

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00823

研究課題名（和文）調理加工品における融点の異なる砂糖の特性とその生成メカニズムの探索

研究課題名（英文）Study on Characteristics of Sugars with Different Melting Points and its Generating Mechanism in Processed Food

研究代表者

坂本 薫 (SAKAMOTO, Kaoru)

兵庫県立大学・環境人間学部・教授

研究者番号：20187032

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：グラニュー糖はスクロース結晶であり純度が99.9%以上と高いが、熔融特性が異なるものがある。融点測定により、少なくとも溶け始めと溶け終わりの温度が熔融特性の評価には必要と考えられた。砂糖の融点の差は、飴やカラメルソースなどの調理加工品の品質に影響を及ぼしたが、砂糖を完全に水に溶解して調製した場合には差がなかったため、融点の差には、砂糖の結晶構造が影響していることが考えられた。熔融特性の違いを考察するため軟X線吸収スペクトルやTHzラマンスペクトルを測定したところ、異なる化学状態の存在が示され、放射光マイクロビームX線回折では、結晶性が乱れた箇所や配向がわずかに異なる結晶の存在が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代において砂糖は健康に悪いものと捉えられ、砂糖に代わる新甘味料の研究は多々行われているが、代替は一部である。なぜなら、砂糖（スクロース結晶）は人類が長く使用してきた甘味料であり、甘みをつけるだけでなく菓子類のテクスチャー形成など食品加工上重要な働きがあるからである。一方、融点の異なる砂糖があるが、その事実はほとんど認識されておらず、そのメカニズムも解明されていない。これらの特性と生成のメカニズムが解明できれば、食品加工上有意義だけでなく、融点の異なる砂糖の開発や砂糖の新規利用法の開発へと発展させることができると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Granulated sugar is a crystalline substance with 99.9 % purity. However, some granulated sugars have different melting characteristics. Melting point determination showed the necessity of measuring both melt-starting and melt-ending temperatures to evaluate their melting characteristics. The difference of melting points among granulated sugars affected the quality of processed food like candy and caramel sauce, but when they were processed with granulated sugars completely dissolved in water, there was no difference in their quality. The result indicates that the difference of melting points among granulated sugars is due to the difference of their crystal structure. Soft X-ray absorption spectroscopy and THz-Raman spectroscopy indicated the existence of different chemical states among granulated sugars. The observations of microbeam X-ray diffraction suggested the existence of crystal domains with different orientations and crystallinity.

研究分野：調理科学

キーワード：砂糖 スクロース 調理特性 融点 グラニュー糖 調理と加工

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界保健機関 (WHO) が世界的に増加傾向にある肥満や糖尿病への対策として、砂糖を多く含む清涼飲料水への課税強化を各国に呼び掛けるなど、砂糖は健康に悪いものと捉えられている。しかし、砂糖 (スクロース結晶) は人類が長く使用してきた甘味料であり、食品に甘味をつけるだけでなく、ラジカル補足活性減少抑制効果も認められ、食品の保湿性の向上、デンプンの老化抑制、脂質の酸化抑制、微生物の繁殖抑制、離しょう防止、肉質軟化、保香性向上などの働きが食品中でさまざまに利用されており、菓子類のテクスチャー形成においてもなくてはならないものとなっている。そのため、砂糖に代わる新甘味料の研究は多々行われているが、砂糖の代替は一部でしか行うことができない状況である。

砂糖商品のうちで、グラニュー糖やザラメ糖は不純物量が非常に少なく、純度 99.9% 以上と試薬並みに純度が高いので、融点異なるものがあり加熱熔融特性に差異があることは認識されずにいる。しかし現実には、その加熱熔融特性は異なり、加熱による熔融や分解、着色度などに差異があるため食品加工上の利用に困難が生じている。

2. 研究の目的

上述のように、グラニュー糖は、非常に純度が高くスクロースの割合が 99.9% 以上であり結晶性の物質である。しかし、精糖会社や工場が異なるグラニュー糖は融点異なる場合があり、DSC の吸熱カーブにも Fig.1 のように大きな差がある。このことは一般には知られておらず、また、そのような砂糖が生じるメカニズムも解明されていない。砂糖の加熱熔融特性は、砂糖を用いた加熱調理品において食味やテクスチャーにおいて、大きな質的影響を与えると予想される。よって、グラニュー糖の加熱熔融特性に差異ができる要因を究明することにより、加熱熔融特性のコントロール、用途による詳細な使い分けや加熱時の着色状況や食味のコントロールが可能となると考えられる。

