

食品加工中における希少糖D-プシコースの安定性

誌名	研究報告
ISSN	13465236
著者名	大島,久華 尾崎,由香 北窪,友佳 早川,茂
発行元	香川県産業技術センター
巻/号	14号
掲載ページ	p. 88-92
発行年月	2014年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



食品加工中における希少糖 D-プシコースの安定性

大島 久華, 尾崎 由香, 北窪 友佳*, 早川 茂*

D-プシコースを用いた加工食品中の安定性を評価することを目的に, カラメル化反応およびメイラード反応に準じたモデル実験を実施するとともに, 加工条件の異なる食品を試作し, 各加熱条件における D-プシコースの濃度変化を調査した. D-プシコースは加工工程において低い温度, 低い pH および短時間の加熱状態であった場合には安定であるが, 高い温度, 高い pH もしくは長時間の加熱を受けた場合には, 着色を伴って減少することを明らかにした.

1 緒言

香川県では, 自然界に微量しか存在しない単糖, 「希少糖」の生産技術の確立とともに¹⁾, それらの機能を解明して事業化に連結するプロジェクトが産学官連携で進められてきた. 特に希少糖 D-プシコースは, 食後血糖値抑制作用^{2, 3)}, 抗肥満作用⁴⁾, ノンカロリー⁵⁾などの様々な機能が解明され, 食後血糖値上昇抑制効果を利用した特定保健用食品(トクホ)への申請が行われている. また, D-プシコースを含む希少糖含有シロップ(商品名: レアシュガースウィート)の販売も行われ, 様々な食品に利用されている.

機能性素材には, 人体への作用を発現する有効摂取量があり, その機能をヒトに適切に作用させるためには, 最終製品中にその有効量が存在する必要がある. D-プシコースをはじめとする還元糖は, 食品加工工程の様々な条件下において, カラメル化反応や, メイラード反応等の化学反応の影響を受け, 容易に分解する傾向がある⁶⁾.

そこで本研究では, D-プシコースを用いた加工食品中の安定性を評価することを目的とし, 食品製造時の主要な化学反応であるカラメル化反応およびメイラード反応に準じたモデル実験を用い, 加熱条件(加熱温度や pH)による D-プシコース含量, 着色度および pH 変化を調べた. 続いて, 異なる加工条件のモデル食品を試作し, 加工工程における D-プシコース濃度および pH 変化を調べ, 加工食品中の D-プシコースの安定性を検証し, 当該糖質の最適な食品加工適性を明らかにした.

2 実験方法

2.1 試薬および材料

実験に供した D-プシコースは, 株式会社希少糖生産技術研究所より提供された. その他の試薬は, 和光純薬工業株式会社製の特級試薬を用いた. HPLC 分析には, 超純水製造装置(Millo-Q SP, Millipore Corporation 製)によって供給される超純水を用いた. 分析に用いた食品原料は, 香川県高松市の食品販売店で購入した.

2.2 分析方法

カラメル化反応溶液, メイラード反応溶液および

食品中の糖含量は, 電気化学検出器を備えたポストカラム HPLC 法を用いて行った⁷⁾. カラメル化反応溶液およびメイラード反応溶液の着色度の測定は, 室温で 420 nm における吸光度を指標として, 分光光度計(U-2001, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製)を用いて行った. 食品, カラメル化溶液およびメイラード反応溶液の pH の測定は, pH メーター(B-212, 株式会社堀場製作所)を用いて行った. なお, 固形物の pH の測定は, 試料と同重量の蒸留水を加え, ホモジナイズした溶液で行った.

2.3 カラメル化反応試験

カラメル化反応は, 以下の手順で行った. 40% (w/w) の D-プシコース溶液 3 mL を 4 mL 容スクリーキャップ付きバイアル瓶に密封し, ブロックヒーター上で 60, 80 および 100°C で加熱した. 一定時間(1, 2, 3, 4, 8, 16 および 24 時間)加熱後に, ヒーターから各バイアル瓶を取り出し, 氷水浴中で冷却した. 冷却後, 反応溶液のプシコース含量, 着色度および pH を測定した. 反応液の初発 pH は Ajandouz らの方法⁸⁾に従い, 0.05 M 酢酸ナトリウム緩衝液(pH 4.0), 0.05 M リン酸ナトリウム緩衝液(pH 6.5), 0.05 M 炭酸トリス緩衝液(pH 9.0) および 0.05 M 炭酸ナトリウム緩衝液(pH 11.0)を用いて調整した.

