報 文

黒糖の抗酸化性について

山 口 直 彦*・山 田 篤 美*

Studies on Antioxidative Activity of Brown Sugar

Naohiko YAMAGUCHI* and Atsumi YAMADA*

* Food Research Institute, Aichi Prefectural Government,
2-1 Shinpukuji-cho, Nishi-ku, Nagoya-shi, 451

Antioxidative activities of 11 kinds of sugars and of 16 kinds of cane and beet sugars were studied. (1) Among eleven sugars examined, pentoses and hexoses showed prooxidative activities but disaccharides such as lactose and sucrose showed no influence on oxidative stability of linoleic acid. However, antioxidative activity was recognized with brown sugar. (2) Among sixteen cane and beet sugars examined, antioxidative activity was not detected with granulated sugar and soft yellow sugar showed prooxidative activity on oxidative stability of linoleic acid. However, five brown sugars showed strongly antioxidative activity. (3) It was confirmed that antioxidative activity of brown sugar and prooxidative activity of soft yellow sugar are influenced by trace elements (iron and copper), nitrogenous and colored substances contained in sugar. (4) In the comparison of antioxidative activities of raw sugars, granulated sugar and molasses, the highest activity was recognized with molasses.

(Received Oct. 25, 1980)

私達が日常接する多くの食品の構成成分をみると、炭水化物、脂質、たんぱく質及び水分によって 90~99% が占められている¹⁾。これら構成成分の中で、たんぱく質は脂質の酸化安定性に寄与しているが²⁾、水分はその食品の水分活性によって抗酸化的にも酸化促進的にも作用する³⁾。一方、炭水化物は脂質の酸化安定性にどのような影響をしているのだろうか。MABROUK ら⁴⁾は果糖、ぶどう糖及び蔗糖がリノール酸の酸化を促進したことを報じている。また、KLEINE ら⁵⁾は乾燥卵粉末の製造の際、蔗糖を添加すると卵の脂質の酸化が促進され、特に10%以上の蔗糖を添加することによって著しくなると記している。さらに、後藤ら⁶⁾はセライトを基材とし、これにリノール酸をまぶした系で、ぶどう糖、蔗糖及び可溶性でん粉の影響を試験した。ぶどう糖、蔗糖とも 0.1~10%の添加範囲では対照区とほとんど同じ TBA 値を示し、また、可溶性でん粉にも同様の結果を認めている。

以上のように炭水化物系の食品構成成分は低分子量のぶどう糖及び蔗糖から高分子量のでん粉に至るまで脂質の酸化安定性に対してプラスの効果は認められないようであるが報文数も少ない。そこで著者らは低分子量の炭水化物のリノール酸に対する抗酸化力を中心に研究すると同時に黒糖中の抗酸化成分についても研究したので報告する。

実 験 方 法

1. 試料

(1) 単糖類

五炭糖: アラビノース, キシロース

六炭糖: 果糖, ガラクトース, 転化糖, ぶどう糖, マンノース

(2) 二糖類

蔗糖, 麦芽糖, 乳糖

* 愛知県食品工業試験所 (〒451 名古屋市西区新福寺町 2-1)

以上、10種類の糖は試薬1級または特級品である。

(3) 市販蔗糖

グラニュー糖: A, B, C

三温糖: D, E, F

中双目糖: G, H

コーヒー・シュガー: I, J, K

黒糖: L, M, N, O, P

以上 16 点の蔗糖は名古屋市内の小売店で購入した。

(4) 精製段階の異なる蔗糖及び廃糖蜜

粗糖: Q, R, S

グラニュー糖: T

廃糖蜜: U

以上の蔗糖及び廃糖蜜は伊藤忠精糖(株)から恵与を受けた。

(5) リノール酸

和光純薬(株)製で、純度 98%, 抗酸化剤無添加品である。

(6) かりん糖

黒かりん糖(黒糖使用), 白かりん糖(上白糖使用)を(有)夏目製菓から恵与を受けた。

2. 測定法

(1) 鉄, 銅の測定⁶⁾

試料約 5g を灰化後, 100ml に希釈し, この溶液について原子吸光法によって鉄及び銅の含量を測定した。なお, 使用した原子吸光分析装置は(株)日立製作所製 508A 型である。

