麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発

仲島日出男*1 成澤朋之*1 常見崇史*2 富永達矢*2

Development of Flavor-enriching Technology for the Production of High-value-added Noodle Products

NAKAJIMA Hideo*1, NARISAWA Tomoyuki*1, TSUNEMI Takashi*2, TOMINAGA Tatsuya*2

抄録

埼玉県産小麦を使用した麺製品の高付加価値化を目指して、小麦粉内在酵素により味・香りを向上させる生地熟成条件の検討を行った。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) により測定した揮発性成分では、生地のpHが5.0以下でゆで麺の風味に大きな影響を与える不飽和アルデヒドの寄与が大きくなることが確認された。また、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) により測定した麺生地中の味成分では、28℃で4時間、18℃では8時間の生地熟成により、遊離糖含量の増加が大きくなることが確認された。

キーワード:埼玉県産小麦,麺製品,高付加価値,香り成分,味成分

1 はじめに

味や香りは食品の重要な要素であり、これらの向上は製品の高付加価値化につながるものである。埼玉県産小麦などの国内産小麦粉を使用した麺製品は、オーストラリア産小麦「ASW」と比較して独特な甘みや香りを有する「ハ・2)ことから、麺用小麦粉としての一定の需要がある。当所では、これまで埼玉県産小麦について、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いた揮発性化合物の評価を行ってきた^{3)、4)}。その結果、地粉の風味が強いとされる小麦品種の農林61号のゆで麺において、特異的な揮発性化合物が存在するとともに、小麦粒の外皮に近い部分を含んだ2等粉においてその量が多くなること、また、この香り成分の生成には、脂質酸化酵素の一つであるリポキシゲナーゼ(LOX)の関与が示唆されることを報告した⁴⁾。

麺製品の製造工程では、生地のミキシング後に 熟成工程をとることが多い。麺生地の熟成につい ては、これまでに小麦中のグルテンの水和による 生地物性の変化などについて多くの研究がなされ てきたり。生地の熟成中には、このような生地の 構造的な変化だけでなく、小麦粉内在酵素の作用 によりタンパク、でんぷん、脂質なども変化して いると考えられる。その結果、遊離のアミノ酸や 糖類などの酵素分解物の量が増加すると考えられ る。また、LOXにより引き起こされる脂質の酸化 分解により、アルデヒドなどの香り成分が生地中 で生成していると考えられるり。このように、生 地熟成中の酵素反応により、味・香り成分が新た に生成すると考えられる。

本研究では小麦粉内在の酵素を活用した、味・香りの高い麺製品の製造技術の確立を目的として、麺生地の熟成工程管理の最適化について検討することとした。そこで、生地のpHや熟成条件を変えた種々の麺生地を調製し、アミノ酸や糖類などの味成分やアルデヒド等の香り成分の機器分析を行

^{*1} 北部研究所 食品プロジェクト担当

^{*2} 北部研究所 食品・バイオ技術担当

い、熟成中の各種成分の変化を確認することで、 酵素活性を引き出す熟成条件を明らかにする。

2 実験方法

2.1 小麦粉試料および麺生地の pH 調整

小麦粉試料は、前田食品(株)から市販されている埼玉県産小麦「農林 61 号」の 2 等粉を用いた。 麺生地の pH は、0.1M クエン酸バッファーを加水に用いることで調整した。0.2M クエン酸水溶液

と 0.2M クエン酸ナトリウム水溶液の混合により、pH を 6.2, 5.8, 5.4, 5.0, 4.6, 4.2 の 6 段階に調整後、2 倍希釈した 0.1M クエン酸緩衝液を使用し、目的とする pH の麺生地を調製した。

2.2 麺生地中の揮発性成分分析

類生地の揮発性成分分析は、GC/MS (GC : Agilent Technologies 7890A, MS : JEOL Jms-Q1000GC Mk Ⅱ) を用いて、前報⁴⁾と同様の分析条件により行った。

ビーカー中で小麦粉 10g と pH を 6.2, 5.8, 5.4, 5.0, 4.6, 4.2 に調製した 0.1M クエン酸バッファー 5.0ml および塩化ナトリウム 0.2g を混合し、GC/MS 測定用の生地を調製した。この生地試料 5.0g を測定バイアルにとり、室温下で 2 時間および 8 時間熟成後、揮発性成分の分析を実施した。

