

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：24506
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22500733
 研究課題名（和文）砂糖の調理特性に影響を及ぼす新因子

研究課題名（英文） A new factor which has an effect on the cooking characteristics of granulated sugars

研究代表者
 坂本 薫（SAKAMOTO KAORU）
 兵庫県立大学・環境人間学部・准教授
 研究者番号：20187032

研究成果の概要（和文）：市販のグラニュー糖は純度 99.9%以上と試薬並みの結晶であることから、調理特性が異なるものがあるという認識なく使用されている。しかし、グラニュー糖には融点が大きく異なるものがあり、異なる熔融過程を示すこと、粒度の違いが示差走査熱量分析の結果に違いをもたらすことなどを明らかにした。また、粒度の異なるグラニュー糖を用いて加熱調理品を調製し、色差測定、生成糖分析、官能評価等により、できあがりには差が生じることを確認し、グラニュー糖のメーカーや粒度の違いがその調理特性に影響を及ぼす新因子であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Commercially available granulated sugar is crystal with more than 99.9 % purity, which is almost equal to reagent. Therefore it has been generally assumed that granulated sugars have the same cooking characteristics. However, we demonstrated that some granulated sugars have distinctly different melting points and melting processes and the difference in grain size lead to a major difference in the results of differential scanning calorimetry. Also we cooked foods using granulated sugars with different grain size and by colorimetric analysis, analysis of sugar content and sensory evaluation we confirmed that they have different results. We revealed that the difference of the granulated sugar makers and different grain sizes are a new factor which has an effect on the cooking characteristics of granulated sugars.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学，食生活学

キーワード：調理と加工，スクロース，グラニュー糖，融点，砂糖，調理特性

1. 研究開始当初の背景

砂糖は、調理上大変身近で重要な役割を果たしている食材である。砂糖は甘味料として使われるだけでなく、その特性を生かした菓子や料理が無数にある。特に砂糖の加熱特性

を利用した調理には、フォンダンや砂糖衣、拔絲、カラメルなど興味深いものが多く、温度によって適する調理が異なるとされている。砂糖には、上白糖、グラニュー糖、白双糖、三温糖、黒砂糖、その他いろいろな種類があ

り、砂糖の種類によって、主成分のスクロース（ショ糖）以外の不純物の種類や含有量が異なるため、性質や味覚が異なり、それぞれの特性に合った用途で使用されている。砂糖商品のうちで、グラニュー糖や白双糖（グラニュー糖より結晶粒子を大きくしたもの）は不純物量が非常に少なく、純度の高い砂糖で、糖度（検糖計で測定したショ糖分）は99.9%以上である。グラニュー糖は非常に純度が高いので、どの製品も性質は同じと思われがちだが、使用され方によっては顕著な差がでることがある。例えば、「和菓子製造業者が特定のメーカーの砂糖を使用する」、「綿菓子がうまくなる白双糖とうまくない白双糖がある」などを耳にすることがある。しかしながら、結晶性の固体の融点は特有な一定値を示す重要な物質定数の1つであり、市販グラニュー糖は純度99.9%以上と試薬並みであるため、その融点異なるものがあり加熱熔融特性に差異があるということはなかなか認識されずにいるのが現状である。

一般に、純度の高い結晶の融点は特有の一定値を示し、不純物を含む結晶の融点は低くなる。ところが、グラニュー糖は非常に純度が高いにもかかわらず、融点はメーカーによって大きく異なる。ハンドブック類や辞典類でもスクロースの融点は160°C~191°C間で種々の記載がある。

融点の変動の原因として、含有不純物による融点降下が思い当たる。水分が融点を下げる原因と想定する報告)はあるが、水分含有量と融点とは相関がないという報告もある。表1においても、水分の最も多いグラニュー糖Dの融点が最も低い。融点降下とは逆に、K+を多く含む結晶は融点が高いという報告もある。

このように、グラニュー糖の融点の相違を不純物による融点降下で説明することは困難である。これらの加熱特性の相違には結晶構造の違いが影響していると考えられるが、スクロース結晶にフォーメーションの違いがあるものがあるという報告はまだ文献に見られない。

