

琉球大学学術リポジトリ

甘蔗糖蜜の粘性に関する研究：第 1 報甘蔗糖蜜の粘性と多糖類(農芸化学科)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 仲宗根, 洋子, 岡崎, 浩晴, 外間, 宏一, Nakasone, Yoko, Okazaki, Hiroharu, Hokama, Koichi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/4201

甘蔗糖蜜の粘性に関する研究

第1報 甘蔗糖蜜の粘性と多糖類

仲宗根 洋子*・岡崎 浩晴*・外間 宏一*

Yoko NAKASONE, Hiroharu OKAZAKI and Koichi HOKAMA :
On the viscosity of sugarcane molasses

1. Viscosity and polysaccharide of sugarcane molasses

I 緒 言

多糖類は最終糖蜜の粘性に関与していると考えられているが、多糖類のような、いわゆる粘性を有する物質（粘性物質）は、糖蜜の粘性ばかりでなく、製糖中の糖液やシロップの粘性を増大させる。粘性の増加に伴って、たとえば、シロップからの結晶蔗糖の分離に支障をきたし、製品（蔗糖）の歩留りが低下することになる。従って粘性物質を究明し、それを除去することは、直接、蔗糖の収量とその品質の向上につながり、また製糖作業の向上にもなる。

Anon は、糖蜜からガム質を除くと糖蜜の粘度が著しく低下したと報告²⁾した。また、デキストラナーゼなどの糖加水分解酵素を用いて多糖類を除去する実験を試みた¹⁾。

Sutherland⁸⁾ は、濃縮糖液シロップ中の多糖類には、二種類あって、その一つのグルカンがシロップ粘度の増加をもたらすと報告している。多糖類は、また、砂糖の結晶形にも影響を及ぼしている⁷⁾といわれている。

本研究は糖蜜の粘性に関与する因子を明らかにしようとするものである。本報においては、糖蜜のアルコール沈澱画分が粘性を有するかどうか調べるとともに、その画分中の多糖類と粘性との関係について検討した結果を報告する。

II 実験方法

1 実験材料

沖縄県下の製糖会社と徳之島との計6社のII番糖蜜のおよび廃糖蜜（いずれも1975/1976産糖期）の10種を試料に供した。

2 多糖類の調製

(1) アルコール沈澱画分の調製：多糖類画分を常法通り、アルコール沈澱法により分離した。すなわち、22～24℃でB x 20%に調整した糖蜜試料を遠心分離（10,000 xg, 20 min）して不溶物を除

* 琉球大学農学部農芸化学科

いた。その上澄液に75%アルコール濃度になるようにエタノールを加えた後10,000 xgで20分遠心を行った。この沈澱物を水にとかして、75%エタノール沈澱物を得る操作を4回くりかえし行なった。真空乾燥した最終沈澱物をアルコール沈澱画分、すなわち多糖類画分とし、以下の実験に用いた。

(2) 多糖類の抽出分離: Fig 1 に示したように、アルコール沈澱画分のみを抽出法により分画した。

3 測定方法

(1) 粘度: オストワルド法⁶⁾による。一定濃度の試料を5ml用い、25°Cの恒温槽(池本理化KK)で測定した。相対粘度は水の粘度を1.00としたときの値である。

(2) Brix: レフブリックス計(TOPCON)によって求めた。

(3) 灰分: 試料50~100mgを850°Cで灰化し恒量にして重量を求めた。

(4) 粗タンパク質: 試料50mgを用い、マイクロケルダール法⁶⁾を行なった。粗窒素量に6.25を乗じて、粗タンパク量とした。

(5) 全糖: 各々のアルコール沈澱画分について1N塩酸で100°C5時間完全加水分解を行ない中和した後、Somogyi-Nelson法⁵⁾による。グルコースの標準曲線より糖量を求めた。

