

運転データ解析による乾式メタン発酵のガス発生量予測

長谷見 健太郎, 高原 茂幸, 多田 幸弘, 町川 和倫*, 金城 寿人*

各種のごみを発酵させてバイオガスを得る乾式メタン発酵は、これまで熟練者が経験的にごみの投入量などの運転を判断していた。本研究では、過去の運転データ解析を通じて、各種のパラメーターがバイオガスの発生量にどのような影響を及ぼすのかを検証した。統計やAI等の手法を使ってモデルを構築し、投入したごみから得られるバイオガスの量を高精度で予測できることを示した。

1 緒言

各種のごみを発酵させ、エネルギーとなるバイオガスを得る乾式メタン発酵は、安定的な運転・制御技術が確立されていない。そのため目的のバイオガス量を得るためには、熟練者が施設の運転データや汚泥成分等をもとに、投入する廃棄物の量や割合、汚泥引抜量などを逐次判断してオペレートしているのが現状である。昨今の労働力不足や働き方改革等の背景から、今後は、非熟練者であっても安定かつ高効率に運用できる仕組みが求められている。

この課題を解決するため、本研究では、オペレーターが経験的に判断している施設の運転データから、バイオガス発生量の予測を行うことを目指した。施設の運転データがバイオガス発生量に及ぼす影響を統計やAI等の手法を用いて解析し、運転に関するパラメーターを入力値としたバイオガス発生量の予測モデルを構築した。

2 データについて

乾式メタン発酵のプロセスにおいて得られるデータには、投入に関するデータ、発酵槽の運転や状態に関するデータ、そして、出力に関するデータなどがある。投入に関するデータは、ガスの発生量に直接影響を及ぼす重要なパラメーターである。主要なパラメーターは以下の表1のとおりである。

表1 投入に関するパラメーター

パラメーター	単位	解説
一般可燃ごみ	ton	選別済みの一般可燃ごみ
紙ごみ	ton	紙ごみ
固形状ごみ	ton	固形物汚泥(有機汚泥・動植物性残渣の混合物)
液状ごみ	m ³	液状廃棄物
蒸気	ton	メタン発酵槽の加温に用いた蒸気量

発酵槽の運転や状態に関するデータは、投入ポンプや排出ポンプの運転時間や量に関するパラメーター、槽内の容量、温度といった状態に関するパラメーターからなる。これらは投入からガス発生までの中間状態

を表していると考えられる。このようなデータは、投入パラメーターと相関がある場合が多い。たとえば、ごみの投入量が多い日は、運転時間が長い、などである。このように相互に相関する変数をとともAI等の入力に使用すると、予測性能が低下する恐れがある。そのため、運転や状態に関するデータは入力に使用しなかった。

出力に関するデータは、予測したいパラメーターであるバイオガス発生量や、発酵残渣と呼ばれる発酵槽から引き抜かれる汚泥の量といったパラメーターからなる。主要なパラメーターを以下の表2に示す。

表2 出力に関するパラメーター

パラメーター	単位	解説
バイオガス発生量	Nm ³	バイオガス発生量
発酵残渣	ton	メタン発酵層上部から引き抜かれる汚泥の量。

2.1 主要データの基本的性質

各種ごみおよび蒸気の投入量と、ガスの発生量の可視化を行う。以下の図1は、2020年1月の投入量およびガス発生量のプロットである。横軸は日で、各投入量はグラフの左側縦軸、ガス発生量はグラフの右側縦軸に対応している。ごみとガスの名称はそれぞれ英単語で記述されており、以下のとおり対応している。

- 一般可燃ごみ … combustible
- 紙ごみ … paper
- 固形状ごみ … solid
- 液状ごみ … liquid
- 蒸気 … vapor
- ガス … gas

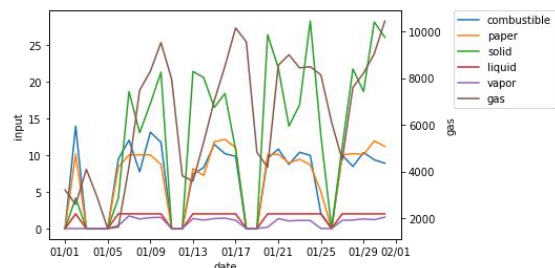


図1 2020年1月の各種投入量とガス発生量

* 株式会社富士クリーン

図1から以下のようなことが考えられる。

- (1) 投入量はある程度周期的に0になる
 - 運休日は投入量が0になる
- (2) 投入量が0の日でも、ガス発生量は0にならない
 - 前日までに投入したごみが複数日にわたってガスを発生する
- (3) 投入量が多い日に、必ずしもガス発生量が多いとは限らない
 - ごみ投入後すぐにガスが発生するとは限らない

(2)と(3)に関して確かめるために、各種の投入量とガス発生量の相関係数を求める。投入量に関しては、ガスが発生した当日だけでなく、6日前～1日前の投入量も含める。相関係数をヒートマップとして可視化したものが図2である。縦軸の0～6は、それぞれ投入日から6日前を表し、横軸が投入物の種類である。図の右側にあるカラーバーにしたがって、相関係数が色分けされている。ここで相関係数とは、パラメーター同士がどれくらい関連しているかを表す値で、-1から1までの値となる。相関係数が1の場合、パラメーター同士はプラスの相関であり、片方の値が増加にしたがって、もう片方の値も増加する。相関係数が-1の場合はマイナスの相関であり、片方の値が増加すると、もう片方の値は減少する。相関係数が0の場合は、それぞれのパラメーターは関係なく挙動する。図2より、1日前に投入した紙ごみ(paper)は0.77と高い相関係数が出ている。これは1日前の紙ごみが、当日のガス発生量とプラスの相関が強いことを表している。またその他のごみも、種類によって当日から数日前までプラスの相関が出ている。蒸気はガス発生量とは直接の関係がなく、加温に用いているため、相関係数としては0に近く、相関があまりないことがわかる。

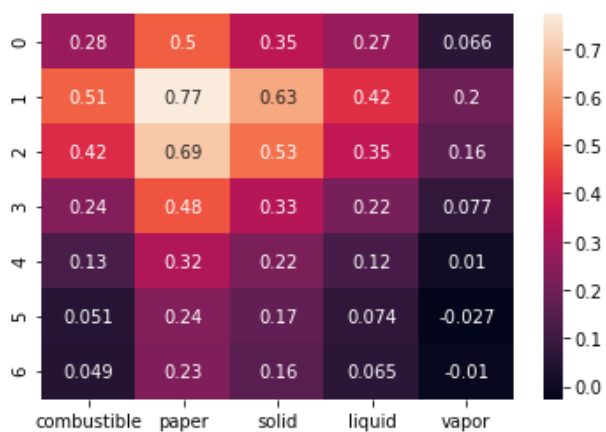


図2 各種投入量とガス発生量の相関係数

3 解析手法

本研究では、統計的手法である重回帰分析と、AI的手法である勾配ブースティングを解析手法として用いている。本章ではこの2つの手法について説明する。

3.1 重回帰分析

重回帰分析は、たとえば各廃棄物の投入量を入力(x_n)、ガス発生量を出力(y)として、その関係式を解析する手法である。例として、入力を以下のようにしたとする。

- x_1 ... 一般可燃ごみの投入量
- x_2 ... 紙ごみの投入量
- x_3 ... 固形状ごみの投入量
- x_4 ... 液状ごみの投入量

この場合、以下の関係式、つまり係数 a, b, c, d, e を解析する。

$$ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 + e = y$$

本手法は、後述する勾配ブースティングやディープラーニング等のAI手法に比べ、複雑な表現をすることが困難である。一方で、各ごみの入力量に対する係数、つまりガスがどれくらい発生するかという数値を得られるため、入力と出力の関係が理解しやすいというメリットがある。

3.2 勾配ブースティング

勾配ブースティングはAIを活用した手法で、本研究では勾配ブースティング決定木を使用した。本手法の基礎技術である決定木分析は、条件分岐を重ねることで決定木というものを作成して予測を行う手法である。決定木分析では、条件分岐を増やせばもとのデータ群でより誤差を少なくすることができる。一方で、もとのデータ群に過剰に適合しすぎてしまい、新しいデータにうまく適合できないことがある。AIにおいては、これを学習データへのオーバーフィッティングという。このようなオーバーフィッティングが起こりにくく、さらに精度を高める手法として、勾配ブースティング決定木が開発された。

勾配ブースティング決定木は、通常の決定木分析に比べて以下のような特徴がある。

- (1) 決定木を複数作成し、それらを組み合わせて予測を行う
- (2) 目的となる値(ガスの発生量)そのものではなく、作成した決定木の誤差を予測する

勾配ブースティング決定木を数式で表現すると、以下のようなになる。なお数式における関数 L は、たとえば誤差などの最小化したい目的関数である。

- (1) 予測 F_0 をある定数とする

$$F_0 = \operatorname{argmin}_y \sum_{i=1}^n L(y_i, y)$$

- (2) n 個のデータに対して誤差 r を計算する

$$r = - \left[\frac{\partial L(y_i, F(x_i))}{\partial F(x_i)} \right]_{F(x)=F_{m-1}(x)} \quad \text{for } i = 1, \dots, n$$

- (3) 誤差を予測する決定木 $h_m(x)$ を構築する

- (4) 学習率 γ_m を用いて、新たな予測値 $F_m(x)$ を得る

$$F_m(x) = F_{m-1}(x) + \gamma_m h_m(x)$$

勾配ブースティングは、重回帰分析に比べて表現力が高く、複雑なデータに対しても高い精度を得ることのできる強力な手法である。しかし、重回帰分析で得ることのできる係数は、勾配ブースティングでは計算できない。したがって直感的な理解のしやすさは、重回帰分析のほうが高いといえる。

4 ガス発生量の予測

4.1 データの選択

投入に関するデータのうち、蒸気は直接ガスの発生に寄与するわけではなく、メタン発酵槽の温度を上げるために使われている。2. 1の結果からも、蒸気とガスの発生量との相関は低い。これらのことより、入力から蒸気パラメーターは除外した。したがって入力に使用するパラメーターは、一般可燃ごみ、紙ごみ、固形状ごみ、そして液状ごみの4つである。2. 1より、ある日のガス発生量は、その当日だけでなく、それ以前からのごみの投入量が影響していると考えられる。そこで、6日前から当日までの各ごみ投入量を、入力に採用することとした。

4. 2 評価指標

ガス発生量予測の精度の指標となる数値として、決定係数(R^2)、平均絶対誤差(MAE)、および平均平方二乗誤差(RMSE)を用いる。

R^2 は、モデルがどれくらい真値にあてはまっているかを表す数値で、0から1までの値をとる。1に近いほど、モデルがよくあてはまっていることを表す。数式で表すと以下のとおりである。数式中の y_i は真値、 \hat{y}_i は予測値、そして \bar{y}_i はすべての y_i の平均値である。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}$$

MAEは、誤差の絶対値の平均をとった値である。言い換えれば、一度の予測でどれくらい誤差が発生するかの平均値である。数式は以下のとおりである。

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n (|y_i - \hat{y}_i|)}{n}$$

RMSEはMAEに近い概念で、誤差の絶対値ではなく、誤差の2乗の平均値をとった値である。1回の予測誤差が大きい場合、RMSEはMAEに比べて大きい値となる性質がある。数式は以下のとおりである。

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

4. 3 各解析手法による予測性能の検証

データは2019年1月から2020年12月までの期間がある。過去のデータを用いて、未来のガス発生量を予測できるかを検証するために、データを2つの期間に分割して検証することとした。具体的には、2019年1月から2019年12月までのデータを用いてモデルを学習させ、そのモデルが2020年1月から2020年12月の期間をどれだけ正しく予測できたかを検証した。

4. 3. 1 重回帰分析

重回帰分析は3. 1で説明したように、各ごみ投入量の係数を求める解析手法である。ここでは6日前から当日までのごみ投入量を用いて、ガス発生量を推測するための、以下の計算式を解析した。

$$y = a_0x_{c_0} + b_0x_{p_0} + c_0x_{s_0} + d_0x_{l_0} + \dots + a_6x_{c_6} +$$

$$b_6x_{p_6} + c_6x_{s_6} + d_6x_{l_6} + e$$

y : ガス発生量

$x_{type\ day}$: ごみ投入量

$type$: ごみの種類

c : 一般可燃ごみ

p : 紙ごみ

s : 固形状ごみ

l : 液状ごみ

day : 何日前の投入か。当日の投入は0、6日前の投入は6

$a_{day}, b_{day}, c_{day}, d_{day}, e_{day}$: 係数

前述の式によって求められる y の予測値と、実際のガス発生量である y の真値の誤差が、学習期間のデータにおいて最も小さくなるように、それぞれの係数は解析される。解析後の最適な係数で求めたガス発生量の予測値をpred、真のガス発生量をgasとして、学習期間を図3、予測期間を図4にそれぞれプロットした。図4から、学習で使用していない、つまり未来のデータであっても、予測ができそうであることがわかる。またそれぞれの期間における評価指標を以下の表3に示す。

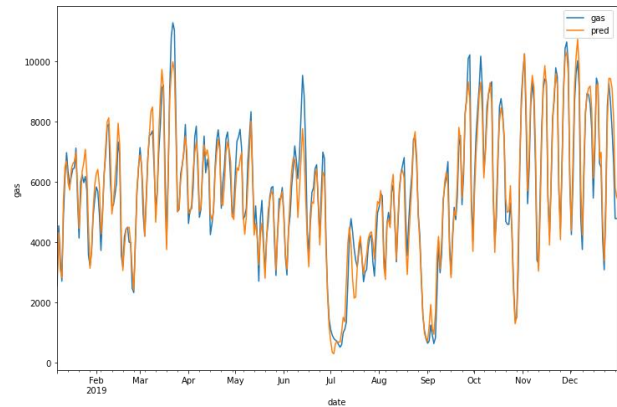


図3 重回帰分析・学習期間のプロット

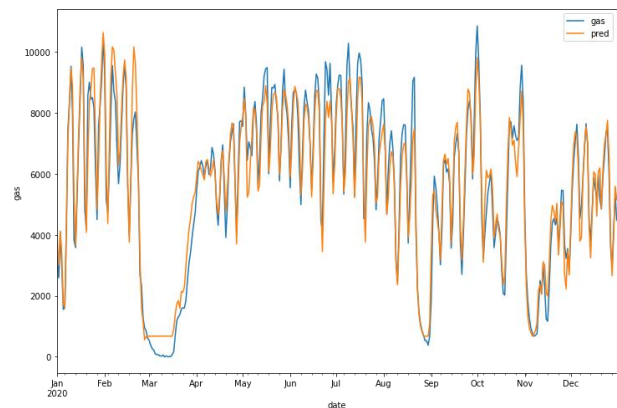


図4 重回帰分析・予測期間のプロット

表3 重回帰分析による予測の評価指標

指標	学習	予測
R ²	0.947	0.942
MAE	394.2	506.2
RMSE	521.5	648.1

4. 3. 2 勾配ブースティング

重回帰分析モデルと同様に2019年1月から2019年12月のデータを学習させ、予測値と真値をプロットしたものを図5に、また同じモデルで2020年1月から2020年12月を予測させたプロットを図6にそれぞれ示す。図6から、学習で使用していない、つまり未来のデータであっても、予測ができそうであることがわかる。またそれぞれの期間における評価指標を以下の表4に示す。

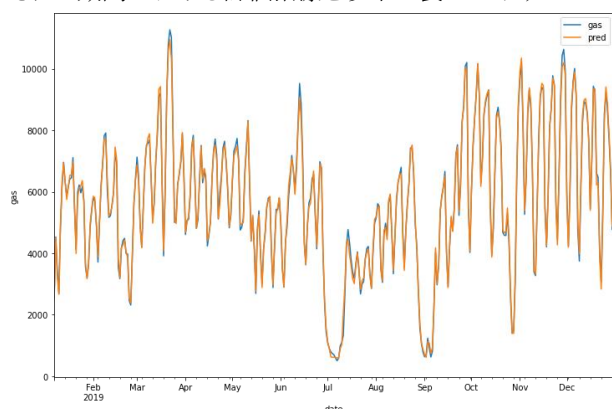


図5 勾配ブースティング・学習期間のプロット

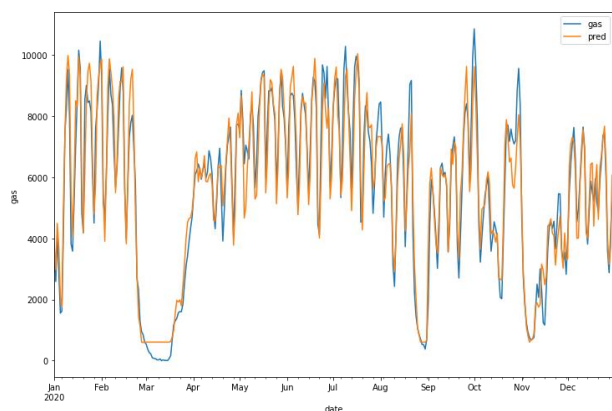


図6 勾配ブースティング・予測期間のプロット

表4 勾配ブースティングによる予測の評価指標

指標	学習	予測
R ²	0.996	0.931
MAE	108.5	549.2
RMSE	145.9	708.0

4. 4 解析手法の比較

ここまで検証した解析手法をまとめると表5のようになる。表5より、学習期間においては勾配ブースティングが高い精度を示している。一方で予測期間を見ると重回帰分析のほうが精度が高い。このことから、勾配ブースティングは学習に与えられたデータにオーバーフィッティングしていると考えられる。したがってガ

ス発生量の予測手法としては重回帰分析のほうがより適しているといえる。

表5 解析手法の比較

指標	重回帰分析		勾配ブースティング	
	学習	予測	学習	予測
R ²	0.947	0.942	0.996	0.931
MAE	394.2	506.2	108.5	549.2
RMSE	521.5	648.1	145.9	708.0

5 誤差解析によるモデルの精度向上

5. 1 誤差解析

重回帰分析による解析精度をさらに高めるために、モデルの誤差を検証することとした。全期間のデータを用いて重回帰分析の係数を最適化し、式から得られた値と真の値の誤差を週ごとに足し合わせたところ、誤差の変動に季節性のようなものがあることが確認された。そこで気温の統計データが存在する地域で、発酵槽の設置されている場所(標高221m)に条件に近い高松空港付近(標高185m)の平均気温と誤差を重ねてプロットしたものが図7である。図7において青線が誤差を週ごとに足し合わせたもの、また赤線が高松空港付近の平均気温である。このとき誤差と平均気温 e との相関係数は0.472であった。図7および相関係数の値から、誤差と気温にある程度の相関が見られることがわかった。

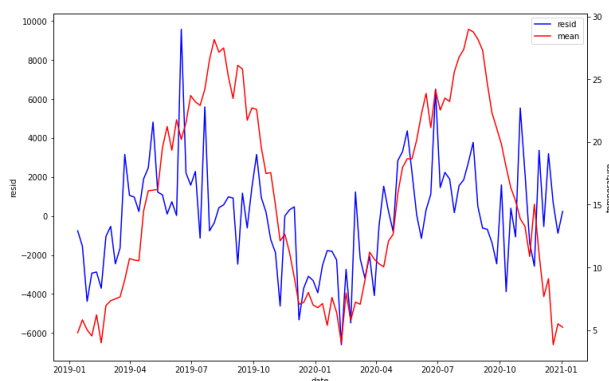


図7 週ごとのモデルの誤差と、週の平均気温

5. 2 気温を考慮したモデル

週の平均気温と誤差にある程度の相関が見られることがわかったため気温の要素を重回帰分析に取り入れることを考えた。このとき、単純に気温を各種のごみ投入量などと同様なパラメーターにすることはできない。なぜなら気温そのものがバイオガスを発生させるわけではないためである。そこで、ごみ投入量の係数として利用することを検討した。未来の気温はわからないため、気温の値をそのまま取り入れることはできない。そのため1年を気温の大小で区切って使うことを考えた。高松空港付近の2003年から2010年の平均気温データ¹⁾から、以下のルールにしたがって1年を3パターンに分割した。

- cold: 平均気温が10度未満 (1, 2, 3, 12月)
- middle: 平均気温が10度以上, 20度未満 (4, 5, 10, 11月)

・hot: 平均気温が20度以上 (6, 7, 8, 9月)
 そして4. 3. 1で示した重回帰分析の式を, 以下の
 ように拡張した. これを気温考慮モデルと呼ぶ.

$$y = t_{cold_0}(a_{cold_0}x_{c_0} + b_{cold_0}x_{p_0} + c_{cold_0}x_{s_0} + d_{cold_0}x_{l_0}) + t_{middle_0}(a_{middle_0}x_{c_0} + b_{middle_0}x_{p_0} + c_{middle_0}x_{s_0} + d_{middle_0}x_{l_0}) + t_{hot_0}(a_{hot_0}x_{c_0} + b_{hot_0}x_{p_0} + c_{hot_0}x_{s_0} + d_{hot_0}x_{l_0}) + \dots + t_{cold_6}(a_{cold_6}x_{c_6} + b_{cold_6}x_{p_6} + c_{cold_6}x_{s_6} + d_{cold_6}x_{l_6}) + t_{middle_6}(a_{middle_6}x_{c_6} + b_{middle_6}x_{p_6} + c_{middle_6}x_{s_6} + d_{middle_6}x_{l_6}) + t_{hot_6}(a_{hot_6}x_{c_6} + b_{hot_6}x_{p_6} + c_{hot_6}x_{s_6} + d_{hot_6}x_{l_6}) + e$$

y: ガス発生量
 temp: cold, middle, hotのいずれか
 day: 何日前の投入か. 当日の投入は0, 6日前の投入は6

t_{temp_{day}}: dayにあたる日がtempの期間内であれば1, そうでなければ0

x_{type_{day}}: ごみ投入量

type: ごみの種類
 c: 一般可燃ごみ
 p: 紙ごみ
 s: 固形状ごみ
 l: 液状ごみ

a_{temp_{day}}, b_{temp_{day}}, c_{temp_{day}}, d_{temp_{day}}, e: 係数

5. 3 気温考慮モデルの予測性能の検証

4. 3と同様にデータを学習期間と予測期間に分割し, 学習期間のデータを用いて気温考慮モデルの係数を最適化した. 解析後の最適な係数で求めたガス発生量の予測値をpred, 真のガス発生量をgasとして, 学習期間を図8, 予測期間を図9にそれぞれプロットした. 図9から, 気温考慮モデルも他の手法と同様に, 未来の期間の予測ができそうなことがわかる. 次に各種の評価指標を表6に示す. 4. 3. 1で定義した重回帰分析のモデルを基本モデルと記し, 気温考慮モデルと並べて示した. 学習期間と予測期間のいずれにおいても気温考慮モデルの精度が高いことがわかった.

