

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 5 酸性溶液中の着色および HMF の生成におよぼす微量アミノ酸の影響について

Part 5 Effects of Small Amounts of Amin-acids on the Color-formation and HMF Production in Heated Acid Glucose Syrups

吉 弘 芳 郎・黒 岩 城 雄・中 村 亦 夫

酸糖化法でデンプン糖を製造する場合に、原料デンプン中にタンパク質やアミノ酸などの窒素化合物が多く存在すればするほど、糖化液が着色し、精製した糖液の後次着色も起こり易いことが経験的事実としてすでに一般に知られている。これらのアミノ酸の糖液着色促進の主な理由は還元糖とアミノ化合物によるメラノイジンの生成によることとされている。メラノイジンという名称は還元糖とアミノ酸などで生成された一群の色素の総称ではなはだ漠然としたものである。しかも着色反応は反応条件によりいろいろと異なり、酸糖化条件における微量アミノ酸による着色促進作用をメラノイジンの生成によるものとするのはいろいろの問題とする点が多く、この場合の着色反応はいまだに不明といっても過言でない。

また微量のアミノ酸がブドウ糖を接触的に分解し、5-オキシメチルフルフラール（以下 HMF と略す）の生成を促進し、HMF とアミノ酸で着色反応が起こりメラノイジンが生成されるとする説もあるが、これも推定されているにすぎない。

これらの点を研究する目的で前報¹⁾に引きつづきブドウ糖溶液の着色に対する HMF の役割の検討を、ブドウ糖溶液中に微量のアミノ酸が存在する場合について行ない、デンプンの酸糖化液の着色における HMF の役割について考察を行なおうとした。

実験方法

局方注射用ブドウ糖を 10.0 g ずつ秤量し、50 cc のメスフラスコに移し蒸留水で溶解後、ブドウ糖に対し、N 量として 0.10~0.01% になるように各種アミノ酸を加え、シュウ酸溶液を加えて定容し、その pH が 1.6 程度になるようにした。加えるアミノ酸の量はデンプン糖製造原料である精製デンプン中の N 量に準じたものである。

この溶液を 5.0 cc ずつ試験管にとりオートクレーブで 134~145°C で 60 分間加熱後、色素量、HMF 量を測定した。色素量、HMF 量の測定方法は前報¹⁾と同じ。

また反応液中のアミノ態窒素をニトリットアゾトメトリ²⁾により測定した。

実験結果

1) アミノ態 N 量と着色量

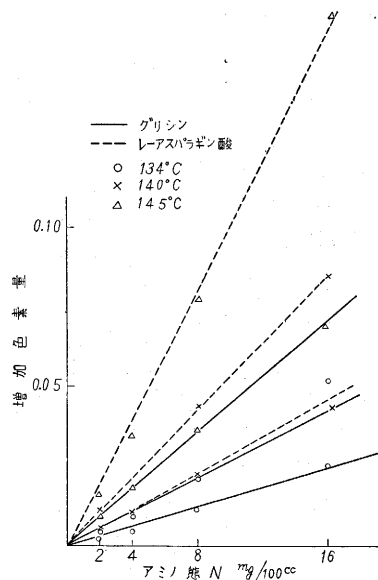
N 量が多くなると着色量が多くなることは知られているがそれがどのような量的関係にあるか明らかでない。

この点をまず調べた。アミノ酸としてグリシン、L-アスパラギン酸を用いて実験した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

アミノ酸	アミノ態 N (pH) mg/100cc	色素量 (吸光度)		
		134°C	140°C	145°C
グリシン	0	0.064	0.114	0.195
	2	0.066	0.119	0.205
	4	0.068	0.124	0.214
	8	0.076	0.137	0.232
	16	0.089	0.155	0.264
L-アスパラギン酸	0	0.059	0.131	0.260
	2	0.064	0.143	0.276
	4	0.068	0.152	0.294
	8	0.080	0.175	0.337
	16	0.111	0.226	0.426

色素量...10mm セルを使用 (主波長 460m μ) 水対照



第 1 図

アミノ態 N が添加された場合と無添加の場合の生成色素量の差とアミノ態 N 量の関係を図示すると第 1 図のようになる。

第 1 表および第 1 図で明らかのように、ブドウ糖に対し 0.1% 以下の微量アミノ酸が存在しても色素量

は明らかに増大し着色量は多くなる。しかもその増加色素量はこの程度のアミノ酸が含まれている場合にはアミノ態 N 量に比例することになる。D. L-アラニン、L-グルタミン酸についても同様な結果が得られた。

