食品の芳香成分の安定化に関する研究

(第 8 報) 保香糖組成物の製造時、及び貯蔵中の水分含量の検討

小島健正*・田畑磔吾*・木村恵太郎*・杉沢 博**

The Retention of Volatile Flavors in Foods

Part VIII. On the moisture content of carbohydrate solution and the dried product

TAKEMASA KOJIMA, KENGO TABATA, KEITARO KIMURA
and HIROSHI SUGISAWA

In locking of the volatiles in the dried carbohydrate solution, high sugar concentration caused more retention of volatiles. An extreme off-flavor was occurred during storage if the dried carbohydrate powder which locked volatiles made caking. The effect of moisture content in the carbohydrate solution was determined by the retention of acetone and d-limonene and storage durability in the dried product. The carbohydrate solutions containing more than 50% of disaccharides and 7-20% of water were used as model solutions. The retention of acetone was little and influenced by the concentration of carbohydrate, while that of d-limonene was high and constant. It was observed that puffing with vacuum drying eliminated the retention of volatiles. From the result of caking during storage with samples of lemon oil in carbohydrate, the caking was increased with the moisture content with more than 3%, and it was depended on the storage temperature or the composition of carbohydrate.

(Received June 14, 1975)

糖類の揮発成分保持に関しては、多くの因子によってその保持性に影響が及ぼされることが報告されている。この問題に対して、近年 THIJSEN ら^{1),2)}は Selective diffusion theory の導入を試みており、なお未整理の問題は残されているが、これを無視して糖の保香機構を論ずることは出来ない。一方 FLINK ら³⁾、及び杉沢^{4),5)}は、糖-糖間の水素結合による微小領域形成の研究を行っている。しかしこれらの研究は、凍結乾燥との関連で、希薄糖液を用いたものが多い。

著者らは、揮発性成分のより完全な保持法の開発を目的として一連の研究を行ったが、かかる場合は、高濃度糖液の利用が有効であり、その糖液中の結晶発生による揮発成分保持能の低下については、前報⁶⁾に述べた。

本報においては、高濃度糖液に揮発成分を保持させる

場合の、糖液濃度と保持率の関係について、アセトン及び d-リモネンを用いて検討し、その結果に及ぼす因子として、拡散、比揮発度、溶解度、乾燥時の発泡効果等について考察した。更に、乾燥後の揮発成分を保持した糖粉末の水分含量、貯蔵温度、糖組成等が貯蔵中の安定性に及ぼす効果について検討した。

実験方法

1. 試料

Table 1 に示す固形分組成の糖混合物を、Table 2 に示すように約 7~18% の水分含量になるように糖液を調整し、固形分に対して、10% (w/w) のアセトン、または 7% (w/w) の d-リモネンを添加し、十分に乳化後、バットに厚さ約 5 mm の状態に広げ、タバイ製 HV-2 型真

* 台糖株式会社研究所 (神戸市長田区東尻池新町)

Research Laboratory, Taito Co., Ltd. Higashi-shiraiikeshinmachi, Nagata-ku, Kobe, Hyogo-ken.

** 香川大学農学部食品学科 (香川県三木町池戸)

Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Kagawa University, Mikicho, Kagawa-ken.

Table 1 The composition of carbohydrate solution (%)

Sucrose	70.0
Maltodextrin (D.E. 20.)	10.0
Corn syrup (D.E. 25, Moist. 15.0%)	19.0
Sucrose Ester	1.0

Table 2 Effects of moisture content on volatile retention in carbohydrate solution

Volatile	Moisture content of solution (%)	Retention of volatile (%)
Acetone	7.2	69.0
	7.6	50.2
	10.4	32.3
	13.7	15.2
	14.0	15.9
	18.7	7.9
d-limonene	12.1	84.7
	13.4	88.6
	13.9	96.3
	15.1	88.2
	16.2	86.3
	17.7	82.1

Table 3 Effects of the puffing on volatile retention

Drying method	Retention of acetone
Vacuum drying (puffed)	10.0%
Desiccator drying (Not puffed)	77.8%

