

# 穀粒中のペントーサンに関する一知見

加 茂 新 重 郎

## 〔1〕 緒 論

化学技術の進歩によって従来の定量値が改良されて行くものが非常に多い。その結果、今まで考えられなかったような現象が発見されることもある。私は我々日本人の主食として昔より現在に至るまで摂取されている穀物中の米粒について、その化学的組成及びその栄養効果について研究する目的をもって文献を調査した。先ず炭水化物について述べるに繊維素。ヘミセルロースの定量法及びその方法によって得られた定量値について更に深く研究する必要があるように感じられた。これ等の炭水化物は非消化性のものであって、その多少は穀粒の消化率とも深い関係がある。

たとえば Moran (1942)<sup>1</sup> は小麦粉において繊維素が 0.2% 増す毎にカロリーの消化率は 1.1% ずつ減少すると結論している。

然るに従来の小麦粉等の穀粒の繊維素は dil-HCl, と dil-NaOH の両者に加水分解されないで残る物質を粗繊維と呼んで、繊維素量を代表するものとしていた。そして食品分析表においては、この粗繊維が唯一の非消化性物質を表示していたのである。またヘミセルロース、これはあらゆる穀粒にすべて含有されている。たとえばペントーサンを例にとると、これは非消化性物質であるにも拘わらず、従来の食品分析定量法では澱粉の方に加算されて表示されるという不合理な状態である。

現在各種細胞の核蛋白質の研究と併行して細胞中のペントースの研究も大いに進歩し、その定量法にも種々の方法が考案されているが、これ等の方法は穀粒の如く多量の澱粉と同時に存在するペントースの定量には、そのまま採用することが出来ない点がある。この点について従来報告されている文献の一部をまとめて今後の研究の資としたい。

## 〔2〕 穀粒中の炭水化物について

我々が通常。主食として摂取する穀物粒には炭水化物として次の 4 つの成分

が含まれていると考えられている。

1. 澱粉
2. 遊離糖
3. 繊維素
4. ヘミセルロース

澱粉はわれわれの食品中の大部分を示めており、特に日本人の場合には熱量素として一番重要なものである。穀粒中には澱粉は大体 40~90% の間を前後して含まれている。個々の穀粒中の澱粉含有量については従来から非常に多くの報告がなされており、その定量法についても数多くの報告があり、それぞれの方面に有効に応用されている。

現在ではむしろ澱粉の構造或は澱粉の生成課程に研究が進められている状態である。澱粉は穀粒の各成分のなかで主体をなすものであるから物理的、化学的な性状は、我々の官能に非常に重要な影響を与えるものである。

遊離糖は光合成による澱粉合成への中間の合成物とも考えられ、ほとんどすべての穀粒中に含まれている。然しその量は非常に少ない。従って最近のペーパークロマトグラフィー等の進歩により、定性的に明らかにされて来ている。たとえば Montgomery<sup>2</sup> (1956)は小麦粉中の遊離糖を 70% Ethyl Alcohol で抽出してペーパークロマトグラフィー（以後 P. P. C. と略す）によって Glucose (0.01%) Fuctose (0.02%) Sucrose (0.10%) Maltose (0.07%) と報告している。その他の多くの報告があるが、大体 Montgomery の結果と似ている。それ等の報告を通じて、量的には澱粉に対して非常に少なく、また我々がこれを摂取した場合には、澱粉と同じく消化吸収器官より、我々の栄養として役立つものである。従って食品中の栄養炭水化物として、これ等の二つを同一に見做しても別段不都合なことが起らないし、その上に遊離糖は完全に抽出することが非常に困難であるために栄養上、澱粉と同一に考えてもよい。

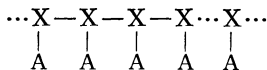
繊維素は穀粒の外皮の部分に多く含まれていて、我々の消化器官によっては、消化し得ない炭水化物である。従って我々は穀物の前処理の加工課程において、これを取除くことを主目的としている。食品化学におけるこの定量法としては前に述べた如く“粗繊維”として定義されていて dil-HCl, dil-NaOH の両者に不溶の成分を言っている。しかし最近では、Fraser 等<sup>3</sup> (1956) は小麦粉中の繊維素を定量するのに、小麦粉に Taka-diastase と Trypsin を別々に作用せしめて、得た残渣を 100°C で乾燥して繊維素としている。それによると、全小麦粉中の繊維素は 4.2% である。

