

黒糖と加工黒糖の判別可能性の検討

木村 康晴¹、伊澤 淳修¹、立野 みどり¹、門倉 雅史²、林 信一²

Yasuhare KIMURA, Atsunobu IZAWA, Midori TATENO, Masashi KADOKURA, Shinichi HAYASHI

要 約

黒糖は、サトウキビの絞汁液のみを原材料として、これを加熱濃縮して製造される含蜜糖であり、輸入粗糖等に糖蜜等を加えて製造される加工黒糖と区別される。近年、黒糖はミネラルやビタミンを多く含む健康食品として注目され、需要が増加している一方、一部に、廉価な加工黒糖を黒糖と偽った製品が流通していると言われている。そこで、黒糖の表示の真正性を確認する必要があると考えられることから、これを判別する分析法の検討を行った。

検討の結果、最初に灰分を分析し、その結果が2.0%以下であれば加工黒糖の可能性があり、2.0%を超えた場合には灰化物中のカリウム及びマグネシウム濃度を分析し、この値を構築した判別関数に代入することにより、得られた得点に応じて黒糖と加工黒糖を判別することができる可能性があることがわかった。

1. はじめに

我が国における加工食品の品質に関する表示は、農林物資の規格化及び品質表示の適正化に関する法律(JAS法)に基づき制定された加工食品品質表示基準¹⁾(平成12年3月31日農林水産省告示第513号)によって名称及び原材料名には「その内容を表す一般的な名称を記載すること」等を記載することになっている。

また、消費者庁の食品表示に関するQ&A²⁾(平成22年3月)には、名称として、「黒糖」と表示できるものについて、

- 1 黒糖とは、さとうきびの搾り汁に中和、沈殿等による不純物の除去を行い、煮沸による濃縮を行った後、糖みつ分の分離等の加工を行わずに、冷却して製造した砂糖で、固形又は粉末状のものをいいます。
- 2 名称としては、その加工食品の一般的な名称を記載することとされているので、単に「黒糖」と表示できるものは、上記の定義に合致するものです。例えば、濃縮したさとうきびの搾り汁から糖みつを分離して結晶化した原料糖(粗糖)と糖みつを溶解・混合して煮固めたものについては、上記の定義に合致しないので名称として単に「黒糖」と表示することはできませんが、例えば「加工黒糖」など純粋な「黒糖」ではないことが分かる名称が広く一般に使われている場合は、その名称を記載することができます。

1 (独)農林水産消費安全技術センター 神戸センター

2 (独)農林水産消費安全技術センター 本部

と示されている。以上のように黒糖と加工黒糖は別のものであり、また同Q&Aにおいて、これらを原材料として用いた場合も同様に区別して表示することが示されている。このため、黒糖と加工黒糖の表示の適正化及び真正性確認に係る手法が求められており、本研究では黒糖と加工黒糖の判別可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

黒糖は、沖縄県黒砂糖協同組合の組合員5事業者の7事業所で製造されたものを23点(沖縄県黒砂糖工業会からの提供品:10点、店頭買上げ品:13点)、加工黒糖は、沖縄県産の原材料を使用していることが製品の表示等で確認でき、かつ糖蜜が使用されているものを22点(いずれも店頭買上げ品)入手した。

2.1.1 調製方法

試料は、あらかじめJIS z8801-1:2006に規定する目開き1.4 mmの試験用ふるいを通過する粒度まで温度上昇に注意しながらフードプロセッサで粉碎し、室温で放置し水分を均一化した。

2.2 分析方法

各分析における測定値は、下記2.2.1において測定した水分から求めた水分換算係数を乗じて無水物換算した値とした。

2.2.1 水分

試料を常圧乾燥し、水分(%)を求め³⁾、次式から水分換算係数を算出した。

$$\text{水分換算係数(K)} = 100 / (100 - \text{水分}(\%))$$

2.2.2 還元糖(ぶどう糖及び果糖)及びしょ糖

試料2 gを50%エタノール水溶液で20 mLに定容し、0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、試料注入量20 μLとして高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定を行った。

