

メイラード反応に影響を与える要因について

班員 松生 希海、鈴木 彩花、谷口 怜楽、二俣 淳生
担当教諭 高橋 潤哉

キーワード：メイラード反応、メラノイジン、吸光度、鎖状構造

The Maillard reaction is the reaction in which sugar reacts with amino acids to produce melanoidin. This reaction is affected by the combination of sugar and amino acids. So, we generated the Maillard reaction by using various kinds of sugars. From our research, we found that the pH value of the solution and the number of the chain structures influenced the reaction. Furthermore, we found that aldose may react more often than ketose.

1 はじめに

玉ねぎを長時間加熱すると、飴色になることに疑問を感じ、調べてみると、メイラード反応の一種であることがわかった。メイラード反応とは、還元糖とアミノ化合物が加熱により反応し、褐色の高分子色素メラノイジンを生成する反応である。

メイラード反応について、先行研究から以下のことが分かっている（広島国泰寺高校, 2016、村田, 2019）。

- ① 初期反応で、アミノ酸のアミノ基にある窒素原子が還元糖のカルボニル基にある炭素原子に攻撃して、脱水重合することでシッフ塩基になる。シッフ塩基の二重結合が転移してアマドリ化合物になり、中期段階に移行する（図1）。
- ② 中期段階ではアマドリ化合物から種々のカルボニル化合物が形成され、後期段階に移行する（図1）。
- ③ 後期段階でアミノ酸と反応してメラノイジンなどの高分子化合物が形成され、着色・褐変する（図1）。
- ④ pHの値やアミノ酸の構造がメイラード反応の進行に影響する。

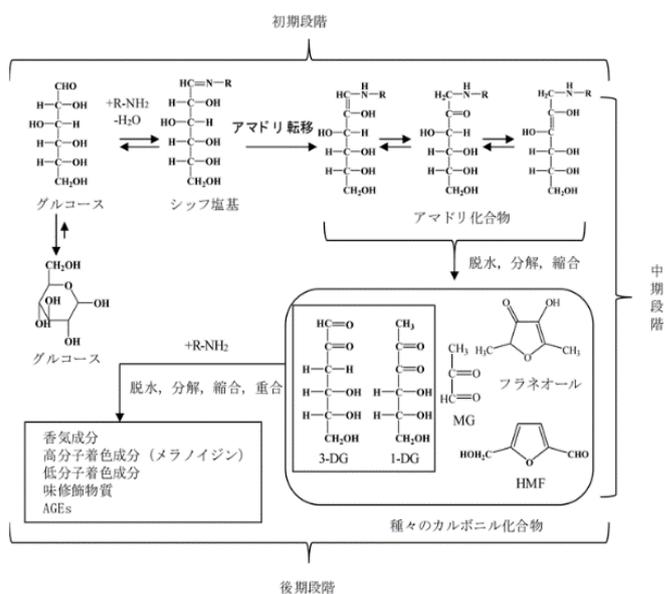


図1. メイラード反応のアウトライン(村田, 2019より)

この反応は様々な食品で起こり、玉ねぎが飴色になった状態以外に、肉の焦げ目や赤みにもメラノイジンは含まれる。メラノイジンは抗酸化作用など、多くの生理機能を持つため、人体への良い影響が期待されるが、同時に発がん性物質であるアクリルアミドを生成するため、それらの制御が重要となる（三浦 2002）。本研究では、メイラード反応の進行に影響する要因、つまり、メイラード反応を促進、または抑制する要因について調べることを目的とした。

2 実験・比較方法

I 0.4 g/mLの味の素水溶液5.0mLに0.5mol/Lの各種の糖の水溶液5.0mLを混合し、pHを調整した後、約99℃のお湯で40分間湯煎した（写真1）。

II 溶液の色を目視で確認し、スペクトロメーター（島津理化）で溶液の吸光度と光の波長を測定した（写真2）。

III 吸光度を、メラノイジンの吸収波長を含み、正確な値だと考えられる波長（450～650nm）で積分し、メラノイジン生成量として、値を比較した。



写真1 実験の様子

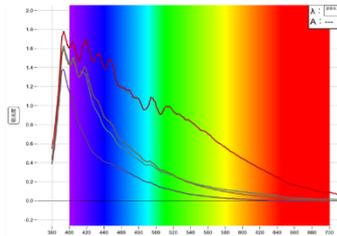


写真2 吸光度の測定

3 実験

実験1：pHの変化と反応の進行の関係

〈概要〉

先行研究でpHの値がメイラード反応の進行に影響を与えることがわかっている。溶液のpHを実際に変化させることでメラノイジン生成量にどのような影響を与えるかを確かめるために実験を行った。

pHを4.9（酢酸で調整）、5.9、6.9（水酸化ナトリウムで調整）に調整したグルコースとラクトースの水溶液を用いて、実験・比較を行った。

〈結果と考察〉

反応後の溶液はいずれも褐変していた。

どちらの溶液も、pHが高くなる、つまり塩基性が高いほど、メラノイジン生成量は多くなった。また、どのpHでもメラノイジン生成量は、ラクトースよりもグルコースのほうが多くなった（図2、図3、表1）。

