

## 熟成技術によるクリ新品種の商品展開(第2報)

加島隆洋、水谷恵梨、今泉茂巳

### Study on aging and heating for the high quality of the chestnut products(II)

Takahiro KASHIMA, Eri MIZUTANI and Shigemitsu IMAIZUMI

「栗きんとん」の品質向上(甘味の増強)を図る目的で、岐阜県オリジナルの新品種(えな宝来、えな宝月)及び主要慣行品種(丹沢、筑波、美玖里)について、低温貯蔵と加熱加工を組み合わせた際の遊離糖類(フラクトース、グルコース、スクロース、マルトース)の生成に関する検討を行い、2℃貯蔵中にスクロースの生成・蓄積が進むこと、さらにえな宝月で顕著であることを報告した<sup>1)</sup>。しかし、「栗きんとん」の品質にとって重要な風味及び果肉色へ与える影響は明らかでないため、その解明を試みた。香氣成分に関しては、甘い香りを呈し、「栗きんとん」の風味形成に重要な成分と考えられるmaltol, 4-ethylguaiacol, vanillin、薬品及びゴム様の不快臭を呈する2,5-dihydro-3,5-dimethyl-2-furanone及びβ-eudesmolが主要成分と推定され、低温貯蔵に伴う一方的な増減はほぼ認められないことから風味への影響は小さいものと考えられた。一方、果肉色に関しては、L\*値(明度)の低下が著しく、低温貯蔵が長くなるほど色調は黒ずむ傾向にあったが、えな宝月に関しては29日貯蔵後もL\*値の低下が小さく、長期の低温貯蔵に適した品種であると考えられた。

#### 1. はじめに

「栗きんとん」は、美濃東部が発祥とされる本県の特産品であるが、近年その需要の増加に対し、原料の供給及び品質が不安定となっており、高品質なクリを求める地元企業ニーズが高まっている。この様な背景から、主要慣行品種である「丹沢」及び「筑波」の収穫端境期を埋め、果肉品質にも優れた「えな宝来」及び「えな宝月」が県中山間農業研究所により作出されたところである。一方、クリは低温貯蔵することでスクロースが増加すること<sup>2)</sup>、サツマイモやダイズ等と同様に可食部に含まれるβ-アミラーゼ(E.C.3.2.1.2, α-1,4 glucanmaltotransferase)の作用によって加熱調理中にマルトースが生成されること<sup>3)</sup>が報告されており、前報<sup>1)</sup>ではそれらを組み合わせた際の遊離糖類(フラクトース、グルコース、スクロース、マルトース)の生成に関する検討を行い、2℃貯蔵中にスクロースの生成・蓄積が進み、特にえな宝月で顕著であること、デンプンの糊化開始温度である70℃で30分の加熱により、マルトースの生成が可能であるものの低温貯蔵中に生成・蓄積したスクロースの脱水作用によりデンプンの糊化が抑制され、貯蔵に伴い漸減することを報告した。しかし、「栗きんとん」の品質に重視される風味と果肉色への影響は明らかでないため、低温貯蔵後に加熱加工を施した果肉ペーストの香氣成分ならびに色調について調べた。

#### 2. 実験

##### 2.1 試料

前報<sup>1)</sup>により調製した果肉ペーストを試料とした。すなわち2℃貯蔵後、1,8,15,29日経過したクリ(えな宝来、丹沢、えな宝月、筑波、美玖里の5品種)を98℃で15分間加熱し、採取した果肉を家庭用フードプロセッサでペースト化したものを用いた。なお、分析に供するまでの間はポリエチレン袋に密封し、-45℃で保存した。

##### 2.2 香氣成分の分析

試料とした果肉ペースト4gをガラス製遠沈管に採取し、ジエチルエーテル(酸化防止剤不含有)4mlを加えて混和した後、ペンタン4mlを加えて10分間振とう抽出し、遠心分離(1,000g×10分)した上清を無水硫酸マグネシウムで脱水した。得られた抽出液1.75mlをヘッドスペースバイアル(10ml)に採取し、Ochiaiら<sup>4)</sup>の方法を参考にFEDH(Full-Evaporation-Dynamic-Headspace)法によりGC-MS/MSにおいて嗅ぎ分析を行った。におい嗅ぎで検知した香り(OID(Olfactory Intensity Device))により検知時間とシグナルの強度(4段階)及び長さを記録し、さらに香りの特徴を音声で録音した。それらの記録を基にクロマトグラムのMSスペクトル解析及びAroma Office2Dによる匂い成分のデータベース検索を行い、成分の推定とピークエリアを求めた。なお、分析は品種毎に行い、貯蔵日数の経過順(1日→15日→29日)とした。その他、分析条件等は以下のとおりである。

