

トリオースレダクトンとアミノ酸との反応による吸収スペクトルの変動

篠原, 和毅
九州大学農学部食糧化学教室

曾, 耀崑
中国文化学院家政学研究所 : 嘉義農業專科学学校農産加工科 : 訪問研究員

大村, 浩久
九州大学農学部食糧化学教室

<https://doi.org/10.15017/23173>

出版情報 : 九州大學農學部學藝雜誌. 29 (1/2), pp.15-21, 1974-09. 九州大學農學部
バージョン :
権利関係 :

トリオースレダクトンとアミノ酸との反応 による吸収スペクトルの変動*

篠原和毅・曾 耀崑[†]・大村浩久

九州大学農学部食糧化学教室

(1974年6月6日受理)

Variation of Absorption Spectra by the Reaction of Triose Reductone with Amino Acids

KAZUKI SHINOHARA, YAW-KUN TSENG
and HIROHISA OMURA

Food Chemistry Institute, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka

トリオースレダクトン (TR) は分子内にエンジオール基 $-C(OH)=C(OH)-$ を有する最も簡単な構造のレダクトンであり、非常に強い還元力を示す。これは種々のアミノ化合物と反応して同じく還元力を有するアミノレダクトンを新たに形成することが知られている (野村, 1961; 野村ら, 1964; H. Euler ら, 1960)。他方これらアミノレダクトンは食品の褐変反応においても重要な中間体として特に注目されている。篠原ら (1974) は食品の褐変に関連して、TR と種々のアミノ酸との反応による褐変について試験し、数種のアミノ酸との反応系において、著しい褐変の進行を認め、また同時に 2,6-ジクロロフェノールインドフェノール (DPI) 還元性、およびニンヒドリン陽性の化合物が生成することを観察した。一方 DPI, すなわち Tillman 試薬による還元力の測定は TR だけでなく生成した縮合物も還元力を示すので、TR の反応性を追跡する場合にはこの方法は必ずしも適当でないと思われる。そこで本報では TR とアミノ酸との反応を TR の特徴的な吸収スペクトルの変動を分光学的に求めることによつて検討した。

実験方法

トリオースレダクトン (TR) 常法 (大村ら, 1974) に従つて調製した。

TR とアミノ酸との反応 篠原ら (1974) と同様

に 25mM TR と同モルのアミノ酸、および 50mM のアミノ酸をおのおの 0.1 M HCl-KCl 緩衝液 (pH 2.0) に溶かし、90°C で4時間反応させた。

紫外吸収スペクトル 常用している島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50 型により自動的に記録して求めた。測定は反応液を 600 倍に希釈して行なつた。

実験結果および考察

25 mM の TR と同モルのアミノ酸 (1:1 反応)、および 50 mM のアミノ酸 (1:2 反応) とをおのおの混合し、90°C で4時間反応させ加熱前と加熱後における吸収スペクトルとその吸光度の変化を追跡することによつて、TR のアミノ酸に対する反応性を検討した。

その結果、TR とアミノ酸との各反応間にまた同一アミノ酸でも 1:1 反応と 1:2 反応の間に、TR の特徴的な吸収に変動が観察された。Figs. 1~6 (Fig. 2 を除く) に TR の吸収の変動が大きな反応例を、また Figs. 7~9 に中程度の反応例を、Figs. 10~12 に小さい反応例を示す。

1. TR と Met との反応

TR と Met との反応における加熱前と加熱後の吸収スペクトル、およびその吸光度の変動を Fig. 1 に示す。反応後では 1:1, 1:2 反応とも TR の特

* レダクトン類の生理的機能に関する研究 (第8報)

