

雪室貯蔵によるコーヒー豆の香気成分の変化について (雪室を再現したモデル実験による検討)

曾根英行¹⁾, 押味真里菜¹⁾, 伊藤美咲¹⁾, 石黒真理子¹⁾, 辻友美¹⁾,
小林和也²⁾, 渡辺聡²⁾, 神山伸¹⁾

¹⁾新潟県立大学 人間生活学部 健康栄養学科*, ²⁾新潟県農業総合研究所食品研究センター**)

Effect of Snow Room Storage on Changes in Aromatic Compounds of Roasted Coffee Beans. —Verification by the Model Experiment of Snow Room Storage—

Hideyuki SONE^{1ab)}, Marina OSHIMI^{1a)}, Misaki ITO^{1a)}, Mariko ISHIGURO¹⁾, Tomomi TSUJI¹⁾,
Kazuya KOBAYASHI²⁾, Satoshi WATANABE²⁾ and Shin KAMIYAMA^{1b)}

¹⁾ *Department of Health and Nutrition, University of Niigata Prefecture*

²⁾ *Niigata Agricultural Research Institute Food Research Center*

(^{a)} authors who equally contributed to this work; (^{b)} corresponding authors)

Summary

Snow room (Yukimuro) storage is a traditional method for the preservation of foods in the snowy areas of Japan. A Yukimuro provides an environment with low temperature and high humidity that preserves food quality and improves their taste.

The aromatic compounds of roasted coffee beans are divided into three groups: an aldehyde group containing undesirable odors, a pyradine group containing sweet and roasted aromas, and a furan group containing components that characterize coffee aroma.

Previously, we reported that aldehydes of roasted coffee beans stored in a Yukimuro were markedly decreased, and aroma components were changed in a favorable. In a sensory assessment, the taste of coffee stored in a Yukimuro was better than that stored in a refrigerated room and a room under normal temperature.

In this study, we demonstrated the effect of Yukimuro storage on favorable changes in the aromatic components of roasted coffee beans by model experiments, using coffee flavor compounds and a refrigerator with the capability of constant low temperature and high humidity. 11 compounds (two aldehydes, four pyradine analogs, and five furan analogs) were used as coffee aromas. They were attached to glass beads and then stored in packages with an outward air valve in a refrigerated room (R: 2°C -5°C, 45% -60% humidity), a constant low temperature and high humidity room (Yukimuro: 2°C, 99% humidity), or a room under normal temperature (NT: 20°C, 45% -60% humidity) for four weeks. After storage, the flavor compounds remaining on the glass beads were extracted with water and assayed using gas chromatography.

All flavor compounds were greatly diminished in NT but remained relatively well preserved in R and Yukimuro. However, in the Yukimuro, aldehydes were significantly reduced, whereas pyradines and furans were relatively well preserved. In this study, the proportion of pyradines and furans increased in the Yukimuro. This result suggests that the Yukimuro storage enhances desirable aromatic components by reducing undesirable aldehydes and enhancing desirable pyradines and furans.

わが国における豪雪地域では、古くから冬期の降雪を冷媒とした雪室による冷却システムが利用されてきた。雪室の特徴は、雪の冷熱エネルギーを活用する点にあり、化石

燃料による電力を使用しないことから、環境への負荷が少なくコスト面において優れたシステムと言える。加えて、雪室は低温・高湿度で空気対流0の安定した状態を保持で

*所在地：新潟県新潟市海老ヶ瀬471 (〒950-8680)

