

# 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

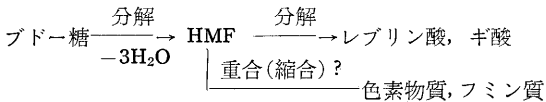
The Role of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde in Browning of Glucose Syrups

## その 1 着色量と HMF 量について

Part 1. On the Amounts of Coloringmatter and 5-Hydroxy-Methyl-2-Furaldehyde Produced

吉 弘 芳 郎・中 村 亦 夫

デン粉糖工業においては、糖液中に生成する色素物質の除去が大きな問題である。しかるにこの色素物質の生成機構やその本体については不明の点が多い。着色機構については、これまでの研究報告よりブドウ糖の分解生成物である 5 オキシメチルフルフラール（以下 HMF と略す）が重要な因子であると推定されてきた。すなわち着色は次の過程で行なわれるとしたのである。



しかるに HMF の量と着色量の関係を十分調べた報告はなく、また糖液中に生成する色にもかなり性質の異なるものが存在する。それ故に上記の着色機構を検討する目的で、いろいろの糖化条件でブドウ糖を加熱したとき生成する色と HMF の関係を求め、別に作成した HMF を用いて同様処理し、その発色状況と HMF の消失について調べた結果を速報する。

### 実験方法

局方注射用ブドウ糖をシュウ酸、塩酸などのうすい溶液に溶かし、糖濃度 10~40 g/100 cc の溶液とする。この糖溶液の水素イオン濃度をあらかじめ測定しておく。この溶液をそれぞれ 10.0 cc~5.0 cc ずつ試験管に細分し、加熱着色を行なった。HMF 溶液の加熱着色も同様に行なった。加熱着色後は反応液を 20% 炭酸ナトリウ

ム水溶液でやや過剰に中和し、pH を 10.5 程度にし、25 cc に定容後直ちに色素量、HMF 量を測定した。HMF 量の測定には既報<sup>1),2)</sup> の比色定量法により、色素量の測定は色素の絶対量を測定する方法がないので、日立製 EPO-A 型光電光度計を使用し、主波長 460 mμ のフィルタ（フィルタ番号 B）を用いて蒸留水を対照にし、その吸光度を求め、吸光度の大小で色素量の大小を定めた。

### 実験結果

#### (1) 糖濃度と色と HMF

種々濃度の糖溶液を 2 気圧 (134°C) で 60 分間加熱した反応液中の色素量と HMF 量を求めた結果第 1 表に示す。酸は塩酸を使用したものである。

第 1 表の結果は反応液中の HMF 量および色素量は糖濃度にはほぼ比例して増加するが、色と HMF の比は着色量が少ないときはほぼ一定し、着色量が多くなると一定しなくなる傾向がある。すなわち反応液中の HMF 量と色素量は比例するとは限らない。

#### (2) pH と加熱温度の色および HMF の生成におよぼす影響

糖濃度 20 g/100 cc にした各種 pH のブドウ糖のシュウ酸溶液を種々の温度で 60 分間加熱したときの反応液中の色素量および HMF 量を求めた結果を第 2 表に示す。

第 2 表の結果から見ると、反応液の水素イオン濃度と

第 1 表

酸の種類	pH	糖濃度	色	色/糖濃度	HMF	HMF/糖濃度	色/HMF
HCl	1.60	0.2	0.060	0.30	1.30	6.5	0.046
		0.4	0.114	0.29	2.73	6.8	0.042
		0.8	0.233	0.29	4.61	5.8	0.051
		1.6	0.499	0.31	8.40	5.3	0.059
		2.0	0.605	0.30	9.90	5.0	0.061
	1.85	0.4	0.016	0.040	0.756	1.9	0.021
		0.8	0.033	0.041	1.51	1.9	0.022
		1.6	0.066	0.041	3.18	2.0	0.021
		3.2	0.124	0.039	6.04	1.9	0.021
		2.05	0.4	0.008	0.020	0.42	1.1
	2.05	0.8	0.016	0.020	1.00	1.3	0.016
		1.6	0.032	0.020	2.02	1.3	0.015
		3.2	0.063	0.020	4.20	1.3	0.015

第 2 表

加熱温度	pH	色	HMF	色/HMF
121°C (1 気圧)	1.45	0.123	2.26	0.055
	1.65	0.056	1.34	0.042
	1.95	0.025	0.72	0.035
	2.20	0.025	0.46	0.054
	1.45	0.825	7.56	0.109
134°C (2 気圧)	1.65	0.370	5.70	0.065
	1.95	0.119	4.25	0.028
	2.20	0.081	2.44	0.033
	1.45	—	21.2	—
	1.65	1.72	15.4	0.111
145°C (3 気圧)	1.95	0.74	10.7	0.069
	2.20	0.32	7.56	0.042

