

博士論文(要約)

小麦粉製品の香気成分の分析と生成メカニズムの解析

成澤 朋之

目次

主要略語一覧-----	3
第1章 序論-----	5
1.1 はじめに-----	6
1.1.1 うどんの味・香りにおける小麦品種の違い-----	8
1.2 小麦の製粉と成分分布-----	11
1.2.1 小麦粒における成分の分布-----	11
1.2.2 小麦の製粉の方法-----	13
1.2.3 製粉後の各種成分の分布-----	14
1.3 代表的な小麦粉加工品の揮発性成分生成-----	14
1.3.1 小麦加工品の揮発性成分-----	14
1.3.2 麺類における先行研究-----	15
1.3.3 小麦粉の揮発性成分分析-----	16
1.3.4 うどんの加工工程-----	17
1.4 LOXによる脂肪酸酸化とその代謝物-----	17
1.4.1 植物中のLOXとその役割-----	18
1.4.2 LOX活性と退色の関係-----	19
1.4.3 小麦LOXの特徴とそのアイソザイム-----	20
1.4.4 LOX活性と香り成分の関係-----	21
1.5 本研究の目的と構成-----	21
第2章 麺の加工工程における揮発性成分生成とその形成要因-----	23
2.1 緒論-----	24
2.2 材料と方法-----	25
2.3 結果-----	29
2.4 考察-----	38
付録データ(第2章)-----	43
第3章 LOX活性の品種間差と揮発性成分生成への影響-----	53
3.1 緒論-----	54

3.2 材料と方法-----	55
3.3 結果-----	58
3.4 考察-----	68
付録データ(第3章)-----	73
<hr/> 第4章 LOX アイソザイム組成および抗酸化物質の揮発性成分生成へ与える影響	79

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。
5年以内に出版予定。

<hr/> 第5章 総合討論および今後の展望	113
参考文献-----	121
業績一覧-----	129
謝辞-----	130

主要略語一覧

1B~3B	1~3 Break flours
1M~3M	1~3 Middling flours
9-HPODE	9-10 <i>E</i> ,12 <i>Z</i> -Hydroperoxyoctadecadienoic acid
9-HPOTrE	9-10 <i>E</i> ,12 <i>Z</i> ,15 <i>Z</i> -Hydroperoxyoctadecatrienoic acid
13-HPODE	13-9 <i>Z</i> ,11 <i>E</i> -Hydroperoxyoctadecadienoic acid
13-HPOTrE	13-9 <i>Z</i> ,11 <i>E</i> ,15 <i>Z</i> -Hydroperoxyoctadecatrienoic acid
AACC	American Association of Cereal Chemists
AMDIS	Automated Mass spectral Deconvolution and Identification System
ANOVA	Analysis of Variance
ASW	Australian Standard White
Aya	Ayahikari, あやひかり
CM	Carboxymethyl
DHS	Dynamic Head-Space
DTT	Dithiothreitol
EI	Electron Impact ionization
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
GC/MS	Gas Chromatograph/Mass Spectrometry
HPO lyase	Hydroperoxy lyase
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSD	Honestly Significant Difference
K139	Kanto 139, 関東 139 号
LOX	Lipoxygenase
N61	Norin 61, 農林 61 号
NIST	National Institute of Standards and Technology
PCA	Principal Component Analysis
POD	Peroxidase
PPO	Polyphenol oxidase
RI	Retention Index
RT	Retention Time
Sato	Satonosora, さとのそら
Sh	Shorts
SPME	Solid-Phase Micro-Extraction
TI	Target Ion
TIC	Total Ion Current

第 1 章

序論

1.1 はじめに

農林水産省の平成 29 年度食料・農業・農村白書によると、我が国の食料自給率は供給熱量ベースでは平成 9(1997)年度以降は 40%前後、生産額ベースでは平成 7(1995)年度以降は 60%台後半から 70%台前半で推移している(図 1-1)。この中で穀物に注目してみると、我が国の主食であり国内での自給が可能な米の重量ベースの自給率は、96%(概算)と高い水準である。一方、小麦に関してはアメリカ、オーストラリア、カナダから約 571 万 t 輸入しているが、国産小麦の生産量は約 91 万 t であり、その自給率は 14%(概算)と低い水準となっている。

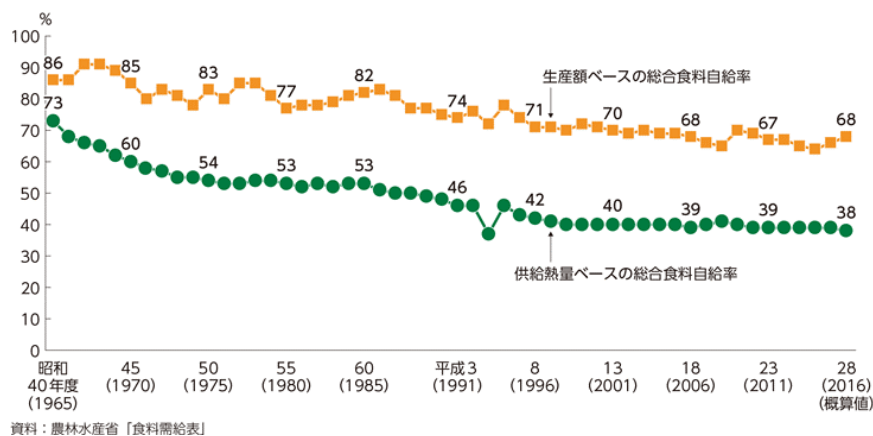


図 1-1 生産額ベースおよびカロリーベースの総合食料自給率

これら輸入小麦の中で、パン用の硬質小麦としてはカナダ産「1CW(No.1 Canadian Western Red Spring)」, パン用および中華麺用の硬質小麦としてアメリカ合衆国産「DNS(Dark Northern Spring)」および「HRW(Hard Red Winter)」, 菓子用の軟質小麦としてはアメリカ合衆国産「WW(Western White)」, うどん用の中間質小麦としてはオーストラリア産「ASW(Australian Standard White)」が広く用いられている。一方国産小麦では、用途別作付面積のうちパン用・中華麺用品種が 7.3%であるのに対し、麺用品種は 91.6%を占めている(農林水産省, 平成 18 年)。我が国では、従来から気候適性や食文化などの要因により、主にうどん向け小麦粉の原料となる中間質小麦品種が多く生産されており、その結果、うどん等の日本麺用途に占める国産小麦の使用割合も 6 割前後と高い状況となっている。しかしながら、パンや中華麺向けの小麦については、収穫期に高温多湿になる我が国の気候に適した小麦品種が少なかったこともあり、その割合は低くとどまっていた。近年、加工適

性や栽培適性に優れたパンや中華麵用品種が開発・導入されてきており、国産小麦の使用を訴求したパンや中華麵も増加している。

埼玉県は、小麦作付面積が 5,250 ha で全国第 8 位、生産量が 21,200 t で第 6 位(平成 29 年概算)と上位に位置している。また、平成 29 年工業統計調査結果によると、品目別の製造品出荷額等で、「中華めん」「和風めん」が全国第 1 位となっているなど、全国有数の麵類の生産地である。これは、大消費地である首都圏に立地している地理的要因と、昔から原料である小麦の主要な生産県であった歴史的要因が考えられる。埼玉県では、日本の主要小麦品種でもあった「農林 61 号」が 70 年以上栽培されてきた。この農林 61 号は近年、収量や品質の低下が指摘されているほか、難防除病害の一つであるコムギ縞萎縮病に罹病性であることなどから、その後継品種として「さとのそら」への転換が進められてきた(埼玉県種苗審議会, 2015)。このさとのそらは、群馬県農業試験場(前橋市)において「東山 25 号」と「西海 168 号」雑種第 1 代を母とし、「ニシカゼコムギ」を父として交配した後代から育成され、平成 22 年度に品種登録された麵用小麦品種である(埼玉県種苗審議会, 2013)。さとのそらは農林 61 号に比べて多収であり、コムギ縞萎縮病などへの抵抗性が優れていることから、埼玉県の奨励品種として採用され、平成 26 年には農林 61 号から作付の全面転換が行われた(図 1-2)。この他に埼玉県では、低アミロース品種である「あやひかり」も栽培している。このあやひかりは、昭和 62 年度に農業研究センター(茨城県つくば市)において「西海 168 号」を父として、「関東 107 号」を母として交配を行ったものである(Yoshida *et al.*, 2001)。低アミロースであるという品種特性を生かし、麵の食感を改善する目的でブレンドして用いられる。

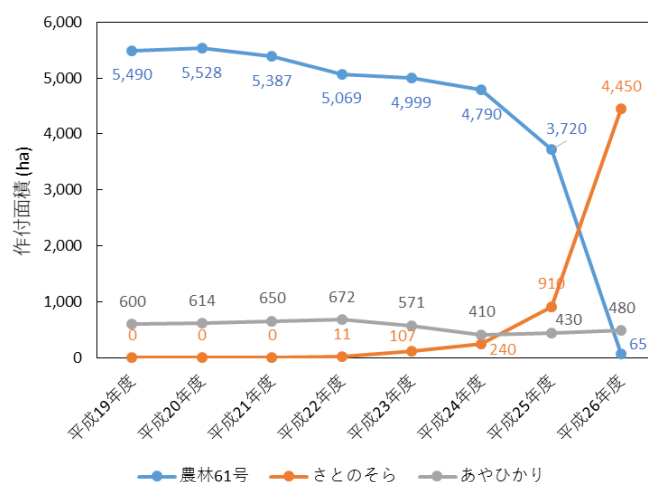
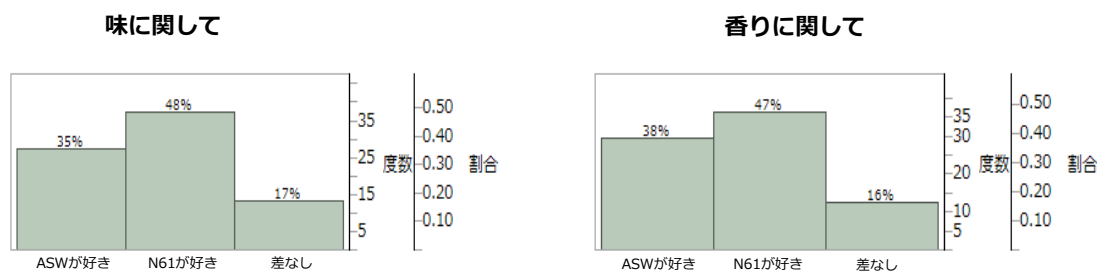


図 1-2 埼玉県における小麦作付面積の推移

1.1.1 うどんの味・香りにおける小麦品種の違い

農林 61 号に代表される国内産小麦は、現在麺用として最も使用量が多いオーストラリア産小麦 ASW と比較して、その麺に独特な味や香りを有することから、製麺業者などから根強い需要がある。特に、その土地毎の小麦粉を「地粉」とも呼称する。しかし、農林 61 号の後継品種として埼玉県を含む関東地域において導入されたさとのそらは、ASW と同様に農林 61 号にみられた独特な味や香りが弱いという指摘が製粉業者や製麺業者などの実需者から挙げられている。これらの意見を受けて、埼玉県産業技術総合センターでは、セミナー来場者へブラインドでうどん試食アンケートを実施している(成澤 *et al.*, 2015)。ASW と農林 61 号の間に味・香りの嗜好性の差があるかどうか検討を行い、20 歳代から 70 歳代までの合計 78 名から得た回答について、 χ^2 検定により解析を行った。その結果、味・香りの両方について、「ASW が好き」「農林 61 号が好き」「差はない」の 3 回答について有意に差が見られ(p 値 < 0.01)、特に農林 61 号を好む数が多く、差がないという回答が少なかった(図 1-3)。このことから、ASW と農林 61 号で好みの差はあるが、一般消費者において少なくとも両者の味や香りの差が感じられることが分かる。



検定	カイ2乗	自由度	p値(Prob > ChiSq)	検定
Pearson	11.3247	2	0.0035	**

検定	カイ2乗	自由度	p値(Prob > ChiSq)	検定
Pearson	11.8701	2	0.0026	**

図 1-3 麺の嗜好性のアンケート調査結果(成澤 *et al.*, 2015 よりデータを再計算)

*: p < 0.05, **: p < 0.01, ***: p < 0.001

また、同センターでは国内で流通している商用小麦を用いて調製したうどんについて、官能評価を行っている(成澤 *et al.*, 2016a, 成澤 *et al.*, 2016b)。評価パネルは基準臭識別テストによりセンター職員から 8 名を選抜し、評価項目の言葉出しや評価尺度合わせのトレーニングを行い、その後、各種小麦粉から調製したうどんの各評価項目について 1~10 の 10 段階で評価を行っている。評価項目として「地粉らしさ」「甘み」「クリーミーな香り」「草

の香り」「雑味」などが挙げられた。評価の結果をジャックナイフ法($\alpha = 0.05$)により外れ値を除外し、因子分析に供した(図 1-4)。ASW やさとのそら, 国内産麺用小麦として一番流通量の多い北海道産「きたほなみ」などは「甘み」「クリーミーな香り」の評点が高く, 逆に「草の香り」「雑味」「地粉らしさ」の評点が低かった。一方, 農林 61 号 2 等粉やパンや中華麺用品種である「ハナマンテン」は「甘み」「クリーミーな香り」の評点が低く, 逆に「地粉らしさ」「草の香り」「雑味」の評点が高かった。特に, 農林 61 号の 2 等粉は「地粉らしさ」の評点が比較した品種内で最も高い評点であった。これらのように, 小麦の中でも, うどんのような製品にした場合, 品種によって味や香りが異なっていることが官能評価的に確認されている。

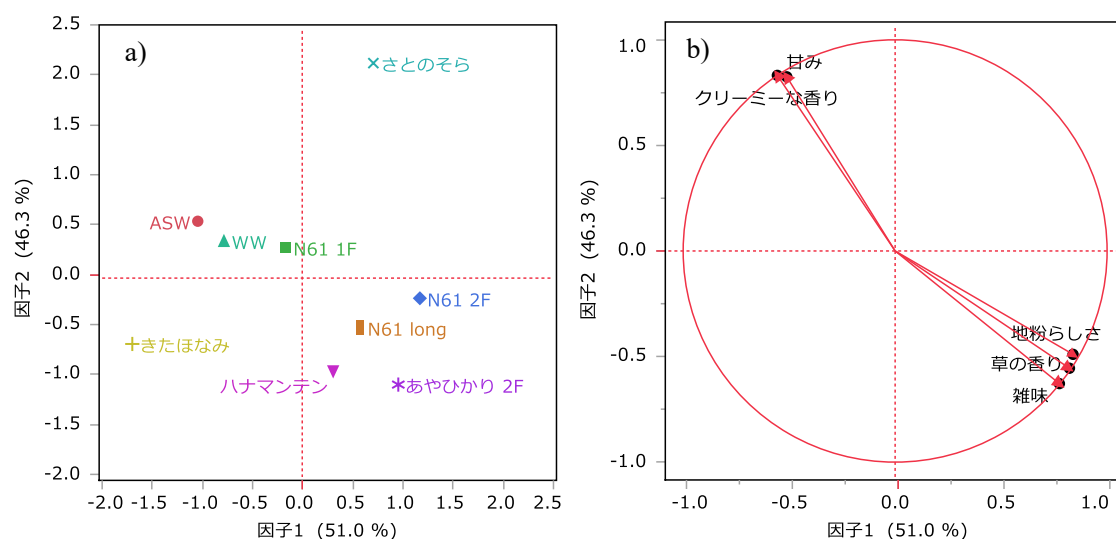


図 1-4 商用小麦粉のうどんにおける官能評価結果(成澤 *et al.*, 2016b よりデータを再計算)
a) スコアプロット, b) ローディングプロット。1F, 1 等粉; long, long 挽き粉; 2F, 2 等粉;
ASW, Australian Standard White; WW, Winter White。