**所在地：新潟県加茂市新栄町2-25 (〒959-1381)

きることを特徴としている^{1,2)}。

雪室貯蔵とは、こうした雪室の特徴を利用した食品の保存方法であり、冷蔵貯蔵との大きな違いは、0～2℃で変動の少ない恒温・高湿度（95%以上）の環境にある。雪室貯蔵では、こうした低温・高湿度の環境から食品の品質保持のみならず食味を向上させると言われ、食品素材や加工品の付加価値を高めた食品の開発が試行されてきた³⁻⁵⁾。低温環境では、植物は細胞内液の凍結を防ぐためデンプンを糖化させて凍害防御物質として利用する⁶⁾。そのため、雪室貯蔵ではジャガイモやサツマイモなどデンプン含量の多い食品での糖度の増加と甘みの向上が報告されている^{7,8)}。また、新潟県で出荷される「雪下貯蔵ニンジン」に関する研究では、有機酸やアミノ酸などの味成分の増加に加え、香り成分の変化による食味の向上が報告されている^{9,10)}。近年では、雪室貯蔵した日本酒は、不快な臭い（生老香）の原因成分であるイソバレラルデヒドの生成が抑制され、品質的に優れていることが確認されており¹¹⁾、雪室貯蔵による食品の香り成分変化にも関心が集まっている。

コーヒーには千数百年の長い歴史があり、現在においても水に次いで飲用頻度の高い飲料である。コーヒーの特徴は味と香りにあり、飲用前の香りや口に含んだ際の酸味と苦味、飲後の口に残る香りがコーヒーの美味しさの要因と考えられている。

コーヒー豆は約800種類の香り成分を含有¹²⁾しており、これらの成分は生豆の品種・系統・栽培地に加え、保存条件・焙煎条件・焙煎豆の粉碎方法・抽出方法等によって変化する^{13,14)}。これらの香り成分のうち、コーヒーの風味に強い影響を与える代表的な成分は約30～60種類で、不快臭を含むアルデヒド類、甘い香りや香ばしい香りを含むピラジン類、コーヒーらしい香りを含むフラン類の3区分に分類される^{15,16)}。これらの多くは、コーヒー豆の焙煎過程において生成され、特にピラジン類とフラン類はアミノ酸と糖類の非酵素的褐変反応やストレッカー分解によって産生される。

焙煎直後のコーヒーは、焙焼によって生じる二酸化炭素が1.5～2.0%含有しており、その影響から刺激の強さだけが強調された風味を呈する。しかし、貯蔵（熟成）することでコーヒー豆内部の二酸化炭素が逸散され、さらに揮発性成分が二酸化炭素と共に放出されることによってコーヒー本来の香りと苦み・コクが生み出される^{17,18)}。本研究では、コーヒー豆の熟成条件に着目し、雪室貯蔵によるコーヒー豆の香り成分変化とそれに伴うコーヒーの呈味変化（苦み・渋みの低下とコク・甘みの増加）を報告している¹⁹⁾。本研究では、雪室環境とコーヒー豆を実験的に再現したモデル実験により、雪室貯蔵によるコーヒー豆の香り成分変化について詳細に検討することを目的とする。

実験方法

1. 試料

コーヒー豆の香り成分には、アルデヒド類から2種類、ピラジン類から4種類、フラン類から5種類、計11種類の化合物（以下に記載）を使用した。ガスクロマトグラフィーの内部標準物質には2-acetyl pyridine（シグマアルドリッチ）を使用した。

アルデヒド類：isobutyraldehyde（和光純薬工業工業）、
isovaleraldehyde（東京化成工業）

ピラジン類：1-methyl pyrrole（東京化成工業）、
pyridine, 2-methyl pyrazine（和光純薬工業）、
2,5-dimethyl pyrazine（東京化成工業）

フラン類：furfural, furfuryl methyl sulfide,
pyrrole, furfuryl acetate, furfuryl
alcohol（東京化成工業）

2. 試料の貯蔵と調製

上記の香り成分のうちアルデヒド類は1%（v/w）、ピラジン類・フラン類は0.1%（v/w）の割合で直径0.35～0.5 mmのガラスビーズ（アズワン）に吸着させ、実験試料とした。実験試料は、実際のコーヒー豆の貯蔵と同様にコーヒー豆を共存させた脱気バルブ付きポリプロピレン包装材料に封入した後、以下に示す貯蔵条件で貯蔵した。すなわち、実験試料1.0 gと二酸化炭素発生源である焙煎直後のコーヒー豆20 gを混合しないよう包装材料の脱気バルブ側に実験試料を加え、中央部分の片側上端1 cmを残してシーリングした後、中央接合部で隔てた反対側にコーヒー豆を加え、密封した（Fig. 1）。なお、一般的なコーヒー豆に含まれる香り成分量は1～10 μg/100 g（0.000001～0.00001%）であり²⁰⁾、本実験においてガラスビーズに吸着させた各香り成分量の1/10000以下である。そのため、コーヒー豆から揮発される香り成分のガラスビーズへの吸着は無視できるものとする。