4 クロマトグラフィー

(1) ペーパークロマトグラフィー: 多糖類画分については、1N塩酸で100°C、5時間完全加水分解を行ない、炭酸銀で中和した後、濃縮した。これを東洋沓紙Na50にスポットし、n-ブタノール/ピリジン/水(6:4:3, V/V)を溶媒として、一次元上昇法の三重展開を行なった後、ベンジジンTCA試薬を用いて糖を検出した。

(2) ゲルクロマトフィー: 脱イオン水で十分に洗浄したSephacryl 2Bを、使用するカラムに充てんし、試料をのせた後、脱イオン水で1フラクション2.5mlあるいは10mlずつ溶出した。溶出液の糖量は、フェノール-硫酸法: OD 490nmの測定によって求め、色素はOD 400の測定によった。

III 結 果

1 糖蜜およびアルコール沈澱画分の粘度

各糖蜜10種の1%, 3%, 20%, と各々の75%エタノール沈澱画分の1%および、その水可溶部の3%濃度における相対粘度をTable 1に示した。同一濃度における糖度とアルコール沈澱画分の粘度を比較すると、1%レベルでも75%エタノール沈澱画分の粘度が糖蜜のそれよりも高い傾向にあった。この75%エタノール沈澱画分の水可溶部の方が明らかに高い粘性を示した。従って粘性物質が水可溶部にあるものと推測された。

糖蜜では、濃度の増加に伴う粘度の上昇は緩慢であった。また糖蜜間の粘度にほとんど差異はなかったが、水可溶部ではHb₂(二番糖蜜)、Da₃(廃糖蜜)の粘度が他のものよりも高く、試料間に差があるようであった。なおデキストラン(MW 20-30万)の1%溶液の相対粘度は1.31であった。

Table 2には、10%濃度における糖蜜と75%エタノール沈澱画分の相対粘度の一例を示した。10%レベルでのアルコール沈澱画分は糖蜜の4~7倍もの高い粘度を示した。なお、10種の試料を記号で表わしてある。頭文字のH, R, K, F, TおよびDは、それぞれ北部製糖、琉球製糖、経済連、中部第一製糖、徳之島および大東糖業の各製糖会社を示し、数字の2は、それぞれのII番糖蜜を示し、それ以外は廃糖蜜とした。

