甜菜糖と甘蔗糖に関する研究

(第2報) 市販甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の加熱による
性状の変化について

長 谷 幸*・水本豊太郎*・鈴木繁男*

Studies on Beet Sugar and Cane Sugar

Part II Changes of the properties of commercial beet granulated
sugar and commercial refined granulated sugar by heating

SAKI HASE, TOYOTARO MIZUMOTO, and SHIGEO SUZUKI

Changes in properties of commercial beet granulated sugar (A) (18 samples) and of refined granulated sugar (B) (8 samples) caused by heating their concentrated solutions were compared. The change in color and the rate of inversion were more pronounced on B; the lowest value of inversion rate obtained for B was higher than the highest one for A. By recrystallizing these samples, such differences between A and B disappeared. The pH of A solutions was higher than that of B solutions, and A had stronger buffer action than B, which seemed to be the cause for the difference in behavior on heating between A and B. The buffer action of A decreased, and the rate of inversion on heating became greater by recrystallizing it. A samples contained more phosphorus than B and a significant correlation was found between the phosphorus content and the inversion rate.

(Received February 17, 1968)

純シロ糖では、甜菜糖も甘蔗糖もその性状に差異はないはずであるが、市販の甜菜グラニュー糖は利用加工上、精製グラニュー糖に比較して性状に差があるといわれている。

近来、甜菜糖工業の発展とともに、製菓原料として甜菜糖の利用拡大がはかられているが、現実に甜菜糖使用のキャラメル、キャンデーなどはシロ糖結晶が析出してくる、いわゆるグレイニング (graining) を起こして商品価値を下げたり、キャラメルの着色性がわるいというようなことがあるようである。

われわれは以前から糖類¹⁾の濃厚溶液を加熱した際の性状について検討を続けているが、市販甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の間には、加熱の際の性状変化に大きな差を認めていた²⁾。すなわち、130~180°Cの間を10°C間隔の各段階でキャンデーテストを行なった際に、精製グラニュー糖は160°Cを過ぎると急激にシロ糖の転化が進行して、転化糖の生成量が増加する。それに伴って着色度も高くなる。それに対して甜菜グラニュー糖は、同一

温度においては転化の程度が低く、170°Cくらいから転化が進行し、着色度は低い。そして生成したキャンデーは放冷後、シロ糖結晶が析出して不透明となり、もろい状態になることを経験した。しかし、以上のことは数点の試料について観察したことで、これによって甜菜グラニュー糖全般に言及するのは早計と考えていた。今回第1報³⁾で報告したように、昭和40年度産甜菜グラニュー糖14点、精製グラニュー糖6点の品質分析を行なったが、濃厚溶液を加熱した際の性状に明らかに差があることを認めた。甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖は、微量に随伴する非糖分の含量および組成が異なることが、当然考えられるので、非糖分とくに無機成分を中心に原因究明を試み、2, 3の知見を得た。

糖類を利用する際は、単独で用いることはほとんどなく、副資材の影響を当然考慮すべきであるが、今回は市販品を単独に加熱した場合の結果について検討したものである。

* 農林省食糧研究所 (東京都江東区塩浜 1-4-12)

Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry. Koto-ku, Tokyo.

実験方法

1. 試料

(1) 昭和40年度産甜菜グラニュー糖：5社の製品14点。精製グラニュー糖上記5社の製品6点。ともに第1報³⁾と同一の試料である。

(2) 甜菜グラニュー糖：3社の製品4点。精製グラニュー糖：2点。

第1表に示した組成のものである。

(3) 再結晶品：(2)の試料のなかで甜菜グラニュー糖（試料F社(1)）は4回、精製グラニュー糖（試料G社(3)）は3回再結晶を行なった。再結晶は溶解・濾過・濃縮・煎糖・分蜜の行程により行ない、脱色炭・イオン交換樹脂処理などの精製は行なわなかった。再結晶試料の組成を第1表に示した。