2. 研究の目的

市販のグラニュー糖（スクロース結晶）の純度は99.9%以上と試薬並みであり、日常的には品質に差があるという認識なく使用されている。これは、結晶性の固体の融点は特有な一定値を示し、重要な物質定数の1つであるからである。砂糖を加熱すると、温度の上昇とともに砂糖の状態が変化する。その加熱調理特性を生かして、シロップ、フォンダン、砂糖衣、キャラメル、ヌガー、抜糸、ドロップ、キャラメル等が作られる。綿菓子のような綿状の砂糖菓子やカルメラ焼きのような軽石状の砂糖菓子のように、砂糖の加熱調理特

性を生かした非常に興味深い調理品が多く、それぞれに適した温度がテキストや事典類に示されていることが多い。

しかし現実には、グラニュー糖には融点の異なるものがあり、砂糖は加熱熔融時の着色状況や熔融状況に差があるものがある。今まで、食品加工業界では、砂糖のメーカーを指定することによって対処し、個人レベルの調理では単なる「失敗」として片づけられてきたこれらの製品による差異について、その原因をも含めて明らかにし、我々の食生活および食品業界の品質管理に役立つデータを得、砂糖の調理特性に影響を及ぼす新因子として明らかにしようとするものである。すなわち、「砂糖の調理特性に影響する新因子」として操作性や食味の違いが生じる機序を明らかにし、これらの現象の原因を探ることを目的として本研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料糖

融点の低いタイプの2種と高融点1種、合計3社（W社、X社、Z社）の市販グラニュー糖およびW社の白双糖を用いた。粒度分布は、標準篩を用いて測定した。これらのスクロース結晶の粉碎は、ボールミルを用いて行った。ボールミルによる方法では、直径1cmまたは2cmのアルミナボール、および口径105mmのセラミックポットミルを用い、アズワン株式会社製卓上型ポットミル架台PM-001により回転数150rpmまたは200rpmで回転させて粉碎した。粉碎に際しては、砂糖のみ粉碎する方法と、均一に粉碎するためにエタノールとともに粉碎する方法の2通りの粉碎方法で実験を行った。

(2) 示差走査熱量分析（DSC分析）

パーキンエルマー社製Pyris1DSCを用いて、10°C/minで50°Cから203°Cまで昇温させ、バージガスは窒素ガス（流速20ml/min）として分析した。

(3) 加熱保持試験

各砂糖をそれぞれ5gずつガラスシャーレに入れて平らにならし、100°Cまたは120°Cに設定した送風オーブン（東京理化器械社製WFO-400）に24時間および48時間入れて、その還元糖生成状況、着色状況、pHを観察した。

(4) カラメルソースの調製

砂糖の加熱調理品として、カラメルソースを調製した。試料糖100gを1000mlステンレス容器に入れて水50mlを加え、ホットスターラーで攪拌しながら加熱し、190°Cに達してから60秒間加熱を続け、その後、水50mlを加えて攪拌してから別のビーカーに移し放冷した。30°Cの室温から加熱を開始し、190°Cに達するまでの時間が9分前後となるよう調節した。

(5) 各種測定

①糖分析：還元糖の測定は、ソモギ・ネルソン法およびジニトロサルチル酸法により還元力を測定し、グルコース量として表した。液体クロマトグラフィーでは、Hitachi L-2130型ポンプシステム、Hitachi RI Detector L-2490型を用い、カラムはコスモシール 5NH2-MS (4.5mm φ × 150mm)、溶離液はアセトニトリル：水=7:3、流速は0.1ml/分で測定した。ブリックス（固形分）の測定には、ATAGOポケット糖度計 PAL-2 を用いた。旋光度は、ATAGO 旋光計 POLAX-2L を用いて測定した。