うどんの原材料は、小麦粉と食塩水という単純な組成であるために、麺の風味は原材料である小麦粉の影響を強く受ける。この麺の風味の要因としては、小麦粉自体に含まれる成分だけでなく、加水、混捏、熟成などの製麺工程において、新たに生成する成分も含まれる。しかしながら、麺類の風味形成に関して、パスタ(Beleggia *et al.*, 2011; Mariani *et al.*, 2014; Anese *et al.*, 1999)やそば(Suzuki *et al.*, 2010)においては報告がある一方、うどんの研究はこれまでになかった。また、農林 61 号をはじめとする国内産小麦のもつ独特な風味を形成する要因となる成分やその前駆体に関しては未解明な点が多かった。

本研究は、このような背景に基づき、農林 61 号に代表されるような国内産小麦を使用した麺の風味形成に寄与する要因を解明することで、国内産小麦の風味の向上に寄与する成分指標を明らかにすることを目指すものである。

1.2 小麦の製粉と成分分布

日本で「麦」といわれる作物には、小麦(Wheat)、大麦(Barley)、ライ麦(Rye)、カラス麦(Oats)、ハト麦(Adlay)などがあるが、これらは別種の植物である。小麦はイネ科(Poaceae または Gramineae)コムギ属(*Triticum*)に属する一年草の植物である。小麦の原産地は中央アジアのトランスコーカサス地域である。小麦の歴史は古く、1つの小穂に稔実する粒数が1つである一粒系小麦の栽培は1万5000年前頃に始まった。その後、一粒系小麦はクサビコムギ(*Aegilops speltoides*)のような野生種と交雑し二粒系小麦になり、さらに紀元前5500年頃に野生種のタルホコムギ(*Ae. Squarrosa*)と交雑し、普通小麦(またはパン小麦: *Triticum aestivum*)が生まれたと言われている(椎葉, 2014)。

1.2.1 小麦粒における成分の分布

小麦の種実は、一般には「種子」と呼ばれているが、植物学的には「穎果」である(長尾, 2011)。穎果の表面は密着した果皮で覆われている。種実の基部に胚芽があり、その反対側に粒溝(クリーズ: Crease)がある(図1-5)。

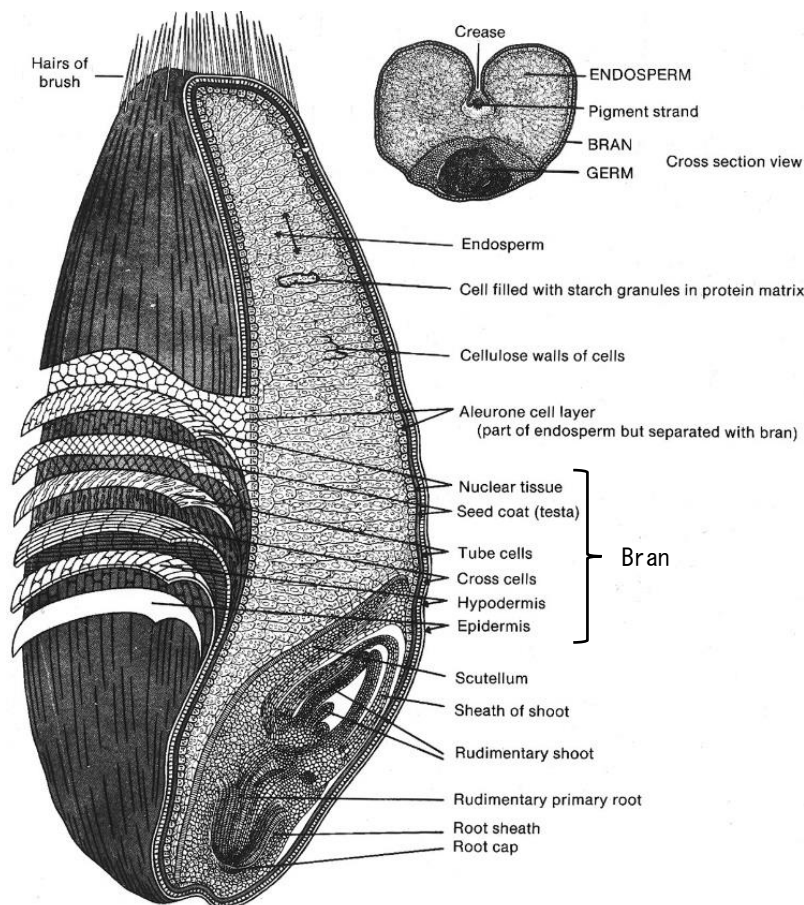


図 1-5 小麦粒の構造(Jan *et al.*, 2009 より一部改変)

小麦の外皮(図 1-6 中 P)は、重量比率で小麦粒全体の約 6~8%に相当する。その内側には「アリューロン(糊粉)層」があり、外皮と胚乳を隔てている(図 1-6 中 A)。このアリューロン層は小麦粒の約 6~7%を占めており、胚乳に接しているが胚乳とは性質が異なるため、外皮と共に分離される。他の部位と比べ、アリューロン層は特異的な構造をしている。アリューロン層の細胞は、内部にタンパク質が小さい粒子を形成した状態で詰まった構造をしており、胚乳の様にデンプンは蓄積をしていない。一方、脂質と灰分は多く含んでいる。アリューロン層を中心とした外皮や胚芽は様々な酵素を含み、胚乳の外皮近傍部は中心部に比べて酵素活性が高くなっている。

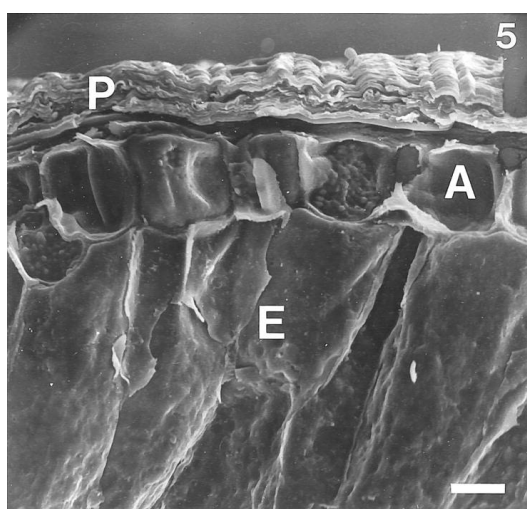


図 1-6 冬小麦粒外皮付近の走査型電子顕微鏡写真 (Jan et al., 2009)

果皮(P: Pericarp), アリューロン層(A: Aleurone layer), 胚乳(E: Endosperm)。図中のバーは 20 μm 。

小麦粒中のタンパク質は、全体の約 70~80%が胚乳に存在しているが、部位毎のタンパク質の含有率(乾燥重量換算)は胚乳が約 10%程度なのに対し、アリューロン層では約 20%、胚芽では約 30%含まれている (Jansen and Martens, 1983)。

灰分とは、小麦粉をろつぽに入れ、灰化した際に生成した無機成分のことである。この割合で小麦粉は等級分けされる(長尾, 1995)。灰分の組成は無機塩類と無機元素で構成され、含量は胚乳で 0.3%~0.8%、外皮で 5.0~11.0%である。主要なミネラル成分は、カリウム、リン、マグネシウム、カルシウムであり、微量ミネラル成分として、ナトリウム、マンガン、亜鉛、鉄など 16 種類が報告されている。小麦粉の灰分含量は製粉率を示す指標として重要である。一般的に、3等粉や末粉(等級分けできない高灰分の小麦粉)などの灰分の高い小麦粉は、胚乳の外皮近傍部で構成され、外皮も若干混入している。

小麦粒中の脂質の割合としては、胚乳で 1~2%、胚芽で 8~15%、外皮で 6%程度である。脂質の組成としては、64~76%の中性脂質、18~21%の糖脂質および 6~14%のリン脂質と

なっている(長尾, 1995)。胚乳の中心部と外周部では脂質の特徴も異なっており, 1) オレイン酸や α -リノレン酸は周辺部に多い, 2) 3等粉は外皮や末粉と脂肪酸組成が似ている, 3) 1等粉から3等粉, 末粉のように外側の部位が多くなると脂質含有量も多くなる(Burkwall et al., 1965)。

1.2.2 小麦の製粉の方法

米はもみの分離が容易で, ぬか層(外皮)が軟らかく, 胚乳が硬いという特徴がある。そのため, 外側から削るという精米加工が可能である。一方, 小麦は外皮が硬く, 胚乳から離れにくいという特徴があるため, 砕いて胚乳部を粉にし, その中から砕けにくい外皮を取り除く方が合理的であった(図 1-7)。また, 米とは異なり小麦粒にはクリーズがあるという構造的な理由から, 米の様に外皮を削る加工(精麦)をしても, クリーズ中の外皮が残ってしまう為, 製粉を行う必要がある。

製粉のねらいは, 外皮をなるべく砕かないようにしながら, 胚乳を外皮から分離し, それに過度の機械的損害を与えることなく細かい粉にすることである。このため, 小麦粒を一度に砕かないで, 無理のないように少しずつ粉碎していく。

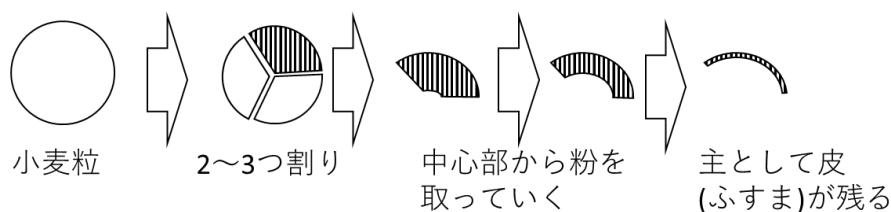


図 1-7 小麦製粉の概念図

小麦粒は, まず目立てした1対の1番ブレーキ(1B)ロールで2つか3つに開かれるように割られ, いくつか種類の異なるロールを通るうちに胚乳の内側から少しずつ段階的に何回にも分けて粉がとられる。そして, 最後には主として外皮からなる「ふすま」が残るような仕組みである。このふすまは, アリューロン層, 胚芽, および胚乳もわずかながら混在している。それぞれのロールで粉碎されたものは, ふるい機でふるい分けられる。その後, 粒径の大きいものを製品の粒度まで細かく粉碎するリダクション工程を経て, 再度, ふるい分けが行われる。このロールの種類やふるいの種類で分けられた粉のことを上がり粉(ストリーム粉)と呼ぶ。小麦粒は胚乳中心部と外皮近傍部で成分に差があることから, これらストリーム粉もそれぞれ品質が異なっており, 特徴がある。それぞれの異なる品質特性をあらかじめ調べておき, 希望する品質の製品になるよう組み合わせる。2~4種類の等級にまとめる。

1.2.3 製粉後の各種成分の分布

製粉工程でできたストリーム粉を組み合わせることで商用の小麦粉となる。表 1-1 に小麦粉の等級とおおよその灰分量，そしてそれぞれの主な用途を示す。

表 1-1 小麦粉の種類，等級と品質，主な用途(長尾, 2011)

等級	1等粉	2等粉	3等粉	末粉
灰分量	0.3~0.4%	0.5 %前後	1.0 %前後	2~3%
強力粉	パン (11.5~12.5)	パン (12.0~13.0)	グルテンおよびデンプン	
準強力粉	パン (11.0~12.0) 中華めん (10.5~11.5)	パン (11.5~12.5)	グルテンおよびデンプン	
中力粉	ゆでめん・乾めん (8.0~9.0) 菓子 (7.5~8.5)	多目的 (9.5~10.5) 菓子 (9.0~10.0)	合板 飼料	
薄力粉	菓子 (6.5~8.0)	菓子 多目的 (8.0~9.0)		

()内はタンパク質含有量 (%)

上位等級の小麦ほど灰分量の量が少なく，色も白みが強い。一方，灰分量の高い小麦粉の方が，タンパク質質量が多いなど利点もあるため，目的に合わせて使い分けされている。等級分けのできない高灰分量の粉を集めたものが末粉となり，合板用接着剤や家畜の飼料などになる。

この灰分量は，小麦粒の内側から外側にかけて多くなり(Elieser and Arthur, 2011)，タンパク質(Rani *et al.*, 2001)や脂質(Prabhasankar, 1999)も同様の傾向を示す。

1.3 代表的な小麦粉加工品の揮発性成分生成

1.3.1 穀物加工品の揮発性成分

穀物加工品の香りに関する研究は，近年，注目を集めている(Grosch and Schieberle, 1997; Zhou *et al.*, 1999)。例えば，Maeda ら(2009)は，製パン工程における混捏と発酵時間がパンの香り成分へどのような影響を及ぼしているのかを，ガスクロマトグラフ質量分析装置

(Gas Chromatograph/Mass Spectrometry: GC/MS)と官能評価により解析している。また Czerny ら(2002)は、サワー種の発酵工程における香り成分の変化を、全粒粉と小麦粉で比較を行っている。Parker ら(2000)や Sjövall ら(1997)は、オーツ麦の押出式加工における加熱温度や加水量による揮発性成分の差について分析を行っている。Bredie ら(2002)は小麦粉の押出加工における温度や pH の香り成分に対する影響を報告している。