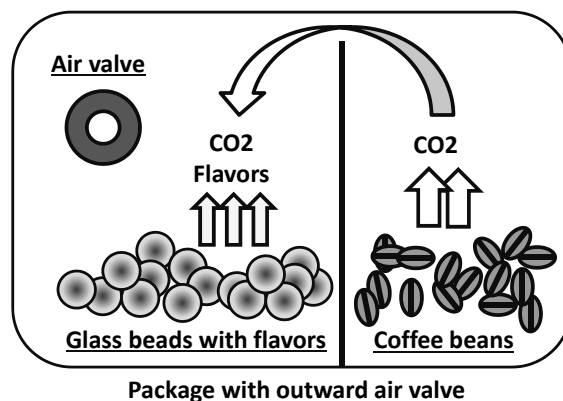


Fig. 1 Schematic illustration of the preparative procedure for putting the sample in polypropylene package with outward air valve.

これらを貯蔵条件の違いにより、①対照群 ②常温貯蔵群 ③冷蔵貯蔵群 ④雪室貯蔵群の4群に分け、対照群は試料調製後直ちに -80°C で保存した。常温貯蔵群は恒温庫(温度 20°C 、湿度 $45\sim 60\%$)、冷蔵貯蔵群は低温庫($2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $45\sim 60\%$)、雪室貯蔵群は恒温高湿庫(2°C 、湿度 99%)で4週間貯蔵した。

貯蔵後、実験試料に $10\ \mu\text{L}$ の内部標準液(0.1% 2-acetyl pyridine 溶液)を添加した後、 $0.5\ \text{mL}$ の蒸留水でガラスビーズに残存する香り成分を抽出した。再度 $0.5\ \text{mL}$ の蒸留水で抽出操作を行い、先の抽出液と合わせてガスクロマトグラフィー用の試料とした。

3. ガスクロマトグラフィー (GC)

装置には島津製作所製GC-2014を用い、水素炎イオン化検出器(FID-2014, 島津製作所)で検出した。カラム温度は 35°C で5分間保った後、1分間あたり 5°C の昇温で 35°C から 170°C までとした。キャリアガスにはヘリウムを用い、1分間あたり $1\ \text{mL}$ の流速とした。

4. 成分の同定

香り成分の同定は、ガスクロマトグラフィーにおける保持時間を標準物質のそれらと比較することで行った。

結果と考察

各群における香り成分のクロマトグラムをFig. 2に示した。また、クロマトグラムのピーク面積から算出した香り成分の内部標準比をTable 1に示した。

対照群では、添加したアルデヒド類・ピラジン類・フラン類の3区分11種類全ての香り成分のピークが検出された。しかし、常温貯蔵群では香り成分のピークはほとんど検出されず、大幅に減少していることが示された。一方、冷蔵貯蔵群と雪室貯蔵群では11種類全てのピークが検出され、香り成分が比較的保持されていることが示唆された(Fig. 2)。また、雪室貯蔵では、冷蔵貯蔵と比較すると香り成分のピークは全体的に低いものの、リテンションタイム10分以前のピークが極端に低く、10分以後では比較的变化の少ないことが示された。検出された香り成分の総量(内部標準比)は、対照群190、常温貯蔵群1.25、冷蔵貯蔵群23.0、雪室貯蔵群10.4であり、貯蔵後の香り成分の残存率(対照群に対する比率)は常温貯蔵群0.7%、冷蔵貯蔵群12%、雪室貯蔵群5.4%であった(Table 1)。これらの結果から、香り成分の保持には冷蔵貯蔵が最も優れており、雪室貯蔵では香り成分の保持効果は冷蔵貯蔵の半分以下(約45%)であることが示された。また、常温貯蔵

