Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-04-30

砂糖の利用に関する研究（I）：廃糖蜜を原料とせる食用着色剤について（第一報）：製造条件について

浜口，栄次郎
河本，正彦
石垣，秀明

(Citation)
兵庫農科大學研究報告．農芸化学編,1(2):63-65

(Issue Date)
1954-12

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/81008134

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81008134

砂糖の利用に関する研究 (I)

廃糖蜜を原料とせる食用着色剤について (第一報)
—— 製造条件について ——

浜口栄次郎, 河本 正彦, 石垣 秀明 (農産製造学講座)

Research on the Utilization of Sugars (I)

On the edible coloring matter prepared from final molasses (Part 1)
——On the preparing conditions of it——

Eijirō HAMAGUCHI, Masahiko KŌMOTO and Hideaki ISHIGAKI

緒 論

糖汁を濃縮する時, 着色現象の生ずる事は古くから観察されていた. この現象は MAILLARD[1] が還元糖とアミノ酸の混合物を加熱して melancidin を得て以来, 糖汁中の還元糖とアミノ酸の縮合により着色物質が形成されるものである事が判明した. この反応は browning reaction と称されるが最近これに関連する研究がかなり行われ, M. L. WOLFROM[2] 及び C. O. CHICHESTER[3] 等が放射性同位元素或はクロマトグラフィーを応用する事によりこの現象はかなり深く把握される様になつた. 最近 E. L. RICHARDS[4] 等は葡萄糖とアンモニア間の縮合について報告している. 彼等は葡萄糖を液体アンモニア中にて 37°C に保つ事により濃褐色の水溶性物質を得それについて二三の検討を試みている. 彼等によれば葡萄糖とアンモニアは三分子の脱水を伴う等分子反応により縮合し, これは M. L. WOLFROM 等の糖とアミノ酸の間に起る browning reaction と同様のメカニズムによるものと考えている.

日本に於いては醤油色素の生成に関する研究が古くから行われて来たが, 酵素作用が関与しているために生成機構の究明はかなり難事の様である. 黒野及び勝目[5]は醸造醤油から醋酸鉛及び燐モリブデン酸による反復沈澱により水溶性物質を得た. これは褐色, 無定形の物質でありソヤメラニン酸と命名された. 分子式は $C_{27}H_{17}N_3O_{13}$ で殆んどの有機溶剤に不溶である. このソヤメラニン酸の成因が一種の browning reaction によるか否か不明であるが, 醤油色素研究上, 黒野等の発見は一の光明をもたらしている. 即ち醤油製造上ある地方に於いて不可欠とされるカラメル色素の製法に関し深井[6]は画期的な新製法を与えた. 彼はソヤメラニン酸が空気中で加熱される事により水に不溶性のソヤメラニンに変化する事に暗示を得て, 従来の開放状態下に於けるカラメル製造法に対し密閉容器中で N_2 又は NH_3 ガス飽和の状態でカラメル化を行う方法を考案した. 然し深井は従来の製法に準じ 170～180°C で反応を行つた.

著者等は多年糖汁中に生起する browning reaction に注目して来たが, 深井の方法を一種の browning reaction と想定し検討の結果, 遙かに低温, 且つ開放状態で砂糖或は醤油着色用に利用可能な着色剤を得る事を知つた. 原料としては精糖工業の副産物である廃糖蜜を使用した. 従来廃糖蜜はカラメル製造原料に利用困難とされていた. 以下その製造条件及び製品の一二の性質について報告する.

実 験

(1) 実験方法 アンモニアガスを転化糖蜜中に導入して着色物質を得る実験装置として Fig. 1 の如きものを使用した. Bx50～60° の転化糖蜜 200gr. を反応槽(1)に入れ(2)の温度を高め試料を攪拌しながら一定流量のアンモニアガスを導入し始める. 所定の温度に達したら一定時間その温度を持続せしめる. 後, 加熱及びアンモニアガスの導入を止める. かくして得られた着色物質の収量, 色価, 20%食塩水による塩析の有無及び 1%醋酸による褪色性等を検討する. 色価は市販カラメル色素中最優秀品とされるものを標準とし (色価 1 とする) デュボスク比色計にて比較した. 収量は供試転化糖蜜中の固形分重量に対する色価 1 の製品重量の百分率で表わした. 例えば Bx50° 転化糖蜜 200gr. から色価 0.5 の製品 150gr. を得たとすれば収量は次の如くである.

$$\text{収量}\% = \frac{150 \times 0.5}{200 \times 0.50} \times 100 = 75\%$$

(2) 供試転化廃糖蜜

供試転化廃糖蜜は国内某精糖工場より提供を受けた廃糖蜜より調製した. 廃糖蜜の組成は次の如くである:

