

津山圏域の農産物及び農産物加工品の加工時期及び保存方法が及ぼす味・香りへの影響

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（ピオーネ、椎茸）および農産物加工品（牛肉加工品・スパークリングワイン・日本酒）香気成分を測定した。牛肉に関してはGCマスを用いて同一サンプルを測定し、牛肉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。

序論

本研究は平成 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り、継続して展開中のものである。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「高温多湿条件下の香り」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ており、昨年度はしいたけ香気成分に及ぼす保存法の影響、豆腐香気成分に及ぼす製法の影響、シリアル加工品香気成分に及ぼす原材料比の影響を検討し、ユズ果汁においては機器分析のみならず本学学生をパネルとした官能検査をも行って味と香りの立体評価を行った。

2021 年度は津山市農業振興課と連携し、市内の農家や加工業者と連携し、ピオーネの産地毎の香気成分、しいたけ香気成分への保存状態の影響を検討した。また今年度は津山市ビジネス農林業推進室との協働事業で「牛肉に合う日本酒」の開発に携わり、各種肉加工品と日本酒の香気成分を測定し、牛肉に

合う日本酒選定の一助とした。

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 20 g（ただし、豆腐は約 40 g）を 200 ml 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

本年度も昨年に引き続き、森岡林業の生産・販売を行うしいたけを対象に、しいたけの状態（生・解凍・乾燥もどし）および菌種（F206、F613）や栽培方法（原木、菌床）の及ぼす香りへの影響を評価した。分析は 9 月 28 日に森岡林業より受領したサンプルを以下の条件で分析に供した。

生しいたけ：1 晩冷蔵保存し、翌日（29 日）室温にもどし測定

乾燥もどしいたけ：ラップしたビーカー内にて純水で戻し、翌日（29 日）室温で測定

解凍しいたけ：9 月 28 日生しいたけを石づき・軸・かさに切り分け、石づき・軸を冷凍後、室温で解凍し 10 月 1 日に測定した。

資料2. ピオーネ

産地およびピオーネの良品と不良品の違いが及ぼす香気成分への影響を評価することを目的に、ピオーネ良品・不良品(二級品)毎に、つぶし(ピオーネの皮を指でつぶす)・割り(ピオーネを包丁で2つ割りにする)の状態、栽培地(鏡野、津山、新見)による香りの差が見られるか評価した。評価にあたっては、食品の味・におい分析報告書(株式会社味香り戦略研究所、2019年1月)に記載された津山市内農園産ピオーネのクロマトグラム分析結果を参考とした。

資料3. 日本酒・スパークリングワイン

日本酒、津山産ピオーネを原材料としたスパークリングワインについて、銘柄や製造条件の違いによる香りの差が見られるか評価した。香気物質の対象選定にあたり、日本酒については食品の味・におい分析報告書(株式会社味香り戦略研究所、2019年1月)で報告された、津山市内酒造会社製の日本酒を対象としたクロマトグラム分析結果を参照した。

日本酒については、津山市の酒造メーカーである多胡酒造・難波酒造製の日本酒を主軸に他県メーカーのいわゆる「肉料理に合う」とされる先行商品を分析対象とし、下記の香気成分及び二酸化炭素に着目して評価した。

- ・アルコール臭：エタノール
- ・溶媒、フルーティ、甘い：エチルアセテート
- ・甘い、フルーティ、バナナ：酢酸イソアミル
- ・フーゼル油、ウイスキー：イソアミルアルコール
- ・ワックス、グリーン、オレンジ：1-オクタノール
- ・脂肪・油っぽい：カプリル酸
- ・酪酸エチル：フルーティ、コニャック
- ・カブロン酸エチル：甘い、フルーティ、パイナップル
- ・フェニルエチル アルコール：ローズ
- ・ジメチルトリスルフィド：ひね香

ピオーネを原料とする本学納庄教授が試作したスパークリングワインについては、公開された香気成分の分析結果が見当たらないので、醸造香については上記の日本酒のクロマトグラムを、ピオーネ由来の香りについては同報告書のピオーネのクロマトグラフ分析結

果を参照した。

資料4. 肉・肉加工品

牛肉の煮凝り(3銘柄)、干し肉(4銘柄)、つやま和牛ももブロック肉(通常肉、テンペ肉、熟成酵素肉)豚肉(生肉 2銘柄)において香りの差が見られるか評価した。

和牛香については、桃やココナッツのような甘くてコクのある香りを持つ5ラクトンが非常に多く含まれているとされるが、本調査では検出されなかった。そのため、本報告では、ラクトン類が検出されなかったとされる「調理法の異なる黒毛和種去勢牛の香気成分について」日本女子大学紀要 家政学部第60号 Jpn. Women's Univ. J. Vol.60 (2013)に着目し、同報告書で報告された食肉の香気成分について評価した。また、本分析においては下記の香気成分及び二酸化炭素に着目した。

果実香：2-ヘプタノン

石けん臭、フルーティ：2-オクタノン

刺す様な香気：1-オクタノール

オレンジピール様、アルデヒド臭：オクタナール

オレンジピール様、アルデヒド臭：デカナール

脂肪酸の臭い、柑橘類の臭い：2-デカナール

柑橘様、フルーティ：d-リモネン

バター様・チーズ様：2,3-ブタンジオン

フルーティ、カビ臭い、木のような：3-ヒドロキシ-2-ブタノン

油臭くて青臭い：2-ノネナール

芳香：エチルベンゼン

芝様、バナナ様、アルデヒド臭：ペンタナール

大豆の青臭さ：ヘキサナール

柑橘様：オクタナール

花や果実様(赤ちゃん)の香り：ノナナール

グリーン、アーモンド臭：2-ヘキセナール

グリーン、獣脂のような：2-ノネナール

ナッツ・ココア様：メチルピラジン

ポテトチップ、ナッツ様：2,5-ジメチルピラジン

アーモンド：3-エチル-2,5-ジメチルピラジン

結果および考察

資料1. しいたけ

全ての検体においてオクタノン（樹脂様、エーテル様、甘い花）及びテトラチアン（しいたけ臭）は、二酸化炭素濃度と相関が見られ、類似の出現パターンとなっていた。

オクタノンとテトラチアンの濃度については、概ねF613 菌種<F206 菌種の関係が見られた。またF206 菌種では、やや菌床栽培<原木栽培であった。一方でジメチルトリスルフィド想定(玉ねぎ様臭気)は、F206 原木で明確に検出された。

