

市販食酢の成分と官能特性の多変量解析

近藤徹弥・広田牧子*・近藤正夫

食生活の多様化や近年の健康食品ブームを反映して、米や酒粕以外に果実や麦芽など様々な原料を元に食酢が製造され、なかには健康保持食品として市場に出回っているものもある。食酢は原料の種類や製造方法によって成分の種類や濃度が異なるため、それぞれ特徴のある香味を有している¹⁾。最近では、これらの食酢を調味料として利用するだけでなく、希釈して飲用に供する場合も多いので、食酢の香味のよしあしがますます重要となる。

これまで食酢の成分と官能特性に関する研究が精力的に行われてきた²⁻⁵⁾が、香気成分を含めた化学特性と官能特性に関する研究はまだ少ない。また、食品に対する嗜好は年齢により異なることが考えられるので、若い世代の嗜好を知ることが食酢の消費拡大を図る上で重要である。そこで、本研究では、20代の男女10名を官能評価のパネリストに選び、原料の異なる市販の食酢11点の化学特性と官能特性に多変量解析の手法を適用し、品質に関する検討を行なった。

実験方法

1. 供試試料

本研究に用いた市販食酢 11点の品名及び原料を表 1 に示す。

2. 一般成分

比重は比重計にて測定した。pH は pH メータ (F-12型

表 1 供試食酢

記号	品 名	原 料
R1	米酢	米
R2	米酢	米
R3	米酢	米、酒粕
S	穀物酢	酒粕
M	穀物酢	小麦胚芽
G	穀物酢	ハト麦
C	りんご酢	りんご果汁
W1	ぶどう酢(赤)	ぶどう果汁
W2	ぶどう酢(白)	ぶどう果汁
F1	ブルーベリー酢	ブルーベリー、ワインビネガー
F2	ラズベリー酢	ラズベリー、ワインビネガー

(株)堀場製作所製)によって測定した。酸度は0.1N 水酸化ナトリウムで滴定して酢酸に換算した。全窒素はケルダール法によって定量した。灰分は550℃ 灰化法によって定量した。酢酸は島津ゲル SCR-101H 充填カラムを用いて高速液体クロマトグラフ ((株)日立製作所製)によって測定した。グルコン酸、ピルビン酸、グルタミン酸はF-キット (ペーリンガー・マンハイム山之内(株)製)によって測定した。乳酸、ギ酸、コハク酸、ピログルタミン酸、グルクロン酸、リンゴ酸、クエン酸、 α -ケトグルタル酸は適宜希釈した後、カルボン酸分析計 (S-700型 東京理化工機(株)製)を用いて測定した。グルコースとエタノールは2成分同時計測型バイオセンサー (BF-3型 新王子製紙(株)製)にて測定した。食酢の香気成分としてアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、酢酸エチル、エタノール、ジアセチル、酢酸イソアミル、フルフラールをヘッドスペースアナライザー (HSGC-63型(株)パーキンエルマージャパン製)によって測定した。測定試料には、10mℓ 容のバイアル瓶に食塩1.0gと食酢1.8mℓ を入れ、内部標準物質として1000ppm カプロン酸エチルと1000ppm n-アミルアルコール水溶液をそれぞれ0.1mℓ ずつ入れ、密栓し、50℃ で30分加温後の気相成分を用いた。内部標準物質はあらかじめ食酢中に含まれていないことを確認した。それぞれの成分の含量は、得られたクロマトグラム上の各成分の対応するピーク面積を求め、内部標準であるn-アミルアルコールのピーク面積に対する比として表した。

3. 抗酸化活性

ロダン鉄法によってリノール酸の過酸化物質を以下のようにして測定した。

3. 1. 試料の酸化処理 99.5% (v/v) エタノール 10mℓ, 0.2M リン酸ナトリウム緩衝液 (pH7.0) 10mℓ, リノール酸 (和光純薬工業(株)製 1級) 0.13mℓ, 食酢1.0mℓ を加え、蒸留水で25mℓ に定容したものを試料の反応液とした。別にコントロール1として食酢の入っていないもの、コントロール2として食酢の代わりに α -トコフェロール (和光純薬工業(株)製 1級)

