かった。

(2) 注入糖度 23% 以下の場合には回転数の相違による罐内温度の上昇曲線はほとんど差がなかった。

(3) 殺菌過程での糖液は果肉の pH に近いが酸含量は 0.2~0.4% の僅少であった。

(4) 使用した耐酸、耐熱性酵素剤のナリンギナーゼ活性は、pH 3.0, Bx 20 以上の糖液罐内で 80°C, 10 分の加熱でも残存していた。

終りにナリンギナーゼを御提供いただいた田辺製菓株式会社、ならびに殺菌機を御貸与下さった愛媛県青果連合会に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 田辺製菓 (株) パンフレット (1964)
 - 2) 岡田茂孝: 科学と工業, **38**, 351 (1964).
 - 3) 下田吉夫・奥 正和・沢山善二郎・松本熊市: 缶詰時報, **44**, (1), 95 (1965).
 - 4) 内藤正一: 罐詰技術会報, **11**, (1951).
 - 5) 中林敏郎: 食品工誌, **9**, 241 (1962).
 - 6) 岡田茂孝: 科学と工業, **37**, 259 (1963).
 - 7) 岡田茂孝・矢野真弓・福本寿一郎: 醗酵協, **22**, 371 (1964).
 - 8) 中林敏郎: 缶詰時報, **41**, (9), 23 (1962).
 - 9) 中林敏郎: 缶詰時報, **40**, (7), 44 (1961).
- (1966 年 2 月 23 日受理)

過塩素酸による澱粉の酸化分解 (その 3)*

グルコースの酸化分解について

水 野 卓**

前報¹⁾において、過塩素酸による澱粉の分解は水解的酸化分解反応であることを明らかにし、その分解過程における生成物の検索結果について報告したが、その際、初期の反応液中には澱粉の水解作用により生ずるグルコースがかなりの量存在し、これがさらに酸化分解を受けていくものと思われるので、本報告ではグルコースを出発物質とした過塩素酸の作用 (酸化分解) を澱粉の場合と比較するために検討したので、その結果を報告する。また、今日までに得られた結果から澱粉の過塩素酸による分解機作について少しく考察した。

実験および結果

1. 供試薬品

グルコース (無水) は小宗化学の試薬 1 級品を、過塩素酸 (70% あるいは 60%) は関東化学の特級あるいは 1 級品を使用した。

2. 過塩素酸によるグルコースの分解

(1) 分解に伴う還元力の変化

グルコース 0.5 g を 40% 過塩素酸 100ml に溶解し、

40°C 恒温器中あるいは沸騰水浴中に保ち、経時的にその 5ml をとり、既報¹⁾に従って還元力の変化を測定し第 1 図の結果を得た。

(2) 分解に伴う比旋光度の変化

グルコース 2 g/100 ml 40% 過塩素酸液について 40°C

第 1 図 分解に伴う還元力の変化

* 過塩素酸による炭水化物の分解 (第 3 報)

** 静岡大学農学部農芸化学科 (磐田市見付 4, 300)

Oxidative Degradation of Starch with Perchloric Acid (III). On the oxidative degradation of glucose.
By TAKASHI MIZUNO.

での比旋光度を経時的にエルマ三影式リッビヒ旋光計，ナトリウム灯下で測定し第2図の結果を得た。

(3) 分解に伴う紫外外部吸収スペクトルの変化

グルコース 10 mg/ml 40% 過塩素酸液，40°C における紫外外部吸収スペクトルの経時変化を，日立製分光光度計 Si-B 型で測定した結果は第3図のようであった。

(4) 分解に伴う溶液の着色

グルコース 5 mg/ml 40% 過塩素酸液，40°C における着色度（400 mμ における吸光度）の経時変化を澱粉液（5 mg/ml）の場合と比較して測定し，第4図の結果を得た。

第2図 分解に伴う比旋光度の変化

1. 溶解直後 (10 分)
2. 1 日後
3. 3 日後
4. 6 日後
5. 9 日後

第3図 分解に伴う紫外外部吸収スペクトルの変化

(5) 分解に伴うガス発生を検索

既報¹⁾に従い，WARBURG 検圧計によって，炭酸ガスおよびその他のガス発生の有無を検したが，反応 20 時間以内（30°C におけるグルコース 10 mg/ml 60% 過塩素酸液）ではガス発生は全く認められなかった。