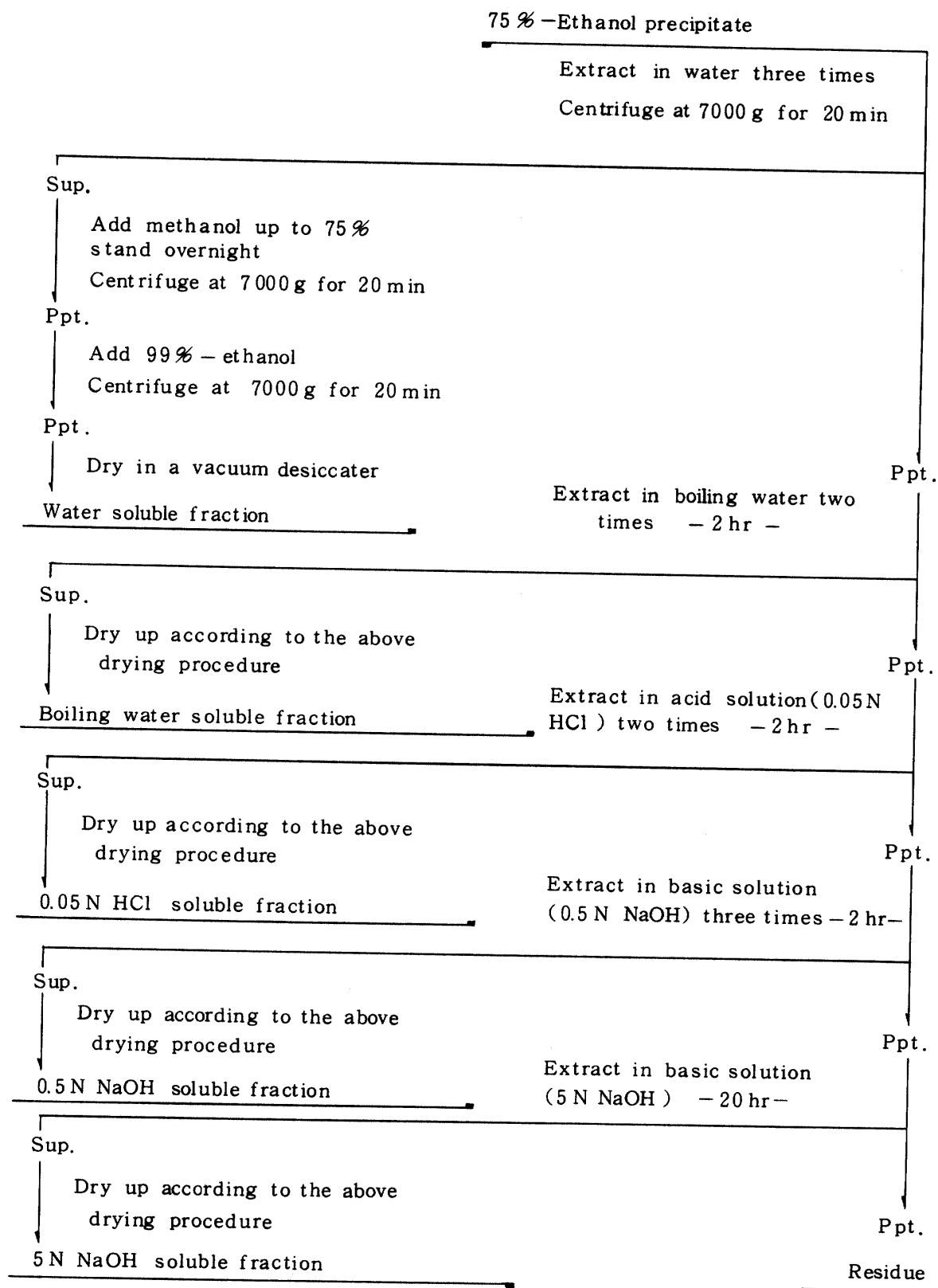


Fig. 1. Fractionation of 75% ethanol precipitate

Table 1. Relative viscosity at various concentrations of molasses and the 75 % ethanol precipitate

Sample	Molasses			75 % Ethanol precipitate	
	1 %	3 %	20 %	1 %	water soluble fraction 3 %
Hab	1.03	1.09	2.03	1.10	1.37
Hb2	1.03	1.10	2.01	1.11	1.56
Rk3	1.01	1.09	1.96	1.07	1.29
Ry2	1.02	1.09	1.94	1.17	—
Kab	1.03	1.09	1.95	1.09	1.33
Ks2	1.01	1.08	1.97	1.07	1.28
Fc3	1.03	1.09	1.98	1.12	—
Fb2	1.02	1.09	1.97	1.07	1.28
To3	1.03	1.10	2.00	1.09	1.39
Da3	1.03	1.09	2.05	1.10	1.60

The viscosity was measured at 25°C in Ostwald Viscometer and expressed as the value relative to water

Table 2. Relative viscosity at 10 percent of molasses and the 75 % ethanol precipitate

Sample	Hab	Hb2	Da3
Molasses	1.33	1.29	1.37
75 % Ethanol precipitate	8.54	4.17	8.60

2 糖蜜中のアルコール沈澱画分含量

Table 3. The yield of 75 % ethanol precipitate from molasses

Sample	Yield	Sample	Yield
	g/l		g/l
Hab	21.50	Kab	16.41
Hb2	17.07	Ks2	10.01
Rk3	12.38	Fc3	9.93
Ry2	1.61	Fb2	10.67
Da3	20.76	To3	18.00