そこで、純度の高いグラニュー糖やザラメ糖の熔融特性を詳細に観察し、試料による差異等について検討を行うとともに、砂糖の加熱熔融特性に影響を及ぼす要因となり得るものに着目し、それらの特性による砂糖の分類の可能性を検討することとした。一方で、キャンディやカラメルソースなど砂糖を用いる調理加工品について、加熱熔融特性の違いがどのように品質に影響するか検討し、さらに、最新の科学技術である放射光分析化学の手法等を取り入れ、融点異なるグラニュー糖のメカニズムの解明を目指した。以上を通し、砂糖を使用した食品における砂糖の役割を明らかにし、砂糖の新規利用法の開発へつなぐことを目的として研究を行った。

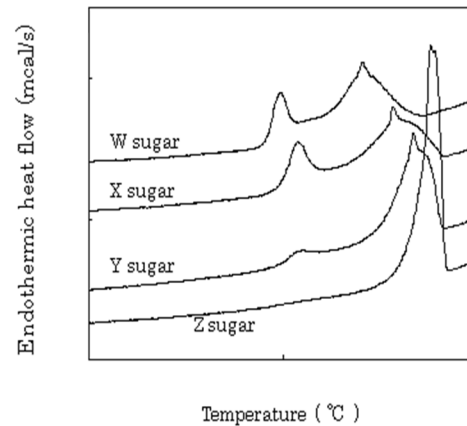


Fig. 1. DSC measurements of different granulated sugars

3. 研究の方法

(1) 砂糖の一般特性測定と融点測定

融点測定には、融点測定システム MP-70 (メトラートレド) を用い、昇温速度 1°C/min および 10°C/min で測定した。試料 50 粒あたりの重量、グラニュー糖の偏光顕微鏡観察、旋光度、水分量の測定を実施した。試料には、精糖会社、工場、煎糖回数及びロットの異なるグラニュー糖 42 種類、ザラメ糖 19 種類を用いた。水分測定については電量滴定法、容量滴定法、乾燥減量法の 3 種類を検討した。X 線回折 (XRD) には MiniFlex (リガク)、示差走査熱量分析 (DSC) には Pyris1 DSC (パーキンエルマー) を用いた。

(2) 調理加工品の調製と評価

融点異なる 2 種類のグラニュー糖 W と Z を用いて、キャンディとカラメルソースを調製した。キャンディは 180 で 18 分間加熱して調製し、カラメルソースは 190 まで加熱して調製した。

X 線回折 (XRD) は MiniFlex (リガク)、示差走査熱量分析 (DSC) は Pyris1 DSC (パーキンエルマー)、色差分析は Color Meter NE2000 (日本電色)、pH は pH Meter D-52 (Horiba) を使用して測定した。糖の分析は、ELITE LaChrom (日立) を用いた液体クロマトグラフィー (HPLC) に加えて、ジニトロサリチル酸法を用いて行った。官能評価は学生を対象として行った。

(3) 融点異なる砂糖の生成機序の探索

軟 X 線吸収スペクトルについては、BL10/NewSUBARU と BL-6.3.2/ALS で CK 端と OK 端を測定した。また、テラヘルツラマン分光分析を行った。放射光マイクロビーム X 線回折は、SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU において行った。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

融点測定における熔融特性の評価

まず、日本薬局方の融点測定法に基づき、昇温速度を 1 /min としたときのグラニュー糖の熔融過程を観察した。しかし、実際の調理では、昇温速度はそれ以上であると考えられる。そこで、

昇温速度が速い場合として 10 °C/min の砂糖の熔融状況や試料による差異等について検討を行うとともに、砂糖の加熱熔融特性に影響を及ぼす要因となり得るものに着目し、それらの特性による砂糖の分類を試みた。

