

リジン強化食品の製造に関する研究：I. 添加リジンの損失と食品の着色およびその防止法

稲神, 馨
九州大学農学部食糧化学工学科栄養化学教室

古賀, 民穂
九州大学農学部食糧化学工学科栄養化学教室

<https://doi.org/10.15017/22970>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 22 (3), pp.225-240, 1966-08. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

リジン強化食品の製造に関する研究

I. 添加リジンの損失と食品の着色およびその防止法*

稲神 馨・古賀 民穂

Studies on the lysine-rich food

I. Loss of lysine, and browning and its prevention

Kaoru Inagami and Tamiho Koga

穀類蛋白質が肉類蛋白質に比して栄養的に劣るのはリジン、スレオニンの含量が少ないためとされている。特にリジンは生長期の子供に多量に要求されるため、すでに米国などでは穀類系食品にリジンを添加したリジン強化食品が造られており、日本でも一部の食品でリジンの添加が試みられている。

しかし、リジンを食品に添加して加工または保存すると、リジンの損失がみられるばかりでなく、食品の褐変化がおこる。甚だしい時にはニガ味が生じてくる。これは他のアミノ酸に比してリジンは α -アミノ基のほか反応性に富む ϵ -アミノ基を持つため、このアミノ基に糖類、カルボニール化合物などが反応するいわゆるメイラード反応によるものである。この反応生成物のあるものはカラメルに似たニガ味を持つており、甚だしく食品の品質を悪くする。例えば現在学童用の給食パンにリジンを添加することが考えられているが、リジン添加量が少なきときは着色もそれほど問題にならないが、添加量が栄養的に好ましいと考えられる量ではパン表皮の着色が甚だしく、時にはニガ味さえ感じてくる。このためリジン強化パンの製造を困難にしている。

既にこれらの実態を追求した研究は数多くみられ、リジンと糖の反応性^{11,16,21,27})やパンの着色^{5,22,23,24})についての報告がみられる。また前田ら¹⁵)はリジン強化クラッカー、冷姿でのリジン損失量を調べている。

このように食品の着色についてはよく調べられているが、リジンの損失と着色との関係についての研究は少なく、またそれらの防止法についての研究は全くみられない。われわれはリジンと糖およびカルボニール化合物との反応条件の検討から、着色を少なくし、リジン減少を防ぐようなリジン強化食品の製造法を見出

す目的でこの研究を行なった。そして着色のすくないリジン強化パンの製法などを見出したので、ここに報告する。

実験材料および方法

1. リジン塩酸塩：定量的ための検量線の作成には General Biochemical 社製のものを用いたが、他の実験には協和醸酵 K.K. 製のものを用いた。

グルコース、その他糖類：石津製薬製。パン焙焼は実験室用小型焙焼器および西日本製パン K.K. の重油加熱ベルト式焙焼炉を用いた。

2. 遊離リジンの定量法

遊離リジンの定量はワールブルグ検圧計を用いて、リジン脱炭酸酵素により、リジンを脱炭酸してそのとき発生する炭酸ガスの量を測定する Gale の方法^{1,20})を一部簡易化したものによつた。リジン脱炭酸酵素は *Bacterium cadaveris* の acetone powder を用いた。

ワールブルグの主室には、試料を 0.5~2 ml、緩衝液を 2.0~0.5 ml 入れ、側室には酵素液 0.3 ml 入れ、常に全液量を 2.8 ml とした。酵素液は上記の酵素の 30 mg/ml 液を用い、緩衝液には citrate-Na₂HPO₄ 系で pH 5.2 のものを使用した。Gale らは反応後に液中に溶存する炭酸ガスを追い出すため硫酸を加える方法を用いているが、実験の結果では緩衝液の pH を 5.2 位にすると溶存する炭酸ガスの量は無視出来る位の量であることを知つたので、この簡易法をこの実験では用いた。反応温度は 37.2°C とした。

試験結果および考察

1. 遊離リジン定量法の検討

1) 検量線

リジン塩酸塩の結晶を用いて酵素法による検量線を求めた結果は第 1 図のようである。

* 九州大学農学部食糧化学工学科業績

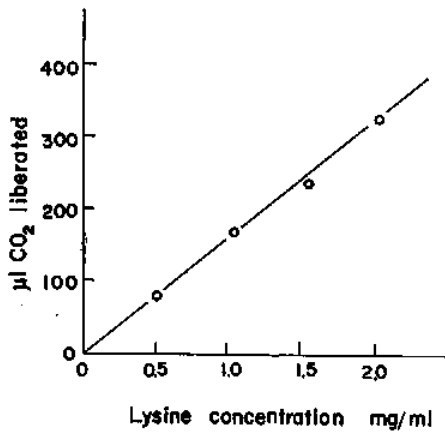


Fig. 1. Correlation of liberated CO₂ with lysine concentration by the L-lysine decarboxylase method.
Main chamber: 1 ml, lysine solution, 2.0 ml pH 5.2, 0.1 M citrate buffer solution.
Sidearm: 0.3 ml, enzyme solution.
Temp. 37.2°C.

この結果をみるに、検査線はリジン濃度が0.5~2.0 mg/mlの間ではよく直線をなすことがわかった。また Gale が示した炭酸ガスの 100 μl はリジンの 0.652 mg に相当するという報告値ともよく一致していた。このように簡易化した方法でも十分定量の目的に合致することがわかった。

2) 酵素の特異性

上記の脱炭酸酵素を用いると発生炭酸ガス量はよくリジン量に比例することがわかったが、アミノ酸混合液に使用するとき他のアミノ酸の脱炭酸をおこさないかどうかが問題になってくる。そこで類似アミノ酸への作用およびリジン誘導体に対して脱炭酸作用があるかどうかを調べた(第1表)。最もリジンに類似しているアルギニンとリジン誘導体の ε-N-acetyl-L-lysine について本酵素を働かせて脱炭酸量を測定したが、炭酸ガスの発生は全然みられなかった。従つてこの酵素

Table 1. Substrate specificity of L-lysine decarboxylase.

Substrate		CO ₂ liberated (μl)
Arginine-HCl	1 mg/ml	0
ε-N-Acetyl-L-lysine	1.12 mg/ml	0

の特異性は高いものと考えた。

3) リジンの再検出試験

リジンを市販のしょう油および乳酸発酵飲料に加えて再検出の状態を調べた。その結果は第2表のとおりである。回収率は次のようになる。

しょう油: 1.364 mg(3区) - 0.404 mg(2区)
= 0.960 mg

$$\frac{0.960}{0.999} \times 100 = 96\%$$

乳酸発酵飲料: 1.007 mg(5区) - 0.027 mg(4区)
= 0.980 mg

$$\frac{0.980}{0.999} \times 100 = 98\%$$

以上のようにかなり複雑な食品であるしょう油、乳酸発酵飲料にリジンを加えても回収率は良かった。多種のアミノ酸を含むしょう油で回収率が良かったことは、この酵素がリジン以外のアミノ酸に働いていないことを示している。

2. リジンと糖との反応

食品中のリジンの損失は主として共存する糖と反応する、いわゆるアミノカルボニール反応によつていことが既に知られている。^{11,25)}しかし両者の反応条件について総合的に研究されたものは少ないので、これらについて調べた。

1) アミノ酸の種類と着色

アミノ酸溶液を糖と加熱すると着色するが、このさいリジンと他のアミノ酸では着色の程度がどの程度異なるかを調べた。

各アミノ酸を 10⁻⁴M とり 各々にグルコース 10⁻³M を加え、pH7.0 の 0.05 M リン酸緩衝液 20 ml を加えて、

Table 2. Recovery of lysine from various foods by the L-lysine decarboxylase method.

