琉球大学学術リポジトリ

貯蔵にともなう黒糖有機酸の変化(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: 仲宗根, 洋子, 和田, 浩二, 渡辺, 守, 安田, 正昭, 森川, 誠司, Nakasone, Yoko, Wada, Kouji, Watanabe, Mamoru, Yasuda, Masaaki, Morikawa, Seiji
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3844

貯蔵にともなう黒糖有機酸の変化

仲宗根洋子*・和田浩二*・渡辺守*・安田正昭*・森川誠司*

Yoko NAKASONE, Kouji WADA, Mamoru WATANABE, Masaaki YASUDA, and Seiji MORIKAWA : Changes of organic acids in non-centrifugal sugars (Kokuto) during storage

Summary

Three samples of Kokuto (A, B and C) obtained from different manufacturers were found to contain more than ten kinds organic acid. At the zero time of storage, about 76% of the total organic acid were composed of aconitic and malic acids in the respective samples.

The two acids stayed at a high level during the storage. As shown in Fig.2, the total organic acid tended to vary in the amount.

The three samples had a different ratio of aconitic acid to malic acid at the zero time of storage, namely, the ratios in the samples A, B, and C were 44:32, 36:40, and 61:16, resectively. There was a remarkable difference between the sample C and the others in the ratio of the two acids. Furthermore, the sample C, the quality of which was empirically judged as the highest, varied less in the content of total organic acid during the storage. The present results suggested that the analysis of organic acids was applicable to scientific evaluation of the quality of Kokuto.

緒　言

黒糖は、その製法上蔗糖だけでなく、原料甘蔗に存在する色素、ミネラル、脂質など蔗糖以外の生体成分や工程中に生ずる種々の化学物質を含む、いわゆる含密糖である。また、黒糖は甘味素材以外に、伝統的な菓子類への利用にみられるように、食品の風味あるいは香味づけの材料としても古くから用いられてきた。黒糖は蔗糖以外に種々の成分を含むが故に長期保存が容易ではないし、保存による風味や品質の劣化が考えられるのである。

黒糖の品質と成分の関係を、ミネラル成分について明らかにした[1]が、有機酸は、蔗汁由来のものや製糖工程中に生ずるものもあり、黒糖の品質管理上みのがせない成分である。また、有機酸は黒糖香気成分の前駆物になることが報告[2]されている。砂糖類中の有機酸に関しては多くの報告[3~6]がある。原料糖、和三盆糖、糖蜜、上白糖、三温糖などにアコニット酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、ギ酸、シュ

*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　38：249～253（1991）

ウ酸、マロン酸、酢酸、コハク酸などが確認定量されている。高速液体クロマトグラフィ（HPLC）による最近の報告[6,7]では、甘蔗汁の有機酸は主にｔ－アコニット酸、次いでリンゴ酸、クエン酸であることがわかった。

本報では、三種類の黒糖の有機酸を分離分析し、貯蔵中の有機酸の変化について調べることを試みた。

実験方法

材料：前報[8]と同様の黒糖Ａ（１等）、Ｂ（１等）およびＣ（特等）の三種類を用いた。

試料の貯蔵期間および貯蔵条件：三種類の黒糖試料は、室温および温度20度湿度65％でそれぞれ貯蔵した。室温貯蔵した試料は、極度に空気の流入の少ないポリプロピレンフイルムに貯蔵し、温度20度湿度65％貯蔵の試料は、ポリエチレン塗布したハトロン紙に包装し貯蔵した。貯蔵期間は、黒糖Ａについては６ケ月間、８ケ月間を貯蔵期間とした。黒糖ＢおよびＣは、室温貯蔵の時に５ケ月間、７ケ月間を、温度20度湿度65％の時に５ケ月間、６ケ月間を貯蔵期間とした。

有機酸の調製および測定：10％試料水溶液50mℓに、イオン交換樹脂Ｈ型（Amberlite IR-120B）20mℓを入れ、よくかきまぜ20分間放置する。次にガラスフィルター（3G3）で濾過し、蒸留水で樹脂を洗浄する。その濾液にイオン交換樹脂OH型（Amberlite IRA-410）24mℓを入れ、よくかきまぜ20分間放置し濾過する。このとき糖の検出が認められなくなるまで樹脂を水洗する。有機酸を吸着した樹脂OH型を２規定の塩酸30mℓで数回洗浄し有機酸を溶出する。溶出液をアルカリ溶液でpH2.10に調製し、50mℓに定容する。これを0.45μmフィルターで濾過したのち、有機酸の分析試料としてHPLCに供した。