* 椋山女学園大学

0.2mg を添加したものを用意した。これらの反応液をそれぞれ共栓付き試験管に入れ、パラフィルムで密栓し、暗所40℃で静置し、経時的に測定に供した。

3. 2. ロダン鉄法 酸化処理をした反応液 0.1ml を試験管にとり、75% (v/v) エタノール4.7ml と30% (w/v) チオシアン酸アンモニウム0.1ml を加えてよく混合し、直ちに20mM 塩化第一鉄 (3.5% 塩酸溶液) 0.1ml を加えて混合し、正確に3分後の500nmにおける吸光度を測定した。500nmでの吸光度が0.280に達するまでの日数を誘導期間とし、抗酸化活性の指標とした。

4. 官能評価

当センターにて研究中の20代の男女10名をパネリストとした。全試料に対して表1の米酢 R2 を対照試料とし、この対照試料の風味を3点とする評点法にて採点した。採点基準は総合評価、香りの良さについては、非常に良い5点、良い4点、普通3点、劣る2点、非常に劣る1点とし、香りの強さ、刺激臭、酸味、塩味、旨味、濃さ、さわやかさについては、非常に程度が強い5点、強い4点、普通3点、弱い2点、非常に弱い1点とした。なお1回の官能評価に対する試料は対照試料の他に5点までとし、各パネル員の採点の平均点を各試料の官能評価得

点とした。

5. 多変量解析

コンピュータ (PC-9801FA 型 日本電気(株)製) 上で動作する多変量解析ソフト MUVA ならびにロータス 1-2-3 を使用し、単相関分析、重回帰分析ならびに主成分分析を行なった。

実験結果及び考察

1. 化学特性

食酢の一般成分および抗酸化活性を表2に示す。穀物酢類 (酒粕酢、小麦胚芽酢、ハト麦酢) では全窒素、乳酸、ピログルタミン酸、エタノール、グルタミン酸が多く、pH も高かった。米酢類ではグルコースが多かった。果実を原料にした酢では、酸度が高く全窒素が少なかった。また、グルコン酸はブドウ酢で多く検出されたが、酒粕酢、小麦胚芽酢、リンゴ酢、ラズベリー酢では検出されなかった。ビルビン酸はリンゴ酢やブドウ酢で検出された。