The 75 % ethanol precipitate was prepared from molasses diluted to 20 % of Brix at 23° ± 1°C and expressed gram per liter of the diluted molasses

各糖蜜から調製した75%エタノール沈澱物の収量を Table 3 に示した。これは Bx 20%に稀釈した糖蜜 1 リットル中のエタノール沈澱物量をグラム数であらわした。アルコール沈澱画分の収率は1~2%の範囲であって、概して廃糖蜜の方がⅡ番糖蜜よりも収率がよかった。

Ry2 (Ⅱ番糖蜜), Fc3 (廃糖蜜) では、アルコール沈澱をさせた場合の上澄液は遠心力を12,000×g にしても不透明で、沈澱物の回収は容易ではなかった。従ってアルコール沈澱をくりかえし行うことによって、沈澱物の一部が上澄に移行した結果、収量が減じたものと考えられる。

3 アルコール沈澱画分の組成

Table 4. Analysis of the 75% ethanol precipitate from molasses

Sample	Total sugar	Crude protein	Ash
	%	%	%
Hab	18.25	7.63	60.39
Hb2	20.39	5.94	63.91
Rk3	31.21	2.13	65.03
Ry2	24.82	—	12.36
Kab	18.53	3.38	67.44
Ks2	17.34	—	63.53
Fc3	28.14	3.69	55.28
Fb2	19.00	1.44	66.01
To3	17.71	4.31	65.55
Da3	19.95	3.81	63.98

Samples were previously hydrolyzed in 1 N HCl at 100°C for 5 hrs with AgCO₃ and then total sugar was determined by the method of Somogyi-Nelson. Crude protein was determined by a micro-Kjeldahl method. Samples were ashed at 850°C

糖蜜のアルコール沈澱画分が高い粘性を有することがわかったので、粘性に関係すると思われる成分について定量を行った。その結果を Table 4 に示した。全糖、粗タンパク質および灰分の含有量は、それぞれ、約20%、4%、および65%を示した。従って Bx 20%糖蜜 1 リットルあたりの糖量は2~4g となる。

4 アルコール沈澱画分より多糖類の抽出分離

75%エタノール沈澱物から Fig 1 のように行って得た水可溶部、熱水可溶部、0.05 N 塩酸可溶部、0.5 N カセイソーダ可溶部および5 N カセイソーダ可溶部の多糖類画分の収率を Table 5 に示した。いずれの糖蜜においても水可溶部に大部分の多糖類が抽出された。この画分には無機成分も含まれていると予想された。Ry2 と Fc3 については、熱水可溶部と0.5 N カセイソーダ可溶部の収率が他の試料よりも上まわっていた。水可溶部は、Fc3 を除いて、廃糖蜜の方がⅡ番糖蜜よりも多かった。この水可溶部については加水分解を行った。いずれの試料も5 N カセイソーダ抽出後の残渣は、ほとんどなかった。なおこの表は出発物75%エタノール沈澱物に対する重量%で表わされているが、抽出操作過程の損失は補正していない。

Table 5. The yield of respective fractions of the ethanol precipitate

Sample	water soluble fraction	Boiling water sol. fraction	0.05 N HCl soluble fraction	0.5 N NaOH soluble fraction	5 N NaOH soluble fraction
	%	%	%	%	%
Hab	63.52	1.78	1.47	2.39	1.63
Hb2	61.82	2.74	4.70	2.29	1.03
Rk3	72.88	5.45	0.57	2.50	0.04
Ry2	49.45	9.28	0.07	17.54	1.13
Kab	74.44	5.44	0.30	2.26	0.08
Ks2	61.74	7.68	2.59	3.37	0.13
Fc3	42.52	7.33	0.43	10.12	0.83
Fb2	68.38	5.73	0.47	4.07	0.27
To3	66.59	1.44	0.04	2.92	1.66
Da3	74.44	3.96	0.38	1.39	0.97

Samples were fractionated as in Fig 1.