Sample	Lysine (mg)
0.5 ml of lysine solution (2 mg/ml)	0.999
1 ml of 10 times diluted soya souse	0.404
Mixture (0.5 ml of 5 times diluted soy souse)	1.364
1 ml of 8 times diluted fermented milk	0.027
Mixture (0.5 ml of 4 times diluted fermented milk)	1.007

Table 3. Effect of various amino acids on the color developed in a dilute glucose solution. 10^{-3} M of glucose were heated with 10^{-4} M of amino acid in 20 ml of pH 7.0, 0.05M phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

Amino acid	Browning absorbance at 430 m μ
Non added	0.225
Lysine	0.800
Glycine	0.340
Alanine	0.286
Serine	0.230
Threonine	0.220
Cystine	0.135
Glutamic acid	0.175
Histidine	0.298
Tyrosine	0.340
Tryptophan	0.460

110°C , 60分加熱した。反応後の着色度は430 m μ での吸光度を測定して求めた(第3表)。

リジン区が最も強く着色し、糖単独加熱のものに比し着色度は約4倍になっていた。次にトリプトファン、グリシン、チロシンの順に着色が弱くなっていた。シスチン、グルタミン酸は着色を抑える作用がみられた。この結果は従来の報告^{11,16,27)}と大体一致している。このようにリジンはアミノ酸の中で最も強く糖と反応し食品を着色させるので、食品へのリジン添加はこの問題の解決なくしては困難なことがうかがわれる。

2) リジンと各種の糖との反応

リジンと糖の反応は、糖の種類により異なることが考えられるので、これについて試験した。リジン $1.37 \times 10^{-4}\text{M}$ に糖を $2.74 \times 10^{-4}\text{M}$ 加えて、各々にpH 6.2の0.05 Mリン酸緩衝液20 mlを加え、 110°C , 60分加熱した。そして残存リジン量および着色度を測定した。

その結果は第4表のとおりで、Pomeranzら^{21,23)}が

述べたようにキシロースが最も強く反応していた。そして二糖類では着色が少なかった。要するにペントース、ヘキソース、二糖類の順に着色が少なくなっていた。リジンの減少もこの順に少なくなっていた。リジン添加食品の着色を少なくするには糖として単糖類を加えるより二糖類を加える方が好ましいことがうかがわれた。

3) 糖濃度の影響

リジン-糖反応に糖の濃度がどのように関係するかを調べた。リジンに対してグルコースの量を変えて加え、pH 7.0の0.05 Mリン酸緩衝液中で 110°C , 60分間処理した。糖の量が増すにつれてリジンの減少度は大きくなり着色も強くなった(第5表)。なお試験した糖の濃度範囲(0~10モル比)ではリジン減少度が一定になる点はみられなかった。

4) pHの影響

リジンと糖の反応には多分にpHの影響が大きいことを考え試験した。なお以下の実験には糖としてグルコースを主として用いた。

リジン20 mg, グルコース50 mg, それにpHの異なる緩衝液を各14 ml加えて、 110°C , 60分加熱した。処理液をpH 5.2に調整してのち液量を20 mlとし、残存リジン量を測定した。

緩衝液にはリン酸系のものを用いた。この結果は第2図のとおりで、リジンの減少は酸性で少なく、アルカリ性になるほど多くなった。着色も液のpHが高くなるほど強くなった。これはアミノ・カルボニール反応の特性とよく一致するものである。^{11,14)}

次に強酸性側において調べた。加藤ら⁹⁾はクエン酸性ではアミノ酸と糖の反応が促進され着色がおけると述べている。そこでクエン酸系溶液中で反応させた。各々のpH液はクエン酸の 10^{-3}M 液にNaOH液を加えて調整したものである。

Table 4. Effect of various sugars on the lysine inactivation and the browning. 1.37×10^{-4} M of lysine were heated with 2.74×10^{-4} M of sugar in 20 ml of pH 6.2, 0.05 M phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

Sugar	Treatment	Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at 430 m μ
Non added	unheated	0.878	100	0
Non added	heated	0.878	100	0
Glucose	"	0.820	93.5	0.052
Fructose	"	0.864	98.5	0.076
Galactose	"	0.832	94.8	0.085
Maltose	"	0.850	97.0	0.053
Sucrose	"	0.869	99.0	0.014
Lactose	"	0.820	93.5	0.032
Xylose	"	0.794	90.4	0.151

Table 5. Effect of glucose concentration on the lysine inactivation. 1.39×10^{-4} M of lysine were heated with 1.37×10^{-4} M, 2.74×10^{-4} M, 5.47×10^{-4} M, 8.22×10^{-4} M, 1.09×10^{-3} M and 1.37×10^{-3} M of glucose in 20 ml of 0.05 M phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

Glucose	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Absorbance at 430 m μ
		Before treatment	After treatment			
Non added	unheated	7.28	7.28	0.986	100	0
Non added	"	7.28	7.15	0.985	100	0
1 M *	"	7.28	7.15	0.936	94.9	0.050
2 M	"	7.28	7.08	0.879	89.2	0.122
4 M	"	7.28	7.04	0.835	84.7	0.275
6 M	"	7.28	7.00	0.783	79.4	0.440
8 M	"	7.28	6.99	0.683	69.2	0.574
10 M	"	7.28	6.90	0.669	67.8	0.780

* Mol-ratio per lysine

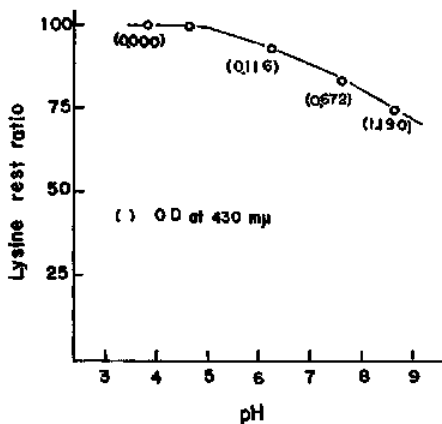


Fig. 2. Effect of pH on the lysine inactivation in a dilute glucose solution. 20 mg of lysine and 50 mg of glucose were heated in 20 ml of buffer solution at 110°C for 1 hr. pH 3.8—0.05 M acetate buffer, pH 4.6~7.6—0.05 M phosphate buffer, pH 8.3—0.05 M phosphate-NaOH buffer.

その結果 (第6表) をみるに、着色は全くみられないが、リジンは減少していた。リジンの減少がありながら着色がないことは、この反応はアルカリ側でおこる反応とは異なるのかも知れない。すなわちメラノイジンまで達しないような反応によつてリジンが減少しているものと考えられる。

更にクエン酸の量がリジン—糖反応におよぼす影響を調べた (第7表)。各々のクエン酸溶液は NaOH 液によつて pH 3.0 に調整し pH による影響を少なくした。即ち水素イオン濃度は同じにして測定した。加熱された液は全く着色しなかつたが、クエン酸量が増すにつれてリジンは減少していた。リジンが66%にまで減少してもなお着色しないことは中性、微アルカリ側でおこるリジン—糖反応とは異なるものと考えた。なお加藤ら⁹⁾は酸性で糖は5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)に変化し、これがアミノ酸と反応し、このときクエン酸 [H⁺] は前反応を促進すると述べているが、同時にクエン酸も減少することを測定している。第7表最下段の反応系でみられるように糖を含

Table 6. Effect of pH on the lysine inactivation and the browning in lysine-glucose-citric acid system. 20 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated in 20 ml of 1.0×10^{-3} M citrate solution at 110°C for 1 hr.

pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at 430 m μ
Before treatment	After treatment			
1.89	2.22	0.936	92.1	0
2.20	2.50	0.919	90.4	0
2.70	2.80	0.896	88.2	0
3.10	3.15	0.947	93.2	0
3.50	3.63	0.998	98.0	0
4.01	4.20	0.940	92.5	0
5.00	5.00	0.852	83.8	0
Unheated		1.016	100.0	—

Table 7. Effect of concentration of citric acid on the lysine inactivation and the browning in lysine-glucose system. 20 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated in 20 ml of citrate solution at 110°C for 1 hr.

