

沖縄産黒糖の常温保存における物理化学的およびフレーバー特性の変化

誌名	日本食品保蔵科学会誌
ISSN	13441213
著者名	広瀬,直人 前田,剛希 高良,健作 和田,浩二
発行元	日本食品保蔵科学会
巻/号	41巻6号
掲載ページ	p. 253-259
発行年月	2015年11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



沖縄産黒糖の常温保存における 物理化学的およびフレーバー特性の変化

広瀬直人*1§・前田剛希*1・高良健作*2・和田浩二*2

*1 沖縄県農業研究センター

*2 琉球大学農学部

Changes in the Physicochemical and Flavor Characteristics of the Okinawan Brown Sugar “Kokuto” during Storage at Ambient Temperature

HIROSE Naoto*1, MAEDA Goki*1, TAKARA Kensaku*2 and WADA Koji*2

*1 Okinawa Prefectural Agricultural Research Center, 820 Makabe, Itoman City, Okinawa 901-0336

*2 Faculty of Agriculture, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara, Okinawa 903-0213

Changes in the physicochemical and flavor characteristics of the Okinawan brown sugar “Kokuto” during storage for 21 months at ambient temperature were investigated. Changes in moisture content and water activity were small. Decrease in L* value and increase in the color value were observed, and differences in color characteristics among different kinds of Kokuto reduced with preservation. The color value of Kokuto increased concomitantly with a decrease in free amino acid content. The change in polyphenolic content was small. The antioxidant activity of Kokuto increased till the sixth month and then decreased afterwards. During storage, the content of sulfur-containing compounds showed a large decrease, while the contents of 3-ethyl-2, 5-dimethylpyrazine and dihydro-2-methyl-3 (2H)-furanone increased. These results suggest that the Maillard reaction progressed during storage of Kokuto at ambient temperature. The degree of scattering of volatile compounds varied according to the samples of newly produced Kokuto; however, the difference in scattering reduced with preservation.

(Received Jun. 15, 2015; Accepted Sep. 21, 2015)

Key words: brown sugar, storage at ambient temperature, color value, volatile compound, Maillard reaction
黒糖, 常温保存, 着色度, 香気成分, メイラード反応

沖縄県の特産品である黒糖は、サトウキビ (*Saccharum* spp. hybrid) の搾汁液をそのまま加熱濃縮して製造される含みつ糖である¹⁾。黒糖は、シヨ糖以外にサトウキビ由来の成分を含有するほか、製造工程中の加熱によって生成するカラメル様物質や複雑多様なメイラード反応物に由来する独特な色調¹⁾と、サトウキビにはない風味(甘い焦げ臭など)をもち、甘味料としての利用に加えて、嗜好品、あるいは風味づけに利用されている。また、近年の健康志向により、黒糖に含有されるポリフェノール類^{2),3)}やポリコサノール類⁴⁾などの有用成分や、抗酸化能⁵⁾、LDL(低比重リポタンパク)酸化抑制作用⁶⁾や抗動脈硬化作用⁷⁾などの機能性について、多数報告されている。

一方、黒糖は保存によってフレーバーや色調に変化が生じ⁸⁾、風味や品質が変化することが経験的に知られているが、詳細に検討した報告はない。そこで、黒糖を常温で21か月保存し、物理化学的特性およびフレーバー特性の変化を追跡した。

実験方法

1. 供試材料およびサンプリング方法

黒糖は、全出荷量の約7割を占める「30kg固形」黒糖を供試した。沖縄県内7か所の製糖工場(伊平屋島、伊江島、粟国島、多良間島、西表島、波照間島、与那国島)より、製造日の異なる黒糖(2012年2月5日、15日、および25日)を各1箱ずつ(7種類×3箱、合計21箱)

*1 〒901-0336 沖縄県糸満市真壁820番地

§ Corresponding author, E-mail: hirosent@pref.okinawa.lg.jp

*2 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原1番地

用いた。黒糖は出荷箱に入れた状態で、常温暗所（平均室温 $25.5 \pm 4.4^\circ\text{C}$ ，湿度 $63 \pm 13\% \text{RH}$ ，平均値 \pm 標準偏差，最高値は 33.7°C と 99% ，最低値は 17.0°C と 22% ）にて21か月保存し，3か月毎にサンプリングした。30kg固形黒糖は，内装紙（内面に直鎖状短鎖分岐ポリエチレンをラミネートした二重クラフト紙：LLDPE $^{\#}60/\text{SEK}90\text{g}/\text{m}^2$ -SEK $90\text{g}/\text{m}^2$ ）を装填した出荷用の段ボール箱に，製造直後の黒糖（完全に固まっていない粘土状の黒糖で，品温は $80\sim 90^\circ\text{C}$ である）を1層あたり2~3kg程度撞き入れ，2時間程度かけて 45°C 以下まで放冷後，この操作を10~13回繰り返す。そのため，1箱の黒糖を製造するには1~2日間を要し，各層の成分や特性にばらつきが生じることが報告されている⁹⁾。そこで，各層から均一に試料を採取できるように，内装紙を剥がした黒糖試料（縦 $550\text{mm} \times$ 横 $340\text{mm} \times$ 高さ 150mm ）の縦方向に幅 $18\text{mm} \times$ 奥行 10mm を削り取り，分析用試料とした。なお，分析は3反復で行い，平均値を用いた。

