

からし2等品のクッキーへの利用試験（第2報）

試作クッキーのフレーバーについて

藤井正人・南場 毅・牧野勝幸*
大島克己

からし油を搾油した残渣から、からし粉末を製造する時に副生する2等品のからしは、一部漬物に利用される他は廃棄されているのが現状である。また、酒造米の精白時に出る中糠も同様である。これらの未利用の副産物資源の有効利用を図るために、一般成分およびビタミン、食物繊維等の分析を行うとともに、からし単独、またはからしと中糠との混合物をエクストルーダー処理したもの等を用い、クッキーへの添加試作試験を行い、その結果を前報¹⁾で報告した。本報においては、副産物原料および試作したクッキーのフレーバーについて比較検討した結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試料

前報¹⁾で調製された以下の試料について検討した。

- ①からし2等品
- ②エクストルーダー処理品
- ③からし1等品（オリエンタル粉製）
- ④遠赤外線加熱クッキー
- ⑤電気加熱クッキー
- ⑥からし2等品添加（50g）クッキー
- ⑦からし2等品添加（100g）クッキー
- ⑧エクストルーダー無処理品添加クッキー
- ⑨エクストルーダー処理品添加クッキー

ここで、②はからし2等品と中糠を1：4の割合で混合し、エクストルーダー処理したもので、⑨はこの②を添加して作ったクッキー、⑧はからし2等品と中糠の混合物（1：4）をエクストルーダー処理しないでそのまま添加して作ったクッキーである。

2. フレーバー分析法

※大島食品工業株式会社

乳鉢で粉碎した試料20gを100ml三角フラスコに採り、サランラップと輪ゴムで密封後、さらにアルミホイルを重ねて輪ゴムで止めた。アルミホイルの表面に約1cm角(厚さ2mm)の生ゴム板を両面テープで接着した後、80℃の恒温水中で15分間インキュベートし、そのヘッドスペースガス5mlを採取し、ガスクロマトグラフ(島津GC-6A型FID検出器付)で下記条件により分析した。成分の同定は試料と特級試薬のGC分析における保持時間の比較により行った。

充填剤：クロモソルブ101

カラム：3mmφ×2mガラスカラム

カラム温度：130℃

注入口および検出器温度：170℃

キャリアーガス：窒素ガス(30ml/min)

水素ガス：0.7kg/cm³

空気：1.0kg/cm³

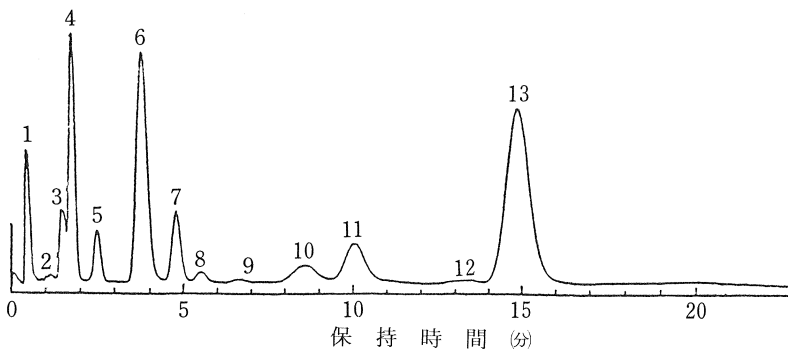
実験結果および考察

1. 副産物原料のフレーバー

クッキーへの添加試験に用いた試料①のからし2等品および②のエクストルーダー処理品、さらにからし2等品の対照として市販のからし1等品③のフレーバー分析を行った。

各試料のガスクロマトグラムを第1図～第3図に、また、フレーバー成分組成を第1表に示した。成分組成は、全ピーク面積に対する各ピークの面積百分率で表した。

試料①と③のガスクロマトグラム(第1図、第3図)を比較すると、市販のからし1等品は2等品より全体にピークが小さかったが、これは試料の由来や形状の違いによるものと思われた。検出されたピーク数は、ピーク1(空気等)を除き、痕跡も含めて12個と11個で大差はなかったが、2等品に存在するピーク11(未同定)が1等品には無く、逆にピーク6(アセトン)の直後にほぼ重なって現れるピーク6'(未同定)が1等品には検出されたものの2等品には無かった等の差が認められた。



