ノ ー ト

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi*
Vol. 58, No. 12, pp. 1235~1236, 1984]

フィリピン産甘蔗原料糖中のガラクト
マンナン

三 木 健

(精糖工業会技術研究所)

昭和 59 年 6 月 20 日 受 理

A Galactomannan in Philippine
Raw Cane Sugar

Takeshi MIKI

Research Laboratory, Japan Sugar Refiners'
Association, 5-7, Sanbancho, Chiyoda-ku
Tokyo 102

A galactomannan was isolated from Philippine raw cane sugar whose floc-forming potential was positive. The galactomannan was found to contribute to the formation of acid floc in carbonated beverages in the floc test. The galactomannan consisted of D-mannose and D-galactose in a 2.1:1.0 molar ratio. It had $[\alpha]_D^{20} + 96.5$ in water, and had a molecular weight $\sim 3.5 \times 10^6$ by gel filtration. These properties and methylation analysis indicated that the galactomannan was similar to that isolated from Australian raw cane sugar that was reported earlier. (Received June 20, 1984)

わが国の精製糖は主として甘蔗原料糖から作られており、原料糖中の微量成分が精製糖に移行し、加工食品に問題を起こすことがある。炭酸飲料におけるフロックの生成もその 1 つに挙げられる。

著者らはオーストラリア原料糖から作られた精製糖を使用した炭酸飲料で生じた、綿屑状のフロックの原因を追求し、原料糖由来のガラクトマンナンがフロック生成の主要因であることを見出した⁽¹⁻⁴⁾。そして該多糖の化学構造についても概要を明らかにしてきた。本報では、この種のガラクトマンナンがオーストラリア原料糖のみに特異的なものであるのか、あるいは他のフロック陽性の原料糖においても同様に、フロックの生成に関与しているのか否かを、フィリピン原料糖について調べた。

フィリピン甘蔗原料糖 16.8 kg から既報⁽³⁾のアルコー

ル沈殿法ならびに銅複合体再沈殿法により、灰白色の多糖類 (P-A) 1.15 g を得た。P-A の酸加水分解物を既報⁽²⁾の方法によりアルドノニトリルアセテート誘導体にし、Gas Chrom Q (80~100 mesh) に 3% PEGS をコーティングしたカラム (0.3×100 cm) を用い、GLC 分析した。その結果、構成糖として D-ガラクトース 1.0 モル、D-グルコース 3.5 モル、D-マンノース 1.9 モルおよび痕跡のキシロースとアラビノースを検出した。デキストラナーゼおよび α -アミラーゼによる P-A の加水分解物の TLC 分析から、P-A には前報⁽⁴⁾のオーストラリア原料糖の場合と同様に、デキストランとデンプンの混在を確認した。そこで、P-A 500 mg を 0.02 M-リン酸緩衝液 (pH 7.0) 80 ml に溶解し、0.5 ml のデキストラナーゼ (*Chaetomium gracile*, 1300 U/ml, 三共) と 2.0 mg の α -アミラーゼ (*Bacillus subtilis*, 1800 U/mg, ベーリンガー・マンハイム山之内) を加え、38°C, 20 時間反応した。反応液に 3 倍量のエタノールを加え、遠心分離した沈殿物を 30 ml の水に溶解し、セルロース透析膜により、流水中で 45 時間透析した。透析膜内液を減圧濃縮、凍結乾燥後、前報⁽⁴⁾の方法に従って Sephadex G 200 カラム (2.6×40 cm) により、溶出溶媒として水を用いゲル濾過を行い、空隙容積 (V_0) 付近に溶出する最大画分の多糖 (F-I) 210 mg を得た。

F-I の比旋光度は $[\alpha]_D^{20} + 96.5^\circ$ ($c=0.3$, H_2O) を示し、前報のオーストラリア原料糖のガラクトマンナン (+97.3°) に近似した値であった。また酸加水分解物の GLC 分析から、構成糖の相対モル比は D-マンノース/D-ガラクトース=2.1 であり、D-グルコースは痕跡程度にすぎなかった。

F-I 3 mg を 0.5 ml の水に溶解し、Sephacrose 2 B カラム (1.5×95 cm) で溶出溶媒として水を用いゲル濾過すると、左右対称の単一溶出ピークが得られ、同じカラムを用いたデキストラン標品より求めた標準曲線から分子量を推定すると、前報⁽⁴⁾のガラクトマンナンにはほぼ等しい $\sim 3.5 \times 10^6$ の値を得た。

F-I 20 mg をフロック陰性の精製糖 54 g とともにフロックテスト⁽²⁾に供した結果、図のようなフロックを生成した。

以上の実験結果から、多糖 F-I もオーストラリアの甘蔗原料糖から分離したガラクトマンナンに類似していることが推定できた。

次に該多糖 15 mg を箱守法により完全メチル化し、

Fig. 1. Floc in Carbonated Beverage.

