Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-06-09

結晶ぶどう糖廃蜜(ハイドロール)を原料とするカラメル色素の製造に関する研究

河本, 正彦
藤井, 聡
浜口, 栄次郎

(Citation)
兵庫農科大學研究報告. 農芸化学編,4(1):43-55

(Issue Date)
1959-12

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/81008204

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81008204

結晶ぶどう糖廃蜜（ハイドロール）を原料とするカラメル色素の製造に関する研究

河本正彦・藤井　聡・浜口栄次郎

Studies on the Preparation of Caramel Color using Final Molasses in Dextrose Industry, so-called "Hydrol", as Raw Material

Masahiko Kōmoto, Satoshi Fujii and Eijiro Hamaguchi

緒　論

現在，我国に於ては農林省を中心として，結晶ぶどう糖工業育成に関する基礎的研究が推進されつつある．然し結晶ぶどう糖の単価引下げに当つては，結晶ぶどう糖製造に伴う副産物であるハイドロールの利用が大きな問題となつて来る．ハイドロールは比較的淡色のシラップであるが，澱粉加水分解時に酸による逆合成の結果，生成する苦味に富んだ二糖類をかなり多く含んでいるためこれを直ちに食用に供する事は困難である．

ハイドロールの利用面は種々考えられるが，我々はハイドロールを原料とするカラメル色素の製造に関する試験研究を行つた．今回は，従来我々が精製糖工場廃蜜を原料として工業化試験に成功しているアムモニア法によるカラメル製造，及びアムモニア法によらざる製造の，各試験結果を報告する．

本研究は昭和32年度農林省応用試験研究費による所が大であつた．農林省食糧研究所の各位に深甚の謝意を表する．

I〕試料及び分析結果

試料として某社産ハイドロールを使用した．その分析結果は第一表の如くである．尚，参考試料として純ぶどう糖及び粗製ぶどう糖を用いた．

II〕実　験

兵庫農大法[1]によるカラメル製造の特長は，カラメル化が110°C前後という従来まで例を見ない低温で行われ従つて従来の如き焙焼により起る損失が全くなく，高収量で而も色価の高いカラメル製品が得られるという点にある．

然し，元来，兵庫農大法は醤油用カラメルとしての特性を製品に与える事に重点を置いて，製造条件が決定されたものである．それ故，醤油用以外の使途，特にコーラ飲料用として兵庫農大法カラメルが適当であるか，又は如何にすればコーラ飲料用に適合したカラメルの製造が可能になるかが本研究の主題となる．

我々は，ぶどう糖とアムモニアの反応により生成する色素について基礎的研究を進めているが[2]，かかる研究の成果が優秀なカラメル製造の発展につながつていくものと考えられる．そして結局は，全ての使用目的に適合するカラメルの製造に成功することを最終の目的としなければならぬと考える．

(a)　**実験1**

本研究の第一段階として，一般にコーラ用カラメルのpH が3前後であるという事実に基礎を置いて，従来の反応時 pH 6 前後よりも酸性側，即ち pH 3～6における兵庫農大法によるカラメル製造試験を行つた．

(i)　カラメル製造装置

装置は小規模の場合は第一図の如きものを，又大規模の場合は，すでに発表[1]したものを使用した．

(ii)　実験方法

ハイドロール，或いは純ぶどう糖を反応槽中に入れて所定の温度迄加熱し，試料を攪拌しながら一定流量のアムモニアガスを導入し，所定の pH に保ちつつ一定時間

Table 1　Composition of the Hydrol

Moisture	32.40%
Reducing sugar	53.28
Non-Reducing sugar	11.84
Ash	0.02
Total nitrogen.	trace

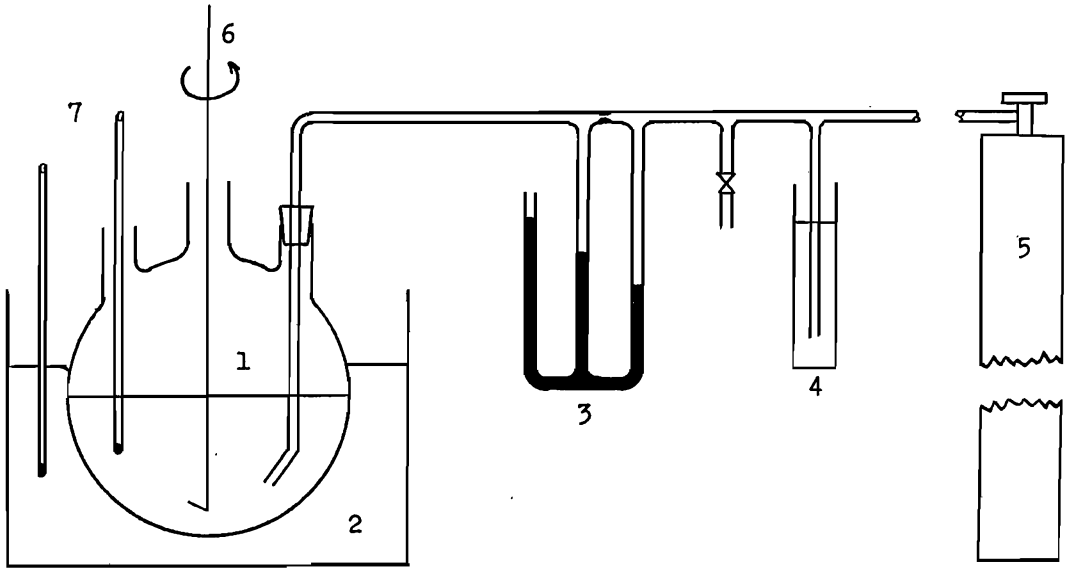


Fig. 1 Apparatus for the Preparation of Caramel Color.
1: Reaction Vessel　　5: NH_3-Gas Bomb
2: Oil Bath　　6: Stirrer
3: Flow Meter　　7: Thermometer
4: Pressure Controller

Table. 2 Properties of Caramel Colors Prepared by the Hyogo University of Agriculture Method at Various pH

Caramel No.	Raw material	pH during reaction	Yield (%)	Color value(%)	Total nitrogen(%)	Reaction time (min.)
1	Hydrol	4.8	67.5	97	2.65	360
2	Hydrol	4.3	66.0	33	1.38	320
3	Hydrol	3.8	76.5	47	1.01	960
4	Pure glucose	3.8	70.4	52	1.04	980
5	Pure glucose	3.8	71.0	52	1.07	940
6	Crude glucose	5.8	102.5	125	3.11	300
7	Hydrol	5.8	100.1	108	3.06	305

