

食品加工のさいにおこる蛋白質中の有効性リジンの 損失に関する研究

稲神, 馨
九州大学農学部食糧化学工学科栄養化学教室

堀井, 正治
九州大学農学部食糧化学工学科栄養化学教室

<https://doi.org/10.15017/22966>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 22 (2), pp.191-198, 1966-04. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

食品加工のさいにおこる蛋白質中の有効性 リジンの損失に関する研究*

稲神 馨・堀井 正治

Change of available lysine in food protein by heating and smoking

K. Inagami and M. Horii

リジンは栄養面からみて必須アミノ酸の中でも特に重要なアミノ酸とされている。日本人の食事は未だ主食、副食の概念がはつきりして、食事の主体は主食である穀類に依存している。米、麦などの穀類の蛋白質は他のアミノ酸に比してリジン含量が少なく、肉類蛋白質に較べて穀類蛋白質が栄養的に劣る主な要因をなしている。またリジンは生体内で他のアミノ酸からつくられないのですべてを食物に依存しなければならぬ。このようにリジンは日本人の栄養上重要なアミノ酸の一つである。

食品中の遊離のリジンはもちろん、蛋白質中のリジンも糖類およびカルボニル化合物と反応して栄養的に無価値なリジン誘導体に変化しやすいことが知られるようになり、有効性リジンという言葉が生じた。^{8,12,14)}すなわち有効性リジンは遊離のリジンまたは体内で酵素の作用で遊離リジンに分解可能なものを示しており、反対に栄養的無効リジンは体内で遊離リジンに分解されないものを示している。

Evans, Butts^{10,11)}は大豆蛋白質をグルコースと共に4時間、110°Cに加熱して必須アミノ酸の栄養的有効度を調べ、フェニルアラニン、スレオニン、ロイシン、イソロイシン、バリンは比較的熱に安定であるが、リジンとメチオニンにおいては有効度がそれぞれ84%、41%に減じることを示した。そしてリジンの場合、有効度低下の原因はリジンの破壊と酵素分解への抵抗性が強くなることによるものと考えている。またLea, Hannan¹²⁾はカゼインとグルコースの混合物を37°C、相対湿度70%の環境に放置したところ、リジン残基の側鎖にグルコースが5日後には側鎖の67%に、30日後には90%に結合したと報じている。他方Donoso⁹⁾は加熱処理と蛋白質の栄養価について論じ、

³H-lysine-glucose をマウスに与えたところ、その93%は糞にそのまま排泄されたので、このリジン誘導体は栄養的に無価値と考えた。

リジンは3つの官能基を有しており、特に蛋白質中でもε-アミノ基の大部分は遊離していて極めて反応性に富んでいる。このアミノ残基と糖などがSchiff結合をして、消化酵素による分解を阻害することがリジンの栄養的無効化の主因と考えられた。当初は有効性リジン量の測定に動物飼育試験が用いられたが、上記の考えからCarpenterら^{4,5,6)}は蛋白質中のリジンのアミノ残基を2,4-dinitrofluorobenzeneでDNP化して、あと蛋白質を塩酸で加水分解して比色定量する有効性リジンの測定法を提出した。この後この方法はBruno,³⁾足立ら⁷⁾によつて改良され、この測定値はヒナでの飼育試験の結果とよく一致することが認められた。

最近の食品には種々の物質が配合添加され、また加熱、乾燥などの処理が行なわれている。リジンの失効化に関係すると考えられる糖類およびカルボニル系物質の添加はほとんどの食品で行なわれており、また加熱処理によつてフルフラールなどが生成し、これもリジンの失効に関与するものと考えられる。また燻煙加工はアルデヒド類で蛋白質を処理するようなものでありリジンの減少は当然考えられることである。

食品蛋白質中の有効性リジン量についてはパン、⁷⁾魚肉、^{2,15)}大豆、^{2,10,11)}牛乳蛋白質¹⁰⁾について調べられているが、食品加工面からみた総合的研究は未だ見られないので、これらの点について研究した。その結果を報告する。