日本薬局方の融点測定法である昇温速度 1 °C/min では、グラニュー糖における熔融開始温度の最低値は 141.8 °C、最高値は 184.4 °C で、その差は 42.6 °C と大きかった。それに対して熔融終了温度は、最低値 174.6 °C、最高値 187.9 °C とその差は 13.3 °C であった。個々の熔融開始温度と熔融終了温度との差は、一番差の小さいグラニュー糖は 3.4 °C であったのに対し、一番差の大きいグラニュー糖は 34.3 °C と大きな差があった。熔融開始温度が低い値を示したグラニュー糖と高い値を示したグラニュー糖の昇温速度 1 °C/min と昇温速度 10 °C/min の透過率変化を Fig. 1 に示した。すなわち、グラニュー糖の種類によって 150~160 °C 付近から熔け始めるがなかなか熔け切らずに幅広い温度帯で熔けるもの、180 °C 付近の温度帯で一気に熔けるものなどがあり、熔融特性が大きく異なっていた。また、昇温速度の影響については、いずれの試料においても昇温速度が速くなると熔融温度が高くなったが、その差は試料により異なり、6.7~24.5 °C と大きく異なった。熔融温度にはこのような差が認められたが、それ以外の熔融特性については、Fig.1 に示したように、透過率曲線の傾きや形状において大きな変化は見られなかったことから、低温域からゆっくり熔けるグラニュー糖と高温で一気に熔けるグラニュー糖などの熔け方の特徴は変わらないことがわかった。

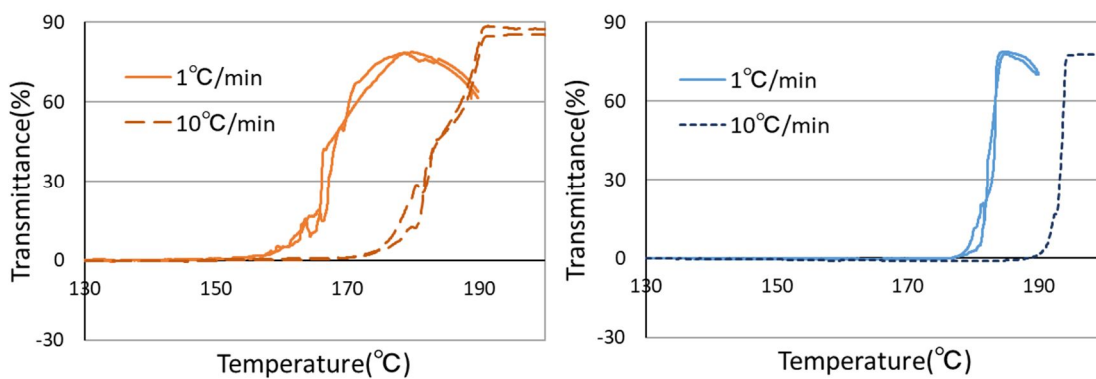


Fig. 2. Two types of transmittance curves of granulated sugars during automatic melting point determination

スクロース結晶の測定においては、このように様々な挙動を示すことから、スクロース結晶の加熱熔融特性を評価する上では一つの融点を測定するのみではなく、少なくとも温度については熔融開始温度と終了温度の二つの温度を測定することが必要であると考えられた。

また、これらの多様な熔融特性を持つ砂糖の測定結果を元に、砂糖の分類を多変量解析により試みた。主成分分析による第 1・第 2 主成分得点を変数としたクラスター分析の結果から、大きく 4 つのグループに分類できた。第 1 主成分得点と第 2 主成分得点をプロットしたものが Fig. 3 である。クラスター 1 については明確な特徴がみられたが、それ以外には特性を明確にすることができず、さらなる検討が必要と思われた。

調理加工品における融点の異なる砂糖の影響

融点の異なる砂糖が調理加工品に及ぼす影響について検討を行った。低温域からゆっくり熔けるグラニュー糖と高温で一気に熔けるグラニュー糖を用いて、キャンディとカラメルソースを調製した。用いた 2 種類のグラニュー糖とそれぞれから調製したキャンディの XRD 結果、DSC 結果を Fig. 2, 3 に示す。これら 2 種のキャンディは、官能評価の結果、甘みや苦みなどの味が異なり、HPLC の結果からもスクロースとグルコース、フルクトースの含有量が異なることがわかった。色差分析の結果や pH も異なった。

