



新規甘蔗糖製造法の開発とスクロース結晶の構造解析に関する研究

奥野, 雅浩

(Degree)

博士 (農学)

(Date of Degree)

2004-03-31

(Date of Publication)

2010-09-07

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3130

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003130>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

新規甘蔗糖製造法の開発と スクロース結晶の構造解析に関する研究

平成 16 年 1 月

神戸大学大学院自然科学研究科

奥野 雅浩

目次

第1章 緒論	1
第2章 新規脱色剤の検討	4
第1節 緒言.....	4
第2節 材料.....	5
2-1. 供試糖.....	5
2-2. 脱色剤.....	5
第3節 方法.....	5
3-1. ODS の再生に用いるエタノール水溶液の濃度の検討.....	5
3-2. イオン交換樹脂と ODS の脱色能力の比較.....	6
3-3. ODS と DowexF の脱色性能および耐久性の比較.....	6
3-4. 多糖類の定量.....	6
3-5. スクロース結晶の回収.....	7
3-5-1. 実験室規模の結晶缶装置の仕組み.....	8
3-5-2. 結晶化の条件設定.....	8
3-5-3. スクロースの結晶化.....	10
第4節 結果および考察.....	10
4-1. ODS の再生に用いるエタノール水溶液の濃度の検討.....	10
4-2. イオン交換樹脂と ODS の脱色能力の比較.....	11
4-3. ODS と DowexF の脱色性能および耐久性の比較.....	12
4-4. 多糖類の定量.....	15
4-5. スクロース結晶の回収率の比較.....	16
第5節 小括.....	17
第3章 新規甘蔗糖製造法	18
第1節 緒言.....	18
第2節 材料.....	19
第3節 方法.....	19
3-1. ポリフェノールの定量.....	19
3-2. 処理可能量の検討.....	19
3-3. 溶出条件の検討.....	20
3-4. ミネラルの定量.....	20

3-5. スクロース結晶の回収	20
3-6. 融点の測定	20
第4節 結果および考察	21
4-1. 処理量の決定	21
4-2. 溶出条件の決定	22
4-3. スクロースとポリフェノールの分離	23
4-4. ODSの耐久性	25
4-5. 新しい製糖工程で得られる画分の分析	26
4-6. 新しい製糖工程で得られる結晶および振蜜	28
4-7. 新しい製糖工程で得られる一番糖の融点	30
第5節 小括	30

第4章 市販グラニュー糖および高純度スクロース結晶の熱物性 31

第1節 緒言	31
第2節 材料	34
第3節 方法	34
3-1. 各種不純物量の測定	34
3-2. 融点の測定	34
3-3. 熱分析	34
3-3-1. DSC分析	34
3-3-2. TG-DTA分析	34
3-4. 結晶の調製	35
3-5. 飴状スクロースの調製	35
3-6. 結晶の粉碎	35
3-7. 結晶の篩別	35
3-8. 加熱熔融時の挙動	35
3-9. 熱分解量の測定	36
3-10. 湿度の影響	36
第4節 結果	36
4-1. 結晶中の各種不純物量と融点の関係	36
4-2. 市販グラニュー糖のDSC吸熱曲線	39
4-3. Pure crystal (100-200 mesh)のDSC分析およびTG-DTA分析	40
4-4. 熱分解量の確認	42
4-5. 融点測定およびDSC分析前の結晶の前処理粉碎の影響	43
4-6. 結晶の粒径が熱物性に与える影響	44

4-7. 加熱熔融時の挙動	47
4-8. アモルファスの吸熱曲線との比較	47
4-9. 湿度の影響	49
第5節 考察	50
第6節 小括	54
第5章 糖液中に共存する物質がスクロース結晶の熱物性に与える影響	55
第1節 緒言	55
第2節 材料	56
2-1. 供試糖	56
2-2. 結晶化の溶媒	56
第3節 方法	56
3-1. 原料糖の清浄	56
3-2. 様々な塩を含む糖液中でのスクロース結晶の調製	56
3-3. 種々の溶媒中での結晶の調製	57
3-4. 融点測定	57
3-5. 熱分析	57
第4節 結果および考察	57
4-1. 糖液の清浄とスクロース結晶の熱物性の関係	57
4-2. 糖液中のカチオンの影響	58
4-3. 糖液中のアニオンの影響	61
4-4. 糖液中の有機酸の影響	64
4-5. 一価アルコールと水の混合溶媒中で調製した結晶の熱物性	66
第5節 小括	72
第6章 融点の異なるスクロース結晶の構造解析	74
第1節 緒言	74
第2節 材料	75
第3節 方法	75
3-1. 単結晶 X 線構造解析	75
3-2. 顕微ラマン分光法	75
3-3. 偏光ラマン測定	75
第4節 結果および考察	76
4-1. 単結晶 X 線構造解析	76

4-2. 顕微ラマン分光法による結晶構造の解析	77
第5節 小括	84
総括	85
参考文献	88
付録	93
謝辞	99

第1章 緒論

現代の生活は電気や燃料などのエネルギー源はもちろん、繊維、建材、薬品類等、多種多様な生活資材を、石油をはじめとする化石資源に依存している。しかし、化石資源には二つの大きな欠点がある。一つは資源の有限性、もう一つは地球環境に与える影響である。持続可能な循環型社会を構築する方法として、太陽エネルギーのある限り再生産可能である植物資源を利用することが考えられる。

植物資源を利用するためには、その植物の光合成能が高いこと、栽培収穫システムが確立されていることが望ましい。その条件を満たす植物として、砂糖の原料である甘蔗（サトウキビ）があげられる。甘蔗は、生長が速く、単位面積当たりの収穫量が多く（年間1haから67.3トン）、資源として利用するのに適した植物である（坂井，1998）。ブラジルでは、1975年から甘蔗を植物資源として利用することを目的に、国を挙げて甘蔗汁からアルコールの生産を行っており、「国家アルコール政策」と呼ばれている（Carvalho, 1999; Jolly, 2001）。

甘蔗糖製糖工程においては、甘蔗からできるだけ多くの砂糖を回収することが必要であり、砂糖を得るまでに様々な処理が行われている。Figure 1に、典型的な現行の甘蔗糖製造工程を示す。まず原料糖工場（Cane sugar factory）において、甘蔗（Sugarcane）を切断・圧搾（Cutting・Milling）して得た甘蔗汁（Sugarcane juice）を、石灰清浄法（Defecation）で清浄した後、上澄み液（Clarified juice）を濃縮（Evaporation）後、煎糖（Boiling）、分蜜（Centrifugalling）して原料糖（Raw sugar）が製造される。原料糖工場において製造された原料糖は、精製糖工場（Sugar refinery）に輸送される。精製糖工場では、まず原料糖表面の不純物を洗糖操作（Affination）によって除去して洗糖（Affined sugar）を得る。洗糖を溶糖（Melting）してローリカー（Raw liquor）を調製し、洗糖操作で除去できなかった懸濁物質、コロイド、その他の不純物を炭酸法（Carbonation）で除去している。その後、炭酸リカー（Carbonation liquor）を活性炭法、骨炭法、イオン交換樹脂法などの組み合わせで脱色（Decolorization）してファインリカー（Fine liquor）を調製し、煎糖、分蜜して精製糖（Refined sugar）が製造される（桜井ら，1970）。

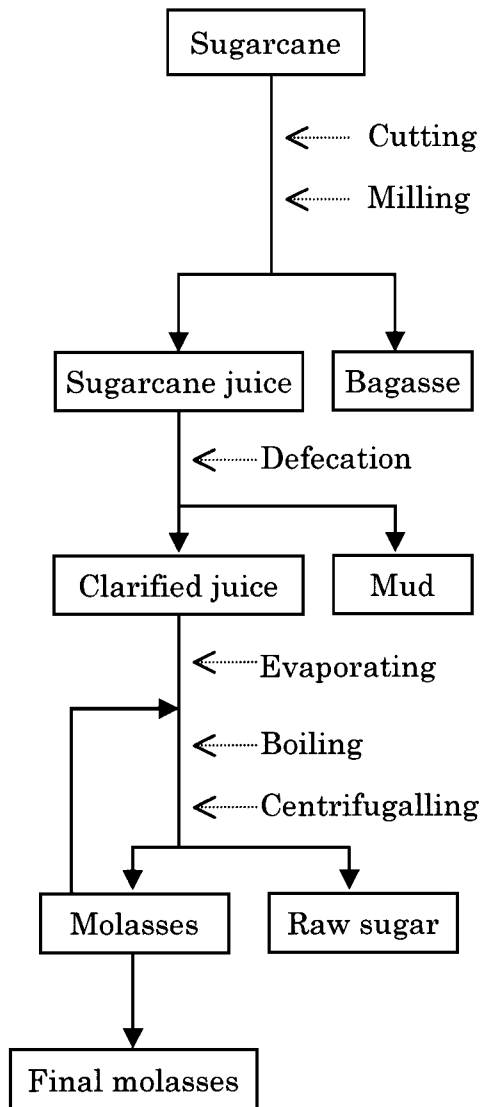
上記のような現行の製糖工程においては、次の二つの問題がある。一つは、製糖工程中に生じる廃液である。糖液の脱色あるいは脱塩を目的として用いられるイオン交換樹脂の再生に、食塩や苛性ソーダが使用されているため、塩廃液やアルカリ廃液が生じる。それらの廃液の処理は容易ではなく、効果的な廃液の処理法、あるいは廃液を減らすことに関する様々な研究が行なわれている（恩田ら，1975; 堅正ら，1977; 岸原ら，1978; Cartier *et al.*, 1997; MacDonald *et al.*, 1997; Moreira *et al.*, 1997）。もう一つの問題は、製糖工程において副産物として生じる廃糖蜜（Final molasses）の着色が大きいため、その利用価値が低いことである。廃糖蜜は、安価な発酵原料として用いられているが、

発酵後の廃液は着色物質であるメラノイジンを大量に含んでいるため、環境汚染につながるので、河川への放流が困難である。それ故、発酵廃液の脱色を目的に、微生物を用いることが試みられている（玉城ら, 1989; Miyata *et al.*, 1998）。

甘蔗から生産される砂糖には、氷糖、グラニュー糖、上双、中双、洗糖および耕地白糖などがある。これらの融点は、166-191℃と幅があり、甘蔗糖の耕地白糖の融点（189-191℃）が最も高く、上双とグラニュー糖の融点（3回測定の平均）はそれぞれ177.5℃と181.6℃であり、高純度に精製された砂糖製品の間でも融点に差がある（鴨田, 1960）。融点の異なる砂糖を、菓子類の原料として使用すれば、製品の質（味や着色程度など）が異なる可能性がある。また、砂糖は食用として利用される以外に、医薬品の糖衣錠や賦形剤として（Cooper, 2002）、あるいは一部の工業製品、例えばポリウレタンの原料としても用いられている（Wilson *et al.*, 1996）。したがって、砂糖を食用以外の目的で使用する際にも、融点の違いが製品の質に大きな影響を及ぼすことが考えられる。品質の安定した砂糖を利用できるようにするため、融点の異なる原因を究明することが必要である。

本研究の目的は、甘蔗を植物資源として最大限に利用するために、上記のような問題を解決することである。第2章では、イオン交換樹脂に代わる、糖液の新しい脱色剤として Octadecylsilyl-silicagel (ODS) に着目し、ODS の糖液清浄剤としての有効性をイオン交換樹脂と比較した。第3章では、甘蔗汁中に存在するポリフェノールを回収可能な製糖工程を考えた。ポリフェノールは製糖工程における糖液着色の原因物質である。製糖工程の初期段階でポリフェノールを回収することにより、その後の工程において糖液の着色を抑えることができると期待される。第3章で構築した新しい製糖工程で得られたスクロース結晶の融点は、市販のグラニュー糖や原料糖と異なっていた。そこで、第4章から第6章では、スクロース結晶の融点異なる理由を究明することを目的とした。第4章では、市販のグラニュー糖および試薬スクロースの融点を測定するとともに、示差走査熱量分析（以下 DSC 分析）を行なった。さらに、精製水に試薬のスクロースを溶解した糖液から再結晶させた純度の高いスクロース結晶の熱物性についても調べた。第5章では、様々な塩を含む糖液中、あるいは一価アルコールと水の混合溶媒中でスクロース結晶を調製し、結晶化時に共存する物質と調製されたスクロース結晶の熱物性との関係について調べた。第6章では、顕微ラマン分光法により、熱物性の異なるスクロース結晶の結晶構造の違いについて調べた。以上のことを総括において総合的に考察した。

Cane sugar factory



Sugar refinery

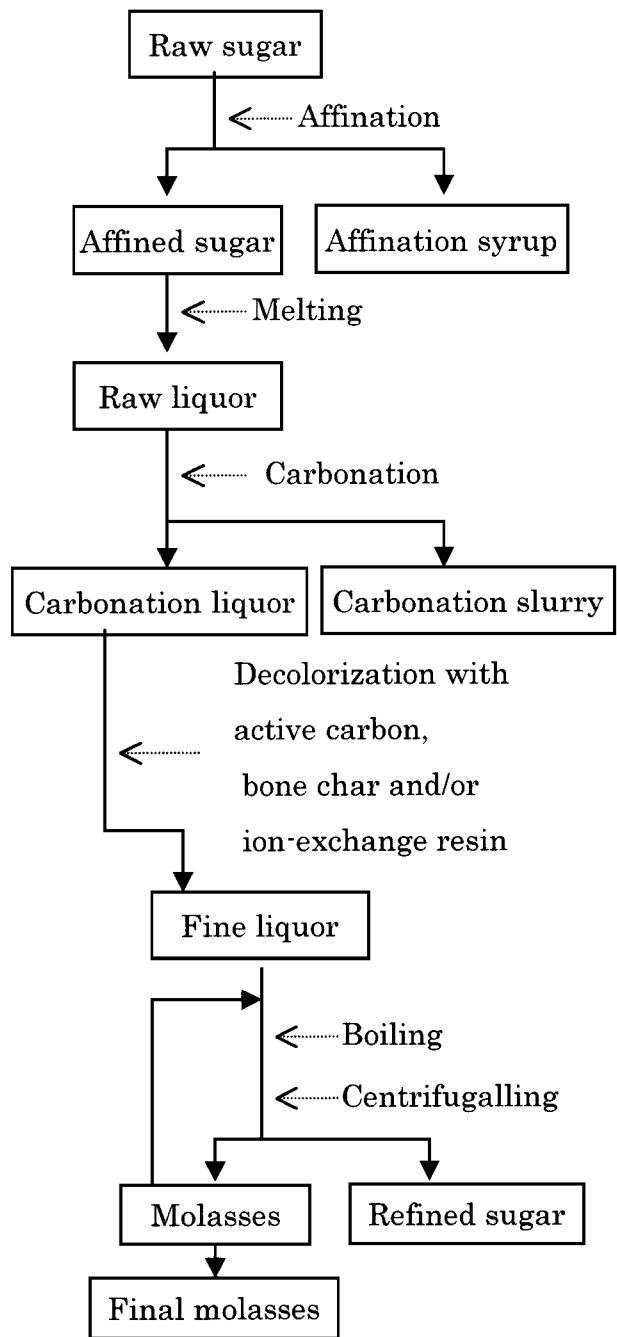


Figure 1. Process of cane sugar production

第2章 新規脱色剤の検討

第1節 緒言

製糖工程における糖液の脱色には、従来、活性炭および骨炭が用いられてきたが、活性炭や骨炭の燃焼再生時に多量のCO₂が大気中に放出されるだけでなく、多くの費用を必要とし、また、活性炭や骨炭による脱色では糖液の約80-90%の色素しか除去できないため、現行のほとんどの精製糖工場においてイオン交換樹脂による脱色が使用（または併用）されている（Bento, 1998）。イオン交換樹脂は、活性炭や骨炭による脱色に比べて設備費が安く、操作が簡単で自動化が容易となり、脱色効果が優れ、品質の安定した精製糖液が得られるという利点を有している（Bento, 1997, 1998）。しかし、イオン交換樹脂は、高色価の糖液を処理すると著しく能力が低下し、回生処理を行なっても顕著な回復は期待できないという欠点がある（オルガノ株式会社, 1985）。また、第1章でも述べたとおり、イオン交換樹脂の再生には、食塩や苛性ソーダが用いられているが、その際に生じる塩廃液やアルカリ廃液の処理は容易ではない。Bento (1997, 1998) は、イオン交換樹脂の効果的な再生法についての研究を報告している。また、MacDonaldら (1997) は、できるだけイオン交換樹脂の再生廃液流出量を減らすことを目的に、脱色装置の連続化を試みている。さらに、岸原ら (1978) は、イオン交換樹脂の再生廃液を再利用するために膜分離を利用することを試みている。これらの他にも、イオン交換樹脂の再生廃液処理の問題を解決するため、多くの研究が報告されている（恩田ら, 1975；堅正ら, 1977；Cartier *et al.*, 1997；Moreira *et al.*, 1997）。しかしながら、廃液処理問題は解決できていないのが現状である。

そこで、イオン交換樹脂に代わる、糖液の新しい脱色・清浄剤として、一般的に実験室において物質の分離・精製時に固相として用いられているODSに着目した。ODSを詰めたカラムで糖液を処理すると、極性の高いスクロースはODSに吸着されずに流出し、極性の低い色素はODSに吸着されて糖液が脱色・清浄されると考えられる。通常、ODSに吸着された成分の溶出には、メタノールやエタノールが利用されている。ODSにより脱色・清浄した糖液を食品として扱うためには、糖液を脱色・清浄した後のODSの再生にエタノールを使用する必要がある。エタノールをODSの再生剤として使用すれば、再生廃液からエタノールを蒸留して再利用することができ、脱色剤の再生時に環境に悪影響を与える廃液を流出せずに糖液を脱色・清浄できると考えられる。

原料糖には多糖類が含まれており、炭酸飲料のフロックを形成する原因物質の一つとして知られている（Miki *et al.*, 1975; Roberts *et al.*, 1976; Kishihara *et al.*, 1981）。それに加え、多糖類はスクロースの結晶化を阻害する大きな要因であることが報告されている（岸原ら, 1997; Kishihara *et al.*, 2000）。多糖類が除去されるとスクロース結晶の回収率が上がることが考えられるため、多糖類の除去能は、糖液の清浄効果を調べる一

つの指標となる。

本章では、まず、ODS を糖液の脱色・清浄剤として使用した際の、ODS の再生剤として使用するエタノール濃度を検討した。その後、ODS とイオン交換樹脂による原料糖溶液および洗糖溶液の脱色・清浄効果を比較検討した。その際、糖液の脱色剤としての脱色性能および耐久性と、多糖類の除去能を指標とした。さらに、ODS とイオン交換樹脂により清浄された原料糖溶液からスクロース結晶を回収する時の回収率を比較した。

第2節 材料

2-1. 供試糖

供試糖として、スクロース（特級，和光純薬工業社製），原料糖（オーストラリア産，社団法人糖業協会から頂いた）および洗糖（台糖株式会社製）を用いた。

2-2. 脱色剤

脱色剤として、以下の五種類のものを用いた。

- ① ODS (Preparative C18 125 Å, 150-270 mesh, Waters 社製)
- ② ODS カートリッジ (Sep-Pak, Vac35cc (10 g), C₁₈ cartridges, Waters 社製)
- ③ アンバーライト IRA-400 (強塩基性アニオン交換樹脂, Cl⁻形, 28-35 mesh, オルガノ株式会社製, 以下 IRA-400 とする)
- ④ Dowex 1×8 (強塩基性アニオン交換樹脂, Cl⁻形, 200-400 mesh, Dow Chemical 社製, 以下 Dowex F とする, F=fine)
- ⑤ Dowex 1×8 (強塩基性アニオン交換樹脂, Cl⁻形, 50-100 mesh, Dow Chemical 社製, 以下 Dowex C とする, C=coarse)

第3節 方法

3-1. ODS の再生に用いるエタノール水溶液の濃度の検討

Brix 40°の原料糖溶液 120 ml を 0.45 μm のメンブレンフィルターに通した後、室温で ODS カートリッジに流入し、色素を吸着させた後、100 ml の精製水で ODS カートリッジを洗浄した。色素の吸着している ODS カートリッジに様々な濃度のエタノール水溶液を 100 ml 流して溶出液を集めた。溶出液の 420 nm における吸光度を測定し、再生の効果を評価した。

3-2. イオン交換樹脂と ODS の脱色能力の比較

ウォータージャケット付きのカラム (19 mm ϕ × 70 mm) に ODS とイオン交換樹脂を別々に充填し、カラム内を温水により 50℃ に保った。原料糖溶液 (Brix 20°) を 1 ml/min の流速で 600 ml 流した。カラムからの流出液を集めて 420 nm における吸光度を測定し、ICUMSA 色価 (ICUMSA, 1994) に換算した。その後、3 ml/min で 90 ml の精製水を流した後、1 ml/min で 60 ml の再生剤を流した。再生剤として、ODS の場合は 50% エタノール水溶液を、イオン交換樹脂の場合は 10% NaCl 水溶液を用いた。10% NaCl 水溶液は一般に製糖工場においてイオン交換樹脂の再生に用いられている再生剤であり、対照としてこの再生剤を用いた。最後に 3 ml/min で 90 ml の精製水を流してカラムを洗浄した。この操作を ODS, IRA-400, Dowex F および Dowex C を用いてそれぞれ 8 回ずつ繰り返し行なった。脱色率は次の式で計算した。

$$\text{脱色率 (\%)} = \{(C_i - C_o) / C_i\} \times 100$$

ここで、 C_i はカラム流入液の色価を表し、 C_o はカラム流出液の色価を表す。

3-3. ODS と DowexF の脱色性能および耐久性の比較

ウォータージャケット付きのカラム (19 mm ϕ × 250 mm) に ODS と Dowex F を別々に充填し、脱色操作中は温水を流してカラム温度を 50℃ に保った。原料糖および洗糖を精製水に溶かして Brix 40° に調整し、ADVANTEC No.131 濾紙で濾過した。調製した糖液を 2 ml/min で 600 ml 流した。その後 7 ml/min で 210 ml の精製水を流してカラムを洗浄し、3.5 ml/min で 210 ml の再生剤を流した。再生剤として、ODS には 50% エタノール水溶液を用い、Dowex F には 10% NaCl を用いた。最後に 6 ml/min で 210 ml の精製水を流してカラムを洗浄した。これら一連の操作を、それぞれの脱色剤について 25 回ずつ繰り返した。

3-4. 多糖類の定量

篠原ら (1976) の方法を用いた。糖液に酸性エタノール (95% エタノールに 1/5 量の 6N 塩酸を加えた溶液) を添加して生じる沈殿 (酸性エタノール不溶性物質) は主にグルコース、アラビノース、ガラクトースから構成されると考えられている (篠原ら, 1976; Kishihara *et al.*, 1983) ので、酸性エタノール不溶性物質を測定し、それを多糖類とみなした。

糖液を遠心分離 (21,000 x g, 30 min) した後、上清を回収して Brix 50° に調整し、

それに5倍量の酸性エタノールを加えて十分に混合し、1時間放置した後、720 nmにおける吸光度を測定した（測定値をAとする）。溶液の着色による吸光度を補正するために、混濁溶液を遠心分離した透明な上清の720 nmにおける吸光度を測定した（測定値をBとする）。酸性エタノールで生じた濁度は(A - B)となる。検量線はスクロース溶液に溶かしたDextran T2000（Pharmacia Biotech社製）を用いて作成した。

3-5. スクロース結晶の回収

糖液の清浄がスクロースの回収率に及ぼす影響を調べるためには、手動による煎糖法では、運転の度に回収率に変動が起こるので適当ではない。それ故、プログラムによって煎糖が自動制御されている実験室規模の自動結晶缶装置（Figure 2-1）（Kishihara *et al.*, 1994）を用いた。

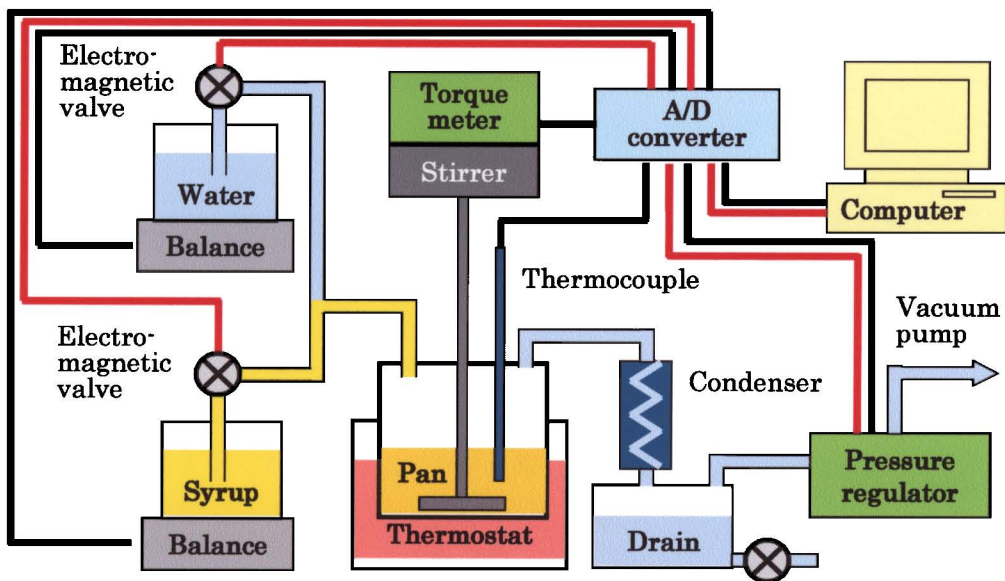


Figure 2-1. Schematic diagram of automatic crystallization system

3-5-1. 実験室規模の結晶缶装置の仕組み

煎糖とは、過飽和糖液に適量のスクロースの種結晶を加えて、糖液を減圧下で沸騰蒸発濃縮させながら、適量の糖液あるいは水を加えつつ種結晶を成長させていく操作である。煎糖中、過飽和度が小さいと結晶は十分に成長しない。逆に過飽和度が大きすぎると新たな結晶（偽晶）が生じ、種結晶の成長が妨げられ、また煎糖後に回収した結晶の大きさにばらつきが生じる。したがって、煎糖中は過飽和度を適正に保つことが重要である。煎糖中に適正な過飽和度を保つためには、結晶缶内のスクロース濃度を知る必要がある。このスクロース濃度は溶液の沸点から推定することができる。煎糖中は結晶缶内の糖液は沸騰しており、一定圧力下における糖液の沸点は溶解している糖および不純物によって異なる（沸点上昇を起こす）。よって、糖液の温度を±0.1℃の精度の熱電対を用いて測定し、糖液の濃度を推定する。しかし、沸点は圧力の影響を大きく受けるので、真空度を一定に保つ必要がある。そこで、結晶缶内の真空度を真空ポンプと真空調節器によって厳密に一定に保ち、沸騰を続けている糖液の沸点温度から糖濃度を推定するとともに、その温度を制御することによって過飽和度を適正に保つ。糖液中のスクロースが結晶化するために、結晶缶内の糖液中の不純物濃度は、煎糖の進行に伴って増加する。したがって、スクロースの過飽和度を一定に保つためには、不純物の濃度上昇による沸点上昇を考慮する必要がある。そこで、煎糖の進行にともなって煎糖温度を高くすることをプログラムによって設定してある。

煎糖中に糖液温度が予め設定された温度より高くなると糖液が加えられる。その際、加えられた糖液による温度低下が熱電対で検出されるまでに時間の遅れが生じるため、測定温度が所定値になるまで糖液を加え続けると、糖液が過剰に加えられる恐れがある。そこで、測定温度と設定温度との差が小さい時には、糖液添加用の電磁弁が開く時間を短くするようにした。設定温度と実測温度の温度差と、電磁弁が開く時間の関係もプログラムによって自由に設定できる。結晶缶の加熱は70℃に設定した電気恒温水槽に結晶缶を浸漬することによって行なっている。

3-5-2. 結晶化の条件設定

煎糖中の過飽和度は1.0-1.2の間、しかも1.2に近い温度で行なうことが望ましい(山根, 1966)。過飽和度1.2以上では不安定域になり、偽晶が生ずる恐れがあり、また1.0以下では結晶が溶解する恐れがある。そこで、一般的な工場の糖液について得られている、各過飽和度における沸点と純糖率の関係(山根, 1966)を利用し、真空度688 mmHgにおいて煎糖を行なうことにした。純糖率は次の式で求められる。

$$\text{純糖率 (Purity)} = \frac{\text{旋光度} \times 26}{\text{Brix} \times \text{比重}}$$

旋光度は偏光計ポラックス L (ATAGO 社製) によって, 200 mm 観察管を用いて測定した。Brix はレフ・ブリックス計を用いて測定した。糖液の比重は文献 (精糖技術研究会, 1962) の値を引用した。結晶化に用いた糖液の分析結果を Table 2-1 に示す。Table 2-1 に示した純糖率から煎糖温度を決定した。設定温度を Table 2-2 に示す。

Table 2-1. Purity of sugar solution for crystallization

Sugar solution	Angle of rotation (°)	Brix (°)	Purity (%)
Raw sugar solution	22.5	5.9	96.9
Raw sugar solution decolorized with ODS	58.5	14.6	98.3
Raw sugar solution decolorized with DowexF	43.5	11.1	97.5

Table 2-2. Programed temperature while boiling

Sample	Start temprature (°C)	End temperature (°C)
Raw sugar solution	51.0	52.3
Raw sugar solution decolorized with ODS	50.8	52.0
Raw sugar solution decolorized with DowexF	50.8	52.0

3-5-3. スクロースの結晶化

結晶缶内に 400 g の過飽和糖液を入れて、初期煎糖温度まで加熱し、種結晶 100 g を加え煎糖を開始した。種結晶を加える際、種結晶が溶けてしまうのを防ぐために結晶缶の外の電気恒温槽の温度を一時的に結晶缶内の糖液の温度と同じにした。種結晶には、市販のグラニュー糖を用いた。真空度調節器（東科精機 B 型）によって 688 mmHg の真空度を保って、煎糖を行なった。自動煎糖プログラムに従った自動制御によって適宜に糖液を加えながら、スクロースの結晶化を進めた。追加糖液は Brix56° に調製した糖液を用いた。Table 2-2 の設定温度の範囲内で徐々に温度を上げていきながら（最初の 30 分間は 10 分ごとに 0.2℃ ずつ、その後は 10 分ごとに 0.1℃ ずつ）、2 時間煎糖を行なった。2 時間の煎糖の後、真空ポンプを止めて結晶缶の蓋を開いて速やかに白下を取りだした。この時も、結晶が溶解してしまう恐れがあるため、電気恒温槽の温度を結晶缶内の糖液の温度と同じ温度にした。取り出した白下を遠心分蜜機（SYK-3800-15A、山陽理科学製作所製）で、約 4000 rpm で 10 分間分蜜して、スクロース結晶を回収した。

第 4 節 結果及び考察

4-1. ODS の再生に用いるエタノール水溶液の濃度の検討

ODS を糖液の脱色剤として使用する際の、ODS の再生に適したエタノール濃度を検討した。ODS カートリッジに原料糖溶液を流して色素を吸着させ、様々な濃度のエタノール水溶液で色素を溶出させ、その溶出液の 420 nm における吸光度を測定した (Figure 2-2)。エタノール濃度が 50% までは 420 nm における吸光度は増加した。60% 以上のエタノール水溶液で色素を溶出させると、溶出液中に沈殿が生じた。また、50% エタノール水溶液を用いた時の溶出液に、同量の 99% エタノールを加えると、沈殿が生じた。このことから、60% 以上のエタノール水溶液で色素を溶出させた際の溶出液中の沈殿は、高濃度のエタノール水溶液に不溶な物質であることがわかった。50% エタノール水溶液で色素を溶出させた後の ODS カートリッジに、99% エタノールを流した時の溶出液には沈殿は生じなかった (データ示さず)。このことから、50% エタノール水溶液でも、高濃度のエタノール水溶液に不溶な物質は溶出されていると考えられる。以上のことから、ODS の再生には 50% エタノール水溶液を用いることに決定した。

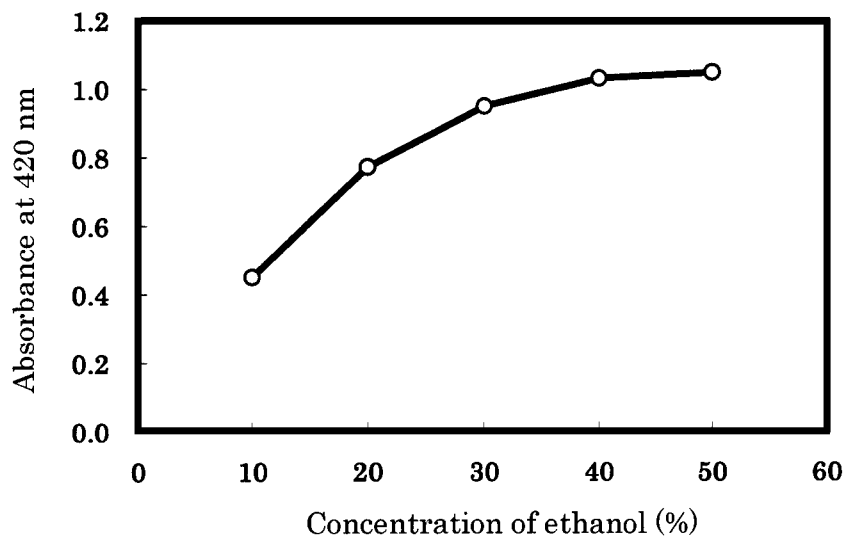


Figure 2-2. Regeneration of the ODS with ethanol of different concentrations

The ODS cartridge stained with the coloring matters of raw sugar solution was regenerated with aqueous ethanol of different concentrations. The absorbance at 420 nm of the waste effluent from the regeneration was measured.

