

漬物の発酵に由来する香りの研究（第3報）

岩佐 悟* 七字 育子* 磯 和美* 吉浦 貴紀*

1. はじめに

漬物用乳酸菌 HS-1 (図1, 以下 HS-1 とする) をスターターとして使用することで菌相を固定し, その他の発酵条件を管理することによる漬物の香りの制御技術開発と, 制御する香気成分の選定を行うことを目標として研究を行っている。既報¹⁾ 2)により, 菌相を固定する漬物製造条件の検討, 官能評価用語の選定, ヘッドスペースガスクロマトグラフィー質量分析計(以下, GC/MS とする)による漬物香気成分の分析条件の確立, GCで分離した成分の香りを直接嗅ぐことによる香気成分の選定を行った。

2. 目的

本年度は, 以下の目的で研究を行った。

1. 既報²⁾で選定した香気成分の標品による同定
2. 香気成分生成量を変化させる発酵条件の探索

3. 実験方法

3.1 選定した香気成分の同定

既報²⁾で選定した香気成分について, NIST ライブラリーとの照合に加え, 標品とのリテンションタイムの比較による同定を行った。

3.2 香気成分生成量を変化させる発酵条件の探索

既報¹⁾で決定した基本製造条件を元に, 基本製造条件④における HS-1 添加の有無, 発酵温度, 塩分・糖分・酵母エキスの添加量, 刻み方, 真空包装機 (榊TOSEI V-307GII) を用いた脱気処理の有無について検討した漬物 (表1) を製造した。次に, GC/MS による揮発成分の測定 (表2) を行い, 発酵条件の違いによる香気成分の生成量の違いに関するデータ収集を行った。

基本製造条件

- ①白菜を4つ割りにし, 水洗い
- ②白菜5kg に対し食塩1.5kg, 酢酸25ml, 水5Lを加えて10kgの重しを乗せ4時間下漬け(間に1回手入れ)
- ③流水で30分脱塩(内4回水換え)
- ④下漬け白菜450g:水50gの割合で配合し, その重量に対し塩1%, 酵母エキス0.1%, 酢酸ナトリウム0.5%, 及びHS-1を 10^5 CFU/g以上になるように添加して即席つけもの器(新輝合成(株)製 マミー 2.0型)(図2)に入れ, 20℃恒温機で発酵

表1 基本製造条件から変化させる条件

内容	条件
HS-1の添加	有り, 無し
発酵温度	10℃, 20℃, 30℃
塩分の添加	1%, 3%
糖分の添加	無し, 2%
酵母エキスの添加	無し, 0.1%
刻み方(図3)	4つ割り, 1.5cm刻み
脱気処理(図4)	有り, 無し

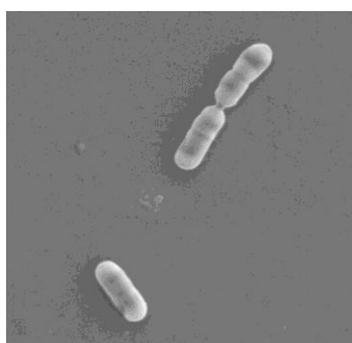


図1 乳酸菌 HS-1



図2 即席つけもの器



図3 刻み方 (左: 4つ割り, 右: 1.5cm刻み)



図4 脱気処理 (左: 真空包装器, 右: 処理した漬物[※])
 ※: この状態で即席つけもの器に入れて発酵

表2 GC/MS 分析条件

装置	S-trapHS 付き JMS-Q1050GC (日本電子株)
サンプリングモード	Trap mode
バイアルサイズ	22ml
試料量	1g (ミキサーで粉碎)
サンプリング温度	50°C
平衡温度・抽出回数	10分平衡後5回抽出し、再度5分平衡後、5回抽出
トラップ管	GL Trap1 (TENAX)
ドライバージ時間	2.5分
クライオ時間	-90°C 3分
カラム	InertCap Pure-WAX (60m×0.25mm (d.f. 0.50μm))
昇温条件	40°C (3min) →10°C/min →250°C (15min)
カラム流量	2ml/min
イオン化エネルギー	70eV
イオン源温度	200°C
GCTIF 温度	210°C
SCAN 範囲	m/z29-350
GC-0 の流量比	MS : におい嗅ぎ=2 : 8

