

Title	香気を強化した黒糖の製造技術開発
Author(s)	広瀬, 直人; 前田, 剛希; 照屋, 亮; 高良, 健作; 和田, 浩二
Citation	沖縄農業, 49(1): 11-19
Issue Date	2018-05-28
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12001/24309
Rights	沖縄農業研究会

研究論文

香気を強化した黒糖の製造技術開発

広瀬直人・前田剛希・照屋亮・高良健作¹⁾・和田浩二¹⁾

(沖縄県農業研究センター, ¹⁾琉球大学農学部)

Naoto HIROSE, Goki MAEDA, Ryo TERUYA, Kensaku TAKARA, Koji WADA:

Manufacturing process development of aroma-enriched non-centrifugal brown sugar "Kokuto".

要約

黒糖製造工程の仕上工程に相当するサトウキビシラップ温度が 105~130℃の濃縮過程で発生する蒸気から、黒糖の香り成分液が得られた。香り成分液は、ピラジン類をはじめとする様々なメイラード反応生成物を含んでいた。黒糖の香気を強化するために、香り成分液を黒糖の最終仕上工程前のシラップに加えた。その結果、香気を強化した黒糖は、製造後 8 週目においても、製造直後の通常黒糖よりも強い匂い強度を有していた。

キーワード：黒糖、匂い強度、香り成分、ピラジン類、メイラード反応

緒言

黒糖はサトウキビの搾汁液（以下、蔗汁とする）を加熱濃縮・固化させて製造される含みつ糖である（三木, 1994）。黒糖は特有の芳香を有し、色調や食味と共に黒糖を特徴付けている重要な要素である（大倉, 2002）。黒糖は直接消費される他に約 6 割が加工原料として用いられる（沖縄県黒砂糖工業会, 2010）が、その理由として「商品に風味を与える」「味や風味が良い」等が挙げられている（農畜産業振興機構調査情報部, 2017）。黒糖焼酎の製造では、原

料黒糖を煮沸溶解する工程での香り成分揮散が問題となり、工程の改良による香り成分損失防止が報告されている（安藤ら, 2007）。このように、黒糖の芳香は黒糖の直接消費や加工原料利用の動機に大きく寄与することから、香気を強化した黒糖は、黒糖の商品価値を高める手法の一つとして有用であると思われる。

黒糖の特徴的な香り成分の多くは黒糖製造工程中の加熱によって発生し（和田ら, 1990；広瀬ら, 2015）、その一部は水蒸気と共に大気中に揮散しているものと思われる。このような加熱フレーバー生成の理論としてはメイラード反応が知られているが、香气的に貢献する成分は反応の中間体や派生物など多様な成分からなり、フレーバーの合成は極めて困難である（服部ら, 1978）。日本酒では醸造中に揮散する香り成分を回収した「ヤコマンドレン」の再添加による香り強化方法が知られている（向井, 1995）。また、飛塚ら（2011）は西洋ナシ果汁の減圧蒸留で回収された凝集水を界面前進凍結濃縮した香り成分の利用について報告している。そこで、黒糖製造工程中で揮散した香り成分を回収し、製造工程中に再び添加することによる、香り強化黒糖の製造方法について検討を行った。

材料および方法

1. 蔗汁の加熱濃縮時に発生する水蒸気の回収と留出液の調製

蔗汁は NiF8 の夏植より 1 月に未出穂茎のみを収穫し、脱葉および完全展開葉第 5 葉より上部を切除した原料茎をサトウキビ小型圧搾機 (TM340, マツオ) で搾汁した (平均搾汁率 58%, Brix21.7, pH5.2)。蔗汁のライミングは、常温下で pH 調整の後に加熱・冷却して不溶性成分を除去するコールドライミング (山根, 1964) を行った。すなわち、蔗汁に水酸化カル

シウムを添加して pH7.5 に調整した後に煮沸し、続いて室温まで冷却させてフロックを形成させた後に遠心分離 (8,000rpm × 10min) で不溶性成分を除去して、93% の収率で清浄汁 (Brix19.8, pH7.1) を得た。