4-2. イオン交換樹脂と ODS の脱色能力の比較

ODS または三種類のイオン交換樹脂を充填したカラムを用いて原料糖溶液を脱色したときの糖液の脱色率を Figure 2-3 に示す。ODS による脱色率は、他の三種類のイオン交換樹脂に比べて高かった。イオン交換樹脂の中では、DowexF が一番脱色率が高く、DowexC と IRA-400 の脱色率は、ほぼ同じであった。DowexC (50-100 mesh) と DowexF (200-400 mesh) の脱色率を比較すると、粒径の小さい DowexF の脱色率の方が高かった。このことから、粒径が小さいほど樹脂の表面積が大きくなるため、より多くの色素を吸着でき脱色率が高くなると考えられる。ODS は DowexF より粒径が大きいにもかかわらず、ODS の方が脱色率が高かった。IRA-400 と DowexC は、一般に精製糖工場で糖液の脱色剤として広く使用されているイオン交換樹脂であるが、それらに比べ ODS の方が高い脱色率を示したことから、ODS は糖液の脱色に有効であると考えられる。

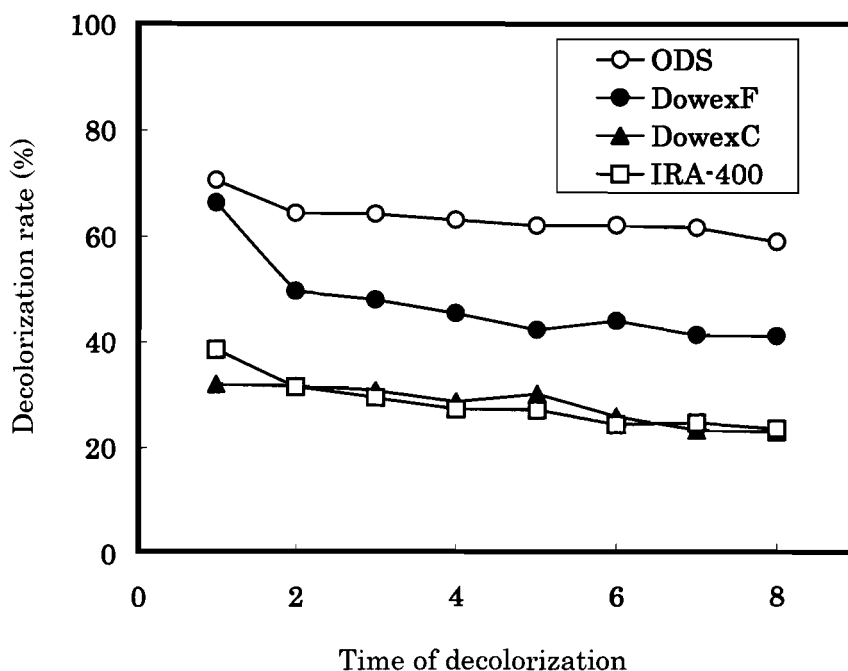


Figure 2-3. Comparison of the ODS with the anion-exchange resins for decolorization

The raw sugar solution (Brix 20°) of 600 ml was decolorized through the column (19 mm ϕ × 70 mm) packed with the ODS or the anion-exchange resins and each adsorbent was subsequently regenerated. A set of the decolorization and the regeneration was repeatedly performed 8 times.

4-3. ODS と DowexF の脱色性能および耐久性の比較

ODS とイオン交換樹脂の脱色性能を比較するにはできるだけ同じ粒径のものを用いた方が望ましいと考え、DowexF (200-400 mesh) を ODS (150-270 mesh) との比較に用いて脱色性能と、耐久性を調べた。ODS と DowexF を用いて原料糖溶液を繰り返し 25 回脱色したときの脱色率を Figure 2-4 に示す。繰り返し試験の 1 回目と 2 回目における脱色率は、DowexF の方が ODS よりも高かったが、4 回目以降は、ODS の方が高かった。ODS を用いて繰り返し脱色処理を行なっても、性能劣化は少なく、15 回目以降は常に脱色率 70% 付近に保たれた。これらのことから、原料糖溶液を脱色する場合、ODS の方が DowexF よりも効果的に脱色することがわかった。

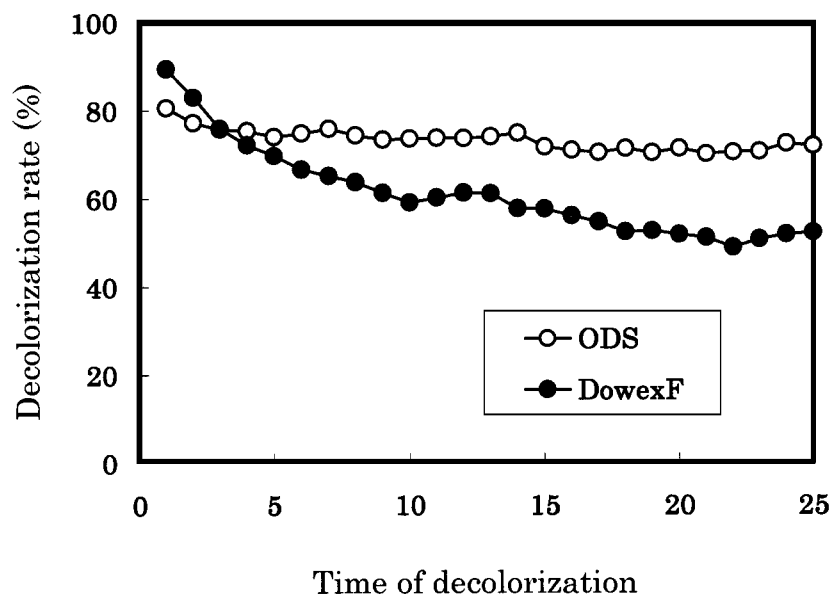


Figure 2-4. Durability of the ODS and DowexF for decolorization of the raw sugar solution

The raw sugar solution (Brix 40°) of 600 ml was decolorized through the column (19 mm $\phi \times 250$ mm) packed with the ODS or DowexF and each adsorbent was subsequently regenerated. A set of the decolorization and the regeneration was repeatedly performed 25 times.

ODS と DowexF を用いて洗糖溶液を繰り返し 25 回脱色したときの脱色率を Figure 2-5 に示す。洗糖溶液を繰り返し脱色した際には、ODS および DowexF による脱色率はほぼ同じで、約 75% を維持した。DowexF で処理した場合は脱色率が徐々に下がったのに対し、ODS で処理した場合は初期の脱色率を維持していた。

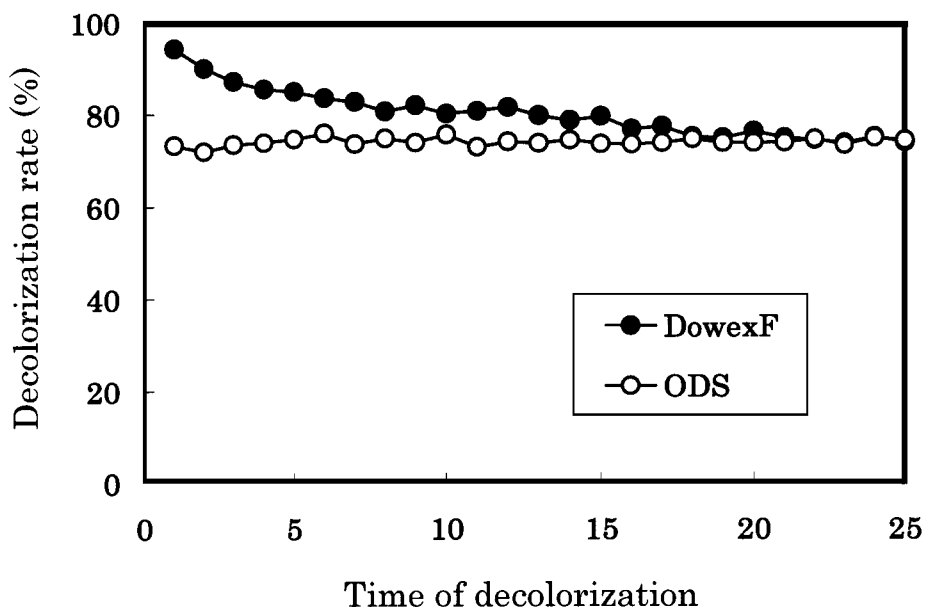


Figure 2-5. Durability of the ODS and DowexF for decolorization of the affined sugar solution

The affined sugar solution (Brix 40°) of 600 ml was decolorized through the column (19 mm ϕ × 250 mm) packed with the ODS or DowexF and each adsorbent was subsequently regenerated. A set of the decolorization and the regeneration was repeatedly performed 25 times.

一般に、精製糖工場における最初の精製工程である洗糖操作によって、原料糖中の色素の 60-70%が除去される (Baikow, 1982)。使用した原料糖と洗糖の色価を測定すると、原料糖の色価は 3860 IU であり、洗糖の色価は 1400 IU であった。ODS を脱色剤として使用した際には、原料糖溶液および洗糖溶液のどちらを脱色した時も、脱色率は約 75% であり、顕著な違いは見られなかったが、DowexF を脱色剤として使用した際には、原料糖溶液を脱色した時の脱色率よりも、洗糖溶液を脱色した時の脱色率の方が高かった。以上のことから、ODS は高色価の糖液を脱色しても脱色性能が安定していることがわかった。

ODS はイオン交換樹脂 (DowexF) に比べ、Figure 2-4 に示したように、原料糖溶液

を脱色する際には脱色性能および耐久性が高いことがわかった。一方，Figure 2-5 に示したように，洗糖溶液を脱色する際には，脱色性能は少し低い，耐久性は高いことがわかった。したがって，ODS は糖液の脱色剤として使用可能である。

4.4. 多糖類の定量

原料糖溶液，原料糖を ODS で脱色した糖液および原料糖を DowexF で脱色した糖液中の多糖類含有量を測定した (Figure 2-6)。各糖液中の多糖類の含有量は，原料糖溶液では 0.18 mg/ml，原料糖を ODS で脱色した糖液では 0.095 mg/ml，原料糖を DowexF で脱色した糖液では 0.18 mg/ml となった。この結果から，DowexF による脱色で糖液中の多糖類を除去することはできないが，ODS による脱色で原料糖中の約半分の多糖類を除去できることがわかった。

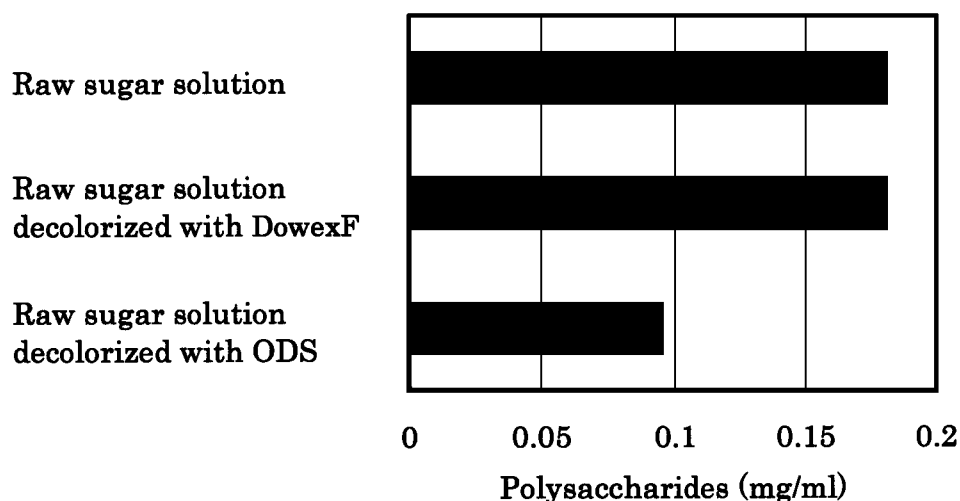


Figure 2-6. Polysaccharides contained in the raw sugar solution of Brix 50° before and after decolorization

4-5. スクロース結晶の回収率の比較

自動結晶缶装置を用いて、原料糖溶液、原料糖溶液を ODS で脱色した糖液および原料糖溶液を DowexF で脱色した糖液から、スクロースを結晶化させた時の回収率を Table 2-3 に示す。

Table 2-3. Recovery of sucrose crystal

Sample	Recovery ^a (%)
Raw sugar solution	44.8±0.25
Raw sugar solution decolorized with ODS	47.0±0.38
Raw sugar solution decolorized with DowexF	45.4±0.21

^a average±SE n=10

Table 2-3 からわかるように、ODS で脱色した原料糖溶液からの回収率が、DowexF で脱色した原料糖溶液からの回収率よりも有意に高かった。ODS で脱色すると、多糖類が約半分除去できるために、回収率が高かったと考えられる。このことより、ODS を用いて糖液を脱色した時の優れた効果が裏付けられた。

Kous ら (1999) は、エタノール水溶液によるスクロースの結晶化について報告しており、水溶液中での結晶化に比べて糖液の粘度が小さいために分蜜効率が良いことと、回収率が上がることによる廃糖蜜の減少を利点として挙げている。ODS の再生に用いられるエタノールを蒸留して回収し、再利用してスクロースの結晶化を行なうことができれば、より廃棄物の少ない製糖工程を構築できる可能性もある。ODS はイオン交換樹脂に比べ非常に高価であること、エタノールを蒸留するための費用が必要であることが問題として挙げられるが、これらの問題を解決できれば、製糖工程における糖液の脱色にイオン交換樹脂の代わりに ODS を利用することも考えられる。

第5節 小括

ODS はイオン交換樹脂に比べ、原料糖溶液を脱色する際には脱色性能および耐久性が高かった。一方、洗糖溶液を脱色する際には、脱色性能は少し低いが、耐久性は高いことがわかった。さらに、原料糖溶液中の多糖類を約半分除去できることがわかった。また、原料糖溶液を ODS で脱色した糖液からスクロース結晶を回収すると、イオン交換樹脂で脱色した糖液から回収するときよりも回収率が高いことがわかった。それに加え、ODS を脱色剤として使用した場合には、再生に 50%エタノール水溶液を使用することができるため、再生廃液から蒸留によりエタノールを回収することにより、エタノールを再利用することができ、再生廃液を少なくすることができる可能性がある。これらのことから、ODS を糖液の脱色に用いることは有効であると考えられる。

第3章 新規甘蔗糖製造法

第1節 緒言

第1章で述べたとおり、現行の甘蔗糖製糖工程には、糖液の脱色に使用されているイオン交換樹脂の再生廃液の処理が困難であることや、副産物として生じる廃糖蜜が着色しているため利用価値が低いといった問題がある。これらの問題は、どちらも製糖工程において糖液が着色することに起因している。したがって、製糖工程の初期段階において、糖液の着色の原因となる物質を除去できる、全く新しい製糖工程を構築することによって、これらの問題を根本的に解決できる可能性がある。

甘蔗には、フラボノイド (Paton *et al.*, 1985; Smith *et al.*, 1985)、フェノール酸 (Paton, 1992)、フェノール配糖体 (Palla, 1982) およびフェニルプロパノイド (Nakasone *et al.*, 1996) などの多種多様なポリフェノールが含まれている。近年、植物由来のポリフェノールが抗酸化作用、抗菌作用などの有益な生物活性を示すということが多数報告されている (Bravo, 1998)。現行の製糖工程では、ポリフェノールは酸化・重合を起こすため、糖液着色の原因物質として認識されているのみである。製糖工程の初期段階でポリフェノールを酸化・重合する前に除去・回収することができれば、その後の製糖工程中の着色が抑制されて砂糖および廃糖蜜の品質改善につながるるとともに、回収したポリフェノールを有効に利用できる可能性がある。

イオン交換樹脂はポリフェノールを除去する能力が小さく、イオン交換樹脂で精製した糖液中にもポリフェノールが含まれている (Paton *et al.*, 1983; Bento, 1998)。第2章で用いた ODS は無極性の固相であるので、ODS を詰めたカラムにポリフェノールを含む糖液を流せば、極性の高いスクロースは吸着されずに溶出し、極性の低いポリフェノールは吸着されると期待できる。第2章で述べたとおり、ODS を糖液の清浄に利用した場合、その再生には、エタノールが利用できるため、再生廃液からエタノールを回収することにより、廃液を少なくすることができると考えられる。

本章の目的は、甘蔗からの主要生産物である砂糖を生産する際、環境に悪影響を及ぼす廃液を排出しないこと、副産物である廃糖蜜の着色を抑えることを実現可能な、新しい製糖工程を見出すことである。この目的のため、製糖工程の初期段階、すなわち、糖液の着色反応が起こる前の段階で、ODS によりポリフェノールを除去・回収することを試みた。甘蔗の圧搾汁である甘蔗汁中の成分は、蔗糖、還元糖、有機酸および可溶性無機塩以外の大部分はコロイドである (山根, 1966)。したがって、ODS を詰めたカラムに糖液を供する前には、カラムが詰まるのを防ぐため、甘蔗汁の前処理が必要である。限外濾過は、糖液の清浄に有効であることが報告されている (Kishihara *et al.*, 1989, 1993)。そこで、ODS に供する前の甘蔗汁の前処理として、まず遠心分離を行なった後、限外濾過を行なうことにした。甘蔗汁を遠心分離、限外濾過した糖液を ODS により清

浄する際の処理可能量と、ODS に吸着した色素を溶出させる条件を検討するために、MSX-1（サトウキビ由来のポリフェノールを高含量で含む粉末、三井製糖株式会社から供与）を用いた。その際、ポリフェノールの中でも、特に様々な有益な生物活性を示すことが知られているフラボノイド類に着目した。フラボノイド類の多くは、270 nm と 340 nm に吸収極大を示すので、340 nm における吸光度を目安とした。第2章と同様に、ODS による清浄により得られた糖液あるいはポリフェノールを食品として扱うために、ODS の再生（ポリフェノールの溶出）には、メタノールではなくエタノールを使用した。最後に、構築した製糖工程で得られる画分のミネラル量、ポリフェノール量を測定するとともに、スクロースを含む画分からスクロース結晶を回収し、色価と融点を測定して新しい製糖工程を評価した。

第2節 材料

限外濾過装置（ultrafilter units by stirring force UHP150K, ADVANTEC 社製）を用い、限外濾過膜には、分画分子量 10 万の膜（YM100, Millipore 社製）を用いた。試料の甘蔗汁は、沖縄産のサトウキビ（品種 F160, 2000 年に採取）の圧搾汁を、冷凍保存しておいたものを用いた。ポリフェノールの吸着剤として、ODS カートリッジ（Sep-Pak, Vac35cc (10 g), C₁₈ cartridges, Waters 社製）を用いた。甘蔗汁中のポリフェノールの代用として MSX-1（サトウキビ由来のポリフェノールを高含量で含む粉末、三井製糖株式会社から供与）を用いた。Folin-Ciocalteu 試薬、およびその他の試薬は、ナカライテスク社製あるいは関東化学株式会社製の特級試薬を用いた。

第3節 方法

3-1. ポリフェノールの定量

ポリフェノール濃度は、次に示す Folin-Ciocalteu 試薬を用いた Singleton ら（1965）の方法により測定した。試料 1 ml と精製水 60 ml を 100 ml のメスフラスコに入れ、Folin-Ciocalteu 試薬を 5 ml 加え良く混合した。30 秒後、Na₂CO₃ 溶液（20%水溶液）を 15 ml 加えた。混合し、8 分間放置後、全体を精製水で 100 ml に定容し、2 時間放置後、765 nm における吸光度を測定した。検量線は、没食子酸を標準物質として用いて作成した。

3-2. 処理可能量の検討

ODS カートリッジで処理可能な糖液の量を決定するため、MSX-1 の 0.1%水溶液を調

製し、0.45 μm のメンブレンフィルターに通した後、ODS カートリッジに流速 0.7 ml/min で 5000 ml 流した。ODS カートリッジからの流出液をフラクションコレクターで 20 ml ずつ分画し、340 nm における吸光度を測定した。

3-3. 溶出条件の検討

緒言でも述べたとおり、甘蔗汁中には多種多様なポリフェノールが含まれているので、イソクラティック溶出によりスクロースとポリフェノールを効率的に分離することは困難である。それ故、固相抽出法を用いることにした。ポリフェノールを回収する際に、回収物を利用する、あるいは、回収物の成分検索を行なうためには、ポリフェノールの性質の違いによりできるだけ分離して回収できることが望ましい。そこで、ODS に吸着したポリフェノールを極性の違いにより大きく二種類に分離するための最適な条件を検討するため、0.1% MSX-1 溶液 1000 ml を ODS カートリッジに通液して、MSX-1 を ODS に吸着させた後、種々の濃度のエタノール溶液で MSX-1 を溶出させ、340 nm の吸光度から溶出曲線を作成した。

3-4. ミネラルの定量

新しく構築した製糖工程で得られる画分中のミネラル含量がどのように変化しているかを調べるため、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SHIMADZU ICPS-1000 III) を用いて、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムを定量した。バックグラウンド補正のために、検量線用の標準溶液中のスクロース濃度を調節した。

3-5. スクロース結晶の回収

実験室規模の自動結晶缶装置 (Figure 2-1) を用いて、煎糖操作を 53°C 付近で 3 時間行ない、新しく構築した製糖工程で得られる糖液中のスクロースを結晶化し、一番糖を回収した。また、結晶化により得られた振蜜から、さらにスクロースを結晶化させ、二番糖、三番糖を得た。回収した一番糖、二番糖および三番糖と、一番振蜜、二番振蜜および三番振蜜の色価を ICUMSA 法 (ICUMSA, 1994) により測定した。

3-6. 融点の測定

熱伝達効率を同じにするため、スクロース結晶を毛細管に詰める前にメノウ乳鉢で軽く破碎し、100-200 mesh に篩別した。スクロース結晶を毛細管に詰め、十分に攪拌した油浴中に毛細管を浸し、油浴温度を 1-2°C/min で昇温させながら融点を測定した。油

浴温度は二重管標準温度計で測定し、結晶を充填した毛細管は温度計に付着させた。結晶が融解して透明になった温度を融点とした。

第4節 結果および考察

4-1. 処理量の決定

甘蔗汁中のポリフェノール濃度は、約 0.1%であった。そこで、ODS カートリッジに 0.1% MSX-1 水溶液を 0.45 μm のメンブレンフィルターを通した溶液を 5000 ml 流したときの流出液と流入液の関係を調べた (Figure 3-1)。縦軸は流出液の 340 nm における吸光度 (C_0) を流入液の 340 nm における吸光度 (C_I) で割った値を示し、横軸は溶出量を示す。Figure 3-1 から、0.1%MSX-1 水溶液を 1000 ml, 2000 ml, 3000 ml および 4000 ml 流した時、 C_0 / C_I の値はそれぞれ 0.1, 0.3, 0.66 および 0.91 であることがわかった。 C_0 / C_I の値が 0.1 の時には、カラムに流入した糖液中のフラボノイド類の約 90%が ODS に吸着していることになる。さらに、この時の溶出液の着色は小さかった。本研究では、糖液中に含まれるフラボノイドをできるだけ多く回収するとともに、色価の低い糖液を得ることが目的であるため、ODS カートリッジに供する糖液量を 1000 ml にすることに決定した。

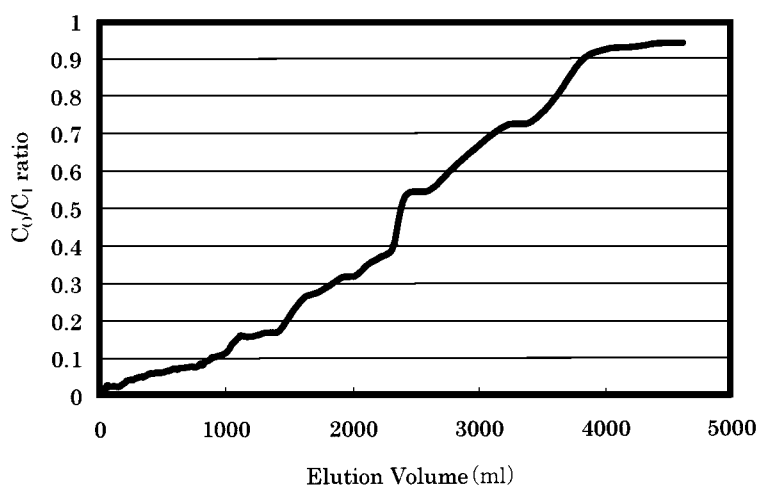


Figure 3-1. Loading test of 0.1% MSX-1 solution on ODS cartridge

C_0 : OD340nm of outlet solution from the cartridge

C_I : OD340nm of inlet solution to the cartridge

4-2. 溶出条件の決定

ODS カートリッジに、0.1%MSX-1 水溶液を 1000 ml 流してポリフェノールを吸着させた後、種々の濃度のエタノール水溶液によりポリフェノールを溶出させ、極性の違いにより大きく二つのポリフェノール群に分けることのできる溶出条件を調べた。Figure 3-2 に示したように、まず 20%エタノール水溶液により溶出させ、その後に 50%エタノール水溶液により溶出させることにより、糖液中のポリフェノールを大きく二つに分けることができたのでこの溶出条件に決定した。なお、50%エタノール水溶液によりポリフェノールを溶出させた後に、99%エタノールを ODS カートリッジに流しても、溶出する成分が無かったので、50%エタノール水溶液を流すことで ODS の再生を行なえると判断した。

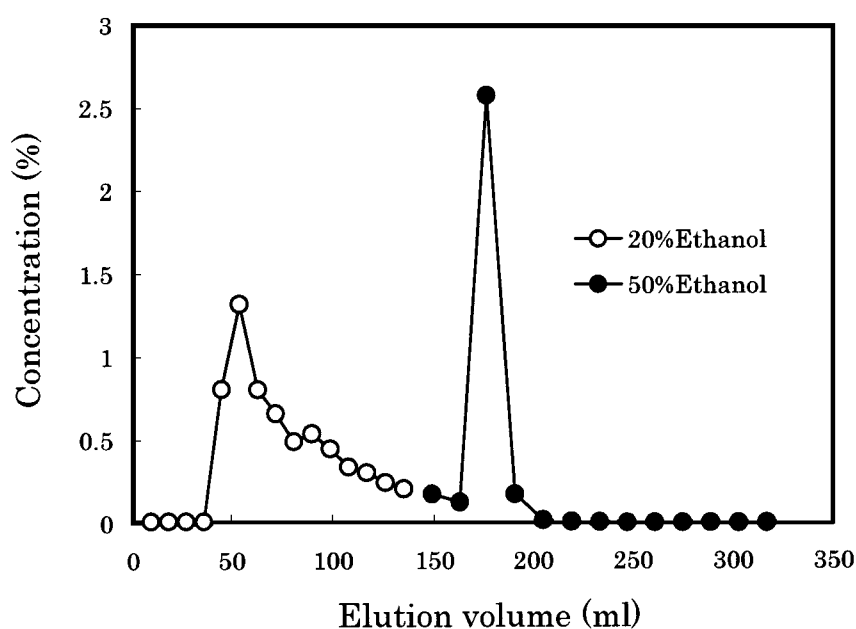


Figure 3-2. Elution profile of MSX-1 from ODS cartridge

4-3. スクロースとポリフェノールの分離

4-1.および4-2.で得られた結果をもとに、新しい製糖工程を次に示すように決定した。甘蔗汁を 17000×g で 15 分間遠心分離し、遠心分離後の上澄液を CJ と名付けた。CJ を分画分子量 10 万の限外濾過膜を用いて限外濾過し、その透過液を UJ と名付けた。UJ (1000 ml) を ODS カートリッジに通液 (8.3 ml/min) し、その流出液を糖画分 (SF)、つづいて精製水 120 ml を通液 (8.3 ml/min) した時の流出液を甘水画分 (SWF) とした。次に、20%エタノール水溶液 170 ml により ODS に吸着した成分を溶出 (3 ml/min) させた溶出液をポリフェノール 1 画分 (P1F) とし、つづいて 50%エタノール水溶液 170 ml により ODS に吸着した残りの成分を溶出 (3 ml/min) させた時の溶出液をポリフェノール 2 画分 (P2F) とした。その後、精製水 120 ml を通液 (8.3 ml/min) して ODS カートリッジを洗浄した。そのフローチャートを Figure 3-3 に示す。