Citrate added	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at 430 m μ
		Before treatment	After treatment			
Non added 0.2 $\times 10^{-4}$ M 1.0 $\times 10^{-4}$ 2.0 $\times 10^{-4}$ 1.0 $\times 10^{-3}$ 2.0 $\times 10^{-3}$ 6.0 $\times 10^{-3}$	unheated	3.00	3.00	1.016	100	0
	heated	3.00	3.30	0.992	97.6	0
	"	3.15	3.00	0.933	91.8	0
	"	3.40	3.30	0.916	90.1	0
	"	3.10	3.00	0.886	87.2	0
	"	3.00	3.00	0.858	84.4	0
	"	3.00	3.20	0.679	66.8	0
	Citric acid 1.0 $\times 10^{-3}$ M+lysine	heated	3.00	3.00	0.885	87.0

Table 8. Effect of various buffers on the lysine inactivation in a dilute glucose solution. 20 mg of lysine were heated with 200 mg of glucose in 20 ml of 0.05 M buffer solution at 110°C for 1 hr.

Buffer	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at 430 m μ
		Before treatment	After treatment			
Distilled water	unheated	7.20	6.70	0.980	100	0.020
Distilled water	heated	7.20	6.60	0.948	96.7	0.015
Na-Phosphate	"	7.09	7.00	0.697	71.1	0.710
Tris	"	7.00	7.00	0.881	89.9	0.015
Na-Citrate	"	7.12	6.75	0.735	75.1	0.248
Citric acid-Phosphate	"	7.12	7.00	0.651	66.5	1.495
Borate-NaCl	"	6.80	6.19	0.826	84.3	0.275
Veronal-HCl	"	7.12	6.91	0.675	68.9	0.016

まないうリジン-クエン酸系のみでもリジンが減少していること、pHは3.0で同じでもクエン酸量を増すとリジン減少は増すこと、などからみてリジンはクエン酸とも反応するのではなからうか。加藤らは室温に長時間放置したものであり、われわれのは110°C、60分加熱という過激な条件なので前者の反応機構と共に他の反応もおきているのかも知れない。

5) 緩衝液の種類と濃度の影響

上記の pH による影響を試験していたら、使用する緩衝液の種類と濃度によつてリジン-糖反応はかなりの影響を受けることがわかつたので、これについて調べた。

a) 緩衝液の種類による影響

リジン20 mg, グルコース 200 mgを種々の緩衝液 20 ml にとかして、110°C、60分加熱して残存リジン量を求めた。その結果は第8表のとおりである。

使用した緩衝液の種類でリジン減少量および液の着色は異なり、クエン酸-リン酸塩系で最もリジンが減少しており、ついでリン酸塩系で減少していた。反対にトリス緩衝液ではリジンの減少および着色は弱かつた。またリジンの減少と液の着色と比例しないものが

あつた。これはリジンに糖が反応しても着色物質の生成まで反応が進まないで、中間物で反応が止つたためと考えられる(ペロナル緩衝液)。

b) リン酸緩衝液の種類による影響

リン酸塩でもオルソ、メタ、ピロリン酸でどのように異なるかを調べた。測定方法は前と同じであるが、pH は全て 7.0 で行なつた。

その結果は第9表のとおりで、オルソリン酸でリジンの減少は著しく促進され、メタリン酸、ピロリン酸がこれに次いでいた。着色もリジンの減少に比例していた。永山¹⁷⁾の成績と多少異なる点はあるが、リン酸塩がこの反応を強く促進する点では一致している。

何故リン酸がリジン-糖反応を促進するかは明らかでない。すでにリン酸は糖液の着色を促進することが知られているので、¹⁷⁾ リン酸はリジン-糖反応で糖の活性化を促すものと考えられる。例えばリン酸がグルコースから 5-ヒドロキシメチルフルフラールに変わる反応を促進し、これがリジンと反応することが考えられる。

c) リン酸緩衝液の濃度による影響

リン酸塩の存在はリジンと糖の反応を促進させるこ

Table 9. Effect of various phosphates on the lysine inactivation and the browning in the glucose-lysine system. 20 mg of lysine were heated with 200 mg of glucose in 20 ml of 0.05 M phosphate solution at 110°C for 1 hr.

Phosphate	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Absorbance at 430 m μ
		Before treatment	After treatment			
Water	unheated	7.00	7.00	1.014	100	0.002
Water	heated	7.00	6.85	0.960	94.6	0.003
Ortho phosphate	"	7.00	6.92	0.628	62.2	1.346
Meta phosphate	"	7.02	6.50	0.754	74.4	0.820
Pyro phosphate	"	7.00	6.50	0.758	74.7	0.710

Table 10. Effect of the concentration of phosphate buffer solution on the lysine inactivation and the browning in a dilute glucose solution. 20 mg of lysine were heated with 200 mg of glucose in 20 ml of each buffer solution at 110°C for 1 hr.

Concentration of buffer solution	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at 43b m μ
		Before treatment	After treatment			
Distilled water	unheated	7.20	6.70	0.980	100	0.020
Distilled water	heated	7.20	6.60	0.948	96.7	0.015
0.01 M	"	7.00	6.75	0.843	86.0	0.176
0.02 M	"	7.00	6.80	0.798	81.4	0.324
0.05 M	"	7.00	6.90	0.727	75.3	0.579
0.10 M	"	7.09	6.75	0.697	71.1	0.714

とがわかつたので、次に濃度との関係を調べた。反応条件は前の実験と同じで、ただリン酸緩衝液の濃度を種々変えて反応させた。その結果は第10表のとおりでリン酸塩の濃度が濃くなるほどリジンの減少は大きくなり、液の着色も強くなつた。リン酸塩の濃度を10倍濃くすると着色は約4倍に増した。

6) 加熱温度の影響

加熱温度によつて、リジンの減少および着色にどの程度の差がみられるかを調べた。

リジン20 mg, グルコース200 mgを pH 6.2, pH 7.0の0.05 Mリン酸緩衝液にとかし各温度で60分加熱して、残存リジン量を調べた。その結果は第3図のようである。

pH 7では50°C, 60分処理ですでにリジンの減少がみられ、80°C, 100°Cと加熱温度が上るにつれてリジンの減少が著しくなり、120°Cでは40%以上のリジンが損失していた。

着色も加熱温度が上るにつれて強くなつており、特に100°C以上の処理で急激に着色が強くなつた。pH 6.2において、100°C以下の処理ではリジンの減少はほとんどみられないが、100°C以上に処理するとリジンの減少がみられた。

7) リジン-グルコース反応への他のアミノ酸の影響

リジンとグルコースの反応に他のアミノ酸の共存が

どのように影響するかを調べた。

リジン 1.37×10^{-4} M, グルコース 1.37×10^{-3} Mに他のアミノ酸をリジンと等モル加えて、20 mlのpH 7.0, 0.05 Mリン酸緩衝液にとかして、110°C, 60分加熱した。

その結果は第11表のとおりで、リジン-グルコース反応に対して他のアミノ酸の共存は可成り影響しており、トリプトファン、セリン、チロシンが反応を促進しており、反対にシスチン、グルタミン酸が抑制していた。特にトリプトファンの促進、シスチンの抑制が顕著であつた。シスチンの存在は液の着色を半分以下にするので、食品にリジンを添加するさいシスチンを一緒に加えて着色を防止する方法も考えられるが、加熱加工する食品では香りを悪くした。

8) 金属イオンの影響

このような反応には金属イオンの影響が考えられるので、これについて調べた。

リジン20 mg, グルコース200 mgをpH 7の0.05 Mリン酸緩衝液20 mlにとかし、それに各種の金属塩を 10^{-4} M加えて、110°C, 60分加熱した。この結果は第12表のとおりである。Fe⁺⁺⁺はリジンの減少を多少促進したが、Ca⁺⁺, Mg⁺⁺は抑制した。なおMg, Ca, Fe, Znを反応系に加えたなら沈澱が生じた。