反応を継続せしめる．反応時の pH は pH 試験紙 (B.T.B. 及び B.C.G.)により，又最終 pH はガラス電極 pH メーター(日立 EHM—1型) により測定した．又アムモニアガス流量は，オリフイス流量計の検量線を予め作成し，これにより算出した．色価は国産カラメル中最優秀品と目されるものを標準 (100) とし，デュボスク比色計にて比較した．カラメル収量は供試々料中の固形分重量に対する製品の百分率で表わした．

(iii) 結果及び考察

種々の条件下で製造したカラメルの性質は第二表の如くなつた．反応時を低下せしめるに従つて，反応時間の長い割に色は伸びない．第二表に示される実験では，所定の pH にする為に糖液を単に加熱するだけの操作を行つたのである．反応時 pH の低い時程，所定の pH にする為に長い加熱時間を要し，又窒素含量からも明らかな様にアムモニア消費量は小さくなる．糖液に予め稀薄な酸を加える場合には一定の色価を有するカラメルを得る迄の時間が幾分短縮出来た．

第二表のカラメル1, 2, 3 及び 4 について紫外部吸収曲線を作製すれば第二図の如くなる．何れも 283mμ 附近に λ max. を有し，反応時 pH の低い場合程 283mμ に於ける吸収は顕著となる．カラメル6, 7は pH 5.8 に

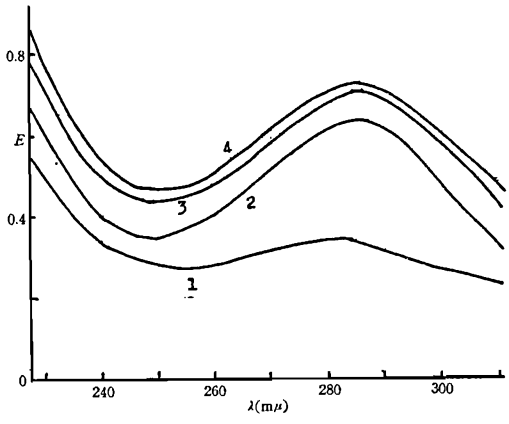


Fig. 2 U. V. Absorption Spectra of Caramel Colors Prepared by the Hyogo University of Agriculture Method (H. U. A. Method) under Various pH during the Reaction.
1, 2, 3 and 4 were same as them in table 6.

於て製造されたものであるが，既に報告している様に[2] 275～276mμ に λ max を有していて，1，2，3及び4と明瞭な差を示しており，1，2，3及び4の吸収曲線は 5-HMF のそれと酷似している．

カラメル4の P.P.C. は第三図の如くである．第三図の Rf 0.78 のレゾルシン及び醋酸アニリン陽性のスポットは 5-HMF と考えられる[4]．Rf 0.34 のものは醋酸アニリン噴霧後，約10分間放置する時桃色に発色する．

以上の様に反応時 pH の比較的低い場合は，5-HMF 或はその他のフルフラール類が着色に深い関係を有している様に思える．よつて次に 5-HMF のカラメル化速度に対する効果を検討してみた．

(b) 実験 2

ここで行つたのは，カラメル製造に際し，糖液を所定の pH 迄低下する為の，又着色速度を促進する為の処置法について行つた一連の実験である．即ち，例えば糖液を pH 3.8 迄低下させる為には，加熱 (115°C) のみによつては約3.5時間を要する．従つてpHを何らかの方法により短時間内に低下させる事が出来れば，カラメル製造に要する時間はそれだけ短縮される事になる．又，反応時 pH の低い条件で製造したカラメルには前述の如く 5-HMF の存在が暗示されるので，予め 5-HMF を糖液に添加した場合の着色速度を検討してみた．

(i) 実験方法

濃度50%の純ぶどう糖水溶液を N-HCl で pH 3 或い

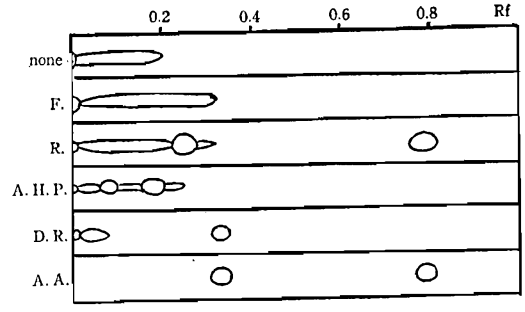


Fig. 3 Paper Partition Chromatogram (P. P. C.) of Caramel Color No. 4.
Solvent : BuOH/AcOH/H_2O=4:1:1
Spray Reagent : Resorcinol (R)
Aniline Hydrogen Phthalate (A.H.P.)
Doragendorff's Reagent (D.R.)
Aniline Acetate (A.A.)
Flourescence (F.)

Table 3 Relative Velocity Constant of Coloration for Glucose-HCl Reaction Mixture under Heating at 77°C.

pH of sample soln. was adjusted to 3.8 by addition of NH_4OH.
Preparating conditions of experimental No. 1,2,3 and 4 were same as them in figure 5.

Experimental No.	Reaction time in glucose-HCl system (min.)	Relative velocity constant
1	60	0.377
	90	0.483
	120	0.133
	150	0.087
2	60	—
	90	—
	120	0.107
	150	0.433
3	60	0.333
	90	0.433
	120	0.117
	150	0.083
4	60	—
	90	—
	120	—
	150	0.093

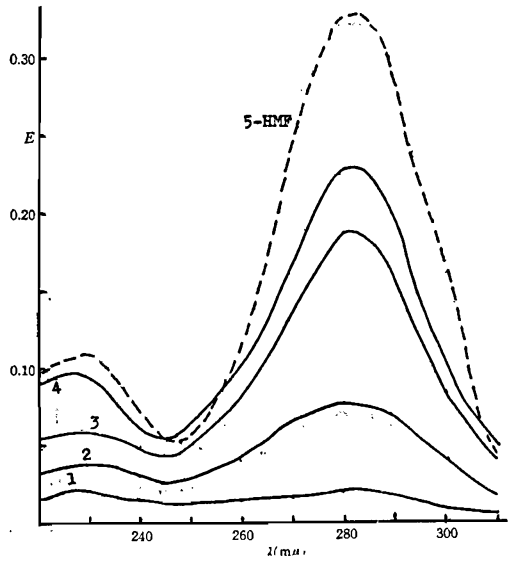
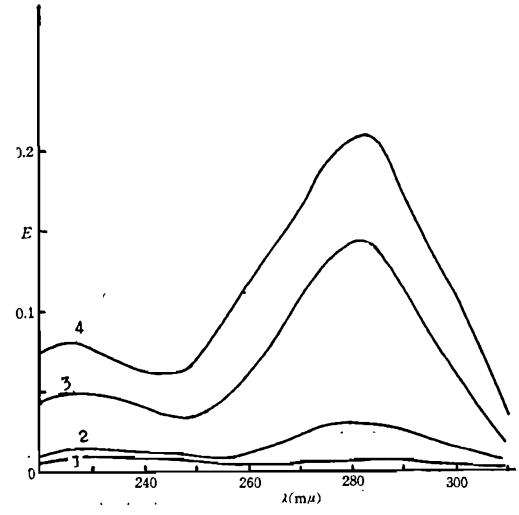


Fig. 4 Changes of U. V. Absorption Spectra of Glucose Solution during Heating under Open Condition

a) pH of glucose solution was initially adjusted to 1.0 by addition of HCl solution. (100mg/100cc)

1: reaction time, 60min.
2: reaction time, 90min.
3: reaction time, 120min.
4: reaction time, 150min.



b) pH of glucose solution was intially adjusted to 3.0 by addition of HCl solution. (100mg/100cc)

1: reaction time, 60min.
2: reaction time, 90min.
3: reaction time, 120min.
4: reaction time, 150min.