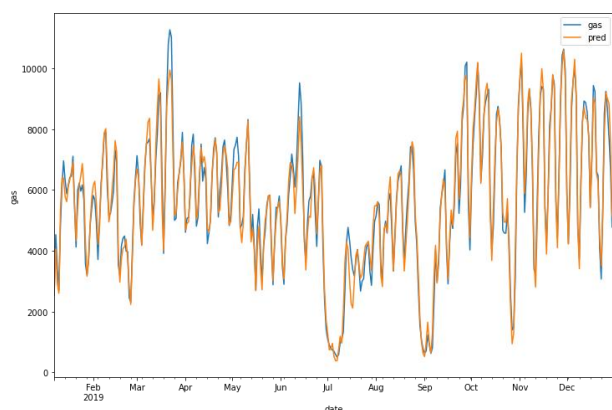


図8 気温考慮モデル・学習期間のプロット

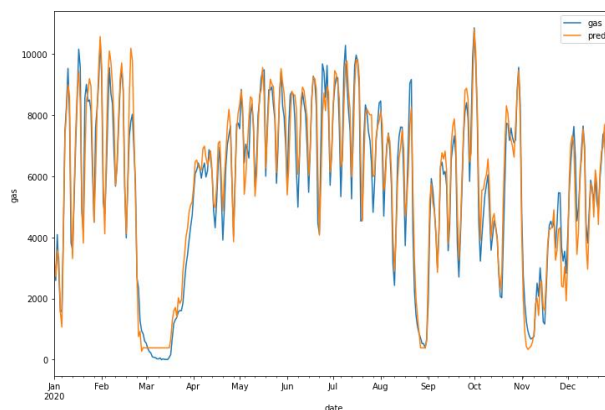


図9 気温考慮モデル・予測期間のプロット

表6 基本モデルと気温考慮モデルの比較

指標	基本モデル		気温考慮モデル	
	学習	予測	学習	予測
R ²	0.947	0.942	0.965	0.943
MAE	394.2	506.2	324.1	500.1
RMSE	521.5	648.1	424.2	642.0

誤差の解析においては週ごとの誤差値を用いたため, モデルの週ごとの評価指標も検証した. 基本モデルの結果と合わせて表7に示す. 表7から, 気温考慮は週ごとの精度に関して, 基本モデルよりも明らかに改善することがわかった.

表7 基本モデルと気温考慮モデルの比較 (週ごと)

指標	基本モデル		気温考慮モデル	
	学習	予測	学習	予測
R ²	0.961	0.964	0.981	0.975
MAE	1828.9	2600.5	1310.3	2071.7
RMSE	2463.7	3127.5	1735.1	2611.6

6 結言

乾式メタン発酵の各種の運転データがバイオガス発生量に与える影響について, 様々な解析を通して検証を行った. ごみを投入した当日だけでなく数日にわたってバイオガスが発生することを確認し, このことを考慮したパラメーターを入力とした重回帰分析モデルと勾配ブースティングモデルを構築し, どちらも高い精度で予測ができることを示した. さらに予測精度で優位であった重回帰分析モデルについては誤差と気温との相関を発見し, 気温を取り入れたモデルを構築することで, さらなる精度の向上を実現した. 本研究の解析や構築したモデルは, 乾式メタン発酵のバイオガス発生メカニズムを明らかにし, 非熟練者であっても目的のバイオガス量を得るような運転をすることに大いに役立つと考えられる.

参考文献

- 1) 気温と雨量の統計 - 高松市香南町: (<https://weather.time-j.net/Stations/JP/Konan>) (アクセス: 2022年3月9日).

機能性表示食品に対応した製品化支援 ーモロヘイヤの機能性成分含量および冷凍処理条件による成分変化ー

大島 久華, 浅井 貴子, 久保 和子, 西村 冨加

モロヘイヤおよびその加工食品の機能性表示食品等への可能性を検討するため、モロヘイヤに含まれる機能性成分であるカロテノイド（ルテイン、 β -カロテン）およびミネラル（カリウム、カルシウム）に焦点を当て、生鮮モロヘイヤの機能性成分含量を調査するとともに、冷凍処理条件による機能性成分の消長を評価した。分析結果からモロヘイヤはルテインを関与成分とした機能性表示食品、 β -カロテンおよびカルシウムを栄養成分とした栄養機能食品として可能性がある素材であることが確認された。また、モロヘイヤに含まれるルテインはブランチング後に凍結することで安定であり、カルシウムは冷凍処理条件を変えても安定であることが明らかになった。

1 緒言

香川県では、夏場の野菜としてモロヘイヤの栽培が盛んであり、農業試験場で茎の緑色が鮮やかで、軟らかいことを特徴とする新品種「さぬきのへイヤ」（品種登録出願中）が育成されるなど、生産拡大が図られている。前報¹⁾で、このモロヘイヤを用いて生食ではなく、基本的な加熱調理を行っても網膜黄斑部の色素量増加に必要なルテイン摂取量（10 mg/日）を保持することから、本モロヘイヤが機能性表示食品として可能性がある素材であることを報告した。

法律上、ヒトの口の中に入るものは食品と医薬品の二つに分類され、食品の分類の中でも、健康機能や栄養機能の表示が可能な食品は、特定保健用食品、機能性表示食品、栄養機能食品の三つに分類される。2022年3月1日現在、農林水産物の機能性表示食品として、ホウレンソウ、ミカン、トマト、カンパチ等が届出・受理されている²⁾。また、ピーマン、ニラ、イチゴ、かいわれ大根、豆苗等が栄養機能食品として販売されている。しかし、農林水産物の機能性を表示するためには、天然物であるため対象とする機能性成分のバラツキを把握すること、加工過程における機能性成分の減少等の課題が挙げられる。

そこで本研究では、モロヘイヤおよびその加工食品の機能性表示食品等への可能性を検討するため、モロヘイヤに含まれる機能性成分であるカロテノイド（ルテイン、 β -カロテン）およびミネラル（カリウム、カルシウム）に焦点を当て、生鮮モロヘイヤの機能性成分の含有量を調査するとともに、冷凍処理条件における機能性成分の消長を評価したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料および試薬

機能性成分の含有量分析に供するモロヘイヤは、2021年8～10月に香川県農業試験場で収穫されたもの（品種：さぬきのへイヤ）および香川県内のスーパーマーケットで入手したもの（品種：不記載）を使用した。冷凍試験に供するモロヘイヤは、2021年8月に香川県農業試験場で収穫されたもの（品種：さぬきのへ

イヤ）を使用した。

ルテイン標準品はSIGMA-ALDRICH製、 β -カロテン標準品は富士フィルム和光純薬製を用いた。その他の試薬は市販の特級試薬を使用した。

2.2 試料の調製

モロヘイヤは葉身部分と茎部分に分け、葉身を各試験に用いた。

冷凍処理条件がモロヘイヤの機能性成分に与える影響を明らかにするため、ブランチングの有無（生・ブランチング）と冷凍条件（急速冷凍・緩慢冷凍）の異なる4条件で、以下の通り冷凍モロヘイヤを調製した。

1) ブランチング処理

アルミ製の鍋（直径20 cm）に1 Lの水を入れ沸騰させた後、モロヘイヤ100 gを投入し、40秒間加熱後、直ちに流水中にさらし軽く水気を絞った。

2) 冷凍処理

生およびブランチングしたモロヘイヤを60 gずつポリエチレン袋に入れて含気包装した。急速冷凍試料は、包装した試料を -40°C に設定したブラトチラー&ショックフリーザー（HBC-12A3、ホシザキ株式会社製）で2時間冷凍した後、 -20°C のフリーザーで貯蔵した。緩慢冷凍試料は、包装した試料を -20°C のフリーザーで貯蔵した。それぞれ、1日、1週間、2週間、1ヵ月、2ヵ月、4ヵ月、6ヵ月保持後に1袋ずつ取り出し、流水解凍を行ったのち、成分分析に供した。

2.3 成分分析

生鮮および各条件で処理を行ったモロヘイヤについて、以下の成分分析を行った。

1) 水分量

水分量は、食品表示基準の減圧加熱乾燥法³⁾に基づいて分析した。

2) カロテノイド（ルテイン、 β -カロテン）

カロテノイドの分析は、JASのほうれんそう中のルテイン分析法等^{3~5)}を参考に、以下の方法で行った。

1 cm程度に刻み、均質になるよう混合した試料10 gをホモジナイザーカップに量り取り、3倍量の3%（w/v）ピロガロール含有エタノールを加え、ホモジナイザーで破碎したものを試験用試料とした。試験用試

料 2 g を 50 mL 容の遠心管に量り取り、3% (w/v) ピロガロール含有エタノール 10 mL と 60% (w/v) 水酸化カリウム 1 mL を加え、5 分程度おきに遠心管を振り混ぜながら、70°C の水浴中で 30 分間加熱した。水冷却後、1% (w/v) 塩化ナトリウム溶液 20 mL と n-ヘキサン/酢酸エチル (9:1) 混液 12 mL を加えた。5 分間振とうし、遠心分離後 (400×g, 5 分間)、上層をなす形フラスコへ移し、下層液を同様の操作を繰り返してさらに 2 回抽出し、合わせて抽出液とした。抽出液をロータリーエバポレーターを用いて、浴温度 40 °C で減圧留去し、残留物を 0.1% (w/v) BHT 含有エタノールに溶解し、10 mL に定容した。この抽出液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過して分析用試料溶液とした。

HPLC は装置に Prominence UFLC システム ((株) 島津製作所製) を用い、次の条件で分析した。カラム: YMC-Carotenoid (150 mm×4.6 mm, 3 μm, YMC 製)。カラムオープン温度: 40°C。流速: 1.0 mL/min。移動相: A) 5 g/L 酢酸アンモニウム含有メタノール/アセトニトリル (4/15), B) エタノール。グラジエントプログラム: 0~1 分 (5% B), 1~20 分 (5→50% B), 20.01~25 分 (95% B), 25.01~30 分 (5% B)。検出波長: ルテイン 445 nm, β-カロテン 450 nm。注入量: 10 μL。ルテインおよびβ-カロテンは各吸光係数^{3, 4)}を用いて標準溶液の濃度を求め、ピーク面積からの検量線により試料中のルテインおよびβ-カロテン含有量を算出した。

3) ミネラル (カリウム, カルシウム)

カリウム, カルシウム量の測定は、食品表示基準の原子吸光法 (灰化法)³⁾ に基づいて分析した。

3 結果と考察

3.1 生鮮モロヘイヤの機能性成分

生鮮モロヘイヤの機能性成分の分析結果を表 1 に示す。供試した 9 製品のルテイン含量は 11.5~21.2 mg/100 g 生鮮重の範囲となり、多いものと少ないものでは 2 倍近くの差があった。2022 年 3 月 1 日現在、ルテイン摂取量が 10 mg/日 (生鮮食品では 5 mg/日) 以上で光による刺激から目を保護するとされる網膜黄斑

部の色素量増加をヘルスクレームとした農林水産物 (ホウレンソウ, ケール, カボチャ) が届出・受理されている²⁾。本調査の結果から、9 製品全てにおいて 100 g 当たりのルテイン含量が機能性関与成分の下限値である 10 mg 以上となり、モロヘイヤは網膜黄斑部の色素量増加をヘルスクレームとした機能性表示食品の開発が可能であることが確認できた。

供試した 9 製品のβ-カロテン含量は 7.2~13.1 mg/100 g 生鮮重の範囲となった。β-カロテンはプロビタミン A として人の体内で変換されビタミン A として働くため、食品表示基準で定められた換算係数を用いて換算すると、ビタミン A 相当量として、600 μg~1092 μg/100 g 生鮮重となる。ビタミン A は一日当たりの摂取目安量が 231 μg~600 μg の範囲内にあることで、栄養機能食品として「ビタミン A は、夜間の視力の維持を助けるとともに、皮膚や粘膜の健康維持を助ける栄養素です。」と機能を表示することができる。本調査の結果から、モロヘイヤの 1 日の当たりの摂取目安量を 50 g とすることによって、9 製品全てにおいてビタミン A 相当量が栄養機能食品の規格内の範囲となり、ビタミン A の栄養機能を表示することが可能であることが明らかになった。

供試した 9 製品のカリウム含量は 564~744 mg/100 g 生鮮重の範囲となった。栄養機能食品として販売するためには、カリウムの一日当たりの摂取目安量は 840 mg~2800 mg である必要があることから、モロヘイヤをカリウムの補給のために利用することは難しいと考えられた。

供試した 9 製品のカルシウム含量は 344~442 mg/100 g 生鮮重の範囲となった。カルシウムは 1 日当たりの摂取目安量が 204 mg~600 mg の範囲内にあることで、栄養機能食品として「カルシウムは、骨や歯の形成に必要な栄養素です。」と機能を表示することができる。本調査の結果から、モロヘイヤの 1 日の当たりの摂取目安量を 100 g とすることによって、9 製品全てにおいてカルシウム含量が栄養機能食品の規格内の範囲となり、カルシウムの栄養機能を表示することが可能であることが明らかになった。

表 1 生鮮モロヘイヤのカロテノイド, ミネラル含量の分析結果

収穫場所	収穫時期	水分 (%)	カロテノイド (mg/100 g 生鮮重)		ミネラル (mg/100 g 生鮮重)	
			ルテイン	β-カロテン	カリウム	カルシウム
香川県	7 月	81.0	11.5	7.2	603	390
香川県	7 月	77.4	21.2	13.1	583	382
香川県農試	8 月	79.6	16.1	10.1	611	374
香川県	8 月	81.2	15.2	9.6	593	366
香川県	8 月	79.6	14.3	8.8	564	358
香川県農試	9 月	80.3	16.6	11.1	617	360
香川県	10 月	72.8	13.4	8.0	744	415
群馬産	10 月	79.9	18.7	11.2	591	442
沖縄産	10 月	83.7	19.6	9.2	592	344

3.2 冷凍処理条件が機能性成分の消長に及ぼす影響

冷凍処理条件がモロヘイヤの機能性成分に与える影響を明らかにするため、異なる4条件でモロヘイヤ葉身を凍結および凍結貯蔵し、モロヘイヤの機能性成分の保存安定性を評価した。なお、各機能性成分は未加熱のモロヘイヤ葉身生鮮重100gあたりの含有量として算出した。

冷凍処理条件がルテイン含量に及ぼす影響をみたのが図1である。凍結前のルテイン含量は生で16.1 mg/100g、ブランチングしたもので16.8 mg/100gであった。生のまま凍結したものは、急速冷凍、緩慢冷凍ともに凍結貯蔵1ヵ月後までに14.4 mg/100g、13.2 mg/100gまで減少し、その後は大きな変化はみられなかった。一方、ブランチングした後凍結したものは、急速冷凍、緩慢冷凍ともに凍結および凍結貯蔵における変化はみられなかった。一般的にブランチングによって野菜自身の酵素の活性を止めて、栄養素や色素が分解されるのを抑制すると考えられている。本実験で得られた結果は、ブランチングの効果を保持するものであった。このため、モロヘイヤをブランチングした後に凍結することによって、生鮮の状態と同等のルテイン含量を維持でき、ルテインを機能性関与成分とした機能性表示食品開発の可能性があると考えられた。

冷凍処理条件とβ-カロテン含量の関係を図2に示

した。冷凍前のβ-カロテン含量は生で10.1 mg/100g、ブランチングしたもので10.9 mg/100gであった。生のまま凍結したものは、急速冷凍、緩慢冷凍ともに凍結および凍結貯蔵の変化はみられなかった。しかしながら、ブランチングした後に凍結したものは、急速冷凍、緩慢冷凍ともに凍結1ヵ月後までに減少し、急速冷凍においては、その後増加に転じた結果となった。β-カロテン含量は同じカロテノイドであるルテインと異なる挙動を示したことから、再検討の必要があると考えられた。

同様にカリウム含量の変化をみたのが図3である。凍結前のカリウム含量は生で611 mg/100g、ブランチングしたもので436 mg/100gとなり、凍結および凍結貯蔵における変化はみられなかった。一般にブランチングによりカリウムが溶出することは知られており、今回もブランチングによりモロヘイヤのカリウムが溶出したと考えられた。

最後にカルシウム含量の変化をみたのが図4である。凍結前のカルシウム含量は生で374 mg/100g、ブランチングしたもので397 mg/100gとなり、凍結および凍結貯蔵における変化はみられなかった。モロヘイヤのカルシウムは冷凍処理条件を変えても安定であることが示唆されたことから、冷凍モロヘイヤにおいてもカルシウムの栄養機能を表示することができる可能性があると考えられた。

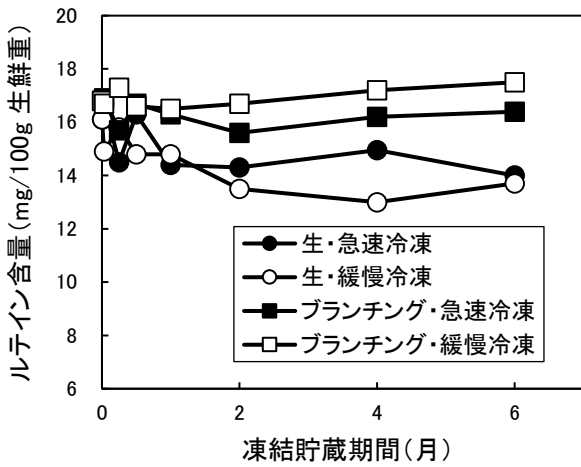


図1 冷凍処理条件とルテイン含量

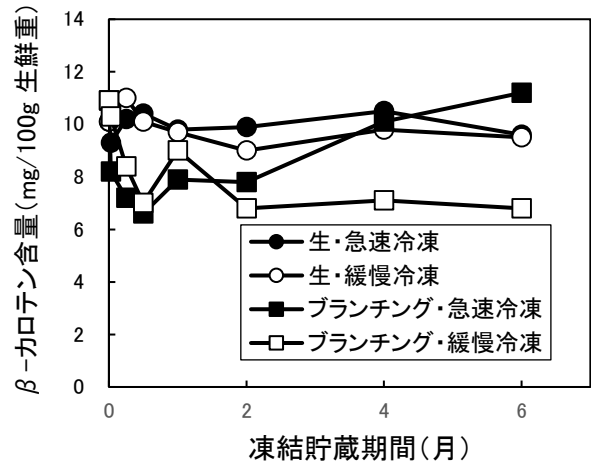


図2 冷凍処理条件とβ-カロテン含量

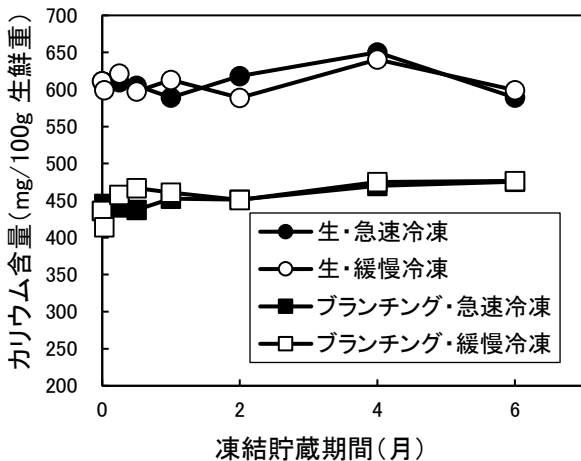


図3 冷凍処理条件とカリウム含量

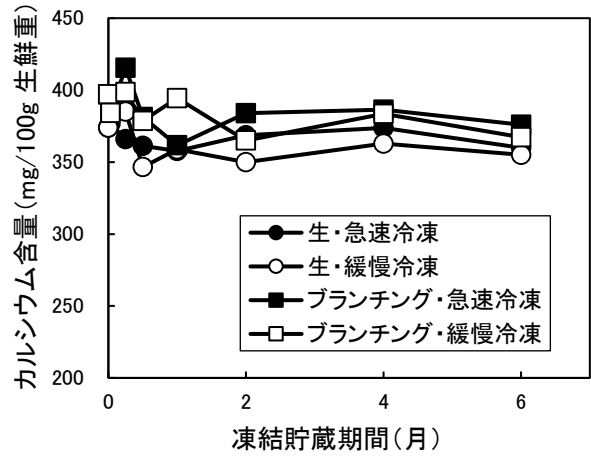


図4 冷凍処理条件とカルシウム含量

4 結言

モロヘイヤおよびその加工食品の機能性表示食品等への可能性を検討するため、生鮮モロヘイヤの機能性成分含有量を調査するとともに、冷凍処理条件における機能性成分の消長を評価した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) モロヘイヤは、ルテインを機能性関与成分とし、光による刺激から目を保護するとされる網膜黄斑部の色素量増加をヘルスクレームとした機能性表示食品開発が可能であることが確認できた。また、モロヘイヤをブランチングした後に凍結貯蔵することによって、生鮮の状態と同程度のルテインを保持することが分かった。
- 2) モロヘイヤは、ビタミンAの栄養機能「ビタミンAは、夜間の視力の維持を助けるとともに、皮膚や粘膜の健康維持を助ける栄養素です。」を表示することができる栄養機能食品開発の可能性のある素材であることが明らかになった。
- 3) モロヘイヤは、ブランチング等の茹で工程によりカリウムが流出するため、カリウムの補給のために利用することは難しいと考えられた。
- 4) モロヘイヤは、カルシウムの栄養機能「カルシウム

は、骨や歯の形成に必要な栄養素です」を表示することができる栄養機能食品開発の可能性のある素材であり、カルシウムは冷凍処理条件を変えても安定であることが明らかになった。

参考文献

- 1) 大島久華, 西村冨加, 浅井貴子, 久保和子: 機能性表示食品に対応した製品化支援-モロヘイヤの機能性成分含量および物性に及ぼす調理の影響-, 香川県産業技術センター研究報告, **21**, 55-57 (2022).
- 2) 消費者庁: 機能性表示食品の検索, <https://www.fld.caa.go.jp/caaks/cssc01/> (検索日: 2022. 3. 1).
- 3) 消費者庁: 食品表示基準について (平成 27 年 3 月 30 日消食表第 139 号消費者庁次長通知) 別添 栄養成分等の分析方法等.
- 4) 農林水産省: 日本農林規格 ほうれんそう中のルテインの定量 - 高速液体クロマトグラフ法 (JAS 0008) (2019).
- 5) 株式会社島津製作所: 茶葉に含まれるカロテノイド類の定量分析 A 改定版, Application News, No. L582A (2021).

