

氏 名 (本籍)	い 伊	とう 藤	ひろし 汎
学位の種類	農	学	博 士
学位記番号	農	第	172 号
学位授与年月日	昭和53年 9月14日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		

学位論文題目 甘蔗糖蜜の香り成分に関する研究

論文審査委員 (主査)

教授 松田和雄 教授 柴崎一雄

助教授 小林彰夫

論文内容要旨

第 I 章 序 論

黒砂糖などの甘蔗を原料とした粗製の砂糖や糖蜜類は、特有の甘い香りを持っている。武居らはこの甘い香りを Sugary flavor と称しているが、これは好ましい甘い香り、好ましいがしつこい香り、不快なしつこい香り、刺激的なこげ臭などが混合した香りである。従来の研究はこれらの香りを区別することなく、単に糖蜜などの試料中に含まれる成分を同定しているに過ぎない。

本研究ではこげ臭などを含みいわゆる Sugary flavor を糖蜜臭、こげ臭などを含まない好ましい甘い香りを甘味香として区別し、官能検査を併用しながら、各種分析法を用いて追求し、臭い成分と香り成分を同定した。

従来の研究で同定された化合物を混合しても糖蜜臭とはならないが、本研究で同定した成分の混合物が真の糖蜜臭を有することを確認し、さらに、これらの成分のうち、本研究の目的である甘味香成分の確認を行ない、その成分の生成機構と精糖工程中の挙動を検討した。

以上の結果を用いて、好ましい甘味香を有する液糖の製造のための条件を検討した。

第 II 章 わが国で生産される砂糖

わが国では、甘蔗から、強くしつこい香りを持つ黒糖、香りは弱い为好ましい風味を有する和三盆糖、黒糖より香りは弱いが比較的好ましい甘い香りの原料糖、香りは全くない精製上白糖、わずかに香りのある精製裾物糖を製造しており、これらを本研究の試料としたので、それぞれの製造条件の特徴を参照として述べた。

第 III 章 砂糖の香り成分

第 1 節 砂糖の風味

精製糖（グラニュー糖、上白糖、三温糖）、耕地白糖（和三盆糖）、含蜜糖（黒糖）を用いて、そのそのまま食べたときと餡にしたときの風味を官能検査で比較した。

その結果、

- (1) そのまま食べたときは和三盆糖が最もよく、他は差がなかった。（第 4 表）

Table 4 Data of Sensory Test of Taste of the Sugars

Paired Comparison of Scheffe $Y(0.05) = 0.37$
Point of the taste ; Granulated Sugar = -0.09, Wasanbon sugar = 0.53
Soft Yellow Sugar = 0.03, Soft Brown Sugar = -0.14, Brown Lamp = -0.33

(2) 餡にしたときは黒糖以外は全てよかった。(第5表)

Table 5 Data of the Sensory Test of the Taste of Bean-Jams

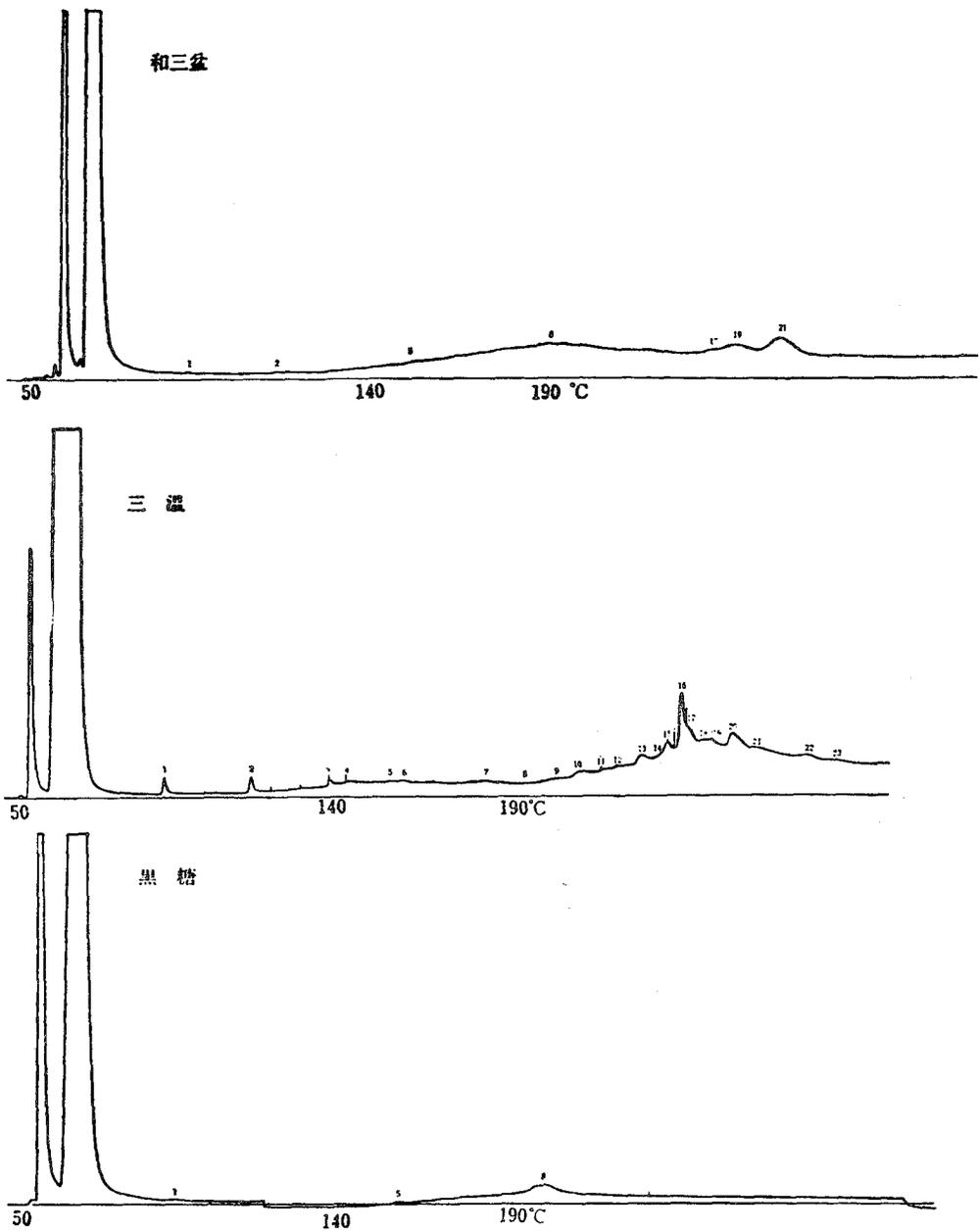
Paired Comparison of Scheffe $Y(0.05) = 0.269$
Point of the taste ; Granulated Sugar = 0.2704, Wasanbon Sugar 0.1477,
Brown Lamp = -0.7499, Granulated Sugar + Maltol = 0.3318

