琉球大学学術リポジトリ

キャピラリーカラムを用いた添加物の異なる黒糖の香気成分に関する研究(生物資源科学科)

メタデータ	言語:
	出版者: 琉球大学農学部
	公開日: 2008-02-14
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 和田, 浩二, 朝田, 尚吾, 武島, 富貴子, 又吉, 悟, 仲宗根, 洋子, Wada, Kouji, Asada, Shogo, Takeshima, Fukio, Matayoshi, Satoru, Nakasone, Yoko
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3819

キャピラリーカラムを用いた添加物の異なる黒糖の香気成分に関する研究

和田浩二*・朝田尚吾*・武島富貴子*・又吉悟*・仲宗根洋子*

Kouji WADA, Shogo ASADA, Fukio TAKESHIMA, Satoru MATAYOSHI, Yoko NAKASONE : Studies on the flavor of different types of Kokuto with capillary column

Summary

Three types of Kokuto added oil, oil and sugar ester, and sugar ester in final process were prepared and their aroma profiles were analyzed by coupling of gas chromatography with capillary column and pattern similarity analysis. In all Kokuto samples, about 100 peaks and shoulders were obtained, and the main 70 peaks were numbered. From gas chromatograms of aroma concentrates, the differences in three types of Kokuto were considered to be due to the integrated effects of a large number of volatile components. The quantitative values obtained from gas chromatograms were analyzed by pattern similarity analysis and the aroma profiles of three types of Kokutou could be characterized.

緒　　言

食品の官能特性は通常、広義のフレーバーとして表現され、官能的に主要な評価項目である香りや味のほか、物理的因子までをも含む。これらのうち物理的な各種因子は、対象となる食品の特徴を安定・定性的にCGS単位系などにより表すことが比較的容易である。一方、嗅覚のような化学感覚が各受容部位と化学物質の相互作用として感知する香りの場合、それらの良否や特徴の違いを定性的に摘出して数値化することは難しく、現在、その客観的評価法の確立が強く望まれている。

沖縄の特産物である黒糖は多くのミネラルを含み[1)]、栄養的側面から高い評価を受けており食品素材としての有効利用が期待されている。一般に、黒糖の製造においては最終工程でオイルが添加されて成形あるいは粉末状にされているが、品質改良のためにシュガーエステルを添加することが試みられている。加工食品においてシュガーエステルは濃度規準の規定された添加物として認可されているが、その使用量および使用対象製品によっては味や香りに影響を及ぼすことが知られている。

* 琉球大学農学部生物資源科学科

琉球大学農学部学術報告　39：143～147（1992）

著者らは、前報[2]において最終工程における添加物の違いによる黒糖の香気プロファイルを、機器分析および統計的手法を用いて明らかにした。本報では、高分解能を有するセミミクロ・キャピラリーカラムを用いた分析および統計的手法を併用することにより、その香気プロファイルの違いを明らかにすることを試みた。

実験方法

材料：実験材料には多良間工場産の粉末状黒糖（特等）1990/1991年製造のオイル添加（Sample A)、オイルとシュガーエステル添加（Sample B）およびシュガーエステル添加（Sample C）の３種類の黒糖を用いた。なお、各試料は1.68メッシュのふるいに通した後直ちに分析に供した。

香気成分抽出：香気成分の抽出は成分に変化生成物が生じない温和な条件で分析することを主眼として、ポーラスポリマービーズを用いたカラム濃縮法により行った[3]。すなわち、ポーラスポリマービーズであるPorapak Qを一定量ガラス管（2.0 i.d.x 10cm）に充填し、充填剤の10倍量のエーテルで洗浄した。次に、３－４倍量のメタノールでエーテルを排出、置換し、７－８倍量の脱イオン水を流した後分析に供した。試料200ｇを水300mℓに溶かし、ろ過して得られたろ液をポーラスポリマービーズを充填したカラム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、約60mℓのエーテルにて香気成分の抽出を行った。抽出物は無水硫酸ナトリウムにて脱水し、内標準物質として*n*－ヘキサノール0.2mℓを加え、濃縮後、ガスクロマトグラフ分析用サンプルとした。なお、カラムの再生はエーテル、メタノール、１％NaOH、１％HClおよび水を用いて行った。

ガスクロマトグラフィー：ガスクロマトグラフ；島津GC—14A、検出器；水素炎イオン化検出器，カラム；PEG—20M相当化学結合型セミミクロ・キャピラリーカラム（0.20mmi.d.x 25m)、オーブン温度：50℃（4 min hold）→210℃，　キャリアガス：窒素．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を用いた[4]。パターン類似率とは、固体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。

