

常陸牛の香り成分の研究

岩佐 悟* 飯尾 恒** 吉浦 貴紀*

1. はじめに

茨城県は、常陸牛を年間9千頭近く出荷する畜産県である。激しさを増す各県のブランドや産地間競争に打ち勝つため、常陸牛を核としたブランド力向上への取り組みが行われている。近年、消費者の嗜好は多様化しており、単なる霜降り肉というだけでなく、肉のおいしさを構成する要素である香りやジューシーさなどの新たな付加価値の創造が求められている。

しかしながらこれまで、肉を食べたときの口中の香り（フレーバーリリース）についての研究はなされておらず、また、常陸牛とその他の銘柄牛との香り成分の詳細な比較は行われてこなかった。

2. 目的

呼気ガス測定装置（プレスマス）、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計（以下、HS-GC/MSとする）（図1）、官能評価結果を比較することで、肉の香りに影響を与える香り成分の解明と、評価手法の開発を行う。さらに、常陸牛とその他の銘柄牛との香り成分の違いを明らかにする。

この研究は「フレーバーリリースプロファイリングと遺伝子解析を活用した肉のおいしさ向上に関する試験研究事業」として、畜産センター肉用牛研究所、畜産センター養豚研究所が取り組んできた事業の一部で、本年度より当センターも HS-GC/MS を用いた分析について参画することとなった。

本年度は、HS-GC/MS の分析条件を決定するためのデータ収集を行ったので報告する。



図1 センターの保有するHS-GC/MS

3. 研究内容

3.1 分析条件ごとの検出成分、面積値の比較

ヘッドスペース分析は、バイアル中で試料から気相（以後、HSとする）に揮発する成分を、HSごと分析する手法である。ヒトが嗅ぐのに近い条件で香気成分を分析できる¹⁾が、HSごと分析するため感度が低いという弱点がある。感度を向上させるには、揮発成分を含むHSを一度トラップ管等に吸着させて濃縮するか、サンプル加熱温度・時間を調整する方法がある。

本研究では、トラップ管としてTENAXを使用するこ

ととした。サンプル加熱は、温度が高いほど揮発成分のHSへの分配率は高く、また分配平衡に達する速度も速くなると考えられる。一方で、実際に食べる時の温度と異なる加熱条件では揮発成分の組成比が変わり、加熱により成分が変化する可能性がある。そこで、サンプル加熱温度、時間の違いによる測定値の変化と、保存中の成分変化についてデータ収集を行った。

サンプルは常陸牛のロース芯を厚さ4mmにカットしたものを使用した。ホットプレート上にテフロン加工したアルミホイルを敷いた状態で285℃に加熱し、表、裏を25秒ずつ焼いた後、再度表を5秒焼いたものをすり鉢で粉碎し、その1gを分析した。

3.1.1 サンプル加熱温度の検討

サンプル加熱温度を50℃、60℃、70℃、80℃の条件で、加熱時間20分で分析し、検出成分、面積値を比較した。その他の分析条件は表1の通り。

表1 HS-GC/MSの分析条件

装置	S-trapHS 付き JMS-Q1050GC (日本電子株)
バイアルサイズ	22ml
サンプル量	1g (すり鉢で粉碎)
トラップ管	GL Trap1 (TENAX)
クライオ時間	-90℃ 3分
カラム	InertCap Pure-WAX (60m×0.25mm (d.f. 0.50 μm))
昇温条件	40℃ (3min) →10℃/min →260℃ (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℃
SCAN 範囲	m/z29-350

3.1.2 サンプル加熱時間の検討

サンプル加熱温度70℃、時間を10分、20分、30分、40分で分析し、検出成分、面積値を比較した。

3.2 保存中の揮発成分の変化

加熱直後、及び20℃で50分、100分保存したサンプルを加熱温度70℃30分で分析し、検出成分、面積値を比較した。

4. 研究結果と考察

4.1 HS-GC/MSの分析条件の検討

4.1.1 サンプル加熱温度の検討

加熱温度が高いほど検出成分数は増加し、面積値も増大した（表2）。加熱温度80℃ではAcetic acidのピークが急速に増大し、分析後も装置内部に残存したため、加熱温度は70℃を上限とした。