(3) 砂糖の風味に香りが重要な役割を示した。

第2節 各種砂糖の揮発性成分の比較

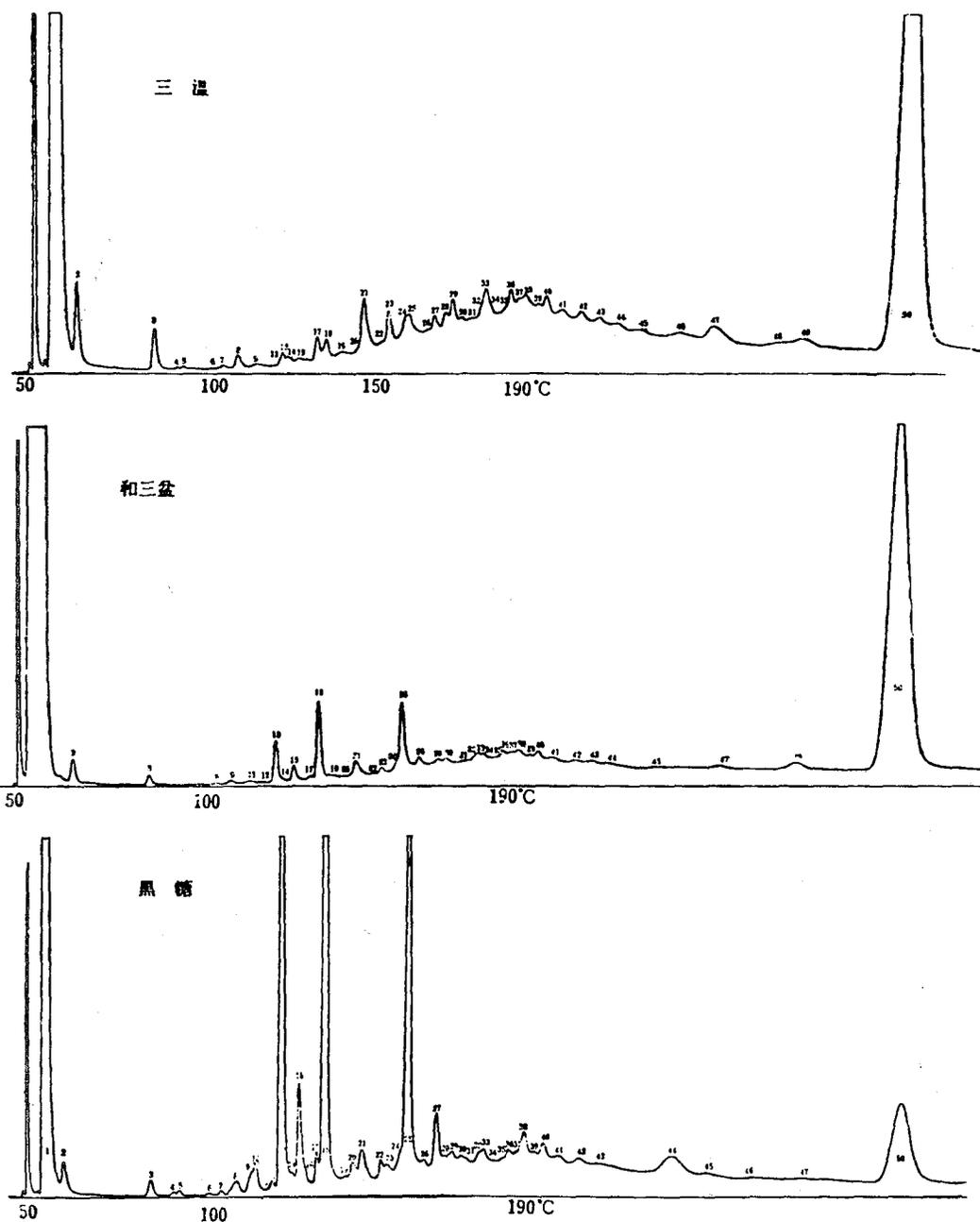
香り成分の比較として、三温糖、和三盆糖、黒糖を選び、高沸点塩基性、中性-酸性区分と低沸点塩基性、中性-酸性区分とに分けガスクロマトグラフパターンを比較した。

その結果、塩基性区分はわずかに異なっていたが、中性-酸性区分には、各砂糖間の質的な差は認められなかった。(第3, 4, 5, 6図) なお、塩基性区分の香りはアミン系の悪臭であった。



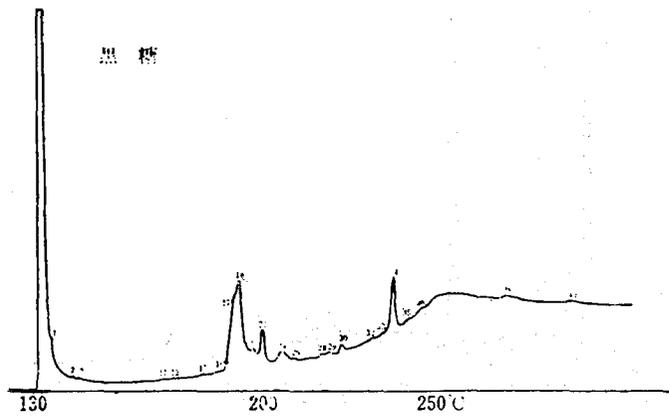
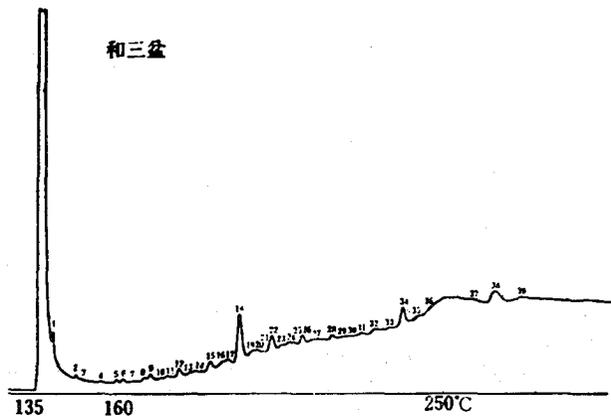
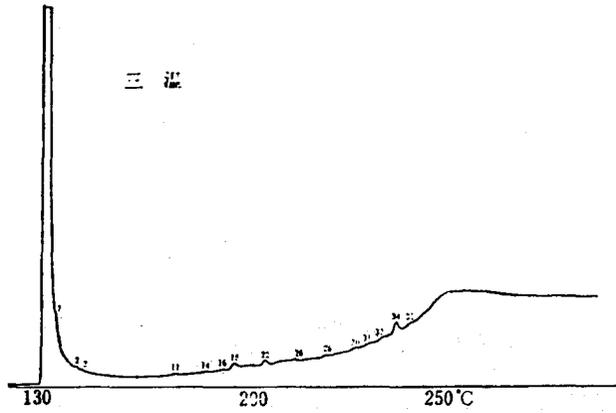
第3図 水蒸気蒸留出塩基性区分のGLC(三温, 和三盆, 黒糖)