は1とし，これをフラスコに入れ，開放のまま加熱濃縮するか，或いは還流下油浴上で沸騰せしめる．これから経時的に試料を採取し，各試料の紫外部（283mμ）及び可視部（600mμ）に於ける吸光度を日立DPU—2型ベックマン分光々度計により測定した．次にこの採取した試料にアムモニア水を加えて pH 3.8 とし，空気冷却器を附したフラスコに入れ77°Cの湯煎上で加温した．そしてこのものの 600mμ に於ける吸光度を測定した．

実験条件

(1) pH 1.0 とし開放状態のままで加熱，沸騰
(2) pH 1.0 とし還流下沸騰
(3) pH 3.0 とし開放状態のままで加熱沸騰
(4) pH 3.0 とし還流下沸騰

(ii) 結果及び考察

実験(1), (3)及び5-HMF の吸収曲線を第四図に示し，(1), (2), (3)及び(4)から経時的に試料を採取したものの283mμ 及び 600mμ に於ける吸光度を第五図に示す．第五図に明らかな如く，開放状態で加熱処理したものは，

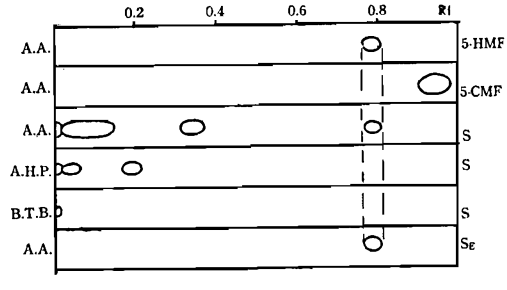


Fig. 6 P. P. C. for the Sample Obtained in Experiment 1.

Solvent : BuOH/AcOH/H_2O=4:1:1

Spray Reagents : Aniline Hydrogen Phthalate (A.H.P.)
Aniline Acetate (A.A)
B. T. B.

S. : Sample

5-CMF: 5-Chloromethyl furfural

SE.: extracts from sample with EtoAc

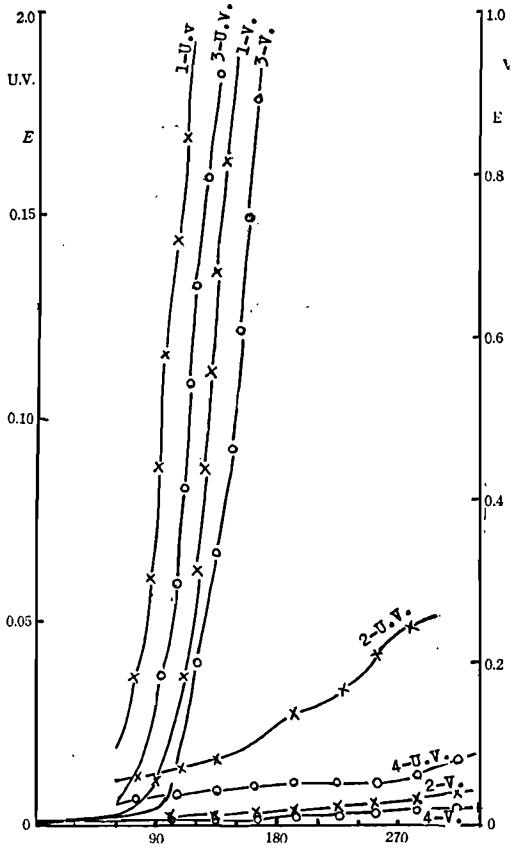


Fig. 5 Effect of Reaction Time on Optical Densities of Glucose Solutions Resulted under Various Reaction Conditions.

1: pH 1.0 under open condition
2: pH 3.0 under reflux
3: pH 10 under open condition
4: pH 3.0 under reflux
U. V. (Ultra violet region): 0.1 % solution at 283 mμ
V. (Visible region): 50% solution at 600mμ

還流下で処理したものよりも 5-HMF 生成量並びに着色度は共に大であり，又 pH 1.0 で処理せるものは pH 3.0 で処理せるものよりそれらが大である．

5-HMF の増加と共に着色度も増加し，両者は大体並行関係にある．この事から酸性度が大になるに従い，5-HMF 生成量が増加し，これが着色物質の生成に関与するものと考えられる．

実験(1)で得られた試料の P.P.C. は第六図の如くである．これによると合成によつて得た 5-HMF[5] と同一の

Table. 4 Relative Velocity Constant of Coloration for Glucose Solution

pH of glucose soln. was initially 1,0, and then adjusted to 3.8 by addition of NH_4OH.
The soln., thereafter, was heated at 77°C in presence of 5-HMF.

Dose amount of 5-HMF (mg.)	Relative velocity constant
3.7	0.077
6.9	0.137
13.8	0.267
41.4	0.303
69.0	0.503
0	0.000

Rf 値(0.79) を有するスポット及び Rf 値0.34及び原点からテーリングする部分の計 3 ケの醋酸アニリン陽性物質（常温）を見出した．又この試料を醋酸エチルで抽出すれば Rf 値0.79を示す物質のみが得られ，それは 283 mμ 及び 230mμ に吸収の極大を示す．この場合期待された 5-Chloromethylfurfural は検出されなかつた．

次に実験(1), (2), (3)及び(4)の諸条件で反応せしめた溶液から，それぞれ60, 90, 120及び150分間経過後の試料を取り出し，濃度50%に調整した．これらをそれぞれアムモニア水で pH 3.8 としたものを空気冷却器を附したフラスコ中に入れ，77°Cの湯煎で加温した．このものの着色度を（600mμ）経時的に追い，経過時間と吸光度の関係から反応速度恒数を算出した．（比較的短時間の間は一次反応とみなし得る．）

