

熟成および加熱が常陸牛のおいしさ向上に及ぼす影響

中安健輔・岡庭就祐・飯尾恒・茨田潔

Effect of aging and heating on improving the taste of Hitachiwagyu Beef

Kensuke NAKAYASU, Shuusuke OKANIWA, Wataru IIO, Kiyoshi BARATA

要 約

常陸牛（黒毛和種）の熟成および加熱がおいしさに及ぼす影響を明らかにするため、真空包装した 2℃の条件下で 10 および 45 日間熟成させた胸最長筋の理化学性状並びに官能評価について検討した。総遊離アミノ酸、グルコースは熟成により増加し、粗脂肪、脂肪酸組成については熟成による変化は見られなかったものの、遊離脂肪酸は熟成により増加した。また、香気成分では、アルデヒド類、アルキルピラジン類が熟成により増加し、官能評価でも orthonasal aroma の甘い香り、脂肪様の香り、retronasal aroma の焙焼香が高値を示した。以上のことから、熟成・加熱による香気成分の増加が牛肉のおいしさ向上に影響を及ぼすことが示唆された。

キーワード：黒毛和種、牛肉、熟成、香気成分、おいしさ

緒 言

日本での牛肉のおいしさに関しては、未調理の牛肉そのものの「見た目の美しさ」つまり外観が重要視され、黒毛和種特有の脂肪交雑と枝肉単価の関連性が高いことが示されている¹⁾。そのため、輸入牛肉との差別化を図るため、黒毛和種の優れた特徴である脂肪交雑をより一層高める方向に育種改良や飼育技術の改善が進められてきた。しかし、近年では、消費者の嗜好の多様性から、脂肪交雑だけでなく、科学的根拠に基づく、食べておいしい食肉が求められている。

食肉のおいしさに影響を与えている香りは生肉の生鮮香気と加熱肉の加熱香気に分けられる。加熱香気には 100℃以下の加熱で生じる煮熟肉香気と 100℃以上の香気で生じる焼成肉香気がある。また、その一方で、食肉の香りは鼻先で感じられる orthonasal aroma と口中で嚙んだ時に口腔から鼻に抜けて感じる retronasal aroma に分けられる²⁾。和牛肉と輸入牛肉の味と香りの好ましさを比較した研究³⁾では、鼻孔を開けて retronasal aroma を感じるように判定した場合、有意に和牛肉が好ましいと判定されており、和牛香と呼ばれる好ましい脂っぽくコクのあるココナッツ様の甘い香りがおいしさに大きな影響を与えていると考えられる。また、佐藤ら⁴⁾の、和牛の赤身肉に和牛、

乳牛、輸入牛の脂肪を加えたハンバーガーパティの香気成分を分析した研究によると、和牛肉の脂肪を加えたものには、ケトン類およびラクトン類が多く存在したと報告している。このように、和牛肉においては、香りに関する研究も多くなされており、香りに関して脂肪や脂肪酸の関連も検討されてきている。

また、食肉のおいしさは屠畜後の熟成と深く関係していることが知られている。筋肉は屠畜後すぐに食用にならず、低温で一定期間貯蔵して熟成することで食肉として流通するようになる。屠畜直後の筋肉は死後硬直が起これ、この時、食肉としては硬く、風味も少ないが、熟成後の食肉は風味が向上し柔らかくなる通常、4℃で牛肉を貯蔵した場合、10 日から 2 週間程度で熟成が終了する⁵⁾。しかし、それ以降も肉質は変化し続けていると考えられ、長期熟成が和牛肉の香気成分や遊離アミノ酸、脂肪酸等の理化学性状に及ぼす影響を検討した例は少ない。

そこで、本研究では、茨城県の銘柄牛である常陸牛を用いて、熟成および加熱による科学的变化を明らかにし、常陸牛に特徴的なおいしさに影響を及ぼす因子について検討した。

材料および方法

1 供試肉

常陸牛 (A4 等級、去勢) の胸最長筋を真空包装し、2°C で 10 および 45 日間熟成後、分析まで -45°C で凍結保管した。

2 理化学性状

1) 遊離アミノ酸

供試肉に等量の 10% トリクロロ酢酸を添加し、得られた可溶性画分を試料として用いた。分析は高速アミノ酸分析計 (L-8800、日立ハイテクサイエンス) を用い、ニンヒドリン発色法により検出した。

