主要な果汁成分はパルプ及びペクチンである。大谷らはナシ果汁の清澄化を検討し、ペクチンが膜面にファウリングを起こし自己阻止型のダイナミック膜を形成することを報告している<sup>17)</sup>。

一方、MF膜ろ過において適度に透過流束を低く抑えることで、膜表面のファウリングを極小にとどめるcritical flux (以後、安定流束という)が存在することが報告されている<sup>18)~20)</sup>。

本研究はWSPを透過させ、WSP入りの清澄果汁を作成することが目的であり、膜面にダイナミック膜が形成されると果汁中のWSPの膜透過が阻害されることが懸念されるので、低圧・低流束でのろ過操作が適するものと考えられた。

ダイナミック膜の形成を抑制する目的でクロスフロー線速を大きくし、パルプなどの粒子による細孔の閉塞を強めないために、低圧または低透過流束でろ過する方法でWSPの透過試験を行った。クロスフロー線速は3.5m/sとし、平均膜間差圧0.10MPaで定圧ろ過を行った。さらに、定圧ろ過で得られた透過流束値よりも小さな値、つまり3及び10L・m<sup>-2</sup>・h<sup>-1</sup>での定流束ろ過で試験し、結果をFig. 1に示した。

VRF=4までの濃縮において、定流束ろ過では試験したVRF全域において設定値の透過流束を維持できたが、定圧ろ過ではVRFの増加につれて透過流束は著しく低下した。つまり、膜面のファウリングは定流束ろ過では小さく、定圧ろ過では大きく成長しているものと推測された。しかし、定流束ろ過においても、VRF増加に伴うWSP透過率

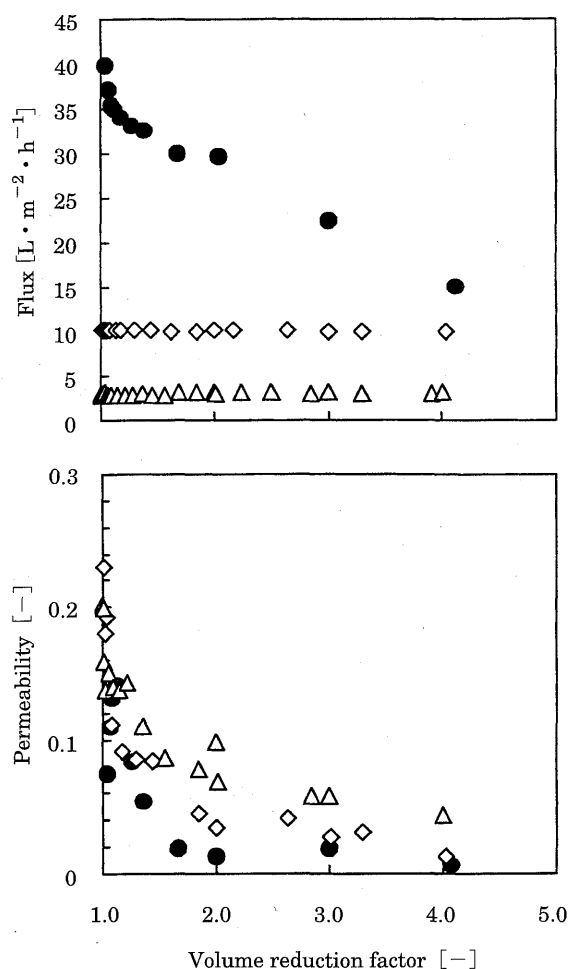


Fig. 1 Changes in flux and WSP permeability during the MF filtration of original apple juice

All runs were carried out at 3.5 m/s crossflow velocity by testing equipment A.