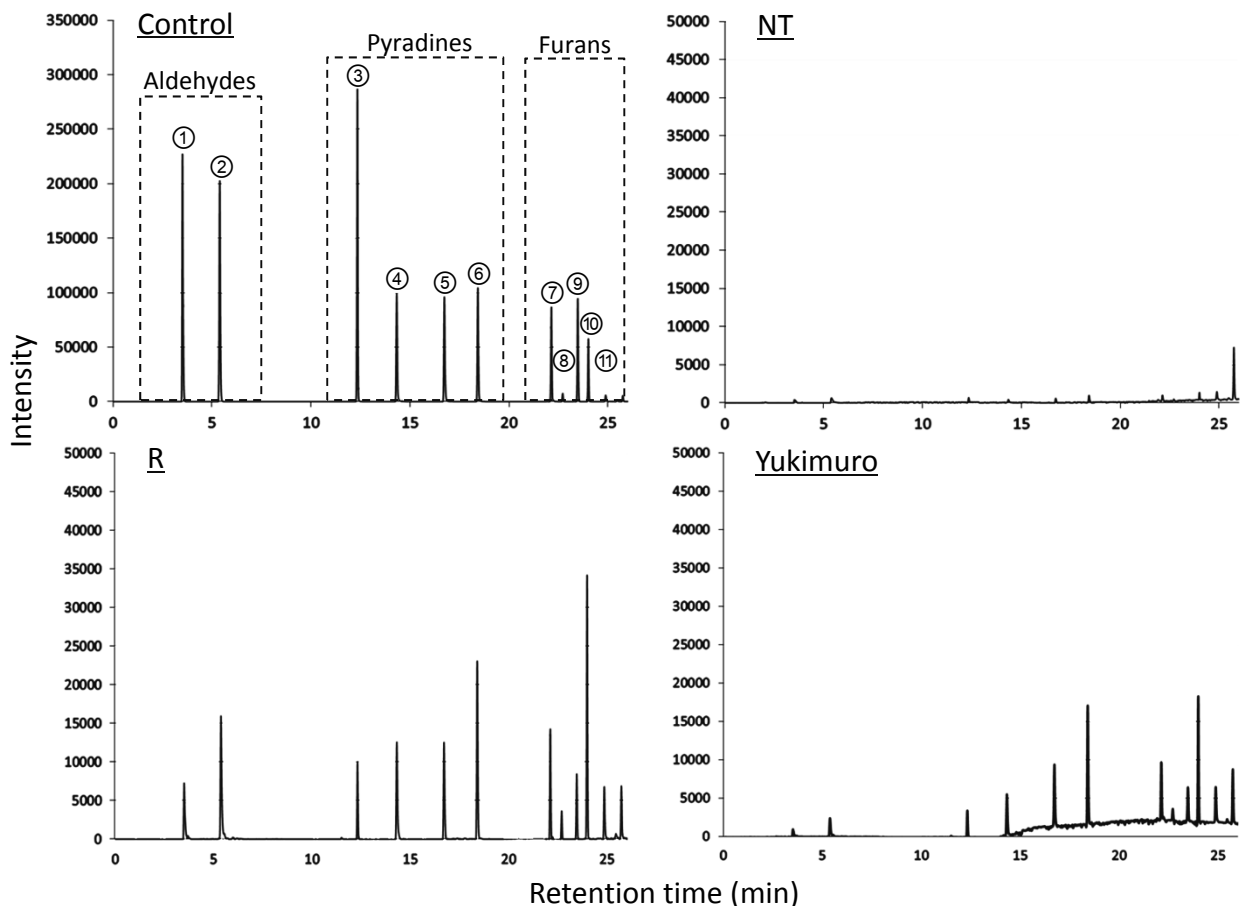


Fig. 2 Chromatograms of the flavor compounds remaining on the glass beads before and after storage.