The composition of the final molasses

Bx	true purity	reducing sugar	sulfated ash
82.51°	45.49	16.92 %	4.35 %

廃糖蜜は一般に極めて緩衝作用の大なるもので酸による転化速度は純蔗糖溶液に比べ極めて小さい. 著者等は

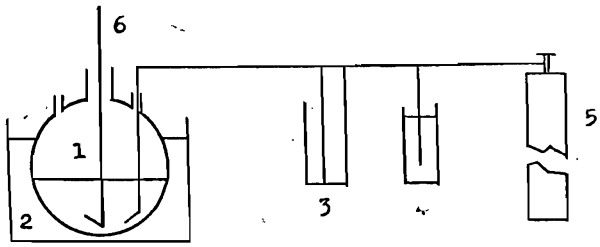

Fig. 1. Apparatus for the preparation of coloring matter
1 : reaction vessel　　2 : Oil bath
3 : flow meter　　4 : pressure controller
5 : NH_3-gas bomb　　6 : stirrer

硫酸による廃糖蜜中の蔗糖の転化速度について種々検討を試みたが，使用硫酸量と転化速度恒数の関係は硫酸量3.5%附近から直線となるが3.5%以下ではその一部が廃蜜中の不純物に消費される．転化速度恒数と硫酸量の関係は Tab. 1 の如くである．Tab. 1 を使用して廃蜜中

Tab. 1. Reaction velocity constant in the invertion of final molasses by H_2SO_4 (Bx60°, 50°C)

dose % of H_2SO_4 (on solid)	R. V. C.
1.75	0.010
3.50	0.018
5.25	0.042
7.00	0.078
7.42	0.087

の蔗糖の転化を完全に行わしめる所要時間は 50°C, H_2SO_4 量7%（対試料固形分）にて約1時間であり実測と殆んど一致する．よつて本実験に用いた転化廃糖蜜は Bx60° の供試廃糖蜜に7%重量の H_2SO_4 を加え 50°Cに1時間保てるものを炭酸石灰で中和後濾過して得た．

(3) 実験結果

a) 反応温度　反応温度の着色物質生成に対する影響を検討するためにアンモニア流量及び反応時間を一定にして反応温度のみを変化せしめてみた．Fig. 2 は経済

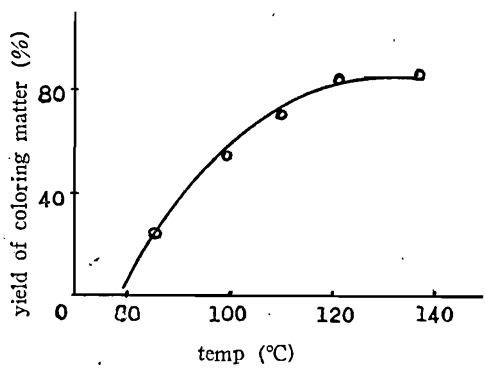

Fig. 2. Effect of temp. on the yield of coloring matter

的に極限量とみられる 0.8cc/g solid of molasses/min. のアンモニアガス流量を用い反応時間100分の条件で得た結果である．30～70°C の反応温度では着色物質の生成が認められず，ほゞ80°Cから着色反応は開始するものの様である．着色物質の収量は 120°C附近で極限に達するが本実験の条件下では 120°C以上の反応温度で得られた着色物質は全て20%食塩水により塩析し，130°C 以上の反応温度では水に不溶性の物質も生成した．

b) 反応時間　0.8cc/g solid of molasses/min. のアンモニアガスを使用する場合の最適反応温度は約 110°C である事が判明したが，この条件で反応時間を種々変化せしめた結果を Fig. 3 に示す．Fig. 3 によれば着色物質の収量は反応時間の経過と共に増加す

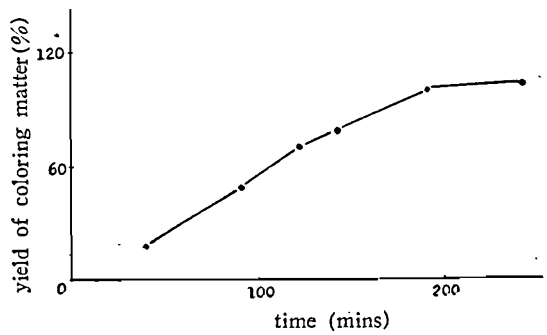

Fig. 3. Effect of reaction time on the yield of coloring matter

るが 110°C に達してから3～4時間後にほゞ極限に達する

c) pH の影響　本実験にて得た着色物質は醤油の着色に利用する事が一の大きな目的であるから20%食塩水により塩析する事は致命的な欠点とされる．

反応中，反応物質の pH が 5.4 以下になると例外なしに反応生成物は20%食塩水により塩析した．pHを 5.4 以上に維持するためにはアンモニアガス流量を増加すればよいがアンモニアが比較的高価であるため，アンモニアガス流量には自ら制限がある．反応温度 110°Cの場合は 0.8cc/g solid of molasses/min の流量で pH5.8 の維持が可能である．120°C 以上ではこの流量では pH5.4 以下となる．

(a)—(c) の結果から供試転化糖蜜を 0.8cc/g. solid of molasses/min の流量のアンモニアガスを導入しつゝ 110°C にて3～4時間加熱する事により着色度が大きく且つ20%食塩水によつて塩析しない着色物質を原料中固形分に対し 120%の収量で得られる事が判つた．この物質の 1 %醋酸による褪色度は0.43%であつた．