(2) アミノ態窒素及び全窒素の測定⁷⁾

常法によって測定した。

(3) 着色度の測定

0.1M の蔗糖溶液の着色度を測定した。着色度は液層 1cm, 波長 420nm の吸光値をもって示した。

(4) 黒糖のアミノ酸組成の測定

黒糖 25g を精秤し, 脱イオン水にて 100ml に希釈した。その 50ml を Amberlite IR-120 (H 型) カラムにチャージし, カラムを十分水洗した後, 0.5N-アンモニア水でアミノ化合物を溶出した。この溶出液をドライアップし, 6N-塩酸溶液にて 110°C, 20 時間加水分解した。この加水分解液をドライアップした後, 5ml または 20ml の脱イオン水に溶解し, その 1ml について(株)日立製作所製自動アミノ酸分析装置 KLA 5 型を使用してアミノ酸を測定した。

(5) 黒糖 (L) の非透析物の DEAE-セルロースによる分画

黒糖 100g を脱イオン水 100ml に溶解後, 遠心分

離し, その上澄み液をセロファンチューブに入れ, 低温室 (5°C) にて 8 日間透析した。その間, 1 日, 2 回外液 (脱イオン水) を交換した。透析後, 内液を凍結乾燥し, その 190mg を少量の脱イオン水に溶解, この溶液をカラムベット 2.5×40cm のカラムにチャージした。展開溶液は松井の方法⁸⁾に従い, 展開速度は 7ml/20 分で, 1 フラクションは 7ml である。

(6) 糖及び DEAE-セルロースによる分画物のリノール酸に対する抗酸化力の測定

糖の抗酸化力は 99.5% エタノール 10ml, M/5 磷酸緩衝液 (pH 7.0) 10ml, 脱イオン水 5ml の混合液にリノール酸を 2×10^{-3} M 溶解し, さらに糖を 4×10^{-3} M 添加して測定した。一方, DEAE-セルロースにより分画された着色物質の抗酸化力は脱イオン水を 4ml に減じた上記混合液に各分画液の 420nm の吸光値=0.101 溶液 1ml 当りを添加して測定した。これら溶液は 100ml の三角フラスコに入れ, 密栓して 50°C の恒温器に保存し, 試験した。

(7) リノール酸の過酸化物価 (以下 POV と略す) の測定

ロダン鉄法⁹⁾によって測定した。

(8) かりん糖中の油脂の POV の測定

WHEELER 法¹⁰⁾によって測定した。

実験結果及び考察

1. 各種糖類の抗酸化力の比較

使用した 11 種類の糖の抗酸化力の比較を Fig. 1 に示す。果糖, 転化糖, アラビノース, キシロース, ぶどう糖, ガラクトース及びマンノースなどの単糖類は MABROUK ら³⁾の結果と同様に著しい酸化促進性を示し

Fig. 1 Comparison of antioxidative activities of various sugars

Cont: control.

1: Fructose, Invert-sugar, Arabinose, Xylose, Glucose and Galactose

2: Mannose

3: Sucrose and Lactose

Fig. 2 Comparison of antioxidative activities of commercially available cane and beet sugars

A, B, C: Granulated sugar
D, E, F: Soft yellow sugar
G, H : Coarse crystal medium sugar
I, J, K : Coffee sugar
L, M, N, O, P: Brown sugar

た。これに対して、二糖類である乳糖及び蔗糖は単糖類に比較して酸化促進性も弱く、さらに、麦芽糖にはわずかながらも抗酸化力が認められた。一方、黒糖は他の糖類に比較して著しい効力を示した。

