

黒糖の香気成分に関する研究

誌名	琉球大学農学部学術報告 = The science bulletin of the College of Agriculture, University of the Ryukyus
ISSN	03704246
著者名	和田,浩二 渡邊,守 仲宗根,洋子
発行元	琉球大学農学部
巻/号	37号
掲載ページ	p. 41-47
発行年月	1990年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



黒糖の香気成分に関する研究

和田浩二*・渡邊守*・仲宗根洋子*

Kouji WADA, Mamoru WATANABE and Yoko NAKASONE: Studies
on the aroma of Kokuto

Summary

Two types of Kokuto (old manufacturing process; Kokuto A, new manufacturing process; Kokuto B and Kokuto C) were collected from the Kokuto mills in Okinawa and stored at room temperature for 7 to 8 months. Firstly, chemical characteristics (water content, pH, Brix and total organic acid content) were analyzed. In all standard samples, there were little differences in the chemical characteristics, but total organic acid content reduced in store samples compared with standard samples. Secondly, aroma concentrate of each Kokuto was carried out by gas chromatographic analysis. In all Kokuto samples, about 30 peaks and shoulders were obtained, and the main 23 peaks were numbered. Therefore, Kokuto aroma was considered to be due to the integrated effects of a large number of volatile components. Thirdly, aroma profiles of two types of Kokuto were analyzed by gas chromatographic data and statistical method (pattern similarity analysis). In case of 22 peaks as variables, the pattern similarities of Kokuto B and Kokuto C for Kokuto A were small. Consequently, the differences of aroma profiles in two types of Kokuto could be characterized by this method.

緒 言

沖縄の特産物である黒糖は栄養的側面から高い評価を受け、近年その品質についての関心が高まっている。黒糖の品質査定は、専門の査定士による主観的評価法に頼っているのが現状であり、客観的分析法による評価は遅々として進んでいない。黒糖の製造には旧式と新式の二種類の方法¹⁾が用いられており、旧式は洗浄および濃縮工程が開放型で、かつ直火による製糖法であり、新式は洗浄、濃縮の一連の工程が分蜜糖工場と類似の大型機械化設備で蒸気使用の製糖法であることから、製法の違いにより独特の香りを有する黒糖が製造されている。

近年、加熱食品に代表される多種の香気成分から成る食品に関しては、機器分析データに統計的手法を導入することにより品質の評価を行った研究が報告されている^{2,3,4)}。しかしながら、黒糖に関して

*琉球大学農学部農芸化学科

琉球大学農学部学術報告 37: 41~47 (1990)

は客観的に品質評価を行った研究例はほとんど見当たらない。

著者らは、前報⁵⁾において黒糖のショ糖、色価および無機成分等と品質との相関を統計的手法を用いて明らかにした。本報では、製法の異なる3銘柄の黒糖およびその貯蔵試料の香りプロファイルを、機器分析データおよび統計的手法を用いて明らかにすることを試みた。

実験方法

材料：実験材料には1988年から1989年製造の製法の異なる3銘柄の黒糖を用いた（旧式製法：黒糖A、新式製法：黒糖Bおよび黒糖C）。また、貯蔵実験用試料は上記3銘柄の黒糖をポリ塩化ビニリデンコーティングしたポリプロピレンフィルム中に、7～8か月室温貯蔵したものを用いた。なお、各試料はミルを用いて粉砕し、1.68メッシュのふるいに通したのち直ちに分析に供した。

化学成分分析：水分は、105℃常圧乾燥法により測定した。Brixは、10%黒糖水溶液をスピンドルBxで測定し、温度補正表により補正を行った。総有機酸量は、フェノールフタレインを指示薬とするアルカリ滴定法を用いた。

香り成分の抽出：粉砕した黒糖300gを三角フラスコに採取し、アセトンに一晩浸漬した後カラムを用いて5日間連続抽出を行った。次に、アセトンを除去し、濃縮物に内標準物質としてシクロヘキサノール4mgを加え、エーテルを用いて3回連続抽出した。さらに、得られたエーテル抽出物に無水硫酸ナトリウムを加え脱水後、窒素ガスを用いて濃縮し香り成分の分析用サンプルとしてガスクロマトグラフィーに供した。

ガスクロマトグラフィー：ガスクロマトグラフ；島津GC-7AG, 検出器；水素炎イオン化検出器, カラム；5%PEG-20M/クロモソルブDMCS(60-80メッシュ)ガラスカラム(3.0mmi.d. × 2m), オープン温度；70℃(4min hold)→180℃(4℃/min), キャリアガス；窒素, カラム内流速；30ml/min. ピーク面積計算は島津クロマトパックC-R6Aにより行い、内標準ピーク面積値に対する各ピーク面積値の比を定量値とした。

