

# 新しい食品加工\*

八 木 一 文

## I. 緒 言

天然に存在する有機化合物を資源的に分類するとき、石油や石炭、あるいは精油、樹脂、ゴムなどの炭化水素やテルペノイドを除くと、炭水化物、脂質、タンパク質、核酸、色素、タンニン、ビタミンなど、きわめて多種多様の有機化合物が食品成分として農、林、畜、水産物に含有されている。

このように雑多な有機化学的素材の混合系としての食品の化学は、炭水化物脂質、タンパク質、……に関する基礎的な知識を必要とするばかりでなく、これら諸素材の間に存在する相互関係や相互作用（有機化学的、物理化学的、生化学的）についての調査と研究、理論と実際との関連に基礎をおくものでなければならない。

ところで、現今の有機化学(organic chemistry)は生物(organism)の生命とは関係のない独自の論理によって、炭素化合物の化学として自己運動をするに至っているが、生物体の構成成分となっている物質の研究は生化学の静的な側面であり、これはもともと有機化学の主流をなしていた分野である。生物はしかしながら本来動的なものであるから、生化学においても動的な面が重視されねばならない。第二次世界大戦後の生化学がもっぱら動的側面(dynamic aspect)において非常な進展をみせているのは当然の勢いであって、それはむしろ化学的生物学とでもいうべき性格を帯びている。

しかしながらその反面、静的な生化学は往時の隆盛を忘れ、動的なその従属物としての地位に甘んじていいものであろうか。個々の生体成分の化学的諸性質の研究にはまだ多くの未開の分野が残されており、とくに生体成分相互間

---

\* 本稿は1967年11～12月大阪科学技術センター主催「アドバンスト・コース、応用生化学講座」における著者の講述にもとづく。

の反応や関連 (interaction) については、第二次大戦とともに消滅したような研究が多いのである。最近に至って、生化学における静的および動的側面の間をつなぐべき “missing link” の開発がようやく盛んとなりはじめたことは大いに意義があろう。そのような例を生体物質の電子論的研究やキレート化合物の物性論などにみることができる。

動的生化学に属する栄養化学と、静的生化学に属する食品化学との間にも上述のごとき事情が存在する。食品化学が栄養素の単なる分析化学であったり、加工や貯蔵の方法学であるに止まらず、食品工業それ自体が生体成分相互間の酵素的および非酵素的な interaction を問題とせざるを得ないという事情を背景として、食品や加工における生化学的基礎を何に求めるかを追求する立場を少しでも明確にしてゆく必要に迫られている。またこの明確化の過程で、新しい食品加工の手がかりを得る可能性を見ることができよう。

以下において問題点を諸項目にしぼり、詳細に考察してみよう。

## II. 脂質の自動酸化とその防止

### a 油脂の安定性の改善

油脂の酸化における諸過程を図示すれば、図 1 のようになる。認められるほどの酸素吸収もなく、酸化反応がみとめられない時期を誘導期 (induction

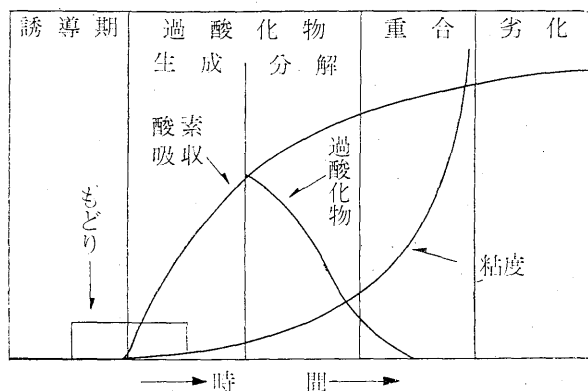


図 1 油脂の酸化過程 (模式図)

period) というが、この時期をすぎて過酸化物を生じはじめると急激に酸化速度が早くなる。過酸化物の量が最大に達したのち、減少するのが一般であるが、それでも酸素吸収は依然として漸増する。酸化がさらに進むと粘度が増してくるが、この時期は重合反応がおこっている（図2）。またこの時期は分解反応も進行し、多くの揮発性および不揮発性分解物を生じる（図3）。

図1 に明かなように、食用油のもどり（flavor reversion）は酸素吸収

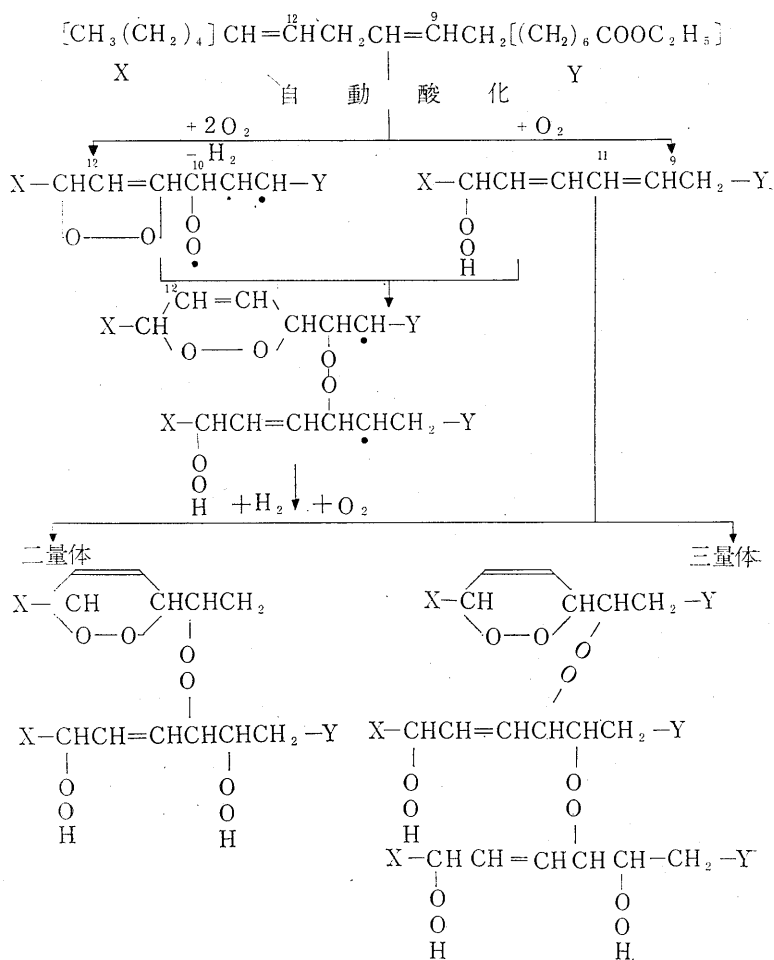
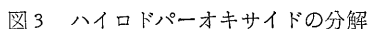


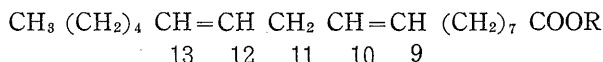
図2 リノール酸エチルの自動酸化による重合

$$\text{ROOH} \xrightarrow{\text{Y-CH=CH-X}} \begin{array}{c} \text{YCH-CH-X} \\ | \\ \text{H-OO-R} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Y-CHC-H-X} \\ | \\ \text{O} \end{array} + \text{R-OH}$$

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & = & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \dots \\ 18 & & 17 & & 16 & & 15 & & 14 & & \end{array}$$

— 34 —

融点の上昇や必須脂肪酸含量の低下を避ける方法が開発された。

上記リノレン酸部分 (15=16) が優先的に還元され、必須脂肪酸であるリノール酸の二重結合 (9=10, 12=13) の還元やそのトランス体への異性化を極度に避けるための方法が探求された。普通の還元触媒を用いると、両者の水添



比はおよそ 2:1 であるが、適当な溶剤を用いると 4:1, 脂溶性触媒 (たとえば Pd-トリフェニルフォスフィン<sup>2)</sup>) を用いる均一系水添では 3.5~4.5:1, さらに 10:1 を越えるような触媒が開発されているという。このようにして部分水添し、脱蠟したダイズ油 (hydrogenated-winterized Soybean oil, HWSB) の安定度はたとえば表 1 のようである。このような研究の進歩によってアメリカにおける食用ダイズ油の使用量は飛躍的に増加した (表 2)。

最近の Unilever 社の研究によると、Cu-Mg-SiO<sub>2</sub><sup>3)</sup> 触媒によるダイズ油の選択水添で、極めて効果的にリノレン酸を還元消去することに成功した (表 3, 図 4)。

表 1 HWSB の 安 定 度

	I V	リノレン 酸 %	官能テスト値		POV(AOM) 98°C, 8hrs 後
			当 初	60°C 4 日後	
* 対 照	127	6.8	7.6	7.0	5.0
対 照	127	6.8	8.3	5.9	18.5
HWSB (市販品 A)	111	2.9	7.3	7.8	2.9
HWSB (市販品 B)	114	2.3	8.3	7.1	2.6

\* 印はクエン酸添加

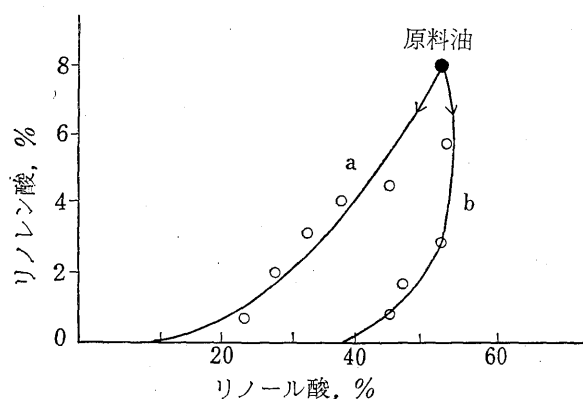
表 2 ダ イ ズ 油 の 生 産 (USA) (単位100万ポンド)

年	マーガリン用	ショートニング用	サラダ油 フライ油 用	計
1938	40	137	79	256
1942	198	568	207	974
1948	244	694	241	1180
1953	661	905	437	2002
1958	1082	1136	681	2976
1963	1136	1355	1510	4021

表3 ダイズ油の水添

(Cu-Mg-SiO<sub>2</sub> 触媒)

組 成					水 添 前 % (I V 134)	水 添 後 % (I V 112)
リ	ノ	レ	ン	酸	8.5	Trace
リ	ノ	ー	ル	酸	52.5	45.0
オ	レ	イ	ン	酸	24.0	39.0
ス	テ	ア	リ	ン	4.0	4.0
パ	ル	ミ	チ	ン	11.0	11.0