②色差分析：日本電色社製 COLOR METER NE2000 を用いて L^* 、 a^* 、 b^* 値を測定し、色差を算出した。

③pH：HORIBA pH METER D-52 を用いた。

(6) 官能評価

カラメルソースの官能評価については、2種類のソース（白双糖ソース、粉碎糖ソース）について、大学生 34 名を対象として、2点比較法で行った。

4. 研究成果

(1) DSC 分析結果

粒度の異なるスクロース結晶および結晶の粉碎物の性質について差が認められるか否かの検討を行った結果、DSC 分析において、融点の低いタイプのグラニュー糖は複数の吸熱ピークが認められ、融点の高いグラニュー糖は1つの吸熱ピークを持つが、粉碎により、吸熱曲線の波形に変化が見られることがわかった。その変化はグラニュー糖の種類により異なったが、150℃前後に1つめの吸熱ピークを持つタイプのグラニュー糖では、粉碎に伴い低温部のピークは小さくなり、高温部はピークが大きくなり鋭くなり高温側に移行する傾向があることがわかった。粉碎の程度が進むと、2つの吸熱ピークを持つグラニュー糖は1つの吸熱ピークを持つグラニュー糖に近い波形を示した。

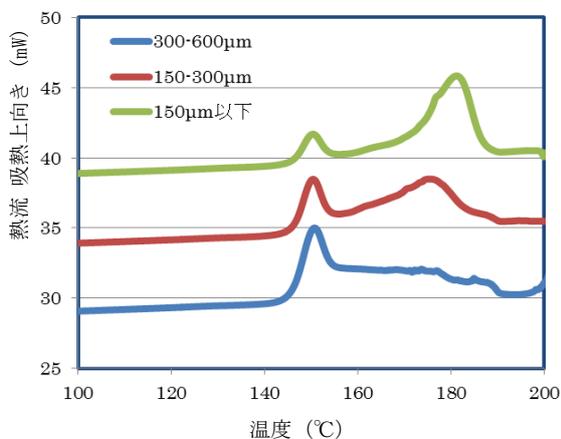


図1 Wグラニュー糖とその粉碎糖のDSC分析

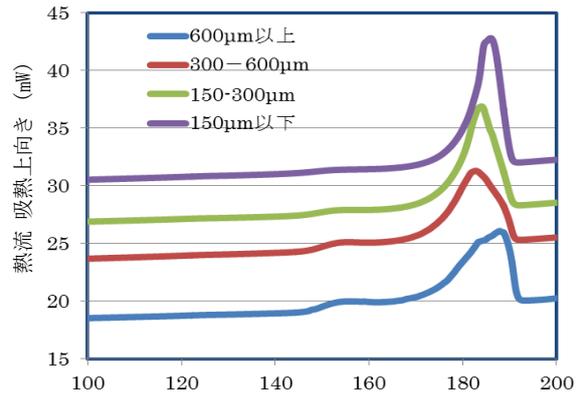


図2 Xグラニュー糖 温度(°C) のDSC分析

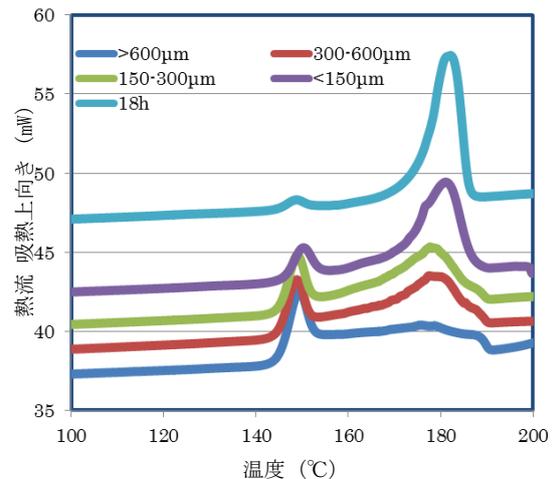


図3 Zグラニュー糖とその粉碎糖のDSC分析

これらの結果より、性質に差はないと考えられているスクロース結晶であるが、その粉碎や粒度により加熱熔融特性に差が生じ、味や仕上がりが異なる可能性があると考えられた。