実験材料および方法

1. 試料蛋白質の調製

試料には純化が比較的容易で、リジン含量が高い大

* 食糧化学工学科栄養化学教室業績

豆蛋白質を用いた、原料大豆には豆腐製造用として輸入されたイリノイ種を用いた。

生大豆を3倍量の水に一夜浸漬し、これに更に4倍量の食塩水(最終塩濃度1.5%)を加えて磨砕し磨砕液を1時間機械振盪のち一夜静置した。2200 r.p.m., 15分間遠心分離して上澄液を集め、残渣を更に2, 2.5, 3%食塩水で順次抽出して、上と同じ方法で上澄液を集めた。この抽出液(原料大豆の約400倍量)を塩酸でpH 4.5に調整して4°C前後で2日間静置した。沈澱物を集めて3日間セロファン膜で透析した。再び沈澱物を2%食塩水に懸濁させよく攪拌して不溶部分を遠心分離して除き、上澄液のpHを再び4.5に調整して沈澱物を集め、再度2日間透析した。これを凍結乾燥して微粉末にしたものを試料蛋白質とした。

試料は数回にわたって調製したので、多少分析値は異なるが、次のようである。

収 量: 約15% (生大豆に対して)

窒素含量: 13.0~13.5%

全リジン量: 4.75~5.02%

有効性リジン量: 4.50~4.92%

なお全リジン量は試料を塩酸で加水分解したあと、液を中和してその一部をとり、リジン脱炭酸酵素法で求めたものである。有効性リジン量は後述するDNP法で求めた値である。

糖の定性反応の結果は次のとおりである。Molish反応の結果はわずかに陽性であったが、Resorcinol反応およびPinoff反応はすべて陰性で、Bial反応はわずかに陽性を示した。従つて、この試料蛋白質中にはヘキソースはほとんど含まれないが、ペントースは極く少量含まれるものと考えた。

2. 蛋白質中の有効性リジンの定量法

蛋白質中の有効性リジンの定量法はCarpenterら^{4,5,6)}によつて示されたdinitrophenol法(以下DNP法とする)をもとにして、一部を変えた次のような方法によつた。

1) 100 ml容のナス型フラスコに試料蛋白質を0.2 gとり、水8 ml, 重炭酸ナトリウム0.65 gを加え、更に2,4-dinitrofluorobenzene 0.3 ml (0.42 g)を12 mlのエタノールにとかして加え、室温で光線をさけて2時間振盪した。この操作時のpHは8.15であった。蛋白質のDNP化のち容器を沸騰水に4分間つけてエタノールを除き、8.1 N塩酸を24 ml加えて(溶液の塩酸濃度は約6 N)16時間シリコン浴中で加熱して加水分解した。分解液を冷却したのち濾過、洗浄して濾液を200 mlにして次の測定に供した。

2) 10 mlに標線のある2本の共栓試験管A, Bおよび50 mlピーカーCの各々に上記の供試液を2 mlあてとり、それぞれに過酸化物を含まないエーテル5 mlを加えてより振盪して、のちエーテル層を駒込ピペットで除去する。この操作を2回繰返して供試液中に含まれる未反応のdinitrofluorobenzeneなどのエーテル可溶物を除いた。次に試験管を温水に没して水層に残っているエーテルを除去した。水層に1 N塩酸を加えて液量を10 mlとし、この液の435 m μ における吸光度を求め E_a とした。また供試液の代りに水2 mlをとり上と同様に操作して得た吸光度を E_a' とした。一方ピーカーCの液をフェノールフタレインを指示薬として10%水酸化ナトリウム溶液で滴定し、中和に要した水酸化ナトリウム溶液の量を試験管Bに加える。更にpH 8.5の0.95 M炭酸ナトリウム-重炭酸ナトリウム緩衝液およびmethoxycarbonyl chloride 0.05 mlを加えて5~10分間室温で反応させた。のち濃塩酸0.75 mlを加えて液を酸性にし、エーテル洗浄を2回上記の方法によつて行ない、水層を水で10 mlにして435 m μ での吸光度を求め E_b とした。前と同様に供試液の代りに水2 mlをとり上と同様に処理して得た吸光度を E_b' とした。