185°C

a: Ni触媒, 1atm.H<sub>2</sub>

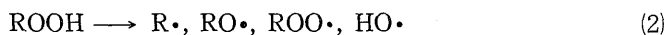
b: Cu-Mg-SiO<sub>2</sub> 触媒, 5atm.H<sub>2</sub>

図4 ダイズ油の水添

## b 自動酸化機構と酸化防止

油脂の自動酸化の機構については、下に模式的に示されるような連鎖反応説が定説になっている。

反応開始



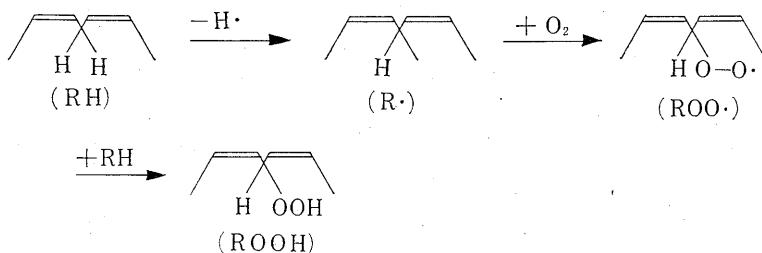
## 成長



## 停止



反応(1)や(4)に示される水素ひきぬきはつぎに示すように、二重結合に隣接、あるいははさまれているメチレン基におこりやすいというのが定説であるが、メチレン基と二重結合とに同時に分子状酸素が作用するという報告もある。<sup>4)</sup>



生成する ROOH(ヒドロパーオキシド)はかなり安定な物質であるが、金属の存在で分解が促進され、式(2)のようにフリーラジカルを生成し、連鎖反応を進行せしめつつ、アルデヒド、ケトン、アルコール、エポキシド、酸などの分解産物となる(図3)。

ところで図1に示されるように、自動酸化過程で油に吸収される酸素は反応の初期ではもっぱら過酸化物の形でとりこまれるが、この過酸化物が分解減少する時期を過ぎてもなお酸素吸収はつづく。これは分解産物であるアルデヒドやケトンなどが酸素と反応して変化してゆくことを示すものであろう。

ところで、自動酸化やその防止の過程の分析手段として、(1)酸素吸収、(2)過氧化物値 (POV)、(3)分解産物の定量、が行なわれる。分解産物の定量法として

は、生成するカルボニル化合物をヒドラゾンとして比色定量するカーボニル値や、分解産物としてのマロンアルデヒドをチオバルビツール酸と反応させて比色定量する TBA 値がある。酸素吸収、POV、TBA 値の三者と、実際の官能的評価との間にどのような相関性があるかは重要問題である。ラード、水添植物油、牛脂について、POV あるいは TBA 値と、香りの官能テスト値との相関を調べると、異種の油や抗酸化剤の配合を異にするもの同志の間には相関はみられないが、同一種の油で、同一の抗酸化剤配合のものにあっては良い相関を示す<sup>5)</sup>という。

リノール酸とリノレン酸とでは酸素吸収の態度が異なる。<sup>6)</sup>リノール酸では吸収  $O_2$  の理論量どおりの ROOH ができて、計算上の POV と実測値とが合致するが、リノレン酸ではクロマトグラフィーで分離した ROOH の量は吸収  $O_2$  にもとづく計算値を下廻り、また POV はこの ROOH の量にたいして過大に測定される。このことは、リノレン酸の場合には ROOH の生成に伴う分解がはじめから盛んであり、かつ分解物によって酸素がかなり消費されていることを示す。自動酸化のごく初期におこる flavor reversion がリノレン酸に由来する理由もここにある。

リノレン酸含量のごく少ない油では、酸化の初期における酸素吸収と過酸化物生成とは平行するとみて差支えない。抗酸化剤の効果の判定や、油の安定性試験では、AOM がよく用いられ、一定の強制的酸化条件の下で規定の POV に達するまでの時間で示される。また Warburg 検圧法によって、抗酸化剤添加時の無添加の場合にたいする酸素吸収量の比によって抗酸化力の比較が行なわれている。これらの方法はいずれも長時間を要したり、操作の面倒なのが欠点である。

工業的な油の安定性試験には前記 AOM のほかに Eckry の酸素吸収法 (12.5g の砂に 1g の油を分散させ  $80^{\circ}C$  で常圧空気の圧力が 40mm だけ低下するに要する時間で示す) や、ASTM ポンプ法 (分散剤に付着した油 6g によって 50psi の  $O_2$  が  $100^{\circ}C$  で 2 psi/hr の圧力低下を来すまでの時間で示す) がふつう用いられる。いろいろの油に BHA, BHT, PG (propyl gallate) を添加



したものについて、AOM と上記二つの酸素吸収法とを用いて安定性を比べた一例では、AOM では  $PG > BHA + BHT$  であるが、酸素吸収法ではこの逆となる<sup>5)</sup>という。酸素吸収法の方が実際の油の安定度と一致するという見方が強いようである。

著者はベックマン社の酸素分析計を用いて極めて迅速かつ容易に抗酸化力のテストを自記的に行い得る方法を開発した。被検油脂の水エマルジョンに抗酸化剤を加え、マグネチックスターラーでかきまぜつつ二価鉄溶液を加え、油の酸素消費に伴うエマルジョン中の溶存（分子状）酸素の減少を自記し、抗酸化剤無添加の場合と比較するのである（図5）。エマルジョンに接する気相中の  $O_2$  の減少も同様にして簡便に知られる。脂溶性の Fe キレートを用いると、

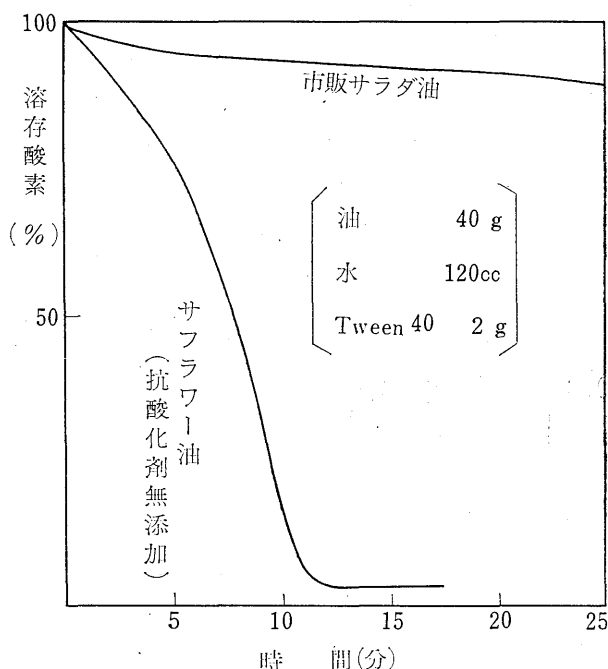


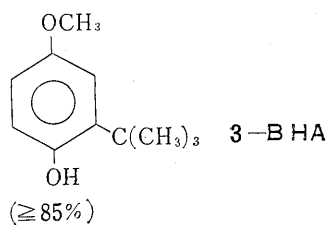
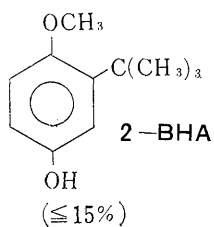
図5 酸素分析計による自動酸化の追跡

油のままで測定できるので目下研究中である。

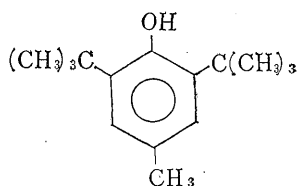
食品添加用抗酸化剤として最もよく用いられるのは BHA と BHT であり、

ともにかさ高い第3級ブチル基がフェノール性 OH に隣接している hindered phenol である。

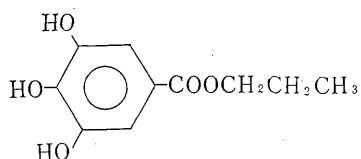
BHA (butyated hydroxyanisole)



BHT (butyated hydroxytoluene)

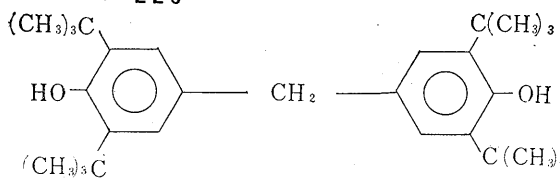


PG (propyl gallate)



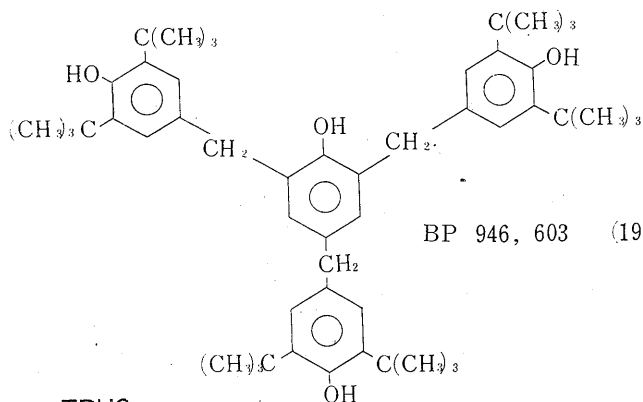
最近ではこれらに類似した hindered phenol が抗酸化剤として開発されている。たとえば、

Ionox 220



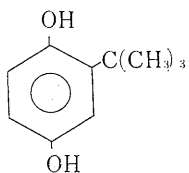
USP 2, 807, 653 (1957)

Ionox 312



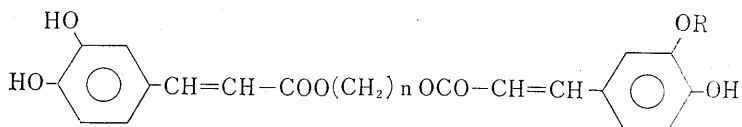
BP 946, 603 (1964)

TBHQ



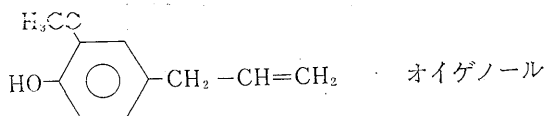
Food Technol., 21, 912 (1967)

一方では天然物中よりつぎの抗酸化物質が新しく発見されている。<sup>8)</sup>



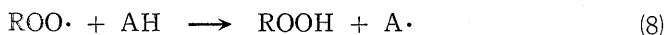
A, R=CH<sub>3</sub>    B, R=H  
n=22, 23, or 24