2. 市販蔗糖の抗酸化力の比較

市販蔗糖の抗酸化力を Fig. 2 に示す。精製度が最も高いグラニュー糖 (A, B, C) の POV 値をみると、対照区とほとんど同じか、やや酸化促進的な傾向を示した。三温糖 (D, E, F) には使用した 16 種類の蔗糖の中で最も強い酸化促進性が認められ、また、中双目標糖 (GH) も酸化促進性を示したが、しかし、その効力は弱かった。さらに、コーヒー・シュガー (I, J, K) にもやや弱い酸化促進性が認められた。これらの各蔗糖の酸化促進性に対して、黒糖 (L, M, N, O, P) は、それぞれ著しい抗酸化力を示し、50日以上もの誘導期間の延長

が認められた。

Table 1 にこれら各蔗糖の微量成分分析値を示す。リノール酸の酸化安定性にほとんど影響を及ぼさないグラニュー糖においては、わずかに水分が検出されるのみで、100% 近くが蔗糖からなっている。著しい酸化促進性を示した三温糖には抗酸化的に作用するアミノ態窒素、全窒素とも認められたが、黒糖に比較すれば著しく少ない。また、着色度も 0.02~0.03 を示すにすぎなく、さらに、鉄及び銅含量は最高値で、それぞれ 3.67 ppm, 5.27 ppm 検出された。これらの微量成分と三温糖の酸化促進性との関係を推論すると、抗酸化的に作用するアミノ態窒素、全窒素及び着色物質と酸化促進的に働く鉄、銅含量とのバランス上、後者の影響がより強く現われたために三温糖が酸化促進性を示したものと思われる。

一方、著しい抗酸化力を示した黒糖には、アミノ態窒素 10~51 mg/100 g, 全窒素 91~259 mg/100 g がそれぞれ含まれており、また着色度も 0.53~1.4 と著しく高い。さらに、鉄及び銅含量も高く、鉄 5~20 ppm, 銅 0.05~0.15 ppm 検出された。このように黒糖には酸化促進的要因である鉄、銅とも、かなりの量含まれているにもかかわらず黒糖が著しい抗酸化力を示す原因としては、アミノ態窒素、全窒素及び着色物質が高濃度含有されるためであると考えられる。

5 種類の黒糖の抗酸化力と微量成分との関係を考察すると、最も強い抗酸化力を示した黒糖 (O) にはアミノ態窒素は 50.8 mg/100 g と最も多く含まれ、全窒素及び着色度は、それぞれ、223 mg/100 g, 0.530 と 5 点の試料中では比較的低い値であった。これに対して酸化促進的に作用する鉄は他の 4 試料の 1/2 以下、また銅も最も少ないグループに属している。一方、最も弱い抗酸化力を示した黒糖 (P) はアミノ態窒素、全窒素とも著しく

Table 1 Chemical composition of granulated, soft yellow and brown sugars

Sugar		Moisture %	Ash %	Amino type nitrogen mg/100 g	Total nitrogen mg/100 g	Fe ppm	Cu ppm	O.D. at 420 nm
Granulated	A	0.1	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00
	D	2.0	0.3	2.6	7.2	1.44	0.05	0.03
	E	1.5	0.4	4.2	15.6	3.67	5.27	0.02
Soft yellow	F	1.3	0.4	4.4	11.0	1.38	0.05	0.02
	L	6.4	3.3	17.3	249	20.30	0.10	1.41
	M	5.1	3.6	47.5	259	10.57	0.05	0.868
Brown	N	6.6	3.9	37.1	225	11.17	0.06	0.900
	O	5.9	3.2	50.8	223	5.15	0.05	0.530
	P	4.8	1.8	10.4	90.8	13.08	0.15	0.950

Fig. 3 Amino acid contents of brown sugars (L, M, N, O and P).