Methoxycarbonyl chloride 処理によつて ϵ -DNPリジンはエーテル可溶性となり、他のアミノ酸はエーテル不溶性なので、^{3,6)}次の式から有効性リジン量が求められる。

$$(E_a - E_a') - (E_b - E_b')$$

= ϵ -DNP-リジンによる吸光度

そして銅塩法¹⁶⁾で合成した ϵ -DNP-リジン塩酸塩を用いて検量線を作り、それによつてリジンの量を求めた。

実験結果

I. 蛋白質中のリジンの損失と共存する糖との関係

蛋白質の溶液を単独で加熱しても有効性リジンは多少減少するが、¹⁷⁾糖類が共存するとその損失は著しく促進されることが既に知られている。¹¹⁾しかし糖の共存による蛋白質中のリジンの損失は、その反応の条件によつて異なることが考えられるので、これらについて試験した。その結果は次のとおりである。なお以下の実験は次の方法によつた。試料蛋白質0.2 g(窒素として26~28 mg)を100 ml容ナス型フラスコにとり、これに糖を所定量加えて、次に水または緩衝液8 mlを加え、アルミ箔で口をおおい、所定の加熱処理を行なつた。処理蛋白質について前述のDNP法で

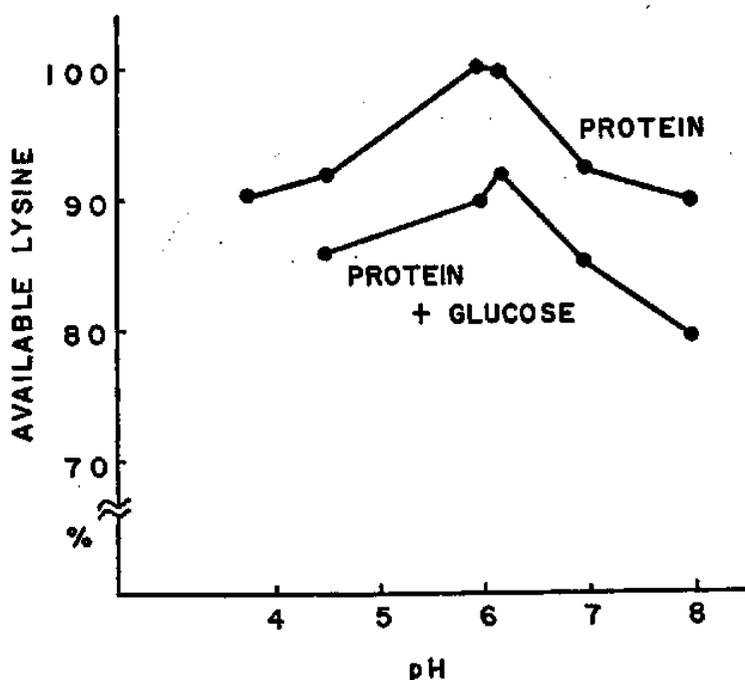


Fig. 1. Effect of pH on heat inactivation of lysine in soybean protein. Treatment: 100°C, 60 min.

有効性リジン量を求めた。

1) pHの影響

蛋白質中のリジンの損失は主としてε-アミノ基に他の物質が結合することによつておこると言われている。この反応はpHにより影響を受けることが考えられるのでこれについて試験した。

試料蛋白質0.2gを糖の共存なしにpH3.8の0.1M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液および4.6, 6.2, 7.0, 8.0の0.1Mリン酸緩衝液にとり、別に試料0.2gにグルコース0.3mMol。(対蛋白質中の有効性リジンの4.6モル相当量)を加えたものに上記の各pH緩衝液を加えて、これらを100°Cで60分処理して、のち有効性リジン量を測定した。なおこの加熱処理はかなり苛酷な処理のようであるが、食品加工ではこの程度の加熱は考えられることである。例えばパン焙焼は180~200°Cで15~30分行なわれている。