1. 生しいたけ

生しいたけの総合的な香気（第1主成分）は、原木栽培のF206 菌種で相対的に強いと考えられる(図1. 赤丸標記)。一方で第2主成分は、F613 菌種原木栽培の3番サンプルのみで検出されたオクタノン（樹脂様、エーテル様、甘い花）および3-オクタノール（マッシュルーム臭、ピーナッツ様）の影響が大きかった(図1. 青丸標記)。

2. 解凍しいたけ

総合的な香気はF613 菌種の3番目のサンプル及びF206 菌種原木の2番目のサンプルが多いことが明確に表れていた(図2赤丸標記)。一方、第2主成分は、3-オクタノール（マッシュルーム臭、ピーナッツ様）の影響が大きかった。またF613 原木の3-オクタノール系統の香りの出方に個体差がある可能性が示された(図2青丸標記)。

3. 乾燥もどしいたけ

オクタノン及びテトラチアンの濃度については、F613 菌種>F206 菌種の関係が見られ、生しいたけと反対の傾向を示した。ジメチルトリスルフィドやレンチオニン（しいたけ臭）は、乾燥もどしでは確認されなかった

乾燥もどしいたけでは菌種の差が顕著に表れた。乾燥もどしいたけの総合的な香気（第1主成分）はF613 菌種で強いと考えられる(図3赤丸標記)。第2主成分は、1-オクテン-3 オールや3-オクタノールの影響が大きく、いわゆるキノコ臭の強弱を表

すと考えられる(図3青丸標記)。

特徴的なガス成分のまとめ

3-オクタノン及びテトラチアンは二酸化炭素濃度と相関が見られ、概ね 冷凍戻し>生>乾燥もどしとなっていた。1-オクテン-3 オールにも、この傾向が見られた。またジメチルトリスルフィドやm/z142 レンチオニンは、乾燥もどしでは確認されなかった。

資料2. ピオーネ

1-1. 良品（つぶし）

エタノール(アルコール臭)、エチルアセテート(フルーティー香)、アセトイン(バター様香)において、津山の長期冷蔵品のガス濃度が高かった。長期貯蔵により何らかの変質が発生していた可能性が示唆された。ノナナール(柑橘香)、D-リモネン(柑橘香)、ベンゼンアセトアルデヒド、フェニルエチルアルコール(フローラル、ローズ香)については収穫地域による差が見られた(図4)。

1-2. 良品（割り）

エタノール(アルコール臭)、エチルアセテート(フルーティー香)、アセトイン(バター様香)で、山の長期冷蔵品のガス濃度が良品(つぶし)同様高かった。一方で良品(つぶし)に比べ全体的なガスの出方が少なくなっていた(図5)。

2-1. 不良品（つぶし）

エタノール(アルコール臭)、エチルアセテート(フルーティー香)、ヘキサナール(グリーン香)、アセトイン(バター様香)においては多くのサンプルからガスの検出が見られた。一方で津山(冷凍品)においてはエタノール(アルコール臭)、エチルアセテート(フルーティー香)、ヘキサナール(グリーン香)が検出されなかった。鏡野、新見は数日間の冷凍に対し、津山の冷凍品は約1か月冷蔵後、サテライトで冷凍されたものであり、上記の差は、冷蔵期間の有無(冷蔵期間中の香気成分変化)が原因になった可能性がある。ノナナール(柑橘香)、D-リモネン(柑橘香)、ベンゼンアセトアルデヒド、フェニルエ

チルアルコール（フローラル、ローズ香）については新見産のもので強く検出された(図6)。

香りの立体評価

第一主成分の総合的な香気は、鏡野が優れていると考えられる。第2主成分は、新見産のみ検出されたベンゼンアセトアルデヒド、フェニルエチルアルコール（フローラル、ローズ香）の影響が表れていると考えられ、新見産でフルーティ、フローラルな香りが強い可能性がある(図7)。

2-2. 不良品（割り）

概ね、不良品（つぶし）と類似したガス組成であった。ただしノナナール（柑橘香）は検出されず、D-リモネン（柑橘香）が検出された。

エタノール(アルコール臭)、エチルアセテート(フルーティ香)、エチルアセテート(フルーティ香)、ヘキサナール(グリーン香)、アセトイン(バター様香)では、概ね、つぶし>割りの傾向が見られ、概ね良品>不良品の傾向が見られた(図8)。

資料3. 日本酒・スパークリングワイン

エタノール:アルコール臭、エチルアセテート(溶媒、フルーティ、甘い) + 酢酸イソアミル(甘い、フルーティ、バナナ様香気)、イソアミルアルコール(フーゼル油、ウイスキー香)については、各銘柄で大きな変化がなかった。ただし、“牛と鉄板”では、イソアミルアルコールが検出されなかった。1-オクタノール:ワックス、グリーン、オレンジ)、カプリル酸(脂肪・油っぽい) 酪酸エチル(フルーティ、コニャック)、カプロン酸エチル(甘い、フルーティ、パイナップル)、ジメチルトリスルフィド(ひね香)については、銘柄の個性が表れている。

1. 日本酒

日本酒の総合的な香気(第1主成分)は、右側の3銘柄で強いと考えられる(図4赤丸標記)。第2主成分は、で想定されるカプロン酸エチルなどの影響が大きいと考えられ、和信は、甘くフルーティな香気が高いと考えられる(図9)。

