

和三盆糖の着色に及ぼす製造条件の影響*

松 井 年 行

EFFECTS OF MANUFACTURING CONDITIONS ON BROWNING
OF WASANBON-TO SUGAR

Toshiyuki MATSUI

Three series of experiments were carried out to elucidate manufacturing conditions influencing on the browning of Wasanbon-to sugar. In the first experiment, the relationship between three factors including reaction temperature, reaction time and varieties of sugar canes (N: Co 310 and Chikusha) was examined. In the second series, the relation between reaction temperature, reaction time, and the pressed juice with or without ether extraction was examined. In the above two series of experiments, effects of the factors were analyzed statistically by the three way classification method. In the third series, effects of seven factors including reaction temperature, amino acids, pH, reducing sugars, sucrose, reaction time, and water on the browning of Wasanbon-to sugar were examined by 3⁷, fractional factorial experiment using the orthogonal array table. The 3-deoxyglucosone (3-DG) content and absorbance at 440 nm were used as indications of the browning in the above three series of experiments. Both the 3-DG content and the absorption value of the pressed juice from sugar cane (variety N: Co 310) were lower than those of Chikusha. There was no significant difference between the pressed juices with or without ether extraction, while the pressed juice with the extraction showed lower absorbance than the unextracted one. The 3-DG content in Wasanbon-to sugar was affected significantly by changes of levels of amino acids, reducing sugars, and water in Shiroshita-to sugar (pre-refined sugar).

和三盆糖の着色について、影響する因子をさがすために3系列の実験を行なった。第1は、反応温度、反応時間、品種の3因子の関係を試験した。第2は、反応温度、反応時間、さとうきび圧搾汁の前処理の有無を試験した。前処理とは、圧搾汁をエーテルで抽出した。2系列での実験において、因子の効果を3元配置によって統計的に分析した。第3は、和三盆糖の褐変に関する反応温度、アミノ酸、pH、還元糖、ショ糖、反応時間、水量からなる7因子の効果を、直交配列表による要因分析である3⁷によって検討した。3-デオキシグルコソン(3DG)含量とO.D.440nmの吸光値を褐変の尺度とした。N:Co310の圧搾汁は竹蔗のそれよりも3DG含量は少なかった。エーテル抽出物と無処理物には3DG含量に有意差はなかったが、圧搾汁は無処理区よりも吸光値が低かった。白下糖のアミノ酸、還元糖、水の含量は、和三盆糖の3DG含量に影響を与えた。

緒 言

和三盆糖の着色度は、さとうきび圧搾汁を常圧加熱する時、主にアミノ-カルボニル反応によって生成される着色中間生成物である3-デオキシグルコソン(以下3DGと略す)を定量することによって測定が可能である⁽¹⁾。

和三盆糖の着色度は、色差計によりL(明度)73.0~77.0, a(赤味)-2.0~-0.4, b(黄味)16.0~20.0の範囲にあった。

前報⁽²⁾でも報告した様に、和三盆糖に残留する3DG含量は白下糖段階の含有量に左右され、白下糖で3DG含量の多いものは和三盆糖でも多かった。従って、明度の高い淡黄色の和三盆糖を製造するためには、3DG含量の少ない白下糖を作る必要がある。1977年2月製の香川、徳島両県の和三盆糖の3DG含量⁽²⁾は、0.04~0.07 mg/100 mgであった。

* 和三盆糖に関する研究(第13報)

本報告では、各工場の異なる製造条件として、反応温度、反応時間ととり、化学成分上の要因として、アミノ酸、pH、糖ととり、これを実験計画法⁽³⁾⁽⁴⁾によって処理し、各因子それぞれが着色に与える影響について検討した。まず、さとうきび品種 (N:Co 310 (以下 N:Co と略す) と竹蔗) の着色に与える影響を見るため、両品種について製造時の反応温度と反応時間を変化させた白下糖溶液を作り、3元配置分析により分散分析を行なった。次に、同一さとうきび (N:Co) の圧搾汁をエーテル抽出し、エーテル可溶性成分 (脂質、有機酸、色素等) が白下糖溶液の着色に与える影響について、3元配置分析⁽⁴⁾⁽⁵⁾で検討した。最後に、白下糖製造時の反応温度、アミノ酸、pH、還元糖、ショ糖、反応時間、水量を含む7因子が褐変に与える影響を検討するため、直交配列の L27⁽⁶⁾ に割りつけて検討を加えた。なお、着色の尺度として 3DG 含量と O.D. 440 nm の吸光値を使用した。