1.3.2 麺類における先行研究

小麦粉加工品の中でも麺類は最も消費量の大きいものの一つである。アジア諸国では、うどんや中華麺などがあり、一方、欧米諸国ではパスタが有名である。このパスタについては、様々な視点からの研究が盛んに行われてきた。原料のデュラム小麦 (*Triticum durum*) およびそれを加工したパスタの揮発性成分については既に報告がなされている (Beleggia *et al.*, 2011; Mariani *et al.*, 2014; Anese *et al.*, 1999)。Beleggia ら(2011)は、調理後のパスタの揮発性成分はデュラム小麦の品種に依存することを報告している。彼らはパスタの加工工程における揮発性成分の変化を、固相マイクロ抽出(Solid-Phase Micro-Extraction: SPME)法により揮発性成分を捕集し、GC/MS により分析を行った。この SPME 法は、バイアル中での吸着脱離平衡が起きるため、固相と相互作用の強い化合物がより濃縮される等の問題点があるが、操作の簡便さ等から広く用いられている。その結果、調理後のパスタでは、1-pentanol, 1-hexanol, 1-octanol 等のアルコール類や hexanal や benzaldehyde といったアルデヒド類が生成するが、これらの化合物はリノール酸や α -リノレン酸といった不飽和脂肪酸の含有量との相関を示すことが見出されている。すなわちパスタの揮発性成分は、不飽和脂肪酸の酸化生成物であると報告している。しかし、これらの結果は、原料であるデュラム小麦と最終製品であるパスタのみを分析しているが、揮発性成分がどの段階で生成し、酵素的酸化や熱酸化など、どのようなメカニズムで生成するのかについては検討していない。

一方、和風めんの一つである蕎麦では、揮発性成分と脂肪酸組成、酵素活性との相関について研究されている (Suzuki *et al.*, 2010)。Suzuki らは、検出、同定された成分の中で、pentanal と hexanal については不飽和脂肪酸量との相関を見出している。これらの揮発性成分は、図 1-8 のようにリパーゼやリポキシゲナーゼ(LOX)が関与した脂肪酸酸化反応により生成すると推定している。また、蕎麦においては揮発性成分の生成とリパーゼやペルオキシダーゼ活性との相関が見られたが、LOX との相関は低いと報告されている (Suzuki *et al.*, 2012)。

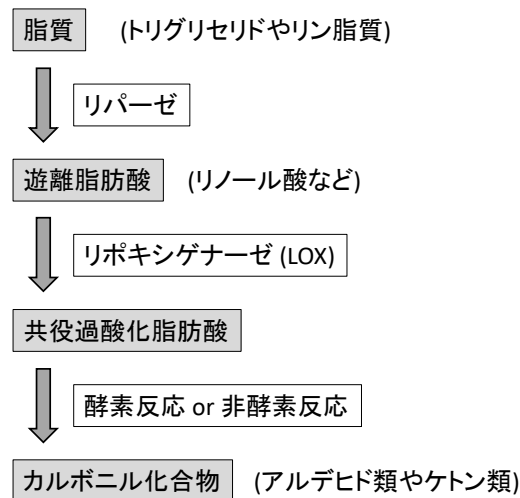


図 1-8 脂質分解による揮発性成分生成のモデル(Suzuki *et al.*, 2010 より改変)

1.3.3 小麦粉の揮発性成分分析

麺類やパン類には、通常、デュラム小麦ではなく普通小麦が用いられる。普通小麦の揮発性成分についても、これまでに多くの研究がある。McWilliams ら(1969)は、小麦粉の飽和食塩水懸濁液の水蒸気蒸留により抽出した精油成分を GC/MS にて分析を行った。その結果、acetaldehyde, isobutyraldehyde, butyraldehyde, hexanal, heptanal, octanal, crotonaldehyde, 3-methyl-2-butanone, 2,2-dimethyl-3-pentanone, diacetyl および ethyl acetate の 11 化合物を同定し、butanone, pentanal, 3-methylbutanal, cyclopentanone, phenylacetaldehyde, amyl alcohol, および isoamyl alcohol の 7 化合物を推定した。しかし、この方法は水蒸気により加熱されており、メイラード反応等の化学反応が進行していることが推測される。さらには、小麦粉を飽和食塩水に懸濁していることから、溶液中で酵素反応などが起きていることが予想され、小麦粉自体のもつ揮発性成分を評価したとは言い難い。

Starr ら(2015a)は、81 種類の品種の小麦粉の揮発性成分を動的ヘッドスペース(Dynamic Head-Space: DHS)法により捕集し、GC/MS にて分析を行った。この DHS 法は、サンプルが入っているバイアル中の揮発性成分を大容量の固相に吸着させ、これを数回繰り返すことにより濃縮し、この濃縮された揮発性成分を GC/MS に導入するという方法である。この方法では、バイアル外部の固相にヘッドスペースガスを流し込み濃縮するため、固相をバイアル中に挿入する SPME 法の様に吸着脱離平衡が起きず、サンプルの揮発性成分組成をそのまま反映した分析結果を得ることができる。DHS 法を用いて小麦粉の揮発性成分を分析した結果、アルコール類 17 種、ケトン類 14 種、アルデヒド類 14 種、テルペン類 9 種、フラン類 6 種、エステル類 4 種、ピラジン類 4 種、および芳香族炭化水素 1 種、計 72 種の化合物を同定した。そして、81 品種中、在来種ではエステル類やアルコール類、フラン類が特徴的であったのに対し、最近育種された品種ではテルペン類やピラジン類、直鎖アルデヒ

ド類が特徴的であることを報告している。このように、小麦粉の揮発性成分は、小麦品種により異なっていることがわかる。また、Starrら(2015b)は、パンのような最終製品でも小麦品種の差が影響することを報告している。

1.3.4 うどんの加工工程

一般的にうどんの加工工程は、パスタの様に乾燥工程を含まず、また、パンの様に発酵工程を経ず、食塩以外の添加物も用いない、単純な加工工程となっている(図 1-9)。まず、小麦粉に食塩水を加え、ミキシングを行うことで生地を作る。その後、任意の時間熟成させ、麺状に切り出し、生麺とする。最後にゆでることゆで麺となり、食される。このような加工工程であるため、うどんの風味は原材料である小麦粉の性質および品種特性に大きな影響を受けることが予測される。

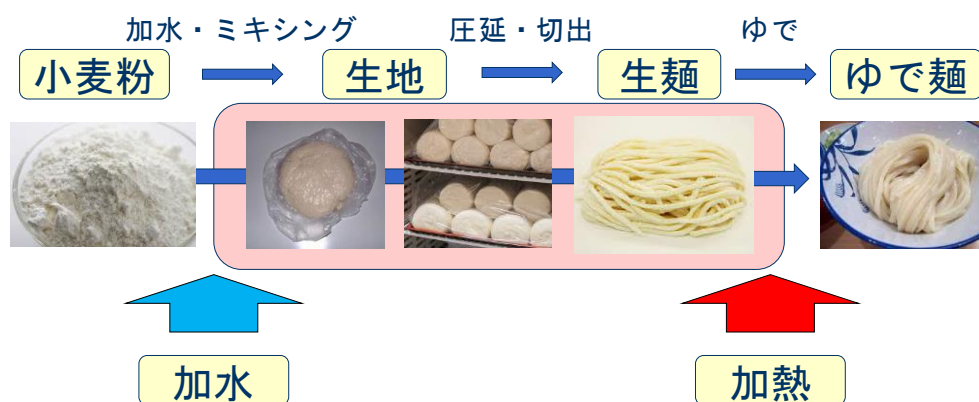


図 1-9 うどんの加工工程

うどんの加工工程でも、パスタや蕎麦と同様に脂肪酸の酸化が進行しているものと予想されるが、これまでにうどんの揮発性成分についての研究はなく、また、ASWのような外国産小麦と比べて、農林 61 号に代表されるような国産小麦を特徴づける要因については未解明であった。

1.4 LOX による脂肪酸酸化とその代謝物

不飽和脂肪酸の酸化酵素である LOX(lipoxygenase, EC 1.13.11.12)は、非ヘム鉄含有の酵素であり、リノール酸や α -リノレン酸などの二重結合のアリル位を位置特異的および構造特異的に酸化して、共役不飽和脂肪酸過酸化物を生成する(Gardner, 1988; Faubion and Hoseney, 1995; Addo *et al.*, 1993; Robinson *et al.*, 1995; Brash, 1999; Liavonchanka and Feussner, 2006; Baysal and Demirdoven, 2007; Brodhun and Feussner, 2011; Permyakova and Trufanov, 2011; Hayward *et al.*, 2017)。LOX は、様々な植物および動物に広く存在し

ており、特に大豆やジャガイモなどで活性が高い。分子量は大豆 LOX で 94~100 kDa 程度であり、そのアイソザイム毎に異なっている(Diel and Stan, 1978; Faubion and Honseney, 1981; Brash, 1999; Chedea and Jisaka, 2011, 2013)。

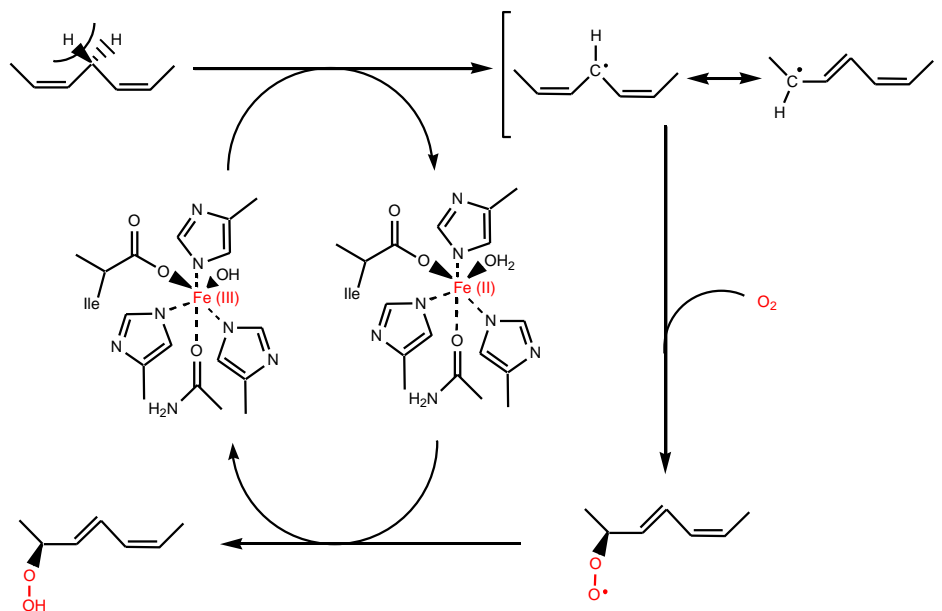


図 1-10 LOX の活性中心における不飽和脂肪酸の酸化反応のメカニズム(Brodhun and Feussner, 2011 より一部改変)

反応メカニズムは以下のとおりである(図 1-10)。第一段階として、不飽和脂肪酸中にある 1-cis,4-cis-ペンタンジエン構造の二重結合に挟まれた 11 位のメチレン基から Fe³⁺に配位している水酸基が水素を引き抜く。この際、Fe³⁺は残った電子を引き抜き Fe²⁺へ還元される。次にメチレン上のラジカルが隣接する二重結合から電子を引き抜くことによりラジカルが 13 位または 9 位の炭素へ転移し、二つの二重結合は共役二重結合となる。この脂肪酸ラジカルに酸素分子が結合し、ヒドロペルオキシラジカルを形成する。ヒドロペルオキシラジカルは Fe²⁺から電子を引き抜いてアニオンとなった後、プロトン化されて過酸化脂肪酸となる。この際、Fe²⁺は酸化されて Fe³⁺となり、触媒能が再生されることで、再度初期反応を進行させるようになり、触媒サイクルとして反応は進行する。

1.4.1 植物中の LOX とその役割

パスタや蕎麦の揮発性成分は不飽和脂肪酸の酸化生成物であることが示唆されている(Beleggia *et al.*, 2011; Suzuki *et al.*, 2012)。このような不飽和脂肪酸の酸化により揮発性成分が生成されるメカニズムについては、植物のグリーンな香りの生成メカニズムとして、多くの研究が行われている(Matsui, 2006; Hatanaka, 2007; Hassan *et al.*, 2015; Tawfik *et al.*, 2017)。このグリーンな香りは、(Z)-3-hexenal や hexanal に代表される炭素数が 6 個の揮発

性化合物群により形成される。これらの揮発性化合物の生合成経路(Hatanaka *et al.*, 1976; Hatanaka *et al.*, 1979; Matsui *et al.*, 1991)は、まずリノール酸の 13 位の炭素が LOX によって酸化され、13-過酸化リノール酸(13-(*S*)-9*Z*,11*E*-hydroperoxyoctadecadienoic acid: 13-HPODE)が生成する。この 13-HPODE が 13-ヒドロペルオキシドリアーゼ(13-hydroperoxy lyase: 13-HPO lyase)により開裂し、グリーンな香りを呈する揮発性化合物である hexanal が生成すると同時に 12-oxo-9*Z*-dodecanoic acid が生成する。基質が α -リノレン酸であったり、関与する酵素が異なっていたりすることによって、(*Z*)-3-hexenal や(*E*)-2-hexenal などの類似の化合物が生成される(図 1-11)。また、アルコール脱水素酵素の関与により、1-hexanol や(*Z*)-3-hexenol などのアルコール類が合成される。

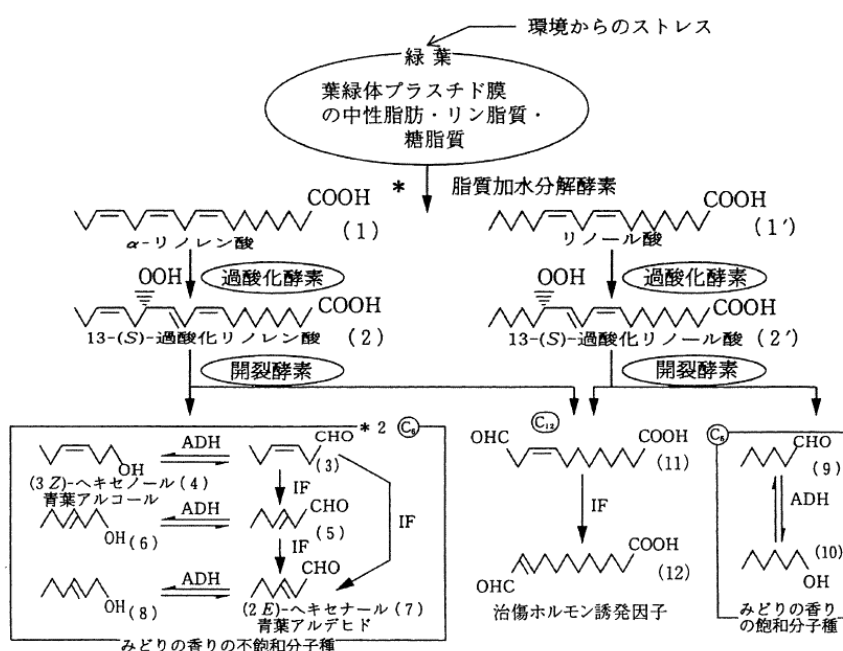


図 1-11 植物のグリーンな香りの生成メカニズム(Hatanaka, 2007)