2. スパークリングワイン

エタノール、2-ヘキサナール(グリーン、脂肪)、エチルアセテート(溶媒、フルーティ、甘い)および酢酸イソアミル(甘い、フルーティ、バナナ香)、アセトイン(バター、チーズ香)については、類似のパターンになっていた。

ec1118co2”が炭酸を添加したサンプルであるため、このサンプルのみ二酸化炭素が多く出た者と思われる。カプリル酸全ての検体では検出されなかった。

イソアミルアルコール(フーゼル油、ウイスキー香)、1-オクタノール(ワックス、グリーン、オレンジ香)、酪酸エチル(甘い、フルーティ、コニャック香) カプロン酸エチル(甘い、フルーティ、パイナップル香気)、フェニルエチル、ジメチルトリスルフィド(ひね香)については、サンプルの個性を表すと考えられる(図10)。

資料4. 肉・肉加工品

牛肉の煮凝り

銘柄(山本、石本、日笠)毎の測定データを示す。香りの特徴について、例えば3-メチルブタン酸(イソ吉草酸)は石本、日笠に検出され、p-クレゾールは山本のみ検出されている。いずれの想定物質も単独では悪臭(イソ吉草酸=くつ下の臭い、クレゾール=消毒液の臭い)と表現されるが、悪臭物質であっても、他の匂いと混ざり不快と感じなくなれば嗅ぐ人のストレス応答が弱まること、また同じ匂いであっても、情報によって不快度が変わればストレス応答も変動することが知られており、製品の個性となっている可能性がある。

煮こごりに関しては石本製・日笠製のものからそれぞれ特徴的な香気成分の発生パターンを検出した(図11)。

干し肉

銘柄(山本、石本、日笠)毎の測定データを示す。各銘柄のバラつきは煮こごりより小さい。中山について、2-ヘプタノン、二酸化炭素、d-リモネンで、他銘柄よりガスが多く検出された。このうち、二酸化炭素は調理時条件の差と考えられる。また2-ヘプ

タノン（果実香系統）、 α -リモネン（柑橘様、フルーティ香）の出方から、果実系統の香りが強いと考えられるが、その原因が肉の部位の違いか、製造方法の違いによるものか不明である。

干し肉では山本精肉製がヘキサナールで、中山製がその他の香気成分で高い値を示している（図12）。

つやま和牛ももブロック発酵肉

3種（通常肉、熟成酵素肉、テンペ肉）の測定データを示す。

香りの特徴について、酵素（発酵液浸漬肉）やテンペ（テンペ発酵肉）では3-メチルブタン酸（イソ吉草酸）及びp-クレゾール（消毒液の臭い）が検出されず、調味料に漬け込むことで、消臭された可能性がある。また、3-ヒドロキシ-2-ブタノン・アセトイン（ヨーグルト・バター様香）に着目すると、発酵に由来する香りが肉に付着したと考えられる。

一方で未処理のもも肉と比較して発酵液浸漬肉はヘプタンノン・ヒドロキシブタノンが特に増加した。テンペ発酵肉はリモネンが消失したものの、ペンタナール量が大幅に増加した。ヘキサナール、メチルピラジンは両発酵肉共消失している（図13）。

豚肉

香りの特徴について、2-ヘキセナール等（グリーン香）や3-メチルブタン酸（くつ下の臭い）がノンブランドのみで検出され、また、豚肉に多いとされるp-クレゾール（消毒液の臭い）や2-メチル-3-フランジオール（ビタミン臭）がノンブランドで多く検出された。ノンブランド品は、いわゆる青臭みや豚肉臭が強い可能性が示された。山本豚肉に於いてヒドロキシブタノンおよびリモネンが検出されており、特徴を示している（図14）。