試料及び実験方法

1. 試料 香川県大川郡引田町、同津田町で1977年12月に収穫された N:Co と竹蔗を使用した。

2-1) 白下糖溶液中の着色物質の定量

さとうきび品種 (A)、反応温度 (B)、反応時間 (C) の3因子とし、A 因子は A1; N:Co 圧搾汁, A2; 竹蔗圧搾汁の2水準, B 因子は B1; 82°C, B2; 83°C, B3; 84°C の3水準, C 因子は C1; 110分, C2; 120分の2水準とした。すなわち、400 ml のビーカーに各品種の圧搾汁を 85 ml 入れ、所要温度で、時々攪拌しながら所要時間反応させる。反応終了後蒸留水で 50 ml に定容し、前報⁽²⁾ 同様 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン法で 3DG を定量した。同時に定容後の溶液の一部を採り 440 nm でも吸光度を測定した。分析順序は、ランダムに行ない 1 試料につき 2 回分析し、同一条件で 2 試料調製した。

2-2) エーテル抽出した白下糖溶液中の着色物質の定量

N:Co 圧搾汁のエーテル抽出の有無 (A'), 反応温度 (B'), 反応時間 (C') の3因子とし、2-1) と同様の条件で行なった。

3) 白下糖製造条件下の着色物質の定量

反応温度 (a)、アミノ酸量 (b)、pH (c)、還元糖量 (d)、ショ糖量 (e)、反応時間 (f)、水量 (g) の7因子とした。なお、アミノ酸量、還元糖量、pH、ショ糖量、水量はさとうきび圧搾汁になるべく似た含有状態とした。アミノ酸量、還元糖量、pH 等は3水準であるが、2水準のものは、第1水準と第2水準の中で最も重要なものを他の倍実験するようにダミー水準を入れて行なった。a 因子は a1; 82°C, a2; 83°C, a3; 84°C の3水準に、b 因子はさとうきび圧搾汁のうちでアスパラギンとアスパラギン酸の合計が約5割以上を占めることから (b1; アスパラギン/アスパラギン酸=0.15 g/0.15 g, b2; 0.08 g/0.15 g, b3; 0.15 g/0.08 g) の3水準とした。c 因子は (c1; pH 6.5, c2; pH 7.0, c3; pH 7.5) の3水準に、d 因子は (d1; グルコース/フラクトース=0.25 g/0.5 g, d2; 0.5 g/0.5 g, d3; 0.5 g/0.25 g) の3水準とした。e 因子は (e1; ショ糖 6.0 g, e2; 6.5 g) の2水準で、ダミー水準は 6.5 g とした。f 因子は (f1; 反応時間 110分, f2; 120分) の2水準で、ダミー水準を120分とし、g 因子は (g1; 水量 43 ml, g2; 45 ml) の2水準とし、ダミー水準を 45 ml とした。2-1) の方法と同様に 400 ml のビーカーに各因子、各水準の溶液を作り、最後に 1N 苛性ソーダ溶液 3~5 滴で pH を調整した。反応終了後直ちに 50 ml に定容し 3DG, O.D. 440 nm を測定した。3元配置分析は、農林研究センター報告⁽⁷⁾ をもとに FACOM 230 OSII/VS を用いて倍精度で計算した。

実験結果および考察

1. さとうきび品種、反応温度、反応時間と、エーテル抽出、反応温度と反応時間の着色に及ぼす影響

Table 1 にさとうきび品種、反応温度、反応時間における 3DG 生成量、吸光値の測定結果 2 回の平均値を示した。Table 2 にエーテル抽出した残渣とエーテル抽出しなかった (無処理と略す) N:Co の圧搾汁の 3DG 生成量、吸光値を示した。また、Table 1 と Table 2 の分散分析結果を各々 Table 3, Table 4 と Table 5, Table 6 に示した。前報⁽²⁾ の品種間差異による 3DG 含量の場合と同様に、竹蔗は N:Co よりも 1% の有意水準で有意差を示し、O.D. 440 nm の場合も同様に 1% の有意水準で有意差を示した。いずれの場合も竹蔗の含量が N:Co よりも多かった (Table 3, 4)。品種間差異による 3DG の平均生成量は、N:Co で 4.35 mg, 竹蔗で 11.00 mg となり、品種を変えることによって 6.65 mg (1% 有意水準, 0.68 mg) という有意な増加を示した。O.D. 440 nm の場合の平均吸光値は、

