

## 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

とになる。すなわち、これよりブドウ糖から生成される HMF 量が求められることになる。

以上の推論が可能であるか否かについて実験した結果を第 5 表に示す。第 5 表はブドウ糖を 1.15 N の塩酸に溶かし、100°C で加熱したものである。

第 5 表の結果は上記の推論が可能であることを示している。すなわちブドウ糖より生成する HMF の量を理論的に求めることができる。

第 5 表				
糖濃度 mol/100cc	時間 分	HMF (mol/100cc) × 10 <sup>3</sup>	aK × 10 <sup>3</sup>	K × 10 <sup>4</sup>
0.111	15	0.368	0.0288	2.6
	30	0.640	0.0288	2.5
	60	0.984	0.0280	2.5
	90	1.21	0.0285	2.6
0.222	15	0.655	0.0512	2.3
	30	1.21	0.0531	2.4
	60	1.84	0.0524	2.3
	90	2.18	0.0515	2.3

ただし  $k=1.96 \times 10^{-2}$  とする。

また HMF 溶液の加熱着色により、生成される色素量は、ほぼ HMF 量と加熱時間に比例することが実験的に確かめられた。

それ故にブドウ糖溶液の加熱による着色が単独に HMF のみを通して独立に行なわれるとすれば理論着色量も導き出されることになる。

いま  $\alpha$  を単位 HMF が単位時間に生成する色素量とする。ある  $\Delta t$  時間に生成した HMF 量  $\Delta y$  が  $t$  時から  $T_0$  時まで反応して色になる量を  $e$  で表わせば

$$e = \alpha \Delta y (T_0 - t) \quad (7)$$

しかるに

$$\Delta y = aK \Delta t \quad (8)$$

ただし  $a$  は糖のモル濃度数

$K$  は糖の分解恒数

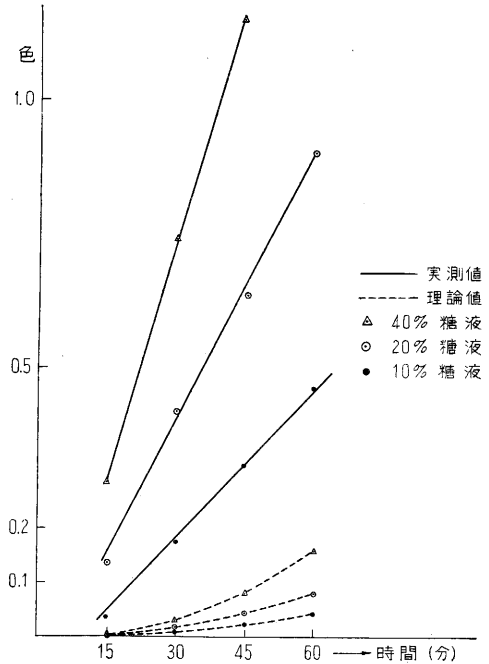
$$e = \alpha \cdot aK \Delta t (T_0 - t) \quad (9)$$

糖液を  $T_0$  時間加熱したときの生成全色素量  $E$  はこれより

$$E = \int_0^{T_0} \alpha aK (T_0 - t) dt$$

$$= \frac{1}{2} \alpha aK T_0^2 \quad (10)$$

(10) 式より色素量と時間の関係をグラフにすれば拋物線が得られることが判る。しかし糖液を加熱した場合を実測すると拋物線を得られない。第 1 図は 1.15 N の塩酸にブドウ糖を溶かし、100°C で加熱した場合の生成色素量の実測値と、(10) 式で得られた理論着色量の



第 1 図

値を示したものである。

第 1 図の結果は理論着色量は実測値よりはるかに少ないことを示している。ブドウ糖溶液の加熱着色させた場合にはブドウ糖から生成する HMF が単独に色の主要因子として働かないことを示すことになる。

(1959. 7. 20)

文 献

- 1) 吉弘, 中村, 工化, 61 972 (1958)
- 2) 吉弘, 中村, ibid, 62 58 (1959)

10 月号 予告

写真化学を中心として

- 最近の写真界..... 菊池真一
- $\beta$  線による潜像分布 (第 2 報)..... 菊池真一  
大石恭史
- 原子核乾板..... 古関靖夫
- 電子写真 (その 3) 粉末現像..... 野崎 弘
- 無機現像薬について..... 本多健一

研 究 速 報

超音波によるキャピテー

ションの高速度撮影..... 鳥飼安生