ダイナミックヘッドスペース装置: GESTEL DHS

Sampling phase / Incubation Temp. 80℃, Purge Volume 3000ml, Purge Flow Rate 100ml/min, Trap Adsorbent Tenax TA, Trap. Temp. 40℃.

Pre Purge phase / Incubation Temp. 30℃, Incubation Time 5min, Purge Volume 850ml, Purge Flow Rate 85ml/min, Trap. Temp. 40℃.

熱脱着装置: GESTEL MPS2/TDU/CIS4

Desorption Temp. 40℃(0.5ml)-720℃/min-260℃(3min), Desorption Flow 50ml/min(@20kPa), Desorption Mode Splitless, CIS4 Temp. 10℃(1.5min)-12℃/s-260℃(hold), CIS Liner TenaxTA packed liner, Injection Mode Split 1:1.

分析装置: Agilent 7890GC, Agilent 7975C MSD

Flow Rate: 3.5ml/min, Oven Temp. 250℃, Column DB-WAXTER (30m×0.25mm i.d. ×0.25µm thickness,

Agilent), Column Temp. 40 °C (3min)-10 °C /min-240 °C (17min), Split Ratio 3:1.2, Ion Source Temp. 230°C, Split Ratio Ditector MS:ODP=1:1

### 2. 3 果肉ペーストの色調測定

色調は、測色色差計(日本電色工業300A型)を用い、L\*値(明度)及びa\*b\*値(彩度)を測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 香氣成分の分析

香氣成分の分析結果を別表に示した。におい嗅ぎによるOIDシグナル(香りの強さ)は4段階(\*印が多いほど強い)で記した。検知した香氣成分のうち最も強度の高かったものは4成分あり、methional, maltol, 4-ethylguaiacol, vanillinと推定された。特にmaltol以降の3成分はその香りの特徴からクリの甘い香りを形成する主要成分と考えられ、同時に比較的高沸点の化合物であることから採肉後に再加熱工程を有する「栗きんとん」の風味(レトロネーサルアロマ、戻り香)形成に極めて重要な成分であると考えられた。次に比較強い香りとして検知された成分は2成分あり、薬品臭ならびにゴム様の臭いを呈する不快成分であるが、それぞれ2,5-dihydro-3,5-dimethyl-2-furanoneならびにβ-eudesmolと推定された。また、これら6成分はいずれの貯蔵期間でも強く感じられ、そのピークエリアに関して一部で夾雑成分の影響から算出が困難なものもあったが、一方的な増加もしくは減少はほぼ認められなかった。従って低温貯蔵が風味に与える影響は小さいものと考えられた。

### 3. 2 果肉ペーストの色調測定

果肉ペーストを測色した結果を図1に示した。各品種ともL\*値の低下が著しく、低温貯蔵が長くなるほど色調は黒ずむ傾向にあった。特に美玖里では著しいのに対し、えな宝月は29日貯蔵後も66以上を維持しており、他の品種に比べて明るい色を呈していた。一方、a\*値及びb\*値に関しては、美玖里の+b\*値(黄色)の低下がやや強く観られたが、著しい黄色の退色や褐変は認められなかった。従って、低温貯蔵が長くなるほど果肉色への影響は大きいですが、えな宝月に関しては他の品種よりもL\*値の低下が小さく、またスクロースの生成・蓄積に関して他の品種に比べて多い<sup>1)</sup>ことから長期の低温貯蔵に適すると考えられた。