香辛料 (Spices) の抗酸化性<sup>9)</sup>が知られているが、著者も前述の酸素吸収法を用いて、クローブ、ジンジャー、タイム、オールスパイス、ペパー、メース、ナツメグに強い抗酸化性をみとめたが、これらの多くに共通する成分はオイゲノールである。山椒、シナモン、ローレルは効果少なく、ガーリック、オニオン、



セロリー、カラウエイには効果がみとめられない<sup>10)</sup>。

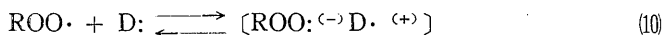
このようなフェノール性抗酸化剤による酸化防止は、パーオキシ・ラジカル ( $\text{ROO}\cdot$ ) に水素を与えてこれをヒドロパーオキシドとし、一方では生成した抗酸化剤フリーラジカルが他の  $\text{ROO}\cdot$  と結合することによって、自動酸化の連鎖反応を停止することによる。



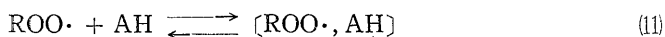
抗酸化性第2級アミンも同様の方法で  $\text{ROO}\cdot$  に水素を供与することによって酸化反応を防止する。このようなタイプの抗酸化剤をフリーラジカル阻害剤 (free radical inhibitor) または連鎖停止剤 (chain breaker) という。

抗酸化作用は上述のような水素供与のメカニズムだけでは説明できない。動き得るH原子をもたない第3級アミンでも抗酸化的に働くからである。

この場合のメカニズムはつぎのように推定されている。



または



11)

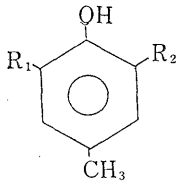


## 抗酸化メカニズム（連鎖停止）

12)

も好結果をもたらす。電子放出の難易の尺度の一つは酸化電位 (OP) であって、OP が低いほど電子放出が容易である。

表4 4-メチルフェノール誘導体の構造と物性

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	<sup>*1</sup> 抗酸化力	<sup>*2</sup> K(20°C)	<sup>*3</sup> △V	<sup>*4</sup> OP
	H	H	10	55	—	0.84
	H	Me	51	789	—	0.76
	Me	Me	118	1350	102	0.67
	Me	tBu	170	323	54	0.65
	tBu	tBu	100	31	3	0.57

<sup>\*1</sup> 基質は石油

<sup>\*2</sup> DPPH との反応速度

<sup>\*3</sup> ふつうのOHと、水素結合をしたOHのIR伸縮振動の差

<sup>\*4</sup> 酸化電位

フラボノイドは植物性食品に広く分布し、従来から油脂に対する抗酸化作用を有することが注目されていた。フラボノイドは一種のポリフェノール性ケトンであり、連鎖停止剤および金属不活性化（キレート）剤の二つの性質を兼備している。キレート剤としてのフラボノイドはアスコルビン酸や油脂の金属による自動酸化の防止効果が知られている（Ⅲb参照）。ここではフラボノイドの連鎖停止作用、つまり本質的な抗酸化剤としての性質と構造との関係についてのべる。

ヒマワリ油およびアマニ油からの脂肪酸メチルエステルを基質とし、クエルセチン(Q)<sup>13)</sup>の種々なる誘導体の抗酸化能をしらべた結果を表5に示す。

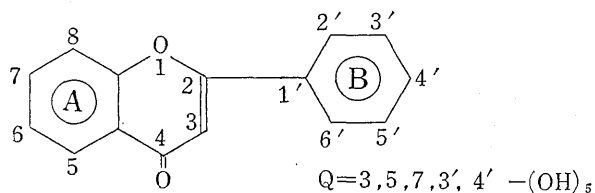


表5 クエルセチン誘導体の抗酸化力

	Q I*
Q (quercetin)	1.00
7—OMe(rhamnetin)	0.93
7—OBz	0.88
5—H (fisetin)	0.81
2, 3—H <sub>2</sub> (taxifolin)	0.52
3—OMe	0.48
5—OMe	0.47
3, 7—(OMe) <sub>2</sub>	0.47
3—H (luteolin)	0.24
5, 7—(OMe) <sub>2</sub>	0.16
3'—OMe	0.11
3, 5, 7—(OMe) <sub>3</sub>	0.06
3, 5—(OMe) <sub>2</sub>	0.05
4'—OMe	0.05
3, 3'—(OMe) <sub>2</sub>	0.03
3', 4'—(OMe) <sub>2</sub>	0.03
3, 5, 3'—(OMe) <sub>3</sub>	0.01

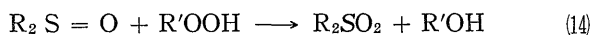
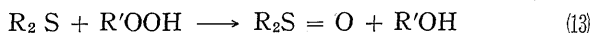
\* quercetin index = (ta - tc) / (tq - tc)

ta = あるレベルの POV に達する時間 (抗酸化剤添加)

tc = 同上 (抗酸化剤なし)

tq = 同上 (quercetin添加)

別のタイプの抗酸化剤もある。それは過酸化剤分解剤 (peroxide decomposer) といい、連鎖反応で生じる過酸化物を分解して非ラジカル性生産物とする。イオウやセレン化合物が良い例であるが、食品用抗酸化剤でこのタイプのものはまだ殆んどない\*。



\* 2-Methyl-thiopropylamine がこの種の抗酸化性を有すると最近報告された〔長野雄治：日本農芸化学大会講演要旨 (1968)〕。

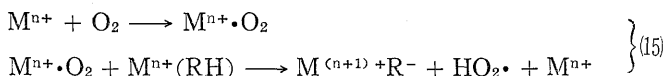
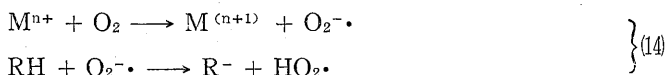
ハイドロパーオキサイド(ROOH)はかなり安定な物質であるが、CuやFeのような金属の触媒作用によって分解してフリーラジカルを生じるので(式2)、上述のようにして非ラジカルに分解するか、あるいは金属の触媒作用を抑制する金属不活性化剤(metal inactivator)によって酸化を防止する。キレート化合物はその典型である(Ⅲb)。

食品加工あるいは貯蔵に際して、油と共存している他の食品成分が互に反応し合って抗酸化能を有する物質が生成する可能性も多く存在する。アミノカルボニル反応はその代表的なものであろう。それらについてはIVおよびVにのべることにする。

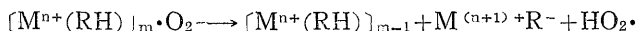
### Ⅲ 錯体化学と食品

#### a 自動酸化促進剤としての金属

自動酸化は一般にFeやCuのような金属によって促進される。Co, Cu, Fe, Mn, Niなどは2またはそれ以上の原子価をもち、それらの間に適当な酸化還元電位を有することに基づく。これらの金属は自動酸化の初期に認められる酸素吸収のほとんど起こらない期間(誘導期, induction period)を短くし、酸化速度を早める。このような金属の触媒作用については、つぎのようなタイプの反応が考えられている。



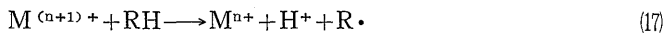
または



反応13はハイドロパーオキサイドを分解してオキシラジカル(RO $\cdot$ )とする

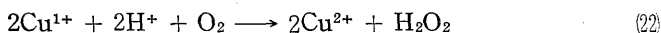
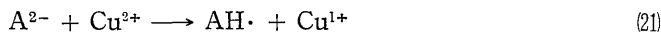
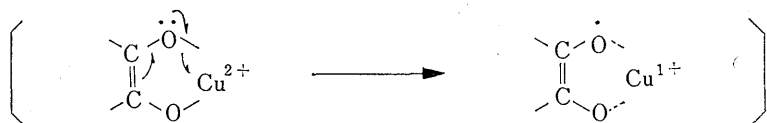
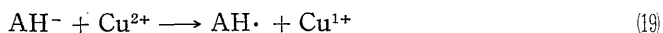


ことによって連鎖反応を成長させるのに対して、14では分子状  $O_2$  のラジカル・アニオンへの活性化に寄与する。以上は金属の原子価が低より高への酸化であるが、逆の場合もあり得る。



このように金属の酸化還元とフリーラジカルの生成の相互作用は媒質の極性に支配されるようであるが、なお不明の点が非常に多く残されている。

アスコルビン酸 ( $AH_2$ ) の  $Cu^{2+}$  による自動酸化はつぎのように進行すると説明される。



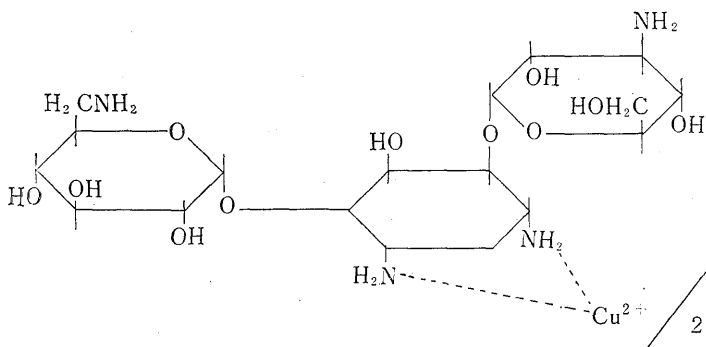
上式の  $AH\cdot$  はアスコルビン酸のフリーラジカルであり、その存在は ESR スペクトルで確認されている。 $AH_2$  が金属あるいは金属キレートによって自動酸化するに伴い、共存する物質にどのような作用をおよぼすかという問題は多くの基礎的ならびに応用上の興味をそそるものである (V 参照)。

## b キレーション (Chelation)

金属にいろいろの化合物が配位結合するときその触媒能が変化する。金属は電子の供体である配位子 (ligand) から電子の供給をうけて配位結合がつけられる。

キレーションによる  $Cu^{2+}$  のアスコルビン酸の自動酸化におよぼす効果をし

らべると、表6のようにキレート剤の種類や濃度によって変動することがわかる。フェナンスロリンやビビリジンのような塩基性キレート剤では  $\text{Cu}^{2+}$  の効果が強められ、塩基性抗生物質であるカナマイシンにおいても同様のことがみられる。<sup>14)</sup> 同じくエチレンジアミン、グアニン、デヒドロストレプトマイシンも促進的である。