第4図 分解に伴う着色度の変化

用紙；東洋 No. 50, 40×40 cm

展開剤；*n*-ブタノール，酢酸，水（4:1:2）

発色剤；アニリンフタル酸試薬およびフロログルシン塩酸試薬

展開法；上昇多重展開法（30°C，20 時間 2 回）

標準糖；

1. サッカロース
2. グルクロン酸
3. グルコース
4. フルクトース
- 4'. グルコソシ
5. ラムノース
6. グルクロン酸ラクトン

第5図 40% 過塩素酸（40°C）によるグルコースの酸化分解産物（糖類）

3. 過塩素酸によるグルコースの分解産物の経時変化

(1) 糖部

グルコース 10 g を 40% 過塩素酸 500 ml に溶解, 40°C 恒温器中で反応させ, 経時的にその 10 ml ずつを採り, 40% 水酸化カリウム液約 8 ml で中和, 微アルカリ性 (pH 8) とし, 生ずる白沈を濾別する。濾液は水酢酸で微酸性としてから, 40°C 以下の減圧下で濃縮しシラップ状とする。このシラップを既報¹⁾の条件下でペーパークロマトグラフ法に供し, その糖成分の変化を調べ第5図の結果を得た。

(2) 有機酸部

(1)で得られるシラップ中の有機酸類はいずれもカリウム塩であるので, *N*-硫酸で分解し遊離型としてから, 減圧濃縮し, ペーパークロマトグラフ法によりその種類と変化を検索し第6図の結果を得た。

(3) 蒸留部および蒸留残部

(1)の条件下でグルコースの過塩素酸分解を行ない, 経時的にその 10 ml ずつをとり, 水酸化カリウム液で

展開剤; フェノール, 水, ギ酸 (3:1:1%)
 染色剤; BPB 試薬, アンモニア性硝酸銀試薬
 展開法; 上昇多重展開法
 標準酸;

1. グルコン酸
2. 糖酸
3. グルクロン酸
4. 酒石酸
5. シュウ酸
6. クエン酸
7. グルクロン酸 δ -ラクトン
8. コハク酸
9. レブリン酸

第6図 40% 過塩素酸 (40°C) によるグルコースの酸化分解産物 (酸類)

中和, 濾過後, 水 10 ml を加えて 60~80°C, 1 mm Hg 下で減圧蒸留乾固することを 5~6 回繰返し, 得られる蒸留部に食塩を飽和し, 酢酸エチルで抽出を繰返して得られる酢酸エチル層を無水ボウ硝処理し脱水する。酢酸エチルを留去してから水で 100 ml となし, その紫外吸収スペクトルの変化を測定し, 第7図の結果を得た。また, 蒸留残部の紫外吸収スペクトルの変化も測定し第8図の結果を得た。さらに, (1)の条件下で 30 日間過塩素酸分解した反応液の蒸留部および蒸留残部をナトリウムボロハイドライド処理 (溶液 10 ml 当たり NaBH_4 0.2 g を加え, 5°C 以下で 24 時間還元した) し, 同一濃度で紫外吸収スペクトルを測定した結果は第9図のようであった。

第7図 蒸留部の紫外吸収スペクトルの変化

第8図 蒸留残部の紫外吸収スペクトルの変化

D: 蒸留部 R: 蒸留残部
 D': 蒸留部 NaBH_4 処理
 R': 蒸留残部 NaBH_4 処理
 第9図 NaBH_4 処理による蒸留部および蒸留残部の紫外外部吸収スペクトルの変化

(4) 蒸留残部の分別および検索

(3)で得られた蒸留残部を硫酸酸性（3%濃度）とし、食塩を飽和してからエーテルで繰返し抽出する。得られるエーテル可溶部を常法に従って飽和重曹液で振って酸性部を分け、つぎに重亜硫酸ナトリウム液で処理してカルボニル部と中性部に分別した。また、エーテル不溶部も常法に従って塩基性部と酸性部（糖部も含まれる）に分けた。各区分は濃縮してからおもにペーパークロマトグラフ法によって含有成分を検索し第10図の結果を得た。すなわちエーテル可溶の酸性部からはシュウ酸、レブリン酸が、カルボニル部からはレブリン酸が、またエーテル不溶部からはグルコース、グルコソン、グルコン酸、グルクロン酸、糖酸、酒石酸などが検出された。