4 結果及び考察

4.1 選定した香氣成分の同定

購入した標準物質, 14 成分について同定を行い, NIST ライブラリーとの照合で推定した成分と同一であることを確認した (表3)。

文献³⁾記載のマスパターンとの比較により, 既報²⁾で不明であったカラシ様ものにおいを持った成分を, 4-Pentenyl isothiocyanate と推定した。この成分は, 生鮮白菜の主要な風味成分として報告されている⁴⁾。

4.2 香氣成分生成量を変化させる発酵条件の探索

表1の発酵条件のうち, 揮発成分量に変化を与える条件を探索した。HS-1 添加の有無, 発酵温度及び脱気処理の有無の違いで, 以下の傾向がみられた。

- ・2,3-Butanedione は HS-1 の添加で増加, 低温で増加, 脱気を行うと減少する (図5)。
- ・Acetic acid は HS-1 の添加で増加し, 高温で増加, 脱気を行うと増加する (図6)。
- ・Hexanal, 2,4-Heptadienal は高温で増加, 脱気を行うと減少する (図7, 図8)。
- ・イソチオシアネート類は, 高温で減少する (図9)。

2,3-Butanedione, Acetic acid は主に乳酸菌が生成した⁵⁾と考えられるが, 温度, 真空処理の有無による生成量変化の理由については今後明らかにしてゆく必要がある。ピルビン酸代謝から予測すると好気条件で Acetic acid の生成が増加すると考えられる^{7), 8), 9)}が, 脱気処理により逆に増加している。

Hexanal, 2,4-Heptadienal は白菜中の別の部位にあるα-リノレン酸が酸化して生成する^{10), 11)}。発酵温度が高いと反応が促進され, 脱気すると酸素濃度が低下するために抑制されると考えられた。

イソチオシアネート類は白菜に含まれる辛子油配糖体が加水分解することで生成する⁴⁾。発酵温度が高いと生成速度が上昇し, 増加すると考えられたが, 逆に減少している。文献⁴⁾では, 塩漬白菜に加水分解酵素を加えてもイソチオシアネートの増加はなかったと報告されていることから, 発酵初期の段階で辛子油配糖体がなくなり, 生成したイソチオシアネートの安定性が高くなるほど低下し, 減少したと考えられた。

これらの成分の違いが最も大きくなるような条件で製造した漬物を比較すると, 10°C, 脱気有りでは浅漬に近いカラシのツンとした香りが, 10°C, 脱気無しではカラシのツンとした香りに加えて発酵感が, 30°C 脱気有ではすっきりとした酸臭が, 30°C 脱気無しでは時間の経過した野菜の香り (劣化臭) が感じられた (図10)。

HS-1 を添加した上で, 発酵温度及び脱気処理の有無 (酸素濃度) を制御することで, これらの香り成分を制御できると考えられた。

表3 選抜した香氣成分

同定した成分	表現されたにおい
Methanethiol (MS, RT)	硫黄系、漬物
Acetaldehyde (MS, RT)	すつとした、爽やか
Ethanol (MS, RT)	アルコール臭
2,3-Butanedione (MS, RT)	不快臭、ジアセチル臭
1-Penten-3-one* (MS)	焦げ臭、溶媒
2,3-Pentanedione* (MS)	チーズ様、香料
Acetoin* (MS)	溶媒、蒸れた
Hexanal (MS, RT)	青臭い、葉
5-Cyano-1-pentene (MS, RT)	重い
Allyl Isothiocyanate (MS, RT)	カラシ
cis-2-Penten-1-ol (MS, RT)	キノコ、海藻
cis-3-Hexen-1-ol (MS, RT)	すぐき、海苔、樹脂
Dimethyl trisulfide (MS, RT)	くさい漬物、硫黄系
Acetic acid (MS, RT)	酸臭
3-Butenyl isothiocyanate* (MS)	油、硫黄
4-Pentenyl isothiocyanate* (MS2)	カラシ
2,4-Heptadienal, (E,E)- (MS, RT)	異臭、生臭い
Butanoic acid (MS, RT)	酸、酢イカ
Heptyl isothiocyanate* (MS)	茎、不快臭
Hexanoic acid (MS, RT)	油揚げ