カナマイシン—Cu キレート

多くの研究者は油脂にたいする天然酸化防止剤としてのフラボノイドが油脂酸化の連鎖停止剤であると同時に金属不活性化剤としてはたらくことを認めている。

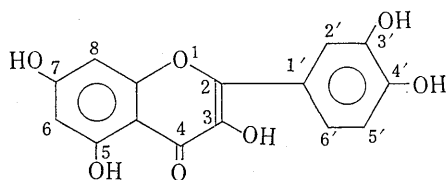
表6 金属触媒におよぼすキレート剤の効果 <sup>15)</sup>

キレート剤	%抑制率 (キレート剤のモル数)
E D T A	50 ( $5 \times 10^{-7}$ ) 100 ( $7 \times 10^{-7}$ )
チロキシン	50 ( $2 \times 10^{-6}$ ) 100 ( $1 \times 10^{-5}$ )
フェナンスロリン	50 ( $1.5 \times 10^{-6}$ ) 0 ( $1 \times 10^{-5}$ ) *
ビビリジン	30 ( $1 \times 10^{-6}$ ) 0 ( $1 \times 10^{-5}$ ) *

\* この濃度以上ではかえって促進する

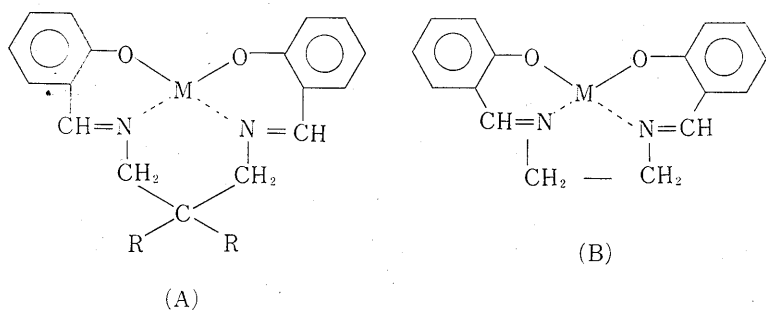
アスコルビン酸 0.02M,  $\text{Cu}^{2+} 6.0 \times 10^{-7}\text{M}$

アスコルビン酸を基質とし、 $\text{Cu}^{2+}$  の触媒作用を抑制する効果とフラボノイド<sup>16)</sup>の化学構造との関係をしらべたところ、つぎのことがわかった。



クエルセチン分子では、3-OH と 4-CO の部分が最も配位結合力が強く、5-OH と 4-CO の部分のそれはかなり弱い。3', 4' - (OH)<sub>2</sub> の部分は連鎖停止剤として重要な役割を果たすけれども、金属不活性化のはたらきはない。4'-OH や 7-OH をメチル化すると配位結合力は増大するが、3'-OH のメチル化ではあまり大きい効果はない。2, 3 位の二重結合を還元すると配位結合能は全く失なわれる。

金属に結合するキレート剤によって、油脂の酸化促進効果がどのように変動するかを示す一例をあげよう。オレイン酸メチルを基質とし、 $\text{Ni}^{2+}$  を触媒とし、下記の 2 種のキレート剤を使用したとき、図 7 に示すような経過をたどる。<sup>17)</sup>



クエン酸のようなオキシ酸が Fe や Cu をキレートして、これら金属の油脂やアスコルビン酸にたいする酸化促進作用を抑制することは古くから知られているが、基質—金属—キレート剤の三者間の定性的および定量的な関係につ

いての理論は、實際を説明するにはあまりにも未発達である。多くの実験を今後も積重ね、経験則を確立し、理論の成熟を促す必要がある（V参照）。

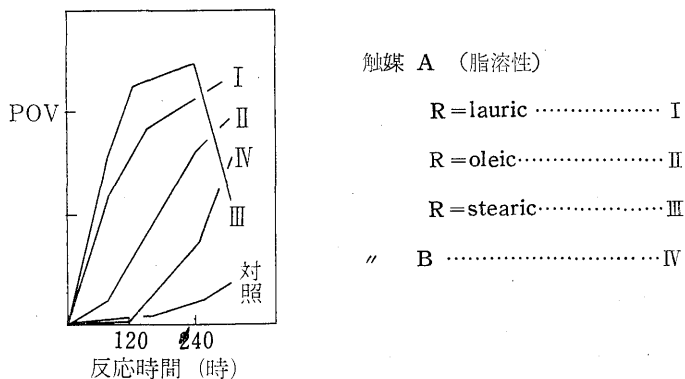


図7 油脂の酸化と金属キレート

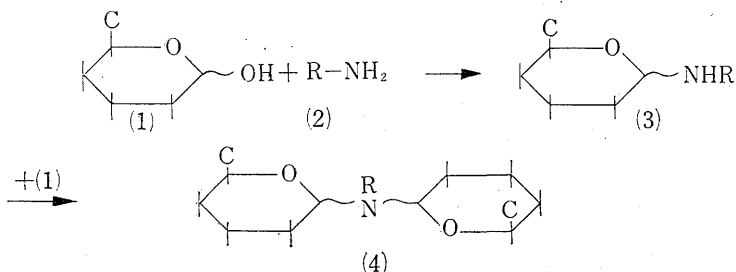
#### IV アミノカルボニル反応<sup>18) 19)</sup>

食品の加工や貯蔵において普遍的に見られる非酵素的褐変反応の主なものはアルドースとアミン類との間におこる反応である。糖成分としてはアルドースのほかにケトース、ウロン酸、多糖類の還元性末端、さらに酸化脂肪に由来するカルボニル化合物があり、アミノ化合物としては第一級、第二級、第三級アミン、アミノ酸、タンパク質が関係する。

アミノカルボニル反応のもたらす結果は、メラノイジンの生成による着色（褐変）、中間産物であるアミノレダクトンあるいはメラノイジンによる油脂に対する抗酸化作用、タンパク質の必須アミノ酸残基（リジンなど）の反応に

よる食品の栄養価の低下，特殊の香気物質の発生，などであり，食品成分間の相互反応で重要な部分を占める。現在までに非常に多くの研究，総説などが発表されているが，ここでは最新の研究の中から特に重要と思われる事項を指摘してみる（図8参照）。

第一級，第二級アミンはアルドースと結合してまずアルドシルアミン(3)となるが，第一級アミンの場合はジアルドシルアミン(4)を生じ得る。多くの(3)は結晶状に得られているが，アルドシルアミノ酸はまだ単離されておらず，その塩



や金属との錯体は無定形または結晶状に得られている。アミノ酸エステルを用いると(3)は結晶状に得られる。

(3)は転位してケトースアミン(5)さらにはジケトースアミン(6)を生じる。これを *Amadori* で転位という。この転位反応は触媒量の塩酸または酢酸の存在で加熱によって進行するが，非芳香族アミンの場合はうまく進行しない。それで活性メチレン化合物を共存させると好都合に進むことが発見されている。また第三級アミンの存在で氷酢中で糖とアミンとを加熱する方法もある。(3)のエタノール溶液にメルカプタンを加えて熱するという新しい方法では褐度を殆んどおこさないで好収量で(5)を与える。チオフェノールが特にすぐれている。

アミノ酸を用いる場合，転位反応はアミノ酸自身が触媒となる。数多くのケトースアミノ酸が結晶形あるいは無晶形に純粋に単離されている。

ケトースアミンの還元力はレダクトンより弱い，還元糖よりは強い。アルカリ性では室温で酸化還元指示薬と反応する。

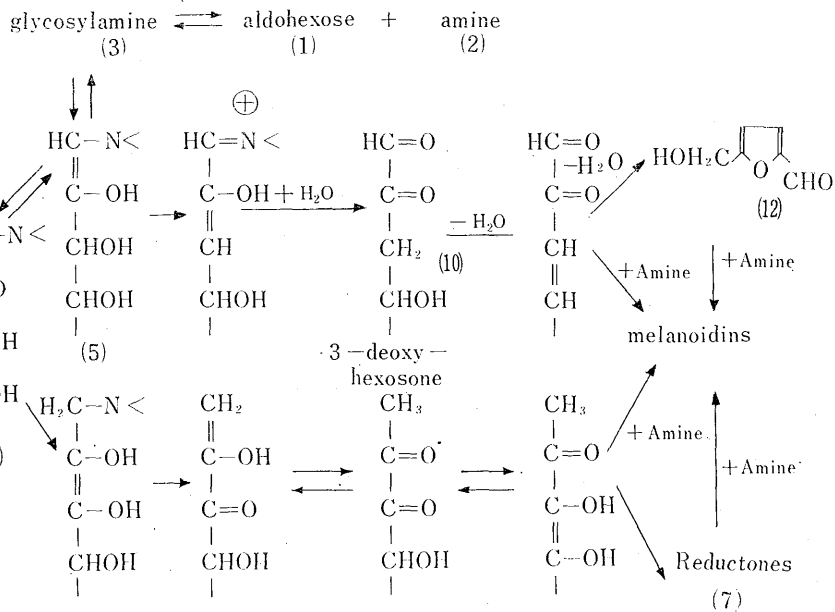
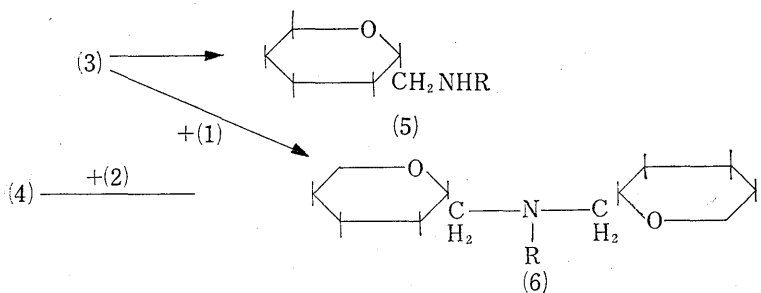
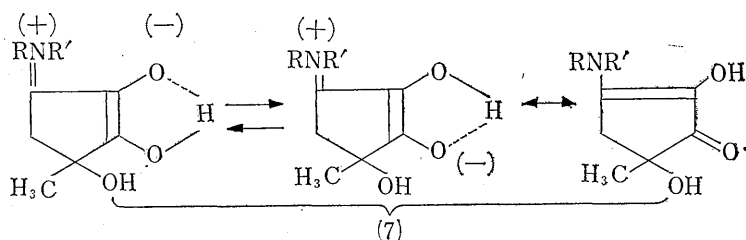