HPLC測定は、Agilent Technologies製1100により行った。カラムは関東化学製Mightysil NH₂(長さ150 mm、内径4.6 mm、粒径5 μm)、オープン温度35℃、移動相(アセトニトリル及び水(75:25)の混合溶液)、流量1.1 mL/min、示差屈折率検出器で行った。

2.2.3 灰分

試料10 gを恒量にした灰化容器に秤量した後、電熱ヒーター上で内容物があふれないように注意深く予備加熱を行った。

前処理後、電気マuffle炉を用いて、3時間かけて200℃から550℃まで温度を上げ、550℃にて4時間保持した後、デシケーター中で室温になるまで放冷し、重量を測定した。炭化物が残る等灰化が不十分な場合は、適量の超純水を加え、ガラス棒を用いて破碎後、灰化物が白～灰白色となるまで上記灰化操作を繰り返し行い、灰分の測定を行った。

$$\text{灰分 (g / 100 g)} = (W_1 - W_0) / \text{試料採取量 (g)} \times 100 \times K$$

W₀ : 恒量となった灰化容器の重量 (g)

W₁ : 灰化後の灰化容器の重量 (g) + 灰化物の重量 (g)

K : 水分換算係数

2.2.4 有機酸(アコニット酸、リンゴ酸及び乳酸)

試料 1 g を 100 mmol/L 硫酸ナトリウム水溶液で 10 mL に定容し、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、試料注入量 10 μL として HPLC 測定⁴⁾を行った。

HPLC 測定は、島津製作所製 LC-10A により行った。カラムは DIONEX 製 Acclaim OA (長さ 250 mm、内径 4 mm、粒径 5 μm)、オープン温度 30 °C、移動相 (100 mmol/L 硫酸ナトリウム (メタスルホン酸で pH 2.65 に調整)、流量 0.6 mL/min、紫外検出器 (波長 210 nm) で行った。

2.2.5 抗酸化活性

試料 5 g を 50 mL ビーカーに採取し、25 mL のアセトンで 5 分間抽出 (ガラス棒で時々攪拌) した後、No.5C のろ紙で上澄みをろ過した。この抽出及びろ過の操作を 3 回繰り返した。エバポレーターを用いて抽出液を 40 °C 以下で減圧濃縮した後、窒素気流下でアセトンを除去した。室温で約 1 時間放置後、抽出物重量を測定した。抽出物を 80 % エタノール溶液 2 mL に溶解し、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過後、検液とした。一次標準溶液として、80 μmol/L Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) / 80 % エタノール水溶液を作成した。

96 穴マイクロプレート各ウェルに、試料溶液及び二次標準溶液各 100 μL、200 mmol/L MES (2-morpholinoethanesulfonic acid) 緩衝液 (pH 6.0 : 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で調整) 50 μL、800 μmol/L DPPH/エタノール溶液 50 μL を順次加えて反応を開始させ、室温で 20 分間放置後、520 nm における吸光度を測定した。

分析試料添加量を横軸に、吸光度を縦軸にプロットし直線的に吸光度が減少する範囲で、分析試料添加量に対する吸光度の低下 (Δ520 nm) を求めた。その Δ520 nm に相当する Trolox 量を求め、抽出重量 1 g 当たりの Trolox 相当量を抗酸化活性とした^{5,6,7)}。

2.2.6 元素組成

「2.2.3 灰分」で得られた灰化物を 1 % 硝酸 30 mL で溶解し、さらに 1 % 硝酸で希釈した溶液を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES、(Varian 社製 725-ES)) により元素濃度を測定した⁸⁾。

測定を行った元素及び検出波長は表 1、測定条件は表 2 のとおり。

表 1 元素及び検出波長

元素	検出波長(nm)
カリウム (K)	766.491
カルシウム (Ca)	396.847
マグネシウム (Mg)	279.553
鉄 (Fe)	238.204
リン (P)	213.618
亜鉛 (Zn)	213.857

