

# 琉球大学学術リポジトリ

## 自然放置甘蔗の pH 低下(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: 外間, 宏一, 仲宗根, 洋子, 仲松, 盛光, 宮城, 重昭, Hokama, Koichi, Nakasone, Yoko, Nakamatsu, Seiko, Miyagi, Shigeaki メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/4245">http://hdl.handle.net/20.500.12000/4245</a>

# 自然放置甘蔗の pH 低下

外間 宏一\*・仲宗根 洋子\*・仲松 盛光\*  
宮城 重昭\*

---

Koichi HOKAMA, Yoko NAKASONE, Seiko NAKAMATSU and  
Shigeaki MIYAGI: Lowering of pH in the sugar cane  
preserved atmospherically

---

## I 緒 言

甘蔗中に多種多様に存在する有機酸は、甘蔗の全可溶性非糖分の重要な部分を構成し、かつ、蔗汁が酸性を呈していることに大きく寄与していると思われる。大部分の有機酸は普通の代謝生産物として比較的低い濃度で存在しているが、割合豊富なアコニット酸は、植物の緩衝作用によって、樹液の酸度を調節する目的で蓄積されるといわれている。<sup>7)</sup>

いままでに、甘蔗から見いだされた有機酸としては、アコニット酸、クエン酸、シユール酸、コハク酸及びグリコール酸などが知られている。これらの有機酸は、新鮮甘蔗についてのものであり、自然放置甘蔗、冷凍処理甘蔗についての報告はほとんど見当たらない。

放置中これらの不揮発性酸及び新しく生成されると思われる揮発性酸が甘蔗の劣化現象の原因となるか否かを検討した。本研究においては、新鮮甘蔗、自然放置甘蔗及び冷凍処理に含まれる有機酸を揮発性酸と不揮発性酸に分離し、それぞれについて定性、定量を行ない、また、有機酸の生成と何らかの関連があると思われる糖分の変化についても、検討を加えたので報告する。

## II 実験方法

### 1. 試料の調製

除皮、除節した新鮮甘蔗を厚さ約 3mm ぐらいの大きさに輪切し、鉄製バットの容器に入れ、その上から十分湿気を含ませたガーゼをかぶせ、室温 (23°C) 及び -10°C (冷蔵庫フリーザー) で 10 日間放置したものを、それぞれ、自然放置甘蔗及び冷凍処理甘蔗の試料とした。

供試甘蔗は、本学附属農場で栽培された NCO376 品種を用いた。

### 2. 有機酸の抽出

除皮、除節した甘蔗 400g をミキサーで粉砕ろ過して蔗汁約 600ml を得た。蔗汁は塩酸で pH 1~2 にして水蒸気蒸留を行ない、この留液に水酸ナトリウムを加え、Na 塩にした後、減圧濃縮を行なった。

濃縮して得られた Na 塩は、アンモニウム塩に変えるために、この塩の水溶液に等量の硫酸アンモニウムを加え、さらに、弱アルカリ性を示すまでアンモニア水を加えた溶液を、揮発性酸定性のためのペーパークロマトグラフィーの試料とした。<sup>10)</sup>

水蒸気蒸留残液から不揮発性酸をうるために、次の操作を行なった。まず残液を炭酸ナトリウムで中

和した。このとき、炭酸カルシウムの不溶性沈澱を生じたので、炭酸ナトリウムを少し過剰に加え、水溶上でしばらく煮沸してから、沈澱物をろ別した後、ろ液を塩酸で中和した。

このようにして得られた溶液に10%酢酸鉛溶液を注ぎ、有機酸の鉛塩を析出させた。鉛塩は水で何回も洗浄後、500 mlの水に浮遊させ<sup>5)</sup>、キップ装置で発生させた硫化水素で処理して分解すると、有機酸が遊離して黒色の硫化鉛の沈澱を生じた。沈澱物はろ別し、ろ液は減圧濃縮を行ない、不揮発性酸定性のためのペーパークロマトグラフィーの試料とした。

### 3. 有機酸の定量

新鮮甘蔗、自然放置甘蔗及び冷凍処理甘蔗100g中における総酸、揮発性酸及び不揮発性酸を、それぞれ、1/50N水酸化ナトリウムで滴定して得た酸度で表した。<sup>9)</sup> 総酸は新鮮蔗汁の一部、揮発性酸は、水蒸気蒸留液の一部、不揮発性酸は硫化水素処理ろ液の一部を、それぞれ、採って定量した。

