

琉球大学学術リポジトリ

黒糖製造工程における原料サトウキビの有効成分、 フェノール配糖体のゆくえ

メタデータ	<p>言語:</p> <p>出版者: 琉球大学農学部</p> <p>公開日: 2008-02-08</p> <p>キーワード (Ja): サトウキビ, フェノール化合物, 配糖体, 抗酸化性, 黒糖</p> <p>キーワード (En): sugarcane, phenolic compounds, glycosides, antioxidative, kokuto (a non-centrifugal sugar)</p> <p>作成者: 仲宗根, 洋子, 川上, 博哉, 石井, 加奈子, 末吉, 孝太郎, 高良, 健作, 和田, 浩二, 桑江, 育代, 国仲, 晋弥, Nakasone, Yoko, Kawakami, Hirochika, Ishii, Kanako, Sueyoshi, Koutaro, Takara, Kensaku, Wada, Kouji, Kuwae, Ikuyo, KuniNaka, Shin-ya</p> <p>メールアドレス:</p> <p>所属:</p>
URL	<p>http://hdl.handle.net/20.500.12000/3328</p>

黒糖製造工程における原料サトウキビの有効成分、フェノール配糖体のゆくえ

仲宗根洋子、川上博哉、石井加奈子、末吉孝太郎、高良健作、和田浩二、桑江育代、国仲晋弥

琉球大学農学部生物資源科学科

The changes in the phenolic glycosides from sugarcane juice during kokuto production in Okinawa

Yoko NAKASONE, Hirochika KAWAKAMI, Kanako ISHII, Koutaro SUEYOSHI, Kensaku TAKARA, Kouji WADA, Ikuyo KUWAE and Shin-ya KUNINAKA

Department of Bioscience and Biotechnology, Faculty of Agriculture, University of the Ryukyus

Abstracts: The phenolic compounds isolated from sugarcane juice were glycosides and not the free phenolic compounds corresponding to aglycons. These glycosides with a free phenolic hydroxyl residue showed higher antioxidative activity than that of butylated hydroxyanisole(BHA). We examined whether these phenolic glycosides and aglycons were present in syrup and kokuto or not. The results showed that the phenolic compounds in kokuto, which is the final product at the Okinawa non-centrifugal cane sugar factories, were derived from the phenolic glycosides present in sugarcane juice.

キーワード：サトウキビ、フェノール化合物、配糖体、抗酸化性、黒糖

Key words: sugarcane, phenolic compounds, glycosides, antioxidative, kokuto (a non-centrifugal sugar)

緒言

黒糖の抗酸化性フェノール化合物には糖結合したフェノール化合物（フェノール配糖体）と糖結合していないフェノール化合物（アグリコンに相当する）が多数見出された。¹⁻³⁾ とくにフェノール配糖体が加熱加工品の黒糖に種々存在することに注目した。黒糖のフェノール配糖体は、原料植物サトウキビに由来するのか、または、製糖工程中に生じた化合物なのか、明らかではない。本研究では原料サトウキビからフェノール化合物の分離精製を行うとともに、製糖工程の濃縮汁であるシラップのフェノール化合物についても単離を試み、製糖工程における原料サトウキビ成分の変化について検討した。

実験方法

1. 試料

宮古製糖（株）多良間工場の第一汁（サトウキビ搾汁液）を製糖期（2-3月）に採取し、0.01%窒化ナトリウムを添加後0℃に保ち、可及的速やかに冷凍庫に保存した。

2. フェノール化合物の分離、精製

試料は常温にもどし遠心分離後、残さを除き清澄なサトウキビ汁（レフブリックス21度、pH5.5）を得た。サトウキビ汁（1.8kg）はXAD-2樹脂カラムを用いてフェノール化合物を吸着させた後、過剰のショ糖を蒸留水により除去した。吸着物質は20%から60%メタノール溶液およびメタノールで順次溶出した。40%メタノール溶出画分はブタノールと水による分配抽出を行いブタノール層をセファデックスLH-20および逆相シリカゲル（ローバー RP-8）カラムクロマトグラフィーに供した。物質の単離には逆相シリカゲル（ODS-MG-5）カラムによるHPLCを用いた（Fig.1）。

3. 機器分析

UV, IR, NMR および MS スペクトル分析は既報³⁾と同様に行った。

4. デオキシリボース酸化法^{4,5)}による抗酸化活性測定

デオキシリボースはフェントン反応により生じたヒドロキシラジカルによる酸化を受け、最終的にマロンジアルデヒド(MDA)に分解することから、生成したMDAをTBA法で定量することによりヒドロキシラジカル消去能を測定した。

反応液 2 ml には、試料 (0.1 or 0.5 μ M)、デオキシリボース 1.4 mM, 塩化第二鉄 0.1 mM, EDTA 104 μ M, リン酸緩衝液 (pH 7.4) 24 mM, 過酸化水素 125 μ M を含む。これを 37°C、2 時間反応させたのち、TBA 法により抗酸化活性を測定した。