冷凍釜揚げいりこの保存性に関する検討

松岡 博美, 久保 和子, 松原 梓

脂イワシの新たな活用法を探るため、冷凍釜揚げいりこの保存試験による品質評価を行った。その結果、冷凍釜揚げいりこには中性脂肪の軽減をヘルスクレームとした機能性表示食品になり得る EPA および DHA が含まれていることが確認できた。さらに、1年間の冷凍保存ではこれらの機能性成分含量は安定していることが明らかとなった。

1 緒言

香川県の伊吹島周辺海域で漁獲されるカタクチイワシは、漁獲後直ちに煮干しに加工され、高品質な「伊吹いりこ」として全国に出荷され高い評価を受けている。カタクチイワシ漁は6月中旬から9月中旬に行われ、漁の初めは煮干しの製造に最適な脂質含量の少ないカタクチイワシが漁獲されるが、海水温の上昇とともに煮干しの製造に適さない脂質含量の多いカタクチイワシ、すなわち「脂イワシ」が漁獲されるようになる。近年、脂イワシの漁獲が多くなってきたことが問題となり、新たな活用法が模索されている。カタクチイワシは鮮度低下が早いいため、漁獲後は直ちに蒸煮して加工する必要があるが、カタクチイワシの脂質含量は見た目では判断が難しく、漁獲段階ではなく蒸煮した後に煮干しに加工するかどうか判断するケースもある。そのため、県内企業の中には煮干しに加工されなかった蒸煮したての脂イワシを「釜揚げいりこ」として試作・開発を行い、蒸煮後直ちに冷凍した「冷凍釜揚げいりこ」を流通・販売しているところもある¹⁾。

魚には機能性成分である EPA および DHA が多く含まれていることが知られており、EPA および DHA を機能性関与成分とした機能性表示食品においては、その含有量により「中性脂肪の軽減」、「認知機能のサポート」、「記憶力・判断力の維持」などの表示が可能である²⁾。しかしながら、缶詰などの加工食品では EPA および DHA 含量は長期保存しても安定している³⁾一方で、生魚の EPA および DHA 含量は冷凍保存中に減少するという報告がある^{3, 4)}。

そこで、本研究では冷凍釜揚げいりこの保存試験を行い、EPA および DHA 含量の変動を調査し品質評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 分析試料

2020年6月12日に漁獲した大羽(体長約8.8 cm, 重さ約5.2 g/匹)と2020年7月12日に漁獲した中羽(体長約7.9 cm, 重さ約4.2 g/匹)の2種類のカタクチイワシを用いて製造した冷凍釜揚げいりこを県内企業より入手した。200 g ずつ小袋に分け-30℃で保存し、3か月ごとに1袋を自然解凍した後、フードカッターで粉碎し、凍結乾燥したものを分析試料とした。

2.2 脂質測定

脂質含量は、既報⁵⁾に従いソックスレー抽出法によ

り測定し、結果を生鮮重あたりに換算した。

2.3 脂肪酸(EPA および DHA) 測定

脂肪酸含量は、既報⁵⁾に従い脂肪酸メチル化キットおよびメチル化脂肪酸精製キット(ナカライテスク(株)製)を用いてメチル化・精製を行った後、ガスクロマトグラフ(GC-2010Plus, (株)島津製作所製)で測定し、結果を生鮮重あたりに換算した。

3 結果と考察

3.1 脂質含量

釜揚げいりこの冷凍保存中の脂質含量変化を図1に示す。大羽では脂質含量が0.7~1.2 g/100 g, 中羽では脂質含量が1.7~2.6 g/100gであった。カタクチイワシは成長に伴い脂質含量が増加するが、成魚では産卵期に脂質含量が低下する⁶⁾と考えられており、今回の結果も、脂質含量は中羽より大羽の方が低く、魚の大きさより漁獲時期の影響を受けていることが示唆された。また、一般的に脂質含量が2%以上のカタクチイワシを脂イワシと呼んでいる⁷⁾ことから、今回の試験に供した中羽は煮

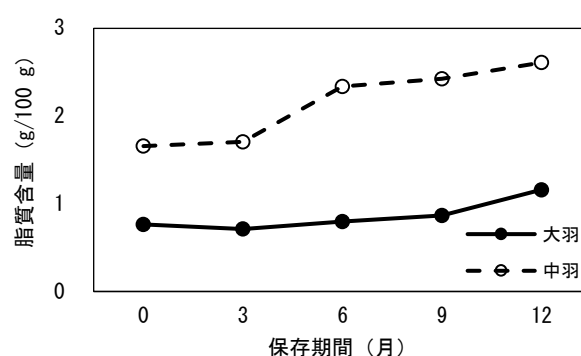


図1 冷凍保存中の脂質含量の変動

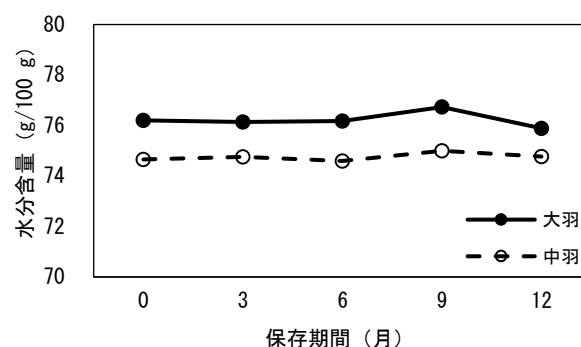


図2 凍結乾燥時の水分含量の変動

干し加工に適さない脂イワシのモデルとなり得ることが分かった。保存試験において、保存後6か月頃から徐々に脂質含量が増加する傾向がみられた。今回の試験では、袋内の全量を分析サンプルとしたため、凍結乾燥時の水分含量はほとんど変化していなかった(図2)が、6か月頃から袋内に霜が発生し始めたことから、凍結乾燥処理前の魚自体の水分含量が減少した分、見掛け上脂質含量が増えたことが原因と考えられた。

3. 2 EPA およびDHA 含量

大羽と中羽の脂肪酸含量について図3および図4に示した。大羽ではEPA含量が30~60 mg/100g, DHA含量が80~200 mg/100g, 中羽ではEPA含量が120~230 mg/100g, DHA含量が260~510 mg/100gであった。筆者らは既報⁵⁾で水産加工品では脂質含量とEPAおよびDHA含量の合計値の間には強い相関がみられたことを報告した。今回の試験では6か月保存後にEPAおよびDHA含量が増えたのは、6か月後に脂質含量が増えたためだと考えたが、その後の9か月および1年保存後は脂質含量が高いにもかかわらずEPAおよびDHA含量は高くなっていなかった。そのため6か月後の結果は個体差あるいは測定誤差であると考え、6か月後を除いた結果で考察すると、1年間の保存試験ではEPAおよびDHA含量は安定していることが明らかとなった。

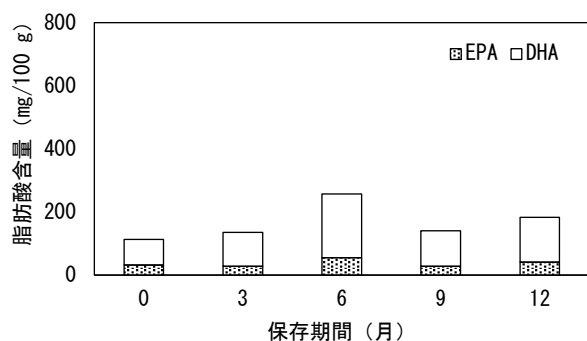


図3 大羽の冷凍保存中の脂肪酸含量の変動

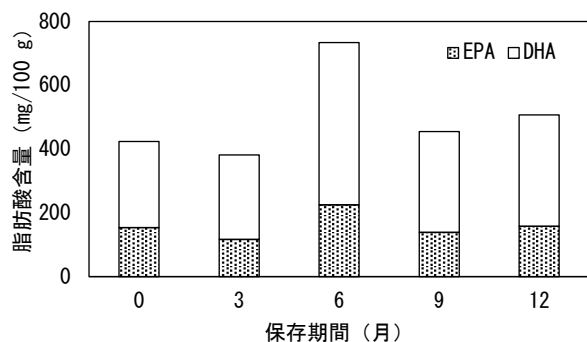


図4 中羽の冷凍保存中の脂肪酸含量の変動

現在、消費者庁に届出・受理されている機能性表示食品のうちEPA・DHAを機能性関与成分とし、「中性脂肪の軽減」をヘルスクレームとしている商品にはEPA+DHA含有量が133 mg/day以上含まれている²⁾。したがって、今回の試験では1日あたり脂イワシである大羽を130g(約25匹)以上、中羽を40g(約10匹)以上食べることができれば機能性表示食品になり得る可能性が示唆された。今後、この結果を基礎データとして釜揚げいりこを利用した様々な加工食品においても機能性表示食品開発が期待できると考えられた。

4 結言

冷凍釜揚げいりこの保存試験において、1年間の冷凍保存では機能性成分であるEPAおよびDHA含量は安定していることが明らかとなった。さらに、EPAおよびDHAを機能性関与成分とする機能性表示食品になり得る量が含まれていることも確認できた。このため、釜揚げいりこを原料とした加工食品の開発を行うことで、脂イワシの新たな活用法につながる可能性が示唆された。

謝辞

本試験を行うにあたり、サンプルを提供していただいた株式会社キョーワ様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) <https://ibukijima.com/ibukijima> (検索日: 2022. 3. 18).
- 2) 機能性表示食品の届出情報検索 https://www.caa.go.jp/policies/policy/food_labeling/foods_with_function_claims/search/ (検索日: 2022. 3. 18).
- 3) 長田博光, 松元麻有: 魚介類のエイコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸含量について, 東洋食品工業短大・東洋食品研究所報告書, 22, 57-63 (1998).
- 4) 田村章, 松岡博美: 冷凍カタクチイワシの加工条件の検討(第1報), 香川県産業技術センター研究報告, 21, 49-51 (2020).
- 5) 松岡博美, 久保和子, 栩野秀平, 松原梓: 機能性表示食品に対応した製品化支援, 香川県産業技術センター研究報告, 21, 60-61 (2020).
- 6) 山本昌幸: 瀬戸内海燧灘東部におけるカタクチイワシのサイズ別の粗脂肪含量, 香川県水産試験場研究報告, 9, 11-12 (2008).
- 7) 山本昌幸, 中山博志: カタクチイワシ煮干しにおける「脂イワシ」の評価基準の検討, 水産技術, 5, 179-182 (2013).

保存期間の異なる馬鈴薯の特性調査

松岡 博美, 西村 冨加, 浅井 貴子, 松原 梓, 久保 和子

保存期間の異なる馬鈴薯の呈味成分および香気成分を分析した結果、品種による呈味成分の増減特性や香気成分の変動の傾向が明らかとなった。今後、さらに調査する品種を増やし、冷蔵保存中の各成分の経時変化の特徴を把握することで、原料としてだけでなく調理加工品においても年間を通して品質を安定化させるための基礎データとして活用できる可能性が示唆された。

1 緒言

コロッケの主原料である馬鈴薯は、収穫後、低温保存しながら年間を通して供給されている。収穫直後の馬鈴薯の主成分はデンプンであるが、低温保存している間に一部が分解し糖が増加することが知られている¹⁾。そのため品種ごとに貯蔵温度や出庫時期をコントロールし、年間を通じて品質を安定させる必要がある。しかしながら、味に影響を与える糖以外の成分が低温保存中にどのような変動を示すのか、また保存期間の異なる馬鈴薯の加工適性についての報告は見当たらない。

そこで本研究では、保存期間の異なる馬鈴薯の品種ごとの特性について調査するとともに、調理加工が成分変化に及ぼす影響をみるため、コロッケ製造時のモデルとして蒸芋についても特性調査を行った。

2 実験方法

2.1 分析試料

2020年9月に収穫し1年間5℃で冷蔵保存した馬鈴薯(以下、1年保存後)および2021年9月に収穫した馬鈴薯(以下、収穫直後)をそれぞれ生芋と蒸芋の状態で見本市食品企業より入手した。蒸芋の調理はどちらも2021年9月に行った。品種は北あかり、男爵、豊白の3種類を用い、生芋および蒸芋は皮を除いて分析に供した。

2.2 水分分析

試料2gをアルミ缶に精秤し、乾燥助剤添加法により100℃で5時間乾燥した。

2.3 糖分析

試料2.5gに50%エタノール水溶液13mlを加え、30分間超音波抽出を行った。遠心分離(7,000rpm, 10分)を行い、上清を25mlメスフラスコへ移した。残渣に50%エタノール水溶液10mlを加え、同様の操作を行い、上清を先程の25mlメスフラスコへ移し、50%エタノール水溶液で25mlに定容した。得られた抽出液を0.45μmのPTFEメンブレンフィルターでろ過後、表1の条件によりHPLC(Prominence, (株)島津製作所製)で分析した。

表1 HPLC分析条件

カラム: TSK gel Amide-80
注入量: 20 μl
カラム温度: 80℃
検出器: RI
溶離液: アセトニトリル: 水=75:25
流速: 1.0 ml/min

2.4 遊離アミノ酸およびγ-アミノ酪酸(GABA)分析

試料10gに75%エタノール水溶液30mlを加え、80℃の湯浴中で20分間抽出した。さらに残渣に75%エタノール水溶液20mlを加え、80℃で20分間抽出し、上清を100mlメスフラスコへ移した。上記の操作をもう一度行った後、75%エタノール水溶液で100mlに定容した。この抽出液5mlを試験管濃縮機用試験管にとり、溶媒を留去した後、0.02N塩酸水溶液5mlで溶解した。得られた抽出液を0.45μmのPTFEメンブレンフィルターでろ過後、10μlをアミノ酸分析システム(Prominence, (株)島津製作所製)に供し、OPA-ポストカラム法²⁾で分析した。

2.5 GC-TOFMS分析と解析

蒸芋2gを20ml容量のバイアルに入れて密封し、ヘッドスペース(HS)の香気成分をSPMEファイバー(DVB/CAR/PDMS)(Sigma-Aldrich社製)に50℃、30分間捕集した後、松原らの方法³⁾に従いGC-TOFMS(Pegasus BT, LECOジャパン合同会社製)で分析した。また、GC-TOFMS分析と並行して匂いかぎ分析も行った。各試料につき繰り返し3回測定を行い、得られたクロマトグラムから、ChromaTOFソフトウェア(LECO)の自動解析機能デコンボリューションによるピーク検出およびライブラリー検索を行った。検体間比較を行うため、Statistical Compareソフトウェア(LECO)を用い、データアライメントおよび全検出化合物の分散比に基づくFisher Ratio(FR)値を算出し、検体間で差があると判断された化合物を抽出した。更に有意差の高いFR値10.0以上の化合物を用いて、EXCEL多変量解析Ver.8.0((株)エスミ)により主成分分析を行った。

3 結果と考察

3.1 水分含量

生芋および蒸芋の水分含量を表2および表3に示した。生芋は1年保存後の男爵で収穫直後より水分含量が高くなったが、他の2品種では低くなっていた。蒸芋は収穫

表2 生芋の水分含量

	水分含量	
	1年保存後	収穫直後
	g/100g	
北あかり	75.7	78.6
男爵	80.3	77.6
豊白	75.3	76.6

表3 蒸芋の水分含量

	1年保存後	収穫直後
	g/100 g	
北あかり	77.3	76.9
男爵	79.2	76.3
豊白	73.3	76.8

直後では品種間でほとんど変わらなかったが、1年保存後は生芋の水分含量と同様の傾向を示した。

3.2 糖含量

馬鈴薯の味に影響を及ぼす成分として糖が考えられる。馬鈴薯に含まれる糖はぶどう糖、果糖、しょ糖の3種類であり、収穫直後はデンプンとして蓄積されているため糖含量は低く、収穫後に低温で貯蔵することでデンプンの一部が分解して糖が増加することが知られている¹⁾。

図1に生芋の糖含量を示した。北あかりおよび男爵は、収穫直後に比べて1年保存後のぶどう糖および果糖の増加割合が大きい。豊白は1年保存後に糖含量があまり増加していなかった。生食用の品種は、還元糖(ぶどう糖および果糖)の増加が起こりやすく長期低温貯蔵で甘味が顕著に増加することが、また、加工用の品種は、加工中のメイラード反応による着色の影響を抑えるため、低温で還元糖があまり増加しないことが報告されている¹⁾。北あかりおよび男爵は生食用、豊白は加工用の品種であり、今回の結果はこれらの報告とも一致した。

図2に蒸芋の糖含量を示した。収穫直後は主にしょ糖が含まれていたが、1年保存後にはしょ糖よりぶどう糖および果糖の割合が多くなっていた。蒸芋の糖組成は生芋の糖組成を反映すると思われたが、特に収穫直後で異なっていた。これが個体差による影響なのか、調理加工中の変化なのか、現段階では明らかになっていない。また、サンプル調製において、生芋は先に皮をむきミキサー粉砕したのに対し、蒸芋は皮のついた馬鈴薯を蒸した後に濾すように皮を除いてミキサー粉砕したため、今後、馬鈴薯の部位による糖含量の違いがあるのか検討する必要がある。

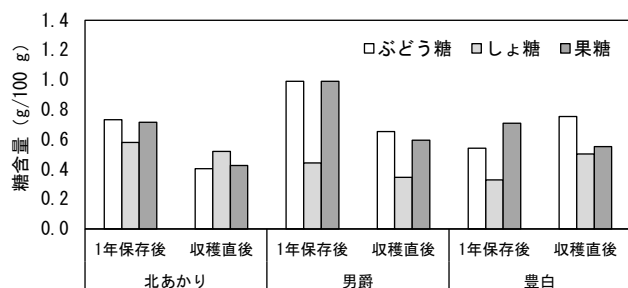


図1 生芋の糖含量

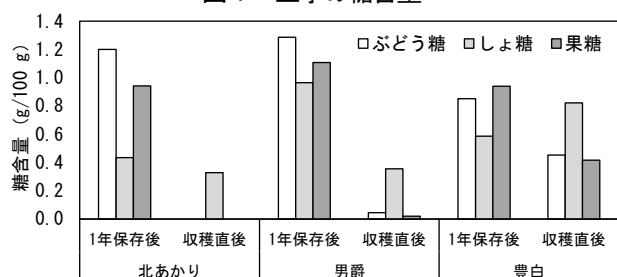


図2 蒸芋の糖含量

3.3 遊離アミノ酸含量およびγ-アミノ酪酸(GABA)含量

馬鈴薯の味に影響を及ぼす成分として糖以外にアミノ酸が考えられる。また、GABAは野菜や果物に含まれるアミノ酸の1種で、GABA含有量を高めた食品やGABAそのものに血圧上昇抑制効果⁴⁾、抗ストレス効果⁵⁾、皮膚改善効果⁶⁾など様々な効果が知られており、馬鈴薯にもGABAが含まれていることが報告されている⁷⁾。そこで、アミノ酸を呈味成分ごとに甘味系アミノ酸(スレオニン、セリン、プロリン、グリシン、アラニン、リジン)、旨味系アミノ酸(アスパラギン酸、グルタミン酸)、苦味系アミノ酸(バリン、メチオニン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン)、その他(システイン、チロシン、ヒスチジン)、GABAの5グループに分類した。図3に生芋の遊離アミノ酸およびGABA含量を示した。北あかりおよび男爵は、収穫直後に比べて1年保存後に遊離アミノ酸が増加したが、豊白は増加していなかった。また、3品種とも収穫直後は旨味系アミノ酸の占める割合が多かったのに対し、1年保存後では甘味系アミノ酸の割合が多くなっていった。図4に蒸芋の遊離アミノ酸およびGABA含量を示した。糖含量の結果とは異なり、蒸芋でも生芋と同様の傾向がみられた。GABA含量もアミノ酸含量と同様、調理加工による影響はみられなかった。

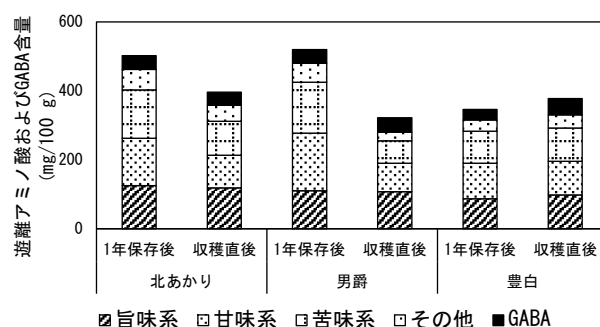


図3 生芋の遊離アミノ酸およびGABA含量

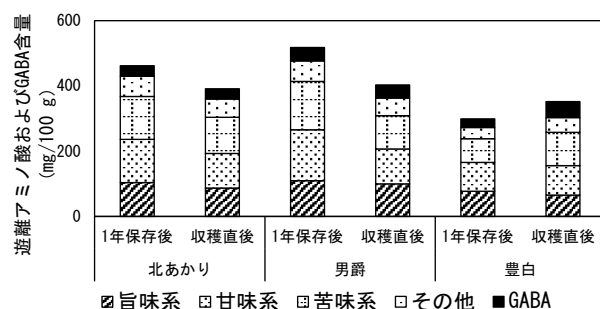


図4 蒸芋の遊離アミノ酸およびGABA含量

機能性表示食品の中でGABAを機能性関与成分とする商品は最も多く、加工食品において1日あたりのGABA摂取量が12.3 mg以上で血圧が高めの方の血圧を下げる機能を、28 mg以上で一時的な精神的ストレスや疲労感を緩和する機能をヘルスクレームとした機能性表示食品が届出・受理されている⁸⁾。今回の試験でも、収穫直後の蒸芋で32~49 mg/100 g、1年保存後の蒸芋で27~41 mg/100 g含まれていたことから、馬鈴薯を主原料とする加工食品

においても配合を工夫することでGABAを機能性関与成分とする機能性表示食品になり得る可能性が示唆された。

3. 5 香気成分分析

馬鈴薯の調理加工時における風味に影響を及ぼす成分として香気成分を測定した。蒸芋のHS香気成分をChromaTOFソフトウェアにより自動ピーク同定を行った結果、120のピークが同定された。同定された成分のうち香気特性を評価するため有意差の高いFR値10.0以上の63成分を用いて主成分分析を行った結果を図5に示した。得られたスコアプロット(図5(A))より、第1主成分(43.9%)および第2主成分(19.4%)で分散の約63.3%を説明できた。第1主成分の正側に1年保存後、負側に収穫直後が分類されたことから、第1主成分で保存期間による違いが、第2主成分の正側から男爵、北あかり、豊白の順で分類できたことから、第2主成分で品種による違いが説明できることが示唆された。得られたローディングプロット(図5(B))より、蒸芋のにおいかぎ分析で検出した成分および岡村らの報告⁹⁾で馬鈴薯から検出した香気成分を抽出した。この中でメチオナルは馬鈴薯に含まれる主な香気成分でイモ様の香りを呈することが知られている。ローディングプロットにおいてメチオナルは第2象限にプロットされたことから、1年保存後より収穫直後の馬鈴薯を使って調理加工した蒸芋の方がイモらしさを感じられることが示唆された。また、今回分析した3品種の中では男爵が一番イモらしさを感じられると考えられた。実際に、当センターで行った官能評価においても、1年保存後より収穫直後の蒸芋で香りが強く、中でも男爵が一番イモらしい香りがしたという評価が得られ、この結果は分析結果と一致した。スコアプロットで分類されたグループ間の距離は近いほど特性が似ていると考えられる。糖やアミノ酸のような呈味成分においては北あかりは男爵と同様の傾向がみられ、生食用と加工用で特性が異なることが確認できた。一方で、香気成分においては北あかりは男爵より豊白の近くにプロットされ、呈味成分と香気成分で異なる特性がみられたことは興味深い結果となった。このように、これらの

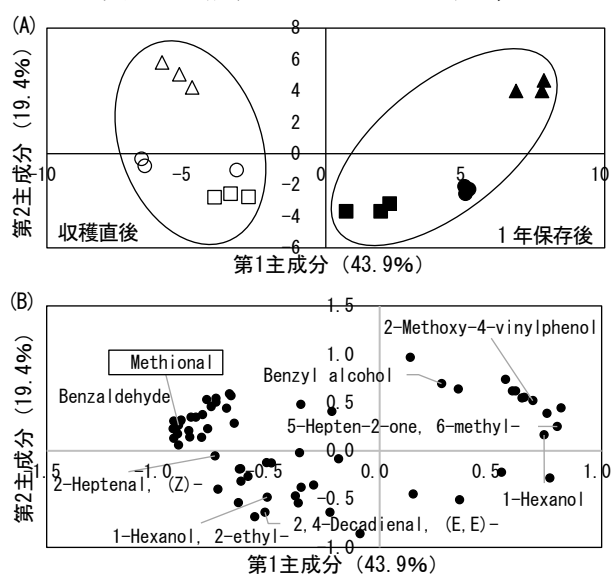


図5 主成分分析 (A:スコア, B:ローディング)
 収穫直後: ○北あかり, △男爵, □豊白
 1年保存後: ●北あかり, ▲男爵, ■豊白

成分変動特性を把握することで、年間を通して原料としてだけでなく調理加工品の品質を安定化させる基礎データとして活用できる可能性が示唆された。しかしながら、今回は収穫年の異なる馬鈴薯を用いて試験を行ったため、保存条件だけでなく天候等栽培条件の違いが影響している可能性もあることから、今後は同じ収穫年の馬鈴薯で経時変化を検討する必要が考えられた。

4 結言

保存期間の異なる馬鈴薯3品種の呈味成分および香気成分を分析した。生食用品種の北あかりおよび男爵は1年保存することで糖およびアミノ酸が増加することが明らかになった。一方、加工用品種の豊白は1年保存してもあまり増加しなかった。香気成分においては1年保存後より収穫直後の馬鈴薯を調理加工した方がよりイモらしさを感じられ、男爵で特に感じられることが明らかとなった。

謝辞

本試験を行うにあたり、馬鈴薯サンプルを提供していただいた株式会社味のちぬや様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 遠藤千絵, 石黒浩二, 瀧川重信, 野田高弘, 波佐康弘: 生食用ジャガイモ品種の低温貯蔵による糖含量の増加特性, 日本食品科学工学会誌, 62, 50-55 (2015).
- 2) (株)日立ハイテクノロジーズ: OPA-ポストカラム法を用いたアミノ酸の分析, TECHNICAL DATA, LC NO. 181.
- 3) 松原保仁, 藤本伸一, 稲津忠雄, 大西茂彦, 柴崎博行, 藤川護: 乾燥オリーブ葉を活用した煮干しの高品質化 (第7報), 香川県産業技術センター研究報告, 20, 71-74 (2019).
- 4) 梶本修身, 平田洋, 中川聡史, 梶本佳孝, 早川和仁, 木村雅行: GABA含有はっ酵乳製品の正常高値血圧者に対する降圧効果, 日本食品科学工学会誌, 51, 79-86 (2004).
- 5) 吉田慎一, 原本正文, 福田朋彦, 水野英則, 田中藍子, 西村三恵, 西平順: 北海道産GABA富化米の最適製造条件の設定とヒトへの抗ストレス作用, 日本食品科学工学会誌, 62, 95-103 (2015).
- 6) 外園英樹, 上原絵理子: γ -アミノ酪酸の経口摂取による皮膚状態改善効果, 日本食品科学工学会誌, 63, 306-311 (2016).
- 7) 中村和哉, 奈良一寛, 野口智紀, 大城哲也, 古賀秀徳: ジャガイモおよびその加工食品の γ -アミノ酪酸(GABA)含量, 日本食品科学工学会誌, 53, 514-517 (2015).
- 8) 消費者庁: 機能性表示食品の検索, <https://www.fld.caa.go.jp/caaks/cssc01/> (検索日: 2022. 3. 18).
- 9) 岡村麻由, 小路美紀, 飯田萌, 野村正人: ジャガイモ (*Solanum tuberosum* L.) 表皮中の香気成分とその生理活性について, 近畿大学工学部研究報告, 51, 1-7 (2017).