Fig.3. GLC of Basic Fraction of Steam Distillate



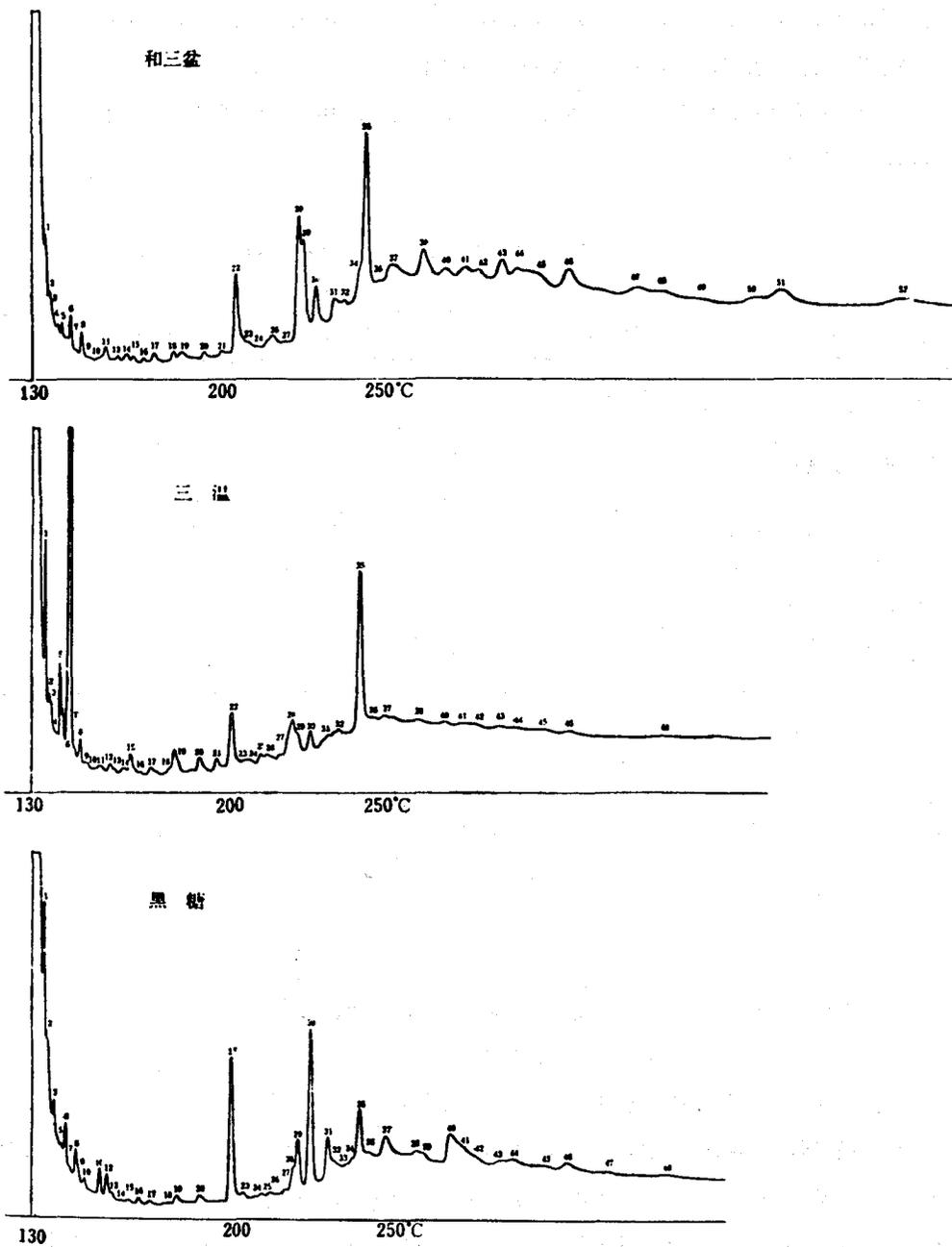
第4図 水蒸気蒸留出酸性、中性区分のGLC(三温, 和三盆, 黒糖)

Fig.4.GLC of Acid and Neutral Fraction of Steam Distillate



第5図 水蒸気蒸留残渣塩基性区分のGLC (三温, 和三盆, 黒糖)

Fig.5; GLC of Basic Fraction of Residue from Distillation



第6図 水蒸気蒸留残渣酸性、中性区分のGLC(三温, 和盆, 黒糖)

Fig.6. GLC of Acid and Neutral Fraction from Distillation

第3節 官能検査による各区分の香りの比較

各砂糖に共通性があり、香りの成分の多い試料として、甘蔗原料糖を選び、香り成分を抽出、分画し、香りの特徴を官能検査により比較し、甘味香の所在を検索した。

その結果、甘味香を含む糖蜜臭は塩基性区分には存在せず、中性-酸性高沸点区分に含まれることが示された。(第12, 13表)

Table 12. Point of the Flavor in the Sugar
Point

Sample	Strongly	Sweet	Weakly	Non-sweet	Ratio(%)
1. Whole of Steam Distillate	5	3	4	3	80.0
2. Basic of Steam Distillate	0	1	6	8	46.7
3. Acidic-Neutral Steam Distillate	6	4	2	3	80.0
4. Whole of Residue	1	7	7	0	100.0
5. Basic of Residue	1	1	2	11	26.7
6. Acidic-Neutral of Residue	5	8	1	1	93.3

第13表 各区分の香りの特徴

1. : 枯草臭, 淡いカラメル臭, 原糖臭, 薬品臭, 黒砂糖臭
2. : なし, エーテル臭, しめっぽい臭い
3. : アルコール臭, 梅臭, 醤油臭, こげ臭, 枯草臭, カラメル臭, 原糖臭, 甘酒臭, 黒砂糖臭
4. : 糖蜜臭, アルコール臭, 黒糖臭, 甘味臭, かりん糖臭, よい甘味臭, 醤油+弱い糖蜜臭
5. : いぶくさ臭, かび臭, ごみを焼いた臭い, 動物臭, よごれた靴下の臭い
6. : カラメル臭, 砂糖のこげた臭い, 黒糖臭, あんみつの黒蜜臭, 酸臭, 醤油+糖蜜臭

第Ⅳ章 糖蜜の甘味香

第1節 糖蜜の低沸点成分

甘味香が中性-酸性区分に存在することがわかり、多量に香り成分を含む試料として精糖蜜を選び、低沸点成分を検索し、その香りの特徴を官能検査した。

その結果、

- (1) 酸性区分： ギ酸，酢酸，プロピオン酸，n-酪酸，イソ酪酸，n-吉草酸，イソ吉草酸。
- (2) フェノール区分： グアヤコール，バニリン，バニリン酸，シリングアルデヒド
- (3) カルボニル区分： ホルムアルデヒド，アセトアルデヒド，n-ブチルアルデヒド，メチルグリオキザール，グリオキザール，フルフラール，5-ヒドロキシメチルフルフラール

を同定した。

以上の成分のうち、バニリン，バニリン酸，フルフラールが甘味香に関連した香りを有してした。

(第15表)

第15表 揮発性成分の香りの特徴

区分	成 分	香 り の 特 徴
酸性	ギ酸	刺激臭
	酢酸	酸臭
	プロピオン酸	やわらかい酸臭，チーズ臭，バター臭
	n-酪酸	酸臭，酸敗バター臭，糠みそ臭
	iso-酪酸	酸臭
	n-吉草酸	強い刺激性酸臭，稀薄時汗くさい臭い
フェノール性	iso-吉草酸	強いチーズ臭
	グアヤコール	弱いフェノール臭，消毒薬臭
	バニリン	バニラ香，甘い香り，稀薄時チョコレート香
	バニリン酸	弱いバニラ香
カルボニル化合物	シリングアルデヒド	無臭
	ホルムアルデヒド	刺激臭
	アセトアルデヒド	“ エーテル様，胸のつかえる臭い
	n-ブチルアルデヒド	“ 稀薄時バナナ様香り
	iso-バレルアルデヒド	“ “ 桃様香り
	メチルグリオキザール	“ “ カラメル様刺激臭
	グリオキザール	弱い酸臭～無臭
	フルフラール	カラメル様刺激臭，かすかな甘味香
5-ヒドロキシメチルフルフラール	甘味を含んだ乾草臭	