第三表に見られる如く開放状態で処理したものは加熱処理時間が90分の時に最も着色速度が大である．又，pH 1.0における場合は pH 3.0 の場合よりも着色速度の大なる事は，前者の方がアムモニア水で後者と同様に pH 3.8 とする時はぶどう糖単位重量当り多くのアムモニア量を必要とする為とも考えられる．

然しアムモニアとぶどう糖の反応により着色物質が生成する時は，反応溶液の吸収曲線は 275～276mμ にピークを示すはずである[2]．むしろ実験(1)(2)(3)(4)の順序で 283mμ 及び 600mμ に於ける吸光度が小さくなり，着色速度も同様の順序であることから考えて，5-HMF の果す役割が大であると考えた．

よつて，先づ種々の量の 5-HMF を，HCl で予めpH 1.0 に調整した50%ぶどう糖溶液に添加し，次にアムモ

Table 5 Optical Densities of Caramel Colors Prepared under Various Conditions in Presence of 5-HMF of Caramel Color

Initial pH of glucose soln. was 1.0 (with HCl).
The solution was boiled for 30 min. in presence of 5-HMF or caramel.
The resulted mixture was controlled at 115°C and at pH 3.8 by NH_3-gas during the reaction.

Caramel No.	Preparating condition		optical density of the reaction mixture after reaction time of 4hrs.	
	matter added to glucose soln.	pH during reaction	at 283mμ (0.02% soln.)	at 600mμ (1% soln.)
5	none	3.8	0.072	0.180
8	5-HMF (2mg/g. glucose)	3.8	0.500	0.580
9	5-HMF (2mg/g. glucose)	3.0	0.110	0.285
10	5-HMF (6.5mg/g.glucose)	3.8	0.650	0.820
11	5-HMF (6.5mg/g.glucose)	3.0	0.185	0.410
12	Caramel 8 (5%)	3.8	0.700	0.840

ニア水で pH 3.8 に調整し，恒温器中で77°Cに加熱してその着色速度を測定した．その結果を第四表に示す．第四表の如く 5-HMF の添加量の多い程，着色速度が促進される事が認められた．尙，HCl 及びアムモニア水の代りに NH_4Cl を同様の条件下で添加したが，着色化に対する促進作用は認められなかつた．

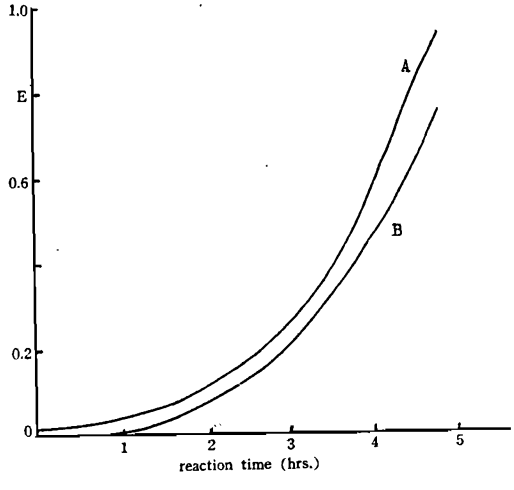


Fig. 7 Change of Optical Density of Glucose Solution according with Reaction Time in Presence of 5-HMF.

{A : 0.02% solution (at 283mμ)
B : 0.1% solution (at 600mμ)

Table 6. Quality Tests for Caramel Colors Prepared by under Various Conditions

Expression A: Briliant at end of 24 hrs.
B: Slight haze at end of 24 hrs.
C: Slight precipitate at end of 24 hrs.

Caramel No.	to Tannin test			to Acid test	
	a	b	c	※ a (color)	※ b (color)
1	F	F	F	A(106.2)	A(108.3)
2	E	E	F	A(109.8)	A(110.8)
3	E	F	F	A(111.1)	A(120.2)
4	E	E	F	A(112.5)	A(114.4)
5	E	F	F	A(101.1)	A(103.2)
6	E	F	F	A(122.1)	A(129.5)
7	E	F	F	A	A
8	F	F	F	A(126.6)	A(128.2)
9	F	F	F	A(118.4)	C
10	F	F	F	B(116.0)	C
11	F	F	F	B	D
12	F	F	F	A(107.3)	C(133.3)
13※	A	A	B	F	F

※A commercial caramel used as standard (100) for determination of color value.

(c) 実験 3

以上の如き前処理についての実験結果を基にして第五表に示す如くカラメル製造を試みた．これによると，5-HMF の着色促進効果はやはり明瞭に現われている．反応時 pH の低い時，即ちアムモニアガス使用量の少い時は着色速度は小となる．これらのカラメルは全て 283 mμ に λ max を示す．実験 (6) の 283mμ 及び 600 mμ に於ける吸光度の経時的変化は第七図の如くほぼ並行的関係にある．

(d) 実験 4

以上製造したカラメルの品質試験を行つた．試験方法は渡辺氏の紹介した方法[6] に準じた．

第六表にみられる如く，如上の実験で製造せるカラメルは全て耐タンニン酸試験で極大の沈澱を示す．ただ興味ある事は耐クエン酸タンニン試験では全て極めて安定した性質を示す事である．カラメルの荷電状態を知る為に沪紙片を用いて毛管分析を用いたが，その毛管分析図は第八図の如くである．図の如くこれ等のカラメルは (+) に荷電している事が判明した．

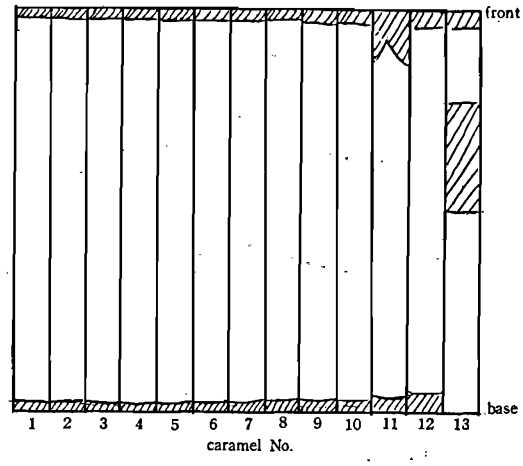


Fig. 8 Diagram Obtained from Capillary Analysis of Various Caramel Colors.

