

沖縄産カチワリ黒糖の貯蔵に伴うフレーバーの変化

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 奥, 由香里 平敷, 兼清
発行元	琉球大学農学部
巻/号	44号
掲載ページ	p. 299-305
発行年月	1997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



沖縄産カチワリ黒糖の貯蔵に伴うフレーバーの変化

和田浩二*・奥由香里*・平敷兼清*
与那覇恵*・玉村隆子*・仲宗根洋子*

Koji WADA, Yukari OKU, Kaneshumi HESHIKI, Megumi YONAHARA, Takako TAMAMURA and Yoko NAKASONE: Changes in the flavor characteristics of Kokuto during Storage.

キーワード: 黒糖, フレーバー, パターン類似率

Key Word: Kokuto, flavor, pattern similarity

Summary

Four varieties of Kokuto with 2 kinds of package were collected from the Kokuto mills in Okinawa and stored at 20°C for 6 or 10 months. The flavor characteristics of storage samples for each control were examined by using gas chromatography, colorimetry, sensory evaluation and statistical methods. In all samples, about 195 peaks and shoulders were obtained, and the main 103 peaks were numbered. Firstly, the aroma profiles of 4 varieties of Kokuto were characterized by pattern similarity analysis. The changes in the quantitative values of many peaks were observed after storage for 6 and 10 months, but it is impossible to evaluate the differences in the qualities among storage samples by only these values. The pattern similarities of these storage samples for each control were calculated. The similarities of 10 months storage samples for control were different between the packages. On the other hand, the changes in hue after storage for 10 months were independent on the packages. The sensory evaluation was carried out after storage for 10 months by the pair test. The significant differences ($P < 0.001$) for control in all storage samples were found in respect of hardness.

緒 言

沖縄の特産物である黒糖はサトウキビ搾汁液を加熱加工した食品であり、独特の香りを有するとともに多くのミネラルを含み、栄養的側面からも高い評価を受けている^{1~3)}。黒糖は含蜜糖7工場で製造さ

* 琉球大学農学部生物資源科学科

れており、さらにその製造法には二種類の方法⁴⁾、すなわち洗浄および濃縮工程が開放型で直火による製糖法、洗浄および濃縮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が存在することから品質における微妙な違いが生じると予想される。今日、食品に対する価値判断は嗜好性、健全性へと大きく変化していることから、官能によって評価される食品の品質を客観的に表現するための手法の開発は重要な課題の一つとなっている。しかしながら、黒糖の品質査定は主観的評価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。

著者らはこれまで、黒糖の品質因子の一つである香りについて報告してきた^{5~7)}。本報では、貯蔵に伴うカチワリ黒糖のフレーバー、すなわち色、味、香りおよびテクスチャーの変化を明らかにすることを試みた。

実験方法

試料：実験材料としては1996年産の含蜜糖4工場の黒糖、サンプルV、サンプルX、サンプルYおよびサンプルZの4種類を用いた。ここで、サンプルVは開放型でかつ直火式の製糖法、他のサンプルは大型設備による蒸気を用いた間接加熱の製糖法による製品である。

貯蔵条件：各試料の貯蔵には透明なWP-OPPフィルム（以下、包装Aとする）と半透明なKNY5/L LD60フィルム（以下、包装Bとする）を用い、サンプルVおよびサンプルXにおいては2種類の包装（以下、サンプルVA、VB、XA、XBとする）、サンプルYおよびサンプルZにおいては包装B（以下サンプルYB、ZBとする）により含気包装した。各包装フィルムはサンパック（株）より入手した。なお、包装一袋あたりの試料量は約300gとした。貯蔵温度は20℃、貯蔵0日をコントロールとし6カ月および10カ月後にそれぞれ分析に供した。

香気成分の抽出：各サンプル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香気成分の抽出を行った。各サンプル300gを500mlの蒸留水に溶解、ろ過して得られたろ液をポーラスポリマービーズであるPorapak Q 4gを充填したガラスカラム(20mm i.d. x 10cm)に通して香気成分を吸着させ、少量の水で水溶性成分を除去した後、60mlのエーテルにて香気成分の抽出を行った。抽出物に内標準物質として2%シクロヘキサノール水溶液4μlを加え、無水硫酸ナトリウムにて脱水、濃縮後、ガスクロマトグラフ分析に供した。なお、カラムの再生はエーテル、メタノール、1%水酸化ナトリウム水溶液および1%塩酸水溶液を用いて行った。

