

糖の高温加工による機能性ポリフェノールの生成
ーカラメリゼーションの現代的再評価ー

大阪市立大学大学院生活科学研究科・教授 増田 俊哉

■ 目的

食材を、人が実際に食する食べ物にする際に加工や調理は重要な工程であり、加熱操作はその基本的なものである。中でも焙焼は高温による加工操作で、通常の有機化合物の反応と比べると過酷な条件を用いている。したがって、多くの食材成分は、この高温加工によって化学構造が変化し、更にその変化により新たな性質も発現する。糖質は比較的安定な食品成分であるが、焙焼によりカラメリゼーションが起きる。なお、糖質のうちヘキソースはその高温条件において、脱水反応とそれに続く分子内アルドール縮合反応により、ポリフェノールを生成する可能性がある。ポリフェノールには現在、生活習慣病の予防能をはじめ、様々な有用食品機能が認められている。本研究では、糖質のうち、最も一般的なスクロースの高温加熱反応物中に機能性ポリフェノールの存在を明らかにすることにより、カラメリゼーションの現代的な有用性の一端を解明する。

■ 方法

下記の順序に従って、スクロース高温加熱反応物におけるラジカル消去機能を有するポリフェノール性物質の特定実験を行った。

1)スクロースの加熱生成物の調製, 2)スクロース加熱物のラジカル消去能測定, 3)加熱物総成分のHPLC分析, 4)ラジカル消去物質選抜(DPPH-HPLC簡便検出法), 5)ポリフェノール含有スクロース加熱物分画の選抜(UV, NMR法), 6)ポリフェノールの単離と構造解析(NMR, MS法)

■ 結果および考察

DPPHラジカル消去能の高かったスクロース160°C加熱物のHPLC分析条件を検討した結果、水100%溶媒対応C₁₈カラムを使用し、二条件[条件A(アセトニトリル濃度0-10%)及び、条件B(アセトニトリル濃度10-35%)]において全加熱生成物のほぼ完全な分離を達成し、以降の検討の基盤分析条件を確立した。

続いて、以下の過程を経て、複雑なスクロース高温加熱生成物中の機能性ポリフェノールを確認した。

まず、DPPHとの反応によりラジカル消去能を有する物質のHPLC上でのピーク面積が減少することを利用した簡便検出法を適応し、スクロースの160°C加熱反応生成物から、ラジカル消去能を有する物質ピークのみを選抜した。

次に、糖質の加熱により生成する可能性が有り、ラジカル消去機能を有するレダクトンとポリフェノールを、HPLCのPDA検出で得られる各ピークのUVスペクトルにおける吸光極大波長の違いから識別した。すなわち、λmax値が270nm以下のものを、ポリフェノールでなくレダクトンの可能性が高いものとして排除し、ポリフェノールの含有が期待できるピークを選抜した。

ついで、上記選抜ピークを含むように、スクロース加熱生成物をカラムクロマトグラフィーで13のフラクションに分け、その¹HNMR分析によりポリフェノールを含むフラクション5, 7, 8, 11を特定した。

続けて、特定分画を逆相系および順相系でHPLC分取することによりポリフェノールと考えられる物質の単離と構造解析を行い、結果として、ヒドロキシベンゾキノンの酸化体であるパラベンゾキノン、および2-メチルヒドロキノン、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシアセトフェノンおよびその類似のポリフェノール、ヒドロキシヒドロキノンとカテコールをポリフェノール類と確認し、本研究を完了した。

■ 結語

糖質の高温加熱反応(カラメリゼーション)の再評価として、複雑なスクロースの高温加熱生成物のHPLC分析を基盤に、ポリフェノールを段階的選抜、検出する方法を開発し、ラジカル消去機能性ポリフェノールの生成を確認した。なお、糖質を機能性ポリフェノール源とするため、カラメリゼーションにおけるポリフェノールの収量を上げる検討が今後は必要である。