ADH: アルコール脱水素酵素, IF: 異性化因子

植物においてこれらの化合物群は、葉などが虫から攻撃を受け、細胞が破壊された際に、細胞中に存在していた LOX と基質の一つである酸素が接触することで急速に生成される。そして、この反応は、草食昆虫の忌避や傷口の保護といった直接防衛や、草食昆虫の天敵を誘引する間接防衛などに関与している(Arimura *et al.*, 2009)。また、 α -リノレン酸が酸化された 13-過酸化リノレン酸(13-(*S*)-9*Z*,11*E*,15*Z*-Hydroperoxyoctadecatrienoic acid: 13-HPOTrE)からは、植物ホルモンの一種であるジャスモン酸が合成される(Ishiguro, 2001)。

1.4.2 LOX 活性と退色の関係

小麦粉加工品の品質に対して LOX が影響する要素として、生成された過酸化脂肪酸によ

るタンパク質中の-SH基の酸化によるグルテンネットワーク形成(Dahle and Sullivan, 1963; Hlynka and Tsen, 1962)や製造工程における加工品の退色がある。パスタにおいては、麵の黄色みは商品の価値を左右する要素の一つとなっており、特に研究が進んでいる(McDonald, 1979; Borrelli *et al.*, 1999; Hessler *et al.*, 2002; Carrera *et al.*, 2007)。パスタの黄色みは、カロテノイドの一種である lutein や β -carotene などが主な要因である(Fratianni *et al.*, 2005)。LOXによるパスタの退色は、まず不飽和脂肪酸がLOXにより酸化されることにより13-HPODEなどの過酸化脂肪酸が生成し、この過酸化脂肪酸ラジカルが抗酸化能を有するカロテノイドを攻撃することにより起こる。この退色反応は、アスコルビン酸のような抗酸化物質を添加することにより、抑制することができる(Walsh *et al.*, 1970; McDonald, 1979)。また、一般的に α -tocopherolなどのビタミンEは脂溶性の抗酸化物質として機能することが知られており、過酸化脂質から生成するラジカルの消去能を有している(Sattler *et al.*, 2004)。しかし、製パン工程においてLOXは、小麦内在性のビタミンEよりもカロテノイドを減少させることが報告されており(Leenhardt *et al.*, 2006)、製パン以外の加工工程でもLOXによるluteinなどカロテノイドの酸化が優先して起きているものと推測される。

1.4.3 小麦LOXの特徴とそのアイソザイム

大豆LOXはトリグリセリド中の不飽和脂肪酸を酸化できるのに対し、小麦LOXは遊離の不飽和脂肪酸しか酸化できないという特徴がある(Veldink *et al.*, 1977)。

小麦LOXには、それぞれLOX-1、LOX-2、LOX-3と呼称される3つの主なアイソザイムとLOX-aと呼称されるマイナーアイソザイムの存在が知られている(Shiiba *et al.*, 1991)。LOX-1はリノール酸の13位の炭素に、LOX-3は9位の炭素に分子状の酸素を付加すると言われている(Ramadoss *et al.*, 1978)。LOX-2に関しては、9位と13位の両方を弱く酸化すると言われている。

このように位置特異的に生成された過酸化脂肪酸である9-および13-HPODEは、抗酸化物質であるカロテノイドに対してそれぞれ異なる酸化挙動を示す。9-HPODEと比較すると13-HPODEの方が小麦中の色素成分の一つである β -caroteneに対する酸化力が強いことが報告されている(Ramadoss *et al.*, 1978)。

LOX-1またはLOX-3により、リノール酸から位置特異的に9または13-HPODEが酸化生成し、続いて9-または13-HPO lyaseにより開裂し、最終生成物としてそれぞれhexanalおよび(*E*)-2-nonenalを生成する(図1-12; 畑中, 1993)。このことから、LOXアイソザイム組成が異なることにより、小麦粉加工品の揮発性成分組成はLOXアイソザイム組成の違いが反映される可能性が示唆される。

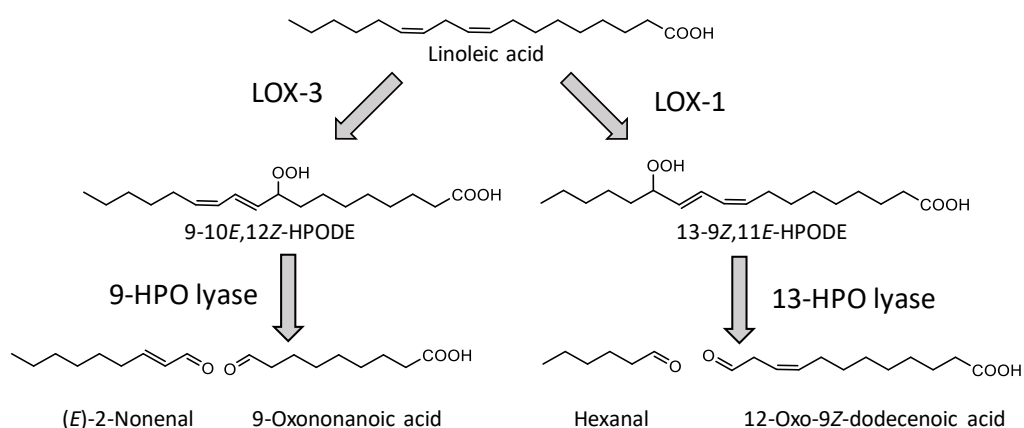


図 1-12 LOX アイソザイムの違いによる生成される揮発性成分の違い

9-10E,12Z-HPODE, 9-10E,12Z-過酸化リノール酸 (9-10E,12Z-Hydroperoxyoctadecadienoic acid); 13-9Z,11E-HPODE, 13-9Z,11E-過酸化リノール酸 (13-9Z,11E-Hydroperoxyoctadecadienoic acid)

1.4.4 LOX 活性と香り成分の関係

食品において、香りは重要な要素の一つである。香りを形成する揮発性成分の存在は、良い香りを形成することもあれば、異臭の原因となることもある。例えば、hexanal や (E)-2-nonenal, 1-hexanol などは果物や野菜の香りを形成している (Robinson *et al.*, 1995; Casey *et al.*, 1999)。しかしながら、LOX 活性が高い大豆粉をパンに利用したケースでは、これらの化合物が過剰となり、豆様や草様の異臭となってしまう (Addo *et al.*, 1993; Cumbee *et al.*, 1997)。これらの異臭を抑えるために LOX 欠損大豆が利用されている。LOX 欠損大豆を用いた豆腐と通常の豆腐を比較すると、不飽和脂肪酸の酸化生成物であるアルデヒド類などは生成が抑えられることが知られている (Kobayashi *et al.*, 1995)。

大麦の LOX がビールの異臭に影響することも知られている (Oozeki *et al.*, 2017)。ビールの異臭の原因の一つは (E)-2-nonenal であり、大麦 LOX が不飽和脂肪酸を酸化することで生成する。LOX 欠損大麦を利用することにより、異臭の原因である (E)-2-nonenal の生成を抑えることができる (Hirota *et al.*, 2006)。

1.5 本研究の目的と構成

これらの背景から本研究は、農林 61 号に代表されるような国内産小麦を使用した麺の風味の中でも、特に香りを形成する揮発性成分の生成メカニズムを解明することで、国内産小麦を使用した麺の風味を向上させる成分指標を明らかにすることを旨とするものである。

第 2 章では、まず揮発性成分の加工工程における変化について検討を行った。商用の国内産小麦粉および外国産小麦粉を用い、小麦粉、加水を行った生地、および成形してゆでた

ゆで麺の 3 工程について、それぞれ揮発性成分を GC/MS を用いて分析を行い、主成分分析によって加工工程、粉の等級、および品種間差という視点から比較を行った。またあわせて、それぞれの小麦粉の灰分値、揮発性成分の原料となる脂肪酸組成の測定を行った。

第 3 章では、製粉において発生する精製度合いの異なるストリーム粉という小麦粉を用いて、小麦の種皮近傍部位の混入割合が LOX 活性や揮発性成分生成に与える影響を検討した。各種ストリーム粉の LOX 活性測定、脂肪酸組成分析、および加水後の生地 GC/MS による揮発性成分分析を行い、灰分と比較することにより小麦の種皮近傍部位の混入割合の影響を検討した。

第 4 章については、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。5 年以内に出版予定。

第 2 章

うどん加工工程における揮発性成分の変化

2.1 緒言

主に麺用として使用される国内産小麦は、現在麺用として最も使用量が多いオーストラリア産小麦「ASW」と比較して、その麺に独特な甘みや香りを有することから、製麺業者などから根強い需要がある。日本国内では、ASW にはない地粉としての風味が好まれている「農林 61 号」が麺用の小麦品種として長年栽培されてきた。しかし、近年、その収量や品質が低下してきたことに加えて、難防除病害の一つであるコムギ縞萎縮病に罹病性であることから、群馬県、埼玉県、栃木県の北関東三県では、その後継品種である「さとのそら」への作付の全面転換が行われた。さとのそらについては、多収で製粉歩留も高く、うどんの色調も良好であることなど高評価である一方、製粉業者や製麺業者などの実需者から、農林 61 号にあったような地粉の風味が感じられないとの意見が出ており、麺の風味がよい小麦粉および小麦品種の開発が望まれている。

うどんの原材料は、主として小麦粉と食塩水という単純な組成であるために、麺の風味は原材料である小麦粉の影響を強く受けると考えられる。この麺の風味の要因としては、小麦粉自体に含まれる成分だけでなく、加水、混捏、熟成などの製麺工程(図 2-1)において、新たに生成する成分も含まれる。しかしながら、うどんの風味形成に関しての研究はこれまでになかった。また、農林 61 号をはじめとする国内産小麦のもつ独特な風味を形成する要因となる成分やその前駆体に関しては未解明な点が多かった。

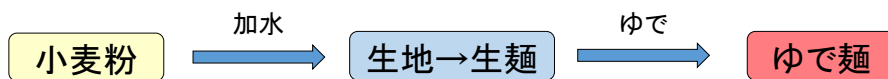


図 2-1 うどんの加工工程の概略図

本章は、このような背景に基づき、商用粉における揮発性成分の変化を、加工工程、等級、品種の 3 点から比較した。

2.2 材料と方法

2.2.1 実験材料

農林 61 号, さとのそらの 1 等粉, 2 等粉, およびあやひかりの 1 等粉は前田食品株式会社より購入したものをを用いた。ASW の 1 等粉および 2 等粉は日清製粉株式会社より購入したものをを用いた。

2.2.2 一般成分分析

これら小麦粉サンプルの一般成分は, AACC Approved Method(2000)を一部改変して測定した。水分は 135 °C, 1 時間の常圧加熱乾燥法(AACC Approved Method 44-19)により算出した。タンパク質はセミマイクロケルダール法(AACC Approved Method 46-11A)により, 灰分は直接灰化法(AACC Approved Methods 08-01)により算出した。脂質は酸分解法(AACC Approved Method 30-10)により算出した。脂質抽出後, 脂肪酸分析に供するために, 溶媒除去はエバポレーターおよび乾燥窒素を吹き付けることにより行った。

2.2.3 脂肪酸組成分析

前述の抽出した脂質を基準油脂分析法(2003)の BF₃法(2.4.1.2-1996)によりメチルエステルへ誘導体化を行い, GC/MS により脂肪酸の測定を行った。2.2.2 の抽出脂質 50 mg に対し, 1 mL の 0.5 M NaOH メタノール溶液を加え, リービツヒ冷却器を接続した 50 mL 三角フラスコ中 80 °C で 10 分間還流した。その後, 1 mL の BF₃-methanol 錯体 methanol 溶液を加え, さらに 80 °C で 2 分間還流した。そこに 5 mL の *n*-hexane を加えて 80 °C で 1 分間還流した。冷却後, 飽和食塩水を液面がフラスコの首に達するまで加えた。脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester: FAME)を含んでいる *n*-hexane 層を試験管に移し, 無水 Na₂SO₄ を加えて脱水を行った。この溶液を GC/MS 分析に供した。脂肪酸組成の決定は Thurnhofer ら(2005)の方法により, 飽和脂肪酸には m/z 87 ([C₄H₇O₂]⁺), 一価不飽和脂肪酸には m/z 74 ([C₃H₆O₂]⁺)のフラグメントのピーク面積値を, 多価不飽和脂肪酸には m/z 79 ([C₆H₇]⁺)と m/z 81 ([C₆H₉]⁺)のフラグメントのピーク面積値の和を用いることで行った。それぞれのフラグメントイオンの面積値に文献(Thurnhofer *et al.*, 2005)中に記

載されている mean multiplication factor の 6.0(飽和脂肪酸), 17.9(一価不飽和脂肪酸), 7.7(二価不飽和脂肪酸), 7.4(三価不飽和脂肪酸)をかけることで組成比の算出を行った。一回のサンプル調製で一測定分とし, 3 回繰り返し測定を行った。測定条件は以下のとおりである。

GC: Agilent Technologies 社製 6890N

MS: 日本電子(株)製 Automass Sun

サンプル導入量: 1 μ L

注入口温度: 250 $^{\circ}$ C

スプリット比: 1/50

カラム: DB-WAX (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)

オープン温度: 50 $^{\circ}$ C (1 分) \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 230 $^{\circ}$ C (18 分)

キャリアガス: He (99.9999%) 1.5 mL/分

接続部温度: 200 $^{\circ}$ C

イオン化法: EI

イオン化電圧: 70 eV

イオン源温度: 200 $^{\circ}$ C

質量検出: m/z 74, 79, 81, 87

スキャン速度: 2 回/秒

2.2.4 揮発性成分分析

対粉割合で加水 37%, 食塩添加量 2%の条件で製麺した。縦型ミキサー(カントー製)を用いて低速で加水後, 中速, 高速で計 4 分間混捏した。ロール間隔 5 mm で 3 回復合し, 室温中で 1 時間熟成した。その後, 4 mm、3 mm 間隔で圧延し, 10 番の角切刃を用い幅 3 mm で切り出した。このように調製した生麺を沸騰水中で 8 分間ゆで, 測定用のゆで麺を調製した。調製したゆで麺の水分は, 日本食品標準成分表食品分析マニュアル(2016)のアルミニウム箔法を一部改変して行った。

生地試料は, ビーカー中で小麦粉, 水及び食塩を 100:50:2 の割合で混捏して調製した。

小麦粉は 3.3 g, 生地は 5.0 g, ゆで麺については 1 cm にカットした試料 5.0 g を 20 mL サンプルバイアルにとり, このヘッドスペースの揮発性成分を GC/MS を用いて分析した。

生地試料については、生地熟成時間を加水後 2 時間で統一した。測定条件は以下のとおりである。

オートサンプラー： 日本電子(株)製 S-trap (Tenax TA/GR により濃縮)

サンプル平衡化条件： 80 °C (20 分)

ドライバージ： 60 °C (1.5 分)

脱離温度： 200 °C (3 分)

GC： Agilent Technologies 社製 7890A

MS： 日本電子 (株) 製 JMS-Q1000GCMk II

カラム： DB-WAX (60 m×0.25 mm×0.25 μm)

オープン温度： 40 °C (10 分) → 6 °C/分 → 220 °C (10 分)