2) アミノ態 N 量と HMF 量

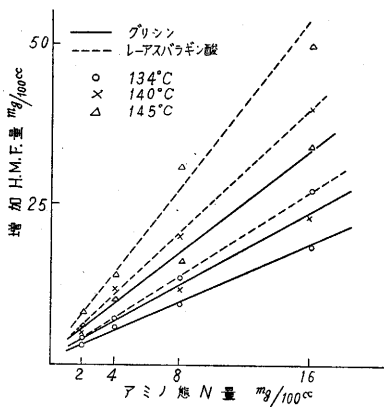
N 量の差により HMF の生成量がいかなるのかという報告はなく、したがってアミノ態 N が HMF を通る色素生成にいかなる作用を持つかはまったく不明である。

研究速報
そこで次にアミノ態NとHMFの生成量をグリシン、L-アスパラギン酸を用いて調べた。その結果を第2表に示す。

第2表

アミノ酸	アミノ態N mg/100cc	pH	HMF量 mg/100cc		
			134°C	140°C	145°C
グリシン	0	1.60	44.4	63.8	89.0
	2		47.0	68.8	95.0
	4		50.4	69.6	99.2
	8		53.8	75.6	105
	16		62.8	87.2	123
L-アスパラギン酸	0	1.55	40.2	68.8	114
	2		44.4	73.8	122
	4		47.0	80.6	128
	8		53.6	88.8	140
	16		67.2	104	164

アミノ態Nが添加された場合と無添加の場合のHMF



第2図

例して増加している。

このようにHMF量もまた色素量も、この程度のアミノ態N量では、その量の増加にほぼ比例して増加していることは、ブドウ糖の酸性溶液を加熱した場合に共存するアミノ酸がブドウ糖→HMFの過程にも、またはブドウ糖→色素の過程にもなんらかの作用を有していることを示すものであろう。

3) HMFとアミノ酸混合液の加熱着色

以上でアミノ酸は色素およびHMFの生成に重要な役割を持つことが判明した。しかし、ブドウ糖がアミノ酸により触媒的に分解されHMFとなり、生成したHMFが着色の重要因子をなしているか否かについては不明である。これまでの報告ではHMFのみが単独にブドウ糖溶液の着色において主導的な役割を演じていないことが判明している。もしアミノ酸が存在したときHMFが色の主要因子として作用するというものであれば、それはHMFとアミノ酸の反応による着色が第1に考えられなければならない。この点を明らかにするためにHMF

とアミノ酸の混合液を加熱した場合にどのくらいの着色が起こり、HMFが減少してゆくかを実験した。実験方法はブドウ糖の代わりにHMFを使用し、前の実験とまったく同様に行なった。

その結果を第3表に示す。

第3表

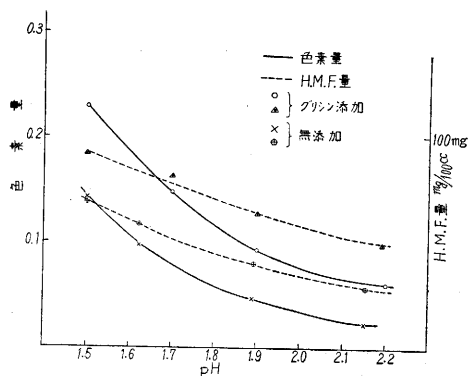
アミノ酸の種類	加熱温度 C°	色素量	HMF残量 mg/100cc	HMF残存率 %
無添加	134	0.069	109	76.0
	145	0.125	88	61.6
グリシン	134	0.076	108	75.6
	145	0.149	86.4	60.4
L-アスパラギン酸	134	0.075	103	72.1
	145	0.143	84.8	59.3

ただしHMFの反応前の濃度 153 mg/100cc
アミノ酸のN量 20 mg/100cc
反応液のpHは1.5である。

第3表の結果はHMFを酸性溶液中に加熱する場合に生成する色素量はHMFおよびアミノ酸の濃度がこの程度であればアミノ酸の存在の有無によりあまり大きな差が出てこないことを示している。しかも第3表の実験に用いたHMF溶液の濃度はブドウ糖にアミノ酸を添加した場合に生成したHMFの濃度よりはるかに高いものである。第3表でアミノ酸の添加により色素量のわずかの増加はみとめられるが、HMFの残存量からみてアミノ酸とHMFの反応が盛んに行なわれているとは認められない。したがってブドウ糖がアミノ酸の存在でHMFを生成し、それがアミノ酸と反応して色素になってゆく着色過程は非常に少なく、問題にならぬものと考えられる。