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

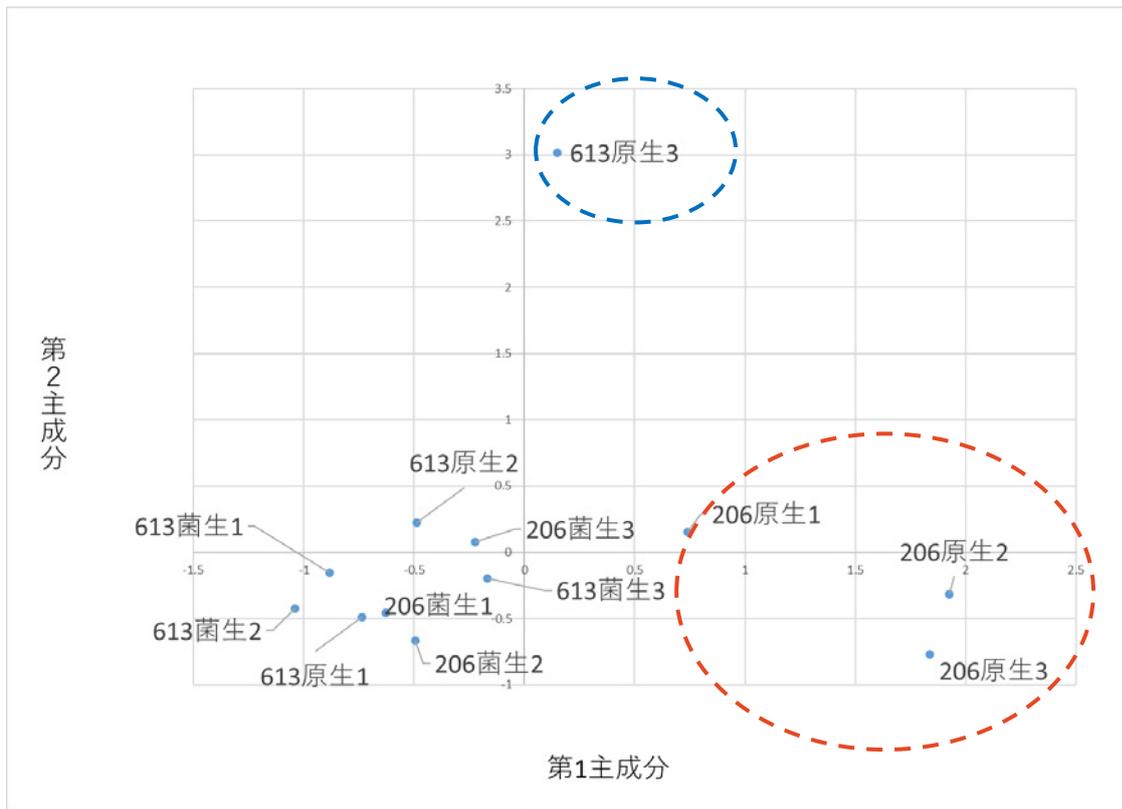


図1. 生しいたけの総合的な香り（第1主成分）および第2主成分

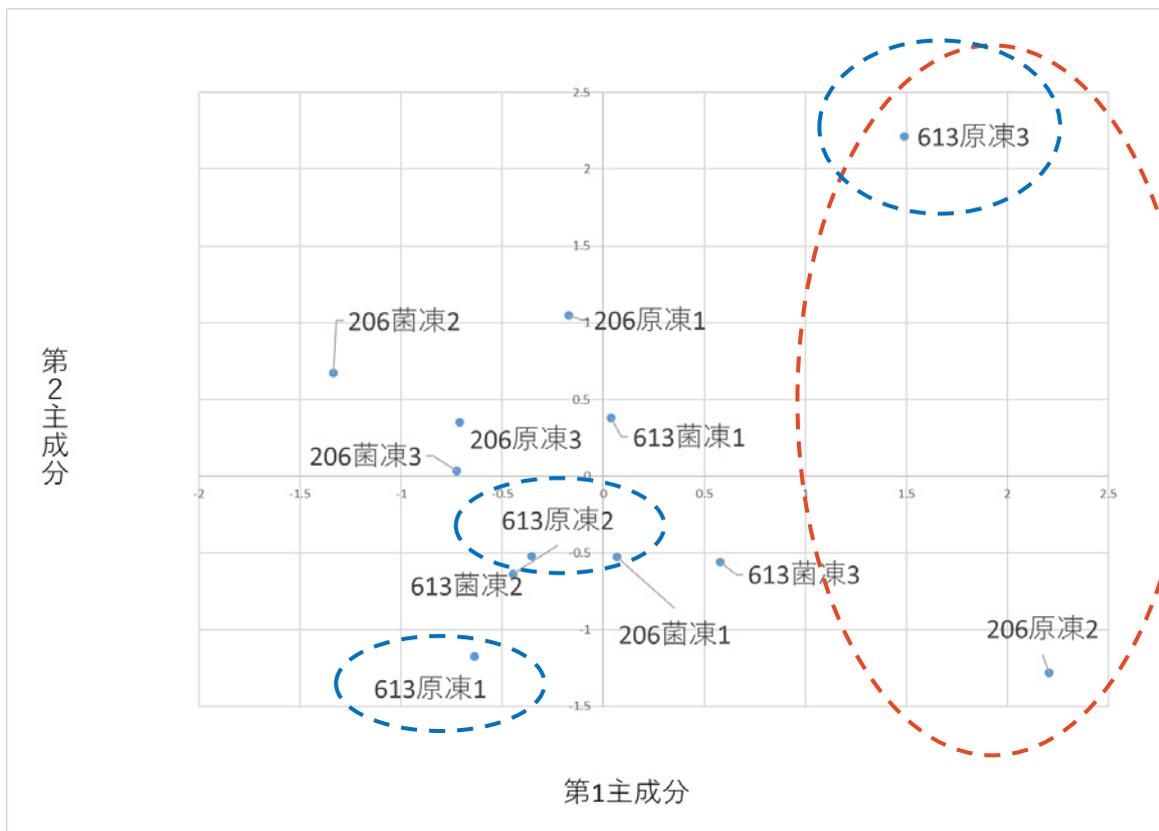


図2. 解凍しいたけの総合的な香り（第1主成分）および第2主成分