図8 アミノカルボニル反応の経過

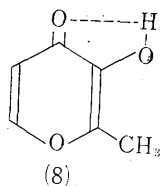


多くのケトースアミノ酸はまた乾燥食品（冷凍乾燥のアプリコット，モモ，キャベツ）に見出され，乾燥中および貯蔵中に生成するものと思われる。

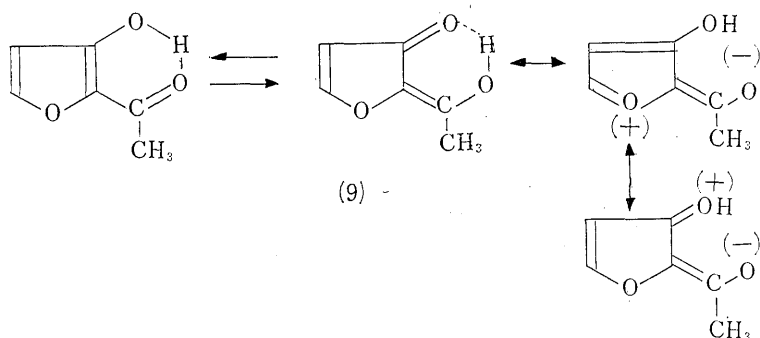
モノおよびジケトースアミンの分解は複雑であり，食品やモデル系で調べられたものの中では，アルドースと第二級アミンからケトースアミンを経由して生じるアミノ・ヘキソース・レダクトン(7)が詳しく研究されている。この種のも



のは強還元性であり，酸性においても Tillman 試薬を還元するので，アスコルビン酸と同じく，レダクトン性を有することがわかる。天然の食品の中にはケトースアミンからの分解物と考えられるものはマルトール(8)とイソマルトール(9)だけしか見だされていない。焼いた穀類やパン，加熱した牛乳などから(8)や(9)が検出されたが，ラクトース

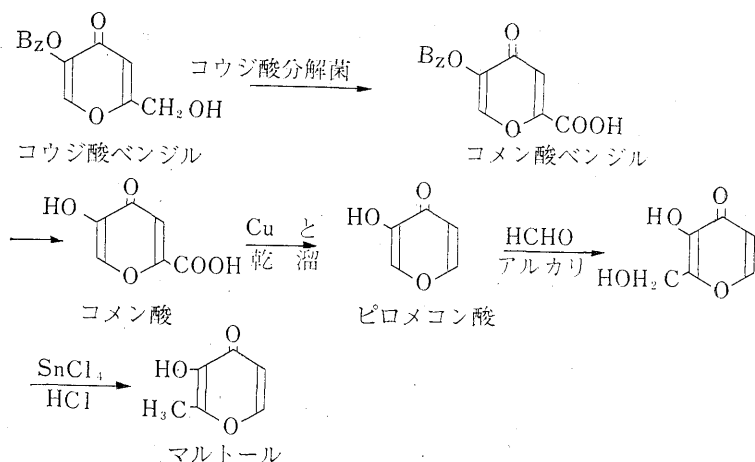


やマルトースをグリシンとオートクレーブすると(8)が生成すると報告されている



る。またラクトースとピペリジンとを酢酸およびトリエチルアミンの存在で加熱すると、かなりの高収量でガラクトシルイソマルトールが得られ、これを乾溜すると(9)が得られる。マルトースやラクトースをヒペリジン・ホスフェートと加熱すると少量ながら(8)が生成するという。(8)や(9)はキャラメルのようなおいを有し、食品に独特の風味を与える。

マルトールの合成はアセトンと核酸ジエチルから出発し、ピロメコン酸を経る方法があるが、極めて収量がわるい。大阪府大農学部辰己教授は、コウジ酸を原料とし、微生物酸化と化学合成とを併用し、下記の経路によって45%とい

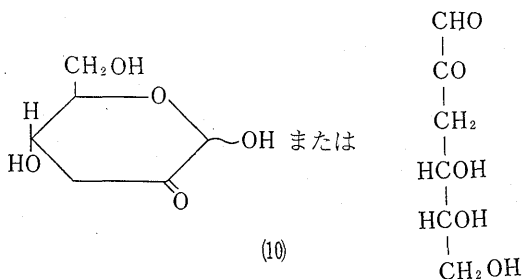




う高い収量でマルトールを得た。

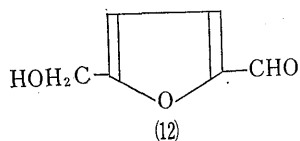
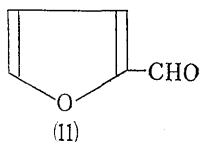
一方、(7)のような構造のレダクトンは油にたいする抗酸化性があると報告されており、食品の加工貯蔵中におこるアミノカルボニル反応にもとづくアミノレダクトンの生成は、共存する油脂を安定化するという推察の根拠となっている(II 6 参照)。

第一級アミンとアルドースからのジケトースアミンやモノケトースアミンは分解して3-デオキシオソンとなる。ジフラクトースグリシンを分解するときやグルコシル-n-ブチルアミンをメタノール中で酢酸と加熱すると3-デオキシグルコソン(10)が生じる。このようなオソンはシヨウ油中に見出されている。



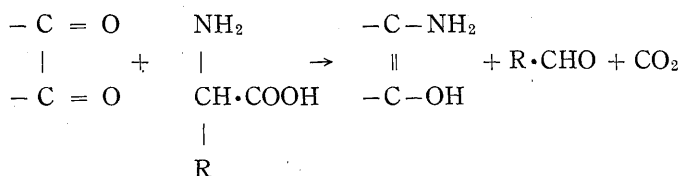
オソンはまたさらに分解してフルフラール類を生じる。ペントソンからはフルフラール(11)を、ヘキソソンからは5-ヒドロキシメチルフルフラール(12)が導びかれる。果実や野菜類の乾燥製品やジュースからフルフラール類が検出されている。

オソンはジカルボニル化合物であって、アミノ酸と容易に反応してアルデヒドと炭酸ガスを発生する。これを Strecker 分解という。オソンのほかに食品



中に最も存在しやすいジカルボニル化合物はデヒドロアスコルビン酸であって Strecker 分解に関与する。

野菜などを煮るときに発生する香りにはアミノカルボニル反応に由来するア



ルデヒド類にもとづくことが多い。ジャガイモを煮るときは発生する揮発性物質に含まれるアセトアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒドはアラニン、バリン、ロイシンにそれぞれ由来するものであろう。

肉類を調理するときには発生する風味のプレカーサー（前駆物質）については多くの努力が払われてきた。現在のところ、肉の水抽出液の透析で透過して出てくる水溶性低分子から成るフラクションを加熱すると調理肉の風味が発生し、このフラクションは一種のグリコプロテインとイノシン酸とを含むことが判明した。このグリコプロテインのアミノ酸組成は表7に示される。糖の部分はおそらくグルコースである。

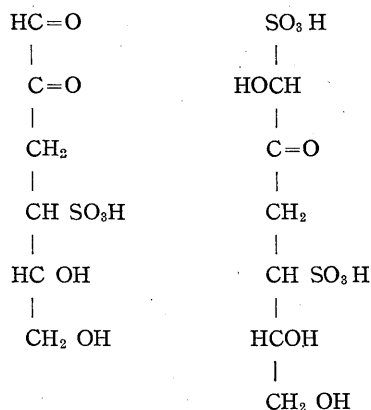
表7 肉の風味のプレカーサー，グリコプロテインの  
アミノ酸組成

アミノ酸	モル当量
セリン	0.130
グルタミン酸	0.010
グリシシン	0.025
アラニン	0.100
イソロイシン	0.016
ロイシン	0.030
プロリン	不明

肉類や野菜以外でも、たとえばパンやカカオ豆などを焼く際に独特の香気が発生する原因の一つに Strecker 分解が大きく関与すると推定されている。

褐変防止には SO<sub>2</sub> や酸性亜硫酸塩の使用が広く行なわれ、防止機構につい

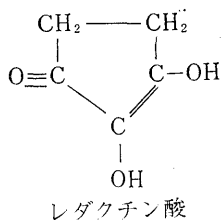
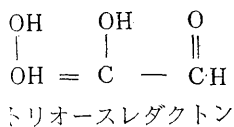
て多くの報告がある。酸性亜硫酸塩を用いると、褐色のメラノイジン生成に要する時間が長びくのであるが、それはグルコースを含む場合つぎのような付加化合物の生成にもとづくものと考えられている。



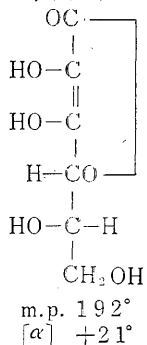
チオール類特にチオフェノールがすぐれた Amadori 転位触媒であり、この際メラノイジン生成がごくわずかであることが Ingels<sup>20)</sup>によって発見された。この際チオフェノールはケトースアミンの分解にはほとんどはたらない点で、さきにのべた酸一塩基触媒と全く異なる。チオフェノールのもつ悪臭のために、食品の褐変防止への実用化にはなお研究を重ねなければならない。

## V レダクトンの化学とその応用

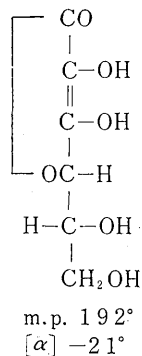
レダクトン (reductone) とは、アルカリ側ではもちろん、酸性側においても強い還元性 (たとえば 2,6-ジクロールフェノール-インドフェノール, すなわち Tillman 試薬を還元脱色する) を発揮し、その多くはケト・エンジオール構造を有する化合物のグループである。アスコルビン酸はその代表者であり、その多くの異性体 (図 9) やレダクチン酸その他はすべてトリオースレダクトンと共通の構造を有する。



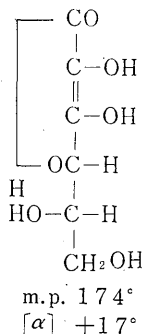
#### L-アスコルビン酸



#### D-アスコルビン酸



#### L-イソアスコルビン酸



#### D-イソアスコルビン酸

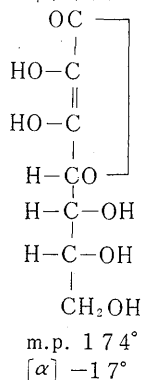


図9 アスコルビン酸の異性体

このようなレダクトンは生鮮あるいは加工食品中に存在（添加）あるいは生成し、いろいろの化学変化をひきおこす。またそのような反応性を利用して、食品加工や、さらに広く化学工業に有効に役立てられている。以下に問題点を指摘してみよう。

