

氏 名 (本籍)	うら 浦	しま 島	ただす 匡
学位の種類	農	学	博 士
学位記番号	農 博 第	3 4 5	号
学位授与年月日	昭和 6 1 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科専攻	東北大学大学院農学研究科 (博士課程) 農芸化学専攻		
学位論文題目	ラクトースの熱分解に関する研究 —とくに生成糖質とフルフラール類との 反応について—		
論文審査委員 (主 査)	教授 足 立 達		
	教授 松 田 和 雄		
	助教授 伊 藤 敏 敏		

# 論文内容要旨

## 第1章 緒論

現在、世界のチーズ生産量は 900万t であり、ラクトースを 400万t 含むホエーを産出する。近年、脱ミネラルやタンパク質回収の技術などが進歩したのに伴って、ホエーやその主成分であるラクトースの利用範囲も拡大されつつある。

ラクトースの利用法は主に、褐変促進剤としての食品工業における使用、加水分解物からの甘味料の調製、およびラクチトール、ラクチュロース、ラクトシル尿素、ラクトビオン酸などの誘導体の調製などである。加熱乳製品の製造時は勿論、このようなラクトースの利用に当たっても、ラクトースの熱分解反応は重要な意味を有する。

糖の熱分解反応は一般にアノマー化、アルドース-ケトース異性化反応、分子間・分子内脱水反応、分子間・分子内グリコシル転移および炭素鎖の解裂による揮発性化合物の生成反応などが進行する一連の複雑な反応として知られている。

ラクトースの熱分解反応もこのような経路と近似しており、異性化反応によるラクチュロース、分子間グリコシル転移による 6-0- $\beta$ -D-galactopyranosyl-D-glucopyranose、3-0- $\beta$ -D-galactopyranosyl-D-glucopyranose および 6-0- $\beta$ -D-galactopyranosyl-D-galactopyranose、アンヒドロ糖レボグルコサンおよびレボガラクトサン、および加水分解物の生成などが報告されている。

このように、ラクトースの熱分解反応によって、C-C鎖の解裂を伴わない各種の糖やアンヒドロ糖が生成し、一方において反応性に富んだヒドロキシメチルフルフラール(HMF)やフルフラールの生成することが知られているが、これらのフルフラール類と前者の糖質との相互作用についての知見は、わずかに硝酸触媒下で methyl-glycoside とフルフラールの縮合を検討した Brederick らの報告があるだけである。遊離糖やアンヒドロ糖とフルフラール類の反応についての報告例はない。これらのフルフラール類の反応性から考えると、前者の糖質との反応によって縮合物が生成し、さらにこれが反応系に繰込まれて高分子化合物へと重縮合する可能性が高いと考えられる。本研究において、フルフラール類とラクトースから熱分解によって誘導される糖質との反応の検討をとりあげたのは、このような理由からである。

本論文では、はじめに第2章において、フルフラール類とラクトースの熱分解で誘導される糖質との反応をモデル系を用いて検討した結果について、続いて第3章において、ラクトースの熱分解物の中からそれらの縮合物を検索した結果について述べる。

## 第2章 加熱ラクトースから由来する糖質とフルフラール類との反応

### 第1節 加熱によるアンヒドロ糖とフルフラール類の反応生成物

レボガラクトサンおよびフルフラールを、175℃で2時間加熱してからTLCで分析した。その結果化合物(1)が、また、反応系に少量の硝酸を添加した場合の加熱においては、この他に化合物(2)が検出された。

この2つの化合物については、調製用TLCによる単離および結晶化を行ない、機器分析に供した結果、1,6-anhydro-3,4-O-furfurylidene- $\beta$ -D-galactopyranose の2つの立体異性体と同定された。

一方、レボガラクトサンおよびHMFを、150℃で3時間加熱してからTLCで分析した結果、化合物(3)が検出された。同化合物は、調製用TLCによる単離および結晶化後の機器分析の結果から、1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- $\beta$ -D-galactopyranose と同定された。

2つの1,6-anhydro-3,4-O-furfurylidene- $\beta$ -D-galactopyranose および 1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- $\beta$ -D-galactopyranose は、呈味試験の結果、苦味を有することが認められた。

一方、レボグルコサンおよびフルフラール類の加熱によっても、環状アセタールは得られなかった。

### 第2節 加熱によるラクトース構成単糖およびフルフラールの反応生成物

加熱によるラクトース構成単糖およびフルフラールの反応生成物の解析を進めるのに先立ち、ラクトース構成単糖の4,6-O-furfurylidene誘導体の化学的合成を試みた。