※は推定 MS: NIST ライブラリーのマスパターンと一致
MS2: 文献記載のマスパターンと一致
RT: 標品とリテンションタイムが一致

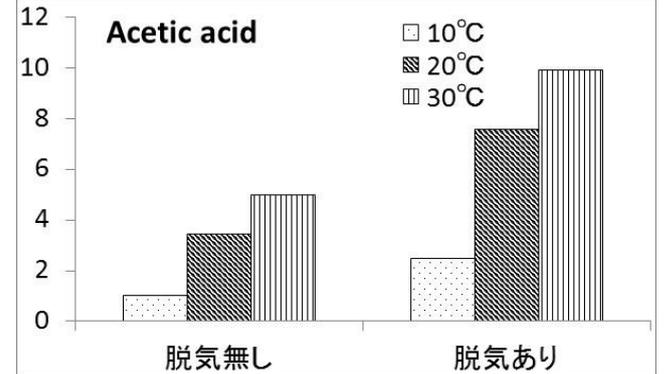
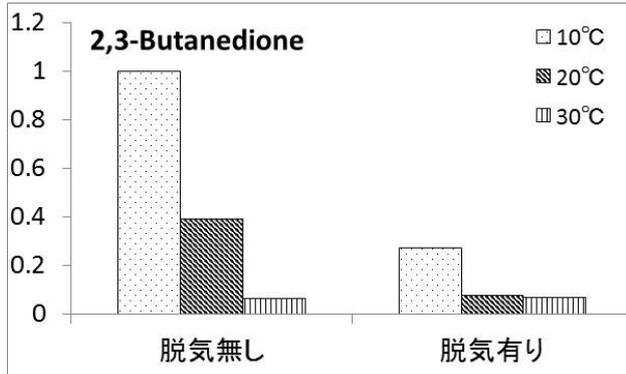
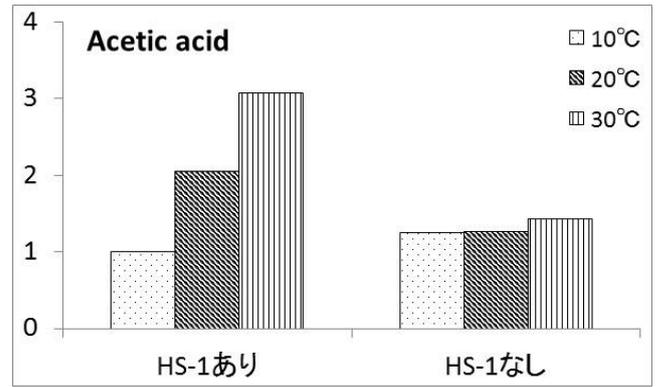
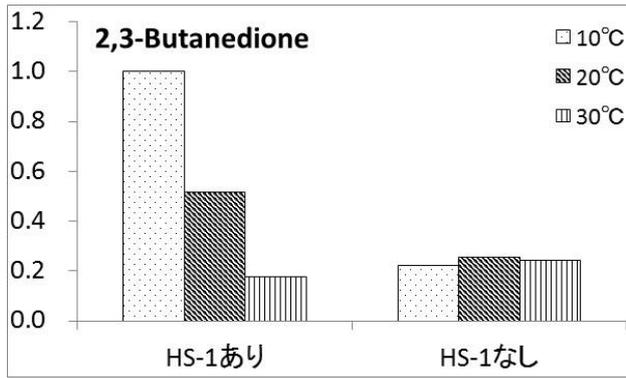