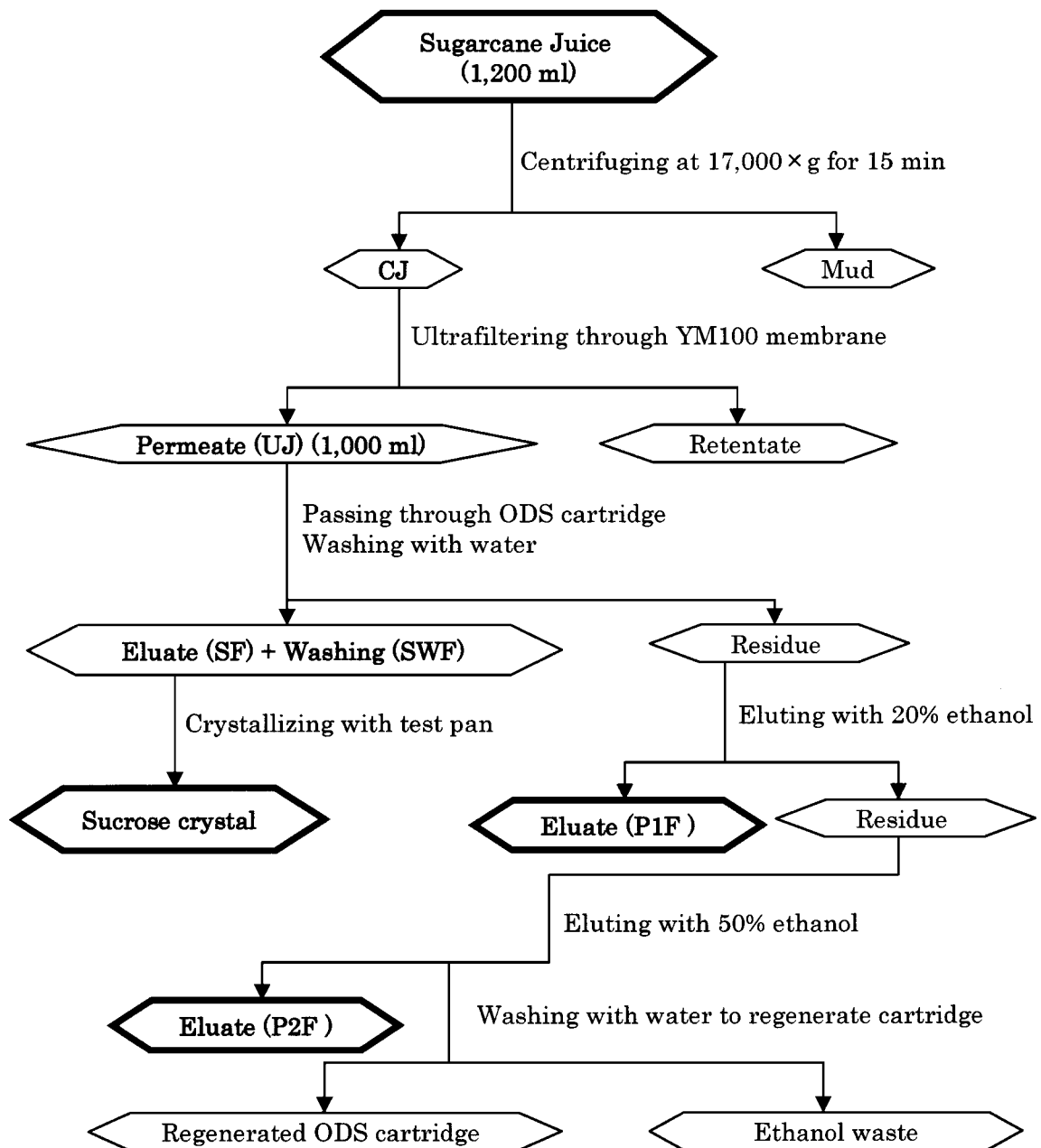


Figure 3-3. Diagram of clarification of sugarcane juice

4-4. ODS の耐久性

糖液を脱色するとともにポリフェノールを回収することを目的に ODS を繰り返し使用可能かどうかを調べるため、Figure 3-3 の一連の操作を繰り返し 50 回行ない、UJ と SF の色価を ICUMSA 法 (ICUMSA, 1994) により毎回測定して、脱色率を求めた結果を Figure 3-4 に示す。脱色率は第 2 章 3-2.と同様に計算した。50 回の繰り返し実験中、脱色率は約 90%を維持し、SF の平均色価は約 400 IU であったので、糖液を脱色するとともにポリフェノールを回収する目的に ODS を繰り返し使用可能であることが示唆された。

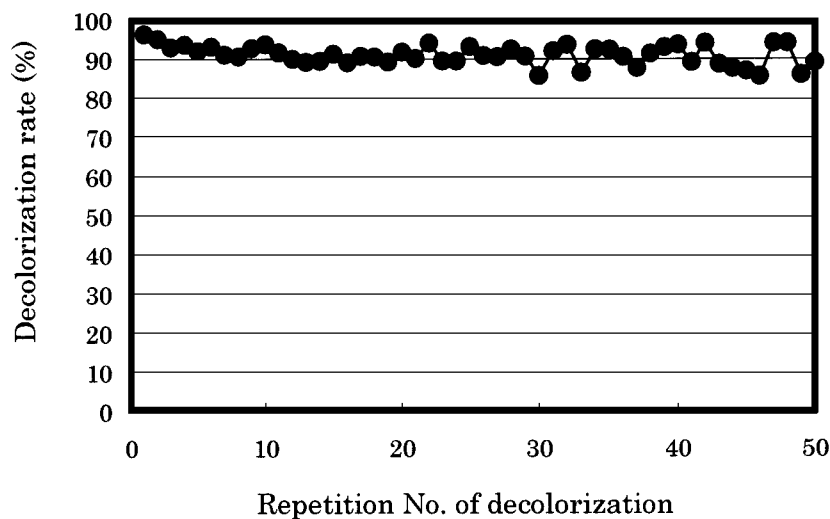


Figure 3-4. Durability of ODS for decolorization of UJ

The bunch of procedures presented in Figure 3-3 was carried out 50 times. The color value of UJ and SF was measured by the method of ICUMSA.

4-5. 新しい製糖工程で得られる画分の分析

Figure 3-3 に示した一連の工程で得られる、UJ、SF と SWF を混ぜた溶液、P1F および P2F の写真を Figure 3-5 に示す。Figure 3-5 から、ODS による清浄により、UJ 中の色素の大部分が取り除かれ、P1F および P2F の方に移行していることがわかる。

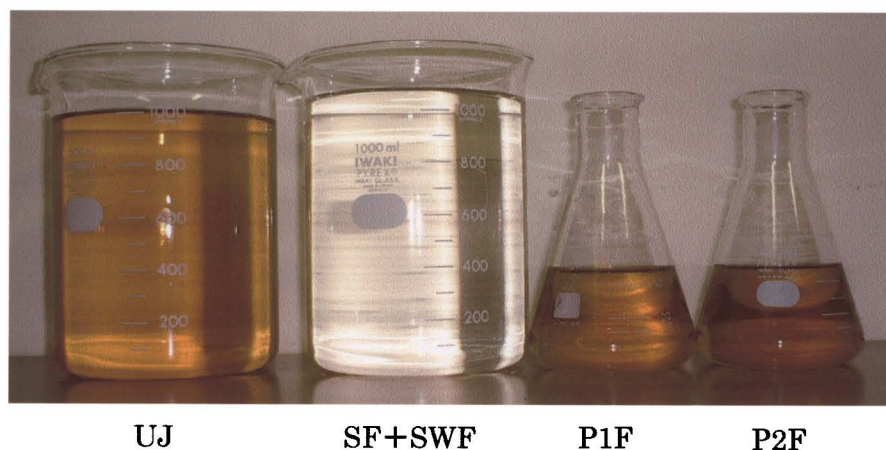


Figure 3-5. Photograph of obtained fraction from procedures shown in Figure 3-3

Table 3-1 に、UJ および SF 中の総固形分 (Brix) 当たりのミネラル濃度を示した。この結果から、ODS による清浄により、ミネラルはほとんど減少しないことがわかった。

Table 3-1. Mineral contents before and after ODS treatment

	K	Ca	Mg
Before ODS treatment (g / 100 g solid)	1.6	0.19	0.11
After ODS treatment (g / 100 g solid)	1.3	0.17	0.10

UJ, SF, SWF, P1F および P2F 中のポリフェノール量（没食子酸相当 mg）は、それぞれ 341, 172, 23, 97 および 23 mg であり UJ 中の 1/3 以上のポリフェノールを P1F と P2F として回収できたことがわかった（Table 3-2）。甘蔗汁を煮詰めて製造される黒糖中に含まれるポリフェノールは、抗酸化能を有することが報告されている（Nakasone *et al.*, 1996; 高良ら, 2000）。したがって、新しい製糖工程で得られるこれらのポリフェノール画分中にも抗酸化能を有する有用な成分が含まれていると考えられる。

Table 3-2. Total polyphenols and the recovery

Fraction	Volume (ml)	Concentration (%)	Total polyphenol (mg)	Polyphenol recovery ^a (%)
UJ	1002	0.034	341	100
SF	1010	0.017	172	50
SWF	122	0.019	23	7
P1F	170	0.057	97	28
P2F	167	0.014	23	7

^a Polyphenol recovery (%) was calculated based on the UJ fraction.

4-6. 新しい製糖工程で得られる結晶および振蜜

実験室規模の結晶缶装置を用いたスクロースの結晶化により得られた結晶および振蜜の色価を測定した結果と写真を Table 3-3 と Figure 3-6,7 に示す。得られた一番糖 (A-sugar)、二番糖 (B-sugar) および三番糖 (C-sugar) の色価は、それぞれ 48, 99 および 342 IU であり、現行の典型的な原料糖工場で生産された原料糖の色価 3860 IU に比べて低く、一番振蜜 (A-molasses)、二番振蜜 (B-molasses) および三番振蜜 (C-molasses) の色価も、現行の原料糖工場で得られた廃糖蜜に比べて非常に低かった。Figure 3-6,7 に示した結晶および振蜜の写真からも、得られた結晶と振蜜の着色が小さいことがわかる。したがって、本研究で構築した製糖法では、現行の製糖工程において、糖液が着色することにより生じている問題を引き起こさない可能性が考えられる。すなわち、本研究で得られた一番糖は色価が低いため、現行の精製糖工場において行なっているイオン交換樹脂による脱色工程を省略できる可能性があり、結果として、イオン交換樹脂の再生廃液の処理問題が根本的に解決できる可能性がある。さらに、本研究で得られた三番振蜜の着色が小さかったので、現行の製糖工程で生産される廃糖蜜の着色が大きいために生じている発酵廃液の着色の問題を解消できる可能性もある。

Table 3-3. Color values of the sugars and molasses

	Color Value (IU)		Color Value (IU)
A-sugar	48	A-molasses	726
B-sugar	99	B-molasses	1510
C-sugar	342	C-molasses	3053
Granulated sugar	<10	Final molasses ^a	>100000
Raw sugar	3860		

^a Final molasses made in Okinawa



Figure 3-6. Photograph of obtained sugar
A: Granulated sugar,
B: Raw sugar (made in Australia),
C: A-sugar, D: B-sugar, E: C-sugar

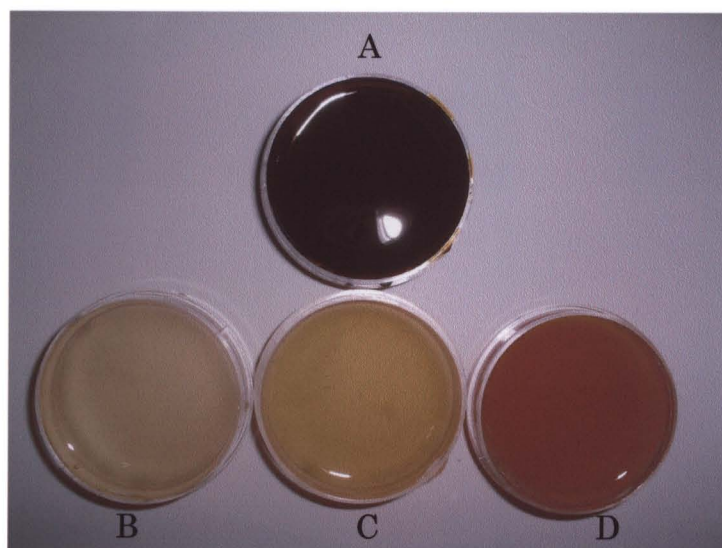


Figure 3-7. Photograph of obtained molasses
A: Final molasses (made in Okinawa)
B: A-molasses, C: B-molasses, D: C-molasses

4-7. 新しい製糖工程で得られる一番糖の融点

新しい製糖工程で得られるスクロース結晶の品質を評価する基準の一つとして融点を測定した。新しい製糖工程で得られた一番糖，市販のグラニュー糖および原料糖の融点を測定した結果，それぞれ 169℃，175℃および 188℃であった。純度の低い原料糖の融点は，純度の高いグラニュー糖よりも高く，新しい製糖工程で得られた一番糖の融点が一番低かった。通常，結晶の融点は純粋であるほど高くなって真の融点に近づき，不純物が混入すると融点降下を起こすため，これらの結果は説明できない。このような融点の相違については，第 4 章以降で検討を加える。

第 5 節 小括

本章で構築した新規製糖法では，製糖工程の初期段階において，糖液を ODS で清浄することにより，ポリフェノールが原因となっている着色反応を抑えることができる。そのため，再生廃液が問題となっているイオン交換樹脂による脱色工程を省略できる可能性がある。また，スクロースの結晶化中の新たな着色が少ないことから，現行の製糖工程で得られる廃糖蜜に比べ，色価の低い廃糖蜜を副産物として得ることができるので，廃糖蜜の利用範囲を拡大できると考えられる。さらに，ODS から効率良くポリフェノールを回収でき，回収したポリフェノールを副産物として利用できる可能性がある。それに加え，ODS の再生とそれに伴うポリフェノールの回収にはエタノールを用いるので，そのエタノールを蒸留により回収して再利用すれば，廃液の少ない製糖工程を構築できる可能性がある。以上のように，甘蔗からの主要生産物である砂糖を生産する際，環境に悪影響を及ぼす廃液の排出量が少なく，価値の高い副産物を生産することができる可能性のある新規甘蔗糖製造法を開発することができた。

第4章 市販グラニュー糖および高純度スクロース結晶の熱物性

第1節 緒言

第3章で構築した新規製糖法で得られる一番糖の融点は、市販のグラニュー糖や原料糖よりも低く、原料糖の融点が一番高かった。第1章でも述べたとおり、高純度に精製された砂糖製品の間でも融点に差があることが報告されているため、砂糖の品質は、微量に含まれている不純物の量、すなわち純度の違いだけでなく、融点の違いにも影響されていると考えられる。使用目的に応じた品質の砂糖を製造するためには、融点の異なる原因を究明することが必要である。

様々な文献に記載されているスクロース結晶の融点の値は、Table 4-1 に示すように文献により大きく異なっている。生化学辞典（今堀ら, 1998）と *Technology for sugar refinery workers* (Lyle, 1957) には 160℃という低い融点が記載されており、Shah ら (1936) はアルコールから再結晶して得たスクロース結晶の融点が 188℃であることを認めている。炭水化物概論（三宅ら, 1949）にはメタノールからの結晶の融点は 169-170℃、エタノール水溶液からの結晶の融点は 184-185℃との記載がある。シュガーハンドブック（浜口ら, 1964）と *Principles of Sugar Technology* (Hirsh Müller, 1953) には、正しい融点は 189-191℃であるとの記載がある。このようにスクロース結晶の融点の文献記載値は 160-191℃の広範囲に及んでいる。

スクロース結晶の融点異なる原因について、いくつかの研究が報告されているが、大別すると次の二つの見解がある。

一つ目の見解は、結晶内に取り込まれた不純物が影響しているというものである。通常、結晶の融点は純粋であるほど高くなって真の融点に近づき、不純物が混入すると融点降下を起し、融点の幅が広がる。しかしながら、鴨田 (1960) は、スクロース結晶に収蔵されている不純物と融点との関係を調べ、不純物として K^+ を 5.8-69 ppm 収蔵する結晶の融点 (180-183℃) は、不純物の収蔵量にさほど関係なく、より純粋な結晶の融点 (174.8℃) より高かったという結果から、スクロース結晶の融点の相違は、通常の不純物による融点降下では説明できないことを指摘している。さらに、スクロースは常に熱分解を伴って熔融するので、真の融点を測定することは非常に困難であると述べ、融点の相違が生じる理由については、スクロースの熱分解により生じる熱分解物（主に転化糖）が融点を下げ、結晶内に不純物として存在するある種の無機塩がスクロースの熱分解を阻害するために融点が高くなると推測し、もしある種の不純物により熔融時に完全に熱分解が阻止されれば真の融点が得られると結論づけている。

もう一つの見解は、微量の水分が影響しているというものである。成長したスクロース結晶には、結晶化中に母液が取り込まれることが報告されている (Grimsey *et al.*, 1994; Powers, 1958)。Powers (1958) は、結晶内に取り込まれた母液がスクロース結

晶の融点に関する文献記載値のばらつきの原因であると推測している。また、Roos ら (1991, 1993) は、スクロースの凍結乾燥物を異なる湿度下で加熱して結晶化させた結晶の融点が変わっていることから、微量の水分が影響していると推測している。

上記の二つの見解は、どちらも推測にとどまっており、未だに融点の異なる理由を完全に説明する理論は報告されていない。今日までその理由が明らかにされていないのは、鴨田 (1960) も述べているように、スクロースは熱分解の起きやすい物質であり、融点付近では熱分解を伴っているため、真の融点を測定することが困難であることが原因であると考えられる。

しかしながら、Vanhal ら (1999) は、DSC により試薬スクロース (Merck 社製) を加熱する際に、昇温速度を 20°C/min より遅い速度で 200°C まで加熱後に急冷して得た熔融物では、熱分解がかなり起こっているが、昇温速度を 30°C/min より速い速度で 200°C まで加熱後に急冷して得た熔融物では、熱分解がほとんど起こっていないことを報告した。したがって、熱分解が起こることと、結晶が熔融することは、必ずしも同時に起こる現象ではないことが明らかなため、スクロース結晶の融点を議論する際には、昇温速度の違いによる熱分解量の違いについて常に考慮する必要がある。

本章の目的は、昇温速度や冷却速度を正確に制御可能である DSC を用いて、スクロース結晶の熱物性を詳細に調べ、スクロース結晶の融点の相違が生じている原因を究明することである。スクロース結晶の融点の相違が生じている理由として考えられる要因を列挙すると、次の六種類が考えられる。

- ① 水分が影響を与えている
- ② 不純物が融点降下を引き起こしている
- ③ アモルファスが存在することが影響している
- ④ 試料の粒径および前処理粉碎の程度が影響している
- ⑤ 不純物がスクロースの熱分解を触媒することが影響している
- ⑥ 結晶構造の違い (結晶格子欠陥, 結晶多形) が影響している

そこで、これらの要因のうち、どの要因が大きく影響しているのかを調べるために、まず、市販のグラニュー糖および試薬のスクロースの融点測定および DSC 分析を行ない、結晶中に取り込まれている不純物や水分との関係を調べた。また、緒論で述べたとおり、純度の低い耕地白糖の融点が高く、非常に精製された砂糖の融点が高いということが報告されている (鴨田, 1960) ため、試薬のスクロースを精製水に溶解した高純度の糖液中でスクロース結晶を調製し、得られた結晶の熱物性を詳細に調べた。

Table 4-1. Melting points of sucrose crystal quoted from references

Source	Melting point (°C)	Reference
Kamoda M. ^a	173.4±1.44 (crystal from ethanol)	Kamoda, 1960
	174.2±0.77 (single crystal)	
	174.8±1.25 (pure sugar crystal)	
Tansuikabutu gairon (Outline of carbohydrate)	169-170 (crystal from methanol)	Miyake <i>et al.</i> , 1949
	184-185 (crystal from ethanol etc.)	
Sugar handbook	160-190	Hamaguti <i>et al.</i> , 1964
	189-191 (right melting point)	
Seikagaku-jiten (Dic. of biochemistry)	160~	Imahori <i>et al.</i> , 1998
Shah S.V., <i>et al.</i>	188 (crystal from alcohol)	Shah <i>et al.</i> , 1936
Principles of sugar tech.	185-186	Hirschmüller, 1953
	160-180 (old literature)	
Tech. for sugar ref. workers	160	Lyle, 1957
Dic. of organic compounds	185-187 (crystal from water or ethanol)	Cadogan <i>et al.</i> , 1996
Intern. Critical tables	186	National research council of USA, 1926
Merck index	160-186	Budavari, 1996

^a Values are mean ± SD for triplicate measurements.

第2節 材料

日本で市販されているグラニュー糖（4社の甘蔗糖精製糖製造メーカー）と、外国（タイ、韓国、中国、オーストラリア、アメリカ、ニュージーランド、ブラジル）で市販されている代表的なグラニュー糖を伊藤忠製糖株式会社より頂いた。試薬のスクロースは、ナカライテスク社製試薬特級、和光純薬工業社製試薬特級、Merck社製 extra pure を使用した。

第3節 方法

3-1. 各種不純物量の測定

結晶中の水分含量はカールフィッシャー法で、還元糖はオフナー法（Horwitz, 1960）で、電気伝導度灰分と色価は ICUMSA 法（ICUMSA, 1994）で測定した。それぞれの測定は、伊藤忠製糖株式会社に依頼した。

3-2. 融点の測定

グラニュー糖（スクロース結晶）を毛細管に詰め、十分に攪拌した油浴中に毛細管を浸し、油浴温度を 1-2°C/min で昇温させながら融点を測定した。油浴温度は二重管標準温度計で測定し、結晶を充填した毛細管は温度計に付着させた。結晶が融解して透明になった温度を融点とした。

3-3. 熱分析

3-3-1. DSC 分析

示差走査熱量分析計 Pyris 1（Perkin Elmer, Ct., USA）を用い、約 4 mg の試料をアルミニウム容器に充填してクリンプ（試料をアルミニウム容器に入れ、クリンパーを用いて密封した状態）し、窒素ガスを 20 cm³/min で通気しながら行なった。

3-3-2. TG-DTA 分析

差動型示差熱天秤 TG-DTA（RIGAKU/Thermo plus TG 8120）を用いた。昇温速度は 10°C/min で室温から 250°Cまで加熱し、窒素ガス下で測定した。

3-4. 結晶の調製

試薬スクロース (Merck 社製) を精製水に溶解して過飽和糖液を調製し, 自動結晶缶 (Figure 2-1) を用いて, 非常に純度の高い結晶を調製するために種結晶を加えずに結晶缶の底と攪拌羽の衝撃により結晶核を発生させ, 煎糖を 52℃で行ない結晶を成長させた。その後, 遠心濾過し, 乾燥してスクロース結晶を得た。このようにして得られた結晶を本論文において “Pure crystal” と呼ぶことにする。煎糖時間を変えることにより, 様々な粒径の Pure crystal を調製した。

3-5. 鉛状スクロースの調製

試薬スクロース (Merck 社製) を試験管に入れ, 油浴中で加熱し, 結晶が完全に熔融した直後に急冷して鉛状のスクロースを得た。

3-6. 結晶の粉碎

融点測定および DSC 分析の前の前処理としての結晶の粉碎程度が, 測定および分析結果に与える影響を調べるため, 3-4. で調製した 100-200 mesh の Pure crystal を, メノウの振動ミル (三田村理研工業, 東京) により 30 秒, 1 分, 3 分および 10 分間粉碎し, 3-2. および 3-3-1. に示した方法で, 融点測定および DSC 分析を行なった。

3-7. 結晶の篩別

結晶の粒径が DSC 分析結果に与える影響を調べるため, 3-4. で調製した 10 mesh 以上の Pure crystal を軽くメノウ乳鉢で破碎して篩別し, 10-16 mesh, 16-32 mesh, 32-35 mesh, 35-42 mesh, 42-48 mesh, 48-100 mesh および 100-200 mesh の画分を得た。

Pure crystal を破碎した場合には, 結晶が凝集するため, 200 mesh より小さな画分を篩別により得るのが困難であった。そこで, 3-4. に示した結晶の調製時に, 衝撃により結晶が発生してから短時間 (15-30 分間) 結晶を成長させ, 遠心濾過し, 乾燥した後, 篩別により 200-235 mesh, 235-330 mesh および 330-390 mesh の Pure crystal を得た。

得られたそれぞれの画分について, 3-3-1. に示した方法で DSC 分析を行なった。

3-8. 加熱熔融時の挙動

空気浴法微量融点測定装置 (三田村理研工業, 東京) を用い, 融点付近では昇温速度を 1-2℃/min に設定して加熱熔融時の挙動を顕微鏡観察した。

3-9. 熱分解量の測定

スクロース結晶を加熱処理した後の熔融物中の熱分解物量を HPLC により調べた。日立 L-600 ポンプシステムにナカライテスク Cosmosil 5NH₂-MS (4.6 mm φ×150 mm) カラム, 昭和電工 Shodex RI-72 検出器, 日立 D-2500 データ処理装置を取り付けて使用した。移動相には 84%アセトニトリルを用い, 流速は 1 ml/min, 室温で分析した。

3-10. 湿度の影響

湿度可変装置 (RIGAKU/HUM-1) 付きの DSC (RIGAKU/ThermoPlus DSC8230) を用い, 試料をアルミニウム容器に充填し, 相対湿度 0% (窒素ガス下) と相対湿度 75% において昇温速度 2°C/min で分析を行なった。

第4節 結果

4-1. 結晶中の各種不純物量と融点の関係

スクロース結晶内に含まれている不純物と融点との関係を調べるため, 市販されているグラニュー糖と試薬のスクロースの水分量, 還元糖量, 電気伝導度灰分量および色価と, 毛細管により測定した融点を Table 4-2 に示す。市販のグラニュー糖および試薬のスクロースは, 粒径が異なっていた。熱伝達効率を一定にするため, 融点測定前にはメノウ乳鉢で軽く破碎した後, 100-200 mesh に篩別した。日本の甘蔗糖精製糖会社 A 社, B 社, C 社および D 社のグラニュー糖の融点は, それぞれ 170°C, 175°C, 188°C および 192°C であり, 最大 22°C の違いがあった。様々な国で売られているグラニュー糖中の不純物量は, 日本の甘蔗糖精製糖会社 A 社のグラニュー糖中の不純物量に比べて多く, どれも融点 180°C 以上であった。試薬のスクロースの融点もメーカーにより最大 9°C の違いがあった。Pure crystal と, 試薬スクロース (Merck 社製) 中の不純物量を比較すると, Pure crystal の方が不純物量は少なかった。試薬スクロース (Merck 社製) の融点は 182°C であったのに対し, Pure crystal (100-200 mesh) の融点は 166°C であった。スクロース結晶に含まれている各不純物量あるいは結晶の色価と融点との関係を Figure 4-1 に示す。自由度 6 の時の有意水準 5% で有意な相関係数は 0.707 であり, 自由度 13 の時の有意水準 5% で有意な相関係数は 0.514 である (米澤ら, 1988)。したがって, 結晶の水分含量あるいは色価と融点の間に有意な相関は認められず, 一方, 結晶に含まれる還元糖量あるいは電気伝導度灰分量と融点の間には, 有意な相関が認められた。

Table 4-2. Amounts of impurities in the granulated sugars from various refineries, the reagent sucrose crystal and “Pure crystal”

Sample	Water (%)	Reducing sugar (%)	Conductivity ash (%)	Color value (IU)	Melting point (°C)
A refinery	0.019	0.005	0.0003	2.3	170
B refinery	0.029	0.014	0.0008	4.2	175
C refinery	0.046	0.022	0.0066	9.4	188
D refinery	0.077	0.035	0.0170	20.4	192
Thailand	NA ^b	0.013	0.0150	78	184
Korea	NA	0.012	0.0080	8.1	180
China	NA	0.048	0.0110	48	187
Australia	NA	0.020	0.0090	10.7	188
America	NA	0.020	0.0050	33.4	190
New Zealand	NA	0.010	0.0100	26.5	192
Brazil	NA	0.044	0.0110	49.4	189
Reagent (Nacalai tesque)	0.012	0.003	0.0024	4.5	179
Reagent (Wako)	0.046	0.004	0.0015	3.9	173
Reagent (Merck)	0.016	0.001	0.0024	24	182
Pure crystal ^a	0.015	0.001	0.0004	5.2	166

^a Pure crystal = sucrose crystal prepared in aqueous solution of reagent sucrose.

^b NA= not analyzed

Water content was determined by Karl Fisher method, reducing sugar was determined by Ofner method (Horwitz, 1960), conductivity ash and color value were determined by ICUMSA method (ICUMSA, 1994).

