

ブドウ糖溶液の着色に対する5オキシメチルフルフラールの役割

The Role of 5-Hydroxy-methyl-2-Furaldehyde in Browning of Glucose Syrups.

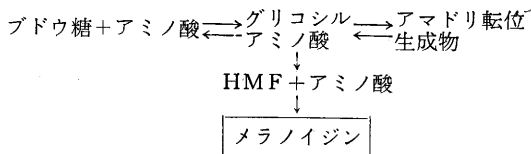
その6 メラノイジンの生成と5オキシメチルフルフラールの関係

Part 6. The Role of 5-Hydroxy-methyl-2-Furaldehyde in the Melanoidin Formation in Heated Glucose Solution.

吉 弘 芳 郎・黒 岩 城 雄・中 村 亦 夫

デン粉糖の製造における糖液の着色が、糖液中に存在するアミノ化合物によって、促進されることは周知である。すでに前報¹⁾においてブドウ糖の酸性溶液を加熱する場合に、糖液中に含まれる微量のアミノ酸が着色を促進することを報告した。本報ではpH3~7のブドウ糖溶液の加熱着色に対するアミノ酸の作用、および5オキシメチルフルフラール（以下 HMF）の役割について検討した結果を速報する。

一般にブドウ糖とアミノ酸による着色反応は下記に示した過程によるものとされ、着色の主原因はメラノイジンと称する色素の生成によるものとされている。



メラノイジンの生成過程が上記のようにグリコシルアミノ酸からHMFとものとアミノ酸を生じ、これらが再び反応してメラノイジンを生成するということになれば、メラノイジン色素とHMFとアミノ酸による色素が同じでなければならないし、またHMFは色の主要因子とならなければならない。これはいままでの報告でHMFが色の主要因子でないとした結果と全く逆になる。この点を確認するため、中性溶液中の着色増加の原因とHMFの関係について研究を行なった。

実 験 方 法

ブドウ糖とグリシンを醋酸塩緩衝溶液に溶かし pH 3~7 の溶液とする。ブドウ糖とグリシンの濃度は、デン粉の酸糖化液を中和し、活性炭で脱色した精製糖液のそれらの濃度に準じた。

これをオートクレーブまたは沸騰湯浴中で 134°C, 145°C, 100°C で一定時間加熱し、生成色素量、HMF量やアミノ態窒素量の測定を行なった。

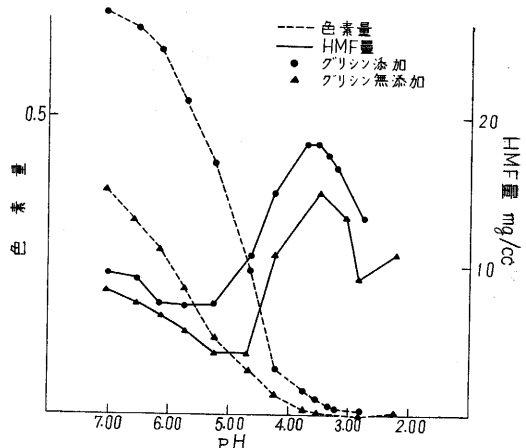
また稀薄HMF溶液にグリシンを添加したものについても同様に実験し、両者の結果を比較した。

加熱反応後の色素量、HMF量、アミノ態窒素量の測定法は前報¹⁾に同じ。

実 験 結 果

1) pH に対する色素量とHMF量の関係

ブドウ糖 10.0g にグリシンをアミノ態窒素量にして 25 mg 加え、緩衝液および蒸留水で全量を 100 cc にした

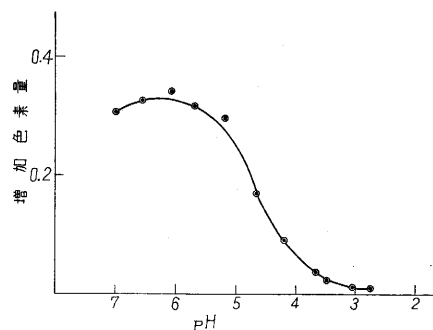


第 1 図

ものを 5.00 cc ずつとり、134°C で 60 分間加熱し、色素量、HMF量を測定した結果を第1図に示す。

第1図の結果は、色素およびHMFの生成と pH の関係はアミノ酸が存在しても、ブドウ糖単独の場合と同様であって、pH が溶液の着色に重要な関係を持っていることはすでに報告²⁾したことに変わらない。

アミノ酸が存在した場合の色素の生成量はブドウ糖単独の場合に比し、いずれも大であるが、この増加色素量が各 pH により異なることは注目される。この増加色素量と pH の関係を求めると第2図のようになる。