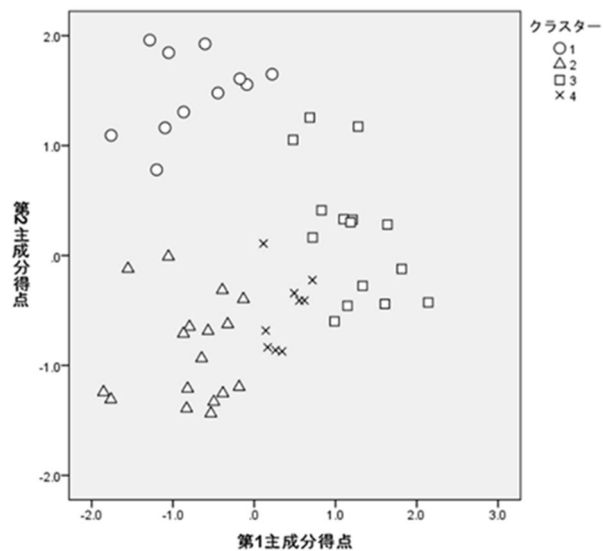


Fig. 3. Principal component score of 52 different sugars

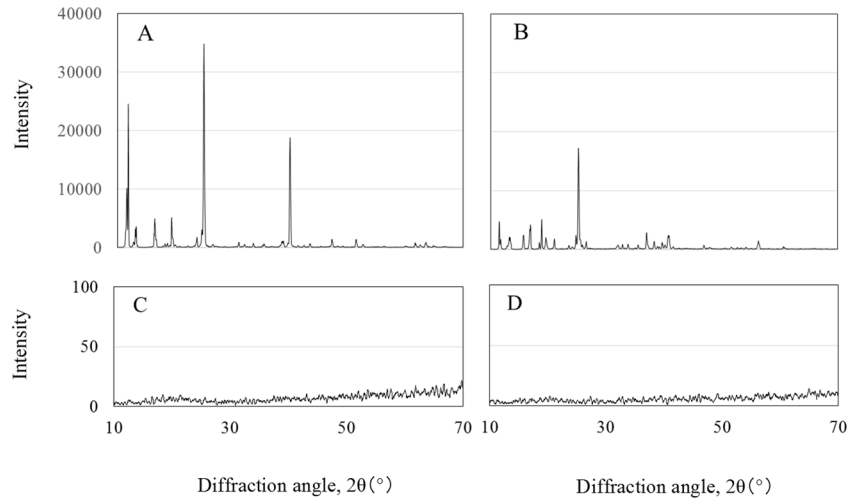


Fig. 4. XRD pattern of sample sugars and candies
A: W sugar, B: Z sugar, C: W candy, D: Z candy

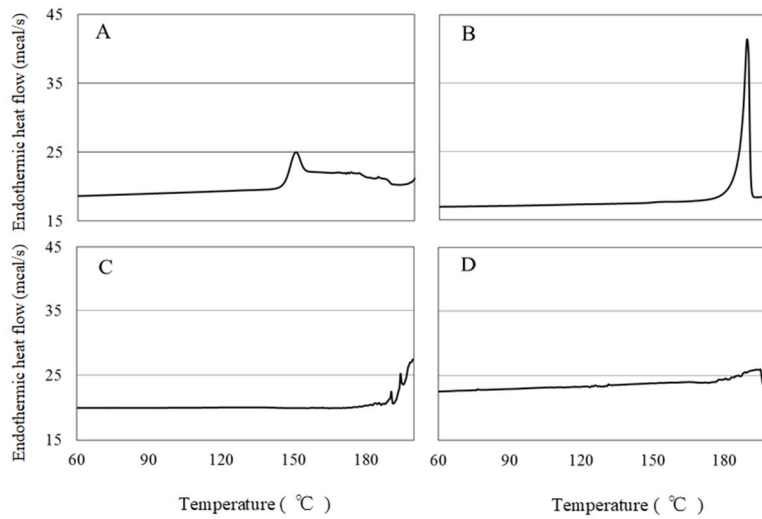


Fig. 5. DSC measurements of sample sugars and candies
A: W sugar, B: Z sugar, C: W candy, D: Z candy