[†] 中国文化学院家政学研究所および嘉義農業専科学校農産加工科、現在訪問研究員

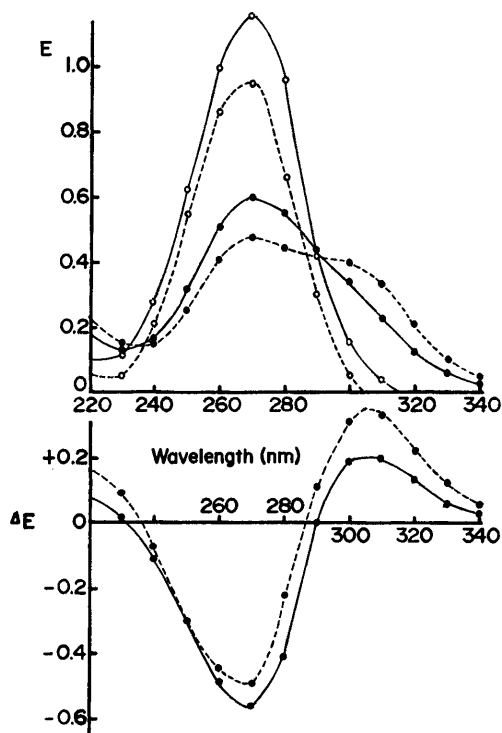


Fig. 1. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and methionine (Met). ○—○, Absorption spectrum at 0 min in TR: Met=25 mM: 25 mM, ●—●, Absorption spectrum and its variation after heating for 4 hrs in TR: Met=25 mM: 25 mM, ○---○, Absorption spectrum at 0 min in TR: Met=25 mM: 50 mM, ●---●, Absorption spectrum and its variation after heating for 4 hrs in TR: Met=25 mM: 50 mM.

The reaction mixture was heated at 90°C for 4 hrs and the absorption spectra were estimated after dilution of 600 times.

微的な 270 nm 付近を中心に著しい吸光度の減少が観察された。篠原ら (1974) は TR と Met との反応によつて、他のアミノ酸に比べると中程度であるが褐変がおこることを報告したが、上記のことから褐変が進行することによつて吸光度が 270 nm 付近を中心に低下する、すなわち反応液中の TR 含量が減少することがわかつた。この低下はアミノ酸を含まない TR 溶液だけを加熱した場合よりも大きかつた (Fig. 2)。また、270 nm 付近の減少と同時に新たに 225 nm、および 310 nm 付近に生成物のものと推定される明白な吸収が認められた。これは前報で報告したように TR と Met との反応により新たな化合物が生成したことを裏づけるものである。また大村ら (未発

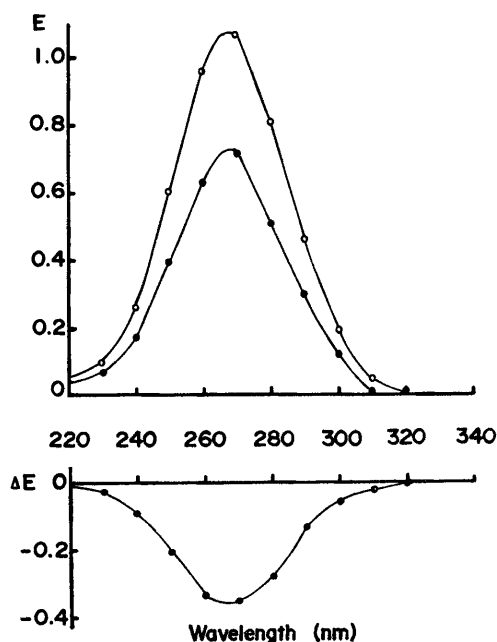


Fig. 2. Absorption spectra and its variation of TR. ○—○, Absorption spectrum at 0 min in 25 mM TR. ●—●, Absorption spectrum and its variation after heating for 4 hrs in 25 mM TR. 25 mM TR was heated at 90°C for 4 hrs and the absorption spectra were estimated.