第 2 図

第2図の結果では、増加色素量が pH が上がるにつれて大きくなるが pH 6 付近で最大を示している。添加したアミノ酸はグリシンであり、この等電点が pH 5.97 であることは色素の増加とアミノ酸の等電点になんらかの関係があるように思われる。

2) pH とアミノ態窒素量の変化

1) で述べたアミノ酸添加による色素の増加が従来いわれてきたように、メラノイジンの生成によるものであれば、反応液中のアミノ態窒素量は減少しなければならない。この点をしらべるために反応液 5.00 cc を加熱着色の後に、蒸留水で 25 cc に定容し、そのうち 1.00 cc をとりニトリットアゾメトリーを行なった。

加熱前の反応液 5.00 cc 中には 1.25 mg のアミノ態窒素を含むから、25 cc に定容した溶液 1.00 cc 中には 50% の窒素を含むことになり、メラノイジンの生成がなければ亜硝酸酸化によって発生する N_2 ガス量は標準状態に換算すれば 80 μ l にならなければならない。

増加色素量が次第に多くなる pH3~6 でこれをしらべた結果を第 1 表に示す。

第 1 表

反応液の pH	アミノ態窒素量 (0°C 1 atm)		
	理論量 (添加量)	測定値	残率
3.02	80.0	78.0	98
4.22	80.0	72.0	90
5.21	80.0	51.6	65
6.09	80.0	39.2	49

第 1 表の結果はアミノ態窒素量の減少は色素の増加とともに明らかになる。すなわち色素の増加がメラノイジンの生成に基づくものが多いことを示すことになる。

3) HMF とアミノ酸混合液の加熱着色と pH の関係

以上でブドウ糖にアミノ酸を添加し、pH3~7 の溶液にしたものを加熱するとアミノ酸による色素の増加は明らかに認められ、また反応液中に存在するアミノ態窒素も明らかに減少することが判明した。これがメラノイジンの生成によるものであり、またメラノイジンの生成には中間物質として HMF が重要であるとする従来の説が正しいなら、HMF とアミノ酸で生成される色素はメラノイジン色素と同一であるべきことになる。

そこで pH3~7 の溶液で、酸糖化液に含まれる程度の量の HMF とアミノ酸で加熱により生成する色素量がどれくらいのものであるかをしらべた。

HMF65.0 mg にグリシンをアミノ態窒素量にして 25 mg 加え、蒸留水および緩衝液で 100 cc に定容したものについて加熱着色を行なった。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

反応液の pH	色 素 量	
	HMF のみの場合	HMF グリシンの場合
3.50	0.005	0.004
4.24	0.003	0.004
5.22	0.003	0.003
6.02	0.007	0.007
6.75	0.013	0.013

第 2 表の結果は HMF およびアミノ酸の濃度がこの程

度の場合には、アミノ酸による色素の増加はほとんどない。

HMF が最初から反応液中に存在しても、それとアミノ酸による着色は問題にならなくなるし、またグリコシルアミノ酸からメラノイジンを生成する過程に HMF が重要な中間生成物であるとする説は疑問になる。

またアミノ態窒素量も測定したが、反応の前後においてその量の変化は全く認められなかった。

次に HMF 濃度およびアミノ酸の濃度を多くして実験を行なってみた。HMF 49.0 mg および 490 mg にアミノ態窒素量として 160 mg になるようにグリシンをそれぞれ加え、蒸留水および緩衝液で 100 cc に定容したものを前の実験と同様に加熱し、着色量を測定した。この溶液の pH は 6.02 である。

その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

HMF 濃度 mg/100cc	アミノ態窒素量 mg/100cc	色 素 量
49.0	0	0.003
49.0	160	0.008
490	0	0.027
490	160	0.050

第 3 表の結果はアミノ酸および HMF の量が極めて多くなると、色素の生成が増加することが認められるが、その量は少ない。

このように HMF、アミノ酸を多量に使用して、色素が生成された場合に反応液中のアミノ態窒素がどのようになるかをしらべた。すなわち反応液 5.00 cc をとり、これを 200 cc に蒸留水で定容し、そのうちの 1.00 cc をとり、アミノ態窒素量を測定したものである。反応液 5.00 cc 中には 8 mg のアミノ態窒素を含むことになり、したがって試験液 1.00 cc 中には 40% のアミノ態窒素を含む。もしアミノ態窒素量に変化がなければ、亜硝酸酸化で発生する N_2 ガスは 64.0 μ l となるべきである。測定の結果を第 4 表に示す。

