



スクロース結晶の加熱熔融特性の違いとそれらが及ぼす砂糖の調理特性への影響

坂本, かおる

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2008-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4281

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004281>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名 坂本 薫
博士の専攻分野の名称 博士（学術）
学 位 記 番 号 博い第 726 号
学位授与の要件 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の日付 平成 20 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

スクロース結晶の加熱熔融特性の違いとそれらが及ぼす砂糖の調理特性への影響

審 査 委 員

主 査 教 授 白杉 直子
教 授 小川 正賢
教 授 齋藤 惠逸
教 授 矢野 澄雄
准教授 近江戸 伸子

論文内容の要旨

氏名 坂本薫

専攻 人間形成科学専攻

指導教官氏名 白杉 直子 教授, 小川 正賢 教授, 齋藤 恵逸 教授

論文題目

スクロース結晶の加熱熔融特性の違いとそれらが及ぼす砂糖の調理特性への影響

論文要旨

甘味は、五基本味（甘味、塩味、酸味、苦味、旨味）のうちヒトが生まれて最初に覚える味であり、新生児も甘味に強い願望を示すことが知られている。これは、ひとつには、甘味を持つ糖がエネルギー源として必須の栄養素であるためである。特に砂糖は、速やかに脳細胞のエネルギー源となり、さらにセロトニン生成を導くなどの作用があることから、精神の安定と健全性の維持に深く関わっている。

近年、砂糖以外のさまざまな甘味料が利用されてきているが、砂糖は、甘さに癖がないうえ、果糖などと異なり温度による甘味度の変動が少なく、特に菓子作りに優れたさまざまな加工特性を持つことから、菓子類の主材料または副材料として非常に重要である。カラメルやフォンダンなど伝統的・日常的に用いられる砂糖の加工技術は、スクロース結晶の加熱熔融特性に基づいている。熔融特性を生かしてこそ、目的とする加工・調理が達成できる。しかし、グラニュー糖（スクロース結晶）の純度は99.9%以上であるにもかかわらず、その融点の文献記載値には大きなばらつきがある。また、グラニュー糖製品により、着色やカラメル化の温度が異なることをしばしば経験する。そこでグラニュー糖製品による加熱熔融特性の違いを明らかにすることを目的として、本研究に取り組んだ。

第1章では、甘蔗起源の高純度の市販グラニュー糖について、融点を測定し、示差走査熱量分析を行った。また、それらのグラニュー糖の加熱時の熔融の進行の様子ならびに100℃で24時間放置後の状態を観察した。グラニュー糖の融点は異なる精製糖会社によって168℃～183℃の間で差異が認められた。DSC吸熱曲線も異なったパターンを示した。低い融点のグラニュー糖の曲線には2つのピーク（150℃近辺と170～180℃）が、高い融点のグラニュー糖の曲線にはより高い温度域（190℃近辺）に1つだけのピークがあった。また、同一精製糖工場の製品においても1番～3番グラニュー糖で融点およびDSC吸熱曲線の形は異なっており、純度が最も高い1番グラニュー糖の融点が低かったことから、融点の差異は不純物による融点降下が原因ではないと考えられた。グラニュー糖を緩やかな加熱速度で加熱すると、低い融点のグラニュー糖はより低温で熔融し、より容易に黄色ないし淡褐色に着色した。100℃で24時間放置後、低い融点のグラニュー糖は淡黄褐色に着色し、DSC

吸熱曲線の低い温度のピークは消失し、高い温度のピークは消失しないで残存した。これに対し、高い融点のグラニュー糖は、100℃24時間後、着色はなく、DSC吸熱曲線にも変化はなかった。

このようなグラニュー糖の加熱熔融特性の違いは、砂糖加熱調理品の食味にも影響を及ぼすと考えられたので、第2章では官能検査の手法を用いて、グラニュー糖の違いにより加熱調理・加工品において、味にどのような差異が観察されるかについて検討を行った。すなわち、加熱特性の大きく異なる2種類のグラニュー糖を用いて飴およびカラメルソースを調製し、砂糖加熱調理品の官能検査を行った。また、色差分析や糖成分の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析を行い、色調や糖の消長と味との関係、それらにおよぼす原料グラニュー糖の加熱特性の影響について考察し、また実際にブディングにかけて食したときに、これらの差異がどのように食味に影響するかを検査した。

