



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。



【 3 3 7 】

氏 名・(本 籍) 奥野 雅浩 (兵庫県)
博士の専攻分野の名称 博士(農学)
学 位 記 番 号 博い第79号
学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当
学位授与の 日 付 平成16年3月31日

【 学位論文題目 】

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

審 査 委 員

主 査 教 授 杉本 幸裕
教 授 大野 隆
教 授 山形 裕士
助教授 脇内 成昭

(氏名： 奥野 雅浩 NO. 1)

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異なることを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

(氏名： 奥野 雅浩 NO. 2)

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。水素結合様式に違いがあれば、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。

(氏名： 奥野 雅浩 NO.3)

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。

氏名	奥野 雅浩		
論文 題目	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		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	杉本 幸裕
	副査	教授	大野 隆
	副査	教授	山形 裕士
	副査	助教授	脇内 成昭
	副査		
要 旨			
<p>概要</p> <p>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おこなわれている。現行の製糖工程においては、二つの大きな問題がある。一つは、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伴い、塩廃液やアルカリ廃液が生じることである。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の着色が大きいために、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、河川への放流が困難である。</p> <p>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℃と幅がある。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、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。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。</p> <p>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おこなっている。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、スクロース結晶の構造解析をおこなっている。</p> <p>第1章では、本研究をはじめに至った背景について述べている。</p> <p>第2章では、糖液の新しい脱色剤として ODS に着目し、製糖工程への応用の可能性を探索している。ODS が、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を明らかにしている。それに加えて、糖液の脱色に用いた ODS が 50%エタノール水溶液により再生できることを示している。再生廃液から蒸留によりエタノールを回収できるため、ODS の利用により廃液を必要とすることができる。ODS はイオン交換樹脂に比べて高価であり、エタノールの蒸留にも費用が必要となるが、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論じている。</p> <p>第3章では、製糖工程の初期段階において糖液を ODS で清浄する新しい製糖工程について検討し、その有効性について論じている。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る。得られた糖液から、色価の低いスクロース結晶を回収している。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る。以上のように、ODS を利用した糖液の清浄工程を組み込むことで、廃液の排出量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している。</p> <p>上記の新規甘蔗糖製造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。第4章では、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ている。世界中で市販されているグラニュー糖の DSC 分析をおこなった結果、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ている。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ている。一方、Pure crystal を粉碎すると、粉碎時間を長くするにつれて融点が高くなることを見出している。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、融点測定前の粉碎程度の違いが考えられると述べている。この点をさらに詳しく検討し、結</p>			

氏名

奥野 雅浩

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ている。Pure crystal と試薬のスクロースの融点および 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ると述べている。

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られれば、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。第 5 章では、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ている。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としている。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る。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る。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る。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ことを論じている。

第 4 章で論じているように、Pure crystal と試薬のスクロースの熱物性の相違は、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、第 5 章で論じているように、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。第 6 章では、熱物性の異なるスクロース結晶の構造解析をおこなっている。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いことを述べている。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ることを見出した。水素結合様式の違いがあれば、融点は大きく変わりうる。このことから、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について論じている。

以上のように、本研究は、現行の製糖工程で生じている問題の解決法と、融点の異なるスクロース結晶が存在する原因について研究したものであり、付加価値の高い副産物を得る可能性のある新規製糖工程を開発したことと、融点の異なるスクロース結晶が存在する原因が結晶構造の違いに由来するという点について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の奥野雅浩は、博士（農学）の学位を得る資格があると認める。