第2節 糖蜜甘味香の中心成分

強い甘味香を含む高沸点中性-酸性区分について、官能検査、GC-MS、IRおよび呈色反応により成分を同定し、各成分の官能特性を検討した。

その結果、安息香酸、無水コハク酸、カブロン酸エチル、フェニル酢酸エチル、安息香酸 *n*-ブチル、L(+)-パントラクトン、イソマルトール、マルトール、エチルアロマルトール、*o*-トルイル酸、*m*-トルイル酸、安息香酸イソプロピル、 β -フェニルプロピオン酸を同定した。

同定した有香成分を一定割合で混合したものの香りは第1章で述べた糖蜜臭と一致した。

有香成分のうち、イソマルトール、マルトールは第1章で述べた甘味香を有していた。(第18, 19表)

TABLE 18 THE IDENTIFIED COMPOUNDS CONTAINED IN THE SWEET-AROMA FRACTIONS

Fr.	Peak No.	GC t_R	Compounds	M ⁺	Mass spectra	IR spectra	Color reactions
Crystal	1		Benzoic acid ^{a)} (B.A.)	122	105(100)122(70)77(48)	1690, 1323, 1290 935, 768	
	2		Succinic anhydride ^{a)}	100	56(100)57(54)43(32) 72(4)	1860, 1785, 1214 1057, 919	
9	1	1.5	Ethyl <i>n</i> -hexanoate	144	43(100)99(92)101(42) 129(32)115(20)144(8)	1743, 1253, 1178	
	3	3.8	Ethyl phenyl acetate (EPA)	164	91(100)164(63)92(20) 119(15)132(10)	1740, 1265, 1163 1030, 722, 699	
	4	6.0	<i>n</i> -Butyl benzoate (<i>n</i> -BBT)	178	105(100)104(72)178 (68)107(31)91(20)	1725, 1270, 1179 1110, 1072, 715	
10	1	1.5	L(+)-Pantolactone	130	71(100)43(28)68(15) 57(12)	3400, 1770, 1440 1320, 1205, 1128 189, 874, 720	
	3	2.6	Isomaltol	126	126(100)71(78)43(47) 109(28)80(28)83(24)		I: Red-purple
	4	3.1	Maltol	126	126(100)43(62)71(43) 55(18)97(8)		I: Red-purple
	5	4.1	EPA	164	91(100)164(53)92(18) 119(10)132(5)	1740, 1265, 1163 1030, 722, 699	
	6	4.6	BA ^{a)}	122	122(100)105(66)77(48)		
	7-A	6.1	BA ^{a)} +2-Methyl-5- hydroxy-6-ethyl- γ - pyrone	122	111(100)139(40)154(38) 99(35)		I: Red-purple II: Yellow
	-B		<i>n</i> -BBT	178	122(24)105(18)43(18) 126(16) 105(100)178(70)104(42) 91(10)		
11	1	3.3	Methyl benzoate ^{a)}	136	105(100)136(51)77(42)	1723, 1280, 1110, 711	
	2	4.2	Methyl <i>o</i> -toluate ^{a)}	150	150(100)118(84)119 (80)91(40)105(10)	1721, 1259, 1084 736	
	3	5.4	Methyl phenyl acetate	150	119(100)150(70)91 (26)	1740, 1260, 1162 1010, 724, 699	
	4	5.6	Methyl <i>m</i> -toluate ^{a)}	150	119(100)150(78)91 (40)105(18)	1721, 1285, 1205 1106, 745	
	5	6.8	EPA	164	91(100)164(50)119 (36)132(18)	1740, 1260, 1159 1030, 721, 698	
	6	7.7	Isopropyl benzoate	164	105(100)164(80)104(72) 132(26)91(14)119(8)	1719, 1270, 1103 711	
	7	9.6	Methyl β -phenyl propionate	164	133(100)164(92)132 (52)105(30)91(14)	1725, 1200, 705	

cf) I: 1% FeCl₃-K₃Fe(CN)₆ solution

II: 0.1% BPB solution

a) Smellless.

第19表 有香成分の香りの特徴

成 分	香 り の 特 徴
カブロン酸エチル	かすかな花香を含む，強い揮発性の果実様，又，ワイン様 香り，リンゴ，バナナ，パイナップル香
フェニル酢酸エチル	強い蜂蜜様甘味香，高濃度では動物臭，しつこい
フェニル酢酸	同 上
安息香酸n-ブチル	やわらかな花様，バルサム香，～スパイス臭
L(+)-パントラクトン	ふん臭
イソマルトール	砂糖のこげたときの甘味香，カラメル香
マルトール	砂糖を焼いたときの甘味香
エチルアロマルトール	醤油香，～ワニス臭を含む，つくだ煮香
安息香酸イソプロピル	強い果実様，刺激性のある甘味香
P-フェニルプロピオン酸	酸味の混じった桂皮様香，バニリン～クマリン類似の甘味香

第 V 章 糖蜜甘味香中心成分の生成機構

甘味香の主要成分としてバニリンとマルトール系化合物（イソマルトール，マルトール，エチルアロマルトール）を同定し，各々の生成機構について検討した。

第 1 節 バニリンの生成機構

甘蔗植物組織の構成成分であるバガスリグニンの石灰による分解とリグニン可溶化の可能性を検討し，さらに，精糖工程におけるバニリンの生成の可否を論じた。

その結果，

(1) バガスリグニンは石灰により可溶化し，バニリンを生成した。

(第21表，第38図)

Table 21 IR and Mass Spectral Identification of Ca(OH)₂ Oxidized Products from Bagasse and Bagasse Lignin.

1. Carbonyl Compounds (Bagasse and Bagasse Lignin).

Peak No. of G.C.	Compounds	IR Spectra
1	Phthalic anhydride	1859,1765,1257,1111,907,715
2	Vanillin	1672,1592,1509,1432,1303,1273 1155,739
3	p-Hydroxybenzaldehyde	1670,1598,1291,1220,1160
4	Syringaldehyde	1670,1588,1511,1455,1332,1255 1110,732
5	Dibutylphthalate(DBP)	2960,1735,1285,1125,1073,743

2. Phenolic Compounds (Bagasse Lignin).

Peak No. of G.C.	Compounds	Mass Spectra	IR Spectra
1	Phenol	94(M ⁺ ,100),66(25),65(20)	1683,1600,1509,1262 1164,1025,834
2	Guaiacol	124(M ⁺ ,90),109(100), 81(50)	1503,1259,1222,1110 1025,745
3	Pyrogallol- 1,3-dimethyl ether	154(M ⁺ ,100),135(60) 139(50),111(25),96(22) 93(20),120(10)	1622,1515,1487,1290 1215,1090,772
4	Aceto- vanillon	166(M ⁺ ,50),151(100), 123(25),136(20),108(15)	1665,1582,1295,1225 1170,1032,855
5	Coniferyl alcohol	180(M ⁺ ,50),165(100),137(22) 77(20),79(18),122(15),44(10) 107(8)	
6	Synapyl alcohol	210(M ⁺ ,90),195(100),139(25) 152(22),109(20),77(15), 167(10),124(8)	
7	Aceto- syringon	196(M ⁺ ,30),181(100), 153(10),74(8)	
8	DBP	278(M ⁺ ,8),149(100),181(80)...	

