

熟成技術によるクリ新品種の商品展開(第4報)

水谷恵梨、今泉茂巳、加島隆洋

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

Eri MIZUTANI, Shigemi IMAIZUMI and Takahiro KASHIMA

「栗きんとん」の品質向上を図る目的で、岐阜県オリジナルの新品種と主要慣行品種について、低温貯蔵と加熱加工を組み合わせた際の遊離糖類の生成¹⁾³⁾と、風味及び果肉色に及ぼす影響²⁾について検討を行ってきたが、貯蔵に伴い果肉の質感が粉質から粘質に変化していくことも明らかになった。前報²⁾では疎水性溶液であるペンタン・エーテルを使用し、GC-O/MSを用いた抽出方法で香り成分分析を行ったが、それでは抽出時に果肉がダマになりやすく、香り成分の変化を正確にとらえられない可能性があった。そのため、果肉の質感に影響を受けないようにする必要があり、親水性溶液のアセトンによる抽出方法を、抽出後の試料の状態や香り成分分析を行い比較検討した。その結果、貯蔵前後の香り成分の変化を確認するのに優れているのはアセトン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、近年需要が高まっている。しかし現在、県内のクリの生産量は全国第4位の810 t/年⁴⁾であるが国内全体の4%程度である。そのため、原料は他県のクリを用いることが多く、原料の供給や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のニーズが高まっている。このような背景から、主要慣行品種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」が県内中山間農業研究所により開発された。また、蒸して裏ごししたクリに砂糖を加えて炊き上げる際にクリの風味が減少するため、砂糖の使用を抑えたいという企業ニーズがあった。クリは低温貯蔵によりスクロースが増加すること⁵⁾、可食部に含まれるβ-アミラーゼの作用により、加熱調理中にマルトースが生成されること⁶⁾が報告されており、前報^{1)~3)}ではそれらを組み合わせた際の遊離糖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・蓄積が進むことを確認した。また、低温貯蔵により風味に及ぼす影響の検討も行い、風味への影響は小さいと考えられた。しかし、果肉の質感は貯蔵に伴い粘質に変化していき、貯蔵前後の質感には大きな差があることが明らかになった。風味に関する研究において、前報²⁾では疎水性溶液で脂溶性・水溶性の両方の香り成分を比較的抽出することのできるペンタン・エーテルを使用した抽出方法で香り成分分析を行ったが、特に貯蔵後の果肉では抽出の際にダマになりやすく、香り成分の抽出効率に影響する可能性があり、果肉の質感に影響を受けないようにする必要があった。そこで、親水性溶液で分散性のあるアセトン抽出液として使用し、貯蔵前後の香り成分の変化を確認するのに優れている抽出方法を比較検討した。

2. 実験

調製した試料を用いて、ダマの大きさやにおいの成分数、

におい嗅ぎ分析で強いにおいを呈した成分の貯蔵前後の強度を比較した。

2.1 試料

前報¹⁾で用いた試料の中でも貯蔵前後で果肉の質感の変化が最も大きい筑波を用い、下記の抽出法により得られた抽出液のうち1 mLを使用した。

2.2 試料調整

2.2.1 ペンタン・エーテルによる抽出

貯蔵1日目と29日目のクリ4 gと酸化防止剤を除去したジエチルエーテル4 mLとペンタン4 mLを20 mLのバイアルに入れ混合後、ペンタンを加え10分振盪した。ダマの大きさを確認後、遠心機で1,000 ×g・20℃の条件で10分間遠心分離し、無水硫酸マグネシウム1.6 gを入れた10 mLバイアルに上清をとり、一晚脱水した。

2.2.2 アセトンによる抽出

貯蔵1日目と29日目のクリ4 gとアセトン8 mLを20 mLのバイアルに入れ、10分振盪し、ダマの大きさを確認した。試料の入ったバイアルを、遠心機で1,000 ×g・20℃の条件で10分間遠心分離し、塩化ナトリウムを入れた10 mLバイアルに上清を回収後、さらに10分間振盪した。その後、もう一度遠心機で1,000 ×g・20℃の条件で10分間遠心分離し、無水硫酸マグネシウムを入れた10 mLバイアルに上清を回収し、一晚脱水した。

2.3 香り成分分析

ゲステル社におい分析システムによりGC-O/MS分析を行った。香り成分の捕集は、Solvent Extraction Full Evaporation Dynamic Headspace(SE-FEDHS)法⁷⁾で行った。ペンタン・エーテル抽出液およびアセトン抽出液の捕集条件は、表1、2の通りである。また、分析条件は表3の通りである。

表1 ペンタン・エーテル抽出液の香気成分捕集条件 (GERSTEL DHS)

Pre Purge Phase	
Incubation Temp.	40 °C
Incubation Time	5 min
Purge Volume	300 mL
Purge Flow Rate	50 mL/min
Trap Temp.	40 °C
Sampling Phase	
Incubation Temp.	80 °C
Incubation Time	0 min
Purge Volume	3000 mL
Purge Flow Rate	100 mL/min
Trap Adsorbent	Tenax TA
Trap Temp.	40 °C