2.4 メイラード反応試験

メイラード反応は, 以下の手順で行った. 0.05 M の D-プシコースと 0.05 M のグリシンを含む溶液 3 mL を 4 mL 容スクリーキャップ付きバイアル瓶に密封し, ブロックヒーター上で 60, 80 および 100°C で加熱した. 一定時間(15, 30, 60, 80 および 120 分)加熱後に, ヒーターから各バイアル瓶を取り出し, 氷水浴中で冷却した. 冷却後, 反応溶液のプシコース含量, 着色度および pH を測定した. 反応液の初発 pH は Ajandouz らの方法⁸⁾に従い, 0.05 M 酢酸ナトリウム緩衝液(pH 4.0), 0.05 M リン酸ナトリウム緩衝液(pH 6.5) および 0.05 M 炭酸トリス緩衝液(pH 9.0)を用いて調整した.

2.5 モデル食品の調製

イチジクジャム

鍋(直径 25 cm, 高さ 20 cm)に皮をむき, 薄くスライスしたイチジク 500 g, レモン汁 35 mL, 蒸留水 100 g および D-プシコース 350 g を秤量し, 木

* 香川大学農学部

べらでかき混ぜながらガスコンロの弱火で材料重量が 600 g になるまで約 20 分間加熱した。出来上がったイチジクジャムを室温で 1 時間放冷した。

—海苔佃煮—

300 mL 容ビーカーに約 5 mm 幅に切った焼のり 2 g, 醤油 10 g, 蒸留水 80 g および D-ブシコース 6 g を秤量し, ガラス棒でかき混ぜながらガスコンロの弱火で約 50 分間加熱した。出来上がった海苔佃煮を室温で 30 分放冷した。

—求肥—

ボールに白玉粉 50 g, 蒸留水 100 g および D-ブシコース 50 g を秤量し, よく混合した。このボールを食品包装用ラップフィルムで覆い, 電子レンジ (500W) で 1 分間の加熱および電子レンジから取り出しての攪拌を 5 回繰り返した。出来上がった求肥を室温で 1 時間放冷した。

—スポンジケーキ—

卵黄 60 g にスクロース 30 g と D-ブシコース 30 g を加えてハンドミキサーで 3 分間混合した。一方, ミキサーを用いて泡立てた卵白 120 g に, スクロース 15 g と D-ブシコース 15 g を少しずつ加えて角が立つまで泡立てた。この二つをミキサーで混合した後, 小麦粉 90 g と溶かした無塩バター 30 g を加え混合したものをケーキバターとした。このケーキバター 350 g を直径 18 cm, 高さ 65 mm のステンレス製ケーキ型に流し入れ, 180°C に設定したベーカリーオーブン (Scorb-4.5 MP, ニチワ電機株式会社製) 中で 28 分間焼成した。出来上がったスポンジケーキをケーキ型から取り出し, 室温で 2 時間放冷した。

—メレンゲ—

ハンドミキサーを用いて泡立てた卵白 30 g に, D-ブシコース 40 g を少しずつ加えて角が立つまで泡立てた。約 10 g をアルミカップ (直径 5 cm, 高さ 2.5 cm) に秤量し, 100°C に設定した乾熱滅菌機 (SP-650, 株式会社東洋製作所製) 中で 1 時間および 2 時間加熱した。出来上がったメレンゲを室温で 2 時間放冷した。