## 4. まとめ

前報<sup>1)</sup>ではクリの低温貯蔵により果肉中にスクロースの生成・蓄積が進むこと、特にえな宝月ではそれが顕著であることを報告した。しかし風味及び果肉色へ与える影響は明らかでないため、その解明を試みた。香氣成分の分析の結果、甘い香りを呈し、「栗きんとん」の風味形成に重要な成分と考えられるmaltol, 4-ethylguaiacol, vanillin、さらには薬品臭を呈する2,5-dihydro-3,5-dimethyl-2-furanone、ゴム様の不快

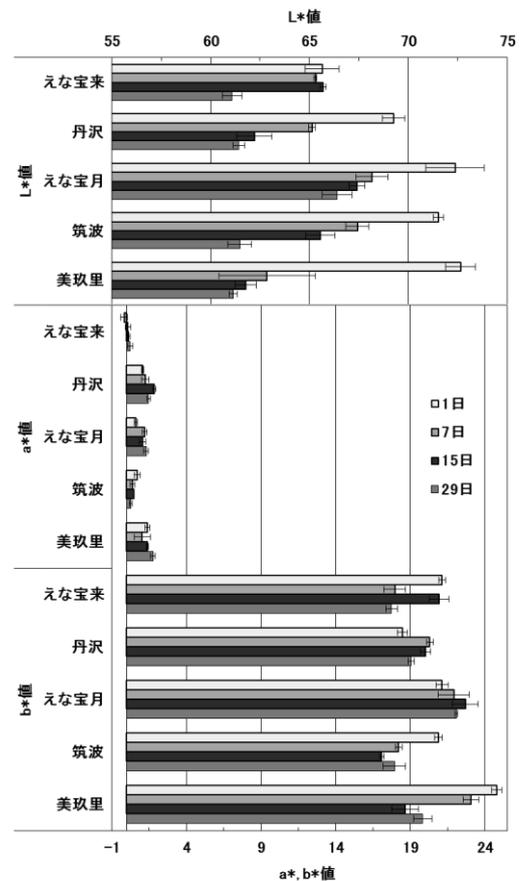


図1 果肉ペーストの測色結果

臭を呈するβ-eudesmoが主要成分と推定され、低温貯蔵に伴う一方的な増減はほぼ認められないことから風味への影響は小さいものと考えられた。一方、果肉色に関しては、L\*値(明度)の低下が著しく、低温貯蔵が長くなるほど色調は黒ずむ傾向にあったが、えな宝月に関しては29日貯蔵後もL\*値の低下が小さく、またスクロースの生成・蓄積に関して他の品種に比べて多い<sup>1)</sup>ことから長期の低温貯蔵に適した品種であると考えられた。

### 【謝 辞】

試料のクリを提供いただいた県中山間農業研究所中津川支所の磯村秀昭主任専門研究員に感謝いたします。

### 【参考文献】

- 1) 加島ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.10, pp.39-41, 2016
- 2) 菅原ら, 日本食品低温保蔵学会誌, 13(1), pp. 3-9, 1987
- 3) 中村ら, 日本食品科学工学会誌, 61(2), pp. 62-69, 2014
- 4) Ochiai *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 1240, pp.59-68, 2012