2) グルコース

供試肉に 3 倍量の 80% エタノールを添加し、得られた可溶性画分を試料として用いた。分析は高速液体クロマトグラム Chromaster (HPLC、日立ハイテクサイエンス) を用いた。分離カラムおよび移動相には、Shodex Asahipak NH2P-50 4E (4.6mm ID×150mm、昭和電工) およびアセトニトリル : 50mM 水酸化テトラプロピルアンモニウム = 75 : 25 (pH 10.0) を用いた。

3) 脂質 (粗脂肪、脂肪酸組成、遊離脂肪酸)

粗脂肪はソックスレー法により定量した。脂肪酸組成は、Folch 法を用いて脂質を抽出し、0.5N メタノール塩基 (Supelco 33352、メルク) で処理したものを試料とした。分析にはガスクロマトグラフィ (GC-2014、島津製作所) を用いた。カラムおよび標準物質には、Stabilwax®-DA (φ 0.32mm×30m、膜厚 0.25 μm、GL-Science) および Supelco 37 種 FAMR ミックス (シグマアルドリッチ) を用いた。遊離脂肪酸は、Folch 法で抽出した脂質を薄層クロマトグラフィで分離後、キット (NEFA C テストワコー、和光純薬) で定量した。

3 香気成分

供試肉を 5×5×0.4cm に成型し、230°C の精密ホットプレート (ND-3L、アズワン) で両面各 30 秒加熱した。放冷後、細切した牛肉をバイアル瓶に 10g 採取し、ヘッドスペースにモノリスシリカ系吸着剤 (GL サイエンス、MonoTrap RGC18 TD) を装着し、香気成分を捕集した。捕集した香気成分はガスクロマトグラフィ質量分析計 (GCMS-QP2020、島津製作所) を用いて分析した。カラムは InertCap pureWAX (φ 0.25mm×60m、膜厚 0.25 μm、GL-Science) を使用

し、カラム温度は 40°C から 200°C (昇温速度 2°C/分、34 分保持) で分析を行った。

4 官能評価

供試肉を 1.2×1.2×3.5cm に成型し、230°C のホットプレートで 4 面を各 45 秒加熱した。加熱後、70°C の恒温器に 5 分間入れ、保温したものを試料とした。パネルリストは、パネル選定用基準臭 (第一薬品産業) により、嗅覚正常者と判断され、かつ、0.4% ショ糖、0.02% クエン酸、0.13% 食塩、0.05% グルタミン酸ナトリウム および 0.03% カフェイン水溶液の味が正しく識別できた者の中から 12 名を選択した。評価項目は orthonasal aroma (甘い香り、脂肪様の香り)、retronasal aroma (焙焼香、甘い香り、脂肪様の香り)、うま味とし、熟成 10 日と比較して強い (+3 点) から弱い (-3 点) までの 7 段階に評価した。

結果

1 理化学性状

熟成が常陸牛の理化学性状に及ぼす影響を表 1 に示した。総遊離アミノ酸および遊離グルタミン酸は熟成により有意に増加した。また、グルコースも同様に熟成により有意に増加した。粗脂肪および脂肪酸組成は熟成による変化は見られなかったが、遊離脂肪酸は有意に増加した。

2 香気成分

熟成および加熱が常陸牛の香気成分に及ぼす影響を表 2 に示した。アルキルピラジン類の 2-Methylpyrazine、2,5-Dimethylpyrazine、2,6-Dimethylpyrazine、2-Ethyl-6-methylpyrazine、2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine が熟成により有意に増加した。また、アルデヒド類は Hexanal、Heptanal、Octanal が熟成により有意に増加した。一方、炭素鎖の長い Nonanal、2-Decenal 等は熟成、加熱による変化は見られなかった。

3 官能評価

熟成が常陸牛の官能評価に及ぼす影響を表 3 に示した。orthonasal aroma の甘い香り、脂肪様の香り、retronasal aroma の焙焼香が熟成 45 日で高値を示した。一方、うま味は熟成による変化は見られなかった。