統計的手法：製法の異なる黒糖のガスクロマトグラムパターンの違いを検討するためにパターン類似分析法⁶⁾を用いた。パターン類似率とは、個体aとbの各項目についての積和をそれぞれの2乗和の平方根で除して標準化した指数で、(1)式のように定義される。

$$S(a, b) = \frac{\sum_j x_{aj} \cdot x_{bj}}{\sqrt{\sum_j x_{aj}^2} \sqrt{\sum_j x_{bj}^2}} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 X_{aj} は通常正であることからSは0から1の範囲の値をとり、1に近いほど2つの個体の特性値のパターンが類似していることを示す。本解析においては、個体aおよびbの項目としてガスクロマトグラフィーにより得られたピーク定量値を用いた。

結果および考察

1. 化学成分分析

Table 1に3銘柄の黒糖およびその7～8か月貯蔵試料の水分含量、pH、Brixおよび有機酸量を示した。水分含量は、黒糖Bが最も大きく、貯蔵に伴い黒糖AおよびBは減少したが、黒糖Cでは逆の傾向を示した。pHおよびBrixは、各黒糖およびその貯蔵試料において顕著な差は認められなかった。有機酸含量は各黒糖とも貯蔵に伴い減少する傾向を示した。以上のように、Table 1の化学成分からは黒糖

Table 1 Chemical components of three kinds of Kokuto

Sample	Water content(%)	pH	Brix(20℃)	Organic acid (g/100g,D.W.)*
A**	6.23	5.94	10.36	1.91
A1***	5.80	5.96	11.00	1.79
B**	7.47	6.10	10.36	2.17
B1****	6.35	5.77	10.40	1.59
C**	4.80	5.68	10.36	1.70
C1****	6.23	5.56	10.40	1.55

* :Dry weight.

** :Control.

*** :Stored at room temperature for 8 months.

****:Stored at room temperature for 7 months.

の製法の違いを特徴付けることは困難であった。しかしながら、貯蔵に伴う有機酸含量の変化には微生物の関与が考えられることから、貯蔵試料の品質測定の一因子になり得ると推定される。貯蔵試料の有機酸の詳細については別報を準備中である。

2. 香気濃縮物

Table 2 に 3 銘柄の黒糖およびその貯蔵試料より得られたエーテル抽出物の回収率を示した。黒糖 A は、黒糖 B および C に比べ高い回収率を示すとともに、その抽出物は濃緑色を呈していた。一方、貯蔵に伴い 3 銘柄の黒糖の回収率はいずれも増加したが、その傾向は黒糖 A においてより顕著であった。

Table 2 Recovery of aroma concentrate

Sample	A*	A1**	B*	B1***	C*	C1****
Recovery(%)	0.291	0.459	0.152	0.198	0.140	0.184

* : Control.

** : Stored at room temperature for 8 months.

***: Stored at room temperature for 7 months.

3. ガスクロマトグラム

Fig. 1 に香気濃縮物をガスクロマトグラフィーに供して得られた代表的ガスクロマトグラムおよび標準物質による同定結果を示した。約30個のピークが得られ、定量可能な23個のピークについて番号付けを行った。各黒糖およびその貯蔵試料を本法により分析した結果、試料の種類に特異的な成分は認められなかった。一方、成分に関しては加熱食品特有のピラジン類（ピーク5）および黒糖の甘い焦げ臭の成分と考えられているピーク22の2,6-dimethoxyphenol, ピーク23の4-vinylphenolといったフェノール類が検出された。一方、黒糖のkey compoundとして小林ら^{7,8)}により報告されているsotolon

(4,5-dimethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone) は検出不可能であった。これは、本分離カラムの分解能が低かったことおよびsotolonの閾値が非常に小さいことに起因すると考えられた。しかしながら、各黒糖間で特異的な成分は検出されなかったことから、製法の違いによる香りの差異はこれら多数の成分の組成比の違いにより生じると推定された。