5 水可溶性多糖類の定性

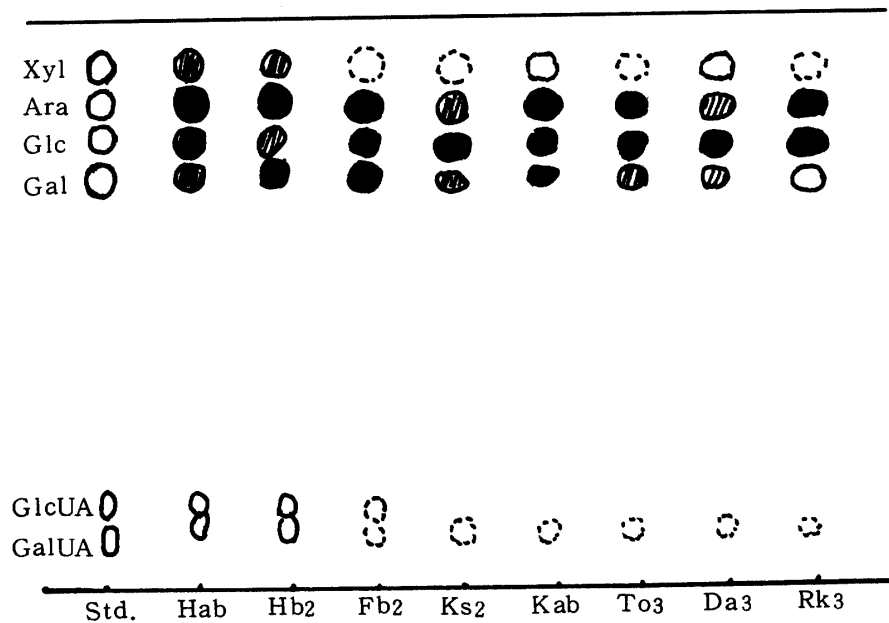


Fig. 2. Paper chromatogram of hydrolyzates of water soluble fractions

Samples were hydrolyzed in 1 N HCl at 100°C for 5 hrs. The chromatography was carried out on Toyo filter paper No.50 by ascending multiple method at 20°C using n-butanol: pyridine: water (6:4:3 v/v) solvent. The sugar was detected by benzidin - TCA reagent.

水可溶部の完全加水分解を行ない、その構成成分をペーパークロマトグラフィーにより調べた。Fig 2より、糖蜜の多糖類は：アラビノース、グルコース、ガラクトース、キシロース、および微量のウロン酸からなることがわかった。アラビノースは最も多く、キシロースは比較的少なかった。