冷凍カタクチイワシの加工条件の検討（第2報）

田村 章， 棚野 秀平

前報において、凍結乾燥物であるカタクチイワシのEPA(エイコサペンタエン酸)及びDHA(ドコサヘキサエン酸)含有量が冷凍保存中に減少することを報告した。そこで、今回、その主要原因と考えられる酸化等による減少対策を検討した。酸化等防止策として施した真空処理、脱酸素処理、窒素置換処理及び塩ゆで処理は、今回の実験条件下において、EPA 及び DHA 含有量の減少対策には効果が認められなかった。

1 緒言

本県は「伊吹いりこ」に代表される全国有数のイワシの産地であるが、近年乾燥に不向きな脂肪分が過多のカタクチイワシが多く漁獲される問題が発生している。これらは、生食で喫食できるものの鮮度低下が速く鮮魚の流通が困難であることから、冷凍による販売が期待されている。

そこで、本研究では、冷凍品の品質、特に EPA・DHA について評価し、その結果を踏まえた適切な冷凍・解凍・その他の加工条件を確立提案することを目的とした。今年度は、昨年度の結果において、凍結乾燥物であるカタクチイワシのEPA・DHA含有量が冷凍保存中に減少していた¹⁾ことから、原因と考えられる酸化等による減少対策を検討した。

2 実験方法

2.1 供試試料

水産試験場で飼育しているカタクチイワシ 65 尾を用いた。1 尾ずつ体長、重さを計測し、5 尾ずつフリーザーバック（旭化成ホームプロダクツ株式会社製、商品名：Ziploc, 合計 13 袋）に入れ、-40℃で 2 時間以上冷凍し-20℃で保存した。5 尾ずつの平均は、体長 101.2~110.8 mm, 重さ 7.6~10.2 gであった。

2.2 保存試験

2.2.1 保存方法

カタクチイワシは、生魚のまま所定の期間冷凍保存(-20℃)したものと、予め凍結乾燥粉末の状態での冷凍保存(-20℃)したものを用いた。

2.2.2 凍結乾燥物の調製

-20℃で冷凍保存したカタクチイワシ(4袋)を、室温で半解凍し袋毎に全量を細かく粉碎した。それぞれのシャーレにこの粉碎物を入れ-20℃で凍結し、凍結乾燥機(東京理化学機株式会社製、FDU-2110)を用いて凍結乾燥物を調製した。また、13袋中の1袋を用いて、5%の食塩水で3分間湯がいた5尾からも同様に調製した。

凍結乾燥物の冷凍保存は、フリーザーバックに入れただけのもの(処理なし区)、真空ポンプ(日東工器株式会社製 LV-140)を用いてフリーザーバックの空気を抜き取ったもの(真空区)、脱酸素剤(橘屋商事株式会社製 エージレス SS-

200C)をフリーザーバックに入れたもの(脱酸素区)、フリーザーバックの空気を窒素ボンベにより窒素置換したもの(窒素置換区)の4区を設けて凍結乾燥物の保存試験を行った。なお、塩ゆで後凍結乾燥したものについては、処理なし区と同様に保存した。

2.2.3 生魚の調製

生魚(8袋)については、凍結乾燥物の保存と同様に処理なし区、真空区、脱酸素区、窒素置換区の4区に分けて所定の期間冷凍保存(-20℃)を行い、成分分析直前に凍結乾燥処理を施した。

2.2.4 保存期間

0ヶ月後、1ヶ月後、2ヶ月後にEPA・DHA分析を実施した。表1に分析開始時期毎の試料を示した。

表1 分析開始時期毎の試料

分析開始時期		0ヶ月後	1ヶ月後	2ヶ月後	
凍結乾燥物	処 理 区	処理なし	◎	◎	◎
		真空	◎	◎	◎
		脱酸素	◎	◎	◎
		窒素置換	◎	◎	◎
		塩ゆで	◎	◎	◎
冷凍生魚	分	処理なし	—	○	○
		真空	—	○	○
		脱酸素	—	○	○
		窒素置換	—	○	○

◎・○：分析を実施した試料

◎：処理区分毎に同一試料 ○：5尾毎に分析した試料

2.3 ガスクロマトグラフによる分析条件

凍結乾燥した試料約 200 mg に脂肪酸メチル化キット(ナカライテスク株式会社)付属の抽出試薬 1.5 ml および内部標準として 1 mg/ml ヘプタデカン酸ヘキサン溶液 0.5 ml を加えてボルテックスミキサーで攪拌後、上澄み液を 0.5ml 回収し、窒素ガスを吹きつけて溶媒を蒸発させたものを試料とした。試料のメチル化は、脂肪酸メチル化キット(ナカライテスク株式会社)を用いて行った。試料にキット付属のメチル化試薬を加えて 37℃で 1 時間反応させ、さらにメチル化試薬を加え 37℃で 20 分間反応させた。抽出試薬 1.0 ml を加えてボル

テックスミキサーで混合し、上層を回収した。そこに蒸留水 1.0 ml を加えボルテックスミキサーで攪拌洗浄した後、上層をメチル化脂肪酸精製キットにより精製し、表 2 の条件でガスクロマトグラフ (GC-2010Plus, 株式会社島津製作所) により分析した。また、ヘプタデカン酸無添加の試験も同時に行った。

表 2 GC分析条件

カラム	Agilent J&W DB-23, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm
キャリアガス流量	ヘリウム, 14psi, 定圧モード
注入口	スプリット/スプリットレス, 250 °C, スプリット比50:1
オープン	50 °C (1min), 25 °C/minで170 °Cまで昇温, 12 °C/minで230 °Cまで昇温
FID	280 °C, 水素:40 ml/min 空気:400 ml/min メイクアップガス:25 ml/min
注入量	1 μl

3 結果と考察

3. 1 凍結乾燥物及び冷凍生魚の保存中の EPA 変化

凍結乾燥物の酸化対策として、真空処理、脱酸素処理及び窒素置換処理を、また、酵素を失活するために塩ゆで処理を行った。EPA・DHA 含有量の分析については、内部標準であるヘプタデカン酸が規定量添加出来ていないことが判明したため、含有量を算出することが困難となった。そこで、分析により得られた EPA・DHA のクロマトグラムでの面積から処理毎の効果を検討した。図 1 に、凍結乾燥物の処理区分毎の EPA 経時変化を、試料採取量及び水分含有量を補正し 100g 当たりの面積で示した。

1 ヶ月後に大きく減少したのは、0 ヶ月後のクロマトグラム面積が大きかった (EPA 含有量は、面積が大きいく程多くなる) 脱酸素処理した試料であり、次いで、真空処理した試料であったことから、脱酸素及び真空処理は、EPA 含有量の減少に有効でないものと考えられた。また、窒素置換処理及び塩ゆで処理は、処理なしでの経時変化と比較して同レベルの変動を示したことから、これらの処理も減少対策として有効でないものと考えられた。

図 2 は、生魚を冷凍し、処理なし、真空処理、脱酸素処理及び窒素置換処理した処理区分毎の EPA 経時変化を試料採取量及び水分含有量を補正し 100g 当たりの面積で示したものである。0 ヶ月後の面積値は、凍結乾燥物での 0 ヶ月後の値を用いており、各処理での 5 尾毎の EPA 含有量には、大きな差異があった。1 ヶ月後も大きな差異があるものの、全て

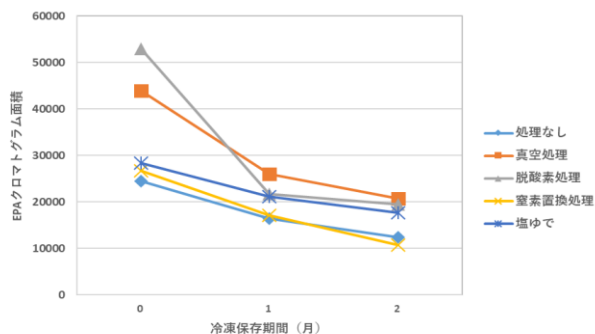


図 1 凍結乾燥物の EPA 経時変化

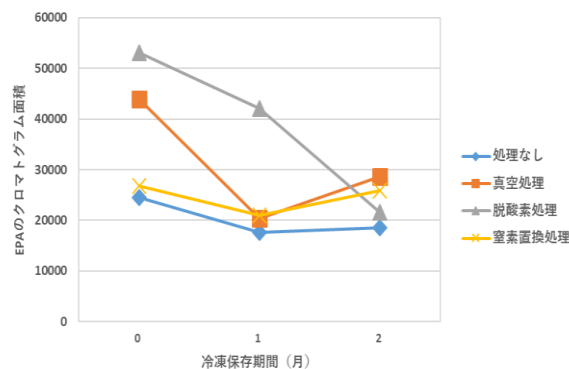


図 2 冷凍生魚の EPA 経時変化

の処理区分で減少しており、今回検討した酸化対策の効果はなかったものと考えられた。また、2 ヶ月後には、各処理区分での 5 尾毎の差異が小さくなっていった。

以上の結果から、EPA 含有量の冷凍保存中の減少について、今回実施した酸化防止対策は効果が低いものと考えられた。

3. 2 凍結乾燥物及び冷凍生魚の保存中の DHA 変化

EPA と同様に分析により得られた DHA のクロマトグラムでの面積から処理毎の効果を検討した。図 3 に、凍結乾燥物での処理区分毎の DHA 経時変化を、試料採取量及び水分含有量を補正し 100g 当たりの面積で示した。

EPA のクロマトグラム面積と比較して、DHA の面積が大きくなっていったものの、DHA の処理区分毎の経時変化は EPA と同様であった。すなわち、1 ヶ月後に大きく減少したのは、0 ヶ月後のクロマトグラム面積が大きかった脱酸素処理した試料であり、次いで、真空処理した試料であったことから、脱酸素及び真空処理は、DHA 含有量の減少対策に有効でないものと考えられた。また、窒素置換処理及び塩ゆで処理も、処理なしでの経時変化と比較して同レベルの変動であったことから、これらの処理も減少対策に有効でないものと考えられた。

図 4 は、生魚を冷凍保存し、処理なし、真空処理、脱酸素処理及び窒素置換処理した処理区分毎の DHA 経時変化を、試料採取量及び水分含有量を補正し 100g 当たりの面積で示したものである。0 ヶ月後の

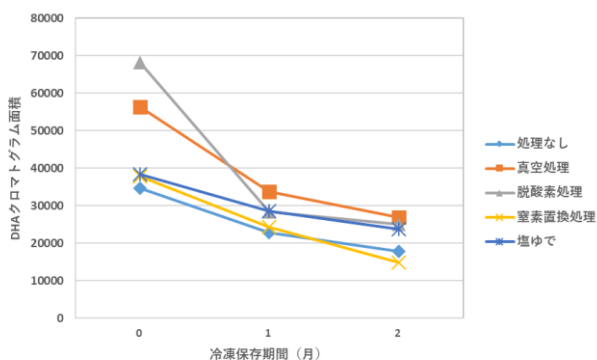


図3 凍結乾燥物のDHA経時変化

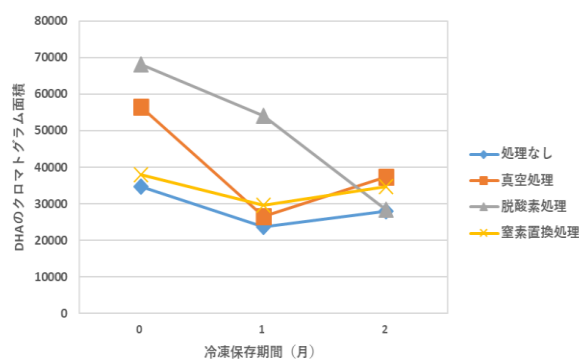


図4 冷凍生魚のDHA経時変化

表3 その他脂肪酸のピーク面積変動

脂肪酸	酪酸	カプロン酸	ウンデカン酸	ラウリン酸	オレイン酸	シス-11-エイコセン酸	リルン酸	ヘニコサン酸	EPA	DHA
リテンションタイム	1.929	2.032	2.268	3.335	11.721	14.065	14.162	14.732	19.24	23.033
面積差 (1ヶ月後-0ヶ月後)	806,837	10,052	-32,525	-13,786	-9,153	-28,703	-8,292	-13,368	-21,712	-27,628
面積差 (2ヶ月後-1ヶ月後)	-34,874,682	-156,822	-78,661	-10,516	-1,290	-7,240	62	-1,150	-1,780	-2,539

面積値は、凍結乾燥物での0ヶ月後の値を用いており、各処理での5尾毎のDHA含有量には、大きな差異があった。1ヶ月後も大きな差異があるものの、全ての処理区分で減少しており、今回検討した酸化対策の効果はなかったものと考えられた。2ヶ月後には、各処理区分での5尾毎の差異が小さくなっていた。

以上の結果から、DHA含有量の冷凍保存中の減少についても、今回の酸化防止策は効果が低いものであった。

3.3 冷凍保存中のその他の脂肪酸変動について

EPA及びDHAが、1ヶ月後に最も減少した凍結乾燥物の脱酸素処理した試料について、1ヶ月後から0ヶ月後のクロマトグラム面積の差が5,000以上であった脂肪酸を表3に示した。脂肪酸は、37成分FAME標準混合物のリテンションタイムから照合した。EPA・DHA以外の脂肪酸もクロマトグラム面積が減少しており、1ヶ月後にEPA・DHAの減少面積より大

きくなった脂肪酸は、ウンデカン酸及びシス-11-エイコセン酸であった。2ヶ月後には、炭素数の少ない酪酸、カプロン酸及びウンデカン酸が大きく減少していた。

4 結言

EPA及びDHA含有量の冷凍保存中の減少を防止するために、真空処理、脱酸素処理、窒素置換処理及び塩ゆで処理の処理を行ったが、今回の実験条件下では、EPA及びDHAの酸化分解による減少を防止することができなかった。

参考文献

- 1) 田村章, 松岡博美: 冷凍カタクチイワシの加工条件の検討(第1報), 香川県産業技術センター研究報告, 21, 49-51 (2020).

米粉生麺の折れ防止の検討

稲津 忠雄, 西村 冨加

米粉生麺を常温保存した場合に問題となる麺線の短麺化を防止するために、保存方法、添加物等の検討を行った。生麺の調製には α 化デンプンの配合が有効であったが、常温保存により短麺化が進んだ。麺構造保持のために加えた繊維状セルロース、アシル転移酵素は無添加に比べると短麺本数は改善されたが短麺発生の抑制には至らなかった。しかし、生麺を冷凍保存することによって短麺はほぼ発生せず改善策の一手法と考えられた。

1 緒言

米粉は小麦粉のようにグルテンを含まないため、塩水を加えただけでは小麦粉のような麺を成形できない。そこで、米粉麺の製造は、米粉に増粘多糖類等をつなぎとして混合して麺帯化を行ったものと、東南アジアで作られている「ビーフン」のように原料の米粉の一部または全部を糊化させその結着性により麺帯化を行ったものに大別できる¹⁾。製麺業者が米粉麺を製造する場合、小麦粉を用いた製麺では蒸練機を使用しないため、前者での製法が主となると考えられる。

これまでに、米粉麺では、熱湯使用によりデンプンを予め糊化させつなぎとして用いたパスタ²⁾、増粘多糖類を加え蒸してから製麺した麺^{3,4)}、増粘多糖類を添加した米粉麺⁵⁾の報告があるが、いずれも製麺後すぐに茹でている。うどんと同じようにお土産用に半生、生タイプの米粉麺を製造しようとした場合、製麺直後は問題ないが、常温で1週間程度置くと、麺が折れたり、ゆでると短く切れたりしてしまうという問題が生じている。

そこで本研究では、生麺の状態で保持した場合の折れ等の防止について、原材料の配合等で改善できないか検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

米粉（香川県産米粉）、タピオカアルファ-1-TNP（三和澱粉工業株）および昆布酸 501（株キミカ）は(有)香西麺業から提供されたものを用いた。他に α 化デンプンとして IF131（イングレディオン・ジャパン株）、繊維状セルロース（水分 90%）のセリッシュ FD100G（ダイセルミライズ株）、アシル転移酵素のアクティバ STG-M コシキープ（味の素株製）、特級エタノール（富士フィルム和光純薬株）を用いた。

2.2 製麺方法

表 1 に試作した 5 種類の米粉麺（A~E）の配合を示す。製麺は米粉 200 g（水分は 13.5%換算）にデンプン等の米粉以外の原材料と水 120 g を加え、ナショナルパン機 MK-500U で 5 分間混捏した。手捏ねで団子に生地調製し、室温で 30 分間熟成を行った。生地の足踏み（50 回、3 セット）を行い、小野式製麺機でロール圧延（粗麺帯、複合、圧延 2 回）、8 番切刃で裁断を行

表 1 試作した米粉生麺の配合

原料 試験区	A	B	C	D	E
米粉	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g
IF131	30 g	—	—	—	—
α TNP	—	30 g	30 g	30 g	30 g
昆布酸	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
FD100G	—	—	20 g	—	20 g
STG-M	—	—	—	2 g	2 g
エタノール	4 mL	4 mL	4 mL	4 mL	4 mL
水	120 g	120 g	120 g	120 g	120 g

※原材料は予め水分測定を行い 13.5%水分換算し加水量で調製した。

い、麺厚 2.5 mm、麺幅 3.75 mm、長さ 30 cm の麺線を調製した。

2.3 米粉生麺の折れ評価

生麺の折れを評価するために、2.2 で調製した各区の生麺をアルミバットに並べ、バットごとポリ袋に入れシールし、6 日間常温保存した。この常温保存麺の製麺直後の状態を比較確認するために、同一製造ロットの生麺の一部を-20℃で冷凍保存したものも準備した。

生麺は 10 本ずつ 20 倍量のお湯で 15 分間ゆでて、30 秒間水冷洗いで水切り後、アルミバットにゆでた麺を全て並べて（写真 1）本数をカウントした。一連のゆで操作で麺が切れなければ、ゆで麺本数は 10 本のままだが、ゆで麺が切れて短麺が発生すると、ゆで麺本数が増加するため、このゆで後の麺本数を折れ発生の指標とした。



写真 1 ゆで後のゆで麺 (10 本)

3 結果および考察

3.1 米粉生麺の製麺性

予備試験では、米粉に水のみで製麺を試みたが、生地にはまとまるものの、その生地を加工しようとするとき麺生地が割れて麺線まで調製することができず従来の報告¹⁾と同様の結果となった。

米粉麺ではつなぎに α 化デンプンとアルギン酸エステルが併用されることが多く、今回の試作でも2試験区(AおよびB区)を準備したが、アルギン酸エステル単独の対米粉0.5%配合では、ミキシング時、ソボロ状ではなく直ぐに団子状になるものの、圧延時麺帯の端が荒れ、麺帯が切れるなど製麺性が少し悪かったため、単独で使用する場合は加水量や添加量(使用基準:1%)を組み合わせて検討する必要があると考えられた。

また、繊維状セルロース(FD100G)を米粉に対して10%配合して製麺しようとしたが、米粉のみの場合と同様に、まとめた生地を三つ折り等に加工しようとするとき割れてしまい麺線化には至らなかった。

表1に示す試作麺5種類の内、AおよびB区は、米粉のみで製麺した時に生じる上記のような問題も生じず、麺は滑らかでうまく製麺でき、 α 化デンプンの配合が米粉生麺の製麺に有効であることが確認できた。C、DおよびE区については、AおよびB区に比べて、追加の原材料が増えて相対的に水分が減少したこともあり若干、麺帯の端が荒れたが製麺は問題なく行えた。

3.2 米粉生麺の折れ評価結果

表2に5種類の米粉生麺のゆで麺本数を示す。表2に示すとおり、一般的な米粉生麺のB区では常温保存により、生麺10本がゆでて26本となり短麺化が進む結果を再現できた。 α 化デンプンは加水することにより糊状態となり粘着性が付与されるが、加水状態では時間の経過とともにデンプンの老化が進むため、麺線の形状保持が難しくなり短麺が発生するものと考えられた。

C区は α 化デンプンの力で成形された米粉生麺の形状を、微細なセルロース繊維のネットワークで物理的に保持できないかと考え添加したが、折れ低減には効果が低い結果であった。D区についても同様に、一旦成形された生麺をアシル転移酵素の力によって、米タンパク質の分子間、分子内架橋のネットワークを強くする目的で添加したが、物理的な手法と同様に添加効果は低いものであった。

表2 米粉生麺のゆで麺本数

試作区	A	B	C	D	E
常温保存	18	26	23	24	29
冷凍保存	10	10	10	10	11

A区は α 化デンプンをより水和性の高いヒドロキシプロピルリン酸架橋デンプンに代えたものである。切麺の本数については他の区に比べて改善効果はあったが、短麺発生抑制には至らなかった。

一方、常温保存麺の対比のために冷凍保存していた米粉生麺は、ゆでてほぼ切れず、食感も良好であり、本実験条件下では最適な処理方法であった。

4 結言

米粉生麺の短麺化防止には、今回添加したデンプン、繊維状セルロース、アシル転移酵素の添加効果が低かったが、生麺を冷凍保存することにより短麺はほぼ抑制することができた。

謝辞

本研究の実施にあたり、原材料の提供をいただきました有限会社香西麺業、イングレディオンジャパン株式会社、ダイセルフラインケム株式会社、味の素株式会社の関係各位に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 吉井洋一, 本間紀之, 赤石隆一郎: 新潟県における米粉・米粉麺の取り組み, 日本食品科学工学会誌, **58**, 187-195 (2011).
- 2) 谷口泉, 堤浩一, 成田裕一: 米粉を用いた新規生パスタ麺の開発, 名古屋文理大学紀要, **19**, 43-49 (2019).
- 3) 岡崎亮, 平田達哉, 中村紀美子: 山口県産多収米品種の米粉特性とパン加工適性および米粉麺製造方法, 山口県農林総合技術センター研究報告, **6**, 1-6 (2015).
- 4) 常見崇, 成澤明之, 小島登貴子: 米粉を用いた新規製麺技術の開発(3)—植物繊維を利用した米粉麺—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **10**, 11-15 (2012).
- 5) 宮島千尋: アルギン酸による麺の物性改良, 月刊フードケミカル, **27**, 36-39 (2011).