2. 試薬類

アミノ酸分析の標準物質にはアミノ酸混合標準液H型（和光純薬工業），ガスクロマトグラフ-マススペクトロメトリー（GC-MS）用標準物質にはC7~C25のn-アルカン混合溶液（東京化成工業）を用いた。フォーリン&チオカルト・フェノール試薬（Folin & Ciocalteu's phenol reagent）はMP Biomedicals社製，DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）は和光純薬工業社製，MES（2-Morpholinoethanesulfonic acid, monohydrate）は同仁化学社製，TroloxはSigma-Aldrich社製（アメリカ）である。その他の試薬は市販の特級試薬を使用した。

3. 成分分析方法

黒糖試料を乳鉢ですり潰して粉末状とし，水分および水分活性を測定した。水分は加熱乾燥式水分計（MX50，エー・アンド・デイ），水分活性は電解質電気抵抗湿度センサ式水分活性計（LabSwift-aw，ケツト科学研究所）で測定した。色調の測定には黒糖の20%水溶液を用い，分光測色計（CM-2600d，コニカミノルタ）で透過反射光を測定して， $L^*a^*b^*$ 表色系で表示した。着色度の測定には黒糖の4%水溶液を用い，0.2NのNaOHでpH7.0に調整した後に 420nm の吸光度を測定し（ μQuant , Bio-Tek），ICUMSA色価を算出した¹⁰⁾。アミノ酸の分析にはアミノ酸分析システム（LC-VPアミノ酸分析システム，島津製作所）を使用した。カラムはShim-pack Amino-Na（島津GLC）を用い，*o*-フタルアルデヒドを反応試薬として蛍光強度（ $E_x = 348\text{nm}$ ， $E_m = 450\text{nm}$ ）を蛍光検出器（RF-10AXL，島津製作所）で測定した。有機酸の分析には有機酸分析システム（LC-10A，島津製作所）を用いた。カラムはShim-pack SPR-H（ $7.8 \times 250\text{mm}$ ，2本直列，島津GLC）を用い，移動相は 5mM *p*-トルエンスルホン酸，緩衝液には 5mM *p*-トルエンスルホン酸と $100\mu\text{M}$ EDTAを含む 20mM Bis-Trisを用いた。流速を $0.7\text{ml}/\text{min}$ とし，カラム温度は1本目を

25°C ，2本目を 45°C とした。検出器には電気伝導度検出器（CDD-6A，島津製作所）を用いた。糖組成は液体クロマトグラフ（LC-20A，島津製作所）で分析した。カラムはAsahipak-NH₂P-50（ $4.6 \times 250\text{mm}$ ，Shodex）を用い，移動相は75%アセトニトリル，流速を $1.0\text{ml}/\text{min}$ とし，カラム温度は 40°C とした。検出器には蒸発光散乱検出器（ELSD-LT，島津製作所）を用いた。ポリフェノール含量と抗酸化能の分析には，黒糖試料 1.0g に 10ml の80%エタノールを加え， 70°C で30分間振とうした抽出液を用いた。ポリフェノール含量はFolin-Ciocalteu法¹¹⁾を一部改変して測定し，没食子酸相当量として算出した。すなわち，96ウエルプレートに試料抽出液とフォーリン&チオカルト・フェノール試薬，および5%炭酸ナトリウムを各 $50\mu\text{l}$ ずつ加え，ミキサーで20分間攪拌した後750nmの吸光度を測定した。抗酸化能はDPPHラジカル消去活性測定法により測定し，Trolox相当量で算出した¹²⁾。96ウエルプレートに試料抽出液と80%メタノール， 200mM MES buffer（pH6.0），および $800\mu\text{M}$ DPPHを各 $50\mu\text{l}$ ずつ加え，ミキサーで20分間攪拌した後540nmの吸光度を測定した。

分析結果の統計処理には統計ソフト（エクセル統計2012，社会情報サービス）を用いた。

4. 香気成分分析方法

黒糖試料を乳鉢ですり潰し，目開き 1.4mm のふるいを通した粉末を測定に用いた。ヘッドスペースガスの採取にはヘッドスペースサンプラー（G1888 Network Headspace Sampler, Agilent Technologies）を用い，ガスクロマトグラフ（GC）（7890A, Agilent Technologies）またはGC-MS（5975C, Agilent Technologies）により分析した。20ml容のバイアルに黒糖試料を 3.0g 量りとり， 80°C で20分間加熱した後に，バイアル圧力 11.0psi で1分間ヘッドスペースガスを採取した。サンプラーのループ温度は 170°C ，トランスファーライン温度は 210°C とした。GC分析のカラムはDB-WAX（ $60\text{m} \times 0.25\text{mm}$ I.D., $0.25\mu\text{m}$ ，J&W）を用い，スプリット比10:1で試料を注入した。カラム温度は初期温度 40°C （5分間），昇温 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ，最終温度 200°C （3分間）とした。キャリアガスにはヘリウムを使用し，流速は $1.2\text{ml}/\text{min}$ とした。注入温度および検出器温度は 250°C とし，水素炎イオン化検出器（FID）で分析した。GC-MS分析のカラムと温度プログラムは，GC分析と同一条件とした。イオン化はEI法により行い，イオン源およびインターフェイス温度は 230°C ，イオン化電圧は 70eV とした。香気成分の同定は質量スペクトルおよび標準物質の保持指標（Retention Index）を用いて行った。