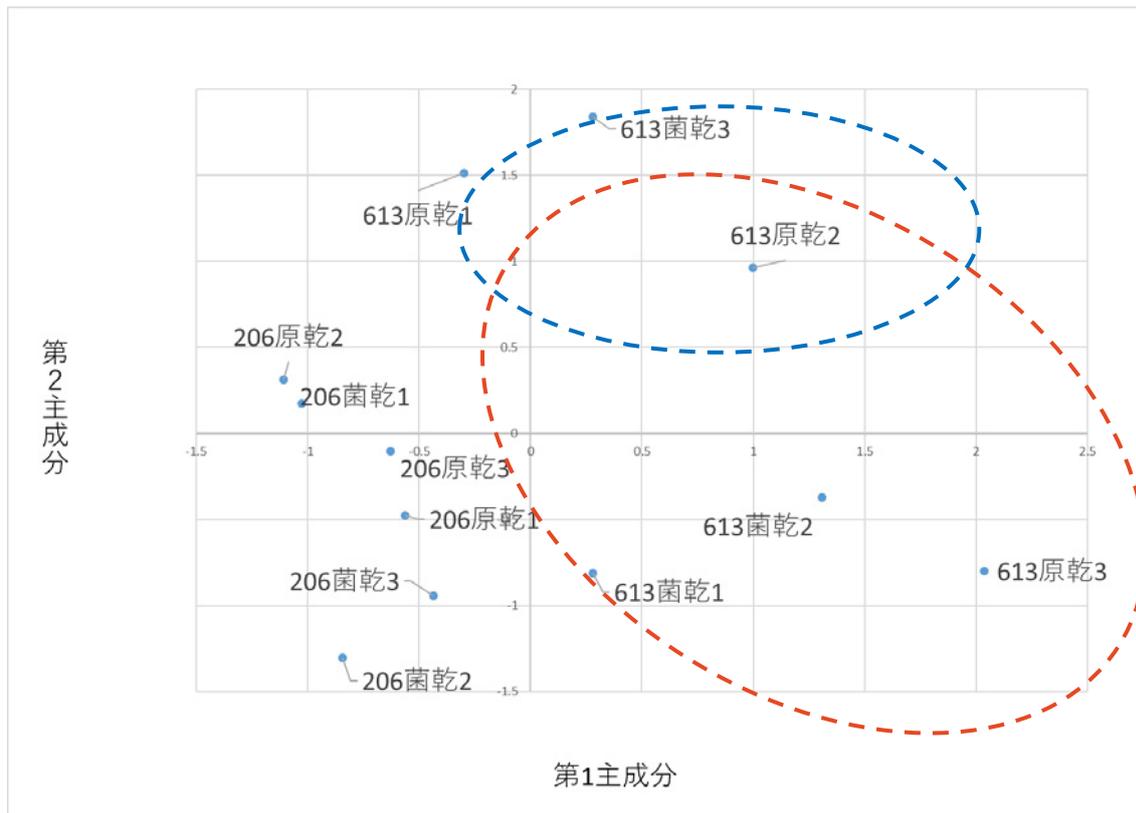


図3. 乾燥もどしいたけの総合的な香気（第1主成分）および第2主成分

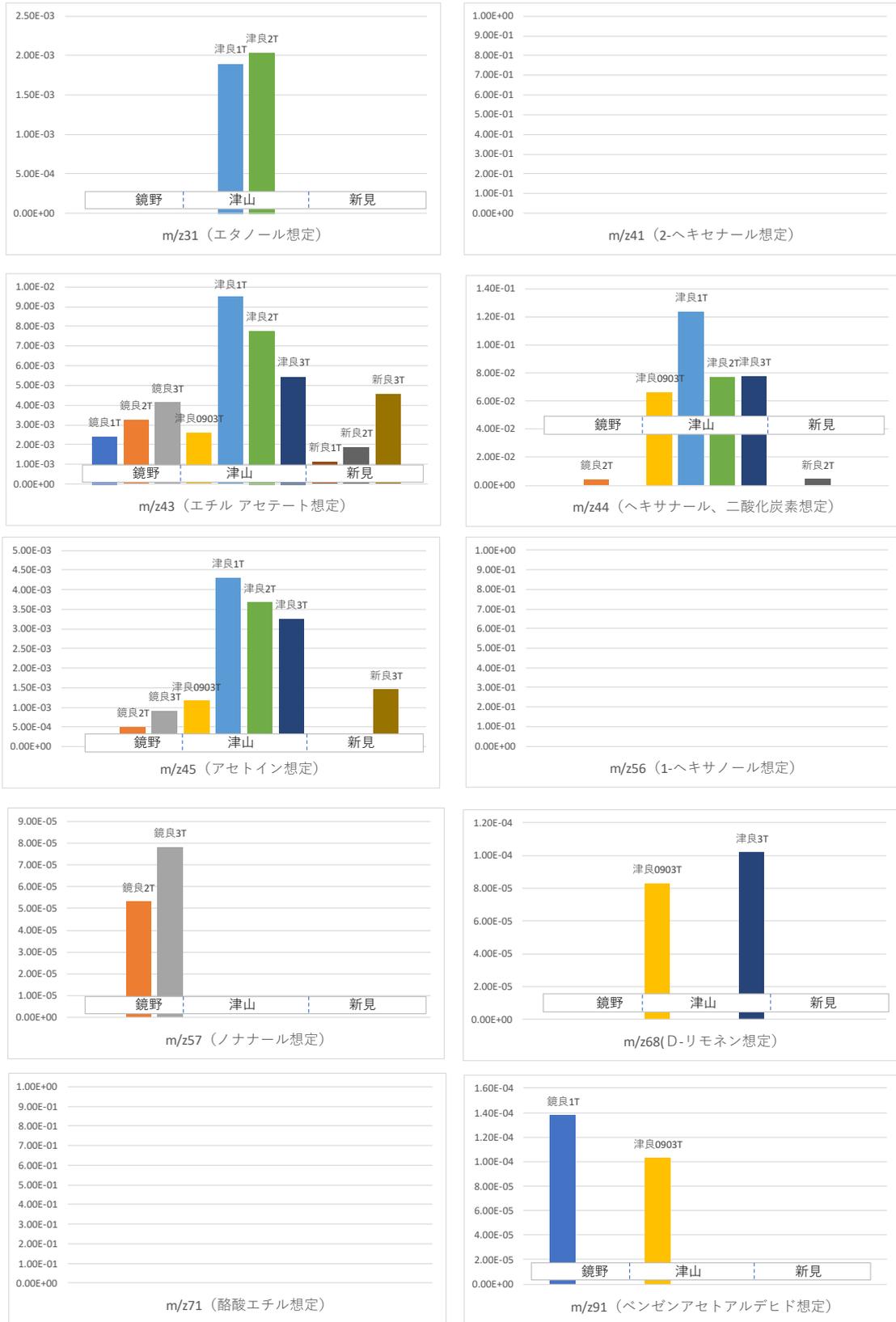


図4. ピオーネ良品(つぶし)収穫地域別香気成分



図 5. ピオーネ良品（割）収穫地域別香気成分

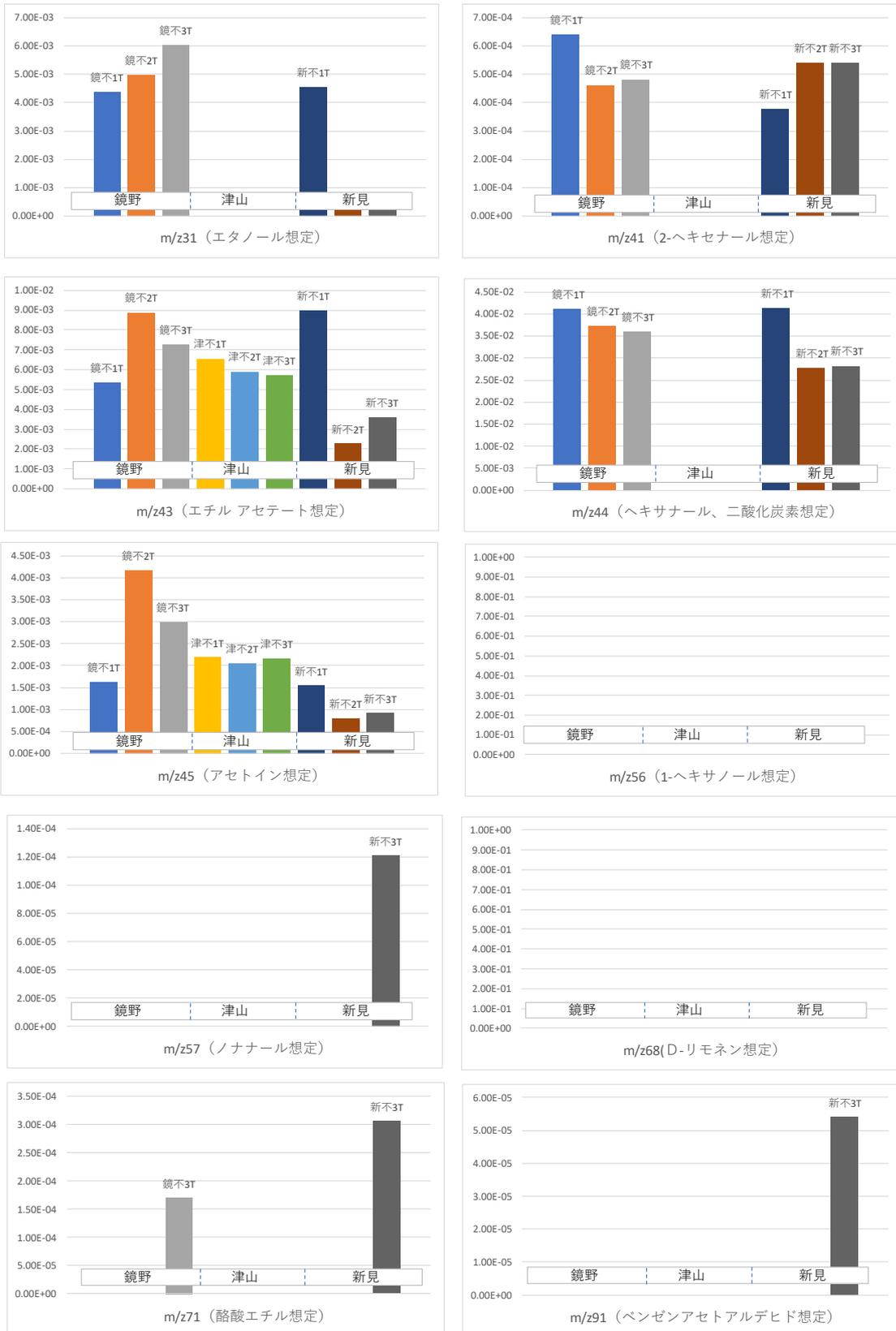