6 水可溶性多糖類のゲル濾過による分離

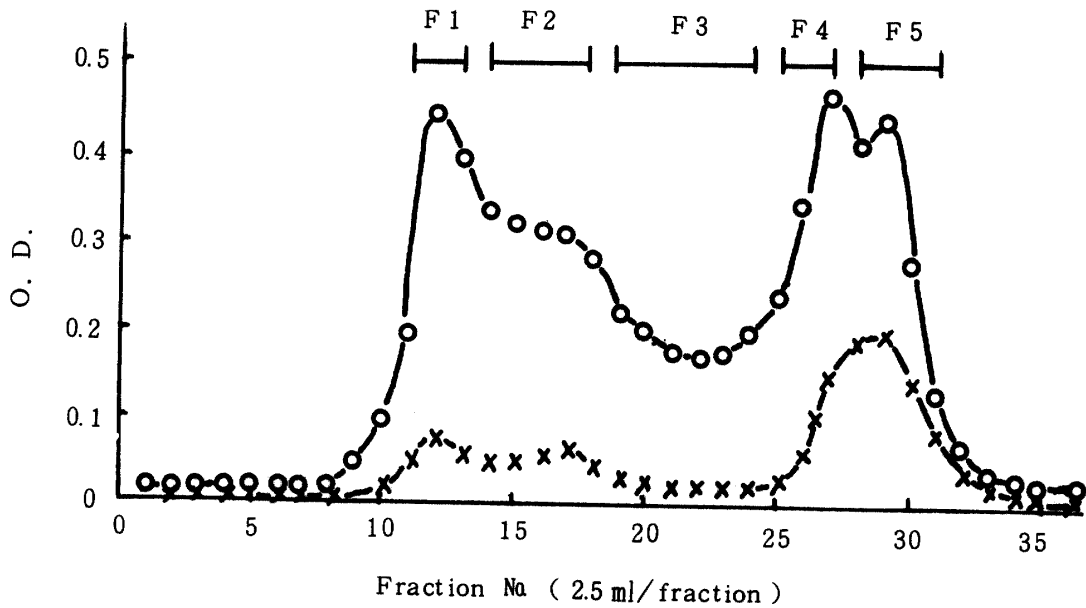


Fig. 3. Gel chromatography of the water soluble fraction from sample Hb2 on a "Sephacrose 2 B" Column (1.5 × 35 cm) eluted with pure water

—O—, E 490 nm (Total sugar); —X—, E 400 nm (Color)

試料のHb2の水溶液をSephacrose 2 B カラムにかけ、脱イオン水を用いて溶出したクロマトパターンをFig 3に示した。この水溶液は褐色を呈しており、その色素を400 nmの波長で測定した。このゲル濾過によって3つ以上のピークを得たので、5つの画分に分け (F1～F5)、それぞれの酸加水分解物のペーパークロマトを行った。Fig 4に示したように、F1、F2およびF3はいずれもガラクトースとアラビノースを主な構成糖とし、F4はグルコースとアラビノースを、F5はグルコースを主な構成糖とする多糖類であることがわかった。キシランはいずれの画分でも少なかった。なおF4とF5は更にSephacrose 4 B カラムにかけると完全に分離された。ゲル濾過によりF1、F4、F5の順序に分子量は小さくなるものと推定された。

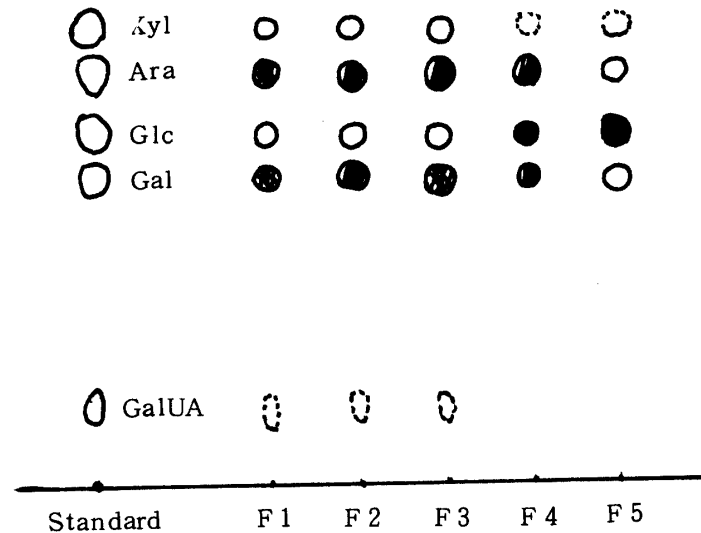


Fig. 4. Paper chromatogram of hydrolyzates of fractions eluted from " Sepharose 2 B " Column

Conditions for paper chromatography were the same as in Fig 2.