工業的に生産される黒糖ではシラップ温度が 130℃ 程度になるまで加熱濃縮することを参考に (中田ら, 1964)、清浄汁を 130℃ に達するまで加熱濃縮して発生した水蒸気を凝縮させ、留出液として回収した (図 1)。清浄汁 800 mL に消泡剤 (生化学用シリコン SI, 和光純薬工業)

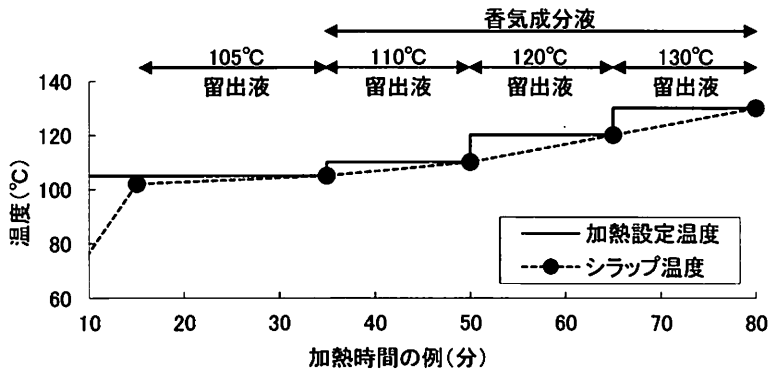


図 1. 蔗汁 (清浄汁) の加熱温度と留出液の分取。

清浄化した蔗汁を常圧下で加熱濃縮し、シラップ温度が各温度に到達するまでに発生した水蒸気を凝縮させて回収した。

を 2~3 g 添加して 1 L 容の枝付フラスコに入れ、アルミニウム合金製ヒートブロックを装着したヒーター (ヒートオン, ラドリーズ) を用いて常圧下で加熱濃縮を行った。はじめにシラップの到達温度を 105℃ に設定して加熱を開始し、発生した水蒸気をリーベヒヒ冷却管で凝縮させて 105℃ 留出液を回収した。沸騰が終了して分枝管の温度が低下した後に加熱温度を 110℃ に変更し、再び沸騰して発生した水蒸気の留出液を 110℃ 留出液、同様にして 120℃ 留出液および 130℃ 留出液を調製した。

2. 香気強化黒糖の試作

清浄汁を常圧下で加熱濃縮して Brix 60 のシラップを調製し、ここに香気成分液を添加して製糖したものを香気強化黒糖とした。香気成分液の調製は、以下の通りに行った。すなわち、蔗汁 9440 mL をコールドライミングして得られた清浄汁 7032 mL (Brix 19.8, pH7.1) を 105℃ に達するまで加熱濃縮した。この間に発生した留出液は 6000 mL であった。次いでシラップ温度を 130℃ になるまで加熱濃縮し、シラップ温度 105℃ ~ 130℃ の間に生じる水蒸気を回収した留出液 1305 mL を香気成分液とし

た。香気強化黒糖を製造する場合、先行するバッチで得られた香気成分液を続くバッチに添加する形式が想定される。そこで、Brix 60 のシラップ 500 g に、その水分含有量に相当する 200 mL の香気成分液を添加して香気強化黒糖を試作した（試験区：×1）。また、対照として無添加（試験区：通常黒糖）、0.5 倍量である 100 mL（試験区：×0.5）および 2 倍量の 400 mL（試験区：×2）を試作した。いずれの場合でも、香気成分液の添加によってシラップの Brix が低下して再濃縮が必要なことから、それに伴う加熱時間や熱履歴が同一となるように、香気成分液に蒸留水を加えて添加液総量を 400 mL とした。黒糖の試験製造は、前田ら（2015）の方法に準じた。シラップを常圧下で 130℃ に達するまで加熱した後ステンレス製のボウルに移し、白濁が生じてセメント状になるまで攪拌して冷却し、さらにアルミ製バットに移して固化させた。製糖試験は、各 3 回ずつ実施した。