この定量法は繊維素を栄養化学的に非消化性炭水化物と考えた場合には“粗繊維”より更に生物学的に価値あるものと考えられる。

次にヘミセルロースについては最近に至って興味を集めている。勿論、木材化学においては従来から研究されていたのであるが、穀物中に混在するヘミセルロースについて Elder <sup>4</sup>(1953) は小麦粉中のペントーサンと製粉度について研究し、製粉度とその小麦粉中のペントーサン量とは相関々係があることを見出している。また Bevenue <sup>5</sup>(1956) は米粒中のヘミセルロースについて KOH により抽出可能のものは Xylose, Arabinose より構成されたものであり、その量的な割合は約 1:1 であると報告している。

Montgomery <sup>2</sup>(1956) は P. C. によって小麦粉中のヘミセルロースは Arabinose, Xylose よりなる Arabo Xylan であると報告している。

同様のことを Eraser <sup>3</sup>(1957) も小麦粉中のペントーサンは…

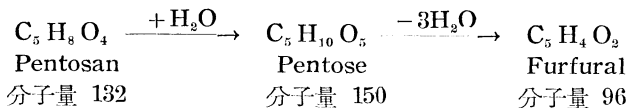


…の Arabo-Xylan が胚乳部に含まれており、外皮 (Bran) には前記のものにウロン酸の結合したヘミセルロースが含まれていると述べている。

従って定性的にそれを構造している五炭糖について大体明かにされつつあるのである。然し一方の定量的、即ちペントーサンの定量法については未だ木材化学方面で採用されている定量法或は最近の細胞内のペントース定量法を踏襲しているのであって穀粒の如き、澱粉質の多い場合にはそのまま従来の方法を採用し得ないのではないかと考えられる。然も従来からの食品分析法によると、穀粒中のペントーサンは非消化性であるにも拘わらず、可溶性無窒素物即ち澱粉に計上されているという不合理な状態であるのでペントーサンの簡単な定量法を研究する必要が認められる。

### 〔3〕 ペントーサン及びペントースの定量について

従来ペントーサンの定量は、この物質が conc. Acid と熱すると次の如く、定量的に Furfural を生ずる反応を利用している。即ち



であって、この場合 conc. Acid としては通常 12% HCl が用いられる。即ち 12% HCl と共に蒸溜した場合が最大収量で Furfural を生成する。

そして生成（溜出）した **Furfural** を定量するのに **Phloroglucinol 法**,<sup>6</sup> **Bromide-Bromate 法**,<sup>7</sup> **Colorimetric 法**等がある。現在最もよく応用されているのは、最後の **Colorimetric 法**である。

**Furfural** は **Aniline**, **Xylidine**, **Orcinol**, **Resorcinol**, **Benzidine** 等と反応して着色した化合物を生成する。この **Colorimetric 法**は特に微量の **Furfural**とよく反応するので微量のペントースの定量に適している。

先ず穀粒中のペントーサンの定量には通常二つの方法が考えられる。

第一に穀粒を微粉末にしてからペントーサンを抽出し、その抽出液について定量する。

第二の方法は微粉末にした穀粒の一定量をそのまま 12% **HCl** で分解蒸留をして生成する **Furfural** を定量する方法である。

第一の方法については **Elder** <sup>4</sup>(1953) が小麦粉中のペントーサンの定量に当り採用している。

即ち 40mesh の小麦粉を予め 80% **Ethanol** で 75°C において、遊離糖を除去した残査を 2.0 N-**HCl** によってペントーサンを抽出している。この場合に抽出剤として小麦粉中のペントーサンに対しては **H<sub>2</sub>O** を使用するよりも **HCl** を使用の方が有効であると述べている。その場合の発色試薬として **Brown** <sup>8</sup>(1946) **Drury** <sup>9</sup>(1948) の **Orcinol** を試薬を使用して発色後 670m $\mu$  で **Standard xylose** 溶液と比色定量している。そして **Elder** は小麦粉 10 種類中の 2N-**HCl** で抽出し得るペントーサンは 2.54%~3.42% の間にあると結論している。