●, constant pressure filtration at 0.1 MPa; ◇, constant flux filtration at  $10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ; △, constant flux filtration at  $3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

の低下は顕著に測定され、 $3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ という低透過流速のときでさえも、 $\text{VRF}=4$ の時点では透過率は0.05以下まで減少した。このように、原果汁のセラミックMF膜ろ過ではWSPを有効に膜透過させることはできなかった。

透過流速には影響を及ぼさないような小さなファウリングでも、WSP透過率を低下させることが示された。

## (2) WSP分子量と透過率の検討

濃縮操作でのWSP透過を阻害する原因を検討するために、安定した透過流速を維持できた $10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ での定流速ろ過において、ろ過開始から20分、180分及び300分経過した時点での透過液及び保持液についてWSPの分子量分布を測定し、各分子量に対するWSP濃度から(1)式で計算して求めた分子量ごとの透過率をFig. 2に示した。なお、各測定時のVRFはそれぞれ1.03、1.30及び1.63で、WSP透過率はそれぞれ0.18、0.08及び0.08であった。

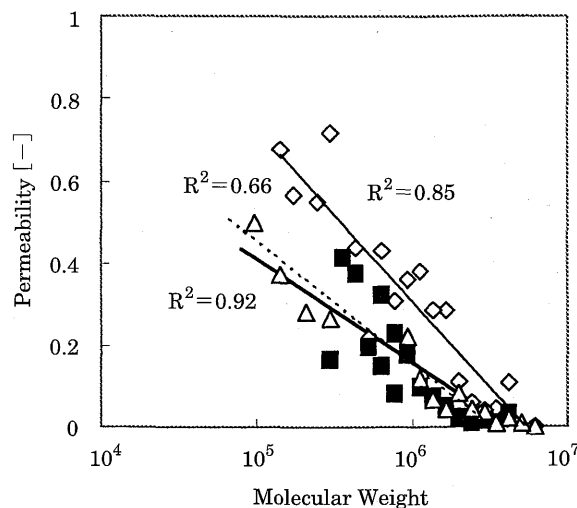


Fig. 2 Relation between molecular weight and permeability in original apple juice

This run was carried out at constant flux filtration at  $10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  by testing equipment A.

◇, 20 min; ■, 180 min; △, 300 min.

WSP分子量と透過率との間で得られた回帰線の決定係数 $R^2$ は0.65から0.98であり、透過率と分子量の間には有意の関係があるといえる。これから、WSP分子量が大きい画分ほど透過していないと判断された。

ろ過時間20分から180分への経過に伴う透過率の減少は、膜面のファウリングによるダイナミック膜効果が大きくなったためと考えられた。しかし、180分後と300分後とではWSP全濃度としての透過率に差が無いだけでなく、得られた回帰線の差が小さいので、組成の各分子量の透過率にも大差が無いと考えられる。これらのことから、WSP透過率に影響を及ぼす膜面のファウリングは、WSPの分子量が大きな画分によって引き起こされ、ろ過開始後の早い段階でダイナミック膜として完成し、低分子量画分のWSPについても透過率を大きく低下させるものと推察された。

## 2. 酵素によるWSPのパーシャル分解

### (1) WSP酵素分解物の分子量

前項の結果に基づき、膜面のファウリングの成長を遅らせWSPの透過率を向上させるために、WSPを酵素でパーシャル分解して膜ろ過することを検討した。酵素SSをリンゴ果汁へ0.01% (w/v) 添加し、 $20^\circ\text{C}$ で3分、5分及び8分間反応させ、各反応時間におけるWSPの分子量分布を測定した結果をFig. 3に示した。この結果から、分子量1000000以上の高分子画分がほぼ消失し、最大ピークが250000程度でWSPとしての残存率が89.8%と高い値を示した反応時間5分間を本試験での酵素処理時間として採用した。

酵素の種類による処理果汁中のWSPの分子量の変化を

Fig. 4 に示した、原果汁中の WSP の分子量は約 (20 000 ~ 3 000 000) の広い範囲に存在しており、分子量約 2 400 000 の位置に大きなピークを示したのに対し、酵素 SS でパーシャル分解した果汁ではより分子量の小さな約 250 000 の位置に、酵素 ST でパーシャル分解した果汁では分子量約 400 000, 140 000 と 40 000 の 3 つの位置にピークが現れた。酵素 SS で全分解を行った果汁では、ピークは見出されなかった。この結果からパーシャル分解した果汁の WSP は高分子としての分子量の大きさは残しており、ペクチンのもつ機能性もなお維持している可能性が大きいと推測した。

酵素 ST でパーシャル分解した果汁の WSP は原果汁に対して約 70% 残存していた。

(2) 酵素処理が透過流束と WSP 透過率に及ぼす影響  
膜入口圧力を  $P_1$ 、膜出口圧力を  $P_2$  としたとき、クロスフロー線速 3.5 m/s の条件で  $P_2=0$  となる圧力、つまり、圧力損失として生ずる圧力のみをろ過圧とした定圧ろ過で、酵素処理による透過流束と WSP 透過率への影響を検討した。本検討では  $VRF=2.5$  までとし、その結果を Fig. 5 に示した。