香気成分に関しては、どの食酢にもアセトアルデヒド、酢酸エチル、エタノール、フルフラールが認められたが、

表2 食酢の一般成分と抗酸化活性

分析項目	試料名	R1	R1	R1	S	M	G	C	W1	W2	F1	F2	平均	標準偏差
酸度 ^a		4.5	4.32	4.59	4.76	4.82	4.76	5.11	6.94	11.99	7.00	7.32	6.01	2.28
比重		1.044	1.015	1.026	1.021	1.046	1.021	1.014	1.016	1.015	1.016	1.015	1.023	0.012
pH		2.98	2.83	2.55	3.24	3.88	3.24	3.16	2.86	2.77	3.16	2.61	3.03	0.37
全窒素 ^a		0.08	0.06	0.01	0.27	0.91	0.27	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.15	0.27
灰分 ^a		0.02	0.02	0.62	0.10	1.08	0.06	0.17	0.13	0.21	0.02	0.08	0.23	0.33
グルコース ^a		8.64	1.31	1.69	0.06	0.08	0.06	0.04	0.01	0.01	0.04	0.35	1.12	2.56
エタノール ^a		N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	0.16	0.14	0.16	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	0.04	0.07
グルタミン酸 ^b		19.40	11.20	17.95	55.10	73.60	31.30	0.06	0.54	0.93	0.33	0.25	19.15	24.95
酢酸 ^a		4.59	4.02	4.44	4.32	6.63	4.54	5.12	7.05	6.8	7.28	7.07	5.62	1.32
グルコン酸 ^b		51.85	60.72	96.21	N.D. ^e	N.D. ^e	189.9	N.D. ^e	1682	684.1	99.57	N.D. ^e	260.39	511.16
乳酸 ^b		57.38	347.20	22.29	210.81	573.14	97.79	54.95	48.58	46.06	13.99	8.23	134.58	177.58
ギ酸 ^b		8.18	10.92	1.98	98.33	12.55	6.43	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	2.09	28.24	15.34	28.76
コハク酸 ^b		15.36	14.59	11.52	13.61	68.07	15.36	42.24	21.39	34.56	N.D. ^e	5.83	22.05	19.39
ピログルタミン酸 ^b		34.19	40.41	9.32	217.59	90.14	142.99	43.51	24.86	37.3	N.D. ^e	6.21	58.77	66.89
グルクロン酸 ^b		N.D. ^e	64.02	10.67	10.67	N.D. ^e	N.D. ^e	99.58	56.90	42.68	128.04	7.11	38.15	44.42
リンゴ酸 ^b		1.88	N.D. ^e	N.D. ^e	3.73	N.D. ^e	4.70	7.53	N.D. ^e	47.08	N.D. ^e	9.34	6.75	13.78
クエン酸 ^b		N.D. ^e	N.D. ^e	15.98	4.01	6.02	6.05	16.14	N.D. ^e	20.17	20.07	275.07	33.05	80.66
ビルビン酸 ^b		N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	136.11	5.97	208.95	N.D. ^e	N.D. ^e	31.91	71.43
α-ケトグルタル酸		N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	19.09	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	1.74	5.76
アセトアルデヒド ^c		0.022	0.051	0.019	0.173	0.178	0.074	0.074	0.212	0.115	0.033	0.056	0.092	0.068
プロピオンアルデヒド ^c		0.009	0.007	N.D. ^e	0.060	0.100	0.034	0.034	0.010	0.008	N.D. ^e	N.D. ^e	0.024	0.032
酢酸エチル ^c		0.769	0.511	7.388	6.688	7.760	0.670	0.670	5.597	10.776	3.367	5.457	4.514	3.546
エタノール ^c		0.362	0.765	4.381	4.082	6.267	0.482	0.482	1.949	4.587	1.19	1.978	2.411	2.062
ジアセチル ^c		0.036	0.273	N.D. ^e	0.336	N.D. ^e	0.069	0.069	0.144	N.D. ^e	N.D. ^e	N.D. ^e	0.084	0.119
酢酸イソアミル ^c		0.123	0.027	0.007	0.030	0.070	0.055	0.055	0.190	0.253	0.004	N.D. ^e	0.074	0.082
フルフラール ^c		2.080	1.279	1.558	2.142	0.963	1.182	0.704	4.290	4.942	4.318	3.590	2.459	1.538
抗酸化活性 ^d		14	5	2	26	142	52	9	4	2	9	4	24.5	41.7

a: %, b: mg/1000ml, c: 香気成分 (内部標準 n-アミルアルコールに対する面積比として算出), d: day, e: 検出されず

特に果実酢でフルフラールが多かった。また酢酸エチルやエタノールは、酒粕を原料に含む米酢(R3)、酒粕酢、小麦胚芽酢、ブドウ酢、ラズベリー酢、ブルーベリー酢に多く検出された。穀物酢ではプロピオンアルデヒドが多く認められた。さらにブドウ酢のガスクロマトグラムには、米酢のものに比べて多くのピークが検出された(データは省略)。

味噌や醤油の抗酸化活性と全窒素の間に高い相関があることが報告されているが⁶⁾、食酢の抗酸化活性に関する報告はない。米酢や果実酢類にはトコフェロール(誘導期間17日)以上の抗酸化活性は認められなかったが、穀物酢類においては、トコフェロール以上の抗酸化活性が認められ、小麦胚芽酢では140日以上誘導期間を示した。抗酸化活性と一般成分との関係を調べるために、誘導期間と一般成分との単相関分析を行なったところ、全窒素との間に高い相関(相関係数0.986)が得られた。

2. 官能評価

図1に食酢に対する官能評価得点を示す。総合評価や香りの良さは、果実酢類の得点が高く、穀物酢類の得点が低かった。香りの強さは穀物酢類の得点が高く、米酢類が低い得点を示した。酸味は酸度の高い果実酢類で高い得点が得られた。旨味や濃さは、全窒素の値の高い穀物酢類で高い得点が得られた。

