

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

吉 弘 芳 郎・中 村 亦 夫

その3 pH と加熱による着色との関係

Part 3. pH Dependency in Browning of Glucose Syrups

デン粉糖工業において、酸糖化液を中和後活性炭で脱色して得られる無色の中性清澄糖液を、そのまま煮詰工程に移した場合には、必ず糖液が褐色化することは周知である。この着色機構については従来ブドウ糖から生成される5オキシメチルフルフラール（以下 HMF）が重要な因子をなすものであるとされてきた。しかし筆者らは HMF の量の点からこれらの説に疑問をいただき、すでに前報¹⁾においてブドウ糖の酸性溶液を加熱した場合に生成する色素量と HMF 量の関係を調べた結果、HMF のみを単独に色の原因とすることができないことを報告した。しかし pH 3~7 のいわゆる中性と称される程度のブドウ糖溶液を加熱した場合には色素量と HMF 量がいかなる関係にあるか不明であるので、本報では前報に引きつぎ種々の pH のブドウ糖溶液を加熱し、着色量と HMF 量の関係を調べ、ブドウ糖溶液の着色に対する HMF の役割について検討を行なった。

実験方法

局方注射用ブドウ糖を脱塩水で溶解し 40 g/100 cc の溶液とする。これに等量の緩衝液 (pH 2.5~7) を加え、ブドウ糖の緩衝液溶液を作成する。この溶液の pH はあらかじめ測定しておく。これをおのおの 5.00 cc ずつ試験管にとり、一定時間加熱着色を行なった。

緩衝液は醋酸ナトリウム、塩酸混合溶液 (Walpole²⁾ の緩衝液)、および酒石酸、酒石酸ナトリウム混合液 (Michaelis³⁾ の緩衝液) を使用した。

加熱は沸騰湯浴中およびオートクレーブ中 (134°C) で行なった。

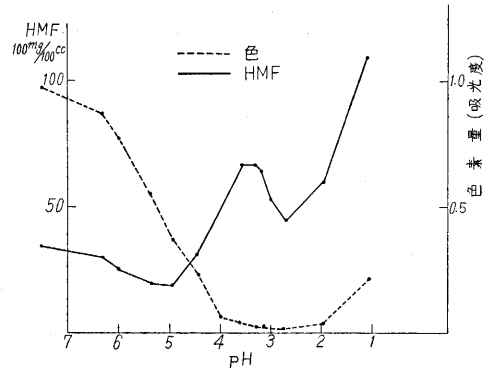
加熱反応後の反応液中の HMF 量、色素量の測定は前報¹⁾に同じ。

実験結果

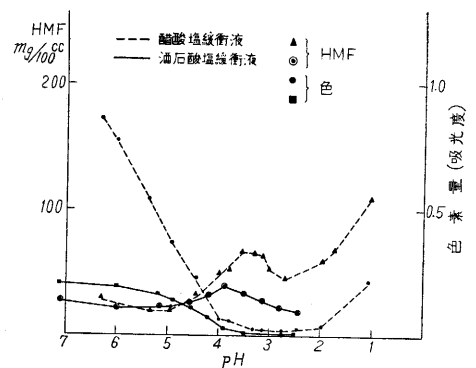
1) ブドウ糖溶液の加熱について N-醋酸ナトリウム、N-HCl による緩衝液を用いた場合の色素量と HMF 量との関係を第1図に示す。加熱は 134°C で 60 分間行なったものである。

第1図で示されるように色素の生成は pH 3 付近が最小であるに反し、HMF はきわめて特異な存在のしかたを示している。これらの関係は 100°C で加熱を行なったときも同じ傾向を示した。

0.1N-酒石酸、0.1N 酒石酸ナトリウムによる緩衝



第1図



第2図

液を使用し、同じ実験を行ない、前の実験と比較した結果を第2図に示す。

第2図の結果から、このように着色量および HMF 量を示す曲線が特異性を持つのは、緩衝液を構成する塩の作用でなく、溶液の pH によるものであることが判明する。

HMF 量の極大を表わす pH 値が2種の緩衝液で異なるのは緩衝液を作成する塩が異なるためと考えられる。また HMF 量、色素量に差のあるのは塩濃度が異なるためと考えられる。

2) HMF 溶液の加熱について 純粋な HMF の緩衝液溶液を加熱した場合に、溶液がいかに着色し、HMF がどれくらい消失してゆくかについての検討を行なった結果を第1表に示す。第1表は N-醋酸ナトリウム、N-HCl 混合液を用いて、134°C で 60 分加熱した結果である。ただし HMF 濃度は 70.0 mg/100 cc とした。

