研 究 ノ ー ト

オボアルブミンとグルコースからの加熱 フレーバーに対する共存比の影響

加藤保子*・渡辺乾二**・佐藤 泰**

Effects of Mixed Ratio of Ovalbumin and D-Glucose on Cooking Flavor

YASUKO KATO*, KENJI WATANABE**
and YASUSI SATO**

The mixed solution (pH 10.0) of ovalbumin and D-glucose (1:3 w/w) was heated at 120°C and the developed flavourous compounds were analyzed by gas-chromatography and by combined gas-chromatography-mass-spectrometry. Five compounds, 2-methylpyrazine, furfural, 2-acetylfuran, 2-methylfurfural and furfuryl alcohol, were identified.

The solution was heated at 70, 100, 120, 150 and 180°C, respectively, and the solution of the two starting materials mixed with 1: 0.05, 1: 1.5 and 1:3 were heated at 120°C.

The ratio of the five volatile compounds varied with changes of heating temperatures and mixed ratios.
(Received Apr. 8, 1974)

これまで加熱香氣成分の研究材料としてとりあげられたものは、ココアビーン^{1),2)} コーヒー³⁾、ポップコーン⁴⁾、ピーナッツ⁵⁾、各種の畜肉^{6),7),8),9)} など極めて広範囲にわたっており、加熱温度、加熱時間などをファクターとして、香氣成分の分別同定が行なわれている。これらの香氣成分の発生に関係ある前駆体として、糖類、アミノ酸類、脂質、多糖類、たん白質などがあげられモデル実験によって香氣成分の生成機構も考えられている。それらのうちたん白質と糖類の共存における加熱香氣成分の研究は比較的少なく、ラクトースとカゼインの乾燥混合物の加熱によって生ずる褐変反応物中の揮発性化合物の同定が FERRETTI ら^{10),11)} によって試みられている。このような単一成分あるいは成分の混合によるモデル実験では多くの場合その混合比を考えることなく行なわれている。

しかし調理における加熱香氣はそれぞれの成分の混合比をかえることによって、発生する場合が出てくる。その一例として、卵白と各種濃度の蔗糖の混合物の加熱があげられる。また卵白では通常存在する遊離のグルコースは 0.6% であり、乾燥卵白の製造では、このグルコースと卵白蛋白質の加熱反応が問題になる。これらの問題の基礎として卵白蛋白質の主成分であるオボアルブミンとグルコースの混合物をそれぞれの割合を変えて加熱した場合、発生する揮発成分を検討することは重要と考えられる。

そこでオボアルブミンとグルコースの混合物を加熱して生成される揮発性化合物を分離同定し、さらに加熱温度、オボアルブミンとグルコースとの混合割合による揮発性化合物の生成割合の変化をも合わせて検討した。

1. 実験材料および実験方法

オボアルブミン (メルク 社) 30 g とグルコース 90 g を 500 ml の水に溶かし、水酸化ナトリウムで pH 10.0 とする。温度調節器付なべに試料を入れ、4°C/min で昇温し、30 分後に 120°C とする。120°C になってから 2 時間吸収し揮発性化合物をコールドトラップ (氷、ドライアイス) にて捕集する。この操作を数回繰返し、コールドトラップ内に捕集された揮発性化合物をエーテル抽出する。さらにそのエーテル溶液をアルカリ性水溶液で振とうし、酸性部分を除去した。エーテル抽出物を無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮してガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリの試料とした。

(1) ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフ装置は、日立 K 53 型検出器は水素炎イオン検出器を用いた。10% Carbowax 20 M を Celite 545 にコーティングした 80~100 メッシュの充填剤を 3mm×2m のカラムにつめて使用した。また分析条件は、H₂; 0.75 kg/cm², Air; 1.5 kg/cm², N₂; 0.85 kg/cm², Inj. Temp. 270°C で、70°C から 230°C まで 2°C/min の昇温で行なった。

(2) ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリ (以下 GC-MS との略す) の条件

* 東海学園女子短期大学 (名古屋市昭和区天白町平針)
Women's College of Tokaigakuen. Tenpaku, Showa-ku, Nagoya.