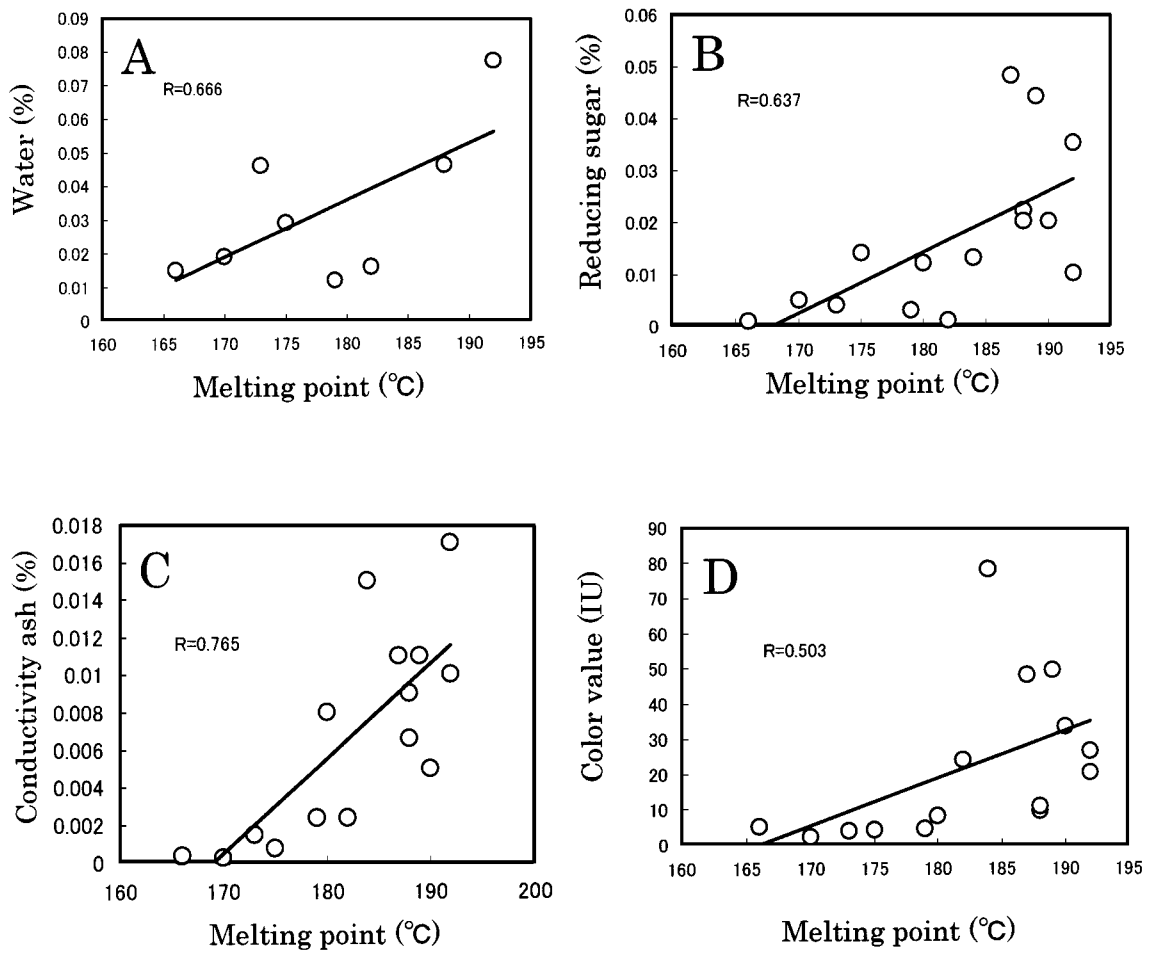


Figure 4-1. Relationship between the melting point of crystal and amount of water (A), reducing sugar (B), conductivity ash (C) or color value of the crystal (D)

4-2. 市販グラニュー糖の DSC 分析

日本で市販されている A-D 社のグラニュー糖をメノウ乳鉢で軽く破碎した後、100-200 mesh に篩別した結晶について 10°C/min で DSC 分析を行なった結果を Figure 4-2 に示す。各社のグラニュー糖の吸熱曲線における吸熱ピークの位置と鋭さは大きく異なっていた。A 社と B 社のグラニュー糖の吸熱曲線において、2つの吸熱ピークが観察された。一方、C 社と D 社の吸熱曲線においては、1つの吸熱ピークだけが観察された。様々な国で売られているグラニュー糖と試薬のスクロースの DSC 分析も行なったが、日本で市販されているグラニュー糖 (A 社と B 社) の吸熱曲線で生じた 150°C 付近の吸熱ピークが観察されるものは存在しなかった (データ示さず)。

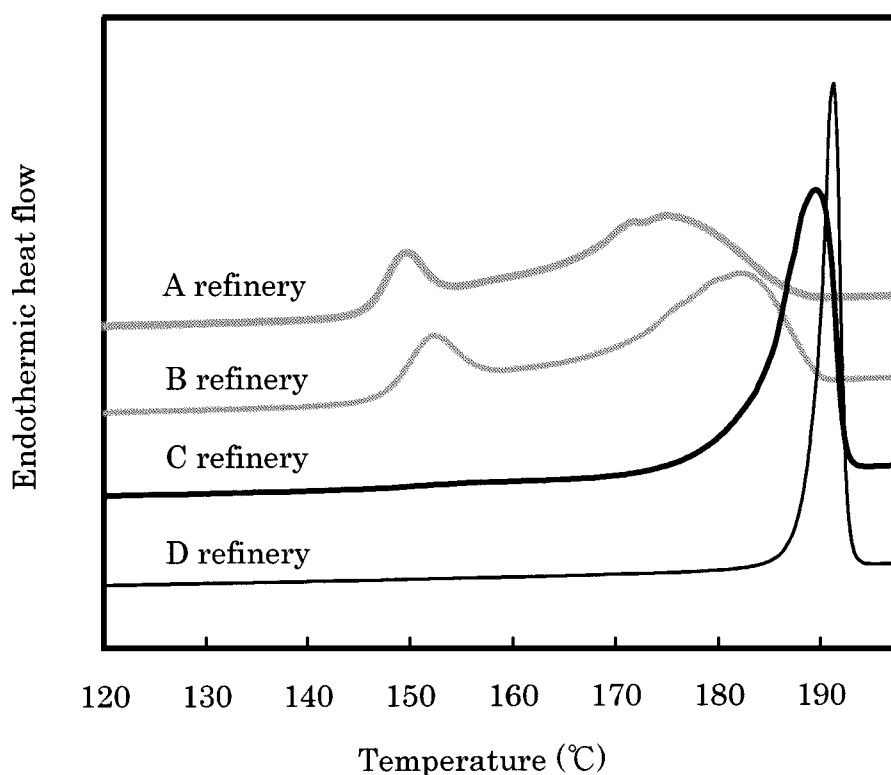


Figure 4-2. DSC endothermic curves of commercial granulated sugar made in Japan

4-3. Pure crystal (100-200 mesh) の DSC 分析および TG-DTA 分析

3-4. で調製した, Pure crystal (100-200 mesh) について, 昇温速度 10°C/min で DSC 分析を行なった結果を Figure 4-3 に示す。比較のために, 100-200 mesh に篩別した試薬スクロース (Merck 社製) の吸熱曲線も示す。試薬スクロース (Merck 社製) の吸熱曲線では, 190°C 付近に鋭い一本の吸熱ピークが観察されたのに対し, Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱曲線においては 153°C 付近, 160°C 付近および 172°C 付近に吸熱ピークが観察された。昇温速度を 40°C/min, 100°C/min に設定して DSC 分析を行なうと, Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱ピークの出現位置は大きく変化したが, 吸熱ピークは鋭くならなかった (Figure 4-4)。

Pure crystal (100-200 mesh) の TG-DTA 分析の結果を Figure 4-5 に示す。150-180°C 付近に観察される 3 本の吸熱ピーク出現中に重量変化は無かった。200-230°C 付近に観察される吸熱ピーク出現中には重量が大きく変化した。

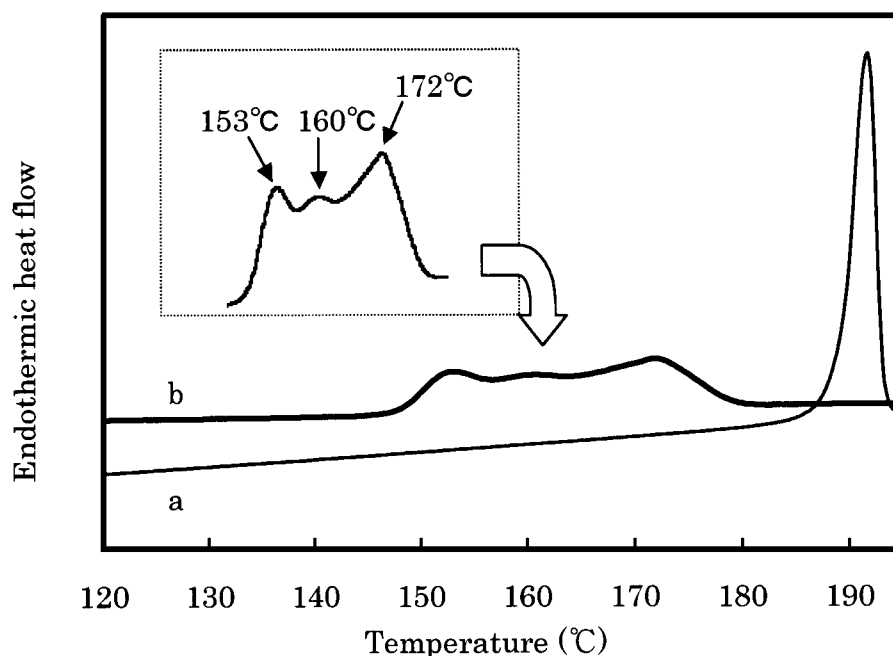


Figure 4-3. DSC endothermic curves of the reagent sucrose (a) and “Pure crystal” which was prepared in aqueous solution of reagent sucrose (b)

The grain sizes of each crystal are 100-200 mesh.

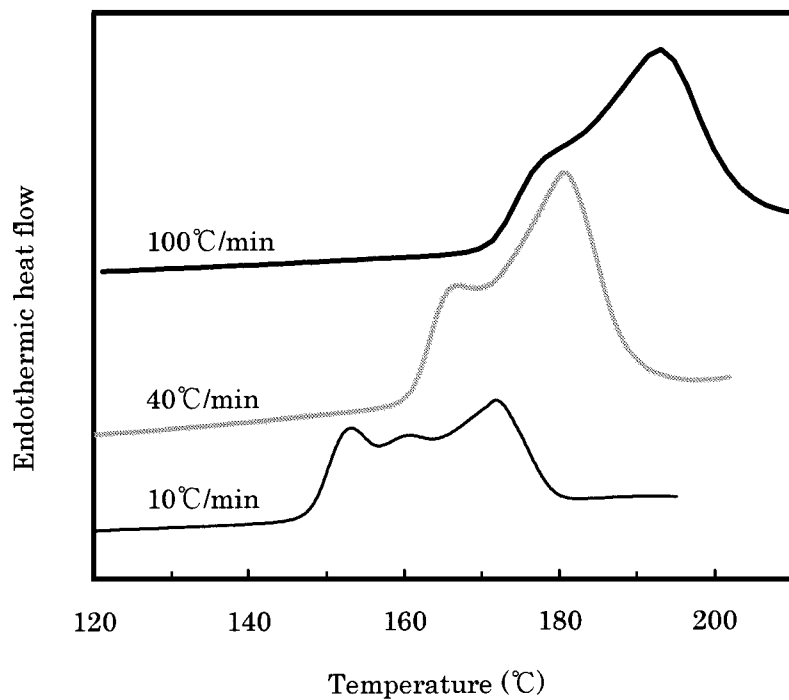


Figure 4-4. DSC endothermic curve of "Pure crystal" (100-200 mesh) at different heating rates

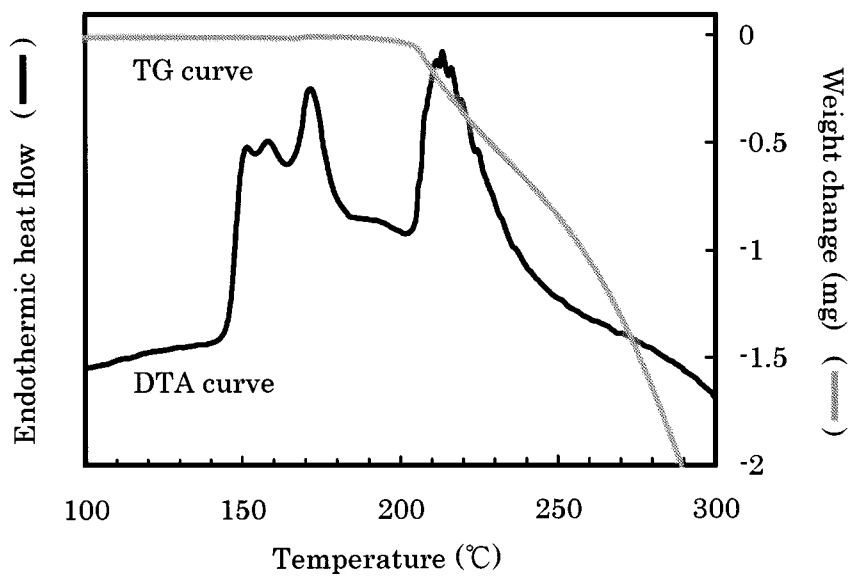


Figure 4-5. TG-DTA thermogram of "Pure crystal" (100-200 mesh)

4-4. 熱分解量の確認

Pure crystal (100-200 mesh) あるいは試薬のスクロース (Merck 社製) を昇温速度 40°C/min で 170°C まであるいは 195°C まで加熱後, 500°C/min で急冷して得たものについて HPLC 分析を行なった結果を Figure 4-6 に示す。Pure crystal (100-200 mesh) を加熱処理した方は, グルコースのピークが観察された。一方, 試薬のスクロース (Merck 社製) を加熱処理した方は, グルコースのピークは観察されなかった。

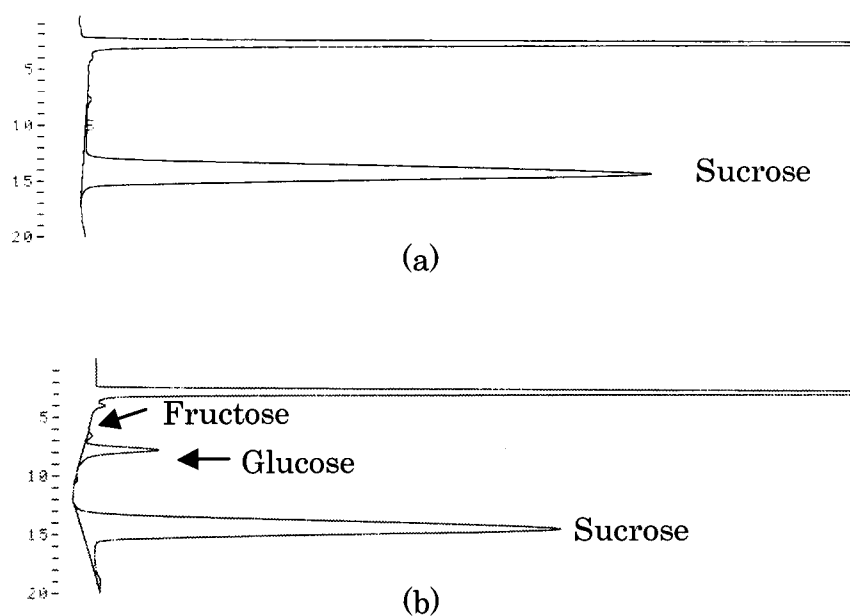


Figure 4-6. HPLC chromatograms for solution of sucrose obtained by cooling it just after heating reagent sucrose crystal (Merck, 100-200 mesh) at a heating rate of 40°C/min until 195°C (a) and sucrose obtained by cooling it just after heating "Pure crystal" (100-200 mesh) at a heating rate of 40°C/min until 170°C (b)

4-5. 融点測定およびDSC分析前の結晶の前処理粉碎の影響

Pure crystal (100-200 mesh) を振動ミルにより 30 秒, 1 分, 3 分および 10 分間粉碎した後, 昇温速度 10°C/min で DSC 分析および融点測定した結果を Figure 4-7 に示す。粉碎時間を長くするほど低温側 (150°C 付近) の吸熱ピークは観察されなくなり, 高温側 (170°C 付近) の吸熱ピークはさらに高温側にシフトした。10 分粉碎後には, 190°C 付近に鋭い 1 本の吸熱ピークが観察された。融点は吸熱曲線に対応して変化し, 粉碎する時間が長いほど高くなった。

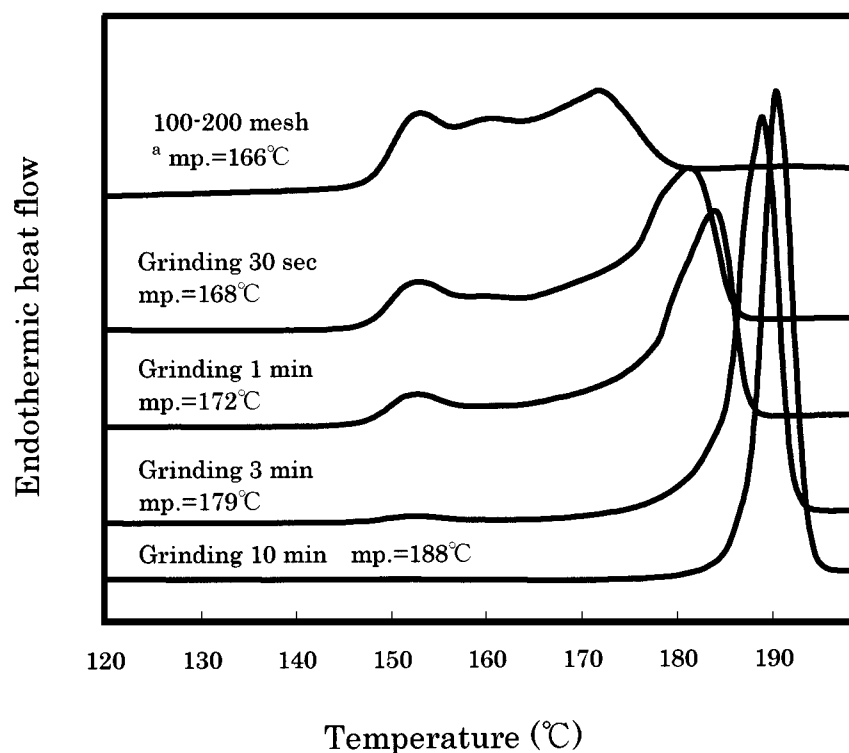


Figure 4-7. Effect of grinding on endothermic curve and melting point of "Pure crystal"

^a mp.=melting point

4-6. 結晶の粒径が熱物性に与える影響

3-7.に示した方法により得られた粒径の異なる Pure crystal の内、10 mesh 以上の結晶を軽く破碎した後、篩別して得た結晶について、昇温速度 10℃/min で DSC 分析を行なった結果を Figure 4-8 に示す。比較のため、破碎せず篩別のみで得た 100-200 mesh の Pure crystal (Figure 4-8 中の Uncrushed 100-200 mesh) の吸熱曲線も示す。結晶の粒径が小さくなるにしたがって、吸熱ピークが2本から3本観察されるようになった。Pure crystal (10 mesh 以上) を軽く破碎して篩別して得た Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱曲線と、破碎せず篩別のみで得た Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱曲線は、ほぼ同じ吸熱曲線を示した。粉碎せず篩別のみで得た 200 mesh 以下の Pure crystal について昇温速度 10℃/min で DSC 分析を行なった結果を Figure 4-9 に示す。100-200 mesh の Pure crystal の吸熱曲線も比較のために示す。200 mesh 以下の粒径では、100-200 mesh の時に観察されるような 3 本の吸熱ピークは観察されず、150℃付近と 173℃付近に 2 本の吸熱ピークが観察された。

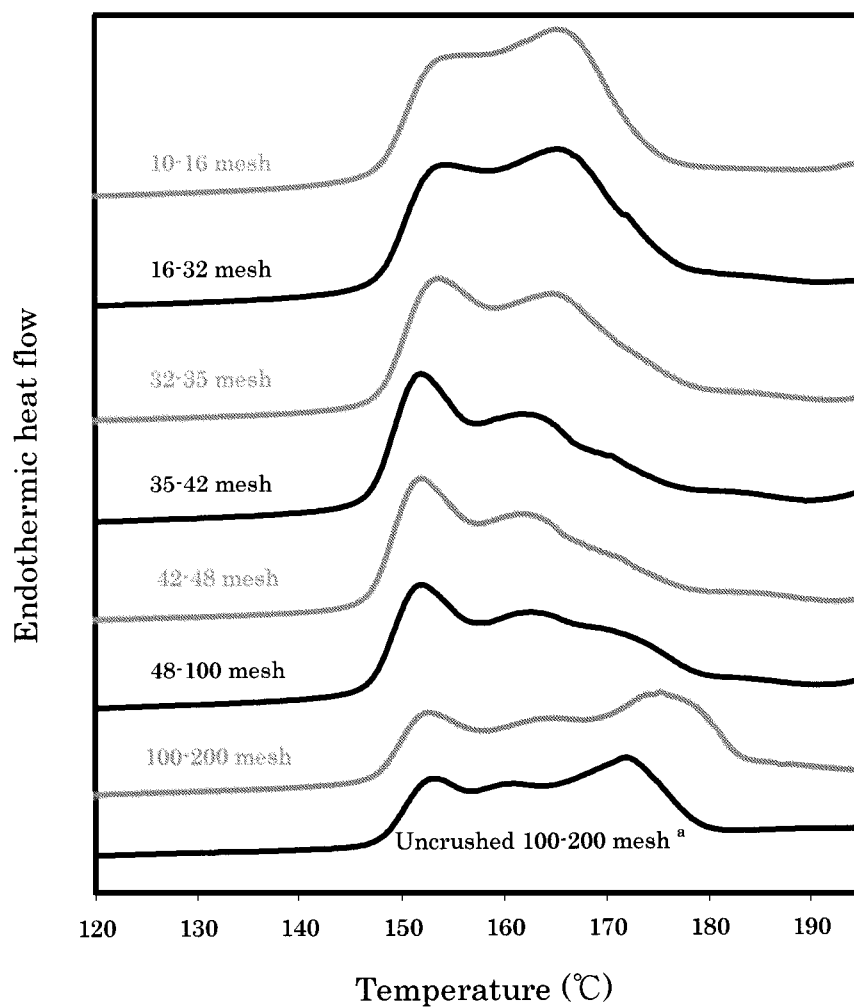


Figure 4-8. Effect of size of sucrose crystal on endothermic curve
 “Pure crystal” (larger than 10 mesh size) was crushed roughly
 by agata mortar and pestle, and the crushed crystals were
 fractionated to various mesh sizes.

^a “Pure crystal” (100-200 mesh size) obtained only by sieving.

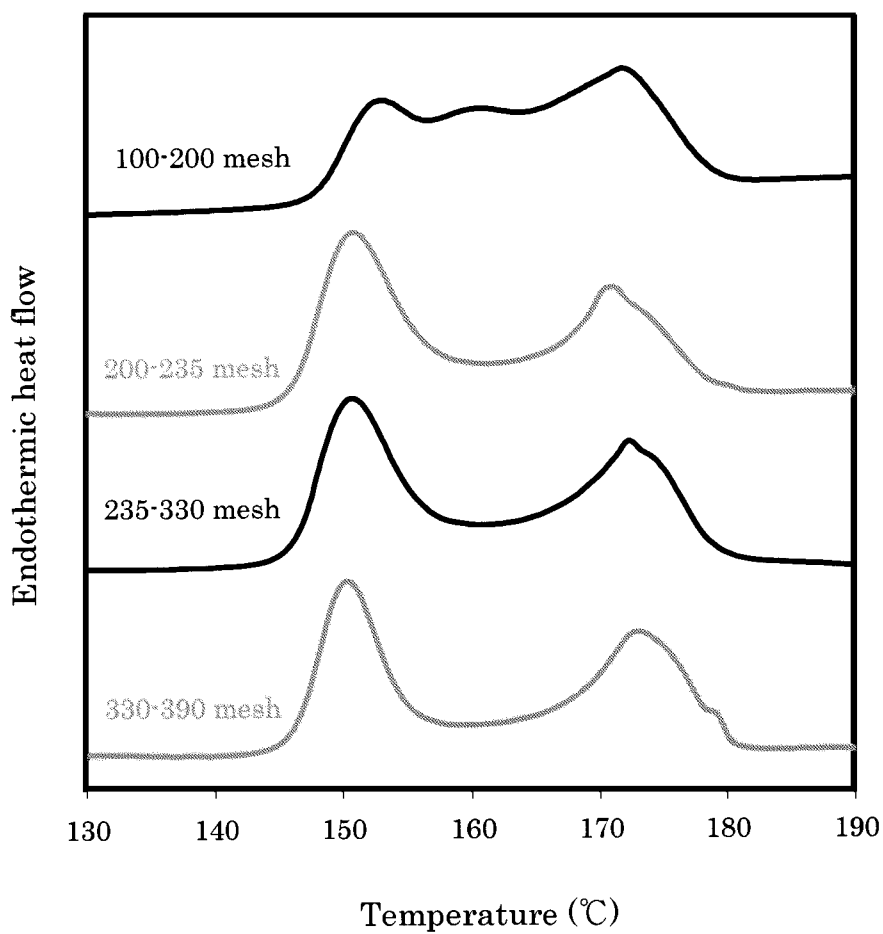


Figure 4-9. Endothermic curves of sucrose crystal which was smaller than 200 mesh size
Pure crystal (100-200 mesh size) was shown as a reference

4-7. 加熱熔融時の挙動

Pure crystal (10 mesh 以上)の加熱熔融時の挙動を顕微鏡観察した結果を Figure 4-10 に示す。140℃付近で透明な結晶の内部に亀裂が生じ始めてその亀裂の量は160℃まで温度上昇にともなって徐々に増加した。160-162℃付近で結晶は崩壊し、結晶が融けた流動体中に融けずに残存する部分があった。さらに加熱を続けると、残存した部分は小さくなり、徐々に数が減少して170℃付近で消失した。

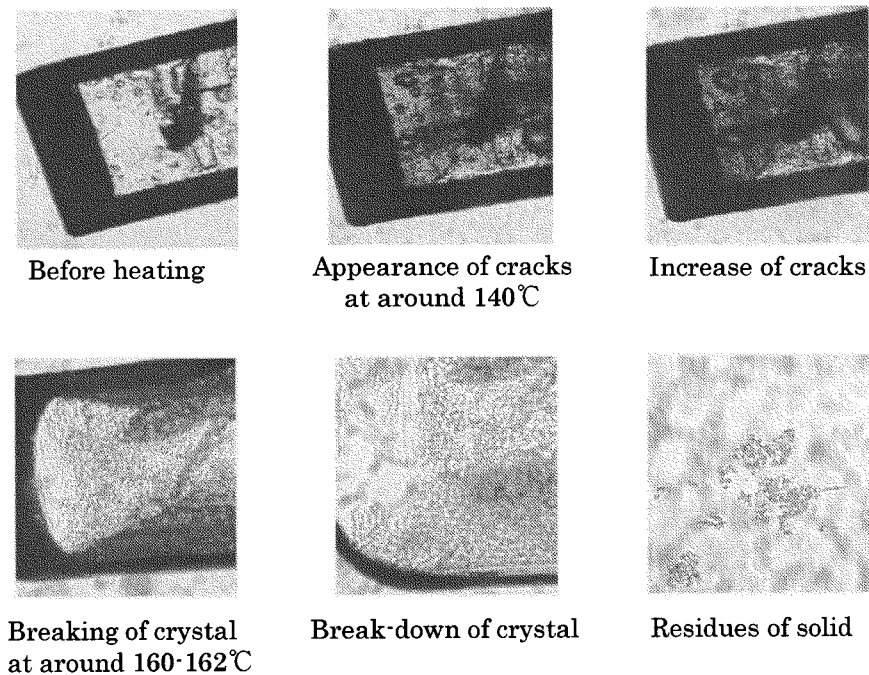


Figure 4-10. Progress of melting of “Pure crystal” during heating

4-8. アモルファスの吸熱曲線との比較

Pure crystal (100-200 mesh) について、10℃/min の昇温速度で85℃から155℃まで加熱 (Figure 4-11 中の B) し、ついで500℃/min で155℃から85℃まで急冷した後、85℃で3分間保持し、その後に10℃/min の昇温速度で85℃から210℃まで加熱 (Figure 4-11 中の C) した。比較のため、Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱曲線 (Figure 4-11 中の A) と飴状スクロースの吸熱曲線 (Figure 4-11 中の D) も併せて示す。飴状スクロースの吸熱曲線においては、150℃付近に小さな吸熱ピークが観察されたが、大きな吸

熱ピークは観察されず、135℃付近から温度上昇とともになだらかな吸熱曲線が観察された。Pure crystal (100-200 mesh) を155℃まで加熱した後急冷したものを再昇温した際には、150-160℃付近の大きな吸熱ピークは観察されず、なだらかな吸熱曲線が観察された。

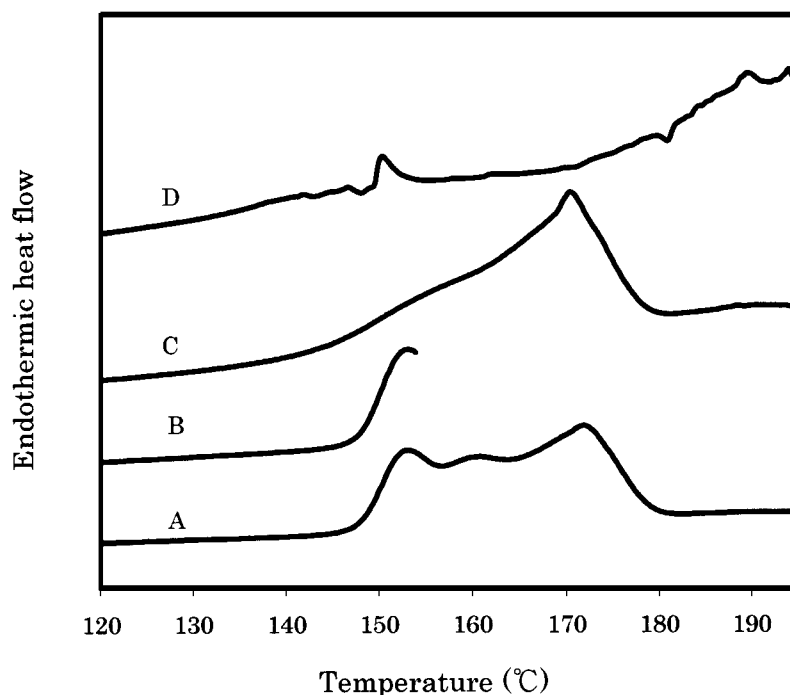


Figure 4-11. DSC endothermic curve obtained by re-heating of sucrose crystal, which was cooled rapidly after heated until 155°C

A: "Pure crystal" (100-200 mesh)

B: "Pure crystal" was heated at the heating rate of 10°C/min until the first endothermic peak was just appeared.

C: After cooling rapidly, the crystal was re-heated at the heating rate of 10°C/min.

D: Endothermic curve of sucrose candy. The candy was prepared by heating until the reagent sucrose is melted and by cooling subsequently.

4-9. 湿度の影響

3-10.に示した，湿度可変装置付きの DSC を用いて，相対湿度 0%と相対湿度 75%の条件で，Pure crystal (100-200 mesh) の DSC 分析を行なった結果を Figure 4-12 に示す。DSC 分析時の湿度が異なってもほぼ同じ吸熱曲線が観察された。

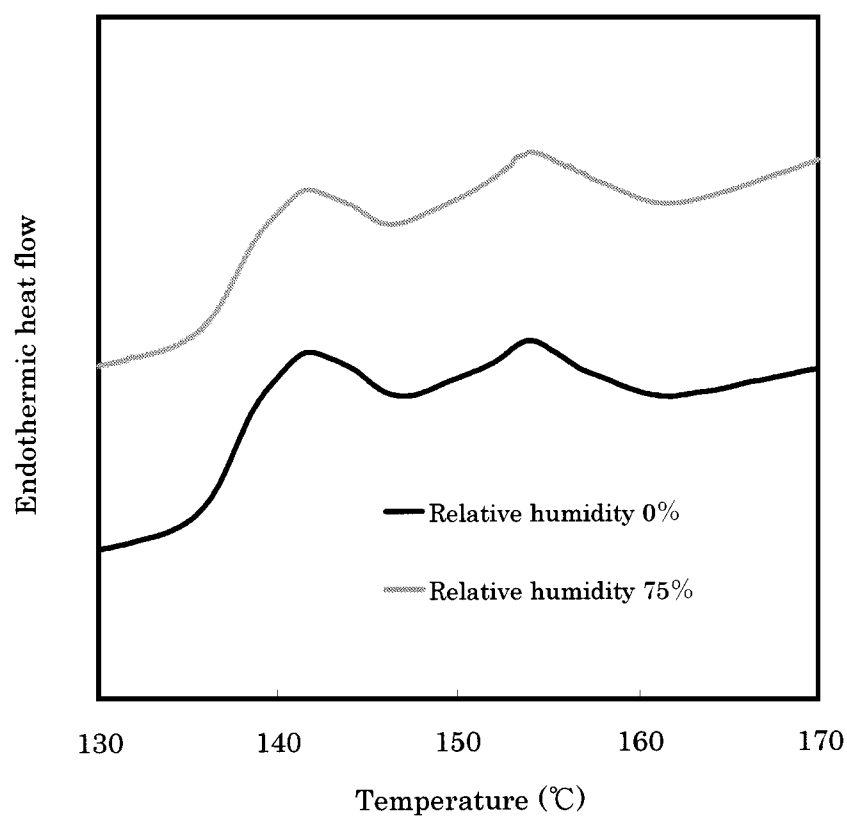


Figure 4-12. Effect of relative humidity on endothermic curve of “Pure crystal”

The analysis was performed at the heating rate of 2°C/min.