Dispersion medium ; H_2O
Paper strip (Tōyō No. 50, 40×1.5cm)
temp. 20°C;

D: Medium precipitate at end of 24 hrs.
E: Heavy precipitate at end of 24 hrs.
F: Immediate precipitate

H: hydrol
P.G.: pure glucose
C.G.: crude glucose

Color value (%)	283mμ	600mμ	to Acid-tannin test	to NaCl test	Consumed amount of NH_3-gas (NH_3mg/g.glucose)	Total nitrogen (%)	Yield (%)	Reaction time (hrs.)	pH during final reaction		Raw material
97.0	1.20	1.75	A	A		2.65	67.5	6	4.8	5.1	H
33.0	0.54	0.55	A	A		1.38	76.0	5.3	4.3	4.2	H
46.7	0.88	0.71	A	A		1.01	76.5	16.0	3.8	4.1	H
52.0	1.03	0.80	A	A		0.96	70.4	16.3	3.8	4.1	P.G.
51.8	1.01	0.77	A	A		1.04	71.0	15.7	3.8	4.0	P.G.
125.0	1.60	1.85	A	A	5.6	3.11	102.5	6.0	5.8	4.8	C.G.
108.0	1.75	0.78	A	A	5.6	3.06	100.1	6.0	5.8	4.8	H
52.0	1.05	0.54	A	A	1.7	1.13	85.7	5.0	3.8	4.2	P.G.
38.0	0.66	1.70	A	A	2.5	1.08	92.9	9.0	3.0	3.3	P.G.
94.2	1.70	1.75	A	A	4.3	1.48	78.6	10.5	3.8	4.0	P.G.
97.2	1.60	1.75	A	A	4.0	0.89	78.6	9.0	3.0	3.4	P.G.
95.9	1.70	1.75	A	A	3.5	1.44	75.7	8.0	3.8	4.3	P.G.
100	1.50	1.75	F	A						4.8	

※※ Color intensities of caramel colors before and after the test.

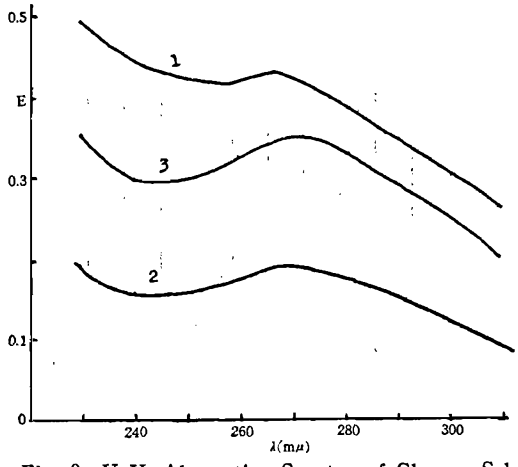


Fig. 9 U. V. Absorption Spectra of Glucose Solution (70%) in Presence of NaOH after Several Heating Time.

reaction temp.: 120°C
1: reaction time 5 min.
2: reaction time 30 min.
3: reaction time 110 min.

(e) 実験5

以上，我々の調整したカラメルは耐酸，耐クエン酸タンニン，耐食塩等の性質及び色価については良好な結果を得た．然しながらそのままではコーラ飲料用カラメルとして第一に要求される耐タンニン酸性に欠けている．よつてアムモニア法によるカラメル製造研究の他に NaOH 或いは Na_2CO_3 の如きアルカリを触媒とする製造研究を行つた．

第一図の実験装置のアムモニアガス導入部に，ビュレットを挿入してアルカリ添加を行つた．

50%ぶどう糖液 140g を温度103°C に保ちつつ，攪拌しながら pH8.0 を保つように1% Na_2CO_3 溶液を少量づつ加えていつた．6時間30分反応せしめた後，pH を低下させるため更に30分間加熱すれば pH は5.8になつた．Na_2CO_3 使用量は 0.215g-$NaCO_3$/g.glucose で，収量は 110%で．色価は 27%であつた．製品の紫外部吸収曲線は 268mμ に λ max を示す．これはぶどう糖がアルカリによつてエノール化したものか或いはその分解生成物にもとづくものと考えられる．又，経時的に反応溶液の 268mμ 及び 600mμ に於ける吸光度を測定したが，両者はほぼ並行的関係にある事を認めた．このカラメルは赤味を帯びた色調を有するが，アルカリの味を有しとうてい食用には供し難い．

次に上の如く多量のアルカリを使用せずに，最初に一定量のアルカリを添加し，後は加熱操作を加えるだけでカラメル化を試みた．

70%ぶどう糖溶液 20g に NaOH 0.321g を添加し，120°Cに加熱する．この場合の反応溶液の 600mμ に於ける吸光度は時間と共に増大するが pH は最初の10分で9.5から5.5に下がり，後，200分で4.5迄漸減する．紫外部の吸収の経時的変化は第九図の如くで最初の5分間では 268mμ に λmax を示すが，その後時間の経過するに従いピークは次第に長波長側に移行する．この事は最初強アルカリの作用でエノール化した糖が pH の低下に従い再び 5-HMF への変化の反応経過をたどる為と考えられる．以上のカラメルは全て耐タンニン試験及び耐クエン酸タンニン試験に完全に合格した．又，糖液をアルカリで処理した後，HCl の如き酸を加えて加熱すると色の伸びが大である．この場合，HCl の添加量はアルカリの量と当量である必要はなく，中和当量の約1/1.6程度の量を用いる事が良好な結果を与えた．これは糖液をアルカリ処理して得られた色素が一種の酸であり，HCl 添加により遊離の酸とするよりもアルカリ塩として存在せしめる方が溶解性その他の点で良いのではないかと考えられる．

以上の事から，タンニン酸試験に合格し，高い色価を有し，且つ良好な味を有するカラメルを得るために次の様な実験を試みた．

製品固形分に対する灰分量を約4.5%以下と規定し，アルカリと酸の当量比を1.6：1とし，この条件に適合する様にアルカリと酸の量を定めた後，アルカリと酸の添加順序，添加回数等のカラメルの性質に及ぼす影響を検討した．酸としては 2.4N-HCl，アルカリとしては 2.5 N-NaOH を用いた．糖液を蒸発皿に入れ，加熱し沸騰（104°C）し始めてから酸或いはアルカリを加えて反応を進めた．次の如き結果が得られた．

a）所定量の酸を全量添加，加熱後，アルカリを全量加える場合．

酸と糖液とを20分間以上加熱すると不溶物を生じ，その量が多いとアルカリを添加しても溶解しない．然しこの場合の微量の不溶物はアルカリにより溶解する．酸を添加後，20分間加熱してアルカリを添加するときは一時，色が濃くなるが，その後の加熱により色は薄くなり長時間加熱するほど益々色は薄くなる．

b）所定量のアルカリを全量添加後，酸を全量加える場合

アルカリを添加すれば甘味が急激に減少し，着色速度も早いが，長時間加熱を続ければ色は薄くなる．酸を添加すれば一時色は薄くなるが，その後の加熱により濃くなる．然しアルカリ添加後の加熱時間が長い程，酸添加