3. 単相関分析

得られた一般成分と官能評価に対し、単相関分析を行なった。官能評価相互間ならびに官能評価と一般成分間について、相関係数が0.5以上でかつ危険率5%で有意な相関となったもののみを表3に示した。総合評価や香りの良さに対し、グルタミン酸やエタノールが負の高い相関を示した。香りの強さは総合評価と高い正の相関を示した。旨味は全窒素やグルタミン酸と高い相関を示した。これらのことから旨味よりも香りが嗜好に影響を及ぼすことが示唆された。またプロピオンアルデヒドは香りの強さと高い正の相関があり、総合評価や香りの良さと負の相関があるため、不快な香気成分と考えられた。

4. 重回帰分析

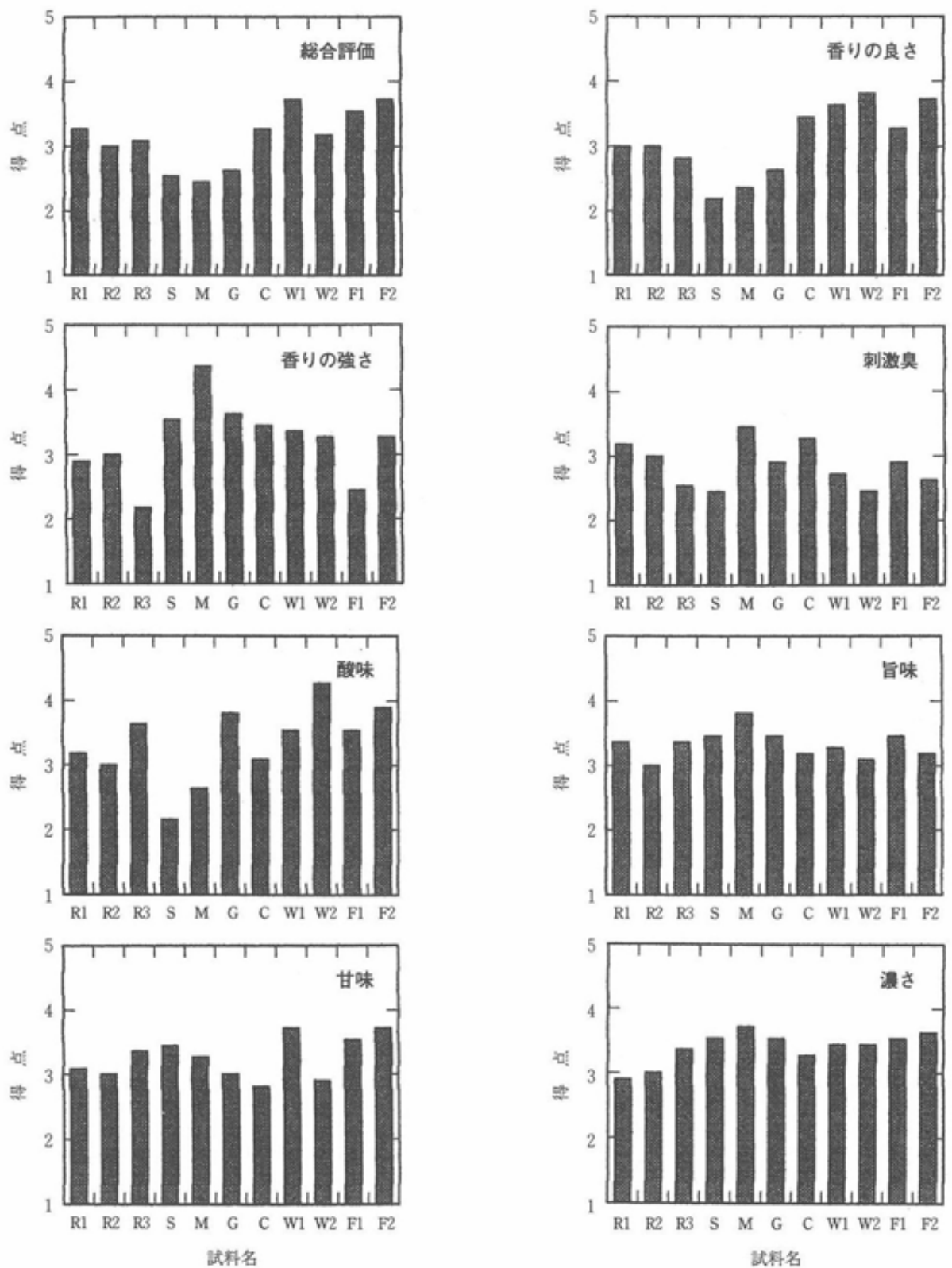
単相関分析の結果(表3)をもとに、官能評価を一般成分でどの程度説明しうるかを検討するため、重回帰分析を行った。表4に総合評価を目的変数とし他の官能評価を説明変数とした場合及び、各官能評価を目的変数とし一般成分を説明変数とした場合に得られた重回帰式と寄与率を示した。総合評価を目的変数、他の官能評価を説明変数とした場合、97%以上の高い寄与率が得られた。