3. Acidic Compounds (Bagasse Lignin).

Peak No. of G.C.	Compounds	MS Spectra
1	a-Methoxy acetic acid methyl ester	104(M ⁺ ,8),69(100),87(60),59(15) 164(8)
2	Anisic acid methyl ester	166(M ⁺ ,45),135(100),107(10) 92(10)
3	Dimethyl phthalate	194(M ⁺ ,10),163(100),77(20),133(8) 104(8),91(5)
4	Veratoric acid methyl ester	196(M ⁺ ,100),137(40),181(20),79(18) 122(10),77(8)
5	Vanillic acid ethyl ester	210(M ⁺ ,25),137(100),122(10), 94(8)
6	Isohemipic acid methyl ester	226(M ⁺ ,100),211(50),195(25),59(22) 155(20),183(15),77(10)
7	DBP	278(M ⁺ ,8),149(100),181(80),.....

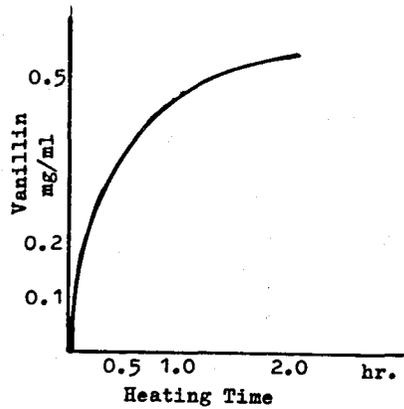


Fig. 38 Relation Between Production of Vanillin and Heating Time of Lignin-Ca(OH)₂ Solution

(2) 石灰により可溶化したリグニンを原料糖蜜膜と精糖廃蜜から分離回収し、リグニンが原料糖蜜膜に含まれ精糖工程中へ移行していることを証明した。(第39, 40, 41図, 第22表)

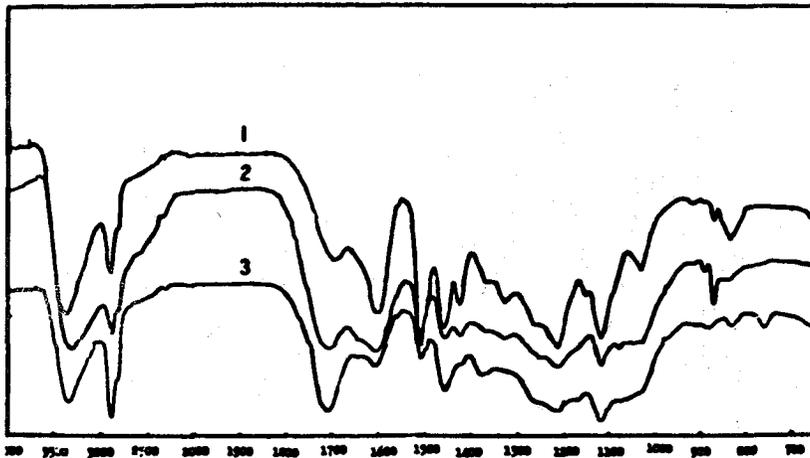


Fig. 39 IR Spectra of Bagasse Lignin and Lignin-like Matters

- 1; Bagasse Alkaline Lignin
- 2; Lignin-like Matter from Refinery Molasses
- 3; Lignin-like Matter from Cane Raw Sugar

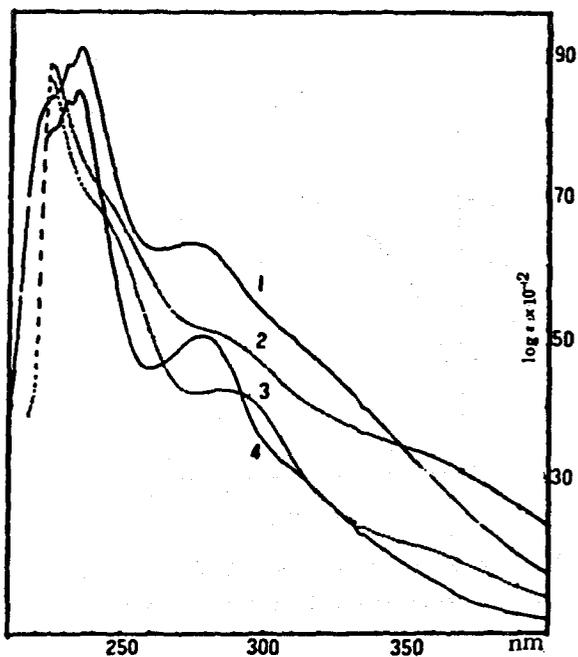


Fig. 40 UV Spectra of Bagasse Lignin and Lignin-like Matter

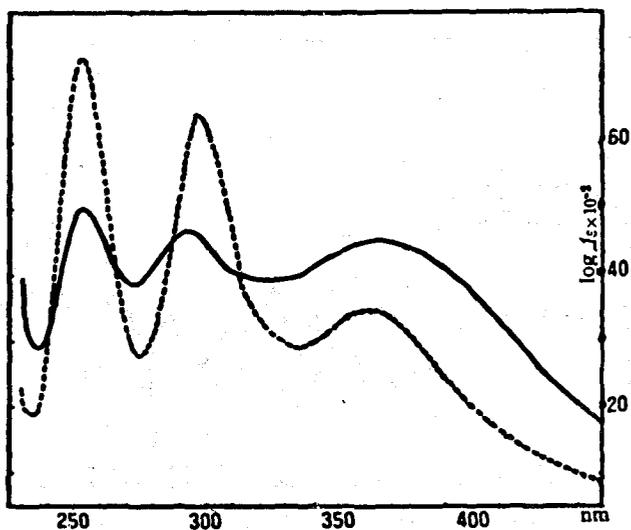


Fig. 41 Difference Curve of Bagasse Lignin and Lignin-like Matter

----- Bagasse Lignin
 ————— Lignin-like Matter

Table 22. Yields of aldehydes obtained on oxidation of lignin-like matter with nitrobenzene and alkali

	p-Hydroxy- benzaldehyde	Vanillin	Syring- aldehyde	Ratio of B : V : S
Lignin-Like Matter	3.7%	6.3%	13.0%	0.6 : 1.0 : 2.1
Bagasse Alkaline- Lignin	3.6	6.3	16.0	0.6 : 1.0 : 2.5

cf) B: p-hydroxybenzaldehyde, V: vanillin, S: syringaldehyde

(3) バニリンは原料糖製造工程において生成し、原料糖蜜膜に含まれて精糖工程へ移行し、大部分は回収晶析工程を通り廃糖蜜中へ蓄積され、精糖工程中での生成は認められなかった。(第23表)

Table 23 Vanillin Content in the Process Sugars, Liquors and Molasses

Sample No.	Raw Sugar		Fine Liquor		Green Syrup		Final Molasses	
	Contents (mg%)	Relative Contents	Contents (mg%)	Relative Contents	Contents (mg%)	Relative Contents	Contents (mg%)	Relative Contents
Total	0.638	63.8	0	0	2.683	21.74	3.541	11.73
Min(\bar{x})	0.064	6.4	0	0	0.268	2.17	0.354	1.17

cf) Relative Contents; Relative contents/Each solids in Fig.1

第2節 マルトール化合物

精糖工程における蔗糖、フラクトース、グルコースの熱分解の可能性をみるためにモデル条件下でのマルトール系化合物の生成と、糖の種類と生成速度の関係を測定した。

まず、蔗糖水溶液の加熱分解について検討し、最後に、精糖工程中におけるマルトール系化合物の増減と工程糖液の官能検査による甘味香の変化との関係を求めた。

以上の結果、

- (1) 蔗糖を pH 調整せずに加熱分解すると酸性条件下の分解と同様な分解を示し、マルトールおよびイソマルトールを生成した。(第27表)