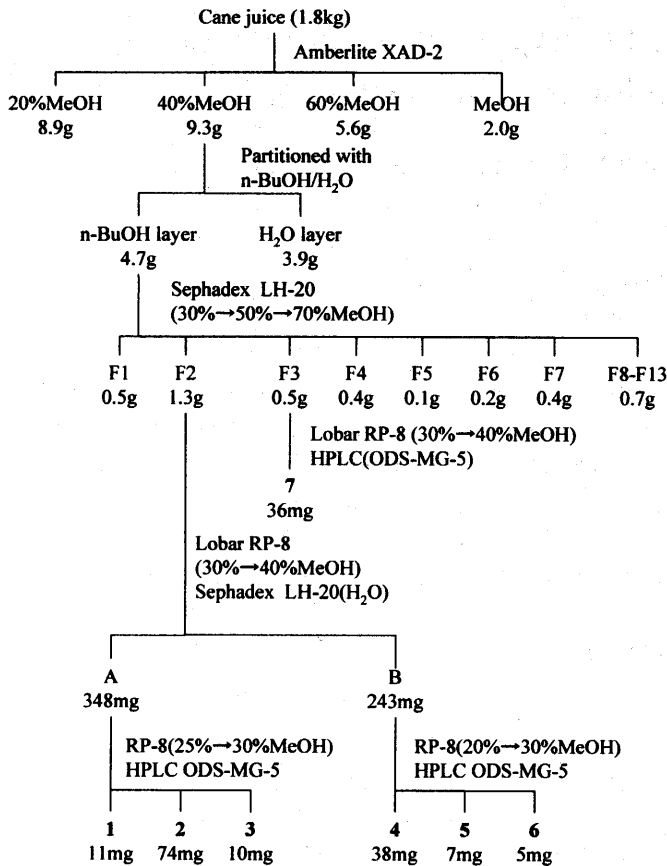


Fig. 1. Isolation of compounds 1-7.

結果および考察

1. フェノール化合物の精製およびその特徴

Fig. 1 に示したように原料サトウキビのフェノール化合物を XAD-2 樹脂カラムを用いて溶出分離した。その結果、低濃度メタノール溶液による溶出画分の収量が多く (70% 以上)、高濃度メタノール溶出画分の収量は溶出量の 8% であったことから、サトウキビには水溶性の配糖体のようなフェノール化合物が多く含まれ、遊離形のフェノール化合物は少ないものと推察された。

40% メタノール溶出画分から単離したフェノール化合物は各種機器のスペクトル分析により化学構造を決定した (Fig. 2)。単離化合物はすべてフェノール配糖体であった。これらのスペクトルデータは省略したが、単離化合物のアグリコン部分あるいは配糖体そのものが黒糖中のフェノール化合物¹⁻³⁾として見出されている。例えば、1、2、および 6 の非糖部のアグリコンのスペクトルデータは黒糖中のそれと一致した。よって、Fig. 2 の化合物は以下のように同定された。

- one-3- β -D-glucopyranoside.
 2 : 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone-3- β -D-glucopyranoside.
 3 : β -D-fructofuranosyl- α -D-(6-syringyl)-glucopyranoside.
 4 : 3,4-dimethoxyphenyl- β -D-glucopyranoside.
 5 : 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone-3- β -D-glucopyranoside.
 6 : syringin (4-O- β -D-glucosyl-sinapyl alcohol).
 7 : 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxy-1-(E)-propenyl)-2-methoxyphenoxy]-propyl- β -D-glucopyranoside.

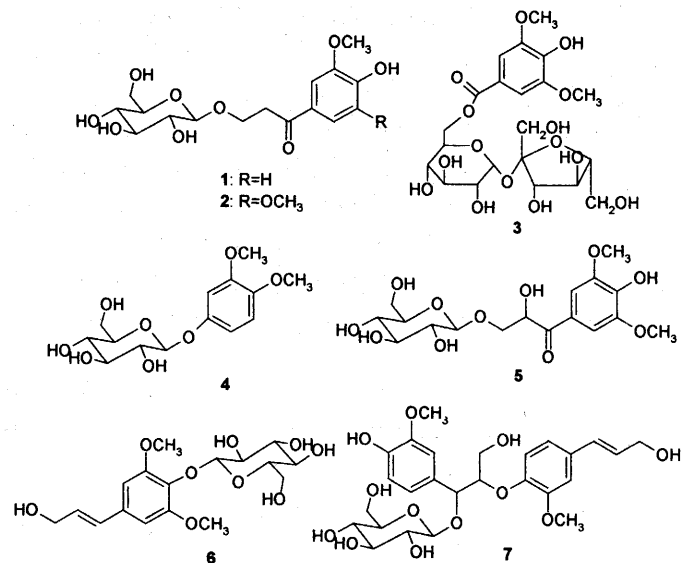


Fig. 2. Structures of compounds 1-7 from sugarcane juice.