また香りの良さの標準化偏回帰係数の値が正方向に大きく、香りの強さの係数が負方向に大きいので、香りが嗜好に大きく関与していることがわかった。そこで総合評価、香りの良さ、香りの強さの評価をヘッドスペース法の結果で説明を試みた(表5)。香りの強さに対する寄与率が最も大きく85.3%であったが、香りの良さに対し

表3 官能評価間および官能評価と科学成分間の有意な単相関

官能評価項目	相関項目	相関係数
総合評価	グルタミン酸	-0.869
	香りの良さ	0.865
	エタノール	-0.841
	ピログルタミン酸	-0.787
	プロピオンアルデヒド ^a	-0.772
	全窒素	-0.738
	乳酸	-0.694
	pH	-0.637
	フルフラール ^a	0.637
香りの良さ	グルタミン酸	-0.890
	総合評価	0.865
	エタノール	-0.799
	ピログルタミン酸	-0.737
	酸味	0.725
	酸度	0.698
	プロピオンアルデヒド ^a	-0.680
	旨味	-0.679
	全窒素	-0.675
	フルフラール ^a	0.655
	乳酸	-0.607
香りの強さ	プロピオンアルデヒド ^a	0.820
	全窒素	0.741
	コハク酸	0.727
	pH	0.707
	アセトアルデヒド ^a	0.702
	エタノール	0.655
	乳酸	0.627
刺激臭	pH	0.647
	コハク酸	0.556
酸 味	香りの良さ	0.725
	グルタミン酸	-0.684
	プロピオンアルデヒド ^a	-0.675
	酸度	0.655
	α-ケトグルタル酸	-0.650
	乳酸	0.637
	ギ酸	-0.636
	ジアセチル ^a	-0.631
旨 味	全窒素	0.806
	グルタミン酸	0.786
	pH	0.775
	プロピオンアルデヒド ^a	0.720
	比重	0.696
	香りの良さ	-0.679
	エタノール	0.673
	灰分	0.633
濃 さ	エタノール ^a	0.547

