

琉球大学学術リポジトリ

教養のための糖類の化学

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: 出版者: 琉球大学農家政学部 公開日: 2011-07-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏一, Hokama, Koichi メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/20.500.12000/21120 |

糖類の化学

1. 糖類総説

砂糖と云う語は狭義に解する時は蔗糖を意味する。しかし広義に解する時は非常に多数の糖類の総称である。糖類は普通次の4つに分類する。すなわち単糖類、2糖類、3糖類、及び多糖類である。しかし多糖類は前の3つのものと異なって水に溶解難く甘味がないので一般に糖類とは別に取扱っている。澱粉、繊維素等が多糖類に属する。

糖類および多糖類を総称して炭水化物とよぶ。即ち炭水化物は単糖類或はそれがいくつか重合したものであって、その重合数によって2糖類、3糖類、4糖類および多糖類に区別される。

天然に在る単糖類はペントース ($C_5H_{10}O_5$) とヘキソース ($C_6H_{12}O_6$) である。キシロースおよびアラビノース等がペントースに属するが、之等のものは遊離の状態で植物界に在ることは少く、其分子がいくつか重合してペントザン ($C_5H_8O_4$) $_n$ として広く植物界に含まれている。ヘキソースは遊離の状態および重合体として非常に広く植物界に在る。葡萄糖、果糖、マンノース、ガラクトース等はヘキソースに属する。

単糖類はいずれも分子中に水酸基 ($-OH$) とカルボニル基 ($>C=O$) とを有する。このことから単糖類の殆んど総ての化学的性質を推知することができる。単糖類は皆フェーリング液を還元し、フェーニールヒドラジンと化合してオサゾンを作る。之等はカルボニル基の存在に因るものである。

2糖類は単糖類が2つ重合して水1分子を失ったもので其際一方の単糖類におけるカルボニル基が他の単糖類の水酸基と結合し、尚遊離のカルボニル基を有することがある。又2個の単糖類が互にカルボニル基で結合して遊離のカルボニル基を持たないことがある。前者は単糖類と同様フェーリング液を還元し又オサゾンを生ずるが、後者は全く之等の性質を持たない。前者に属するもの

は麦芽糖、乳糖で、後者に属するものは蔗糖、トレハロース等である。3糖類の中で砂糖工業に関係あるものはラフィノースで、之は甜菜や綿実等の中に含まれている。

2. 糖類の還元作用

単糖類および麦芽糖、乳糖等は多くの金属塩、例えば銅、銀、水銀等の金属塩類のアルカリ性溶液を還元する性質を持っている。此の性質を有する糖を還元糖という。金属塩のアルカリ性溶液の中で糖類の定性、定量に最も普通に用いられるものはフェーリング液である。

フェーリング液製法

A液 34,639gの純結晶硫酸銅を水に溶解して500ccとする。

B液 173gの酒石酸カリソーダと51.6gの苛性ソーダとを水に溶解して500ccとする。

上の2つの溶液を等容積に混和したものがフェーリング液である。フェーリング液に還元糖を加えて、煮沸すれば、亜酸化銅 Cu_2O の赤い沈澱ができる。沈澱する亜酸化銅の量は大体糖の量に比例するのでフェーリング液は糖の定量にもしばしば用いられる。

3. オサゾン反応

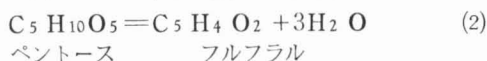
還元糖の溶液にフェーニールヒドラジンを過剰に加えて加熱すればフェーニールヒドラジンの2分子が糖1分子と結合してオサゾンを生ずる。オサゾン反応は糖類の定性にしばしば用いられ、又糖の分子構造の決定上も重要な反応である。

オサゾンを作るには、糖溶液の約20ccに対し2gのフェーニールヒドラジクロライドと5.5gの結晶酢酸ナトリウムを加え、還流凝縮器を付して1時間半ないし2時間加熱する。オサゾンは黄色の結晶で其結晶形および大きさは糖の種類によって異なる。

オサゾン水を水或は少量の50%アルコールから再結晶したる後、其の融点を測定して如何なる糖のオサゾンであるかを判定することができる。

4. 糖類に対する酸の作用

稀薄酸は低温では単糖類に殆んど作用しない。しかし高温に加熱するか或は濃厚なる無機酸を作用させる時は、単糖類のみならず他の糖類も分解してレヴリン酸、蟻酸、フルフラル、腐蝕物等を生じる。或一定条件の下に無機酸を作用させれば、糖の種類により特殊の分解生成物を主として生じる。例えば



上の反応は単糖類のみならず加水分解により之等の単糖類を生じる高級の糖にも起るものである。例えば蔗糖、澱粉、繊維素のようなものは加水分解により先づヘキソースを生じるが、分解が更に進めば主として(1)式のような分解生成物を生じる。(2)の反応はペントースおよびペントザンの定性のみならず、定量法としても重要である。

5. 糖類に対するアルカリの作用

種々の糖類は弱アルカリ性の糖液においては、特殊の分子内転位を行う。例えば葡萄糖、果糖或はマンノースの何れか一つを水に溶解し、アルカリ性となして放置する時は、上の3種の糖が同時に溶液中に存在することが認められる。

之はアルカリのために糖類の1部がエノル型化合物に変わり、更に之より逆に糖を生じるものと考えられている。このような変化はヘモソースのみならず他の単糖類にもしばしば見られる現象である。