2. 糖液の加熱条件

(1) 砂糖のキャンデーテスト⁴⁾に準拠して、試料 227 g 純水 87 ml を約 750 ml 容の磁製カッセルロール中に入れ、油浴中で加熱沸騰させ、温度計を器底から 3 mm の位置において、液温を測定し、130°C から 180°C までの間を 10°C 間隔で試料を採取した。

この方法は開放で加熱濃縮するので、多数の試料を取扱う場合は、条件を厳密に一定にすることが困難と思われたので、あとに(2)および(3)の加熱条件を採用した。

(2) 60% 糖液 500 g を 500 ml 容の三角フラスコに採り、冷却器を附して、十分に沸騰している水浴中で加熱する。2, 3, 4, 5 および 6 時間ごとに試料を約 100 g ずつ採取する。

(3) 砂糖 92 g, 純水 8 ml を 300 ml 丸底フラスコに採り、冷却器と温度計を附して、150°C の油浴中で加熱する。1, 1.5, 2 および 2.5 時間ごとに試料を採取する。この方法は、糖の高濃度を高温で加熱する際の条件として採用したもので、(1)の条件でキャンデーテストを

第1表 使用砂糖の品質 (試料(2)および(3))

試料	水分 (%)	糖度 (°)	転化糖 (%)	pH	粗灰分 (%)	アミノ態窒素 (mg%)
甜菜グラニュー糖 F社 (1)	0.03	99.70	0.035	6.28	0.0197	0.57
F 再結晶品	0.00	99.97	0.007	6.15	0.0007	0.00
精製グラニュー糖 F (2)	0.00	99.93	0.006	6.20	0.0109	0.43
B (5)	0.00	99.90	0.015	6.66	0.0093	0.24
A (4)	0.01	99.90	0.025	6.68	0.0122	0.20
精製グラニュー糖 G社 (3)	0.00	99.90	0.005	5.78	0.0070	0.00
G 再結晶品	0.00	99.91	0.003	5.63	0.0036	0.00
G (2)	0.00	99.91	0.014	5.66	0.0104	0.00

行なった際に、130°C のものが約 8% の水分量であったので、8% の加水をしたものである。

3. 試験項目とその方法

(1) 転化糖：オフナー法⁴⁾およびレーンエイノン法⁴⁾。

(2) pH：ブリックス 50° の溶液をガラス電極 pH メーターで測定した。

(3) 着色度：ブリックス 50° の溶液を用い、420 mμ, 560 mμ における吸光係数を測定した。着色の大きい場合は、セルの幅を調節し、または希釈した液を用いたが、同一条件のものは、同一濃度になるように留意した。

(4) 紫外外部吸収曲線：同一条件のものは同一の濃度になるように試料液を調製して、島津製自記分光光電光度計 IV-50 A を用いて、220 ~ 310 mμ の紫外外部吸収曲線を求めた。

(5) 滴定曲線：試料 60 g を純水 40 ml に溶解し、0.001 M シュウ酸によって、中間理化学製記録式自動滴定装置を用いて、滴定曲線を記録した。また pH 5.0 までに要する 0.001 M シュウ酸の容量をもとめた。滴定速度は 20 ml/8 分40秒, Sensitivity 250。

(6) その他：無機成分、アミノ態窒素などは第1報³⁾と同じである。

結果および考察

1. 加熱試験の結果

(1) 加熱条件(1)の結果

試料(2)を用いて行なった結果を第1図に示した。

精製グラニュー糖は、160°C までは徐々に転化糖が増加

第1図 加熱温度と転化糖量

するが、 170°C になると急激に転化糖量が増加し、シロ糖の70%以上が転化している。 $177^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$ になると、転化糖量は減少の傾向を示している。これは生成した転化糖が熱のために、過分解したためと考えられる。肉眼的にも 170°C を過ぎると、器底から細かい泡立ちがあり、分解しているのが認められた。それに伴い着色度が著しく増加した。