検出化合物について、AMDIS (NIST 製)を用いてデコンボリューション処理を行い、NIST ライブラリとの照合およびリテンションインデックスの文献値との比較により、その推定を行った。また、これらの推定された化合物のコンポーネント面積値について、「Statistical analysis tool for 64bit and Excel 2010」のを用いて、統計解析を行った。

2.3 味成分分析

2.3.1 生麺試料

小麦粉試料 200 g に対して塩化ナトリウム 4g、 5.8, 5.4, 5.0, 4.6 の 4 段階に pH を調整した 0.1M クエン酸バッファー73ml を加え、縦型ミキサー(カントー製)を用いて中速及び高速で 3 分 30 秒混捏した。粉の麺生地をロール間隔 4 mm 粗延べ後、

同じロール間隔で2回複合し、生地を6分割した。 圧延直後および28°Cまたは18°Cのインキュベーターで2,4,8,12,24時間熟成後の麺生地について、3 mm、2.5mmで圧延後、10番の角切刃を使用して幅3 mmの生麺を切り出した。

この生麺を凍結乾燥後にカッターミルで粉砕処理したものを、味成分分析のための試料とした。この生麺の粉末試料 10mg に超純水 1ml を加え、既報ⁿと同様の処理により試料抽出溶液を得た。

2.3.2 LC/MS を用いた味成分分析

麺生地中の味成分分析は液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)を用いて行った。装置は、アジレント・テクノロジー製 1260 Infinity II HPLC および 6120 シングル四重極質量分析装置を使用した。測定対象とした成分および選択イオンモニタリング(SIM)モードによる成分検出に使用したイオンの m/z を表 1 に示す。糖分析の条件を表2に示す。アミノ酸については既報 のと同様の条件により分析を行った。

表 1 測定成分と SIM モニタリングイオン (m/z)

X 1 /////////		_ , , _ , , , , , ,	(, _,
化合物名	m/z	化合物名	m/z
(a) アミノ酸			
グリシン	76	ヒスチジン	156
アラニン	90	フェニルアラニン	166
GABA	104	アルギニン	175
セリン	106	チロシン	182
プロリン	116	トリプトファン	205
バリン	118		
トレオニン	120	(b) 糖 (塩素付加体)	
システイン	122	アラビノース 1	
イソロイシン	132	ラムノース	199
ロイシン	132	マンノース	215
アスパラギン	133	フルクトース	215
アスパラギン酸	134	ガラクトース	215
グルタミン	147	グルコース	215
リシン	147	スクロース	377
グルタミン酸	148	マルトース	377
メチオニン	150		

表 2	糖分析条件
7V Z	

カラム	Unison UK-Amino UKA36			
	(3.0×250mm, 3 μ m, Imtact 製)			
移動相	A: 5mM ギ酸アンモニウム			
	B: アセトニトリル			
グラジエント条件	(min)	A (%)	В (%)	
	0	10	90	
	15	10	90	
	15.01	25	75	
	26	25	75	
	26.01	35	65	
	40	35	65	
ポストタイム	10min			
注入量	5 µL			
流速	0.5mL / min			
カラム温度	60°C			
ポストカラム添加	1%(v/v)クロロアセトニトリルを			
	含むアセトニトリル 0.1 mL/min			
イオン化法	エレクトロスプレーイオン化法			
	ネガティブモード			
乾燥ガス	N ₂ 350°C, 12 L / min			
ネブライザーガス	N₂ 55 psi			
キャピラリー電圧	3000 V	3000 V		

2.3.1 で得られた試料抽出溶液を超純水で段階的に希釈し、アミノ酸分析用の測定試料溶液とした。また、糖分析については、超純水およびアセトニトリルを使用し、アセトニトリル濃度が50%となるように試料抽出溶液を段階的に希釈し、測定試料溶液とした。

各成分について、表1に示した測定対象成分の ターゲットイオン面積について、標準試料のピー ク面積との比較により、成分量を算出した。

超純水、アセトニトリル、ギ酸溶液は、富士フイルム和光純薬製の LC/MS グレードの試薬を使用した。また、ギ酸アンモニウム水溶液は、同社製の液体クロマトグラフ用のものを使用した。