#### a アスコルビン酸とエリソルビン酸

天然のアスコルビン酸はL型であり、近年その化学的性質の類似と生産の容易さのために、アスコルビン酸同様の用途にむけられるべく生産されているのがD-イソアスコルビン酸である。このものは化学構造上D-アラボアスコルビン酸ともよばれ、またエリソルビン酸ともよばれている（以下それぞれAH<sub>2</sub>

および  $\text{EH}_2$  と略す)。

$\text{AH}_2$  と  $\text{EH}_2$  とは異性体であり、性質もよく似ているが、いくらか差異がある。ともに  $\text{PH } 3 \sim 4.5$  ではそれ以上の  $\text{PH}$  域でよりも安定であるが、 $\text{EH}_2$  の方が酸化速度が早い(表8)<sup>21)</sup>。このようにモデル系や食品中で  $\text{AH}_2$  の方が安定であるとの考えを支持するデータが多いが、実際問題として両者は等価に用いられるものと思われる。

さて、アスコルビン酸は食品添加物として非常に多方面に用いられている。

- (1) 酸素除去——缶詰、ビン詰の head-space 中の  $\text{O}_2$  を消費させて、内容物の  $\text{O}_2$  による酸化を防ぐ。
- (2) 色調の定定化——キノン類、フェノール類の酸化による変化は  $\text{O}_2$  によるが、これに  $\text{AH}_2$  ( $\text{EH}_2$ ) を加え  $\text{O}_2$  を除く。食品加工(ハム、ベーコンソーセージ)の際、ニトロソミオグロビンの生成を促し、かつこれを安定に保つ。
- (3) パン生地の変更——グルテンの  $\text{SH}$  基との直接あるいは間接の反応を通じて行われる。

表8  $\text{AH}_2$  と  $\text{EH}_2$  の自動酸化 ( $\text{Cu}^{2+}$  2.8ppm)

反応速度 $\times 10^4/\text{min}$ , $25^\circ\text{C}$			
Buffer	pH	$\text{EH}_2$	$\text{AH}_2$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	3.0	240	120
	3.5	502	250
	4.0	1050	530
	4.5	1740	955
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	5.0	2410	1660
	5.5	3550	2560
	6.0	4200	3340
	6.5	3900	2880
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	7.0	3410	2800
	7.5	2800	2860
	8.0	2900	2900

以上の用法については、すでに多くの試みと実用化があるので、ここでは触

れないこととし、 $\text{AH}_2$  の他の有用性についてのべてみたい。

$\text{AH}_2$  の有する化学作用を分類すると

- (i) 高分子物質の解重合 (depolymerization)
- (ii) 水酸化反応 (hydroxylation)
- (iii) ヘテロ環の分裂
- (iv) ラジカル重合

などが主なものである。

多糖類、糖タンパク質、核酸などの天然高分子物質の  $\text{AH}_2$  による粘度低下については1940年の前後に数多くの報告があるが、その後はほとんど進展していない。著者らはデンプン（粒）を  $\text{AH}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  によって常温で処理することにより、粘度の低下したデンプンが得られることを明らかにした。

$\text{AH}_2$  が単独、または  $\text{H}_2\text{O}_2$  と共同して糖、アミノ酸、その他の低分子物質に働いて、芳香族環を水酸化したり、ヘテロ環を開裂させたりするなどの酸化分解を行うことが知られているが、余り詳しいことはわかっていない。著者らは核酸構成物質（ヌクレオシド、ヌクレオチド、核酸塩基）の  $\text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  による分解を研究中であり、これらの物質の放射線分解との類似性について知見を得つつある。

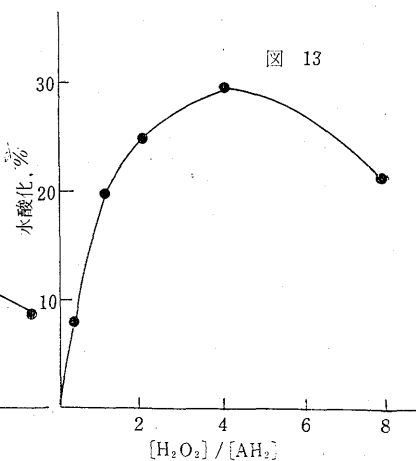
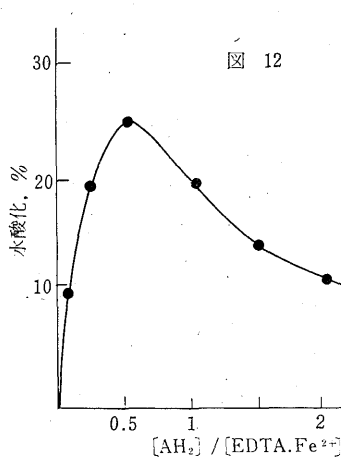
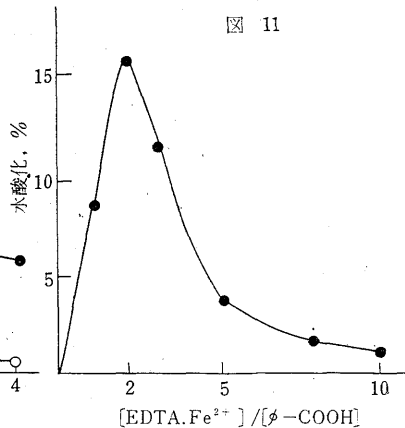
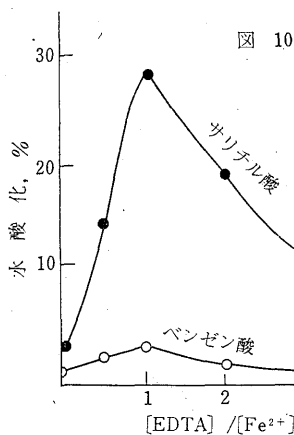
$\text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  系がある種のウイルスを不活性化すると報告されているが、これはおそらく核酸分解にもとづくのであろう。タンパク質のアミノ酸残基に対してどの程度選択的に働くかは興味ある課題である。

$\text{AH}_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}$  - キレート剤より成る系による芳香族化合物の水酸化の研究も誠に興味ぶかい。基質にたいする各試剤のモル比によって水酸化の程度がどのように支配されるかが図 10, 11, 12, 13 に示されている。<sup>22)</sup>

このように、基質  $\text{AH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , EDTA の 5 者間のモル比を適当に選べば最高の水酸化収率をあげることができる（詳細は o-, m-, p- 位への水酸化率も考慮に入れる必要があるが）。

この種の調査研究を進めてゆけば、基質とその生産物次第では意外な応用に進展するかも知れない。

アスコルビン酸を含む系による水酸化やヘテロ環の開裂反応は、いずれもこの系がOHラジカルを生成することを通じて行なわれる点で共通するものであり、それはフェントニ試薬 ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) と本質的には同じ性質のものである。<sup>23)</sup>



## b アミノレダクトン

すでにIVでのべたように、アミノカルボニル反応は食品の調理、加工、貯蔵中に普遍的におこる非酵素的反応として重要であるが、その反応の経過や中間産物については反応に関与する糖やアミノ化合物の種類、反応条件によって変動し、極めて複雑である。その中で、アミノカルボニル反応に伴うレダクトン様の還元性物質の生成は、食品の保蔵の基礎と実際の両面にわたって興味ある問題である。

ある種の食品にあっては、それに含まれている脂質が、その食品の調理あるいは加工中に生起するアミノカルボニル反応によって安定化すると推定されるものがある。グルコースのような還元糖を加えて調製されたクッキー中のショートニング油の変敗がそうでない場合よりも遅延するが、アミノ酸をも同時に添加したものはさらに遅延効果が増大する(図14)<sup>24)</sup>。

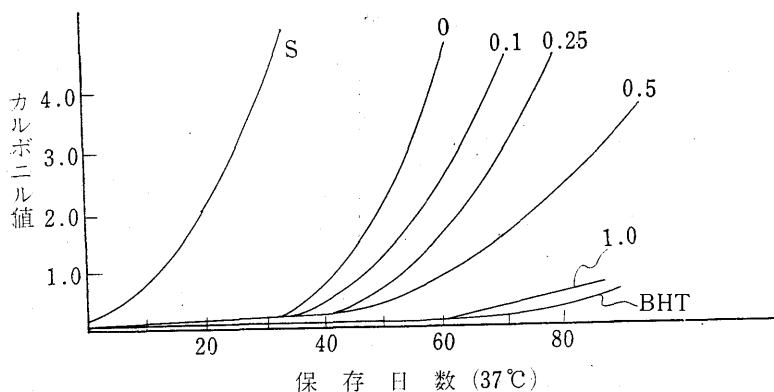
このようなグルコースとリジン添加クッキーのアセトン抽出液は還元性(フェリシアン化カリに対する)を有し、アセトン抽出液のアセトン蒸発残渣をラードに添加して試験すると、明らかに抗酸化力(連鎖停止および金属不活性化)<sup>25)</sup>がみとめられたという。ただし、このアセトン抽出物の性状について詳しいことは報告されていない。

著者は、Hodge<sup>26)</sup>らが報告しそいるアミノカルボニル反応における活性メチレン化合物の促進作用に関心を抱く。すなわち、グルコースと第二級アミンからのアミノレダクトン生成反応で、マロン酸エチルのような活性メチレン化合物が促進効果を有するとの報告にもとづき、水分含量の少ない系におけるグルコース-ピペリジン系におけるマロン酸エチルやシアン酢酸エチルの促進作用を認めた。ところで、不飽和脂肪酸であるリノール酸やリノレン酸における二つの二重結合にはさまれたメチレン基は活性に富む点から考えて、このような



脂肪酸に富む油脂と共存する糖・アミノ化合物系ではアミノレダクトンの生成が促進され、このレダクトンが不飽和油脂の酸化防止に役立つのではないかという発想の下に、モデル実験を行った。その結果を図15<sup>27)</sup>に示す。グルコースと





(S……シュクロース, 2.5%)

グルコース2.5%, リジン0~1.0% 添加クッキー

図14 グルコースとリジン添加クッキー中のラードの安定性

第二級アミンからのアミノヘキソースレダクトン類は結晶様に得られ、構造も確定しており、その抗酸化作用も実証されているが、糖とアミノ酸より生じるアミノヘキソースレダクトンはまだ単離されていないし、異種のレダクトン様物質の生成も考えられよう。

