

デンプン糖工業と着色の問題

吉 弘 芳 郎・中 村 亦 夫

1. デンプン糖

デンプンは白色無定形の無味な高分子物質であるが、これを加水分解すると、分子が細分され最終的にはブドウ糖になる。デンプン糖とはデンプンを加水分解して作った糖類の総称であるが、この加水分解の程度に従って、いろいろの種類があり、それぞれ甘味、溶性、結晶性または粘度などの諸性質が異なる。このためデンプン糖は用途に応じた性質を有するものを自由に選んで使用することができる。この点はショ糖などを使用する場合にみられない長所をデンプン糖が持っているといえよう。

加水分解の程度を表わすには一般に $D \cdot E$ (Dextrore equivalent) という数値をもってする。

$$D \cdot E = \frac{\text{直糖分}}{\text{固形分}} \times 100$$

(直糖分……銅還元力をブドウ糖として表わした値)

第1表はデンプン糖の種類と用途を示す。

第 1 表

名 称	$D \cdot E$	形 態	用 途
結晶ブドウ糖	100	含水結晶	パン、アイスクリーム、菓子、医薬、罐詰
粉末ブドウ糖	95~90	粉末および切片	パン、蒲鉾、皮革
粒状ブドウ糖	80~85	切 片	清酒、合成酒、ジュース
液状ブドウ糖	65~75	液 状	酒造用、菓子
晒 水 飴	40~60	液 状	一般菓子、酒造用、ジャム
粉 末 水 飴	15~30	粉 末	酒造用、アイスクリーム

(糖類と水飴類：澱粉糖技術研究会誌参照)

デンプン糖がいろいろの種類にわかれ、その用途が広い幅を持つに至ったのは、需要に応じていろいろの種類の製品を供給することができるようになった技術の進歩によるものである。各種デンプン糖がその性質を完全に生かされて使い分けられるなら、まだまだ新しい応用分野がひらかれるものと期待されるものである。

2. わが国のデンプン糖工業の特異性

デンプン糖工業がわが国の食品工業の一つとして、きわめて重要な産業である理由としてつぎの二つをあげることができよう。第一にはデンプン糖工業はわが国の甘味料自給の有力な手段であり、第二には農林行政の面からそれが外国にはみられない重要な意義を有することである。

わが国のショ糖消費量は戦前において最高 115 万 t に達した。これに対し、カンショ糖を台湾その他の地域で生産し、その量は 120 万 t に及び、まず自給自足の状態

にあった。しかし戦後台湾を失うことにより、実質的にカンショ糖の生産地の大部分を失った結果、国内生産量は 1 万 t にまで下がった。したがって国内消費に充当するショ糖のほとんど全量を外国から原糖の形で輸入し、これを精製して消費している状態である。このように国内消費のほとんど全量を外国に依存しなければならぬことは、わが国の経済面からみて決して好ましいことではない。わが国の風土がカンショの栽培に適さぬとなれば、カンショ糖に代わる甘味料を自給する態勢をととのえなければならぬことは自明である。このため政府はビート糖、デンプン糖の増産を奨励している現状である。

農林行政面よりみた場合には次のようになる。

デンプン糖の原料であるデンプンは大部分甘藷から製造されたものである。わが国においては現在甘藷は米につぐ重要な農産物といえよう。その産額は年 600~700 万 t とされているが甘藷の用途にはみるべきものがなく、その工業的用途としては発酵原料、デンプン原料程度である。これが常に生産過剰の状態にあり、このため政府はいも作農家保護のため農産物価格安定法を制定し、毎年ある量のデンプンを支持価格で買い上げている状態である。この政府買上のデンプンの量は年々蓄積されてきた結果、現在では年産額の半ばに達している状態である。第2表は甘藷デンプンの政府買上高を示す。

第 2 表

年 産	甘藷生産高 (t)	甘藷デンプン生産高 (t)	甘藷デンプン政府買上高 (t)
昭 30	7,179,851	442,500	92,755
" 31	7,073,078	460,125	49,755
" 32	6,227,460	366,000	—
" 33	6,370,000	399,250	47,696

(澱粉糖技術研究会報 21 号より)

このように多量のデンプンを政府が保持せねばならぬことは莫大な財政的負担を負うことであり、行政面から好ましくない。これを売却放出すればいも作農家にも、またデンプン製造業界にも大きな損害を与えることは必定であり、農林行政の一つの大きな問題になっている。