2.4 生菌数測定

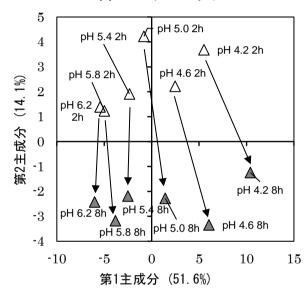
28℃熟成生麺について、熟成中の生菌数を確認 した。生地 pH 5.8, 5.0, 4.2 で、熟成時間をとらず に切り出した生麺(0h)、および 28℃のインキュベ ーター中で 4 時間、24 時間熟成後に切り出した生 麺について、一般生菌数の測定を行った。 生麺 10g を生理食塩水で10 倍希釈し、ストマッカーで30 秒間均質化した。均質化後の試料溶液を標準寒天培地で混釈し、35℃48 時間インキュベート後に生菌数を算出した。

3 結果及び考察

3.1 揮発性成分の変化

GC/MS による揮発性成分分析により得られた 各成分の面積値について、主成分分析を実施した 結果を図1に示す。また、ライブラリサーチによ

(a) スコアプロット



(b) ローディングプロット

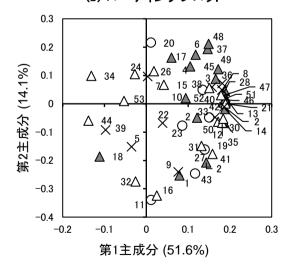


図 1 揮発性成分測定結果の主成分分析結果
(a) スコアプロット (b)ローディングプロット
(b)の番号は表3の化合物に対応する。()内はそれ
ぞれの主成分の寄与率を示す。

表3 推定された生地中の揮発性化合物

No.	アルコール	No.	ケトン
12	1-penten-3-ol	11	2-heptanone
15	2-methyl-1-butanol	18	2-octanone
16	3-methyl-1-butanol	20	2,3-octanedione
19	1-pentanol	23	6-methyl-5-hepten-2-one
21	(E) -2-heptenal	27	(E) -3-octen-2-one
24	2-heptanol	38	(E,Z)-3,5-octadienone
26	1-hexanol	43	(E,E)-3,5-octadienone
30	1-octen-3-ol	50	Geranyl acetone
31	1-heptanol		
32	6-methyl-5-hepten-2-ol		
34	2-ethyl-1-hexanol		
41	4-Ethylcyclohexanol		
42	1-octanol		
44	1-nonanol		
52	benzyl alcohol		
53	phenethyl alcohol		

No.	アルデヒド	No.	その他	
1	methylpropanal	3	2-ethylfuran	
2	3-methylbutanal	5	decane	
4	pentanal	7	o-xylene	
6	hexanal	8	n-butylfuran	
10	heptanal	9	dodecane	
14	(E) -2-hexenal	13	2-pentylfuran	
17	octanal	22	tetradecane	
25	nonanal	29	3-furaldehyde	
28	(E) -2-octenal	33	furfural	
35	(E,E)-2,4-heptadienal	36	acetic acid	
37	(E) -2-nonenal	39	pyrrole	
40	benzaldehyde	51	hexanoic acid	
45	(E,Z) -2,4-nonadienal			
46	(E,E)-2,4-nonadienal			
47	(E)-2-undecenal			
48	(E,Z)-2,4-decadienal			
49	(E,E)-2,4-decadienal			

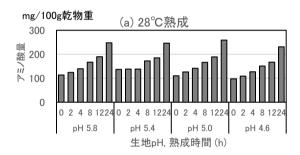
番号は図1(b)のスコアプロット中の化合物番号に対応する.

り推定された化合物を表3に示す。

図1(a)のスコアプロットにおいて各 pH におけ る生地熟成に伴う変化を矢印で示しているが、pH が 5.0 以下においてその変化が大きくなってい た。生地 pH が酸性になるほど、スコアプロット が右側にシフトしていた。図 1(b)のローディング プロットでは、検出化合物の多くが、プロット右 側に位置しており、酸性側でこれらの化合物の生 成が多くなることを示していた。中でも、アルデ ヒド類が多くこの領域にプロットされていた。こ れまでの研究から、農林61号などの県産小麦を 使用したゆで麺では、揮発性成分における不飽和 アルデヒドの寄与が高くなっており、これらが農 林61号のもついわゆる地粉の香りの形成に影響 していると考えられた 4。本研究のデータは、酸 性側の生地熟成において地粉を特徴付けるアルデ ヒドの生成が優勢になることを示しており、この 変化が大きくなる生地 pH5.0 以下での麺生地の熟 成が、いわゆる地粉風味を高めるうえで有効であると考えられた。

3.2 味成分の変化

生地熟成に伴うアミノ酸量の変化を図2に、また、検出された糖の変化を図3にそれぞれ示すアミノ酸含量は、生地熟成の進行とともに増加しており、その量は18℃熟成よりも28℃熟成の生地で多かった。本研究で評価を行ったpH5.8か