アミノカルボニル反応の最終産物であるメラノイジン自体が抗酸化力を有する、との見方もある。<sup>28)</sup>メラノイジンはESRでしらべるとかなり安定なフリーラジカルであることが判明している事実もそれを支持するであろう。<sup>29)</sup>ごく最近になって、キシロースやグルコースとグリシンやn-ブチルアミンとからの褐変反応液より透析によって分離された非透析性メラノイジンがレダクトン様の還元性を有し、かつ抗酸化性が強いと報告された〔東大農芸化学科藤巻教授ら、日本農芸化学大会、(1968)〕。

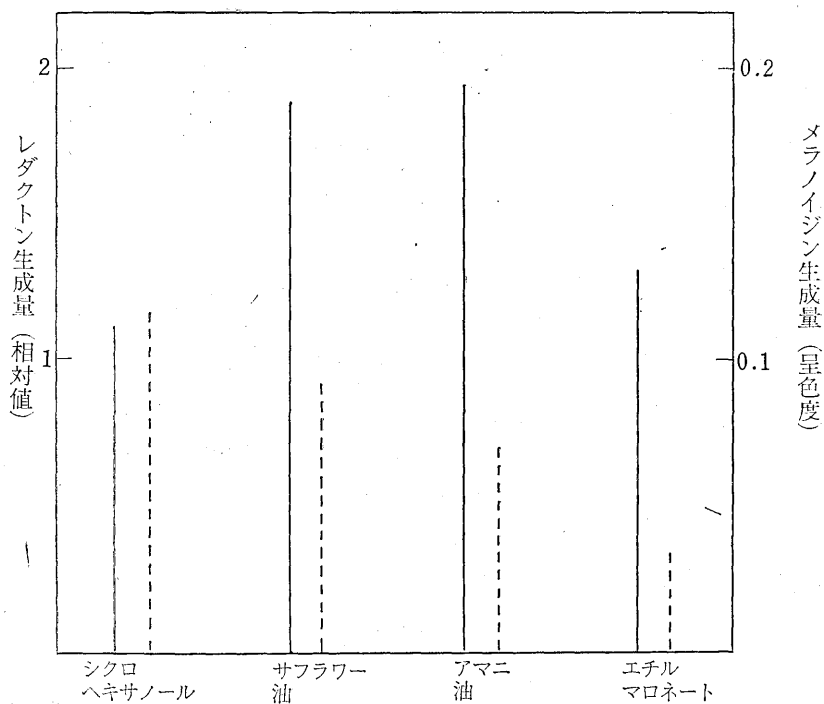


図15 グルコースーピペリジン系でのレダクトン生成  
(100°C, 60分)

## VII 不 溶 性 酵 素 <sup>30)</sup>

酵素をその活性を保持したまま水に不溶の担体に吸着あるいは結合させることができるなら、反応液から容易にこれを除くことができるし、安定性さえよければ何度も繰返して使える。酵素を用いる生化学工業においてこのようなことが実現するならば、作業は連続的となり、酵素は経済的に利用でき、生産物の単離や精製も大いに簡便となるであろう。

酵素は生体内で遊離型のものであるが、結合型のもの、つまり細胞内で他の物質と結合した形で働くものも多いのであって、その結合の実態についてはわ

づかの知見しか得られていない。細胞膜や顆粒にとりついている酵素，たとえばTCAサイクルに関与するものや電子伝達系のものは特に低分子基質に働くが，高分子基質に働くもの（アミラーゼ，ペプシン，トリプシン，キモトリプシン，リボヌクレアーゼなど）は細胞液に溶解して存在している。

不溶性酵素の製法におよそつぎの5つが主な手段となろう。

- (1) 不活性担体への物理的吸着
- (2) ゲルの格子内部への包接 (inclusion)
- (3) イオン交換樹脂のようなイオン性高分子とのイオン結合によるもの
- (4) 適当な不溶性担体と酵素タンパク質との共有結合 (図16)
- (5) 適当な活性基を二つ有する試薬による酵素タンパク質の交叉結合 (図16)

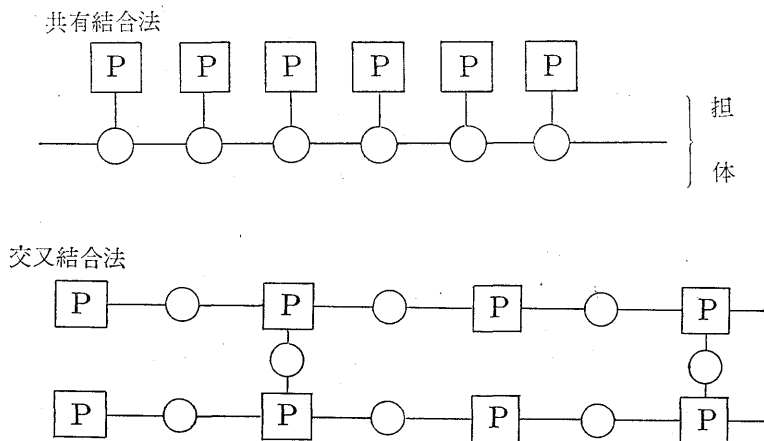


図16 不溶性酵素のタイプ

- (1) 吸着法——酵素タンパクの高次構造の変化や活性中心の破壊などのおそれ  
が少なく，成功すれば最もよい方法であろうが，担体との相互作用は他法  
に比して弱く，脱着のおそれが多い。
- (2) 包接法——事例はまだ非常に少ないが，たとえばポリアクリルアミド樹脂  
をつくるときに酵素をとりこんで重合させる方法であって水洗や基質溶液  
との接触によっても全く脱離しないという。<sup>31)</sup> アミラーゼ，プロテアーゼに

属する多くの酵素，リボスクレアーゼなどが取扱われている。

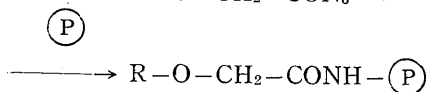
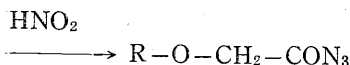
- (3) イオン結合法——厳密な意味でのイオン結合だけではなく，物理的吸着力も関係しているとみられるが，一応イオン結合力の方が強くはたらいいてい  
ると考えられるタイプのものである。イオン交換樹脂やイオン交換性セル  
ロース誘導体などを用いてタンパク質を吸着，分画することが盛んに行な  
われるようになったが，このことから〔イオン交換体——酵素〕結合体の  
考えが発展した。リボスクレアーゼが Dowex-50 に吸着 (Dowex-20 で  
は容易に脱離する) され，脱離おこさず，至適 pH も遊離のものと全く  
差のないことが知られている。<sup>32)</sup> わが国でも糸状菌アシラーゼによるアシル  
-D,L-アミノ酸の連続的分割の目的に，DEAE—セファデックス，DE  
AE—，TEAE—，ECTEOLA—セルロースのような塩基性多糖類誘導体  
が担体として適すると報告されている。<sup>33)</sup>
- (4) 共有結合法——酵素の活性に関係のない部分 (官能基) によって共有結合  
的に担体分子と結合させる方法である。この結合を作る反応では酵素タン  
パク質に変性をおこさせないことが必要条件となる。この際官能基として  
役立つのは (i)  $\alpha$ —および  $\varepsilon$ —アミノ基，(ii)  $\alpha$ ， $\beta$ —および  $\gamma$ —カルボ  
キシル基，(iii) システインやセリンの SH や OH 基，(iv) ヒスチジンの  
イミダゾール環，(v) チロシンのフェノール環，などである。これらの基  
はそれぞれつぎのような試剤と反応しやすい。したがって，このような試

-NH <sub>2</sub>	アシル化剤，アルキル化剤，アルデヒド，イソシアナート， ジアゾニウム塩	
-OH	アシル化剤	
-SH	有機水銀化合物，アルキル化剤	
イミダゾール フェノール OH	ジアゾニウム塩	アルキル化剤

剤と同じ基を分子内にもつ担体分子と酵素タンパク質とを結合させればよ  
いわけである。<sup>34)</sup> Campbell らはジアゾ化した p—アミノベンジルセルロー  
スに抗原タンパク質としてのアルブミンをジアゾカップリングによって結

$$\begin{array}{l}
 \text{セルロース} \quad \text{R-OH} \longrightarrow \text{R-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2 \longrightarrow \text{R-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\
 \text{p-アミノベンジルセルロース} \\
 \longrightarrow \text{R-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}\equiv\text{N}^+\text{Cl}^- \\
 \xrightarrow{\text{+タンパク質}} \text{R-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-} \boxed{\text{タンパク質}}
 \end{array}$$

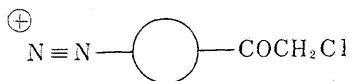
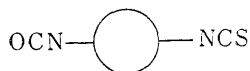
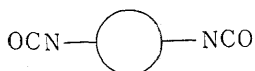
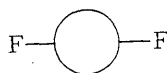
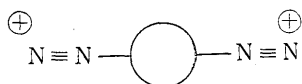
不溶性担体でアジド基( $-\text{CON}_3$ )、イソシアネート基( $-\text{NCO}$ )、酸無水物基を有するものと、酵素タンパク質の遊離アミノ基とが結合するとペプチド性結合によって酵素が担体に結合する。



(5) 交叉結合法——官能基を二つあるいはそれ以上有する試剤を用いてタンパク分子を交叉結合 (cross-linking) させて不溶化する方法である。およそつぎのような手段がある。

(i) タンパク質の分子間交叉結合による三次元網状構造の形成

(ii) 官能基を二つあるいはそれ以上に有する試剤によってタンパク質と不溶性担体との間に架橋する。



## VII デンプン化学製品 (amylochemicals)

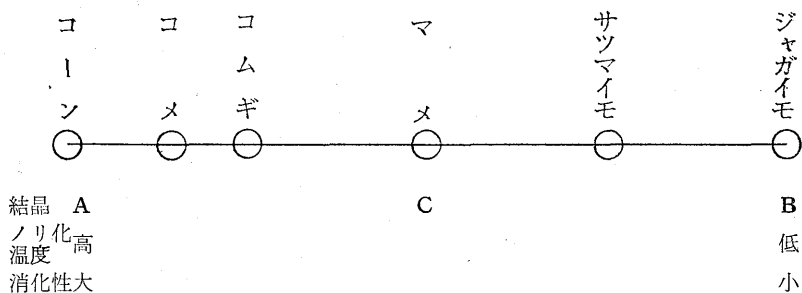
デンプンは化学物質としてきわめて多くの目的に利用される。主食としてのデンプンに関してはその $\alpha$ 化 (インスタ化) とその保持 (老化防止), そのノリ化と粘度およびその安定性, 湿熱処理などの諸問題が基礎的に研究されている。一方では, デンプンがそれ自体として, あるいはデンプンを原料として生産されるグルコースを出発物として, 化学的あるいは生化学的に多種多様の物質に合成され, それらは食品としてはもちろん, 非食品の用途へと開発されつつある。デンプンやグルコースから出発するこのような総合的開発利用は, 今日隆盛を見つつある石油化学 (petrochemicals) に対比して, ブドウ糖化学製品 (glucochemicals) あるいはデンプン化学製品 (amylochemicals) ともいふべき内容をもつと考えるべきであろう。