3. 香気強化黒糖における香気成分の経時的変化

黒糖の香りはブロックやカチワリ等の固体糖よりも粉末状の粉糖で劣化が早いことが経験的に知られており、かつお節では揮散による低沸点成分の急激な減少と不飽和脂肪酸の酸化分解によるカルボニル化合物の生成が指摘されている（川口ら，2002）。そこで、経時的な変化を明確にするため、粉糖を調製して保存試験を行った。Brix 60 のシラップ 500 g に香気成分液を 200 mL 添加して加熱濃縮し、加熱終了後の濃縮シラップを粉状になるまで攪拌を続けながら固化させて粉状の香気強化黒糖を製造した。粉状に製糖した黒糖をさらに乳鉢で粉碎し、16 メッシュ（目開き 1mm，線径 0.56mm）パスした試料 30.0 g を脱酸素剤（エバーフレッシュ Q-10，鳥繁産業）およびシリカゲル 2.0 g（鳥

繁産業）と共に 100 mL 容のポリプロピレン製ボトルに入れて密封し、乾燥庫（TS-112，Tolihan）中で室温にて 2～8 週間保存した。保存期間中の庫内の平均温度は $21.3 \pm 1.3^\circ\text{C}$ ，相対湿度は $38 \pm 1.3\%$ （いずれも平均値±標準偏差）であった。2 週間，4 週間および 8 週間保存後に取り出した試料はナイロンポリ袋に移して真空密閉包装し、香気成分および匂い強度の測定まで冷凍保管した。なお、香気強化粉状黒糖および通常粉状黒糖は各 1 回ずつ製糖したものを供試し、保存試験は 3 反復で実施した。

4. 分析方法

匂いの強さの指標として、ニオイセンサ（ポータブル型ニオイセンサ XP-329，新コスモス電機）を用いて匂い強度を測定した。乳鉢で粉碎した試料 0.2 g を 200 mL 容の測定ビンに入れて密封し、40℃ で 30 分間保温した後に、ヘッドスペース中の匂い強度（香気成分粒子の密度）を循環式で測定した。測定は清浄空气中で測定値が安定した後に実施し、測定後は清浄空气中でベースラインまで測定値を低下させた。

匂い強度は強弱の指標となるが、匂いの質に関する分析はできない。そこで、ヘッドスペースガス分析法により、GC（GC7890A，アジレント）または GC-MS（GC7890A/5975C，アジレント）で香気成分を分析した。ヘッドスペースガスの採取は、測定用試料 3.0 g（液体の場合は 5 mL）を 20 mL 容サンプルバイアルにとり、ヘッドスペースサンプラー（G1888，アジレント）で捕集した。ヘッドスペースサンプラーのオープン温度は 80℃，ループ温度は 170℃，トランスファーライン温度は 210℃ に設定し、バイアル平衡時間は 20 分間，インジェクトは 1 分間とした。分離カラムには DB-WAX（内径 0.25mm，長さ 60m，フィルム厚 0.25 μm ，アジ

レント) を用い、カラム温度は 40℃ で 1 分間保持した後、200℃ まで 5℃ / 分の昇温分析を行った。キャリアガスにはヘリウムを用い、パルスドスプリット法 (サンプリングタイム 1 分間、スプリット比 10 : 1)、カラム内線速度は 30 cm / 秒とした。GC 分析には水素炎イオン化検出器を用いた。GC-MS 分析は EI 法によりイオン化し、イオン源およびインターフェイス温度は 230℃、イオン化電圧は 70 eV 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。留出液の黒糖様香は、30~40 代の男性 2 名

による主観的評価を示した。

5. 統計処理

統計解析にはエクセル統計 (Ver. 2.14, 社会情報サービス) を用いた。

結果および考察

1. 蔗汁の加熱濃縮時に発生する水蒸気中の香気成分

清浄汁 800 mL あたり 640 mL の留出液が回収され、そのうち 105℃ 留出液が 545 mL と約 85% を占めた (表 1)。製糖工場では加熱濃縮

表 1. 留出液の回収量と香気成分比較.

