γ線照射による糖およびビタミンC よりのレダクトン生成について

関西大工学部, *大阪放中研 徳山 泰, 小幡 斉,

*上野照雄, *吉迫文紀

Reductone Formation from Sugars and Ascorbic Acid in Solids and Aqueous Solutions by Gamma Radiation

T. Tokuyama*, H. Obata*, T. Ueno**, and F. Yoshizako**

* Dept. of Engineering, Univ. of Kansai

** Radiation Center of Osaka Prefecture

The formation of reductone from sugars and ascorbic acid in solids and aqueous solutions by ^{60}Co gamma-radiation was examined by measuring both amounts of aci-reductone and reductonate with dose (in range of total dose $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ R). Decomposition rate of these substances, color, changes of acidity, UV absorption spectra, paperchromatograms were also compared.

It was found that aci-reductone was produced from sugar in the dose above 10^6 R in 0.1 M solution and 10^7 R in solid respectively. The maximum yield of aci-reductone in 0.1 M sugar solutions were 3.9×10^{-5} , 1.7×10^{-4} and 6.4×10^{-3} M in 10^6 , 10^7 and 10^8 R respectively. The production of reductonate was also similar to aci-reductone formation but the yield of the former was more higher than the latter.

On the other hand, ascorbic acid was, in contrast to solid, rapidly decomposed by gamma-radiation in dilute solution ($2 \times 10^{-3}\text{M}$), and oxidized to dehydro-ascorbic acid and thereafter to 2,3-diketogulonic acid. No other reductone was observed from the radiolysis of ascorbic acid.

In view of the above facts it seems that in the dose range of food irradiation (less than 5×10^6 R) ascorbic acid was damaged inevitably but the quantity of reductone produced from sugar was very little and quality of food would not be affected by the reductone.

1. 緒 言

放射線による食品の変質の中アミノ・カルボニル反応に起因する褐変化及び香味の変化が観察されるが、一般にこの反応の中間生成物の一つとしてレダクトンが考えられている。 γ 線照射による糖類の分解についての報告は数多くあるが、¹⁾⁻⁵⁾レダクトンの生成についてはグルコース(阿武

1959)⁶⁾、ラクトース(足立 1962)⁷⁾についてのみであり、またビタミンCを酸分解して新レダクトンの生成を認めた(Euler (1953)⁸⁾、野村(1958)⁹⁾、神谷(1959)¹⁰⁾) 報文があるが、著者らは食品照射におけるアミノ・カルボニル反応を追求する目的で、まず各種糖類およびビタミンCよりのレダクトン生成の有無についての実験を行なった。

2. 実験方法

用いた試料としてはグルコース、フラクトース、ガラクトース、マンノース、キシロース、シユークロースの6種の糖とビタミンCをそれぞれ粉末あるいは0.1 mol/l 水溶液で、粉末の場合試料を130×5mmの硬質ガラス管に入れ2mm/Hgで減圧して封管したものを、水溶液の場合は220×20mmの硬質ガラス管に試料16mlを入れ窒素ガスを5分間通じ、冷却凍結して2mm/Hgに減圧して封管したものを用いた。照射条件は室温(25℃)⁶⁰Co(9500キューリー)を線源として線量率 4.8×10^5 R/hr、全線量 $10^5 \sim 10^8$ Rの範囲で照射した。照射の終わった試料はpH:日立堀場Model-p、糖分:Somogyi法で、着色度:日立FPW-4型光電比色計を用いて430mμでの吸光度で、aci-レダクトン:インドフェノール-酢酸イソアミル法(藤田法)¹¹⁾ pH 4.0、反応時間3分をビタミンCに換算して表示、レダクトナート:一定量の試料に1N NaOHを加え窒素ガスを通じつゝインドフェノール色素を加え正確に3分後酢酸緩衝液でpH 4.0にし酢酸イソアミルで抽出し、フラクトースを標準として530mμで比色した。紫外線吸収:日立EPS-2型自記分光光度計を用いた。ペーパークロマトグラフィー(P.P.C):ブタノール・ギ酸水(10:2:15)を用い、2・6ジクロルフェノールインドフェノール(D.P.I)を指示薬とした。ビタミンC(ASA)の場合は酸化型ビタミンC(DHA)、2・3ジケトグルン酸(DKG)の田村による分別定量を行なった。¹²⁾なおその場合の酸化剤はDPIを用いた。