全分解した果汁の透過流束は原果汁での値の約 2 倍に上

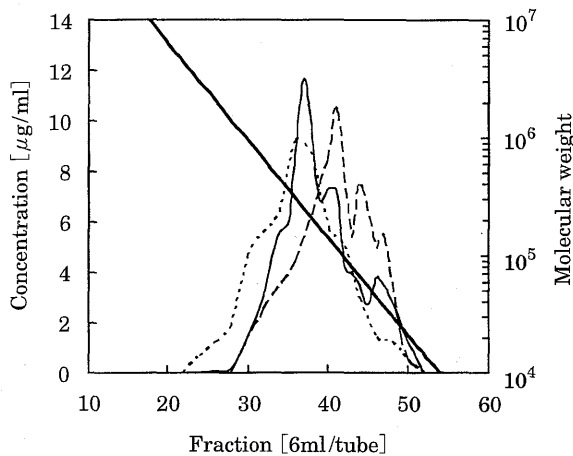


Fig. 3 Effect of enzymatic degradation time on molecular weight distribution

....., 3 min ; —, 5 min ; ---, 8 min ; ———, index of molecular weight.

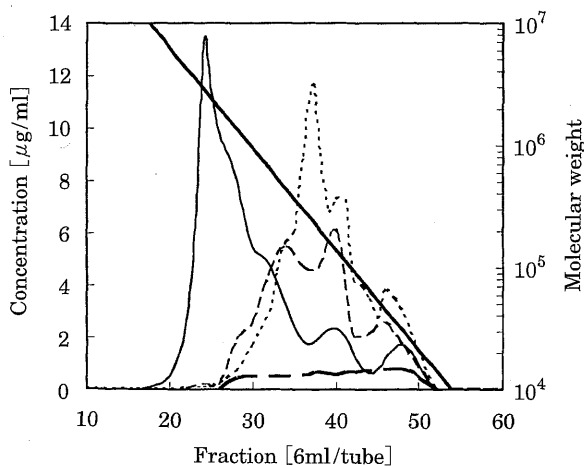


Fig. 4 Molecular weight distribution of WSP in apple juice obtained by various treatments

—, original apple juice ; ..... , partially degraded juice by Enzyme SS ; --- , partially degraded juice by Enzyme ST ; - - - , whole degraded juice by Enzyme SS ; ——— , index of molecular weight.

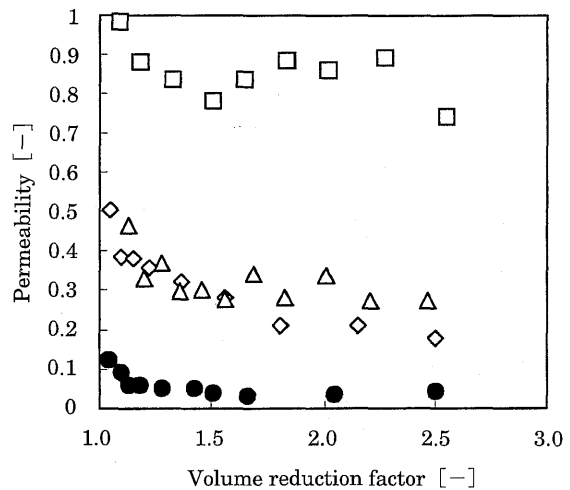
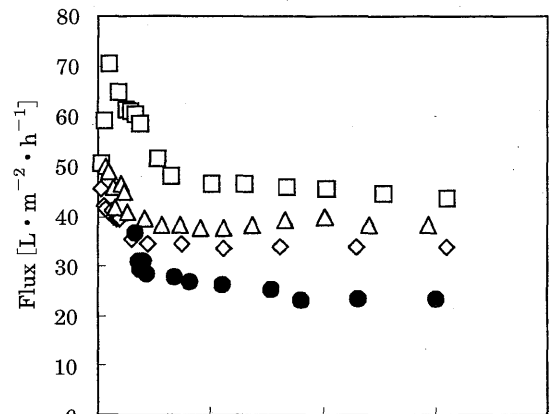


Fig. 5 Changes in flux and permeability of apple juice obtained by various enzymatic treatments

All runs were carried out by a constant pressure filtration at 3.5 m/s crossflow velocity and at 0 MPa membrane outlet pressure ( $P_2$ ) by testing equipment B.