表2 加熱温度による検出成分と面積値の変化

推定成分*	50℃	60℃	70℃	80℃
Methanethiol	Trace	Trace	333613	7709167
Acetaldehyde	2681704	7639492	47279032	119385336
Carbon disulfide	471253	644064	582044	1166908
Dimethyl sulfide	176200	174824	299526	519892
Propanal	Trace	222852	394664	644920
Acetone	3789892	5492033	11554056	32833742
Butanal	ND	Trace	44038	72352
Ethyl Acetate	Trace	74337	82787	108087
2-Butanone	Trace	395780	2065966	7947430
Butanal, 2-methyl-	75731	115423	216209	421179
Butanal, 3-methyl-	84815	159371	317508	707858
Isopropyl Alcohol	5954977	6727071	6731857	4025079
Ethanol	65777500	70610158	95662837	135965593
2,3-Butanedione	Trace	Trace	2750024	3998192
Pentanal	Trace	272548	576710	746741
Acetonitrile	188274	258723	320144	434918
2-Butenal	12038	55502	386495	145388
2,3-Pentanedione	Trace	Trace	44726	56316
Disulfide, dimethyl	ND	Trace	Trace	1233975
Hexanal	223096	1257532	2537525	1731085
1-Butanol	146467	225214	411538	78078
Heptanal	Trace	21063	55415	Trace
1-Pentanol	ND	Trace	428753	580209
Acetoin	1795791	3363233	6835256	16670597
Acetic acid	Trace	6089445	9743446	143032719
Formic acid	Trace	Trace	Trace	590510
Benzaldehyde	ND	ND	Trace	463584
Propanoic acid, 2-methyl-	Trace	Trace	Trace	214558
Propanoic acid, 2,2-dimethyl-	ND	Trace	Trace	361360
Butanoic acid	Trace	Trace	Trace	4156927
Butyrolactone	Trace	33964	55819	121079
Pentanoic acid	Trace	Trace	5446	380874
Hexanoic acid	Trace	Trace	17654	2323202
Heptanoic acid	ND	Trace	Trace	483534
Octanoic acid	ND	ND	Trace	5808178
Nonanoic acid	ND	ND	ND	1152851

※各ピークの質量数とNISTライブラリとの照合による

4.1.2 サンプル加熱時間の検討

加熱時間が長いほど検出成分数は増加し、面積値も増大した(表3)。加熱時間に伴う面積値の変化は、分配平衡のみが影響する場合には、面積値の上昇は平衡に達してからは上昇しなくなる。40分を経過しても増え続けるのは、まだ平衡に達していないか、加熱により揮発成分が生成していると考えられた。

表3 加熱時間による検出成分と面積値の変化

推定成分*	10分	20分	30分	40分
Methanethiol	69806	573016	1142530	3156678
Acetaldehyde	580518	51879855	93620315	105689869
Carbon disulfide	ND	Trace	586566	730046
Dimethyl sulfide	10339	165120	579654	586283
Propanal	343109	520214	700068	1846635
Acetone	6080962	13820529	22826932	29144810
Butanal	44149	67678	68336	179175
Ethyl Acetate	85407	95513	97212	116201
2-Butanone	451335	2554893	4481209	6551164
Butanal, 2-methyl-	117241	306949	332383	409066
Butanal, 3-methyl-	120883	388730	452157	640034
Isopropyl Alcohol	6824801	9533262	9813090	9745097
Ethanol	86263362	110831612	108686559	115854153
2,3-Butanedione	3836436	4672684	4609304	5106527
Pentanal	832067	1035718	907531	2504427
Acetonitrile	366473	426812	507724	442609
2-Butenal	16619	289851	909414	133858
Toluene	Trace	123422	141931	178857
2,3-Pentanedione	48408	54164	46292	76695
Disulfide, dimethyl	ND	Trace	Trace	219405
Hexanal	4575740	4443561	3381615	4943717
1-Butanol	178045	202540	189742	275691
Heptanal	62846	92982	106999	275107
1-Pentanol	750162	690767	522925	1361829
Acetoin	6203412	6929601	5838612	7544153
n-Caproic acid vinyl ester	Trace	Trace	Trace	311665
1-Hexanol	201937	181224	163197	341127
Acetic acid	Trace	Trace	Trace	3836654
Benzaldehyde	39616	113355	196592	304435
Butyrolactone	67797	71754	68393	73585

