研究ノート

みつ入り果の香気を再現したエチルエステル類添加 リング加工品の官能特性

田中福代^{1*}, 庄司靖隆², 岡崎圭毅¹, 宮澤利男²

¹ 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 中央農業研究センター

² 小川香料株式会社機能研究所

Sensory Attributes of Apple Products Enhanced with Reconstituted Ethyl Esters that are Aroma Components of Watercored Apples

Fukuyo Tanaka^{1*}, Yasutaka Shoji², Keiki Okazaki¹ and Toshio Miyazawa²

¹ Central Region Agricultural Research Center, NARO, 2-1-18 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8666

² Functional Products R&D Laboratory, Ogawa & Co., Ltd., 15-7 Chidori, Urayasu, Chiba 279-0032

We have estimated that ethyl esters, such as ethyl 2-methylbutanoate, ethyl hexanoate, and ethyl tiglate, contribute to the high preference for watercored apples among Japanese consumers. In order to validate this, we performed a simple application test of reconstituted ethyl esters found in watercored apples to the juice and puree of non-watercored apples or apple-flavored beverages and candy. It was found that ethyl ester flavor enhanced the perception of watercore-like flavor and increased preference for the apple products. In conclusion, it was indicated that ethyl esters synthesized in watercored apples produce an aroma that is key to the perception of and preference for watercored apple.

(Received Jun. 23, 2016 ; Accepted Aug. 19, 2016)

Keywords : watercored apple, flavor, ethyl esters, sensory evaluation

キーワード : みつ入りリング, フレーバー, エチルエステル類, 官能評価

みつの入ったリング (*Malus domestica* Borkh.) は日本を含むアジア諸国で人気が高いが、その嗜好性の高さの要因を成分組成から十分説明した例はなかった。私たちは前報¹⁾でみつ入りリング (みつ入り果) の香味特性をメタボロミクスと官能評価を組み合わせで解析し、みつ入り果にはエチルエステル類が特徴的に集積していること、その官能特性としてフルーティ、フローラル、スイートな風味が強く、嗜好性も高かったことを明らかにした。また、ノーズクリップを装着した官能評価では、みつの有無による呈味の強さに有意な差が認められなかったことから、香りの官能特性に対する強い寄与が示唆された。エチルエステル類の香气特性はフルーティ、フローラル、スイートと表現されている^{2)–5)}。以上により、みつ入り果に特徴的に集積したエチルエステル類がみつ入りリング様の風味とその高い嗜好性に寄与する主要成分と推定した。そこで、本報では‘ふじ’みつ入り果から検出されたエチルエステル類を再構築したフレーバーのリング加工品への添加実験を行い、その効果を検証した。併せて、いくつかのリング風味食品における添加効果を解析した。

1. 実験方法

(1) みつ香フレーバーの調製

2009年から2013年の5年間に分析した‘ふじ’みつ入り果のトータルイオンカレントクロマトグラムによると、エチルエステル類の中では酪酸、2-メチル酪酸、プロピオン酸、ヘキサノ酸、酢酸のエステルが高い比率を占め、これらより少量の2-メチルプロピオン酸とチグリン酸のエステルが含まれた¹⁾⁶⁾。供試するみつ香フレーバーは、これら成分のピーク面積比に基づき表1に示す配合比で調合した。

(2) 評価サンプルの調製

i) リング混濁果汁

‘ふじ’みつ入り果と非みつ果をそれぞれジューサー (BM-FX08, 象印マホービン株式会社) で破碎し、得られたスラリーを遠心分離することにより果汁からパルプ分を除去した。得られた果汁を密栓した容器に充填後、96℃で15秒間殺菌し、10℃に急冷し、リング混濁果汁を得た。非みつ果から調製したリング混濁果汁 (非みつ果混濁果汁) を対照とし、非みつ果混濁果汁にみつ香フレーバーを0.1