3. 実験結果

イ) 照射による糖の分解度

Fig. 1は照射に対する糖(ブドウ糖)の分解度の一例を示したものである。粉末の場合0.1 M溶液にして分析したが 10^5 , 10^6 , 10^7 , 10^8 RでそのpHはそれぞれ6.05, 4.2, 3.5, 2.8と線量の増加とともに酸性になるが、還元糖量は 10^7 Rまではほとんど変化せず 10^8 Rで約9%分解しているにすぎなかった。一方0.1 M水溶液は 10^6 Rでは分解率は約2%であるが 10^7 Rで30%, 10^8 Rでは76%と分解が著るしく、溶液のpHも粉末に比べて酸性側に傾いていた。

ロ) 照射による着色度

カルボニル化合物の生成と関連があるとみられる着色度についてFig. 2に示す。これは0.1 M水溶液におけるものであるが 10^7 Rまでの着色度は低い。また粉末の場合試料は線量の増加とともに黄色～褐色に変化し、融点は降下する傾向にある。

ハ) 照射により生成するaci-レダクトン

糖類を酸やアルカリで加水分解する際にたとえばグルコース、フラクトース、ジオキシアセト

Fig. 1 Degradation of glucose by γ -radiation

Fig. 2 Color of sugars solutions by γ -radiation

ンからは鎖状のトリオースレダクトンを、またペクチン、L-グルクロン酸、D-キシロースなどからは環状のレダクチン酸を生ずる。¹³⁾¹⁴⁾ 著者らはすでに高圧処理でのこれらの生成について調べたが、照射により生成するaci-レダクトンは糖の分解度が比較的高いに拘らず生成量は少ない。Fig. 3は糖の0.1 M水溶液についての生成量を示すが、粉末に比べて水溶液の方がいく分生成量は多く、 10^5 Rでは粉末、水溶液ともに生成せず、 10^6 Rより水溶液でのみ僅かの生成がみとめられ、 10^7 、 10^8 Rと線量の増大とともに急増している。最大収量の得られたフラクトースを例にとれば、 10^{-1} Mのフラクトースから 10^6 、 10^7 、 10^8 Rでそれぞれ 3.9×10^{-5} 、 1.7×10^{-4} 、 6.4×10^{-3} Mのaci-レダクトンを生じていることになる。なお図中マンノースは 10^8 Rでゲル状沈殿物を生じた。これはグルコースのpolymer生成の報告^{15,16)}と関連して興味深い。

ニ) 照射により生成するレダクトナート

レダクトナートとはアルカリ溶液中でのみエンジオール構造をとり酸性側ではケトール構造¹¹⁾をとる α オキシカルボニル化合物のことであるが、たとえばフラクトースはこの物に属し、グルコースはアルカリ溶液でもインドフェノールを脱色しない。著者らはこれらの定量に前述の方法を用い、フラクトースについての検量線を得たのでレダクトナートを定量してみた。Fig. 4は0.1 M水溶液のものであるがaci-レダクトンに比べて非常に多く、またシュクロースがとくに多いのは加水分解によりフラクトースを多量に生じたものと思われる。なおこの場合も粉末よりも水溶液の方が多く生じた。

Fig. 3 Production of aci-reductone by γ -radiation

Fig. 4 Production of reductonate by γ -radiation

ホ) 照射物の紫外線吸収スペクトル

既知のレダクトン類の酸アルカリ領域での紫外線吸収スペクトルをFig. 5に示す。すなわち aci-レダクトン類はアルカリ側でエンジオール基の解離によって最大吸収位が長波長側に移動

Fig. 5 UV spectra of aci-reductones

する。Fig. 6に 10^7 Rの場合の水溶液照射での紫外線吸収図を示すが、これも大体酸性側で $260 \sim 270 \text{ m}\mu$ 、アルカリ側で $270 \sim 290 \text{ m}\mu$ と長波長側に移動しているが、この傾向は糖の γ 線照射の分解物の一つであるジハイドロキシアセトンもこのような傾向を示すことから紫外線吸収だけからaci-レダクトンを推定することはあやまりだと思われる。

へ) レダクトンと照射試料のペーパークロマト

Table 1に粉末照射(10^8 R)のもののアセトン抽出部について明瞭なスポットを生じたもの、および既知レダクトンのRf値を示す。フラクトースからのものはT.R.、R.A.に類似しているが同定は今後の問題である。また参考までにビタミンCおよびビタミンC分解物(神谷)¹⁰⁾のRfを示す。

Fig. 6 UV spectra of irradiated sample (0.1 M solution)