### a デンプンの高分子的特性

デンプン粒中のアミロースとアミロペクチンは部分的により集って結晶部分

を形成しており、X線回折によればAとBの両極の間にC図形と呼ばれるAとB両形の混合とみられるタイプがあることを知る。最近二国、松作らによってこれらの結晶形は植物の生育する環境温度に依存し、従来考えられていたように植物の種 (species) に固定したものでないことが明らかにされた。デンプン粒はこのように結晶質であるが、全部が結晶状になっているのではなく、非晶質の部分もある。X線法で結晶化度を調べてみると、ジャガイモ25%、トウモロコシ、コメ、サツマイモなどは40%程度であり、結晶性に関してはアミロペクチンの影響が大きいと考えられている。デンプンから分離されたアミロースは極めて結晶しやすいが、粒内部ではアミロペクチンの結晶部分 (ミセル) の間をアミロースが非晶状でうずめていると考えられる。これはデンプンを温水中で浸出するとアミロースが容易に溶出することからもうかがわれる。

このようなデンプン粒の結晶形のパターン (A, B, C) やその程度 (結晶化度) からは、しかしながら、デンプン粒の保水力、膨潤、ノリ化温度、生デンプンの消化性などとの間にあまり相関性はみとめられない。ここにのべたデンプン粒の性質のほかにノリのレオロジック的性質 (粘度、粘弾性、粘着性、接着性、膜にしたときのフィルムの特性など) はすべて高分子物質としてのデンプンの物性とでもいうべきものであるが、このような特性の総合的性質をデンプンの種類に従ってならべてみると、下図のような順となるのに気がつく。



普通に調理加工された食品中ではデンプンは充分水を含んで膨潤し、分子は粗な配列状態をとっている。このミセル構造のない状態を $\alpha$ -デンプンというが、この状態から分子が再び密な配列状態にもどることを老化 (retrograda-

tion, 後もどり) という。老化現象はデンプンの存在状態によって外観を異にし、もちのように固化したり、濃いノリならばゲル化し、うすいノリなら白濁し、ついには沈澱するにいたる。

温度は老化に大に関係する。2～4℃あたりで老化は早く、これより低温だと老化はおそくなり、-20℃付近で凍結すると老化を完全に阻止して長期の保存が可能である。水分子が完全に水の結晶に固定されるためデンプン分子もその中に固定されるからである。冷却するときには老化の最適温度、2～4℃<sup>35)</sup> を経なければならないので、このときの時間を短縮する必要がある。図17は各種デンプン、ノリについて冷却の速度と老化の関係を示す例であるが、ここでは酵素に対する感受性の高いものほど老化していないのである。同じ意味で解凍の際にも急速に温度を上げることが必要である。冷凍貯蔵が今後ますます盛んになる傾向にあるとき、老化に関して一層の研究が望まれる。

水分も老化と関係が深い。水分30～60%の範囲にある米飯やパンなどは老化が早い。この領域では水分が少なすぎるとデンプン分子が会合しやすく、老化が早い<sup>36)</sup> (図18)。ところが10～15%以下の乾燥状態では老化がさまたげられる。デンプン質のインスタント食品の水分含有量はこのレベル以下に保たれることが必要である。水分が30～45%のものが老化するとA形の結晶形が生成し、これより水分が増すにつれてB形の結晶形が多くなる。大抵の食品は水分が45%以上なのでほとんどB形の結晶が形成される方向に老化が進む。ただし老化デンプンにおいては天然のデンプン粒よりもはるかに結晶化度が低い。

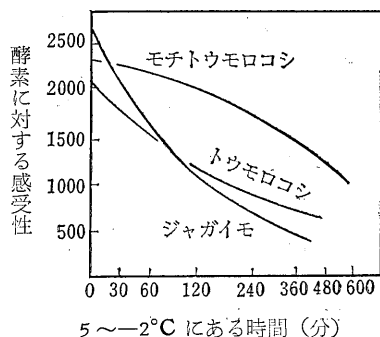


図17 老化に及ぼす凍結速度の影響 (10%ノリ液)

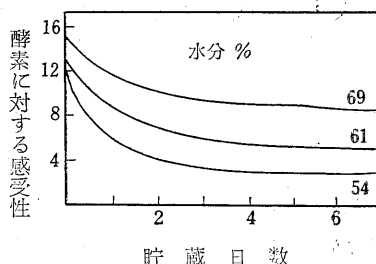
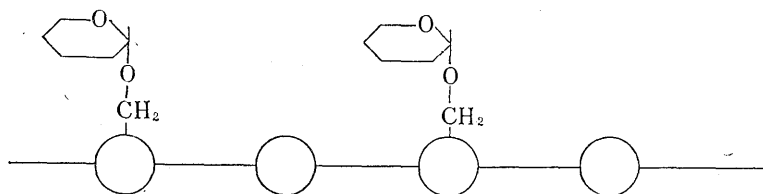


図18 米飯の水分と老化





ルコール基に一分子のキシロースがグラフト結合する。



もちろん、多くの副反応もおこる。第一はホモポリマーの生成、第二はすでにグラフトした糖にさらにグラフトがおこり、次第に枝の長さが伸びてゆくことである。第三のものは、出発物である多糖類のグリコサイド性酸素への $\text{BF}_3$ の反応によるものであり、このときは解重合がおこり、粘度その他の重要な性質を失う場合である。幸いにもこのような副反応はモノマーや触媒を徐々に添加することによって殆んど完全に制御できる。モノマー濃度を低くするように添加をコントロールすると、ホモポリマーの生成はほとんどなく、グラフトした側鎖を糖一個に止めることができる。触媒を徐々に添加すると、原料ポリマーの切断を最小限とすることができる。

意識的に多糖類を $\text{BF}_3$ を用いて切断して新しい結合をもつ多糖類に変化させることは興味深いことであろう。 $\text{BF}_3$ によってグリコサイド結合が切れるときは、カルボニウム・カチオンをC1の位置につくることとなり、他のOHと反応して新しいグリコサイド結合をつくるからである。セルロースやデンプンにこのような操作を施すと、トランスグリコシレーションをおこし、セルロースやアミロースは分岐することになろう。セルロースにデンプンをグラフトすることさえ可能ならしめるだろう。このような研究はすでに基礎的段階を過ぎ、工業化への努力が払われねばならない現状にあるという。

文 献

- 1) J. C. Cowan: Food Technol., 19, 1413 (1965)
- 2) H. Itatani et al.: JAOCS, 44, 147 (1967)
- 3) C. Okkerse et al.: JAOCS, 44, 152 (1967)
- 4) N.A. Khan: Oléagineux, 20, 683, 751 (1965)
- 5) W.D. Pohle et al.: JAOCS, 41, 649 (1964)
- 6) E.N. Frankel et al.: JAOCS, 38, 134 (1961)
- 7) 八木, 笹間: 油化学討論会 (1966)
- 8) D.G.H. Daniels et al.: Chem Ind., 1964, 2058
- 9) J.R. Chipault et al.: Food Res., 17, 46 (1952)
- 10) 八木: 日本農芸化学大会シンポジウム (1968)
- 11) J.R. Selton et al.: JAOCS, 85, 2433 (1963)
- 12) G. Scott: Chem. Ind., 1963, 271
- 13) A. Letan: J. Food Sci., 31, 518 (1966)
- 14) 山辺: Jap. J. Pharm., 17, 138 (1967)
- 15) 八木: 化学と生物, 3, 226 (1965)
- 16) A. Letan: J. Food Sci., 31, 395 (1966)
- 17) G. Jacini et al.: J. Agr Food Chem., 14, 650 (1966)
- 18) T. M. Reynolds: Adv. Food Res., 12, 1 (1963); 14, 167 (1965)
- 19) Symposium on Foods: The Chemistry and physiology of Flavors (1967)
- 20) D.L. Ingels: Chem. Ind., 1963, 1901
- 21) B. Borenstein: Food Technol., 19, 1719 (1965)
- 22) A. Cier et al.: Bull. Soc. chim. France, 1659, 1523
- 23) B. Pullman(ed.), Electronic Aspects of Biochemistry (1964)
- 24) 山口ら: 食品工業学会誌, 11, 184 (1964)
- 25) 山口ら: 同上, 14, 282 (1967)
- 26) J.E. Hodge et al.: JACS, 75, 316 (1953)

- 27) 八木, 笹間: 日本栄養・食糧学会 (1967)
- 28) 藤巻ら: 日本農芸化学大会 (1967)
- 29) 満田ら: *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 751 (1965)
- 30) 千畑ら: 蛋白質・核酸・酵素, **11**, 23 (1966)  
I.H. Silman, E. Katchalski: *Ann. Rev. Biochem.*,  
**35** (1966)
- 31) P. Bernfeld, J. Wan: *Science*, **142**, 678 (1963)
- 32) L.B. Barnett et al.: *Biochem. Biophys. Acta*, **36**, 244  
(1959)
- 33) 土佐ら: 日本農芸化学大会 (1965)
- 34) D.H. Campbell et al.: *Proc. Nat'l. Acad. Sci (USA)*,  
**37**, 575 (1951)
- 35) F.E. Volz et al.: *Food Res.*, **17**, 81 (1952)
- 36) 尾崎: 農化, **34**, 1054 (1960)
- 37) R.L. Whistler: 澱粉工業学会誌, **15**, No. 2, p.52 (1968)

Yagi, Kazufumi

## **Newer Approach to Food Processing**

### Résumé

Various aspects of interactions of food components at molecular level are analyzed and reviewed in order to obtain newer concepts for better food processing and preservation. Some novel methods for enzyme insolubilization and for chemical modification of starch are also reviewed.