デンプンの消費量の最大なものはデンプン糖製造に向けられるものである。その量は全消費量の 70~80% に及ぶ。デンプン糖類の生産量が増せば、デンプンの消費が増大する。デンプン糖工業は農林行政の面からみればきわめて重要な地位に立っていることが判明しよう。

以上の関係から近年政府としては結晶ブドウ糖の増産を奨励し、ショ糖の消費量の 10%、すなわち約 10 万 t

をこれにおき替える方針をとった。このため結晶ブドウ糖の規格品に対しては原糖輸入割当券を交付することによりその価格を下げ、またその増産のための工場施設の新設には金融の便を与えるなどの努力を払ってきた。

この時に当たってまことに幸いなことに一昨年頃から新しい酵素糖化法によるブドウ糖の製造技術が開発されてきた。この方法で作ったブドウ糖は品質の点では結晶ブドウ糖に比べると多少劣る程度であるが、価格の点では従来の固形ブドウ糖程度あるいはそれ以下といわれるので、この増産が大いに期待されている次第である。

さてわが国のデンプン糖工業であるが、それが工業的形態を備えたのは比較的早く、明治 44 年 (1911 年) に始まっている。このように歴史が古く、しかも国家的にみても重要な役割を果たしているにもかかわらず、他の化学工業に比較してその経営規模が小さい。このことはアメリカでは小数の大工場でその生産が行なわれているのに対し非常に対照的である。この経営規模の小さな会社が多いため、各社の競争はまことに烈しく、製造技術の向上は矚目に値するものがある。技術の点では世界一と謳っても過言でなく、その意味で新しい酵素糖化法を世界にさきがけて工業化したことも不思議でなからう。

3. デンプン糖工業における諸問題

デンプン糖工業における問題はすでにその特異性のところでも述べたようにいろいろあるが、ここでは技術上の二三の問題について述べよう。

デンプン糖の性質に関してはさきに述べたように、その品質に応じて特異なものがあり、ショ糖に比べると一長一短はあるにしても、その甘味の点ではショ糖の 1/2 以下とされている。しかるに原料価格の関係でその価格を下げるのができない点にまず大きな問題がある。

従来の酸糖化法についてみれば、水飴のように *D*・*E* の低い (分解度の低いもの) ものには良い方法であるが、*D*・*E* の高い固形ブドウ糖や結晶ブドウ糖を製造する場合には、酸分解により生成したブドウ糖が、酸の触媒作用で反転して非発酵性の二糖類であるイソマルトースやゲンチオビオースなどになる。この反応は糖濃度が高ければ高いほど多くなるため、水飴を製造する場合のような高濃度の糖化ができない。これはその後の操作である煮詰めに非常に不利となる。しかもできたこれらの反転生成糖であるイソマルトースとゲンチオビオースであるが、味の点で前者は問題でないが、後者は非常に不快な苦味を有するため、それを含む固形ブドウ糖は味が劣り、結晶ブドウ糖を製造した後の廃糖蜜 (ハイドロールという) はショ糖の廃糖蜜に比して価値がない。

この点で新しい酵素糖化法では、反転生成物が生成する心配がほとんどないため、濃厚な糖化が可能となり、しかも分解度も非常に良く、またゲンチオビオースを生成しないため味が良い。この方法は糖化時間が長いなど

の欠点はあるにしても、いま述べた酸糖化法の問題を大いに解決したものといえよう。

さて色についてであるが食品については味とともに大きな問題点である。だいたい飴色という言葉があるくらいデンプン糖には褐色系の色がつき易いものであるが、従来できるだけ無色に近いものを製造するようにと努力が払われてきた。この色に関しては粗悪な原料を使用すると着色し易いことが従来から知られているので、その精製に努力が払われてきた。糖化液については活性炭などでできるだけ脱色を行なってきた。しかし一度無色となった水飴なども時間が経過するにつれてまた着色してくる性質があった。過去においてはこれを防ぐため、食品法で禁止されているにもかかわらず、少なからぬ量の亜硫酸系の漂白剤を使用するなどのこともあった。

しかし最近では着色の機構もだんだん判明してくるようになった。この原因がアミノ酸や塩などの不純分に関連していることが明らかになり、イオン交換樹脂の発達により、これを精製工程に取り入れ、ほとんど変色しない水飴などの製造が可能になった。このようにデンプン糖工業でイオン交換操作を取り入れているという点でも日本のデンプン糖製造技術は世界に誇り得るのである。