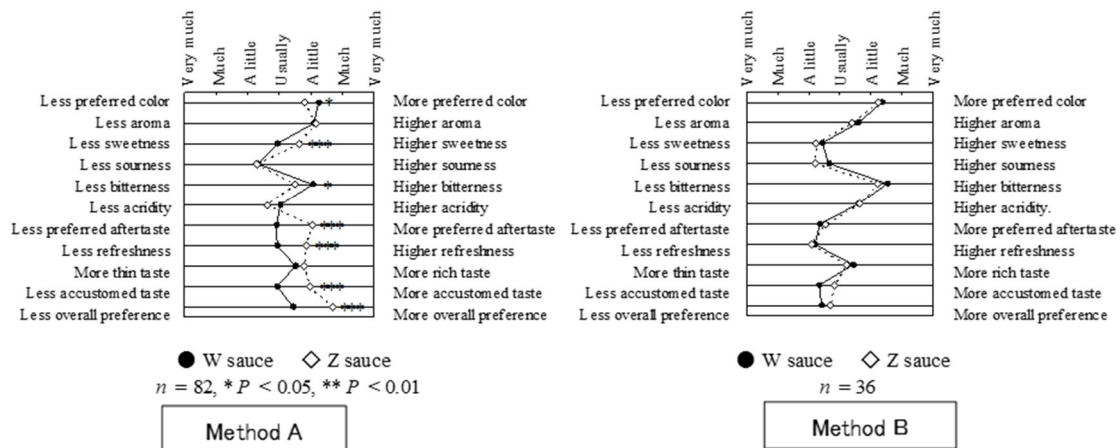


Fig. 6. Sensory evaluation of the two caramel sauces using two-sided Wilcoxon's signed test according to the Semantic differential method

The number of testers were 82 in (a), 36 in (b). W sauce was made from W sugar, Z sauce from Z sugar. Method A: the wet sugar crystal (where the sugar crystal remains undissolved in the solution) was heated. Asterisks represent significantly different values (*; $P < 0.05$, **; $P < 0.01$, ***; $P < 0.001$). Method B: the aqueous solution of sugar (where the crystal is completely dissolved) was heated.

カラメルソースは、2種類の方法で調製した。方法Aは、砂糖の結晶が残っている状態で190まで加熱して調製し、方法Bは、砂糖の結晶を完全に水に溶解させてから190まで加熱して調製した。その結果、Fig.4に示したように、結晶が残っている状態で加熱した場合には砂糖の違いが顕著に食味の差に影響したが、完全に水に溶解させてから加熱した場合には砂糖の違いは食味の違いに影響しなかった。このことは、砂糖の融点の差には、砂糖の結晶構造が影響している可能性があることを示唆していると考えられた。

融点の異なる砂糖の生成機序の探索

グラニュー糖はスクロース結晶であるにもかかわらず、熔融特性が異なるものがあり、その違いには結晶構造が影響している可能性が示唆されたことから、軟X線をプローブとして砂糖分子の中の軌道電子との相互作用を観測することにより、砂糖分子の中の電子状態や化学状態に関する分析情報を検討することとした。その結果、CK端XANESとOK端XANESに微分スペクトルで明瞭に確認できるショルダーが観測されるグラニュー糖とショルダーが観測されないグラニュー糖があった。このことは、CとOが連動して異なる化学状態が存在することを意味すると考えられた。また、テラヘルツラマン分光スペクトルにより、水素結合の直接情報となる 100 cm^{-1} に熔融特性に応じたピーク強度の差が認められる結果が得られた。

さらに、熔融挙動を結晶構造から理解するために、高純度ながら熔融開始温度が低く、幅広い温度帯で熔融したグラニュー糖の局所結晶構造を、マイクロビームX線回折測定により評価した。光学顕微鏡観察により単結晶でひびなどの欠陥は無いと考えられる試料を測定したが、多くのブラッグ回折ピークが円弧状に連なっており、結晶方位が僅かに傾いた結晶ドメインが存在することが強く示唆された。各X線照射点では、ブラッグ回折ピークの強度が著しく低く、幅が広がった回折パターンも観測され、局所的に結晶性が極めて低い結晶ドメインの存在も強く示唆された。さらに、各X線照射位置の回折パターンの強度総和のマッピング像 (Fig. 7) から結晶ドメインの分布を評価したところ、結晶方位や結晶性の空間変化は連続的ではなく、ある程度明確なドメイン境界が存在する可能性が示唆された。すなわち、広い温度帯で熔融するグラニュー糖の結晶には、結晶性が極めて悪い領域や配向がわずかに異なるドメインが存在し、このことが、グラニュー糖の加熱熔融特性と関連していると考えられた。今後さらに多くのスクロース結晶の測定を実施することにより、加熱熔融特性と関連するグラニュー糖の結晶状態が明らかにできると考えられる。