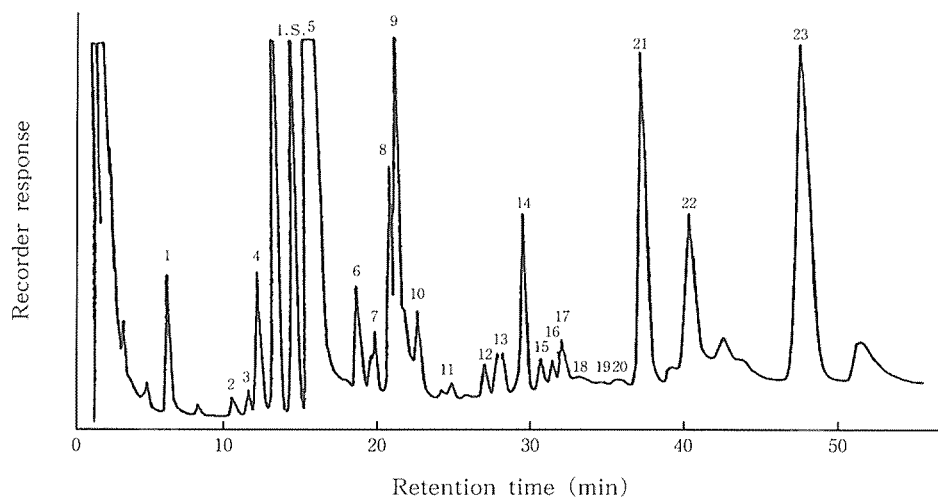


Fig.1. Representative gas chromatogram of aroma concentrate of Kokuto. Identified peaks: (5) 2,3,5-trimethylpyrazine and other pyrazines, (15) 3-hydroxy-2-methyl-pyrone, (22) 2,6-dimethoxyphenol, (23) 4-vinylphenol, (I.S.) internal standard (*n*-cyclohexanol).

4. 3銘柄の黒糖およびその貯蔵試料の香気成分の比較

Table 3 に 3 銘柄の黒糖およびその貯蔵試料のピーク定量値を示した。量的に最も多いのはピーク 5 の成分であり香気総量の約60~80%を占めた。23個の香気成分の全体的なパターンは類似しているが、個々のピークについてみるとそれぞれの黒糖に特徴的なピークが多数抽出された。すなわち、ピーク 2, 3, 4, 5, 12, 17, 22の定量値は黒糖Aにおいて、ピーク 1 は黒糖BおよびCにおいて大きく、旧式および新式製法間で明らかな違いが認められた。新式製法である黒糖BおよびC間でもピーク 9, 21の定量値は黒糖Bにおいて大きかったが、製法の違いによる差ほど顕著ではなかった。また、香気総量においては黒糖BおよびCはほぼ同じであったが、黒糖Aは黒糖BおよびCの約2倍と大きな値を示した。一方、3銘柄の貯蔵試料においても製法の違いによる差異が認められた。すなわち、新式製法である黒糖BおよびCはピーク19を除くすべての成分が増加し、特にピーク 4, 5, 8, 9, 13, 14, 22, 23の成分において顕著であった。旧式製法である黒糖Aはピーク 3, 8, 9, 10, 16, 19, 21, 22, 23といった多くの成分が減少し、黒糖BおよびCとは異なる傾向を示した。また、香気総量においても黒糖BおよびCでの増加が大きく、製法間での明らかな違いが認められた。

5. パターン類似分析法による黒糖香気成分の解析

3銘柄の黒糖の香気プロファイルを特徴付けるために、Table 3 で得られた貯蔵0日の黒糖A, BおよびCの定量値をパターン類似分析法により解析した。Table 4 に、23ピークおよびピーク 5を除く22ピークを用いた場合の黒糖Aに対する黒糖BおよびCのパターン類似率を示した。23ピークを用いた場

Table 3 Quantitative values of aroma components

Peak No.	A*	A1**	B*	B1***	C*	C1***
1	0.11	0.53	0.21	0.43	0.20	0.36
2	0.11	0.25	0.02	0.07	0.02	0.05
3	0.37	0.03	0.06	0.07	0.01	0.05
4	0.38	0.76	0.09	0.35	0.11	0.38
5	15.31	20.98	6.65	31.06	7.27	18.14
6	0.20	0.28	0.17	0.76	0.11	0.27
7	0.01	0.16	0.25	0.34	0.09	0.18
8	0.11	0.03	0.02	0.26	0.12	0.50
9	0.68	0.45	1.08	3.65	0.41	1.16
10	0.46	0.27	0.17	0.88	0.11	0.26
11	0.04	0.08	0.01	0.05	trace	0.02
12	0.14	0.15	0.02	0.12	0.01	0.08
13	0.14	0.17	0.03	0.23	0.02	0.20
14	0.01	0.06	0.02	0.10	0.02	0.48
15	0.08	0.13	0.03	0.11	0.02	0.08
16	0.02	trace	trace	0.07	0.01	0.07
17	0.21	0.22	0.04	0.11	0.04	0.13
18	0.04	0.06	0.01	0.05	0.01	0.02
19	0.06	0.05	0.01	trace	0.01	trace
20	0.15	0.18	0.01	0.05	0.01	0.04
21	1.01	0.55	0.88	1.84	0.45	1.39
22	1.25	0.67	0.15	1.39	0.07	0.86
23	0.55	0.38	0.76	2.36	0.60	2.45
Total****	21.44	26.44	10.69	44.35	9.72	27.15

* : Control.