ガスクロマトグラフィー：装置；島津GC-14A、検出器；水素炎イオン化検出器(FID)、カラム；PEG-20M相当化学結合型キャピラリーカラム(0.22mm i.d. x 50m, フィルム厚0.25μm)、オープン温度；50℃(5 min hold)→210℃(2℃/min)、キャリアガス；窒素(入口圧1 kg/cm²)、スプリット比；30:1、なお、ピーク面積計算は島津クロマトパックCR-6A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：各サンプル間のガスクロマトグラムパターンの検討はパターン類似分析法により行った⁸⁾。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。

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

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。

色彩分析：各サンプルの6カ月および10カ月貯蔵後の色彩変化は(株)日本電色工業のオートカラーアナライザーTC-1800MKを用い、各サンプルのコントロールを基準として分析した。

官能検査：官能検査はすべてのコントロール(-20℃保存)と10カ月貯蔵サンプル間およびサンプルXは10カ月貯蔵後の包装形態の異なるサンプル間(サンプルXA, サンプルXB)について行った。検査項目は、固さ、甘味の強さ、香りの強さの3項目とし、2点比較法(両側検定)を用いた。なお、パネルは琉球大学農学部の学生(合計23~45名)で行った。

結果および考察

1. 製法および銘柄の異なる黒糖の香気特性

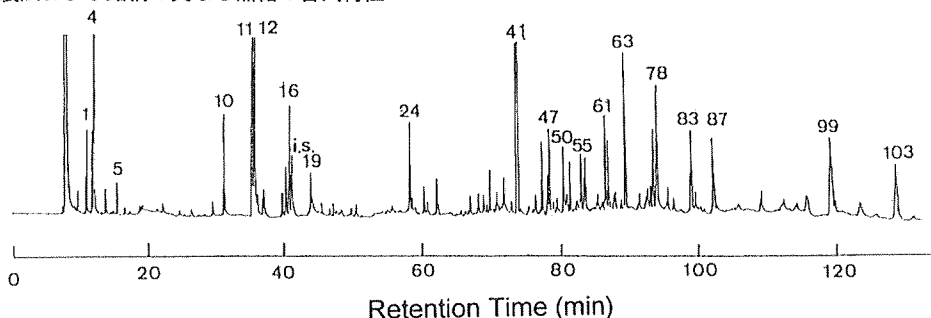


Fig.1. Gas chromatogram of aroma concentrate of sample V.

Fig.1にコントロールの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なガスクロマトグラムを示した。約195個のピークが得られ、定量可能な103個のピークについて番号付けを行った。まず、香りの強さの一指標と考えられる定量値の総和(香気総量)を比較した結果、サンプルX, YおよびZが122~132であったのに対し、サンプルVは88と小さな値を示し、製糖法の違いによる差異が認められた。一方、各サンプルにおいて共通して量的に大きな成分はピーク41であり、香気総量の10.3%~22.3%を占めた。また、他の成分で香気総量の10%以上を示した成分はサンプルVでピーク11(11.2%)、サンプルXでピーク99(12.7%)およびピーク68(10.0%)、サンプルYでピーク11(11.0%)、サンプルZでピーク68(16.3%)と全体的にかなり類似した傾向を示した。さらに、製糖法および銘柄の違いによる特異的なピークは得られなかったことから、サンプル間の香りの差異は多数成分の組成比に基づくと推定された。そこで、各サンプルの香気プロファイルを特徴付けるために、103個のピーク定量値を変数とするパターン類似分析を行い、結果をTable 1に示した。

Table 1から明らかのように、サンプルXおよびZとサンプルV間では製糖法の違いによるガスクロマトグラムパターンの差異が顕著に認められた。

Table 1 The similarities among gas chromatogram patterns of samples V, X, Y and Z.

	Sample X	Sample Y	Sample Z
Sample V	0.792	0.940	0.725
Sample X		0.918	0.890
Sample Y			0.842

一方、サンプルX, YおよびZは同じ製糖法にも関わらず、それぞれのパターン類似率は0.842から0.918と幅を示し、各サンプルの香気プロファイルは製糖法だけでなく、製造工場、すなわち銘柄の違いにも起因することが示唆された。