表1 熟成が常陸牛の理化学性状に及ぼす影響

| | 熟成日数 (日) | |
|-------------------|----------|--------|
| | 10 | 45 |
| 遊離アミノ酸 | | |
| 総遊離アミノ酸 (μmol/g) | 6.52a | 18.59b |
| 遊離グルタミン酸 (μmol/g) | 0.43a | 1.59b |
| グルコース (mg/g) | 0.63a | 1.47b |
| 粗脂肪 (%) | 39.41 | 37.46 |
| 脂肪酸組成 | | |
| 飽和脂肪酸 (%) | 39.74 | 39.03 |
| 一価不飽和脂肪酸 (%) | 51.74 | 51.53 |
| 多価不飽和脂肪酸 (%) | 2.15 | 2.15 |
| 遊離脂肪酸 (%) | 0.07a | 0.12b |

異符号間に有意差あり (p<0.05)

考 察

常陸牛の熟成および加熱による科学的变化を明らかにするため、理化学性状、香氣成分の分析および官能評価を実施した。

総遊離アミノ酸および遊離グルタミン酸は熟成により有意に増加した。常石らの研究⁶⁾でも熟成により遊離アミノ酸が増加することが報告されており、本研究の結果と一致している。食肉は熟成中にカルパインやカテプシンなどのプロテアーゼの影響を受け、タンパク質がペプチド、遊離アミノ酸に分解されることが知られており⁷⁾、本結果もこれらのプロテアーゼの作用によるものと考えられる。

グルコースも熟成により有意に増加した。熟成中の和牛肉のグリコーゲンおよび単糖類含量の変化を調査した小松らの研究⁸⁾では、熟成によりグリコーゲンは減少し、グルコース、フルクトース、マンノースの単糖類が増加すると報告されており、本研究の結果と一致している。

アミノ酸と糖類を加熱することでメイラード反応により焙焼香を有するアルキルピラジン類が生成される⁹⁾。本研究では、熟成により6種のアルキルピラジン類が有意に増加した。これは、熟成により増加した遊離アミノ酸およびグルコースを加熱することにより生成されたものと考えられる。また、官能評価においてもretronasal aromaの焙焼香の評価は高値を示していることから、アルキルピラジン類の増加が牛肉のおいしさ向上に影響を及ぼしているものと考えられる。一方、遊離アミノ酸およびグルコースは呈味成分と考えられており、本研究において熟成中に増加が確認されたが、官能評価においてうま味の差は確認されなかった。遊離アミノ酸およびグルコースは、牛肉中の脂肪の増加に伴い減少することが報告されており^{10),11)}、脂肪交雑の多い和牛肉においては、遊離アミノ酸、グルコースの含量が少ないため、熟成により増加しても官能評価でその差を感じることはできなかったものと考えられる。

熟成中の脂質の変化については、粗脂肪および脂肪酸組成は見られなかったが、遊離脂肪酸は有意に増加した。熟成中の脂質の変化を調査した山之上らの研究¹²⁾では、粗脂肪、脂肪酸組成は熟成中に変化は見られなかったが、遊離脂肪酸は増加したと報告しており、本研究の結果と一致している。

不飽和脂肪酸を60℃以上の高温で加熱すると酸化反応により脂肪族アルデヒド類が生成され、低い

表2 熟成が常陸牛の香氣成分に及ぼす影響 (熟成10日を1とした相対値)

| | 熟成日数 (日) | |
|------------------------------|----------|-------|
| | 10 | 45 |
| アルキルピラジン類 | | |
| 2-Methylpyrazine | 1a | 2.09b |
| 2,5-Dimethylpyrazine | 1a | 2.59b |
| 2,6-Dimethylpyrazine | 1a | 3.46b |
| 2-Ethyl-6-methylpyrazine | 1a | 1.70b |
| 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine | 1a | 2.47b |
| アルデヒド類 | | |
| Hexanal | 1a | 1.79b |
| Heptanal | 1a | 2.69b |
| Octanal | 1a | 2.82b |
| Nonanal | 1 | 1.08 |
| 2-Decenal | 1 | 1.39 |
| 2-Undecenal | 1 | 1.35 |
| Dodecanal | 1 | 1.21 |