実験結果と考察

1. 物理化学的特性の変化

水分は保存期間を通じて5%前後（最大値6.9%，最小値3.9%）で推移し，有意な変化はみられなかった。

水分活性も0.65Aw前後（最大値0.72Aw，最小値0.60 Aw）で推移し，水分と同様に明確な変化はみられなかった（Table 1）。微生物の生育限界は0.60～0.65Awであるが¹³⁾，黒糖の水分は6%以下，水分活性は0.6～0.7 Aw前後¹⁴⁾と低く，微生物による被害発生リスクは小さいと考えられる。しかし，水分活性が0.65Aw以上と高い黒糖試料には，*Xeromyces bisporus*やカワキコウジカビなどのように0.6～0.7Aw程度の乾燥した環境を好む好乾性カビ¹⁵⁾の発生が観察された。カビによるトラブルを回避するには，黒糖の製造段階における水分活性の低減が重要であると推察された。

保存期間が長くなるとともに，L*値の減少と着色度の増加が認められ，黒糖試料間の色調の差が小さくなること観察された（Fig. 1, Table 1）。

黒糖の有用な特徴の一つである着色は，主に製糖工程における加熱により生成するカラメル様物質と，同じく加熱によるメイラード反応生成物質に由来する¹⁾。このうちメイラード反応は室温程度の低温でも進行することが報告されている¹⁶⁾。黒糖中の主要な遊離アミノ酸含有量は，常温保存中に減少し，保存6か月までにブドウ糖および果糖が大きく減少した（Table 1）。また，遊離アミノ酸の減少量が大きい黒糖では，着色度の増加も大きくなった（Fig. 2）。これらの結果から，黒糖においても，常温保存中にメイラード反応がゆるやかに進行していることが推察された。加工食品原料として黒糖を見ると，特性を生かすためには着色度の増加が望ましいと思われる。窒素含有量が黒糖の色合いに影響を及ぼすことが報告されている¹⁷⁾ことから，アミノ酸含有量が高い原

Table 1 Changes in the physicochemical characteristics of *Kokuto* during storage at ambient temperature

	Preservation period (months)							
	0	3	6	9	12	15	18	21
Water contents (%)	5.30 ± 0.90	5.18 ± 0.76	5.68 ± 0.57	5.64 ± 0.55	5.21 ± 0.68	5.73 ± 0.41	5.24 ± 0.69	4.98 ± 0.65
Water activity (Aw)	0.65 ± 0.04	0.65 ± 0.03	0.66 ± 0.02	0.66 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.66 ± 0.02
Color value (value×10 ⁴)*	1.27 ± 0.25	1.21 ± 0.26	1.49 ± 0.44	1.65 ± 0.48	1.77 ± 0.48	1.78 ± 0.44	2.52 ± 0.47	2.43 ± 0.65
Asparagine (mg/100g DW)	484.7 ± 198.8	439.3 ± 185.5	274.1 ± 152.7	250.4 ± 152.7	230.9 ± 142.7	203.0 ± 133.0	161.1 ± 105.1	148.5 ± 103.0
Aspartic acid	90.6 ± 30.8	84.0 ± 29.0	77.2 ± 30.1	75.3 ± 30.6	73.2 ± 29.4	66.1 ± 28.1	64.0 ± 27.2	67.7 ± 30.2
Alanine	33.3 ± 11.8	28.9 ± 10.8	24.8 ± 10.6	23.0 ± 9.8	22.3 ± 9.8	19.7 ± 8.9	17.7 ± 7.8	19.4 ± 8.9
Glutamic acid	29.7 ± 6.6	24.8 ± 5.3	17.0 ± 3.8	15.1 ± 3.8	14.8 ± 4.0	12.8 ± 3.8	10.8 ± 3.4	8.7 ± 3.1
GABA	15.7 ± 2.8	14.6 ± 3.3	9.5 ± 2.0	8.6 ± 2.0	7.9 ± 1.8	6.9 ± 1.8	5.8 ± 1.4	5.3 ± 1.5
Sucrose (g/100g DW)	84.44 ± 7.13	84.14 ± 2.81	81.66 ± 1.43	91.70 ± 1.86	79.72 ± 3.43	78.17 ± 3.03	70.67 ± 1.65	70.55 ± 1.53
Fructose	0.43 ± 0.06	0.48 ± 0.12	0.52 ± 0.17	0.19 ± 0.09	0.20 ± 0.09	0.17 ± 0.07	0.17 ± 0.07	0.23 ± 0.09
Glucose	0.26 ± 0.12	0.29 ± 0.12	0.24 ± 0.14	0.05 ± 0.07	0.05 ± 0.08	0.03 ± 0.05	0.05 ± 0.07	0.06 ± 0.07
Aconitic acid (mg/100g DW)	211.3 ± 47.8	199.4 ± 49.0	156.2 ± 38.9	151.7 ± 37.5	142.9 ± 31.2	124.6 ± 30.3	110.4 ± 27.0	92.8 ± 22.0
Malic acid	76.8 ± 8.7	72.8 ± 9.1	72.2 ± 10.7	76.2 ± 11.1	73.0 ± 9.4	68.4 ± 11.9	72.9 ± 11.9	71.4 ± 13.4
Citric acid	73.1 ± 7.4	64.2 ± 8.4	63.9 ± 8.0	70.0 ± 8.9	67.0 ± 8.1	63.2 ± 7.0	68.1 ± 8.3	65.6 ± 10.9
Total polyphenols (mg/g DW)	3.26 ± 0.37	2.89 ± 0.40	2.85 ± 0.22	3.02 ± 0.26	2.83 ± 0.09	2.93 ± 0.28	3.01 ± 0.23	2.92 ± 0.09
Antioxidant activity (μmol TE/g DW)**	6.46 ± 1.13	9.50 ± 1.64	9.17 ± 1.02	7.58 ± 1.92	8.67 ± 0.75	8.64 ± 0.81	8.14 ± 1.36	5.54 ± 0.95