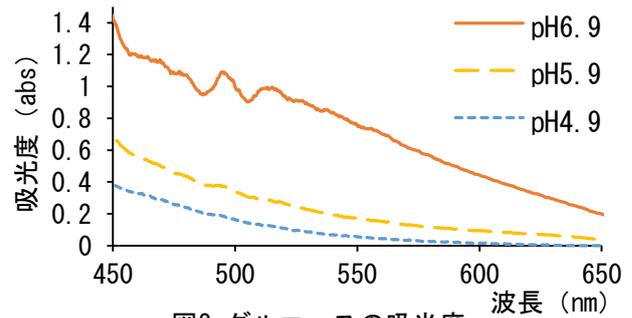


図2. グルコースの吸光度

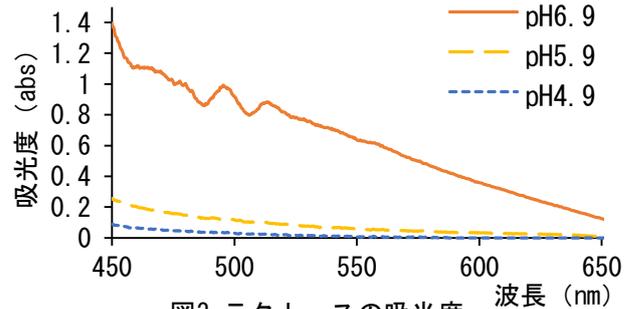


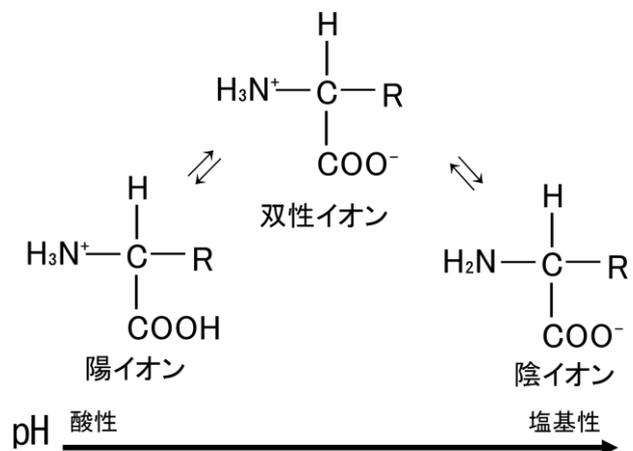
図3. ラクトースの吸光度

表1. メラノイジン生成量の比較（450～650nm）

	pH		
	4.9	5.9	6.9
グルコース	20	46	147
ラクトース	3.6	16	128

この結果より、塩基性が強いほどメイラード反応は進行すると考えられる。このことについて、初期反応のアミノ基の攻撃（図1）に着目して考察を行った。アミノ酸は、溶液の塩基性が強いほど陰イオンの状態が多くなるという性質を持つ（図4）。

図4. pHとアミノ酸の関係



アミノ酸が陰イオンでアミノ基が $-NH_2$ のときは非共有電子対を持つため、カルボニル基の炭素原子に攻撃することができる。しかし、陽イオンや双性イオンでアミノ基が $-NH_3^+$ のときは水素原子が結合しており非共有電子対を持たないため、攻撃できなくなる。

これらのことから、溶液の塩基性が強いほど初期反応が起こりやすくなるため、メイラード反応は促進されると考えた。

また、単糖類のグルコースが二糖類のラクトースよりも反応が大きくなったことから、単糖類のほうが二糖類よりも反応が進みやすいのではと考えた。

実験2：糖の種類と反応の関係

<概要>

実験1の結果を踏まえて、糖の種類によって反応の進行にどのような差が生じるのか調べるために実験を行った。単糖類のガラクトース、フルクトース、マンノースと、二糖類のラクトース、マルトース、スクロースを用いて以下の実験・比較を行った。全てのpHを5.9に調整した。前述の方法でメラノイジン生成量を求めた。

<結果と考察>

スクロース以外の全ての溶液が褐変した。単糖類は二糖類よりも反応した。ガラクトース、フルクトース、マンノース、グルコース、ラクトース、マルトース、スクロースの順にメラノイジン生成量が多くなった（図5,表2）。

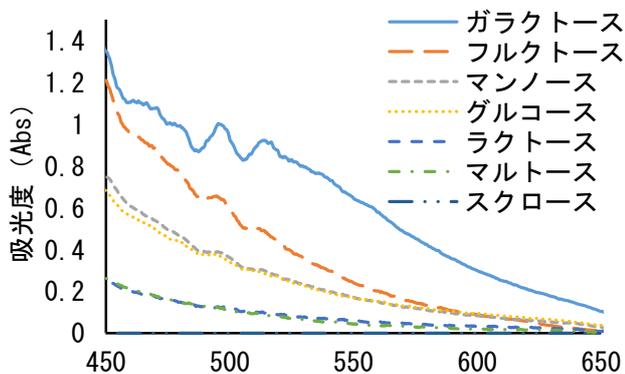


図4. 糖の種類と反応の関係 波長 (nm)