Tab. 2. The total N-% of the coloring matter after several treatment

	the original coloring matter		the precipitate from the coloring matter by methanol		After dialysis in Cellophane against tap water: the precipitate from the dialysate by methanol		After dialysis in Cellophane against tap water: the insoluble substance remained in Cellophane	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Total N- %	2.91	2.82	3.42	3.21	3.99	3.90	4.12	4.11

(4) 反応生成物について

110°C, 3.5時間, 0.8cc NH_3/g solid of malasses/min の条件で得た着色物質A及びBについて一二の検討を試みた. 即ち A, B 及び A, B をメタノール処理した時の沈澱物の窒素含量を定量した. 又, A,Bをセロファン紙に入れ流水中で7日間透析し透析膜内液をメタノールにて沈澱せしめて得た物質及び膜内に不溶性物質として沈澱した物質の窒素含量を定量した. その結果をTab. 2に示す.

A及びBのメタノール不溶分, 透析膜内の沈澱物及び透析液中のメタノール不溶分は各々殆んどの有機溶剤に不溶性である. 又これ等はフェーリング液に対する還元性を有しないが 1 N-H_2SO_4 による加水分解後フェーリング液に対する還元性を示す. 加水分解生成物をペーパークロマトグラフィーにより, ブタノール/醋酸/水(4:1:1) を展開剤; ベンチジンを発色剤として検討してみたが Rf 0.13 の位置に spot を検出する事ができた.

本着色物質に対する解明は勿論今後の研究にまたねばならぬが恐く melanoidin 系統の物質であるまいか.

総　括

著者等は廃糖蜜を原料とする食用色素(所謂カラメル)の製造条件に関する研究を行つた. 製造工程は開放状態で転化廃糖蜜を加熱しつゝアンモニアガスを吹き込む事から成り立つている. 実験結果は次の如くであつた.

(1) 着色現象はほゞ80°Cから始まるものの様である. 着色度は 80～140°C の範囲では反応温度の上昇につれて直線的に増加する. 然し廃糖蜜固形分に対する着色物質の収量は約 120°C で極限に達する.

(2) 反応物質の pH が 5.4 以下になれば20%食塩水により塩析する事が認められた. 反応温度 110°Cに於いて 0.8cc/g. solid of molasses/min の流量でアンモニアガスを吹き込む時は pH は 5.8～6.0 に維持できた. この流量は経済的な極限量と思われる. 120～140°Cの反応温度ではこの流量でアンモニアガスを吹き込んでも pH は 5.4 以下となつた.

(3) 着色物質の収量は3～4時間 (110°C の場合) で極限に達した.

(4) 本実験で得た着色物質は恐らく一種のmelanoidinであろう.

上記の結果から著者等は食用着色剤の製法として次の方法を考案した.

即ち転化廃糖蜜を開放状態で 110°C に加熱しながらアンモニアガスを吹き込み続け3～4時間反応を行う. アンモニアガスは品温が 80°C に達してから吹き込み始める. 又反応物質のpHは5.4～6.0に維持しなければならぬ.

著者等はこの製造法を兵庫農大法と命名する.

引用文献

(1) L. C. Maillard: *Compt. rend.*, **154**, 66 (1911)

(2) M. L. Wolfrom et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3471 (1953)

(3) C. O Chichester et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3418 (1952)

(4) E. L. Richards et al.: *Chem & Ind.*, p545 (1954)

(5) 黒野, 勝目: 農化, **3**, 594 (昭2)

(6) 深井, 白井: 醸造試報, **122**, 73 (1935)

Summary

The authors investigated the preparing conditions of edible coloring material (so-called caramel) from the final molasses in sugar refinery. The process of preparation consisted of the heating the inverted final molasses and the simultaneous blowing-in NH_3-gas through it in a open kettle.

The results were summarized as follows;

(1) The coloring reaction seemed to begin at nearly 80°C. The color intensity increased almost in a straight line according to the elevation of reaction temperature (80-140°C). But the yield of coloring material for the solid basis of final molasses

$$\left(\frac{\text{yielded material} \times \text{color intensity}}{\text{solid of final molasses}} \times 100\right)$$

reached to the maximum at about 120°C.

(2) When the pH of the caramel in process descend to>5.4, the salting out of the coloring matter in 20% NaCl solution was recognized. By blowing-in the NH_3 at the flow rate of 0.8cc/g. solid of molasses/min at the reaction temperature 110°C, the pH could be maintained constantly at 5.8-6.0.

At the reaction temperature 120-140°C the caramel in process tend to decrease the pH under 5.4, if the flow rate of NH_3 was maintained as above mentioned.

(3) The yield of coloring material (caramel) reached to the maximum at the reaction time of 3-4 hrs. at 110°C.

(4) Th coloring mattter in the caramel obtained from the above mentioned procedure was considered as an organic N-compounds, probably as a type of melanoidin.