2. 貯蔵に伴う黒糖の香気特性の変化

各サンプルの貯蔵に伴う香気特性の変化を明らかにするために、6カ月および10カ月貯蔵サンプルの香気濃縮物の分析を行い、得られたピーク定量値の比較を行った。Fig. 2に各サンプルの貯蔵に伴う香気総量の変化を示した。各サンプル間で香気総量の違いは認められるものの、すべてのサンプルにおいて貯蔵6カ月で減少した後、貯蔵10カ月で増加とその増減傾向は同様であった。そこで、各コントロールに対する各10カ月貯蔵サンプルの成分の消長について3つの基準、すなわち、(1)コントロールにおいて定量値が0.3以上を示した成分で貯蔵10カ月のサンプルで消失したピーク、(2)コントロールにおいて定量できなかった成分で貯蔵10カ月のサンプルにおいて定量値が0.3以上を示したピーク、(3)コントロールと貯蔵10カ月のサンプル間で定量値の差が5倍以上のピークを設定し、その結果をTable 2に示した。Table 2から明らかのように10カ月貯蔵後の各サンプルにおいて顕著な成分変化は多数認められ、香気プロファイルへの影響が示唆された。しかしながら、これらの成分からは製糖法や包装形態等に伴う貯蔵中の変化を特徴付けることは不

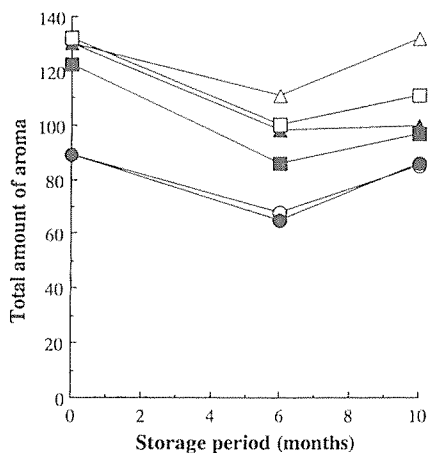


Fig.2. Changes in the total amounts of aroma of samples V, X, Y and Z during storage.
○:VA, ●:VB, △:XA, ▲:XB, □:YB, ■:ZB.

Table 2 Characteristic changes in the quantitative values of each sample after 10 months storage.

Sample	Peak number*		
	Criterion 1**	Criterion 2***	Criterion 3****
VA	25, 31, 78, 80, 94, 95	98	39, 77, 100
VB	31, 78, 80, 94, 95	32	50, 77
XA	18, 24, 36, 44, 69, 78, 80, 95	19, 31, 32, 33, 63, 70, 79, 82, 88, 98	5, 7, 15, 50, 75, 87
XB	18, 24, 78, 89, 96	19, 32, 59, 79	20, 50, 77
YB	20, 24, 31, 36, 59, 78, 102	9, 23, 26, 27, 32, 73	25, 69, 95, 98
ZB	36, 78, 95, 96	32, 76, 97	69

* : See Fig. 1.

** : Not detected after 10 months storage.

*** : Detected after 10 months storage.

**** : The quantitative values increased more than five times or decreased less than one-fifth.

可能であった。そこで、6カ月および10カ月貯蔵サンプルのコントロールに対するパターン類似率を算出し、Table 3に示した。Table 3において、貯蔵10カ月後のサンプルVAおよびサンプルXAのパターン類似率は0.898および0.899と比較的低い値を示すとともに、それぞれの貯蔵6カ月サンプルとの差が認められた。一方、包装Bのサンプルは貯蔵期間にかかわらず、すべて一定の高い類似率を示した。このことは、両包装において6カ月貯蔵まではコントロールとほぼ同じ香気特性を維持しているが、貯蔵10カ月では包装Aでは製法の違いにかかわらず香りに変化を生じていることが示唆された。しかしながら、Table 2において貯蔵に伴い多数の成分変化が観察されたにもかかわらず、本解析ではそれらの特徴付けることができなかった。これは、各成分の香気形成への寄与の違いによるものと推定されること

Table 3 Changes in the pattern similarities of control for samples V, X, Y, and Z after storage.

(1) Sample V

Sample	Storage period	
	6 months	10 months
VA	0.951	0.898
VB	0.976	0.966

(2) Sample X

Sample	Storage period	
	6 months	10 months
XA	0.945	0.899
XB	0.975	0.978

(3) Sample Y

Sample	Storage period	
	6 months	10 months
YB	0.975	0.943

(4) Sample Z

Sample	Storage period	
	6 months	10 months
ZB	0.936	0.944

結果をTable 4に示した。ここで、10カ月貯蔵のサンプルVAでは若干のカビの発生が認められたので官能検査から除外した。固さについては製造法、銘柄および包装形態にかかわらず0.1%の危険率で有意差が認められた。一方、甘味、香りについては各サンプル間で有意差および危険率ともかなり小さくなったことから、かなり微妙な変化であると推定された。今後、パネルの訓練（今回はすべてのパネルのデータ）あるいは官能検査に用いるサンプルの形（今回は1cm四方の固体）の検討も必要であると考えられた。