著者らはこのデンプン糖の色の問題についてその原因などを研究してきたのでその概要を述べよう。

4. デンプン糖の色の問題

デンプン糖の品質を問題にする時どのデンプン糖の場合でも第一に取り上げられてきたのが色の問題である。

着色度はそれが品質の優劣を直観的に訴えるものを持っているため、デンプン糖の品質評価の有力な判定規準にされてきた。このため着色度の少ない製品や二次加工で着色しにくい製品を得るため、その製造において多大の労力をかけて糖化液の精製を行なってきたのである。

また脱色の対象である色についても本格的な研究が行なわれるようになり、現在では色の本体は不明であるがこれを防止するにはどのようにしたら良いかということが判明してきている。以下これら色についての研究をたどってみよう。

(1) 着色についての従来の研究

戦前においても過度の着色は問題になったが、飴色という言葉があるように色は現在ほど問題でなかった。

デンプン糖の色が本格的に研究されるようになったのは戦後である。しかし着色物質の量は極めて微量であり、またその生成反応も複雑なため、これを定量したり、この組成を研究することは当時の分析法では至難であった。デンプン糖の色ということに限定されず、一般の糖類の着色についての研究は古くから行なわれたが、その成果があまり上がらなかったのは上記の理由によるものであろう。

糖類の着色現象に関する研究は、その内容が戦前と戦

後で大いに異なる。これは戦後分析法が急速に進歩したことによる。戦前の研究は主として観察結果程度であったが戦後は着色の反応機構の解明を目指している。

戦前の研究で知られてきた事柄を列記すれば次のようになる。

- i) 着色は糖類を加熱したときに起こる(カラメル化)
- ii) カラメル化には酸, アルカリ, 塩類などが促進作用を有する。
- iii) アミノ酸と還元糖の混合物を加熱すると容易に着色する (Maillard¹⁾反応)
- iv) Maillard 反応は加熱しなくても起こる (多くの食品の貯蔵時の褐変は主としてこれによる)

以上の事柄が順次に知られてきた。特に iv) の事項は大戦中の軍用食糧の褐変に関連して研究が大いに進められた。着色現象を化学的に研究するようになったのは Maillard 反応の発見以後である。Maillard 反応の研究では反応に与る還元糖やアミノ酸の種類で着色がどのように異なるかということや、また生成した色素 (melanoidins と総称する) の分析などが試みられた。

色素の性質については次のことが知られていた。

- a) 色素は pH により変化する。これは色の性質が変化するのでなく、強度が変化するのである。
- b) pH を酸性よりアルカリ性にすると、ある pH で急に色が強くなる。これを逆に pH を下げても色の強さはもとにもどらず、完全にもどるには時間を要する。すなわち弾性体におけるヒステレシスのような現象がみられる。
- c) 色素は一般に酸性の物質と考えられる。

以上の事柄が知られていたが戦後はこれらの知識に新しい分析法がとり入れられ、着色反応の解明に進んでいる。しかし色素の本質については現在もまだ不明であり、カラメル、メラノイジン、フミンなど色素に対する名称はいろいろあるが、それらの定義は明らかでなく、各研究者がそれぞれの概念で定義しているといっても過言でない。

デンプン糖の色に関する研究が本格的に行なわれるようになったとき、その当時までに集積された着色反応の知識が応用されたのはいうまでもない。

デンプン糖の色についての研究の初期には、その着色は単にブドウ糖のカラメル化によるものとする考え方が大勢をしめた。そして原料デンプンまたは器材から混入した不純分がこれを促進するものとした。この不純分の中で鉄分が最も注目され、着色は不純分の鉄の作用によるとされる場合が多かった。また粗悪なデンプンを糖化したとき糖化液の着色が多いことから、鉄分とデンプン中に残存するポリフェノール (タンニン類) などが着色の原因であるともした。ポリフェノールの多いものには一般にタンパク質などの窒素化合物の多いのが普通である。

しかし窒素化合物が着色に重要な関係にあることは案外等閑視されたのである。

しかるにいったん脱色精製した無色の水飴が常温で貯蔵中に着色する現象が問題になり、ここではじめてデンプン糖における Maillard 反応が注目されるようになった。すなわちデンプン中に不純分として含まれるタンパク質が糖化の際に加水分解され、アミノ化合物を生じてブドウ糖とメラノイジンを生成するとするものである。

現在ではデンプン中に不純分として含まれるタンパク質がデンプン糖の着色に重大な影響を及ぼすことが一般に認められ、原料デンプンの徹底的な精製および糖化後糖液のイオン交換樹脂処理により、アミノ化合物の除去が行なわれている。