(2) 加熱調理品における食味の差

粒度の異なるスクロース結晶により調製した加熱調理品に食味の差が生じるか否かについて検討を行った。

2種の試料糖から調製したカラメルソースの官能評価を2点比較法により実施した結果を表1に示す。

検定した14項目のうち12項目に有意差が認められ、両ソースには食味の違いが認められた。白双糖ソースは色が濃く、酸味および苦味、えぐみが強いと評価され、粉碎糖ソースは香りと甘味が強く、香りと後味がよく、食べ慣れている味でおいしいと評価された。また、表2に示したとおり、pHは白双糖ソースのほうが若干pHが低く、官能評価で「酸味が強い」と評価されたことと整合性があった。色差は、 b^* 値にはほとんど差はなかったが、 L^* 値と a^* 値には差が認められた。官能評価において、白双糖ソースの方が有意に色が濃いと評価されたことと合致する。色差分析

の結果、白双糖ソースの方が赤く暗い色調であり、白双糖ソースと粉碎糖ソースの色差(ΔE)を算出すると6.4になり、白双糖ソースと粉碎糖ソースの色は大いに(much)差があるといえた。

表 1 2点比較法による白双糖と粉碎糖で調製したカラメルソースの官能評価

	白双糖ソース	粉碎糖ソース	検定
色が濃い	34	0	***
色がよい	19	15	
香りが強い	9	25	**
香りがよい	4	30	***
甘味が強い	1	33	***
酸味が強い	23	11	*
最初に苦味が強い	24	10	*
後味に苦味が強い	24	10	*
後味がよい	7	27	***
えぐみが強い	31	3	***
すっきりしている	23	11	*
コクがある	17	17	
食べ慣れている	4	30	***
おいしいと感じる	3	31	***

n=34, 有意差: *p<0.05, **p<0.01, ***p<0.001

表 2 白双糖と粉碎糖で調製したカラメルソースの特性

	pH	色差分析			還元糖量(μg/ml)
		L*	a*	b*	平均 ± SD
白双糖ソース	3.2	70.34	28.24	105.06	43.5 ± 0.36
粉碎糖ソース	3.4	73.55	22.80	104.21	75.2 ± 0.36

カラメルソースの調製では、水を加えて加熱しているためスクロースが加水分解されグルコースとフルクトースが生成することが考えられ、スクロース自体も熱分解し、さらにグルコースとフルクトースが分解や重合を重ねてカラメル化が進む。官能評価(表1)で甘いと評価された粉碎糖ソースの方が還元糖量は32μg/ml多かった(表2)。一方、ブリックスや旋光度は、白双糖ソースのほうが高い値を示した。ソモギ・ネルソン法では還元糖以外の還元性物質も測定値に影響しており、ブリックスや旋光度には還元糖をはじめとするスクロースの分解物や重合物等可溶性固形物も測定値に影響を及ぼしていると考えられる。白双糖ソースは、粉碎糖ソースよりもカラメル化が進み、苦味物質や着色物質が多く生成し、色が濃く苦いと評価されたと考えられる。

また、白双糖と粉碎糖についてDSC分析を行ったところ、図4のとおり、吸熱曲線の波形が大きく異なった。

白双糖は、155.1℃と175.5℃に比較的なだらかな二つのピークを持ち、190℃以降200℃に近づくにつれて吸熱反応が起こっている。それに対し、粉碎糖の波形では151.8℃にごく小さなピークと182.5℃に大きなピークが見られた。白双糖では、2つの吸熱ピークは

粉碎糖より低温側で、熔融が早く起きると考えられ、200℃近くで糖の分解に起因すると思われる吸熱の上昇があり、糖の熱分解や重合による苦味物質や着色物質等が多く生成する可能性が示唆され、先の結果とも合致する。食味の差はこの吸熱曲線の波形の差に帰属される試料糖の熱安定性の違いからもたらされたと考えられた。

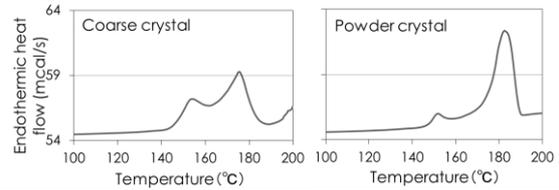


図 4 試料糖のDSC分析

以上より、白双糖を粉碎した粒度の細かい粉碎糖から作られたカラメルソースは、元の白双糖から調製されたカラメルソースとは食味が有意に異なることが官能評価で確認された。糖量の測定や色差分析およびDSC分析等によって官能評価結果の差が裏付けられた。粉碎することにより白双糖の加熱特性が変化し、食味の差は、吸熱曲線の波形の差に帰属される試料糖の熱安定性の違いからもたらされたと考えられた。