Mean of 7 kinds of *Kokuto* are shown (n=3, mean±SD).

*Color value: ICUMSA color

**Antioxidant value: DPPH assay

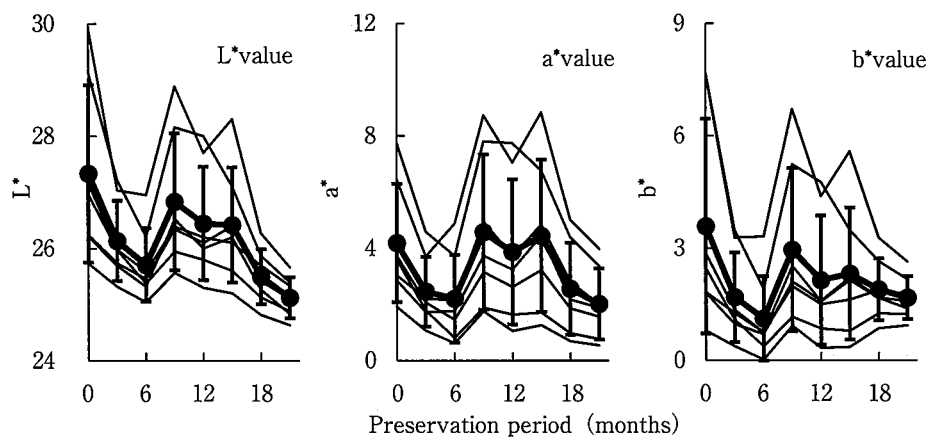


Fig. 1 Changes in the color value of *Kokuto* during storage at ambient temperature

—: 7 kinds of *Kokuto* (mean, n=3), ●: Mean of 7 kinds of *Kokuto* (Error bar indicates SD)

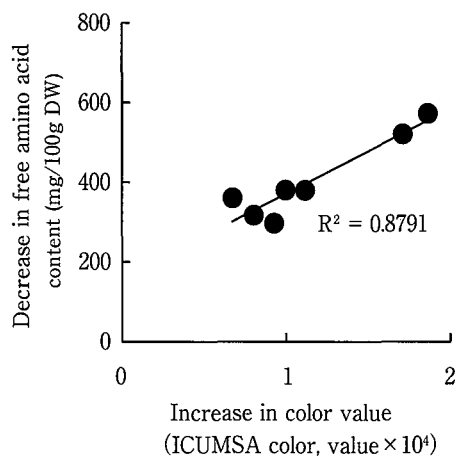


Fig. 2 Correlation between color value and free amino acid content in *Kokuto* during storage for 21 months at ambient temperature

Values were calculated from measurements recorded before and after preservation.

Total content of 5 kinds of free amino acids (asparagine, aspartic acid, alanine, glutamic acid, and GABA) were evaluated.