デンプン糖の着色原因がカラメル化、鉄分、ポリフェノールなどによるとするものより、窒素分が特に重要であるという考え方へ進展してきたのである。窒素分の多いデンプンを糖化するときは糖液が明らかに多く着色するし、また活性炭脱色を行なったものも着色しやすいことは事実であるが、窒素分が同量程度含まれている場合に、あるものは着色が多く、またあるものは着色が少ない現象がある。また窒素分をまったく含まないブドウ糖を加熱しても着色が起こることから、デンプン糖の着色を単に窒素分の量から論ぜられぬことは明らかである。

これらの事柄からデンプン糖の着色を促進する因子は順次明らかになってきているものの、その着色機構については明らかでなく、デンプン糖の着色に関する研究は行き詰まった状態になった。着色機構または色の本体が不明のままデンプン糖業界は単にデンプン糖から糖分以外の不純分の除去に多大の労力をかけてきたのである。

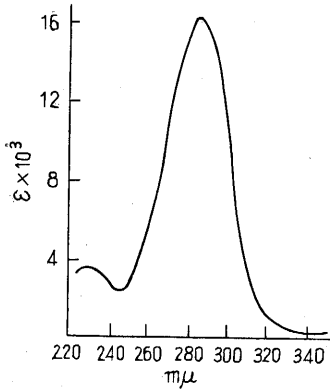
この間に外国においてはすぐれた分析機器を使用し、糖液の着色に対する基礎的研究が行なわれた結果、着色には糖類から生成されるフラン系化合物が重要な役割を持つことが推定されるようになった。ブドウ糖溶液の加熱着色ではブドウ糖から生成する HMF が着色に重要な関係を有するというものである。したがってデンプン糖の着色は HMF が主要因子であるとするのである。

窒素化合物の着色促進作用はこれが HMF の生成を促進するものであるとした。この考え方は停滞していたわが国のデンプン糖の着色に関する研究を大いに刺激した。それまで HMF の生成は考えられても、それが非常に分解しやすく、すぐレブリン酸やギ酸に分解してしまうという考え方が普通であった。この HMF を色の主要因子とする考え方はあまり批判を加えられぬままに直ちに取り入れられ、デンプン糖の色には HMF が重要因子をなすものであるという考え方が一般化したのである。

(2) 着色における HMF の役割の検討

HMF は 1895 年 Düll²⁾ によって発見され、その化学構造も Blanksma³⁾ によりすでに 1909 年に決定された。

この物質がブドウ糖溶液の着色に密接な関係を有することが推定されるようになったのは戦後分析機器が発達したためである。この考え方を主導したものは、M.L. Wolfrom⁴⁾ と B. Singh⁵⁾らの報文である。Wolfrom の報文では HMF の紫外線吸収曲線を求めると第 1 図の



第 1 図

ようになるが、糖溶液を種々の pH 溶液中に加熱し、加熱時間によりこの曲線がどのように変化するかを研究した。その結果ブドウ糖から、HMF に至るいろいろの中間体を推定した。またブドウ糖、HMF、ブドウ糖+HMF、ブドウ糖+グリシン、HMF+グリシンの混合溶液(各成分は 0.25M)の加熱着色を行ない、HMF+グリシン、HMF の着色の多いことから、HMF を着色の主要因子とした。

Singh らの報文では酸糖化条件でブドウ糖を加熱し着色量の多いもの程 HMF が多いこと、また HMF を同じ条件で加熱したとき HMF 濃度が増すにつれて着色量の多いことから HMF を色の主要因子としたものである。

また Lindemann⁶⁾ は市販水飴の後次着色には、含有された HMF の減少を伴うことを報告した。

これらの報告に似た報告は多く発表されブドウ糖の着色は HMF によるとする考え方が一般化したのである。

しかしこの考え方を導いた研究は大部分紫外部 284 mμ における吸収の消長で論じた定性的なものでしかなく、詳細に検討すれば、HMF をブドウ糖溶液の着色の主因とするには不備の点が多い。

前述した Wolfrom の報告は HMF はブドウ糖より着色しやすいという証明にはなっても、ブドウ糖溶液の色が HMF によるとするには不十分である。

また Singh らの報告は HMF を定量しているが、このデータより HMF を単独に加熱着色した場合その着色量と、同じ条件で加熱した糖液の HMF 量を基準にして糖液の着色を比較すると、HMF 単独の場合に比べて多すぎることになる。