※各ピークの質量数とNISTライブラリとの照合による

4.2 保存中の揮発成分の変化

保存により一部成分の面積値が増大した(表4の黄色に色付けした成分)。増大した成分は、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類で、脂の酸化によると考えられた²⁾。

酸化反応は、高温になるほど急速に進行する。揮発を促すための加熱も、酸化反応を促進すると考えられた。加熱温度の上昇、時間の延長による検出成分数、面積値の上昇は、HSへの分配率の向上、分配平衡によるものに加えて、脂の酸化による揮発成分の生成も起きていると考えられた。

表4 保存による検出成分と面積値の変化

推定成分*	保存無し	20℃保存50分	20℃保存100分
Methanethiol	1375801	1177761	1142530
Acetaldehyde	88810876	82591216	93620315
Carbon disulfide	776714	499422	586566
Dimethyl sulfide	581928	529517	579654
Propanal	281433	470733	700068
Acetone	23516782	21651071	22826932
Butanal	39170	51196	68336
Ethyl Acetate	85937	90736	97212
2-Butanone	4554587	4345808	4481209
Butanal, 2-methyl-	347512	298910	332383
Butanal, 3-methyl-	462489	400503	452157
Isopropyl Alcohol	9604406	9731348	9813090
Ethanol	114160015	112479686	108686559
2,3-Butanedione	5341653	4831695	4609304
Pentanal	333194	561347	907531
Acetonitrile	428296	420593	507724
2-Butenal	401613	662917	909414
2,3-Pentanedione	Trace	Trace	46292
Disulfide, dimethyl	Trace	Trace	504598
Hexanal	1228759	2187737	3381615
1-Butanol	189123	182010	189742
Heptanal	50084	68277	106999
1-Pentanol	206275	347326	522925
Acetoin	6641501	6362675	5838612
Butyrolactone	75609	73418	68393

※各ピークの質量数とNISTライブラリとの照合による

5. まとめ

HS-GC/MS分析におけるサンプル加熱温度、時間の違いによる測定値の変化と、保存中の成分変化についてデータ収集を行い、以下が明らかになった。

1. 加熱温度を50℃, 60℃, 70℃, 80℃に上昇させると、検出成分数、面積値は増加した。揮発成分のHSへの分配率向上に加え、脂の酸化による揮発成分が生成していると考えられた。
2. 加熱時間を10分, 20分, 30分, 40分に延長すると、検出成分数、面積値は増加した。分配平衡に達していないのではなく、加熱中に揮発成分が生成していると考えられた。
3. 20℃で50分, 100分保存すると、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類が増加した。脂の酸化によると考えられた²⁾。

6. 今後の課題

焼いた常陸牛は非常に酸化しやすく、分析時の加熱や、保存により容易に変化することが分かった。今後は、焼いた後のサンプルは速やかに分析し、加熱温度は低く、加熱時間は短く設定したうえで、トラップ管への濃縮により必要な感度を得る分析条件の開発を行う予定である。

7. 参考文献等

- 1) 菅原悦子・保坂由貴子：日本家政学会誌, 60, 54 (2009)
- 2) 松石 昌典, 久米 淳一, 伊藤 友己, 高橋 道長, 荒井 正純, 永富 宏, 渡邊 佳奈, 早瀬 文孝, 沖谷 明紘：日本畜産学会報, 75, 409 (2004)