空乾燥機で、25°C、2 Torr で 18 時間乾燥した。乾燥後粉碎して、乾燥試料とした。

次にマルトデキストリン (D.E. 20) の水分含量 15% (w/w) の水溶液を作り、マルトデキストリンに対して 10% (w/w) のアセトンを混合し、これを同形シャーレ 2 枚に厚さ約 5 mm に拡げ乾燥した。この際一方のシャーレは上述と同様に真空乾燥を行い、他方のシャーレはシリカゲルを充填したデシケーター中で、室温で 3 日間放置して乾燥し、それぞれ乾燥試料とした。

次いで Table 4 に示す通りの、(A)、(B) 二種の固形分組成の糖混合物に水を加えて水分含量 15% (w/w) の水溶液とし、これに固形分に対して 10% (w/w) のレモン精油を添加し、上記と同様に真空乾燥を行った。乾燥条件によって、乾燥後の水分含量を Table 5 に示したように調整し、これを粉碎して貯蔵試料とした。各貯蔵試

Table 4 The composition of carbohydrate solution for storage Test

Carbohydrate	A	B
Maltose	30.0	25.0
Corn syrup (D.E. 25, Moist. 15%)	20.0	20.0
Lactose	30.0	30.0
Dextrin (D.E. 20)	10.0	10.0
Sucrose	9.0	—
Soluble starch	—	14.0
Sucrose ester	1.0	1.0

Table 5 Results of storage Test

Composition of carbohydrate	Storage temperature	Moisture content of sample	Days		
			40	60	80
A	40°C	4.56	×	×	×
		3.32	▲	▲	▲
		1.81	0	0	0
	45°C	4.56	×	×	×
		3.32	×	×	×
		1.81	0	0	0
B	40°C	5.02	▲	×	×
		2.98	0	0	0
		1.82	0	0	0
	45°C	5.02	×	×	×
		2.98	0	0	0
		1.82	0	0	0

×: Strongly caked

▲: Slightly caked

0: Not caked

料は 50 ml 容の密栓付スチロール容器 6 本ずつに、各々 30 g ずつ入れて、それぞれ 3 本を 40°C 及び 45°C の恒温器中に保存し、40 日、60 日及び 80 日後に、各試料 1 本ずつを取出して固結の状態を観察した。

2. 分析方法

乾燥試料 10 g を 50 ml の飽和食塩水に溶解し、30 ml のクロロホルムで揮発成分を抽出し、残った食塩水層を更に 15 ml のクロロホルムで 2 度洗滌後、クロロホルム層を合わせ、これに新たなクロロホルムを加えて 100 ml 一定量にし、このうち 5 μ l をガスクロマトグラフ (GLC) に注入して揮発成分を測定した。

GLC は Yanaco G-80 型を用い、アセトンの定量には Porapak Q-S (60~80 メッシュ), 3 mm $\times$ 2.2 m カラムを用いて、温度 170°C、キャリアガス H_2 50 ml/min で行い、d-リモネンの定量は、30% Silicone 703, Celite 545 (80~100 メッシュ), 3 mm $\times$ 1.5 m カラム

を用いて、温度 70°C、キャリアガス H_2 , 40 ml/min で行った。

定量値は同一条件であらかじめアセトン及び d-リモネンを用い、ピーク高さで検量線を作り、これを用いて求めた。揮発成分保持率は固形分に対する値を求め、乾燥前の値に対する乾燥後の百分率で示した。

水分含量は、エチレングリコールを溶剤として、カールフィッシャー法で測定し、試料の総量に対する百分率で示した。

貯蔵試料の固結の状態は肉眼で観察し、試料全体が完全に固結した状態、若干の塊りが多少混在してもなお流動性を有する状態、及び初期と同様の粉末の状態の三段階に分けて判定した。

結果および考察

1. 揮発成分混合時の糖液濃度

各乾燥試料の揮発成分保持率を Table 2 に示した。この結果を、糖液濃度と揮発成分保持率の関係として図示すると、Fig. 1 のようになり、d-リモネンは糖濃度にはほとんど関係なく高い保持率を示しているのに対して、アセトンでは保持率は一般に低く、かつ糖濃度に強く依存する。これは極性のつよい化合物に一般的にいえるようである。