この結果は第1図のようである。蛋白質単独の加熱でもpHによつてはかなりの有効性リジンの減少がみられた。pH6.0から6.2ではほとんど減少はみられないが、それより酸性またはアルカリ性になつても有効性リジンの減少がみられた、これはRosenbergら¹⁷⁾の言うリジン自体の分解によるものと考えられる。

第1図でみられるように加糖の場合も酸性側、アル

カリ性側でリジンの減少が著しいが前記の無加糖のさいのリジン自体の分解が加わつておこることを考慮に入れると、糖が加わつたがためにおこる有効性リジンの減少は酸性で弱く、アルカリ性で強い傾向がみられる。これはアミノ-糖反応の条件と一致するもので、蛋白質中のリジンのε-アミノ基に糖が結合したためにおこつた減少と考えられる。

2) 加熱温度の影響

試料蛋白質0.2gにグルコースを蛋白質中の有効性リジンに対し3モル相当量を加えたものに水8mlを加えて所定温度で30分間加熱処理した。また蛋白質の単独加熱についても行なつた。

その結果は第2図のようである。蛋白質単独加熱の時は100°Cまではほとんど有効性リジンの損失はみられないが、それ以上になると急に減少してくる。130°C、30分加熱では糖の有無にかかわらず20%以上の減少がみられた。グルコースを添加したものでは、すでに100°C以下でも有効性リジンの減少がみられ、100°C以上の加熱では急激に減少していた。

3) 共存する糖の量との関係

(1) 100°C, 60分加熱処理

試料蛋白質にグルコース量を変えて加え、それにpH6.2のリン酸緩衝液を加えて100°Cで60分加熱処

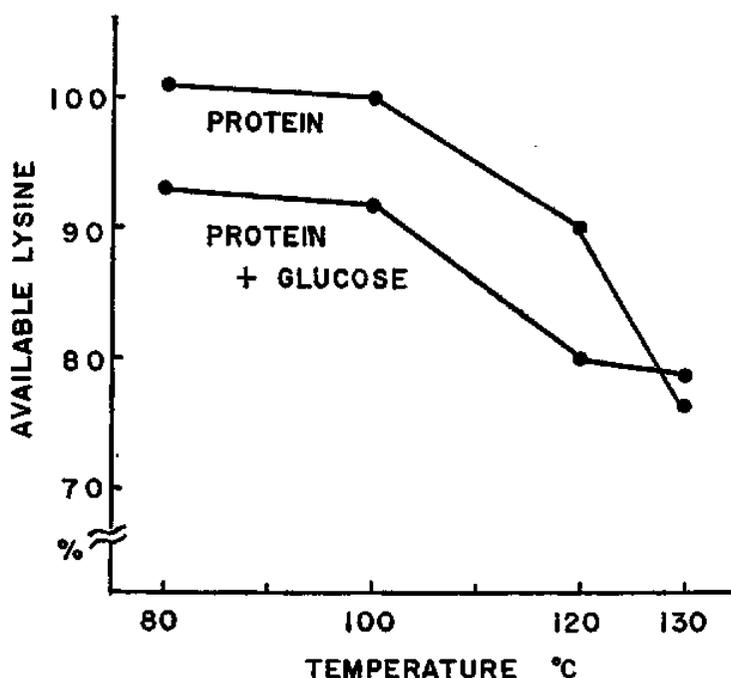


Fig. 2. Effect of heating temperature on inactivation of lysine in soybean protein. Treatment: 30 min., in water.

Table 1. Effect of concentration of added glucose on inactivation of lysine in soybean protein. Treatment: 100°C, 60 min., in pH 6.2.