HPLC；島津LC-5A, UV検出器（210nm），カラム；SCR-101（H）7.9mmφ×300mm、ガードカラム；SCR（H）、キャリヤー液；蒸留水を過塩素酸でpH2.10に調製、流速；0.5μℓ/min，ピーク面積計算は島津クロマトパックC-R1Bにより行い、各有機酸の標準曲線により定量した。

結果および考察

室温貯蔵した黒糖試料のpHおよび水分含量については、前報に示したように、貯蔵にともなって水分含量は黒糖Ａ、Ｂで減少し、黒糖Ｃで増加した。図表には示さなかったたが、温度20度湿度65％貯蔵では、黒糖ＢおよびＣともに20～50％減少し、３～４％の水分含量になった。pHは、室温貯蔵と同様、温度20度湿度65％の場合も貯蔵試料間にはほとんど差違は認められなかった。従って、アルカリ滴定による有機酸量、あるいは、本報のHPLCによる有機酸測定量は、貯蔵試料のpHには影響を及ぼしていないものと思われた。

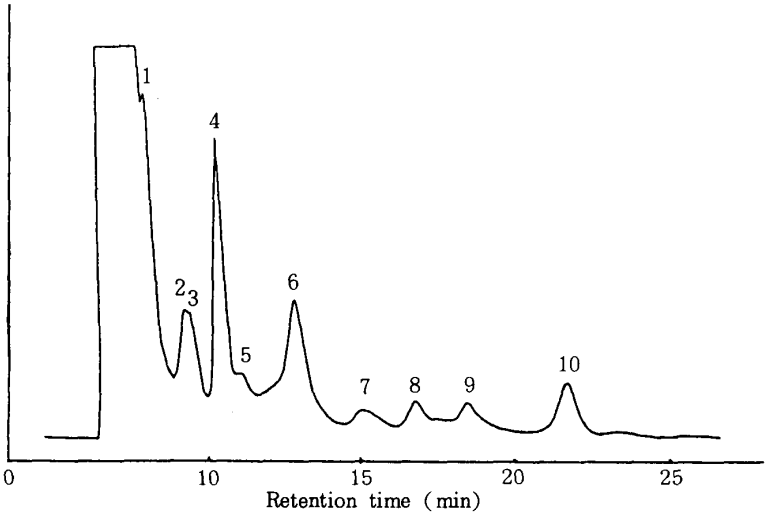

Fig. 1.　HPLC profile of organic acids in Kokuto

1.Oxalic, 2.Citric, 3.Tartaric, 4.Malic+α-KG
5.Malonic, 6.t-Aconitic, 7.Formic,
8.Acetic, 9.Levulic and 10.n-Butyric acid.

１．有機酸のクロマトグラム

Fig. 1 には、黒糖試料の

Table 1. Changes in organic acids of Kokuto A during storage at room temperature

(g / 100g dry wt.)

Acid	Storage Time (month)		
	0	6	8
Oxalic	tr	tr	tr
Citric	0.200	0.252	0.057
Tartaric	0.142	0.223	0.041
Malic + α-KG	0.742	1.057	0.637
Malonic	tr	tr	tr
t-Aconitic	1.011	1.627	0.721
Lactic	tr	tr	tr
Formic	0.021	0.033	0.020
Acetic	0.187	0.218	0.152
Total	2.303	3.410	1.628

HPLCクロクトグラムの一例を示した。黒糖試料においては、リンゴ酸とα－ケトグルタル酸（α－KG）が一つのピーク（ピーク4）を示し、両者の分離困難のため、ピーク4をリンゴ酸として定量した。また、このピークを"リンゴ酸＋α－KG"として表わす。ピーク9と10は定量値が不安定のため定量しなかった。

2．室温貯蔵における黒糖Aの有機酸量

黒糖Aの有機酸量は貯蔵期間により著しく変動した（Table 1）。全有機酸量は貯蔵0－6ケ月の間に48％増加し、0－8ケ月の間に逆に30％減少した。この変化を個々の成分でみると、いずれの成分も全有機酸同様の変化パターンを示し、貯蔵0－6ケ月で増加し、0－8ケ月で貯蔵前よりも減少した。即ち、0－6ケ月では、酒石酸（＋57％）、リンゴ酸（＋42％）およびアコニット酸（＋61％）の成分が増大し、0－8ケ月では、クエン酸（－70％）および酒石酸（－70％）の成分が顕著に減少した。黒糖Aに多く含まれる有機酸はアコニット酸およびリンゴ酸＋α－KGであるが、前者は後者に比較して貯蔵中の変動が大きいことを示した。