無水 $\alpha$ -グルコースあるいは無水 $\alpha$ -ガラクトースおよびフルフラールを、塩化亜鉛触媒で室温で5時間反応させた。このようにして得られた反応生成物は、機器分析の結果、4,6-O-furfurylidene- $\alpha$ -D-glucopyranose および 4,6-O-furfurylidene- $\alpha$ -D-galactopyranose と同定された。

続いて、無水 $\alpha$ -グルコース 100mg あるいは無水 $\alpha$ -ガラクトース 100mg およびフルフラール 0.2ml を70℃、100℃、130℃ および 160℃ でそれぞれ3時間加熱した反応生成物から、4,6-O-furfurylidene誘導体の定量を試みた。その結果、Table 1のように4,6-O-furfurylidene-galactose は130℃で、4,6-O-furfurylidene-glucose は100℃で最大生成量に達することが認められた。

なお、4,6-O-furfurylidene- $\alpha$ -D-galactopyranose は呈味試験の結果、苦味を有することが認められた。

### 第3節 加熱によるラクトース構成単糖とHMFの反応生成物

無水 $\alpha$ -グルコースあるいは無水 $\alpha$ -ガラクトース、HMFおよびジオキサンの混合物を150℃で6時間加熱してから、反応生成物をTLCで分析した。その結果、HMF-Gal (1), (2), (3) およびHMF-Glc (1), (2)の5つのスポットが検出された。

これらの成分は、調製用TLCで単離した後に機器分析に供した。その結果、HMF- $\beta$ -D-galactofuranoside [HMF-Gal (1)], HMF- $\alpha$ -D-galactofuranoside [HMF-Gal (2)], HMF- $\alpha$ および $\beta$ -D-galactopyranoside [HMF-Gal (3)], HMF- $\alpha$ および $\beta$ -D-glucopyranoside [HMF-Glc (1)], およびHMF- $\alpha$ および $\beta$ -D-glucopyranoside [HMF-Glc (2)] と同定された。

### 第4節 加熱によるラクトースとフルフラール類の反応生成物

$\alpha$ -ラクトース・1-水和物およびフルフラールを140℃で6時間加熱してから、TLCで分析した結果、化合物(4)および(5)の2つのスポットが検出された。

両化合物は、調製用TLCで単離してから、機器分析に供した。その結果、1,6-anhydro-4',6'-O-furfurylidene- $\beta$ -lactose [化合物(4)] および4',6'-O-furfurylidene-lactose [化合物(5)] と同定された。

また、加熱生成物における両者の存在割合は加熱初期には化合物(5)の方が多く、加熱の経過とともに化合物(4)の割合が増加すること、および反応系においてラクトサンはほとんど検出されないことから、その反応はラクトース→ラクトサン→化合物(4)ではなく、ラクトース→化合物(5)→化合物(4)のような経路で進むものと推定された。

一方、 $\alpha$ -ラクトース・1-水和物およびHMFを、100℃で6時間加熱してから、TLCに供した結果、HMF-Lac(1)およびHMF-Lac(2)の2つのスポットが検出された。

それらは、調製用TLCを用いた単離の後、機器分析の結果から、4',6'-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]-lactose [HMF-Lac(2)] および4',6'-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]-HMF-lactoside [HMF-Lac(1)] と同定された。

## 第3章 ラクトースの熱分解物におけるフルフラール類と糖質との縮合物の検索

### 第1節 ラクトースの熱分解物におけるアンヒドロ糖とフルフラール類の縮合物の検索

$\alpha$ -ラクトース・1-水和物をオイルバス温度200℃で20時間加熱した熱分解物の酢酸エチル

抽出画分から、1,6-anhydro-3,4-O-furfurylidene- $\beta$ -D-galactopyranose および 1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- $\beta$ -D-galactopyranose の存在が確認された。(Fig.1)

両化合物は、同様に加熱した無水 $\alpha$ -ガラクトースの酢酸エチル抽出画分中に検出された。

## 第2節 ラクトースおよびラクトース構成単糖の熱分解物における遊離糖とフルフラール類の縮合物の検索

$\alpha$ -ラクトース・1・水和物をオイルバス温度 215℃で10時間加熱した熱分解物のメタノール抽出画分から、TLCおよびGCの分析の結果、4',6'-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]-lactose の存在が推定された。また、 $\alpha$ -ラクトース・1・水和物に少量のグリシンを添加し、130℃で3時間加熱した熱分解物のメタノール抽出画分の中に、同化合物の存在が確認された。(Fig. 2)