図5 発酵条件による 2,3-Butanedione の面積値*変化
*脱気無し、10°C条件区の面積値を 1 とした時の相対値

図6 発酵条件による Acetic acid の面積値*変化
*脱気無し、10°C条件区の面積値を 1 とした時の相対値

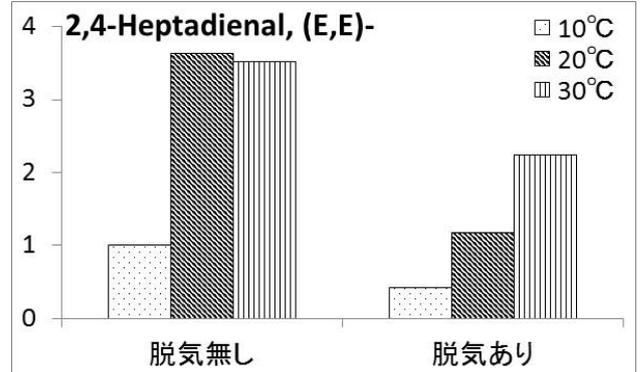
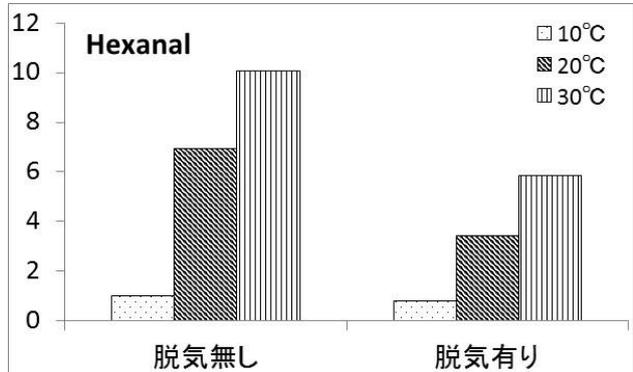
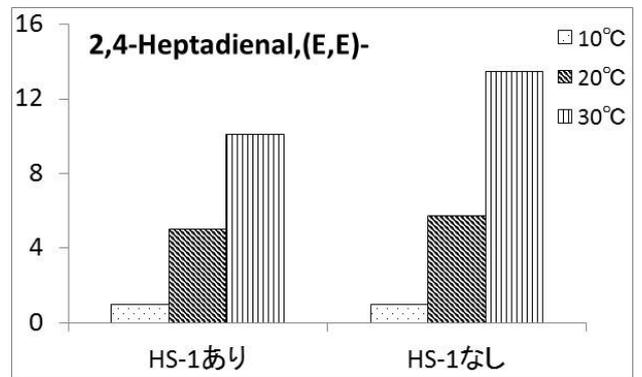
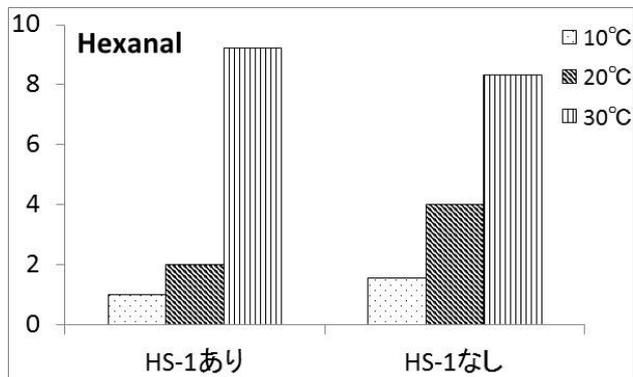