The membrane inlet pressures ( $P_1$ ) were 0.021 MPa for whole degraded juice by Enzyme SS, 0.024 MPa for partially degraded juice by Enzyme SS, 0.024 MPa for partially degraded juice by Enzyme ST and 0.027 MPa for original juice, respectively.

□, whole degraded juice by Enzyme SS ; ◇, partially degraded juice by Enzyme SS ; △, partially degraded juice by Enzyme ST ; ●, original juice.

昇した。酵素 SS と酵素 ST でのパーシャル分解果汁の透過流束は、原果汁に比べて約 1.5 倍程度に上昇し、ろ過開始初期の値からの低下も小さく安定した値を示した。

WSP 透過率は全分解果汁でもっとも高い値を示し、次いで酵素 ST によるパーシャル分解果汁、酵素 SS によるパーシャル分解果汁の順であった。分子量の大きな WSP 画分の比率が多い果汁ほど、WSP 透過率が低い傾向を示した。パーシャル分解果汁の WSP 透過率は原果汁の約 5 倍に改善された。

$VRF=2.5$  までで得られた全透過液の WSP 平均濃度  $TC_P$  は、原果汁の処理では  $20.0 \text{ mg/L}$  と低い値であったが、全分解果汁で  $35.9 \text{ mg/L}$ 、酵素 SS 及び酵素 ST でのパーシャル分解果汁ではそれぞれ  $110$  及び  $94.4 \text{ mg/L}$  と

改善された。

透過液中の WSP 濃度について、酵素 SS で処理した果汁の方が酵素 ST で処理した果汁よりも高いのは、両者の WSP 分子量分布に大差が無いことから、単に供給果汁中の WSP 濃度によるものであり、酵素 SS で処理した果汁の WSP 残存率が高かったためと判断した。これによって、以後の試験は酵素 SS でのパーシャル分解果汁について行った。

### (3) 線速による影響

酵素 SS でパーシャル分解した果汁に対するクロスフロー線速の透過流束及び透過率への影響について、前項と同様に  $P_2=0$  の条件で、クロスフローで生ずる圧力損失のみをろ過圧とした定圧ろ過で検討した。試験した線速  $1.0$ 、 $2.0$  及び  $3.5 \text{ m/s}$  での膜入口圧力  $P_1$  はそれぞれ  $0.003$ 、 $0.009$  及び  $0.025 \text{ MPa}$  であった。

Fig. 6 に示したように、透過流束はろ過開始直後には低下が見られたが早い時期に安定し、 $VRF$  の増加に影響されることなく一定の値を示した。WSP 透過率はクロスフロー線速が小さいろ過の方が高い値を示した。

透過率の差異はファウリング層のダイナミック膜効果によるものと考えられ、これが透過流束の大小に強く影響されていることから、ろ過圧が関係していることが推察された。そこで、Fig. 6 に示された安定時の透過流束を、線速の差異を無視して平均膜間差圧との関係のみで Fig. 7 に示した。純水透過流束及び漿液として膜透過果汁を試験液として膜濾過したときの透過流束と比較すると、平均膜間差圧が高い条件でのろ過ほど純水または漿液透過流束からの乖離が大きくなっていった。線速  $1.0 \text{ m/s}$  の場合には、漿