3．黒糖BおよびCの有機酸量

黒糖BおよびCは、Table 2に示す条件下に貯蔵を行い、各貯蔵試料の有機酸について定量した。

黒糖Bの主要成分はアコニット酸とリンゴ酸＋α－KGであるが、貯蔵前における両者の割合は他の2種の黒糖と異なっている。即ち、黒糖Bでは、ほゞ1：1で若干リンゴ酸が多く含まれているが、黒糖Aでは、1：0.7の比を示し、明らかにアコニット酸含量が高い。また黒糖Cでは、アコニット酸がリンゴ酸の約4倍量含んでおり、このように主成分比は、各黒糖試料の特徴を表した。黒糖Bの有機酸量は、室温貯蔵では、ほゞ直線的に貯蔵7ケ月で40％まで減少し、温度20℃湿度65％では、貯蔵0－5ケ月まではほとんど変化しなかったが、貯蔵0－6ケ月で30％にまで減少した。各成分の変化をみると、室温貯蔵では、すべての成分が減少しており、貯蔵0－7ケ月においてとくに減少の著しいのは、クエン酸、酒石酸およびリンゴ酸であった。また温度20度湿度65％では、リンゴ酸の変動が顕著であった（貯蔵5ケ月で33％増え、6ケ月で80％減少した）。

黒糖Cでは、室温貯蔵5ケ月で74％まで全成分量が減少した。しかし、この期間の成分の変化をみると、リンゴ酸および酒石酸は著しく増加したが、この試料の全有機酸中の6割を占めるアコニット酸は約60％の減少を示した。また、温度20度湿度65％の貯蔵5ケ月では、全有機酸量は貯蔵前のそれと殆んど差はなかったのに対して、個々の成分では変動の著しい成分があった。即ち、リンゴ酸では2.2倍に増え、アコニット酸は65％に減じていた。黒糖Bの温度20度湿度65％の貯蔵5ケ月でも同様の変化を認めた。黒糖Cでは、主要成分のリンゴ酸の変化に特徴がある。リンゴ酸は全体の有機酸の増減に無関係に、貯蔵とともに増加（とくに室温よりは温度20度湿度65％貯蔵において著しい増加）したことは興味あることである。

Table 1、および2における黒糖試料中の乳酸、ギ酸および酢酸の存在は、蔗汁由来の有機酸というよりは製糖工程中に生じたものと考える方が妥当のようである[3]。これらの成分は微生物により生成する

Table 2. Changes in organic acids of Kokuto B and C during storage

(g / 100g dry wt.)

Acid	Before storage	Room temperature Storage time* 5	7	20℃, RH 65% Storage time* 5	6
		Kokuto B			
Oxalic	tr	tr	tr	tr	tr
Citric	0.252	0.246	0.048	0.264	0.025
Tartaric	0.373	0.257	0.054	0.295	0.027
Malic + α-KG	1.820	1.181	0.521	2.419	0.382
Malonic	tr	tr	tr	tr	tr
t-Aconitic	1.647	1.445	1.051	1.522	0.810
Lactic	tr	tr	tr	tr	tr
Formic	0.053	0.049	0.040	0.051	0.038
Acetic	0.445	0.205	0.149	0.239	0.244
Total	4.590	3.383	1.863	4.790	1.526
		Kokuto C			
Oxalic	0.005	0.005	0.007	0.005	0.005
Citric	0.196	0.098	0.062	0.196	0.086
Tartaric	0.104	0.272	0.070	0.219	0.096
Malic + α-KG	0.453	0.803	0.807	1.026	1.026
Malonic	tr	tr	tr	tr	tr
t-Aconititc	1.670	0.632	1.021	1.090	0.723
Lactic	tr	tr	tr	tr	tr
Formic	0.100	0.054	0.040	0.082	0.050
Acetic	0.219	0.171	0.245	0.178	0.119
Total	2.747	2.053	2.252	2.796	2.105