表2 アセトン抽出液の香気成分捕集条件 (GERSTEL DHS)

Pre Purge Phase	
Incubation Temp.	40 °C
Incubation Time	5 min
Purge Volume	1000 mL
Purge Flow Rate	50 mL/min
Trap Temp.	40 °C
Sampling Phase	
Incubation Temp.	80 °C
Incubation Time	0 min
Purge Volume	3000 mL
Purge Flow Rate	100 mL/min
Trap Adsorbent	Tenax TA
Trap Temp.	40 °C

表3 分析条件

Thermal Desorption(GESTEL MPS2/TDU/CIS4)	
Desorp.Temp.	40°C(0.5min)-720°C/min-260°C(3min)
Desorp.Flow	50 mL/min ² 20 kPa
Desorp.Mode	splitless
CIS4 Temp.	20°C(1.5min)-12°C/s-260°C(48min)
CIS Liner	Tenax TA packed liner
Injection Mode	Split3:1.2(Low Split Mode)
Agilent 7890 GC	
Column	DB-WAXetr
	30 m×0.25 mm×0.25 μm
Column Temp.	40°C(3min)-5°C/min-240°C(18min)
Carrier Gas	He
Flow Rate	1.2 mL/min
Interface Temp.	250 °C
Agilent 5977B MSD	
Ion Source Temp	230 °C

Quad.Temp.	150 °C
Scan Range	m/z 28.7-350
Split Raio of Detectors	1:1

におい嗅ぎ分析は、OID(Odor Input Device)により感知したにおいの強さを4段階(表4)で評価し、同時ににおいの質を音声録音した。また、におい嗅ぎ分析は、分析者の技術的成熟度や当日の鼻の感度・幻嗅等の問題があるため、1試料につき3回分析を行い、2回以上においを感じた場合に「においを感じた」と判断し、においの強度は、感知したにおいのうち最も強く感じた結果を使用した。その後、においの強度が3以上の香気成分の推定を行った。

表4 においの強度の4段階評価

強度	判断基準
4	強くにおう
3	においの質がはっきりわかる
2	においの質はわかるが弱い
1	においはするが何のにおいか不明

3. 結果および考察

低温貯蔵1日目および29日目の各溶媒によるダマの大きさは図1、2のとおりである。

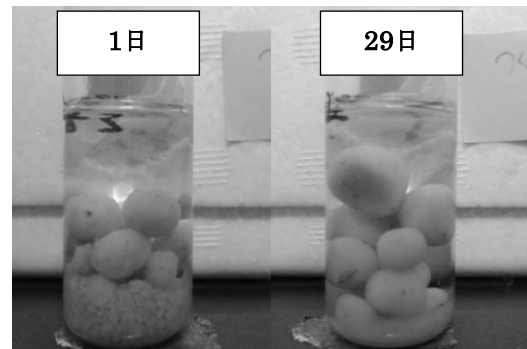


図1 ペンタン・エーテル抽出の貯蔵1日目および29日目のクリ

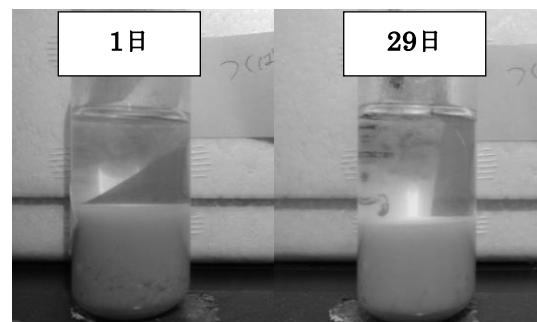


図2 アセトン抽出の貯蔵1日目および29日目のクリ

図1、2の結果より、ペンタン・エーテル抽出の場合は貯蔵日数にかかわらずダマができ、ダマの大きさは29日の方が大きくなった。また、29日目の抽出液の色は1日目の抽出液と比較すると、薄くなった。これはダマが大きくなることで全体の表面積が小さくなり、抽出効率が低下したためと推測した。一方、アセトンで抽出すると試料は粉状で、抽出液の色も大きな違いは見られなかった。以上のことから、果肉の質感による影響はアセトンによる抽出の方が少ないと考えられた。

次に、貯蔵1日目と29日目のクリの香気成分数を表5に、推定した香気成分を表6に示した。

表5 貯蔵1日目と29日目のクリを用いた各抽出法の香気成分数と強度

強度	ペンタン・エーテル		アセトン	
	1日	29日	1日	29日
4	4	2	8	8
3	35	19	54	44
2	49	35	26	46
1	9	18	9	8
Total	97	74	97	106