図 6. ピオーネ不良品 (つぶし) 収穫地域別香気成分

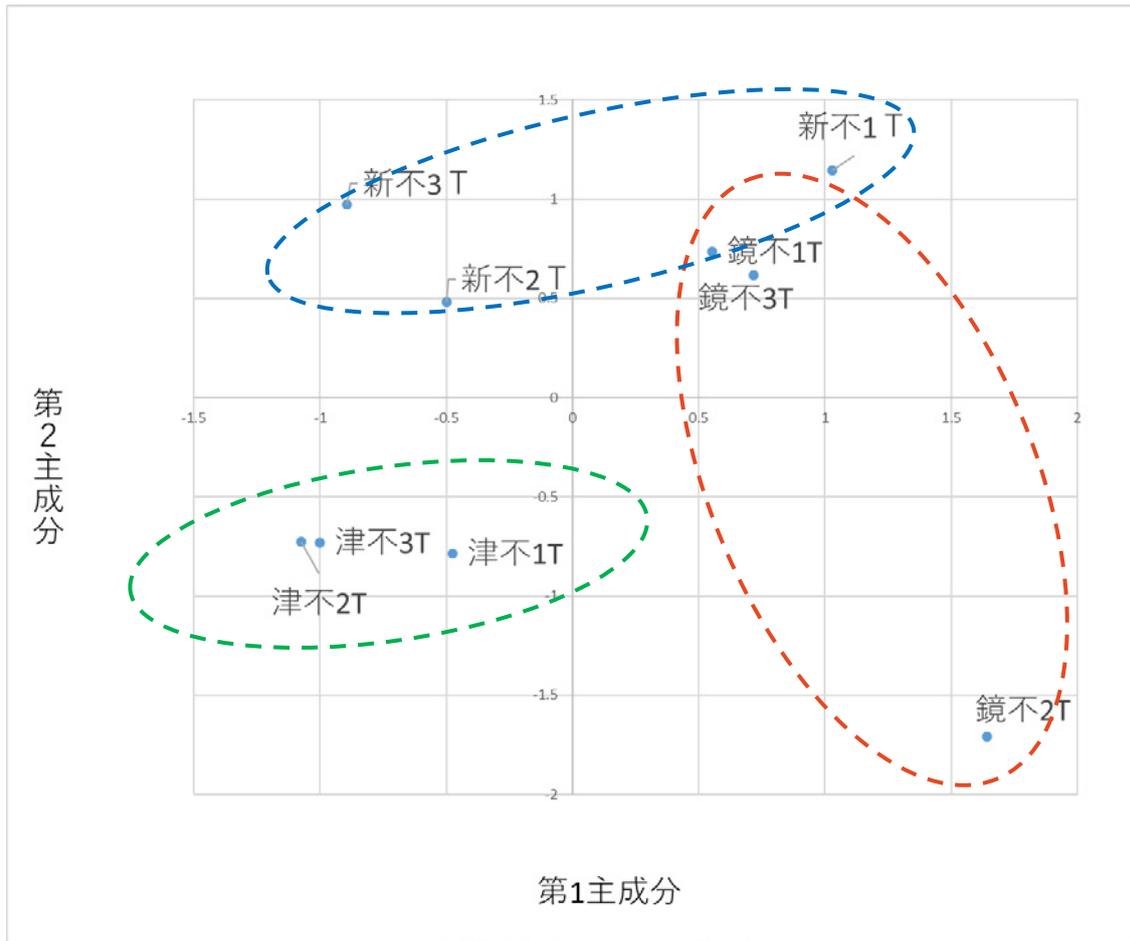


図7. ピオーネ不良品（つぶし）の総合的な香気（第1主成分）および第2主成分

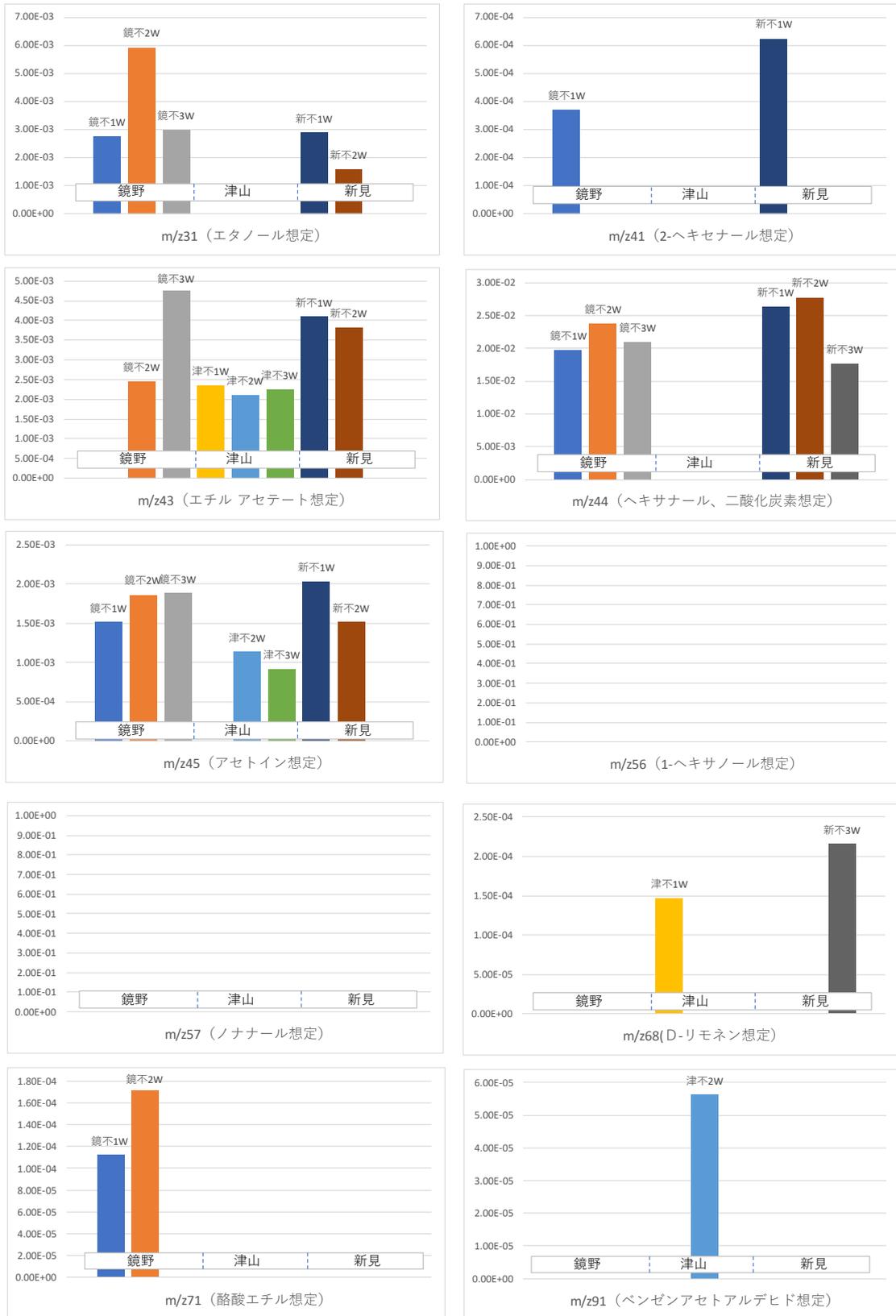


図 8. ピオーネ不良品（割）収穫地域別香気成分

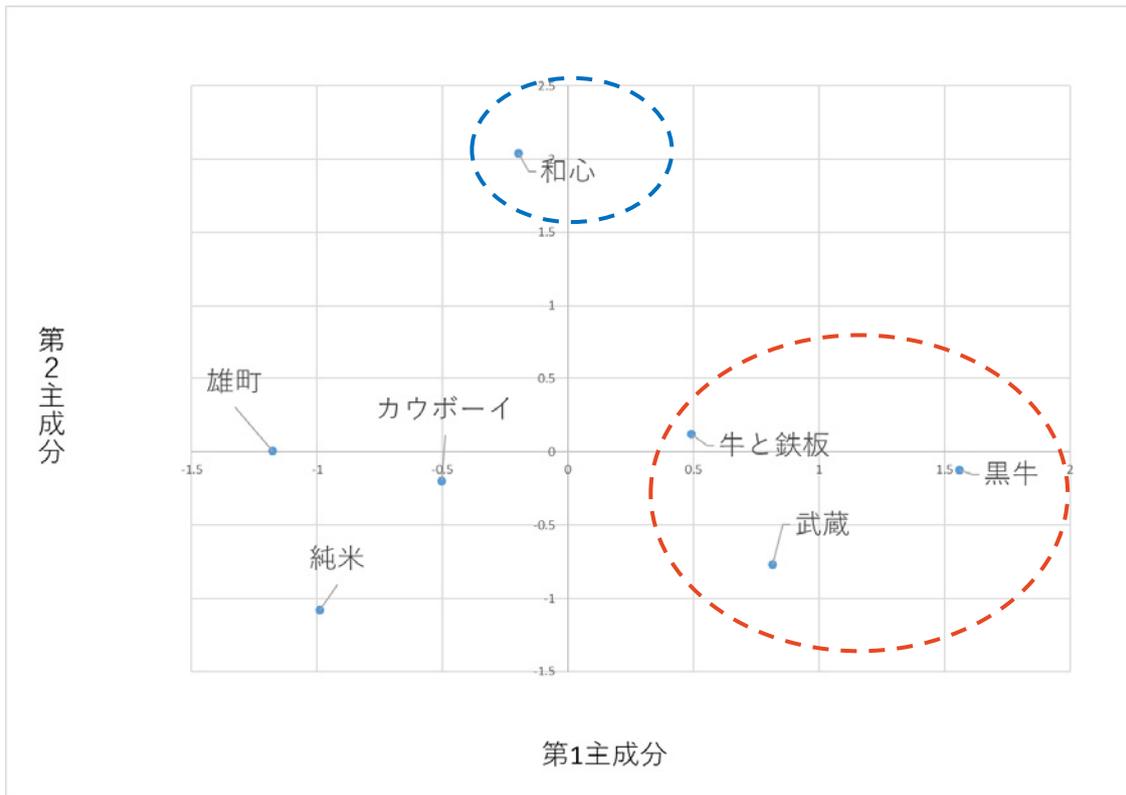