### 4. 糖分定量

新鮮甘蔗、自然放置甘蔗及び冷凍処理甘蔗の5gを、それぞれ、乳鉢で磨砕した後、ガーゼに包んで搾汁した。残渣は、数回蒸留水で洗浄、搾汁を繰返した。これらの搾汁液は混合した後、水を加えて100 mlとなし、遠心分離し、その上ずみ液について、ソックスレット・フェーリング法で定量した。<sup>11)</sup>

## III 実験結果

### 1. pHの経時変化

甘蔗の輪切切片を室温及び $-10^{\circ}\text{C}$  (冷蔵庫フリーザー)の温度で放置したとき、10日間のpHの経時変化をFig. 1に示した。新鮮甘蔗のpHは5.6であったが、これを室温に放置すると、2~4日の間は急激なpH低下を来し、それ以降の低下は緩慢で最終的には3.4に達した。それと同時に赤腐病による褐変も進行した。フリーザーに放置して冷凍処理したものには、新鮮甘蔗のように、pH低下並びに褐変現象は見られなかった。

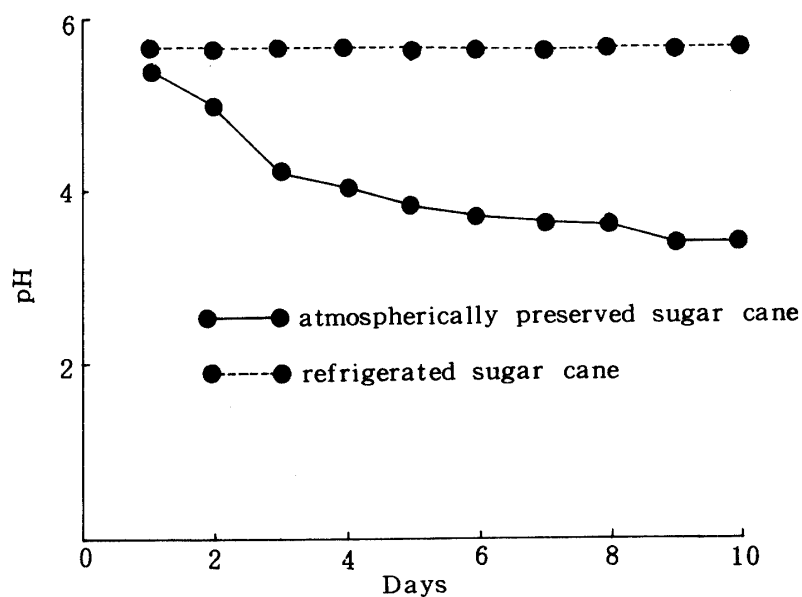


Fig. 1. Changes of pH values with times in atmospherically preserved sugar canes and refrigerated ones

## 2. 有機酸の経時変化

自然放置甘蔗及び冷凍処理甘蔗中に含まれる有機酸の経時変化をFig. 2に示した。自然放置甘蔗において、総酸及び不揮発性酸は2日目以降急激に、また揮発性酸は、それより急激の度がやや小さく増加したが、冷凍処理甘蔗のそれらにはほとんど変化が見られなかった。

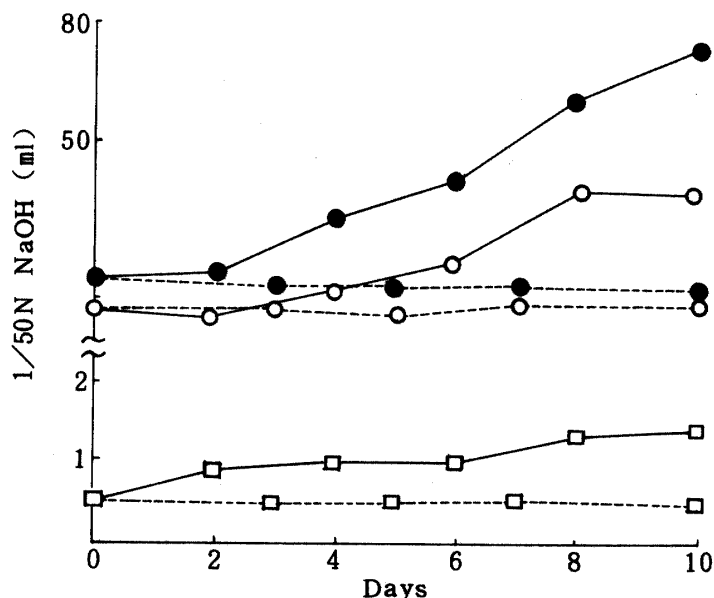


Fig. 2. Changes of organic acid concentration with times in atmospherically preserved sugar canes and refrigerated ones