** 名古屋大学農学部 (名古屋市千種区不老町)
Faculty of Agriculture, Nagoya University. Huro, Tikusa-ku, Nagoya.

GC-MS 装置は、日立 RMU-6E 型を使用した。充填剤として 10% PEG 20 M を Celite 545 SK にコーティングしたものをを用い、70°C から 220°C まで 2°C/min の昇温で行なった。またキャリアガスはヘリウムを用いた。他の条件は WATANABE ら (1971)¹²⁾ の報告に示された条件に準じた。

(3) 既知物質

標準試薬として 2-メチルピラジン、フルフラール、2-アセチルフラン、2-メチルフルフラール、フルフリルアルコールを用い、これらの 10% Carbowax 20 M による 70°C から 230°C まで 2°C/min で昇温した場合の保持時間を求めた。

(4) 加熱条件による揮発性化合物の生成割合の変化

オボアルブミン 30 g とグルコース 90 g (1:3) を水 500 ml (pH 10.0) に溶かし、70, 100, 120, 150, 180°C にてそれぞれ 2 時間加熱して揮発性化合物を捕集した。酸性揮発性化合物を除去した後、それぞれのガスクロマトグラムを求めた。ピーク面積の総計から各揮発性化合物のピーク面積の百分率を求め、揮発性化合物の生成割合を比較検討した。

(5) オボアルブミンとグルコースの割合による揮発性化合物の生成割合の変化

オボアルブミン 30 g: グルコース 1.5 g (1:0.05), オボアルブミン 30 g: グルコース 45 g (1:1.5), オボアルブミン 30 g: グルコース 90 g (1:3) の割合でそれぞれ水 500 ml (pH 10.0) に溶かし、120°C で 2 時間加熱した。酸性揮発性化合物以外の揮発性化合物を抽出した後、それぞれのガスクロマトグラムを求めた。各ピーク面積百分率から揮発性化合物の生成割合を比較検討した。

2. 実験結果および考察

オボアルブミン 30 g とグルコース 90 g を水 500 ml (pH 10.0) に溶かし、120°C にて 2 時間加熱した場合の中性および塩基性揮発性化合物のガスクロマトグラムから主なピーク 5 つの保持時間および既知物質の保持時間、さらに GC-MS の分析結果を Table 1 にまとめた。すなわち、ピーク 1; 2-メチルピラジン、ピーク 2; フルフラール、ピーク 3; 2-アセチルフラン、ピーク 4; 2-メチルフルフラール、ピーク 5; フルフリルアルコールと同定した。

オボアルブミン 30 g とグルコース 90 g を水 500 ml (pH 10.0) に溶かし、70, 100, 120, 150, 180°C にてそれぞれ 2 時間加熱した場合の 5 つの化合物の生成割合を比較した結果を Table 2 に示す。低い温度で加熱した

Table 1. Volatile Compounds Identified in a Glucose- Ovalbumin System

Peak No.	Compound	Retention time		Mass spectral peaks M ⁺ m/e	Mass spectral reference
		Sample	Reference		
1	2-Methylpyrazine	8.4	8.4	94/67,39	a
2	Furfural	17.4	17.4	96/95,67,39	b
3	2-Acetylfuran	19.7	19.5	110/95,39	c
4	2-Methylfurfural	23.5	23.2	110/109,53	b
5	Furfuryl alcohol	28.0	28.1	98/97,41	c

a: BONDAROVICH, et al. (1967), b: HEYNS, et al. (1966), c: STOLL, et al. (1967).

Table 2. Proportion of Volatile Compounds Formed under the Various Heating Conditions

Peak No.	70°C	100°C	120°C	150°C	180°C
1.	8.57	2.15	3.33	2.92	3.02
2.	4.51	24.02	26.27	18.83	35.65
3.	40.20	2.31	3.07	3.53	7.66
4.	0.00	3.29	2.02	2.36	13.33
5.	46.41	67.75	65.32	72.37	40.15

Peak No. 1: 2-Methylpyrazine, 2: Furfural, 3: 2-Acetylfuran
4: 2-Methylfurfural, 5: Furfuryl alcohol

場合には、2-アセチルフランおよびフルフリルアルコールがそれぞれ 40% 以上、また 2-メチルピラジンは 8.57% 生成された。100, 120, 150°C で加熱した場合には、これら三つの場合ともほぼ同じ傾向を示し、フルフリルアルコール生成割合が 65% 以上に、またフルフラールも 16.8% から 26.3% に増加した。さらに 70°C で加熱した場合には生成されなかった 2-メチルフルフラールが 2~3% 生成された。逆に、70°C 加熱時より 2-メチルピラジンおよび 2-アセチルフランの生成割合は減少した。180°C で加熱すると、150°C で加熱した場合に比べてフルフラール、2-メチルフルフラール、2-アセチルフランの生成割合の増加およびフルフリルアルコール生成割合の減少というようにさらに生成割合に変化が認められた。

オボアルブミンとグルコースの割合を 1:0.05, 1:1.5, 1:3 に変え 120°C で 2 時間加熱した場合の 5 つの揮発性化合物の生成割合を Table 3 に示した。オボアルブミンとグルコースの割合が 1:0.05 の時には 2-アセチルフランの生成割合が 99% 以上を示し、その他の化合物の生成は認めがたかった。グルコースの割合を 1:1.5 に増やすと、フルフリルアルコール生成割合が著