—pH および—

これらモデル食品について, 加熱前後の pH と D-ブシコース含量を測定した。

3 結果および考察

3. 1 カラメル化反応における D-ブシコースの安定性

カラメル化反応における D-ブシコースの安定性に及ぼす温度の影響は, pH6.5 に調整した 40% (w/w) の D-ブシコース水溶液を用いて, 各温度条件 (60, 80 および 100°C) で 24 時間反応させて検討した (図 1)。100°C および 80°C で反応させた溶液中の D-ブシコース量は加熱時間に伴って徐々に減少し, 加熱 24 時間後の残存率は, 100°C で 84.1%, 90°C で 90.0% であった。一方, 60°C においては, D-ブシコースはほとんど減少しなかった (図 1.A)。着色度については, 100°C および 80°C においては徐々に増加したが, 60°C ではほとんど変化しなかった (図 1.B)。反応液の pH 変化は, 100°C の反応においては初期段階で急激に低下し, 8 時間以降は徐々に低下した。一方, 80°C においては徐々に減少し, 60°C においてはほとんど pH 変化は認められなかった (図 1.C)。

カラメル化反応中の D-ブシコース安定性に及ぼす pH の影響は, 40% (w/w) の D-フルクトース水溶液を用いて 100°C で 24 時間反応させて検討した (図 2)。反応液の初発 pH は, 4.0, 6.5, 9.0 および 11.0 に調整した。初発 pH を 9.0 および 11.0 に調整した反応液中の D-ブシコース量は反応の初期段階に急速に減少した後, pH9.0 では 4 時間後, pH11.0 では 8 時間後以降に徐々に減少し, 加熱 24 時間後の残存率はそれぞれ 82.3%, 60.2% であった。一方, pH4.0 においても, 加熱時間の増加とともにわずかながら減少し, 24 時間後の D-ブシコース残存率は 87.8% であった (図 2.A)。着色度については, 初発 pH の上昇とともに増加し, 特に pH11.0 における着色度は他の pH に比べてはるかに高い値を示した。また, 全ての反応液において加熱時間の増加とともに着色度は増加した (図 2.B)。反応液の pH 変化は, 全ての初発 pH において初期段階で急激に低下し, それぞれ pH4 付近で一定になった (図 2.C)。

以上のことから, カラメル化反応における D-ブシコースの安定性は加熱温度, 初発 pH および加熱時間に多大な影響を受けることが明らかになった。すなわち, カラメル化反応において, 反応液を高い温度, 高い pH さらに長時間加熱することによって, D-ブシコース量の減少, 着色度の増加および pH の低下をもたらすことが示された。

