

黒糖の製造工程におけるアミノ酸の変動

仲宗根洋子*・池間洋一郎**・小林彰夫***

Yoko NAKASONE, Yoichiro IKEMA and Akio KOBAYASHI: Changes in the composition of amino acids during manufacturing process of non-centrifugal cane sugar(Kokuto)

Summary

According to our previous study, the formation of the flavor of Kokuto appeared to be depending on the reactivity of amino acids that exist particularly in cane juice.

In the present study, amino acids were analyzed in mixed juice, clarified juice, syrup, high syrup, and the product (Kokuto) obtained from various stages of manufacturing Kokuto. The yield of Kokuto on the mixed juice basis was in the range of 13 to 15% (Table 1). Under the condition of the Kokuto manufacture, a total content of amino acids was 0.06% as a minimum with mixed juice and 0.4% as a maximum with high syrup as shown in Table 2. This result showed that the amino acids were not necessarily removed in the process of manufacturing Kokuto but became condensed together with sucrose.

The respective samples from the Kokuto manufacturing process were found to contain more than twenty kinds of amino acid, of which 70 to 80% were composed of acidic amino acids such as Asp, Asn, Glu, and Gln. Among the acidic amino acids, Asp plus Asn, and Glu plus Gln accounted for 60 to 70% and 11 to 14%, respectively.

In addition, found was that the content of amides amounted to two to four times more than that of amino acids.

緒 言

黒糖は甘蔗汁からつくられる含蜜糖でありその製法上甘蔗に存在する色素、無機成分、脂質など蔗糖以外の生体成分や加工中に生ずる有機物を含有するので、原料糖、和三盆糖、三温糖および精製糖の分蜜糖に比較して蔗糖純度の劣る甘味料である。

*琉球大学農学部農芸化学科

**沖縄県工業試験場

***お茶の水女子大学家政学部食物学科

琉球大学農学部学術報告 37: 35~39(1990)

蔗糖以外の化合物の存在が黒糖の品質や風味を特徴づけているとすれば、製糖工程上の成分変化を調べることは黒糖の品質向上あるいは食品素材としての利用の観点から重要であろう。黒糖のフレーバー研究中¹⁾に、蔗汁中のアミノ酸がそのフレーバー生成に深くかかわっている可能性が示唆された。アミノ酸については、古くから分析されており、これまでに蔗汁^{2,3,4)}、甘蔗の梢頭部⁴⁾、廃糖蜜^{5,6)}および砂糖類⁷⁾のアミノ酸についての多くの報告がある。和三盆糖⁸⁾ではその製糖工程におけるアミノ酸変化を報告している。

本報では、黒糖製造工程の、一連の混合汁、清浄汁、シラップ、ハイシラップおよび黒糖におけるアミノ酸、還元糖および蔗糖の変化について調べた結果を報告する。

実験方法

試料：1986/1987製糖期における4工程糖液（混合汁、清浄汁、シラップおよびハイシラップ）および最終工程の黒糖を実験試料に用いた。

遊離アミノ酸の調整：各工程より得られる試料を水で希釈し、一定の濃度糖液に調製した。これにエタノールを加え（終濃度75%）45℃で4時間振とう抽出（120rpm）を行った。抽出後遠心（8,000rpm×20min）して上澄液を得、アルコール留去および濃縮後、5C東洋濾紙で濾過し、濾液を定容した。定容液をアミノ酸定量用試料とした。

アミノ酸の定量：L-Leuを標準とするニンヒドリン法は、試料からのアミノ酸抽出条件を検討するとき用いた。アミノ酸の定性定量分析は高速液体クロマトグラフィ（HPLC、日立または島津製）によって行った。グルタミンおよびアスパラギンのアミドの定量は6規定塩酸で110℃、24時間の加水分解後に生ずる相当するアミノ酸より、加水分解前の各々の遊離アミノ酸を差し引いた値を各アミド量とした。

ブリックス（Bx）測定はレフブリックス計による。還元糖はソモギーネルソン法またはHPLC法により測定した。蔗糖の定量はHPLC（Shimazu LC-5A, RI-2A, SCR-101N）により行った。

結果および考察

1. 製糖工程中の糖量の変動

Table 1は、製糖工程における糖含量の変化を示した。圧搾室から製糖部に送られる蔗汁（混合汁）、清浄工程で石灰を含む沈殿物を除去した糖液（清浄汁）、約Bx60に濃縮した糖液（シラップ）、更に約Bx72に濃縮した濃厚糖液（ハイシラップ）および黒糖の蔗糖をHPLCにより定量し、シラップ以上の高濃度糖液と黒糖は一定濃度に希釈して21±1℃においてそのBxおよびpHを測定した。この表より、実験試料の黒糖収率（歩留）は混合汁に対し13～15%となる。