TABLE 27 IDENTIFIED COMPOUNDS CONTAINED IN THE VACUUM DISTILLATE

Peak No.	Compounds	MS Spectra (m/e , %)	IR Spectra (cm^{-1})
1	Ethyl lactate	118 (M^+ , 6), 101 (4), 90 (4), 74 (30), 44 (100)	3400, 2960, 1735, 1214, 1142
3	Furfural	96 (M^+ , 100), 95 (95), 67 (10), 60 (20), 45 (40), 43 (70), 39 (60)	
5	3-Hydroxy-propionic acid	90 (M^+ , 10), 73 (100), 60 (25), 45 (35), 43 (70)	3400, 2960, 1732, 1378, 1260, 1180, 1045
6	Isomaltol	126 (M^+ , 60), 111 (100), 55 (20), 43 (40)	2950, 2700, 1575, 1488, 1409, 1272, 1108
7	5-Hydroxy-methylfur fural	126 (M^+ , 12), 111 (20), 98 (50), 83 (77), 55 (100), 43 (70)	
10	Maltol	126 (M^+ , 100), 97 (40), 71 (25), 55 (75), 43 (38)	3250, 3060, 1655, 1623, 1562, 1461, 1259, 1200, 920, 852
13	Levulinic acid		3130, 1714, 1400, 1365, 1165, 933
14	2-Furoic acid		2860, 2650, 2560, 1685, 1582, 1480, 1304, 1193, 1019, 934, 888, 765
2, 4, 8, 9, 11, 12		Unidentified	

- (2) 蔗糖の分解速度は温度に比例した。(第44図)

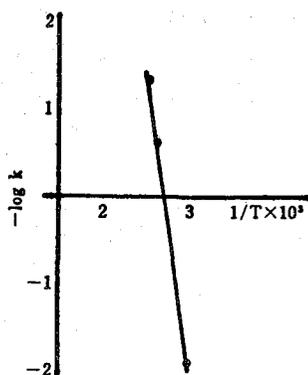


Fig. 44 Relation between reciprocate of absolute temperature and logarithms of decomposition rate at the decomposition of sucrose

- (3) 蔗糖, フラクトース, グルコースの熱分解速度は, 蔗糖を 1.0 としたとき, フラクトースは 8.3, グルコースは 4 であった。(第31表)

Table 31 Decomposition Rate of Sugars at 105°C

Sugar	Decomposition Rate (%/hr.)	Ratio
Sucrose	1.4	1
Glucose	5.6	4
Fructose	11.6	8.3

(4) 中性条件下での熱分解ではマルトールはグルコースから、イソマルトールはフラクトースからの生成が比較的多かった。(第47図)

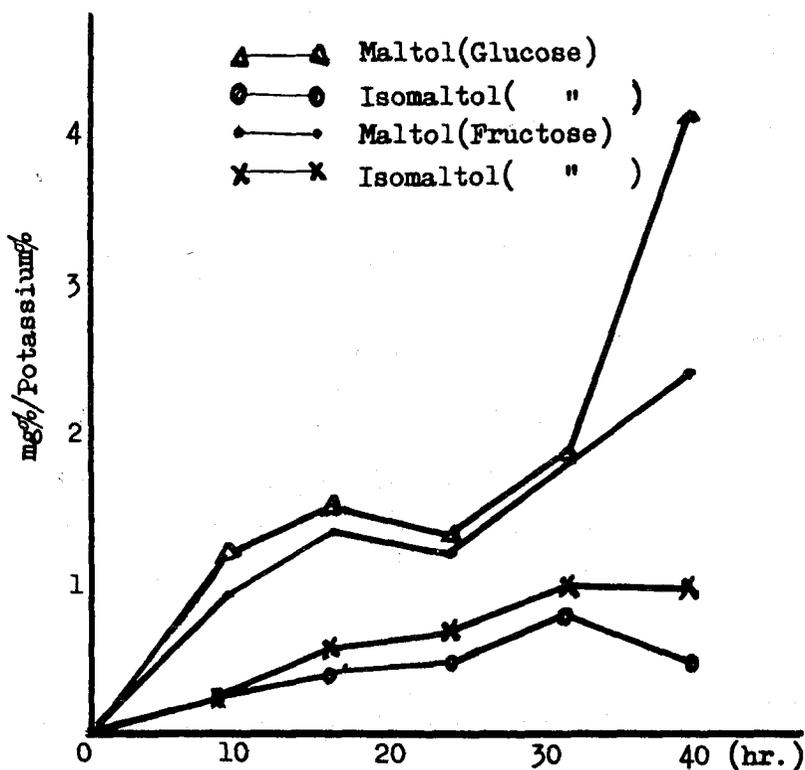


Fig. 47 Production of maltol and isomaltol from glucose and fructose

(5) マルトールはイソマルトールに比べ中性下で熱分解され易かった。(第48図)

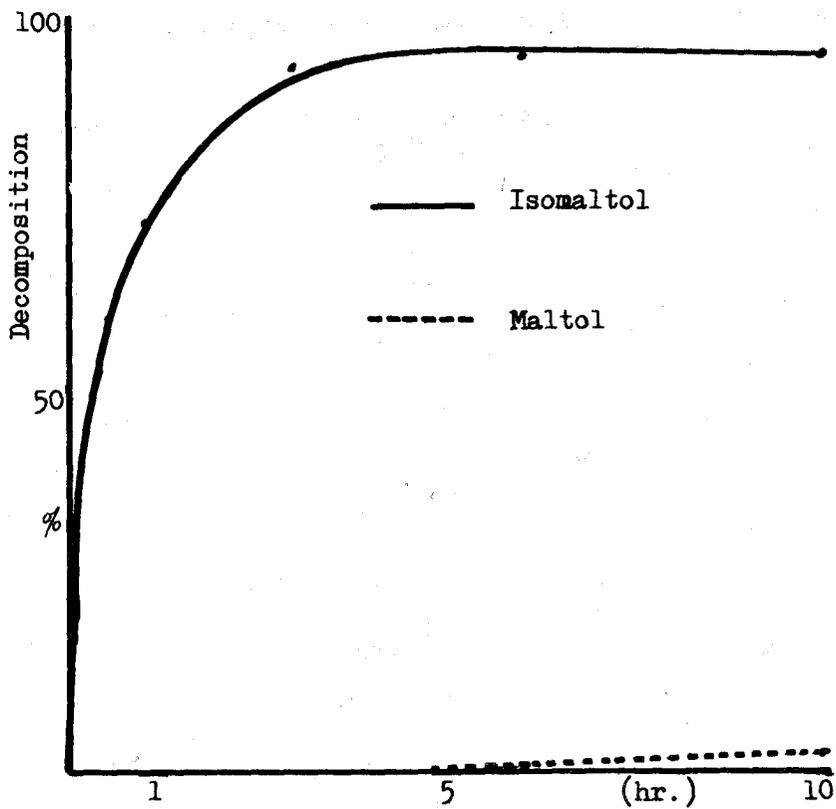


Fig. 48 Heat decomposition of maltol and isomaltol at 100°C in the neutral solution

- (6) 官能検査により精糖工程糖液中の甘味香は清浄脱色工程でほとんど消失するが晶析工程がくり返されるにつれ、段々強くなり、特に、回収晶析工程では一段と強くなった。(第32, 33表)

