研 究 ノ ー ト

糖粉末中におけるモデルフレーバー
成分の安定性*

杉 沢 博**・岩 井 好 夫**

The Preservation Stability of the Model
Volatiles in Dried Carbohydrates*

HIROSHI SUGISAWA** and YOSHIO IWAI**

The preservation stability of the volatile flavors locked in the carbohydrates was examined. The model system consists of sucrose, malto-dextrin and such volatiles as *d*-limonene and linalool. The loss of volatiles was 5-6% during the storage both at room temperature and at 37°C for 10 weeks. The model volatiles were retained more than 90% of the initial contents, even though the sample was tested both by the heating at 80-85°C for 18 hrs and by the irradiation with 15 W fluorescent lamp for a week. The assumed artifacts which might be resulted from the photooxygenation and the heating were not found on the gas chromatograms.

(Received Feb. 2, 1976)

前報¹⁾において糖類に芳香成分の保持能力があることを明らかにし、その保持機構について二三の考察を加えた。また、小島ら²⁾は高濃度の糖溶液に揮発成分を保持させたときの糖濃度と揮発成分の保持率の関係および糖粉末中の水分含量と貯蔵中の安定性について検討を加えた。しかし、種々の条件下における芳香成分の量的変化および光酸化に対する安定性については未だ検討されていない。今回、フレーバーの一成分であり、自動酸化および光酸化(光酸素化)をうけると考えられているテルペン中、*d*-リモネン、リナロールをモデル成分とし、それらを含む糖粉末を調製し、種々の条件下における糖粉末中のモデル成分の安定性および光照射した場合のモデル成分の変化の有無をガスクロマトグラフィーを用いて検討した。

1. 実験方法

(1) 試料調製

ショ糖(グラニュー糖)とマルトデキストリン(DE27)の等量混合物 25 g に少量の水を加え、120~145°C に数分間加熱し十分に攪拌後、50°C 以下まで放冷した。これを糖濃度約 85% に調整した。さらにガスクロマトグラフィー(以下 GLC と略す)にて純度検定済みの *d*-リモネンまたはリナロールを固形分に対して 4.5% (w/w) と 0.2 g のショ糖脂肪酸エステル(第一工業製薬, HLB6)を含むエタノール 2 ml を加え、十分に攪拌混合した後、水分約 5% 以下になるまで室温で減圧乾燥した。乾燥後、これを乳鉢にて粉碎し、さらに水分 2% 以下になるまで減圧乾燥を行い、これを試料(メッシュ 80~100)とした。対照区の試料は上と同じくショ糖、マルトデキストリンの等量混合物を上法と同一条件で加熱、放冷後乾燥し、これを粉碎、80~100 メッシュにした糖乾燥粉末(水分 2% 以下)に上と同量の *d*-リモネンまたはリナロールを 2 ml のエタノールにとかしたものを加え、十分攪拌してモデル成分を糖粉末に吸着させ、室温で約 3 時間風乾したものを用いた。試料の水分定量は常法³⁾に準じ、試料を 70°C, 20 mmHg にて約 2 時間乾燥を行い、その減量を水分量とした。

また、光照射用のモデル成分を含む糖粉末試料および対照区の試料は上に示した方法で調製した。その時、モデル成分を含むエタノール溶液にさらに光増感剤としてローズベンガルを固形分に対して 0.06% (w/w) を加えたものを用いた。

(2) GLC によるモデル成分量の定量

試料の一定量 2.0 g を秤量し、これに飽和食塩水 8 ml を加えて試料を溶解した。つぎに 20 ml のエーテルを加え振とう抽出を行った後、内部標準物質として *d*-リモネンの定量には α -ピネンを、リナロールの場合には *n*-カプリル酸エチルを一定量 0.1 ml 加え、GLC により半値幅法で定量した。試料中のモデル成分の保持率(または残存率)は固形分に対する値を求め、試験開始時の値に対する測定時のそれを百分率で示した。GLC は日本電子 20K, 10% シリコン SE-30, 3 mm×1 m および 10% DEGS, 3 mm×2 m カラムを用い、担体は Chromosorb W. AW, 60~80 メッシュ, N₂ 20 ml/min,

* 食品の芳香成分の保持について(第4報)

** 香川大学農学部食品学科(香川県木田郡三木町池戸)

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

カラム温度は前者に 80°C, 後者に 150°C を用いた。予め検量線を作成し, これを用いてモデル成分量を定量した。

(3) 貯蔵試験および加熱, 光照射

貯蔵試験: 上の方法で調製したモデル成分を含む糖粉末試料および対照区の試料をそれぞれ約 25 g をびんに入れ, 密栓後, 室温 (約 15~20°C) および 37°C 恒温室に 10 週間貯蔵した。その間, 2 週間毎にそれぞれの試料 2.0 g をとり, 上の定量法に従って試料中の *d*-リモネン, リナロール量を GLC にて定量した。