● : Mean of 7 kinds of *Kokuto* (n=3)

料サトウキビを用いた黒糖製造や、黒糖のエイジングによる着色度増強などによる、新たな黒糖高付加価値化技術の展開が期待される。

アミノ酸の減少は種類によって異なり、アスパラギンやグルタミン酸、 γ -アミノ酪酸 (GABA) の減少が大きかった (Table 1)。アミノ酸は着色や香気生成に関与することに加えて、味や食品機能に大きな影響を及ぼしていると考えられることから、黒糖品質への影響を含め、今後詳細な検討が必要である。

黒糖中の有機酸は、顕著な減少を示したアコニット酸を除き、保存中に大きな変化は見られなかった (Table 1)。

ポリフェノール含量は保存期間中に大きく変化しなかった (Table 1)。黒糖の抗酸化能に寄与する主要な物質はポリフェノール類であることが報告されている⁹⁾。従って抗酸化能もポリフェノール含量と同様の挙動を示すことが予想されたが、保存開始から6か月までは増加傾向、それ以降は減少傾向がみられ、ポリフェノール含量と異なる挙動を示した (Table 1)。メイラード反応産物であるメラノイジンは抗酸化能を有し¹⁸⁾、糖蜜を加熱することで抗酸化能が上昇する¹⁹⁾と報告されている。ポリフェノール類や抗酸化能は、黒糖の食品機能に大きく影響していることから、今後の詳細な検討が必要である。

2. フレーバー特性の変化

黒糖の香気成分をGCおよびGC-MS分析した結果、アルコール類3成分、アルデヒド類4成分、ピラジン類8成分、含硫化合物1成分、ケトン類6成分、カルボン酸1成分の計23成分が検出された (Table 2)。総香気成

分量は保存に伴い減少したが、保存に伴う挙動は香気成分によって異なった (Fig. 3)。含硫化合物のdimethyl sulfideは製造直後の黒糖では23成分の中で最も多いが、保存初期の3~6か月で急激に減少し、21か月ではすべての黒糖において保存開始時の94%以上が消失した。dimethyl sulfideは低沸点の成分で官能的には磯のにおいや青草臭を呈し、コーヒー等の加熱食品にも含まれている²⁰⁾が、揮発性が非常に高いため、保存に伴い揮散したものと考えられた。

ピラジン類およびケトン類は、それぞれメイラード反応の副反応であるストレッカー分解で生成する香気成分やメイラード反応の中間生成物であるアマドリ化合物の分解により生成する香気成分である²¹⁾。いずれも黒糖の香ばしい香りや甘い香りに大きく寄与すると考えられる化合物であるが、dimethyl sulfideに比べると減少はゆるやかであった。サトウキビに含まれる主要なアミノ酸であるアスパラギンと糖類との反応では、主にジメチルピラジン類が生成される²²⁾。このうち3-ethyl-2, 5-dimethylpyrazineは6か月以降若干増加し、その後に大きな減少は認められなかった。また、dihydro-2-methyl-3(2H)-furanoneは保存3か月までは増加し、その後減少したが、他のケトン類のように大きな減少は認められなかった。これらの香気成分の長期保存中の増加は、黒糖の常温保存におけるメイラード反応のゆるやかな進行を示唆するものと考えられた。カルボン酸のbutyric acidは保存15か月までは多少の増減があり、18か月以降で急激に減少した。butyric acidはサトウキビ搾汁液には含有されない^{23),24)}ことから、製造工程中に微生物により二次的に生成した成分と考えられる。アルコール類とアルデヒド類では大きな減少は認められなかった。

各保存黒糖の官能基ごとの香気成分量を変数として主成分分析を行い、0, 6, 12, 18か月のスコアを抽出した。その結果、第1主成分の寄与率は46.8%、第2主成分は21.2%であり、第1主成分と第2主成分の累積寄与率は68.0%であった (Table 3)。7種類の黒糖はFig. 4に示すような2次元散布図上に分布し、保存に伴って第1主成分の差異が小さくなり、香気特性は類似してることが示唆された。一方、第2主成分のスコアは第1主成分のスコアよりはばらつきが認められ、因子負荷量の分布からアルコール類やアルデヒド類の香気成分量が影響していることが明らかとなった。香気成分と色調は黒糖を特徴づける要素であるが、いずれも保存によって黒糖間の差異が小さくなることが明らかとなった。今後は、黒糖が有する食品機能性の推移や、黒糖の主な用途である焼酎や和菓子など加工製品における原料特性などについても検討を進めていきたい。

要 約

黒糖を常温で21か月保存し、物理化学的およびフレーバー特性の変化を追跡した。水分や水分活性の変化は小

Table 2 Changes in the content of volatile compounds in *Kokuto* during storage at ambient temperature