Table 1 Paperchromatograms of Reductones and irradiated sample

	Value of Rf	
Ascorbic acid	0.36	
D-arsboascorbic acid	0.42	
Reductic acid	0.66	
Triose reductone	0.68	
Irradiated glucose	0.54	
Irradiated Fructose	0.66	
Irradiated Xylose	0.22	
* Reductone A	0.54	* Degradation products of ascorbic acid by mineral acids (n-BuOH:AcOH:H ₂ O) 4 : 1 : 1
* Reductone B	0.66	
* Reductone C	0.22	

ト) ビタミンCの放射線分解

ビタミンCの 変化について桜井はTable 2のような経路を述べている。

Table 2 Degradation of L-ascorbic acid (by Sakurai)

(by Kamiya)

Fig. 7 Decomposition of ASA by γ -radiation

すなわちその酸化型のDHAを通らなくても褐変は起り、そのさいフルフラールを多く生じる。またDHAを通る経路について神谷¹⁰⁾はビタミンCの酸分解でレダクトンA, B, Cを分離し, A, Bについては構造を確認している。なおAとBはエーテルに可溶であり, Cは不溶である。また野村⁹⁾は別にビタミンCの酸分解生成物中にレダクチン酸らしいものを認めている。著者らはこれらの事実よりビタミンCの照射分解の際に他のレダクトンを生じるか否かを調べた。その結果粉末のまゝでは糖の場合よりもより安定であったが水溶液では非常に不安定であった。果汁の

場合における濃度を用いて2, 4ジニトロフェニールヒドラジンをを用いる田村¹²⁾による方法でASA, DHA, DKGの分別定量を行った。その結果をFig. 7に示す。その結果照射試料のヒドラジ

ーの $\lambda_{\max}$ はDHAのそれ(490~522m μ)と一致すること, およびFig. 7の各成分の消長よりASAはDHA $\rightarrow$ DKGを経て進むことが示唆され, 5×10^6 Rではいずれもほぼ完全に分解した。しかしDPIを用いてASA, DHAの分解状態を調べたが新しくレダクトンを生じるきざしはみられなかった。次に0.1 MのASAとバラキノン酸化¹⁷⁾により調製した0.05 MのDHAについて照射したもののエーテル抽出部からのペーパークロマトによってもなんら新しいレダクトンは見出されなかった。

4. 結 論

以上の諸結果より γ 線照射により糖から少量ではあるがレダクトンを生成すること, ASAの酸化型への変化, およびASAより他のレダクトンの生成は認められないという点については一応明かになったが, アミノ酸の共存する条件での実験は行っていないのではっきりいえないが, 食品照射における照射線量(せいぜい 5×10^6 R以下)では, レダクトンの関与する褐変反応はあまり問題とならず, むしろ照射により生じるレダクトン以外のカルボニル化合物そのものが問題となり, レダクトンについてはアミノ酸共存時のStrecker degradationによる香気の生成が照射臭と関連して今後の研究対象となるものと思われる。

なお食品照射におけるビタミンC含量の変動の問題は, ビタミンC自身のみならず広くレダクトンをも含めて考慮すべきものと思われる。

引 用 文 献

- 1) Philips, G.O., Moody, G.J., *J. Chem. Soc.* 3534(1958)
- 2) " " " *ibid* 754 (1960)
- 3) " " " *ibid* 762 (1960)
- 4) Philips, G.O., Griddle, W.J.: *ibid* 3404(1960)
- 5) 西村明美, 高岡研一: 発酵工誌, 38, 518(1960)
- 6) 阿武喜美子, 瀬野信子, 平田慶子: 日農化大会シンポジウム講演集 P14 (1959)
- 7) Adachi, S.: *J. Dairy Science*, 8, 962(1962)
- 8) Euler, H.V., Hasselquist, H.: *Arkiv För Kemi*, 5, 49(1953)
- 9) 野村男次, 上羽場督立: 発酵工誌, 36, 290(1958)
- 10) 神谷真太郎: 日農化誌, 33, 402(1959)
- 11) 藤田秋治: ビタミンの化学的定量法 誠文堂新光社, (1948)
- 12) 田村太郎, 鈴木繁男: 日農化誌, 29, 492(1955)
- 13) Euler, H.V., 野村男次, 足立達, 山藤一雄: レダクトン化学の基礎とビタミンCの生化学的成果(内田老鶴圃) (1960)
- 14) 徳山泰, 小幡齊, 大亦正次郎: 工学と技術(関西大), 2, 90(1965)
- 15) Barker, S.A., Lloyd, I.R., Stacey, M.: *Radiation Research*, 16, 224(1962)
- 16) Barker, S.A., Lloyd, I.R., Stacey, M.: *Radiation Research*, 17, 619(1962)
- 17) Euler, H.V., Hasselquist, H.: *Arkiv For Kemi*, 8, 68(1955)