Glucose added (Mol-ratio)*	Heat treatment		Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
	temp. (°C)	time (min.)		
—	—	—	45.8	0
—	100	60	45.0	0
0.6	100	60	43.2	4
1.1	100	60	43.0	5
1.7	100	60	42.8	5
2.2	100	60	42.4	6
2.8	100	60	42.2	6
4.4	100	60	42.0	7
8.9	100	60	41.9	7
13.3	100	60	38.9	15
17.8	100	60	38.5	15

* per available lysine of protein

理した。それぞれについて有効性リジンを測定した。その結果は第1表のとおりである。これを見るとグルコースの量が増えるにつれて有効性リジンの損失も大きくなり、グルコース添加量が蛋白質中の有効性リジンに対し13モル相当量になると有効性リジンの残存率はほぼ一定になった。この値は加熱温度によつても変わることが考えられたので更に次の実験を行なった。

(2) 120°C, 30分加熱処理

上と同じ方法で行ない、ただ加熱条件を120°C, 30

分処理に変えた。その結果は第2表のとおりである。100°C加熱の場合と異なり、今度はグルコース量が3モル相当量で減少度はほぼ一定になっていた。

以上の実験から蛋白質中の有効性リジン量の減少とグルコースの量との関係は反応条件で異なることが考えられる。

2. 蛋白質中のリジンの損失と共存する糖以外の物質との関係

蛋白質中の有効性リジンの損失に関係するのは糖ば

Table 2. Effect of concentration of added glucose on inactivation of lysine in soybean protein. Treatment: 120°C, 30 min., in pH 6.2.

Glucose added (Mol-ratio)*	Heat treatment temp. (°C)	Heat treatment time (min.)	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
—	—	—	49.2	0
—	100	30	48.0	2
—	120	30	44.3	9
0.6	120	30	42.6	11
1.2	120	30	40.9	15
3.0	120	30	38.5	20
6.1	120	30	38.5	20
12.2	120	30	38.5	20

* per available lysine of protein

Table 3. Inactivation of lysine in soybean protein heated with some compounds. Treatment: 100°C, 60 min.

Compound added (8 Mol-ratio)*	pH of solution	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
—	6.2	45.7	0
Glucose	6.2	41.9	8
Acetaldehyde	6.2	43.3	6
"	7.0	39.3	14
"	7.8	37.5	18
Ascorbic acid	6.2	41.2	10
"	7.0	39.0	15
"	7.8	37.1	19
Furfural	6.2	39.3	14
"	7.0	35.4	23
"	7.8	29.8	35
Erythorbic acid	6.2	38.0	16
Formaldehyde	6.2	19.6	56

* per available lysine of protein.

かりでなく、アルデヒド系物質、レダクトン類なども考えられる。これに類するもので食品中に含まれるものには ascorbic acid, erythorbic acid, また加工過程中に生ずると考えられる formaldehyde, acetaldehyde, furfural などがある。

試料蛋白質に上記の物質を 8 モル相当量 (対有効性リジン量) を加え、更に各 pH のリン酸緩衝液を加えて 100°C, 60 分加熱処理して、のち蛋白質中の有効性リジン量を求めた。その結果は第 3 表のとおりである。

炭水化物を含む食品を加熱したとき生じる可能性のある furfural とリジンは強く反応している。その反応は酸性側では比較的弱い、アルカリ側では強く、リジンの 95% が損失した。また燻煙加工などで考えられる formaldehyde, acetaldehyde もリジンと反応する。特に前者は強く反応して有効性リジン量を半減させていた。ascorbic acid が共存してもリジンの損失がみられるが、その程度は pH により異なり、アルカリ側で損失は大きかった。

3. 蛋白質中のリジンの損失を防止する試み

蛋白質中のリジンが損失するのはリジンのアミノ残基に反応性を持つ物質が結合するためであることがわかつたので、この損失を防止するには反応性を持つ物質を食品に加えないか、加熱などの処理をさければ良いわけであるがそれは食品加工上困難なことである。次の対策は食品中の蛋白質の性状を変えて、アミノ残基の反応性を少なくすることである。これには陰イオン性の物質でアミノ残基と強い親和性を持ち、しかも食品への添加が許されている無害の物質の添加が考えられる。そこでわれわれはポリリン酸塩および食品添加が許されている陰イオン系界面活性剤について試験した。

大豆蛋白質に界面活性剤を 5% (対乾物量, 水分 50% の肉加工品に対しては 2.5% となる) 加え、それに furfural を 13 モル相当量 (対有効性リジン量) 加えて、pH 7.0 に調整して、100°C, 60 分加熱処理して、あと有効性リジン量を求めた。この結果は第 4 表のとおりである。

Table 4. Prevention from heat inactivation of lysine in protein by additions of food additives. Protein was treated at 100°C for 60 min. in pH 7.0 with furfural and additive.