熱安定性: 糖粉末試料の表面に付着したモデル成分を除去するため, ドライライト (無水硫酸カルシウム) で脱水した冷イソプロパノール (-15°C) で洗浄し, それを室温で減圧乾燥したものを試料とした。対照区の試料はモデル成分を単に吸着させたものであるため冷イソプロパノールによる洗浄は行わず, 貯蔵試験と同様の試料を用いた。モデル成分を含む糖粉末試料および対照区の試料をそれぞれ 2.0 g とり, 50 ml フラスコに入れ, これらを温度 80~85°C, 100~105°C および 110~115°C に設定した電気乾燥器において 18 時間加熱した。それぞれの試料中のモデル成分量を GLC にて定量した。

光照射: 伊奈⁴⁾によって報告されたリナロールの光酸化反応の方法に準じて行った。モデル成分と光増感剤ローズベンガルを含む糖粉末試料を冷イソプロパノール (-15°C) で洗浄し室温にて減圧乾燥したものを試料とし, 他方, 対照区の試料は前述のようにモデル成分とローズベンガルのエタノール溶液を糖粉末中に吸着, 室温風乾したもので冷イソプロパノール洗浄せずに用いた。両試料約 10 g をそれぞれ 100 ml フラスコに入れ表面積が大きくなるように試料を広げ, 密栓後, 試料の表面約 12 cm 上方から 15 W 白色蛍光灯を用い, 暗室中約 30°C, 7 日間光照射した。その間 2 日毎に試料 2.0 g をとり, モデル成分の光酸化の有無とその量的変化を経時的に上の方法に従って GLC にて調べた。また, 伊奈の方法⁴⁾に従って直径 9 cm のシャーレに *d*-リモネン 5.0 ml を入れ, これに約 5 mg のローズベンガルを含むメタノール 10 ml 加え, 上と同一条件で光照射した。

2. 実験結果および考察

(1) 貯蔵性

図 1 に試料を室温に貯蔵した場合のモデル成分 *d*-リモネン, リナロールをロッキング (封じ込め)⁶⁾した糖粉末試料および対照圧の試料中のモデル成分量の経時的变化を示した。糖粉末中に完全にロッキングされたモデル成分は全く匂いを示さず, 乾燥した無極性溶媒で 2~3

Fig. 1. The Volatile Retention in the Model Sample kept at Room Temperature

Fig. 2. The Volatile Retention in the Model Sample kept at 37°C

時間振とうしても抽出されないが水を加えるとはじめてその匂いを放つのが特徴である⁶⁾。糖粉末の表面に付着したものの或いは吸着によるものは最初からその匂いを示し, 容易に無極性溶媒で抽出される。図 1 に示した通り, 糖粉末試料中のモデル成分は殆んど保持され, 量的変化は極めて少く, 10 週間後においても安定であった。

これに反し, 単にモデル成分を吸着, 乾燥した対照区の試料は 2 週間目において *d*-リモネンの保持率 (吸着による残存率) は 65% に, リナロールの保持率は 70% まで減少し, 前者は 4 週間後には殆んど保持されてなく, 後者の保持率は 10 週間後には僅か 30% 程度になり大部分のモデル成分が揮散している。

図2に試料を37°Cに10週間貯蔵した場合の試料中のモデル成分の量的変化を示した。リナロールの保持率(ロッキングによる残存率)は初期に約5%の減少を示したが以後10週間目まで全く変化していない。一方、*d*-リモネンの保持率は貯蔵期間中、6週間目まで殆んど変化なく、8週間において約7%減少した。また両試料ともGLC図にモデル成分以外の新たなピークは出現しなかった。リナロールの初期の減少は糖類の形成した微小領域内¹⁾に完全にロッキングされず、糖粉末の表面に付着したままのリナロールが一時的揮散し減少したものと考える。また*d*-リモネンが貯蔵途中8週間後に約7%減少したのは試料の開封による一時的な吸湿によってモデル成分が減少したと思われる。小島ら²⁾は揮発成分を保持した糖粉末の水分含量と固結(ケーキング)の関係を検討し、固結性は水分含量に依存し、水分含量2.5%以下すなわち防湿をすれば相当長期間安定に貯蔵できると報告しているが、この結果ともよく合致する。

(2) 熱安定性

試料の表面に付着したままのモデル成分はオフフレーバーおよび保持率の低下の原因になることから、冷イソプロパノールを用いて糖粉末試料を洗浄し乾燥後それを試料とした。対照区の試料はイソプロパノールによるモデル成分の抽出をうけるので洗浄してない。試料を80~115°Cで約18時間加熱したときの試料中のモデル成分の残存率を表1に示した。いずれの糖粉末試料も80~85°C加熱では安定であり、モデル成分の大部分は保持され、リナロールの保持率が僅か数%減少した程度である。対照区のモデル成分はいずれも80~85°C加熱によって消失した。100~105°C加熱においてはじめて試料中のモデル成分量の減少が認められ、その減少量は20%以下である。この温度においても糖粉末試料の外見性状の変化、着色等は認められなかった。しかし、110~

Table 1. The Retention of the model volatile in the heat treatment

		Heated Temperature		
		80-85	100-105	110-115 (°C)
Sample	(1)	98%	81%	51%
	(2)	94	86	80
Control	(1)	Trace	—	—
	(2)	Trace	—	—

The retention values (%) of the volatile relative to the initial content of the model volatile.