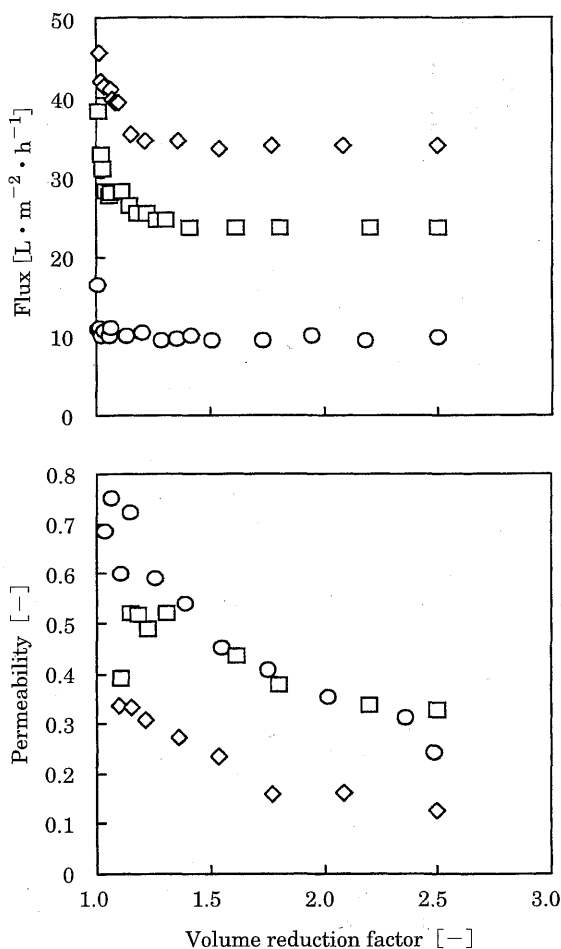


Fig. 6 Changes in flux and permeability during the filtration of partially degraded juice by Enzyme SS at various crossflow velocity

All runs were carried out at  $0 \text{ MPa}$  membrane outlet pressure ( $P_2$ ) by testing equipment B and membrane inlet pressure ( $P_1$ ) was  $0.003 \text{ MPa}$  in  $1.0 \text{ m/s}$ ,  $0.009 \text{ MPa}$  in  $2.0 \text{ m/s}$  and  $0.025 \text{ MPa}$  in  $3.5 \text{ m/s}$ .

○,  $1.0 \text{ m/s}$ ; □,  $2.0 \text{ m/s}$ ; ◇,  $3.5 \text{ m/s}$ .

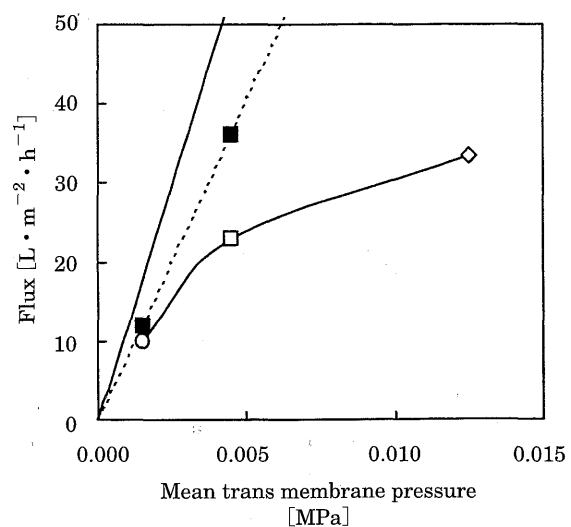


Fig. 7 Relation between mean trans membrane pressure and flux of partially degraded juice by Enzyme SS

○,  $1.0 \text{ m/s}$ ; □,  $2.0 \text{ m/s}$ ; ◇,  $3.5 \text{ m/s}$ ; —, pure water; - - -, serum (permeated juice).

Table 1 WSP retention in permeated clarified juice

Velocity [m/s]	Original juice			Partially degraded juice			Whole degraded juice		
	$C_{F0}$ [mg/L]	$TC_P$ [mg/L]	$CR$ [-]	$C_F$ [mg/L]	$TC_P$ [mg/L]	$CR$ [-]	$C_F$ [mg/L]	$TC_P$ [mg/L]	$CR$ [-]
1.0	347	45.1	0.13	316	190	0.55	—	—	—
2.0	—	—	—	303	166	0.48*1	—	—	—
3.5	344	20.0	0.057	310	110	0.32	41.6	35.9	0.10

$C_{F0}$ , WSP concentration in original juice;  $C_F$ , WSP concentration in feed juice to the membrane process;  $TC_P$ , WSP concentration in the total permeate from the membrane process;  $CR$ , WSP retention ratio against original juice on a basis of concentration.

\*1, this value was calculated as  $C_{F0}=347$  mg/L.