表2. 各糖のメラノイジン生成量比較 (450~650nm)

ガラクトース	フルクトース	マンノース	グルコース	ラクトース	マルトース	スクロース
126	71	57	46	16	14	0

結果より、スクロースを除く全ての糖でメイラード反応が起こったと考えた。

糖は溶液中で一定の割合（表3）でヘミアセタール構造の酸素原子と炭素原子の結合が切れ、鎖状構造になる。このとき、糖は還元性を示し、メイラード反応の初期反応が起きるようになる（図6）。

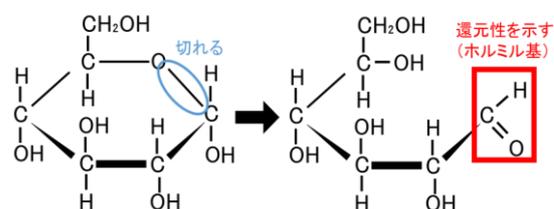


図6. 還元糖の鎖状構造化

水溶液中の鎖状構造の存在率は糖によって決まっている（表3,大江ら 2020）。

表3. 水溶液中の鎖状構造の存在率（大江ら, 2020）

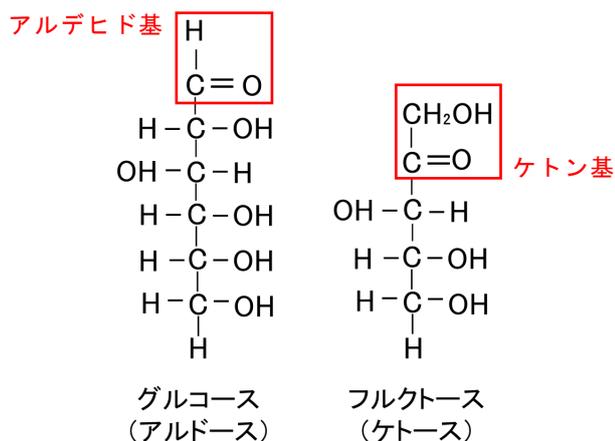
フルクトース	ガラクトース	マンノース	グルコース	ラクトース	マルトース	スクロース
0.7	0.02	0.005	0.002	—	—	0

マルトース、ラクトースの存在率については、文献に載っていないが、糖の炭素数が少ないほど存在率は高くなるため、二糖類は単糖類よりも鎖状構造の存在率は低いと考えた。表3と結果より、糖の水溶液中での鎖状構造の存在率が高いほどメラノイジン生成量が多くなる傾向があることがわかった。

スクロースはグリコシド結合によって開環できず、還元性を示さないため、メイラード反応が起きなかったと考えられる。

本研究で用いた単糖類のうち、ガラクトース、グルコース、マンノースはアルドースであるが、フルクトースはケトースである（図7）。

図7. グルコースとフルクトースの鎖状構造



アルドースが持つアルデヒド基は酸化されやすく還元性が高いが、ケトースが持つケトン基は酸化されにくく還元性が低い。実験に用いたケトースのサンプルが少ないため確実ではないが、これによって、水溶液中での鎖状構造の存在率が最も高いフルクトースのメラノイジン生成量が、ガラクトースのメラノイジン生成量よりも少なくなったのかもしれない。

本研究で、糖の水溶液中での鎖状構造の存在率が高いほどメラノイジン生成量が多くなる傾向が見られた。ただし、水溶液中で糖の平衡移動が速やかに行われる場合、反応により減少した鎖状構造が補われ、もともとの存在率は生成量に影響しないのかもしれない。今後の課題として、反応速度なども併せて検討したい。

4 結論

還元性を示さない糖とアミノ化合物ではメイラード反応は起こらない。

溶液の塩基性が強いほど、メイラード反応は促進される。

還元糖の水溶液中での鎖状構造の存在率が高いほど、メラノイジン生成量は多くなり、メイラード反応は進行する傾向が見られた。

鎖状構造の存在率が高くても、ケトースではメイラード反応は進行しにくく、逆に、アルドースでは進行しやすいことが示唆された。

5 今後の課題

本研究で得られた結果から立てたいいくつかの考察の正確性を高めるためにさらなる実験を行いたい。平衡移動と反応速度の観点から、糖の水溶液中での鎖状構造の存在率がメイラード反応の進行に与える影響について検討したい。

6 参考文献

- 三浦理代. メラノイジンの生理機能. *日本醸造協会誌*. 97 (4) 2002. 253-256.
- アミノ酸と糖の組み合わせによるメイラード反応への影響. *広島国泰寺高校科学研究実践活動のまとめ*. 2016.
- 大江 猛、吉村 由利香. 還元糖による羊毛の着色における糖構造の影響. *J. FiberSci. Technol.*, 76(4), 2020. 127-133.
- 村田 容常. メイラード反応と着色・褐変糖とアミノ酸が反応すると茶色くなる化学. *化学と生物* 57(4), 2019. 213-220.