少なく、他の4試料に比較し、前者で1/2~1/5以下、後者で1/2以下であった。しかし、着色度は0.950と比較的高い値を示した。これに対して酸化促進的に作用する銅は5試料中最も高く、鉄も多いグループに属していた。これらの結果から、黒糖の抗酸化力は抗酸化的成分であるアミノ態窒素、全窒素、着色物質と酸化促進的成分である鉄、銅とのバランスの上に成立すると考える。

3. 黒糖のアミノ酸組成

5種類の黒糖のアミノ酸量を測定した結果を Fig. 3 に示す。各糖のアミノ酸のパターンはよく類似している。即ち、Asp 含量は黒糖 (P) を除けば各糖とも著しく高く 20 mM/Ng を示し、また多く含有されているアミノ酸は Ala, Gly, Ser 及び Val の順であった。しかし抗酸化力の強いアミノ酸である²⁾ Met, His 及び Tyr の含量は著しく少ない。

4. 精製段階の異なる蔗糖及び廃糖蜜の抗酸化力の比較

粗糖 (Q, R, S), グラニュー糖 (T) 及び廃糖蜜 (U) の抗酸化力の比較を Fig. 4 に、Table 2 に各糖の微量成分分析値を示す。粗糖の3試料においては、粗糖 (Q)

に最も強い抗酸化力が認められた。粗糖 (Q) の微量成分をみるとアミノ態窒素 5.8 mg/100 g, 全窒素 328 mg/100 g 及び着色度 0.310 であり、他の2試料に比較して各値とも著しく高い。一方、抗酸化力の最も弱い粗糖 (S) はアミノ態窒素 3.7 mg/100 g, 全窒素 8.6 mg/100 g 及び着色度 0.055 であり、3試料中では最も低い値を示した。しかしながら、鉄、銅含量は3者とも類似していた。また、粗糖が精製されたグラニュー糖は前記した結果と同様にリノール酸の酸化安定性にはほとんど影響を及ぼさない。一方、廃糖蜜 (U) においては粗糖に比較して著しい抗酸化力が認められた。即ち、粗

Fig. 4 Comparison of antioxidative activities of granulated sugar, raw sugars and molasses

T : Granulated sugar
T, R, S : Raw sugar
U : Molasses

糖 (Q) に比較して 10 倍以上の誘導期間の延長を示し、また、廃糖蜜のアミノ態窒素 66.9 mg/100 g, 全窒素 555 mg/100 g 及び着色度 6.0 と著しく高い値が認められた。

5. 黒糖 (L) の非透析物の DEAE-セルロースによる分画、分画物の抗酸化力の比較

Table 2 Chemical composition of raw sugar and molasses

		Moisture %	Ash %	Amino type nitrogen mg/100 g	Total nitrogen mg/100 g	Fe ppm	Cu ppm	O.D at 420 nm
Raw sugar	Q	0.4	0.4	5.8	328	5.8	0.01	0.310
	R	0.5	4.4	4.8	22.5	3.8	0.02	0.270
	S	0.0	0.1	3.7	8.6	3.5	0.02	0.055
Molasses	U	31.2	8.1	66.9	555	86.1	0.36	6.00

黒糖の非透析物の DEAE-セルロースによるクロマトグラムを Fig. 5 に示す。各展開溶液によって着色物質はピーク 1, 2, 3, 4, 5 及び 6 に分別した。松井⁸⁾は同様の方法で和三盆糖廃糖蜜から 9 つのピークを得ている。次いで、これら 5 つの各ピークの抗酸化力を比較した結果を Fig. 6 に示す。各ピークの 12 日後の POV はほとんど同じ程度の値を示し、分別した着色物質間に抗酸化力の強弱は認められなかった。

6. かりん糖の保存試験

黒かりん糖と白かりん糖とを 50°C で保存して、かり

Fig. 5 Fractionation of non-dialyzable melanoidin (brown sugar L) with DEAE-cellulose

One hundred and ninety mg of sample was eluted stepwise from DEAE-cellulose column (2.5×40 cm) by 0.01N-CH₃COOH (1), 0.01N-HCOOH (2), 0.05N-H₃PO₄ (3), 0.05N-H₃PO₄ in 0.01M-NaCl (4), 0.05N-H₃PO₄ in 0.05M-NaCl (5), 0.05N-H₃PO₄ in 0.1M-NaCl (6) and 0.05N-H₃PO₄ in 0.5M-NaCl (7).