4) pHの影響

反応液のpHによりアミノ酸の色素生成およびHMF生成におよぼす効果がどのようになるかを調べた結果を第3図に示す。



第3図

第3図の実験はブドウ糖 10g にグリシンを対ブドウ糖にしてアミノ態N 0.1% になるように加え、シュウ

酸で種々の pH にし 50 cc に定容し、これを 140°C で 60 分間加熱した。

第 3 図では pH が低くなると色素量、HMF 量も増すことはこれまで報告した通りであるが、アミノ酸が存在してもその傾向には変化がない。色素および HMF の生成がブドウ糖のみで行なわれるものと、ブドウ糖とアミノ酸の作用で行なわれるものと二通りに分けて考え、アミノ酸が存在した場合の増加色素量や増加 HMF 量が後者にもとづくものと考えれば、第 3 図よりアミノ酸の存在による色素および HMF の増加は pH によりあまり大差はない。全色素および全 HMF は pH により非常に影響を受け、pH が高くなると急速に生成量が減少する。この結果 pH が高いほど、全色素および全 HMF 量の中でアミノ酸の存在による色素および HMF 量の割合は増す結果になる。したがって、pH が高いほどアミノ酸の効果が大きく表われてくることになる。

5) アミノ態 N について

以上の実験でブドウ糖溶液の中に微量のアミノ酸が存在した場合には色素および HMF の生成になんらかの促進作用を有することが判明した。この反応機構が従来言われてきたようにグリコシルアミノ酸を経てメラノイジンに至るものとすれば、当然アミノ態 N 量も変化してよいことになる。もしまた変化がなければアミノ酸はブドウ糖の分解について一種の触媒的な働きを持つことが推定されることになる。この点を調べるために加熱反応前後のアミノ態 N 量をニトリットアゾトメトリーで調べた。この方法は Van Slyke 法を微量化したものでアミノ態 N を醋酸酸性で亜硝酸で酸化し N₂ ガスとして定量する方法である。方法はブドウ糖 10 g にグリシンをアミノ態 N 量として 10 mg 加え、シュール酸性で 50 cc に定容後、5.0 cc を 140°C で 60 分間加熱後、25 cc に定容してそのうち 1 cc をとりアミノ態 N を定量した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

反応液の pH (加熱前)	アミノ態 N 量 μl (0°C, 1 atm)		
	反応前(理論量)	反応後(実測値)	残率%
1.50	64.0	64.1	100
	64.0	64.0	100
2.19	64.0	64.2	100
	64.0	63.5	99.4

第 4 表の結果はアミノ態 N はこの測定法では変化が認められない。この測定法ではアミノ酸がブドウ糖とグリコシルアミノ酸にならないという証明にはならないが一般に研究されてきたメラノイジン生成反応ではアミノ態 N の減少が表われるのが普通であるから、酸性溶液中のブドウ糖の着色におけるアミノ酸の作用はメラノイジン生成反応と機構的に相違があるものではないかと推定される。またアミノ酸がブドウ糖溶液の着色および HMF の生成に触媒的な働きを有するということが言えよう。

(1960. 4. 18)

文 献 1) 吉弘・中村 生産研究 11 477
吉弘・中村 ibid 11 578
2) 山岸正治, 横尾亮 薬誌 74 278, 280 (1954)

正 誤 表 (4 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
11	右	37	(4)式=τω=τω
12	"	6, 7	(10)式	$P_m = J\omega \frac{d\omega}{dt} + \tau_1\omega$ $+ \tau\omega = \frac{1}{r^2}JV \frac{dV}{dt}$ $+ \frac{1}{r}\tau_1V + FV$	$P_m = J\omega \frac{d\omega}{dt} + \tau_1\omega$ $+ \tau\omega = \frac{1}{r^2}JV \frac{dV}{dt}$ $+ \frac{1}{r}\tau_1V + FV$
12	"	9	本文	τ ₁ ω;	τ ₁ ω;
"	"	10	"	τω;	τω;
24			筆者紹介	高橋安人, 大島康次郎, 森政弘	(左記 3 名いずれも「工博」脱落)

6 月 号 予 告

—建設特集号—

日本における初期工場建築の系譜.....	関野克郎
土質工学的に考えた新しい型の砂馬場の建設.....	村松貞次郎
橋と震害.....	三木五三郎
コールドホール型原子炉容器の応力解析.....	今村芳徳
建築音響の新分野.....	久保慶三郎
高速給気方式に用いられる消音吹出口ユニットについて.....	坪井善勝
建築材料の難燃性について.....	秋野金次
アーチダムの基盤の安全性に関する実験的研究.....	川股重也
写真測量を応用した三次元の精密測定.....	鄭 垵
—鎌倉大仏の測定を例にとって—	渡辺要光
	石井聖光
	勝田高司
	後藤滋二
	寺 達
	星野昌一
	高野稔
	丸安隆和
	大島岡子
	津田昌明