Table 1. Sugar contents in mixed juice, clarified juice, syrups and product

Sample	Brix	pH	Reducing sugar(%)	Sucrose (%)
	at 21 ± 1 °C			
Mixed juice	13.8	5.2	1.7	11.4
Clarified juice	11.9	6.8	0.2	11.3
Syrup	65.3	7.0	1.0	63.5
High syrup	72.3	6.7	1.2	67.0
Product	93.0	6.4	2.4	86.9

Sugar values indicate % on the wet matter basis. Values are means of three lots.

2. 製糖工程中のアミノ酸の変動

製糖中に得られる一連の糖液並びに黒糖に含まれる遊離アミノ酸を分析した (Table 2)。数字は各試料100g中のmg数で表した。Table 2 より、製糖工程のいずれの試料も、そのアミノ酸組成は少なくとも20種類のアミノ酸およびアミノ化合物から成りたっており、Asn, Asp, Gln, Gluなどの酸性アミノ酸類が主要成分であった。これらの酸性アミノ酸類は、いずれの工程でも全アミノ酸の70~80%を占めた。次に多い γ -ABA, Ala, Thr, SerおよびValは2~5%の範囲にあった。実験試料中に占めるアミノ酸量は、混合汁の0.06%から、最も多くのアミノ酸を含むハイシラップの0.4%までの範囲にあ

Table 2. Free amino acid contents in mixed juice, clarified juice, syrups and product (mg/100g)

Amino acid	Mixed juice	Clarified juice	Syrup	High syrup	Product
Asp	10.69	6.62	39.30	54.00	58.35
Gln	6.90	4.53	25.57	35.48	35.66
Thr	2.24	0.84	5.10	8.43	6.86
Asn	26.04	22.44	144.63	224.51	188.45
Ser	2.09	1.31	7.88	11.91	9.54
Glu	0.24	2.22	14.70	17.65	16.74
Pro	0.18	0.26	1.50	1.75	2.62
Gly	0.22	0.13	1.01	1.46	2.03
Ala	2.42	1.50	9.56	12.65	13.02
Cys	0.03	0.02	—	—	—
Val	1.24	0.77	4.79	6.42	5.71
Met	0.57	0.88	4.43	5.20	4.13
Ile	0.84	0.55	3.07	3.89	2.87
Leu	0.83	0.49	2.60	3.20	5.70
Tyr	0.57	0.37	2.25	2.71	3.06
Phe	0.56	0.22	1.25	1.57	1.88
β -Ala	0.14	0.08	0.51	0.63	1.17
γ -ABA	3.16	1.06	6.52	7.87	8.99
His	0.82	0.64	3.40	4.34	4.07
Lys	0.70	0.32	1.88	2.29	0.26
Arg	0.48	0.36	1.80	2.48	1.57
Total	60.96	45.61	281.75	408.44	372.68

Values are means of three lots. Coefficient of variations of the mean are less than 0.03. The most amino acids and glutamic acid were determined with the Shimadzu LC-4A and Hitachi-835 amino acid analyzer, respectively. Asn and Gln were calculated from the difference of the amounts of Asp and Glu before and after acid hydrolysis.

ることがわかった。和三盆糖や原料糖のような分蜜糖では、アミノ酸も不純物としてその製造工程が進むに従って減少するが、黒糖では、清浄工程において大部分のきょう雑物とともに10%程度のアミノ酸の除去を行った後は濃縮操作によって製造が行われるので、Table 2 に示すように、清浄汁中のアミノ

酸が濃縮された状態を示している。即ち、黒糖製糖工程において、個々のアミノ酸については変動しているものの、分蜜糖ほどにはアミノ酸の除去は行われなかったことを示した。実際、混合汁に対する黒糖の収率を考慮したときの全アミノ酸量は、混合汁、清浄汁、シラップ、ハイシラップおよび黒糖では、それぞれ、61,55,62,80および56 (mg%) であった。この数字は清浄工程で10%程度減少後、ハイシラップから製品ができる仕上げ工程で30%のアミノ酸が減少したことを示す。石灰清浄法によって23%のアミノ酸が除去されるという報告⁹⁾よりも、本黒糖製造における清浄工程のアミノ酸除去率は低い。