第 1 表

反応前 pH	色素量	HMF 量 mg/10cc	HMF 残率%
2.25	0.028	6.04	86
3.00	0.014	6.46	92
3.20	0.013	6.46	92
3.40	0.010	6.46	92
3.80	0.009	6.46	92
4.20	0.007	6.84	98
5.05	0.007	6.84	98
5.45	0.008	6.90	99
6.04	0.009	7.00	100
7.75	0.053	6.04	86

第 1 表の結果からみると HMF はいわゆる中性溶液で安定であり、色もブドウ糖液の場合には pH > 4 で急速に生成されたが HMF 溶液の場合はほとんど増加しない。

0.1 N 酒石酸, 0.1 N 酒石酸ナトリウム混合液による緩衝液を用いた場合も同様な結果であった。

HMF 濃度 70.0 mg/100 cc は, 20% ブドウ糖液をこの緩衝液で加熱した場合に定量される HMF の量に準じたものである。

したがって以上の結果から考察すればブドウ糖のいわゆる中性と称される溶液を加熱した場合にブドウ糖から HMF が生成され、それが単独に色素に変化してゆく割合は極めて小さいものと考えられ、HMF が単独にはブドウ糖溶液の着色における主要因子ではないことが推定される。

3) ブドウ糖と HMF の混合水溶液の加熱着色について 前報¹⁾においてはブドウ糖から生成される色素量を理論的に求め、実測値と比較し HMF のみが単独に色の原因にはなり難いことを報告した。しかしこの場合はブドウ糖から生成される HMF が単独に色に変化してゆき、それがブドウ糖溶液の色になるという前提のもとに理論が進められたものである。もし HMF が残存するブドウ糖と作用し、色の原因となるとすればこの理論的推

察は意味がなくなるし、第 1 図で示されるように pH > 4 で着色量が極めて大きく、HMF 量が少ないのも当然となろう。

この点を明らかにする目的では HMF とブドウ糖の混合水溶液の加熱着色とブドウ糖のみの水溶液を加熱着色した結果を比較した。すなわち醋酸塩緩衝液にブドウ糖を糖濃度 20 g/100cc に溶かしたもの、およびこれに HMF を加えたものについて 134°C で 60 分間加熱し、色素量および HMF 量を測定した結果を第 2 表に示す。

第 2 表

反応前 pH	HMF 量 (mg/100 cc)			A+B-C	色素量
	反応前 A	反応後 B	反応後 C		
4.98 {	0	13.4			0.140
	37.0		48.6	1.8	0.148
5.22 {	0	11.0			0.174
	37.0		44.4	3.6	0.185
5.55 {	0	9.2			0.230
	37.0		41.2	5.0	0.245
6.28 {	0	13.4			0.327
	37.0		40.2	10.2	0.331

(色素量 10 mm セル水対照)

第 2 表の結果は HMF があらかじめ存在していてもブドウ糖溶液の着色量はそれほど増加しない。吸光度で表わされる色素量の数値には差がみられるが、これらは肉眼的にはほとんど区別できない程度である。

以上の結果からブドウ糖の中性溶液を加熱した場合に生ずる色はその溶液の pH と重要な関係にあり、pH 3~4 で着色量が最小となる。またブドウ糖から生成される HMF 量と pH の関係には特異のものがあり、pH 3.6 付近に HMF が生成しやすい。しかし HMF は色の主要因子ではない。

(1959. 10. 8)

文 献

- 1) 吉弘, 中村 生産研究 11 447
- 2) 化学実験学 第 2 部 12 143
- 3) ibid 12 131

その 4 酸性溶液中の着色および HMF 生成に及ぼす金属イオンの影響について

Part 4. Effects of Metallic Ions on the Color-formation and HMF Production in Heated Acid Glucose Syrups

金属イオン、特に銅、鉄イオンは糖液の着色を促進するものとされてきた。しかるにこれらのイオンがいかに着色を促進するかという具体的な点はまったく不明といっても過言ではない。デンプンの糖化工程にこれらのイオンが存在することにより糖化液の着色、および HMF の生成がいかになるかという報告はない。本報ではブドウ糖の酸性溶液中の加熱着色、および HMF の生成におよぼす金属イオンの影響について調べた結果を速報する。

金属イオンとしては Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ のイオン

を対照にした。この理由は糖化工程における各器材、装置よりこれらのイオンが糖液中に混入してくると予想されるからである。

すでに糖液にこれらの金属イオンを加えて加熱した報告は数多くあるが、その結果はある報告では着色を促進するとし、またある報告では着色を抑制するとしている。

このように結果が異なるのは金属イオンを加えたときの糖液の pH に留意しなかったためではないかと考えられる。本報では特にこの点に注意して実験を行なった。