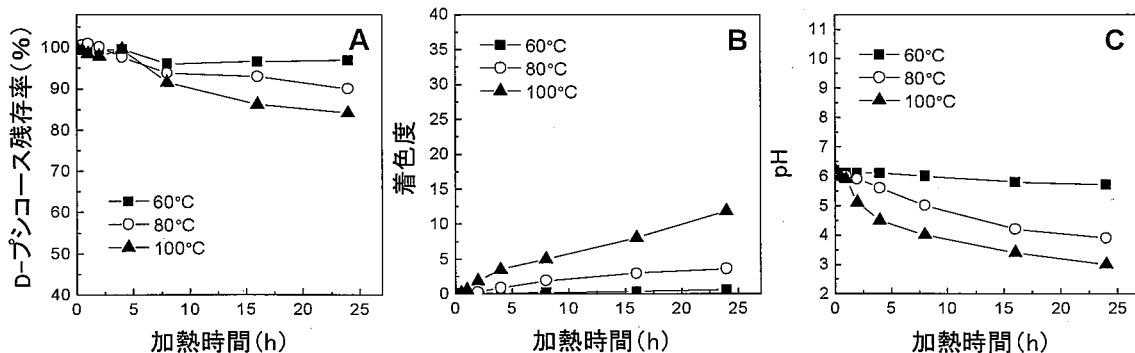


図 1 カラメル化反応における D-ブシコースの安定性におよぼす温度の影響

A : D-ブシコース残存率, B : 着色度, C : pH

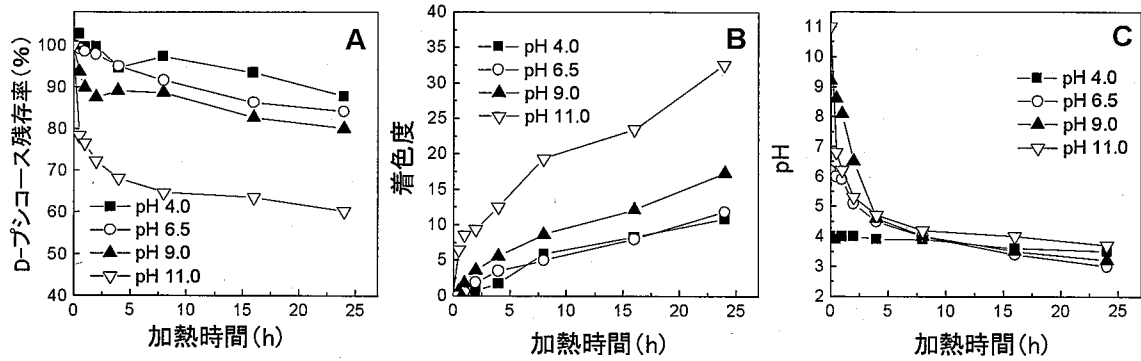


図2 カラメル化反応におけるD-ブシコースの安定性におよぼすpHの影響
A: D-ブシコース残存率, B: 着色度, C: pH

3. 2 メイラード反応におけるD-ブシコースの安定性

メイラード反応中のD-ブシコース安定性に及ぼす温度の影響は、pH6.5に調整した混合溶液(0.05M D-ブシコースと0.05Mグリシン含有)を用いて、各温度条件(60, 80および100°C)で120分間反応させて検討した(図3)。60°Cおよび80°Cで加熱した反応液においては、120分間の加熱におけるD-ブシコースの減少量は少なかったが、100°CにおいてはD-ブシコース量は徐々に減少し、加熱120分後のD-ブシコース残存率は83.8%であった(図3.A)。着色度については、100°Cで加熱させた溶液中では直線的に増加したが、80°Cおよび60°Cにおいてはほとんど変化は認められなかった(図3.B)。反応液のpH変化は、80°Cおよび100°Cでは、加熱時間の増加とともにわずかながら減少したが、各反応液においてほとんど変化しなかった(図3.C)。

メイラード反応中のD-ブシコース安定性に及ぼすpHの影響は、pH6.5に調整した混合溶液(0.05M D-ブシコースと0.05Mグリシン含有)を用いて、100°Cで120分間反応させて検討した(図4)。反応液の初発pHは4.0, 6.5, 9.0および11.0に調整した。初発pHを4.0から9.0に調整した反応液にお

いては、いずれも加熱時間の増加につれて、D-ブシコース量は徐々に減少した。pH4.0におけるD-ブシコースの減少量は少なく、120分間加熱後のD-ブシコース残存率は92.9%であった。一方、pH11.0におけるD-ブシコース量は反応の初期段階に急速に減少し、加熱120分後のD-ブシコース残存率は15.2%であった(図4.A)。着色度については、初発pHを11.0に調整した反応液においては、加熱時間の増加に伴い直線的に増加したが、pH4.0から9.0においては、ほとんど変化しなかった(図4.B)。反応液のpH変化は、初発pHを11.0に調整した反応液においては、加熱時間の増加に伴い徐々に低下し、120分間の加熱でpHは8.7となった。pH4.0から9.0においては、ほとんど変化は認められなかった(図4.C)。

以上のことから、メイラード反応におけるD-ブシコースの安定性は加熱温度、初発pHおよび加熱時間に多大な影響を受けることが明らかになった。すなわち、メイラード反応において、反応液を高い温度、高いpHさらに長時間加熱することによって、D-ブシコース量の減少、着色度の増加およびpHの低下をもたらすことが示された。