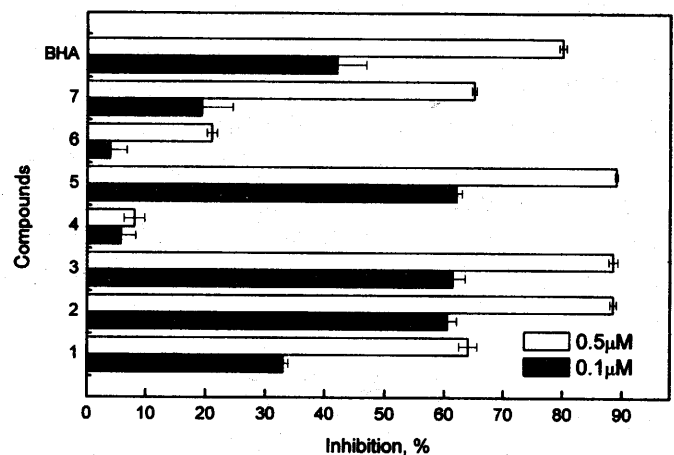


Fig. 3. Hydroxyl radical scavenging effects by the deoxyribose oxidation method.

Values are means \pm standard error., n=4

BHA : Butylated hydroxyanisole, an antioxidant.

2. フェノール配糖体の抗酸化活性

単離した化合物のヒドロキシラジカル消去活性を合成抗酸化剤のBHAと比較した。Fig. 3に示したように、4、6を除いたフェノール配糖体は高いヒドロキシラジカル消去活性を示した。活性のある化合物の構造には遊離のフェノール水酸基があり、4、6のフェノール水酸基は糖残基と結合している。

フェノール配糖体のヒドロキシラジカル消去活性はいずれも濃度依存性を示した。2、3および5では、0.01 μ Mの低濃度においてもBHAよりも高いヒドロキシラジカル消去活性を示した。

3. 製糖工程におけるフェノール配糖体のゆくえ

インドやインドネシアの含蜜糖製造は家内工業的であるが、沖縄地域では、工業的規模で行われている。サトウキビの搾汁は石灰処理と加熱の清浄工程で清浄汁となし、清浄汁は多重効用缶にて減圧濃縮されて約68%糖濃度のシラップ（濃縮糖汁）になる。シラップができる工程までは分蜜糖工場と同様の設備規模でおこなわれている。黒糖工場の最終的工程は、シラップを仕上げ缶にて常圧、約130度加熱と急速攪拌冷却という激しい脱水反応工程を経て黒糖が造られる。

このような製糖工程のシラップおよび黒糖では、原料サトウキビに見出されたフェノール配糖体がどのように変化するかを検討した。

1、2、および6の非糖部アグリコンに相当するフェノール化合物は黒糖で単離された。^{1,2)}原料サトウキビ汁に多量含有した配糖体の2は、シロップの段階でアグリコンに相当するフェノール化合物が確認され、シラップ製造条件下でアグリコンと糖に分解されることがわかった。しかし、6は、植物一般に広く分布する配糖体であるが、これは、シラップ製造条件では分解せず、黒糖中に分解物のアグリコンを確認した。

工程中の5のゆくえについては、激しい脱水反応が行われる製糖工程では種々のアグリコン構造が考えられるが、今後の有機化学的研究の課題であろう。

3、4および7は黒糖³⁾にもあり4と7はシロップにも存在した。分解せずにそのまま黒糖に移行したと考えた。このように配糖体が製糖中に何ら変化せずにそのまま黒糖に移行しているのもあれば、糖と非糖部に分解される配糖体も存在する根拠は、この研究では明らかにすることができない。個々のフェノール化合物の化学量論的研究が期待される。

要 約

原料サトウキビおよびシラップ中のフェノール化合物の分離精製を行い黒糖製造中のこれらのフェノール化合物のゆくえを調べることを試みた。

サトウキビにはフェノール化合物があつて、その多くは、配糖体の形で見出された。

黒糖のフェノール配糖体およびそのアグリコンは原料サトウキビ成分に由来する、と推察した。

終わりに、貴重な試料（第一汁、シラップ）を御恵与下さいました宮古製糖（株）多良間工場、新里光男氏、兼元勝正氏、仲間時次氏に謝意を表します。

質量分析に関する御助言をいただきました東京大学分子細胞生物学研究所、小林久芳博士に感謝いたします。

文 献

- 1) Nakasone, Y., Takara, K., Wada, K., Tanaka, J. and Yogi, S., 1996, Antioxidative compounds isolated from *kokuto*, non-centrifugal cane sugar. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 60: 1714-1716.
- 2) 高良健作, 金城聡子, 松井大吾, 和田浩二, 仲宗根洋子, 与儀誠一. 2000. 黒糖の非シヨ糖画分におけるフェノール性抗酸化成分. 日農化. 34: 885-890.
- 3) Takara, K., Matsui, D., Wada, K., Ichiba, T., and Nakasone, Y., 2002, New antioxidative phenolic glycosides isolated from *kokuto* non-centrifuged cane sugar. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66: 29 - 35.
- 4) Gutteridge, J. M. C., 1984, Reactivity of hydroxyl and hydroxyl-like radicals discriminated by release of thiobarbituric acid-reactive material from deoxysugars, nucleosides and benzoate. *Biochem. J.*, 224:761-767.
- 5) Gutteridge, J.M.C., 1987, Ferrous-salt-promoted damage to deoxyribose and benzoate. *Biochem. J.*, 243:709-714.