Table 32 Comparison of Sweet-Aroma of Process Liquors by Sensory Test

Panel	F.L.	C.L.	I-M.	M.L.	G.S.	F.M.
Total(Ti)	65	88	82	54	37	20

cf) Ti = 39-73, Panel = 16 Members, C.L. = Carbonated Liquor, I-M. = Ist Molasses, M.L. = Melt Liquor
G.S. = Green Syrup, F.M. = Final Molasses

Table 33 Comparison of Sweet-Aroma of Process Liquors by Sensory Test

Panel	F.L.	Ist-Mol.	IIIrd-Mol.	Vth-Mol.	Vith-Mol.	R.Mol.
Total(Ti)	84	79	62	39	29	22

cf) Ti = 36-69, Panel = 15Members. F.L. = Fine Liquor, Ist-Mol. = Ist Molasses. IIIrd-Mol. = IIIrd Molasses, Vth-Mol = Vth Molasses, Vith-Mol = Vith Molasses, R.Mol. = VIIth Sugar Remelt Molasses

- (7) 同様に、マルトール系化合物は清浄脱色工程でほとんど除かれるが、晶析操作をくり返すにつれて漸増し、回収晶析工程で一段と増加し、廃糖蜜に蓄積され、その量は原料糖と共に移行した量の3倍となった。(第49図)

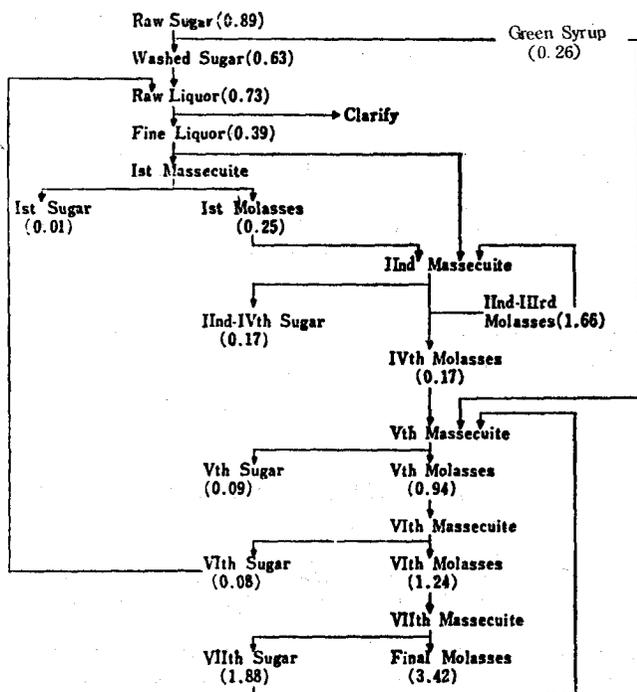


Fig. 49 The increment of maltol compounds in the sugar refining process

- (8) 以上の結果から、マルトール系化合物が酸性を示し、官能検査により甘味香が酸性-中性区分に含まれていることからマルトール系化合物が糖蜜に含まれる甘味香の主要成分であることが明らかとなった。

第VI章 本研究の応用

以上、これまで得られた結果を用いて、糖蜜臭の生成を防止しつつ甘味香だけを有する液糖の製造方法について検討した。

第1節 液糖の香味付与

70 Bx 以上の濃度のグラニュー糖を60°Cで1週間~1ヶ月かけて氷砂糖を製造した後の氷糖蜜は風味がよく、特有の需要がある。又、風味のある砂糖と同様、風味のある液糖が要求される場合は、裾物糖液から製造するが、糖蜜臭を含み好ましくない。

本研究では上質糖液からの液糖製造工程中で簡単な操作で好ましい甘味香だけを付与する方法を開発した。

本研究の結課、

- (1) 蔗糖型液糖では120°C, 1.5時間の加熱で好ましい風味を付与することができた。(第36表)

Table 36 Comparison of the Aroma of the Heated Liquid Sugar (Sucrose Type) by the Sensory Evaluation

Panel	Original	105°C-5	105°C-8	120°C-0.5	120°C-1.0	120°C-1.5	120°C-2.0
Total(Ti)	80	70	57	46	45	36	48

cf) Ti = 37-75, Panel = 14 Members, Time = Hours

- (2) 50% 転化型液糖では120°C, 10分間の加熱でよい風味を付与できた。(第37, 38表)

Table 37 Comparison of the Sweet-Aroma of the Heated Liquid Sugar (50% Inverted Sugar Type) by the Sensory Test

Panel	Original	120°C-10	120°C-20	120°C-30	110°C-15	110°C-30	110°C-60
Total(Ti)	49	25	57	60	32	37	48

cf) Ti = 28-60, Panel = 11 Members, Time = Minutes

Table 38 Comparison of the Favorable-Flavor of the Heated Liquid Sugar (50% Inverted Sugar Type) by the Sensory Test

Panel	Original	120°C-10	120°C-20	120°C-30	110°C-15	110°C-30	110°C-60
Total(Ti)	47	22	53	66	35	33	52

cf) Ti = 28-60, Panel = 11 Members, Time = Minutes

- (3) 最適条件と最悪条件下における揮発性成分の比較の結果、糖の過度の分解によりこげ臭が発生することが明らかとなり、そのチェックとしてマルトール系化合物量および5-ヒドロキシメチルフルフラール量を用いることができることが明らかとなった。(第40, 41表)

Table 40. Identified Compounds Contained in the CHCl₃ Extracts of Heated Inverted Liquid Sugar(120°C, 10 and 30 min.)

Peak No.	Compounds	Mass Spectra
Neutral Fraction		
2		86(M ⁺ , 5), 71(25), 59(100), 43(50), 31(20)
10	dimethylbenzyl alcohol	134(M ⁺ , 55), 133(50), 121(30), 107(100), 105(80), 91(15), 79(90), 77(60), 51(20), 45(25)
15	dimethylphthalate	194(M ⁺ , 5), 163(100), 135(10), 133(10), 104(5), 77(25)
22		
26	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	354(M ⁺ , 10), 341(15), 281(30), 221(20), 207(10)
30		147(30), 73(100)
36		
37	phthalate	
38		
39		
Carbonyl Fraction		
1	furfural	96(M ⁺ , 100), 95(98), 67(20), 39(60)
5	methyl 2-furoate	126(M ⁺ , 20), 95(100), 67(10), 39(30)
6	5-methylfurfural	110(M ⁺ , 20), 109(100), 81(20), 53(40), 39(5)
7	5-hydroxymethyl-furfural	126(M ⁺ , 50), 98(100), 69(30), 41(60), 39(30), 125(10)
14		204(M ⁺ , 40), 175(50), 147(30), 119(20), 103(15), 95(30), 91(100), 77(5), 65(25), 53(15), 51(20), 39(25)
15		206(M ⁺ , 15), 138(5), 125(10), 110(50), 109(100), 95(20), 82(35), 81(80), 69(10), 53(45), 39(20)