ただし 色 蒸留水を対照にし 25 mm セルを用いたときの吸光度  
HMF mg/10 cc

ただし 糖濃度 g/10 cc  
色 水を対照にし 10 mm セルを用いたときの吸光度  
HMF mg/10 cc  
比は単に数字の比で示す

## 研究速報

加熱温度は色と HMF の生成に極めて重大な影響を及ぼしていることが判明するが、これらの関係は簡単ではない。一般に色と HMF の比の値より pH が低いほど色素量は HMF 量に比して大きくなるが判る。

## (3) HMF 溶液の加熱着色

ブドウ糖溶液の加熱着色がブドウ糖→HMF→着色という過程を通るものであれば、HMF の酸性溶液を加熱した場合も糖液の場合と同様な着色が見られよう。

単離した HMF を用いてこの点について実験した結果を第3表に示す。第3表は pH 1.65 のシュウ酸溶液に HMF を溶かし、134°C (2 気圧) 60 分間加熱着色を行なったときの生成色素量および反応液中に存在する HMF 量を測定したものである。

HMF 濃度 mg/10 cc		C/C <sub>0</sub> ×100	色素量	色素量/C
反応前 C <sub>0</sub>	反応後 C			
1.16	0.92	79.4	0.022	0.025
4.64	3.65	78.5	0.081	0.022
11.6	9.15	78.9	0.194	0.021

ただし 色素量, 水を対照にし 25 mm セルによる吸光度

第3表の結果から HMF を酸性溶液中で加熱した場合

には HMF の残存率が約 80% もあり、これまで HMF が不安定な物質であるという考え方を破る結果になる。しかも生成色素量は HMF の量から見ると比較的少なく、HMF の反応前初濃度にも反応後の濃度にもほぼ比例している。この HMF 溶液の加熱着色と同一条件でブドウ糖を加熱し、反応液中に存在する HMF 量から第3表の色素量/C の値より求めた色素量と実測色素量を比較した結果を第4表に示す。

第4表

糖濃度 g/10 cc	測定 HMF 量	色素量	
		実測値	理論量
0.4	1.26	0.080	0.030
0.8	2.39	0.163	0.056
2.0	5.65	0.362	0.130

第4表の結果から糖液の加熱による着色は、HMF が独立に着色してゆく場合に比してはるかに多いことを示している。すなわち HMF が色の重要因子であるという従来の考え方には再考を要するものと考えられてくる。

すなわち以上の結果を総括すればブドウ糖の酸性溶液を加熱したとき生成する色素量と HMF 量の間にはかなり密接な関係が認められるが HMF が色の主要因子であるとする説には疑問がもたれる。(1959. 7. 20)

## その2 HMF の着色を基礎にした糖液の着色の理論的考察

## Part 2. Theoretical Consideration of Browning of Glucose Syrups Based on the Color-formation of 5-Hydroxy-Methyl-2-Furaldehyde

ブドウ糖から生成する HMF 量と反応液中に残存する HMF 量が正確に求められれば、色と HMF の量的関係がより明確になるが、反応液中に残存する HMF は求められてもブドウ糖から生成される HMF を測定する方法はない。そこで残存 HMF 量から生成 HMF 量を理論的に求めることができるかどうかを試みた。

いまブドウ糖が1分子反応で分解して1モルのブドウ糖から1モルの HMF が生成すると仮定し、その速度恒数を  $K$  とする。また HMF の消失してゆく速度恒数を  $k$  とする。この HMF の消失反応は実験の結果1分子反応であることが確かめられた。

ある任意の時刻  $t$  より  $\Delta t$  時間における反応液中の HMF 量の変化量を  $\Delta y$  とし、その時の反応液中の HMF 濃度を  $y$  とすると、

$$\Delta y = Kx\Delta t - ky\Delta t \quad (1)$$

ただし  $x$ ... $t$  時のブドウ糖のモル数

$x$  の初濃度を  $a$  モルとすると

$$x = ae^{-Kt} \quad (2)$$

(1) 式は

$$\Delta y = Ka^{-Kt}\Delta t - ky\Delta t \quad (3)$$

$\Delta t \rightarrow 0$  として (3) 式を整理すると

$$\frac{dy}{dt} = Kae^{-Kt} - ky \quad (4)$$

(4) 式で表わされる微分方程式を解いて整頓すると、

$$y = \frac{aK}{k-K} (e^{-Kt} - e^{-kt}) \quad (5)$$

ブドウ糖濃度が極めて高い場合にはブドウ糖の反転生成物を生ずるから (2) 式は成立しないが、普通のデンプンの糖化条件では反転生成の量は全ブドウ糖に比べると極めて少ないので (2) 式が成立するものと考えられる。また HMF の生成量も全ブドウ糖に比して極めて少量であるため、結局 (2) 式は、

$$ae^{-Kt} \approx a$$

とみなすことができよう。それ故に (5) 式は

$$y = \frac{aK}{k-K} (e^{-Kt} - e^{-kt}) \\ \approx \frac{aK}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (6)$$

(6) 式において  $k$  は HMF を用いて測定することができるし、 $a$ 、 $y$  も測定できるから  $K$  が求められるこ