また **W. S. Hale** <sup>10</sup>(1953)は小麦粉中のペントーサンを **P. C.** により定量を試みている。即ち 80% **Ethanol** で遊離糖を抽出除去の後に 2N-**HCl** で 25°C, 6 時間ペントーサンを抽出する。その抽出液をイオン交換樹脂によって脱塩酸の後に **P. C.** 定量を行っている。そして三種類の小麦粉について **Xylose** 1.01%~1.90% **Arabinose** 1.09%~1.90% の間の値を得ている。また 2N-**HCl** 抽出可能のペントーサンは小麦粉中の全ペントーサンの 45%~40% であると述べている。

これ等の二つの小麦粉に関する報告により分かることは抽出法による場合には完全に抽出することは不可能であって、定性的な意味には大体その目的を達するけれども定量的には不十分であることが理解出来る。

従って私は穀粒中のペントーサン量を測定する方法として抽出法より寧ろ穀粒そのままの形において定量するのがよいと考える。

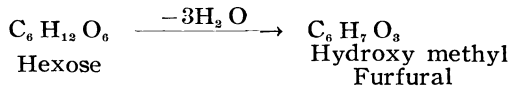
ペントーサン単独の定量の場合、或は細胞中に存在するペントースの定量の

ような場合には従来報告されている Miller <sup>11</sup>(1951) Brückner <sup>12</sup>(1955) McRary <sup>13</sup>(1945) Bailey <sup>14</sup>(1958) 等の報告がある。

McRary は Bial's reaction (ペントース, Orcinol 反応) によるペントースの比色定量が 660m $\mu$ , 8mg% までにおいて可能であること。及びその方法により植物細胞中のペントースの定量に応用出来たと報告している。然しこの場合に Bial's reaction を妨害するヘキソースをパン 酵田により除去している。

McRary の報告にある如く ペントース, ヘキソース混在 の場合におけるペントースの Orcinol の呈色にはヘキソースが大きな影響を与える。

強酸により, ヘキソースは次の如く分解して



そして生成した Hydroxymethyl Furfural は Orcinol と反応して ペントース, Orcinol の呈色を複雑にする。

このことについて Fraser <sup>15</sup>(1957) は小麦粉を対象として ペントーサン 定量に対し、澱粉の影響について検討している。その中で Fraser は次のように述べている。若し試料中に澱粉が共存する場合には12% HCl と共に蒸溜すると澱粉より Hydroxymethyl Furfural が生成して, ペントース より生成した Furfural と Orcinol との比色定量を干渉する。然し試料中の ペントーサン量が小麦粉のように 1.8% 以上存在する場合には, 共存する澱粉の影響は無視出来る。従って Fraser が試料とした小麦粉の場合には 0.4g を 12% HCl で分解蒸溜して得た溜液について Orcinol による比色によって定量可能であると結論している。

更に Fraser <sup>16</sup>(1958) は前述の方法によって 8 種類の米についてペントーサン量を定量し, その値は 1.0%~0.3% にあり, 小麦粉に比較して約半分であったと報告している。また米のペントーサンは Xylose と Arabinose が 1:1 の割合より構成されていた。そしてこの事実は従来の報告とよく一致していると述べている。また重ねて次のことについて注意を払う必要を認めている。即ち米におけるペントーサンと澱粉の比が小麦におけるペントーサンと澱粉の比と異なるために米の場合には, 澱粉(即ち Hydroxymethyl furfural) による Blank reading について補正する必要を述べている。

実験農芸化学 <sup>17</sup>(昭和33年) 上巻 121 頁の方法によってキシロース, 澱粉, グルコースを夫々別々に 12% HCl で蒸溜を行って蒸溜液について夫々

Orcinol 試薬により 呈色後 (この方法は Fraser <sup>3</sup>(1956) の要領によった) その吸光度曲線を見ると下の図の如くである。