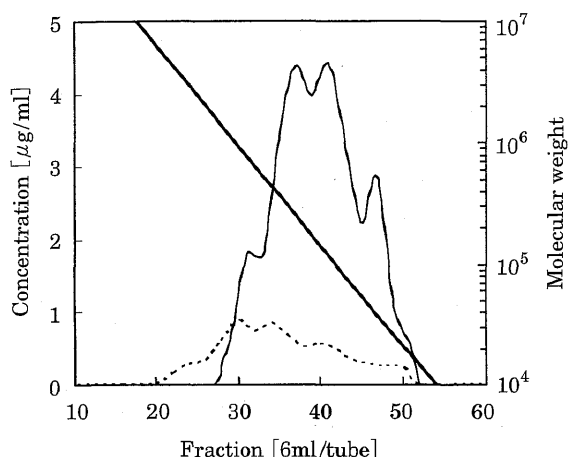


Fig. 8 k Molecular weight distribution of WSP in permeated juices

These juices were obtained at 1.0m/s crossflow velocity by testing equipment B.

—, permeate from partially degraded juice; ----, permeate from original juice; —, index of molecular weight.

液透過流速と近い値を示していた。

これらのことから、線速による膜面掻き取り効果以上にろ過圧によるファウリング層形成が大きく、これがWSP透過率に大きく関係していることが強く示唆された。つまり、線速1.0及び2.0m/sの場合には、安定流束に近い値でろ過されているためファウリング層が小さく、WSP透過率も高い値を示したものと推察された。

#### (4) パーシャル分解清澄果汁の分子量分布

原果汁及び酵素SSによるパーシャル分解果汁に対して、前項の線速1.0m/sでろ過して得られた清澄果汁について分子量分布をFig. 8に示した。

原果汁から得られた清澄果汁では分子量数万から1000程度度の広い範囲のWSPが検出されたが、パーシャル分解果汁から得られた清澄果汁のWSPは分子量(100000~200000)にピークがあり、高分子としての機能を有しているものと推察させるものであった。

また、これらの清澄果汁を100日間室温で貯蔵しての二次沈殿(おり)試験結果は、原果汁からの膜ろ過清澄果汁では沈殿の発生が見られたが、パーシャル分解からのものは沈殿の発生は観察されなかった。また、パーシャル分解してMF膜ろ過で得られた清澄果汁は、淡色で新鮮な香りを有したものであった。

#### (5) 清澄果汁のWSP濃度保持率

Fig. 5及びFig. 6に示したように、WSPの透過率はVRFが増加するほど低下するので、全透過液中のWSP濃度も低下する。そこで、VRF=2.5と一定としたとき、原果汁と比較した清澄果汁中のWSP濃度及びWSP濃度保持率CR[-]をTable 1に示した。

クロスフロー線速3.5m/sのとき、原果汁を直接膜ろ過またはWSPを酵素で全分解後に膜ろ過して得られた清澄果汁中のWSP濃度は20mg/L及び35.9mg/Lであり、この場合の濃度保持率は、それぞれ5.7%及び10%と小さかった。一方、パーシャル分解した果汁から得られた清澄果汁では、線速3.5m/sで処理したときにWSP濃度110mg/Lが得られた。線速が遅い処理では、WSP濃度がさらに高い清澄果汁が得られ、1m/sの場合にはWSP濃度は190mg/Lまで高くなり、WSP濃度保持率は55%へ向上した。

## 要 約

セラミックMF膜を用いWSP入り無菌清澄リンゴ果汁を製造することを目的としてWSPの膜透過を検討し、以下の結果を得た。

(1) 原果汁のMF膜処理で清澄果汁にWSPを有効に含有させることはできなかった。WSPのなかで分子量が大きいものが膜で阻止され、これが分子量の小さいものまで膜透過を阻害するものとなるためであることが判明した。

(2) 20℃、5分間のペクチナーゼによる酵素反応でWSPのパーシャル分解が可能であり、WSPは約(70~90)%を残存させることができた。

(3) パーシャル分解した果汁のWSPはMF膜ろ過で清澄果汁側へ有効に含有させることができた。WSPのMF

膜透過には、クロスフロー線速よりもろ過圧力が大きく影響することが判明し、線速 (1~2) m/s で生ずる圧力損失のみをろ過圧とした操作が有効であった。

(4) パーシャル分解果汁から得られた清澄果汁は、分子量 (100 000~200 000) にピークを有する WSP を (110~190) mg/L 含有し、100 日間の常温保存では二次沈殿 (おり) が発生しないことが分かった。