ガスクロマトグラフ質量分析計による醤油香気成分の分析と 醤油火入れ条件検討への応用

大西 茂彦

醤油原料である生揚の、加熱処理による香気成分変化をガスクロマトグラフ質量分析計で分析した結果、醤油の特徴香である4-ヒドロキシ-2(or 5)-エチル5(or 2)-メチル-3(2H)-フランを含む46成分が検出された。60~90°Cで15分間加熱した生揚の香気成分の変化を多変量解析で評価した結果、未加熱あるいは加熱温度の低い醤油は、ノナン酸エチルやデカン酸エチルなど、果実様の香気を持つ脂肪酸エステル類が多く、一方、加熱温度の高いものは、フルフラール、2-ペンチルフラン、3-フェニルフラン、4-ビニルグアヤコールなど焦げ臭や焙煎香を持つ成分が多く含まれていた。以上の結果より、GC/MS分析でフレッシュな香りを持つ生揚から、過加熱で火香が強くなりすぎた醤油までの香気成分の評価が可能であり、本手法が火入れ条件の検討に適用可能であると結論付けた。

1 緒言

醤油中には、約300種類の香気成分が含まれていることが確認されている¹⁾。醤油の香気成分の多くは、耐塩性酵母 *Zygosaccharomyces rouxii* による主発酵中に生産される²⁾。しかし、主発酵後の *Candida* 属酵母による発酵や、もろみを搾った生揚を火入れした時に生成する香気成分(火香)もあり、これらが複合して醤油の複雑な香りを形成している。このうち火入れは、醤油の香気成分を決定する最終工程である。火入れ温度および時間は、使用する機材の差もあり、製造業者ごとに経験等で決定している場合が多い。よって、火入れ条件と製品の香りの関係について、官能検査以外に明確な指標はない。

本研究では、ガラス容器に密閉した生揚を、異なる温度条件で火入れて、その香気成分をガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析することで、火入れ温度と醤油の香気成分の関係を明らかにするとともに、同手法が火入れ条件の指標として利用可能か検討した。

2 材料と方法

2.1 材料

株式会社島醸から提供された生揚(こいくち、脱脂加工大豆使用)を試験に用いた。生揚は、試験に用いるまでガラス容器に入れ、-20°Cで保存した。

2.2 火入れ試験

ガラス製の20 mL容ヘッドスペースオートサンプラー用スクリーバイアル(ジールサイエンス)に生揚5 mLを採取し、PTFE/Siセプタム付きスクリーキャップ(ジールサイエンス)で密封した。1つの温度条件の火入れ試験につき、3本の生揚を入れたバイアルを用意し、そのうち1本のセプタムに温度センサを挿入し、生揚品温をデータロガー(おんどとり TR-71wf, ティアンドディ)で記録した。

生揚を入れたバイアルは、温度調節した湯浴中で加熱(火入れ)した。加熱後バイアルを冷水中で速やかに冷却した。火入れ試験の試料名および処理条件を表1に示した。また、生揚品温の推移の一例を図1に示した。火入れ試験に供した資料は、香気成分分析まで-20°Cで保存した。

表1 火入れ試験の試料名および加熱処理条件

試料名	加熱処理条件
生揚	加熱処理なし
60°C	60°C—75分
70°C-A	70°C-15分 → 60°C-60分
70°C-B	60°C-60分 → 70°C-15分
80°C-A	80°C-15分 → 60°C-60分
80°C-B	60°C-60分 → 80°C-15分
90°C-A	90°C-15分 → 60°C-60分
90°C-B	60°C-60分 → 90°C-15分

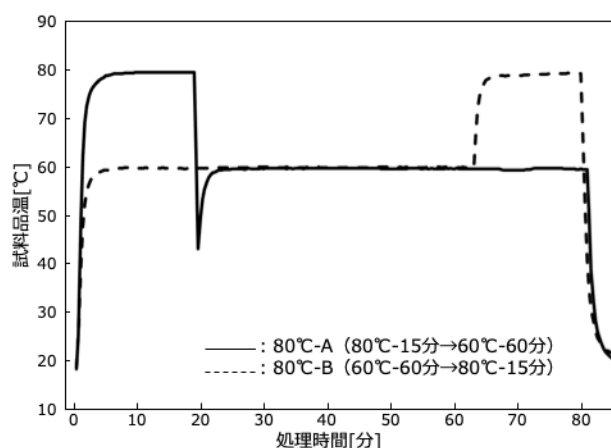


図1 生揚品温の推移の一例(80°C-A および 80°C-B)

2.3 ガスクロマトグラフ質量分析計による醤油香気成分の分析

火入れした醤油の香気成分は、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC/MSと略す)(GCMS-QP2010U1tra, 島津製作所)およびヘッドスペースオートサンプラー(HS-20 Trap, 島津製作所)を使用し、それぞれの加熱条件につき2連で分析した。GC/MS分析は「Flavors and Fragrances of Natural and Synthetic Compounds, Mass Spectral Database (2CDR) (FFNSC 2)」の方法と

同一とした。分析条件の概要を表2に示した。

表2 ガスクロマトグラフ質量分析計分析条件

カラム	SLB-5ms-3(長さ 30 m x 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m, ジーエルサイエンス)
カラム温度	40°C(5分)→(3°C/分)→300°C
キャリアガス	ヘリウム
制御モード	圧力(97.1 kPa)
サンプリング	ヘッドスペース法(トラップモード) オープン温度: 40°C バイアル保持時間: 30分 トラップ: Tenax トラップ温度: 40°C トラップ加熱温度: 350°C
検出器	質量分析計(電子衝撃イオン化法) イオン源温度: 200°C スキャン m/z: 開始 40 m/z, 終了 400 m/z

キャピラリーカラムのリテンションタイムインデックス(以下, RI と略す)を決定するため, 醤油香気成分分析に用いたものと同じスクリーバイアルに 10 μ L の n-アルカン(C7~C33, Qualitative Retention Time Index Standard, ジーエルサイエンス)を封入し, 表2の条件で GC/MS 分析した。

生揚の GC/M 分析で検出された化合物の同定は, FFNSC 2 ライブラリのマススペクトルとの比較(一致率 90%以上), および RI (差 \pm 5 以内)を基準として行った。

2. 4 統計解析

香気成分の多変量解析(主成分分析)には, Pirouette ver. 4. 5(ジーエルサイエンス)を使用した。

3 結果と考察

火入れした生揚の香気成分を GC/MS で分析し, FFNSC 2 のマススペクトルライブラリおよび RI との比較の結果, 醤油の特徴香である 4-ヒドロキシ-2(or 5)-エチル 5(or 2)-メチル-3(2H)-フラン(以下, HEMF と略す)および醤油の後熟香である 4-エチルグアヤコール(以下, 4-EG と略す)を含む 46 化合物が同定された。同定された化合物とその香りの特徴³⁾を表3に示した。

表3 GC/MS 分析で同定された化合物と香りの特徴

化合物名	香りの特徴
プロピオン酸エチル	ワイン, リンゴ, ブドウ
イソアミルアルコール	果実, バナナ, ブランデー
2-メチル-1-ブタノール	ココア, ウイスキー
3-メチル-2-ペンタノン	不明
イソ酪酸エチル	ラム酒, 果実
酢酸イソブチル	バナナ, 甘い果実
酪酸エチル	リンゴ, 甘い果実
乳酸エチル	パイナップル, 甘い果実
酢酸ブチル	バナナ
フルフラール	カラメル, 焦げ
イソ吉草酸	チーズ
クロトン酸エチル	カラメル
2-メチル酪酸エチル	ブドウ, パイナップル

表3(つづき) GC/MS 分析で同定された化合物と香りの特徴

イソ吉草酸エチル	パイナップル, リンゴ
酢酸イソアミル	バナナ
酢酸 2-メチルブチル	バナナ, 甘い果実
吉草酸エチル	イチゴ, パイナップル, トロピカルフルーツ
メチオナール	馬鈴薯, タマネギ
チグリン酸エチル	甘い果実
ブチルアルデヒドジエチル 3-メチルアセタール	果実
γ -バレロラクトン	桜餅, カカオ, チョコレート
ベンズアルデヒド	サクランボ
メチオノール	タマネギ, ニンニク
1-オクテン-3-オール	マツタケ, キノコ, プイヨン
2-ペンチルフラン	カラメル
カブロン酸エチル	リンゴ, 清酒の吟醸香
2-エチルブタン酸アリル	ナッツ
ベンジルアルコール	サクランボ,アーモンド
フェニルアセトアルデヒド	ハチミツ, チョコレート, ココア
アセトフェノン	サクランボ
ヘプタン酸エチル	パイナップル, バナナ, イチゴ
n-ノナノール	柑橘類, キュウリ, メロン, ナッツ
フェネチルアルコール	バラの花
HEMF	甘いカラメル, 醤油の特徴香
安息香酸エチル	甘い果実, ミント
コハク酸ジエチル	果実, パッションフルーツ
1, 3, 5-ウンデカトリエン	キュウリ
3-フェニルフラン	カラメル
フェニル酢酸エチル	ハチミツ
2-フェニル-2-ブテナール	カカオ, ナッツ
4-EG	燻煙香, 醤油の後熟香
ノナン酸エチル	ブランデー, 果実
4-ビニルグアヤコール	フェノール, 燻煙香
γ -ノナラクトン	ココナッツ
デカン酸エチル	リンゴ, 果実
ラウリン酸エチル	石鹸

次に, GC/MS の分析結果(化合物名およびピークエリア)を主成分分析に供した。主成分分析をスコアプロット(図2)したところ, 生揚は第一主成分負(-)側に位置し, 加熱温度が高くなるに従い第一主成分正(+)側に移行していた。このことから, 加熱処理温度の上昇と連動して, 醤油の香気成分が変化していることが視覚的に確認できた。また, 主成分分析のローディングプロット(図3)から, 生揚にはノナン酸エチル, ラウリン酸エチル, デカン酸エチル, ヘプタン酸エチルなど脂肪酸エステル類が多く, 加熱温度の高い醤油は, フルフラール, 3-フェニルフラン, 2-ペンチルフラン, 4-ビニルグアヤコールなどが多く含まれていることが示唆された。

加熱条件の違う醤油の香り成分を詳細に比較した結果、主成分分析で生揚げに多いと考えられた脂肪酸エステル類のうち、ヘプタン酸エチル(図4)、ノナン酸エチル(図5)およびデカン酸エチル(図6)は、火入れ温度条件の上昇により顕著に減少していることが確認された。これらのエステル類は、バナナ、パイナップル、リンゴ等甘い果実様の香りを持っており、生揚げ(生しょうゆ)のフレッシュな香りの形成に寄与していると考えられた。一方、主成分分析で加熱温度が高い醤油に多く含まれていると考えられた香り成分のうち、フラン類であるフルフラール(図7)、2-ペンチルフラン(図8)および3-フェニルフラン(図9)、フェノール類である4-ビニルグアヤコール(図10)は、加熱処理温度の上昇に伴い増加し、特に90℃で加熱した醤油では他の条件のものより大幅に増加していた。これらの化合物は、焦げ臭や焙煎香を持っており、火入れにより醤油に付与される火香を形成していると思われる。火香は、醤油の特徴的な香りの一部であるが、強すぎる

と「焦げ臭」として負の評価を受けることから、火入れ条件決定の重要な指標になると考えられた。

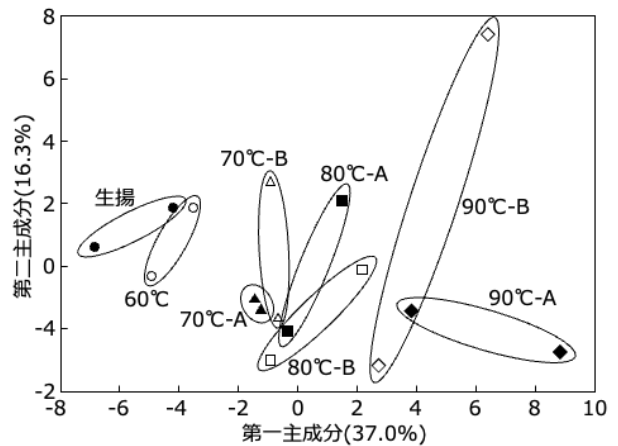


図2 醤油香り成分分析結果の主成分分析(スコアプロット)

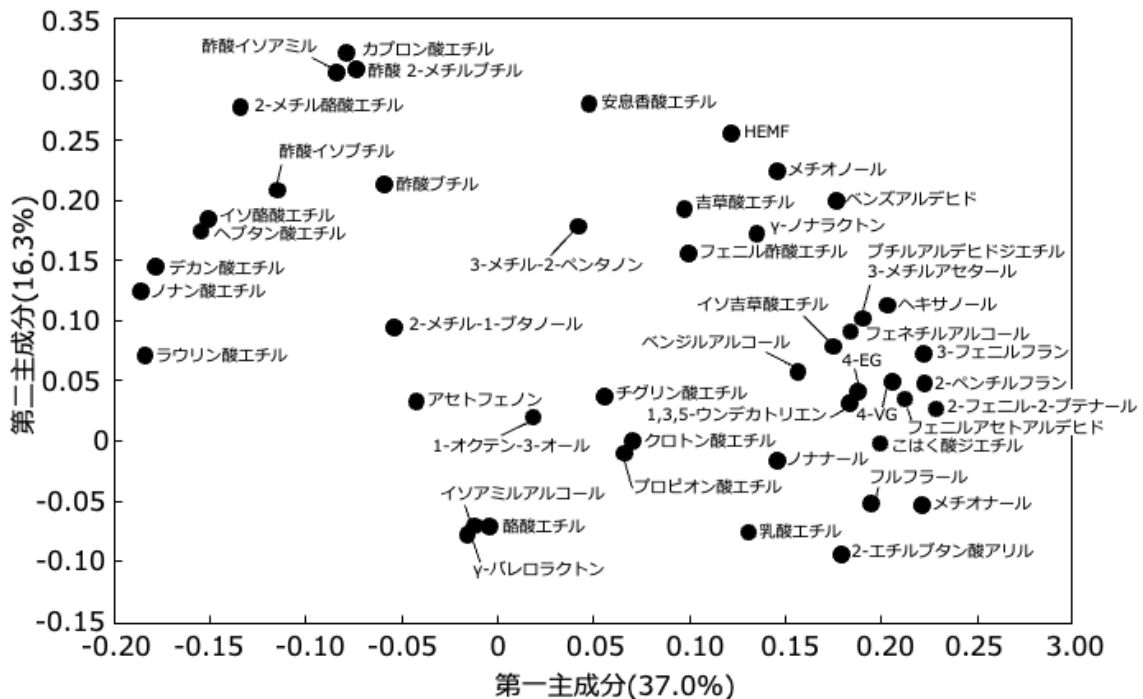


図3 醤油香り成分分析結果の主成分分析(ローディングプロット)

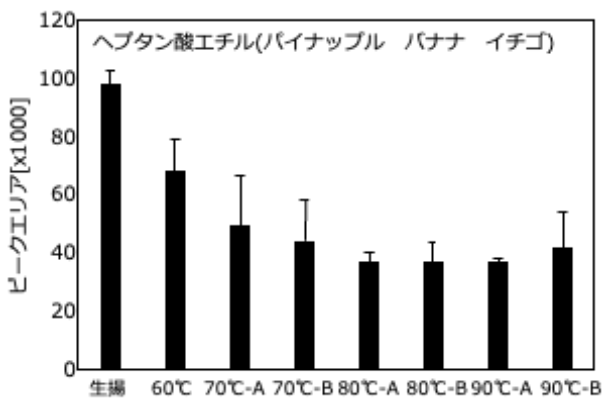


図4 加熱温度が低い醤油に多い香り成分A(ヘプタン酸エチル)(エラーバーは標準偏差)

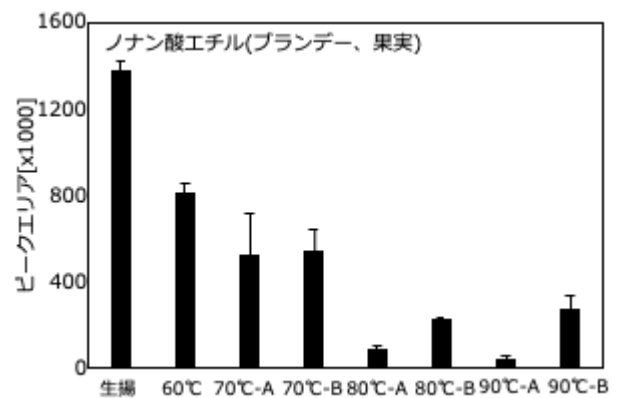


図5 加熱温度が低い醤油に多い香り成分B(ノナン酸エチル)(エラーバーは標準偏差)

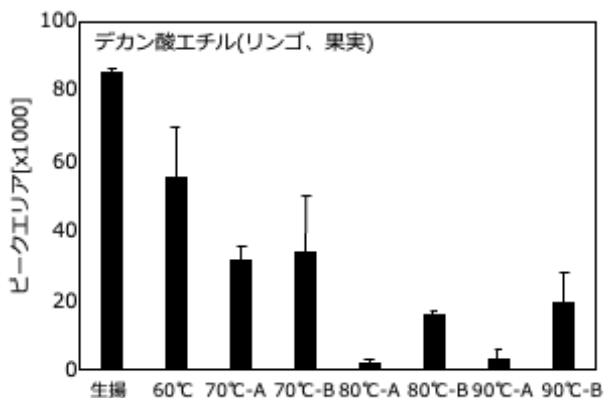


図6 加熱温度が低い醤油に多い香り成分C (デカン酸エチル) (エラーバーは標準偏差)

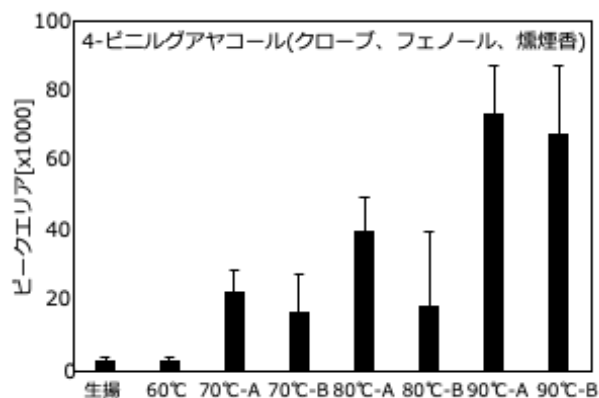


図10 加熱温度が高い醤油に多い香り成分C (4-ビニルグアヤコール) (エラーバーは標準偏差)

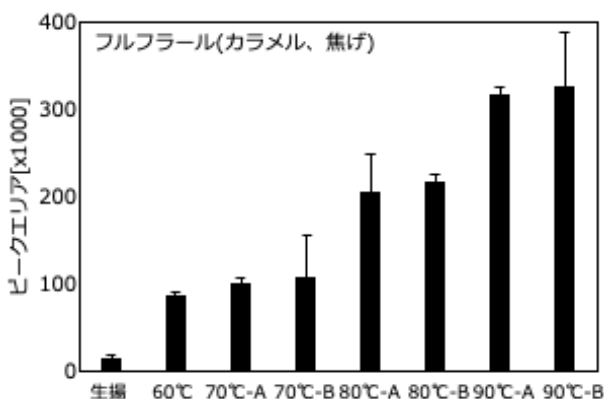


図7 加熱温度が高い醤油に多い香り成分A (フルフラール) (エラーバーは標準偏差)

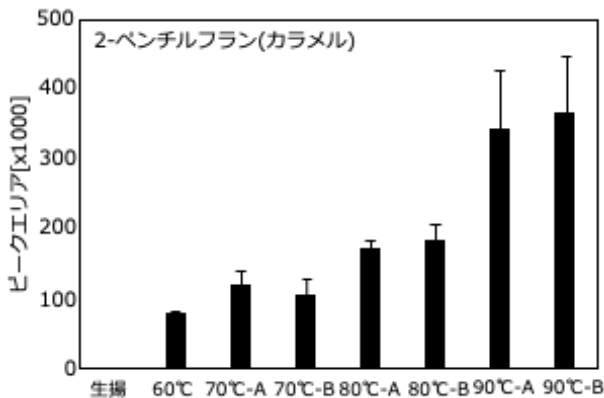


図8 加熱温度が高い醤油に多い香り成分B (2-ペンチルフラン) (エラーバーは標準偏差)

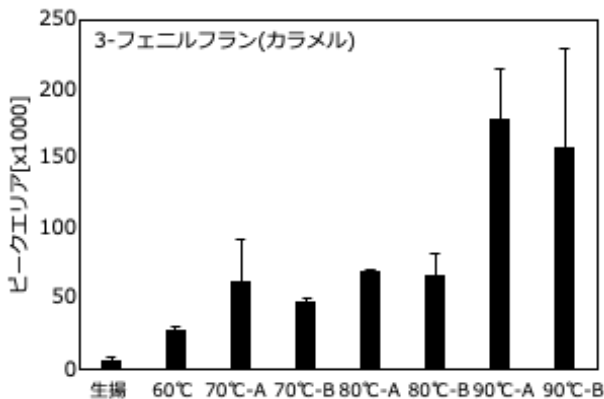


図9 加熱温度が高い醤油に多い香り成分C (3-フェニルフラン) (エラーバーは標準偏差)