甜菜グラニュー糖は、 170°C までは徐々に転化糖が増加し、 170°C を過ぎてから急速に転化が進行することが認められた。

このように市販の精製グラニュー糖と甜菜グラニュー糖の間には、転化糖の生成について、約 10°C の温度の開きがあるようである。

同一煮詰め温度のキャンデーの水分量は、両者間にほとんど差がなかった。

着色度は $130^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ までは、両者ともほとんど増加は認められなかった。しかし 160°C 以上になると、精製グラニュー糖の着色度が大きかった。

紫外外部吸収曲線を測定したのは、熱のために分解生成するハイドロオキシメチルフルフラール(H.M.F.)の量を比較するためである。精製グラニュー糖のほうが、同一煮詰め温度では $284\text{m}\mu$ の吸収が大きく、H.M.F.の生成量が多いことを示していた。H.M.F.の生成は、着色物質の生成よりも先行するようで、 $140^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ です

でに両者間に差が認められた。

pHは終始甜菜糖のほうが高かった。

(2) 加熱条件(2)および(3)の結果

試料(1)を用いた結果は第1報第5表²⁾に示したもので、甜菜グラニュー糖の転化糖生成量は精製グラニュー糖よりも少なかった。試料(2)の結果も同じ傾向であった。

甜菜グラニュー糖18点のなかで、最高の転化率を示した

第2図(b) 加熱条件(3)による砂糖の転化率の比較

第2図(a) 加熱条件(2)による砂糖の転化率の比較

第3図 加熱条件(3)による砂糖の着色度の比較

第4図 転化率と水素イオン濃度

第2表 加熱中の品温の変化
(砂糖92g純水8ml, 150°C油浴中)

試料		1.0	1.5	2.0	2.5
甜菜グラニュー糖	L社 (1)	117.5°C	118.0°C	119.0°C	119.5°C
	L (1)再結晶品	135.0	139.8	140.8	142.5
	L (2)	117.0	118.0	119.0	119.0
	M	120.0	123.0	126.0	140.0
	N	118.5	119.5	120.0	120.5
精製グラニュー糖	O社 (1)	121.5	124.6	129.0	133.0
	O (1)再結晶品	130.0	135.7	139.5	139.8
	O (2)	123.0	127.0	134.0	139.0

試料の転化糖量よりも、精製グラニュー糖8点のなかで、最低の転化率を示した試料の転化糖量のほうが大きかった。第2図(a)(b)にその状態を示した。

加熱による着色度の変化は、加熱条件(2)の場合は、試料の当初の着色度の影響があって、両者間にとくに一定の傾向はなかった。しかし紫外外部吸収では、H.M.F.の生成は精製グラニュー糖のほうが大きいことを示していた。

加熱条件(3)の場合は第3図に示すように、精製グラニュー糖のほうが明らかに着色度が大きかった。H.M.F.の生成も同じ傾向であった。

pHは(2)、(3)の条件とも甜菜グラニュー糖が終始高いpHを示していた。甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖別に、水素イオン濃度と転化率の平均値を求め、その関係を第

4図に示した。

また加熱試料のpHと転化率とは一定の関係、すなわち同一の転化糖量のもの、ほぼ同一のpHを示していた。

(3) 加熱中の品温の変化

(3)の加熱条件による加熱中の糖液の品温の変化を測定した。甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の間に差があった。その数例を第2表に示した。甜菜グラニュー糖は2時間以上加熱しても、砂糖結晶は完全に溶解せずに残存していた。そして品温は終始精製グラニュー糖よりも低かった。

2. 試料の精製と加熱による性状との関係

上記のように市販品では、甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の間に、加熱による性状に明らかに差があることが認められた。

甜菜グラニュー糖は耕地白糖であるから、精製糖とは精製度が異なる。そのため含有非糖分の量、またはその組成に差があることが当然考えられる。そこで両者を再結晶して、その性状を比較してみた。再結晶品は第1表に示してあるように、粗灰分量、アミノ態窒素が減少しているものである。

加熱試験の結果、精製することによって両者間の性状の差が少なくなっていることを認めた。加熱による転化糖の生成量を第5図(a)(b)に示したが、精製すること

第5図(a) 精製による転化率の変化
(加熱条件(2)による)