Mg, Caがどのような機構でこの反応を抑制するの

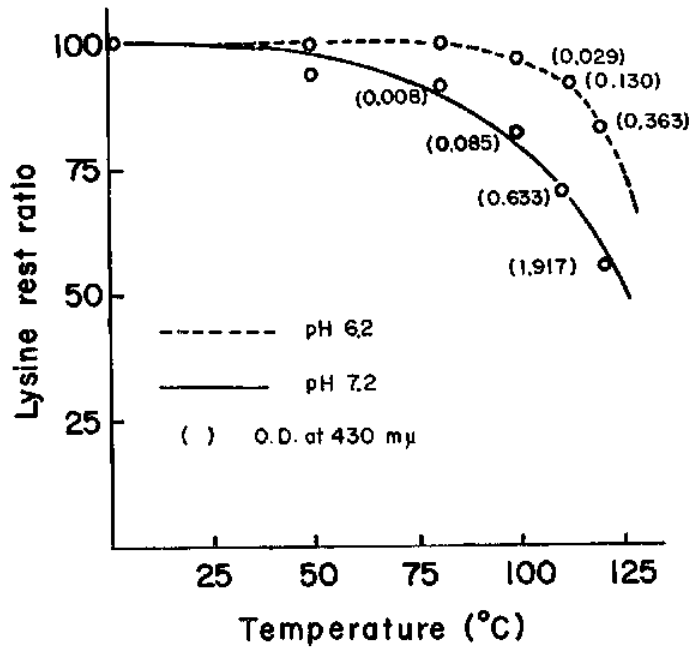


Fig. 3. Effect of heating temperature on the lysine inactivation in a dilute glucose solution. 20 mg of lysine were heated with 200 mg of glucose in 20 ml of pH 7.0, 0.05 M phosphate buffer solution for 1 hr.

Table 11. Effect of various amino acids on the lysine-glucose reaction and the browning. 1.37×10^{-3} M of glucose and 1.37×10^{-4} M of lysine were heated with 1.37×10^{-4} M of various amino acids in 20 ml of 0.05 M phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

Amino acid	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at 430 m μ
		Before treatment	After treatment			
Non added	unheated	7.10	7.10	0.969	100	0.000
Non added	heated	7.10	6.85	0.777	79.4	0.620
Glycine	"	7.10	6.85	0.789	81.4	0.660
Alanine	"	7.10	6.80	0.752	77.6	0.670
Serine	"	7.05	6.80	0.694	71.6	0.685
Threonine	"	7.00	6.80	0.766	79.0	0.620
Cystine	"	7.00	6.80	0.833	85.9	0.260
Glutamic acid	"	6.90	6.65	0.812	83.8	0.475
Histidine	"	6.90	6.70	0.769	78.9	0.573
Tyrosine	"	7.10	6.85	0.729	75.2	0.739
Tryptophan	"	7.10	6.85	0.704	72.6	0.902
Glucose	heated	7.10	7.00	—	—	0.105

かを調べるため、Mgを多量に反応系に加えてみた(第13表)。そして多量に加えるときは完全にリジンの減少を抑えることを知った。永山¹⁷⁾がすでにCaはアミノ酸-糖-リン酸緩衝液系の着色を抑えると報告しているが、この原因をpHの低下で考えている。この実験ではpHの低下はみられなかつたので、Ca、Mgがリン酸と反応して不溶性のリン酸塩(白色沈澱の出現)をつくり、反応促進作用を持つリン酸を系外に除

去するためこのような現象がおきたのではなからうか。しかし Tris 緩衝液中でも多少着色を抑えていたので、他の作用も少しは考えられる。

3. リジンと食品中に含まれる糖以外の物質との反応

リジンと反応してリジンの損失を促すものは糖ばかりでなく、食品中に含まれるカルボニール化合物、および食品加工のさい発生する物質、特にアルデヒド類が

Table 12. Effect of various metals on the lysine-glucose reaction and the browning. 20 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated with 10^{-4} M of various metal salts in 20 ml of 0.05 M phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

Metal added	Treatment	Hp		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Absorbance at 430 $m\mu$
		Before treatment*	After treatment			
Non added	unheated	7.20	7.20	0.946	100	0.016
Non added	heated	7.20	7.00	0.727	76.8	0.579
KCl	"	7.20	7.00	0.730	77.1	0.570
MgCl ₂	"	7.15	6.91	0.750	79.3	ppt (white brown)
CaCl ₂	"	7.10	6.90	0.756	79.9	ppt (white brown)
FeCl ₃	"	7.20	6.90	0.697	73.7	ppt (black)
ZnCl ₂	"	7.20	6.93	0.739	78.1	ppt (white)

* Adjusted with NaOH solution.

Table 13. Effect of MgCl₂ at various levels of concentration on the lysine-glucose reaction. 20 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated with MgCl₂ in 20 ml of 0.05 M phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

MgCl ₂	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio
		before treatment†	after treatment		
Non added	unheated	7.05	7.20	0.968	100
Non added	heated	7.09	7.00	0.763	78.8
1 M*(27.85mg)	"	7.02	7.01	0.767	79.2
2 M(55.70)	"	6.98	6.90	0.843	87.0
4 M(111.40)	"	7.12	7.12	0.836	86.3
8 M(222.80)	"	6.63	6.50	0.969	100

* Mol ratio per lysine. † Adjusted with NaOH solution.

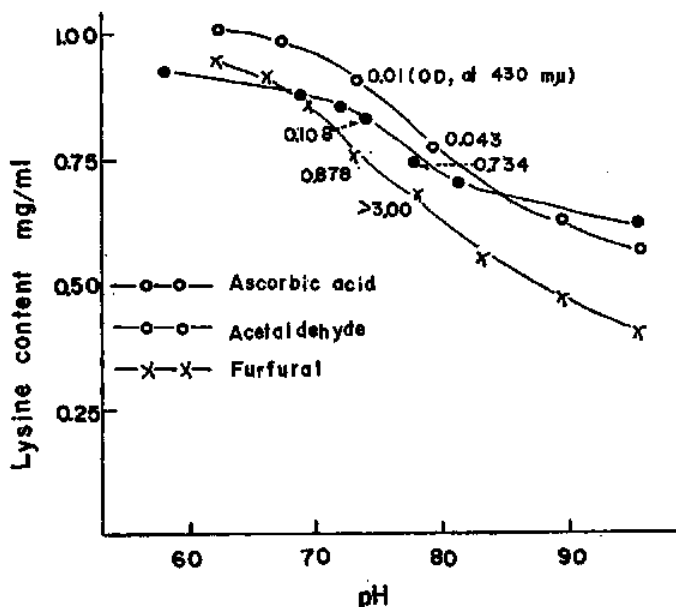


Fig. 4. Effect of ascorbic acid, acetaldehyde and furfural on the lysine inactivation and the browning. 1.37×10^{-4} M of lysine were heated with 2.74×10^{-4} M of carbonyl compounds at 110°C for 1 hr. in 20 ml of phosphate buffer solution at various levels of pH.

考えられる。鎌田ら¹¹⁾はミノの着色がフルフラールとアミノ酸によるものであることを明らかにしており、Linko¹²⁾はパン焙焼中にカルボニール化合物が相当量生成すると述べている。そこで食品に含まれているアスコルビン酸、加工中発生すると思われるアセトアルデヒド、フルフラールについて試験した。

リジン $10^{-4}M$ にこれらの物質を2倍相当モル加え、これに pH を変えた 0.05 M リン酸緩衝液 20 ml を加えて、 $110^{\circ}C$ 、60 分加熱した。

その結果は第4図のとおりで、3物質とも pH 6.2 以下ではさしてリジンと反応しないようであるが、pH が高くなるにつれてリジンの減少は著しくなり、液の着色も強くなつた。リジン-フルフラール液を pH 7.0 以上で加熱すると強い着色がおこつたが、これはフルフラールのみを加熱しても着色が強いことか

らみて、全ての着色がリジン-フルフラール反応によるものとは言えない。

フルフラールはパン焙焼のさいペントースなどから発生することがすでに知られているが、¹²⁾ 後述するリジン強化パンの褐変化はリジンと糖との反応ばかりでなくフルフラールなどとの反応の関与も考えられる。

4. リジンの損失と着色防止の試み

以上の実験で、リジンと糖およびアルデヒド類との反応の諸条件が明らかになつたので、次にリジンの損失と着色の防止法について試験した。

1) ポリリン酸塩の添加による着色防止の試み

さきにリン酸塩はリジン-糖反応を促進することがわかつたが、蛋白質にポリリン酸塩を加えておくと蛋白質中の有効性リジンの損失が防止出来ることもわか

Table 14. Attempts to prevent from the browning of lysine-glucose solution by the addition of polyphosphate. 18 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated with 5, 10, 25, 50, 80, and 100 mg of polyphosphate in 20 ml of 0.05 M phosphate buffer solution at $110^{\circ}C$ for 1 hr.