¹ 〒305-8666 茨城県つくば市観音台2-1-18, ² 〒279-0032 千葉県浦安市千鳥15-7

*連絡先 (Corresponding author), fukuyot@affrc.go.jp

表 1 みつ香フレーバーの組成

配合成分	配合比率 % (w/w)
酪酸エチル	9.0
2-メチル酪酸エチル	3.0
プロピオン酸エチル	2.8
ヘキサン酸エチル	1.2
酢酸エチル	0.3
2-メチルプロピオン酸エチル	0.01
チグリン酸エチル	0.01
エタノール	残部
合 計	100

% 添加した試料（フレーバー添加混濁果汁）、みつ入り果より調製した果汁（みつ入り果混濁果汁）について比較試験を行った。なお、使用したみつ入り果と非みつ果は同一の生産者から入手した。

ii) リンゴピューレ

‘ふじ’みつ入り果と非みつ果について、それぞれ皮を剥き、スライスした後、ふた付の鍋の底に敷き詰め、柔らかくなるまで蒸し煮し、ハンドミキサー（MK-H4、松下電器産業）ですり潰し、裏ごしして、リンゴピューレを得た。非みつ果ピューレを対照とし、みつ香フレーバーを1%添加して混和した試料（フレーバー添加ピューレ）、みつ入り果から調製したピューレ（みつ入り果ピューレ）について比較実験を行った。使用したみつ入り果と非みつ果は同一の生産者から入手した。

iii) リンゴ果汁飲料

リンゴ透明濃縮果汁（日本果実加工株式会社、Brix 糖度 50）20 g、果糖ぶどう糖液糖 120 g、クエン酸 1.5 g、アップルフレーバー（小川香料株式会社）1 g を混合し、水を加えて 1000 g とし、リンゴ果汁飲料を調製した。このリンゴ果汁飲料を対照とし、みつ香フレーバーを 0.1% 添加した試料（フレーバー添加飲料）との比較を行った。

iv) リンゴ風味キャンディ

甘味料（パラチニット[®]、三井製糖株式会社）180 g と還元澱粉糖化物 120 g に水 30 g を加えて鍋で 170℃ まで炊き上げたあと、140℃ まで冷却し、アセスルファムカリウム 0.2 g を添加した。その後、130℃ の時にアップルフレーバー 1% を添加し、スタンピング成形してリンゴ風味キャンディー（対照）を得た。また、アップルフレーバーと同時にみつ香フレーバー 0.1% を添加したものをフレーバー添加キャンディとし、対照と比較実験を行った。

(3) 官能評価

官能評価は熟練のパネル 10 名（男 4、女 6）により、対照を 4 点とした 1 点から 7 点の段階尺度法により採点を行った。評価項目は、みつ入りリンゴらしい香り（みつ風味）と嗜好性とし、強い、または好ましいものを高得点とした。また、リンゴ果実加工試料（混濁果汁とピューレ）では、

表 2 フレーバーを添加したリンゴ加工品の官能評価

a) リンゴ混濁果汁				
サンプル	評価結果			
	みつ風味	嗜好性	外観	
非みつ果混濁果汁	4.0	4.0	4.0	
みつ入り果混濁果汁	5.1	*	4.6	2.7 *
フレーバー添加混濁果汁	5.1	**	4.8 *	4.0
b) リンゴピューレ				
サンプル	評価結果			
	みつ風味	嗜好性	外観	
非みつ果ピューレ	4.0	4.0	4.0	
みつ入り果ピューレ	4.4	4.5	2.8	**
フレーバー添加ピューレ	4.8	*	5.3 **	3.8
c) リンゴ果汁飲料				
サンプル	評価結果			
	みつ風味	嗜好性		
リンゴ果汁飲料	4.0	4.0		
フレーバー添加飲料	5.6	**	5.0	*
d) リンゴ風味キャンディ				
サンプル	評価結果			
	みつ風味	嗜好性		
リンゴ風味キャンディ	4.0	4.0		
フレーバー添加キャンディ	5.9	**	5.2	**