後の加熱により不溶性物質を形成しやすくなる．従つて酸を添加した後の加熱時間の長い程色は濃くなるが沈澱も生じやすい．

c）酸及びアルカリを分割添加する場合

a）及びb）に於ける観察から，アルカリ添加を酸添加に先立つて行う方が良い結果を与える事が判明した．よつて次にアルカリ及び酸を交互に分割して添加する方法を検討した．

最初に添加するアルカリ量を酸と当量だけにし，酸を添加後，アルカリの残量を加えた．この方法では着色度は小さい．最初にアルカリを，酸と当量の量を除いた残量に相当するだけ加え，次に全量の酸を加え，最後に酸と当量のアルカリを添加する方法では着色度は相当大である．

アルカリ，酸，アルカリ，酸……と触媒の分割添加の数を増していく時には，アルカリ及び酸の絶対量が一定の時は得られた着色物の色価は増大して行く．結局，アルカリ，酸，アルカリ，酸，アルカリ，酸，アルカリの組合せが最も良好な結果を与えた．この方法を用いて得た結果を第七表に示す．

この表に示される様に（7），(10) 及び (11) の諸条件が良好な結果を与えた．然し，酸添加後の加熱時間を長く続けると色は伸びるけれどもカラメルの他の性質が悪化する．従つて酸添加後の加熱時間は 110°～120°C では5分以内が良い．以上の方法により，良好な性質を有するカラメルを製造する時は，色価は標準のカラメルの約50%が限度で，それ以上色価を上げれば性質が悪化するようである．

試料（9）の 600mμ 及び 283mμ に於ける吸光度の経時的変化を第十図に示す．最初にアルカリを添加した時は 268mμ にピークを示すが，次に酸を添加してからは 283mμ にピークを持続する．この着色反応中，初期の酸添加により急激に着色度が大きくなる事から，5-HMF が反応初期に於てぶどう糖の着色物質化に何等かの役割を演ずるものと考えられる．最初のアルカリ添加，加熱により著しく甘味が減じ同時に 268mμ に λmax を示す物質が生じ，これが次の酸処理により 283mμ にを示す物質に移行するものと考えられる．この事から，アルカリ処理により一旦ぶどう糖は主として着色物質の中間体になり，これが酸の作用により着色物質に変化するものと推定される．

以上の方法により調製したカラメルは耐タンニン酸，耐クエン酸タンニン，耐食塩等の試験にほぼ合格するものができるが，耐酸試験には悪くなる傾向がある．このカラメルは短時間に比較的安価に製造可能の様であるが

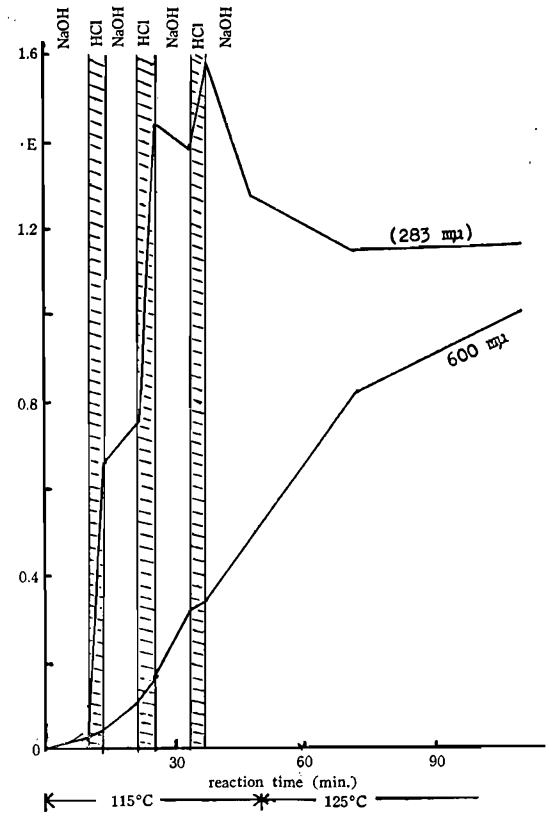


Fig. 10 Change of Optical Density of Glucose Solutition (70%) after Treatment with Alkali and Acid Medium.
(0.02% solution (at 283mμ).
1 % solution (at 600mμ).

色価に劣る傾向がある．

アルカリ一酸処理によるカラメル製造はコーラ飲料用のものを得るに適合していると考えられる．

(f) 実験 6

アルカリ一酸処理により調製したカラメルはコーラ飲料用としての性質は優れているが，色価の小さい事が大きな欠点である．先にアムモニアに法よつて調製したカラメルは耐タンニン酸性に劣悪な事以外はコーラ飲料として充分に使用可能であるので，このカラメルに種々の処理を施して耐タンニン酸性が改善出来るかどうかを検討してみた．

先づカラメルとタンニンとの沈澱物がアルカリに可溶である事から考えて，Na_2CO_3 をカラメルに予め添加して pH を5.5に調節してみた．果して該性質が改善された．又，これらのカラメルが全てクエン酸タンニンに安

Table 7 Preparating Conditions of Alkali-Acid Method and Properties of Resulting Caramel Colors (70% soln.; 20g)
(1), (2), (3), (4), (5), (6), (7): order of adding

Caramel No.	Raw Material	Preparating condition (1) A / T / θ	(2) A / T / θ	(3) A / T / θ	(4) A / T / θ	(5) A / T / θ	(6) A / T / θ	(7) A / T / θ	Total amount of addition NaOH (g)	HCl (g)
1	G	120 / 16.7 / 10	120 / 33.3 / 4	120 / 25.0 / 13	120 / 33.3 / 4	120 / 25.0 / 12	120 / 33.3 / 4	120 / 33.3 / 35	0.480	0.289
2	H	120 / 12.3 / 10	120 / 33.3 / 4	120 / 22.2 / 10	120 / 33.3 / 4	120 / 22.2 / 10	120 / 33.3 / 4	120 / 43.1 / 100	0.324	0.210
3	H	110 / 12.3 / 10	110 / 33.3 / 4	110 / 22.2 / 10	110 / 33.3 / 4	110 / 22.2 / 10	110 / 33.3 / 4	110 / 43.1 / 30	0.324	0.210
4	H	100 / 12.3 / 10	102 / 33.3 / 4	110 / 22.2 / 10	110 / 33.3 / 4	110 / 22.2 / 10	110 / 33.3 / 4	130 / 43.1 / 60	0.324	0.210
5	H	115 / 14.2 / 6	113 / 45.2 / 3	114 / 28.3 / 5	115 / 28.1 / 3.5	115 / 23.7 / 5	115 / 36.7 / 3	125 / 33.6 / 76	0.324	0.210
6	H	115 / 12.4 / 10	115 / 33.3 / 4	115 / 23.6 / 10	115 / 33.3 / 4	115 / 23.6 / 10	115 / 33.3 / 4	115 / 40.3 / 20	0.322	0.210
7	H	115 / 12.4 / 10	115 / 33.3 / 4	115 / 23.6 / 8	115 / 33.3 / 4	115 / 23.6 / 8	115 / 33.3 / 4	125 / 40.3 / 70	0.322	0.224
8	G	120 / 12.4 / 10	120 / 33.3 / 3.5	120 / 23.6 / 8	120 / 33.3 / 3.5	120 / 23.6 / 8	120 / 33.3 / 3.5	120 / 40.3 / 125	0.322	0.210
9	H	120 / 12.0 / 8	120 / 31.8 / 3	120 / 24.9 / 8	120 / 31.8 / 3	120 / 24.9 / 8	120 / 36.5 / 3	120 / 38.2 / 60	0.360	0.259
10	H	120 / 9.7 / 10	120 / 33.3 / 3.5	120 / 25.8 / 10	120 / 33.3 / 4	120 / 25.8 / 11	120 / 33.3 / 4	125 / 41.9 / 70	0.373	0.210
11	H	120 / 9.6 / 6	120 / 33.3 / 3	120 / 25.9 / 6	120 / 33.3 / 3	120 / 25.9 / 5	120 / 33.3 / 3	125 / 45.6 / 70	0.376	0.210