Polyphosphate added: Mixture of sodium polyphosphate 29 %, sodium metaphosphate 55 %, sodium pyrophosphate 3 %, and sodium phosphate mono basic 13 %.

Polyphosphate	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at $430 m\mu$
		Before treatment	After treatment			
Non added	unheated	6.90	6.90	0.777	100	0
Non added	heated	6.90	6.83	0.693	89.9	0.800
5 mg	"	6.90	6.80	0.711	92.2	0.800
10 mg	"	6.90	6.80	0.711	92.2	0.769
25 mg	"	6.90	6.78	0.711	92.2	0.800
50 mg	"	6.90	6.75	0.712	92.3	0.760
80 mg	"	6.90	6.75	0.707	91.6	0.750
100 mg	"	6.90	6.70	0.699	90.6	0.738

Table 15. Attempts to prevent from the browning of lysine-glucose solution by addition of various polyphosphates. 18 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated with 20 mg of polyphosphate in 20 ml of 0.05 M phosphate buffer solution at $110^{\circ}C$ for 1 hr. Polyphosphate 1-A, 1-B, 1-E, 2-A, 2-C and Menlite were the mixture of three or four kinds of polyphosphates, given from Takeda Co. Adecarin was cyclohexaphosphate, given from Tokai Busan Co.

Polyphosphate	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio	Browning absorbance at $430 m\mu$
		Before treatment	After treatment			
Non added	unheated	7.20	7.20	0.920	100	0.011
Non added	heated	7.20	7.20	0.765	83.1	0.600
1-A	"	7.20	6.91	0.788	85.6	0.575
1-B	"	7.20	6.95	0.754	81.9	0.855
1-E	"	7.20	7.00	0.697	75.7	0.715
2-A	"	7.20	7.03	0.751	81.6	0.608
2-C	"	7.20	6.99	0.815	88.6	0.710
Menlite	"	7.20	6.90	0.736	80.0	0.980
Tripolyphosphate	"	7.20	7.11	0.726	78.8	0.930
Hexametaphosphate	"	7.20	7.00	0.725	84.8	0.555
Adecarin	"	7.20	7.00	0.776	84.3	0.612

つていたので、²⁾蛋白質中の有効性リジンと遊離のリジンでどのように異なるかを調べた。その結果は第14、15表のとおりである。第14表の試験に使用したポリリン酸塩は武田製薬製“メンライト”で小麦粉製品用に造られたもの。第15表のポリリン酸塩の1-A (食品一般用)、1-B (味増用)、1-E (合成酒用)、2-A (ねり製品用)、2-C (ねり製品用)、メンライト (めん類用) は武田製、アデカリンは cyclohexaphosphate で東海物産製の No. 7 のものを用いた。

これらの結果をみると、陰イオン性の基を持つポリリン酸がリジンのアミノ基に何等かの作用を及ぼしてリジンの損失を防ぎ、着色防止の効果があるのではないかと考えたが、蛋白質中のリジンの場合と異なり、遊離のリジンではその効果はみられなかつた。

この場合リン酸緩衝液を用いているので、これを用いないでポリリン酸塩液中で反応させてみたが、反応を促進するものはみられたが、抑制するものはみられなかつた。

2) 界面活性剤による着色防止の試み

陰イオン性界面活性剤はリジンの ϵ -アミノ基に作用することが考えられるので、これらの物質の添加による着色防止の効果調べた。その結果は第16表のとおりで、試験した範囲内では有効なものは見出せなかつた。

5. リジン強化飲料でのリジンの損失とその防止について

最近ヨーグルト、乳酸発酵飲料および果汁類にリジンを添加することが行われ始めているが、添加したリジンが変化して時には飲料が褐変することが問題にな

っている。これらの飲料のほとんどのものが多量の糖分を含むので当然考えられることである。そこでこれについて試験し、リジンの減少と褐変を防ぐ方法について試験した。

供試材料

乳酸発酵飲料：カルピス (カルピス社製)

濃縮オレンジジュース：リボンジュース (サッポロビール社製)

乳酸発酵飲料およびオレンジジュースにリジンを添加して保存した場合のリジン減少量および着色の状態を調べた(第5、6図)。

これらにリジンを加えて5°Cに保存するときはリジンは殆んど変化しないが、オレンジジュースの色調は多少変化していた。しかし30°Cに保存したものではリジンは次第に減少しており、オレンジジュースの色調は変化し、暗褐色をおびてきた。すなわち480 m μ での吸収が少なくなり430 m μ 以下の吸収が増加した(第6図)。乳酸発酵飲料はもともと多少着色しており濁っているので色調変化ははつきり判らなかつた。なお第5図の試験開始直後にみられるリジン含量の上昇は添加リジンの溶解度に関係するものではないかと考えたがはつきりしたことは判らなかつた。数回の実験で毎回みられた現象である。

桜井ら³⁾は果汁の着色はクエン酸が糖アミノ酸反応を促進するためであると述べているが、果汁からクエン酸を除くことは困難なので、保存方法に留意するか着色を防ぐ方法はない。しかしあとで述べるリジン誘導体を添加する方法で着色は相当防止出来る。

Table 16. Attempts to prevent from the browning of lysine-glucose solution by addition of anionic surfactants. 18 mg of lysine and 200 mg of glucose were heated with 50 mg of various surfactants in 20 ml of 0.05 M. phosphate buffer solution at 110°C for 1 hr.

Surfactant (commercial name)	Treatment	pH		Lysine content after treatment (mg/ml)	Lysine rest ratio
		Before treatment	After treatment		
Non added	unheated	7.00	7.00	0.915	100
Non added	heated	7.00	7.00	0.690	75.4
Sorbitan alkyl ester (Sorbon S 40)	"	7.00	6.90	0.704	76.9
" (Sorbon S 60)	"	7.00	6.90	0.690	75.4
" (Sorbon S 80)	"	7.00	6.90	0.656	71.7
Polyoxyethylene sorbitan alkyl ester (Sorbon T 40)	"	7.00	6.90	0.708	77.3
" (Sorbon T 60)	"	7.00	6.90	0.702	76.7
" (Sorbon T 80)	"	7.00	6.90	0.666	72.7
Sucrose fattyacid ester (Nitoester)	"	7.00	6.90	0.684	74.7
Ca. lactyl stearate (Pan Plus)	"	7.00	6.80	0.707	77.3
Mono glyceride (Monogri M)	"	7.00	7.00	0.687	75.1
Silicone oil (KM 75)	"	7.00	6.90	0.485	55.0

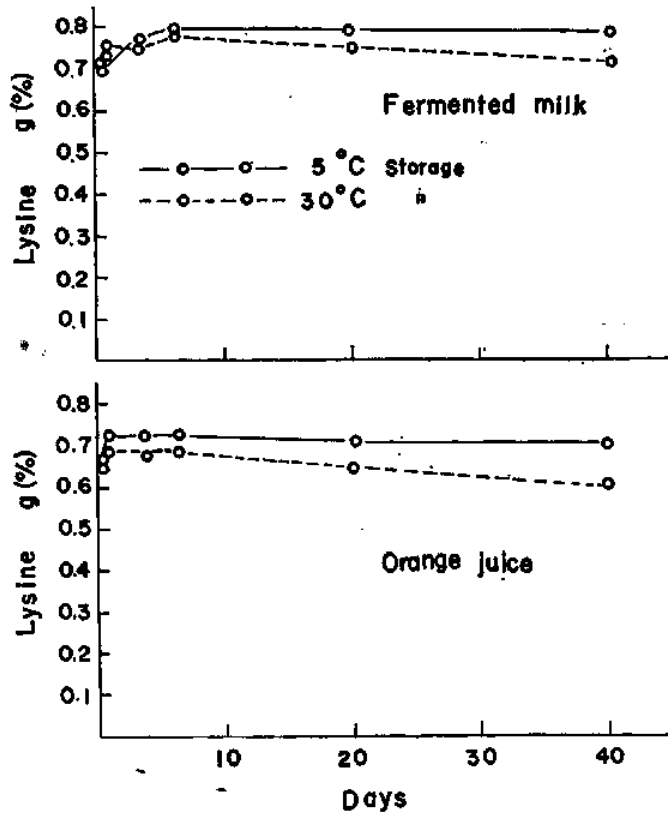


Fig. 5. Destruction of lysine in fermented milk and orange juice during the storage at 5°C and 30°C. 0.8 g of lysine-HCl were added to 100 ml of solution.