以上の研究より、生揚を火入れした際に、含有量が大きく変化する香り成分として脂肪酸エステル類3化合物、フラン類3化合物およびフェノール類1化合物の計7化合物が見いだされた。これらの化合物の増減が、火入れ後の醤油の香り成分決定に大きく関与していると思われる。この結果から、GC/MS分析でフレッシュな香りを持つ生揚から過加熱で火香が強くなりすぎた醤油まで、幅広い醤油の香り成分の評価が可能であり、本手法が火入れ条件の検討に適用可能であると結論付けた。

今回の研究では、脱脂加工大豆を原料とした生揚を材料として用いたが、今後は、丸大豆を用いた醤油でも同様の結果が得られるか検証したい。また、GC/MSによる分析と官能検査を組み合わせ、火入れ条件(温度および時間)の最適化への応用を検討したい。

4 結言

本研究では、火入れ処理の温度条件による醤油の香り成分の違いをGC/MSで分析した。その結果、醤油の特徴香であるHEMFおよび4-EGを含む46成分を同定するとともに、加熱温度の違いにより処理中に大きく増減する7成分を決定できた。これらの成分は、醤油の風味に大きな影響を与えていると考えられ、GC/MS分析により火入れ条件の検討が可能であると判断した。

参考文献

- 1) 孟琦, 今村美穂, 小幡明雄, 菅原悦子: 加熱における醤油調味液の香り成分の変化, 日本調理科学会誌, 48(4), 249-254 (2015).
- 2) 渡辺潤: 醤油酵母における香り成分生成機構に関する研究, 生物工学会誌, 96(3), 106-112 (2018).
- 3) The Good Scents Company Information System: <http://www.thegoodscentscompany.com/index.html> (検索日 2022. 3. 16)

塩吹き細切り昆布のナトリウム分析について

岡崎 賢志, 藤井 浩子

塩吹き細切り昆布のナトリウム分析に関する検討を行った。0.6g のサンプリング量で、1%塩酸、80℃で抽出した場合、変動係数が3.22%であったが、3.0g のサンプリング量で5時間、500℃灰化後、10%塩酸抽出した場合では、変動係数2.94%の精度で分析できた。

1 緒言

塩吹き細切り昆布は表面に付着している調味塩が、試料採取及び前処理が栄養成分の分析結果に大きく影響する。粉体試料であれば、粉碎後円錐四分法¹⁾などによって均一試料としてサンプリングし分析できるが、細切り昆布の表面に付着した調味塩は、サンプリングの際、昆布表面からこぼれ落ちるとともに、昆布は粉碎しづらく、精度良く分析することが困難な分析試料である。

一般的に、誤差を小さくする方法としては、サンプリング量を増やすことが有効であるが、塩酸抽出法では限界がある。

そこで、今回0.6g のサンプリング量で、80℃、1%塩酸抽出する方法と、3.0g のサンプリング量で、500℃灰化後10%塩酸抽出する方法で分析精度の比較検討を行ったので報告する。

2 材料および方法

2.1 材料

塩吹き細切り昆布は、県内佃煮製造企業より入手した。

2.2 ナトリウム分析

2.2.1 塩酸抽出法

栄養成分分析法²⁾に基づき、サンプル約0.6gをピンセットで30ml容ポリ容器に精秤した後、1%塩酸30ml加え、80℃で1時間抽出した。これをろ過し、1%塩酸で100mlメスフラスコに定容した。

2.2.2 灰化法

栄養成分分析法に基づき、サンプル約3gを100ml石英ビーカーに精秤し、電熱器で予備加熱した後、500℃で5時間過熱した。これに10%塩酸5mlを加え、湯煎により過熱し蒸発乾固した。さらに10%塩酸5mlを加え、時計皿で蓋をし、ホットプレート上で30分加温して溶解した後、ろ過し蒸留水で50mlメスフラスコに定容した。

3 結果および考察

3.1 塩酸抽出法

表1に塩酸抽出法による分析結果を示す。変動係数は3.22%とやや高い結果となった。もともと昆布の表面に食塩が均一に付着していないことが原因であり、少量のサンプリングでは、誤差が大きく出ることが明らかになった。

3.2 灰化法

表2に灰化法による分析結果を示す。変動係数は

2.94%と塩酸抽出法に比べ低い値となった。サンプリング量を3gに増やしたことで、誤差が小さくなったと考えられる。ナトリウム含量が塩酸抽出法に比べ低い値となったのは、灰化による影響が考えられるが、今後灰化の温度とナトリウム含量について検討する予定である。

表1 塩酸抽出法による分析結果

試料採取量(g)	ナトリウム含量(g/100g)	変動係数(%)
0.6194	6.3480	3.22
0.6290	6.4785	
0.5870	6.7785	
0.6055	6.7597	

表2 灰化法による分析結果

試料採取量(g)	ナトリウム含量(g/100g)	変動係数(%)
3.0665	5.7888	2.94
3.0338	6.1371	
2.9930	6.1875	
3.0713	6.0520	

4 結言

塩吹き細切り昆布のナトリウム分析法として、塩酸抽出法と灰化法の比較検討を行った。塩酸抽出法はサンプリング量が少なく変動係数も大きい結果であった。灰化法はサンプリング量を増やし、変動係数は小さい値となった。

参考文献

- 1) 永原太郎, 岩尾裕之, 久保彰治, : 全訂 食品分析法, 柴田書店, pp 59(1983).
- 2) 食品表示基準について (平成27年3月30日消費第139号, 別添栄養表示関係, 栄養成分等の分析方法等, pp72-74.

小豆島産佃煮の品質管理分析

石井 宏志, 三好 美玖, 立住 千賀香, 藤井 浩子, 大谷 尚美, 吉岡 直美

小豆島内企業が製造した佃煮 11 品目について、品質管理で重要と考えられる項目を分析した。各種佃煮試料の Brix 値と水分活性には高い相関関係が認められ、佃煮の製造工程および製品の Brix 値を測定することで、危害要因を除去又は低減化するための工程管理が可能になることを示した。

1 緒言

令和 3 年 6 月 1 日から、原則としてすべての食品等事業者に対して HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point) に沿った衛生管理に取り組むことが義務化された¹⁾。そのため食品等事業者が危害要因を除去又は低減させるために重要な工程を管理し製品の安全性を確保するためには、最終製品だけでなく製造工程での品質を把握することが必要となった。

HACCP における工程管理手法では最終製品の品質を分析・評価し製造工程にフィードバックすることで、より安全性の高い衛生管理が可能となる。そこで本報告では、調理食品企業の最終製品である佃煮について保存性に密接にかかわることが報告されている²⁾水分活性や pH 等の品質管理分析を行い、工程管理の改善に繋がる知見を得たので報告する。

2 実験の方法

2.1 材料

小豆島内の調理食品企業 6 社で、昆布、魚、生姜および鶏肉等を原料として製造された 11 品目の佃煮を分析試料とした。

2.2 佃煮の成分分析

各種佃煮の成分分析として pH、水分活性、Brix、塩分量および全糖量を測定した。佃煮試料はマルチクイック MR405R (Braun GmbH) を用いて均一にホモジナイズし、pH、Brix、塩分量および全糖量の測定に供した。

佃煮試料の pH は、株式会社堀場製作所 pH メーター F71 を用いて測定した。水分活性は佃煮試料をホモジナイズすることなく付属の測定容器に充填し、水分活性測定器 EZ-200 (フロイント株式会社) を用いて測定した。Brix はホモジナイズした佃煮試料の搾汁をデジタル糖度計 IPR201 および PR-301 α (株式会社アタゴ) を用いて測定した。塩分量は佃煮試料をマッフル炉で 525 $^{\circ}$ C、1 時間灰化した後、残渣を一定量の蒸留水に溶解し自動滴定装置 COM-550 (株式会社 HIRANUMA) で測定した。全糖量はホモジナイズした佃煮試料を 2% (w/v) 塩酸溶液で 100 $^{\circ}$ C、3 時間加水分解し水酸化ナトリウム溶液で中和後、一定量を 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) 法³⁾により定量した。

2.3 佃煮の菌数検査

佃煮の生菌数は食品衛生検査指針⁴⁾に基づいて測定した。

3 結果と考察

各種佃煮の成分分析の結果を表 1 に示した。保存料で

あるソルビン酸の使用の有無は、佃煮の原材料表示を確認し記載した。ソルビン酸の抗菌力は調理食品の pH によって影響を受け、pH4 以下の酸性側では微生物の生育を抑制するが、中性付近になるにつれ急激に抗菌力を無くし、中性付近では効果がなくなる⁵⁾。今回分析に供した 11 品目の佃煮のうち、8 品目にソルビン酸が使用されており、いずれもソルビン酸が抗菌力を有する pH 領域で使用されていることが確認された。

佃煮中の生菌数を測定した結果では、いずれの佃煮も標準寒天培地において 300/g 以下であり製造工程における細菌の汚染は認められなかったが、容器包装詰低酸性食品のうち、pH が 4.6 を超え、かつ、水分活性が 0.94 を超えるものであって、120 $^{\circ}$ C、4 分間に満たない条件で殺菌を行った食品は、重篤な食中毒の原因となる微生物が生育する可能性が注意喚起されている⁶⁾。危害要因となる微生物の対策として、120 $^{\circ}$ C で、4 分間加熱する方法、またはこれと同等以上の効力を有する方法で殺菌するか、あるいは生産から消費まで冷蔵 (10 $^{\circ}$ C 以下) で管理し、保存し、菌の増殖・毒素の生産を防止することが必要となる⁷⁾。今回の分析結果で、佃煮試料②は当該微生物の生育領域に合致していたが、本品は要冷蔵での流通品となっており危害要因の除去が図られていた。その他の佃煮試料は、いずれも水分活性が 0.94 未満であり、製品の安全性が確保されていた。

微生物の生育を抑制する水分活性は、微生物の種類によってかなりの相違があり、一般的には細菌類で 0.90 以下、0.88 以下で酵母、0.80 以下でカビの生育が抑えられる⁸⁾と報告されている。佃煮試料⑧、⑨および⑩は細菌を、③、⑤および⑦は酵母菌、⑩はカビの生育が抑制できる水分活性であることが分かった。

新藤ら²⁾は、モデル佃煮の食塩およびショ糖含量に対して、水分活性はほぼ直線的に増加したことを報告している。食塩やショ糖は佃煮の調味液成分であることから、佃煮成分の Brix 値に関係していることが考えられた。そこで各種佃煮について、Brix と水分活性の関係を図 1 に示した。佃煮試料⑤と⑦を除いて分析に用いた佃煮試料の Brix と水分活性には高い相関関係 ($R^2=0.959$) が認められた。佃煮製造時の煮込み工程では、製品の風味と品質の安定化を目的として Brix 値が測定されているが、図 1 の結果から製造工程の Brix を測定することで、大まかな水分活性値を推測でき、衛生面での品質を確認する指標となることが確認できた。図 1 に示した近似曲線から外れている佃煮試料⑤は鶏肉を原料としたもの、一方、佃煮試料⑦は蕎麦を原料と

表1 各種佃煮の成分分析値

佃煮試料	ソルビン酸	生菌数	pH	水分活性	Brix (%)	塩分量 (%)	全糖量 (%)	流通法
①	+	300/g 以下	4.8	0.93	42.1	2.2	18.5	常温
②	-	300/g 以下	5.8	0.96	39.4	1.7	14.3	要冷蔵
③	+	300/g 以下	5.0	0.88	49.6	5.7	19.0	常温
④	+	300/g 以下	5.1	0.85	51.6	7.0	12.3	常温
⑤	-	300/g 以下	5.4	0.88	60.4	3.1	15.7	常温
⑥	+	300/g 以下	4.7	0.89	50.0	5.5	20.6	常温
⑦	+	300/g 以下	4.7	0.88	40.3	8.1	14.0	常温
⑧	+	300/g 以下	4.5	0.91	45.2	5.1	26.0	常温
⑨	+	300/g 以下	4.9	0.91	47.0	4.5	20.6	常温
⑩	+	300/g 以下	4.6	0.80	59.3	8.4	20.8	常温
⑪	-	300/g 以下	5.0	0.91	44.0	5.5	13.5	常温

ソルビン酸は使用の有無を包装袋の原材料表示で確認し+および-で示した。

塩分量および全糖量は重量%で示した。

した佃煮であった。蒟は繊維質に富みタンパク質や脂質含量が低い素材である一方、鶏肉はタンパク質や脂質を含むことが考えられる。そのため、これらの成分がBrix値に影響し、図1の近似曲線から外れることが推測された。佃煮試料⑤および⑦を除く9品目は、海藻や魚貝類を主原料としており、図1の近似曲線上にプロットされていることから、原料由来の成分がBrix値に及ぼす影響が低いことが考えられた。

4 結言

各種佃煮試料のBrix値と水分活性には高い相関関係が認められ、佃煮の製造工程および製品のBrix値を測定することで水分活性が想定でき、衛生・品質管理に寄与することが示された。

謝辞

佃煮試料を提供いただいた加工食品研究会会員の皆様に感謝いたします。

参考文献

- 「食品等事業者団体による衛生管理計画手引書策定のためのガイドランス」平成29年3月17日生食監発0622第1号、最終改正平成30年5月25日付け薬生食監発0525第1号。
- 新藤哲也，廣瀬理恵子，宮尾茂雄，宮村茜：佃煮の水分，塩分及び可溶性全糖による水分活性の予測。日本食品科学工学会誌，43，49-55（1996）。
- 福井作蔵。ニトロ試薬による還元糖の定量，生物化学実験法1「還元糖の定量法」第2版，上野川修一，駒野徹，志村憲助，中村研三，山崎信行編，学会出版センター，東京，pp.23-24（1998）。
- 浅尾努，小久保彌太郎。細菌数「食品衛生検査指針 微生物編」，鶴飼良平，公益財団法人日本食品衛生協会，東京，pp.150-162（2015）。
- 野本正雄，奈良橋快子，新川保太郎：ソルビン酸の抗菌力に及ぼす培地pHの影響に就て。日本農芸化学会誌，29，805-809（1955）。
- https://www.mhlw.go.jp/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuchu/03-4.html（2021.11.8）
- https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/gyousei/dl/120802_1.pdf（2021.11.8）
- 横関源延：水分活性と微生物，食品衛生学雑誌，16，145-162（1975）。

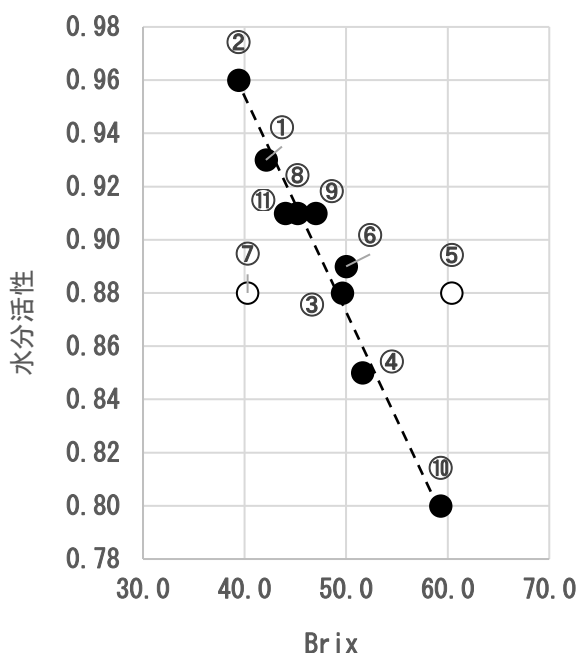


図1 各種佃煮のBrix値と水分活性の関係
破線は近似曲線を示した。各番号を付した●および○は、表1の佃煮試料番号に相当する。

オリーブ果実貯蔵条件の検討(第三報)

—包材の使用に関する検討—

柴崎 博行, 藤川 護, 大谷 尚美, 立住 千賀香, 豊嶋 貴司*

塩蔵用オリーブ果実の保存方法として, 冷蔵を基本として包材の使用の有効性について検討した. HDPE 及び LDPE 製の酸素透過性, 水蒸気透過性を有する素材は, 酸素透過性, 水蒸気透過性のない素材及び不織布と比較して, 比較的果実の状態を良好に保つことが出来, その有効性が示唆された.

1 緒言

「新漬け」と呼ばれるオリーブ果実の塩蔵の製造工程では, 原料果実は収穫後速やかに脱渋処理が行われている. 本県ではオリーブの栽培面積の拡大とともに果実収穫量も増大しており, 将来, 果実収穫量が更に増大した場合, 収穫時期が短期間に集中することから, 一時的に塩蔵工場の処理能力を超える量の果実が出荷されることが想定される. 生産者や行政からは, その対策として原料果実の短～中期的な保存法が求められている.

オリーブ果実の保存については, 国内では冷凍保存に関する特許が出願されている¹⁾ほか, 海外では論文²⁾が報告されているが, いずれも採油用果実に関するものであり塩蔵用果実に関する報告はない. 我々はこれまでに, 主に保存温度やガス雰囲気条件に着目したオリーブ果実の保存試験を実施し, 一部塩蔵加工についても検討を行ってきた^{3),4)}. 今回, 塩蔵用オリーブ果実の保存条件として, 冷蔵をベースに包材の影響について検討を行ったので報告する.

2 実験方法

2.1 オリーブ果実

香川県農業試験場小豆オリーブ研究所において栽培されているミッション種のオリーブ樹から 10 月に収穫した緑果を新漬け用果実として, 以下の保存試験に供した.

2.2 果実保存試験

冷凍氷温高湿庫(品番: 433HCS1, 大和冷機工業(株)製)を用いて, オリーブ果実の冷蔵保存を行った. すなわち, 表 1⁵⁾に示した各包材にオリーブ果実を入れ,

封をして冷蔵(3~5℃)条件で 20 日間保存した. アンチホルミン処理試験区では前処理として果実を 100 ppm 次亜塩素酸ナトリウム溶液に 10 分間浸漬した.

2.3 新漬け加工及び採油試験

保存後のオリーブ果実は既報⁴⁾に従って新漬けへの加工を行った.

2.4 果実の評価

果実の傷害果率及び変色率は, 目視で評価した. すなわち, 各試験区からランダムに採取したオリーブ果実 100 個について外観を観察し, 傷害果(たんそ病状の病変, あるいは褐色~黒色に変色した傷変の有無)と果実の変色(赤色~赤紫色への変色)の度合いを判別, 計数して百分率で示した.

2.5 果実及び果実塩蔵の色調

果実及び新漬けの色調は, カラーリーダー CR-20(コニカミノルタ(株)製)を用いて, L*a*b*表色系⁶⁾で測定した. 測定は 36 連で行い, Tukey-Kramer 法により有意差検定を行った.

2.6 果実塩蔵の物性評価

果実塩蔵(新漬け)の物性測定は既報^{4),6)}に従い, クリープメーター RE2-3305B((株)山電製)を用いて, 果肉の破断強度を測定した. 測定は 30 連で行い, Tukey-Kramer 法により有意差検定を行った.

3 実験結果及び考察

3.1 オリーブ果実の評価

保存試験後のオリーブ果実の写真を図 1 に, 果実の色調, 傷害果率, 変色率の評価結果を表 2 に示した.

表 1 使用した包材の種類と特性

試験区	包材の素材	酸素透過性 (cm ³ /m ² ·24h·atm)	水蒸気透過性 (g/m ² ·24h)
A	HDPE	2900	22
B	LDPE	7900	36
C	PET+PA+LDPE	1.5~5	1~2
D	PET+Al+PE	1>	0.1>
E	不織布	—	—

HDPE: 高密度ポリエチレン
LDPE: 低密度ポリエチレン
PET: ポリエチレンテレフタレート
PA: ポリアミド
AL: アルミニウム
PE: ポリエチレン

*香川県農業試験場小豆オリーブ研究所

表2 保存試験後のオリーブ果実の状態

保存条件	包材 アンチホルミン処理	対照区 (収穫直後)		A		B		C		D		E	
		なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
色調	L*	48.6±2.5	49.8±2.4	49.5±2.8	50.1±2.9	49.5±3.3	49.2±2.8	48.7±3.3	48.7±2.9	47.7±2.5	52.6±3.6*	51.4±5.7*	
	a*	-10.0±0.5	-8.3±1.8	-8.7±1.6	-9.0±1.5	-8.8±1.7	-6.7±1.4*	-7.4±1.6*	-7.1±1.6*	-6.9±1.6*	-6.7±4.2*	-4.6±6.1*	
	b*	40.7±2.9	40.1±2.2	40.9±2.3	40.9±1.9	40.8±2.6	38.3±2.3*	38.3±2.4*	37.3±2.5*	37.1±2.1*	37.5±4.4*	35.4±7.5*	
傷害果率 (%)		0	29	8	25	22	96	100	83	95	26	25	
変色なし		100	83	81	87	90	95	98	90	96	79	43	
変色率 (%)	表面の半分以下	0	11	8	9	8	5	2	10	4	21	34	
	表面の半分以下	0	6	11	4	2	0	0	0	0	8	23	
	果実全体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

*は対照区との有意差あり (p<0.05)

表3 保存試験後のオリーブ果実から調製した塩蔵の特性

保存条件	包材 アンチホルミン処理	対照区 (収穫直後)		A		B		E	
		なし	あり	なし	あり	なし	あり		
色調	L*	37.6±2.7	39.6±2.3*	38.7±2.8	38.1±2.7	39.8±2.7*	41.5±2.3*	41.0±2.1*	
	a*	3.9±1.1	-4.4±0.6	-4.1±1.1	-4.4±1.4	-4.9±0.9*	-2.7±1.3*	-3.2±1.3	
	b*	31.4±3.8	30.5±2.9	30.9±4.1	29.4±3.7	30.5±3.5	31.7±2.7	32.0±2.8	
破断強度(N)		10.41±3.12	12.98±3.21	13.42±2.98	11.70±3.84	12.52±3.63	12.18±2.66	11.42±2.52	

*は対照区との有意差あり p<0.05)

図1では、保存前の果実が濃い黄緑色であるのに対して保存後の果実はやや黄色みを帯びているのが認められる。また試験区A, B, Eでは一部の果実が赤みを帯びており、特に試験区Eでは赤みが濃く変色した果実が多い。また試験C, Dではほとんどの果実に褐色の変色域や斑が認められる。

表2の色調の測定結果では、対照区の果実と比較して試験区A, Bでは有意な差は認められなかったが、試験区C, D, Eではa*は有意に高く、b*は有意に低くなっていた。試験区Eでは加えてL*が高くなり有意な差が認められた。L*の上昇は明度の上昇を、a*の上昇は色調が緑系統から赤系統に、b*の低下は黄系統から青系統に変化したことをそれぞれ示唆するものであり、試験区C, D, Eでは果実が赤みを帯びたことが色調測定でも確認された。傷害果については試験区A, Bでは極小さな斑が生じた果実が1~3割ほど生じた。試験区Aではアンチホルミン処理により傷害果の発生は抑えられたようであったが、特に試験区C, Dではその効果は認められず、ほぼ全ての果実に傷害が認められた。試験区Eは試験区A, Bと比べて傷害果率は同等であったが、変色率が高かった。試験区A以外の試験区ではアンチホルミンの効果は認められなかったことから、果実の傷害、変色は主に非微生物的なものであることが推測された。