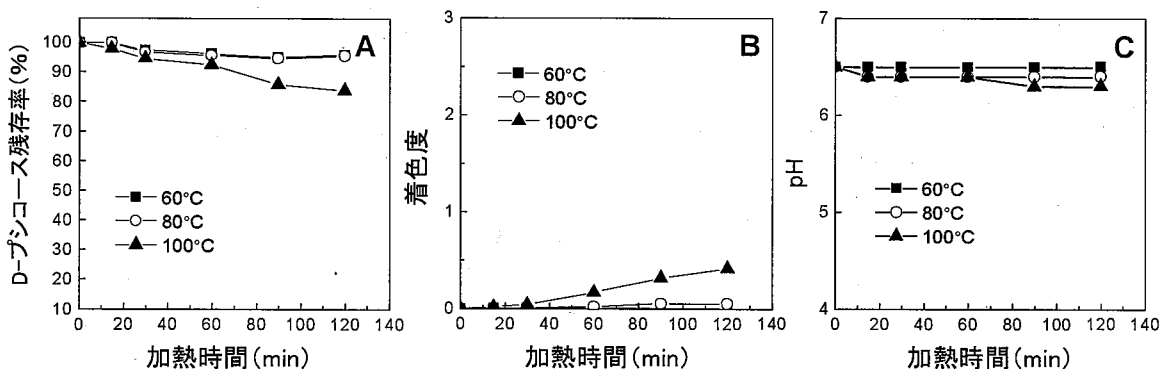


図3 メイラード反応におけるD-ブシコースの安定性におよぼす温度の影響
A: D-ブシコース残存率, B: 着色度, C: pH

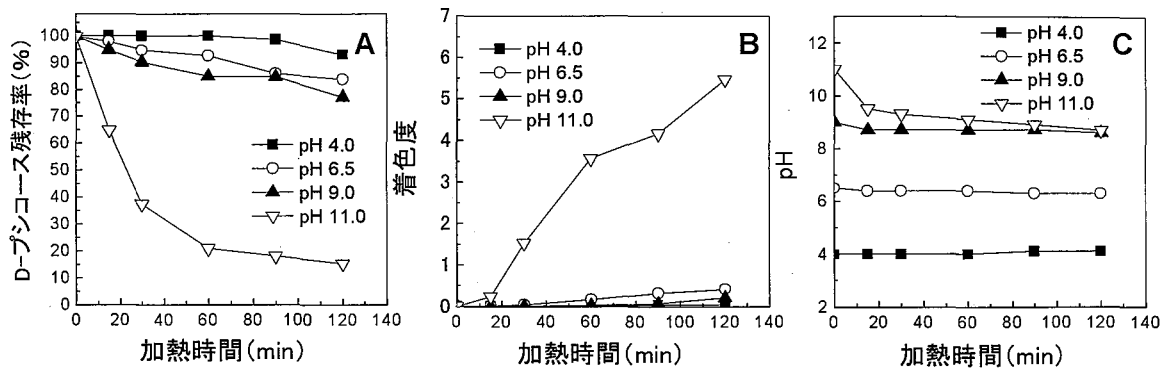


図4 メイラード反応におけるD-ブシコースの安定性におよぼすpHの影響
A: D-ブシコース残存率, B: 着色度, C: pH

3. 3 食品加工工程におけるD-ブシコースの安定性

D-ブシコースを用いた加工食品中の安定性を評価するために、pH や加熱温度、加熱時間などの加工条件の異なるモデル食品を試作し、加工工程におけるD-ブシコース濃度およびpH変化を調べた(表1)。

酸性食品のモデルとして選定したイチジクジャムと海苔佃煮の加工工程においては、加熱によるpH変化はほとんど起きず、D-ブシコース減少量はそれぞれ3.3%、3.6%とわずかであった。これらの食品は加熱温度が低く、pHも低いため、加工工程においてD-ブシコースが安定であったと考えられた。

中性食品のモデルとして、求肥とスポンジケーキを選定した。求肥の加工工程においては、加熱によるpH変化は見られず、D-ブシコース減少量は4.4%と少なかった。一方、スポンジケーキの加工工程においては、加熱によってpHは7.8から6.0まで減少し、D-ブシコース量は10.8%減少した。さらに、求肥は加熱による着色は起きなかったが、スポンジケーキの表面は褐色に着色した。求肥とスポンジケーキ加工工程におけるD-ブシコースの安定性の差は、加熱温度と加熱時間の差によるものだと考えられた。また、求肥は澱粉が主な成分であり、アミノ化合物がほとんど含まれていない。したがって、タンパク質が多く含まれるスポンジケーキと比べて、メイラード反応は起きにくいいため、D-ブシコースの減少が抑制できた可能性も示唆された。

アルカリ性食品のモデルとして選定したメレンゲの加工工程においては、加熱によってpHは8.2から6.0まで減少し、D-ブシコース量は7.7%減少した。さらに、加熱によって黄褐色に着色した。