その結果、融点の異なる2社のグラニュー糖から同条件で調製した飴、および結晶が水溶液中に溶解せずに残っている状態のカラメルソースは、官能評価により味の違いがあることが明らかになった。融点の低いWグラニュー糖から調製したカラメルソースよりも、融点の高いZグラニュー糖から調製したカラメルソースの方が好まれる傾向があった。両カラメルソースの色差分析および糖含量のHPLC分析によって官能検査の結果の差が裏付けられた。

一方、砂糖の結晶を完全に溶解させてから加熱して調製したカラメルソースでは、食味に有意差は全く認められず、色差は認められたものの、pH測定、HPLC分析において差異は認められなかった。

これらのことより、砂糖を結晶のまま加熱する調理加工品については、用いる砂糖の加熱特性を考慮する必要があると考えられ、加熱特性の異なるグラニュー糖は、結晶構造が異なる可能性が示唆された。

このように、砂糖の加熱特性が食味に大きく影響することが明らかになり、さらに、その加熱特性の違いは砂糖の結晶構造に違いがあることに起因している可能性が示唆されたので、その仮定を確認するために、第3章では起源の異なるグラニュー糖を用いてその加熱熔融特性についてさらに検討した。

甜菜由来のグラニュー糖（R,SとT）と2つの精糖工場の甘蔗由来のグラニュー糖（WとZ）について、加熱時の結晶外観の変化とスクロース分子の分解について調べた。砂糖を100℃と120℃で24時間と48時間放置したところ、褐変状況やHPLCによるスクロース分子の分解程度や10%水溶液のpHはそれぞれ異なった。DSC分析は、室温から200℃までは10℃分の昇温速度で、200℃に達してからは200℃に保って分析した。200℃までのDSC吸熱曲線では、高融点の砂糖は、より高い温度でより鋭いピークを示した。200℃を保ってからは、DSC吸熱曲線の波形は5つの砂糖で異なっていたが、甘蔗および甜菜由来の両グラニュー糖のうちで、熱安定性の高い（融点の高い）結晶の加熱保持における挙動は類似していた。これにより、甘蔗由来のグラニュー糖の中にも甜菜由来のグラニュー糖の中にも、熱安定性の異なるものが存在することが確認され、5つの砂糖のスクロース分子が異なる反応により分解することが示唆された。

以上のことから、熔融特性の相違には、結晶中に含まれている不純物よりも、むしろスクロース分子の安定性（結晶の崩壊や分子の分解の難易性）が影響していると推測できる。しかし、砂糖製造の原料には主成分のスクロース以外に還元糖、アミノ酸、ポリフェノールおよび無機イオンなどが含まれており、砂糖製造中に、ポリフェノールの酸化反応、還元糖とアミノ酸とのアミノカルボニル反応ならびに糖類のカラメル化反応によってメラニン、メラノイジンやカラメルが生成されることが知られている。精製工程においてほと

などの不純物は除去されるため、製造されたグラニュー糖は、還元糖や灰分も非常に少ない純度の高い砂糖であるが、微量の原料由来のアミノ酸などを含んでいる。グラニュー糖の加熱保持中に、結晶に含有されているこれらの微量の不純物に由来するメラニンやメラノイジンが生成され、あるいは糖からカラメルが生成されて褐変化を起こす可能性はある。また、これらの褐変化反応中に生成する酸などによってスクロースの分解が促進されることも考えられ得る。そこで第4章では、2つの精製糖工場のグラニュー糖(W糖とZ糖)を融点以下の温度で加熱する試験に用い、グラニュー糖の加熱によって引き起こされる褐変に関与すると思われる3つの反応、すなわち、カラメル化、アミノカルボニル反応およびポリフェノールで誘導される反応について検討した。