- : total acid
- : non-volatile acid
- : volatile acid
- : atmospherically preserved sugar cane
- : refrigerated sugar cane

## 3. 有機酸のペーパークロマトグラフィー

### (1) 揮発性酸<sup>10)</sup>

Fig. 3に揮発性酸のペーパークロマトグラムを示した。ろ紙は、東洋ろ紙No.50を使用し、展開溶媒は、95%アルコール：濃アンモニア水（100：1）を用い、約6時間展開した。発色剤として、BPB（ブromフェノールブルー）を噴霧すると、黄色地に青色の一スポットが現われた。スポットは、新鮮甘蔗、冷凍処理甘蔗には認められず、自然放置甘蔗にだけ認められた。標品のRf値と比較することによって、青色のスポットは、酢酸であろうと推察された。

### (2) 不揮発性酸<sup>6,10)</sup>

Fig. 4に不揮発性酸のペーパークロマトグラムを示した。ろ紙は、東洋ろ紙No.50を使用し、展開溶媒は、*n*-ブタノール：ギ酸：水（10：2：15）を用い、約13時間展開を行なった。発色剤として、BCG（ブromクレゾールグリーン）を噴霧すると、新鮮甘蔗、冷凍処理甘蔗のそれぞれには3スポットが、また、自然放置甘蔗には4スポットが青地に黄色を呈して現われた。標品のRf値と比較することによって、前者の3スポットは、Rf値の小さいものより順に、シュウ酸、リンゴ酸及びコハク酸として、また、後者の4スポットは、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸及びコハク酸として同定した。

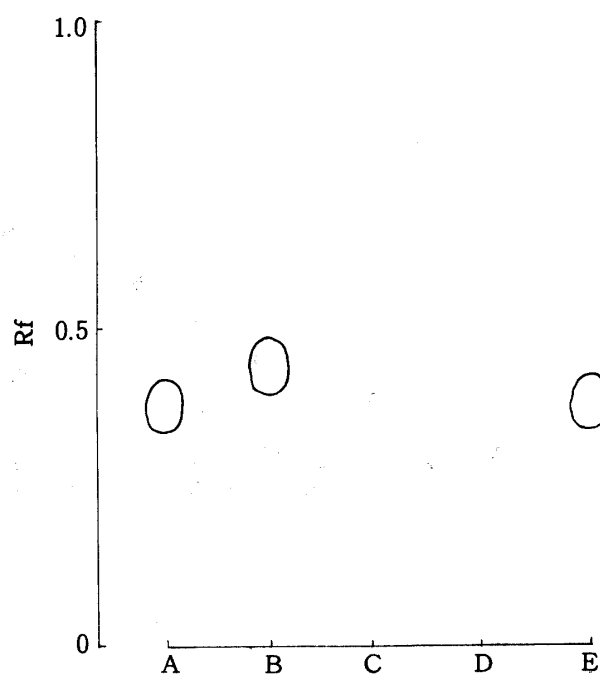


Fig. 3. Paperchromatograms of volatile acids in fresh sugar canes(C), refrigerated ones(D) and atmospherically preserved ones(E)  
Standard: A, acetic acid; B, propionic acid