一方、無水 $\alpha$ -ガラクトースあるいは無水 $\alpha$ -グルコースをオイルバス温度 215℃で10時間加熱して得られる熱分解物のエタノール抽出画分から、TLCおよびGCの結果、それぞれ HMF-galactopyranoside, HMF-glucopyranoside の存在が確認された。また、反応系に少量のグリシンを添加して加熱した場合には、同化合物はもっと温和な条件でも生成することが示された。

HMF-glucopyranoside は、低水分加熱食品である市販のカラメルおよびカラメルキャンデー中にも検出された。

## 第4章 総括

ラクトースの加熱により誘導されるアンヒドロ糖や加水分解物およびラクトース自身と、フルフラールあるいはHMFを加熱した結果、furfurylidene誘導體、HMFのfurfurylidene誘導體およびHMF-glycoside が得られた。(Fig. 3)

$\alpha$ -ラクトース・1・水和物の熱分解物からは、それらのうちで 1,6-anhydro-3,4-O-furfurylidene- $\beta$ -D-galactopyranose および 1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- $\beta$ -D-galactopyranose の存在が明らかになり、また、4',6'-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]-lactose の存在が推定された。この結果、ラクトースの熱分解において、生成糖質とフルフラール類の反応が明らかになった。

ラクトースの熱分解反応は、Fig. 4のように異性化、脱水、分子間グリコシル転移、加水分解、重合、縮合を繰り返しながら最終的には高分子化合物の生成に至ると考察される。その過程において、生成糖質とフルフラール類の縮合反応も起こる。このような反応生成物は、焙焼した糖や糖質性食品の品質、特に呈味性との関連において注目される。

Table 1 The yields of 4,6-0-furfurylidene derivatives formed from furfural and glucose or galactose heated at 70°C, 100°C, 130°C or 160°C for 3 hr

	70°C	100°C	130°C	160°C
galactose	90 mg	71 mg	2.66 mg	—
4,6-0-furfurylidene-galactopyranose	—	3.91 mg	4.63 mg	0.51 mg

	70°C	100°C	130°C	160°C
glucose	83 mg	71 mg	19.9 mg	0.75 mg
4,6-0-furfurylidene-glucopyranose	0.69 mg	3.93 mg	1.41 mg	0.46 mg

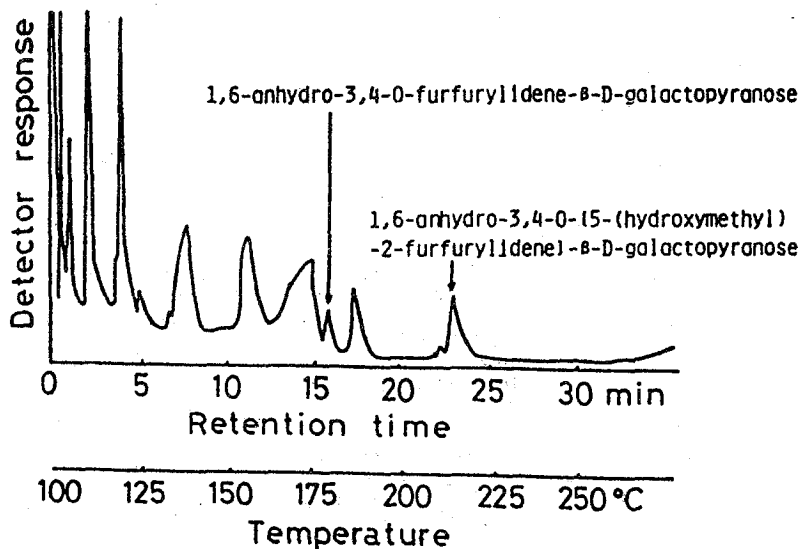


Fig. 1 GC of the ethyl acetate soluble compounds obtained from lactose pyrolysate  
 column : 10% SE-30, 0.2 X 100 cm, stainless steel column  
 column temperature : 100 - 300°C, 5°C/min