以上のことから、ペクチン含有清澄リンゴ果汁を膜分離技術で製造するには、酵素による低温・短時間のパーシャル分解が有効であり、この方法によって目的を達成することができた。

リンゴ果汁の試料作成ではゴールドパック(株) 開発部の桜井克治氏に協力頂いた。試験に使用した酵素は協和化成(株)の山下正三氏に提供して頂いた。ここに記し感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 日本果汁協会編, 2001 果汁関係資料, pp. 17 (2001).
- 2) 水井 実, 「最新果汁・果実飲料事典」, pp. 119-133 (1997).
- 3) 半明敬子, 並川宏英, 斉藤智宏, 大上英夫, 田澤賢次, アップルペクチン由来オリゴ糖の活性酸素抑制効果に関する研究, 富山医科薬科大学看護学会誌, 第 2 号, 48-57 (1999).
- 4) 稲荷妙子, 竹内徳男, 活性酸素のペクチンに及ぼす影響, 岐阜女子大学紀要, 31 号, 89-92 (2002).
- 5) 早川喜郎, 膜分離技術による新規野菜・果実飲料の開発, 食品と開発, 38 (4), 17-19 (2003).
- 6) 寿高原食品株式会社, 住友ベークライト株式会社, りんごの透明果汁と濃縮果汁の製造, 「食品製造における膜利用技術」, 第 1 版, 食品産業膜利用技術研究組合編集委員会編, (食品産業膜利用技術研究組合, 東京), pp. 243-284 (1987).
- 7) Thomas R.L., Westfall P.H., Louvieri Z.A. and Ellis N.D., Production of Apple juice by single pass metallic membrane ultrafiltration. *J. Food Sci.*, 51, 559-563 (1986).
- 8) Thomas R.L., Gaddis J.L., Westfall P.H., Titus T.C. and Ellis N.D., Optimization of apple juice production by single pass metallic membrane ultrafiltration. *J. Food Sci.*, 52, 1263-1266 (1987).
- 9) McGregor, C., Ultrafiltration of plant foods. In "Membrane Separation in Biotechnology" 1st ed. (New York INC.), pp. 209-213 (1986).
- 10) 原田三郎, ミネラルウォーターの無菌化ろ過, 「食品膜技術」, 第 1 版, 大矢晴彦・渡辺敦夫編, (光琳, 東京), pp. 488-492 (1999).
- 11) 古市圭介, 乳酸菌の高濃度培養, 「食品膜技術」, 第 1 版, 大矢晴彦・渡辺敦夫編, (光琳, 東京), pp. 545-552 (1999).
- 12) 「ろ過滅菌工程のバリデーション」, 第 1 版, ろ過滅菌工程バリデーション研究班編, (薬業時報社, 東京), pp. 50-68 (1985).
- 13) 「食品産業における膜処理システム, 膜処理技術用語集」, 第 1 版, 膜利用技術研究会編, (光琳, 東京), pp. 489-515 (1987).
- 14) 福井作蔵, 「還元糖の分析法」, 第 2 版, (学会出版センター, 東京), pp. 50-52 (1990).
- 15) 「食品分析法」, 第 1 版, 社団法人日本食品科学工学会編, (光琳, 東京), pp. 232-237 (1982).
- 16) McComb, A.E. and McGready, M.R., Colorimetric determination of pectic substances. *Anal. Chem.*, 24, 1630-1633 (1952).
- 17) 大谷敏郎, 安藤一嘉, 殿原慶三, 太田英明, 名和義彦, 渡辺敦夫, 無機材質膜を利用したナシ果汁の清澄化, 日食工誌, 36, 448-454 (1989).
- 18) Howell, A.J., Sub-critical flux operation of microfiltration. *J. Membrane Science*, 107, 165-171 (1995).
- 19) Guiziou, G.G., Boyaval, E. and Daufin, G., Critical stability condition in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *J. Membrane Science*, 158, 211-222 (1999).
- 20) Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. and Gupta, B.B., Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membrane Science*, 100, 259-272 (1995).

(平成 15 年 7 月 22 日受付, 平成 15 年 12 月 3 日受理)