Inactivator (13 Mol-ratio)*	Food additive (5 % to dry protein)	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
—	—	44.2	0
Furfural	—	34.4	22
Furfural+	Sucrose fatty acid ester	36.2	18
"	+Sorbitan fatty acid ester	39.4	11
"	+Glycerin fatty acid ester	35.9	19
"	+Sodium tripolyphosphate	37.6	15
"	+Sodium hexametaphosphate	40.0	9

* per available lysine of protein

Table 5. Inactivation of lysine in soybean protein by the smoking at 65°C.

Time (hr.)	Heat treatment without smoking at 65°C		Smoking at 65°C	
	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
2.5	37.5	18	29.6	35
5.5	35.5	22	25.0	45
7.5	32.9	28	21.6	53

蛋白質に furfural を加えて加熱すると有効性リジンの25%が損失するが、これに第4表のような界面活性剤を加えておくとその損失は少なくなつた。特にヘキサメタリン酸ナトリウムとソルビタンエステルは損失防止の効果が高かつた。これらは中性またはアルカリ性の物質なので試料を酸性にしたため損失が少なくなつたとは考えられないので、これらの添加物が蛋白質のアミノ残基に影響を与え、そのため有効性リジンの損失が少なくなつたものと考えられる。

4. 燻煙加工と有効性リジンの損失

燻煙処理は食品加工でしばしば用いられる方法で、これに用いる燻煙は多くのアルデヒド類を含み、これが食品の保存および香気付与に寄与している。さきの実験でアルデヒド類は蛋白質中の有効性リジンを減少させることがわかつたので、当然燻煙処理はこの点が問題になつてくる。この燻煙処理と蛋白質中の有効性リジンとの関係についてはまづたく知られていないのでこれについて調べた。

1) 大豆蛋白質の燻煙処理と有効性リジン量

セルローズチューブ (Visking Co. 製) に大豆蛋白質 1g とり 1.5 ml の水を加えて練合せたものを試料とした。燻煙処理は小型燻煙器で、カシ材を用いて温燻を行なつた。そして前記の方法によつて蛋白質中の有効性リジン量を求めた。なお対照には同一条件の温度処理のみを行なつたものをつた。その結果は第5

表のとおりである。

加熱処理 (対照区) のみでも有効性リジンは次第に減少して28%まで損失しているが、燻煙処理すると損失は更に著しくなり、7.5時間処理で蛋白質中のリジンの半分は無効化した。これは熱によるリジンの変化と共に燻煙中に含まれるアルデヒド類の作用によるものと考えられる。

2) 獣肉での実験

チューブはソーセージ用の市販のものを用い、獣肉としては脂質の少ない羊肉を用いた。羊肉をよく磨碎して均一な試料を造り、それをチューブに各々8gあてとり、55°Cでカシ材を用いて温燻を行なつた。あとは前と同様に処理した。

その結果は第6表のとおりで、加熱のみで有効性リジンは10%減少しており、それに燻煙処理が加わると30%程減少していた。

3) 燻煙処理による有効性リジンの損失を防止する試み

さきに大豆蛋白質—furfural系の試験で有効性リジンの損失防止の効果がみられた界面活性剤をこの試験に用いた。

試料には水を含む大豆蛋白質 (水分含量65%) 8gとり、これに対し3倍量の添加物を加えてよく練り、チューブに入れて、55°Cで3時間燻煙処理した。その結果は第7表のとおりで、失効防止の効果は弱く

Table 6. Inactivation of lysine in sheep meat by the smoking at 55°C.