3.2 果実塩蔵（新漬け）の評価

果実の傷害が多かった試験区C, Dを除いた試験区A, B, Eのオリーブ果実を用いて試作した塩蔵の写真を図2に、色調及び果肉の破断強度の評価結果を表3に示した。色調については、対照区と比較して楚辺手の試験区でやや色の濃さが抜けたような明るい色調となっており、色調測定の結果ではほとんどの試験区においてL*が有意に高かった。特に試験区Eは試験区A, Bと比べてもL*が高かった。a*については対照区

と比較して試験区A, Bではやや低く、試験区Eではやや高かったが、対照区との有意差は試験区B, Eのアンチホルミン処理区でのみ認められた。またb*について有意差は認められなかった。

塩蔵の果肉の破断強度（硬さ）については、対照区と比較して保存した果実由来の塩蔵は総じて大きな値を示したが、有意な差は試験区Aしか認められなかった。またアンチホルミン処理の有無による有意な差は認められなかった（データ非表示）。

試験区Eは不織布でありガス、水蒸気ともにバリア性のない、コンテナ等での保管を想定しているものであるが、20日間の保存で果実は4分の1程度に傷害が生じ、着色が進行した。これに対して、酸素透過性、水蒸気透過性を有する包材を使用した試験区A, Bでは傷害果率が低下し果実の着色も抑えられた。一方、酸素透過性及び水蒸気透過性のない包材では、ほとんどの果実に傷害、変色が生じたことから、ガス傷害あるいは果実自身から発生した水蒸気によるムレのような現象が発生すると推測された。以上のことから、果実の保存には、ある程度のガス（酸素）交換と水蒸気の交換が必要であることが示唆された。

4 結言

塩蔵オリーブ果実の保存方法として、HDPE及びLDPE製の包材に入れて冷蔵保存することにより、果実の保存状態が改善することが示唆された。しかしながら、保存により果実はある程度品質低下を起こしていた。また今回の試験では、たんそ病変のような微生物的傷害があまり問題とならなかった。試験に供した果実を試験前に洗浄したことが原因と考えられた。今後は、現場を想定してたんそ病変への保存条件の影響も考慮できるような実験系を組むことを想定したい。

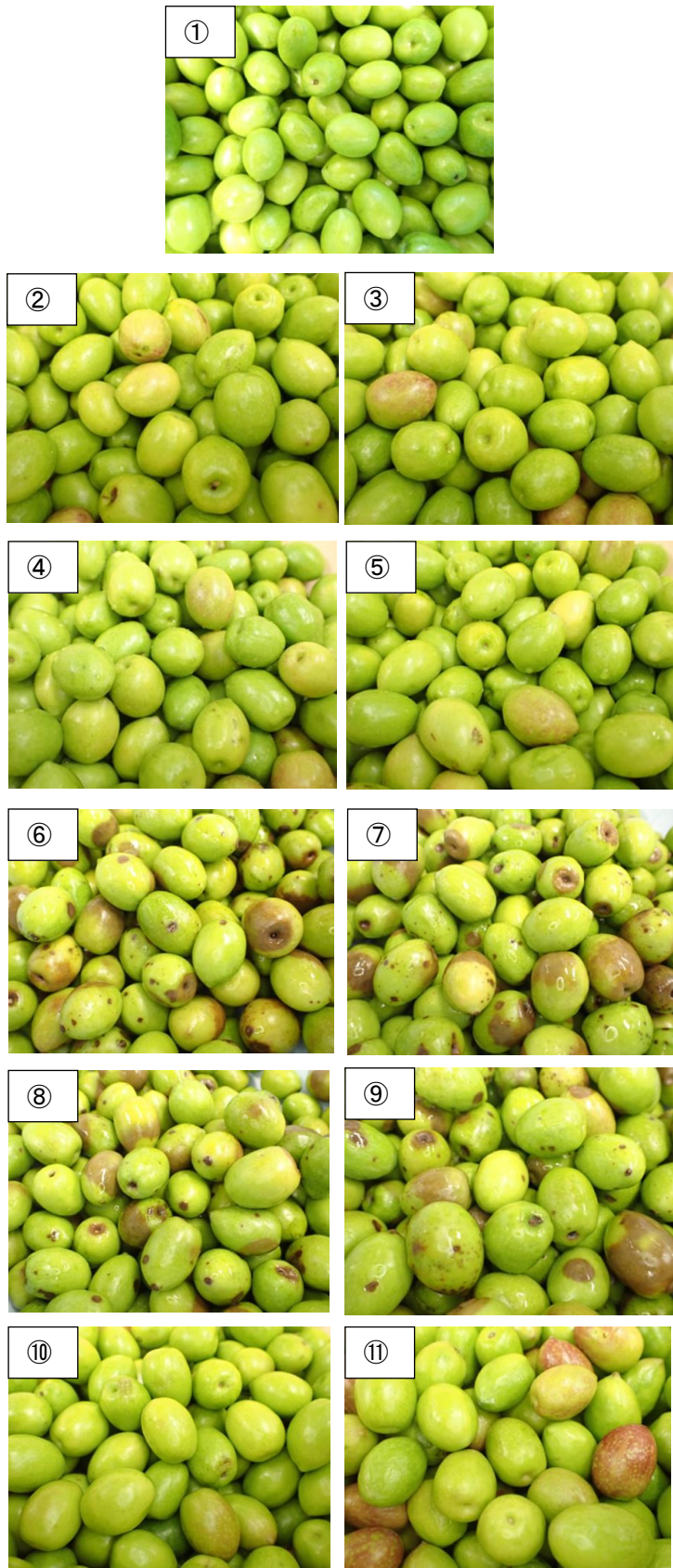


図1 保存試験後のオリーブ果実の写真

- | | | |
|---|-----|-------------|
| ① | 対照区 | (収穫直後) |
| ② | 包材A | アンチホルミン処理なし |
| ③ | 包材A | アンチホルミン処理あり |
| ④ | 包材B | アンチホルミン処理なし |
| ⑤ | 包材B | アンチホルミン処理あり |
| ⑥ | 包材C | アンチホルミン処理なし |
| ⑦ | 包材C | アンチホルミン処理あり |
| ⑧ | 包材D | アンチホルミン処理なし |
| ⑨ | 包材D | アンチホルミン処理あり |
| ⑩ | 包材E | アンチホルミン処理なし |
| ⑪ | 包材E | アンチホルミン処理あり |



図2 保存試験後のオリーブ果実から調製した塩蔵の写真

今回の検討は、香川県公設試共同研究事業のなかで実施されたものである。

参考文献

- 1) 特開2004-254555, オリーブ油の製造法及びオリーブ油
- 2) A. Kiritsakis, G.D.Nanos, Z.Polymeropoulos, T.Thomaa, and E.M.Stakiotakis: Effect of Fruit Storage Conditions on Olive Oil Quality, J. Am. Oil Chem. Soc., **75** (6), 721-724 (1998) .
- 3) 柴崎 博行, 藤川 護, 大谷 尚美, 立住 千賀香: オリーブ果実貯蔵条件の検討, 香川県産業技術センター研究報告, **19**, 79-81 (2018) .
- 4) 柴崎 博行, 藤川 護: オリーブ果実貯蔵条件の

- | | | |
|---|-----|------------|
| ① | 対照区 | (収穫直後) |
| ② | 包材A | アンチルミン処理なし |
| ③ | 包材A | アンチルミン処理あり |
| ④ | 包材B | アンチルミン処理なし |
| ⑤ | 包材B | アンチルミン処理あり |
| ⑥ | 包材E | アンチルミン処理なし |
| ⑦ | 包材E | アンチルミン処理あり |

検討 (第二報), 香川県産業技術センター研究報告, **20**, 75-77 (2019) .

- 5) 葛良忠彦: 包装材料としてのガスバリアー性高分子, 高分子, **57** (12), 974-977 (2008) .
- 6) 藤川 護, 柴崎 博行, 大谷 尚美: 新漬けオリーブの色調, 硬度保持に関する検討 (第2報), 香川県産業技術センター研究報告, **19**, 78-80 (2019) .

新漬けオリーブの色調、硬度保持に関する検討（第三報） —新品種「香オリ3号」と従来品種「ミッション」との比較—

藤川 護, 柴崎 博行, 大谷 尚美

香川県で開発されたオリーブの新品種「香オリ3号」の新漬けについて、レトルト殺菌処理時の品質低下に対するカルシウム塩添加の有効性を評価した。香オリ3号は従来品種のミッションと比較してレトルト殺菌時に発生する果肉の軟化に対する影響が小さく、硬度保持目的で添加する乳酸カルシウムを削減できる可能性が示された。また、色調対策として添加する水酸化カルシウムは、過剰に添加した場合に果肉の軟化を引き起こすため、浸漬液 100 g 中に 0.01 g 以下の添加量が好ましいことを明らかにした。

1 緒言

県内におけるオリーブの栽培面積の拡大に伴い、今後、オリーブ果実の塩蔵（以下、新漬け）の増産が見込まれる。現在、新漬けの流通期間はおよそ3ヶ月程度と短期間で、包装容器に密封後、85℃で30分間の殺菌処理を施し、主に冬期のみ販売をおこなっている。新漬けの流通量の増大に伴い、新たな販路の開拓が必要になると考えられるが、新漬けの保存性の低さが販路拡大の障壁となっている。新漬けの保存性向上のための手段の一つとしてレトルト処理が挙げられるが、レトルト処理を施すことにより、果肉の軟化や色調の変化が生じ品質が著しく低下する。その対策として、これまで、県内における主要品種であるミッションを対象に、カルシウム塩添加によるレトルト処理時の品質低下対策を検討し、果肉の軟化には乳酸カルシウム（以下、乳酸Ca）が、色調の変化には水酸化カルシウム（以下、水酸化Ca）の添加がそれぞれ有効であった^{1)・2)}。

香川県では令和3年に新漬け、オイル兼用品種として「香オリ3号」を品種登録し、現在、普及と栽培拡大に努めている。香オリ3号は従来のミッションと比較して果実が大きく、病害虫耐性が高いなど、ミッションとは異なる性質を有しており、ミッションを対象として開発したカルシウム塩を添加する対策が、香オリ3号にも同様に有効であるかは不明である。

本研究では、香オリ3号に対するカルシウム塩添加の有効性を確認するため、レトルト処理が新漬けの品質に与える影響、品質低下対策として添加する乳酸Caと水酸化Caの有効性及び最適な添加量について検討を行った。

2 実験方法

2.1 原料果実の加工

2021年10月中旬に収穫したオリーブ果実（品種：ミッション、香オリ3号）を用いて、常法³⁾に従って新漬けを試作した。

2.2 殺菌条件の検討

表1に示す配合で調製した浸漬液に一晩浸漬後、水切りした約80gの新漬け果実に対し新たに100mLの浸漬液を加え真空包装し、従来の方法である85℃・30分間の殺菌または120℃・4分間のレトルト殺菌を行った。

また、あわせて殺菌処理を施さない未処理区も調製した。

2.3 色調及び物性の評価

新漬けの色調及び物性は、各試験区あたり15個ずつ2反復合計30個の果実をそれぞれ既報²⁾に準じて測定し、評価した。

表1 浸漬液の配合

試験区	配合(g)			
	水	塩化Na	乳酸Ca	水酸化Ca
未処理区, 従来区	97	3		
レトルト処理 無添加区	97	3		
乳酸Ca 0.1g 水酸化Ca 0.01g 区	97	3	0.1	0.01
水酸化Ca 0.02g 区	97	3		0.02
乳酸Ca 0.15g 水酸化Ca 0.01g 区	97	3	0.15	0.01
水酸化Ca 0.02g 区	97	3	0.15	0.02

3 結果

3.1 加熱殺菌処理による色調の変化

未処理区と加熱殺菌処理後2週間経過した従来区及びレトルト処理区のL*a*b*を図1に示す。明度を表すL*

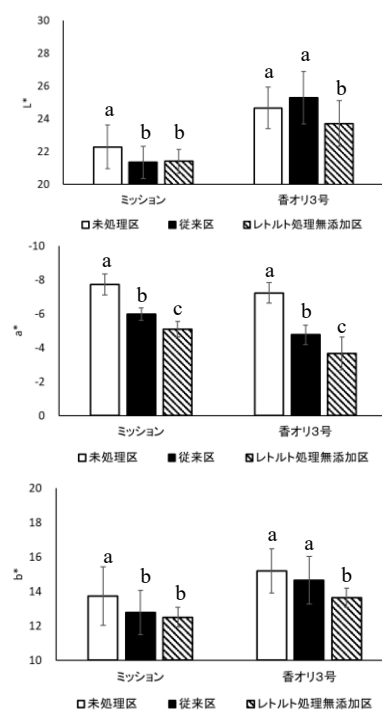


図1 加熱殺菌処理による色調の変化
異符号間には有意差を示す ($p < 0.05$, $n=30$)

はミッションでは未処理区と比較して従来区やレトルト処理区で有意に低下したが、従来区とレトルト処理区との間には有意な差は認められなかった。一方、香オリ3号では未処理区や従来区と比較して、レトルト処理区のみ有意に低かった。赤色(+方向)から緑色(-方向)を表すa*はミッション、香オリ3号ともに各試験区間において有意な差が確認され、加熱殺菌処理によりa*は上昇し、レトルト処理区が最も高かった。黄色(+方向)から青色(-方向)を表すb*は、ミッションでは未処理区と比較して従来区やレトルト処理区で有意に低下し、従来区とレトルト処理区との間には有意な差はみられなかったのに対し、香オリ3号では未処理区や従来区と比較して、レトルト処理区のみ有意に低かった。

以上の結果より、レトルト処理を施した場合、ミッションと香オリ3号の色調変化の傾向は類似しており、明度が低下し緑色が退色するとともに黄色が僅かに弱くなる傾向を示した。

3. 3 Ca 塩添加による色調改善効果

加熱殺菌処理後、1ヶ月経過した新漬けの外観を図2に示す。ミッション、香オリ3号ともに従来区やレトルト処理無添加区では果実の緑色が退色し黄色化がみられたが、レトルト処理時に水酸化Caを添加した試験区では緑色が保持されていた。

加熱殺菌処理後、1ヶ月経過した各試験区のL*a*b*を表2に示す。L*はミッション、香オリ3号ともにレトルト処理を施した試験区において従来区よりも低下する傾向がみられた。L*は明度の指標であることから、レトルト処理により、1ヶ月経過後の果実の色調は従来殺菌と比較して暗くなるのが判明した。a*はミッション、香オリ3号ともに従来区と比較してレトルト処理を施した無添加区で有意に高かった。a*は赤色(+方向)から緑色(-方向)を表す指標であることから、レトルト処理により緑色が退色することが確認された。また、両品種ともに水酸化Caを添加した試験区のa*は、レトルト処理を施した無添加区よりも有意に低くなったことから、水酸化Caの添加は香オリ3号においてもミッションと同様にレトルト処理による緑色の退色を抑制することが明らかとなった。さらに、両品種ともに水酸化Caの添加量の増加に伴いa*は低下する傾向がみられ、水酸化Caを0.02g添加した試験区において、より果実の緑色が保持されることが示

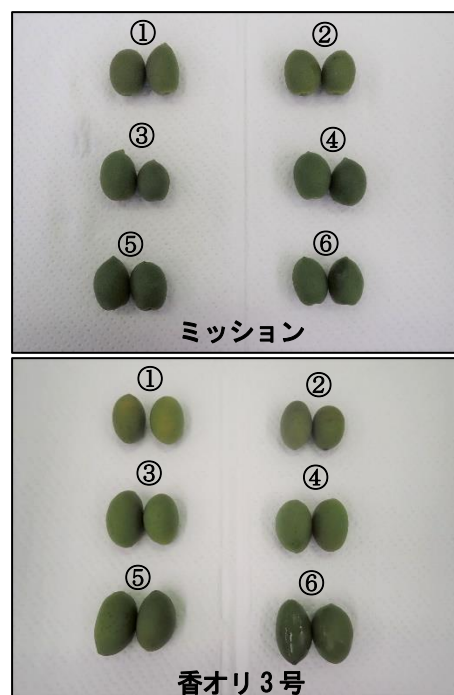


図2 1ヶ月経過後の新漬けの外観

- ①: 従来区
- ②: レトルト処理 無添加
- ③: レトルト処理 乳酸Ca 0.1g 水酸化Ca 0.01g
- ④: レトルト処理 乳酸Ca 0.1g 水酸化Ca 0.02g
- ⑤: レトルト処理 乳酸Ca 0.15g 水酸化Ca 0.01g
- ⑥: レトルト処理 乳酸Ca 0.15g 水酸化Ca 0.02g

された。b*はミッションでは試験区間で有意な差は認められなかったが、香オリ3号ではレトルト処理を施した試験区は従来区よりも有意に低かった。b*は黄色(+方向)から青色(-方向)を表す指標であることから、香オリ3号ではレトルト処理を施した試験区で、黄色化が抑制される可能性が示された。

3. 4 加熱殺菌処理による破断荷重への影響

未処理区と加熱殺菌処理後2週間経過した従来区及びレトルト処理を施した無添加区の破断荷重を図3に示す。ミッション、香オリ3号ともに従来区と比較してレトルト区では有意に破断荷重が低下し、特に、ミッションでは香オリ3号よりも著しく低下した。従って、ミッションと比較して香オリ3号の破断荷重はレトルト処理による影響が小さいことが示唆された。

表2 1ヶ月経過後の各試験区におけるL*a*b*

品種	試験区	L*		a*		b*	
		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
ミッション	従来区	21.9	± 1.0 ^a	-4.7	± 0.3 ^b	13.5	± 1.0
	レトルト処理 無添加区	21.5	± 0.7 ^{ab}	-4.4	± 0.3 ^a	13.0	± 0.8
	乳酸Ca 0.1g 水酸化Ca 0.01g 区	20.9	± 0.7 ^b	-5.9	± 0.5 ^c	13.0	± 0.9
		21.0	± 0.8 ^b	-6.7	± 0.4 ^d	13.5	± 1.0
	乳酸Ca 0.15g 水酸化Ca 0.01g 区	21.2	± 0.9 ^{ab}	-5.8	± 0.5 ^c	12.9	± 1.1
		21.0	± 0.9 ^b	-6.5	± 0.4 ^d	13.1	± 1.1
香オリ3号	従来区	25.5	± 1.8 ^a	-4.0	± 0.8 ^b	15.4	± 1.5 ^a
	レトルト処理 無添加区	24.0	± 1.5 ^b	-3.3	± 0.7 ^a	14.3	± 1.3 ^b
	乳酸Ca 0.1g 水酸化Ca 0.01g 区	23.6	± 1.1 ^b	-4.5	± 0.7 ^{bc}	13.9	± 1.2 ^b
		23.1	± 1.2 ^b	-4.9	± 0.6 ^c	13.7	± 1.1 ^b
	乳酸Ca 0.15g 水酸化Ca 0.01g 区	23.8	± 1.3 ^b	-4.4	± 0.6 ^{bc}	14.2	± 1.2 ^b
		23.3	± 1.4 ^b	-4.3	± 0.7 ^b	13.3	± 1.6 ^b

異符号間は有意差を示す (p < 0.05, n=30)

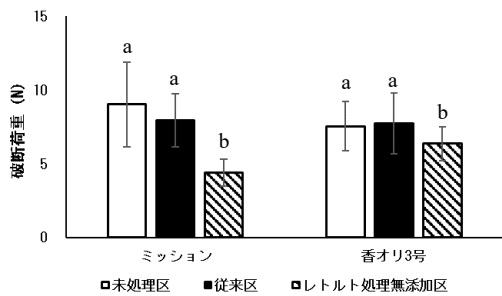


図3 加熱殺菌処理による破断荷重の変化
異符号間には有意差を示す ($p < 0.05$, $n=30$)

3. 5 Ca 塩添加による物性改善効果

加熱殺菌処理後、2 週間及び 1 ヶ月経過した各試験区の破断荷重を図 4 に示す。ミッションはレトルト処理により従来区と比較して有意に破断荷重が低下した。レトルト処理のみを施した無添加区と比較して、乳酸 Ca を添加し、かつ、水酸化 Ca を 0.01 g 添加した試験において、

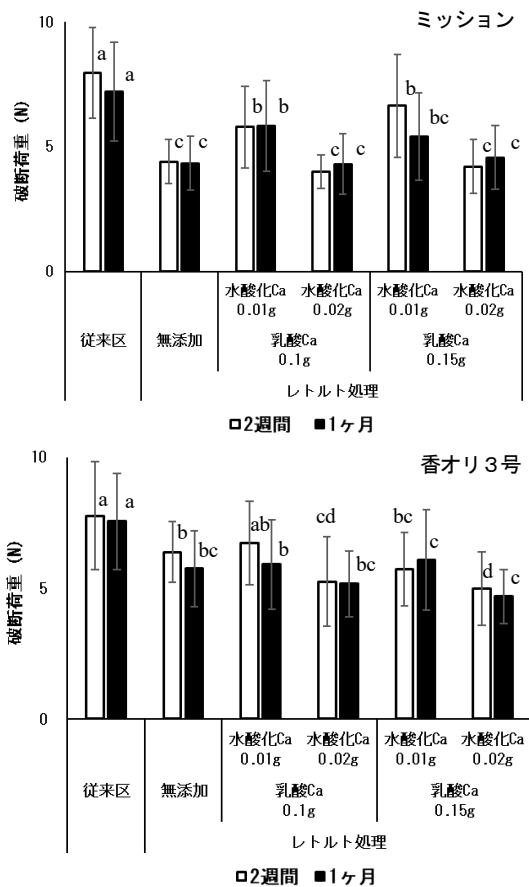


図4 加熱殺菌後時間経過した新漬けの破断荷重
異符号間には有意差を示す ($p < 0.05$, $n=30$)

破断荷重が高くなる傾向がみられたが、水酸化 Ca を 0.02g 添加した試験区では 0.01 g 添加した試験よりも破断荷重が低下し、無添加区との間に有意な差は認められなかった。従って、水酸化 Ca を 0.02 g 加えた場合には、果肉が軟化することが明らかとなった。香オリ 3 号においてもミッションと同様にレトルト処理により従来区と比較して有意に破断荷重が低下したが、レトルト処理による破断荷重の低下はミッションと比較して小さかった。そのため、乳酸 Ca の添加による果肉の軟化改善効果は確認できず、乳酸 Ca 添加区の中でレトルト処理のみを施した試験区よりも破断荷重が有意に高い試験区はなかった。また、ミッションと同様に、水酸化 Ca を 0.02 g 添加した試験区では破断荷重が低下する傾向が示唆された。