キャリアガス： He (99.9995%) 1.0 mL/分

接続部温度： 200 °C

イオン化法： EI

イオン化電圧： 70 eV

イオン源温度： 200 °C

質量検出範囲： m/z 29~300

スキャン速度： 2 回/秒

リテンションインデックス(RI)は、 C_8 ~ C_{20} の直鎖アルカンのリテンションタイム(RT)を基準として、各ピークの RT から算出した。検出化合物について、AMDIS(バージョン 2.71: NIST 製)を用いてデコンボリューション処理を行い、NIST ライブラリとの照合および RI の文献値との比較により、その推定を行った。また、これらの推定された化合物毎に、強度が高く、かつ隣接ピークの夾雑が少ないターゲットイオン(TI)の m/z を決定し、そのピーク面積値をそれぞれの水分値から乾燥重量換算した後に比較した。

2.2.5 統計解析

小麦粉、生地、ゆで麺毎に GC/MS により同定された揮発性成分の乾燥重量換算した TI 面積値を分散分析(Analysis of variance: ANOVA)に供した。揮発性成分の乾燥重量換算した TI 面積値を主成分分析(Principal Component Analysis: PCA)および Ward 法による階層型クラスター分析に供した。各種小麦粉の LOX 活性および脂肪酸組成について Tukey の

HSD(Honestly Significant Difference)検定に供した。これら統計解析は JMP 13.1.0 と JMP Pro 14.2.0 (SAS Institute 製)および R ver. 3.1.3 (<http://www.R-project.org>)を用いて行った。

2.3 結果

2.3.1 小麦粉試料

一般成分の分析結果を表 2-1 に示す。小麦種皮近傍成分の混入率の指標となる灰分は、1 等粉より 2 等粉の値が大きいが、ASW のみ両方の値が小さかった。

表 2-1 各小麦粉試料の一般成分とゆで麺の水分

Sample	Grade	Moisture (%)	Protein (%) [*]	Lipid (%) [*]	Ash (%) [*]	Noodle moisture (%)
N61	1 st	12.8	7.8	1.8	0.34	64.5
	2 nd	12.5	9.2	2.1	0.50	63.8
Sato	1 st	13.3	8.3	1.9	0.33	66.1
	2 nd	13.1	8.7	2.4	0.47	66.2
ASW	1 st	13.7	8.5	1.8	0.36	65.3
	2 nd	13.7	8.8	2.0	0.37	65.2
Aya	1 st	13.2	7.7	1.9	0.32	65.3

1st と 2nd は小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。*水分 13.5%換算。

脂肪酸組成については共通して、多い順にリノール酸(C18:2), パルミチン酸(C16:0), オレイン酸(C18:1), α -リノレン酸(C18:3), ステアリン酸(C18:0), パルミトレイン酸(C16:1)の順であった。1 等粉より 2 等粉でオレイン酸, α -リノレン酸の割合が高く, 一方, 1 等粉ではパルミチン酸の割合が顕著に高かった(表 2-2)。他の品種と比べて農林 61 号では, リノール酸の割合がやや低く, パルミチン酸の割合がやや高い傾向にあった。パルミトレイン酸, ステアリン酸, α -リノレン酸の含有率は, サンプル間に有意差がなかった($p < 0.01$)。

表 2-2 各小麦粉試料の脂肪酸組成

Sample		C16:0 (% in total FA)	C16:1 (% in total FA)	C18:0 (% in total FA)	C18:1 (% in total FA)	C18:2 (% in total FA)	C18:3 (% in total FA)
N61	1 st	31.9 ± 1.4 ^a	0.4 ± 0.3 ^a	0.8 ± 0.0 ^a	7.9 ± 0.5 ^e	56.9 ± 1.4 ^c	1.9 ± 0.2 ^a
	2 nd	27.4 ± 0.4 ^{b,c}	0.5 ± 0.1 ^a	0.7 ± 0.0 ^a	10.2 ± 0.1 ^{a,b}	58.6 ± 0.5 ^{b,c}	2.3 ± 0.2 ^a
Sato	1 st	26.0 ± 1.3 ^{b,c}	0.5 ± 0.1 ^a	0.7 ± 0.0 ^a	8.7 ± 0.2 ^{c,d,e}	61.7 ± 1.2 ^a	2.1 ± 0.2 ^a
	2 nd	24.1 ± 0.4 ^c	0.4 ± 0.1 ^a	0.6 ± 0.0 ^a	10.7 ± 0.1 ^a	61.4 ± 0.4 ^a	2.4 ± 0.0 ^a
ASW	1 st	27.4 ± 1.1 ^{b,c}	0.2 ± 0.1 ^a	0.8 ± 0.1 ^a	8.3 ± 0.4 ^{d,e}	61.3 ± 0.2 ^a	2.0 ± 0.3 ^a
	2 nd	27.8 ± 1.1 ^b	0.2 ± 0.2 ^a	0.8 ± 0.1 ^a	9.0 ± 0.2 ^{c,d}	60.0 ± 0.4 ^{a,b}	2.1 ± 0.3 ^a
Aya	1 st	28.3 ± 0.8 ^b	0.1 ± 0.0 ^a	0.6 ± 0.1 ^a	9.5 ± 0.1 ^{b,c}	59.6 ± 0.5 ^{a,b,c}	1.6 ± 0.3 ^a

平均±標準偏差 (n=3)。同一脂肪酸中の異なる文字は有意差があることを示す (p<0.01)。1stと2ndは小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61,農林61号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。

2.3.2 揮発性成分分析

GC/MSによる揮発性成分測定の結果、図2-2のような全イオン電流(Total Ion Current: TIC)クロマトグラムが得られ、炭化水素類4種類、アルコール類16種類、アルデヒド類17種類、ケトン類8種類、フラン類2種類、アミン類1種類、有機酸類2種類の計50化合物が検出された(表2-3)。本章では以降、化合物名に表2-3の化合物番号を()内に付記する。残りのTICクロマトグラムは付録データとして図S2-1~S2-4に示す。また、Ward法による階層型クラスター分析の結果は付録データとして図2-3に示す。

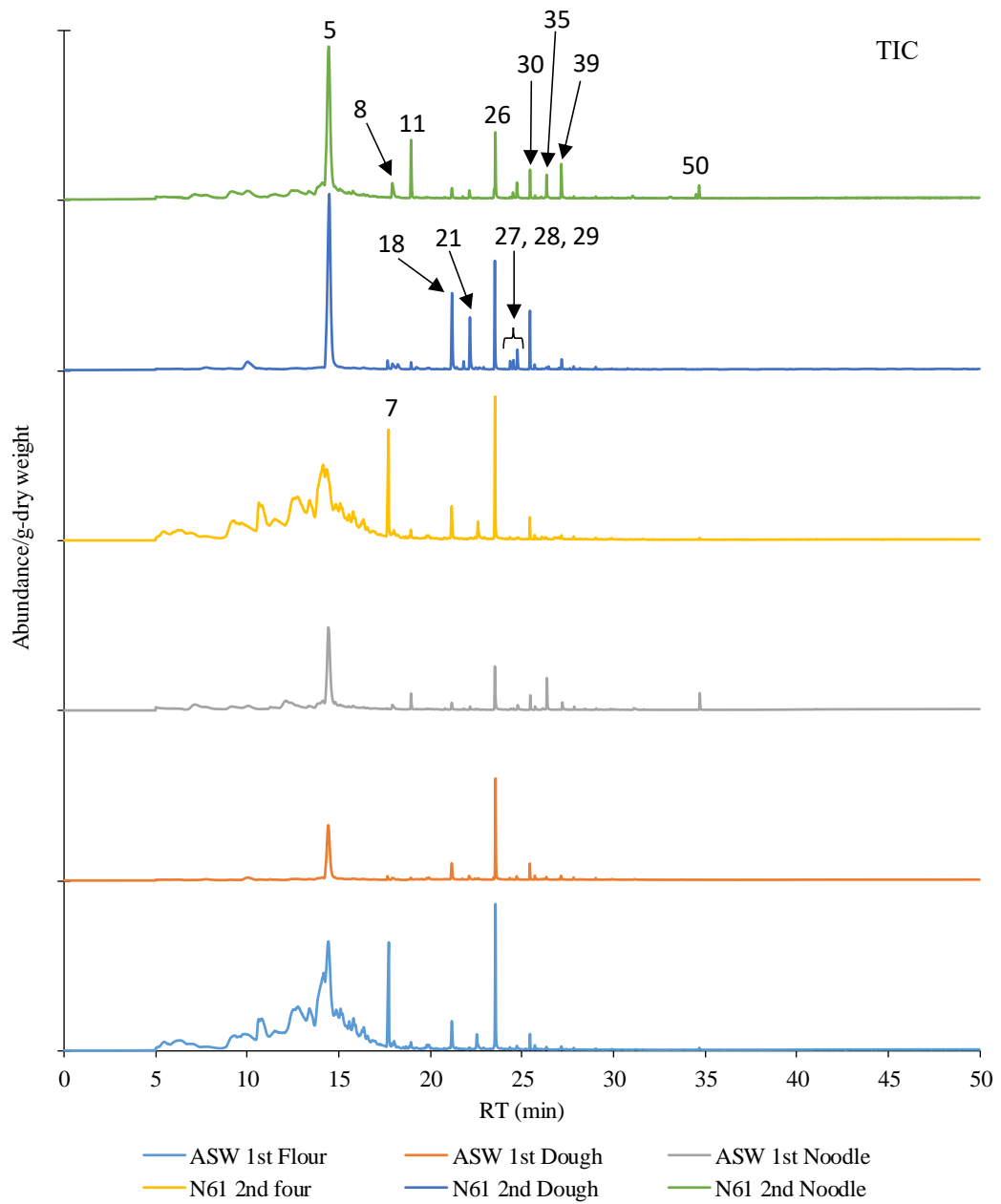


図 2-2 代表的なサンプルの TIC クロマトグラム

図中の数字は表 2-3 の化合物番号を表す。1st と 2nd は小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61, 農林 61 号; TIC, 全イオン電流 (Total Ion Current)。

表 2-3 GC/MS 測定において同定された化合物とそれらの ANOVA の結果

No.	Compound	Target Ion (m/z)	RT (min)	Calculated Kovats RI	Kovats RI literature ^{a,b,c,d}	ANOVA		
						Flour	Dough	Noodle
1	Octane	114	5.45	800	800	***	**	***
2	3-Methylbutanal	44	7.74	916	912	***	***	***
3	Pentanal	44	10.09	987	979	***	***	***
4	Decane	142	10.82	1009	1000	*	NS	ND
5	Hexanal	44	14.48	1114	1094	***	***	***
6	2-Butylfuran	81	16.07	1156	1123	***	***	***
7	Dodecane	170	17.71	1201	1200	***	NS	***
8	Heptanal	70	17.97	1209	1197	***	***	***
9	2-Heptanone	43	18.05	1211	1202	***	***	***
10	1-Penten-3-ol	57	18.27	1218	1204	***	***	***
11	2-Pentylfuran	81	18.99	1239	1240	***	***	***
12	(E)-2-Hexenal	42	19.27	1248	1247	ND	***	***
13	2-Methyl-1-butanol	57	19.85	1265	1227	***	***	***
14	3-Methyl-1-butanol	55	19.97	1269	1247	***	***	***
15	3-Octanone	72	20.04	1271	1266	**	***	***
16	Octanal	84	20.95	1298	1300	**	***	***
17	2-Octanone	58	21.01	1300	1297	***	***	***
18	1-Pentanol	42	21.10	1303	1280	NS	***	***
19	2,3-Octanedione	43	21.81	1328	1342	ND	***	***
20	3-Heptanol	59	21.87	1330	1306	NS	NS	***
21	(E)-2-Heptenal	83	22.13	1340	1318	***	***	***
22	6-Methyl-5-hepten-2-one	69	22.43	1350	1342	*	**	***
23	(E)-2-Penten-1-ol	57	22.67	1359	1321	ND	***	***
24	Tetradecane	85	22.88	1366	1400	***	*	**
25	Nonanal	98	23.49	1388	1400	***	***	***
26	1-Hexanol	55	23.53	1389	1359	**	***	***
27	3-Octanol	59	24.19	1414	1401	***	***	***
28	(E)-3-Octen-2-one	55	24.37	1422	1388	***	***	***
29	(E)-2-Octenal	70	24.75	1437	1408	***	***	***
30	1-Octen-3-ol	57	25.42	1463	1456	***	***	***
31	1-Heptanol	70	25.70	1474	1467	***	***	***
32	6-Methyl-5-hepten-2-ol	95	25.84	1480	1488	***	***	***
33	Acetic acid	60	25.93	1484	1477	***	NS	*
34	Decanal	70	26.08	1490	1502	***	***	***
35	2-Ethyl-1-hexanol	57	26.36	1501	1515	**	***	***
36	(E,E)-2,4-Heptadienal	81	26.45	1505	1497	***	***	***
37	Pyrrrole	67	26.98	1528	1526	NS	***	***
38	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one	95	27.01	1530	1529	***	***	**
39	(E)-2-Nonenal	70	27.13	1529	1527	***	***	***
40	Benzaldehyde	77	27.17	1531	1529	***	***	***
41	1-Octanol	56	27.84	1562	1565	***	***	***
42	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	95	28.20	1579	1569	**	***	***
43	(E,Z)-2,6-Nonadienal	70	28.26	1582	1575	***	***	***
44	(E)-2-Octen-1-ol	71	29.06	1620	1618	***	**	**
45	1-Nonanol	55	29.90	1660	1666	***	***	***
46	(E,E)-2,4-Nonadienal	81	30.81	1703	1708	***	***	***
47	(E,Z)-2,4-Decadienal	81	32.01	1765	1758	ND	***	***
48	(E,E)-2,4-Decadienal	81	33.01	1816	1819	ND	***	***
49	Hexanoic acid	60	33.78	1856	1849	***	NS	**
50	Benzyl alcohol	108	34.27	1881	1886	*	NS	**

a: www.chemspider.com, b: www.flavornet.org, c: www.pherobase.com, d: webbook.nist.gov

ND: Not Detected, NS: Not Significant, *: p<0.05, **: p<0.01, ***: p<0.001

2.3.3 製麺工程全体の揮発性成分の PCA 結果

全化合物の TI 面積値を PCA に供した結果、63 主成分が算出され、第 1~3 主成分(PC1-3)でそれぞれ 39.5%、22.6%、11.3%の寄与率を示し、PC3 までの積算寄与率は 73.4%となった。

PC1 と PC2 をプロットした結果を図 2-4 に示す。図 2-4a のスコアプロットにおいて、加工工程毎にクラスターが形成される結果となった。小麦粉試料は PC1 が負の領域にプロットされ、生地試料は Y 軸近傍に、ゆで麺試料は PC1 が正の領域にそれぞれプロットされた。各クラスターの農林 61 号 2 等粉を見てみると、生地およびゆで麺クラスターでは PC1 の値が他の品種と比較して大きい結果となった。