① isobutyraldehyde ② isovaleraldehyde ③ 1-methyl pyrrole ④ pyridine ⑤ 2-methyl pyrazine ⑥ 2,5-dimethyl pyrazine ⑦ furfural ⑧ furfuryl methyl sulfide ⑨ pyrrole ⑩ furfuryl acetate ⑪ furfuryl alcohol

Table 1 Ratio of peak area of favor components to peak area of internal standard

No.	Flavor compound	RT (min)	Control	NT	R	Yukimuro
1	Isobutyraldehyde	3.5	33.07 ± 8.06	0.14 ± 0.02	1.21 ± 0.44	0.34 ± 0.23
2	Isovaleraldehyde	5.4	33.70 ± 8.56	0.17 ± 0.04	2.82 ± 0.97	0.60 ± 0.41
Aldehydes			66.77	0.31	4.03	0.94
3	1-Methyl pyrrole	12.3	40.56 ± 9.04	0.12 ± 0.03	1.20 ± 0.48	0.46 ± 0.08
4	Pyridine	14.3	15.92 ± 5.11	0.08 ± 0.03	2.27 ± 0.50	0.88 ± 0.20
5	2-Methyl pyrazine	16.7	15.12 ± 4.26	0.08 ± 0.02	2.14 ± 0.38	1.46 ± 0.39
6	2,5-Dimethyl pyrazine	18.4	16.14 ± 4.21	0.14 ± 0.04	3.73 ± 0.50	2.17 ± 0.44
Pyradines			87.78	0.44	9.37	4.99
7	Furfural	22.1	11.95 ± 3.12	0.15 ± 0.01	2.10 ± 0.27	1.02 ± 0.15
8	Furfuryl methyl sulfide	22.7	1.72 ± 0.41	0.01 ± 0.03	0.56 ± 0.15	0.22 ± 0.02
9	Pyrrole	23.4	13.80 ± 3.16	0.01 ± 0.01	1.25 ± 0.22	0.66 ± 0.13
10	Furfuryl acetate	24.0	7.46 ± 1.59	0.14 ± 0.04	4.55 ± 0.61	1.74 ± 0.53
11	Furfuryl alcohol	24.9	0.85 ± 0.36	0.18 ± 0.05	1.14 ± 0.17	0.75 ± 0.02
Furans			35.84	0.50	9.63	4.42
Total			190.4	1.26	23.0	10.4

Values are means ± S.D. (n = 3)

では貯蔵期間中に大部分の香気成分が揮発したことが示された。一方、アルデヒド類・ピラジン類・フラン類の3区分の香気成分の残存率は、常温貯蔵群 0.5%・0.5%・1.4%、冷蔵貯蔵群 6%・10%・27%、雪室貯蔵群 1.5%・5.7%・12%であった (Table 1)。冷蔵貯蔵と雪室貯蔵を比較すると、雪室貯蔵ではアルデヒド類で冷蔵貯蔵の 0.25 倍と顕著な低下を示すものの、ピラジン類で 0.57 倍、フラン類で 0.44 倍と比較的変化の少ない傾向を示した。これらの結果から、雪室貯蔵では香気成分の保持効果は冷蔵貯蔵に劣るものの、アルデヒド類の顕著な低下によるピラジン類・フラン類の構成比の上昇が示唆された。

次に、各群におけるアルデヒド類・ピラジン類・フラン類の構成比について検討を行った (Fig. 3)。貯蔵前の対照群のアルデヒド類・ピラジン類・フラン類の構成比は 35%・46%・19%であった。それに対し、貯蔵後に残存するアルデヒド類・ピラジン類・フラン類の構成比は、常温貯蔵群 25%・35%・40%、冷蔵貯蔵群 18%・41%・41%、雪室貯蔵群 9%・48%・43%であった。貯蔵前 (対照群) と比較すると貯蔵後ではアルデヒド類の低下とフラン類の上昇が観察された。これは、アルデヒド類の揮発性が最も高く、ピラジン類、フラン類の順に低下することに起因している。常温貯蔵と冷蔵貯蔵を比較すると、常温貯蔵に対し冷蔵貯蔵ではアルデヒド類 0.72 倍 (-7%)、ピラジン類 1.17 倍 (+6%)、フラン類 1.03 倍 (+1%) と総じて大きな変化は認められなかった。アルデヒド類における若干の減少傾向は、アルデヒド類の揮発性の高さが原因と考えられる。一方、雪室貯蔵と冷蔵貯蔵を比較すると、雪室貯蔵ではアルデヒド類が 0.5 倍 (-9%、常温貯蔵との比較では 0.36 倍 / -16%) と顕著な低下を示すものの、ピラジン類は 1.2 倍 (+7%、1.37 倍 / +13%) に増加した。フラン類では 1.02 倍 (+2%、1.08 倍 / +3%) と若干ではあるが増加傾向を示した。雪室貯蔵におけるアルデヒド類の顕著な低下は、貯蔵空間における多量の水蒸気や雪