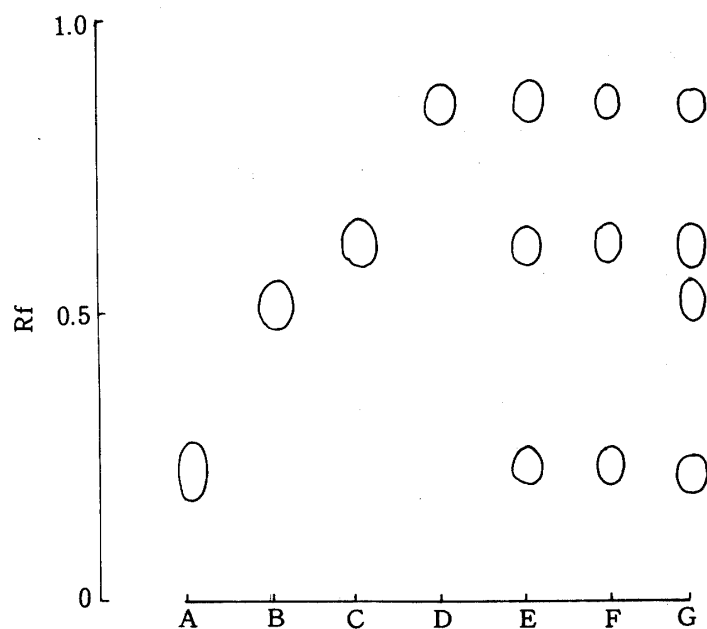


Fig. 4. Paperchromatograms of non-volatile acids in fresh sugacanes(E), refrigerated ones(F), and atmospherically preserved ones(G)  
Standard: A, oxalic acid; B, citric acid; C, malic acid;  
D, succinic acid

4. 糖分の経時変化

自然放置甘蔗及び冷凍処理甘蔗における糖分の経時変化を Fig.5 に示した。自然放置甘蔗の総糖分は、ほとんど、変化がなく、蔗糖は日数の経過とともに減少し、逆に還元糖は、増加した。冷凍処理甘蔗の総糖分、蔗糖分及び還元糖のいずれにも、ほとんど、変化が見られなかった。

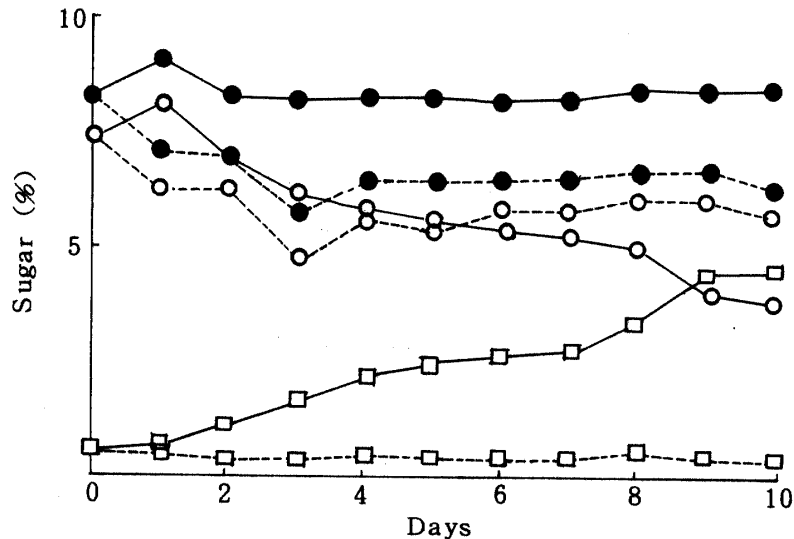


Fig. 5. Changes of sugar concentrations with times in atmospherically preserved sugar canes and refrigerated ones

- ●---● : total sugar
- □---□ : sucrose
- ○---○ : reducing sugar
- : atmospherically preserved sugar cane
- : refrigerated one

IV 考 察

甘蔗を切って放置すると、約10日間で総酸は約7倍に、揮発性酸は約4倍に、また、不揮発性酸は約5倍に、その量が増加していることから、揮発性酸と不揮発性酸は、ほぼ同じ程度に、甘蔗のpH低下、すなわち、品質劣化に影響していることがわかる。

新鮮な甘蔗切株は、水を入れた瓶にいけると芽及び気根を出したが、冷蔵庫フリーザー(-10°C)に冷凍保存したものは、いけても、芽も気根も出さず、これを室温に放置すると、微生物が発生し、悪臭を放ち、腐敗状態を呈した。

したがって、冷凍保存のものに、有機酸生成、色素形成、糖分変化等の諸現象の変化が見られないのは、甘蔗組織が死滅し、すべての生理機能が停止したことに起因するものと思われる。

自然放置した際、新鮮なものは、腐敗しないが、pH低下、蔗糖分の低下、色素の生成等の劣化現象を起した。これに反して、冷凍処理のものには、このような劣化現象は認められなかったが、放置すると、腐敗し、保存できなかった。これが研究の中に冷凍処理甘蔗を加えた理由である。

一般的に、有機酸とは、カルボン酸を指すのであるが、特例として、フェノール化合物を含めることもある。甘蔗中にフェノールが存在することは明らかであるが<sup>2)</sup>、本報告では、研究の対象外として取扱った。

自然放置中における甘蔗のpH低下は、生体内で生成増加した有機酸によるものであることを明らかにした。

揮発性酸として同定された酢酸は、甘蔗生体内、あるいは、汚染微生物中に存在する酵素インベルターゼ、アルコールオキシダーゼが、それぞれ〔 $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$ 〕なる系に作用して生成したものである<sup>1,4)</sup>。