本試験では貯蔵に伴う黒糖のフレーバーの変化は香気プロファイルの特徴付けおよび官能検査の結果から、包装形態の影響を大きく受けていると推定された。特に、包装Aでは黒糖におけるカビの発生や固さの変化が顕著であったことから、空気中の酸素や水分の影響が考えられた。一方、包装Bでは貯蔵に伴う品質の変化は包装Aに比べると小さかったが、半透明であることから商品価値への影響が懸念された。したがって、今回の確に評価できなかった製造法および銘柄の違いによる変化も含めて、今後さらに総合的な検討が必要と思われる。

から、今後、各成分の同定とともに減衰パターン類似分析法等により香気プロファイルへの成分の寄与を算出することも必要であると考えられた。

3. 貯蔵に伴う黒糖の色彩変化

貯蔵に伴う各貯蔵サンプルの色彩変化を特徴付けるために、それぞれのコントロールを基準として測定し、Fig.3の2次元散布図として示した。ここで、Rは赤色、Yは黄色、Gは緑色、Bは青色、それぞれの軸に囲まれたYRは橙色、GYは黄緑色、GBは深緑色、Pは紫色を示している。また、貯蔵に伴う変化を明確にするために、各コントロールが原点に位置するように標準化した。Fig.3から明らかなように、貯蔵に伴う色彩の変化は製糖法および包装形態というより銘柄に依存しており、橙色もしくは黄緑色に移行する傾向を示した。