(氷) の多孔質構造が比較的水溶性の高い物質を吸着することが大きな要因と考えられる²¹⁾。以上の結果から、雪室貯蔵では不快臭を含むアルデヒド類の減少が大きく、甘い香りや香ばしい香りを含むピラジン類やコーヒーらしい香りを含むフラン類の構成比が高くなることが明らかとなった。これらは、実際に雪室貯蔵したコーヒー豆を解析した我々の報告と一致しており、雪室貯蔵による呈味の向上が揮発性の高いアルデヒド類の減少とそれに伴うピラジン類・フラン類の構成比の増加に起因するといった我々の見解¹⁹⁾を強く支持している。

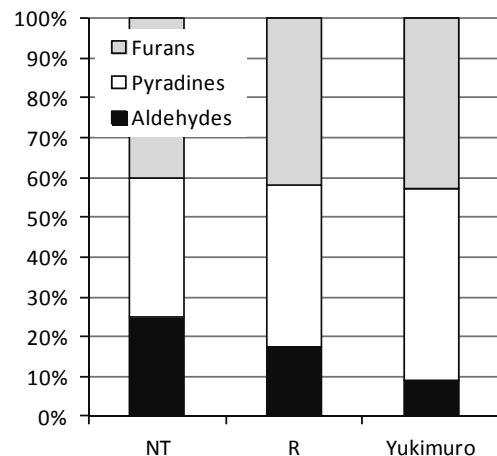


Fig. 3 Proportion of aldehydes, pyradines, and furans to the flavors remaining on the glass beads after the storage.

さらに、貯蔵後に残存する全 11 種類の香気成分の構成比について検討を行った (Fig. 4)。冷蔵貯蔵と雪室貯蔵を比較すると、雪室貯蔵ではアルデヒド類で isobutyraldehyde が 0.6 倍 (-2%)、isovaleraldehyde が 0.5 倍 (-6.4%) と構成比の低下を示した。一方、ピラジン類では緑茶や落花生のカaramel様香気を呈する成分である 2-methyl pyrazine が 1.5 倍 (+4.8%)、2,5-dimethyl

pyrazine が1.3倍 (+4.8%), フラン類ではコーヒーらしい焙煎香の成分である furfuryl alcohol が1.5倍 (+2.4%) と構成比の上昇を示した。

以上の結果から、雪室のような低温・高湿度の環境では、不快臭を含むアルデヒド類の香気成分の構成比が低下し、甘い香りや香ばしい香りを含むピラジン類やコーヒーらしい香りを含むフラン類の構成比が上昇することで好ましい香りへと好転することが明らかにされた。雪室貯蔵によるこうした香気成分の変化が、コーヒーの呈味の向上に大きく寄与するものと考えられる。

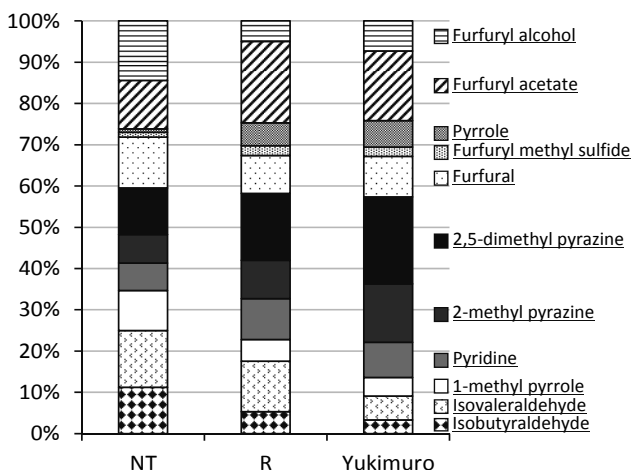


Fig. 4 Proportion of each flavor component to the flavors remaining on the glass beads after the storage.