(3) 加熱保持試験

粉碎により、砂糖の熔融特性が変化すると考えられたため、各種砂糖を融点以下の100℃および120℃で24時間、48時間保持し、その着色状況やスクロースの分解状況を観察した。図5は白双糖(WQ, WQE)およびその粉碎糖(WQPE)を100℃で加熱保持した後の外観である。

加熱保持時間が長くなるにつれて着色の度合いは強くなっていたが、固形の粉碎糖ではほとんど着色が認められなかった。水溶液状の試料ではWQ糖、WQE糖、WQPE糖の3種類ともに着色が認められた。

色差分析の結果をみると、固体のまま加熱保持した試料については、WQPE糖では色差はごく小さい値であり48時間加熱保持後でも「色差がわずかに認められる」程度であるのに対し、WQおよびWQE糖では、24時間であっても「色差がきわめて著しい」、48時間では「別の色系統になる」ほど大きな色差が認められた。それに対し水溶液にしてから加熱保持した試料では、WQ糖、WQE糖、WQPE糖の3種類には大きな差は認められず、24時間では「色差が著しい」ほどの差、48時間では「別の色系統になる」ほどの差であった。

pHについては、着色の度合いが大きいもののほうがpHが低い傾向が認められた。

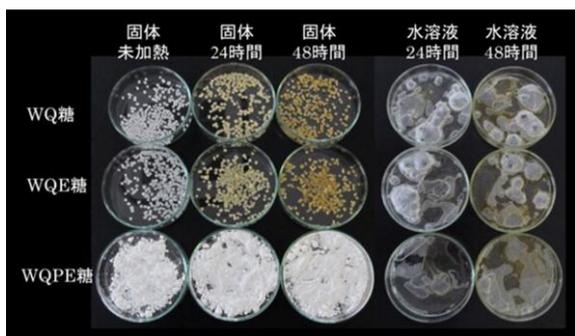


図 5 双目糖および粉碎糖の加熱保持後の着色状況

WQ 糖：双目糖，WQE 糖：エタノール処理済み双目糖，WQPE 糖：双目糖を粉碎したもの

以上より、結晶のまま加熱保持したときのスクロース結晶の分解のしやすさと、一旦水に溶けて水溶液状態で加熱保持したときのスクロース結晶の分解のしやすさは異なる場合があることが示唆され、この違いは、結晶構造に由来している可能性があると考えられた。

(4) まとめ

結晶性の固体の融点は特有な一定値を示し、重要な物質定数の1つである。市販のグラニュー糖（スクロース結晶）の純度は99.9%以上と試薬並みであり、日常的には品質に差があるという認識なく使用されている。しかし現実には、グラニュー糖には融点の異なるものがあり、砂糖は加熱熔融時の着色状況や熔融状況に差があるものがある。融点の異なるグラニュー糖は、異なる加熱過程を経て崩壊、熔融する。結晶の粒の大きさが異なるだけで示差走査熱量分析の結果が異なることは通常では考えられないことであるが、実際に、粉碎により生じた粒度の違いがDSC分析の結果に違いをもたらすこと、市販グラニュー糖製品を篩分したものにおいてもDSC分析結果が異なることを確認した。さらに、この粒度の違いによる食味の差を科学的に解明するために、カラメルソースを粒度の異なるスクロース結晶を用いて調製し、還元糖量や色差を測定し、官能評価によりその食味に明らかな差が生じることを確認し、HPLCによりスクロースの分解により生成する糖を分析し、その差異に関して検討した。さらに、粉碎処理を施した白双糖やグラニュー糖について、融点以下の100℃および120℃で加熱し、スクロースの分解を観察した。それらの着色状況および還元糖の生成について、粉碎前のものとの差異を確認した。特に還元糖の測定については、ソモギ・ネルソン法、ジニトロサルチル酸法、液体クロマトグラフィーでの測定結果を合わせて検討し、高濃度のスクロース存在下での還元糖の測定および測定中