SARAVACOS ら⁷⁾、及び MÄLKKI ら⁸⁾は、揮発成分の保持に関して、その水に対する相対揮発度が関与することを報告している。アセトンの相対揮発度についてはすでにいくつかの報告⁹⁾¹⁰⁾があり、46~70 程度である。d-リモネンの相対揮発度は既知ではないが、MASSALDI ら¹¹⁾はその蒸気圧と活量係数の測定を行っており、これから次式によって無限希釈時の相対揮発度を推算することが出来る。

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot P_v}{P_w}$$

α : 相対揮発度

γ : 活量係数

P_v : 揮発成分の蒸気圧

P_w : 水の蒸気圧

この結果、明らかに d-リモネンはアセトンよりも大きな相対揮発度を有し、Fig. 1 の結果は比揮発度に関係であることがわかる。このように、揮発成分保持率が相対揮発度に必ずしも左右されないという結果は、MENTING ら¹⁾及び杉沢ら¹²⁾によって報告されている。特に本報におけるごとく高濃度糖液を使用する場合には、拡散支配となっているものと考えられ、Fig. 1 の結果は分

Fig. 1 Effects of moisture content on volatile retention in carbohydrate solution

子の大きさの差による効果が大いといと推察される。

このような糖濃度の上昇に伴って、相対揮発度支配の状態から拡散支配の状態への移行に関しては、杉沢ら¹³⁾は糖のミセルコロイド形成が関与していることを提示した。一方、星野ら^{14)~17)}は、高粘度溶液の粘度と拡散係数との関連について、マイクロ粘度の概念を導入している。即ちミクロ的に均質な粘度要素で、物質の拡散移動を阻害するのがマイクロ粘度であり、粘度の構成要素としてこれ以外にミクロ的に均質でなく（例えば分子のからみ合い等に起因する局部的粘度要素）拡散に関与しない要素も加わったのが一般的な粘度（マクロ粘度）と考えている。このことから、著者らは糖液に溶解している揮発成分保持にはマイクロ粘度が関与し、不溶解の揮発成分保持にはマクロ粘度が関与するものと考えている。このことは第1報¹²⁾に示すように、メタノール、エタノールの保持率がオリゴ糖において高く、一般に粘度の高いアラビアガムに低かった点からもうなづける。この点については次報でさらに詳細に報告する予定である。著者らはこのようなマイクロ粘度による分子拡散支配は、拡散係数に変化をおよぼす拡散媒（糖液）の構造、性質が重要であり、それは糖と水との水素結合による全体的に均質な架橋構造の生成、すなわち水和糖分子の立体構造に起因するものと考えている。

Fig. 1 において、d-リモネンの保持率がばらついてはいるが、これは乳化の良否による分散効果が大きく影響している。本報におけるような高濃度糖液では油性の強いフレーバーの乳化が困難であり、装置とともに乳化方法の工夫が、良好な揮発成分保持率を得るキポイントとなろう。

2. 乾燥時の発泡

Fig. 1 の結果について拡散支配であることを前提として考えた場合に、真空乾燥時の発泡による内部対流が揮発成分保持に及ぼす効果は無視出来ないと思われる。

真空乾燥によって発泡させた場合と、常圧においてデシケータ中で乾燥させ発泡のない場合の保持率の比較を Table 3 で見ると、発泡が揮発成分のロスに与える効果が大いことがわかる。この結果から発泡による内部対流は一時的に相対揮発度支配の状態を作るものと思われる。そして Fig. 1 の結果では相対揮発度の低いアセトンの方がロスが大いのは、糖液中への溶解度による差であろう。

このことから、Fig. 1 において糖液の水分含量が約 8% 以下になると急にアセトンの保持率が上昇するのは、糖濃度上昇に伴う揮発成分の拡散抑制効果よりも、粘度増加による発泡の減少が大きく作用していると考えられる。