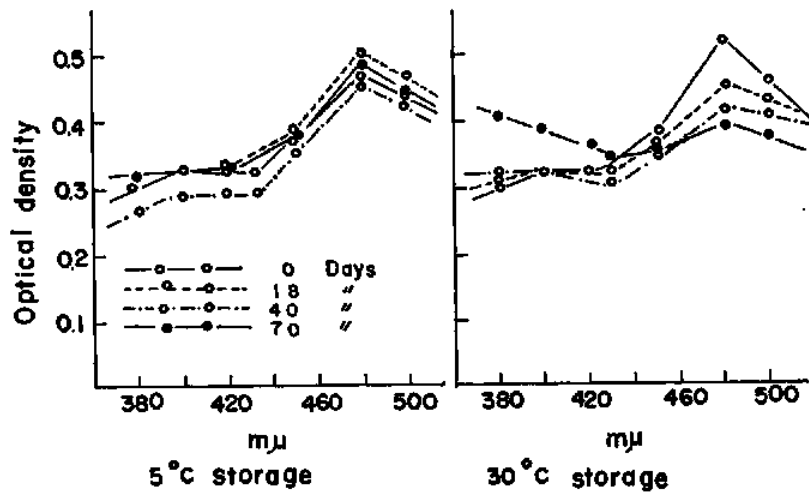


Fig. 6. Spectrum of the lysine-rich orange juice stored for 70 days at 5°C and 30°C.

6. リジン強化パンの着色防止について

小麦蛋白質にはリジンが少ないことから、栄養上リジン強化は大切な問題になっている。しかし、パンにリジンを添加すると着色が強くなり、加えたりジンもかなり損失することが知られている。^{2,4,5,18,22,23,24,25} 甚だしい時には苦味さえ感じてくるので、この問題の解決なくしては高含量のリジン強化パンの製造は困難となっている。そこでパン焙焼時のリジンの損失と着色の状態を調べ、その防止法について試験した。

1) リジン強化パンのリジンの損失と着色パン原料の配合は次のとおりである。

小麦粉	1,000 g	ショートニングオイル	40 g
食塩	20	イースト	25
砂糖	40	水	565 ml

0.2, 0.3, 0.4, 0.6% (以下添加量は全て対小麦粉量で示す) 相当量のリジン塩酸塩を予め仕込水の一部にとかしておき、小麦粉、食塩、砂糖、油、水を混合したものに加えてよく混和させる。あと直捏法でドウ(dough)を造り、180°Cで20分間小型焼器で焼いた。そしてパンの残存リジン量およびパン皮部の着色状況を調べた。

パンのリジン測定法：パンの中央部から5gをとり、これに水35mlを加え、 α -アミラーゼ液4mlを加えて40°Cで2時間振盪してパンをとかした。これを遠心分離して上澄液1mlをとり酵素法でリジン量を求めた。なお用いたアミラーゼ酵素にはリジン脱炭酸酵素を含まないことを前もって確かめた。その結果は第17表のとおりで、リジン損失度は添加量で異なっていたが、15~

Table 17. Lysine destruction and browning in the lysine-rich bread.

Amount of added L-lysine-HCl mg/100g Flour	Lysine-HCl content in crumb after baking (mg)	Lysine rest ratio (%)	Browning in crust
Non added	trace	—	+
200	171	85.4	++
300	247	82.3	+++
400	321	80.3	++++
600	457	76.0	+++++

Table 18. Lysine destruction in crumb and crust of the lysine-rich bread.

Amount of added L-lysine-HCl mg/100 g flour	Lysine-HCl content after baking (mg)	Lysine rest ratio (%)
Bread 1, 500 mg	crumb 417	83.4
" " "	crust 162	32.4
Bread 2, 500 mg	crumb 353	70.6
" " "	crust 136	27.2

24%のリジンが損失していた。着色度(++)は肉眼検査の結果からみてかなり着色しているが市販には差支えない程度で、(++++)は市販出来ない程度のものである。

リジン塩酸塩を仕込水にとかしてドウに加える従来のリジン添加法では添加量が0.3%位が限度でこれ以上になると着色の点から問題がある。

ベルト式大型焼器で焼いたパンの皮部(crust)と内部(crumb)のリジン減少量は第18表のようで、内部で17~30%の減少がみられ、皮部で70%位の減少がみられた。

2) パンの着色を少なくするリジン強化パンの製造試験

〔実験1〕 界面活性剤との共用による方法

界面活性剤を共用するとパンの着色が少なくなるのではないかと考え、前試験の配合以外に第16表の試験に用いた界面活性剤を小麦粉に対しそれぞれ0.5%加え、これにリジン塩酸塩を0.5%加えてドウを造り、200°Cで10分間焼いて、パンの着色防止の効果を調べた。

その結果は、リジン無添加パンの着色度を(+)とすると、リジン0.5%添加(++++)、リジン0.5%+ソルボンT40、0.5%(++)、リジン0.5%+ソルボンT60、0.5%(++)、リジン0.5%+ニットエステル0.5%(++)、他のものは対照と全く変わらないかまたは着色を強くするものも見られた。

上記の3種の界面活性剤の添加はリジン添加によるパンの着色を多少防いでいたが、それ程強いものではない。

〔実験2〕 リジンの添加方法の改良による着色防止

従来はリジン塩酸塩を仕込水にとかしてからドウに加える方法がとられていたが、この方法ではリジンと糖の接触がよく、それだけ反応し易いことが考えられるので、なるべくリジンと糖および焙焼時に発生するフルフラールなどと接触しないような添加の方法を考えた。リジン塩酸塩の添加量は全て0.5%とした。試験の結果は第19表のとおりで、各試験区の内容は次のようである。

1区：リジン無添加のもの。

2区~5区：リジン塩酸塩を仕込水にとかして加える従来の方法で、0.2, 0.3, 0.4, 0.5%加えた。

6区：リジン塩酸塩の微粉末をパン製法に用いるショートニングオイルに前もって懸濁しておいて加える方法。

7区：同様にマーガリンに懸濁してから加える方法

Table 19. Attempts to prevent from the browning of the lysine-rich bread by the improved method on lysine addition.

Method of lysine addition in dough	Amount of added lysine-HCl %, per flour	Browning in crust
1. Non added	—	+ (1.0)
2. Dissolved in water	0.2	++ (2.0)
3. "	0.3	+++ (2.5)
4. "	0.4	++++ (3.0)
5. "	0.5	+++++ (4.0)
6. Suspended in shortening oil	0.5	+++ (3.0)
7. Suspended in margarine	0.5	++++ (3.0)
8. Powder of lysine-HCl	0.5	+++++ (3.5)
9. Coated with hardened oil	0.5	+++ (2.5)
10. Lysine-glutamate	0.5*	+++++ (4.0)
11. ϵ -N-Acetyl-L-lysine	0.5*	++ (2.0)