図 2-4a のスコアプロットの PC1 において小麦粉クラスターは負の値を示した。また、octane (1)や decane (4), dodecane (7), tetradecane (24)の様な炭化水素類や 3-methyl-1-butanol (14)や 3-heptanol (20), 1-hexanol (26), 3-octanol (27), 6-methyl-5-hepten-2-ol (32)などのアルコール類がローディングプロット(図 2-4b)の PC1 において負の値を示した。このことから、これらの化合物は小麦粉への寄与が大きいことが示唆された。

図 2-4a 中の生地のクラスターは、PC2 の値が小麦粉およびゆで麺のクラスターより大きいという結果となった。農林 61 号の 2 等粉が最も大きい値を示し、その次に農林 61 号 1 等粉とそとのそら 2 等粉が大きい値を示した。あやひかりや ASW は生地クラスター内で PC2 の値が低くプロットされた。図 2-4b のローディングプロットより、pentanal (3), 1-penten-3-ol (10), (*E*)-2-hexenal (12), 2,3-octanedione (19), (*E*)-2-heptenal (21), (*E*)-3-octen-2-one (28), 1-octen-3-ol (30), (*E,E*)-3,5-octadien-2-one (42)および (*E,E*)-2,4-nonadienal (46)のような加水後に急激に増加した後、ゆでることにより減少した化合物が PC2 に寄与していた。

ゆで麺のクラスターは、生地クラスターより高い PC1 の値を示し、PC2 は小さい値を示した(図 2-4a)。heptanal (8), 2-heptenone (9), (*E*)-2-nonenal (39), benzaldehyde (40)および(*E,Z*)-2,6-nonadienal (43)といった化合物の寄与がローディングプロットから確認された。

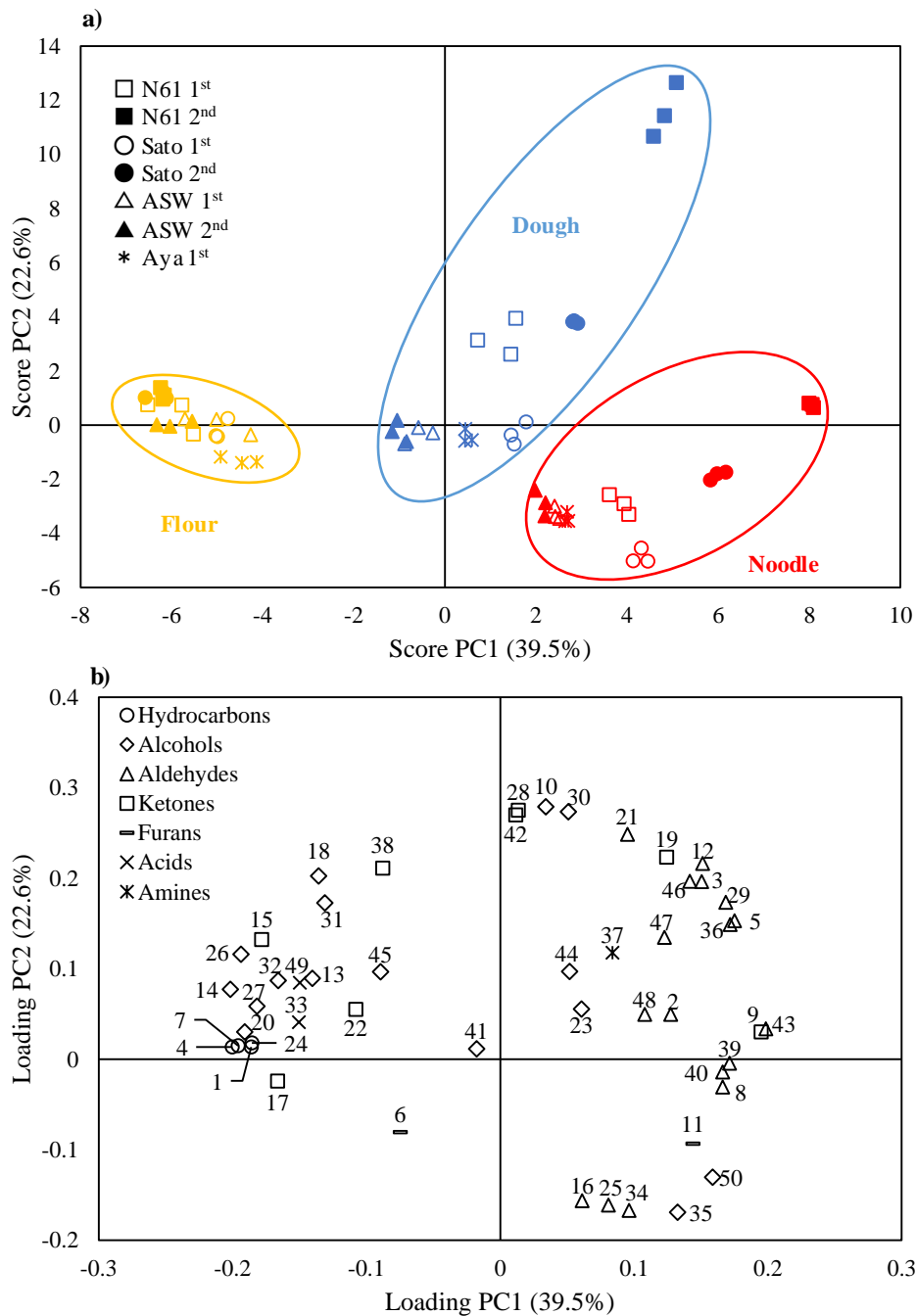


図 2-4 全製麺工程での PCA 結果 (PC1, PC2)

a) スコアプロット, b) ローディングプロット。n=3。図中の数字は表 2-3 の化合物番号を表す。各 PC の寄与率は、それぞれの軸のカッコ内に示す。1st と 2nd は小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61,農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。

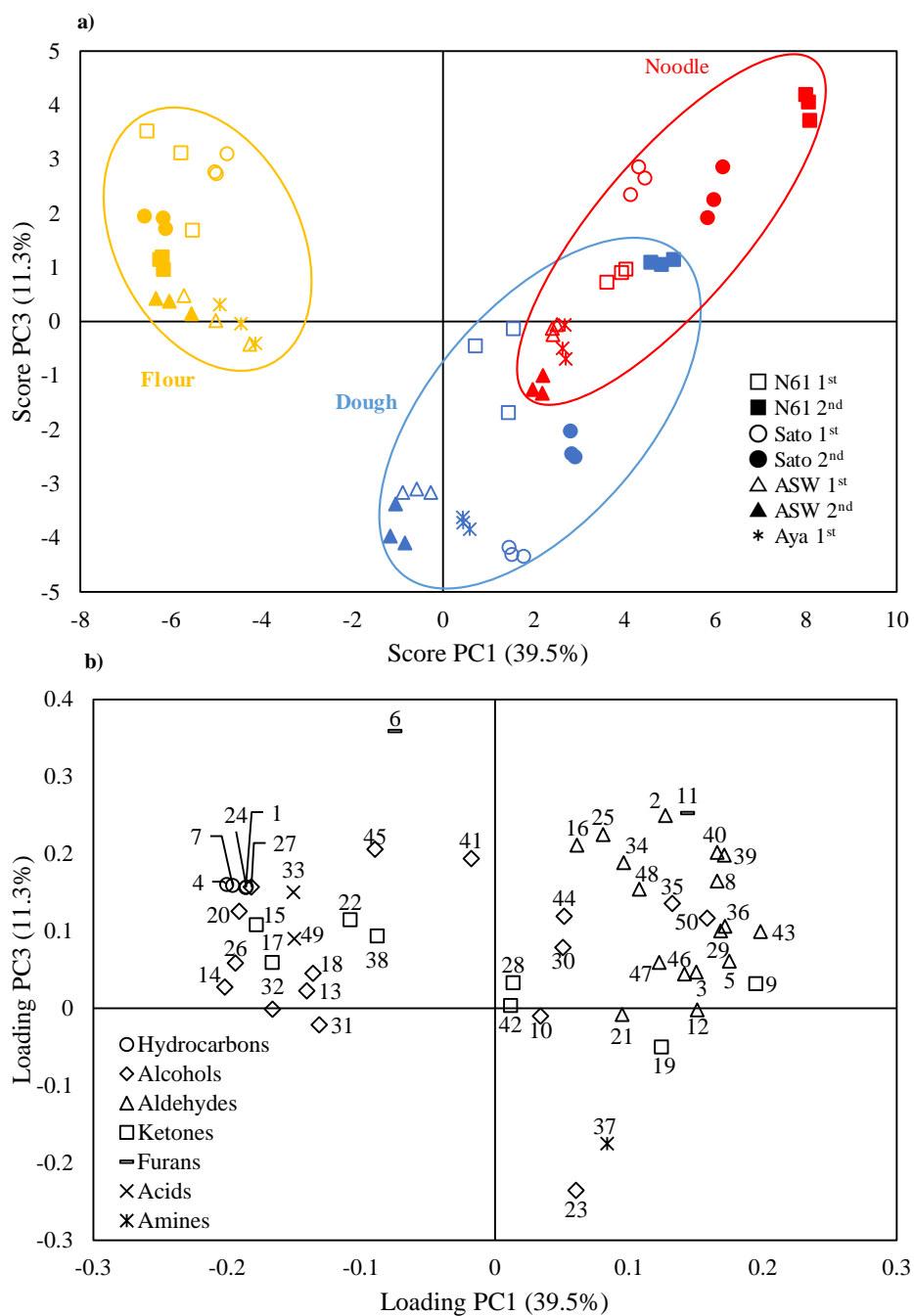


図 2-5 全製麺工程での PCA 結果 (PC1, PC3)

a) スコアプロット, b) ローディングプロット。n=3。図中の数字は表 2-3 の化合物番号を表す。各 PC の寄与率は、それぞれの軸のカッコ内に示す。1st と 2nd は小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61,農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。

PC1 と PC3 をプロットした結果を図 2-5 に示す。ASW とあやひかりはすべてのクラスターにおいて低い PC3 の値を示した(図 2-5a)。ローディングプロットでは、ほとんどの化合物が PC3 において正の値を示しており(図 2-5b), PC3 の値が小さかった ASW とあやひかりは、他の品種と比較してこれらの化合物の寄与が小さいことが示唆された。

2.3.4 ゆで麺における揮発性成分の主成分分析結果

同定された 50 化合物の内、ゆで麺において ANOVA でサンプル間に有意差($p < 0.001$)があった化合物として 43 化合物を抽出した。これらの化合物の TI 面積値を再度 PCA に供した結果を図 2-6 に示す。21 主成分が算出され、PC1 と PC2 でそれぞれ 49.3%, 18.5%の寄与率を示し、PC2 までで積算寄与率は 67.8%となった。

農林 61 号とさとのそらの 2 等粉がスコアプロットの PC1 の正側にプロットされ、農林 61 号 2 等粉が最も高い値を示した(図 2-6a)。ASW, あやひかり, および農林 61 号とさとのそらの 1 等粉が PC1 で負の値を示した。このことから PC1 は灰分の高低を表していると考えられた。ASW は 1 等粉と 2 等粉で灰分が近い値となっていたため、同程度の PC1 になったものと思われる。

PC2 ではさとのそら 1 等粉が最も高い値を示し、農林 61 号とさとのそらの 2 等粉および ASW1 等粉が 0 前後、ASW の 2 等粉が最も低い値を示した。

PC1 へは 3-methylbutanal (2), pentanal (3), hexanal (5), (*E*)-2-hexenal (12), 3,5-octanedione (19), (*E*)-2-octenal (29), (*E,E*)-2,4-heptadienal (36)などのアルデヒド類およびケトン類の寄与が大きかった(図 2-6b)。一方、PC2 へは dodecane (7), octanal (16), 2-octanone (17), 3-heptanol (20), nonanal (25), 3-octanol (27), decanal (34), 2-ethyl-1-hexanol (35), 1-octanol (41)などの化合物が正の寄与を示しており、1-heptanol (31), 6-methyl-5-hepten-2-ol (32), 1-nonanol (45)などの化合物が負の寄与をしていた。

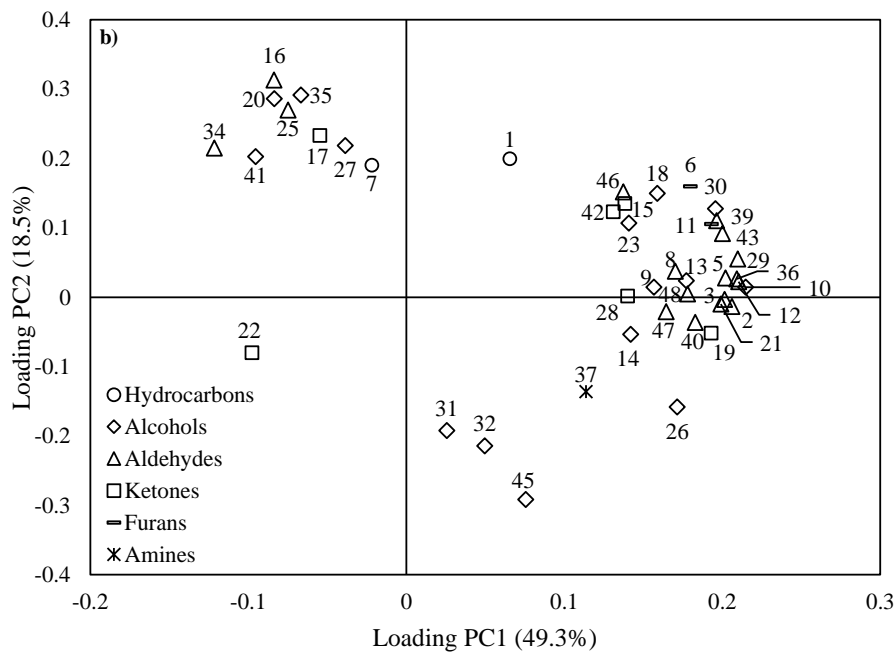
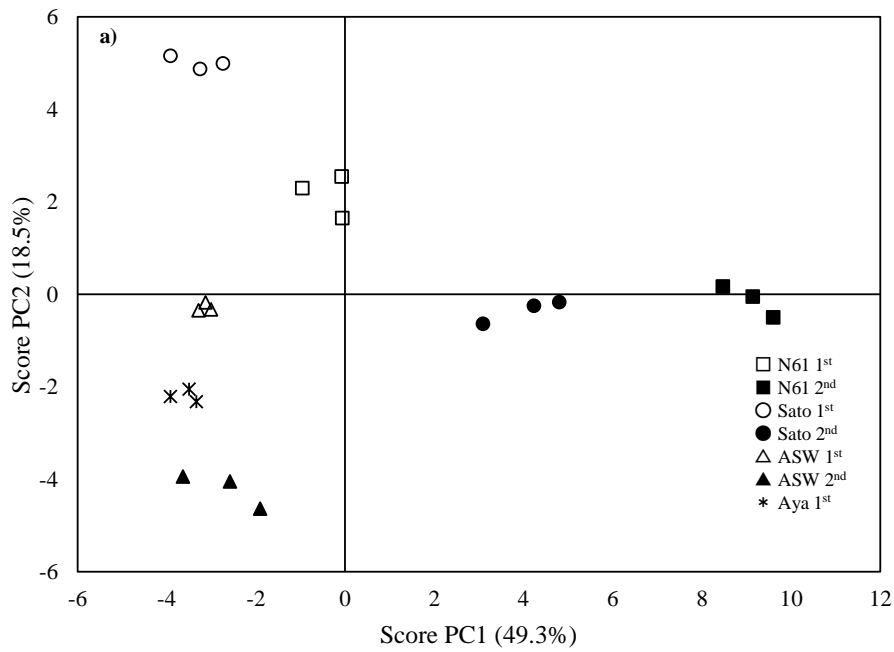