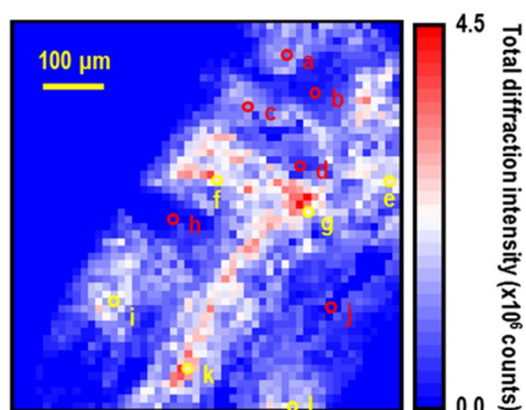


Fig. 7. Map of total intensity of the diffraction

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクトおよび今後の展望

現在、国内外において、融点の異なるスクロース結晶があることは一部の研究者に知られているのみであり、その詳細な熔融特性は明らかにされていない。また、その機序については、世界的に見るとスクロース結晶に含まれる水分等の不純物の影響とする昔ながらの説が主流となっており、結晶構造に由来することは未だ証明されているとは言い難い状況である。そのような中でこれらの信頼性の高い証拠となるデータを構築してきたことは価値あることと言える。今後さらにこれらを説得力あるものとし、世界に発信していくことにより、これまで不可解とされてきた砂糖の熔融特性が解明され、砂糖における加工上の応用が急速に発展することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kaoru Sakamoto, Shiro Kishihara, Naoko Kataoka-Shirasugi	4. 巻 24
2. 論文標題 Effect of Thermostability of Granulated Sugars on the Flavor of Cooked Food	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Food Science and Technology Research,	6. 最初と最後の頁 111-118
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3136/fstr.24.111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂本 薫, 高山 裕貴, 今津 有稀, 赤田 樹, 青井 雄幹, 森井 沙衣子, 岸原 士郎
2. 発表標題 グラニュー糖の自動融点測定装置による融点測定と放射光マイクロビームX線回折
3. 学会等名 第117回精糖技術研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今津有稀, 坂本薫, 前江杏香, 村松康司, 森井沙衣子
2. 発表標題 砂糖の融点変動と融点以下の分解
3. 学会等名 日本調理科学会近畿支部題45回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前江杏香, 村松康司, 今津有稀, 坂本薫, 森井沙衣子
2. 発表標題 砂糖の軟 X 線吸収スペクトル
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今津有稀、坂本薫、森井沙衣子
2. 発表標題 調理における砂糖の加熱熔融特性についての検討ー昇温速度の違いによる熔融状況の差異ー
3. 学会等名 日本調理科学会平成30年度大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本薫、今津有稀
2. 発表標題 調理における砂糖の加熱熔融特性
3. 学会等名 兵庫県立大学知の交流シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今津有稀、坂本薫
2. 発表標題 グラニュー糖の融点とその特徴
3. 学会等名 日本調理科学会近畿支部 第 43 回研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

坂本薫、「砂糖を科学する」、『粉と暮らし 株式会社セイシン企業創立50周年記念粉体技術誌 』、粉と暮らし編集部、齋藤文良 監修、p. 40-45、総ページ229ページ、2018年8月28日

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	村松 康司 (MURAMATSU Yasuji) (50343918)	兵庫県立大学・工学研究科・教授 (24506)	
研究分担者	佐藤 春実 (SATO Harumi) (10288558)	神戸大学・人間発達環境学研究科・教授 (14501)	
連携研究者	森井 沙衣子 (MORII Saeko) (60387892)	兵庫県立大学・環境人間学部・助手 (24506)	