第5節 考察

市販のグラニュー糖や試薬のスクロースは、いずれも純度が高いにもかかわらず融点が大きく異なっていた (Table 4-2)。結晶の融点と結晶中に含まれる水分量あるいは結晶の色価との間に有意な相関は認められなかった (Figure 4-1A,D)。Figure 4-1B,Cより、結晶に含まれる還元糖量および電気伝導度灰分量と融点との間には有意な相関が認められた。結晶中に含まれる不純物が多いほど融点は高くなる傾向にあるので、これらの現象は、鴨田 (1960) も指摘しているように、不純物によって引き起こされる通常の融点降下では説明できない。

DSC 分析を行なう際の昇温速度は、分析結果に大きな影響を与える。スクロースについて DSC 分析を行なっている文献において、Roos ら (1991) は 5°C/min, te Booy ら (1992) および Gloria ら (2001) は 10°C/min, Eggleston ら (1996b) は 15°C/min の昇温速度で分析を行なっている。本研究においては、まず昇温速度 10°C/min で DSC 分析を行なった。

日本で市販されている純度の高いグラニュー糖 (甘蔗糖精製糖会社 A 社と B 社製) の吸熱曲線において吸熱ピークが 2 本観察された (Figure 4-2)。このような現象は、今まで報告されておらず、興味深い現象である。また、Pure crystal 中の不純物量と試薬スクロース (Merck 社製) 中の不純物量を比較すると、Pure crystal の方が少ないが、その差は小さかった (Table 4-2)。それにもかかわらず、Pure crystal の吸熱曲線において 3 本の吸熱ピークが観察され、試薬のスクロース (Merck 社製) の吸熱曲線と比べると、大きく異なっていた (Figure 4-3)。Figure 4-5 に示したように、Pure crystal の TG-DTA 分析において、200-230°C 付近で生じた吸熱ピークは、重量変化を伴っていたので、カラメル化に由来する吸熱ピークである。一方、150-180°C 付近に観察される 3 本の吸熱ピーク出現中には、重量変化が無かったので、脱水やガスの発生は起こっていないことが明らかとなった。また、Figure 4-10 に示した Pure crystal の加熱熔融時の挙動から、結晶内に熔融する温度が異なる部分が存在していることがわかった。これらのことから、Figure 4-3 に示した、Pure crystal (100-200 mesh) の DSC 吸熱曲線において、153°C 付近、160°C 付近および 172°C 付近に観察された吸熱ピークは、結晶が固体から液体への相転移に伴って生じた吸熱ピークであると考えられる。

緒言でも触れたとおり、Vanhal ら (1999) は、試薬スクロース (Merck 社製) を DSC により、昇温速度 30°C/min 以上の速度で 200°C まで加熱した直後に急冷して得られた熔融物では熱分解がほとんど起こっていないことを報告した。このことから、スクロースの熱分解は、高温にさらされる時間に依存すると結論づけている。Vanhal ら (1999) の報告から考えると、昇温速度 40°C/min と 100°C/min で結晶を加熱した時には、熱分解はほとんど起こらずに熔融するはずである。しかしながら、Pure crystal (100-200 mesh) を昇温速度 40°C/min と 100°C/min で DSC 分析を行なうと、Figure 4-4 に示し

たとおり、吸熱ピークの出現位置は高温側にシフトしたが、吸熱ピークが鋭くはならなかった。また、Figure 4-6 に示したとおり、Pure crystal (100-200 mesh) を昇温速度 40°C/min で 170°C まで加熱後、急冷したものについて HPLC 分析を行なった結果、グルコースのピークが観察されたことから、熱分解が起こっていることが明らかとなった。一方、試薬のスクロースを昇温速度 40°C/min で 195°C まで加熱後、急冷したものでは、Vanhala ら (1999) の報告の通り、熱分解はほとんど起こっていなかった。鴨田 (1960) が報告したように、スクロース結晶の熔融はいつでも熱分解を伴って起こり、その分解物 (主に転化糖) が融点を下げ、結晶内に取り込まれている無機塩が熱分解を阻害することにより融点が高くなると考えるなら、試薬スクロース (Merck 社) には、元々熱分解を阻害する無機塩が含まれていることになる。試薬スクロース (Merck 社製) と Pure crystal 中の電気伝導度灰分量は、Table 4-2 に示したとおり 0.0024% と 0.0004% であった。この差に対応する微量の無機塩の存在が、Figure 4-3 に示したような大きな熱物性の差を引き起こしているとは考えにくい。特定の不純物が、極微量でも存在すると、熱分解を触媒するという可能性は排除できない。なお、スクロースの熱分解の際には、グルコースとフルクトースが同量生じるはずであるが、Figure 4-6 において、グルコースのピークが大きく、フルクトースのピークは非常に小さかった。フルクトースはグルコースに比べて、熱分解後に不安定で、すぐにさらなる分解が進行する (Richards, 1986, 1988; Vanhala *et al.*, 1999) ので、検出されなかったと考えられる。

上述のように、Pure crystal (100-200 mesh) を加熱した際に生じる最初の吸熱ピーク (昇温速度 10°C/min では 150°C 付近、昇温速度 40°C/min では 160°C 付近) は、熱分解を伴って熔融している吸熱反応であることが明らかとなった。したがって、Pure crystal の場合は昇温速度を大きくしても熱分解と熔融を区別して考えることはできない。Pure crystal を 100-200 mesh の大きさに篩別した結晶について、昇温速度 10°C/min で DSC 分析を行なえば、特徴的な 3 本の吸熱ピーク (153°C 付近、160°C 付近および 172°C 付近) が観察されたので、以後の、DSC 分析の昇温速度は、特に断りのない限り、すべて 10°C/min に統一した。

一般にアモルファス状態 (非晶質状態) の固体の融解は一定の温度、圧力のもとに起こらないで、その変化は連続的である (長倉ら, 1998)。Figure 4-11 に示したように、アモルファスである飴状スクロースの吸熱曲線において、135°C 付近からなだらかな吸熱ピークが観察されたが、それに比べて Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱ピークは大きかった。Pure crystal (100-200 mesh) の DSC 吸熱曲線で観察される 150°C 付近の吸熱ピーク出現後に急冷したものを再昇温したときには、150°C 付近に大きな吸熱ピークは観察されず、なだらかな吸熱ピークが観察された。これらのことから、一度 150°C まで加熱することによって、結晶の一部がアモルファス化したと考えられる。それゆえ、Pure crystal (100-200 mesh) の DSC 分析において観察される吸熱ピークは、アモルファスの熔融に由来する吸熱ピークではないと考えられる。

通常、結晶を粉砕すると、熱伝達効率は良くなる（神戸ら，1992）。熱伝達効率が良くなると、融点は低く観測されるため、スクロース結晶を粉砕すると、融点は低くなると考えられる。しかしながら、Figure 4-7 に示したように、Pure crystal を粉砕すると、粉砕時間を長くするほど低温側（150℃付近）の吸熱ピークは観測されなくなり、高温側（170℃付近）の吸熱ピークはさらに高温側にシフトした。また、100-200 mesh の大きさの Pure crystal の融点は 166℃であったが、10 分粉砕後の融点は 188℃となった。つまり、粉砕するだけで 22℃も融点が高くなったことになる。粉砕前後の不純物量は変化していないため、この現象は、Pure crystal に取り込まれている極微量の不純物の影響では説明できない。そこで考えられるのは、水分の影響である。結晶を細かく粉砕すると、表面積が大きくなるために、吸湿性が高くなると考えられる。緒言で述べたとおり、Powers（1958）と Roos ら（1991, 1993）は、スクロース結晶中の水分が融点を変動させる原因であると報告している。しかしながら、鴨田（1960）と永井（1983）はスクロース結晶中の水分量と融点との間に明確な傾向は見出せなかったことを報告している。また、Figure 4-1A に示したように、スクロース結晶の融点と水分含量との間には有意な相関は認められなかった。さらに、Figure 4-12 に示したように、DSC 分析時の相対湿度を大きく変化させても、吸熱曲線の形は変化しなかったため、結晶表面に付着する水分は熱物性に大きな影響を及ぼさないことが確認された。したがって、粉砕することにより吸湿性が高くなったために吸熱曲線が変化したとは考えられない。以上のように、Pure crystal を粉砕する前後の吸熱曲線および融点の変化は、不純物と水分では説明できない。Figure 4-9 に示したように、粉砕せず篩別のみで得た 200 mesh 以下の Pure crystal において、DSC 分析における吸熱ピークが 150℃付近と 170℃付近に観測された。このことから、Figure 4-7 に示した、100-200 mesh の Pure crystal を粉砕した時に粉砕する時間を長くするほど DSC 分析における吸熱ピークが高温側にシフトし 1 本になった現象は、単に粒径が小さくなったために起こった現象ではないことが明らかとなった。したがって、100-200 mesh よりも小さな粒径になるまで結晶を粉砕すると、粒径が小さくなるだけでなく、結晶の熱物性が変化すると考えられる。

上述のように、スクロース結晶の融点測定や DSC 分析に際して、結晶を細かく粉砕すると、融点が大きく変動するため、融点の比較をする際には粉砕程度を考慮し、粒径を統一する必要がある。その際には、熱伝達効率を良くするために、できるだけ粒径は小さく、かつ粉砕の影響を受けない程度が望ましい。Figure 4-8 に示したように、Pure crystal (10 mesh 以上) を軽く破碎して篩別した結晶の粒径が小さくなるにしたがって、吸熱ピークは 2 本から 3 本観測されるようになった。Pure crystal (10 mesh 以上) を破碎して得た Pure crystal (100-200 mesh) と、破碎せずに篩別のみで得た Pure crystal (100-200 mesh) の吸熱曲線を比較すると、吸熱ピークが観測されなくなる温度は、破碎して得た Pure crystal (100-200 mesh) の方がやや高温であるが、両者の吸熱曲線はその他の部分では類似しており、ほぼ同じ分析結果が得られた。したがって、Figure 4-2

に示した、市販のグラニュー糖の DSC 分析を行なう前には、結晶を軽く破碎して 100-200 mesh に統一したが、破碎の影響はほぼなかったと考えられる。なお、10 mesh 以上の結晶を破碎し、100-200 mesh よりも小さな結晶を得ようとしたが、破碎物が凝集するため、得るのが困難であった。以上のことから、結晶の粒径を 100-200 mesh に統一すると、融点測定時の条件のうち、試料の粒径と粉碎程度の違いの影響を考える必要がなくなるので、融点の異なる理由として考えられる他の要因について検討する際には、100-200 mesh に統一すると良いことが明らかとなった。

本章の緒言で述べたとおり、スクロース結晶の融点の相違が生じている理由としては、次の六つの要因、①水分が影響を与えている、②不純物が融点降下を引き起こしている、③アモルファスが存在することが影響している、④試料の粒径および前処理粉碎の程度が影響している、⑤不純物がスクロースの熱分解を触媒することが影響している、⑥結晶構造の違い（結晶格子欠陥、結晶多形）が影響している、が考えられる。これまで述べてきたことから、これら六つの要因の内、④の要因、すなわち、融点測定時の結晶の粒径および前処理粉碎の程度が大きな要因であることが明らかとなった。スクロース結晶の熱分析について報告されている論文中では熱分析に供した試料の粒径が明記されていない論文もあるため (te Booy *et al.*, 1992; Kumaresan *et al.*, 1996; Vanhal *et al.*, 1999; Gloria *et al.*, 2001:), スクロースの融点の文献記載値がばらついている原因の一つに、融点測定前の結晶の粉碎程度の違いが考えられる。しかしながら、Figure 4-2 と Figure 4-3 に示したように、結晶の粒径を 100-200 mesh に統一しても、DSC 分析における吸熱曲線の出現パターンが大きく異なるスクロース結晶が存在した。この融点や吸熱曲線の出現パターンの相違は、緒言で挙げたスクロース結晶の融点の相違が生じている理由として考えられる六つの要因の内、①~④、つまり、水分の影響、不純物による融点降下、アモルファスの存在および結晶の粒径と前処理粉碎の程度では説明することはできない。このことから、⑤と⑥の要因、すなわち、不純物がスクロースの熱分解を触媒することが影響している、あるいは、結晶構造の違いが影響しているという二つの可能性が考えられる。ところが、Figure 4-7 に示したとおり、Pure crystal を粉碎するだけで融点が高くなった。この融点の変化は、結晶内に存在する不純物の影響では説明できない。近年、圧縮や粉碎などの機械的（力学的）エネルギーにより、結晶形の転移が起こることが数多く報告されており、メカノケミカル効果と呼ばれている（神戸ら、1992）。スクロースと同じ二糖類であるラクトースは、粉碎によって α -ラクトースと β -ラクトース相互間でメカノケミカル転移を起こすことが報告されている（Otsuka *et al.*, 1991）。このことから、スクロースも粉碎により、結晶構造に何らかの影響を受けたために吸熱曲線が大きく変化した可能性がある。つまり、Pure crystal には、昇温速度 40°C/min で加熱しても熱分解を伴って熔融する構造が元々存在しており、粉碎による機械的な力あるいは摩擦熱により、その構造が破壊されるか、もしくは安定な構造へ転移するため、吸熱曲線が大きく変化した可能性もある。

第6節 小括

本章では、世界中で市販されているグラニュー糖の DSC 分析を行なった結果、日本で市販されている非常に純度の高いグラニュー糖の DSC 分析において、吸熱ピークが 2 本観察されるグラニュー糖が存在することを発見した。さらに、試薬のスクロースを精製水に溶解した糖液から調製した、非常に純度の高い結晶 (Pure crystal) の DSC 吸熱曲線において、3 本の吸熱ピークが観察されることを発見した。また、Pure crystal を粉砕すると、粉砕時間を長くするにつれて融点が高くなることが明らかとなった。この現象から、スクロース結晶の融点の文献記載値に大きな幅がある理由のうちの一つとして、融点測定前の粉砕程度の違いが考えられた。次に、粉砕の影響を考慮することなく熱物性を比較するためには、結晶の粒径を 100-200 mesh に統一すると良いことを明らかにした。Pure crystal と試薬のスクロース (Merck 社製) の融点および DSC 分析における吸熱曲線の出現パターンが大きく異なっていたが、この熱物性の相違は、結晶中に存在する不純物および水分の影響や、アモルファスが存在することでは説明できず、結晶構造の違いに由来することが示唆された。

第5章 糖液中に共存する物質がスクロース結晶の熱物性に与える影響

第1節 緒言

第4章で示したように、市販のグラニュー糖の中には融点の大きく異なるものが存在し、DSC分析における吸熱曲線の形も大きく異なっていた。グラニュー糖（スクロース結晶）をある特定の用途（例えば、綿菓子を作る原料やワッフルのトッピングなど）に使用する場合、融点の相違が製品の質に大きな影響を与えられとされる。したがって、グラニュー糖の融点を自由に制御できる方法を開発し、目的にあったグラニュー糖を調製できることが望ましい。

砂糖の原料の甘蔗を搾った甘蔗汁中には、スクロース以外の糖類（転化糖、デンプンなど）、無機イオン、アミノ酸、有機酸および色素などの様々な成分が存在している。また、砂糖製造工程中にも様々な不純物が産生されるため、砂糖製品には微量であるが不純物が含まれている（山根, 1966; Wyse, 1971; Clarke, 1993）。工業的にグラニュー糖を生産する際には、各精製糖工場により糖液の清浄法が異なるために、結晶化糖液中の不純物の種類や量が大きく異なると考えられる。永井（1983）は精糖工場の清浄・脱色工程を改良した際に、脱塩工程を導入したことで製品砂糖結晶の融点が低くなったことを報告している。この永井の報告から、結晶化糖液中の不純物の組成が変化したことにより、調製されたグラニュー糖の融点が変わったと考えられる。

一方、第4章の緒言で述べたとおり、水以外の溶媒中で調製したスクロース結晶の融点も異なっていることが報告されており、例えば、メタノールからの結晶の融点は169-170℃で、エタノール水溶液からの結晶の融点は184-185℃であるとの記載がある（Shah *et al.*, 1936; 三宅ら, 1949）。

本章では、結晶化時に共存する物質が調製されるスクロース結晶の熱物性に与える影響を調べ、融点を制御することを目的に研究を行なった。まず原料糖溶液を異なる方法で清浄し、清浄後の糖液から結晶を調製し、その熱物性を調べた。次に、糖液中に共存する物質が調製される結晶の熱物性に与える影響を、不純物（無機塩あるいは有機酸）を添加した糖液中でスクロース結晶を調製し、DSC分析および融点測定を行なうことにより調べた。さらに、結晶を調製する際の溶媒として一価アルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール）と水との混合溶媒を用い、各溶媒から調製したスクロース結晶のDSC分析および融点測定を行なうことにより、結晶化溶媒と調製される結晶の熱物性との関係を調べた。第4章で述べたとおり、DSC分析および融点測定の際には、結晶の粒径および粉碎程度が大きく影響し、粉碎の影響を考えるとなく熱物性を比較するためには100-200 meshに統一すれば良い。本章では、調製した結晶の粒径をすべて100-200 meshに統一し、DSC分析および融点測定を行なった。

第2節 材料

2-1. 供試糖

スクロース結晶調製用の糖として、試薬スクロース (Merck 社製, extra pure) と原料糖(オーストラリア産, 社団法人糖業協会から頂いた)を用いた。原料糖の水分は 0.22%, 還元糖は 0.36%, 色価は 2502 IU, 電気伝導度灰分は 0.26%であった。

2-2. 結晶化の溶媒

使用する溶媒としてメタノール (ナカライテスク社製, 特級, 99.8%以上), エタノール (信和アルコール産業社製合成エタノール, 99%以上), 1-プロパノール (ナカライテスク社製, 特級, 99.5%以上), 2-プロパノール (ナカライテスク社製, 特級, 99.5%以上)を用いた。これらの溶媒と水とを種々の割合で混合して, 結晶化の際の溶媒とした。なお, 水としては, Millipore Elix 3 により精製した精製水を使用した。

用いた試薬溶媒は微量の水分を含んでいるが, 本章では, これらの溶媒を水と混合しないでそのまま使用する場合に 100%と記載した。また, 混合溶媒の濃度は体積%で表した。

第3節 方法

3-1. 原料糖の清浄

原料糖を精製水に溶解して Brix40°に調整し, ADVANTEC No.131 濾紙で吸引濾過した後, 脱気した。ウォータージャケット付きのカラム (19 mm ϕ ×250 mm) に活性炭, 骨炭, 陰イオン交換樹脂 (Dowex 1X8, Cl⁻形), 陽イオン交換樹脂 (アンバーライト IRC-50, Na⁺形) を別々に充填し, 調製した原料糖溶液を 2 ml/min で約 9 BV 流した。清浄操作中はカラム温度を 50℃に保った。

3-2. 様々な塩を含む糖液中でのスクロース結晶の調製

3-1.で調製した原料糖溶液および清浄後の原料糖溶液と, 様々な塩を試薬スクロースの重量に対して 0.01-1%添加した過飽和糖液から Figure 2-1 に示した自動結晶缶を用いて, 結晶缶の底部と攪拌翼との間の摩擦の衝撃により結晶核を発生させた後に, 煎糖を 52℃で 1 時間行ない, 結晶を成長させた。その後, 成長したスクロース結晶を遠心濾過し, 乾燥させ, 100-200 mesh に篩別した。

3-3. 種々の溶媒中での結晶の調製

一価アルコール（メタノール，エタノール，1-プロパノール，2-プロパノール）と水との混合溶媒を用いて，60℃以上における飽和糖液を調製してナス型フラスコに移し，ロータリーエバポレーターにて回転攪拌しながら徐々に室温まで下げていくことにより過飽和糖液とした。結晶が生じた後，そのまま一晩回転攪拌を続け，スクロース結晶を成長させた。その後，遠心濾過し，乾燥させ，100-200 mesh に篩別した。

3-4. 融点測定

第4章の3-2.と同じ条件で行なった。

3-5. 熱分析

第4章の3-3.と同じ条件で行なった。DSC 分析および TG-DTA 分析の昇温速度は，すべて 10℃/min で行なった。

第4節 結果および考察

4-1. 糖液の清浄とスクロース結晶の熱物性の関係

原料糖溶液中で調製した結晶と，原料糖溶液を各種の清浄剤で清浄した後の糖液中で調製した結晶の吸熱曲線を Figure 5-1 に示す。原料糖溶液中で調製した結晶の吸熱曲線 (Figure 5-1 中の e) では，190℃付近に鋭い1本の吸熱ピークが観察されたが，原料糖溶液を陰イオン交換樹脂で清浄した後の糖液中で調製した結晶の吸熱曲線 (Figure 5-1 中の d) においては，150-180℃付近にブロードな吸熱ピークが観察され，原料糖溶液を陽イオン交換樹脂で清浄した後の糖液中で調製した結晶の吸熱曲線 (Figure 5-1 中の c) においては，180-190℃付近にブロードな吸熱ピークが観察された。一方，原料糖溶液を活性炭および骨炭で清浄した後の糖液中で調製した結晶の吸熱曲線 (Figure 5-1 中の a および b) においては，192℃付近に1本の吸熱ピークが観察された。以上のことから，原料糖に元々含まれている不純物の中には，融点を高める成分が存在しており，各種の清浄剤で清浄することにより糖液中の不純物の組成が変化したことによって，熱物性の異なる結晶が調製されたと考えられる。糖液をイオン交換樹脂で清浄した場合に熱物性が大きく変化したことから，調製される結晶の熱物性に影響を与えているのはイオン性の物質であることが示唆された。精製糖工場において，糖液の清浄はイオン交換樹脂，

骨炭および活性炭などの組み合わせで行なわれている。第4章で示したとおり、市販のグラニュー糖の融点は大きく異なっていたが、その原因は、各精製糖工場により清浄法が異なっており、結晶化の際の糖液中に存在する不純物の種類や量が異なるためと考えられる。

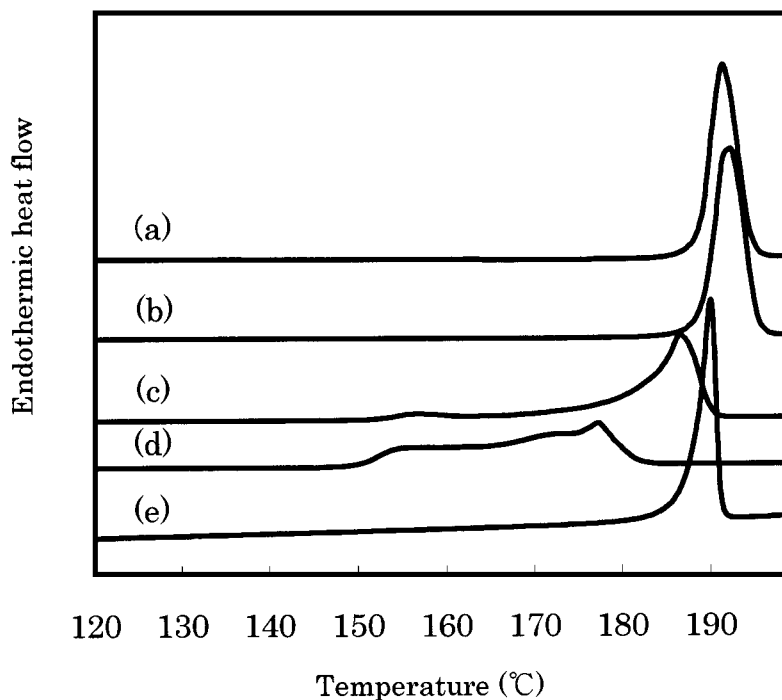


Figure 5-1. DSC endothermic curves of the crystals prepared in raw sugar solution clarified with active carbon (a), bone char (b), cation-exchange resin (c), anion-exchange resin (d).

DSC endothermic curve of the crystal prepared in raw sugar solution (e).

4-2. 糖液中のカチオンの影響

NaCl, KCl, MgCl₂ および CaCl₂ を添加した糖液中で調製したスクロース結晶の DSC 吸熱曲線と融点を Figure 5-2 に示す。比較のために、精製水に試薬スクロースを溶解した糖液中で調製した結晶 (Pure crystal) の吸熱曲線と融点も Figure 5-2 A に併せて示

す。NaCl と KCl を添加した糖液中で調製したスクロース結晶の吸熱曲線は、糖液中の NaCl および KCl の濃度が高くなるほど低温側（150-160℃付近）の吸熱ピークが小さくなり、高温側（175℃付近）の吸熱ピークは大きくなり、高温側にシフトした（Figure 5-2 A, B）。一方、MgCl₂ および CaCl₂ を添加した糖液中で調製したスクロース結晶の吸熱曲線では、高温側（175℃付近）に吸熱ピークは観察されず、低温側（145-170℃付近）にのみ吸熱ピークが観察された（Figure 5-2 C, D）。Figure 5-3 に示した、MgCl₂ を試薬スクロースの重量に対して 1% 添加した糖液から調製した結晶の TG-DTA 分析の結果から、180℃より高温で観察された吸熱ピークは重量変化を伴っているため、カラメル化に由来する吸熱ピークであることがわかった。したがって、Figure 5-2 C, D 中の矢印で示した温度より後に観察された吸熱ピークは、カラメル化に由来するものである。

NaCl を試薬スクロースの重量に対して 1% 添加した糖液から調製した結晶の融点は 180℃で最も高く、MgCl₂ を試薬スクロースの重量に対して 1% 添加した糖液から調製した結晶の融点は 147℃で、最も低かった。NaCl および KCl を含む糖液中で調製したスクロース結晶の融点は、どれも Pure crystal より高くなり、しかも糖液中の NaCl および KCl 濃度が高くなるほど高くなった。一方、MgCl₂ および CaCl₂ を含む糖液中で調製したスクロース結晶の融点は、どれも Pure crystal よりも低かった。

以上のことより、Na⁺および K⁺が結晶化糖液中に存在すると、調製されたスクロース結晶の融点は高くなり、Mg²⁺および Ca²⁺が結晶化糖液中に存在すると調製されたスクロース結晶の融点は低くなると考えられる。

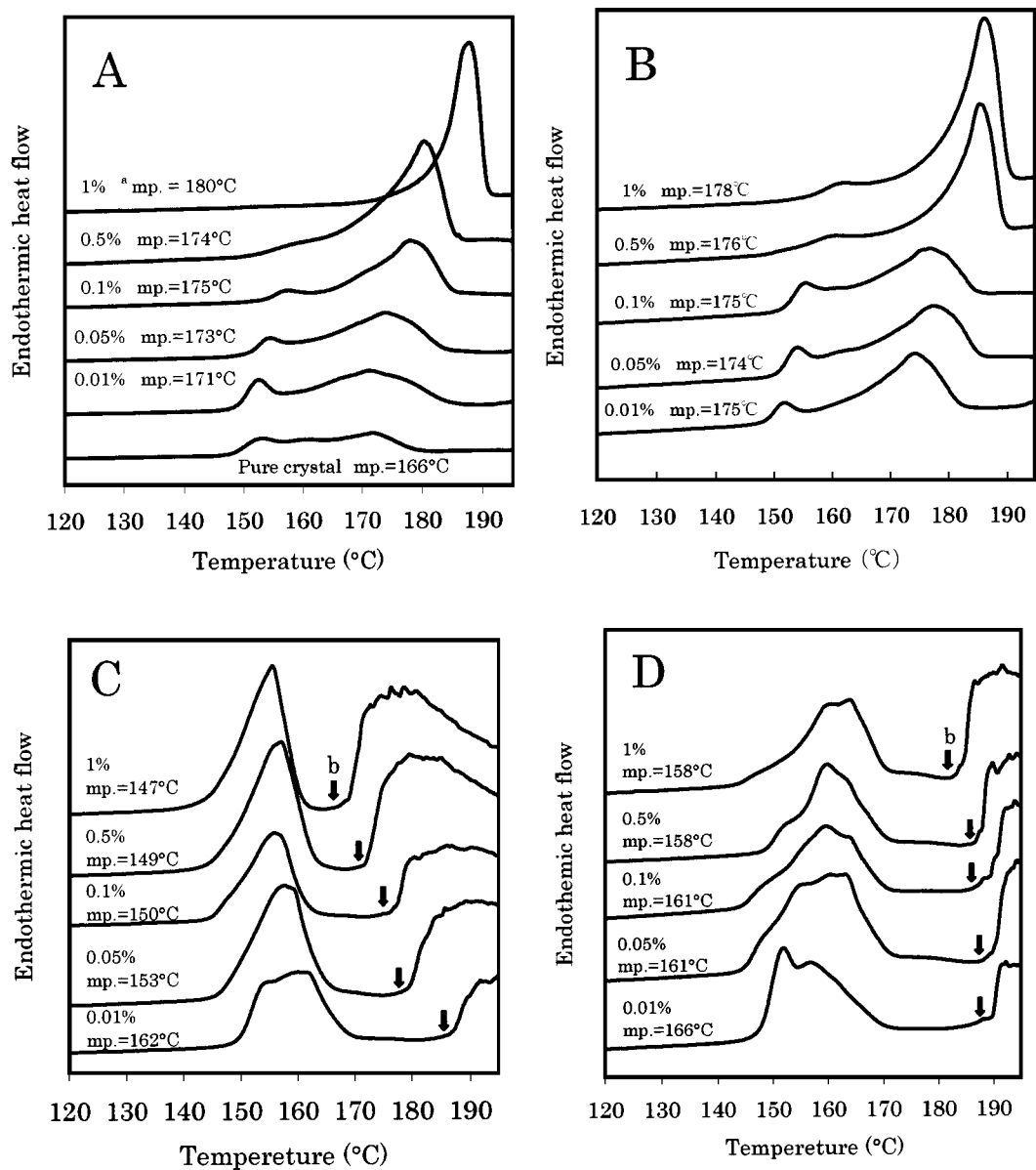


Figure 5-2. DSC endothermic curves of the crystals prepared in sucrose solution supplemented with NaCl (A), KCl(B), MgCl₂ (C), CaCl₂ (D).

a mp.= melting point

b The endothermic peaks at a high temperature beyond arrows are due to caramerization of sucrose

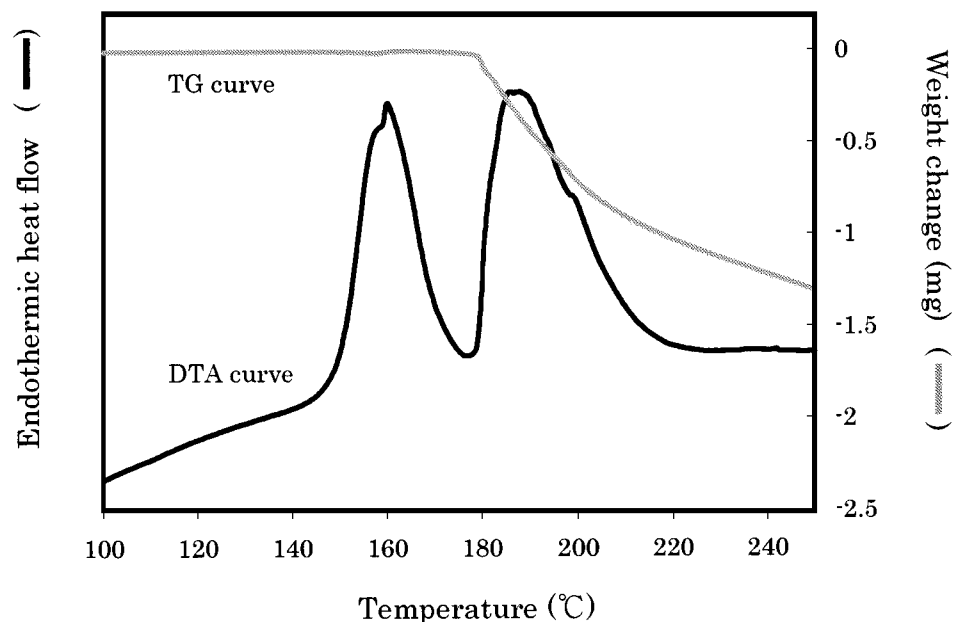


Figure 5-3. TG-DTA thermogram of the crystal prepared in sucrose solution supplemented with 1% MgCl₂.