主要成分の酸性アミノ酸およびアミドの変化を全アミノ酸に対する割合でみると、グルタミン系 (Gln+Glu) は10%レベル (11~14%) で推移しているが、アスパラギン系 (Asn + Asp) は当初の60%を維持しつつ製糖がすすむに伴ってハイシラップまで増加し、最終製品の黒糖でやや減少した。いずれの工程においても、アスパラギン系はグルタミン系の4~5倍の含有率を示し、かつ、アミノ酸よりもこれらのアミドを顕著 (2~4倍) に含んでいた。甘蔗の品種や土壌条件によって蔗汁のアミノ酸組成比に違いのあることが報告³⁾されているが、Table 2 に示すように、アスパラギン系がグルタミン系よりも多いのは、甘蔗汁および甘蔗糖では一般的なことと云えそうである。黒糖の製糖条件下で、このようなアミドが著量存在するという点については、今回のアミド測定法もあわせ、なお検討を要する。

生体内のグルタミン酸代謝に関係の深い γ -アミノ酪酸は、混合汁に5.2%含有していたがグルタミン酸の変化量とは異なり、工程が進むにつれて50%減少した。

黒糖には明らかに3~4種類の未知物質が存在した。とくにアスパラギン酸に対する保持時間(t_{RASP})が0.51の化合物はハイシラップまでの糖液には、ほとんど検出されなかったが、黒糖では著量生成した。これはタウリンに近似の保持時間 (T_R) を示すが、黒糖試料の酸加水分解前後のHPLCの T_R からタウリンに相当しない化合物であることがわかった。

ハイシラップでは、感覚的に青くさは消えておりシラップよりも黒糖に近い香気を呈することから、ハイシラップから黒糖への工程におけるアミノ酸の変化が香气生成においては重要であると思われる。

要 約

黒糖の特有香气生成との関係から、黒糖を製造する工程で、低分子量のアミノ酸がどのように変動するかについて調べた。即ち同一工場の一連の混合汁、清浄汁、シラップ、ハイシラップおよび黒糖のアミノ酸について分析を行った。その結果、製糖法の性質もあるだろうが、甘蔗中のアミノ酸は製糖工程ではそれほど減少しなかった。つまり、除去できないでそのまま製品に残存することを示した。即ち混合汁の90%、ハイシラップの70%に相当するアミノ酸が黒糖になお残っていることを意味した。個々のアミノ酸変化の大きさもまた、石灰処理工程を経た清浄汁と130℃付近で水分の蒸発をさせた黒糖とにおいて、とくに観察された。

黒糖には20種類のアミノ酸成分が存在した。いずれの工程でも、主要な成分は酸性アミノ酸およびそのアミドであることがわかった。また黒糖には、他の工程にはほとんど存在しない未知の化合物が見出された。

最後に、アミノ酸 (グルタミン) 分析を快く引受けて下さいましたお茶の水女子大学、本間清一教授、実験試料を恵与下さいました波照間製糖工場の皆様および実験に協力された池間学氏に対し謝意を表します。

引用文献

1. 能勢征子, 小林彰夫, 山西貞, 松井正直, 武居三吉 1983 甘蔗糖密香ソトロンの生成について, 日農化 57, 557~561
2. P.Honig 1953 Principles of sugar technology, Vol 1, 157~177, Elsevier publ. Co.
3. Wiggins L. F., J. H. Williams 1955 Amino acid content of West Indies sugar cane, J. Agric. Food Chem., 3: 341~345
4. Yang Tao-tze, Huang Kuo-ming 1983 The preliminary study of free amino acids in green tops of sugar cane, ISSCT 1366~1372
5. Hashizume T., S. Higa, Y. Sakaki, H. Yamazaki, H. Iwamura and H. Matsuda 1966 Constituents of cane molasses, Agric. Biol. Chem., 30:319~329
6. John M. L. Mee, C. C. Brooks and R. W. Stanley 1979 Amino acid and fatty acid composition of cane molasses. J. Sci. Food Agric., 30:429~432
7. 斉藤祥治, 三木健, 伊藤汎, 鴨田稔 1983 砂糖類中の微量成分, 製糖技術研究会誌 32: 1 ~ 8
8. 松井年行, 山田勝治, 1975 和三盆糖の遊離アミノ酸, 有機酸, 糖. 28:371~376
9. Sharma S. C. and P. C. Johary 1984 Amino acid removal during cane juice clarification, Int. Sugar J., 86: 7 ~11