以上の結果より、香オリ 3 号はミッションと比較してレトルト処理による果肉の軟化に対する影響は小さく、レトルト時に乳酸 Ca の添加量を削減できる可能性が示唆された。乳酸 Ca は苦味を有しており、過剰に添加した場合は食味を損ねることから、香オリ 3 号はミッションよりも食味に影響の小さいレトルト処理が期待できる。また、水酸化 Ca を 0.02 g 添加した試験区では果肉の破断荷重が低下する傾向がみられたことから、色調保持のために添加する水酸化 Ca の添加量は 0.01 g 以下に抑える必要があると考えられた。

4 結言

新品種の香オリ 3 号はレトルト処理によって果肉の色調や物性が受ける影響がミッションとは異なっており、特に、レトルト時の破断荷重の低下はミッションと比較して小さいことが明らかとなった。また、色調改善を目的として添加する水酸化 Ca が過剰に添加された場合には果肉が軟化するため、水酸化 Ca の添加量は 0.01 g 以下に抑える必要があることが明らかとなった。

今後、より長期間保存した果肉の色調や物性の変化を確認するとともに、異なる生産年度の果実でも同様の効果が得られるか確認が必要である。

参考文献

- 1) 松岡博美, 柴崎博行: 新漬けオリーブの硬度保持に関する検討, 香川県産業技術センター報告, **18**, 91-92 (2017).
- 2) 藤川護, 柴崎博行, 大谷尚美: 新漬けオリーブ色調, 硬度保持に関する検討 (第 2 報), 香川県産業技術センター報告, **20**, 78-80 (2019).
- 3) 香川県農業試験場小豆農業改良普及センターHP: オリーブの新漬 (塩漬) の作り方, <http://www.pref.kagawa.lg.jp/shozu/nogyo/olivecook.html>, (2022 年 3 月 18 日利用)

ISO/IEC 17025 対応オリーブオイル化学分析における精度管理

富本 和也, 柴崎 博行, 藤川 護, 岡崎 賢志, 木村 功

香川県では「かがわオリーブオイル品質表示制度」を定め、化学分析値および官能評価に基づくオリーブオイルの独自認証を行っている。同表示制度を国際的にも通用するものとするために、産業技術センター発酵食品研究所では、分析業務等における国際規格“ISO/IEC 17025:2017”を本年度取得した。本稿では同規格を取得・維持していくうえで求められる、分析業務における精度管理について概説する。

1 緒言

香川県においてオリーブオイルは重要な県農産品のひとつであるが、その生産体制は小規模事業者における労働集約型であり、生産量が少なく総じて高価である。そのため市場においては、安価な輸入オイルよりもその価格に見合った高品質・高付加価値であることが求められている。

このため本県においては、県産オリーブオイルに対する高付加価値化を図り、その普及と需要拡大を目的として、「かがわオリーブオイル品質表示制度」を定め、オリーブオイルの化学分析・官能評価結果に基づく独自認証を行っている。しかし、本県におけるオリーブオイル化学分析の技術水準・信頼性については外部機関による評価・認定等はされていなかったため、当該表示制度の権威を高め、また国際的に通用するものとするためには、本県のオリーブオイル分析機関が International Olive Council (以下 IOC, 本拠地: スペイン・マドリード) による認定を取得することが求められた。IOC 認定にあつては、当該分析機関の“ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (対応する JIS 規格は「JIS Q 17025:2018 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」以下、それぞれ「ISO 17025」・「JIS Q 17025」という) の取得が前提条件となるため、産業技術センター発酵食品研究所 (以下、「当所」という) は本年度これを取得した (なおオリーブオイルの官能評価については、農業試験場小豆オリーブ研究所が既に ISO 17025 取得および IOC 認定を受けている)。

本稿では、ISO 17025 に対応した分析業務において求められる精度管理について、当所での事例をもとに概説する。

2 分析における精度管理

ある試料を分析して結果を得たとしても、何らかの客観的基準がなければその結果が信用に値するのかわかを判断できない。基準を定め、それに照らし合わせて分析能力を継続的に維持・管理することが「精度管理」である。精度管理には大別して「外部精度管理」と「内部精度管理」があり、それぞれ目的が異なる。

外部精度管理とは、主に自ラボラトリの分析方法が妥当といえるかどうかを分析値の真度により評価することで、JIS Q 17025 においては「7.2 方法の選定、検証及

び妥当性確認」に規定される。「真度」とは、ある試料の分析値の真値との差の程度をいう。また、「真値」とは「JIS Z 8103:2019 計測用語」において「量の定義と整合する量の値」と定義され、分析方法に依存しない絶対的・確定的な真正の分析値を意味するが、これを実際に求めることは不可能である。そこで、真度の評価において実務的にはみなし真値として後述の「合意分析値」を用いる。一方内部精度管理とは、主に自ラボラトリ内における分析の精度 (同一試料の繰り返し分析結果の標準偏差の程度) および真度を定期的・継続的に確認することで、JIS Q 17025 においては「7.7 結果の妥当性の確保」にて規定される (分析精度・真度の概念は図 1 参照)。なお、精度と真度を統合した概念も広義には「精度」と呼ばれる場合があり、例えば「精度管理」という語における「精度」がそれにあたるが、本報告では混乱を避けるためこの用法を除き「広義の精度」は使用しない。

各精度管理法には様々あるが、当所における主な外部精度管理法としての「技能試験」、主な内部精度管理法としての「内部精度管理分析」について、以下に述べる。

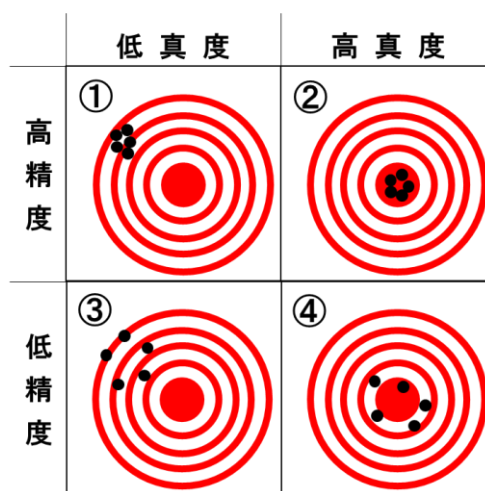


図 1 分析精度と分析真度の概念図

繰り返し分析を連続射撃に例え、個々の矢の命中位置 (黒点) が繰り返し分析の各回ごとの分析値、的の中心が真値であるとする。「高精度」(①・②) とは矢が刺さる位置のばらつきが小さいこと、すなわち繰り返し分析値の相対標準偏差 (標準偏差の平均に対する百分率、「変動係数」と事実上同義) が小さいことを意味す

る。一方「高真度」(②・④)とは中心からの平均距離が短い、すなわち誤差(平均分析値と真値の絶対差)が小さいことを意味する。②が理想、高難度分析にあつては④も許容される場合があるが、①・③は不可。

3 技能試験の概説と当所における運用

技能試験は、JIS Q 17025 の 3.5 において「試験所間比較による、事前に決めた基準に照らしての参加者のパフォーマンス評価」と定義されている。具体的には、自ラボラトリにおいて普段行っている(または今後行おうとする)分析方法によって得られたある試料の分析結果について、同一試料を分析した他のラボラトリの分析結果と比較することである。試験の主催団体が配布する試料を参加ラボラトリが各々分析してその結果を返信し、主催団体は分析結果を取りまとめてその統計解析結果を参加ラボラトリに報告する。技能試験は、先述の通り自ラボラトリ分析方法の妥当性を検証するためのものであるため、主催団体は通常分析方法を指定しない。なお、主催団体が方法を指定するものは「室間共同試験」と呼ばれる。これは複数のラボラトリによる、同一法による同一試料一斉分析であり、主に公定分析法策定に際し実施されるものであって、技能試験とは目的が異なる。

試験結果の評価法として一般的なものに、「Zスコア(標準得点)」が挙げられる。Zスコアとは、平均値と標準偏差より算出される得点であり、母集団(ここでは全参加ラボラトリ)における各標本(個々の参加ラボラトリ)の相対的な位置づけを知ることに利用されるもので、技能試験においては以下の式で算出される。

$$Z \text{ スコア} = (A - B) / C$$

ここで、A: 自ラボラトリ分析値、B: 合意分析値、C: 室間標準偏差、である。Bの「合意分析値」は理想的には真値であるべきだが、前述のとおりこれは不明である。その代用の合意分析値(みなし真値)として、①外れ値棄却後の全参加ラボラトリの分析値の平均値、②権威ある分析機関による技能試験と同一試料の分析値(主に認証標準物質を試料として用いる場合)、等が採用される。当所が昨年参加した GSC 主催の技能試験(後述)では①が採用されていた。Cの「室間標準偏差」とはラボラトリ間の分析値標準偏差で、①外れ値棄却後の全参加ラボラトリ分析値の標準偏差、②過去に ISO 等の機関により実施された室間共同試験で記録された室間相対標準偏差(文献値)に合意分析値を乗じた値、③主催団体独自設定値、等が採用される。GSC 技能試験では基本②が、一部③が採用されていた。

Zスコアが正の数の場合、自ラボラトリ分析値が合意分析値よりも高いことを意味し、負の数の場合は低いことを意味する。また Zスコア絶対値が高いほど合意分析値との乖離が大きいことを意味する。参加ラボラトリの分析方法の妥当性について、一般に Zスコア絶対値 n は以下の様に評価される¹⁾。「疑わしい」・「不満足」の場合、原因究明と是正処置が求められる。

$$n < 2 : \text{満足} \quad 2 \leq n < 3 : \text{疑わしい} \quad 3 \leq n : \text{不満足}$$

当所においては、オリーブオイル依頼分析にて受け付ける全項目について、毎年 Gabinete de Servicios para la Calidad (以下 GSC、本拠地: スペイン・マドリッド) が主催する技能試験と IOC の主催するものの両方を受験することとしている。後者については本稿執筆時点では未受験(来年度初頭受験予定)であるが、GSC のものについては昨年 4 月に受験して良好な結果を得たことから、ISO 17025 取得要件を満たすことができた。その結果(一部抜粋)を、表 1 に示す。

表 1 当所の 2021 年 GSC 技能試験 (OLIVE OIL-1/2021 -Aceite de oliva. Parámetros calidad) の一部結果

分析項目	当所分析値	合意分析値	室間標準偏差	当所 Zスコア
AV	0.19	0.19	0.0452	0.04
PV	7.33	7.28	0.5	0.09
K232	2.003	1.987	0.1	0.16
K270	0.201	0.219	0.01311	-1.34
ΔK	0.005	0.004	0.004	0.20
MV	0.062	0.052	0.02	0.46
II	0.108	0.097	0.01946	0.52

各分析は、全分析担当者で分担して行った。各数値は、GSC 発行の分析結果報告書の値を転記した。分析項目略語の日本語訳は以下の通り(カッコ内は単位)。AV: 酸度(オレイン酸当量重量%)、PV: 過酸化価値(meq/kg)、MV: 水分・揮発性物質(重量%)、II: 不溶性夾雑物(重量%)。K232~ΔK は紫外線吸光度(無次元量)。各分析項目についての詳細は、参考文献のとおりである^{2)~6)}。

4 内部精度管理分析

4.1 概説と当所における運用

内部精度管理分析では、組織内において分析値が既知である試料を定期的に分析し、ある時点において分析精度・真度が規定範囲内であるか、またその経時的変動が範囲内であるかを検証することを目的とする。

当所における内部精度管理分析は、全分析担当者が依頼分析全項目に対して行い、技能試験により妥当性が確認された当所所定法により実施されている。

分析で使用される、前述の「分析値が既知である試料」は、計量トレーサビリティに基づく測定不確かさが付与された認証標準物質であることが望ましいが、実務上認証標準物質を利用できない場合も多い(そもそも市販されていない、されていたとしても非常に高価・品質保証期間が短い等の理由による)。外部精度管理とは異なり、内部精度管理は分析法の妥当性を検証するものではなく、あくまで自ラボラトリにおける分析精度・真度を検証するものなので、その試料は必ずしも認証標準物質でなくてもよい。当所においては、同一ロット品 3 ダースを一括購入した BOSCO エキストラバージンオリーブオイル(456g・日清オイリオ製)を使用しており、内部精度管理分析を行う度に分析担当者各人が 1 本ずつ開封し分析している(残余を次回分析の際には使用しない)。「0~8℃・完全遮光下にお

いて保管されるオリーブオイルは、酸度・過酸化物質・紫外線吸光度 (K232) の経時的分析値変動について、少なくとも 24 か月間一定の傾向を示さず安定していた」との報告⁷⁾があることから、「適切に保管されたオリーブオイルについて、分析時点から 2 年間その分析値は不変である」と仮定し、4℃・完全遮光下にて上記のオイルを保管の上、初回分析から 2 年を期限として内部精度管理分析用試料としている。

分析実施頻度については、明確な数値目標を伴う画一的な基準はなく、個々のラボラトリーごとに分析難易度、測定不確かさの要因・大きさ、分析に掛かる金銭的・時間的コスト、人的リソースの質・量、担保すべき分析精度・真度に対する社会的要求度の高さ等に基づき判断される。それらを総合的に判断し、当所においては 3 か月ごとに実施することとした。

当所における内部精度管理分析は、「合意分析値設定分析」・「通常分析」の 2 種類に分け運用されている。以下、それぞれについて述べる。

4. 2 合意分析値設定分析

合意分析値設定分析は、試料納入後に行う初回の内部精度管理分析であり、この際の分析値を Z スコア算出における合意分析値 (みなし真値) として、以後 2 年間の通常分析 (後述) で参照する。まず、各分析担当者ごとの 10 連分析値の相対標準偏差 (併行精度) を算出する。ISO または IOC 主催の国際室間共同試験における、参加ラボラトリーの平均併行精度 (文献値) に包含係数を乗じた値と、当所各分析担当者の併行精度とを比較し、既定の範囲内 (表 2 脚注参照) に収まっていれば、その担当者を「国際室間共同試験に参加したラボラトリーの分析担当者と同等以上の分析精度を有する」とみなし、分析精度について「満足」と判断する。合意分析値は、「・・・同等以上の技量を有する」とみなされた分析担当者全員の平均分析値とする。併行精度が既定の範囲外であった者に対しては、原因究明と是正処置が求められる。

当所において 2021 年 5 月に行われた合意分析値設定分析では、全ての分析項目において全分析担当者がその併行精度において満足とみなされたので、3 名計 30 連分の平均分析値を合意分析値とした (表 2 参照)。

次に、個々の分析担当者の分析値と合意分析値との乖離を Z スコアにより判定する (前項の Z スコア算出式参照。ただし、A: 各分析担当者の個人分析値、B: 合意分析値、C: 国際室間共同試験の併行精度 (文献値) に合意分析値を乗じた値、とする)。Z スコア < 2 であれば、その者の分析真度について「満足」と判断する。Z スコア ≥ 2 であった者に対しては、原因究明と是正処置が求められる。

当所における同分析では、Z スコアによる評価でも全分析担当者が満足とみなされた。

4. 3 通常分析

合意分析値設定分析の 3 か月後、初回の通常分析を 5 連にて行い、以後 3 か月ごとにこれを実施する。通常分析では、合意分析値設定分析の場合と同様の評価基準にて併行精度を判定し、さらにその時点での分析真度 (分析値の合意分析値からの乖離) を、Z スコアにより判定する。いずれも問題なければ、その担当者を「国

際室間共同試験に参加したラボラトリーの分析担当者と同等以上の分析精度を有し、かつ合意分析値設定分析時と同等の分析真度をその時点でも有する」とものと判断する。また Z スコアのデータを蓄積し、その経時変化も評価する。これは、例えば連続で Z スコアが一方 (プラスまたはマイナス方向) を示す場合や、徐々に上昇または低下する傾向がみられる場合、偶然による結果のばらつきではなく、何らかの本質的問題 (分析機器の異常・試薬の劣化、特定の分析担当者に固有のくせ等) が分析系に存在している可能性があるためである。また各回の分析値が大きく振れる分析担当者は、たとえ個々の振れ幅が規定範囲内であっても信頼性に欠けると判断される。それらを考慮し、Z スコア絶対値の経時変動を改変 Westgard rules⁸⁾により判定する (図 2)。オリジナル版には最下部に「絶対値化する前の連続する 10 値が正負いずれか一方のみ」という項が存在するが、同一ロット試料の保管期限の関係上 10 回分の Z スコアデータを得ることができないため、オリジナルルールを改変しこの項は削除した。

このルールに対する逸脱が認められる者に対しては、原因究明と是正処置が求められる。当所におけるこれまでの内部精度管理分析の例として、オリーブオイルの酸度分析の結果を示す (表 2)。他の項目も含め、現在のところ是正処置を要すると思われる問題は確認されていない。

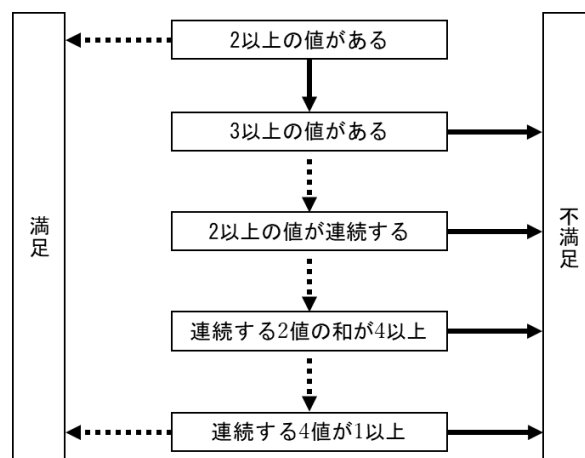


図 2 改変 Westgard rules による経時的な Z スコア絶対値の判定フロー
実線矢印：はい 点線矢印：いいえ

表2 当所の本年度内部精度管理分析（酸度）の結果

		担当者1	担当者2	担当者3
合意値 設定分析 (2021年 5月)	mean	0.2617	0.2664	0.2663
	SD	0.0018	0.0047	0.0039
	RSD (%)	0.7	1.8	1.5
	IRSD (%)	2.6		
	ARSD (%)	7.3		
	判定①	満足	満足	満足
	Cmean	0.2648		
	CSD	0.0069		
	ASD	0.0193		
Zスコア (判定)		-0.4	0.2	0.2
		満足	満足	満足
第1回 通常分析 (2021年 8月)	mean	0.2596	0.2629	0.2611
	SD	0.0046	0.0032	0.0014
	判定②	満足	満足	満足
	Zスコア (判定)		-0.8	-0.3
		満足	満足	満足
第2回 通常分析 (2021年 11月)	mean	0.2724	0.2627	0.2666
	SD	0.0033	0.0008	0.0019
	判定②	満足	満足	満足
	Zスコア (判定)		1.1	-0.3
		満足	満足	満足

mean：平均分析値，SD：標準偏差，RSD：併行精度，IRSD：国際室間共同試験における平均併行精度（文献値），ARSD：許容併行精度（IRSDに包含係数2.8を乗じた値），判定①：分析精度の判定．RSDがARSD未満であった者を満足・以上であった者を不満足とする，Cmean：合意分析値（判定①が満足であった者の分析値の平均値），CSD：基準標準偏差（CmeanにIRSDを乗じた値），ASD：許容標準偏差（CSDに包含係数2.8を乗じた値），判定②：分析精度の判定．SDが合意値設定分析におけるASD未満であった者を満足・以上であった者を不満足とする．mean・SD・Cmean・CSD・ASDの単位はオレイン酸当量重量%，Zスコアは「(mean-Cmean)/CSD」の式で求めた．包含係数について，詳細は参考文献を参照されたい⁹⁾．

5 精度管理分析の手法・管理基準の合理的設定

本稿執筆時点においては、内部・外部各精度管理は前述の方法・頻度・基準で運用しているが、これは不変のものではない。当面運用してみて、作業負担が大きい、各基準からの逸脱が頻発する等の場合、頻度を下げる、管理基準を緩める等の判断もありうる。精度管理基準について、「厳格であればあるほど信頼性が高くなる」というのは正論であるが、分析依頼者のニーズを超える厳しい管理（いわば過剰サービス）を行うことは意義に乏しく、また分析担当者の技量を超える管理基準を強引に設けたとしても、現実としてこれを満たすことはできない。

例えば、IOCの定めるエキストラバージンオリーブオイルにおける不溶性夾雑物の最大許容濃度は0.1重量%であり、分析依頼者のニーズも、自社のオイルがこの基準を満たすか否かを判断することであろうと思われる。一方夾雑物が0.01重量%を超えるオイルは、濾過後充填が一般的となっている現在ではまれにしかない。不溶性夾

雑物の真値が0.01重量%である試料の分析値を、仮に0.00または0.02重量%（すなわち誤差±100%）と大幅に真度の低い値として依頼者に報告したとしても、依頼者ニーズの観点からは実用上差し支えないと考えられる（0.02重量%でもエキストラバージン規格を十分に満たしていると判断可能）。すなわち、不溶性夾雑物分析にはそれほど高い真度・精度は求められない。この観点は、真理の探究を目的とする基礎研究における分析と、産業界からの依頼分析の大きな相違点であるといえる。また、不溶性夾雑物は高精度分析が困難であり（国際室間共同試験における併行精度は、概ね50%⁶⁾）、達成困難が自明である管理目標を設定することは合理性に欠ける。一方無濾過オイル等夾雑物が多い試料の場合、先述の最大許容濃度に近いことも想定されるが、一般に分析対象物濃度が高い試料ほど高精度分析は容易となる。そういった試料は、精度管理分析を重ねた熟練の分析担当者であれば十分に高精度分析が可能であろうと推察できる。

6 結言

当所におけるISO 17025対応オリーブオイル化学分析における精度管理について概説した。精度管理の方法・基準設定・実施頻度等は、分析依頼者のニーズを十分満たしつつも、各ラボラトリアの実情（人材の質・量、予算、設備等）にも配慮された、無理なく運用できるものであることが望ましい。今後必要に応じて改善が求められる。

参考文献

- 1) 安井明美：食品分析における信頼性確保，THE CHEMICAL TIMES, Vol. 191, No. 1, pp. 13-18 (2004).
- 2) IOC：COI/T.20/Doc. No 34/Rev. 1 DETERMINATION OF FREE FATTY ACIDS, COLD METHOD (2017).
- 3) IOC：COI/T.20/Doc. No 35/Rev.1 DETERMINATION OF PEROXIDE VALUE (2017).
- 4) IOC：COI/T.20/Doc. No 19/Rev. 4 SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION IN THE ULTRAVIOLET (2017).
- 5) ISO 662 Animal and vegetable fats and oils - Determination of moisture and volatile matter content (2016).
- 6) ISO 663 Animal and vegetable fats and oils - Determination of insoluble impurities content (2017).
- 7) Bosque-Sendra JM, De La Mata-Espinosa P, Cuadros-Rodríguez L, González-Casado A, Rodríguez-García FP, García-Toledo H: Stability for olive oil control materials, Food Chemistry, Vol. 125, No. 4, pp. 1418-1422 (2011).
- 8) Harel O, Schisterman EF, Vexler A, Ruopp MD: Monitoring Quality Control -Can We Get Better Data?-, Epidemiology, Vol. 19, No. 4, 21-627 (2008).
- 9) Wikipedia, 「68-95-99.7 則」のページ, <https://ja.wikipedia.org/wiki/68%E2%80%939395%E2%80%9399.7%E5%89%87> (2022年3月24日時点)