によって、両者とも転化率は高くなり、その差がほとんどなくなっている。

着色度、紫外外部吸収および pH も同じ傾向であった。着色度の変化を第6図に示した。

3. 非糖分と加熱による性状との関係

精製によって、甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の加熱による性状の差がなくなることが認められた。これに

よって差の原因は、再結晶によって、容易に取り除くことができる非糖分によるものと考え、非糖分の種類と量について検討した。

(1) 粗灰分量との関係

粗灰分は第3表に示すように、甜菜グラニュー糖がわずかに多い傾向であった。

しかし粗灰分量と加熱の際の転化率とは、かならずしも相関関係はない。甜菜グラニュー糖F社(2)と精製グラニュー糖G社(4)とは灰分量はともに0.011%であるが、第7図に示すように転化率は明らかに異なっている。

また第1表の再結晶品（粗灰分 0.0007%）に甜菜グ

第5図(b) 精製による転化率の変化
(加熱条件(3)による)

第6図 精製による着色度の変化
(加熱条件(3)による)

第7図(a) 粗灰分量と転化率 (加熱条件(2))
(同一灰分量の甜菜糖と精製糖との比較)

第7図(b) 粗灰分と転化率 (加熱条件(3))
(同一灰分量の甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖との比較)

第3表 甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の無機成分とアミノ態窒素

区分	項目	粗灰分* (%)	K (mg%)	Na (mg%)	Ca (mg%)	Fe (mg%)	P (mg%)	Cl (mg%)	SO ₄ (mg%)	pH	アミノ態窒素 (mg%)
甜 菜 グ ラ ン ユ 糖	A 社 (1)	0.021	0.42	1.20	0.088	0.036	0.042	0.50	0.50	6.19	0.21
	" (2)	0.017	1.00	1.54	0.088	0.065	0.058	0.81	0.81	6.66	0.29
	" (3)	0.014	1.40	1.74	0.206	0.032	0.062	0.58	0.58	6.79	0.36
	" (4)	(0.009)	1.34	0.63	0.510	0.040	0.016	—	0.012	5.66	0.24
	B 社 (1)	0.025	3.40	2.34	0.127	0.058	0.094	0.75	0.276	6.50	0.82
	" (2)	0.020	1.60	1.98	0.123	0.132	0.090	0.27	0.135	6.92	0.52
	" (3)	0.027	2.12	2.48	0.293	0.080	0.083	0.29	0.126	6.45	0.57
	" (4)	0.019	2.12	2.04	0.136	0.074	0.073	0.41	0.468	6.69	0.59
	" (5)	(0.012)	2.62	1.60	0.080	0.060	0.091	—	0.151	6.61	0.43
	C 社 (1)	0.036	3.20	5.70	0.336	0.112	0.189	3.29	0.123	6.45	0.48
	" (2)	0.034	2.60	5.40	0.253	0.088	0.139	4.38	0.095	6.75	0.36
	" (3)	0.031	1.18	2.10	0.713	0.080	0.087	2.54	0.144	6.70	0.34
	D 社 (1)	0.026	1.34	2.64	0.344	0.044	0.083	1.04	0.172	6.10	0.36
	" (2)	0.028	1.40	2.72	0.441	0.140	0.139	0.69	0.083	6.70	6.29
	E 社 (1)	0.031	2.96	2.64	0.111	0.028	0.091	2.14	0.276	6.50	0.53
	" (2)	0.022	3.00	2.28	0.175	0.098	0.100	2.66	0.197	6.50	0.44
	F 社 (1)	(0.019)	2.52	2.11	0.501	0.130	0.084	—	0.027	6.28	0.57
	" (2)	(0.011)	0.73	1.34	0.470	0.050	0.056	—	0.107	6.22	0.46
精 製 グ ラ ン ユ 糖	G 社 (1)	0.012	0.41	0.98	0.376	0.068	0.035	3.41	0.135	5.80	0.05
	" (2)	0.024	1.82	1.46	0.816	0.082	0.040	5.37	0.111	5.72	0.06
	" (3)	(0.007)	0.23	0.25	0.240	0.110	0.007	—	0.012	5.68	0.00
	" (4)	(0.011)	0.45	0.48	0.951	0.141	0.011	—	0.079	5.60	0.00
	H 社 (1)	0.004	0.08	0.65	0.121	0.062	0.016	1.10	0.154	6.00	0.00
	I 社 (1)	0.004	0.87	0.70	0.142	0.080	0.012	3.23	0.009	5.60	0.02
	J 社 (1)	0.011	0.64	0.42	0.259	0.275	0.013	3.12	0.132	5.58	0.01
	K 社 (1)	0.017	1.64	1.00	0.175	0.142	0.029	2.54	0.055	5.70	0.03
上 白	L 注 (1)	0.023	2.96	1.32	0.447	0.080	0.030	9.05	0.246	5.70	0.26