* Calculated amount

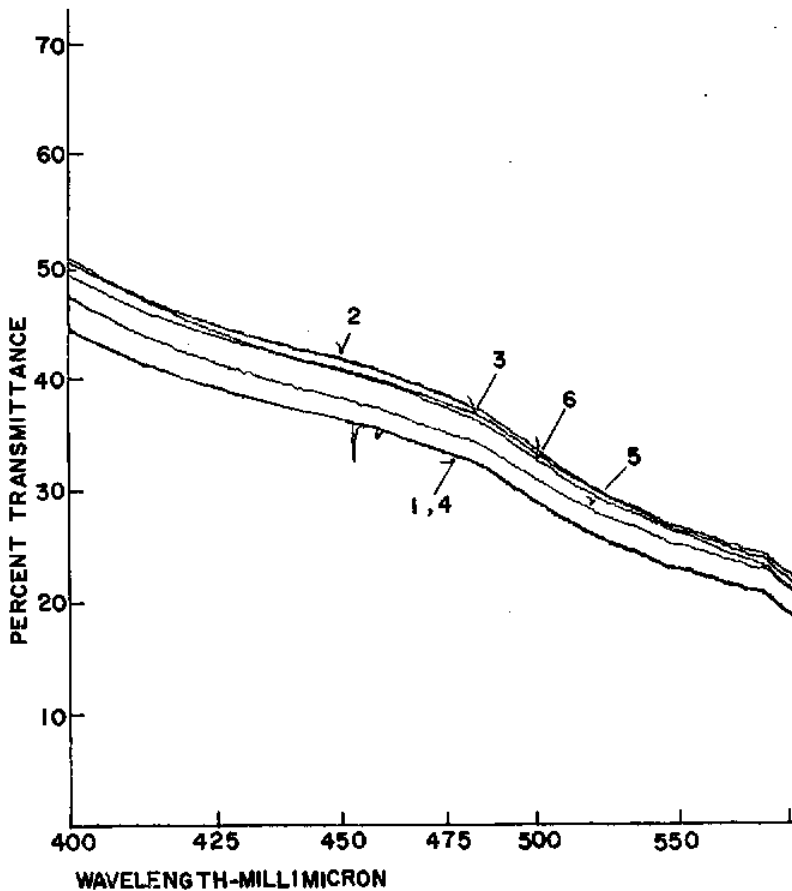


Fig. 7. Change of color of milk powder which was added lysine-HCl and ϵ -N-acetyl-L-lysine, stored for 63 days at room temperature (15~25°C). Spectrum was determined with Multipurpose Spectrophotometer, Shimazu Co. No. 1 and 4: Non added. No. 2: L-Lysine-HCl 0.5%. No. 3: L-Lysine-HCl 1.0%. No. 5: ϵ -N-Acetyl-L-lysine 0.5%. No. 6: ϵ -N-Acetyl-L-lysine 1.0%.

8区：ドウの最後の攪拌の直前にリジン塩酸塩の微粉末をそのままドウに加える方法。

9区：固型油脂およびその他の物質でリジン塩酸塩をコーティングしたものをドウに加える方法。なおこれは硬化油を加温液化させてからリジン粉末を加え、攪拌しながら冷却固化させ、のち細片化して造った。工業的には噴霧固化法で造れる。

その他のパンの製造法は前の試験と同じで、焙焼は200°C、10分間行なつた。

この結果をみるに優劣順位は次のようであつた。

9区>7区>6区>8区

9区のコーティング法が最も優れており、パンの素地も優れていた。リジン添加量が著しく多い時はこの方法によつても着色を防ぐことは出来ないが、0.4~0.5%添加位まではこの方法で優れたリジン強化パンを造ることが出来た。なおコーティングに用いる物質および粒子の大きさも着色に関係を持つようである。

リジンを油に懸濁してからドウに加える方法は完全なものではないが、水にとかして加えるよりも良いので、0.2または0.3%添加量のときに利用出来るものである。

〔実験3〕 リジン誘導体の添加によるリジン強化食品について

リジン強化パンについてはコーティングされたリジンの添加による方法である程度問題は解決されたが、液体食品または粉乳などにはこの方法は適さないのでリジン誘導体の添加を考えた。リジンの α -アミノ基誘導体は栄養的に無価値なことが既に知られているので ϵ -アミノ基の誘導体を考えた。この誘導体にはいろいろあるが生体内でアシラーゼの作用でリジンになる可能性のある ϵ -N-acetyl-L-lysineを合成し、これについて試験した。なおこの物質は栄養的にリジンに代わり得ることが既に数氏により報告されている。^{18,19,20}他に食品添加が許可されている lysine-glutamate の市販品も供試した。

これらの添加によるリジン強化パンの製造試験の結果は第19表のとおりで、 ϵ -N-acetyl-L-lysine を添加したものは殆んど着色がみられず良好な成績が得られた。

しかし lysine-glutamate の添加では着色が強くて、着色防止の効果はみられなかつた。

〔実験4〕 ϵ -N-acetyl-L-lysine 添加粉乳について

市販粉乳にリジン塩酸塩およびアセチルリジンを添加して、室温(9月~10月)で開封のまま63日間放置

して、のち粉乳の着色状態を島津製マルチパーパス自記吸光計で調べた。その結果は第7図のようで、アセチルリジンを添加したものはリジン塩酸塩を加えたものほど着色していないかつた。その違いは肉眼的にもはっきり判別出来た。

最近、植物性食品を栄養的に向上させる目的で食品にリジンを添加することが試みられているが、食品が強着色し、ときにはニガ味さえ生じてその実施を困難にしていた。

リジンは最近発酵法で比較的安価に造られるようになり、リジン強化食品の製造は経済的にも引合う状態になつたが、未だこの着色の問題で製造が行きづまつている。

われわれはこれを解決する目的で、リジンが糖および数種の物質と反応して着色する条件を検討して、これを防ぐ方途を見出す研究を行つた。リジンは主として食品中に含まれる糖類、アルデヒド系物質と反応していわゆるアミノカルボニール反応により着色をおこすことを知り、その条件は pH、糖濃度、処理条件などで左右されることを知つた。食品をなるべく酸性に保ち、加熱などの条件を与えず、保存期間を少なくし、また糖およびカルボニール系物質の添加、発生を少なくすれば良いことがわかつた。しかし例をリジン強化パンの製造にとつても上記の条件に従うことは実際上困難である。

そこで別に着色抑制物質(界面活性剤など)を加えることで、着色を少なくすることを考えたが、この方法によつても実用的に無価値のあるものは見出し得なかつた。

添加される食品の側の条件でなくて、添加するリジンが食品中の反応性を持つ物質、例えば糖などなるべく接触しないような方法をとることが好ましいことを知つた。そして固形食品には油脂などでコーティングされたリジンを添加して加工すると着色が少ないことがわかつた。例えばリジン強化パンの製造のさい、リジン添加量が0.3%以下の時はリジン塩酸塩をショートニングオイルに懸濁して加えるときより着色を少なくし、0.3%以上の時は固形油脂などでコーティングされたリジンを加えて焙焼すると着色が少ないことがわかつた。このように色および味を悪くしないリジン強化パンの製造法を確立した。

液体食品および少しの着色も許されない粉乳などでは、食下されたのち酵素で分解されてリジンになると考えられる ϵ -N-acetyl-L-lysine の添加が好ましいことを知つた。なおこの誘導体については栄養試験が必

要である。

摘 要

1. 食品の栄養価値向上のためリジン強化食品の製造が試みられているが、添加されるリジンが食品中に含まれる糖などと反応して褐変化をおこし、時にはニガ味を生じ、また添加されたリジンが損失するので、これの製造を困難にしている。このリジンの減少と褐変化の条件を検討し、さらにこれの防止法について研究した。

2. ほとんどのアミノ酸は糖と反応して褐変化をおこすが、特にリジンにおいて著しい。これはリジンが α -アミノ基のほかに反応性に富む ϵ -アミノ基を持つためと考えられる。

リジンと糖の反応の状態は次のようであった。

糖の種類との関係：5炭糖が最も強くリジンと反応し、次に6炭糖、2炭糖の順であった。

糖の濃度：糖の濃度が濃くなるほど着色は強くなった(1~10M相当量)。またリジンの減少もそれに従った。

pHとの関係：クエン酸系緩衝液(pH1.8~5.0)ではリジンの減少はみられるが、全く着色せず、リン酸緩衝液(pH 3.8~8.6)ではアルカリ性になるほど着色が強くなり、リジンの減少度もそれに比例していた。酸性とアルカリ性でおこるリジン-糖反応は異なる機構によるものと考えた。