(5) 蒸留残部からグルコソンの分別確認

(1)あるいは(3)の実験によって得られるペーパークロマトグラムから、切取法によってグルコソンに相当するスポットを集め、熱水で溶出し、その紫外外部吸収スペクトルをレブリン酸、5-ハイドロキシメチルフルフラール（5-HMF と略す）と比較し第11図の結果を得た。なお、グルコソン液に $N/10$ -カセイソーダ液を加え、 $\text{pH } 12.5$ としてからその紫外外部吸収スペクトルを測定すると第12図のように吸収極大が長波長側へシフト（ $270 \text{ m}\mu \rightarrow 308 \text{ m}\mu$ ）する²⁾。レブリン酸や 5-HMF 液についてはこのようなシフトは認められない。

ペーパークロマトグラフ法の条件、略号は第6図に同じ

第10図 蒸留残部の分別およびその組成

O: グルコソン
 L: レブリン酸
 H: 5-ハイドロキシメチルフルフラール
 第11図 グルコソン、レブリン酸、5-HMF の紫外外部吸収スペクトル

O: グルコンン
第12図 グルコンンの吸収極大のアルカリ側でのレッドシフト

考 察

過塩素酸による澱粉の分解において、その水解産物としてグルコースの生成が認められるが、遊離したグルコースはさらに酸化分解を受けて行くものと思われるので、本報告では澱粉の場合と同条件下でグルコースの過塩素酸分解について研究し、澱粉の場合と比較考察し、その機作解明の一助とした。すなわち、分解反応の進行に伴い還元力、比旋光度ともにぜん減し、同時に紫外部に3つの吸収極大、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{HClO}_4}$ 228~216, 287~278, 387 mμ が出現し、その吸光値はぜん増し、前2つのピークは反応の進行につれて短波長側へ少しずつシフトして行く。また、反応液は次第に褐変着色し、その度合いは澱粉の場合よりかなり急速である。酸化分解につれてグルコンン、グルコン酸、グルクロン酸、糖酸、酒石酸、シュウ酸、レブリン酸、5-HMF その他未確認物質 5~6種の生成が認められ、酸化生成物は澱粉の場合と質的には大差ないといえる。紫外部吸収スペクトルを比較するに、グルコンン、レブリン酸、5-HMFはともに同型を示し、吸収極大波長も近似しているため、これら3者を分別確認するのに3項(3)~(5)の実験を行なった。過塩素酸によるグルコースの分解液の紫外部吸収ピークが

短波長側へシフトする原因は、第7~11図の結果から明らかなように、おもにオゾン類、5-HMF、レブリン酸などの生成蓄積によるもので、澱粉の場合¹⁾でも同原因と考えられる。なお、グルコースおよび澱粉の過塩素酸分解産物の分別²⁾・単離ならびに分析結果については改めて報告の予定である。

つぎに、本報告ならびに既報の結果¹⁾から、過塩素酸による澱粉の酸化分解について少しく考察を試みることにする。

過塩素酸は 10°C 以下の低温、10% 以下の低濃度では澱粉に対しての作用はきわめて弱く、酸化剤としての価値や興味は薄い。しかし過塩素酸の濃度や温度が高くなるにつれてその作用は急速に激しくなるが、分解産物や分解機作追究を目的とする本研究では、主として 40% 濃度、40°C における分解反応を追究することにした。なお、過塩素酸は同系のハロゲン酸素酸である過ヨウ素酸の場合と異なり、遊離酸の場合だけに酸化分解能力が認められ、酸としての活力と酸化剤としての活力が表裏一体をなし、その塩にはこれらの作用が認められない。このような観点からはむしろ硝酸や硫酸に近いといえよう。澱粉に対する過塩素酸の作用は、まずその溶解に始まり、水解と酸化が並行して進行して行き低分子化合物への分解の主流をなし、二次的に炭素鎖切断も起こり、これらの結果各種カルボニル化合物、カルボン酸などが生成する。反応後期には各種反応生成物間に脱水、縮重合反応なども見られるようになり、反応液は次第に褐変、遂にはフミン物質の析出、炭素の遊離などを見るに至るものと考えられる。これらの分解過程を、便宜上初期、中期、後期の3段階に分けて、確認された生成物の種類から考察を試み、その機作についての知見を導きたい。