Table 1. Relation between the 3-deoxyglucosone content and absorbance at 440 nm of Shiroshita-to solutions produced from different varieties (mg/50 ml)

A	B	C	3-Deoxyglucosone		O. D. 440 nm	
			First	Second	First	Second
1	1	1	4.32	3.30	1.06	0.56
1	1	2	4.73	3.30	1.22	0.48
1	2	1	4.79	4.39	0.88	1.05
1	2	2	4.82	4.59	1.06	0.89
1	3	1	4.36	5.01	1.36	0.96
1	3	2	4.59	5.05	1.37	1.17
2	1	1	10.97	10.10	1.05	1.30
2	1	2	10.98	10.78	1.28	1.33
2	2	1	10.98	10.79	1.28	1.38
2	2	2	11.02	10.84	1.50	1.16
2	3	1	11.00	10.97	1.35	1.39
2	3	2	11.02	12.53	1.66	1.42

A1; N: Co B1; 82°C C1; 110 min.
 A2; Chikusha B2; 83°C C2; 120 min.
 B3; 84°C

Table 2. Relation between the 3-deoxyglucosone content and absorbance at 440 nm of Shiroshita-to solutions produced from the pressed juice with or without ether extraction (mg/50 ml)

A'	B'	C'	3-Deoxyglucosone		O. D. 440 nm	
			First	Second	First	Second
1	1	1	3.64	4.06	1.23	1.16
1	1	2	3.74	4.17	1.19	1.24
1	2	1	3.94	4.27	1.28	1.16
1	2	2	4.15	4.29	1.28	1.18
1	3	1	4.57	4.38	1.16	1.39
1	3	2	4.08	4.17	1.42	1.18
2	1	1	4.43	4.23	0.87	0.90
2	1	2	4.10	3.57	0.90	0.89
2	2	1	4.10	4.27	0.85	0.95
2	2	2	4.52	3.76	0.90	0.92
2	3	1	4.61	4.50	0.94	0.92
2	3	2	4.15	4.68	0.96	0.93

A'1; non-pretreatment B'1; 82°C C'1; 110 min.
 A'2; pretreatment B'2; 83°C C'2; 120 min.
 B'3; 84°C

N:Coで1.00, 竹蔗で1.34となり, 品種を変えることによって0.34 (1%有意水準, 0.30) という O. D. の有意な増加を示した. 反応温度の差異による 3DG 生成は, 5%有意水準で有意差を示し, 反応温度が高い程生成量は多かった. 反応温度差による 3DG の平均生成量は, 82°C で 7.31 mg, 83°C で 7.78 mg, 84°C で 8.07 mg であった. 反応温度を 82°C から 2°C 上昇させると平均 0.76 mg (5%有意水準, 0.59 mg) という有意な増加を示した.

エーテル抽出した残渣の圧搾汁と無処理の圧搾汁の分散分析による比較では, 無処理の圧搾汁が処理したものより 1%の有意水準で O. D. 440 nm 値が低かった (Table 6).

エーテル抽出した場合も、品種間差の時と同様に反応温度の差異による3DG生成量は、5%有意水準で有意差を示し反応温度の高い方が3DG生成量が多かった (Table 5)。O.D. 440 nm 値の平均生成量は、無処理の場合1.24、エーテル抽出で0.91を示し、エーテル抽出によって平均0.33 (1%有意水準, 0.10) という有意な減少を示した。3DGの平均生成量は、82°Cで3.99 mg, 83°Cで4.16 mg, 84°Cで4.39 mgであった。反応温度を82°Cから2°C上昇させると平均0.40 mg (5%有意水準, 0.29 mg) という有意な増加を示した。

2. 白下糖製造条件下の7因子の着色に与える影響

Table 7にL27に割りつけた場合の3DG生成量とO.D. 440 nmにおける吸光値の2回の平均値を示した。縦列は因子の割りつけを示し、横列は27回の実験を示した。実験順序は、すべてランダムに2回ずつ行なった。Table 8

Table 3. Analysis of variance of Shiroshita-to solution on 3-deoxyglucosone

Factor	s.s	d.f	m.s	F ₀
N: Co vs. Chikusha (A)	258.27	1	258.27	875.64**
Temperature (B)	2.33	2	1.17	3.95*
Time (C)	0.45	1	0.45	1.51
Interaction (AB)	0.30	2	0.15	0.51
Interaction (AC)	0.09	1	0.09	0.30
Interaction (BC)	0.15	2	0.07	0.25
Interaction (ABC)	0.14	2	0.07	0.24
Error	3.54	12	0.29	