Compounds	R.T.	Preservation period (months)								
		0	3	6	9	12	15	18	21	
Alcoholss										
Ethanol	9.472	85.6 ± 50.7	56.7 ± 26.4	87.4 ± 46.8	125.7 ± 64.7	91.0 ± 54.6	80.6 ± 43.7	96.2 ± 48.8	97.4 ± 43.2	
2,3-Butanediol	28.090	17.5 ± 17.8	14.5 ± 22.2	10.5 ± 10.8	3.3 ± 1.8	3.0 ± 2.4	3.1 ± 3.3	11.5 ± 6.9	16.9 ± 9.5	
2-Furanmethanol	29.966	20.4 ± 9.4	11.8 ± 3.3	6.8 ± 1.7	5.5 ± 1.5	4.5 ± 0.8	3.4 ± 0.7	2.4 ± 1.1	1.4 ± 1.7	
Aldehydes										
Acetaldehyde	5.527	321.0 ± 58.7	358.8 ± 51.8	413.3 ± 46.7	417.7 ± 95.9	370.0 ± 89.1	374.4 ± 87.7	374.0 ± 106.8	343.0 ± 94.0	
2-Methyl propanal	6.724	111.1 ± 64.1	89.4 ± 40.3	97.1 ± 41.7	63.5 ± 35.6	44.9 ± 22.2	47.8 ± 26.5	50.2 ± 28.6	46.4 ± 25.4	
2-Methyl butanal	8.757	48.4 ± 30.2	38.1 ± 19.5	42.4 ± 23.1	27.1 ± 17.7	20.5 ± 13.3	20.4 ± 13.3	22.1 ± 16.0	19.4 ± 12.6	
3-Methyl butanal	8.866	48.4 ± 16.6	45.7 ± 13.0	40.7 ± 13.4	34.4 ± 15.3	27.7 ± 12.9	27.3 ± 12.6	27.4 ± 14.3	23.9 ± 10.9	
Pyrazines										
Methyl pyrazine	19.854	58.8 ± 45.6	35.4 ± 25.2	27.8 ± 17.0	32.9 ± 23.1	27.6 ± 16.8	20.4 ± 10.2	16.7 ± 9.5	13.2 ± 6.7	
2,5-Dimethyl pyrazine	21.558	264.5 ± 198.2	152.1 ± 105.0	98.6 ± 63.7	113.6 ± 88.3	99.4 ± 66.8	72.7 ± 36.9	53.1 ± 33.6	41.9 ± 25.5	
2,6-Dimethyl pyrazine	21.724	92.0 ± 17.5	64.1 ± 12.1	50.9 ± 10.8	58.7 ± 17.2	54.9 ± 16.0	37.6 ± 9.4	33.3 ± 6.2	28.2 ± 6.4	
2,3-Dimethyl pyrazine	22.259	9.7 ± 10.0	8.4 ± 8.0	7.3 ± 5.7	8.0 ± 7.7	6.7 ± 6.1	5.5 ± 3.7	4.3 ± 4.0	3.0 ± 3.7	
2-Ethyl-6-methyl pyrazine	23.290	11.1 ± 4.1	9.9 ± 3.1	7.2 ± 2.0	7.5 ± 3.0	7.1 ± 3.2	4.1 ± 0.5	3.6 ± 1.9	2.8 ± 2.0	
2-Ethyl-5-methyl pyrazine	23.488	12.1 ± 8.6	7.2 ± 4.4	5.0 ± 2.3	5.6 ± 3.3	4.5 ± 2.3	2.5 ± 1.7	1.8 ± 1.7	1.0 ± 1.6	
2,3,5-Trimethyl pyrazine	23.878	30.0 ± 23.8	28.0 ± 20.5	20.1 ± 13.8	23.3 ± 18.8	21.4 ± 15.5	15.5 ± 9.0	13.8 ± 9.9	11.7 ± 7.6	
3-Ethyl-2,5-dimethyl pyrazine	24.894	37.1 ± 21.2	27.4 ± 12.8	23.0 ± 8.6	54.2 ± 16.7	49.1 ± 11.9	35.2 ± 5.5	88.3 ± 21.8	52.5 ± 5.6	
Sulfides										
Dimethyl sulfide	5.933	736.1 ± 207.8	453.1 ± 119.9	68.4 ± 23.3	57.4 ± 20.1	49.6 ± 20.6	35.9 ± 14.1	24.6 ± 11.4	23.3 ± 10.6	
Ketones										
Acetone	6.794	78.5 ± 26.4	89.7 ± 19.8	115.4 ± 18.7	63.8 ± 11.6	35.6 ± 5.6	36.6 ± 6.2	34.6 ± 7.7	25.8 ± 5.5	
2,3-Butanedione	10.515	106.0 ± 28.2	54.4 ± 9.1	36.4 ± 5.4	36.8 ± 8.5	28.5 ± 7.1	27.2 ± 5.5	17.3 ± 6.4	21.0 ± 4.5	
2-Hexanone	13.057	16.4 ± 9.2	10.8 ± 5.4	5.0 ± 1.6	4.1 ± 1.9	2.8 ± 1.1	2.6 ± 0.9	0.3 ± 0.7	0.4 ± 0.9	
Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone	19.685	31.7 ± 24.5	67.7 ± 48.4	32.0 ± 18.7	30.1 ± 18.0	20.4 ± 11.1	15.2 ± 7.5	13.3 ± 8.0	10.6 ± 5.3	
3-Hydroxy 2-butanone	20.393	20.0 ± 6.8	14.5 ± 3.5	9.8 ± 2.9	9.1 ± 2.9	7.4 ± 3.0	6.2 ± 2.0	3.3 ± 0.9	4.8 ± 2.6	
1-Hydroxy 2-propanone	20.821	77.9 ± 48.8	48.2 ± 22.9	30.8 ± 7.8	19.4 ± 5.7	16.4 ± 2.1	14.4 ± 2.2	5.5 ± 2.5	10.6 ± 1.5	
Carboxylic acids										
Butyric acid	29.147	54.9 ± 48.3	65.1 ± 55.2	76.1 ± 71.1	54.6 ± 69.1	47.9 ± 38.5	59.6 ± 57.3	5.8 ± 9.8	22.2 ± 33.3	
Total peak area		2289.4 ± 707.3	1750.9 ± 339.3	1312.0 ± 237.7	1256.2 ± 331.2	1040.9 ± 258.1	948.3 ± 190.4	903.5 ± 212.8	821.5 ± 166.9	

Mean of 7 kinds of *Kokuto* are shown (n=3, mean ± SD).