3. 貯蔵性

粉末香料は貯蔵中に固結を生ずると急激にオフフレーバーを生ずる。各貯蔵試料の貯蔵中の固結状況を Table 5 に示す。この結果から、試料の水分含量に最も大きく影響を受け、本報の実験の如く 2 糖類を 50% 以上使用する場合には少なくとも製品の水分は約 2.5% 以下にする必要がある。また貯蔵温度によっても僅かではあるが明確な差が見られる。

本報に記載していないが、各種の実験結果から、Table 4 の糖類の中で最も固結効果の大いのがシュクロースであり、次いでマルトースである。そこでこれらの糖を可溶性澱粉に置換えた糖組成(B)の場合には、固結性は改善される。しかしこの場合には、糖組成(A)の場合よりも揮発成分の乳化が一段と困難となり、それは粘度上昇によるよりも、糖自体の物性に依存する効果が大いと感じられた。

Table 5 の結果からもわかる様に、固結はほとんど貯蔵期間 40 日以内に生じ、50 日経過後はもはや状態の変化は見られない。

要 約

2 糖類を固形分の 50% 以上含有し、水分含量が 7~20% の糖混合物水溶液による揮発成分保持の状況並びにその乾燥後の揮発成分保持粉末の貯蔵性について観察を行った。

(1) モデル揮発成分がアセトンと d-リモネンとでは保持率に差が認められた。前者の場合は保持率は低く、

かつ糖濃度に強く依存し糖液の水分含量約 8% 以下になると急激に高くなる。後者の場合には保持率は糖濃度に関係なく、高くかつほぼ一定の値を示した。

(2) 糖液と揮発成分の混合液を真空乾燥する場合の発泡は、内部対流によって一時的に相対揮発度支配の状態を生じ、著しい揮発成分のロスの原因となる。

(3) 揮発成分を保持した乾燥糖粉末の貯蔵中の固結性は、水分含量に強く依存し、長期の保存には水分含量を少くとも約 2.5% 以下にすることが必要である。また固結性に対しては、糖の組成や貯蔵温度も明確な影響を及ぼす。

本研究の要は昭和 49 年 4 月の日本食品工業学会大会(東京)で報告した。

文 献

- 1) MENTING, L. C., HOOGSTAD, B. and THIJSEN, H. A. C.: *J. Food Technology*, **5**, 111 (1970).
- 2) MENTING, L. C., HOOGSTAD, B. and THIJSEN, H. A. C.: *J. Food Technology* **5**, 127 (1970).
- 3) FLINK, J. and KAREL, M.: *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 295 (1970).
- 4) SUGISAWA, H., [KITSON, J. A. and MOYLS, W.: *Confructa*, **15**, 280 (1970).
- 5) 杉沢 博: 化学と生物, **10**, 91 (1972).
- 6) 小島健正・田畑隆吾・木村恵太郎・杉沢 博: 食品工誌 (投稿中).
- 7) SARAVACOS, G. D. and MOYER, J. C.: *Food Technol.*, **22**, 623 (1968).
- 8) MALKKI, Y. and VELDESTRA, J.: *Food Technol.* **21**, 1179 (1967).
- 9) THIJSEN, H. A. C.: *J. Food Technol.*, **5**, 211 (1970).
- 10) BOMBEN, J. L.: *Advances in Food Research*, **20**, 13 (1973).
- 11) MASALDI, H. A. and KING, C. J.: *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 393 (1973).
- 12) 杉沢 博・小林伸行・坂上昭男: 食品工誌, **20**, 364 (1973).
- 13) 杉沢 博・白石久二雄: 食品工誌, **21**, 524 (1974).
- 14) 星野定司・佐藤一雄・化学工学, **31**, 961 (1967).
- 15) 星野定司: 化学工学, **34**, 393 (1970).
- 16) 星野定司: 化学工学, **34**, 1330 (1970).
- 17) 星野定司・大池東久雄・矢倉弘史: 化学工学, **36**, 433 (1972). (昭和 50 年 6 月 14 日受理)