第1図 からし2等品のガスクロマトグラム

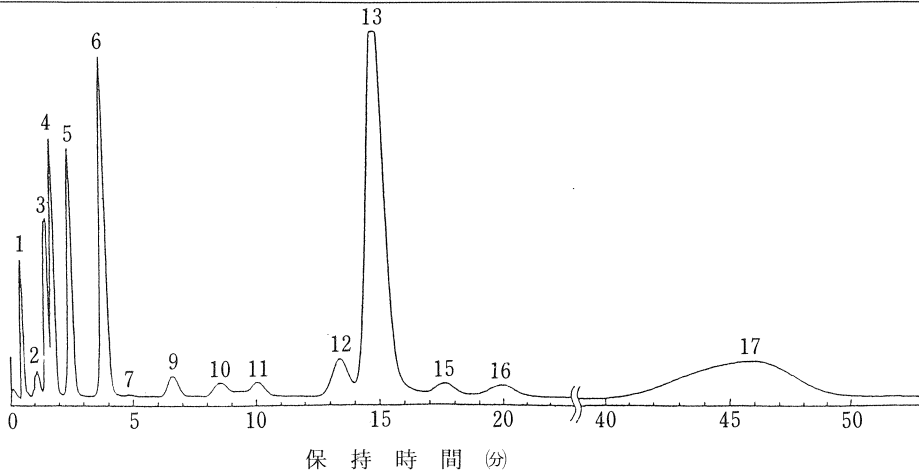
第1表 フレーバー成分組成一覧(各ピーク面積×100/総面積^{※※})

ピーク No.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	13+14	14	15	16	17
成分名	低級炭 化水素	メチル アルコール	アセト アルコール	エチル アルコール	アセトン	未測定	未測定	イソブチル アルコール	シセチル	未測定	未測定	未測定		イソブチル アルコール	未測定	n-ブチル アルコール	未測定
試料No.※	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰
	0.8	4.3	13.4	3.4	22.6	5.8	1.0	tr ^{※※※}	3.4	7.6	tr	38.4	-	-	-	-	-
	0.9	4.6	5.7	6.7	11.0	tr	-	1.2	1.1	1.3	3.5	39.7	-	-	1.6	1.8	20.7
	1.4	6.0	8.3	8.9	※※※※ 25.0	15.4	3.0	-	1.0	-	tr	31.0	-	-	-	-	-
	-	6.8	14.8	15.5	16.8	0.6	-	2.7	24.7	13.7	-	-	-	4.5	-	-	-
	0.8	9.5	11.9	18.6	21.1	0.8	-	1.4	27.9	8.1	-	-	-	-	-	-	-
	0.8	4.6	14.5	11.7	16.6	0.5	-	3.7	27.4	8.1	-	-	12.0	-	-	tr	-
	0.5	4.9	12.4	11.9	23.3	0.8	-	2.0	27.8	7.4	-	-	9.0	-	-	tr	-
	0.7	6.4	9.2	10.7	24.5	1.1	-	1.0	33.8	8.4	-	-	4.1	-	-	-	-
	0.7	7.2	13.0	8.8	20.2	0.8	-	1.8	28.2	7.5	1.0	-	8.7	-	-	2.2	-

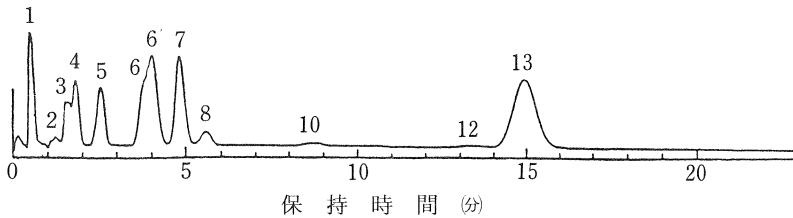
注) ※試料名:

- ①からし2等品 ②エクストルーダー処理品 ③からし1等品 ④遠赤外線加熱クッキー ⑤電気加熱クッキー
- ⑥からし2等品添加(50g)クッキー ⑦からし2等品添加(100g)クッキー ⑧エクストルーダー無処理品添加クッキー
- ⑧エクストルーダー処理品添加クッキー

※※ピーク1(空気等)を除いた全ピークの面積の総和
 ※※※面積を打ち出さなかったが、痕跡が認められたピーク
 ※※※※ピーク6'(未測定)を含む



第2図 エクストルーダー処理品のガスクロマトグラム



第3図 からし1等品のガスクロマトグラム

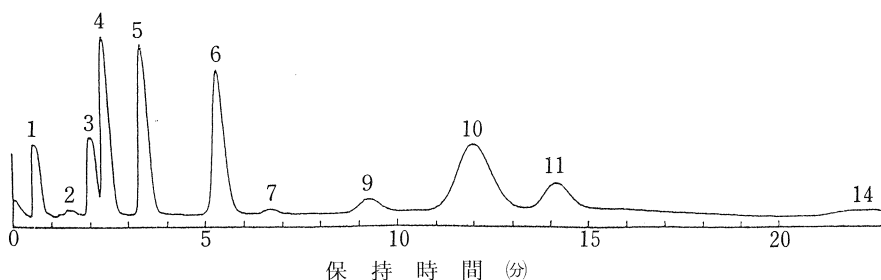
第1表に示したように成分組成においては、両者とも未同定のピーク13が最大であった。このピーク13を始めピーク4（アセトアルデヒド）、ピーク7（未同定）、ピーク11等の成分組成において両者に差があった。