第 4 表

反応液組成		アミノ態窒素量の変化		
HMF mg/100	アミノ態窒素量 mg/100	反応前 μ l	反応後 μ l	残 率 %
49	80	64.0	64.3	100
490	80	64.0	63.5	99

第 4 表の結果は、アミノ酸や HMF が多量に存在した場合の溶液の加熱では色素のアミノ酸による増加は明らかではあるが、反応液中のアミノ態窒素量には全然変化のないことを示している。

これはメラノイジン色素と HMF およびアミノ酸により生じた色素とが異なるものであることを示すことになる。

すなわち、メラノイジンの生成はグリコシルアミノ酸からHMFとアミノ酸ができ、それが再び反応して色素になることはこの面から考えても疑わしくなる。

4) 常圧加熱における着色

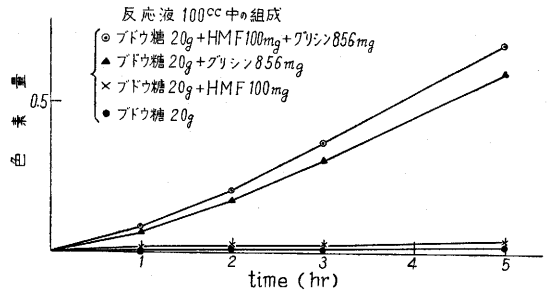
以上の実験は、いずれも加圧加熱した場合の結果である。一般に常温に行なわれる反応を加圧加熱して反応を早めるという見地からすれば、上記の実験結果で常温における反応も推定できることになるが、メラノイジンの生成は温度により異なることが知られているため、常圧加熱による着色についても一応しらべた。

すなわち、糖濃度 20g/100 cc のブドウ糖溶液、ブドウ糖 20g にグリシンをアミノ態窒素量にして 160 mg を加え、全量を 100 cc にしたもの、ブドウ糖 20g に HMF 100mg を加え全量を 100cc にしたもの、ブドウ糖 20g に HMF 100mg とグリシンをアミノ態窒素量にして 160mg を加え全量を 100 cc にしたもの、以上 4 種類の溶液を同時に 100°C で加熱した。各溶液の pH は 5.60 にした。第 3 図はこれらの各溶液について、加熱時間と着色量の関係をしらべた結果を示したものである。

第 3 図の結果から、ブドウ糖溶液の着色に重要な影響を持つものはアミノ酸であり、HMF は色の因子として重要ではないことが明らかになる。

HMF が存在する場合には着色量が、HMF の存在しない場合に比べて、僅かに増加していることは否定できない。しかし、この量は僅かであり、アミノ酸による増加量に比べれば問題にならない。

またアミノ態窒素量を測定したところ、ブドウ糖とアミノ酸による着色反応の場合には、アミノ態窒素量の減



第 3 図

少が明らかに認められ、一方HMFとアミノ酸による着色反応の場合には、アミノ態窒素量の変化はみとめられなかった。この結果は加圧加熱の場合と全く同様であった。

以上の結果から、ブドウ糖溶液に微量のアミノ酸やHMF が共存した場合に、加熱による溶液の着色は主としてブドウ糖、およびブドウ糖とアミノ酸の反応によるものであり、HMF は色の主要因子ではない。

ブドウ糖とアミノ酸の反応による色素はメラノイジンであると考えられるが、ブドウ糖とアミノ酸、HMF とアミノ酸の二つの溶液の加熱着色で、着色量、アミノ態窒素量の変化などの比較から考えると、メラノイジンの生成が、ブドウ糖→HMF、HMF+アミノ酸→メラノイジンという過程で行なわれるとする説は疑わしい。(1960.5.31)

文 献

- 1) 吉弘・黒岩・中村 生産研究 12
- 2) 吉弘・中村 生産研究 11 578 1959

次 号 予 告 (8月号)

研 究 解 説

X線回折による定量分析.....	一	色 真 文
2 芯同軸線路を用いたファラデー旋波子.....	浜 崎 襄 二	木 村 隆 英
ブルドン管の感度について.....	小 川 正 義	古 笠 浩 男
磁気テープ多重情報蓄積装置.....	藤 高 周 平	野 村 民 也
京葉工業地帯の地盤調査.....	三 木 尚 志	三 木 五 三 郎

研 究 速 報

油膜による水蒸気の収着の研究.....	富 永 五 郎
新潟県の関屋海岸の沿岸流に関する模型試験 (2)	井 口 昌 平

正 誤 表 (6月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
13	左	6	本 文	条件A, Bを示す	条件を示す
19	右		第1表	$S_2=0.11m^2$	$S_2=0.11m^3$

☆ ☆

☆ ☆