すなわち HMF と着色の関係が量的な面より十分に説明されていない。すなわちブドウ糖からどれ位の HMF が生成し、その結果どれだけの色素が生成されたか明らかにしない限り、HMF が着色の原因であるとはいえないであろう。着色糖液中に存在する HMF は定量できるがブドウ糖から生成した HMF 量を求めることは難しい。筆者⁷⁾らはこれを理論的に求め、さらにブドウ糖溶

液の着色が HMF を必ず通って行なわれるとする理論着色量を求めてみた。

a モルのブドウ糖の酸性溶液を加熱したとき、ブドウ糖の分解速度恒数を K とする。また HMF が生成し、これが色素その他になって消失してゆく速度恒数を k とすると任意の時刻 t における反応液中の HMF 量 y は

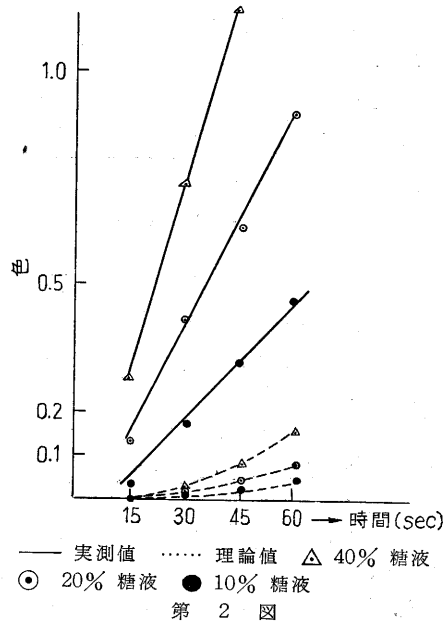
$$y = aK/k \times (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

で表わされる。HMF 溶液の着色は濃度にも時間にも比例することから、単位量の HMF が単位時間に生成する色素量を α とするとブドウ糖溶液の着色量を理論的に表わす式は

$$E = \int_0^{T_0} \alpha a k (T_0 - t) dt = \frac{1}{2} \alpha a k T_0^2 \quad (5)$$

となる。(5) 式はブドウ糖濃度 a モルの溶液を T₀ 時間加熱したときの理論着色量を示す式である。

いま (5) 式を用いて計算した理論着色量と実際に得られる着色量を比較すると第 2 図になる。第 2 図は 1.15 N の HCl 溶液にブドウ糖をとかし 100°C で加熱した場合である。第 2 図で明らかなようにブドウ糖を酸性溶液中で加熱した場合に生成する色は、HMF を中間物質としこれより生成されるものではないことが量的関係か



第 2 図

ら明らかになる。したがってデンプンを糖化した場合の糖化液の着色も従来いわれているように HMF を通って生成されたものではない。

次に糖化液を中和し、活性炭脱色を行なった精製糖液を濃縮する場合にみられる着色が糖化の際生成し、中和および活性炭脱色操作で除去できなかった HMF によるものであるかまたは濃縮の際ブドウ糖から生成した HMF によるものかを検討⁸⁾した。その結果はやはり HMF は着色に重要な関係があることは考えられなかった。

この研究で糖溶液に含まれる塩濃度およびその塩によって支配される液の pH が着色に重要な関係のあることが判明した。従来精製工程で行なわれたイオン交換樹脂処理は単にアミノ化合物および色素の除去に限られず、糖液から塩類を除去し、濃縮工程における着色を防止するにきわめて有効な働きをなしていることが明らかになった。

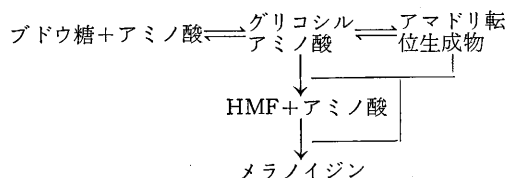
糖液の着色に及ぼす不純分の影響として、二三の金属塩⁹⁾、およびアミノ酸の作用^{10,11)}を HMF の着色における役割を中心に調べた結果次のようなことが判明した。

第 1 鉄塩、亜鉛塩、銅塩は酸性溶液中では着色および HMF の生成を抑制する働きがみられる。第 2 鉄塩は着色を促進するがこれは第 2 鉄塩の水和によるもので、ブドウ糖の分解を特に促進しているとは考えられない。弱酸性溶液中では銅塩が存在しても着色に重要な関係を持つものは液の pH であることに変わりはない。