試料①と②のガスクロマトグラム（第1図、第2図）を比較すると、②のエクストルーダー処理品の方が全体にピークが大きく、ピーク数も多かった。このことから、エクストルーダー処理によってフレーバーが出やすく（香り立ちが良く）なることが推察された。

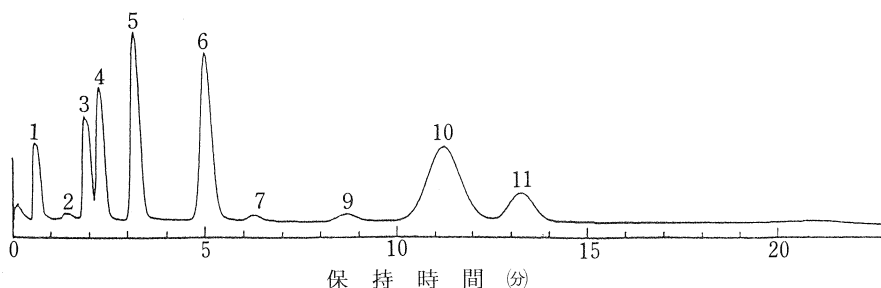
成分組成（第1表）において、試料②でも試料①、③と同様にピーク13が最大であった。このピーク13は、からしから由来した成分、からしの辛味成分であるアリルイソチオシアネートそのものではなかったが、その関連成分（例えば、分解生成物）ではないかと推定された。また、試料①と②の成分組成を比較すると、ピーク15～17は試料②のみに存在し、特にピーク17（未同定）は20.7%の組成で、試料①と顕著な差があったことから、糖由来の成分と思われた。しかし、今回の実験では糖のみのフレーバー分析を実施しなかったため、確認はできなかった。

2. 焼成法を異にしたクッキーのフレーバー

副産物原料無添加のクッキーを、遠赤外線（試料④）と電気（試料⑤）の2通りの加熱法により焼成し、両者のフレーバーの違いについて検討した。その結果を第4図、第5図および第1表に示した。



第4図 遠赤外線加熱クッキーのガスクロマトグラム



第5図 電気加熱クッキーのガスクロマトグラム

ここで検出されたフレーバー成分は、ピーク7, 11を除き、原料がほぼ同じビスケットのフレーバーに関する文献^{2), 3)}に報告されている成分であった。木咲らの報告²⁾で、ビスケットのフレーバーの重要な成分として挙げられているジアセチル（ピーク10）が、両者とも成分中で最も多かった。

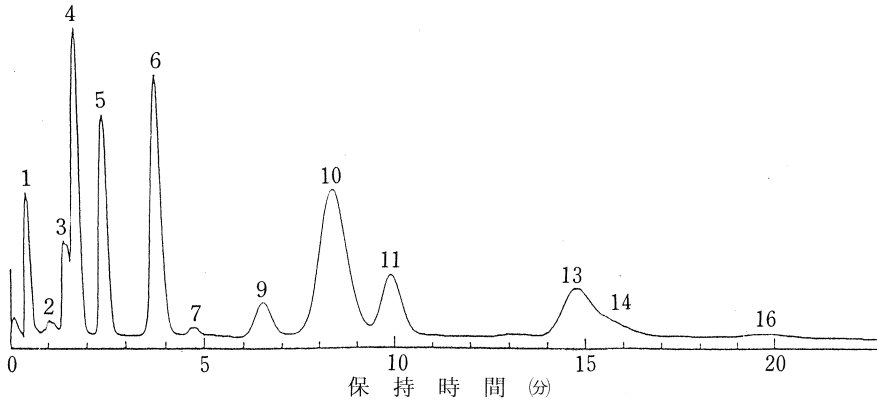
両試料のガスクロマトグラム（第4図、第5図）を比較すると、良く類似していたが、試料④のみにピーク14（イソバレラルデヒド）が検出された。このことと、前報¹⁾の官能審査において試料④の方が香りが良かったという結果を考え併せると、遠赤外線加熱の方がややフレーバー生成が良いことが推察された。