その加水分解物のアルジトールアセテートをGas Chrom Q (80~100 mesh) に 3% ECNNS-M をコーティングしたカラム (0.3×200 cm) を用い、GLC 分析した。その結果、2,3,4,6-テトラ-O-メチル-D-ガラクトース、2,3,4,6-テトラ-O-メチル-D-マンノース、3,4,6-トリ-O-メチル-D-マンノース、2,3,4-トリ-O-メチル-D-マンノースおよび 3,4-ジ-O-メチル-D-マンノースが検出された。表に示されているように、これらの各メチル化糖の相対モル比は前報⁽⁴⁾のガラクトマンナンに近似した値が得られた。

D-ガラクトース残基が 2,3,4,6-テトラ-O-メチル化糖のみとして得られるところから、この糖残基はすべて非還元性末端基として存在している。 α -ガラクトシダーゼ (Coffee beans, ペーリンガー・マンハイム山之内) の作用により、該多糖は D-ガラクトースを遊離し、この酵素処理後のメチル化分析では、D-マンノース残基の 3,4-ジ-O-メチル化糖に対する 2,3,4-トリ-O-メチル化糖の GLC ピーク面積比は増大した。また前述の α -ガラクトシダーゼ処理で遊離した D-ガラクトースを透析により除いた後の多糖を、1N-塩酸で 1 時間、加水分解に供し、加水分解前後の比旋光度の変化を測定した。その結果、その比旋光度は加水分解前の +61.0° から加水分解後の +23.5° に減少した。このことはコアーマンナンが α -グリコシド結合によって構成されていること

Table I. Methylation Analysis of Galactomannan from Raw Sugars

Alditol acetates of	Molar ratio	
	A	B
2,3,4,6-Me ₄ -Man	1.0	1.0
2,3,4,6-Me ₄ -Gal	2.9	2.7
3,4,6-Me ₃ -Man	0.9	1.0
2,3,4-Me ₃ -Man	0.8	0.7
3,4-Me ₂ -Man	3.5	3.6

Galactomannan isolated (A) from Philippine raw sugar and (B) from Australian raw sugar.

を示唆している。

したがって該ガラクトマンナンは前報⁽⁴⁾と同様に、主鎖を構成する α -(1→6) 結合の D-マンノース残基の多くが、O-2 の部位で分枝した構造を有すると推定される。それらの側鎖としては、1 個の D-ガラクトース残基が別々に主鎖の分枝点で α -(1→2) 結合していることが推察される。また α -(1→6) 結合以外の D-マンノース残基として、主鎖および側鎖の非還元末端、ならびに 3,4,6-トリ-O-メチル化糖に代表される α -(1→2) 結合が存在している。オーストラリア原料糖のガラクトマンナンでは、D-ガラクトースと D-マンノースのそれぞれの非還元性末端基の相対モル比の和が、3,4-ジ-O-メチル-D-マンノースのモル比に一致するところから、D-マンノース残基の一部も D-ガラクトース残基と同様に単一の側鎖として、主鎖の α -(1→6) 結合の D-マンノース残基に α -(1→2) 結合していることも推察される。本研究のフィリピン原料糖からのガラクトマンナンについても同様の構造を有するものと推察される。

以上の結果から、オーストラリアやフィリピン産の甘蔗原料糖に限らず、他の原料糖においても、同様なフロク生成能を有するものがあれば、この種のガラクトマンナンが関与していることが十分に推察される。

- (1) 齊藤祥治, 三木 健, 嶋田 稔: 精糖技研誌, **26**, 39 (1976).
- (2) T. Miki, S. Saito and M. Kamoda: *Int. Sugar J.*, **77**, 67 (1975).
- (3) T. Miki, S. Saito, H. Ito and M. Kamoda: *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol.*, **17**, 2751 (1980).
- (4) T. Miki: *Carbohydr. Res.*, **129**, 159 (1984).