図9. 日本酒の総合的な香り（第1主成分）および第2主成分



図 10. スパーリングワインの香気成分分析結果



図 11. 牛肉煮ごりの香り成分分析結果

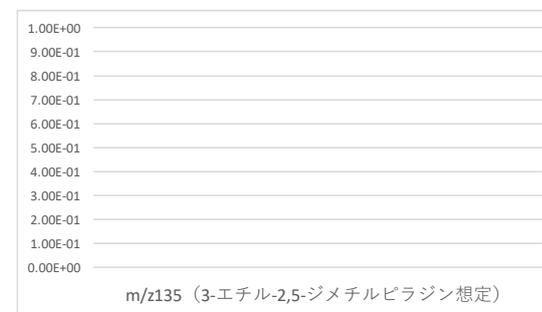
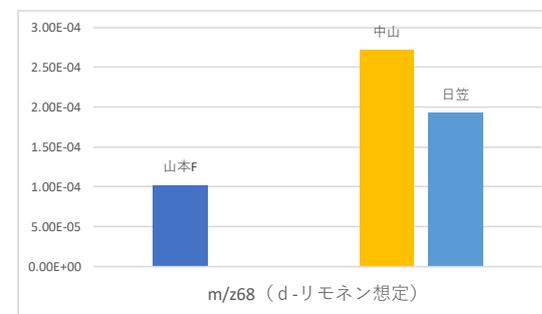
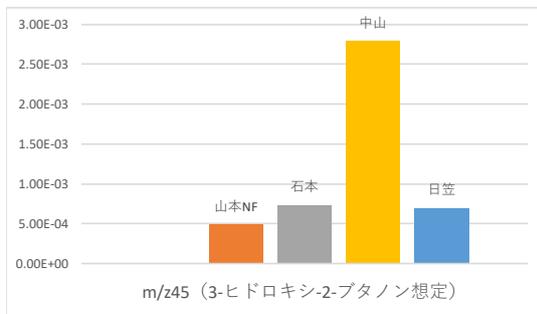