3. 副産物原料添加クッキーのフレーバー

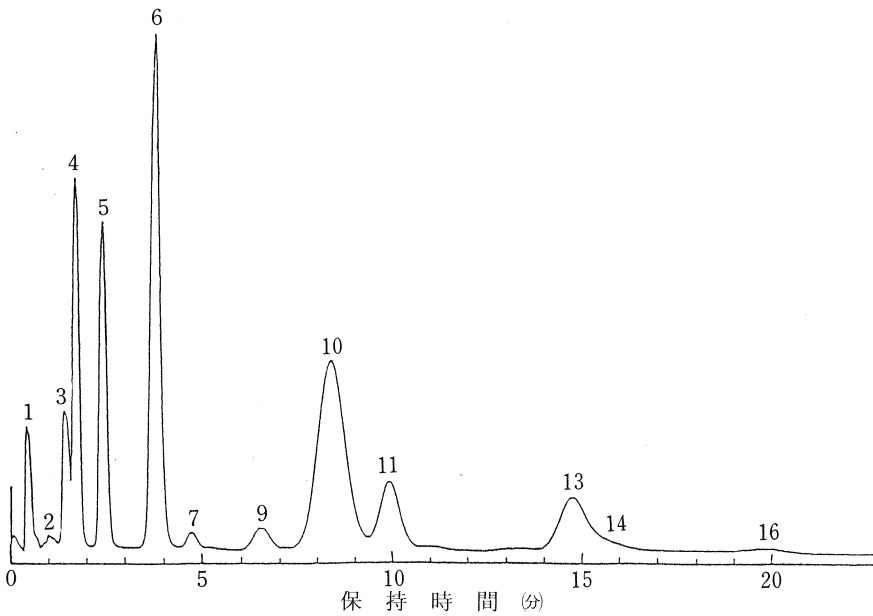
前項2. においてフレーバー生成が良いと推定された遠赤外線加熱法により、小麦粉の一部をからし2等品や中糠等の副産物原料で代替したクッキーを試作し、それらのフレーバーを比較した。各ガスクロマトグラムを第6図～第9図に、また、成分組成を第1表に示した。

からし2等品の添加量が異なる試料⑥と⑦のフレーバー組成比を第1表で比較すると、ピーク6およびピーク13+14（未同定+イソバレラルデヒド）において、試料⑦の方が3%以上大きかった他は殆ど変わらなかった。

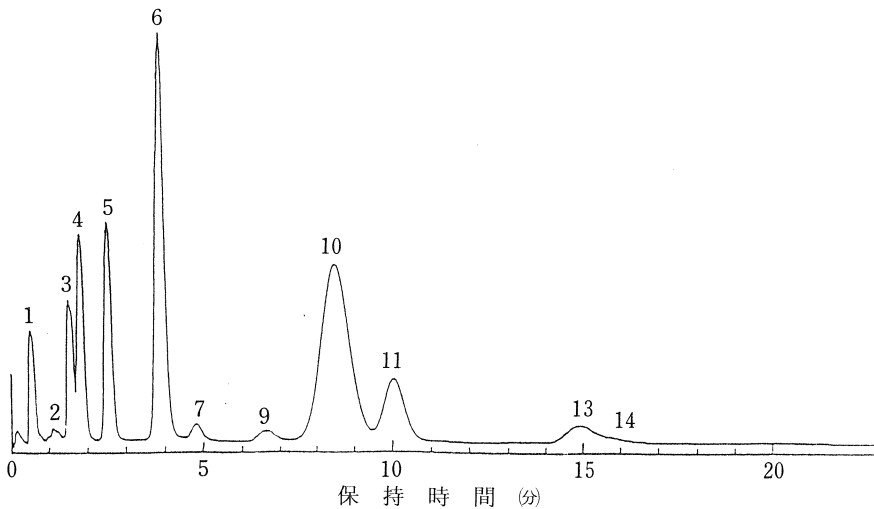
しかし、ピーク13+14は、からし由来の成分と推定されたピーク13に、副産物原料無添加のクッキーのフレーバー成分のピーク14が後に重なったピークであるが、このピークの形状を両者のガスクロマトグラム（第6図、第7図）で比較すると、試料⑥ではピーク14の占める割合が試料⑦より大きくピーク