過塩素酸による澱粉分解の初期段階は、溶解と同時に酸としての水素イオンにより、澱粉の α -1,4', α -1,6' グルコシド結合の at random な切断による解重合が起こり、澱粉は低分子化しその結果としてヨウ素反応が消失し、比旋光度の低下、還元力の増大などが見られ、グルコースの遊離が認められるようになる。またいっぽう、水解反応と並行して酸化作用による澱粉分子中のカルボニル基、カルボキシル基含量の増加が見られ、グルコース残基の C-2, C-3, C-6 位(一部非還元末端の C-4 位)の水酸基の酸化されたオキソ構造を有する酸化澱粉の生成が認められるが、そのグルコース残基の炭素鎖開裂は、酸化澱粉の水解生成物として有機酸類が確認されないことからして、一次的には起こらないかあるいは起

こつても非常に少ないものと考えられる。初期や後期との区別は判然としないが、中期段階では、初期の水解、酸化によって生成した一部酸化を受けたグルコースのオリゴマーや低分子ポリマーならびに水解の結果遊離して来るグルコースなどがさらに酸化分解される過程で、C-1, C-6 位の酸化されたグルコン酸、グルクロン酸、糖酸などの C₆ 酸と、第2級水酸基の酸化されたグルコソソなどオゾン類の生成が認められ、さらに後者からはエンジオール、デオキシオゾン、不飽和オゾン類などレダクトン体の生成が考えられるが、確認はしていない。生成した C₆ 酸やオゾン類はさらに酸化分解を受け、また脱水作用などにより酒石酸、シュウ酸、レブリン酸、5-HMF などの生成を見るものと思われる。いっぽう、酸性下あるいはアミノ酸存在下における糖溶液の褐変において、グルコソソ、3-デオキシグルコソソ、不飽和オゾン類、フルフラール類など糖類からの誘導体の関与が指摘されており^{(4)~(6)}、今後研究の進展と相俟って興味深いものがある。後期段階では、中期までの分解反応によって生成して来る各種酸類、オゾン類、不飽和化合物、5-HMF などが強酸性下で二次的に縮重合を繰返して褐変現象が見られるようになり、遂には不溶性のフミン物質の析出が認められるようになる。また、5-HMF の脱水反応によるレブリン酸の生成も比較の後期と考えられる。なお、分解初期から紫外外部吸収スペクトルにピークが出現するのはグルコソソなどのオゾン類（この他不飽和オゾン類、デオキシオゾンなども関与しているものと考えられる）→5-HMF→レブリン酸の順で生成蓄積が見られ、これが吸収ピーク波長のシフトする原因と考えられる。

以上、40% 過塩素酸、40°C における澱粉の酸化分解について考察したが、要するに過塩素酸特有の選択的な酸化反応は認められず、非選択的な水解的酸化反応によって澱粉の分解が進むものと考えられる。

要 約

40% 過塩素酸 (40°C) によるグルコースの酸化分解を経時的に追跡し次の結果が得られた。

分解に伴いその溶液の還元力、比旋光度はぜん減するが、紫外外部吸収スペクトルは $\lambda_{\text{max}}^{\text{HClO}_4}$ 228~216, 287~278, 387 m μ に3個の吸収ピークが出現し、その吸光値はぜん増するとともに、前2者のピークは短波長側へシフトする。

いっぽう、溶液の着色度はぜん増し、澱粉の場合に比べかなり著しい。分解初期にはガス発生は認められない。また、分解生成物としてグルコソソ、グルコン酸、グルクロン酸、糖酸、酒石酸、シュウ酸、5-HMF、レブリン酸のほか未確認物質 5~6 種が検出された。

澱粉の過塩素酸による酸化分解経路と機作について考察した。

本報告の要旨は 1965 年 11 月 20 日、日本農芸化学会中部支部第 39 回例会（名古屋）で発表した。また、本研究は昭和 40 年度文部省科学研究費補助金（各個研究）によったもので、記して謝意を表する。

文 献

- 1) 水野 卓：食品工誌，**12**, 5, 9 (1965).
- 2) 滋賀達二，ら：精糖技研，**16**, 87 (1965); BAYNE, S., et al.: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, **11**, 65 (1956).
- 3) 水野 卓：日本農芸化学会中部支部第 39 回例会口講 (1965).
- 4) 加藤博道，ら：農化，**37**, 220 (1963); **38**, 536 (1964).
- 5) 倉田忠男：食品工誌，**12**, 535 (1965).
- 6) ANET, E.F.L.J.: *Australian J. Chem.*, **13**, 396 (1960); **14**, 295 (1961); **15**, 503 (1962); **16**, 270 (1963); **18**, 240 (1965).

(1966 年 3 月 9 日受理)