^a: ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる



第1図 食酢の官能評価得点

表4 官能評価と一般成分の重回帰分析

目的変数	重回帰式 () 内は標準化偏回帰係数				寄与率
総合評価	= 0.663 香りの良さ (0.820) -0.143 旨味 (-0.071)	-0.235 香りの強さ (-0.311) +0.571 甘味 (0.414)	+0.306 刺激臭 (0.233) -0.195	-0.067 酸味 (-0.092)	R ² =0.975
総合評価	= -0.017 グルタミン酸 (-0.934) +1.036 アセトアルデヒド ^a (0.158)	+0.123 酢酸 (0.365) +2.668	-0.002 ビルビン酸 (-0.270)	+0.040 グルコース (0.230)	R ² =0.959
香りの良さ	= -0.026 グルタミン酸 (-1.181) +0.003 乳酸 (0.143)	+0.129 酢酸 (0.310) +2.696	+0.010 コハク酸 (0.354)	-0.003 グルクロン酸 (-0.229)	R ² =0.994
香りの強さ	= 28.364 プロピオンアルデヒド ^a (1.159) +1.770 全窒素 (0.814)	-0.036 グルタミン酸 (-1.505) +3.389	-0.007 グルクロン酸 (-0.493)	-0.787 灰分 (-0.442)	R ² =0.965
刺激臭	= 0.510 pH (0.560) -0.003 ビログルタミン酸 (-0.500)	+0.005 ケトグルタル酸 (0.077) +1.555	-0.060 酢酸エチル (-0.626)	+0.008 コハク酸 (0.459)	R ² =0.963
酸 味	= -0.030 グルタミン酸 (-1.243) +0.002 乳酸 (0.460)	-3.941 ジアセチル ^a (-0.770) +7.070	+8.893 エタノール (1.047)	-1.124 pH (-0.690)	R ² =0.934
旨 味	= 1.227 全窒素 (1.503) +0.028 フルフラール ^a (0.197)	-0.001 乳酸 (-0.856) +3.275	-0.006 リンゴ酸 (-0.380)	-0.0004 クエン酸 (-0.180)	R ² =0.957
濃 さ	= 0.030 エタノール ^a (0.242) -0.0003 乳酸 (-0.271)	-0.035 グルコース (-0.352) +2.783	+0.098 酢酸 (0.507)	+2.098 エタノール (0.589)	R ² =0.939

^a: ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる

表5 官能評価の重回帰分析

目的変数	重回帰式 () 内は標準化偏回帰係数				寄与率
総合評価	= -5.897 プロピオンアルデヒド ^a (-0.418)	+0.129 フルフラール ^a (0.444)	-0.054 エタノール ^a (-0.249)	+3.082	R ² =0.714
香りの良さ	= 0.150 フルフラール ^a (0.419)	-8.166 プロピオンアルデヒド ^a (-0.468)	+2.904		R ² =0.593
香りの強さ	= 24.471 プロピオンアルデヒド ^a (1.311) -0.075 フルフラール ^a (-0.196)	+1.209 酢酸イソamil ^a (0.169) +2.825	-0.442 エタノール ^a (-1.545)	+0.216 酢酸エチル ^a (1.300)	R ² =0.853

^a: ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる

ては59.3%であり、十分に説明することはできなかった。このことから、未測定 of 香気成分 of 食酢 of 味覚構造への寄与が示唆された。

一方、各官能評価を目的変数、一般成分を説明変数とした場合(表4)、甘みを除いていずれも93%以上の寄与率が得られた。甘みについては、単相関分析の時で

え危険率5%で有意とならず、測定した一般成分では十分説明できなかった。香りの強さに関しては、プロピオンアルデヒドの寄与が大きく、酸味に関しては、エタノールの寄与が大きかった。また総合評価、香りの良さ、香りの強さ、酸味に関しては、グルタミン酸の標準化偏回帰係数の値が負方向に大きいため、グルタミン酸がこ

これらの官能特性に対し抑制効果を有していることが示唆された。旨味に関しては全窒素の寄与が大きかった。

5. 主成分分析

食酢の味覚構造をより少ない変数で表すため、一般成分値に主成分分析を適用した。表6に各主成分の固有値、寄与率、累積寄与率を示す。第6主成分までで、約90%の累積寄与率が得られた。第2主成分まででも全体のばらつきの56.3%は説明できることが示された。そこで各一般成分値の第1主成分、第2主成分に対する固有ベクトル(表7)をもとに、第1主成分と第2主成分の意味付けを試みた。第1主成分は、全窒素やグルタミン酸といった旨味成分の正の固有ベクトルが大きく、酸度や爽快な酸味のクエン酸やリンゴ酸に負の固有ベクトルを示したので、負の方向のさわやかさと解釈した。第2主成分は、香りの固有ベクトルと酸度や有機酸の固有ベクトルが大きく、リンゴ酸やグルコン酸のような一般に濃厚味のあるといわれる成分¹⁾の固有ベクトルが大きいので、味や香りの濃さを表していると解釈した。各食酢の

第1及び第2主成分得点を比較したところ、図2に示したように、第1主成分得点の高い穀物酢類、第1主成分及び第2主成分得点がともに低い米酢類、第1主成分得点が低く第2主成分得点が米酢類より比較的高い果実酢類の3つのグループに分かれることがわかった。