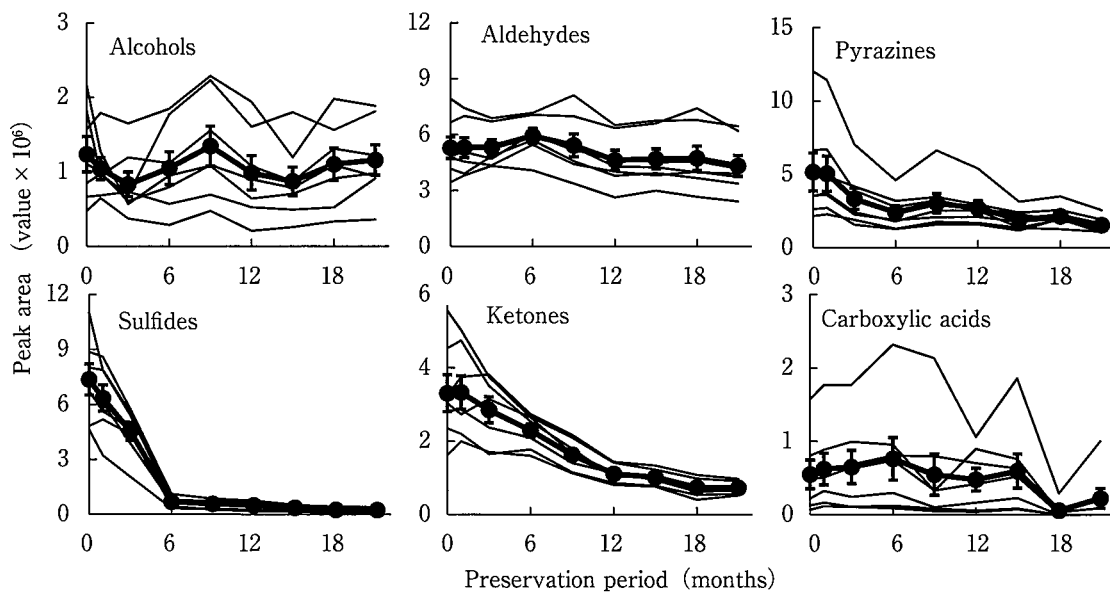
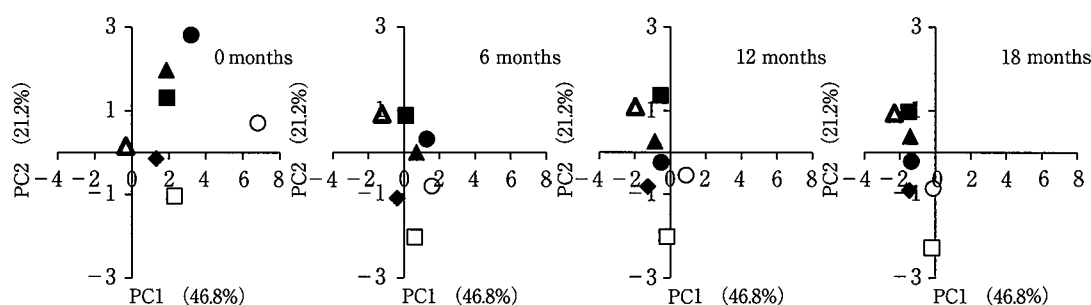


Fig. 3 Changes in the content of volatile compounds in *Kokuto* during storage at ambient temperature

— : 7kinds of *Kokuto* (n=3), ● : Mean of 7 kinds of *Kokuto* (Error bar indicates SD)

Table 3 Component loadings determined by multivariate analysis of *Kokuto*

Element	Component 1	Component 2
Alcohols	-0.149	0.901
Aldehydes	0.667	-0.545
Carboxylic acids	0.412	0.299
Sulfur containing compounds	0.734	0.180
Ketones	0.936	0.099
Pyrazines	0.870	0.172

**Fig. 4** Changes in the scatter diagram of *Kokuto* during storage at ambient temperature●○▲△■□◆: 7 kinds of *Kokuto*

さかった。保存期間が長くなるとともに、 L^* 値の減少と着色度の増加が認められ、黒糖試料間の色調の差が小さくなることが観察された。遊離アミノ酸の減少が大きい黒糖は着色度の増加も大きくなった。ポリフェノール含量の変動は小さかったが、抗酸化能はポリフェノール含量と異なる挙動を示した。香氣成分の挙動は成分によって異なり、含硫化合物は保存と共に減少した。しかし、3-ethyl-2, 5-dimethylpyrazineとdihydro-2-methyl-3 (2H)-furanoneは保存中に増加した。これらの結果より、黒糖の常温保存中にメイラード反応が進行していると考えられた。製造直後の黒糖では、試料によって香氣成分の放散量が異なるが、保存期間が長くなるとともに、その差は小さくなった。