** P<0.01; * P<0.05 F₁₂¹ (0.01)=9.33 F₁₂² (0.05)=3.89

Table 4. Analysis of variance of Shiroshita-to solution on O. D. 440 nm

Factor	s.s	d.f	m.s	F ₀
N: Co vs. Chikusha (A)	0.70	1	0.70	12.28**
Temperature (B)	0.38	2	0.19	3.36
Time (C)	0.04	1	0.04	0.70
Interaction (AB)	0.04	2	0.02	0.31
Interaction (AC)	0.002	1	0.002	0.04
Interaction (BC)	0.02	2	0.01	0.17
Interaction (ABC)	0.002	2	0.001	0.01
Error	0.68	12	0.06	

** P<0.01; * P<0.05 F₁₂¹ (0.01)=9.33 F₁₂² (0.05)=3.89

Table 5. Analysis of variance of Shiroshita-to solution on 3-deoxyglucosone

Factor	s.s	d.f	m.s	F ₀
Pretreatment vs. nonpretreatment (A')	0.09	1	0.09	1.22
Temperature (B')	0.64	2	0.32	4.41*
Time (C')	0.11	1	0.11	1.50
Interaction (A'B')	0.04	2	0.02	0.30
Interaction (A'C')	0.05	1	0.05	0.69
Interaction (B'C')	0.09	2	0.04	0.61
Interaction (A'B'C')	0.16	2	0.08	1.13
Error	0.88	12	0.07	

**P<0.01; * P<0.05 F₁₂² (0.05)=3.89

Table 6. Analysis of variance of Shiroshita-to solution on O. D. 440 nm

Factor	s.s	d.f	m.s	F ₀
Pretreatment vs. nonpretreatment (A')	0.65	1	0.65	100.15**
Temperature (B')	0.02	2	0.01	1.40
Time (C')	0.001	1	0.001	0.21
Interaction (A'B')	0.001	2	0.0007	0.11
Interaction (A'C')	0.0001	1	0.0001	0.01
Interaction (B'C')	0.0001	2	0.00005	0.01
Interaction (A'B'C')	0.00003	2	0.00002	0.003
Error	0.08	12	0.006	

** P<0.01; * P<0.05 F₁₂ (0.01)=9.33

Table 7. Fractional factorial experiments using the orthogonal array table of 3-deoxyglucosone on sugar solution

Order of ranks	1	2	5	8	9	10	11	(mg/50 ml)	O. D. 440 nm
No	a	b	c	e	d	f	g	3-Deoxyglucosone content	
1	1	1	1	1	1	1	1	3.50	0.021
2	1	1	2	2	2	2	2	3.60	0.029
3	1	1	3	3	3	3	3	3.30	0.054
4	1	2	1	2	2	2	3	3.48	0.035
5	1	2	2	3	3	3	1	3.42	0.040
6	1	2	3	1	1	1	2	4.59	0.032
7	1	3	1	3	3	3	2	2.77	0.028
8	1	3	2	1	1	1	3	2.95	0.045
9	1	3	3	2	2	2	1	4.20	0.022
10	2	1	1	1	2	3	1	3.92	0.028
11	2	1	2	2	3	1	2	2.81	0.038
12	2	1	3	3	1	2	3	3.53	0.027
13	2	2	1	2	3	1	3	3.23	0.099
14	2	2	2	3	1	2	1	3.99	0.026
15	2	2	3	1	2	3	2	4.38	0.042
16	2	3	1	3	1	2	2	3.76	0.033
17	2	3	2	1	2	3	3	3.62	0.023
18	2	3	3	2	3	1	1	3.62	0.023
19	3	1	1	1	3	2	1	3.00	0.025
20	3	1	2	2	1	3	2	3.74	0.062
21	3	1	3	3	2	1	3	3.76	0.068
22	3	2	1	2	1	3	3	5.33	0.048
23	3	2	2	3	2	1	1	4.06	0.048
24	3	2	3	1	3	2	2	3.74	0.075
25	3	3	1	3	2	1	2	2.86	0.033
26	3	3	2	1	3	2	3	4.01	0.043
27	3	3	3	2	1	3	2	3.97	0.027