These values were based on the average of three times measurement.

Fig. 3. The Volatile Retention in the Model sample irradiated with Fluorescent Lamp (15 W)

115°C加熱において両試料とも淡黄色に着色し半ば溶融状態になり、モデル成分の保持率は著しく減少した。これらの結果から糖粉末中のモデル成分は吸湿或いは加熱によって微小領域の性状がこわされない限り安定に保持され则认为てよい。

(3) 光酸化

伊奈ら^{4,6)}はリナロール、*d*-リモネンの自動酸化は比較的緩慢であり光酸化(光酸素化)の機構が自動酸化反応に類似することから、短期間に検討できる光酸化反応の結果によって緩慢な自動酸化反応の機構を類推できるとのべている。そこでこの方法を準用し糖粉末中のモデル成分の光照射による変化を検討した。試料には熱安定性試験のときと同様に冷イソプロパノールで洗浄したものと対照区にはそのままのものを用いた。伊奈の方法⁴⁾に準じこれらの試料を光照射したときのモデル成分の量的変化を図3に示した。糖粉末試料中の*d*-リモネンの保持率は7日間の光照射によっても変化なく、リナロールのそれは初期に僅か減少した程度で大きな変化は認められなかった。また、試料をGLCで検討した結果、モデル成分以外に光酸化生成物とみられる新たなピークの出現は認めなかった。しかし、対照区の試料中のモデル成分は光照射により著しく減少し、*d*-リモネンは4日後に殆んど消失し、リナロールの残存は約1/3であった。また、上の実験と同時に*d*-リモネン・メタノール溶液の光照射を上と同一条件で行った。その試料をGLCで検討した結果を図4に示した。伊奈ら⁶⁾の結果と同じく*d*-リモネンは光照射により多数の光酸化生成物を生じた。糖粉末中のローズベンガルとメタノール溶液中のそれとでは光増感効果に相異があると考えられるが、上の実験

Fig. 4. Gas-Chromatogram of *d*-Limonene-Methanol Solution irradiated with Fluorescent Lamp (15 W) for a week

結果から、糖粉末中のモデル成分は光酸化および自動酸化に対しても保護され安定性を有すると推測される。*d*-リモネン、リナロールの光酸化生成物についてはすでに伊奈ら^{4,6)}によって同定されており、本実験においてはモデル成分の光照射による量的変化を検討した。しかし、これらの光酸化生成物の官能特性（匂いの特性）および変化生成物間の量的関係の品質に及ぼす影響について今後検討する必要がある。また、糖粉末試料中のモデル成分の量的変化は10週間の貯蔵、80~85°C加熱、光照射によっても僅か数%程度でGLCでは変化生成物を認めないが、われわれの官能とGLCの検知感度に大きな差があるので、目下、長期間貯蔵中のモデル成分の匂いの特性の変化の有無について検討中である。図1~図3に示した対照区の試料のうち、*d*-リモネンはリナロールに比べ急速に減少し短期間で消失しているが、これ

は両者の相対揮発度⁷⁾の相異によるものと考えられる。

3. 要約

糖粉末中にモデル成分 *d*-リモネン、リナロールをロッキングした試料を種々の条件下に貯蔵した場合のモデル成分の安定性について考察した。

(1) 貯蔵性は室温および37°Cにおいて10週間後のモデル成分の保持率は約95%であり、極めて安定である。

(2) 熱安定性は試料中のモデル成分の保持率は80~85°C、18時間加熱では全く変化なくその性状にも異常は認められない。100°C以上において約20%保持率が減少した。

(3) 光酸化は *d*-リモネンは7日間の光照射によって光酸化生成物を生ずるが、糖粉末中にロッキングされた *d*-リモネン、リナロールは光酸化に対して安定でよく保持されていた。

文 献

- 1) 杉沢 博・小林伸行・坂上昭男：食品工誌，20，364 (1973)。
- 2) 小島健正・田畑輝吾・木村恵太郎・杉沢 博：食品工誌，22，594 (1975)。
- 3) 浜口栄次郎ら監修：シュガーハンドブック 第1版 朝倉書店) p. 207 (1964)。
- 4) 伊奈和夫：食品工誌，20，43 (1973)。
- 5) 杉沢 博：化学の領域，29，66 (1975)。
- 6) 伊奈和夫・平野貫治：食品工誌，20，567 (1973)。
- 7) MÄLKKI, Y. and VELDSTRA, J.: *Food Technol.*, 21, 1179 (1967). (昭和51年2月2日受理)