異符号間に有意差あり (p<0.05)

表3 熟成が常陸牛の官能評価に及ぼす影響

| | 熟成日数 (日) | |
|------------------|----------|-------|
| | 10 | 45 |
| orthonasal aroma | | |
| 甘い香り | 0.00 | 0.42 |
| 脂肪様の香り | 0.00 | 0.33 |
| retronasal aroma | | |
| 焙焼香 | 0.00 | 0.50 |
| 甘い香り | 0.00 | -0.17 |
| 脂肪様の香り | 0.00 | -0.08 |
| うま味 | 0.00 | 0.08 |

閾値を持つことが報告されている¹³⁾。本研究では、熟成により甘い、脂肪様の香りを呈する Hexanal、Heptanal、Octanal が有意に増加した。これは、熟成により遊離脂肪酸が増加し、それを加熱することにより生成されたものと考えられる。また、官能評価でも orthonasal aroma の甘い香り、脂肪様の香りの評価が高値を示していることから、これらアルデヒド類の増加が牛肉のおいしさ向上に影響を及ぼしており、筋肉内脂肪の多い常陸牛（黒毛和種）に特徴的な香气成分である可能性が考えられた。

参考文献

- 1) 岡本圭介、口田圭吾、加藤貴之、鈴木三義、三好俊三. 2003. 枝肉形質および画像解析形質が牛肉枝肉価格に与える影響. 日本畜産学会報 74, 475-482
- 2) Roberts D D, Acree T E. 1995. Simulation of retronasal aroma using a modified headspace technique: investigating the effects of saliva, temperature, shearing, and oil on flavor release. J. Agric. Food Chem 43, 2179-2186
- 3) Masanori Matsuishi, Mitsuhiro Fuzimori, Akihiro Okitani. 2001. Wagyu Beef Aroma in Wagyu (Japanese Black Cattle) Beef Preferred by Japanese over Imported Beef. Anim. Sci. J 72 (6), 498-504
- 4) 佐藤雅彦、中村豊郎、本間清一、阿部宏喜、佐藤郎好、藤巻正生. 1993. 和牛、乳牛および輸入牛肉の香气と呈味成分について. 日本畜産学会報 65, 142-148
- 5) 西村敏英. 1997. 食肉の熟成による呈味向上のメカニズム. 日本味と匂学会誌 4, 185-192
- 6) 常石英作、丸山新、松橋珠子、小林直彦、坂口慎一、神谷充. 2008. 牛肉中遊離アミノ酸含量に対する冷蔵貯蔵日数の影響. 西日本畜産学会報 51, 79-82
- 7) 沖谷明紘. 肉の熟成中のプロテオリシス. 化学と生物 Vol119, No. 2, 108-113
- 8) 小松智彦、小松正尚、庄司則章. 2020. 黒毛和種牛肉の熟成過程におけるグリコーゲンおよび単糖類含量の変化. 日本畜産学会報 91 (2), 119-125
- 9) 奥村丞司. 1991. メイラード反応によるフレーバーの生成. 澱粉化学 Vol138 (1), 81-92
- 10) Ueda, Y, Watanabe, A, Higuchi, M, Shingu, H, Kushibiki, S, Shinoda, M. 2007. Effects of intramuscular fat deposition on the beef traits of Japanese Black steers (Wagyu). Anim. Sci. J 78 (2), 189-194
- 11) 鈴木啓一、小松智彦、水野谷航. 2021. 黒毛和種の肉質等級別、性別および部位別筋繊維型と化学成分との比較. 日本畜産学会報 92 (2), 181-189
- 12) 山之上稔、矢野恵子、上田修司、井原一高、豊田浄彦. 2011. 牛肉のおいしさに影響する筋内遊離脂肪酸についての研究. 食肉に関する助成研究調査成果報告書 Vol130, 68-75
- 13) Gorraiz C, Beriain M. J, Chasco J, Insausti K. 2002. Effect of aging time on volatile compounds, odor, and flavor of cooked beef from pirenaica Friesian bulls and heifers. J food Sci 67, 916-922