表6 クリの主要な香気成分のにおいの種類と強度

RT(min)	RI(min)	においの質	成分名	1日貯蔵		29日貯蔵	
				ペンタン・エーテル抽出 強度	アセトン抽出 強度	ペンタン・エーテル抽出 強度	アセトン抽出 強度
(16.26~16.33)		ポップコーン	unknown	4	3	3	3
17.418	1386	くさい	dimethyl trisulfide		3		4
19.578	1471	蒸しクリ	furfural	3	4	3	3
24.579	1679	くさい、納豆	2-methyl butanoic acid	3	4		4
30.897	1973	綿菓子	maltol	4	4	3	4
(31.1~31.39)		クリ	unknown		4		3
(32.19~32.59)		甘い、ジャム	furaneol	4	4	4	4
34.29	2148	フローラル	2-phenoxy ethanol	2	3		4
41.705	2580	バニラ	vanillin	4	3	4	4
42.837	2652	ツーンとする	acetovanillon	3	4	3	4
(43.07~43.6)		唾液	unknown	3	4	1	4

*RT, RI欄の(00.00~00.00)はOIDの強度ボタンを押していた時間

表5の結果より、貯蔵1日目の感知した香気成分を比較すると合計成分数は同じであるが、においの強度に違いがみられた。ペンタン・エーテル抽出では感知したにおいの半数以上が強度2以下であった。強度3以上の香気成分数を比較するとアセトン抽出で感知したにおいの成分数は、ペンタン・エーテル抽出の約1.6倍であった。貯蔵29日目において、ペンタン・エーテル抽出の合計成分数は貯蔵1日目に比べて減少しているのに対し、アセトン抽出は増加していた。またにおいの強度について、ペンタン・エーテル抽出では、強度2以下の成分数は強度3以上の成分数の約2倍であるのに対し、アセトン抽出では強度2以

下の成分数と強度3以上の成分数がほぼ同数であった。

表6の結果より、一方の抽出方法ではにおいを感知できなかった成分があり、dimethyl trisulfideは、アセトン抽出では感知したがペンタン・エーテルではにおいを感知しなかった。またペンタン・エーテルで抽出すると、maltolは貯蔵に伴いにおいの強度が低下しており、2-methyl butanoic acidや2-phenoxy ethanolにおいては、貯蔵1日目ではにおいを感知していても貯蔵29日目では感知していなかった。アセトン抽出の場合では、maltolは貯蔵前後でにおいの強度は変化しておらず、2-methyl butanoic acidや2-phenoxy ethanolにおいても貯蔵1日、貯蔵29日の両方でにおいを感知していた。つまり、貯蔵によりにおい強度が低下したわけではないと考えられた。以上のことから、ペンタン・エーテルは粘質試料では抽出効率が低下し、クリの低温貯蔵に伴う香気成分の変化を確認するには、アセトンのほうが優れていると推測した。

4. まとめ

前報²⁾では低温貯蔵が風味に及ぼす影響を調べるために、ペンタン・エーテル抽出により得られた抽出液を用いて香気成分を行った。しかし、貯蔵に伴いクリの果肉の質感が粘質に変化することが明らかになり、従来の抽出法では抽出の際にダマになりやすく、香気成分の抽出効率に影響する可能性があった。そこで果肉の質感に影響を受けず、貯蔵前後の香気成分の変化を確認するのに優れている抽出法を、溶媒にペンタン・エーテルとアセトンを用いて比較検討した。その結果、抽出後の試料を確認すると、ペンタン・エーテル抽出では大きなダマが生成し、貯蔵日数によってダマの大きさが異なるのに対し、アセトン抽出では試料は粉状になった。また、抽出液の色もダマが大きくなるほど薄くなっていた。

感知したにおいの成分数を比較すると貯蔵1日目の合計成分数は同じであるが、強度3以上の成分数がアセトン抽出のほうが多くなった。また、貯蔵29日目のにおいの成分数はアセトン抽出のほうが多くなり、各抽出法の強度2以下の成分数は、ペンタン・エーテル抽出では強度3以上の成分数との2倍、アセトン抽出ではほぼ同数となり、ペンタン・エーテル抽出のほうが感知したにおいが弱かった。また、主要な香気成分の中でも、アセトン抽出ではにおいを感知した成分でもペンタン・エーテル抽出では感知しない成分(dimethyl trisulfide、2-methyl butanoic acid、2-phenoxy ethanol)や、maltolのようにペンタン・エーテル抽出では貯蔵後にはにおいの強度が減少しているのに対し、アセトン抽出ではにおいの強度は変化しない成分もあった。このことから、ペンタン・エーテル抽出は粘質試料では抽出効率が低下するため、クリの低温貯蔵に伴う香気成分の変化を確認するには、アセトン抽出の方が優れていると考えられた。

以上の結果から、今後のクリの香気成分分析はアセトン抽出法を用いて実験を行うこととした。

【謝 辞】

試料のクリを提供いただいた岐阜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) 加島隆洋ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No. 10, pp. 39-41, 2016
- 2) 加島隆洋ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No. 11, pp. 32-33, 2017
- 3) 加島隆洋ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No. 12, 30-32, 2018
- 4) 農林水産省HP:
http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou_kazyu/#r
- 5) 菅原渉ら, 日本食品低温保蔵学会誌, 13(1), 3-9, 1989
- 6) 中村善行ら, 日本食品科学工学会誌, 61(2), pp. 62-69, 2016
- 7) 落合伸夫ら, アジレント/ゲステル食品香気分析セミナー