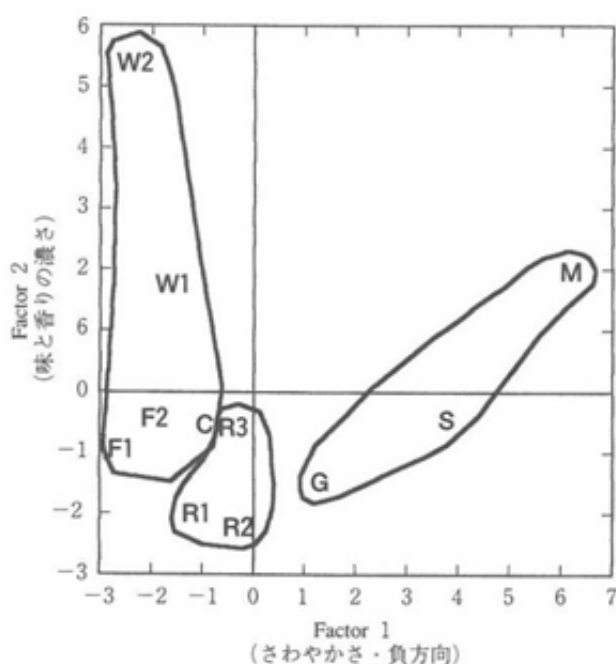


図2 食酢の第1, 第2主成分得点

表6 主成分分析の固有値、寄与率と累積寄与率

主成分	固有値	寄与率(%)	累積寄与率(%)
第1主成分	7.509	34.130	34.130
第2主成分	4.898	22.262	56.392
第3主成分	2.587	11.759	68.151
第4主成分	2.001	9.114	77.265
第5主成分	1.429	6.495	83.760
第6主成分	1.402	6.372	90.132

表7 各成分の固有ベクトル

変数	第1主成分	第2主成分
酸度	-0.181	0.363
全窒素	0.333	0.074
灰分	0.233	0.165
グルコース	-0.055	-0.175
エタノール	0.311	-0.013
グルタミン酸	0.356	-0.002
グルコン酸	-0.114	0.234
乳酸	0.300	0.025
ギ酸	0.178	-0.066
コハク酸	0.205	0.236
ピログルタミン酸	0.264	-0.031
グルクロン酸	-0.185	-0.009
リンゴ酸	-0.116	0.341
クエン酸	-0.099	-0.016
ビルビン酸	-0.119	0.299
アセトアルデヒド	0.183	0.256
プロピオンアルデヒド	0.341	0.077
酢酸エチル	0.059	0.369
エタノール	0.201	0.293
ジアセチル	0.107	-0.130
酢酸イソamil	-0.080	0.338
フルフラール	-0.217	0.242

a: ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる

要 約

原料の異なる市販の食酢11点の化学特性と官能特性との関係を明らかにするために多変量解析の手法を適用し、品質に関する検討を行った。

- 1) 原料によって食酢の一般成分及び官能評価に差が認められた。
- 2) 食酢の抗酸化活性について予備的な検討を行ったところ、穀物酢でトコフェロール以上の強い活性が認められた。抗酸化活性は全窒素の値と高い相関を示した。
- 3) 官能評価相互間及び官能評価と一般成分間の重回帰分析を行った結果、甘みを除いて93%以上の高い寄与率が得られた。
- 4) 単相関分析、重回帰分析の結果から、香りが嗜好に強く影響することがわかった。しかし、6種類の香気成分のみでは官能特性を十分に説明することはできなかった。

- 5) 主成分分析の結果から、第1主成分は負方向のさわやかさ、第2主成分は味と香りの濃さと解釈できた。各食酢の第1、第2主成分得点によって、食酢を原料別にグループ分けすることができた。

文 献

- 1) 正井博文：醸協，75，888 (1980)
- 2) 森明彦：ibid，75，18 (1980)
- 3) 中村訓男・森明彦：ibid，74，471 (1979)
- 4) 中村訓男・森明彦：ibid，74，479 (1979)
- 5) 中村訓男・森明彦：ibid，75，332 (1980)
- 6) 山口直彦・横尾良夫・藤巻正生：日食工試，26，71 (1979)