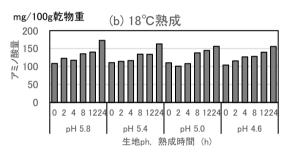


図2 熟成に伴う生麺の遊離アミノ酸含量の変化

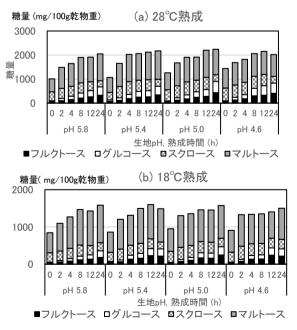


図3 熟成に伴う遊離糖含量の変化

ら 4.6 の範囲では、アミノ酸の変化の傾向に大きな違いは見られなかった。

糖については、生地熟成の進行とともに酵素分解生成物であるフルクトースやグルコースが増加した。糖含量の増加はアミノ酸と同様に 28℃熟成のものが大きかった。生地 pH の低下に伴い、糖含量の増加は早くなっていた。 28℃熟成では 4 時間、18℃熟成では 8 時間以上の熟成が糖含量の増加に有効であることがわかった。

3.3 熟成生地の生菌数

生麺の生菌数を表 4 に示す。生地の pH が 5.8 の生麺では、熟成 4 時間後から一般生菌が検出されたが、pH 5.0 および 4.2 の生麺では大きな生菌数の増加は見られなかった。生地 pH が酸性側での生地熟成は、揮発性成分や味成分の増加に有効であったが、同時に熟成中の生菌制御の点でも有効であることが確認された。

表 4 28°C生地熟成生麺の一般生菌数 (cfu/g)

	0h	4h	24h
pH 5.8	<300	8.9×10 ²	1.3×10 ⁵
pH 5.0	<300	<300	<300
pH 4.2	<300	<300	<300

4 まとめ

埼玉県産小麦を使用した麺製品の高付加価値化のため、小麦粉内在酵素を利用した味・香り成分の向上を検討するとともに、これらの酵素反応を促進する生地熟成条件の検討を行った。GC/MSにより評価した揮発性成分では、生地pHが5.0以下での麺生地の熟成により、麺の風味に大きな影響を与えるアルデヒド類の寄与が大きくなった。また、LC/MSによる遊離糖分析では、酵素反応による生成物とみられる単糖が、生地熟成中に大きく増加することが確認された。糖含量は、28℃熟成では4時間後まで、18℃熟成では8時間後までに大きく変化した。また、生地pHを5.0以下にすることで、生地熟成中の生菌数の増加を抑制することができた。以上のことから、生地pH5.0以下、

熟成時間は 28℃で 4 時間、18℃では 8 時間以上の 熟成が味・香り成分の向上に有効であると考えら れた。

今後、これらの熟成条件で作成したゆで麺の評価を進めていき、風味を高めた高付加価値麺製品の開発につなげていきたい。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御 指導いただきました工学院大学先進工学部の山田 昌治教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 奥村彪生:増補版 日本麺食文化の 1300 年, (一社) 農山漁村文化協会, (2014) 308
- 2) 木下敬三: さぬきうどんの小麦粉の話, 旭屋出版, (2005) 142
- 3) 小島登貴子,鶴薗大,鈴木康修,成澤朋之,仲 島日出男:県内産小麦を用いた特色のあるパ ン・麺用小麦粉の開発 -麺用粉-,埼玉県産 業技術総合センター研究報告, 12, (2014) 4
- Narisawa, T., Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Asakura T. and Yamada, M.: Volatile Compounds from Japanese Noodles, "Udon," and their Formation During Noodle-Making, J. Food Process. Technol., 8, 11 (2017)
- 5) 小田聞多:新訂 めんの本,食品産業新聞社, (2003) 68
- 6) Tsugawa, H., Cajka, T., Kind, T., Ma, Y., Higgins, B., Ikeda, K., Kanazawa, M., VanderGheynst, J., Fiehn, O. and Arita, M.: MSDIAL: data independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolome analysis, Nature Methods, 12, 6 (2015) 523, http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics_Software/St atisticalAnalysisOnMicrosoftExcel/index.html, 2019.3.19
- 7) 仲島日出男,成澤朋之:食品中の多成分同時検 出技術の確立,埼玉県産業技術総合センター研 究報告,**16**, (2018) 304