図7 発酵条件による Hexanal の面積値*変化
*脱気無し、10°C条件区の面積値を 1 とした時の相対値

図8 発酵条件による 2,4-Heptadienal, (E,E)- の面積値*変化

*脱気無し、10°C条件区の面積値を 1 とした時の相対値

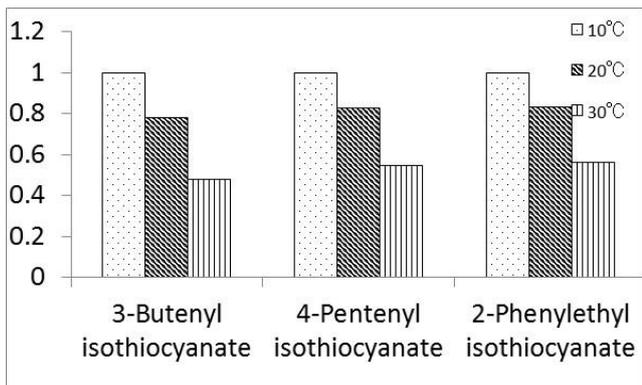


図9 発酵温度によるイソチオシアネート類の面積値※の変化

※脱気無し、10°C条件区の面積値を1とした時の相対値

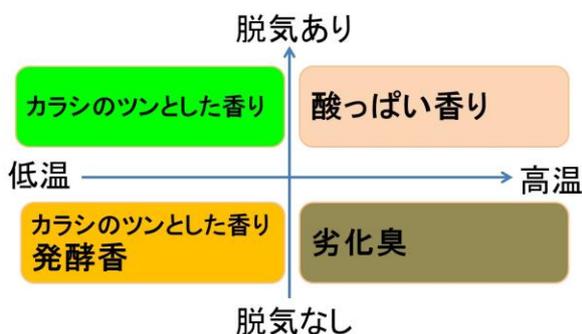


図10 HS-1 添加した場合の発酵条件による香り変化

5. まとめ

1. 既報²⁾で選定した香気成分について、標品とのリテンションタイムの比較をし、14成分について同定を行った。
2. 香気成分生成量を変化させる発酵条件の探索を行った。HS-1 添加の有無、発酵温度及び脱気処理の有無の違いで、以下の成分に傾向がみられた。
 - ・ 2,3-Butanedione はHS-1 の添加で増加、低温で増加、脱気を行うと減少する。
 - ・ Acetic acid はHS-1 の添加で増加、高温で増加、脱気を行うと増加する。
 - ・ Hexanal, 2,4-Heptadienal は高温で増加、脱気を行うと減少する。
 - ・ イソチオシアネート類は、高温で減少する。

6. 今後の課題

添加する菌の種類を変え、菌相を変化させた場合の香りの変化についてさらに研究を進める。

7. 謝辞

本研究は、文部科学省の特別電源所在県科学技術振興事業補助金により行ったものであり、感謝いたします。

8. 参考文献等

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告 vol141, 13 (2012)
- 2) 茨城県工業技術センター研究報告 vol142, 25 (2013)
- 3) 宇田靖・橋本啓・房相佑, 金子幸雄: 宇都宮大学農学部学術報告 20(1), 1-5, 2009-03
- 4) 前田 安彦, 小沢 好夫, 宇田 靖: 日本農芸化学会誌 Vol. 53 (1979) No. 8
- 5) 前田 安彦, 小沢 好夫, 宇田 靖: 日本農芸化学会誌 Vol. 53 (1979) No. 8
- 6) 石川 健一, 加藤 丈雄, 小宮 孝志: 日本食品科学工学会誌 Vol. 50 (2003) No. 9
- 7) 井上 喬: ジアセチル (幸書房) P43
- 8) 乳酸菌の科学と技術 (学会出版センター) 95
- 9) 乳酸菌とビフィズス菌のサイエンス (京都大学学術出版社) 130
- 10) 畑中 顯和: におい・かおり環境学会誌 Vol. 38 (2007) No. 6
- 11) 原 利男, 久保田 悦郎: 日本農芸化学会誌 Vol. 56 (1982) No. 8