アミノ酸の着色に及ぼす影響はきわめて大きい。しかしその作用は pH 3 を境にして異なることが判明した。

pH > 3 ではアミノ酸の着色促進作用は主としてメラノイジンの生成によるものと推定される。

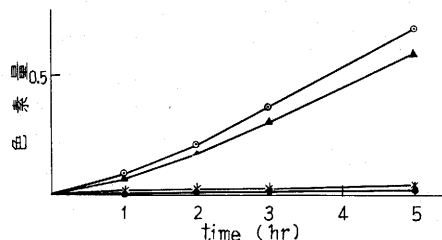
pH < 3 では着色は促進されるがこの作用はアミノ態窒素量の測定から考察すればメラノイジンの生成によるものではない。



メラノイジンの生成機構は Hodge¹¹⁾ らによれば上記のように酸性溶液中では HMF が重要な中間物質となっているものと推定されたが、研究の結果この着色過程は疑問になった。その理由は HMF とアミノ酸でメラノイジンが生成されるものとすれば当然ここにアミノ態窒素量の減少があって良いことにならう。しかるにアミノ酸と HMF の混合液を加熱着色しても、アミノ態窒素量の減少はみられない。またアミノ酸と HMF 混合液の加熱着色は少なく、HMF はアミノ酸が存在しても、存在しないときと同様に着色の主要因子ではない。

HMF はこのように着色にはあまり大きな影響がないがアミノ酸は非常に大きな影響を持つものである。

第 3 図は糖濃度 20g/100cc のブドウ糖溶液にアミノ酸としてグリシンを加えたものや、また HMF を加えたものを加熱した結果を示したものである。添加したグリシンや HMF の量は精製デンプンを糖化したとき糖液中に存在するこれらの量に準じたものである。混合溶液の pH は 5.60 としたものである。この研究は中和濃縮におけるアミノ酸および HMF の存在により着色がどのよ



○ブドウ糖 20g+HMF100mg+グリシン856mg
 ▲ブドウ糖 20g+グリシン856mg ×ブドウ糖20g
 +HMF100mg ●ブドウ糖 20g 反応液 100cc 中の組成
 第 3 図

うな影響を受けるかを明らかにしたものといたえよう。

第 3 図の結果はブドウ糖溶液の着色に影響を及ぼすのはアミノ酸であることが判明する。HMF を添加したのも若干着色量は増大しているがその量はアミノ酸による影響と比較すれば問題でない。

以上の事柄から考えれば HMF は色の主要因子でなくむしろ着色に伴って生成するものと考えた方がよいように考えられる。

5. 着色問題における今後の課題

今後 D・E の高いデンプン糖の製造は酵素法によるものが主軸をなすものと考えられる。着色の問題もこの点から考察してみよう。酵素法では糖化液に酵素剤または酵素液からタンパク質やその他の不純分が多量に混入してくるので、その精製には酸糖化法に比して多量の活性炭などを使用するという。しかし着色そのものは糖分当たりにしてそれほどなく、比較的処理も容易らしい。

この理由としてはタンパク質が多いにもかかわらず、酵素にはアミノ酸に分解する力が少なく、反応温度が低いなどから考えると、酸糖化の場合とは着色機構も甚しく異なっているものと考えられる。この点について詳細に研究を進めることは重要で興味あることである。

着色の問題については加藤¹²⁾らのように、色素の本体や生成機構について研究を進め、メラノイジン生成反応を解明することが必要となる。これはいろいろの困難な点はあるが大切なことと考えられる。(1960.9.5)

文 献

- (1) L. Maillard Compt. Rend. 154, 66-8 (1912)
- (2) Düll Chem. Ztg 19, 216 (1895)
- (3) Blankma Chem. Meekbl. 6, 1051 (1909)
- (4) ML. Wolfrom. J. Am. Chem. Soc. 68, 2022 (1946) より続く
- (5) B. Singh. GR Dean and S.M. Cantor J. Am. Chem. Soc. 70, 517 (1948)
- (6) E. Lindemann Die Stärke Nr. 4, 86 (1955)
- (7) 吉弘, 中村: 工化 63, 158 (1960)
- (8) 吉弘, 中村: 工化 63, 161 (1960)
- (9) 吉弘, 中村: 工化 63, 1421 (1960)
- (10) 吉弘, 黒岩, 中村: 生産研究 12, 231 (1960)
吉弘, 黒岩, 中村: 生産研究 12, 308 (1960)
- (11) T.E. Hodge: Advances in Carbohydrate Chemistry 10, 181 (1955) Academic Press
- (12) 加藤: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan. 24, 1 (1960)