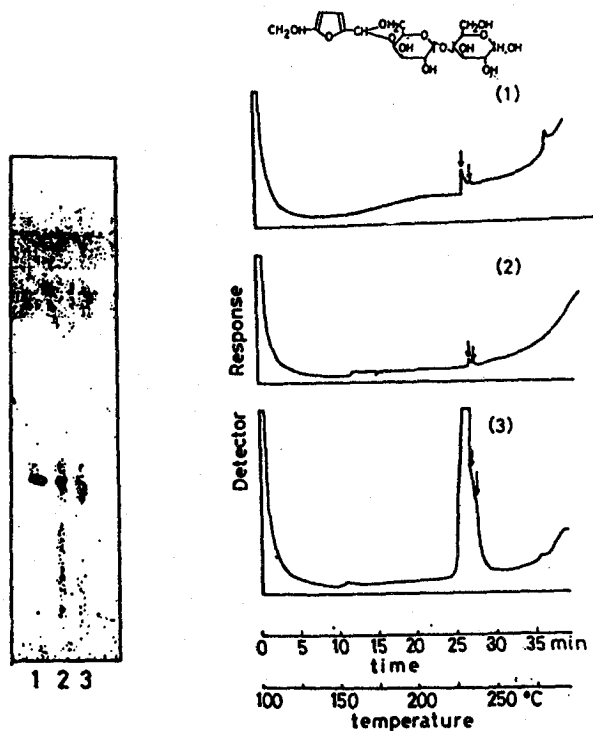


Fig. 2 TLC, and GC of methylate of 4',6'-O-15-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene-lactose separated from lactose pyrolysate

1. authentic sample of 4',6'-O-15-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene-lactose
2. compound separated from lactose and glycine mixture heated at 130°C for 3 hr
3. compound separated from lactose heated at 215°C of oil temperature for 10 hr

TLC : Developing solvent , ethyl acetate/acetic acid/water = 2/1/1  
 Detecting reagent , 2,4-DNPH <sup>steel</sup>

GC : column , 10% SE-30, 0.2 X 100 cm, stainless steel  
 column temperature , 100 - 300°C, 5°C/min

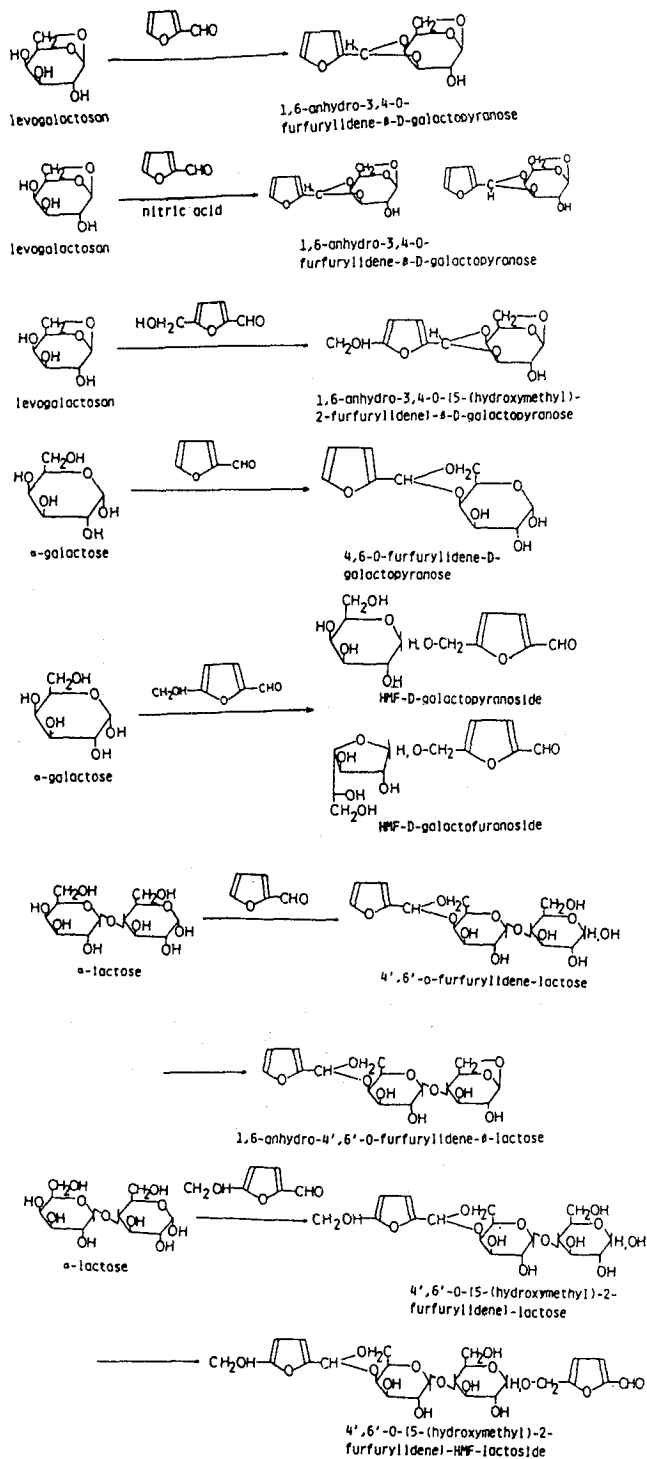


Fig. 3 The condensation of furfural or HMF with sugars derived from lactose during heat processing