蔗糖の製造の際に得られる糖蜜の中にはグルトースという非醱酵性のヘキソースがあるが、之は甘蔗中には存在しない、甘蔗汁を石灰で清澄する際、還元糖に石灰が作用して生成するのである。還元糖をアルカリと共に加熱すれば初めは黄色になり、次で暗褐色となる。

6. 糖類の呈色反応

糖類は種々のフェノール類と特殊の呈色反応をする。例えば一般炭水化物の検出に應用せられているモーリシュ反応、果糖其他ケトースの定性に用いられているセリワノフ反応、ペントースの検出に應用せられているフロログルシン試験等それである。

モーリシュ反応は非常に敏感な反応で製糖工場では真空結晶缶からでる蒸気を凝縮してえた水中に砂糖が有るか否かを試験するのに應用せられている。モーリシュ反応を行うには試験液の約1ccを試験管に採り、 α -ナフトールの10%クロロホルム溶液を2滴混和し、次で傾斜した試験の壁に沿って純強硫酸をピペットから静かに加えて、硫酸が試験液の下に層を作るようにする炭水化物が存在するときは2層の境に紫色の環が現われる。

7. 蔗 糖

蔗糖は最も広く使用せられている糖で甘蔗、甜菜等の中に多量に存在する。其外種々の植物の茎、葉、花等にも含まれ又甘い果実の中には葡萄糖および果糖と共に大低含まれている。原料を特に示す時は甘蔗糖、甜菜糖等と呼ぶ。

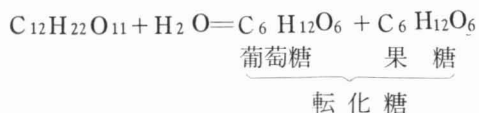
甘蔗糖と甜菜糖は勿論純粋なものは化学的に全く同じものであるが、不純物を含む時は多少其香り、味等を異にする。蔗糖は単斜晶系に属する結晶で、結晶水は持たない。蔗糖の水に対する溶解度はヘルツフェル氏によれば次表に示す通りである。

第1表 蔗糖の溶解度

| 温度(°C) | 溶液100g中の蔗糖量(g) | 水100gに溶解する量(g) |
|--------|----------------|----------------|
| 10 | 65.58 | 190.5 |
| 20 | 67.09 | 203.9 |
| 30 | 68.70 | 219.5 |
| 50 | 72.25 | 260.4 |
| 100 | 82.97 | 487.2 |

蔗糖の溶解度は夾雑物によって影響を受ける。蔗糖を加熱すれば160°Cで熔融し、更に温度をあげると分解し初める。170°Cより190°Cの間で褐色の物質を生じ、之をカラメルという。190°C以上

では二酸化炭素，一酸化炭素の外に種々の分解物例えばアルデヒド，アセトン，アクロレイン，フルフラル等を生じる。蔗糖は水素イオン又はインベルターゼという酵素によって，容易に加水分解を受けて葡萄糖と果糖を生じる。此変化を転化と称し，転化によって生じる葡萄糖と果糖の混合物を転化糖という。



動物の小腸に於てはインベルターゼが分泌されるので，食物中の蔗糖は小腸において転化される。植物の葉，茎，根等にも少量のインベルターゼを含むことがある。また一般に酵母類やかび類はインベルターゼを含有する。

製糖工場では砂糖行程中にしばしば転化が起る。之は微生物によることもあるが多くは水素イオンによるものである。水素イオンによる転化速度は温度が高くなると非常に大となる。

(外間宏一)

油脂食品の酸敗の問題

数多くの加工された食品が，消費者の手にわたるまでにはいろいろの経路を経てしかも長期にわたる場合がある。このような場合，食品は酸素との接触が長ければ長いほど，酸化が進み，風味や色が損われるし，極端に酸化が進めば毒性をおびることも知られている。とくに，油脂を多量に含む食品では，酸化が問題になる。

1. 酸敗とはなにか

油脂が空气中に放置された場合，自然に酸化の進む現象を油脂の自動酸化といふ，そのとき油脂は酸性を呈し，悪臭を発し，食味も悪くなる。これを酸敗とよんでいる。食品の全体的な酸化は，油脂だけの酸化のときよりも複雑で，油脂の酸化の他に，他の成分の酸化分解，そして又，酸化促進物質が共存したりして，食品の風味に及ぼす影響も大きいが，こゝでは，油脂の酸敗についてまとめることにする。

2. 酸敗の原因について

酸敗の原因は次のように外的因子と内的因子がある。



内的因子——油脂を構成している脂肪酸と食品の接触によって酸化が起るが，食品の表面積が広いほど，即ち，粉末であったり，細い線状であったり，多孔質であったりすると，酸化をうけやすい。

温度が高くなるほど酸化は活発となる。低温にすると酸化が起らないというのではなく，その速度が緩慢になるだけである。

水分を含む食品の方が酸敗しやすい。食品の保存中吸湿すると酸敗が促進させられる。しかし極度に水分含有量が低下すると，食品の表面に附着している水の分子層が部分的に破れて，直接空气中の酸素と接触し，酸敗をはやめることにもなる。

光によって反応が促進させられる。とくに紫外線の影響は大きい。Greenbank らは，油脂に波長の異なる光を照射した結果，酸化の著しいのは