	シラップ温度			
	~105℃ (105℃留出液)	105~110℃ (110℃留出液)	110~120℃ (120℃留出液)	120~130℃ (130℃留出液)
回収量 (mL)*1	545	45	30	20
香気成分 (面積値 × 10 ⁵)				
acetaldehyde	18.4	35.6	47.0	402.0
dimethyl sulfide	955.0	1748.4	228.2	656.5
2-methylbutanal	3.2	10.8	15.8	131.4
2,3-butanedione	—	2.5	7.6	30.8
2,5-dimethylpyrazine	—	—	—	11.0
2,6-dimethylpyrazine	—	—	—	8.0
黒糖様香*2	無	弱	弱	強

*1 清浄汁 800 mL あたりの回収量を示した。

*2 30~40 代の男性 2 名による主観的評価を示した。

工程に減圧下で連続的に加熱濃縮する効用缶方式が用いられており、清浄汁は Brix 60~70 のシラップに濃縮される (中田ら, 1964)。105℃ 留出液を回収した後のシラップは Brix 60 程度であったことから、105℃ 留出液は効用缶の濃縮工程で得られる留出液に相当すると思われた。また、110℃ 留出液から 130℃ 留出液までは、続く仕上げ加熱工程で得られる留出液に相当するものと思われた。各留出液について香気成分を GC および GC-MS を用いて分析し、香気成分を同定・定量した (図 2)。105℃ 留出液では

量的には少ないものの低沸点から高沸点まで幅広く香気成分が検出された。これは一般に水蒸気蒸留の初留にみられる水との共沸によるものと考えられた。110℃ 留出液では高沸点の香気成分は減少し、一部低沸点の香気成分が増加した。120℃ 留出液になると低沸点および高沸点の香気成分の増加が認められ、130℃ 留出液では低沸点から高沸点まで幅広い香気成分が検出された。表 1 に、同定したピークのうち黒糖の香気に関与する (Asikin ら, 2017; 広瀬ら, 2015) 主要な 6 成分を示した。このなかで、ア

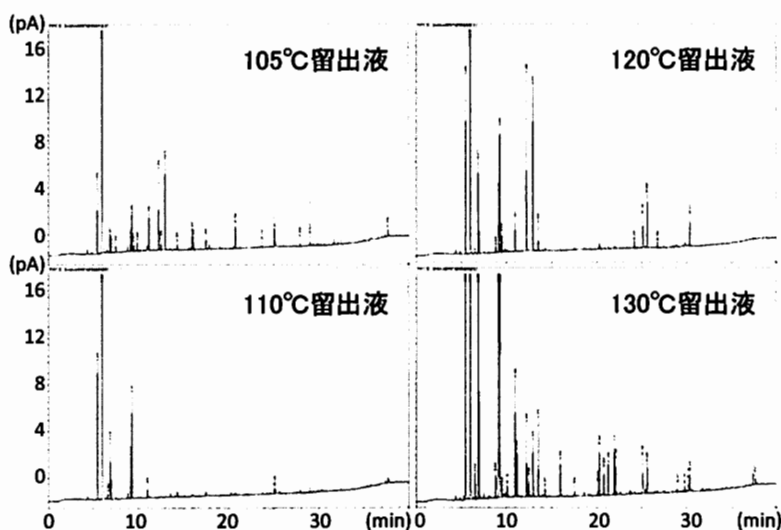


図2. 加熱温度の異なる留出液をGC分析した際に得られたクロマトグラム.

分析はヘッドスペースガス分析法により行った.

分離カラム：DB-WAX, カラム温度：40℃・1分間～5℃/分～200℃, 検出：水素炎イオン化検出器.