表 2 ICP-OES 測定条件

プラズマ条件 RF パワー	1.20 kW
プラズマガス流量	15 L/min
補助ガス流量	1.5 L/min
ネブライザ圧力	230 kPa
ポンプ速度	15 rpm

3. 結果及び考察

3.1 灰分

加工黒糖は、2.0 %以下のグループと 3.2 %以上のグループと 2 峰性を示し、加工黒糖 22 件中 14 件は、灰分 2.0 %以下であった。一方、黒糖はすべて 2.0 %以上の値を示し、2.4 %～2.8 %の幅に入る製品が 23 件中 13 件と多く、加工黒糖の 2 峰性を示すその中間に分布する傾向が見られた (表 3、図 1)。

表 3 灰分の平均値、標準偏差及び中央値
(単位: %)

	平均値±標準偏差	中央値
黒糖	3.0 ± 0.6	2.7
加工黒糖	2.2 ± 1.2	1.9

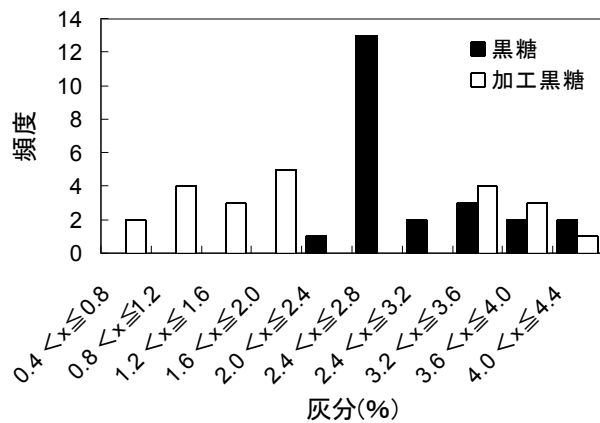


図 1 灰分 ヒストグラム

3.2 還元糖

黒糖は 2.0 %近辺に分布するものが 23 件中 19 件と多く、加工黒糖は 0.4 %～7.2 %まで幅広く分布しており、特に 5.2 %や 6.8 %などの高い値を示すものがみられた (表 4、図 2)。

表 4 還元糖の平均値、標準偏差及び中央値
(単位: %)

	平均値±標準偏差	中央値
黒糖	2.0 ± 0.6	1.8
加工黒糖	3.6 ± 1.9	3.4

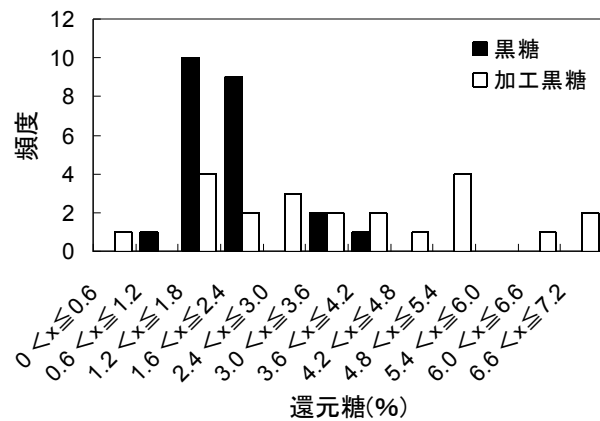


図 2 還元糖 ヒストグラム

3.3 しょ糖

加工黒糖は、黒糖に比べ幅広く分布していた (表 5、図 3)。

表5 しよ糖の平均値、標準偏差及び中央値
(単位: %)