対照を 4 ポイントとし、1-7（みつ感・嗜好性：1：弱い-7：強い、外観：1：悪化-7：改善）として評価。対応のある検定（ウィルコクソンの符号付順位検定）。 $n=10$ 。*、**はそれぞれ $p<0.05$ 、 0.01 の水準で有意に異なることを意味する

加工時の褐変（着色）を外観により評価し、褐変の強いものを低得点とした。

(4) 統計処理

JMP12 (SAS Institute Japan) を用いて、対応のある検定（ウィルコクソンの符号付順位検定）により有意差検定を行った。

2. 実験結果および考察

非みつ果から調製した混濁果汁とピューレ、および、アップルフレーバーを用いて調製したリンゴ果汁飲料とリンゴ風味キャンディに、みつ入り果から多量に検出された 7 種のエチルエステルを混合したみつ香フレーバーを加え、みつ風味に対するエチルエステル類の添加効果を検討した。また、混濁果汁とピューレについては、みつ入り果から調製した試料との比較をあわせて行った（表 2）。

まず、非みつ果とみつ入り果から調製した混濁果汁を比較すると、みつ入り果混濁果汁でみつ風味が有意に高いことが確認された。また、非みつ果混濁果汁にみつ香フレーバーを添加すると、有意なみつ風味の増強効果が認められ

た。リンゴピューレの場合は、みつ香フレーバー添加ピューレのみつ風味が有意に増加したが、みつ入り果ピューレでは有意差は認められなかった。リンゴ果汁飲料とキャンディでも、みつ香フレーバーの添加は有意なみつ風味の増強効果が認められ、その効果はリンゴ混濁果汁やピューレに対するよりも顕著であった。試作したリンゴ果汁飲料とキャンディは果汁含量が低い、または果汁を含有していないため、混濁果汁やピューレに比べ果汁由来の香味が弱く、みつ香フレーバーの効果がより顕著に表れたものと推測した。これらのことから、エチルエステル類が各種リンゴ加工品のみつ風味を増強することが明らかであると考えられた。特に、混濁果汁・ピューレに対するみつ香フレーバーの添加実験では、みつ入りリンゴから調製した試料と同等以上のみつ風味が再現された。一方、みつ入り果ピューレにおいて、みつ風味は高まる傾向はあったが有意ではなかった現象は、加工過程の加熱によって揮発性が極めて高いエチルエステル類が揮散し、みつ入り果特有の香調が弱まったものと推定された。

嗜好性と外観では、混濁果汁・ピューレはともにみつ香フレーバー添加区において嗜好性が有意に増強され、主に褐変による外観の悪化も認められなかった。また、リンゴ果汁飲料とキャンディの場合も、いずれも嗜好性が有意に増した。これらの結果から、エチルエステル類の添加によるみつ風味の高まりは各試料の嗜好性の高まりにつながると推定できた。一方、みつ入り果から調製した混濁果汁とピューレでは、いずれも非みつ果に比べて嗜好性は増加の傾向にあったが有意ではなく、外観は有意に悪化した。みつ入り果ピューレにおいて、嗜好性の増加が有意でなかったのは、みつ風味の増加が有意ではなかったことと一致する。しかし、混濁果汁においては、みつ入り果から調製するとみつ風味が増加しており、嗜好性についても増強が期待されたにもかかわらず、その効果が示されなかった。このことは、みつ入り果の加工によって何らかの嗜好性の高まりを妨害する要因があることを示唆する。非みつ果の加工では外観の悪化は認められず、みつ入り果加工処理においてのみ有意な外観の悪化が認められたことを考慮すると、嗜好性増加の妨げの一要因として、視覚的なマイナス効果が考えられる。リンゴはポリフェノールを多く含み、搾汁やすりおろし処理によって酸素に触れると褐変を生じることが知られており⁷⁾⁸⁾、みつ入り果ではこの反応が顕著に生じたものと推定した。