Time (hr.)	Heat treatment without smoking at 55°C		Smoking at 55°C	
	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
0	34.6	0	34.6	0
1	34.0	2	31.7	8
2	33.1	4	30.3	12
3	32.1	7	28.0	19
4	31.4	9	23.6	32

Table 7. Attempts to prevent from inactivation of lysine in sheep meat for the smoking by additions of some food additives.

Treatment (at 55°C)	Food additive (3% to meat)	Available lysine content (mg/g-protein)	Lysine inactivated (%)
—	—	13.0	0
Smoking	—	7.9	39
Smoking	Sorbitan fatty acid ester	8.5	34
"	Sodium tripolyphosphate	8.3	36
"	Sucrose fatty acid ester	8.5	34

て、実用化できる程のものではなかつた。

考 察

これまでの実験で、蛋白質単独でも水分を含む状態で加熱すると有効性リジンは減少するが、これに糖やカルボニル化合物が加わると更に減少は著しくなることがわかつた。この蛋白質中の有効性リジンの減少には2つの機作が考えられる。一つは蛋白質のみを加熱した場合におこるもので、100°C 以下の加熱ではほとんどおこらず、それ以上の加熱でおこる反応である。この現象は蛋白質中に混在する微量のペントースの影響によることも考えられるが、蛋白質の精製度にたいして影響されなかつたこと、および130°C で加熱すると糖の有無にかかわらず同じ程度の減少がみられたこと(第2図)などから、100°C 以上の加熱では糖などの共存物質が関与しない反応もおこるものと考えられる。これがどのような反応かは未だ明らかにしていない。

もう一つの反応は、糖やカルボニル化合物が共存する場合のもので、100°C 以下の加熱でおこり(第2図)酸性で弱く、アルカリ性で強く反応する(第3表)。これは蛋白質中のリジンのアミノ残基にこれらの物質が結合するいわゆるアミノカルボニル反応によるものと考えられる。

食品に含まれるか、あるいは食品加工中に発生すると思われるカルボニル化合物、例えば ascorbic acid, furfural などの共存物はアルカリ性では蛋白質中の有効性リジンを減少させるが、酸性ではほとんど影響

しないので、食品加工上留意すべきことである。

アルデヒド類が多量に発生する燻煙処理、すなわち燻製加工すると食品蛋白質中のリジンの30~50%は損失する場合がありますので、リジンに富むとされている獣肉類も燻製品となると再検討を要する。食品の保存および香味付与の点では優れている燻煙加工もリジンに関する限りでは好ましい加工法とは言えない。

本研究を行なうに当り種々御指導いただいた和田正太教授ならびに実験に援助を与えられた山木以和彦氏に対し心から感謝申し上げます。

摘 要

蛋白質中のリジンは糖などと反応して栄養的に無価値なものに変わり易いので、食品加工面から蛋白質中のリジンの損失について検討を加えた。

1) 蛋白質を単独で加熱しても蛋白質の有効性リジンは減少するが、糖が存在するとその程度は著しくなる。そしてリジンの損失には二つの機作が考えられた。一つは蛋白質を単独加熱したときおこるもので、他は糖などが関与する反応である。

2) 有効性リジンの減少度は処理時の pH と関係があり、アルカリ側で減少が甚だしい。また加熱温度が高くなる程多く損失した。そして共存する糖の量が多くなる程減少度は大きくなるが、ある量に達すると一定になつた。その量は処理条件で異なつていた。

3) 食品に含まれる物質、添加されるもの、または加工工程中に発生すると思われる物質である ascorbic acid, erythorbic acid, acetaldehyde,

furfural などの共存は蛋白質の有効性リジンを減少させた。その作用は酸性では弱い、アルカリ側では強いので、この点を食品加工面で考慮すべきである。

4) 蛋白質とフルフラールが反応するとき前もつて食品添加剤ポリリン酸塩または sorbitan fatty acid ester を添加しておくことリジンの損失を防止した。

5) 燻煙加工によつて羊肉中の有効性リジン量は著しく減少した。処理前には有効性リジンが肉 1g 当り 34.6 mg あつたものが、処理後には 23.6 mg に減少した。即ちリジンの約 32% が損失した。