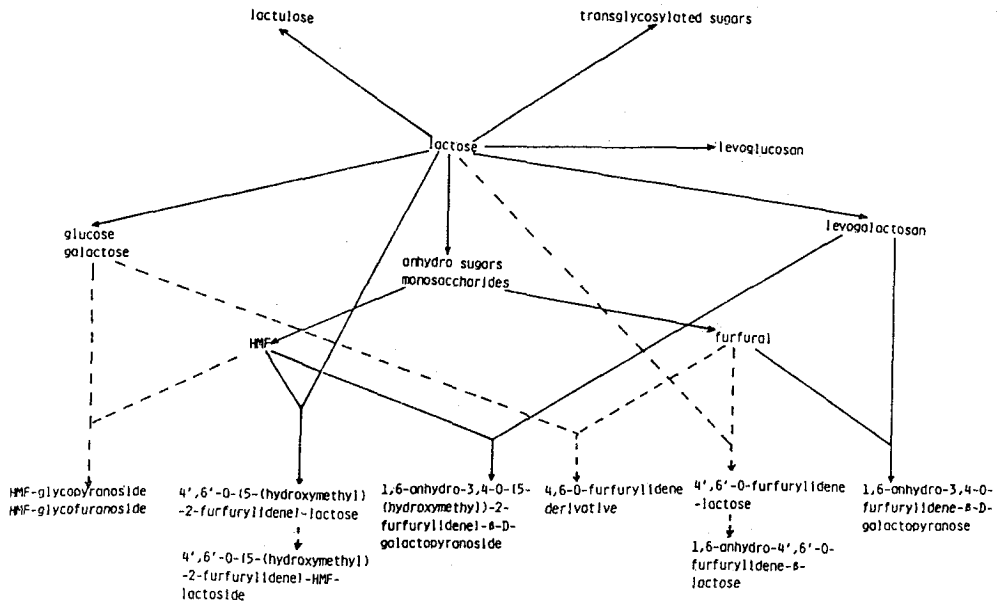


Fig. 4 The pathway of lactose degradation during heat processing  
 ———→ compounds which are detected in lactose pyrolysate  
 - - - - -→ compounds which are assumed to exist in lactose pyrolysate

## 審 査 結 果 の 要 旨

牛乳あるいは乳清を利用して加工される食品においては、低水分下での加熱処理の行なわれることが少なくない。このような加熱条件下で進行するラクトースの変化は、水溶液中でのそれと異なると推測されるが、低水分下でのラクトースの加熱による変化に関する化学的研究は、ほとんど行なわれていない。本論文では、ラクトースの熱分解時に生成のみられるアンヒドロ糖や加水分解物およびラクトース自体と、フルフラールあるいはヒドロキシメチルフルフラールとの縮合物の合成と、これらのラクトース熱分解物中での検索を試みている。

著者はまず無水 $\alpha$ -D-グルコースと無水 $\alpha$ -D-ガラクトースとを塩化亜鉛触媒存在下でフルフラールと反応せしめ、4,6-O-furfurylidene- $\alpha$ -D-glucopyranoseおよび4,6-O-furfurylidene- $\alpha$ -D-galactopyranoseを合成し、さらに、垂水 $\alpha$ -D-グルコースあるいは垂水 $\alpha$ -D-ガラクトースとヒドロキシメチルフルフラールをジオキサン中で反応せしめ、hydroxymethyl furfurylidene- $\alpha$ -および- $\beta$ -D-galactofuranoside, hydroxymethyl- $\alpha$ -および- $\beta$ -D-galactopyranoside, hydroxymethyl- $\alpha$ -および- $\beta$ -D-glucofuranoside, hydroxymethyl- $\alpha$ -および- $\beta$ -D-glucopyranosideを合成したほか、ほぼ類似の手法によって1,6-anhydro-3,4-O-furfurylidene- $\beta$ -D-galactopyranose, 1,6-anhydro-3,4-O-[5-(hydroxymethyl)-2-furfurylidene]- $\beta$ -D-galactopyranoside, 1,6-anhydro-4'-6'-O-furfurylidene- $\beta$ -lactoseおよび4,6-O-furfurylidene-lactoseを合成することに成功した。これらの多くは新化合物であった。そして、これらの化合物をいくつかをラクトースの熱分解物中に証明して、ラクトースの熱分解機構に新たな提案を行なっている。

以上のように本論文にはいくつかの新知見が含まれ、ラクトースの化学に寄与するところが大きい。よって著者は農学博士の学位を授与される資格を有すると判定した。