(a1; 82°C, a2; 83°C, a3; 84°C) (b1; Asn/Asp 0.15 g/0.15 g, b2; 0.08/0.15, b3; 0.15/0.08)

(c1; pH 6.5, c2; 7.0, c3; 7.5) (d1; Glc/Fru 0.25 g/0.5 g, d2; 0.5/0.5, d3; 0.5/0.25)

(e1; Suc 6 g, e2; 6.5, e3; 6.5 dummy variable) (f1; 110 min, f2; 120, f3; 120 dummy variable)

(g1; water 43 ml, g2; 45 ml, g3; 45 dummy variable)

Table 8. Analysis of variance of sugar solution on 3-deoxyglucosone contents

Factor	s.s	d.f	m.s	F ₀
Temperature (a)	0.40	2	0.20	1.76
Amino acids (b)	1.70	2	0.85	7.51*
pH (c)	0.70	2	0.35	3.10
Reducing sugars (d)	1.77	2	0.88	7.84*
Sucrose (e)	0.07	1	0.07	0.62
Time (f)	0.46	1	0.46	4.07*
Water (g)	3.28	1	3.28	29.05**
Interaction (ab)	0.39	4	0.10	0.87
Interaction (ac)	0.70	4	0.17	1.54
Error	0.90	8	0.11	

** P<0.01; * P<0.05 F₈¹ (0.01)=11.3 F₈² (0.05)=4.46
F₈³ (0.05)=5.32

に3DG生成の分散分析結果を示した。bのアミノ酸含量, dの還元糖量, fの反応時間が5%の有意水準で有意差があり, gの水量は1%の有意水準で有意となった。また, 各因子の重要度は, 水量>還元糖量>アミノ酸量>反応時間となったが, O.D. 440 nmの吸光値はすべての因子において有意差は認められなかった。また, 還元糖(d), アミノ酸(b)の各水準での3DG生成量と99%信頼限界を求めると, 還元糖ではd1; 3.93±0.24 mg, d2; 3.76±0.24 mg, d3; 3.32±0.24 mg, アミノ酸ではb1; 3.46±0.24 mg, b2; 4.02±0.24 mg, b3; 3.53±0.24 mgとなった。しかし, 3DG生成量が還元糖量, アミノ酸量に依存するのであれば当然還元糖, アミノ酸の含量が多い傾向, すなわち, d2>d1>d3, b1>b2かb3となるはずである。従って, 上記の様にならない理由は, 直交配列の割りつけ, ダミー因子の取り方等が, 不適当であったためと考えられる。また, さとうきびの化学成分として, アミノ酸, 還元糖だけを考えてもアミノ酸分析で検出されるアミノ酸は18種, 還元糖が2種, pHを加えると計21因子, さらに製造条件の反応温度, 反応時間を加えると因子数は23となる。今後着色に対するとさとうきび製造条件の解析を行うためには, 因子を選択的に減らすこと, すなわち, 多因子(多変数)の重要度を選択できる多変量解析の一手法^{(8),(9)}の応用が必要だと考えられる。

本研究を行なうに当たり, 試料の提供をお願いした香川県大川郡津田町の山田琢三氏, 引田町の黒川幸雄氏に感謝致します。また, 終始御指導を賜った大阪府立大学農学部, 北岡正三郎教授に感謝致します。なお, 本報告は, 1978年5月日本食品工業学会, 第25回大会(東京)にて講演発表を行なった。

文 献

- (1) 松井年行: 食品工誌, 23, 339 (1976).
- (2) 松井年行: 食品工誌, 26, 32 (1979).
- (3) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均: 実験計画法, 上巻, 1, 東京, 東京化学同人 (1967).
- (4) 田口玄一: 新版・実験計画法, 上巻, 90, 東京, 丸善 (1975).
- (5) 木村俊一: 実験計画法の手ほどき, 48, 東京, 南江堂 (1975).
- (6) 中野 一: 実験計画法演習, 45, 東京, 産業図書 (1959).
- (7) 野中舜二: 農林研究センター報告, A第2号, 53, 奥野千恵子, 鈴木 茂, 大塚雅雄, 河井智康, 永井隆夫編, 東京, 農林水産技術会議事務局 (1968).
- (8) 奥野忠一, 久米 均, 芳賀敏郎, 吉沢 正: 多変量解析法, 128, 東京, 日科技連 (1977).
- (9) Draper, N. R., and Smith, H.: Applied Regression Analysis, 163, New York, John Wiley & Sons, Inc. (1966).

(1980年10月31日 受理)