4. 官能検査による貯蔵サンプルの品質評価

貯蔵に伴う品質の変化を把握するために、コントロール（-20℃保存）と10カ月貯蔵サンプルの固さ、甘味、香りに関して官能検査を行い、その

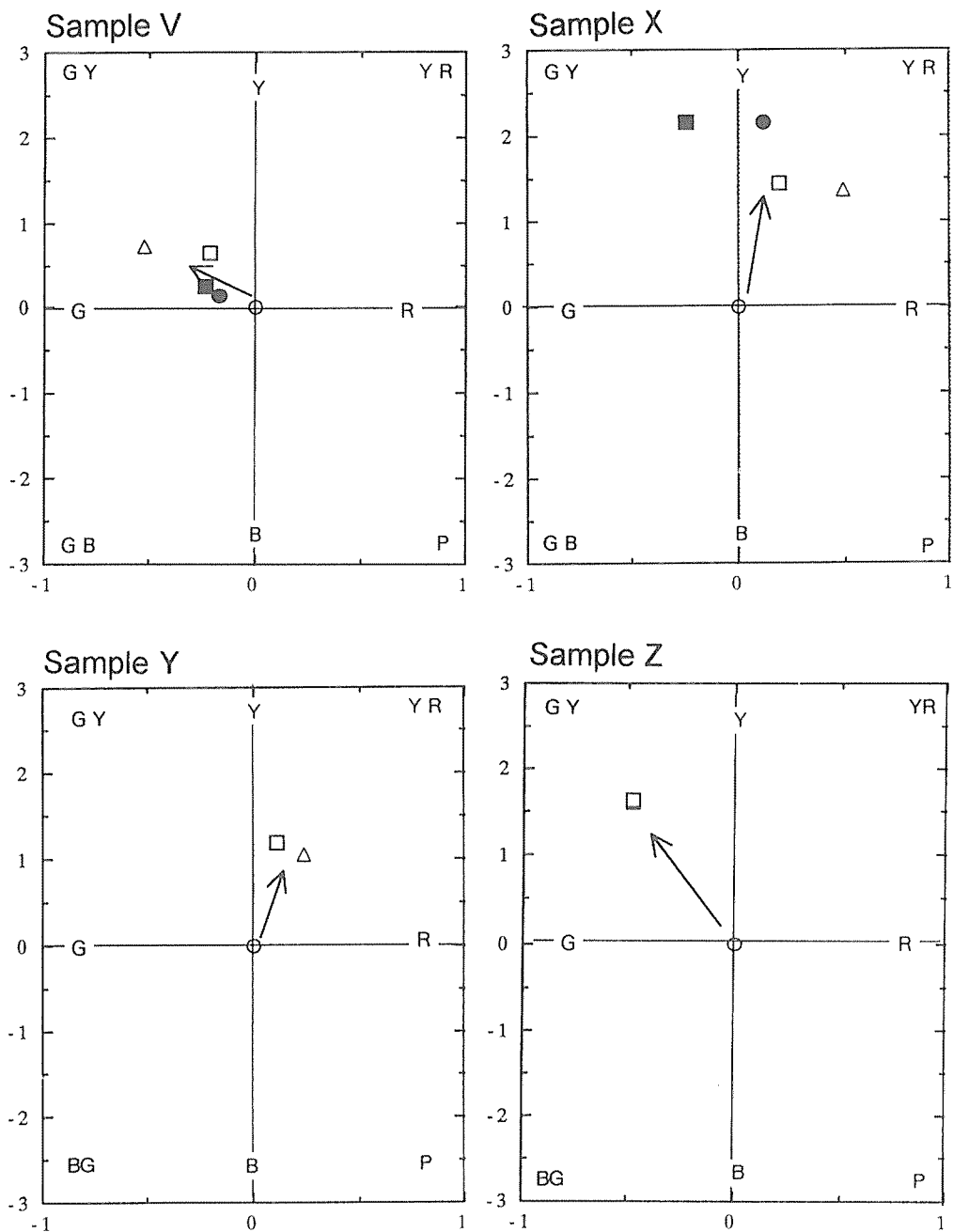


fig.3. Changes in hue of samples V, X, Y and Z after storage for 6 and 10 months.
 ○ : control, ● : 6 months (package A) , ▲ : 10months (package A) ,
 △ : 6 months (package B) , □ : 10months (package B).

Table 4 Comparison of sensory evaluation of each sample after 10 months storage.

Control	V	X	Y	Z	
Storage sample	VB	XA	XB	YB	ZB
Hardness	***	***	***	***	***
Sweetness	N.S.	N.S.	**	*	***
Aroma	N.S.	**	**	N.S.	**

N.S. : Not significant.
 * * : significant. (P<0.05)
 * * * : significant. (P<0.01)
 * * * * : significant. (P<0.001)

要 約

沖縄産カチワリ黒糖の貯蔵に伴うフレーバーの変化を明らかにするために2種類の包装形態の4銘柄の黒糖を用い、貯蔵0日をコントロールとし6カ月および10カ月後の各サンプルの香気成分、色彩および官能特性の変化を分析した。なお、貯蔵温度は20℃とした。コントロールの香気濃縮物をガスクロマトグラフィーに供した結果、定量可能な103個のピークが得られた。これらの定量値をパターン類似解析法により解析した結果、コントロール間の香気プロファイルは製糖法だけでなく、銘柄の違いにも起因することが示唆された。一方、貯蔵に伴いガスクロマトグラム上では多数の成分の消長が観察されたが、これらの成分から直接貯蔵中の変化を特徴付けることは不可能であった。貯蔵サンプルの香気プロファイルパターン類似解析法により解析した結果、貯蔵10カ月では包装の違いにより類似率に差が認められた。また、貯蔵に伴う色彩変化は銘柄に依存しており、橙色もしくは黄緑色側に移行する傾向を示した。官能検査により貯蔵サンプルの品質評価を行った結果、製糖法、銘柄および包装形態にかかわらず固さについて有意差が認められた。

謝辞：本研究は、沖縄県黒砂糖工業会の助成によって行ったものであり、記して謝意を表します。

引用文献

1. 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.
2. Kobayashi, A. 1989 Flavor chemistry, Trends and development, p.49~59, American Chemical Society.
3. 和田浩二 1993 沖縄産黒糖の製造工程における化学成分および香気成分の変化, FFIジャーナル, No.156 : 58~65.
4. 西村正栄 1985 黒糖を見直そう, p.83, 沖縄国際大学南島文化研究会.
5. 和田浩二, 渡邊守, 仲宗根洋子 1990 黒糖の香気成分に関する研究, 琉大農学報, 37 : 41~47.
6. 和田浩二, 武島富貴子, 朝田尚吾, 高野義彦, 又吉悟, 仲宗根洋子 1991 添加物の異なる黒糖の香気成分に関する研究, 琉球農学報, 38 : 271~276.
7. 和田浩二, 朝田尚吾, 武島富貴子, 又吉悟, 仲宗根洋子 1992 キャピラリーカラムを用いた添加物を用いた黒糖の香気成分に関する研究, 琉球農学報, 39 : 143~147.
8. 柳井春夫, 高木洪廣文 1986 多変量解析ハンドブック, p.227, 京都, 現代数学社.