Peak No.	Compounds	Mass Spectra
Acidic Fraction		
1	methylpropionate	88(M ⁺ , 3), 57(40), 45(100), 43(30), 31(20)
2	acetylfuran	110(M ⁺ , 40), 95(100), 67(15), 56(10), 43(30), 39(25)
4	isomaltol	126(M ⁺ , 99), 110(100), 83(15), 73(10), 55(30), 43(50)
6	4-methylcyclopent-2-en-2-ol-1-one	112(M ⁺ , 100), 97(10), 83(30), 69(60), 55(50) 43(40), 41(50), 39(40)
7	methyl 2-furoate	126(M ⁺ , 40), 95(100), 67(15), 39(30)
8	3,4-dimethylcyclopent-2-en-2-ol-1-one	126(M ⁺ , 100), 97(5), 69(30), 57(15), 43(40), 39(30)
9	4-hydroxy-5-methyl-2-(H)-4-furan-3-one	144(M ⁺ , 70), 101(70), 73(60), 55(30), 43(100)
11	methyl 5-ethyl-2-furoate	154(M ⁺ , 7), 142(20), 126(60), 113(65), 95(100), 70(80) 69(60), 55(40), 43(50), 41(60), 39(70)
12	3-ethylcyclopent-2-en-2-ol-1-one	126(M ⁺)
13	3-hydroxy-4-methyl-5-ethylcyclopent-3-en-2-one	142(M ⁺) 142(40), 126(80), 109(30), 97(100), 69(30), 53(20), 41(80), 39(30)
14	n-butyl 2-furoate	168(M ⁺ , 10), 153(3), 138(5), 95(100), 73(15), 55(10) 45(15), 29(5)
15	3-propylcyclopent-2-en-2-ol-1-one	140(M ⁺ , 90), 125(100), 97(90), 69(70), 41(80)
20	6-ethyl-d-valerolactone	128(M ⁺ , 15), 99(60), 85(20), 74(15), 71(10), 55(60) 43(100)
31		248(M ⁺ , 20), 234(70), 233(40), 219(100), 191(40), 163(10) 135(5), 107(5), 91(5), 77(15), 43(40)
Weak Acidic Fraction		
1	furfuryl alcohol	98(M ⁺ , 100), 97(50), 81(50), 69(40), 53(50), 39(50)
2	acetylfuran	110(M ⁺ , 40), 95(100), 67(15), 43(50), 39(30)
3	4-hydroxy-5-methyl-2-(H)-4-furan-3-one	144(M ⁺ , 30), 101(70), 73(60), 55(40), 43(100)
4	5-methylfurfuryl alcohol	112(M ⁺ , 100), 97(10), 83(20), 69(40), 55(50), 39(90)
5	cycloten	112(M ⁺ , 100), 97(5), 83(30), 69(50), 55(55), 43(30), 41(28)
6	4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	128(M ⁺ , 70), 85(10), 73(20), 57(20), 43(100)
7	2-ethyl-3-hydroxy-furan	112(M ⁺ , 100), 95(95), 84(10), 67(15), 39(50)
8	maltol +	126(M ⁺ , 100), 112(50), 97(25), 95(25), 84(30), 83(50) 71(30), 69(35), 55(70), 43(55), 39(30)
10	4-methoxy-6-methyl-2-pyrone	140(M ⁺ , 70), 125(70), 97(80), 69(60), 43(100) 41(80)
15		176(M ⁺ , 100), 147(25), 121(30), 105(25), 91(10) 77(15), 65(10), 55(10), 43(15)
18	dibutylphthalate	

Table 41. Contents and Ratio of Main Compounds in the Heated Liquid Sugar at 120°C for 10 and 30 min.

Compounds	120°C, 10 min.		120°C, 30 min.	
	mg/kg	%/total	mg/kg	%/total
furfural	0.59	2.8	6.34	4.7
5-methylfurfural	0.20	0.9	5.28	4.0
5-hydroxymethyl furfural	17.55	83.1	25.36	19.2
furfurylalcohol	0.20	0.9	2.27	1.7
acetylfuran	0	0	7.92	5.9
methyl 2-furoate	1.33	6.3	28.27	21.4
2-ethyl-3-hydroxy-furan	0	0	0.29	0.2
methyl 5-ethyl-2-furoate	0.20	0.9	0	0
4-methylcyclopent-2-en-2-ol-1-one	0	0	7.90	5.9
4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	0	0	0.45	0.3
isomaltol	0.01	0	2.14	0.2
4-methoxy-6-methyl-2-pyrone	0	0	0.37	0.3
Acidic fraction	0.79	3.7 ¹⁾	4.47	3.4 ²⁾
Weak acidic fraction	0.01	0 ³⁾	10.62	8.0 ⁴⁾
Carbonyl fraction	0.24	1.1 ⁵⁾	32.45	24.5 ⁶⁾

cf) 1 : 2 peaks, 2 : 11 peaks, 3 : 1 peak, 4 : 11 peaks, 5 : 5 peaks
6 : 11 peaks

- (4) 以上の結課，甘味香は蔗糖および転化糖のごく初期の分解により生成する微量のマルトール系化合物により生成し，さらに分解が進むと，こげ臭等が発生することが明らかとなった。
- (5) 本研究の結果を用い，液糖製造工程中で，ごく簡単な操作により甘味香を付与した液糖を製造することができた。

第 2 節 要 約

第Ⅵ章を要約した。

審 査 結 果 の 要 旨

和三益糖、黒糖などの甘蔗を原料とした粗製の砂糖製品や糖蜜類は特有の甘い香りを有し、製菓原料として用いる場合この香りは好ましい風味として評価されている。この香りをもっとも強く示す甘蔗糖蜜中の成分について分析した報告は幾つか存在するが、糖蜜には甘味香以外に好ましくはあるがしつこい香りや不快なこげ臭なども含まれ、甘味香の本体については完全には解明されていない。

著者はこの甘味香の本体を明らかにするため、官能検査を併用しながら、呈色反応、簿層クロマトグラフィーおよび各種機器分析を用いて甘味香を呈する成分の検索を行った。最初に甘味香を呈する各種甘蔗糖製品について、水蒸気蒸溜により溜出する低沸点画分と残分である高沸点画分に分別し、各々の画分を溶剤抽出により分別して低沸点塩基性、同中性一酸性、高沸点塩基性、同中性一酸性の4画分に分けて各々のガスクロマトグラフィー（GLC）パターンを比較した。同時に各画分を官能検査により判定した結果、目的とする甘味香は低沸点、高沸点画分とも中性一酸性画分にのみ認められ、特に甘味香の主体となる中心成分は高沸点中性一酸性画分に存在することを明らかにした。また、各種甘蔗糖製品についてGLCパターンを比較した結果、夫々の香味成分には量的な差異は認められたが、質的な差異は認められなかったのもっとも多量に甘味香の蓄積されている精製糖蜜を用いて成分の同定を行った。その結果低沸点中性一酸性画分から19種、高沸点中性一酸性画分から14種の成分を同定した。これらの成分について官能検査を行った結果、甘味香の主要成分はバニリン、バニリン酸およびマルトール系化合物であることを明らかにした。さらに、これらの有香成分を一定濃度比に混合したものが糖蜜臭を現わすことを確認した。著者はさらに、これら甘味香の中心成分であるバニリンおよびマルトール系化合物の製糖および精糖工程における生成機構を検討し、前者は製糖工程中において甘蔗植物組織の構成々分であるリグニンの分解により、また後者は水溶液中での蔗糖の熱分解により生成することを明らかにし、両成分の製糖および精糖工程における生成条件と工程中での挙動について明らかにした。最後に、著者はこれまでに得られた結果を利用して、最近需要の増えつつある液糖への香味付与を試み、液糖を一定の最適条件下（蔗糖型液糖では120℃、1.5時間、転化型液糖では120℃、10分）で加熱することにより、自然に好ましい香味を発生させることに成功した。

以上のように本論文は粗製甘蔗糖製品や糖蜜の有する甘味香の本体およびその生成機構を明らかにしたものであり、農産利用学および食品化学の分野に新知見を加えるとともに応用面にも貢献する所が大きく、著者は農学博士の学位を授与される資格を有するものと判定する。