謝 辞 本研究は、平成23~25年度沖縄黒糖安定供給支援事業において実施した。沖縄県黒砂糖協同組合をはじめ、ご協力頂いた黒糖工場の皆様に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 中田栄太郎・前田直彦・谷口 修・酒井一幸：黒糖製造法，シュガーハンドブック（朝倉書店，東京），pp.106~118（1964）
- 2) 和田浩二：沖縄県特産物の機能性成分と加工利用に関する食品化学的研究，日食保蔵誌，37（1），17~27（2011）
- 3) 荻 貴之・前田剛希：沖縄産黒糖に含まれるフラボノ配糖体，沖工技報，10，7~11（2008）
- 4) ASIKIN, Y., TAKAHASHI, M., HIROSE, N., HOU, D. X., TAKARA, K. and WADA, K. : Wax, policosanol, and long-chain aldehydes of different sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) cultivars, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 114, 583~591（2012）
- 5) 仲宗根洋子・和田浩二・玉城典子・桜井達生・又吉 悟・高良健作：沖縄産黒糖の抗酸化性について，琉大農学報，41，305~308（1994）
- 6) 前田剛希・荻 貴之：沖縄産純黒糖の抗酸化能と糖類分解酵素阻害活性，沖工技報，10，1~5（2008）
- 7) OKABE, T., TODA, T., INAFUKU, M., WADA, K., IWASAKI, H. and OKU, H. : Antiatherosclerotic function of Kokuto, Okinawan noncentrifugal cane sugar, *J. Agric. Food Chem.*, 57（1），69~75（2009）
- 8) 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：沖縄産カチワリ黒糖の貯蔵に伴うフレーバーの変化，琉大農学報，44，299~305（1997）
- 9) 秋永孝義・國府田佳弘：黒糖の貯蔵に関する基礎的研究，農業機械九支報，38，58~61（1989）
- 10) CHOU, C. C. : Determination of color and turbidity in sugar products, Cane sugar handbook (Wiley, N.Y.), pp.882~903（1993）
- 11) FURUTA, S., SUDA, I., NISHIBA, Y. and YAMAKAWA, O. : High tert-butylperoxyl radical scavenging activities of sweet potato cultivars with purple flesh, *J. Food. Sci. Technol. Int. Tokyo*, 4, 33~35

- (1998)
- 12) 沖 智之・増田真美・古田 収・西場洋一・須田郁夫：紫サツマイモを原材料としたチップスのラジカル消去活性，日食科工誌，**48** (12)，926～932 (2001)
- 13) 宇田川俊一：食品における真菌（カビ）汚染と危害，食衛誌，**28** (4)，219～229 (1987)
- 14) 秋永孝義・岡留博司・國府田佳弘：黒糖の品質に関する基礎的研究（第1報）黒糖の物理化学的特性，農業機械誌，**56** (5)，51～56 (1994)
- 15) 諸角 聖・藤川 浩・和宇慶朝昭・千葉隆司：食品のカビ汚染と防止対策，東京健安研報，**55**，3～12 (2004)
- 16) 石原克之・米澤弥矢子・古賀秀徳・太田富久：アスパラギンと還元糖溶液の37℃での長期間インキュベーションによるアクリルアミドの生成，補完代替医療誌，**9** (1)，43～48 (2012)
- 17) 秋永孝義・野瀬昭博・岡留博司・國府田佳弘：黒糖の品質に関する基礎的研究（第2報）黒糖の品質と無機成分の関係，農業機械誌，**58** (3)，11～17 (1996)
- 18) 加藤博道：食品・生体系におけるアミノカルボニル反応に関する研究，農化誌，**66** (2)，101～109 (1992)
- 19) 氏原邦博・吉元 誠・和田浩二・高橋 誠・須田郁夫：サトウキビジュース糖蜜の抗酸化活性に及ぼす加熱加工の影響，日食科工誌，**60** (4)，159～164 (2013)
- 20) 松浦弘明・藤山勝二・池内義弘：熱脱着ガスクロマトグラフィー/質量分析法による食品中のジメチルスルフィド及びジメチルジスルフィドの定量，分析化学，**54** (11)，1075～1082 (2005)
- 21) 奥村蒸司：メイラード反応とフレーバーの生成，醸協，**88** (3)，178～187 (1993)
- 22) 藤巻正生・倉田忠男：食品の加熱香気，化学と生物，**9** (2)，85～96 (1971)
- 23) 氏原邦博・増田亮一・杉浦 誠・永田茂穂・杉本明・寺島義文・福原誠司：サトウキビジュースにおける有用成分の生育時期別推移と加工時の消長，日作九支報，**70**，75～77 (2004)
- 24) WALFORD, S. N. : Composition of Cane Juice, *Proc. S. Afr. Sug. Technl. Ass.*, **70**, 265～266 (1996)
(平成27年6月15日受付，平成27年9月21日受理)