表) は TR とアミノ酸から縮合物、すなわちアミノレダクトンを得、それが酸性領域で 310 nm に吸収極大をもつことを明らかにしており、これからも 310 nm にみられた吸光度の増加はアミノレダクトン (TR と Met との縮合物) のそれであろうと推定される。

一方 1:2 反応における 270 nm の吸光度の減少と 310 nm を中心とした吸光度の増加の程度は 1:1 反応よりもわずかながら高かつた。また 1:1 反応と 1:2 反応とでは、加熱前の吸光度に明らかな差がみられ、1:2 反応において、TR の吸収がより減少した。これらのことは TR と Met との比率が 1:2 の時には 1:1 よりも反応が速く進行することを意味する。

2. TR と Thr, Glu または Lys との反応

これらの反応系における反応後の吸収スペクトルは 3 者ともほぼ同様な傾向を示し、270 nm を中心とした吸光度の減少がみられたが、特に TR-Thr (Fig. 3), TR-Glu (Fig. 4), TR-Lys (Fig. 5) 系における 1:2 反応で TR の著しい減少が観察された。一方新たな生成物の形成を示す 225 nm、および 310 nm 付近の吸光度の増加も認められ、特に TR-Glu 系

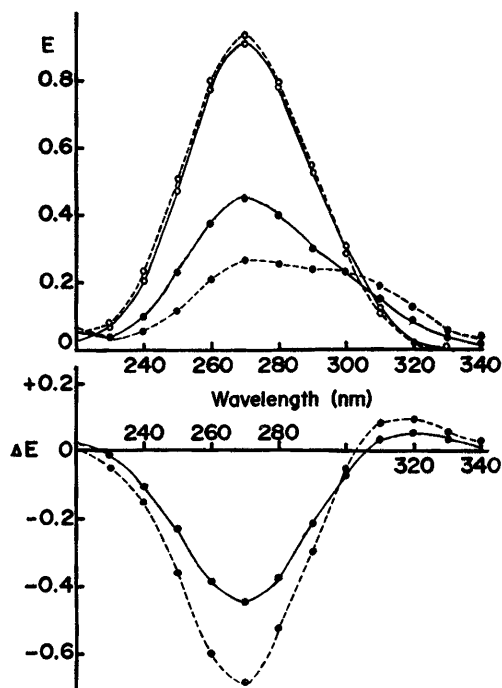


Fig. 3. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and threonine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

の1:2反応において顕著であった。これらの反応系については薄層クロマトグラフィーの結果から、新たな反応生成物(アミノレダクトン)が形成されたことが確認されている。またTR-Lys系の1:1反応と1:2反応において、TR-Met系の場合と同様に加熱前の吸光度に明らかな差がみられ、1:2反応において、TRの吸光度がより低下した。このこともLysとの比が1:2の時がより反応しやすいことを示している。なおTR-Asp系もTR-Lys系と同様な吸収スペクトル、および吸光度の変化を示した。

3. TRとCySHとの反応

TRとCySHとの反応においては、1:1、1:2反応とも加熱4時間でTRの吸収はほとんど消失した(Fig. 6)、このTRの減少は1:1反応において顕著であった。これは前報で示した還元力の低下と同じ傾向である。また生成物を示す310 nm付近の吸収もほとんど認められなかった。しかし、TRの減少速度からみると、TRとCySHとの反応性は他のアミノ酸に比べてより高いことが考えられ、新たな反応生成物の形成を予想し得るが、まだ確認していない。この反応系においても1:1と1:2反応の加熱前の吸光

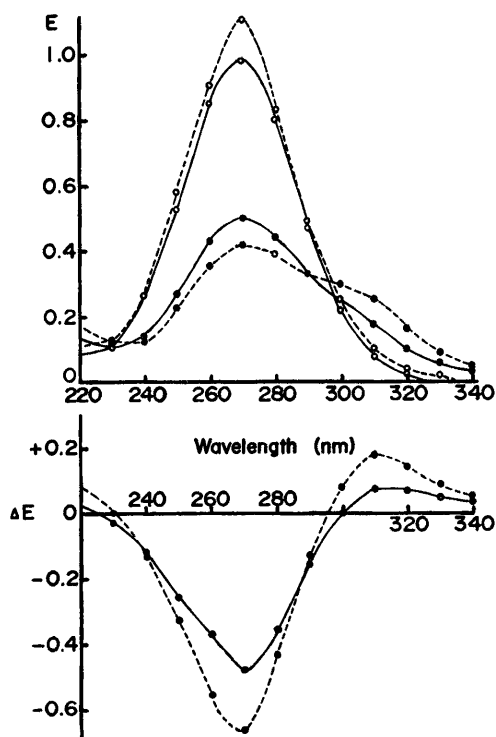


Fig. 4. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and glutamic acid. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