	平均値±標準偏差	中央値
黒糖	90.6 ± 2.0	91
加工黒糖	88.3 ± 4.2	89

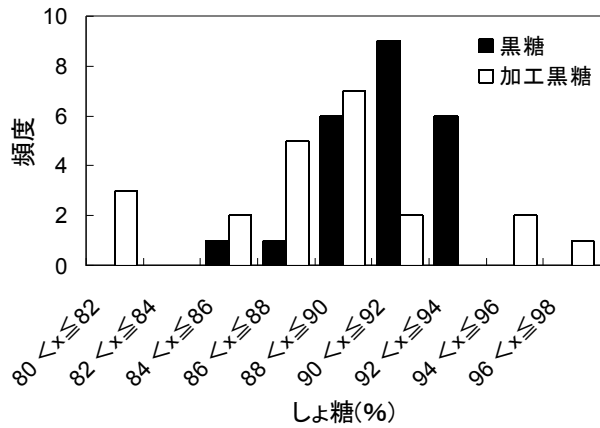


図3 しよ糖 ヒストグラム

3.4 有機酸

有機酸の分析結果を図4、5及び6に示す。さとうきび特有のアコニット酸は、加工黒糖については1,200 mg/kg以下のグループと2,000 mg/kg以上のグループの2峰性を示した。一方、黒糖は加工黒糖の2峰性を示すその中間に分布する傾向が見られた(図4)。また、乳酸及びリンゴ酸についても2峰性の傾向が見られるが、その程度はアコニット酸と比べて低いとみられた(図5)。

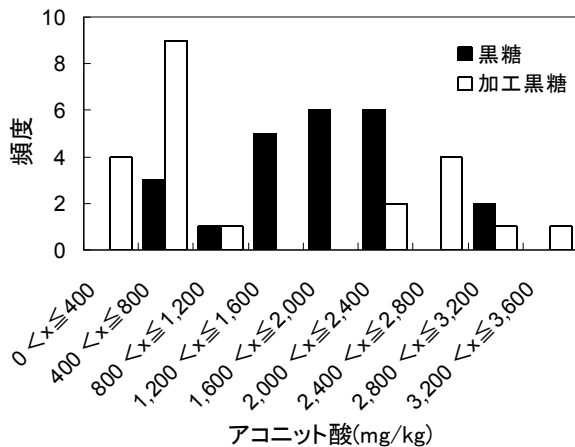


図4 アコニット酸 ヒストグラム

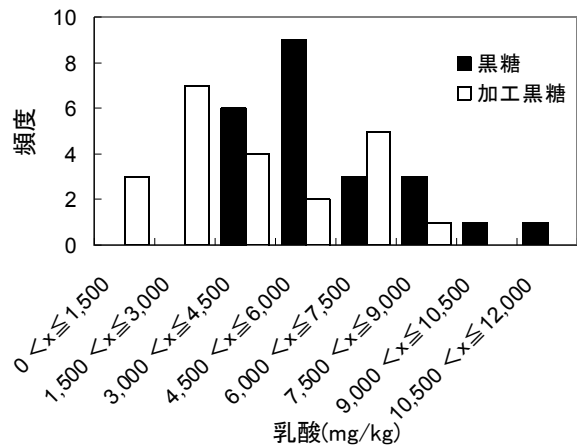


図5 乳酸 ヒストグラム

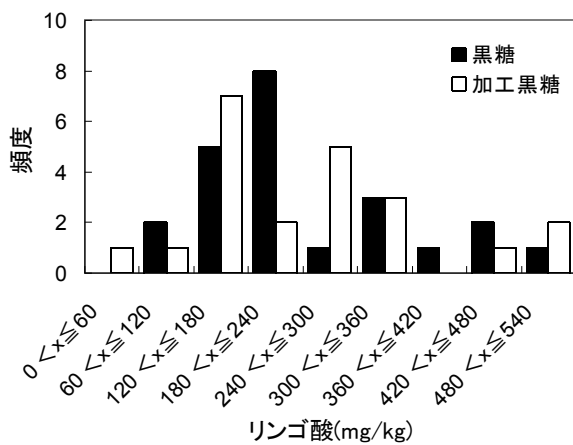


図6 リンゴ酸 ヒストグラム

3.5 抗酸化活性

黒糖は 26 ~ 140 $\mu\text{mol trolox eq./g}$ の範囲で分布した (表 6、図 7)。

表 6 抗酸化活性の平均値、標準偏差及び中央値
(単位: $\mu\text{mol trolox eq./抽出重量 g}$)

	平均値±標準偏差	中央値
黒糖	69 ± 26	67
加工黒糖	74 ± 71	42

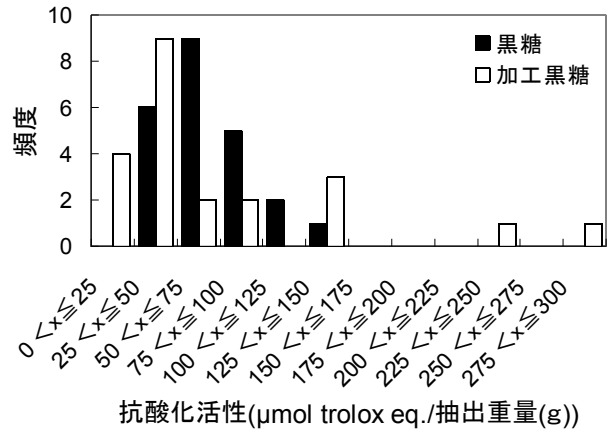


図 7 抗酸化活性 ヒストグラム

3.6 元素組成

測定した試料 45 点の元素濃度を測定元素ごとにヒストグラムにまとめた (図 8、9、10、11、12 及び 13)。加工黒糖の灰化物中のカリウムは、灰分、アコニット酸と同様に、2 峰性を示した。マグネシウム、カルシウム、鉄及びリンについては、黒糖の方が高い傾向を示し、亜鉛については分布傾向の差が見られなかった。

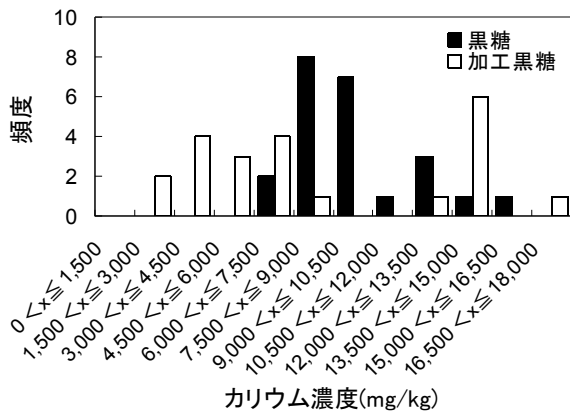


図 8 カリウム濃度 ヒストグラム

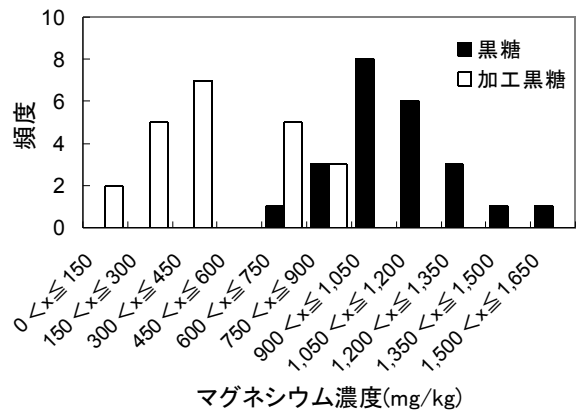


図 9 マグネシウム濃度 ヒストグラム

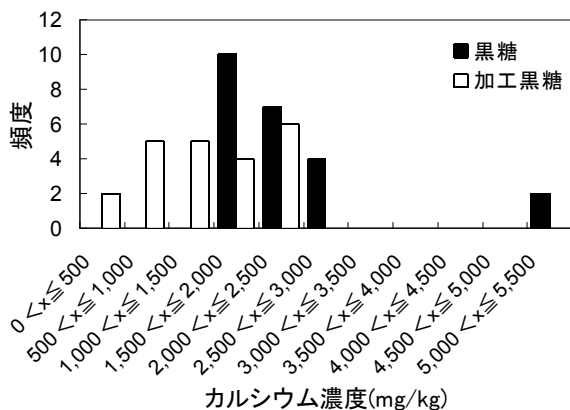


図 10 カルシウム濃度 ヒストグラム

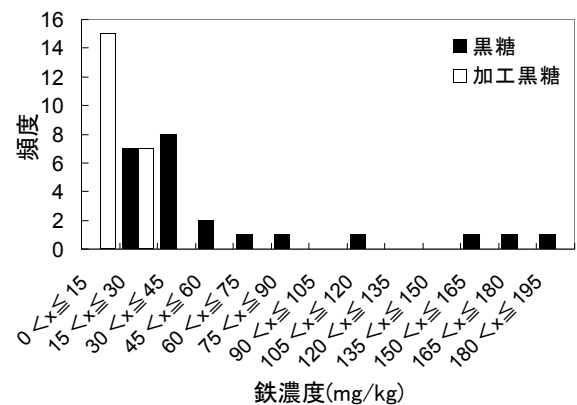


図 11 鉄濃度 ヒストグラム

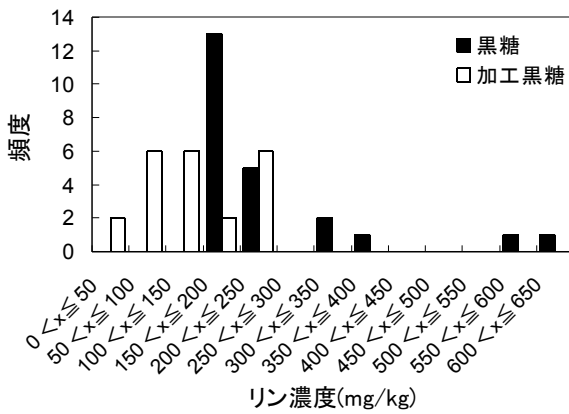


図12 リン濃度 ヒストグラム

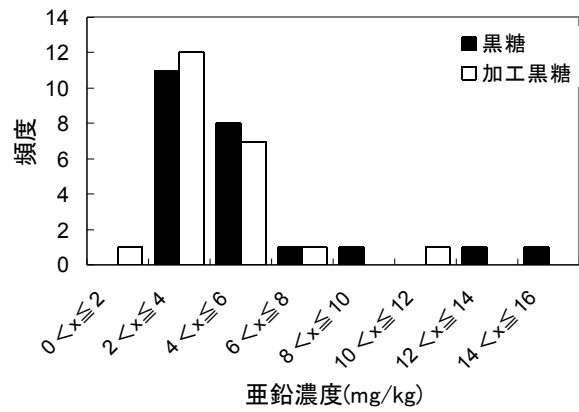


図13 亜鉛濃度 ヒストグラム

3.7 黒糖と加工黒糖の判別可能性の考察

今回の供試試料の分析結果から、黒糖と加工黒糖の判別の可能性を検討した。

灰分、アコニット酸及びカリウムの分析結果から、加工黒糖は2つのグループに分かれると推測され、これらの分析項目中で灰分でのグループ間の相違が顕著であることから、灰分2.0%以下のものは加工黒糖と判断することはおおむね妥当であるといえる。

3.7.1 判別関数の構築

判別関数構築は、統計解析ソフト(スタットソフトジャパン製 STATISTICA Pro 06J)により行った。

黒糖及び加工黒糖のうち、灰分2.0%を超える製品について各分析結果に基づき線形判別分析を行ったところ、カリウム及びマグネシウムを変数とする判別関数が構築でき、関数構築に用いた試料はすべて正しく分類された(図14)。

$$\text{黒糖判別得点} = 0.0013 \times K + 0.0307 \times Mg - 23.1478$$

$$\text{加工黒糖判別得点} = 0.0034 \times K + 0.0079 \times Mg - 28.5150$$

K : カリウム濃度 (mg/kg)

Mg : マグネシウム濃度 (mg/kg)

判別方法は、カリウム及びマグネシウムの濃度を代入し、2つの判別得点を比較し、黒糖判別得点が大きければ黒糖と、加工黒糖判別得点が大きければ加工黒糖と判別する。

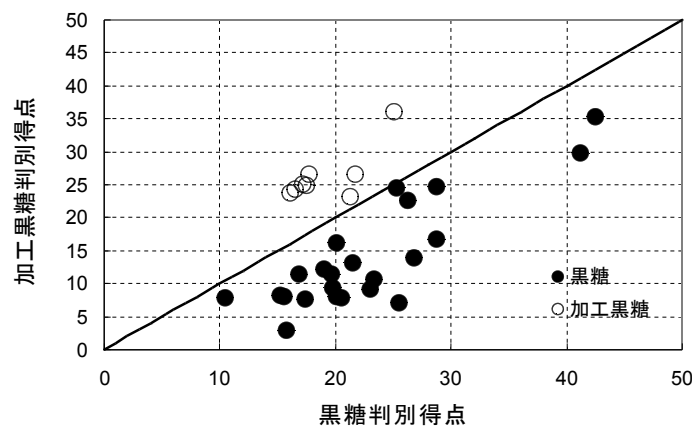


図14 判別得点の分布図

4. まとめ

黒糖と加工黒糖を判別するには、最初に灰分を分析し、その結果が 2.0 %以下であれば加工黒糖と判別し、2.0 %を超えた場合には、さらに灰分分析後の灰化物についてカリウム及びマグネシウム濃度を分析し、これらの値を 3. 7. 1 の黒糖及び加工黒糖の判別関数に代入し、その得点に応じて黒糖判別得点が大きければ黒糖と、加工黒糖判別得点が大きければ加工黒糖と判別する方法が適当と考えられた。

なお、判別の実用化に当たっては、さらなる試料の収集、分析を行い、成分値の分布を調査するとともに本判別法の有効性を検証していく必要がある。

5. 謝 辞

本調査にあたり、黒糖試料収集に御協力して頂いた沖縄県黒砂糖工業会の知念専務理事、分析方法に関して御助言を頂いた琉球大学農学部生物資源科の和田教授をはじめ、御協力や御助言を頂いた関係者の方々に深謝致します。

6. 文 献

- 1) 加工食品品質表示基準：平成 12 年 3 月 31 日、農林水産省告示第 513 号 (2000)
- 2) 食品表示に関する Q & A (平成 22 年 3 月) (<http://www.caa.go.jp/foods/pdf/syokuhin239.pdf>)
- 3) 仲宗根 洋子、和田 浩二、高良 健作、上原 しのぶ：含密糖及び再生加工糖の化学成分と色差分析、琉球大学農学報 47, p123-125 (2000)
- 4) ダイオネクス社データシート (<http://www.dionex.co.jp/acclaim/oa.pdf>)
- 5) 仲宗根 洋子、和田 浩二、高良 健作、仲里 優子、金城 聡子、北野 仁海：含密糖工場の黒糖及び市販黒糖の抗酸化活性、琉球大学農学報 46, p155-160 (1999)
- 6) 沖 智之、増田 真美、古田 収、西場 洋一、須田 郁夫：紫サツマイモを原材料としたチップスのラジカル消去活性、日本食品科学工業学会誌 Vol.48, No.12, 926-932 (2001)
- 7) 須田 郁夫、沖 智之、西場 洋一、増田 真美、小林 美緒、永井 沙樹、比屋根 理恵、宮重 俊一：沖縄県産果実類・野菜類のポリフェノール含量とラジカル消去活性：日本食品科学工業学会誌 Vol.52, No.10, 462-471 (2005)
- 8) 衛生試験法・注解(2005) p169-171