G: glucose A: dose amount (%),
H: hydrol θ: reaction time (min.)
T: reaction temp. (°C)

property					
to Tannin test (c)	to Acid-tannin test	to NaCl test	to Acid test (a)	Final pH	Color value (%)
A	F	F	F	4.65	56.2
B	C	A	C	4.58	36.8
B	A	A	A		30.0
A	A	A	B		21.4
A	A	A	B		28.9
A	A	A	C		34.0
A	B	A	B	4.69	51.0
A	C	A	D	4.58	70.0
A	A	A	B		12.1
A	A	A	C	4.75	49.2
A	A	A	C	4.60	49.5

Table. 8 Changes of Caramel color Solution after Addition of 0.1N-NaOH Solution (caramel soln., 1%, 100cc)

Dose amount of 0.1N-NaOH(cc)	pH	Observation after storage for 24 hrs. without heating	boiled for 10min.
0.89	4.92	clear	clear
1.33	5.33	divided to two layers	ppt.
1.55	5.57	ppt.	ppt.
2.66	6.95	divided to two layers	ppt.
2.88	7.30	clear	clear

定である事からカラメルに対するクエン酸の添加を試みた．耐タンニン酸性の最も小さかつた第六表 No. 9 の 1 %溶液に10%クエン酸溶液を添加すると該性質が向上する．カラメルに対して 2 %量のクエン酸添加で，耐タンニン酸試験にA，0.5%量の添加でC，になる．醋酸の場合はクエン酸と同量添加すれば24時間放置後（タンニン添加後）沈澱を生じないが数日間放置すると沈澱を生ずる様になる．

次に鉱酸（ここでは HCl）の影響をみてみた．種々の HCl 量を添加したが，その結果カラメルに対し約1.25%重量以上の HCl を加え加熱すると該性質が改善されることが分つた．然し乍ら食塩に不安定（B）となる．又 HCl 添加後の加熱時間が長い程 耐食塩性は悪化する．そこで加熱時間（加熱温度は110°C）を短縮し添加回数を 2 回にすればカラメルに対し HCl 1.25% 重量（100% HCl として）の添加量で全品質試験に 安定なカラメルが調製出来た．その最良条件は，兵庫農大法により調製したカラメルを 108°C に加熱し，先づカラメルに対し0.43%重量の HCl を加え 2 分間加熱，次いで残りの HCl（カラメルに対し 0.82% 重量）を加えた後 5 分間加熱する方法である．

この処理を施したカラメルは，pH 3.6 でやや酸味を有している．色価は全然変化なく，P.P.C., U.V. 吸収曲線等も改良前と同一傾向を示し，カラメルの本体は変化していないと考えられる．

種々の表面活性剤或いは保護コロイドを添加して，改良試験を行つたが，耐タンニン酸性の改善は不可能であつた．

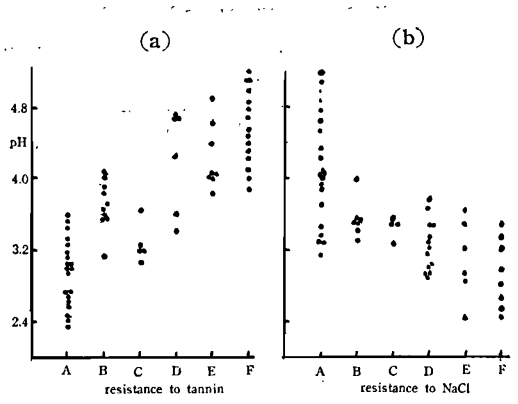


Fig. 11 Relation between pH of Caramel Colors and Several Tests.
a) pH and resistance to tannin test.
b) pH and resistance to NaCl test.

尙，改良前の兵庫農大法によるカラメルを市販のジンジャー・エール，コーラ飲料と混じても沈澱は生じなかつた．

(g) 実験 7

カラメル色素溶液にタンニンを加えると沈澱するという事は，色素の等電点に起因すると考えられている．一般に兵庫農大法によるカラメルは等電点が高く，更に窒素が多く含まれているもの程等電点は高い．兵庫農大法によるカラメル色素は窒素を多く含むから，タンニンと結合して沈澱する事はうなづかれる事である．しかるにこのカラメル色素にアルカリ或いは酸を添加する事により耐タンニン酸性は改善された．この事を解明する為に以下の様な実験並びに考察を行つた．

a) pH と等電点との関係

先づ溶媒の pH によるカラメルの物理性の変化を知る為に，兵庫農大法により pH 5.8で製造したカラメルの1%溶液に N/10 NaOH を第八表の如く添加する．これによると pH 5.3～6.9 の間ではカラメル色素は沈澱する．これは溶媒の pH の変化によりカラメル色素の荷電状態に変化のあつた事を示す．即ち pH 5.3～6.9 の溶媒中では色素が電気的中性となり沈澱したと考えられる．上の如く溶媒の pH を種々変えたカラメルの毛管分析を行うと溶媒の pH が7以下のカラメル溶液中の色素は沪紙に吸着される．pH 7 のカラメル溶液中の色素は上昇するが pH を下げると再び吸着される様になる．従つて溶媒の pH が7以上のカラメル溶液中の色素は(−)に荷電し pH 7 以下の溶液中のカラメル色素は(+)に荷電していることになる．