図 2-6 ゆで麵のみの PCA 結果 (PC1, PC2)

a) スコアプロット, b) ローディングプロット。n=3。図中の数字は表 2-3 の化合物番号を表す。各 PC の寄与率は、それぞれの軸のカッコ内に示す。1st と 2nd は小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。

2.4 考察

2.4.1 麺加工工程中の揮発性成分の変化

全加工工程を含めた PCA の結果、主に炭化水素類やアルコール類が小麦粉に寄与しているのに対し、主にアルデヒド類やケトン類が生地やゆで麺へ寄与していたことから、揮発性成分の変化は小麦粉への加水を行った際が最も大きいことを示した(図 2-4)。このことは、階層型クラスター分析において、小麦粉が生地やゆで麺から最も遠いクラスターを形成していることから確認できた(図 2-3)。Beleggia ら(2011)は調理済みのパスタではアルデヒド類が増加し、ケトン類が新規に生成していると報告している。このアルデヒド類とケトン類の変化は、本研究でも同様の変化が確認されている。パスタ中のこれらの化合物の変化について Beleggia ら(2011)は、酵素的な酸化ではなく、脂質の熱的酸化であると主張していた。しかし、彼らはセモリナ粉とパスタのみの分析であり、生地段階を分析していなかったため、ゆで工程における加熱による変化なのかが判断できない。本研究では、加熱前の生地段階においてアルデヒド類やケトン類の増加や新規生成を検出している(表 2-3)。よって、麺の加工工程におけるアルデヒド類やケトン類の増加や新規生成は、小麦粉に加水することにより進行した脂質の酵素的酸化に由来することが強く示唆された。特に、直鎖のアルデヒド類やケトン類が主な揮発性成分であり、これらは不飽和脂肪酸の酸化生成物であると考えられた(Birch *et al.*, 2014)。Hatanaka ら(1976, 1979)や Matsui ら(1991)は、植物の葉に切れ目が入るとリノール酸(C18:2)や α -リノレン酸(C18:3)が LOX により過酸化脂肪酸に変換され、これが HPO lyase の作用により開裂し、グリーンな草様の香りを呈する hexanal や (*E*)-2-hexenal を生産することを報告しており(図 2-7)、これらの化合物は本研究においても検出されている(表 2-3)。このことから、他の直鎖アルデヒドやケトン類も同様の反応経路によって生成されたものと考えられた。

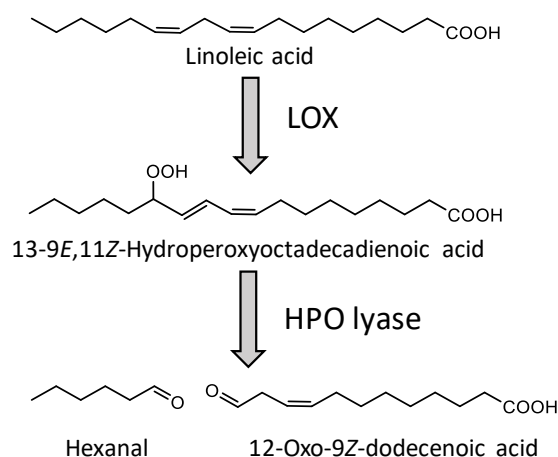


図 2-7 植物中の草様の香りを呈する hexanal の生成するメカニズムの概要

以前の研究では、パスタの加工工程における LOX の影響が報告されている (Borrelli *et al.*, 1999; Hessler *et al.*, 2002; Carrera *et al.*, 2007)。しかし、これらは主に LOX 活性と退色について言及したものであり、製麺工程における揮発性成分生成に対する LOX の影響については、報告がない。蕎麦において揮発性成分と脂肪酸組成、酵素活性の関係性についての報告例 (Suzuki *et al.*, 2012) があるが、LOX 活性と揮発性成分の相関は低く、リパーゼ活性や不飽和脂肪酸量との相関が報告されていた。本研究ではゆで麺サンプルを特徴づけている化合物の多くは直鎖のアルデヒド類やケトン類であり、その多くが脂質由来の不飽和脂肪酸の酸化生成物であると報告されている (Birch *et al.*, 2014)。さらにこれらの化合物は上述のように酵素による酸化反応であることが考えられ、その酵素的酸化において LOX がキーとなっていることが示唆された。特に, heptanal (8), 2-heptanone (9), (*E*)-2-nonenal (39), benzaldehyde (40), (*E,Z*)-2,6-nonadienal (43) の様な化合物は加工工程を経ることにより増加しており、これらの化合物の増加がゆで麺サンプルの揮発性成分の特徴を形成していることが示唆された。一方, 2-methyl-1-butanol (13) や 3-methyl-1-butanol (14) の様な発酵生成物と思われる化合物については、ゆで麺クラスターに対して寄与していなかったため、微生物などによる発酵は進行していないものと考えられた (図 2-4b)。

全加工工程の PCA (図 2-4a) では、生地とゆで麺は異なるクラスターを形成した。2-pentylfuran (11), octanal (16), nonanal (25), decanal (34), 2-ethyl-1-hexanol (35), benzyl alcohol (50) といった化合物はゆで後にも残存しており、PC2 の負の寄与を示した。これらの化合物は高い沸点を有しているか、TI 面積値が大きい化合物であった。一方, pentanal (3), 1-penten-3-ol (10), (*E*)-2-hexenal (12), (*E*)-2-heptenal (21), (*E*)-3-octen-2-one (28), (*E,E*)-3,5-octadien-2-one (42), (*E,E*)-2,4-nonadienal (46) のような PC2 において正の寄与

を示した化合物は、ゆで麺において寄与のあった化合物と比較して低い沸点のものか TI 面積値の小さいものであった。このことから、ゆで麺と生地は、ゆで工程における揮発および溶出によるアルデヒド類やケトン類の減少によって分けられていると考えられた。

各 PC に対して寄与している代表的な化合物の面積値の変化を図 2-8 に示す。PC1 に対して負の寄与を示した 1-hexanol (**26**)は麺の加工工程を経る毎に面積値が減少した(図 2-8a)。PC2 と PC3 正の寄与を示した(*E*)-2-heptenal (**21**)は、加水後に増加し、ゆで工程で減少し(図 2-8b)、ASW およびあやひかりにおいて農林 61 号やさとのそらと比較して低い面積値を示した(図 2-8c)。PC1 と PC3 に対して正の寄与を示した(*E*)-2-nonenal (**39**)はゆで後で最大の面積値を示した。

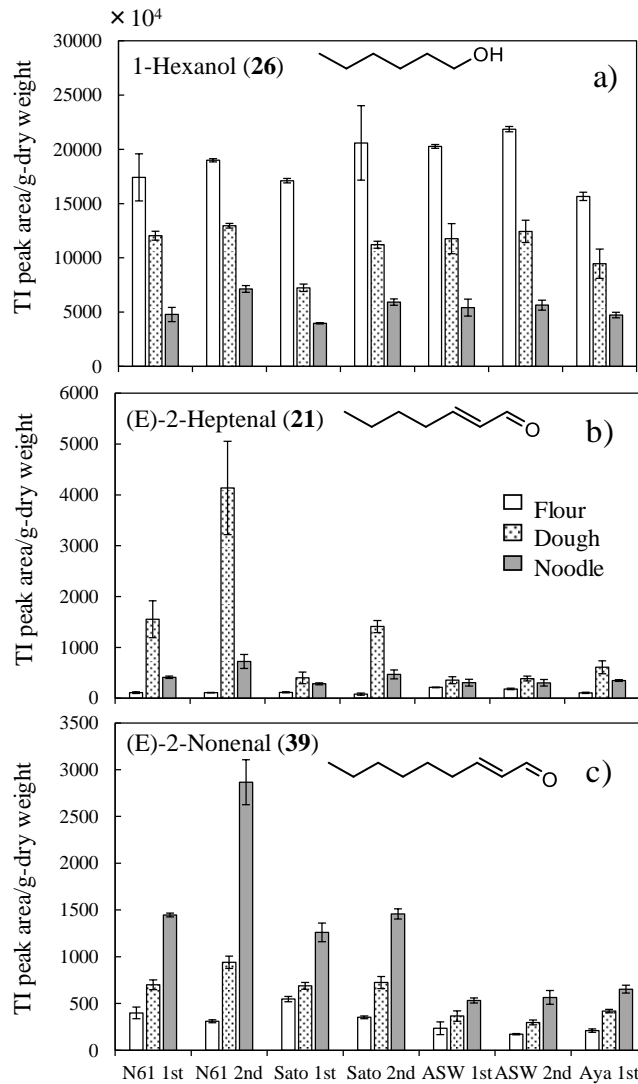


図 2-8 各 PC における代表的な化合物の TI 面積値

エラーバーは標準偏差を示す (n = 3)。1st と 2nd は小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。

2.4.2 小麦粉の等級の違いによる影響

さとのそらと農林 61 号の 2 等粉は、図 2-4a および図 2-5a における生地クラスターおよびゆで麺クラスター内の PC1, PC2, PC3 それぞれの値、および図 2-6a における PC1 の値が高く、他のサンプルと明確に別れた。商用の小麦粉はその灰分の値によって等級分けされる。そのような製粉された小麦粉の灰分は、小麦粒の中心部から周辺部にかけて増加することが知られている (Elieser and Arthur, 2011)。2 等粉は 1 等粉よりも高い灰分の値を示しており、1 等粉は主に小麦粒の胚乳の中心部から構成されていることから、2 等粉はそれよ

りも外側を含むこととなる。加えて、脂質含有量にもそれが反映されている(表 2-1)。小麦粉のストリーム粉を用いた研究(Rani *et al.*, 2000)により、LOX やポリフェノールオキシダーゼ(PPO)、ペルオキシダーゼ(POD)のような酸化酵素は小麦粒の外側に多いということが分かっている。さらに、酸化酵素活性および基質となる脂質含有量も外側で高いことが知られている(Morrison, 1978)。また、Burkwall ら(1965)は、1) オレイン酸(C18:1)および α -リノレン酸(C18:3)は外側に多く、リノール酸(C18:2)やパルミチン酸(C16:0)はストレート粉に多い、2) ストリーム粉の脂肪酸組成を比較すると、3 等粉は末粉やふすまに似ている、3) 脂質含有量は 1 等粉からふすまにかけて増加する、と報告している。上記 1) ~3) について、本研究でも、リノール酸について以外は同様の結果を得ている(表 2-2)。以上の報告および本研究の結果から、灰分が高くふすまの含有量が高い低級小麦粉では LOX 活性が高いと推測され、さらに前駆体となる不飽和脂肪酸を多く含むため、生地およびゆで麺でより多くのアルデヒド類やケトン類が生成され、それが等級間の特徴の差を形成したものと示唆された。

第2章 付録データ

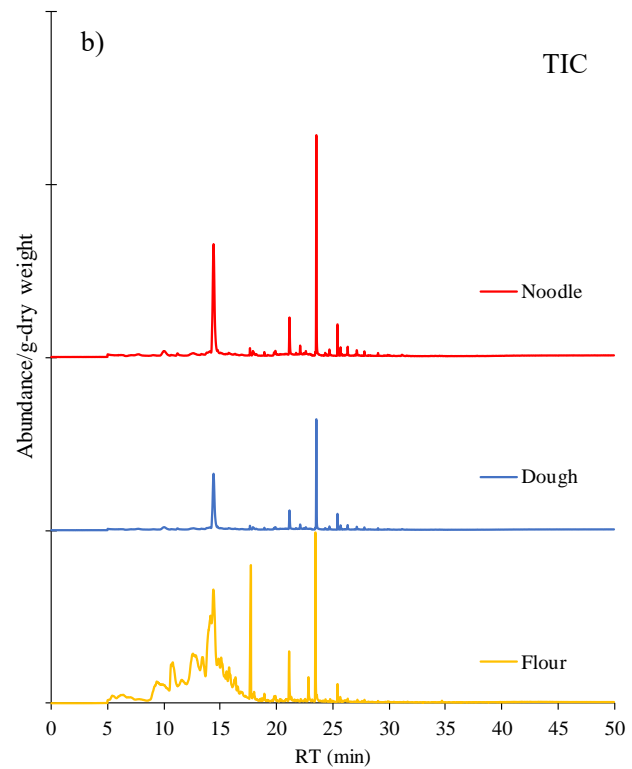
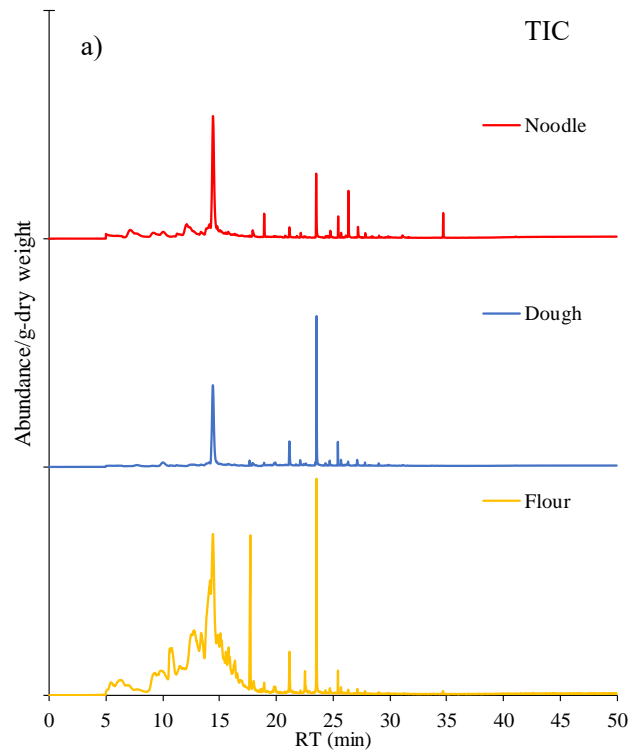