** : Stored at room temperature for 8 months.

*** : Stored at room temperature for 7 months.

**** : Total amount of aroma.

台、黒糖Aと黒糖BおよびCは0.9以上の高い類似率を示した。一方、ピーク5を除く22ピークを用いた場合、黒糖Aと黒糖BおよびCの類似率は小さくなり製法間で香気プロファイルが異なることが示唆された。これは、23ピークを用いた場合、ピーク5が香気総量の約60~80%を占めたことからピーク5の量的な情報のみが反映され、他のピークの特徴を表現し得なかったことに起因すると推定された。また、黒糖Bに対する黒糖Cのパターン類似率をTable 5に示した。Table 5において、23ピーク、ピーク5を除く22ピークいずれを用いた場合でも0.9以上の高い類似率を示したことから、黒糖BおよびCの香気プロファイルは類似していることが示唆された。

以上のように、本法を用いることにより製法の異なる黒糖の香気プロファイルの違いを明らかにする

Table 4 Pattern similarity of each Kokuto for Kokuto A*

Sample	Selection 1 **	Selection 2 ***
B*	0.9850	0.7400
C*	0.9955	0.7174

* : Control.

** : 23 peaks.

*** : 22 peaks without 5th peak.

Table 5 Pattern similarity of Kokuto B* for Kokuto A*

Sample	Selection 1 **	Selection 2 ***
B*	0.9913	0.9429

* : Control.

** : 23 peaks.

*** : 22 peaks without 5th peak.

された。しかしながら、製法の違いによる特異的な成分は認められなかった。3銘柄の黒糖における23個の香り成分の全体的なパターンは類似していたが、個々のピーク定量値に関しては製法の違いにより特徴的なピークが多数存在した。貯蔵試料に関しても、製法の違いにより成分の増減傾向は異なっていた。ガスクロマトグラフィーにより得られた23ピークのうち22ピークの定量値をパターン類似分析法により解析した結果、製法の違いにより香りプロファイルが異なることが明らかとなった。

ことが可能であった。さらに、官能検査および統計的手法の導入、高分解能を有するキャピラリーカラムの使用により、各種黒糖の香りプロファイルを明確に特徴付けられるとともに、貯蔵に伴う品質の差異も判別可能であることが示唆された。

要 約

黒糖の香りの客観的評価を目的として、製法の異なる3銘柄の黒糖およびその貯蔵試料を用い、化学成分分析、ガスクロマトグラフ分析および統計解析により各黒糖の香りプロファイルの特徴付けを試みた。化学成分(水分含量、pH、Brixおよび有機酸含量)からは製法の違いを特徴付けることは困難であったが、有機酸含量は貯蔵試料の品質判定の一因子になり得ると推定された。香り濃縮物の回収率は、旧式製法の黒糖およびその貯蔵試料で高かった。香り濃縮物をガスクロマトグラフィーに供した結果、23個の定量可能なピークが得られ、黒糖の香りの発現に寄与すると考えられるピラジン類やフェノール類が検出

引用文献

1. 西村 正栄 1985 黒糖を見直そう, p83, 沖縄国際大学南島文化研究所
2. Aishima, T. 1982 Comparison of headspace and distillation techniques for soy sauce aroma in relation to analysis by silica capillary gas chromatography and sensory evaluation, *Agr. Biol. Chem.*, 46:2759~2767
3. Liardon, R. and Ott, U. 1984 Application of multivariate statistics for the classification of coffee headspace profiles, *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 17:32~38
4. Wada, K. Sasaki, H. Shimoda, M. and Osajima, Y. 1987 Objective evaluation of various trade varieties coffee by coupling of analytical data and multivariate analyses, *Agr. Biol. Chem.*, 51:1753~1760
5. 仲宗根 洋子, 志茂 守孝, 玉城 典子, 細山田 義行 1989 含蜜糖(黒糖)の品質および成分, *琉大農学報*, 36:67~72
6. 柳井 晴夫, 高木 廣文 1986 多変量解析ハンドブック, p227. 京都, 現代数学社

7. Kobayashi, A. 1989 Flavor chemistry, Trends and development, p49~59, American Chemical Society
8. Tokitomo, Y. Kobayashi, A. Yamanishi, T. and Muraki, S. 1980 Studies on the "sugary flavor" of raw cane sugar, III, Proc. Japan Acad., 56 : 457~462