以上のように、みつ入り果の香気を再現したエチルエステル類はリンゴのみつ風味や嗜好性を高めることが明らかとなった。このことは、リンゴみつ入り果の嗜好性に寄与する主要成分はエチルエステル類と推定した前報を支持する結果となった。

3. 要 約

前報でリンゴみつ入り果の嗜好性の高さは2-メチル酪

酸エチル、ヘキサン酸エチル、チグリン酸エチルなどのエチルエステル類と関連すると推定した。これを検証するために、リンゴ非みつ果の加工品（混濁果汁、ピューレ）とリンゴ風味の加工食品（果汁飲料、キャンディ）に対し、みつ入り果の香気成分プロファイルを再現した7種のエチルエステル類からなるみつ香フレーバーの添加実験を行った。その結果、リンゴ非みつ果の加工品においてみつ風味および嗜好性が高められたことから、エチルエステル類はみつ入り様風味を与え、リンゴの嗜好性を高める主要な成分であることが確認された。また、リンゴ風味食品にこのフレーバーを添加した場合も、みつ風味と嗜好性を強化する効果があり、特に清涼飲料とキャンディにおいて顕著であった。

‘ふじ’リンゴ生産者北田晴男・富士子氏、官能評価を実施していただいた小川香料(株)パネルの皆様、統計解析を指導いただいた中央農研 光永貴之博士に心より感謝を申し上げます。

文 献

- 1) Tanaka, F., Okazaki, K., Kashimura, T., Ohwaki, Y., Tatsuki, M., Sawada, A., Ito, T., and Miyazawa, T. (2016). Profiles and physiological mechanisms of sensory attributes and flavor components in watercored apple. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **63**, 101-116 (田中福代, 岡崎圭毅, 櫻村友子, 大脇良成, 立木美保, 澤田 歩, 伊藤 伝, 宮澤利男. リンゴみつ入り果の官能特性と香味成分プロファイルおよびその形成メカニズム, 日本食品科学工学会誌).
- 2) Mehinagic, E., Royer, G., Symoneaux, R., Jourjon, F., and Prost, C. (2006). Characterization of odor-active volatiles in apples: influence of cultivars and maturity stage. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 2678-2687.
- 3) Van Gemert, L.J. (2003). Odour thresholds in air, In "Compilations of odour threshold values in air, water and other media", Boelens Aroma Chemical Information Services, Utrecht, pp. 1-124.
- 4) Ito, Y., Arakawa, N., Takamura, A., Morimitsu, Y., and Kubota, K. (2007). Potent odorants in Sweetie pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr. var. Marian-gold (MG-3)). *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **53**, 121-129 (伊藤百合子, 荒川奈津江, 高村あゆみ, 森光康次郎, 久保田紀久枝. スウィーティオパイナップルの香りに寄与する成分, 日本食品科学工学会誌).
- 5) Komthong, P., Hayakawa, S., Katoh, T., Igura, N., and Shimoda, M. (2006). Determination of potent odorants in apple by headspace gas dilution analysis. *LWT-Food Sci. Technol.*, **39**, 472-478.
- 6) Tanaka, F., Miyazawa, T., Okazaki, K., Tatsuki, M., and Ito, T. (2015). Sensory and metabolic profiles of "Fuji" apples (*Malus domestica* Borkh.) grown without synthetic agrochemicals: the role of ethylene production. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **79**, 2034-2043.
- 7) Nicolasa, J.J., Richar, F.F.C., Goupyb, P.M., Amiot, M.J., and Aubert, Y.S. (1994). Enzymatic browning reactions in apple

-
- and apple products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutri.* **34**, 109-157. 403-410.
- 8) 村田容常 (2007). 酵素的褐変とその制御, 化学と生物, **45**, (平成 28 年 6 月 23 日受付, 平成 28 年 8 月 19 日受理)
-