まず、W糖とZ糖の2種類の糖について詳細に検討した結果、W糖の融点(168℃)はZ糖の融点(183℃)より低く、両糖に含まれるアミノ酸は微量で、含有量に差は認められなかった。また、ポリフェノールなどのUV吸収をもつ不純物の含有量はZ糖の方が多かった。このW糖とZ糖の2種類の糖を使用してアミノ酸がグラニュー糖の褐変に及ぼす影響を調べるために、W糖とZ糖を糖量の0.2%のアスパラギン酸を含むそれぞれのグラニュー糖の飽和水溶液に浸漬、遠心濾過して20℃で風乾することにより、アミノ酸を被覆したグラニュー糖を作成した。(このようにしてアスパラギン酸を被覆したそれぞれの糖をWA糖およびZA糖と呼ぶ。)

W、Z、WAおよびZA糖を100℃オープン中で48時間保持後、比較的低い融点(168℃)のW糖は淡黄褐色に変わり、比較的高い融点(183℃)のZ糖は変色しなかった。WA糖およびZA糖はそれぞれ黄褐色および僅淡黄褐色に変わった。アミノ酸被覆のWA糖およびZA糖がもとのW糖およびZ糖よりも濃い褐色であることはアミノ酸に由来するものと予想される。しかしながら、100℃で48時間保持後、アミノ酸を被覆していないW糖はアミノ酸被覆のZA糖よりもより濃い褐色になった。それゆえ、このW糖の褐変にはアミノカルボニル反応はあまり寄与していないと考えられた。

ポリフェノール類は一般にUV吸収特性をもつ。W糖のUV吸収はZ糖より弱かったため、W糖のポリフェノール類含有量はより少ないと予想される。100℃で48時間保持後、Z糖が着色しなかったことに比較してW糖がより褐色になったことから、W糖の褐変はほとんどポリフェノール類に由来していないと考えられた。

100℃で48時間保持後のW、Z、WAおよびZA糖をHPLCで分析した。グルコースとフルクトースに相当するピークが、WおよびWA糖に対して観察されたが、ZおよびZA糖に対しては観察されなかった。

また、さらに高温(178℃)にまで加熱すると、W糖およびWA糖は熔融して淡黄褐色に着色したが、Z糖およびZA糖は熔融せず、Z糖は着色せず、ZA糖はわずかに黄色化した。さらに、未熔融のZ糖およびZA糖の表面は結晶の部分的な熔融(崩壊)によると思われる湿状態が観察された。

W糖はZ糖より純度が高いと推測される。それにもかかわらず、W糖はより低い融点を示し、100℃で48時間保持後にグルコースとフルクトースを生じ、黄褐色に変わる。これらのことより、グラニュー糖にはZ糖のように高温で比較的安定なものと、W糖のように不安定なものがあり、加熱による褐変の難易には不純物による影響より、結晶自体の構造の影響が大きいと推察される。熔融しやすい(構造の不安定な)結晶は熔融の際に一部のスクロース分子が分解し、その分解物がさらに反応してカラメル化が進行すると推察される。これらのことから、W糖のこれらの特性はおそらくW糖のスクロース結晶構造がZ糖よりも弱いことに起因すると考えられた。すなわち、グラニュー糖にはZ糖のように高温で比較的安定なものと、W糖のように不安

定なものがあり、グラニュー糖の100℃で48時間保持後の褐変はアミノ酸、ポリフェノール類やその他の不純物によってはほとんど起こされず、主に結晶構造の弱い部分の破壊または崩壊に由来する還元糖残基、アンヒドロ糖あるいは熔融スクロースによるカラメル化で起こされると思われた。

第5章では、グラニュー糖結晶の加熱による熔融経過を、示差走査熱量分析(DSC分析)により観察し、さらに顕微鏡観察した。用いた2種類のグラニュー糖(W糖とZ糖)はどちらも純度が高く(純度99.9%以上)、毛細管に充填した砂糖をオイルバス浴中で加熱して測定した融点は、それぞれ168℃、183℃であった。

DSC分析は、3通りの昇温速度(2℃/min、10℃/min、20℃/min)で行った。標準物質として用いたインジウムのDSC吸熱曲線では、ピークの立ち上がり温度(PB温度)は3つの昇温速度間ではほぼ同じであり、ピークの頂点の温度(PT温度)は昇温速度が速くなるに従って僅かに高くなった。W糖の吸熱曲線には、2つのピークが認められた。低温側の比較的鋭いピークは、昇温速度が速くなるに従ってPB温度もPT温度も高くなり、昇温速度2℃/minと20℃/minのPT温度の差は、インジウムで観察された差よりも大きかった。W糖の高温側のピークは緩やかで、PB温度とPT温度の昇温速度2℃/minと20℃/minにおける差は、低温側のピークのそれぞれの温度の差よりも大きく、さらに、2℃/minのPB温度ははっきりしなかった。一方、Z糖の吸熱曲線では、ひとつの鋭く高いピークが観察された。昇温速度2℃/minと20℃/minのPB温度の差は僅かで、PT温度の差は小さかった。