4-3. 糖液中のアニオンの影響

4-2.において、結晶化糖液に含まれるカチオンの種類により、調製されたスクロース結晶の融点が大きく異なっていたので、アニオン (HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) の影響について推察するために K_2CO_3 , K_3PO_4 および K_2SO_4 を添加した糖液中でスクロース結晶を調製し、DSC 分析を行なった (Figure 5-4)。融点を測定した結果も Figure 5-4 中に示す。 K_2CO_3 および K_3PO_4 をスクロース重量に対して 0.1% 含む糖液中で調製したスクロース結晶の DSC 分析において、結晶化糖液中の K^+ 濃度は、Figure 5-2 で示した KCl を 1% 添加した糖液中よりも低いにもかかわらず、190°C 付近に 1 本の鋭い吸熱ピークが観察され、融点はそれぞれ 187°C と 180°C であった。 K_2CO_3 および K_3PO_4 をスクロース重量に対して 0.1% 含む糖液の pH は、どちらも 9.4 であった。 K_2CO_3 の酸電離定数は、 $\text{p}K_{a1}=6.37$, $\text{p}K_{a2}=10.25$ であり、 K_3PO_4 の酸電離定数は、 $\text{p}K_{a1}=2.12$, $\text{p}K_{a2}=7.21$, $\text{p}K_{a3}=12.32$ である (合原ら, 1991) ので、 K_2CO_3 を含む糖液中では、主に HCO_3^- が存在し、 K_3PO_4 を含む糖液中では、主に HPO_4^{2-} が存在すると考えられる。したがって、 HCO_3^- および HPO_4^{2-} が結晶化糖液中に存在すると、調製されるスクロース結晶の融点が高くなると考えられる。特に、 K_2CO_3 をスクロース重量に対して 0.01% 添加した糖液中

で調製したスクロース結晶の DSC 分析においても 190℃ 付近に 1 本の鋭い吸熱ピークが観察され、融点は 184℃ であったため、 HCO_3^- は HPO_4^{2-} に比べて、より融点を高める効果が強いと考えられる。一方、 K_2SO_4 を含む糖液中から得たスクロース結晶の DSC 分析においては、低温側 (150-160℃ 付近) になだらかな吸熱ピークが観察され、 SO_4^{2-} がどのような作用を持つのかは不明である。

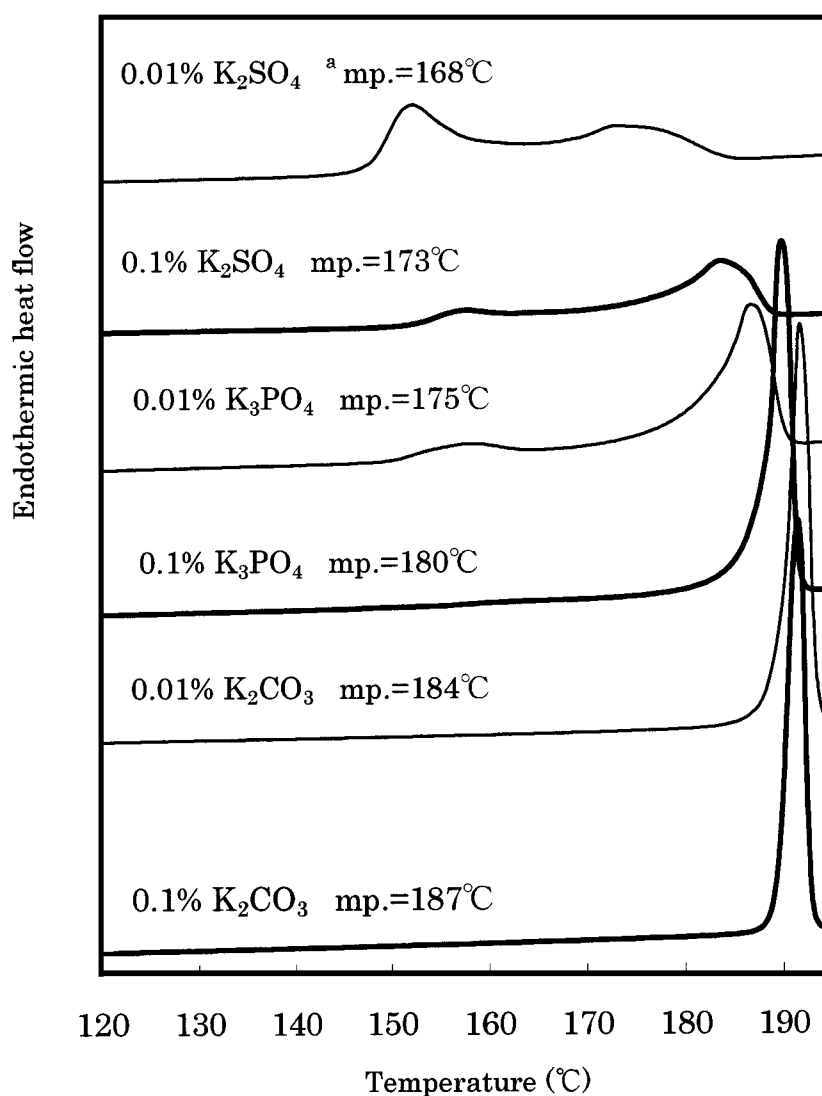


Figure 5-4. DSC endothermic curves of the crystals prepared in sucrose solution supplemented with K_2CO_3 , K_3PO_4 , or K_2SO_4 .

^a mp. = melting point

以上の結果から、結晶化の際の糖液中に HCO_3^- や HPO_4^{2-} が存在すれば、融点の高いスクロース結晶が調製されることが示唆された。しかしながら、 K_2CO_3 および K_3PO_4 をスクロース重量に対して 0.1% 添加した糖液の pH はどちらも 9.4 であった。結晶化糖液の pH が、調製されるスクロース結晶の融点に影響を与えていることも考えられる。そこで、結晶化糖液の pH の影響を調べるために、糖液中の不純物として KOH を 0.1% 添加した糖液 (pH10.5) 中で調製したスクロース結晶と K_2CO_3 を 0.1% 添加した後、塩酸により pH を 6.0 に調整した糖液中で調製したスクロース結晶について、DSC 分析を行なった (Figure 5-5)。KOH を 0.1% 添加した糖液 (pH10.5) 中で調製したスクロース結晶の DSC 分析においては、糖液中の K^+ 濃度は、Figure 5-2 で示した KCl を 1% 添加した糖液中よりも低いにもかかわらず、 190°C 付近に鋭い吸熱ピークが観察され、融点も 180°C と高かった。このことから、糖液中の OH^- が融点を高める影響を与えていることが考えられる。一方、 K_2CO_3 を 0.1% 添加した後、塩酸により pH を 6.0 に調整した糖液中で調製したスクロース結晶の DSC 分析においても、 190°C 付近に鋭い吸熱ピークが観察され、融点も 183°C と高かった。結晶化糖液の pH が 6.0 であるにもかかわらず融点が高かったことから、結晶化糖液中に存在する HCO_3^- が影響していると考えられた。したがって、スクロース結晶の融点の相違が生じている理由は、結晶化糖液の pH のみでは説明することができず、結晶化糖液中に含まれるイオンの種類と量が影響していると考えられる。

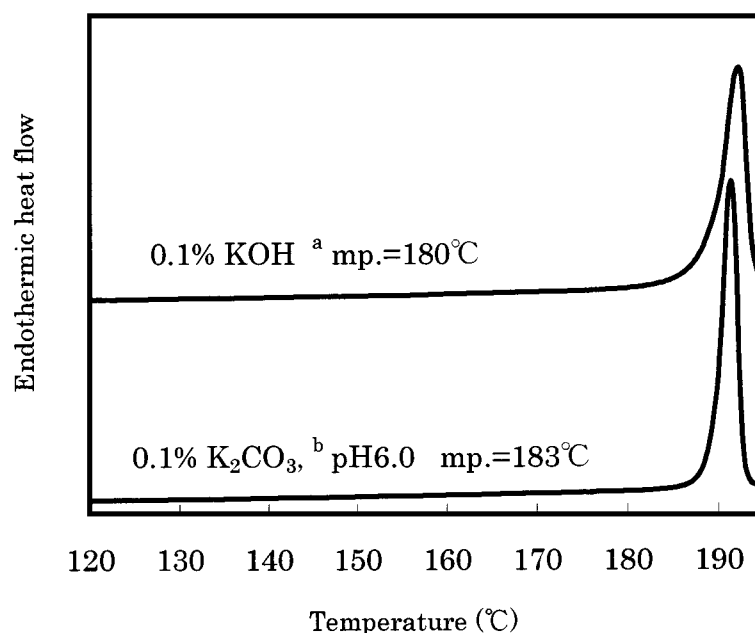


Figure 5-5. DSC endothermic curves of the crystals prepared in sucrose solution supplemented with KOH or K₂CO₃.

^a mp. = melting point

^b This pH was adjusted to 6.0 by adding HCl

4-4. 糖液中の有機酸の影響

砂糖類中の有機酸については数多くの報告があり，原料糖，糖蜜，上白糖などにギ酸，酢酸，乳酸，グリコール酸，シュウ酸，クエン酸，マロン酸，リンゴ酸，アコニット酸およびコハク酸などが検出され，定量されている（斎藤ら，1984）。これらの有機酸が糖液中に存在するときに，調製される結晶の熱物性に与える影響を推察するため，グリコール酸，酢酸および乳酸のナトリウム塩をそれぞれ添加した糖液中で調製した結晶について，DSC 分析を行なった（Figure 5-6）。酢酸ナトリウムおよび乳酸ナトリウムを添加した糖液中で調製したスクロース結晶の DSC 分析においては，それぞれの糖液中の Na⁺濃度は Figure 5-2 で示した，NaCl を 1% 添加した糖液中よりも低いにもかかわらず，190°C 付近に 1 本の鋭い吸熱ピークが観察された。このことより，スクロースの融点に大きな影響を与える有機酸が存在することが明らかとなった。

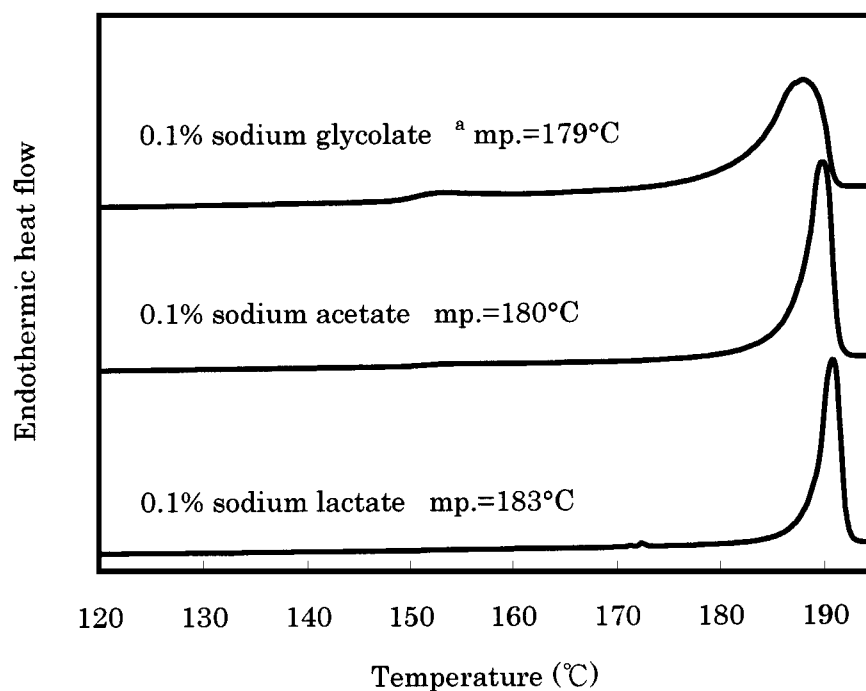


Figure 5-6. DSC endothermic curves of the crystals prepared in sucrose solution supplemented with sodium glycolate, sodium acetate, or sodium lactate.

^a mp. = melting point

4-1.から 4-4.まで示してきたように、結晶化の際に糖液中に存在する不純物の種類や量が異なると、大きく熱物性の異なるスクロース結晶が調製された。Eggleston ら (1996a) と Richards (1986, 1988) は、水溶液中に Mg^{2+} または Ca^{2+} が存在すると、水溶液中でのスクロース分子の熱分解を著しく促進し、その促進力は Mg^{2+} の方が強く、また、炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウムが水溶液中に存在すると、水溶液中でのスクロース分子の熱分解が阻害されることを報告している。また、アルカリ性の水溶液中ではスクロース分子は安定で分解が起こりにくい。これらの報告は、本研究において、 Mg^{2+} または Ca^{2+} が存在する糖液中で調製した結晶の融点が低く、 HCO_3^- や酢酸ナトリウムが存在する糖液中で調製した結晶あるいは KOH を添加したアルカリ性の糖液中で調製した結晶の融点が高いという結果と矛盾が無い。すなわち、結晶内に取り込まれた Mg^{2+} または Ca^{2+} が、結晶を構成するスクロース分子の熱分解を促進することにより融点が低くなり、結晶内に取り込まれた HCO_3^- 、酢酸ナトリウムおよび OH^- が、結晶を構成する

スクロース分子の熱分解を阻害し、融点が高くなったと考えることができる。しかしながら、 Na^+ または K^+ が水溶液中に存在する場合には、水溶液中のスクロース分子の熱分解が促進されると報告 (Eggleston *et al.*, 1996a) されているので、 Na^+ または K^+ が存在する糖液中で調製したスクロース結晶の融点は低くなると考えられるが、本研究において、 Na^+ または K^+ が存在する糖液中で調製したスクロース結晶の融点は **Pure crystal** の融点よりも高かった。このことから、各不純物の水溶液中でのスクロースの熱分解に対する触媒作用が、各不純物が結晶内に取り込まれた時にも働くということだけでは、融点の変化を説明できない。したがって、 Na^+ または K^+ がスクロース結晶に取り込まれた場合には、水溶液中でのスクロースの熱分解に対する触媒作用とは異なるメカニズムが働いている可能性があるが、スクロースが結晶化する時に糖液中に存在する各種のイオンが、スクロース結晶の形成時に何らかの影響を与え、結晶構造の異なる結晶が調製されたために、熱物性が異なっている可能性も考えられる。

4-5. 一価アルコールと水の混合溶媒中で調製した結晶の熱物性

精製水に試薬のスクロースを溶解した糖液から、ナス型フラスコ内で常圧で徐々に冷却しながら調製した結晶と、自動結晶缶による煎糖法で調製した結晶についての DSC 吸熱曲線を Figure 5-7 に示す。ナス型フラスコ内で回転攪拌しながら調製した結晶の吸熱曲線は、煎糖法により調製した結晶の吸熱曲線と比べると、 $150\text{-}160^\circ\text{C}$ 付近の吸熱ピークの形は少し異なるが、全体的に見るとほぼ同じ形であり、両者の融点もほぼ同じであった。このことから、ナス型フラスコ内での結晶の調製時と煎糖法での結晶の調製時との環境の違い（温度、圧力、過飽和度、攪拌速度など）は、調製されるスクロース結晶の融点に大きな影響を与えていないと考えられる。

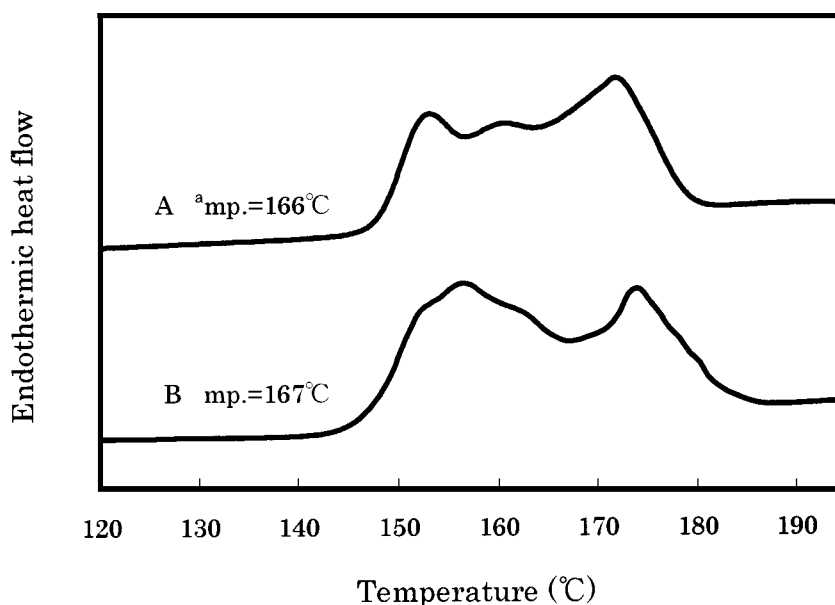


Figure 5-7. Endothermic curves of the crystals prepared in aqueous solution of reagent sucrose by the two methods

A: Prepared by the boiling method

B: Prepared in rotated flask by cooling

^a mp. = melting point

メタノールと水およびエタノールと水の混合溶媒中で調製した結晶の融点と吸熱曲線を Figure 5-8 および Figure 5-9 に示す。メタノールと水の混合溶媒中で調製した結晶の融点は、メタノール濃度が 60% 以下では、濃度が高くなるにつれて徐々に低くなり、60% メタノール水溶液中で調製した結晶の融点 (160°C) が最も低く、それ以上のメタノール濃度では、メタノール濃度が高くなるにつれて融点は高くなり、100% メタノール中で調製した結晶の融点は最も高い 176°C となった。吸熱曲線も、その融点の変化に対応しており、60% メタノール水溶液中で調製した結晶では、低温側 (150°C 付近) の吸熱ピークが大きく、100% メタノール中で調製した結晶では、低温側 (150°C 付近) の吸熱ピークはほぼ観察されなくなり、高温側 (180°C 付近) の吸熱ピークが大きくなった。エタノールと水の混合溶媒中で調製した結晶の融点も、メタノールと水の混合溶媒中での場合と類似の変化を示し、40% エタノール水溶液中で調製した結晶の融点が 160°C と最も低くなり、100% エタノール中で調製した結晶の融点が 177°C 付近で最も高く、吸熱曲線もその融点の変化に対応していた。また、Figure 5-10 に示すとおり、1-プロパノールと水および 2-プロパノールと水の混合溶媒中で調製した結晶の融点と吸熱曲線も、溶媒の濃度を

変えることにより大きく変化した。

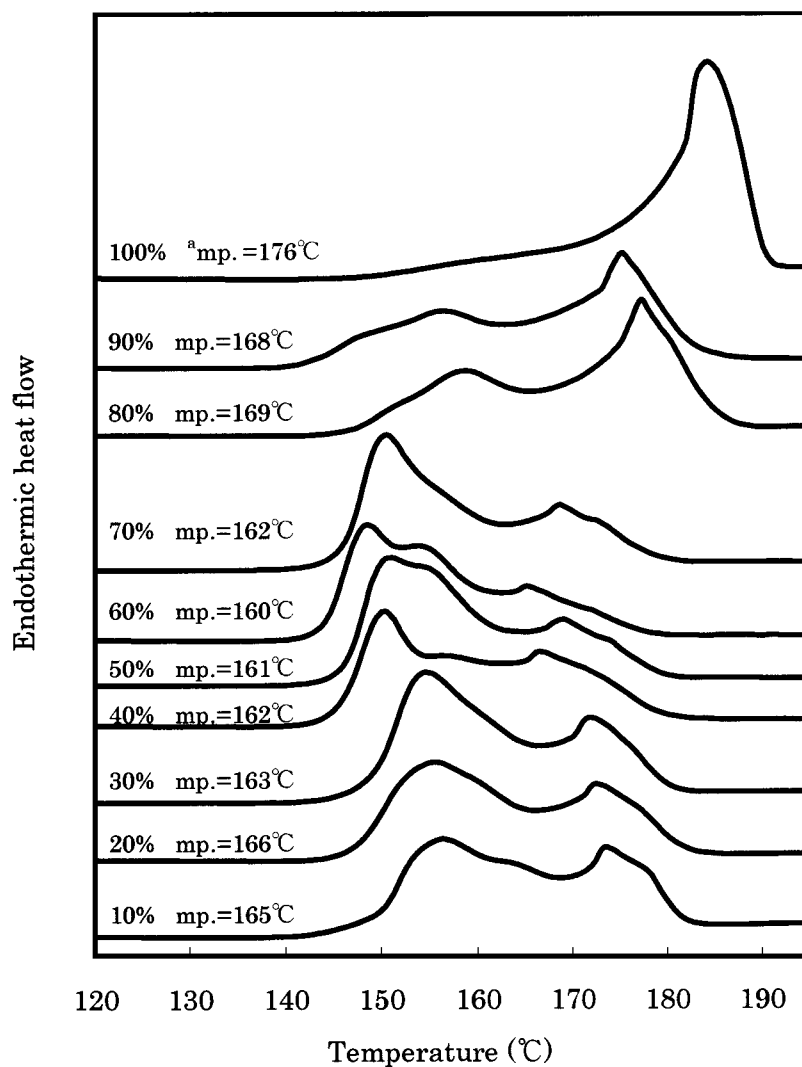


Figure 5-8. DSC endothermic curves and melting points of the crystals prepared in various concentrations of aqueous methanol

Percentages in the graph are concentration of methanol.

^a mp.= melting point

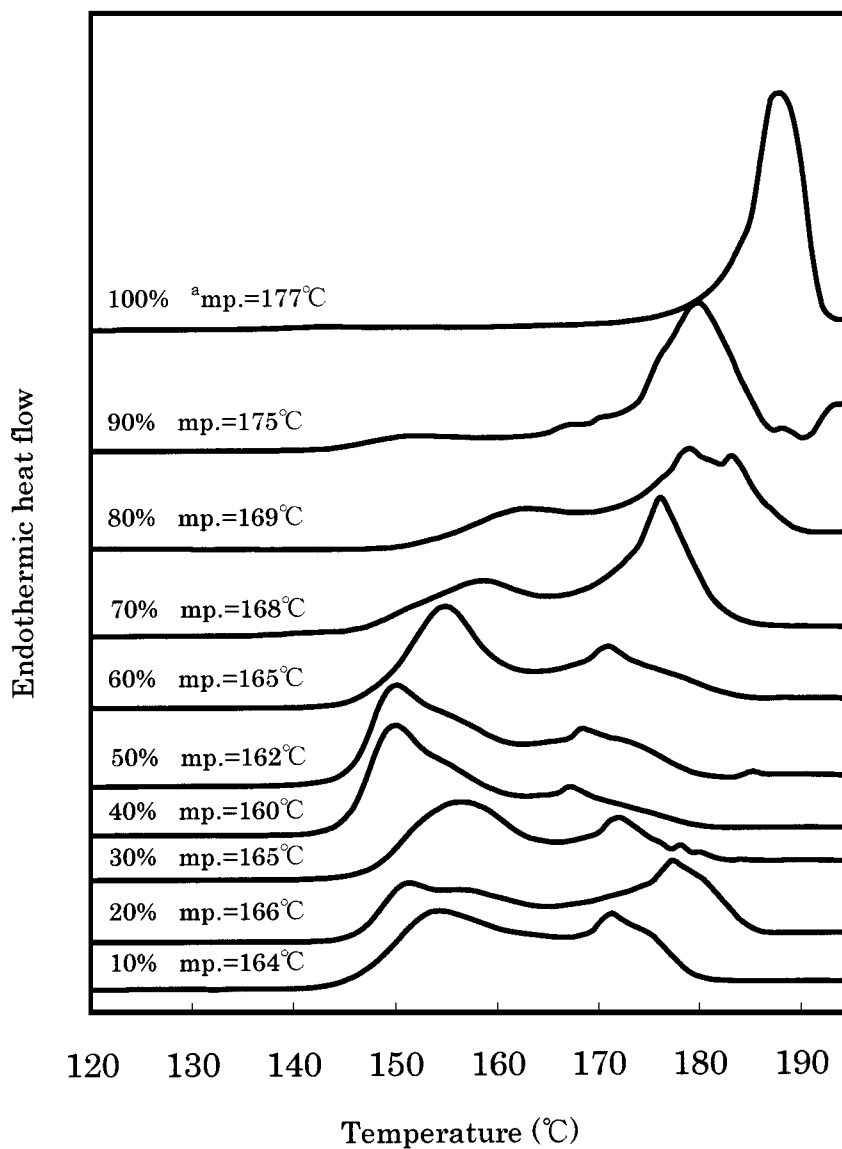


Figure 5-9. DSC endothermic curves and melting points of the crystals prepared in various concentrations of aqueous ethanol

Percentages in the graph are concentration of ethanol.

^a mp. = melting point

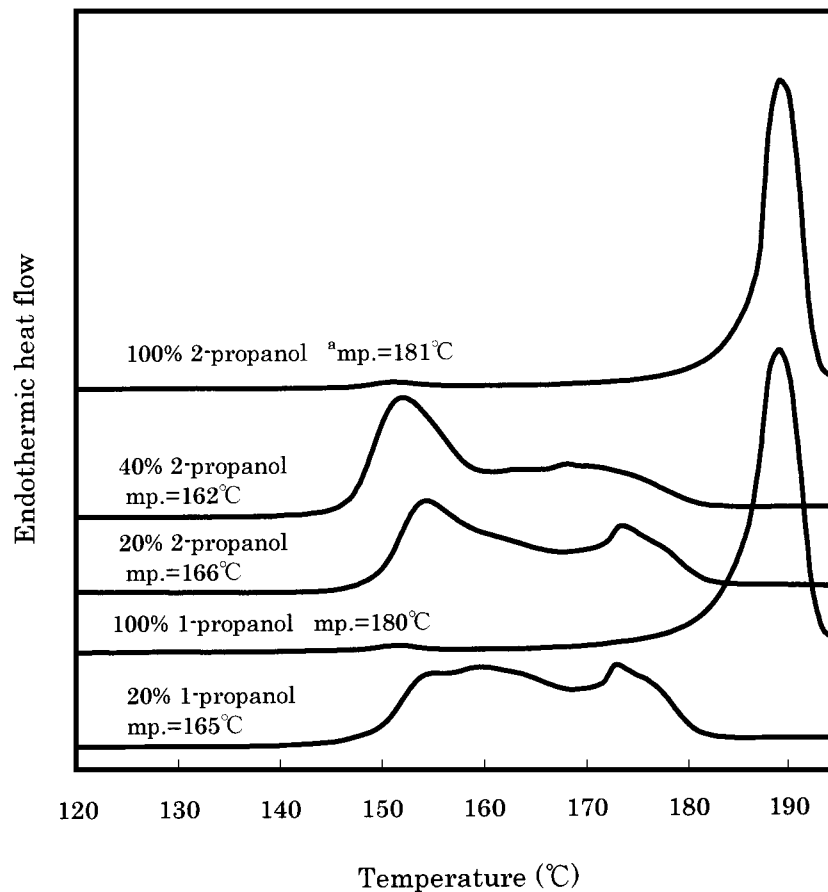


Figure 5-10. DSC endothermic curves and melting points of the crystals prepared in various concentrations of aqueous 1- or 2-propanol
^a mp. = melting point

溶媒の特性を表わす物性の一つに比誘電率がある。そこで、メタノールと水の混合溶媒とエタノールと水の混合溶媒から調製されたスクロース結晶について、それらの水溶液の各濃度の比誘電率と調製された結晶の融点との関係を調べた。溶液の比誘電率は溶媒の種類や濃度、温度によって異なり、また、結晶は過飽和溶液を室温まで冷却しながら調製したため、結晶化温度は一定ではない。そこで、定性的ではあるが、これらのアルコール水溶液から調製したスクロース結晶の融点と 20°C におけるアルコール水溶液の比誘電率との関係を Figure 5-11 に示す。ただし、比誘電率は濃度 10%(w/w) 単位で記載の文献値 (日本化学会, 1993) を内挿して得た値である。Figure 5-11 より、比誘電率が 50-60 付近のメタノール水溶液 (70-50%(v/v) に相当) あるいはエタノール水溶液

(55-40%(v/v) に相当) から調製したスクロース結晶の融点が極小値をとっている。また、100%濃度の1価アルコール(1-プロパノール, 2-プロパノール, メタノールおよびエタノール)ならびに水から調製したスクロース結晶の融点と溶媒の比誘電率の関係を調べた(Table 5-1)。ただし、比誘電率は25℃における値で、文献(日本化学会, 1993)より引用した。Table 5-1より、比誘電率の小さい溶媒から調製したスクロース結晶ほどその融点は高くなっていることがわかる。以上のことから、一価アルコールと水の混合溶媒中で調製した結晶の融点および吸熱曲線は、アルコールの種類によらず、溶媒の比誘電率の違いに対応して変化することが示唆された。このことから、調製されたスクロース結晶の融点が異なる原因が、スクロース結晶内に微量に取り込まれている溶媒(水分子あるいはアルコール分子)の影響であるとは考えにくい。それ故、スクロース分子が結晶化する際に、スクロース分子のコンホメーションや周囲の環境(溶媒和の状態)が異なっているために、調製される結晶の構造に反映し、融点の異なる結晶が調製された可能性が示唆された。

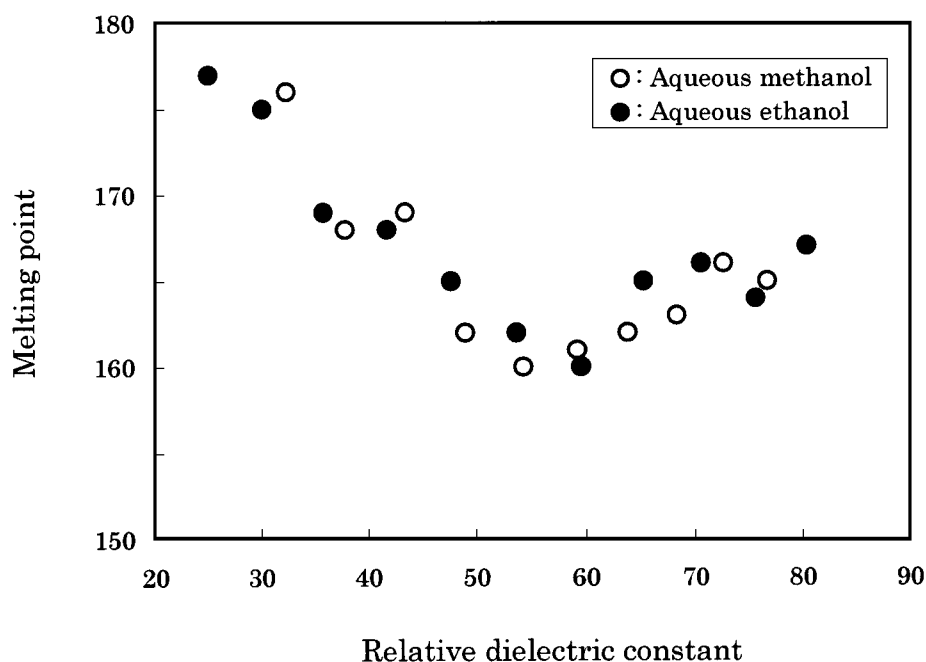


Figure 5-11. Relationship between relative dielectric constant of aqueous methanol or ethanol and melting point of sucrose crystals prepared in the aqueous alcohols

Table 5-1. Relationship between melting point of sucrose crystals prepared in water or monohydric alcohols and relative dielectric constant of their solvents.

Solvent	Melting point of sucrose crystal (°C)	Relative dielectric constant ^a
Purified water	167	78.30
Methanol	176	32.63
Ethanol	177	24.55
1-Propanol	180	20.33
2-Propanol	181	19.92

^a Relative dielectric constants were quoted from a literature.