ルデヒド類 (acetaldehyde, 2-methylbutanal), 含硫化合物 (dimethyl sulfide) とケトン類 (2,3-butanedione) は主に原料サトウキビ由来の香気成分であると考えられた。一方, 130℃留出液にのみ明確に検出されるピラジン類 (2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine) は, 黒糖の製造において加熱反応により生成した二次的な香気成分と推測された。メイラード反応によるピラジン類の生成は 100℃以上で観察されること (藤巻ら, 1971) や, 糖蜜の褐変度は 120℃以上の加熱によって増加すること (氏原ら, 2013) などから, 黒糖の製造工程においても, 特に 120～130℃の温度帯においてメイラード反応生成物が著量に生成されることが示された。105℃留出液は強い青草臭を示したが, 110℃留出液および 120℃留出液は弱い黒糖香, 130℃留出液は強い黒糖香を有していた。これらの結果より, シラップ温度が 105～130℃で得られる留出液を回収することで, 強い黒糖様

香気を有する香気成分液を得られることが明らかとなった。105～130℃は黒糖製造工程の仕上げ加熱工程に相当することから, 現実的には黒糖工場では仕上げ加熱に用いられるオープンパンや薄膜式連続濃縮機より得られる凝集液の回収・利用が該当すると考えられた。また, シラップに全留出液を添加すると理論上は元の希釈液に戻ってしまうため, 凝集水の濃縮が報告されているが (飛塚ら, 2011), 105～130℃で得られる香気成分液は総留出液中の 15%程度であることから, 濃縮することなくシラップに添加しても, 香気を強化した黒糖が製造可能と考えられた。

2. 香気強化黒糖の試作

香気成分液を添加して製糖した香気強化黒糖について, 匂い強度と香気成分を分析し, 通常黒糖と比較した。その結果, 匂い強度は香気成分液の添加と共に増大し, 香気強化黒糖は通常

黒糖よりも匂いが強くなっていることが示された (図3)。香気成分は成分によって挙動が異なり、dimethyl sulfide や 2,5-dimethylpyrazine は香気成分液添加による変化は見られなかったが、それ以外の成分では含有量の増加が見られ

た (表2)。この違いは、黒糖製造に伴う加熱で揮散する割合が香気成分によって異なることに加え、加熱によって新たに生じる香気成分量の影響も考えられた。

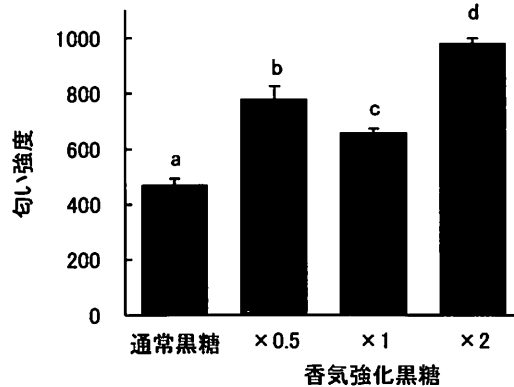


図3. 香気成分液の添加量が香気強化黒糖の匂い強度に及ぼす影響。

Brix 60 のシラップ 500 g に香気成分液を 100 mL (×0.5), 200 mL (×1), 400 mL (×2) 添加して黒糖を試作した。
エラーバーは標準偏差 (n=3), 異符号間で有意差を示す (Tukey, $P<0.01$)。

表2. 香気強化黒糖の香気成分。

化合物名	香気特性	保持時間 (分)	通常 黒糖	香気強化黒糖		
				×0.5	×1	×2
acetaldehyde	フルーティ	5.6	14.9	21.2	14.4	41.4
dimethyl sulfide	磯の臭い	6.0	30.1	24.6	32.7	36.2
2-methylbutanal	モルト	9.0	3.6	4.4	3.1	10.3
2,3-butanedione	バター	10.7	2.4	3.4	2.1	8.0
2,5-dimethylpyrazine	焙煎香	21.7	4.5	3.6	3.0	3.6
2,6-dimethylpyrazine	アーモンド	21.9	5.6	5.4	3.7	22.7
(合計)			61.1	62.7	58.9	122.1

(面積値 × 10⁵)

3. 香気強化黒糖における香気成分の経時的変化

香気強化黒糖および通常黒糖における匂い強度の経時的変化を図4に示す。匂い強度はいずれの黒糖でも保存時間の経過と共に低下したが、保存期間を通じて通常黒糖よりも有意に高値を示した。また、保存8週目における香気強化黒糖の匂い強度は491であり、製造直後の通