IV 考 察

糖蜜とその多糖類画分のアルコール沈澱画分について粘度を比較した結果、後者の方が高い粘性を有した (Table 1, 2)。アルコール沈澱画分には約 65% の灰分と約 20% の多糖類が含まれていた (Table 4)。この多糖類は水可溶性であり、アルカリ可溶部は少なく (Table 5)、かつ、構成糖として、アラビノース、グルコース、ガラクトース、キシロースおよびウロン酸が検出された (Fig 2)。各々の糖蜜間に多糖類の構成成分の差は、ほとんどなかったが、多糖類の質的違いの有無については今後検討しなければならない。

糖蜜の水可溶性多糖類は、一種以上のグルカンとそれより高分子の二種以上のヘミセルロースとから成った (Fig 3, 4)。しかし、ヘミセルロースの含有量が少く、グルカン (種々の分子量のデキストラン) の多いシロップ⁷⁾や原料糖³⁾もある。

無機成分 (塩化ナトリウム、塩化カルシウム) による粘性の増加実験⁴⁾や粘度の高いアルコール沈澱画分に灰分が顕著に含まれることから、灰分も糖蜜の粘性に関与していると考えられる。

以上のことから、糖蜜の粘性成分はアルコール沈澱画分に存在する多糖類および灰分である可能性が強い。どの多糖類が造蜜性に関与しているのか、今後検討したい。

V 要 約

糖蜜およびそのアルコール沈澱画分の粘度を測定し、多糖類と糖蜜の粘性との関係について検討した。

アルコール沈澱画分やその水可溶性多糖類の粘度は、糖蜜そのものの粘度よりも著しく高いことから、多糖類および無機成分（アルコール沈澱画分に著量含有した）は、糖蜜の粘性を増加させる主要な因子であると推定された。

各工場の糖蜜は、Bx 20%の糖蜜1リットルにつき2～4gの多糖類を含有した。

糖蜜の多糖類の50～70%は水可溶部に存在し、この水可溶性多糖類は、二種以上のヘミセルロースと一種以上のグルカンから成ることを確認した。

本研究を行なうにあたり、糖蜜試料を御恵与下さった北部製糖株式会社、垣花郁夫氏に深謝致します。

参 考 文 献

1. Anon 1971 Viscosity reduction in refinery products, Annual Report, p 15~25, Research Center, Tate & Lyle
2. _____ 1975 Effect of polysaccharides on the viscosity of molasses, Annual Report, p 9 Sugar Milling Research Institute
3. Covacevich, M. J. and Richards, G. N. 1977 Studies on dextrans isolated from deteriorated cane, Int. Sugar J., 79 : 3~9
4. Eugenio Rubio and Rinaldo Caro, 1976 Study of the effect of inorganic non-sugars on the viscosity of molasses, Cuba Azucar, (oct.-dec.) : 40~44
5. 福井作蔵 1973 生物化学実験法A-1, 還元糖の定量法, p 10~12 東京 東京大学出版会
6. 京都大学農芸化学編 1975 農芸化学実験書, p 163~165, 158~528 東京 産業図書
7. Leonard, G. J. and Richards, G. N. 1969 Polysaccharides as causal agents in production of elongated sucrose crystals from cane juice, Int. Sugar J., 71 : 263~267
8. Sutherland, G. K. 1960 An investigation of the polysaccharides present in sugar mill syrups, Australia J. Biol. Sci., 13 : 300~306

Summary

The present paper aimed to study the relation of the viscosity and polysaccharides of sugarcane molasses.

Seventy five percent ethanol precipitate and its water soluble fraction were obtained from ten samples of molasses produced in Okinawa and Tokunoshima in 1976. The viscosity of both the 75% ethanol precipitate and its water soluble fraction was remarkably higher than that of original molasses. The 75% ethanol precipitate was found to contain about 20% of polysaccharides and about 65% of ash. Therefore, the two constituents of 75% ethanol precipitates were considered to be a main cause of the viscosity of molasses.

The quantity of polysaccharides ranged from 2 to 4 grams per liter of diluted molasses (Brix 20%), and most of polysaccharides were contained in the water soluble fraction from 75% ethanol precipitate. It was found that the polysaccharides of water soluble fraction comprised more than two kinds of hemicellulose and at least one of glucan.