度の差がみられ、1:2反応におけるTRの減少が著しかった。

4. TRとIleu, AlaまたはHisとの反応

これらの反応系でも加熱後TRの減少が観察された(Figs. 7, 8, 9)。3者ともほぼ同程度の減少度であったが前記の反応系ほどではなかった。またTR-His系において極くわずかながら1:1反応の方がTRの減少度が高い傾向がみられたが、概して、3者とも1:1、および1:2反応における270 nmを中心とした吸光度の低下はほぼ同程度であった。

一方、3つの反応系とも225 nm、および310 nm付近の吸光度の増加が観察された。そのなかでもTR-Ileu系、TR-His系の1:2反応において明白なピークが認められた。なおTR-Arg系もこれらの場合と同様な傾向を与えた。

5. TRとGly, Phe,またはValとの反応

今までの反応系に比べて、TR-Gly (Fig.10)、TR-Phe (Fig.11)、TR-Val系の反応における270 nmを中心とした吸光度の減少度は低く、TRだけを加熱

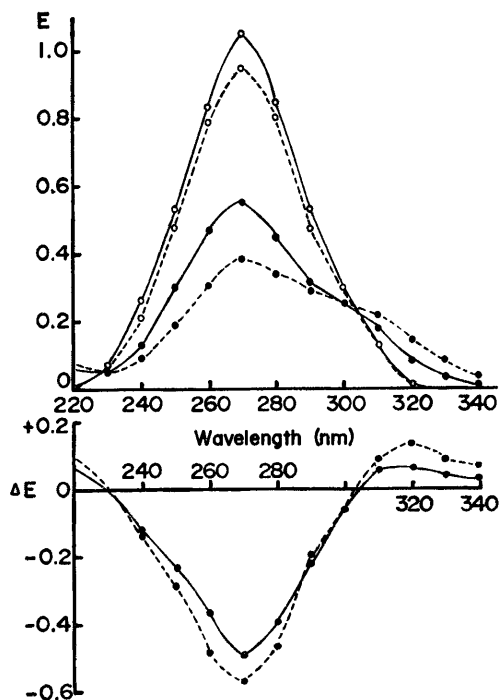


Fig. 5. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and lysine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

した時とほとんど同じ、あるいはそれよりも低いようであった。これらの反応系による褐変度は比較的高く、TRは相当減少することが予想されたが結果はそうではなかった。

一方これらの反応系の1:1反応、および1:2反応においてもTRの吸収の変動に差がみられ、1:2反応において吸光度の低下が著しかった。またこれらの場合にも縮合物の生成を示す225 nm、および310 nm付近の吸光度が増加した。この増加も1:2反応で高かった。なおPheはそれ自身紫外吸収をもつが、600倍希釈ではほとんど270 nm付近には吸収は認められず、わずかに225 nm付近に吸収が観察される程度であった。

TR-Leuの場合もこれらとほぼ同様の傾向を示した。

6. TRとTryとの反応

Fig. 12に吸収スペクトル、およびその吸光度の変動を示す。Try自身は強い紫外吸収をもち、TRの吸収と重なるのでTRとTryとの反応における吸光度の変動は不正確さを伴うが、TRを含まないTry溶液だけを4時間加熱して、加熱前と加熱後の吸収ス