The flow rate was adjusted to 21 ml per hour and effluent was collected in 7 ml portion.

Fig. 6 Comparison of antioxidative activity of each melanoidin fractionated with DEAE-cellulose

ん糖の酸化安定性を試験した結果を Fig. 7 に示す。白かりん糖においては 10 日目頃より POV は上昇傾向にあったのに対し、黒かりん糖は 36 日を経過しても POV は 25 meq/kg 以下であった。

Fig. 7 Oxidative stabilities of white and brown Karinto samples at 50°C

要 約

11 種類の糖及び 16 種類の蔗糖の抗酸化力を測定し、次のような結果を得た。

(1) 11種類の糖類について抗酸化力を測定した結果、五炭糖、六炭糖は酸化を促進し、また、それらの二糖類はリノール酸の酸化安定性にほとんど影響しないか、やや抗酸化的に作用する。一方、黒糖は著しい抗酸化的作用を示した。

(2) 16種類の蔗糖のリノール酸の酸化安定性に及ぼす影響を試験した結果、グラニュー糖の抗酸化力はほとんど認められず対照区と同じか、やや酸化促進的な作用を示した。また、三温糖には顕著な酸化促進性が認められ、さらに黒糖は著しい抗酸化力を示した。三温糖の酸化促進性、また黒糖の抗酸化力は、これら蔗糖に含まれる微量成分（鉄、銅、アミノ態窒素、全窒素及び着色物質）のバランスの上に成立すると推論した。

(3) 粗糖、グラニュー糖及び廃糖蜜の抗酸化力を測定した結果、グラニュー糖<粗糖<廃糖蜜の順であった。

(4) 黒糖（L）の非透析物の DEAE-セルロースによる分画の結果、6 つのピークに分別された。それら各ピークの抗酸化力を 420 nm の吸光値当りで比較した結果、ほとんど同じ程度の効力を示した。

(5) 黒かりん糖（黒糖使用）は白かりん糖（上白糖使用）に比較して著しく安定であった。

終りに蔗糖及び廃糖蜜を頂いた伊藤忠精糖（株）、またかりん糖を頂いた（有）夏目製菓、さらに終始御指導御鞭

捷を賜った当所所長小山吉人氏に深謝致します。

本報告の要旨は 1980 年 3 月, 日本食品工業学会大会 (東京) で講演した。

文 献

- 1) 科学技術庁資源調査会編: 三訂補日本食品標準成分表, (第一出版), (1980).
- 2) 山口直彦: 油化学, **25**, 249 (1976).
- 3) MABROUK, A.F. and DUGAN, L.R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 692 (1961).
- 4) KLEINE, L., SUGIHARA, T.F. and MEEHAN, J.J.: *J. Food Sci.*, **29**, 693 (1964).
- 5) 後藤美代子・柴崎一雄: 食品工誌, **18**, 277 (1971).
- 6) 小原哲二郎・鈴木隆雄・岩尾裕之: 食品分析ハンドブック (建帛社), p. 257 (1977).
- 7) 東京大学農学部農芸化学教室編: 実験農芸化学上巻, (朝倉書店), p. 106, 109 (1952).
- 8) 松井年行: 農化, **51**, 663 (1977).
- 9) 満田久輝・安本教伝・岩見公和: 栄養と食糧, **19**, 210 (1966).
- 10) WHEELER, D.H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 152 (1949); 日本油化学協会編: 油化学便覧 (丸善), p. 360 (1958).

(昭和 55 年 10 月 25 日受理)