2つのグラニュー糖を融点以下の温度に保持した後、10℃/minの昇温速度でDSC分析した。140℃で10分加熱保持した後のZ糖の吸熱曲線は、加熱保持しなかった場合の元の曲線と比較して目立った違いはなかったが、加熱保持後のW糖の吸熱曲線においては、2つのピークのうち低温側のピークが消失した。W糖を120℃で10分加熱保持した後の低温側の吸熱曲線は、元の曲線とほとんど差はなかったが、120℃で30分保持した後のピークは小さくなった。このことから、W糖の結晶構造は、融点の168℃よりはるかに低い120℃で加熱保持中に、部分的に崩壊するが、Z糖の構造は、140℃では崩壊は一見するとないと示唆された。

砂糖を2枚のカバーガラスに挟んで空気浴中に入れ、1℃/minの昇温速度で温度を上げながら顕微鏡観察した。W糖の結晶が部分的に熔け始めたあるいは崩壊し始めた温度(IMT)は、173℃であり、結晶が完全に熔けた温度(CMT)は、191℃であったが、Z糖のIMTとCMTは、それぞれ191℃と198℃であった。2つの砂糖を比べると、融点だけでなく、IMTとCMTの幅も大きく違っている。

以上より、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、熔融し、異なる熔融特性は結晶構造に若干の違いがあることに起因していると考えられた。

つまり、グラニュー糖の加熱特性の相違には結晶構造に若干の違いがあること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。

本研究により、現在一般には知られていない砂糖の加熱特性に及ぼす結晶構造の影響を示唆する根拠がいくつか得られた。砂糖について、その加熱特性や熔融特性が詳細に究明されれば、スクロース結晶の物性に対する新知見が得られるのみならず、調理において、より優れた味・テクスチャーの調理品が得られるようになると考えられる。本研究により、現在一般には知られていない砂糖の加熱熔融特性の違いが砂糖加熱調理品食味に明らかな影響を及ぼすことを明らかにし、また、その加熱熔融特性の違いはスクロースの微細な結晶構造に起因していることを示唆する知見を得た。

論文審査の結果の要旨

氏名	坂本 薫		
論文題目	スクロース結晶の加熱熔融特性の違いとそれらが及ぼす砂糖の調理特性への影響		
判定	合格・不合格		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	白杉 直子
	副査	教授	小川 正賢
	副査	教授	齋藤 恵逸
	副査	教授	矢野 澄雄
	副査	准教授	近江戸 伸子
要 旨			
<p>調理や食品加工に広く用いられているグラニュー糖は、99.9%以上の高純度スクロース結晶である。カラメルやフォンダン、糖衣などの砂糖を用いた伝統的・日常的な加工技術は、このスクロース結晶の加熱熔融特性に基づいている。しかし、スクロース結晶の融点の文献記載値には大きなばらつきがある。また、グラニュー糖製品により、着色やカラメル化の温度が異なることをしばしば経験する。このようなグラニュー糖製品による加熱熔融特性の違いは、それらを用いた調理品や加工食品の品質に影響を与えたと考えられる。そこで、数種類のグラニュー糖製品の加熱熔融特性の違いを明らかにし、その特性の違いが砂糖の加工特性にどのような影響を与え、調理品の仕上がりにどのような差異を生じさせるかを明らかにしようとしたのが本研究である。</p> <p>第1章では、甘蔗起源の高純度の市販グラニュー糖製品数種類について、加熱時の熔融の進行の様子や結晶外観の変化、示差走査熱量(DSC)吸熱曲線や融点などの物理特性データを詳細に比較し、同一起源のグラニュー糖であっても加熱熔融特性に大きな違いがあることを初めて明らかにした。</p> <p>このようなグラニュー糖の加熱熔融特性の違いは、砂糖加熱調理品の食味にも影響を及ぼすと考えられた。そこで第2章では、低融点と高融点の加熱熔融特性が大きく異なるスクロース結晶を飴やカラメルソースなどの調理に応用し、それぞれ異なった官能評価を得た。実際の調理との関わりを念頭に置きながら、本研究成果を食生活に活かそうとする姿勢も評価できる点である。</p>			