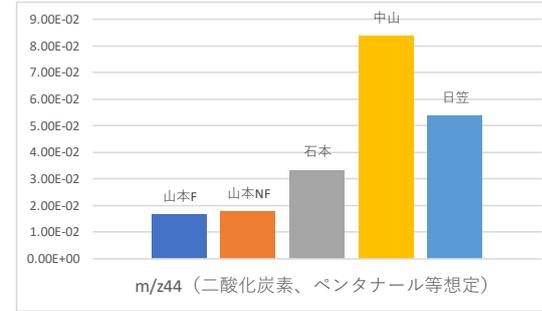
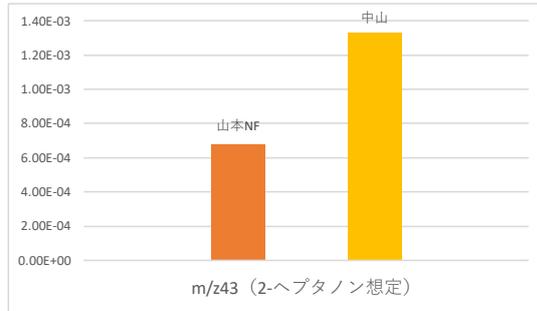
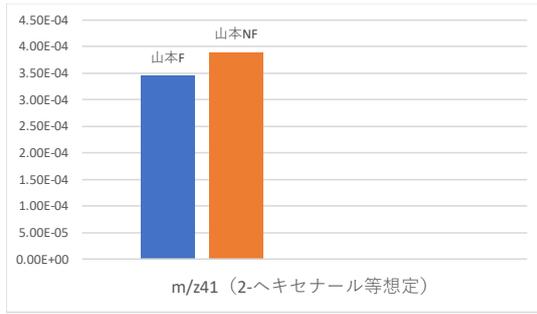


図 12. 干し肉の香気成分分析結果



図 13. 発酵の及ぼす牛肉香気成分への影響



図 14. 豚肉の販売店別香気成分の変化