*: month, tr : trace

場合もあるだろうが、蔗汁の濃縮工程のpHや温度によっては糖の分解がおこり、その結果生成すものと推測される。

4．黒糖A、BおよびCの全有機酸の変動

Fig. 2は、室温および温度20度湿度65％の貯蔵条件下における各試料中の全成分量の変化を図に表したものである。

Fig. 2に示すように、試料によって貯蔵中の有機酸の変化の様子（変動パターン）には差異が認められた。黒糖Aでは、貯蔵6ケ月で50％の有機酸が増加し、貯蔵6ケ月から8ケ月の2ケ月間で50％の減少というパターンを呈し、黒糖Bでは、両貯蔵条件ともに、貯蔵に伴い約3分の1の有機酸量まで激減した。また、温度20度湿度65％の5ケ月から6ケ月の1ケ月間での有機酸量の低下の度合は室温貯蔵の場合よりも顕著であった。このように、貯蔵条件により、貯蔵に伴う有機酸の変化の様子は、明らかに

異なることが示された。一方、黒糖Cでは、貯蔵前の有機酸量は黒糖Aよりも若干多いが、貯蔵期間、貯蔵条件を問わず、貯蔵に伴う有機酸の変動巾は、他の2試料に比較して最も小さいといえる。

以上のことから、貯蔵中の有機酸の変化量が、黒糖の品質を評価する一つの指標になるだろうと思われる。

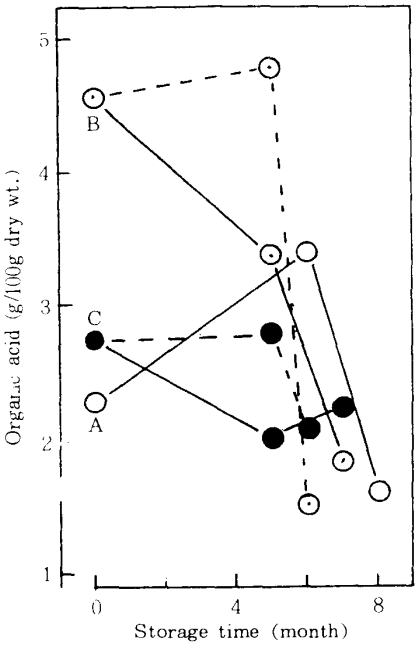

Fig. 2. Changes in the amount of organic acids during storage
○, A ; ⊙B ; ●, C,
——, room temperature ;
----, 20℃, RH 65%

要　約

高速液体クロマトグラフィにより黒糖の有機酸の分析を行い、且つ、貯蔵中の黒糖有機酸の変動を調べた。

黒糖の有機酸成分には、アコニット酸、リンゴ酸、α－ケトグルタル酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、乳酸、ギ酸および酢酸の10種類を確認した。大部分の成分は不揮発性成分であった。

主要な有機酸は、アコニット酸およびリンゴ酸（＋α－ケトグルタル酸）であった。これら主要成分の全成分に占める割合は、貯蔵前では76～77％であり、貯蔵条件を問わず、貯蔵とともにその割合が増加する傾向を示し、最大84％に達した。しかし、この主要成分の割合は、黒糖の種類によって異なっていた。即ち、全成分に占めるアコニット酸とリンゴ酸（＋α－KG）のそれぞれの割合（％）は、黒糖Aでは44：32、黒糖Bでは36：40、および黒糖Cでは61：16を示した。

貯蔵中の全成分の変動パターンは、黒糖の種類および貯蔵条件によって異なることを示した。

他二種の黒糖よりも良質と査定されている黒糖Cの、貯蔵中の成分変化量は、三種類の黒糖の中で最小であった。

謝辞：この研究は、平成元年度沖縄県黒砂糖工業会の援助により行いました。

引用文献

1．仲宗根洋子、志茂守孝、玉城典子、細山田義行　1989　含密糖（黒糖）の品質および成分、琉大農学報　36：67-72

2．能勢征子、小林彰夫、山西貞、松井正直、武居三吉　1983　甘蔗糖蜜香ソトロンの生成について、日農化　57：557～561

3．花田香一、天野敏克、堀木嘉夫　1980　精糖工程中における非糖分の消長、精糖技術研究会誌　30：1～10

4．斉藤祥治、三木健、伊藤汎、鴨田稔　1983　砂糖類中の微量成分、精糖技術研究会誌　33：31-37

5．松井年行、山田勝治　1975　和三盆糖のアミノ酸、有機酸、糖、栄養と食糧　28：371～376

6．Cellestine-Myrtill, D. A. and Parfait A. 1988 HPLC Determination of organic acids in sugar cane and its industrial by-products, Int. Sugar Jnl., 90：28-32

7．Blake, J. D. Clarke. M. L. and Richards, G. N. 1987 Determination of organic acids in sugar cane process juice by high performance liquid chromatography, J. Chromatog., 398：265-277

8．和田浩二、渡辺守、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