上述の甘蔗由来のグラニュー糖に加え、第3章では、起源の異なる甜菜由来のグラニュー糖についても同様に加熱熔融特性を調べた。その結果、甜菜、甘蔗の起源植物とは無関係にいずれにも融点やDSC吸熱曲線などの加熱熔融特性が大きく異なるグラニュー糖製品、すなわちスクロース結晶が存在することを明らかにした。

坂本はこれらの知見からグラニュー糖製品による加熱熔融特性の違いは、それぞれのスクロース結晶の微細な構造上の違いに起因すると推察した。この新規な観点で考察した論文を投稿した際に、第1、3章で述べた、融点以下での加熱保持により着色するグラニュー糖製品がいくつか見出された事実について査読者から極微量のアミノ酸などの共存物質による着色の可能性はないのかと指摘された。そこで第4章では、不純物による褐変の原因として考えられるポリフェノールの酸化反応やアミノ・カルボニル反応ではないことを、紫外線吸収量と加熱着色との関係を見る実験やアミノ酸の添加実験などにより証明した。これにより、グラニュー糖には高温で比較的安定なものと不安定なものがあり、加熱による褐変の難易には不純物による影響より結晶構造のわずかな差異の影響が大きいと推察できた。

さらに、第5章では融点それぞれ168℃、183℃と大きく異なる2種のスクロース結晶の熔融経過について昇温時間を変化させたDSC吸熱曲線を得、融点測定装置を使用した顕微鏡観察による詳細な結晶の熔融実験を行ったところ、融点異なるグラニュー糖は熔融経過が大きく異なることを明らかにした。

以上のことから、スクロース結晶の加熱熔融特性の違いは結晶を構成するスクロース分子の分子内あるいは分子間の立体的・空間的な構造のわずかな違いに起因するものと推測される複数の根拠を呈示できた。

本研究内容は下記の論文1)～5)に発表した。さらに、論文6)では本研究成果を食育に取り入れた事例の再構成を行い、本研究の人間発達研究における位置づけを示した。1)～6)は査読付き論文であり、そのうち2)～6)は坂本が第一著者である。

- 1) グラニュー糖の加熱時の変化と熔融特性, 精糖技術研究会誌, 52, 1-5 (2004)
- 2) カラメルソースの食味におよぼすグラニュー糖の加熱特性の影響, 日本味と匂学会誌, 12(3), 401-404 (2005)
- 3) 甘蔗および甜菜由来のグラニュー糖の加熱時における結晶外観とスクロースの変化, 精糖技術研究会誌, 53, 9-16 (2005)
- 4) 融点以下の加熱によるグラニュー糖の褐変, 精糖技術研究会誌, 54, 15-21 (2006)
- 5) 融点の異なるグラニュー糖結晶の加熱熔融経過, 精糖技術研究会誌, 55, (2008) 掲載予定
- 6) 幼児の手づくりおやつと砂糖の利用—「親子で遊ぼう・親子で学ぼうプロジェクト」おやつ講習会における試み—, 神戸大学大学院人間発達環境学研究所研究紀要, 第1巻第1号, 111-116 (2007)

この他に研究成果の一部を国際学会でも発表し (An opinion on use of granulated sugar in cooking, 10th Asian Congress of Nutrition (September 9~13, 2007 in Taipei, Taiwan))、3報の関連論文を賢明女子学院短期大学研究紀要に掲載している。

本研究は、スクロース結晶であるグラニュー糖について、一般には知られていない、製品による加熱熔融特性の違いを物理的特性および調理特性の観点から初めて詳細に明らかにした研究である。砂糖の熔融特性の違いが砂糖加熱調理品の食味や仕上がりに影響を及ぼすことを明らかにした点、さらには、スクロース結晶の加熱熔融特性の違いが結晶構造の微細な差異に起因することを示唆する重要な知見を得た点からも価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の坂本薫は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。