第5節 小括

本章では、水溶液に塩を添加した糖液中あるいは一価アルコールと水の混合溶媒中でスクロース結晶を調製することにより、結晶の熱物性は大きく変化し、20℃以上もの融点の相違が生じることを明らかにした。結晶化糖液に KCl および NaCl を添加すると、融点の高い結晶が調製され、MgCl₂ および CaCl₂ を添加すると融点の低い結晶が調製された。また、炭酸カリウム、乳酸ナトリウム、酢酸ナトリウムを結晶化糖液に添加すれば、融点の高い結晶が調製された。さらに、結晶化糖液の pH がアルカリ性であれば融点の高い結晶が調製されると考えられた。一価アルコールと水の混合比率を変えた混合溶媒中で結晶を調製することにより、様々な融点のスクロース結晶が調製された。

第4章では、Pure crystal と試薬のスクロース (Merck 社製) の熱物性の相違の原因について調べ、結晶構造の違いが影響していることが示唆された。本章において、様々な塩を結晶化糖液中に添加したときに調製される結晶の熱物性が大きく異なったが、その原因が結晶構造の違いによるのか、結晶内に取り込まれた不純物がスクロースの熱分解を触媒することが影響しているのかは不明である。結晶内に取り込まれた不純物が結晶の熱物性に与える影響について議論するためには、結晶内に取り込まれたカチオンの量、アニオンの量を正確に測定し、融点と不純物量との相関があるかを調べる必要がある。一価アルコールと水の混合溶媒中で調製した結晶の融点は、アルコールの種類によらず、溶媒の比誘電率の違いに対応して変化することが示唆されたため、結晶内に微量に取り込まれている不純物(水あるいはアルコール分子)の影響であるとは考えにくく、

溶媒和の状態が調製される結晶の構造に反映し、融点の異なる結晶が調製された可能性が考えられた。

融点の異なるスクロース結晶を原料として、特殊な菓子類，医薬品の糖衣錠や賦形剤として，あるいは一部の工業製品，例えばポリウレタンの原料として用いれば，製品の質に大きな影響を及ぼすことが考えられるため，融点を意図的に制御し，目的に応じた品質のスクロース結晶を調製できることが望ましい。本章の結果から，特定の塩を結晶化前の糖液に適量添加するか，あるいは適当な混合比の一価アルコールと水の混合溶媒中で結晶を調製することにより，スクロース結晶の融点を制御することが可能であることがわかった。

第6章 融点の異なるスクロース結晶の構造解析

第1節 緒言

第4章で述べたように、Pure crystal と試薬のスクロース (Merck 社製) の熱物性の相違は、結晶中に存在する不純物および水分の影響や、アモルファスが存在することで説明できなかった。また、第5章で述べたように、スクロース結晶の熱物性は結晶化糖液中に共存する物質に影響を受けて大きく変化し、水・アルコール混合溶媒中で調製した結晶の熱物性は、水とアルコールの混合比を変えることにより大きく変化した。これらのことから、結晶構造の違いが、熱物性の相違を引き起こしている可能性が示唆された。

スクロース結晶について、単結晶 X 線回折あるいは中性子散乱により構造が解析されており、単斜晶系で空間群 $P2_1$ に属することが報告されている (Brown *et al.*, 1973; Hanson *et al.*, 1973; Kumaresan *et al.*, 1997)。ところが、融点の異なるスクロース結晶を試料として結晶構造の詳細な比較を行なっている報告は無い。

スクロース分子の持つ環の立体配座 (コンホメーション) や分子間、分子内の水素結合状態の違いを明らかにするためには、分子の立体構造の違いに鋭敏な感度を示し、結合や官能基レベルの情報が得られる振動分光法を用いて解析することが有効である。振動分光法とは、分子の振動遷移に基づく分光法であり、その中に赤外分光法やラマン分光法が含まれる (尾崎ら, 1992)。ラマン分光法では、分子間および分子内の水素結合に関するねじれ振動に由来するバンドが主に 200 cm^{-1} から 600 cm^{-1} の低波数領域に現れる (尾崎ら, 1992; 濱口ら, 1988)。この低波数領域の解析には、赤外分光法で使用される検出器の感度が低いため、赤外分光法に比べラマン分光法の方が有利である。また、スクロースは吸湿性が高いため、赤外分光法では水分子が干渉するため、スクロース結晶内のスクロース分子間および分子内の水素結合に関する情報を得ることは困難である。一方、ラマン分光法では水分子がスペクトルに与える影響が少ないため、スクロース結晶の構造解析に適していると考えられる。ラマン分光法の中でも特に、顕微ラマン分光法は、高い空間分解能 ($\sim 1\ \mu\text{m}$) で微小部の化学構造、結晶性、配向に関する分析ができる。

本章の目的は、融点の異なる結晶の構造に違いがあるかどうかを調べることである。そこで、熱物性の異なる三種類の結晶 (第4章で得られた Pure crystal, 第5章で得られた、 K_2CO_3 を 0.1% 添加した糖液中で調製した結晶, KCl を 1% 添加した糖液中で調製した結晶) を試料として用いて、単結晶 X 線構造解析法と顕微ラマン分光法により結晶構造の違いがあるかどうかを調べた。

第2節 材料

第3章で得られた、Pure crystal (100-200 mesh での融点 166℃) と、第4章で得られた、K₂CO₃ を 0.1% 添加した糖液中で調製した結晶 (本章では以下 Crystal 1 と呼ぶ、100-200 mesh での融点 187℃) および KCl を 1% 添加した糖液中で調製した結晶 (本章では以下 Crystal 2 と呼ぶ、100-200 mesh での融点 178℃) を用いた。

第3節 方法

3-1. 単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線回折装置 (Rigaku RAXIS-RAPID) を用いた。X 線源には、CuK α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) を用いた。分析は、住化分析センターに依頼した。

3-2. 顕微ラマン分光法

ラマンスペクトルの測定には、顕微ラマンシステム Kaiser Optical Systems 社製の Holo Probe 532 を、励起光には出力 6 mW、励起波長 532 nm の Nd:YAG レーザーの倍波を用いた。Holo Probe 532 は、後方散乱を測定する装置であり、分解能は 5 cm^{-1} である。顕微鏡は OLYMPUS BX60 を用い、100 倍の対物レンズを使用した。スペクトルは 200 cm^{-1} から 2400 cm^{-1} まで測定した。

3-3. 偏光ラマン測定

Figure 6-1 に、本研究で行なった偏光ラマン測定の試料部を拡大した概略図を示す。10 mesh 以上の結晶に対し、偏光子によって偏光面をそろえたレーザー光を照射して、照射光と同じ偏光面を持っている散乱光だけを集光して検出する測定を行なった。レーザーの偏光面と結晶の角度を変えることで、結晶中のスクロース分子の配向情報が官能基レベルで得られるため、顕微鏡の試料台の上に回転ステージを置き、結晶を 15° ずつ回転させたときのスペクトル強度変化の違いを一般化二次元相関分光法 (Noda, 1993) により解析した。なお、Figure 6-1 に示したとおり、スクロース結晶は、最も広い面を下にして置いたときに上から見るとほぼ長方形であり、辺の長い方を偏光面に平行に合わせた時を 0° とした。

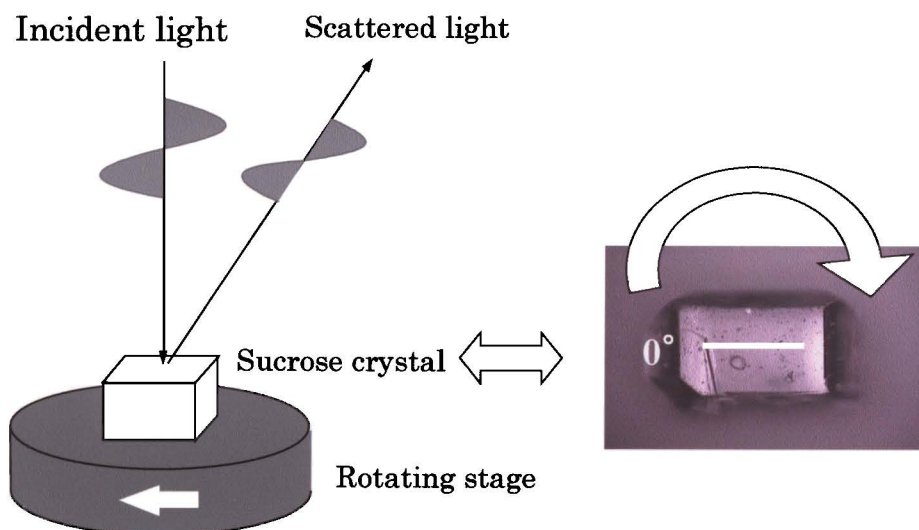


Figure 6-1. Schematic diagram of polarized Raman scattering measurement

第4節 結果および考察

4-1. 単結晶 X 線構造解析

融点の大きく異なる二種類の結晶 (Pure crystal と Crystal 1) の格子定数および空間群を Table 6-1 に示す (原子座標は付録参照)。どちらの結晶の空間群も $P2_1$ であった。格子定数にわずかな違いが見られたが、このことが構造のわずかな違いに由来しているのかを明らかにするには、詳細な解析が必要である。しかしながら、単結晶 X 線構造解析では、水素原子の座標を容易には解析することはできないので、スクロース結晶を形成するスクロース分子間および分子内の水素結合様式の違いを明らかにするのは困難であると考えられる。

Table 6-1. Lattice parameters and space group of the two sucrose crystals

	Pure crystal	Crystal 1 ^a
Lattice parameters	a=7.761(1) Å	a=7.725(2) Å
	b=8.668(1) Å	b=8.690(2) Å
	c=10.809(1) Å	c=10.831(3) Å
	$\beta=103.200(5)^\circ$	$\beta=102.753(7)^\circ$
	V=708.0(2) Å ³	V=709.2(3) Å ³
Space group	P2 ₁	P2 ₁

^a Sucrose crystal prepared in aqueous solution supplemented with K₂CO₃

4-2. 顕微ラマン分光法による結晶構造の解析

4-1. の単結晶 X 線構造解析の結果からは、熱物性の異なるスクロース結晶の構造に違いがあるかどうかを明らかにすることができなかった。そこで、分子の立体構造の違いに鋭敏な感度を示し、結合や官能基レベルの情報が得られる顕微ラマン分光法により、結晶構造の相違があるかどうかを調べた。

Pure crystal と Crystal 1 を、それぞれメノウ乳鉢で十分に粉砕して得た粉末について、ラマンスペクトルを測定した結果を比較するとほぼ同じであった (Figure 6-2)。このことから、結晶を形成しているスクロース分子のコンホメーションはほぼ同じであることが明らかとなった。つまり、結晶調製時に添加した K₂CO₃ は、スクロース結晶を形成しているスクロース分子のコンホメーションを変化させるほどの大きな構造変化を起こさせることはないことがわかった。

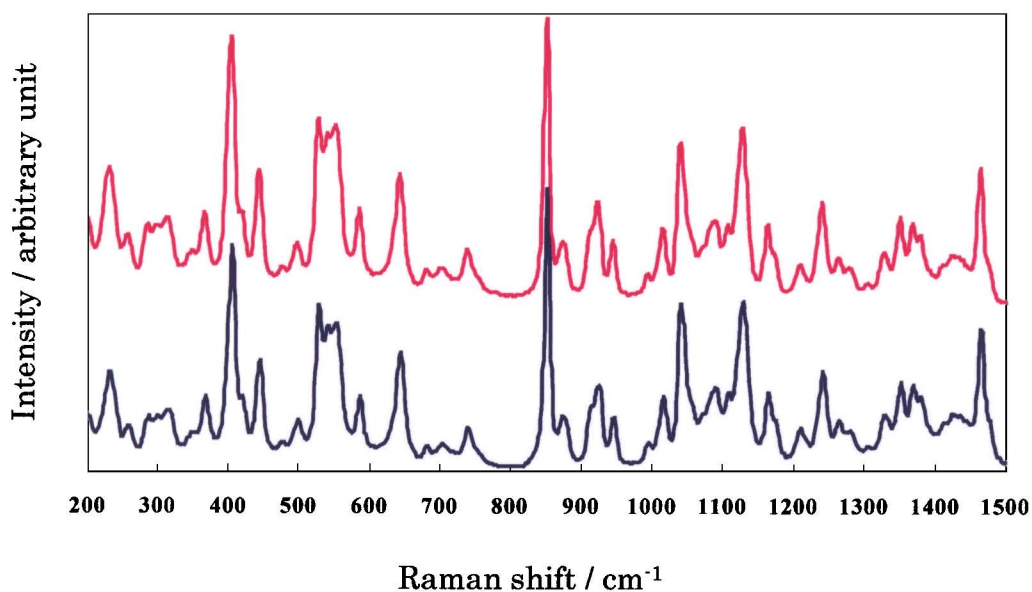


Figure 6-2. Raman spectrum in powder of sucrose crystal

- Sucrose crystal prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K_2CO_3 . (Crystal 1)
- Sucrose crystal prepared in aqueous solution of reagent sucrose. (Pure crystal)

Pure crystal と Crystal 1 の 100-200 mesh の結晶の融点を比較すると 21°C もの融点の相違が生じるのは、結晶中のスクロース分子のパッキング状態の違いに起因している可能性がある。そこで、パッキングの情報を保持した大きな結晶（10 mesh 以上）について偏光ラマン測定を行なった。Figure 6-3 に、0°、30°、60° および 90° だけ結晶を回転させた時の、それぞれの角度におけるラマンスペクトルを示す。ラマン散乱の強度は任意の単位で表される（尾崎ら、1992）ため、鋭い 1 本のピークが生じた 851 cm^{-1} のピーク強度が同じになるようにして比較した。Pure crystal と Crystal 1 に関するラマンスペクトルにおけるピークの強度変化の様子に明確な違いは認められなかった。

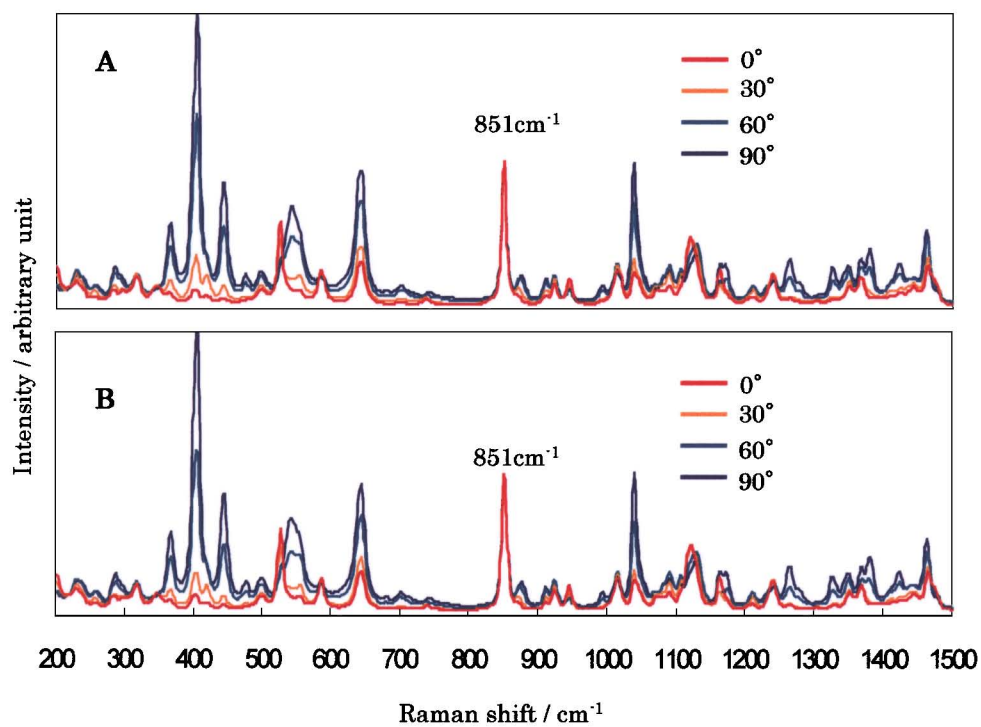


Figure 6-3. Change of Raman spectrum of sucrose crystal at rotating angle (0, 30, 60 and 90 degrees)

- A: Sucrose crystal prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K_2CO_3 . (Crystal 1)
- B: Sucrose crystal prepared in aqueous solution of reagent sucrose. (Pure crystal)

Crystal 1 のラマンスペクトルのピークの中で、結晶を回転させた時に大きな強度変化を示したピーク 5 本 (743 cm^{-1} , 926 cm^{-1} , 944 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} , 1325 cm^{-1}) について、ピーク強度を回転角度に対してプロットした (Figure 6-4)。Figure 6-4 に示したように、全てのピークが 180° を境に対称な強度変化を示し、各ピーク特有の強度変化を示した。

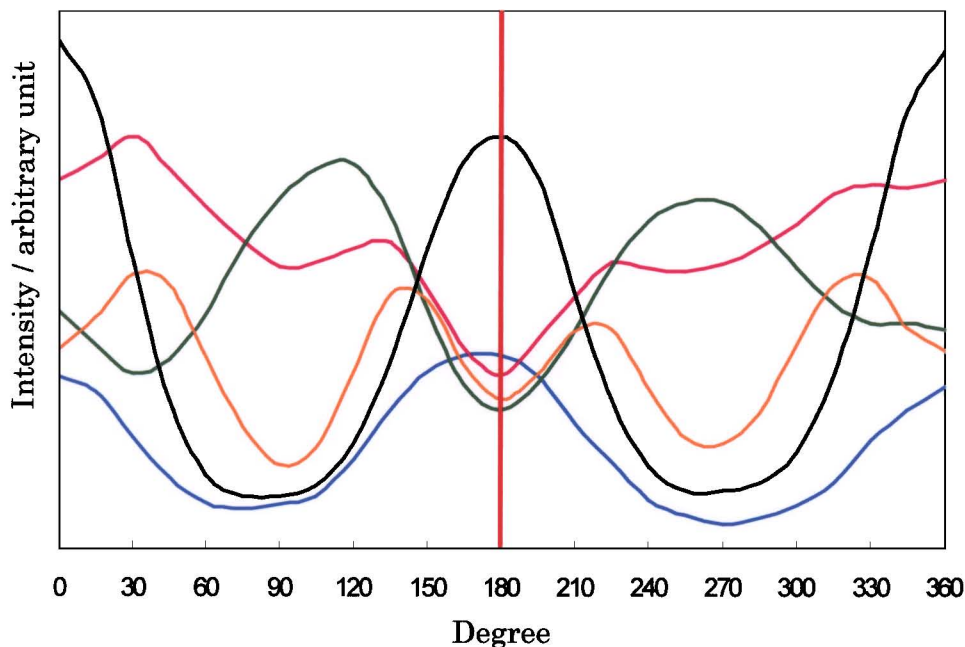


Figure 6-4. Change in Raman scattering intensities while rotating sucrose crystal for each 15 degree

The crystal was prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K_2CO_3 .
(Crystal 1)

— 743 cm^{-1} — 926 cm^{-1} — 944 cm^{-1} — 1211 cm^{-1} — 1325 cm^{-1}

Figure 6-4 に示した強度変化の様子，強度の極大極小を取る角度の違いは，結晶中で各官能基がどういう相対配置をとっているかを反映している。そこで，Pure crystal と Crystal 1 のラマンスpekトルの強度変化の違いがあるかどうかを視覚化するため，一般化二次元相関分光法を用いた (Figure 6-5)。回転角度によって同じ強度変化をする場合に強く現れる Synchronous と，同期して変化しない場合に強く現れる Asynchronous について示した。Crystal 1 のラマンスpekトル同士の強度変化の相関 (Figure 6-5A) では，斜めの赤線を軸として Synchronous では対称，Asynchronous では，反対称になっていた。このことは，当然であるが，偏光ラマン測定時の回転角度に対する各ラマンスpekトルの強度変化が，全体として全く同じであり，結晶中のスクロース分子の各官能基の相対配置に違いが無いことを示している。一方，Pure crystal のラマンスpekトル (縦軸) と Crystal 1 のラマンスpekトル (横軸) の強度変化の相関 (Figure 6-5B) では，斜めの赤線を軸として Synchronous はほぼ対称となり違いがはっきりと見えないが，Asynchronous では明らかに反対称性がなく，Pure crystal のラマンスpekトルと

Crystal 1 のラマンスペクトルの強度変化の違いを強く反映していた。特に、水素結合に関するねじれ振動を表す $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ の範囲に大きな差があることから、Pure crystal と Crystal 1 内におけるスクロース分子間あるいは分子内の水素結合様式に差があることが示唆された。

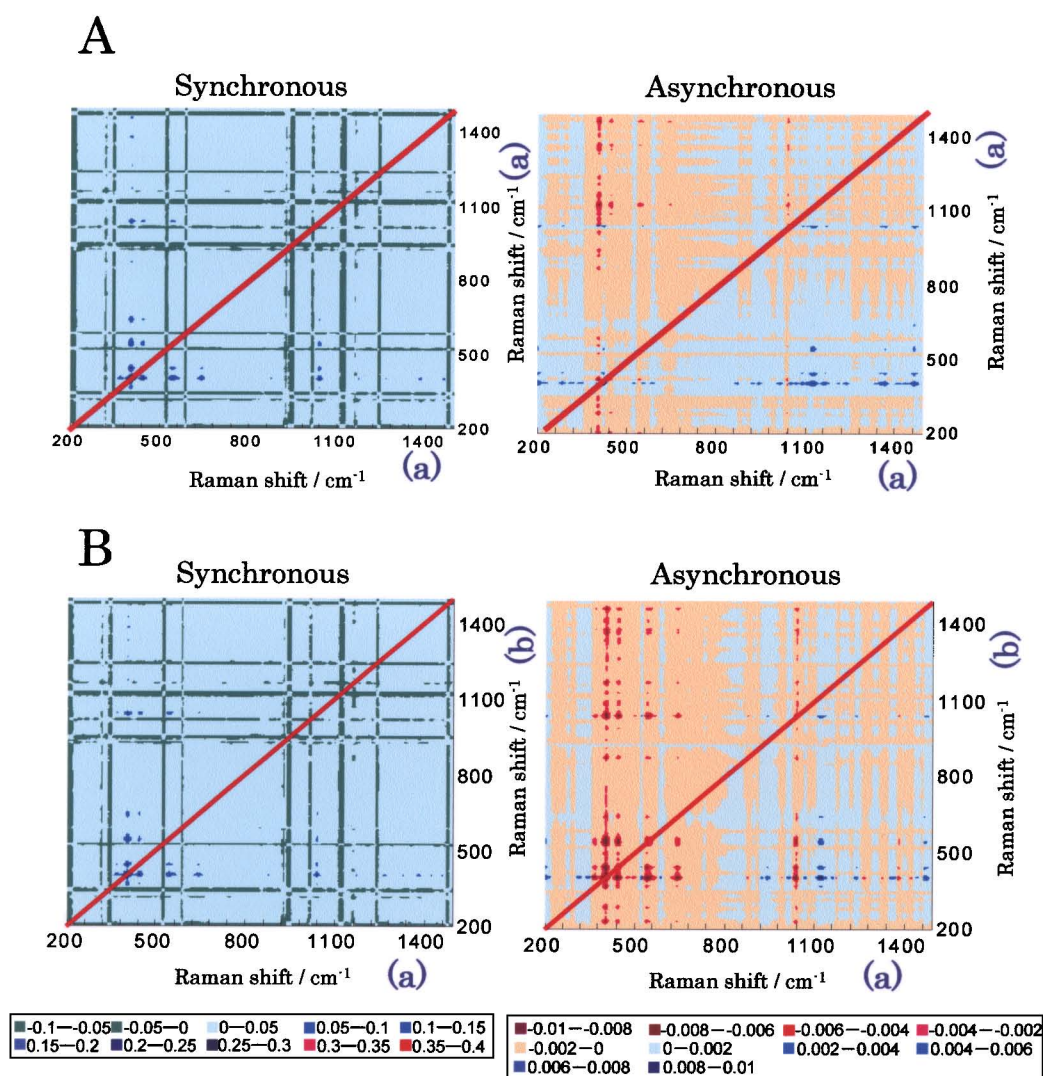


Figure 6-5. Generalized two-dimensional correlation Raman spectroscopy

(a): Raman spectrum of crystal prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K_2CO_3 . (Crystal 1)

(b): Raman spectrum of crystal prepared in aqueous solution of reagent sucrose. (Pure crystal)

A: Synchronous (left) and asynchronous (right) spectra between (a) and (a).

B: Synchronous (left) and asynchronous (right) spectra between (a) and (b).

Crystal 1 と Crystal 2 についても同様に一般化二次元相関分光法により結晶構造の違いを調べた (Figure 6-6)。Asynchronous では、斜めの赤線を軸として $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ の範囲に反対称性が無く、水素結合様式に差があることが示唆された。しかしながら、Figure 6-5B に示した、Crystal 1 と Pure crystal の Asynchronous に比べるとラマンスペクトルの強度変化の違いが小さいことがわかる。このことから、Crystal 1 と Pure crystal との結晶構造の違いの方が、Crystal 1 と Crystal 2 との結晶構造の違いよりも大きいことが示唆された。解析を行なった三種類の結晶の融点は、Crystal 1 が最も高く、Pure crystal が最も低い。結晶構造の違いの大きさと融点の違いの大きさが対応しているか否かを明らかにするには更なる検討が必要である。

以上のように、ラマンスペクトルの強度変化を一般化二次元相関分光法により解析することにより、熱物性の異なるスクロース結晶の構造が異なっており、その違いが水素結合様式にあることが示唆された。水素結合様式に違いがあれば、融点は大きく変わらう。スクロース結晶の融点の相違が、スクロース分子間あるいは分子内の水素結合様式の違いに由来している可能性がある。

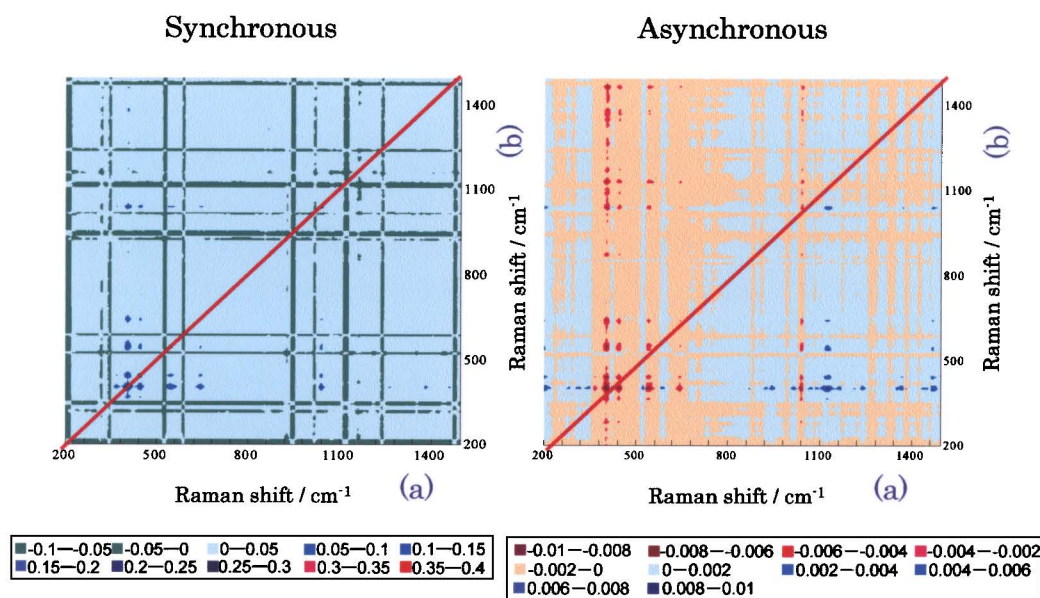


Figure 6-6. Generalized two-dimensional correlation Raman spectroscopy

- (a): Raman spectrum of crystal prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K_2CO_3 . (Crystal 1)
- (b): Raman spectrum of crystal prepared in aqueous solution supplemented with 1% KCl . (Crystal 2)

第5節 小括

単結晶 X 線により解析すると、熱物性は異なっても空間群は同じであり、結晶構造に大きな違いは認められなかった。しかしながら、偏光面を回転させた時のラマンスペクトルに関して、一般化二次元相関分光法を用いることで、熱物性の異なるスクロース結晶の構造に違いがあることが明らかとなり、その違いはスクロース分子間あるいは分子内の水素結合様式にあることが示唆された。水素結合様式に違いがあれば、融点は大きく変わりうる。したがって、異なる方法で調製したスクロース結晶の水素結合様式に違いがあり、この違いが融点および吸熱曲線の相違を引き起こしている可能性もある。

総括

本論文では、甘蔗を植物資源として最大限に利用するために、大きく分けて、新規甘蔗糖製造法の開発と、スクロース結晶の構造解析の二つのテーマについて研究を行なった。新規甘蔗糖製造法の開発では、現行の製糖工程で生じている問題を解決するとともに価値の高い副産物を得ることを目的としている。この過程で、異なる製法で調製された砂糖の融点が見出したことをきっかけにして、研究は融点の異なる原因の究明に発展し、様々な結晶化条件で調製したスクロース結晶について熱物性を調べ、融点の異なるスクロース結晶の構造解析を行なった。以上のことを目的に研究を行ない、次の成果を得ることができた。

糖液の新しい脱色剤として ODS に着目した。ODS は、イオン交換樹脂に比べて糖液を脱色する性能が高く、多糖類をより効果的に除去できることが明らかとなった。それに加えて、ODS が 50% エタノールにより再生できることを示した。再生廃液から蒸留によりエタノールを回収することにより、エタノールを再利用することができ、再生廃液を少なくすることができる。ODS はイオン交換樹脂に比べ高価であること、エタノールの蒸留にも費用が必要であることが問題として挙げられるが、これらの問題を解決できれば、製糖工程における糖液の脱色に使用可能であると考えられた。

製糖工程の初期段階において、糖液を ODS で清浄することにより、ポリフェノールを回収することができ、ポリフェノールが原因となっている着色反応を抑えることのできる新しい製糖工程を考えた。甘蔗汁を遠心分離後、限外濾過した透過液を ODS により清浄することで、色価の低い糖液とポリフェノールをそれぞれ回収することができた。得られた糖液から、色価の低いスクロース結晶を回収することができた。この製糖工程では、副産物として、ポリフェノールと色価の低い廃糖蜜を得ることができた。以上のように、甘蔗からの主要生産物である砂糖を生産する際、廃液の排出を抑え、価値の高い副産物を生産することが可能な新規甘蔗糖製造法を開発することができた。

上記の新規製糖法で得られた一番糖、市販のグラニュー糖および原料糖の融点は、それぞれ異なっていた。また、スクロース結晶の融点の値は、文献により大きく異なっている。この融点の相違を究明するため、DSC を用いて市販のグラニュー糖および高純度糖液中で調製した結晶 (Pure crystal) の熱物性を詳細に調べた。世界中で市販されているグラニュー糖の DSC 分析を行なった結果、日本で市販されている純度の高いグラニュー糖の DSC 分析において、吸熱ピークが 2 本観察されるグラニュー糖が存在することを発見した。さらに、Pure crystal の DSC 吸熱曲線において、3 本の吸熱ピークが観察されることを発見した。一方、Pure crystal を粉砕すると、粉砕時間を長くするにつれて融点が高くなることを見出した。この現象から、スクロース結晶の融点の文献記載値に大きな幅がある理由の一つとして、融点測定前の粉砕程度の違いが考えられた。この点をさらに詳しく検討し、結晶の粒径を 100-200 mesh に統一することで、調製法の異なるスクロー