これらの結果から、食品の加工工程におけるD-ブシコースの安定性は、モデル実験のカaramel化反応とメイラード反応におけるD-ブシコースの安定性と同じ傾向を示すことが実証できた。すなわち、D-ブシコースは加工工程において低い温度、低いpHおよび短時間の加熱状態であった場合には安定であるが、高い温度、高いpHもしくは長時間の加熱を受けた場合には、着色を伴って減少することを明らかにした。

4 結言

D-ブシコースを用いた加工食品中の安定性を評価するために、食品製造時の主要な化学反応であるカaramel化反応及びメイラード反応に準じたモデル実験を実施するとともに、加工条件の異なる食品を試作し、各加熱条件におけるD-ブシコースの濃度変化を調査した。以上の結果から、D-ブシコースは加工工程において低い温度、低いpHおよび短時間の加熱状態であった場合には安定であるが、高い温度、高いpHもしくは長時間の加熱を受けた場合には、着色を伴って減少することを明らかにした。加えて、加工工程における温度とpHを調整することによって、食品中における損失量を低減化できることが示唆された。

表1 食品加工工程におけるD-ブシコースの安定性

モデル食品	pH		D-ブシコース(g/100 g) ^{a)}		D-ブシコースの損失 (%)
	加工前	加工後	加工前	加工後	
イチジクジャム	3.7	3.7	82.7±3.4	80.0±6.9	3.3
海苔佃煮	5.1	4.7	74.5±1.2	71.8±1.6	3.6
求肥	6.5	6.2	50.0±1.4	47.8±1.2	4.4
スポンジケーキ	7.8	6.0	16.6±1.5	14.8±1.6	10.8
メレンゲ	8.2	6.0	91.9±1.1	84.7±0.6	7.7

a) 乾物重量で表した。

付記

本研究は平成 20-22 年度地域イノベーションク
ラスタープログラム（都市エリア型）の一環とし
て実施したものである。また、本報告は Oshima *et*
al.: *Food Sci. Technol. Res.*, **20**, 415-421 (2014). の一
部を基に記載した。

参考文献

- 1) Takeshita, K., Suga, A., Takada, G. and Izumori, K.: Mass production of D-psicose from D-fructose by continuous bioreactor system, using immobilized D-tagatose 3-epimerase. *J. Biosci. Bioeng.*, **90**, 453-455 (2000).
- 2) Matsuo, T. and Izumori, K.: Effects of dietary on diurnal variation in plasma glucose and insulin concentrations rats. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 2081-2085 (2006).
- 3) Iida, T., Kishimoto, Y., Yoshikawa, Y., Hayashi, N., Okuma, K., Tohi, M., Yagi, K., Matsuo, T. and Izumori, K. : Acute D-psicose administration decreases the glycemic responses to an oral maltodextrin tolerance test in normal adults. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **54**, 511-514 (2008).
- 4) Matsuo, T., Baba, Y., Hashiguchi, M., Takeshita, K., Izumori, K. and Suzuki, H.: Less body fat accumulation with D-psicose diet versus D-fructose diet. *J. Clin. Biochem. Nutr.*, **30**, 55-65 (2011b).
- 5) Iida, T., Hayashi, N., Yamada, T., Yoshikawa, Y., Miyazato, S., Kishimoto, Y., Okuma, K., Tokuda, M. and Izumori, K.: Failure of D-psicose absorbed in the small intestine to metabolize into energy and its low large intestinal fermentability in humans. *Metabolism*, **59**, 206-214 (2010).
- 6) Wong, D.W.S., Carbohydrates: In "Mechanism and theory in food chemistry." Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 105-115 (1989).
- 7) Oshima, H., Kimura, I., and Izumori, K.: Psicose Contents in Various Food Products and its Origin, *Food Sci. Technol. Res.*, **12**, 137-143 (2006).
- 8) Ajandouz, E. H., Tchiakpe, L. S., Ore F. D., Benajiba, A. and Puigserver, A.: Effects of pH on caramelization and maillard reaction kinetics in fructose-lysine model systems. *J. Food Sci.*, **66**, 926-931 (2001).