のスクロースの分解についても詳細に検討し、妥当な測定方法を比較検討した。また、クッキー等の砂糖使用加熱調理品を粉碎糖を用いて調製し、粉碎糖の影響について検討した。また、一般には知られていないグラニュー糖（スクロース）の加熱特性に及ぼす結晶構造の影響を示唆する根拠をすでにいくつか得た。

砂糖は我々の食生活のあらゆる場面で使用される重要な食品であるが、加熱熔融時の着色状況や熔融状況に差があるため、食品加工上の操作性や食味に大きな差異が生じる。これらの差異について、その機序の解明を探ることにより、「砂糖の調理特性に影響する新因子」として我々の食生活および食品業界の品質管理に役立つデータを得ることができた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

- ① 坂本 薫，森井 沙衣子，作田 はるみ，岸原 士郎，種々のグラニュー糖の粉碎による結晶の壊れやすさとスクロース分子の微量分解，精糖技術研究会誌，査読あり，Vol. 59， pp.1-5（2013）
- ② 坂本薫，森井沙衣子，作田はるみ，岸原士郎，スクロース結晶の物理的変化がカラメルソースの食味に及ぼす影響，日本味と匂学会，査読あり，18巻3号 pp.413-416（2011）

〔学会発表〕（計9件）

- ① 坂本 薫，森井 沙衣子，岸原 士郎，キャンディー，クッキーにおける粉碎スクロース結晶の加熱調理特性，第111回精糖技術研究会（全国大会），2013年5月9日，学士会館（東京都）
- ② 坂本 薫，砂糖の調理加工特性に影響する新因子—知られざる砂糖の加熱熔融特性—兵庫県立大学シンポジウム，2012年9月24日，イーグレひめじ（兵庫県）
- ③ 森井沙衣子，加藤舞子，坂本薫，真空調理によるりんごのコンポートにおける砂糖の影響，日本調理科学会 東海・北陸，近畿支部合同研究発表会，2012年7月7日，園田学園女子大学（兵庫県）
- ④ 坂本 薫，森井 沙衣子，作田 はるみ，岸原 士郎融点の異なる高純度グラニュー糖におけるスクロース分子の安定性，第110回精糖技術研究会（全国大会），2012年5月10日，学士会館（東京都）
- ⑤ 坂本 薫，森井 沙衣子，作田 はるみ，岸原 士郎，スクロース結晶の粉碎程度の違いによる熔融経過の差異，第109回精糖技術研究会年次大会（全国大会），2011年11月9日，学士会館（東京都）
- ⑥ 坂本薫，森井沙衣子，作田はるみ，岸原

- 士郎，スクロース結晶の物理的変化がカラメルソースの食味に及ぼす影響，日本味と匂学会第45回大会(全国大会)，2011年10月6日，石川県立音楽堂(石川県)
- ⑦ 坂本薫，融点の異なるスクロース結晶の構造解析と食品加工・調理への応用，兵庫県立大学研究発表会，2010年12月23日，イーグレひめじ(兵庫県)
- ⑧ 坂本薫，岸原士郎，スクロース結晶の粉碎による性質の変化，日本調理科学会平成22年度大会，2010年8月27-28日，中村学園大学(福岡県)
- ⑨ 坂本薫，岸原士郎，融点の異なる高純度グラニュー糖におけるスクロース分子の安定性，第108回精糖技術研究会年次大会2010年5月13日，学士会館(東京都)
- [図書](計1件)
- ① 坂本薫(監修)，精糖工業会(企画制作)，DVD「砂糖のおいしいチカラ～砂糖の調理科学～」(2013)20分
- [その他]
- ホームページ等
- ① 坂本薫，講演「砂糖と粉碎」，粉体工業会「粉体の高度利用研究会」，2011年12月20日，兵庫県立大学(兵庫県)
- ② 坂本薫，研究発表「グラニュー糖の熔融特性が食品におよぼす影響」，はりま産学交流会 創造例会，2010年11月19日，姫路市商工会議所(兵庫県)

6. 研究組織

坂本 薫 (SAKAMOTO KAORU)
兵庫県立大学・環境人間学部・准教授
研究者番号：20187032

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：