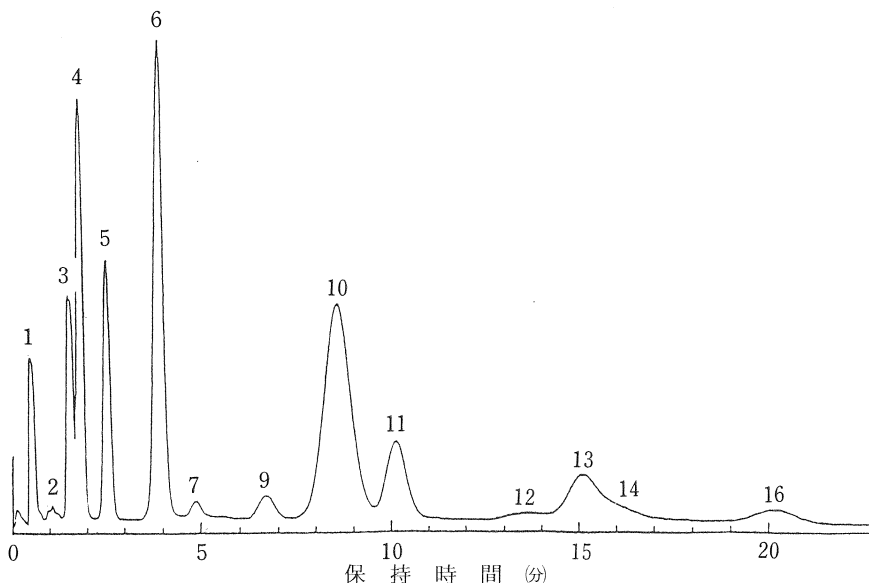
第6図 からし2等品添加 (50g) クッキーのガスクロマトグラム



第7図 からし2等品添加 (100g) クッキーのガスクロマトグラム



第8図 エクストルーダー無処理品添加クッキーのガスクロマトグラム



第 9 図 エクストルーダー処理品添加クッキーのガスクロマトグラム

が横に広がっているのに対し、試料⑦の方はピーク13が主体の形状を示している。このことと、試料⑦の方が全体にピークが大きかったことなどを考え併せると、ピーク13+14の組成比ではからし50gの方が12.0%と100gの9.0%より大きかったにもかかわらず、からし100gの方がからしのフレーバーがより多く残っているものと考えられた。

からし 2 等品と中糠の混合物をそのまま、またはエクストルーダー処理してクッキーに添加した試料⑧と⑨を比較すると、組成比（第 1 表）においては、ピーク 4, 6, 10, 13+14等で 3%以上の差がみられたが、両者とも試料④, ⑤, ⑥, ⑦と同様にピーク10が最大であった。

両者のガスクロマトグラム（第 8 図, 第 9 図）を比較すると、試料⑨のみにピーク12および16が検出され、また、前述と同様に、ピーク13+14の形状が試料⑨の方は、ピーク13主体のピークで試料⑧より高く、さらに全体にピークも大きかった。これらのことから、エクストルーダー処理した副産物原料を添加したクッキーの方が無処理のものを添加したクッキーよりフレーバーが生成され易い、または保持され易いことが推定された。

要 約

未利用の副産物資源であるからし 2 等品および中糠を添加したクッキーを試作し、副産物原料とともに、ヘッドスペースガス法ガスクロマト分析によりフレーバーの比較検討を行った。

1. 副産物のからし 2 等品, からし 2 等品と中糠の 1 : 4 混合物のエクストルーダー処理品および市販のからし 1 等品のフレーバー分析を行った結果, 市販品のからしは 2 等品に比べ全体にピークが小さく, 1, 2 のピークに差が認められた。エクストルーダー処理品は全体にピークが大きく, この処理に

よってフレーバーが出やすく（香り立ちが良く）なることが推察された。また、からし由来の成分と思われるピークの他に糖由来と思われるピークがいくつか認められた。

2. 副産物原料無添加のクッキーを遠赤外線と電気の両加熱方法により焼成し、フレーバーの違いについて検討した。両者のガスクロマトグラムは良く類似していたが、遠赤外線加熱の方のみイソバレルアルデヒドがわずかながら検出され、遠赤外線加熱の方がフレーバーの生成が良いと推定された。

3. 副産物原料添加のクッキーのフレーバーについて検討した。からし2等品の添加量を2倍にしてもガスクロマトグラムは殆ど変わらなかった。からし2等品と中糖（1：4）のエクストルーダー無処理品または処理品の添加クッキーについては、処理品の方がクロマトグラムのピーク全体が大きく、しかも検出されたピーク数も多く、無処理品よりフレーバーの生成または保持が良いと推定された。

文 献

- 1) 南場 毅・牧野勝幸・国末達也・大島克己：愛知食品工技年報，33，34-41(1992)
- 2) 木咲 弘・小野寺幸之進：農化，42，128-133(1968)
- 3) 藤井正人・田島和成・水野正浩：愛知食品工技年報，31，134-146(1990)