次に，兵庫農大法カラメルに種々の処理を行つたものの等電点を濾紙電気泳動法により測定した．緩衝液は，SØRENSEN の緩衝液を，濾紙は東洋沪紙 No. 50(40×15 mm) を使用し，泳動条件は電圧460～380V，電流6mA 泳動時間2時間であつた．試料は(1)：兵庫農大法カラメル（製造時 pH=5.8)，(2)：(1)のカラメル 5g に 1.2N-HCl 3ml 加えて沸騰湯浴中で還流冷却器を附して2時間加熱したもの，(3)：(1)のカラメルに HCl を(2)と同様に添加したもの，(4)：(1)に NaOH を1.2% 添加したもの，である．

測定の結果，等電点はそれぞれ pH 6.6, 7.0, 6.6, 4.4 であつた．これでみると，酸添加のみでは等電点は変化せず，加熱するか或いはアルカリ添加によつて変化する．この事が実験(f)及び，(g)に於て耐タンニン酸性の改善された原因であろうと考えられる．

b) pH と耐タンニン酸性及び耐食塩性との関係

兵庫農大法及びその改良法によるカラメルの pH とその耐タンニン酸性及び耐食塩性との関係をみると，第十一図の如くなる．これによるとこれらのカラメルはタンニン酸に対し，一般にカラメル溶液の pH が 3.6 以下ならば安定でそれよりも pH が高くなれば沈澱を生ずる様になる．これに対し耐食塩性は逆の傾向がある．これらの関係はアムモニア法以外のカラメルではあてはまらない．

総　　括

ハイドロールを原料とするカラメル製造に関する研究を行い，次の結果を得た．

1) glucose-HCl-NH_3 系の pH の低い条件下で製造したカラメルは 230mμ 及び 283mμ にそれぞれ λ max を示す(第二図)．P.P.C. により該カラメル中に 5-HMF の存在する事を確認した(第三図)．

2) glucose-HCl-NH_3 系に 5-HMF を添加する事により着色速度を著しく高める事が出来た．又，カラメルを種（タネ）としてこの系に加えても着色速度は増加した(第五表)．

3) glucose-HCl-NH_3 系の着色反応を経時的に追跡した結果，600mμ 及び 283mμ に於ける吸光度の変化は並行的関係がある事をみとめた(第五図)．

4) 5-HMF は glucose-HCl-NH_3 系の反応に於ける着色生成物の中間体であろうと推定した(第四，五，六，七図)．

5) ハイドロールを原料とした兵庫農大法カラメルは耐タンニン酸性を除いては，極めて優秀な性能を有することが判明した．反応時 pH を低下させて兵庫農大法に

よりカラメル製造を行つた時は，アムモニアの消費量を著しく減退する事が出来た（第六表，第七図）.

又，反応時 pH の低い場合の欠点である着色速度の小なる事は 5-HMF の添加により改善出来た．これらのカラメルはハイドロール本来の二糖類に由来する苦味をもはや有していない.

6) 兵庫農大法カラメルの唯一の欠点である耐タンニン酸性はクエン酸或いは Na_2CO_3 の添加により，或る程度改善される．又，HCl を 1.25% 加えて加熱する事により，コーラ飲料に必要な条件を全く満足するカラメルとする事が出来た.

7) ハイドロールをアルカリー酸の分割添加法で処理する時，色の伸びは不足であるが耐タンニン酸性に富んだカラメルを得る事が出来た．用いるアルカリの量は酸の量よりも多くなければならぬ（中和当量の約 1.6倍）（第七表）.

8) 兵庫農大法カラメルに HCl を加えて加熱すると等電点が移動する．カラメル溶液の pH を変えるだけでは等電点は変化しない．兵庫農大法カラメル及びその改良品は，pH の低いもの程タンニンに安定であり，逆に pH の高いカラメル程食塩に安定である.

（農産製造学講座，昭34. 8. 31受理）

引 用 文 献

1) 河本，浜口：精糖技術研究会誌，**4**，1 (1955).
2) 河本，田村悌一，浜口：昭和30年，昭和31年，昭和32年，昭和33年，昭和34年度農芸化学会年次大会にて講演.
3) J. H. Turner et al: *Anal Chem.*, **26**. 898 (1954).
4) 水口，鈴木：工化，**60**，445 (1957).
5) W.N. Haworth and W. Jones: *J. Chem. Soc.*, 1944, 667.
6) 渡辺長男，長谷幸，小沢百合子：食糧研究所報告，第12号 (1957).

Summary

The authors dealt with the preparation of caramel colors, using Final molasses in dextrose industry, so-called "hydrol", as raw material. The results were as follows :

1) The caramel colors, prepared under the low pH conditions in glucose-HCl-NH_3 reaction system, showed the absorption maximum at 230mμ and 283 mμ. (cf. Fig. 2)

5-HMF could be identified in the caramel color by paper partition chromatography. (cf. Fig. 3)

2) The coloration was accelerated either by adding 5-HMF to or by seeding the caramel color on glucose-HCl-NH_3 reaction system. (cf. Tab. 5)

3) The coloration in glucose-HCl-NH_3 reaction system traced during the reaction process enabled us to realize that the changes of the optical density at 600mμ and 283 mμ were parallel. (cf. Fig. 5)

4) 5-HMF was regarded as intermediate in browning in glucose-HCl-NH_3 reaction system. (cf. Fig. 4, 5, 6, & 7)

5) The properties of caramel colors, using hydrol as raw material, prepared by the Hyogo University of Agriculture method (H.U.A. method), were very excellent except in tannin test. When the caramel colors were prepared by the H.U.A. method at low pH conditions, the consumption of ammonia were much diminished. (cf. Tab. 6, Fig. 7)

These caramels had no longer bitter tastes caused by bioses contained in the hydrol. Moreover, even in the low pH conditions, the coloration was more accelerated by the addition of 5-HMF.

6) The resistance to tannin, which was the only defect of the caramel colors prepared by the H.U.A. method, could be improved more or less by the addition of citric acid or Na_2CO_3. When HCl was added to the caramel color (1.25%), and the resulting mixture was heated, obtained caramel color came to pass all of the tests required for carbonated beverage.

7) When hydrol was treated with alkali-acid in divide-addition, the coloration was not pronounced, but the resulting colors stood tannin test. In the reaction, in order to obtain more pronounced coloration, the larger amount of alkali (1.6 times of neutralization equivalent) should be kept larger than that of acid. (cf. Tab. 7)

8) Isoelectric point of caramel color, prepared by the H. U. A. method, was moved by the addition of HCl and the heating of the resulting mixture. Even if the pH of caramel solution was changed, the isoelectric point was remained unchanged. The lower was the pH of the caramel color prepared by the H.U.A. method, the more resistant to tannin was the color, but the less resistant to NaCl.

(Laboratory of Agricultural Manufacturing)