注：* ( )は直接灰化法，その他は硫酸灰分法による

ラニユ糖F社(1)(粗灰分 0.0197 %)を混合して，精製グラニユ糖G社(3)(粗灰分 0.007%)の粗灰分量と同一になるように調製し，加熱試験を行なった。その結果も第7図に示したが，甜菜糖含有のものは転化率が低いことが判明した。着色度は低く，pH は高かった。

(2) 無機成分の組成と量との関係

上記のように粗灰分量とはとくに関係はないので，無機成分の組成との関係について検討した。第3表に示すように，甜菜グラニユ糖はリン量が精製グラニユ糖よりも多かった。第8図にリンと転化率との関係を示したが，明らかに相関関係が認められた。

またナトリウム，カリウム，カルシウムの合計数とも第9図のような関係があった。

第8図 リン含量と転化率

第9図 Ca, Na, K 数と転化率

第10図 アミノ態窒素と転化率

(3) アミノ態窒素との関係

アミノ態窒素は、両者間に明らかに差があった。アミノ態窒素と転化率との関係を第10図に示した。相関関係があるようであるが、甜菜グラニュー糖の間では、アミノ態窒素量の多いものが転化率が高い結果をかならずしも示していない。今後、種類と量との関係について検討したい。

4. 試料の pH と加熱による性状との関係

(1) 市販甜菜グラニュー糖は第3表に示すように、精製グラニュー糖よりも pH が高い傾向がある。試料の pH と加熱の際の転化率は第11図に示すような関係があり、pH の影響が十分に認められた。

(2) 上記のように甜菜グラニュー糖のほうが pH が高い傾向にあるので、加熱する前に pH が同じになるように

第11図 試料の pH と転化率

第12図 pH 5 調整糖液の加熱時の転化率と pH の変化
(0.001 N 塩酸使用、糖液濃度 60%)

調整して実験を試みた。すなわち試料の 60 % 溶液 500 ml を 0.001 N 塩酸で pH 5.0 に調整したのちに、沸騰水浴中で加熱した。その結果第12図に示すように、当初の pH を同一に調整しても、加熱による転化糖の生成量は、甜菜グラニュー糖のほうが少ないことが判明した。これによって、試料の pH は加熱の際の転化率に影響はあるが、決定的なものではないと考えられる。

5. 緩衝性と加熱による性状との関係

(1) 滴定曲線の比較

0.001 M シュウ酸溶液を用いて、各試料の 60 % 溶液 100 g の滴定曲線を求めたが、甜菜グラニュー糖には緩衝性があるようである。甜菜グラニュー糖 14 点、精製グラニュー糖 6 点の平均滴定曲線を求め第13図に示したが、

第13図 砂糖の滴定曲線

(砂糖 60 g 純水 40 ml 溶液, 0.001 M シュウ酸使用)