Table 3. Proportions in the Formation of Volatile Compounds under the Various Ratio of Ovalbumin and Glucose (%)

Peak No.	Ovalbumin : Glucose		
	1:0.05	1:1.5	1:3
1	0.00	5.99	3.55
2	0.00	9.93	28.13
3	99.40	2.00	3.29
4	0.00	0.90	3.13
5	0.00	81.17	61.90

Peak No. 1: 2-Methylpyrazine, 2: Furfural, 3: 2-Acetylfuran
4: 2-Methylfurfural, 5: Furfuryl alcohol

しく増加し、80%以上を占めた。また2-メチルピラジン、フルフラール、2-メチルフルフラールの生成がみられるようになった。さらにグルコースを1:3に増やすと、フルフラール、2-メチルフルフラールの生成割合が増加した。

HEYNS ら¹³⁾はグルコースを300°Cで3時間、500°Cで3時間加熱して、またWALTER ら¹⁴⁾は250°Cで30分加熱して、それぞれ加熱生成物を得ており、そのうちに2-アセチルフランを同定しているが、オボアルブミンとグルコースを加熱した時には、2-アセチルフランは、70°Cで加熱した場合およびグルコースの割合が少ない場合に多く生成された。この2-アセチルフランは、コーヒー⁸⁾やココア^{11,12)}からも揮発性化合物として見だされている。またフルフラールおよび2-メチルフルフラールは、加熱温度が高いほど、またグルコースの割合が多いほど多く生成された。QUA ら¹⁵⁾はグルコースを250°Cで1分間加熱した時にフルフラールを同定しているが、糖の加熱生成物としてフラン系化合物は多く報告されているものの、概してフルフラール系列の化合物の報告はまれである。またHEYNS ら¹³⁾はD-グルコースからフルフリールアルコールは生じないと報告している。しかしオボアルブミンとグルコースとを加熱した場合には、グルコースの割合が少ない時には生成されにくい、加熱温度による影響は受けにくく、70°Cで加熱した場合でも多く生成された。

2-メチルピラジンは、グルコースの割合が少ないと生成されにくい、70°Cで加熱した場合にも生成された。ピリジンおよびピラジン系化合物は、ピーナツ⁶⁾、ポテトチップ、ココア^{11,12)}、コーヒー⁸⁾などの焙焼香として、また牛肉をスキヤキ風¹³⁾に煮た時などに多くの報告がみられ、さらにアミノ酸と還元糖^{16,17)}あるいは、アン

モニアと還元糖¹⁾を加熱すると、メイラード反応によって多くのピラジンが生成されることが認められている。またラクトースとカゼインを凍結乾燥後80°Cに8日間置いた時にもピリジン、ピラジンが分離同定されている。しかしオボアルブミンとグルコースを70°Cから180°Cまでの温度で2時間加熱した場合には、2-メチルピラジン以外のピラジン系化合物を認めることはできなかった。

以上の結果のように、オボアルブミンとグルコースを混合溶液として70°Cから180°Cの範囲で加熱すると、2-アセチルフラン、フルフラールなどグルコースの加熱分解生成物と考えられるものと、蛋白質と糖質とのメイラード反応による生成物2-メチルピラジンが同定された。しかしこの実験条件のもとでは、限られた糖の熱分解生成物およびピラジン系化合物の生成しか認められなかった。

今後、これらの揮発性化合物をもとに、卵白そのものの加熱香気についても検討していくつもりである。

3. 要 約

(1) オボアルブミンとグルコース(1:3 W/W)の水溶液(pH 10.0)を120°Cで2時間加熱した場合の揮発性化合物を分離し、揮発性化合物として2-メチルピラジン、フルフラール、2-アセチルフラン、2-メチルフルフラール、フルフリールアルコールを同定した。

(2) オボアルブミンとグルコース(1:3 W/W)の水溶液(pH 10.0)を70, 100, 120, 150, 180°Cで加熱した場合およびオボアルブミンとグルコースの割合を1:3, 1:1.5, 1:0.05と変化させ、それぞれ120°Cにて2時間加熱した場合の上記の揮発性化合物の生成割合を比較検討した。