ス結晶の DSC 分析結果を比較できることを明らかにした。Pure crystal と試薬のスクロース (Merck 社製) の融点および DSC 分析における吸熱曲線の出現パターンが大きく異なっていたが、この熱物性の相違は、結晶中に存在する不純物および水分の影響や、アモルファスが存在することでは説明できず、結晶構造の違いに由来することが示唆された。

融点の異なるスクロース結晶を原料として、菓子類、医薬品の糖衣錠や賦形剤として、あるいは工業製品の原料として用いれば、製品の質に大きな影響を及ぼすことが考えられるため、融点を制御し、目的に応じた品質のスクロース結晶を調製できることが望ましい。そこで、様々な条件下でスクロース結晶を調製し、糖液中に共存する物質が調製される結晶の熱物性に与える影響を調べた。水溶液に塩を添加した糖液中あるいは一価アルコールと水の混合溶媒中でスクロース結晶を調製することにより、結晶の熱物性は大きく変化し、20℃以上もの融点の相違が生じることが明らかとなった。KCl および NaCl を結晶化糖液中に添加すると、融点の高い結晶が調製され、MgCl₂ および CaCl₂ を結晶化糖液中に添加すると融点の低い結晶が調製された。また、K₂CO₃、乳酸ナトリウムおよび酢酸ナトリウムを結晶化糖液中に添加すると、融点の高い結晶が調製された。一価アルコールと水の混合比率を変えた混合溶媒中で結晶を調製することにより、様々な融点のスクロース結晶が調製された。したがって、特定の塩を結晶化前の糖液に適量添加するか、あるいは適当な混合比の一価アルコールと水の混合溶媒中で結晶を調製することにより、スクロース結晶の融点を制御することが可能である。

上述のように、Pure crystal と試薬のスクロース (Merck 社製) の熱物性の相違は、結晶中に存在する不純物および水分の影響や、アモルファスが存在することでは説明できなかった。また、スクロース結晶の熱物性は結晶化糖液中に共存する物質に影響を受けた。また、一価アルコールと水の混合溶媒中で調製した結晶の熱物性は、水とアルコールの混合比を変えることにより変化した。これらのことから、結晶構造の違いが熱物性の相違を引き起こしている可能性が示唆された。そこで、熱物性の異なるスクロース結晶の構造解析を行なった。単結晶 X 線により解析すると、熱物性は異なっても空間群は同じであり、結晶構造に大きな違いは認められなかった。しかしながら、偏光面を回転させた時のラマンスペクトルに関して、一般化二次元相関分光法により解析することにより、熱物性の異なるスクロース結晶の構造は異なっており、その違いは、スクロース分子間あるいは分子内の水素結合様式にあることが示唆された。水素結合様式の違いがあれば、融点は大きく変わりうる。したがって、スクロース結晶の融点の相違が、スクロース分子間および分子内の水素結合様式の違いに由来している可能性が考えられた。

これまで述べてきたように、融点の異なるスクロース結晶が存在する理由が結晶内に微量に取り込まれている溶媒や不純物のみの影響であるとは考えにくい。スクロース分子が結晶化する際に、溶液中のスクロース分子のコンホメーションや分子の周囲の環境

(溶媒和の状態)が、溶解している不純物の電気的性質や溶媒の比誘電率によって変動し、調製される結晶の構造に反映し、融点の異なる結晶が調製された可能性が示唆された。

今後の課題としては、熱物性の大きく異なるスクロース結晶の結晶構造の違いを詳細に調べ、その結晶構造の違いが、融点の相違が生じている直接的な原因であるかどうかを明らかにすることが挙げられる。将来の課題としては、融点の異なるスクロース結晶を意図的に生産し、食品、医薬品に加えて、工業製品の原料として積極的に利用し、砂糖の新たな需要を喚起していくことが望まれる。

参考文献

- 合原眞, 井出悌, 栗原寛人: 現代の無機化学, 三共出版, p.79, (1991)
- Baikow V. E.: Manufacture and refining of raw cane sugar. Elsevier, Amsterdam, 303-316, (1982)
- Bento L. S. M.: Regeneration of decolorizing ion exchange resins – a new approach. *Zuckerindustrie*, **122**, 304-310, (1997)
- Bento L. S. M.: Ion exchange resins for decolorization. *International Sugar Journal*, **100**, 111-117, (1998)
- Bravo L.: Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, *Nutrition Reviews*, **56**, 317-333, (1998)
- Brown G. M., Levy H. A.: Further refinement of the structure of sucrose based on neutron-diffraction data, *Acta Crystallographica*, **B29**, 790-797, (1973)
- Budavari S.: *The Merck Index 13th ed.*, Whitehouse Station, NJ, p.8965. (1996)
- Cadogan J. I. G., Ley S. V., Pattenden G. Raphael R. A., Rees C. W. Eds.: *Dictionary of Organic Compounds*, 6th ed., Chapman & Hall, London, Vol. 6, p.5688, (1996)
- Cartier S., Theoleyre M. A. and Decloux M.: Treatment of sugar decolorizing resin regeneration waste using nanofiltration. *Desalination*, **113**, 7-17, (1997)
- Carvalho L. C. C.: Prospects of ethanol and sugar in Brazil, *International Sugar Journal*, **101**, 574-577, (1999)
- Cooper J. M.: Pharmaceutical applications of sucrose or “does a spoonful of sugar really help the medicine go down?”, *International Sugar Journal*, **104**, 301-305, (2002)
- Clarke M. A.: Sugars and Nonsugars in Sugarcane, in *Cane Sugar Handbook 12th ed.*, Ed. Chen J. C. P. and Chou C. C., John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.21-39, (1993)
- Eggleston G., Vercellotti J. R., Edey L. A., Clarke M. A.: Effects of salts on the initial thermal degradation of concentrated aqueous solutions of sucrose, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **15**, 81-94, (1996a)
- Eggleston G., Morrell B. J. T., Vercellotti J. R.: Use of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis to characterize the thermal degradation of crystalline sucrose and dried sucrose – salt residues, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 3319-3325, (1996b)
- Gloria H., Sievert D.: Changes in the physical state of sucrose during dark chocolate processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 2433-2436, (2001)

- Grimsey I. M., Herrington T. M.: The formation of inclusions in sucrose crystals, *International Sugar Journal*, **96**, 504-514, (1994)
- 浜口栄次郎, 桜井芳人編: シュガーハンドブック, 朝倉書店, p.409, (1964)
- 濱口宏夫, 平川暁子: ラマン分光法, 学会出版センター, (1988)
- Hanson J. C., Sieker L. C., Jensen L. H.: Sucrose: X-ray refinement and comparison with neutron refinement, *Acta Crystallographica*, **B29**, 797-808, (1973)
- Hirschmüller H.: Physical properties of sucrose, in *Principles of Sugar Technology*, Ed. Honig P., Elsevier, Amsterdam, p.20, (1953)
- Horwitz W. Ed.: *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*, AOAC, Washington, p.429, (1960)
- 今堀和友, 山川民夫: 生化学辞典 第3版, 東京化学同人, p.730, (1998)
- ICUMSA: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, *ICUMSA Methods Book*, (1994)
- Jolly L.: The commercial viability of fuel ethanol from sugar cane, *International Sugar Journal*, **103**, 117-125, 142-143, (2001)
- 鴨田稔: 砂糖結晶の性質並びに製造工程がそれに及ぼす影響, 精糖技術研究会誌, **9**, 158-238, (1960)
- 堅正五郎, 富松孝生: イオン交換樹脂再生排水の電気処理について, 精糖技術研究会誌, **27**, 95-101, (1977)
- Kishihara S., Fujii S.: Development of an automatic laboratory boiling pan, *International Sugar Journal*, **96**, 451-456, (1994)
- Kishihara S., Fujii S., Komoto M.: Ultrafiltration of cane juice influence of flux and quality of permeate. *International Sugar Journal*, **83**, 35-39, (1981)
- Kishihara S., Fujii S.: Effect of clarification of sugar solution by ultrafiltration on crystallization of sucrose. *Proceedings SPRI 2000 Conference on Sugar Processing Research*, 176-185, (2000)
- Kishihara S., Fujii S., Komoto M.: Elimination of high-molecular impurities in refined cane sugar by ultrafiltration and influence of the impurities on the permeation flux, *Membrane*, **8**, 371-374, (1983)
- 岸原士郎, 河本正彦: 膜分離法による糖液脱色用イオン交換樹脂再生廃液の再生利用, 精糖技術研究会誌, **28**, 61-69, (1978)
- Kishihara S., Tamaki H., Fujii S., Komoto M.: Clarification of technical sugar solutions through a dynamic membrane formed on a porous ceramic tube, *Journal of Membrane Science*, **41**, 103-114, (1989)
- Kishihara S., Tamaki H., Wakiuchi N., Fujii S.: Effect of ultrafiltration of factory sugar solution on growth of sucrose crystals, *International Sugar Journal*, **95**,

273-277, (1993)

- 岸原士郎, 脇内成昭, 細川友宏, 藤井 聰, 玉城 一: 精糖技術研究会誌, **45**, 1-10, (1997)
- 神戸博太郎, 小澤丈夫編: 新版熱分析, 講談社サイエンティフィク, p.247-251, (1992)
- Kous S. F. S., Alhamed A. A.: Solvent partitioning for raw sugar refining, *International Sugar Journal*, **101**, 571-572, (1999)
- Kumaresan R., Babu S. M.: Crystal growth and characterization of sucrose single crystals, *Materials Chemistry and Physics*, **49**, 83-86, (1997)
- Lyle O.: *Technology for Sugar Refinery Workers 3rd ed.*, p.634, Chapman & Hall, London, (1957)
- MacDonald S. E. M. and Thompson J. C.: Trials on continuous ion exchange decolorization. *International Sugar Journal*, **99**, 215-224, (1997)
- Miki T., Saito S., Kamoda M.: Composition of polysaccharides in carbonated beverage floc. *International Sugar Journal*, **77**, 67-69, (1975)
- 三宅捷, 林金雄: 炭水化物概論, 岩波書店, p.320, (1949)
- Miyata N., Iwahori K., Fujita M.: Manganese-independent and -dependent decolorization of melanoidin by extracellular hydrogen peroxide and peroxidases from *Coriolus hirsutus* pellets, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **85**, 550-553, (1998)
- Moreira M. T., Palma C., Feijoo G., Lema J.: Decolorization of ion-exchange effluents derived from sugar-mill operations by *Bjerkandera* sp.BOS55. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **40**, 125-129, (1997)
- Nakasone Y., Takara K., Wada K., Tanaka J., Yogi S., Nakatani N.: Antioxidative compounds isolated from kokuto, non-centrifugal cane sugar. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **60**, 1714-1716, (1996)
- National Research Council of USA: *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, McGraw Hill, New York, Vol. 1, p.247, (1926)
- 永井和則: 砂糖結晶の熔融温度に関する知見, 精糖技術研究会誌, **32**, 9-11, (1983)
- 長倉三郎 他編: 理化学辞典 第5版, 岩波, p.1104, (1998)
- 日本化学会編: 化学便覧 (基礎編Ⅱ) 4版, 丸善, pp. 498-503, (1993)
- Noda I.: Generalized Two-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and Other Types of Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **47**, 1329-1336, (1993)
- 岡崎敏, 坂本一光: 溶媒とイオン-非水電解質溶液の化学, 谷口印刷出版部, p.360, (1990)
- 恩田房雄, 伊藤汎, 三木健: イオン交換樹脂再生着色廃液の脱色, 精糖技術研究会, **25**, 53-60, (1975)

- オルガノ株式会社編：イオン交換樹脂その技術と応用，株式会社ジェイ・オー・クリエイト，(1985)
- Otsuka M., Ohtani H., Kaneniwa N., Higuchi S.: Isomerization of lactose in solid-state by mechanical stress during grinding, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **43**, 148-153, (1991)
- 尾崎幸洋，岩崎秀夫：生体分子分光学入門，共立出版，(1992)
- Palla G.: Isolation and identification of phenolics glucoside in liquid sugars from cane molasses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **30**, 764-766, (1982)
- Paton N. H., Smith P.: Colorant adsorption in the refinery, *International Sugar Journal*, **85**, 102-105, 139-145, (1983)
- Paton N. H., Smith P., Mabry T. J.: Identification of flavonoid compounds in HPLC separation of sugarcane colorants. *International Sugar Journal*, **87**, 213-215, (1985)
- Paton N. H.: Sugarcane phenolics and first expressed juice colour. – Part II. Concentration of phenolics in sugarcane and colour of first expressed juice. *International Sugar Journal*, **94**, 157-160, (1992)
- Powers H. E. C.: Sucrose crystal inclusions, *Nature*, **182**, 715-717, (1958)
- Richards G. N.: Initial steps in thermal degradation of sucrose, *International Sugar Journal*, **88**, 145-148, (1986)
- Richards G. N.: Chapter 16, Effect of impurities on degradation of sucrose under processing conditions, in *Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane*, Ed. Clarke M. A., Godshall M. A., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp.253-264, (1988)
- Roberts E. J., Godshall M. A., Carpenter F. G., Clarke M. A.: Composition of soluble indigenous polysaccharides from sugar cane, *International Sugar Journal*, **78**, 163-165, (1976)
- Roos Y.: Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates, *Carbohydrate Research*, **238**, 39-48, (1993)
- Roos Y., Karel M.: Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models, *Journal of Food Science*, **56**, 38-43, (1991)
- 斎藤祥治，三木健，伊藤汎，鴨田稔：砂糖類中の微量成分（第二報）有機酸のガスクロマトグラフィによる定量，精糖技術研究会誌，**33**，31-37，(1984)
- 坂井正康：バイオマスが拓く 21 世紀エネルギー，森北出版株式会社，p.68，(1998)
- 桜井芳人，斉藤道雄，東 秀雄，鈴木明治編：総合食料工業，恒星社厚生閣，p.99-130，(1970)
- 精糖技術研究会編：製糖便覧，朝倉書店，(1962)

- Shah S. V., Chakradeo Y. M.: A note on the melting point of cane sugar, *Current Science*, **3**, 652-653, (1936)
- Singleton V. L., Rossi J. A.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**, 144-158, (1965)
- 篠原 智, 門田元一: 砂糖結晶に含有されている酸性エタノール不溶物質について, 精糖技術研究会誌, **26**, 53-60, (1976)
- Smith P., Paton N. H.: Sugarcane Flavonoids. *Sugar Technology Review*, **12**, 117-142, (1985)
- 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: 黒糖の非ショ糖画分におけるフェノール性抗酸化成分, 日本農芸化学会誌, **74**, 885-890, (2000)
- 玉城一, 高岡成介, 岸原士郎, 藤井聰: 固定化増殖担子菌による廃糖蜜の脱色, 日本食品工業学会誌, **36**, 827-831, (1989)
- te Booy M. P. W. M., de Ruiter R. A., de Meere A. L. J.: Evaluation of the physical stability of freeze-dried sucrose-containing formulations by differential scanning calorimetry, *Pharmaceutical Research*, **9**, 109-114, (1992)
- Vanhal I., Blond G.: Impact of melting conditions of sucrose on its glass transition temperature, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 4285-4290, (1999)
- Wilson M. E., Hu M., Kurth M. J., Hsieh Y. L., Krochta J. M.: Preparation and characterization of lactitol-based poly(ether polyol)s for rigid polyurethane foam, *J. Applied Polym. Sci.*, **59**, 1759-1768, (1996)
- Wyse R.: Chapter II, The sugarbeet and chemistry, The sugarbeet and sucrose formation, in *Beet sugar thechnology 2d. ed.*, McGinnis R. A. Ed., BEET SUGAR DEVELOPMENT FOUNDATION, pp.25-74, (1971)
- 山根嶽雄: 甘蔗糖製造法, 光琳書院, (1966)
- 米澤勝衛, 佐々木義之, 今西茂, 藤井宏一: 生物統計学, 朝倉書店, (1988)

付録

Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$ of Pure crystal

atom	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0.2134(7)	0.3015(7)	-0.0831(4)	3.0(1)
O(2)	0.1309(6)	0.4461(5)	0.1223(4)	1.86(9)
O(3)	0.1422(8)	0.0309(7)	0.1509(6)	3.8(1)
O(4)	-0.2043(8)	0.0979(7)	0.1912(5)	3.2(1)
O(5)	-0.2482(6)	0.4105(6)	0.2708(4)	2.5(1)
O(6)	0.1073(6)	0.5000(5)	0.3282(4)	1.79(9)
O(7)	-0.1222(6)	0.6100(6)	0.4696(4)	2.4(1)
O(8)	0.2963(6)	0.5276(6)	0.5736(4)	2.3(1)
O(9)	0.5906(6)	0.7488(7)	0.5215(4)	2.5(1)
O(10)	0.4599(7)	0.6085(7)	0.1737(5)	2.9(1)
O(11)	0.1847(6)	0.7511(6)	0.2884(4)	2.01(9)
C(1)	0.3145(9)	0.2769(8)	0.0427(6)	2.4(1)
C(2)	0.2034(9)	0.2951(8)	0.1409(6)	2.1(1)
C(3)	0.056(1)	0.1751(9)	0.1252(6)	2.4(1)
C(4)	-0.065(1)	0.2096(8)	0.2134(6)	2.3(1)
C(5)	-0.1361(9)	0.3714(8)	0.1888(6)	1.9(1)
C(6)	0.0141(9)	0.4875(7)	0.1994(5)	1.7(1)
C(7)	-0.0442(9)	0.7161(8)	0.3965(6)	2.2(1)
C(8)	0.1316(8)	0.6526(7)	0.3756(6)	1.7(1)
C(9)	0.2853(8)	0.6563(7)	0.4942(6)	1.7(1)
C(10)	0.4456(9)	0.6796(8)	0.4350(6)	1.9(1)
C(11)	0.3712(8)	0.7851(8)	0.3245(6)	1.9(1)
C(12)	0.4522(9)	0.7641(8)	0.2108(7)	2.5(2)
H(1)	0.3620(9)	0.1755(8)	0.0485(6)	3.0(2)
H(2)	0.4084(9)	0.3497(8)	0.0603(6)	3.0(2)
H(3)	0.2775(9)	0.2874(8)	0.2238(6)	2.6(2)
H(4)	-0.011(1)	0.1764(9)	0.0398(6)	3.0(2)
H(5)	0.000(1)	0.2019(8)	0.2990(6)	2.8(2)
H(6)	-0.2050(9)	0.3749(8)	0.1040(6)	2.2(2)
H(7)	-0.0357(9)	0.5853(7)	0.1722(5)	2.1(1)
H(8)	-0.1232(9)	0.7319(8)	0.3164(6)	2.7(2)

H(9)	-0.0230(9)	0.8115(8)	0.4406(6)	2.7(2)
H(10)	0.2727(8)	0.7457(7)	0.5422(6)	2.0(2)
H(11)	0.4805(9)	0.5840(8)	0.4052(6)	2.3(2)
H(12)	0.3866(8)	0.8892(8)	0.3524(6)	2.2(2)
H(13)	0.5691(9)	0.8043(8)	0.2314(7)	3.1(2)
H(14)	0.3832(9)	0.8201(8)	0.1413(7)	3.1(2)

$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Anisotropic Displacement Parameters of Pure crystal

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(1)	0.045(3)	0.044(3)	0.028(2)	-0.008(3)	0.018(2)	-0.005(2)
O(2)	0.024(2)	0.025(2)	0.023(2)	-0.001(2)	0.009(2)	0.000(2)
O(3)	0.060(4)	0.022(3)	0.070(4)	0.010(3)	0.027(3)	0.007(3)
O(4)	0.054(3)	0.030(3)	0.044(3)	-0.016(3)	0.024(3)	-0.010(2)
O(5)	0.029(2)	0.040(3)	0.030(2)	0.003(2)	0.013(2)	-0.003(2)
O(6)	0.026(2)	0.019(2)	0.023(2)	0.001(2)	0.006(2)	0.000(2)
O(7)	0.023(2)	0.038(3)	0.034(2)	0.004(2)	0.016(2)	0.000(2)
O(8)	0.031(3)	0.031(3)	0.023(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.006(2)
O(9)	0.027(3)	0.041(3)	0.028(2)	-0.000(2)	0.006(2)	-0.005(2)
O(10)	0.036(3)	0.039(3)	0.039(3)	0.004(2)	0.017(2)	-0.008(2)
O(11)	0.022(2)	0.029(2)	0.026(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.006(2)
C(1)	0.031(4)	0.026(4)	0.037(4)	0.001(3)	0.010(3)	-0.005(3)
C(2)	0.031(4)	0.028(3)	0.022(3)	0.002(3)	0.009(3)	-0.002(3)
C(3)	0.042(4)	0.025(3)	0.026(3)	-0.002(3)	0.012(3)	-0.005(3)
C(4)	0.034(4)	0.031(4)	0.025(3)	-0.008(3)	0.010(3)	-0.007(3)
C(5)	0.023(3)	0.027(4)	0.019(3)	-0.001(3)	-0.000(2)	-0.003(3)
C(6)	0.028(3)	0.016(3)	0.022(3)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.004(2)
C(7)	0.020(3)	0.030(4)	0.035(3)	0.001(3)	0.009(3)	0.000(3)
C(8)	0.025(3)	0.015(3)	0.027(3)	0.001(3)	0.011(3)	-0.003(2)
C(9)	0.017(3)	0.021(3)	0.024(3)	-0.000(3)	0.002(2)	-0.004(2)
C(10)	0.025(3)	0.024(3)	0.024(3)	-0.005(3)	0.007(2)	-0.005(3)
C(11)	0.020(3)	0.022(3)	0.027(3)	-0.001(3)	0.002(2)	-0.001(3)
C(12)	0.032(4)	0.031(4)	0.034(3)	-0.003(3)	0.015(3)	0.005(3)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$

Atomic coordinates and B_{iso}/B_{eq} of the crystal prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K_2CO_3

atom	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0.2130(6)	0.3031(6)	-0.0824(4)	3.32(9)
O(2)	0.1314(5)	0.4475(5)	0.1222(4)	2.33(8)
O(3)	0.1416(7)	0.0308(6)	0.1507(5)	4.1(1)
O(4)	-0.2023(6)	0.0990(6)	0.1918(4)	3.4(1)
O(5)	-0.2489(5)	0.4113(5)	0.2697(4)	2.81(8)
O(6)	0.1091(5)	0.5000(4)	0.3288(3)	2.02(7)
O(7)	-0.1215(5)	0.6104(5)	0.4692(4)	2.94(8)
O(8)	0.2957(5)	0.5288(5)	0.5735(3)	2.49(8)
O(9)	0.5909(5)	0.7484(5)	0.5219(3)	2.74(8)
O(10)	0.4602(6)	0.6090(6)	0.1733(4)	3.28(9)
O(11)	0.1841(4)	0.7536(5)	0.2878(3)	2.31(7)
C(1)	0.3136(7)	0.2765(7)	0.0437(5)	2.8(1)
C(2)	0.2037(7)	0.2950(7)	0.1406(5)	2.5(1)
C(3)	0.0571(7)	0.1768(7)	0.1258(5)	2.5(1)
C(4)	-0.0635(7)	0.2107(7)	0.2138(5)	2.4(1)
C(5)	-0.1361(7)	0.3714(7)	0.1871(5)	2.3(1)
C(6)	0.0148(7)	0.4893(6)	0.1991(5)	2.1(1)
C(7)	-0.0425(7)	0.7172(7)	0.3966(5)	2.4(1)
C(8)	0.1298(7)	0.6546(6)	0.3762(5)	2.0(1)
C(9)	0.2864(6)	0.6566(6)	0.4932(5)	2.1(1)
C(10)	0.4460(6)	0.6809(7)	0.4353(5)	2.1(1)
C(11)	0.3723(7)	0.7861(6)	0.3238(5)	2.1(1)
C(12)	0.4533(8)	0.7640(7)	0.2123(5)	2.8(1)
H(1)	0.3594(7)	0.1747(7)	0.0487(5)	3.4(1)
H(2)	0.4090(7)	0.3479(7)	0.0615(5)	3.4(1)
H(3)	0.2779(7)	0.2870(7)	0.2229(5)	3.0(1)
H(4)	-0.0100(7)	0.1787(7)	0.0410(5)	3.0(1)
H(5)	0.0013(7)	0.2040(7)	0.2990(5)	3.0(1)
H(6)	-0.2043(7)	0.3743(7)	0.1026(5)	2.8(1)

H(7)	-0.0350(7)	0.5870(6)	0.1726(5)	2.6(1)
H(8)	-0.1211(7)	0.7335(7)	0.3168(5)	2.9(1)
H(9)	-0.0214(7)	0.8121(7)	0.4408(5)	2.9(1)
H(10)	0.2740(6)	0.7457(6)	0.5413(5)	2.6(1)
H(11)	0.4814(6)	0.5857(7)	0.4056(5)	2.6(1)
H(12)	0.3884(7)	0.8900(6)	0.3510(5)	2.5(1)
H(13)	0.5711(8)	0.8029(7)	0.2332(5)	3.4(2)
H(14)	0.3857(8)	0.8210(7)	0.1434(5)	3.4(2)

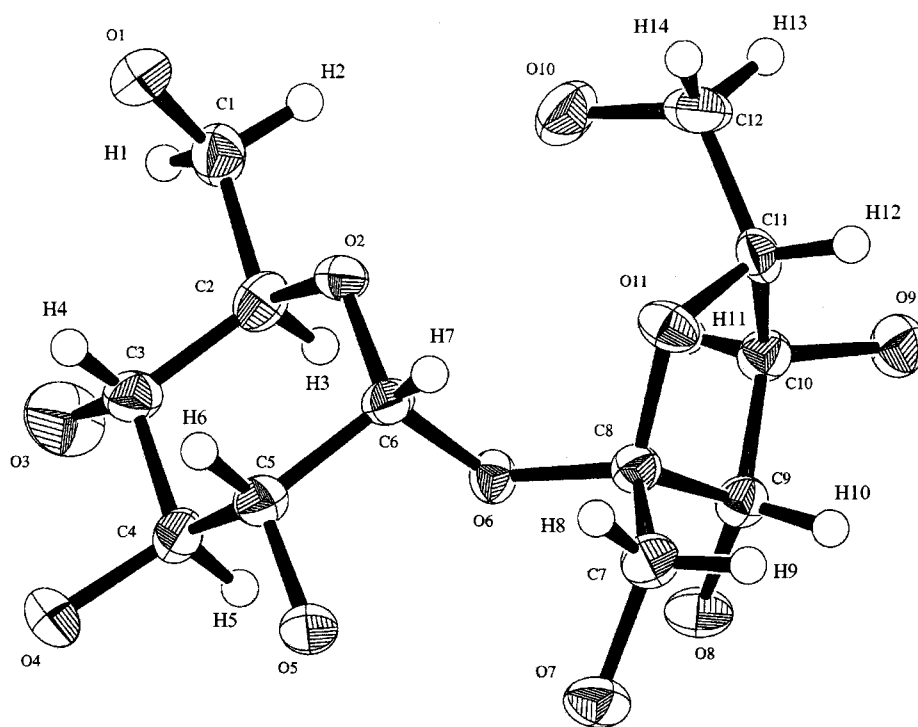
$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Anisotropic Displacement Parameters of the crystal prepared in aqueous solution supplemented with 0.1% K₂CO₃

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(1)	0.052(2)	0.045(3)	0.033(2)	-0.009(2)	0.017(2)	-0.004(2)
O(2)	0.035(2)	0.027(2)	0.030(2)	-0.002(2)	0.015(2)	0.000(2)
O(3)	0.061(3)	0.029(2)	0.071(3)	0.011(2)	0.029(2)	0.006(2)
O(4)	0.055(3)	0.035(2)	0.046(2)	-0.018(2)	0.023(2)	-0.009(2)
O(5)	0.031(2)	0.039(2)	0.039(2)	-0.004(2)	0.013(2)	-0.003(2)
O(6)	0.030(2)	0.021(2)	0.025(2)	0.002(1)	0.004(1)	0.001(1)
O(7)	0.031(2)	0.044(2)	0.041(2)	-0.002(2)	0.017(2)	0.001(2)
O(8)	0.033(2)	0.035(2)	0.029(2)	0.003(2)	0.011(1)	0.008(2)
O(9)	0.029(2)	0.042(2)	0.031(2)	-0.003(2)	0.001(1)	-0.004(2)
O(10)	0.042(2)	0.047(3)	0.039(2)	0.001(2)	0.015(2)	-0.010(2)
O(11)	0.027(2)	0.031(2)	0.030(2)	0.000(2)	0.005(1)	0.010(2)
C(1)	0.033(3)	0.033(3)	0.042(3)	-0.000(2)	0.009(2)	-0.007(2)
C(2)	0.035(3)	0.030(3)	0.030(3)	0.007(2)	0.005(2)	0.001(2)
C(3)	0.037(3)	0.029(3)	0.030(3)	0.002(2)	0.014(2)	-0.000(2)
C(4)	0.038(3)	0.028(3)	0.028(3)	0.000(2)	0.010(2)	-0.002(2)
C(5)	0.032(3)	0.029(3)	0.030(3)	-0.005(2)	0.013(2)	-0.001(2)
C(6)	0.029(2)	0.031(3)	0.022(2)	-0.004(2)	0.008(2)	-0.001(2)
C(7)	0.029(2)	0.026(3)	0.037(3)	0.001(2)	0.012(2)	0.001(2)
C(8)	0.028(3)	0.021(3)	0.028(2)	-0.001(2)	0.007(2)	-0.000(2)
C(9)	0.024(2)	0.029(3)	0.029(3)	0.002(2)	0.011(2)	-0.003(2)
C(10)	0.019(2)	0.033(3)	0.030(3)	-0.002(2)	0.006(2)	-0.003(2)

C(11)	0.025(2)	0.020(3)	0.035(3)	-0.002(2)	0.008(2)	-0.001(2)
C(12)	0.035(3)	0.037(4)	0.035(3)	-0.005(2)	0.013(2)	0.000(2)

The general temperature factor expression: $\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$



Structure of molecule of sucrose

謝辞

本論文をまとめるにあたり，御指導，御鞭撻を賜りました，神戸大学農学部，杉本幸裕教授，脇内成昭助教授，大野隆教授，山形裕士教授，岸原士郎名誉教授，藤井聰名誉教授に心より感謝の意を表します。

本研究を行なうにあたり，適切な御指導をいただきました，神戸薬科大学，大塚誠助教授に感謝いたします。また，構造解析を行なうにあたり，適切な御指導をいただきました，神戸大学大学院自然科学研究科，田中文幸助手に感謝いたします。また，ポリフェノールの回収に関して，御指導いただきました，琉球大学農学部，玉城一助教授に感謝いたします。また，DSC分析装置を貸していただくとともに，試料を御供与下さいました，伊藤忠製糖株式会社，川崎耕治研究所長に感謝いたします。また，ミネラルの定量および統計処理について御指導いただきました，神戸大学農学部，鈴木武志助手に感謝いたします。

最後に，本研究に惜しみない協力を下さいました，青木真一氏，菅健太郎氏，仲井奈応子氏を始めとする神戸大学農学部生物機能化学科植物資源利用化学研究室の皆様感謝いたします。