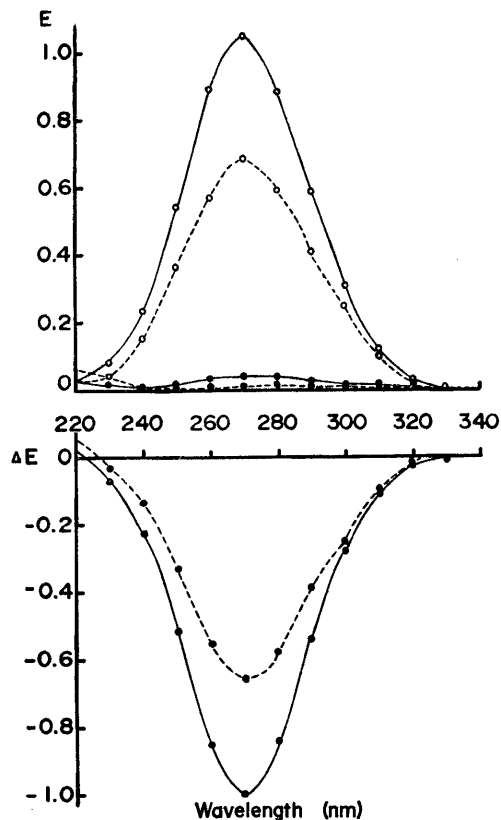


Fig. 6. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and cysteine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

ペクトルをとり、TR-Try系の加熱前後の吸光度から差し引いた結果、吸光度の変動は250 nmより長波長側ではFig. 12に示すような変動であった。

TRとTryとの反応におけるTRの減少度は他のアミノ酸系に比べて低かった。一方310 nm付近の吸光度は明らかに増加しており、縮合物が生成したことを示している。また270 nmを中心とした減少と310 nm付近の増加は1:2反応において顕著であった。

以上、TRと種々のアミノ酸との反応における吸収スペクトル、およびその吸光度の変動について検討してきたが、一般に褐変が進行することによって、270 nmを中心とした吸光度の減少、すなわち反応液中のTRの含量が減少する傾向がみられた。また同時にアミノレダクトンの生成を示す310 nm付近の吸光度の増加が観察された。これらの現象はCySHの場合を除いて特に1:2反応において顕著であった。

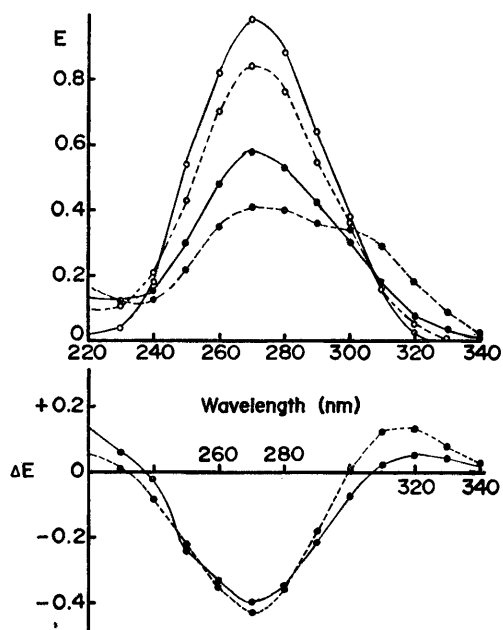


Fig. 7. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and isoleucine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

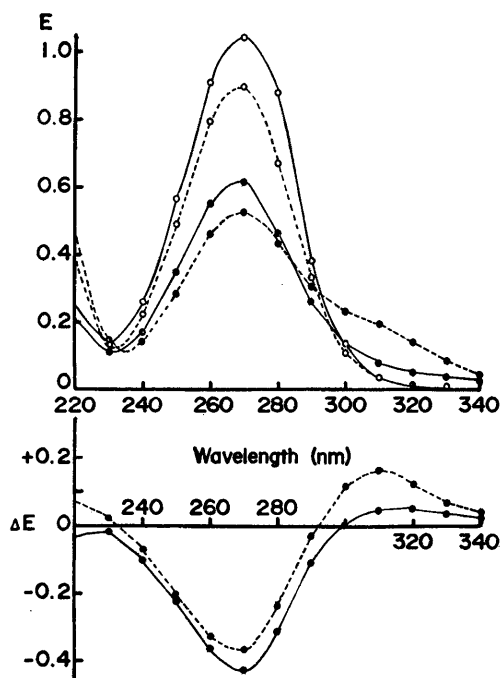


Fig. 9. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and histidine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