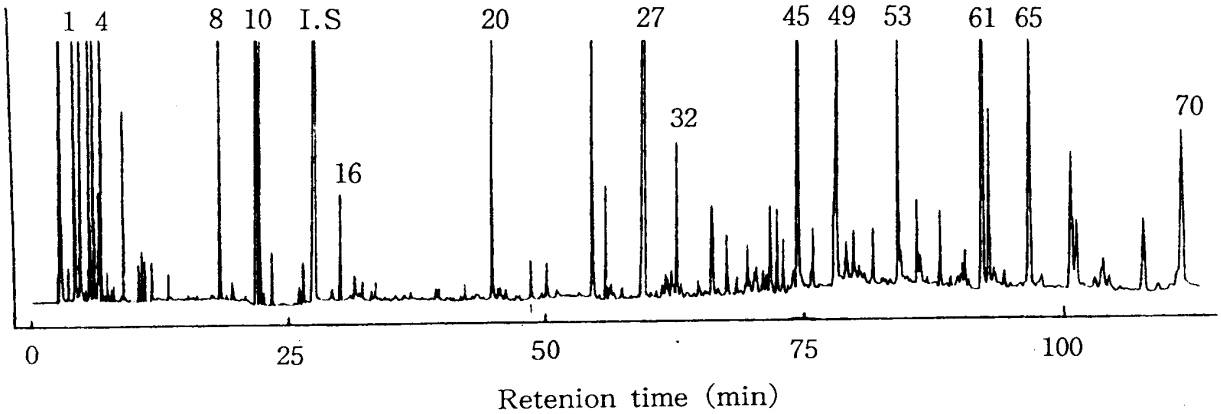
$$S(a,\ b) = \frac{\Sigma x_{aj} \cdot x_{bj}}{\sqrt{\sum_j x_{aj}^2}\ \sqrt{\sum_j x_{bj}^2}} \qquad (1)$$

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つの固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、固体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．ガスクロマトグラフ

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を示した。約100個のピークが得られ、定量可能な70個のピークについて番号付けを行った。各サンプルを本法により分析した結果、添加物の違いによりサンプル間に特異的な成分は認められなかった。このことから、添加物の違いによるサンプル間の香りの差異は多数成分の組成比の違いにより生じると推定された。



Fag 1. Representative gas chromatogram of aroma concentrate.

2．添加物の異なる黒糖サンプルの香気成分の比較

Table 1 に添加物の異なる 3 種類の黒糖サンプルのピーク定量値を示した。サンプルAおよびサンプ

Teble 1 Quantitative values of components

Peak No.	Sample A*	Sample B**	Sample C***	Peak No.	Sample A*	Sample B**	Sample C***
1	0.016	0.038	0.092	36	trace	trace	trace
2	0.070	0.212	0.033	37	0.044	0.036	0.042
3	0.012	0.010	0.026	38	0.012	0.010	0.011
4	0.017	0.021	0.015	39	0.056	0.038	0.035
5	trace	0.305	0.413	40	trace	trace	trace
6	trace	trace	trace	41	trace	trace	trace
7	0.017	trace	0.073	42	0.127	0.100	0.058
8	0.107	0.086	0.140	43	0.065	0.036	0.049
9	trace	trace	trace	44	trace	0.022	0.025
10	0.644	0.517	0.675	45	1.384	0.941	0.573
11	0.242	0.197	0.204	46	trace	trace	trace
12	0.022	0.017	0.027	47	0.093	0.058	0.045
13	0.014	0.012	0.009	48	trace	trace	trace
14	0.022	0.019	0.021	49	0.354	0.264	0.343
15	trace	trace	trace	50	0.059	0.037	0.040
16	0.058	0.051	0.050	51	0.044	0.029	0.034
17	0.012	0.008	0.008	52	0.049	0.030	0.039
18	trace	trace	trace	53	0.676	0.516	0.250
19	0.013	0.008	0.009	54	trace	trace	trace
20	0.151	0.107	0.159	55	trace	trace	trace
21	0.024	0.019	0.026	56	0.148	0.106	0.058
22	0.027	0.020	0.026	57	0.044	0.049	0.049
23	trace	trace	trace	58	trace	trace	trace
24	0.188	0.121	0.167	59	trace	trace	trace
25	0.047	0.040	0.057	60	0.051	0.023	0.023
26	0.010	0.014	0.009	61	0.779	0.505	0.498
27	0.828	0.699	0.997	62	0.298	0.197	0.132
28	0.021	0.014	0.010	63	trace	trace	trace
29	0.008	0.008	0.017	64	trace	trace	trace
30	0.024	0.020	0.012	65	0.373	0.239	0.261
31	trace	trace	trace	66	trace	trace	trace
32	0.133	0.080	0.074	67	0.270	0.150	0.162
33	trace	trace	trace	68	0.073	0.067	0.080
34	0.015	0.011	0.013	69	0.101	0.095	0.048
35	0.100	0.068	0.086	70	0.479	0.316	0.266

* : Added oil.　** : Added oil and sugar ester.　***: Added sugar ester.