別表

No.	検知時間	香りの特徴	成分名	元化室A			丹沢			元化室B			筑波			養蚕里				
				1日	15日	29日	1日	15日	29日	1日	15日	29日	1日	15日	29日	1日	15日	29日		
1	12.7	甘い	pcymene	<5000	99711	101263	-	<5000	87788	<5000	130251	-	<5000	132948	<5000	73860	150292	101008	108619	
2	13.1	キノコ	unknown	92724	116995	122703	**	95665	121775	119778	**	84193	120184	130389	105880	97975	90001	107974	102135	97251
3	13.8	ホウゴクン	unknown	57084	72793	71666	**	37224	72092	108716	**	<5000	54589	70892	90166	80091	56416	95584	66218	72189
4	14.3	機械油	unknown	152719	204130	<5000	**	<5000	<5000	<5000	**	<5000	266880	253307	270504	264825	<5000	254388	265951	226823
5	15.8	焼き芋	unknown	2175884	2297586	2323375	-	254074	2547779	2509785	*	<5000	241488	2297284	2188594	2175787	2147224	2427095	2223938	2153235
6	16.2	味噌汁	methylal	76404	63798	51595	***	<5000	67163	52501	***	87825	29593	26173	96078	77957	51997	91527	<5000	<5000
7	17.1	カメムシ	thaspiarane A ?	273449	419740	434779	*	<5000	381809	253212	*	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	300818	605188	309541	499567
8	19.5	ハマミソ	phenylacetaldehyde	115177	<5000	<5000	*	<5000	308252	361805	*	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000
9	20.1	カメムシ/クワーン	cyclohexyl isothiocyanate ?	211845	226798	220520	*	246728	239989	219667	*	193020	208004	22341	202051	203799	205482	214571	200061	207308
10	20.4	臭い/酸臭	ketosaphorane	216788	282540	296629	*	<5000	281087	300722	*	270413	358409	302259	233801	155171	285425	283934	233513	364200
11	20.8	キノコ	α-murdiolene ?	<5000	<5000	<5000	*	<5000	<5000	315953	*	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	132959	202859	202859	<5000
12	21.4	ホウゴクン	(E)-4-oxohex-2-enal ?	<5000	<5000	154381	*	<5000	<5000	<5000	*	<5000	<5000	246584	161503	<5000	590190	1070151	327211	<5000
13	22.2	エタヌメ	3,5-trimethyl-2(5H)-furanone	1198239	593932	522298	-	123472	2309763	1979411	-	377871	645693	881919	1073958	780194	863373	1616035	1629226	933631
14	22.4	梅肉	2,2,4-trimethyl-1,3-dioxane ?	374342	<5000	376189	***	489618	441973	4889375	***	394689	441853	420210	380485	380285	319689	424893	367338	386384
15	23.0	薬品	2,5-dihydro-3,5-dimethyl-2-furanone	8983734	3389869	7900700	***	7955108	15377909	9035330	***	17386246	23107381	20714974	15184766	8038866	18898728	23862926	26639374	12129254
16	23.2	片栗粉	benzyl alcohol	**	**	**	**	113326	195594	120864	**	184240	132563	117047	138558	132491	140757	151417	129449	282626
17	23.4	甘い香り	dimethyl-2-methoxyhexane-1,6-dioate ?	447470	606583	<5000	*	<5000	<5000	<5000	*	530630	222680	288703	<5000	189566	<5000	191187	<5000	<5000
18	23.8	薬品臭	phenylethyl alcohol	244945	188672	51927	*	141457	107962	89216	*	217989	302380	152803	386588	229925	98517	270399	234273	84407
19	24.2	スモーク	unknown	<5000	666134	53927	*	<5000	<5000	<5000	*	575048	596537	769339	524473	550706	553328	804465	509877	546156
20	24.6	糊菓子	methyl	274582	<5000	72881	***	108072	<5000	<5000	***	944695	1112400	1028750	<5000	<5000	<5000	85566	1255601	693535
21	25.1	粉	phenol	136238	147956	169175	*	189941	150065	127698	*	141630	153301	139349	114985	129983	90526	121765	97976	94436
22	25.5	甘いワロースル	4-ethylguaiacol	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
23	26.2	臭い/機械油	(4-Methylthio) benzoic acid ?	<5000	<5000	<5000	*	<5000	<5000	<5000	*	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	97708	63355	18353
24	26.6	薬品	unknown	<5000	<5000	<5000	-	<5000	<5000	<5000	-	<5000	63170	20312	34586	15977	<5000	51772	44487	<5000
25	26.8	甘い/バナナ	1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline ?	56586	-	<5000	*	<5000	33686	<5000	*	32978	<5000	<5000	<5000	<5000	30854	37673	<5000	<5000
26	27.8	薬品/ムム-ホウゴクン	4-vinylguaiacol	*	-	*	*	334956	<5000	658376	*	401316	742236	716413	37582	357733	705877	475817	923989	<5000
27	28.2	ムム	β-eudesmol ?	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
28	28.5	クワーンのクワクワ	isoeugenol	**	**	**	**	<5000	<5000	<5000	**	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000	<5000
29	30.4	機械油	kaur-16-one ?	364516	277038	49825	*	<5000	<5000	23336	*	327455	94233	40069	<5000	61109	<5000	<5000	151673	<5000
30	32.7	バナナ	vanillin	903981	1114837	1037546	***	590034	1157448	820990	***	1186982	1087338	1122597	709408	586889	770118	923406	1068822	822117