また、不揮発性酸として同定された有機酸のうち、ペーパークロマトグラムの結果から、最も含量の多いものは、シウ酸で、以下コハク酸、リンゴ酸、クエン酸の順になることが推察されるが、これらの酸の生成には、グルコースを酸化してグルコン酸、クエン酸、シウ酸等にするグルコースオキシダーゼが関与したものと考えられる<sup>1,4)</sup>。また新鮮甘蔗にクエン酸が検出されなかったことから、クエン酸は、放置中に新たに生成したものである。

文献<sup>7)</sup>によると、最も重要でかつ、最も多量に存在すると言われているアコニット酸は、本研究では確認できなかった。また、Rf値0.1付近の紫色のスポットは、同定できず、上述の酵素群も含めて、今後の検討課題にしたい。

放置当初ほとんど皆無であった還元糖は、10日間で約5%に増加し、蔗糖は、8%から4.5%に低下半減していることは、甘蔗生体内<sup>8)</sup>及び放置期間中に汚染した微生物の有する酵素インベルターゼ<sup>3)</sup>によって、蔗糖が加水分解を受け、還元糖が増加したことによるものと思われる。

放置中甘蔗の総糖分にはほとんど変化が見られないことは、与古田<sup>12)</sup>の実験結果が減少傾向にあるのとは、若干異なっているが、これは糖定量法及び試料選定の相違などによるのであろう。

新鮮甘蔗にも、わずかながら揮発性酸が検出されているが、実験過程の中で、水蒸気蒸留を行う前に、1N塩酸を加えてpH1~2にしてから行なうので、塩酸が留出液の中に留出してきたことによるものと思われる。

pH及び糖分の経時変化については、琉大農学報第20号でも報告したが、今回の実験結果も、ほとんど、同じ傾向を示した。

## V 要 約

1. 甘蔗のpHは、10日間放置したとき、5.6から3.4に低下した。
2. 自然放置甘蔗、冷凍処理甘蔗について、pHとその原因となるとと思われる有機酸との関係を調べた。
3. ペーパークロマトグラムの実験結果から、揮発性酸は、酢酸として同定され、また、不揮発性酸は、Rf値の小さいものから順に、シウ酸、クエン酸、リンゴ酸及びコハク酸として同定された。
4. 上述の有機酸のうち、酢酸とクエン酸は、数日間自然放置した甘蔗にだけ検出され、新鮮甘蔗及び冷凍処理甘蔗には検出されなかった。

## 参 考 文 献

1. American Elsevier publishing company 1973 Enzyme nomenclature, 62~64, New york
2. 外間宏一、喜舎場曠恵 1974 サトウキビの褐変現象に関与すると思われる *phoma* sp. 菌の生

- 産するインペルターゼの一般的性質，沖縄農業，12（1，2）：32～36
4. 宮地憲二 1947 応用微生物学，48～49，東京，岩波書店
  5. 宮道悦男 1962 最新植物成分研究法，151，東京，広川書店
  6. 成田耕造，村上孝夫 1972 クロマトグラフィーの実際Ⅱ，573～628，東京，広川書店
  7. Pieter Honig 1953 Principles of sugar cane technology, 1, 128～155, London, Elsevier publishing company
  8. 琉大農化 1976 卒業論文講演要旨集，3～20
  9. 佐竹一夫 1960 クロマトグラフィ，174，東京，共立出版
  10. 杉山登 1962 有機化合物の微量確認法，251～256，東京，培風館
  11. 友田宜孝，工藤憲資，玉置弥栄 1958 炭水化物実験法，42，東京，共立出版
  12. 与古田幹也 1964 甘蔗梢頭部切除並びに貯蔵試験，糖業振興会報，8：57

### Summary

1. The pH of the sugar cane preserved atmospherically decreased from 5.6 to 3.4 in 10 days.
2. The investigations on the changes of pH and organic acids, which were supposed to be the main factors of the pH lowering observed, of atmospherically preserved sugar canes and refrigerates ones, were performed.
3. From the result of paperchromatograms, volatile organic acid was identified as acetic acid and non-volatile ones were identified as oxalic acid, citric acid, malic acid and succinic acid in the order of decreasing Rf values.
4. Among the above mentioned acids, acetic acid and citric acid were detected only in the sugar canes preserved atmospherically for several days and not in fresh ones nor refrigerated ones.