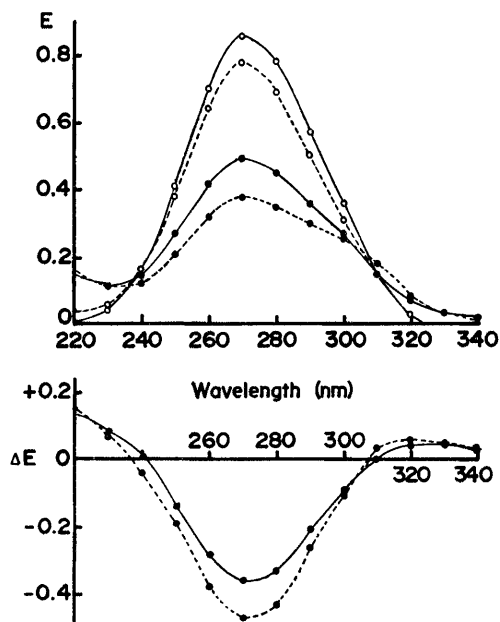


Fig. 8. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and alanine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

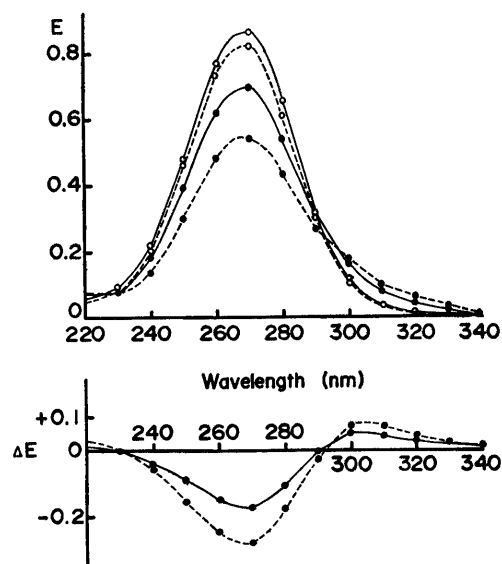


Fig. 10. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and glycine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

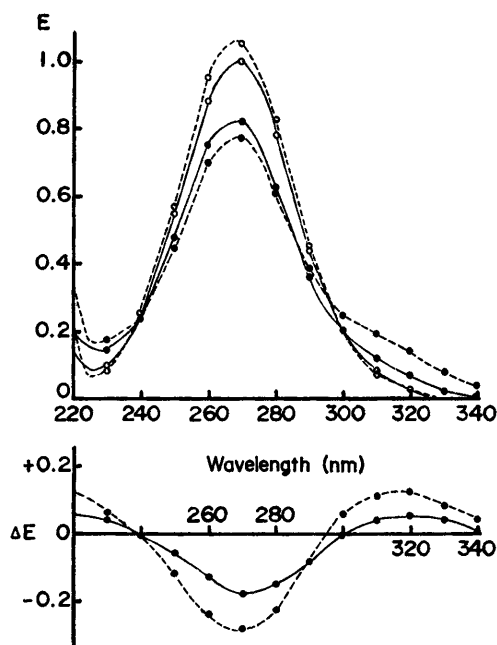


Fig. 11. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and phenylalanine. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