常黒糖 (匂い強度 471) に対して有意では無いものの高値を維持していた。主要な香気成分6成分の合計値では、香気強化黒糖、通常黒糖共に直線的な減少を示したが、成分によって挙動は異なり、ケトン類やピラジン類が大きく減少するようであった (表3)。

以上の結果より、黒糖製造工程の仕上工程に

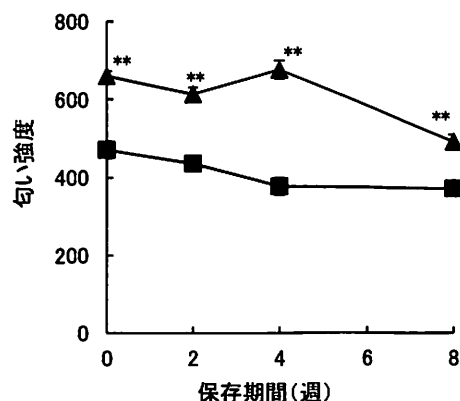


図 4. 香り強化黒糖における匂い強度の経時変化

粉状の黒糖 30.0 g を脱酸素剤およびシリカゲル 2.0 g と共に 100 mL 容器に密封し、室温で保存した。

(▲：香り強化黒糖, ■：通常黒糖)

エラーバーは標準偏差を示す (n=3)。

**Student の t 検定により有意差あり (P<0.01)。

表 3. 香り強化黒糖における香り成分の経時的変化

化合物名	保存期間 (週)			
	0	2	4	8
香り強化黒糖				
acetaldehyde	10.7	10.7	10.3	8.3
dimethyl sulfide	40.2	43.3	38.0	32.4
2-methylbutanal	3.1	2.9	2.6	2.4
2,3-butanedione	1.7	—	—	—
2,5-dimethylpyrazine	2.4	—	—	—
2,6-dimethylpyrazine	4.0	3.4	2.0	—
(合計)	62.1	60.4	53.0	43.2
通常黒糖				
acetaldehyde	12.2	11.5	10.1	8.5
dimethyl sulfide	31.4	29.9	29.0	24.4
2-methylbutanal	3.5	2.9	3.2	3.4
2,3-butanedione	3.7	3.1	2.7	2.6
2,5-dimethylpyrazine	3.4	1.6	—	—
2,6-dimethylpyrazine	4.2	3.0	1.4	—
(合計)	58.4	52.0	46.4	38.9

(面積値 × 10⁵)

相当するシラップ温度が 105 ~ 130℃ の濃縮過程で発生する蒸気を回収して再添加することで、香気が強化された黒糖が製造できた。本法は製糖工程中に発生する水蒸気を凝集して再添加するため、黒糖の定義である「さとうきびの

搾り汁をそのまま煮沸濃縮し、加工しないで冷却して製造したもの」(消費者庁食品表示課, 2011) にも合致する。一方で、黒糖の香り成分は製糖工程中の加熱によって生成するメイラード反応生成物など多様な化合物が見出されてお

り、製造後も成分含有量や組成比が変化する(和田ら, 1997; Asikin ら, 2017; 広瀬ら, 2015)。また、黒糖の特徴的な香り成分として報告されているソトロン (3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone, 能勢ら, 1983) は微量であるためか今回は検出されなかったが、黒糖においても香り成分の匂い閾値は種類によって大きく異なり(Asikin ら, 2017)、メイラード反応生成物であるピラジン類は高い香り寄与度を示すことが報告されている(早瀬ら, 2013)。さらに、香り成分の強化が食味や色調に与える影響も未解明であることから、香り成分の含有量や香り寄与度を併せて、詳細な検討が必要と考えている。

謝辞

本研究は、沖縄黒糖安定供給支援事業において実施した。サトウキビ試料を提供いただいた沖縄県農業研究センター作物班の皆様へ深く感謝いたします。

Abstract

The aroma liquid of non-centrifugal brown sugar “*Kokuto*” was obtained from vapors that were generated during the sugarcane syrup concentration process at 105 to 130°C which corresponds with the final heating stage of *Kokuto* production. This *Kokuto* aroma liquid contained various Maillard reaction products including pyrazines. The liquid was then added to sugarcane syrup before the final heating stage in *Kokuto* production as an aroma enhancer. As a result, the aroma-enriched *Kokuto* showed a stronger odor intensity, even after storage for eight weeks, than freshly produced regular *Kokuto*.