比色には日立電光度計 EPO-B 型を使用した。

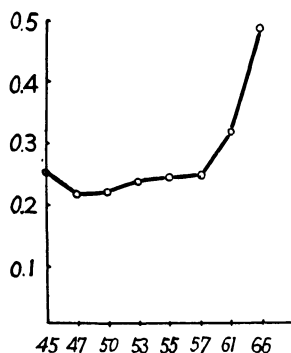


Fig. 1 ペントース・Orcinol の吸光度曲線

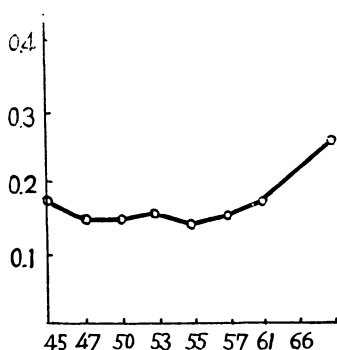


Fig. 2 澱粉・Orcinol の吸光度曲線

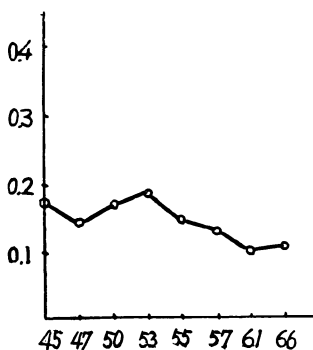


Fig. 3 グルコース・Orcinol の吸光度曲線

上の吸光度曲線に使用した 試料中の キシロース, 澱粉, グルコースは夫々 0.08mg, 3.0mg, 3.0mg である。

吸光度曲線よりペントースは  $660m\mu$  で適当であることが判る。然し穀粒のように澱粉がある場合には、澱粉はペントースと同じく  $660m\mu$  に最大吸光度を持つので、ペントースの比色に大きく影響してくることが判る。

澱粉とグルコースは 12% HCl で蒸溜中に同様に分解されて行くものと考えられるが、Orcinol 反応体の吸光度曲線が異なる原因については現在研究

中である。

澱粉がキシロース, **Orcinol** 反応に及ぼす影響を見ると次の表の如くである。

表1 ペントース・**Orcinol**反応に及ぼす澱粉の影響

キシロース <i>mg</i>	澱 粉 <i>mg</i>	660m $\mu$ における吸光度
0.03	0.0	0.175
0.03	0.5	0.210
0.03	1.0	0.252
0.03	1.5	0.310
0.03	2.0	0.335
0.03	2.5	0.375

従って穀粒中のペントースの定量には特別に澱粉除去の考慮を払うか、或は予め澱粉をペントース, **Orcinol** 反応に影響を与えないような工夫が必要であるものと考えらる。

#### 〔4〕 結 論

穀粒中に少量含有されている非消化性炭水化物のペントーザンに関し報告された最近の文献の2, 3について記述した。

ペントーザンに比較して極めて多量の澱粉を含有する穀粒（例えば米, 小麦, 大麦等）の場合には従来の報告にある定量法では充分適用出来ないものと考える。

澱粉とグルコースの **Orcinol** との反応物質の可視部吸光度曲線の相異については現在研究中である。

## 参 考 文 献

1. T. Moran Nature **150** 224 (1942)
2. R. Montgomery J. Agri. Food Chem. **4** 716 (1956)
3. J. R. Froser J. Sci Food Chem. **7** 577 (1956)
4. A. H. Elder Cereal Chem. **30** 103 (1953)
5. A. Bevenue J. Agri. Food Chem. **4** 1014 (1956)
6. Association of Official Agricultural Chemists  
2nd ed. Washington D. C. (1946)
7. N. C. Pervier Ind Eng Chem. **15** 1167 (1923)
8. A. H. Brown Arch Biochem. **11** 269 (1946)
9. H. F. Drury Arch Biochem. **19** 455 (1948)
10. W. S. Hale Cereal Chem. **30** 513 (1953)
11. G. L. Miller Anal Chem. **23** 903 (1951)
12. J. Brückner Biochem. J. **60** 200 (1955)
13. W. L. McRary Arch Biochem. **6** 151 (1945)
14. R. W. Bailey Biochem. J. **68** 669 (1958)
15. J. R. Fraser J. Sci Food Agri. **8** 715 (1957)
16. J. R. Fraser J. Sci Food Agri. **9** 511 (1958)
17. 東京大学農芸化学教室編 実験農芸化学上巻