ルBにおいて量的に最も多いのはピーク45の成分であり香気総量のそれぞれ約16%、14%を占めた。一方、サンプルCにおいてはピーク27が約15%と量的に最も多い成分であり、ピーク45は約9%であった。個々のピークについてみるとピーク2に関してはサンプルBがサンプルAおよびサンプルCに比べ非常に大きな値を示し、ピーク5に関してはサンプルBおよびサンプルCの双方においてサンプルAよりも大きな値を示した。しかしながら、他のピークの定量値に関してはサンプルAがサンプルBおよびサンプルCに比べ全体的に大きな傾向を示した。Table 2に低点成分であるピーク1～14、中沸点成分であるピーク15～32、高沸点成分であるピーク33～70および全ピークの香気総量を示した。全ピークの香気総量はサンプルAがサンプルBおよびサンプルCに比べ非常に大きな値を示し、その影響は高沸点成分であるピーク33～70の香気総量に大きく依存していた。全ピークの香気総量に対する各ピーク区分のパーセントに関しては、サンプルAの中沸点成分であるピーク15～32の香気総量のパーセントはサンプルBに近い値を示したが、他の区分においては異なっており、特に高沸点成分であるピーク33～70の香気総量において顕著であった。以上のことから、最終工程の添加物の違いにより製造される黒糖の香気プロファイルは異なることが示唆された。

3．パターン類似分析法による黒糖サンプルの香気成分の解析

添加物の違いによる黒糖の香気プロファイルを特徴付けるために、Table 1で得られた黒糖サンプル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。パターン類似分析法においては特異的に大きな数値を有する成分が存在する場合、量的情報のみを反映する可能性があることから本解析においては、ピーク1～70の70ピークおよびピーク45を除く69ピークの2つの基準のもとで解析した。

Table 2 Differences in amount of aroma

Peak No.	Sample A	Sample B	Sample C
1 － 14	1.18(14.0%)	1.43(21.7%)	1.73(26.3%)
15 － 32	1.54(18.3%)	1.21(18.4%)	1.62(24.7%)
33 － 70	5.69(67.7%)	3.94(59.9%)	3.22(49.0%)
Total	8.41(100%)	6.58(100%)	6.57(100%)

Table 3にオイル添加サンプルAに対するオイルおよびシュガーエステル添加サンプルB、シュガーエステル添加サンプルCのパターン類似率を示した。Table 3において70ピークを用いた場合、黒糖サンプルAと黒糖サンプルBは0.973の高い類似率を示したが、ピーク45を除く69ピークを用いた場合、その類似率は若干小さくなったことから黒糖サンプルAと黒糖サンプルBの香気プロファイルの違いにはピーク45の成分が関与していると推定された。一方、黒糖サンプルAと黒糖サンプルCの類似率は70ピーク、ピーク45を除く69ピークいずれを用いた場合でも小さな値を示したことから、両黒糖サンプル間の香気プロファイルが異なることが明示された。Table 4にオイルおよびシュガーエステル添加サンプルBに対するシュガーエステル添加サンプルCのパターン類似率を示した。Table 4において70ピーク、ピーク45を除く69ピークいずれを用いた場合でもほぼ同じ高い類似率を示したことから、両黒糖間の香気プロファイルは類似していることが示唆された。以上の結果は、前報[2)]とほぼ同様であった。ま

Table 3 Pattern similarity of each sample for sample A

Sample	Selection 1*	Selection 2**
B	0.9725	0.8752
C	0.9601	0.8979

* ; 70 peaks.
** ; 69 peaks without 45th peak.

Table 4 Pattern similarity of sample B for sample C

Sample	Selection 1*	Selection 2**
C	0.9266	0.9256

* ; 70 peaks.
** ; 69 peaks without 45th peak.

た、20人のパネラーを用い黒糖サンプルAおよび黒糖サンプルCの官能検査を甘さ、かたさ、舌ざわり、好みに関して2点識別法により行った結果、甘さおよび好みにおいてはほぼ同数であったが、かたさおよび舌ざわりに関しては13人においてサンプルAはサンプルCに比べかたさは劣るが、なめらかであると判定された。香りとの相関に関しては、現在検討中である。

以上のように、本法を用いることにより添加物の異なる黒糖の香気プロファイルを特徴付けることが可能であり、さらに、官能検査との比較および他の香気分析法を併用することにより黒糖の品質の客観的評価法の設定が可能であると示唆された。

要　約

最終工程における添加物の異なる3種類の黒糖（オイル、オイルおよびシュガーエステル、シュガーエステル添加）の香気成分をガスクロマトグラフ分析および統計的手法を用いることにより解析することを試みた。香気濃縮物をガスクロマトグラフィーに供した結果、70個の定量可能なピークが得られた。しかしながら、添加物の違いによる特異的な成分は認められなかった。一方、70個の香気成分の全体的なパターンは類似していたが、添加物の違いにより黒糖サンプル間に特徴的なピークが認められ、また、香気総量においても異なる傾向を示した。さらに、パターン類似分析法を用いて添加物の異なる黒糖サンプルの定量値を解析した結果、それぞれの黒糖サンプルの香気プロファイルを明らかにすることが可能であった。

謝辞：本研究を行うにあたり、試料を調整し、研究にご協力下さいました㈱宮古製糖、古謝栄一氏ならびに多良間工場の方々に感謝します。

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．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　38：271～276
3．下田　満哉、平野　好司、筬島　豊　1987 ポーラスポリマーカラムによる食品香気成分の濃縮、分析化学、36：792～798
4．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