緩衝液による影響：使用した緩衝液の種類および濃度によつてリジン減少度および着色度が異なった。リン酸系、クエン酸系は反応を促進し、トリス系では反応が弱かった。

加熱条件との関係：100°Cまでの加熱では着色はそれ程強くないが、これを越すと急に強く着色し、リジンも減少した。

共存する他のアミノ酸との関係：リジン-グルコース系にトリプトファン、セリン、チロシン、が共存すると反応は促進され、シスチン、グルタミン酸が共存すると抑制された。

金属イオンとの関係：Fe⁺⁺⁺イオンの共存は反応を促進し、Ca⁺⁺ Mg⁺⁺イオンは反応を抑制した。

3. リジンは糖ばかりでなく、食品加工中に発生すると考えられるアセトアルデヒド、フルフラールなどのカルボニール化合物と強く反応して、褐変化がおこった。それは酸性で弱くアルカリ性で強かった。

4. リジンの損失と褐変化を防ぐ目的で、リジンのアミノ基に何らかの影響をおよぼすと考えられるポリ

リン酸塩、陰イオン性界面活性剤をリジンと一緒に加えることを試みたが、着色防止の効果はみられなかった。

5. 乳酸発酵飲料およびオレンジジュースなどの酸性飲料にリジンを加えて5°Cに保存すると着色はおこらないが、室温(30°C)に1ヶ月以上おくとリジンの減少および液の着色がみられた。

6. 従来のリジン強化パンの製造法によると、添加されたリジンの20~30%は損失し、リジンを0.3%以上加えると市販出来ない位に着色することがわかった。そこで着色しないリジン強化パンの製造法について研究した。

従来法ではリジン塩酸塩を仕込水にかかしてからパン生地に加えていたが、これを改良しリジンを前もつて生地に加えるショートニングオイルに懸濁してから加えると着色が少なく、パンの他の性質も良好であった。またリジン塩酸塩を固形油脂などでコーティングしてからパン生地に加えると着色がより少なかった。またリジンの ϵ -アミノ基誘導体である ϵ -N-acetyl-L-lysineを添加するリジン強化食品の製造法を見出した。

本研究を行なうにあたり種々御指導いただいた和田教授ならびに実験に協力された西日本製パンKKに対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) Gale, E. F. and Helen, M. R., 1944. *Biochem. J.*, **38**, 232.
- 2) Gorbach, G. und Regula, E., 1964. *Fette · Seifen Anstrichmittel*, **66**(11), 920.
- 3) 稲神 馨, 堀井正治, 1965, 九大農学芸誌, **22**(2), 191.
- 4) Jansen, G. R., Ehle, S. R. and Hause, N. L., 1964. *Food Technology*, **8**(3), 109.
- 5) Jansen, G. R., Ehle, S. R. and Hause, N. L., 1964. *Food Technology*, **8**(3), 114.
- 6) Joslyn, M. A., 1957. *Food Research*, **22**, 1.
- 7) 鎌田栄基, 桜井芳人, 1957. 農産加工技術誌, **4**(8), 219, 216.
- 8) 鎌田栄基, 中野政弘, 1961. 農産加工技術誌, **8**(2), 75.
- 9) 加藤博通, 桜井芳人, 1964. 農化誌, **38**, 536.
- 10) 小林忠之, 渡辺厚, 荒時義和, 吉野厚次, 1958. 栄養と食糧誌, **11**(4), 5.
- 11) Lento, H. G., Underwood, J. C. and Willits, C. O., 1958. *Food Research*, **23**, 68.
- 12) Linko, Y. Y. and Johnson, J. A., 1963. *J. Agr. Food Chem.*, **11**(2), 150.

- 13) 前田清一, 江口貞也, 佐々木裕, 1960. 農産加工技術誌, **7**(4), 166.
- 14) 前田清一, 佐々木裕, 鎌田光雄, 吉越照雄. 1962. 食品工業誌, **9**(7), 15.
- 15) 前田清一, 佐々木裕, 1964. 食品工業誌, **11**(8), 226.
- 16) 永山文男, 1960. 日水産誌, **26**, 1107.
- 17) 永山文男, 1961. 日水産誌, **27**, 34.
- 18) 永山文男, 1962. 日水産誌, **28**, 49.
- 19) Neuberger, A. and Sanger, F., 1943. *Biochem. J.*, **37**, 515.
- 20) Neuberger, A. and Sanger, F., 1944. *Biochem. J.*, **38**, 119.
- 21) Pomeranz, J. A., Johnson, J. A. and Shellenberger, R. S., 1962. *J. Food Sci.*, **27**, 350.
- 22) Rosenberg, H. R. and Edward, L. R., 1951. *J. Nutr.*, **75**, 593.
- 23) Rubenthaler, G., Pomeranz, Y. and Finney, K. F., 1963. *Cereal Chem.*, **40**, 658.
- 24) 佐藤友太郎, 蛇沢春枝, 1953. 栄養と食糧誌, **10**, 371.
- 25) Stevensand, J. M. and McGinnis, J., 1947. *J. Biol. Chem.*, **171**, 431.
- 26) 田村貞八郎, 1965. 食品工業誌, **12**, 256.
- 27) Willits, C. O., Underwood, J. C., Lento, H. G. and Ricciuti, C., 1958. *Food Research*, **23**, 61.
- 28) Zittle, C. A. and Eldred, N. R., 1944. *J. Biol. Chem.*, **156**, 401.

Summary

In order to heighten the nutritional value of food, the lysine-rich food has been made. However, added lysine reacts on sugar in food and results in loss of lysine, browning of food and further bitterness. The condition which causes the loss of lysine and the browning has been examined and the method for preventing it has been studied.

1. Most of amino acids react on sugar and result in the browning, especially in case of addition of lysine it is remarkable. It has been considered that this is due to the fact that lysine has a reactive ϵ -amino group. The conditions of lysine-sugar reaction were as follows: a) Effect of the kind of sugar: Pentose reacted most strongly on lysine and hexose and disaccharide followed. b) Effect of the concentration of sugar: As the concentration of sugar increased, the browning became stronger. c) Effect of pH: The loss of lysine and the browning were weak in acidic solution, but strong in alkaline. d) Effect of buffer solution: According to the kind of buffer solution used and its concentration, the loss of lysine was different. In phosphate buffer solution, the reaction was accelerated but in Tris buffer solution, it was not. e) Effect of heat treatment: In heating up to 100°C, the loss of lysine was not so strong, but over 100°C became strong. f) Effect of other kinds of amino acids: Cystine, glutamic acid and histidine inhibited the lysine-sugar reaction, but tryptophan and tyrosine accelerated it. g) Effect of metal: In the existence of Fe^{+++} ion, the reaction was accelerated, but Ca^{++} and Mg^{++} ion inhibited the reaction.

2. Lysine reacted strongly on not only sugar, but also aldehyde which produced when treating food and resulted in the browning.

3. In order to prevent the loss of lysine and the browning, several surfactants which seemed to give any effect on the amino group of lysine were added to the solution of lysine and sugar, which, afterwards, were heated, but the loss of lysine could not be prevented.

4. The decrease of lysine and the browning on the liquid food added lysine were examined. Adding lysine to fermented milk or orange juice and stored at 5°C, the browning has hardly caused, but at 30°C for more than one month, the decrease of lysine and the browning of liquid have been observed.

5. On the lysine-rich bread made by the usual method which lysine was added to dough with water, 20 to 30 per cent of lysine added was lost and adding 0.3 per cent of lysine to bread, the browning caused up to such a grade that it could not be sold in market. Therefore, the manufacturing method for lysine-rich bread which does not cause the browning has been studied. So far, lysine was dissolved in water and then it was added to dough, however, adding lysine to dough after having suspended it in shortening oil, little browning has been observed. Further, adding it to dough after having coated lysine with hard oil, the browning has been prevented.

6. The manufacturing method for lysine-rich food adding ϵ -N-acetyl-L-lysine instead of lysine has been found, and the browning has been perfectly prevented by this method.

Laboratory of Nutrition,
Faculty of Agriculture,
Kyushu University