文 献

- 1) 足立 達, 中西武雄, 1958, 日農化誌, **32**, 728.
- 2) 馬場春夫, 1959, 栄研報告, **34**, 38, 1960, 同上, **35**, 22.
- 3) Bruno, D. and Carpenter, K. J., 1957, *Biochem. J.*, **67**, 13.
- 4) Carpenter, K. J. and Ellinger, G. H., 1955, *Ibid.*, **61**, 11.
- 5) Carpenter, K. J., Ellinger, G. M. and Shrimpton, D. H., 1955, *J. Sci. Food Agr.*, **6**, 296.
- 6) Carpenter, K. J., 1960, *Biochem. J.*, **77**, 604.
- 7) Clarke, J. K. and Kennedy, B. M., 1963, *J. Food Sci.*, **28**, 609.
- 8) DeBaum, R. M. and Counors, W. M., 1954, *J. Agr. Food Chem.*, **2**, 524.
- 9) Donoso, G., Lewis, O. A. M. and Payne, P. R., 1962, *J. Sci. Food Agr.*, **17**, 192.
- 10) Evans, R. J. and Butts, H. A., 1948, *J. Biol. Chem.*, **175**, 15.
- 11) Evans, R. J., Bandemer, S. and Bauer, D. H., 1961, *J. Food Sci.*, **26**, 663.
- 12) Gupta, J. et al., 1958, *J. Nutr.*, **64**, 259.
- 13) Lea, C. H. and Hannan, R. S., 1950, *Biochem. Biophys. Acta*, **5**, 433.
- 14) Mauron, J. et al., 1955, *Arch. Biochem. Biophys.*, **59**, 433.
- 15) Olly, J. and Watson, H., 1961, *J. Sci. Food Agr.*, **12**, 316.
- 16) Porter, R. R. and Sanger, F., 1948, *Biochem. J.*, **42**, 287.
- 17) Rosenberg, H. R. and Rohdenburg, E. L., 1951, *J. Nutr.*, **45**, 593.
- 18) 平 宏和, 蛭沢春枝, 杉林敬一郎, 櫻井芳人, 1961, 15 回 栄・食学会大会要旨, 13.
- 19) 津郷友吉, 山内邦男, 吉野梅夫, 1961, 日農化誌, **35**, 888.

Summary

1) The amount of available lysine in food protein which was heated with sugar and treated with smoke was determined, and the relation between these treatment and content of the lysine was examined. The available lysine was determined as ϵ -DNP-lysine by the reaction with 2,4-dinitrofluorobenzene.

2) Ten per cent of the lysine was destroyed when protein was autoclaved 60 minutes at 100°C, in pH 8.0 solution, and 21% when protein plus glucose was autoclaved.

It seems that the available lysine of protein is reduced by two reactions of which one is a destruction of protein and the other is a Maillard reaction.

3) The reduction of available lysine in protein by heating was affected by temperature of treatment, pH of solution and concentration of sugar contained. Twenty per cent of the lysine was destroyed by heating with 3 Mol-ratio of glucose in pH 6.2 solution at 120°C for 30 minutes.

4) Ascorbic acid, erythorbic acid, formaldehyde, acetaldehyde and furfural reduced the available lysine of protein. Nineteen per cent of the lysine was destroyed when protein was autoclaved with ascorbic acid at 100°C for 60 min., in pH 7.8, 56% with formaldehyde in pH 6.2, 35% with furfural in pH 7.8.

5) A striking reduction of available lysine was found in sheep meat when it was exposed to smoke for 4 hrs. at 55°C. One gram of meat heated at the same temperature without smoking contained 34.6 mg of available lysine, but one gram of smoked meat contained 23.6 mg of it, so that the loss of lysine was 32%.

It has been attempted to prevent from the reduction of lysine on smoking by the addition of polyphosphate and sorbitan fatty acid ester.

Laboratory of Nutrition, Faculty of Agriculture
Kyushu University, Fukuoka, Japan