(3) 2-メチルピラジンは、グルコースの割合が少ないと生成されにくい、低温加熱(70°C)の場合にも生成が認められた。

(4) 2-アセチルフランは低温加熱およびグルコースの割合が少ない場合に生成された。

(5) フルフラールおよび2-メチルフルフラールは加熱温度が高いほど、またグルコースの割合が多いほど多く生成された。

(6) フルフリールアルコールはグルコースが多いほど多く生成され、加熱温度の影響は受けにくく、70°Cから生成された。

最後にGC-MSの分析をしていただいた長谷川香料株式会社へ深謝いたします。

文 献

- 1) VAN PRAAG M., STEIN, H.S., TIBBETTS, M.: *J. Agr. Food Chem.*, **16**, 1005 (1968).
- 2) REINECCIUS, G. A., KEENEY, P. G., WEISSBERGER, W.: *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 202 (1972).
- 3) BONDAROVICH, H. A., FRIEDEL, P., KRAMPL, V., RENNER, J. A., SHEPHARD, F. W., GIANURCO, M. A.: *J. Agr. Food Chem.*, **15**, 1093 (1967).
- 4) WALRADT, J. P., LINDSAY, R. C., LIBBEY, L. M.: *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 926 (1970).
- 5) MASON, M. E., JOHNSON, B.: *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 454 (1966).
- 6) HORNSTEIN, I., CROWE, P. F., SULZBACHER, W. L.: *J. Agr. Food Chem.*, **8**, 65 (1960).
- 7) HORNSTEIN, I., CROWE, P. F.: *J. Agr. Food Chem.*, **8**, 494 (1960).
- 8) HORNSTEIN, I., CROWE, P. F.: *J. Agr. Food Chem.*, **11**, 147 (1963).
- 9) JACOB, M. B.: *Am. Perf.*, **70**, 55 (1957).
- 10) FERRETTI, A., FLANAGAN, V. P., RUTH, J. M.: *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 13 (1970).
- 11) FERRETTI, A., FLANAGAN, V. P.: *J. Agr. Food Chem.*, **19**, 245 (1971).
- 12) WATANABE, K., SATO, Y.: *J. Agr. Food Chem.*, **19**, 1017 (1971).
- 13) HEYNS, K., STUTE, R., PAULSEN, H.: *Carbohydrate Res.*, **2**, 132 (1966).
- 14) WALTER, R., FAGERSON, I. S.: *J. Food Sci.*, **33**, 294 (1968).
- 15) QUA, A., FAGERSON, I. S.: Institute of Food Technologists, Washington, D. C., May 24-28 (1964).
- 16) KOEHLER, P. E., MASON, M. E., NEWELL, J. A.: *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 393 (1969).
- 17) CLARK, A. V., TANNENBAUM, S. R.: *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 891 (1970).

(昭和49年4月8日受理)

果糖の微生物に対する発育抑制効果

手塚 堂*・倉田 保*・黒澤雄一郎*

松本信二**・小原哲二郎**

The Growth Inhibitory Effect of Fructose on Microorganisms

TADASHI TEZUKA, TAMOTSU KURATA,
YUICHIRO KUROSAWA, SHINJI MATSUMOTO
and TETSUJIRO OBARA

The authors investigated the growth inhibitory effects of 9 kinds of sugars and sugar alcohols against fungi (7 strains), yeasts (2 strains) and bacteria (3 strains). The results obtained are as follows:

1) The growth of fungi and yeasts was inhibited by the solutions of fructose (50%); glucose, sorbitol, xylitol (50~60%); and sucrose, maltitol (60~70%).

2) The growth of bacteria was inhibited by the solutions of fructose (20%); glucose, xylitol (20~40%); and sucrose, maltose, sorbitol, maltitol (40~60%).

The growth inhibitory effects of sugars in combination with two commercial fungistatic agents

(potassium sorbate and sodium propionate) were examined and they were remarkable especially in case of fructose. (Received Aug. 1, 1974)

従来、食品工業において、ショ糖、ブドウ糖は欠くことのできない甘味料として、広く利用されてきているが、近年、低カロリー甘味料と称するマルチトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、果糖などが登場し、急速に利用されつつある。筆者らは、この中で、天然甘味料である果糖に注目した。

それは、従来その製造方法が困難なために、僅かに医薬品、試薬などに利用されてきた程度であった果糖が、最近技術の進歩により、漸次大量生産が可能となり、比較的容易に入手できるようになったからである。

そこで、この果糖の食品への応用を目的とし、その基礎的な検討として、9種類の糖及び糖アルコール(ショ糖、麦芽糖、乳糖、ブドウ糖、果糖、マルチトール、ソルビトール、マンニトール、キシリトール)について、微生物に対する発育抑制作用を調べた。

その結果、果糖が他の糖類と比較して、すぐれた発育抑制効果のあることを認めたので、それらの結果について報告する。

* 帝国臓器製薬株式会社 化学研究部 (川崎市高津区下作延 1604)

Department of Chemistry, Research Laboratories, Teikoku Hormone Mfg. Co., Ltd. Kawasaki, Kanagawa.

** 東京農業大学農芸化学科 (東京都世田谷区桜丘 1-1-1)

** Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo.