

岡山県北地域の農産物及び農産物加工品の味・香り評価試験

美作大学短期大学部栄養学科

桑守 正範

日本原子力機構の開発した香気成分分析装置であるブレスマスを用いて岡山県産農産物（ユズ、椎茸）および農産物加工品（豆腐・豆乳・きなこ・大豆シリアル・大豆グラノーラ・米粉パンケーキミックス・パンミックス・日本酒）香気成分を測定した。ユズに関してはGCマスをを用いて同一サンプルを測定し、ユズの香り成分分布を把握して先のブレスマスの結果と照合し、正確な組成測定を行った。またユズに関しては官能検査も実施し、嗜好性との関連も検討した。

序論

本研究は令和2年度から地域生活科学研究所の助成研究として行っているが、研究自体は平成29年に日本原子力機構人形峠環境技術センターと美作大学地域生活科学研究所とが提携し、味覚の客観的・立体的評価法を確立し、津山産農産物ならびに農産物加工品の優位性を探ると共に、研究成果を農産物および農産物加工品の品質向上の一助となることを目的として研究を開始したものである。日本原子力機構の開発したブレスマスは短時間に香気成分を分析可能かつ、これまでの香気成分では不可能であった「高温条件下の香り」分析をも可能とする新しい分析機器である。本研究の新規性はこれまで不可能であった「実際に喫食する温度帯での味と香りの評価」を行う物であり、従来法と比して実際に喫食したデータに近い結果を得ることが出来る方法である。

これまでに津山産農産物では米、ショウガ、ピオーネ、黒豆、栗、ユズなどを、加工品では小麦加工品や日本酒などの味・香りの評価を行ってきた。昨年は同一圃場で収穫された農産物を対象に、栽培条件を変化させた農産物を比較することで、より高品質な農産物を収穫するための農法を検討することに注力したが、今年度は測定対象を拡大し、津山市を中心とした農家や食品製造業の依頼者の持ち込んだ同一条件で製作した加工品を対象に、製法の一部のみを変化させた加工品を比較することで、より高品質な加工品を生産する加工法も検討した。

具体的には2020年度は美作県民局と連携した県久米南産ユズにおける収穫時期によるユズ果汁の味と香りの差、および森岡林業(株)、早瀬豆腐(株)、

半鐘屋(株)が取り扱う農産物および加工品の香り分析の検証結果を報告する。

実験方法

ブレスマス（香気成分測定装置）

ブレスマスを用いて各測定対象サンプルのガス成分を分析した。22℃程度の室温環境下で、測定対象サンプル約20g（ただし、豆腐：約40g、パン・パンケーキ約50g）を200mlビーカーにラップ封入し、非加熱サンプルは10分、加熱サンプルは3分待機後に、ガスをシリンジで抜き取り、測定した。測定対象サンプルの主要な香り成分を文献等で調査し、ブレスマス測定結果中に調査した香りが存在する可能性を評価した。香り成分スペクトルのデータベースは、National Institute of Standards and Technology（米国国立標準技術研究所）が公開しているNIST Chemistry WebBookを使用した。

資料1. しいたけ

本年度は森岡林業の生産・販売を行うしいたけを対象に、以下の条件の違いが香り成分に与える影響を検討した。しいたけはいずれも原木栽培のものを分析対象とした。

1. 生椎茸の香りの経時変化と他産地との比較を行った。しいたけは当日採取群、2日前採取群の2群を用意した。対照として、他産地の椎茸も香気成分分析を行った。
2. 加工の及ぼすしいたけ香気成分への影響を検討した。しいたけは生のもの群、冷凍戻し群、乾燥戻し群の3群間で比較した。

3. 調理の及ぼすしいたけ香气成分への影響を検討した。しいたけは未調理群、ゆで群、焼き群の3群間で比較した。

資料2. 豆腐

湯豆腐以外の豆腐に関しては美作大学殿のインキュベーター内にて17°C程度で保管したのち取り出し、室温で測定した。湯豆腐はビーカーをホットプレート上で沸騰させ、5分茹でた後、3分ラップ封入してガス採取した。

本年度は早瀬豆腐の生産・販売を行う豆腐を対象に、以下の条件の違いが香り成分に与える影響を検討した。

1. 製法の違いが豆腐香气成分に及ぼす影響を検討した。豆腐は木綿、絹ごし、充填豆腐の3群間で香气成分組成を比較した。
2. 製造からの経過時間が豆腐香气成分に及ぼす影響を検討した。豆腐は2日前のものと出来立てのものの2群間で香气成分組成を比較した。
3. 加熱が豆腐香气成分に及ぼす影響を検討した。豆腐は生のものとは茹でたものの2群間で香气成分組成を比較した。

資料3. 豆乳・きなこ

早瀬豆腐の製造・販売を行う豆乳・きなこを対象に、製造メーカーの違いによる差を比較するため、自社2製品と他社2製品の香气成分組成を比較した。

資料4. シリアル製品

半鐘屋が製造・販売を行う加工品を対象に、以下の条件の違いが香り成分に与える影響を検討した。

本年度は半鐘屋が扱う商品のうち、大豆シリアル、大豆グラノーラ、米粉パンケーキミックス、パンミックスを対象に、大豆シリアルに関しては半鐘屋が手がける大豆シリアルのうち、5種の特色を、その他の商品に関しては自社製品と他社製品の香气成分組成を比較した。また、グラノーラ、米粉パンミックスの原材料は以下の通りである。

自社グラノーラ：大豆、玄米、糖漬けクランベリー（クランベリー、砂糖、ひまわり油）、くるみ、アーモンド、糖漬けブルーベリー（ブルーベリー、砂

糖、ひまわり油）、はとむぎ、はちみつ、きび砂糖、紅麹（米、麹菌）、松の実、菜種油。

他社グラノーラ：オーツ麦、砂糖、小麦粉、コーングリッツ、黒大豆、植物油脂、きな粉、水溶性食物繊維、乾燥黒大豆加工品、乾燥青大豆加工品、青大豆、小麦ふすま、大豆、ライ麦粉、デキストリン、しょうゆ、乳糖、食塩、粉末油脂、玄米粉、豆乳、コーンスターチ/香料、炭酸カルシウム、ビタミンC、酸化防止剤（ビタミンE、ビタミンC）、乳化剤、ピロリン酸鉄、ナイアシン、カゼインNa、パントテン酸カルシウム、ビタミンB6、ビタミンB1、ビタミンB2、葉酸、ビタミンD、ビタミンB12。

自社パンミックス：小麦粉、粗糖（さとうきび）、全脂粉乳、食塩

他社パンミックス：小麦粉、砂糖、植物油脂、脱脂粉乳、食塩、植物性たんぱく、麦芽粉末/乳化剤、増粘多糖類

パンミックス調理法：ホームベーカリーに、原材料、バター、インスタントドライイースト、水を指定量入れ、食パンコースで調理。

資料5. 清酒

津山市の生産する日本酒のうち、地元ブランド2社と他産地ブランド1社の比較、および原料米の精米歩合の与える香气成分への影響を検討した。資料に供した日本酒は普通日本酒、純米酒、純米吟醸酒、大吟醸の四種であった。

試料6. ユズ果汁

収穫期別に原料ユズを集積し、試料とした。2020年度の試料収穫日はそれぞれ10/16(最初期)、10/28(早期)、11/6(最盛期)11/18(晩期)であった。

味覚評価法

味覚は美作大学短期大学部栄養学科在籍の2年生40名を対象に2020年11月6日に官能検査を行った。官能検査は5段階評価を16問、7段階評価を17問設定した(表1)。官能検査は5人ずつ20度に保たれた同一の部屋にて時間差で行った。試料はプラスチック遠心管に半解凍状態のゆず果汁とした。

官能検査結果は分散分析を行った上で等分散であることを確認し、Duncan multiple range testにて群間の有意差を検定した。

香り評価法

ゆずにおいては日本原子力研究開発機構のデータとの整合性を確認すべく、味香り戦略研究所（東京）に依頼し、GCMSによる分析をおこなった。分析はバイアル瓶にサンプル果汁を1g入れ、以下の条件で加温しヘッドスペース上の試料ガスのおおいを測定した。使用機器：GC Thermo scientific TRACE1310、MS Thermo scientific ISQ QD、使用カラム：TG WAX MS Length 60m、I.D 0.25mm、Film 0.25 μ m、キャリアガス：He 250kPa 定圧モード、スプリット比 15、測定温度：min Max 温度：250 $^{\circ}$ C、昇温プログラム：5 $^{\circ}$ C/min、SPME 条件：バイアル：20ml、サンプル量：1g、SPME ファイバー：DVB/Car/PDMS 10mm、SPME 吸着条件：90 振とう加温、30minであった。

結果および考察

資料1. しいたけ

全体的なガスの出方を見るとともに、しいたけの特徴的な香气成分に着目し評価した。

(1) しいたけ当日採取／2日前採取／他産地(生)の比較

特徴的な二酸化炭素量は当日採取よりも日数を経た方が多かった。一方で、いわゆるシイタケ臭であるテトラチアンが出ている可能性があるが、二酸化炭素に影響され、現時点では明確ではない。マツタケの香り成分1-オクテン-3-オールやしいたけ臭のレンチオニンは、当日採取の原木しいたけで多く出ている可能性がある。産地間の差は明確ではなかった(図1)。

(2) しいたけ 生(原木しいたけ)／冷凍戻し／乾燥戻しの比較

シイタケ臭であるテトラチアンが冷凍戻しで多く出ている可能性があるが、二酸化炭素に影響されて現時点で明確ではない。一方で乾燥戻しで、マツタケの香り成分1-オクテン-3-オールやマッシュルー

ム香3-オクタノールが出ている可能性があり、良い香りの原因と考えられる(図2)。

(3) しいたけ 調理前／ゆで／焼きの比較

これまでの条件で検出されてきた二酸化炭素は調理後では検出されなかった。加熱することで、香气成分が出る可能性が示された。ゆでる場合、水分や窒素の出方は多くなっていた(図3)。

資料2. 豆腐

全体的なガスの出方を見るとともに、豆腐に特徴的な香气成分に着目し、パラメータ別に評価した。

(1) 木綿／絹ごし／充填の比較

二酸化炭素については非充填／充填の間で明確な差が見られた。香气成分はほぼ出ていないため、差の確認が難しかった(図4)。

(2) 豆腐 2日前／出来立ての比較

二酸化炭素は、いずれのサンプルでも検出された。基本的に2日前と当日のガスの変動は少ないが、ウルトラ豆腐のみ当日製品に多かった。アルコール様の香り(1-ペンタノール)が、青大豆とウルトラ豆腐の2日前製造品で検出された可能性がある。緑の豆様の香り(1-ヘキサノール)が、もち大豆で検出された可能性がある(図5)。

(3) 豆腐 生／調理済みの比較

湯豆腐にすることで、二酸化炭素発生量は減少した。また湯豆腐にすることで、バナナ様の香り(2-ペンタノン)が増加した可能性がある。湯豆腐にすることで、アルコール臭(1-ペンタノール)が減少し、緑の豆様の香り(1-ヘキサノール)が増加した可能性もある(図6)。

資料3. 豆乳・きなこ

豆乳からの二酸化炭素発生は見られなかった。バナナ様の香り(2-ペンタノン)が一部製品で見られた可能性がある。自社国産豆乳は、様々な香りを持つ可能性がある。甘い匂い(マルトール)が豆乳で検出された可能性がある。これは豆腐で検出を予想していたが、豆乳のみで見られた(図7)。

きなこにおいては二酸化炭素の発生は、どの製品にも認められるが、自社黒豆に多いと考えられる。

大豆の青臭い香りであるヘキサナール等を検証すると、自社黒豆の出方が多いようである。

一方、自社たまほまれは、他社カナダ産と並び、香ばしい香り（2-フランメタノール（フルフリルアルコール））が強い可能性がある。きなこの香気成分は、豆自体に由来するものと、加熱によるメイラード反応生成物に由来するものに分けられるようである（図8）。

資料4. シリアル製品

（1）大豆シリアル自社品5種の特徴

全体的なガスの出方を見るとともに、先行研究や測定が見当たらないため、大豆加工品である豆腐ときなこの香気成分を用いて評価した。

ヘキサナールや1-ヘキサノールに代表される、大豆の青臭い香りは、黄大豆、青大豆で多いと考えられる。フランメタノールや、ピラジン類が、カラメル化反応やメイラード反応により生成し、それぞれ特徴的な香りを生成していると考えられる（図9）。

（2）大豆グラノーラ

全体的なガスの出方を見るとともに、先行研究や測定が見当たらないため、大豆加工品である豆腐ときなこの香気成分を用いて評価した。

大豆グラノーラは、様々な原材料の混合製品であり、原材料に由来すると思われるアーモンド様のベンズアルデヒドやバラ様のフェネチルアルコールおよび、メイラード反応に由来する、こうばしい香りのピラジン類が測定された可能性があり、半鐘屋の製品は、こうばしい香りが強い可能性がある（図10）。

（3）米粉パンケーキミックス（自社/他社）

全体的なガスの出方を見るとともに、先行研究や測定が見当たらないため、パンときなこの香気成分を用いて評価した。

香りの構成要素が異なるようであり、原材料の違いに起因すると考えられる。ピラジン類の出方から、自社製品は、香ばしい香りが強い可能性がある（図11）。

資料5. 清酒

（1）作州武蔵（普通/純米/純米吟醸/大吟醸）

アルコール香とバナナ・メロン系のやや甘い吟醸香である酢酸イソアミルに相関がみられ、精米歩合によって変化すると考えられる。また、リンゴ・ナシ系のサッパリとした吟醸香であるカプロン酸エチルは、純米と純米吟醸で強い可能性がある（図12）。

（2）加茂五葉（普通/純米/純米吟醸/大吟醸）

作州武蔵と同じく、アルコール香とバナナ・メロン系のやや甘い吟醸香である酢酸イソアミルには相関がみられ、精米歩合によって変化すると考えられる。加茂五葉の大吟醸酒は醸造用アルコールを使用しているため、ガスが少なくなったと考えられる。・リンゴ・ナシ系のサッパリとした吟醸香であるカプロン酸エチルは、普通酒と純米酒で強い可能性がある（図13）。

試料6. ユズ果汁

香気成分分析結果

（1）摘果時期による香気成分の変化

昨年度実績からの推測で、香気成分は10月末頃がピークで次第に減少すると予測していた。今回、いわゆる柑橘類の香り Limonen 及びいわゆる木の香り α 、 β -Pinene, γ -Terpinene, Caryophyllene に着目すると、11月6日測定分まではこの傾向がみられるが、11月18日測定分では香りが強くなる傾向が見られた（図14）。

この理由としては、当該サンプルで果汁量が多かったことの影響、あるいは実際に香りが高くなったことが考えられる。

なお、昨年実績でも果汁量の違いがあったが、測定結果への影響は明らかではなかった。これについては測定条件（測定場所、環境空気、測定温度等）の違いが影響した可能性がある。

（2）貯蔵期間の影響

10月28日分析から、貯蔵1週間と3週間については、香気は僅かに減少すると予想していたが、実績でその傾向が認められた（図15）。その減少幅は、参考として示した11月6日測定値の減少分より小さい（図15）。よって、10月下旬に摘果し、冷蔵保存することで香りが保持される可能性が示された。

官能検査結果

ユズ果汁に於いては 10 月中旬摘果果汁が最も好まれ、ついで 11 月上旬収穫のものが好まれる傾向となった (表 2)。

参考文献

- 1) 日本暖地畜産学会報 54(1), 49-60, 2011
- 2) Nippon shokuhin kagaku kogaku kaishi = Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology 55(11), 559-565, 2008-11-15
- 3) Bulletin of the Ibaraki Prefectural Livestock Research Center (49), 26-35, 2017-01
- 4) 日本食品科学工学会誌 62(2), 95-103, 2015
- 5) 日本食品工業学会誌 16(5), 216-218, 1969