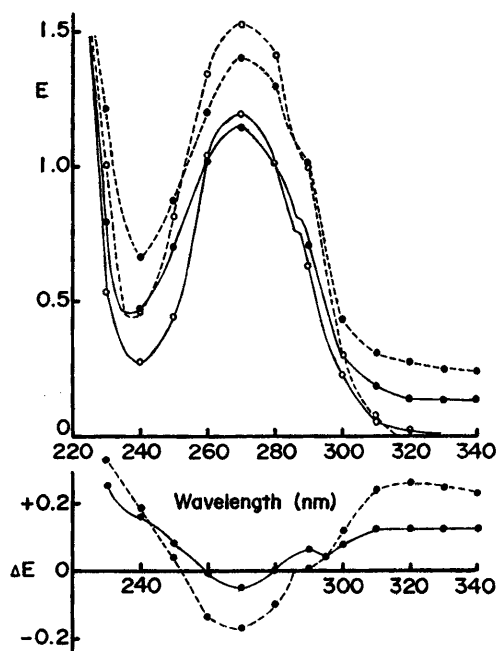


Fig. 12. Absorption spectra and its variation of the reaction mixture of TR and tryptophan. The experimental conditions were the same as in Fig. 1.

この場合、TR に比べてアミノ酸の濃度が高いため反応が進行し、1:1 縮合物はもちろん、アミノ酸が2個縮合した1:2 縮合物の生成も考えられる。しかし1:2 縮合物の確認はまだなされていない。

他方、大村ら(1974)はTRとグアニン、アデニン、ヒドロキシルアミン等の数種の含窒素化合物との反応における吸収スペクトルを測定し、TRとグアニン、アデニンとの反応では、反応時間とともに260 nmを中心とした吸光度の増加を、またヒドロキシルアミン、オキシム、ウレア、およびヒドロキシウレアとの反応においては逆に270 nm付近を中心とした吸光度の減少を観察している。TRとアミノ酸との反応は後者の反応系と類似の型をとるように思われる。なおTRとアミノ酸との反応においては、可視部の吸収スペクトルに明瞭なピークは認められなかった。

要 約

TRとアミノ酸を1:1、および1:2の比率で90°C、4時間加熱した後、反応液の吸収スペクトル、およびその吸光度の変動を求めた。一般に加熱後においてはTRに特徴的な吸収の低下が観察された。その変動は1:1、1:2反応により異なり、またアミノ酸の種類によっても異なった。特にMet, Thr, CySH, Glu, Asp等の反応系においてTRの吸収の減少が顕著であった。

またCySHを除くほとんどのアミノ酸との反応系において、縮合物(アミノレダクトン)の形成を示す225 nm、および310 nm付近を中心とした吸光度の増加が認められた。それは特に1:2反応において著しかった。

文 献

- Euler, H., H. Hasselquist and D. Nomura 1960 Beobachtungen über Pyridin- und Chinolin-N-Oxyde und Triose-Reducton-Derivate derselben. *Arkivkemi* 15: 283-289
- 野村男次 1961 レダクトンに関する研究(第3報) Triose reductone と 2, 3の芳香族アミンとの反応. *農化*, 35: 444-446
- 野村男次・山東崇昇 1964 レダクトンに関する研究(第8報) トリオースレダクトンとスルホンアミドの反応生成物. *農化*, 38: 306-308
- 大村浩久・藤田明男・佐藤雅子・大槻 実・飯尾雅嘉 1974 トリオースレダクトンと数種含窒素化合物との反応. *九大農学芸誌*, 28: 79-92
- 篠原和毅・曾 耀崑・井上 譲・佐藤雅子・大村浩久 1974 トリオースレダクトンとアミノ酸との反応による褐変. *九大農学芸誌*, 28: 139-144

Summary

The reaction mixture of triose reductone (TR) and amino acids was heated at 90°C for 4 hrs and their absorption spectra were estimated. In general, the characteristic absorption of TR decreased after heating in all reaction system. Some differences in the variation were also observed between the 1:1 and the 1:2 reaction system of TR with amino acids, or among amino acids. Especially in the reaction system of TR with some amino acids such as methionine, threonine, glutamic acid, lysine and cysteine, the absorption of TR remarkably decreased.

In addition, the increase of the absorption at near 225 and 310 nm, suggesting the production of amino reductones, was observed in all reaction system of TR and amino acids except cysteine. That was predominant in the 1:2 reaction system.