引用文献

- 安藤義則・瀬戸口眞治・亀澤浩幸・下野かおり
2007. 新規黒糖焼酎製造法の開発. 鹿児島工
技セ報 21: 15-18.
- Asikin, Y., Y. Takahara, M. Takahashi, N. Hirose, S.
Ito and K. Wada 2017. Compositional and
electronic discrimination analyses of taste and
aroma profiles of non-centrifugal cane brown
sugars. *Food Anal. Methods*. 10: 1844-1856.
- 藤巻正生・倉田忠男 1971. 食品の加熱香り.
化学と生物 9: 85-95.
- 服部達彦・蟹沢恒好 1978. フレーバーと食品.
化学と生物 16: 423-431.
- 早瀬文孝・高萩康・渡辺寛人 2013. 調味液の
加熱香り成分とコク寄与成分の解析. 日食科
工誌 60: 59-71.
- 広瀬直人・前田剛希・高良健作・和田浩二
2015. 沖縄産黒糖の常温保存における物理化
学のおよびフレーバー特性の変化. 日食保蔵
誌 41: 253-259.
- 川口宏和・石黒恭祐・若林秀彦・深見賢治・上
田要一 2002. かつお節粉保存中における劣
化臭成分の変化. 日食科工誌 49: 312-319.
- 前田剛希・下地格・手登根正・下地浩之・上地
克美・伊志嶺弘勝・砂川正幸・知念潤・出花
幸之介・宮城克浩・荻貴之 2015. 黒糖の周
年製造に向けたサトウキビ収穫時期と蔗汁品
質からみた黒糖固化条件の検討. 沖縄県農研
報 9: 26-33.
- 三木健 1994. 砂糖の種類と特性. 応用糖質科
学誌 41: 353-360.
- 向井静夫 1995. 清酒の精製・貯蔵・火入れ.
醸造誌 90: 519-523.
- 中田栄太郎・前田直彦・谷口修・酒井一幸
1964. 黒糖製造法. シュガーハンドブック.
朝倉書店, 東京. pp. 106-118.

- 能勢征子・小林彰夫・山西貞・松井正直・武井三吉 1983. 甘蔗糖蜜香ソトロンの生成について. 農化誌 57: 557-561.
- 農畜産業振興機構調査情報部 2017. 食品メーカーにおける砂糖類の利用形態. 砂糖類・でん粉情報 8: 61-70.
- 沖縄県黒砂糖工業会 2010. 沖縄県産黒砂糖の用途別消費状況. 沖縄の黒砂糖を知るために. 沖縄県黒砂糖工業会. p. 53.
- 大倉洋代 2002. 南西諸島産黒糖の官能評価と製造に関する研究. 日食生活誌 12: 342-347.
- 消費者庁食品表示課 2011. 食品表示に関する Q&A. <http://www.caa.go.jp/foods/pdf/syokuhin446.pdf>
- 飛塚幸喜・宮脇長人・小林康弘・佐藤文隆 2011. 果実香気成分の高付加価値利用. 日食工誌 12: 131-136.
- 氏原邦博・吉元誠・和田浩二・高橋誠・須田郁夫 2013. サトウキビ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: 159-164.
- 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. 琉球大農学報 37: 41-47.
- 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 1997. 沖縄産カチワリ黒糖の貯蔵に伴うフレーバーの変化. 琉球大農学報 44: 299-305.
- 山根嶽雄 1964. 甘蔗汁清浄法. シュガーハンドブック. 朝倉書店, 東京. pp. 24-32.