

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<sup>1)</sup>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		1.8	0.140
	37.0		48.6		0.148
5.22 {	0	11.0		3.6	0.174
	37.0		44.4		0.185
5.55 {	0	9.2		5.0	0.230
	37.0		41.2		0.245
6.28 {	0	13.4		10.2	0.327
	37.0		40.2		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 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 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。

研究速報

実験方法

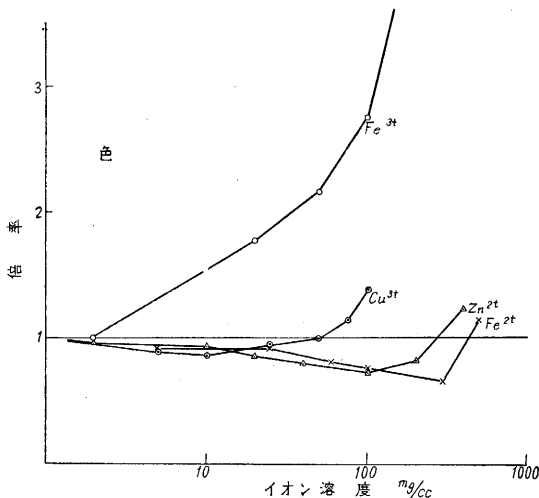
局方注射用ブドウ糖 10.0 g ずつ秤量し、50 cc のメスフラスコに移し、蒸留水、および上記の金属イオン水溶液を一定量ずつ加え、これに  $N-H_2SO_4$  を若干量加えて定容後液の水素イオン濃度を測定する。加える  $H_2SO_4$  の量は金属イオンの種類により異なる。すなわち  $Fe^{3+}$  の場合は少量でよく、 $Fe^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  の場合はやや多量に必要である。 $Cu^{2+}$  は pH にほとんど影響されない。溶液の pH が 1.40 になるように予備試験で  $H_2SO_4$  の量を定めておく。上記の場合は大体 2.5 cc 加えれば良い。

このようにして作成した金属イオンを含むブドウ糖液の 10 cc を試験管にとりデンプンの酸糖化条件に準じて加熱を行なった。加熱反応後は反応液を 25 cc に定容し、色素量を測定、炭酸ナトリウム水溶液を加え pH 10.5 にし 50 cc に定容後、HMF 量、還元力を測定した。色素量の測定はこれまでの報告では反応液をアルカリ性に行なつたが、金属イオンを含む場合には水酸化物の沈殿を生ずるため測定が不能となる。したがって上記の方法によつたのである。測定法は前報と同じ。

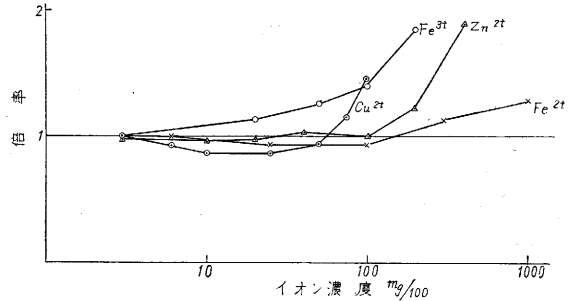
実験結果

ブドウ糖濃度 20 g/100 cc の糖溶液に  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  を各種濃度に加え、2.5 気圧 (140°C) で 60 分間加熱したときの着色量および HMF 量を測定し、金属イオンを添加しない場合の色素量および HMF 量を 1 とし、金属イオンを添加した場合に生成するこれらの割合を同一 pH の溶液間で比較した結果を第 1 図および第 2 図で示す。第 1 図は金属イオン濃度と色素量の関係を示し、第 2 図は金属イオン濃度と HMF 量の関係を示す。第 1 図で示されるようにいずれのイオンも高濃度になると着色を促進するが  $Fe^{3+}$  以外のイオンはそれぞれある濃度以下では着色を抑制する傾向を示している。HMF の生成についても同様な傾向がみられる。

普通に 1 等デンプンを酸糖化して得られる酸性糖化液中



第 1 図



第 2 図

に含まれる塩類のイオン量は炭酸カルシウムに換算して約 800 ppm とされている。その中に  $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  などのイオンは極めて少ないものと考えられる。あるデンプン糖工場のデータでは糖化液に含まれる  $Fe^{3+}$  の量は 5mg/l となっている。したがってデンプン糖化液中に混入してくると考えられるイオン量ではこれらの金属イオンによる色および HMF の生成におよぼす影響は無視されよう。

$Fe^{3+}$  を含有した場合に色の増加が大であるが、これは溶液自体がすでに着色していることにも原因がある。したがって  $Fe^{3+}$  が糖→色素の作用をどれほど促進しているかは不明である。しかし  $Fe^{3+}$  が存在する場合には糖液の色が著しく着色することは明らかである。

金属イオンが存在する場合と存在しない場合で糖液を加熱したときに、還元力に差があらわれるか否かを調べた結果を第 1 表に示す。第 1 表は 20 g/100 cc の濃度のブドウ糖液に種々濃度の金属イオンを含有させ、2.5atm (140°C) で 60 分間加熱したものである。

第 1 表の結果で金属を含む場合は含まぬ場合と同様な還元力の変化を示し、金属イオンの影響はみられない。

第 1 表

イオン濃度 mg/100cc	イオンの種類			
	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
0	18.4	18.5	18.6	18.4
5	/	18.5	18.6	/
10	18.4	18.5	/	/
20	18.5	/	/	18.4
25	/	18.5	18.5	/
40	18.7	/	/	/
50	/	18.3	18.5	18.3
100	18.4	18.5	18.6	18.3
200	18.5	/	/	18.4
300	/	/	18.7	/
400	18.4	/	/	/

ブドウ糖として換算の還元力 (g/100 cc)

以上の諸結果より、酸性溶液でブドウ糖から色素および HMF の生成において、含有される金属イオンは普通のデンプン糖化液中に混入すると考えられる程度の量では影響はない。しかも  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  などはある量あればむしろこれらの生成を抑制する傾向が見られる。したがって金属イオンがブドウ糖→HMF→色素という着色機構で特に接触的に作用して着色を促進しているとは考えられない。

(1959. 10. 8)