参考文献

- 1) 梅宮弘道 (1994) 雪室 ゆきむろ 熟物性 8 (4) : 238-243
- 2) 葛西大助, 永草淳 (2005) 雪室貯蔵における馬鈴薯の加工適性評価 (第1報) 北海道立十勝圏地域食品加工技術センター平成17年度事業報告
- 3) 佐藤利美, 佐藤美和, 鈴木武, 高橋享, 渡辺朋恵 (1994) 雪室の農業への利用に関する研究 山形農試研法 28 : 81-98
- 4) 福島忠昭 (1994) 雪資源を利用した野菜の貯蔵, 東北の園芸資源—その特徴と新技術 園芸学会東北支部編 秋田 : 165-167
- 5) 深井洋一, 鈴木生美, 西井賢悟, 大熊桂樹 (2010) 雪室貯蔵を活用した低温熟成による地場発酵食品の高付加価値化 日本調理学会誌 43 (4) : 246-259
- 6) 匂坂勝之助 (1987) 高等植物の低温順化 日農化誌 61 (9) : 1139-1142
- 7) 中村伸吾, 長田恭一 (2001) 雪冷房方式低温貯蔵システムを使用した農産物貯蔵の基礎調査 弘大農生報 4 : 37-41
- 8) 中村伸吾, 平田貴子, 増田誠二, 長田恭一, 鳥羽隆宏 (2003) 雪室を使用した食品素材の貯蔵に関する基礎調査 弘大農生報 5 : 39-44
- 9) 石原和夫, 鈴木裕行 (1999) 雪と食とのかかわりあい—ニンジンの雪下貯蔵に伴う食味および香味成分の変化—平成9・10年度県立新潟女子短期大学共同研究事業実績報告書 : 1-55
- 10) 石原和夫, 鈴木裕行, 土田早苗, 馬克己, 萩幸男, 横山泰裕 (2005) ニンジンの雪下貯蔵に伴う香気成分の変化 園学研 4 (3) : 353-357
- 11) 雪中貯蔵による食品の成分変化に関する科学的分析・調査結果 (2014) 新潟県上越市環境保全課 (平成26年1月30日) : 1-2
- 12) Nijssen LM, Visscher CA, Maarse H, Willemsens LC, Boelens MH. (1996) In Volatile Compounds in Food: Qualitative and Quantitative Data. 7th ed. TNO Nutrition and Food Research Institute: Zeist, the Netherlands.
- 13) Tressle R. (1989) Thermal generation of aromas. Ed., Parliment Th, McGorrian RJ, Ho CT. ACS Symposium Series 409 (Washington, DC): 285
- 14) Holscher W, Steinhart H. (1992) Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique. Z Lebebsm Unters Forsch 195: 33-38
- 15) Ranau R, Steinhart H. (2005) Identification and evaluation of volatile odor-active pollutants from different odor emission sources in the food industry. Eur Food Res Technol 220(2): 226-231
- 16) Semmelroch P, Grosch, W. (1996) Studies on character impact odorants of coffee brews. J Agric Food Chem 44: 537-43
- 17) 山梨浩利, 水野知恵子, 吉田勝行 (1992) コーヒー挽き豆の煎りたて風味の変化と滴定酸度の関係 日食工誌 39 : 615-619
- 18) 友田五郎 (1987) 序説珈琲学 光琳, 東京 : 82-87
- 19) 神山伸, 小林和也, 大内彩也夏, 大貫里沙, 滝澤麻紀, 藤野佳穂, 渡辺聡, 曾根英行 (2013) 日本栄養・食糧学会大会講演要旨集 67 : 216
- 20) Akiyama M, Murakami K, Hirano Y, Ikeda M, Iwatsuki K, Wada A, Tokuno K, Onishi M, Iwabuchi H. (2008) Characterization of headspace aroma compounds of freshly brewed arabica coffees and studies on a characteristic aroma compound of Ethiopian coffee. J Food Sci 73(5): C335-346
- 21) 飯嶋和明, 媚山政良, 王愛栄, 小関多賀美, 近藤昌人 (1997) 雪冷房によるアンモニアガスの吸収効果 日本機械学会論文集 B編 63 : 3390-3395