- (1) 甜菜グラニュー糖 14 点平均
(2) 精製グラニュー糖 6 点平均
(3) 再結晶甜菜糖

第14図 pH5 までに要する 0.001 M シュウ酸量と転化率

両者間に差があることが認められる。

また甜菜グラニュー糖の再結晶品の滴定曲線を求めたが、甜菜グラニュー糖の滴定曲線と異なり、緩衝性がなくなっていることを示している。

(2) シュウ酸の消費量と転化率

各試料の 60 % 溶液 100 g に対する 0.001 M シュウ酸の pH 5.0 までの消費量は、精製グラニュー糖と甜菜グラニュー糖の間に明らかに差があった。この消費量と加熱の際の転化率とは、第 14 図に示したような関係があった。

(3) 甜菜グラニュー糖の緩衝性・非糖分

甜菜グラニュー糖には緩衝性があり、それが加熱の際に pH の低下をおさえるために転化糖の生成が、精製グラニュー糖よりも少ないと考えられるが、その緩衝性・非糖分について検討した。甜菜グラニュー糖は精製グラニュー糖に比較して、無機成分中でリンの含量が多かった。その量は 1 mg % 以下で量的には少ないが、一応リン化合物の緩衝性が考えられる。そこでまずリン酸塩の添加試験

を行なった。

精製グラニュー糖にリン酸第一、第二および第三塩をリン量が甜菜グラニュー糖に相当するように添加して、加熱した結果、転化糖の生成量が減少することが認められた。しかし無機成分の構成からみると、リン酸に対応すべきナトリウム、カリウムの量は相当多量であるので、単純なリン酸塩とは考えられない。今後リンの形態などについて検討する必要がある。

要 約

甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の濃厚溶液を加熱した際の性状を検討して、下記の結果を得た。

(1) 甜菜グラニュー糖 18 点、精製グラニュー糖 8 点を同一条件で加熱した際に、甜菜グラニュー糖のなかで最高の転化率を示した試料の転化糖量よりも、精製グラニュー糖のなかで最低の転化率を示した試料の転化糖量のほうが大きかった。

(2) 加熱した際の着色度の変化は、低温ではほとんど差がなかったが、高温になると精製グラニュー糖の着色度が高かった。

(3) 再結晶することによって、甜菜グラニュー糖と精製グラニュー糖の加熱の際の性状の差はなくなる。これによって両者の差は微量の非糖分によるものと考えられる。

(4) 甜菜グラニュー糖は精製グラニュー糖に比較して、アミノ態窒素が多い傾向であったが、加熱の際の性状に対してどのように影響しているのかさらに検討を行ないたい。

(5) 甜菜グラニュー糖は粗灰分が多く、pH が高い傾向にあった。これは加熱の際の性状に影響を与えてはいるが、決定的な因子ではないようである。また加熱した試料 100 余点のなかで、同じ pH のものはほぼ同じ転化率を示していた。

(6) 甜菜グラニュー糖は精製グラニュー糖よりも緩衝性がある。この性質が加熱の際の性状に大きな影響を与えているものと考えられる。精製することによって緩衝性は失われる。

(7) 無機成分組成では、甜菜グラニュー糖のリン含量が多かった。またナトリウム、カリウム量も多い傾向であった。精製グラニュー糖に微量のリン酸塩を添加すると、加熱の際の転化率が低下することが認められた。リンの形態についてはさらに検討をつづけたい。

本実験を実施するにあたり、アミノ態窒素は食糧研究所田村真八郎技官、鈴木忠直技官、ナトリウム、カリウ

ムは食糧研究所 堤忠一技官，小泉英夫 技官の御協力によった。試料の一部は日本ビート糖業協会に提供していただいた。

また本報告をまとめるにあたり，東京大学久保彰治助教授に種々御討論いただいた。

御協力いただいた各位に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 渡辺長男・長谷幸：食糧研，**11**，49 (1956)。
- 2) 渡辺長男・長谷幸：未発表
- 3) 長谷幸・水本豊太郎ら：食品工誌，**15**，(5)，192 (1968)。
- 4) 精糖技術研究会編：製糖便覧，(朝倉書店)，p. 25 (1962)。

(1968年2月17日受理)