図 S2-1 ASW の TIC クロマトグラム

a) 1 等粉, b) 2 等粉

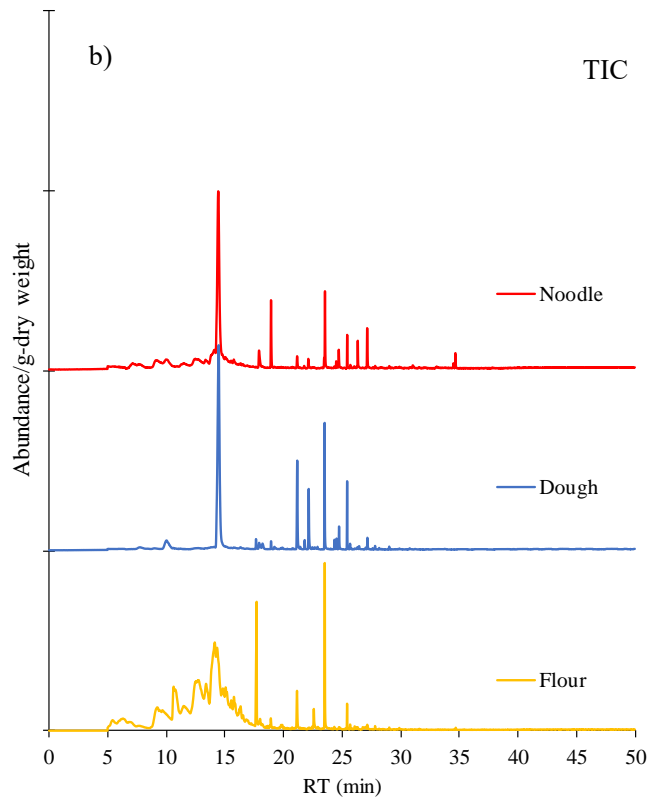
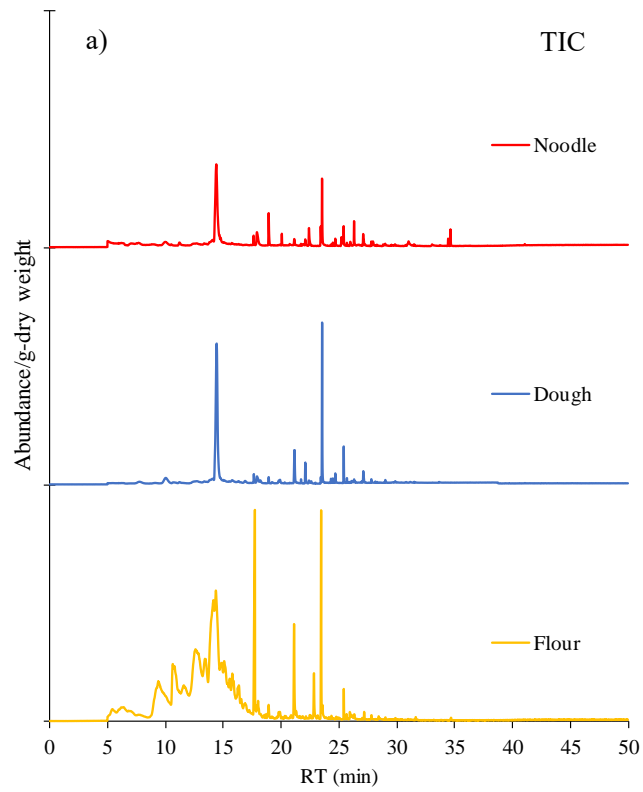


図 S2-2 農林 61 号の TIC クロマトグラム

a) 1 等粉, b) 2 等粉

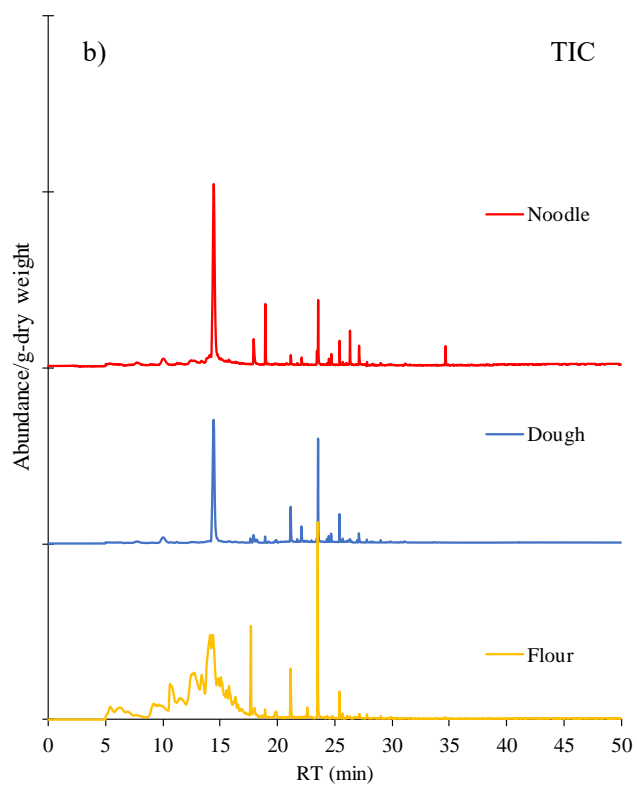
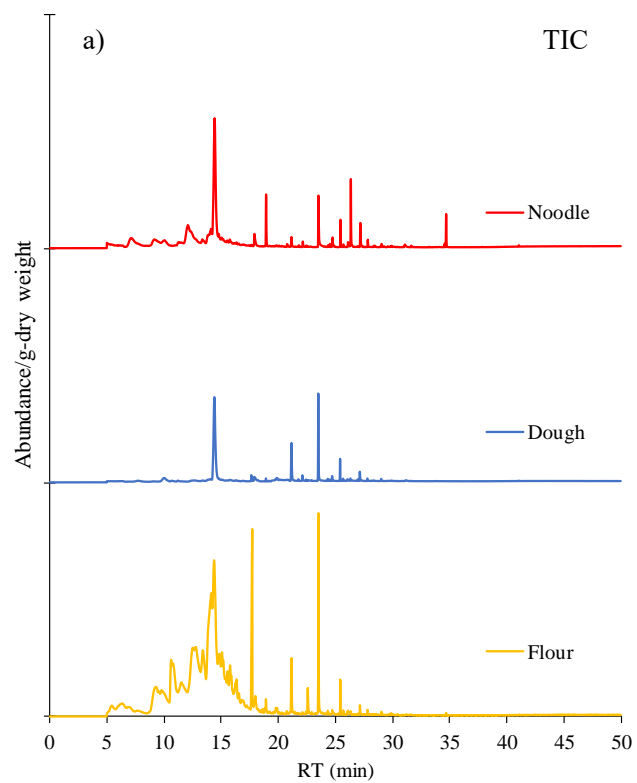


図 S2-3 さとのそらの TIC クロマトグラム

a) 1等粉, b) 2等粉

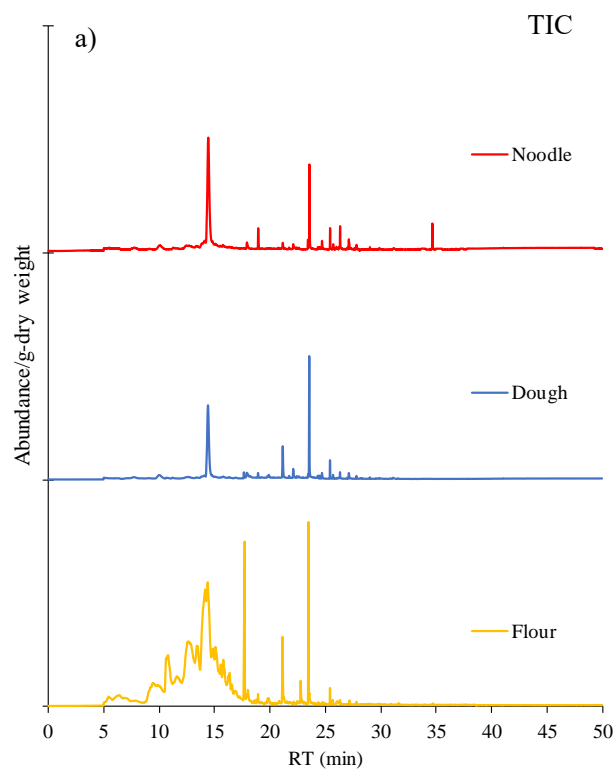


図 S2-4 あやひかりの TIC クロマトグラム

a) 1 等粉

表 S2-1 小麦粉における揮発性成分の TI 面積値一覧 (Mean±SD; ×10⁴; n=3)

No.	N61		Sato		ASW		Aya
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st
1	479 ± 136	882 ± 184	655 ± 62	1092 ± 127	832 ± 76	625 ± 140	485 ± 110
2	1143 ± 63	1035 ± 34	975 ± 66	934 ± 48	1109 ± 28	1046 ± 24	1163 ± 41
3	2856 ± 231	2063 ± 77	4469 ± 122	3367 ± 128	4526 ± 73	4096 ± 128	2955 ± 64
4	2362 ± 61	2543 ± 52	2589 ± 51	2194 ± 41	2162 ± 321	2489 ± 117	2325 ± 127
5	11533 ± 946	6446 ± 84	21253 ± 524	9538 ± 162	25117 ± 86	22747 ± 319	11775 ± 149
6	390 ± 30	257 ± 1	474 ± 9	389 ± 7	256 ± 11	245 ± 18	318 ± 5
7	2068 ± 217	1402 ± 25	1700 ± 76	1113 ± 166	1551 ± 115	1849 ± 70	1450 ± 58
8	399 ± 37	261 ± 16	373 ± 75	235 ± 26	141 ± 9	337 ± 18	309 ± 32
9	233 ± 19	138 ± 31	249 ± 18	149 ± 30	230 ± 18	230 ± 22	191 ± 23
10	680 ± 176	1658 ± 103	435 ± 28	886 ± 24	459 ± 62	379 ± 50	380 ± 27
11	3238 ± 259	3239 ± 45	3442 ± 28	2736 ± 45	2502 ± 33	2383 ± 31	2437 ± 37
12	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
13	436 ± 3	866 ± 321	900 ± 21	1422 ± 18	119 ± 39	419 ± 22	360 ± 43
14	1331 ± 134	918 ± 25	1028 ± 24	1574 ± 17	1224 ± 47	1469 ± 34	1050 ± 34
15	24 ± 1	22 ± 0	25 ± 1	25 ± 1	27 ± 3	27 ± 1	20 ± 1
16	21 ± 3	19 ± 2	29 ± 6	12 ± 1	22 ± 4	34 ± 8	24 ± 5
17	176 ± 35	229 ± 47	305 ± 58	226 ± 4	416 ± 16	528 ± 9	300 ± 6
18	9217 ± 1484	7405 ± 1448	8002 ± 1482	8033 ± 75	6541 ± 1398	7008 ± 1412	7164 ± 1451
19	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
20	53 ± 14	48 ± 15	51 ± 16	41 ± 8	51 ± 16	55 ± 14	46 ± 15
21	109 ± 16	108 ± 3	115 ± 10	80 ± 22	213 ± 7	181 ± 15	105 ± 14
22	256 ± 96	139 ± 27	149 ± 43	141 ± 34	146 ± 51	90 ± 28	149 ± 32
23	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
24	2520 ± 288	1324 ± 84	1590 ± 163	798 ± 111	1506 ± 162	1786 ± 428	1282 ± 264
25	113 ± 21	66 ± 7	154 ± 15	72 ± 9	54 ± 8	56 ± 4	73 ± 10
26	17420 ± 2165	18993 ± 143	17110 ± 206	20591 ± 3428	20277 ± 176	21859 ± 249	15658 ± 383
27	36 ± 5	31 ± 1	29 ± 1	33 ± 3	28 ± 1	34 ± 0	25 ± 1
28	577 ± 82	604 ± 46	771 ± 26	702 ± 18	685 ± 45	600 ± 22	456 ± 14
29	215 ± 53	194 ± 13	288 ± 54	170 ± 16	379 ± 29	292 ± 60	207 ± 15
30	2946 ± 241	3362 ± 13	3670 ± 36	3696 ± 54	2531 ± 40	2463 ± 67	1651 ± 114
31	432 ± 43	509 ± 14	342 ± 12	546 ± 11	527 ± 25	589 ± 1	377 ± 25
32	28 ± 1	46 ± 2	18 ± 0	27 ± 1	44 ± 6	57 ± 5	23 ± 2
33	7298 ± 1364	6511 ± 94	5421 ± 1724	2825 ± 2372	1379 ± 1008	1200 ± 612	3797 ± 895
34	77 ± 17	44 ± 5	118 ± 10	39 ± 8	30 ± 4	37 ± 5	35 ± 7
35	501 ± 132	342 ± 32	407 ± 21	376 ± 46	582 ± 66	517 ± 37	521 ± 79
36	13 ± 4	10 ± 3	13 ± 3	22 ± 6	34 ± 6	42 ± 10	7 ± 1
37	52 ± 20	77 ± 28	54 ± 10	66 ± 4	52 ± 3	51 ± 3	42 ± 5
38	145 ± 27	182 ± 12	86 ± 13	60 ± 2	44 ± 6	35 ± 2	51 ± 2
39	399 ± 62	310 ± 16	547 ± 29	352 ± 15	234 ± 68	172 ± 7	210 ± 18
40	412 ± 41	147 ± 10	317 ± 10	133 ± 7	175 ± 5	154 ± 1	272 ± 7
41	347 ± 51	358 ± 18	369 ± 24	486 ± 12	236 ± 3	267 ± 10	268 ± 22
42	82 ± 24	87 ± 7	55 ± 17	45 ± 3	58 ± 1	62 ± 7	40 ± 11
43	11 ± 2	9 ± 1	17 ± 1	10 ± 3	6 ± 1	5 ± 0	6 ± 0
44	13 ± 2	12 ± 1	16 ± 4	18 ± 4	10 ± 2	8 ± 2	8 ± 1
45	146 ± 8	159 ± 9	151 ± 26	226 ± 16	116 ± 22	99 ± 7	90 ± 8
46	17 ± 2	13 ± 3	8 ± 2	14 ± 2	4 ± 1	6 ± 2	16 ± 1
47	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
48	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
49	279 ± 26	304 ± 3	363 ± 50	388 ± 38	132 ± 6	228 ± 47	262 ± 17
50	2 ± 0	1 ± 0	1 ± 0	2 ± 0	2 ± 0	3 ± 1	2 ± 0

表 S2-2 生地における揮発性成分の TI 面積値一覧 (Mean±SD; ×10⁴; n=3)

No.	N61		Sato		ASW		Aya
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st
1	7 ± 1	11 ± 3	8 ± 1	13 ± 1	11 ± 1	11 ± 2	8 ± 2
2	1182 ± 159	1592 ± 122	627 ± 6	1230 ± 55	778 ± 33	701 ± 144	934 ± 18
3	7086 ± 817	13265 ± 882	4670 ± 206	9584 ± 495	4729 ± 78	4576 ± 565	4385 ± 408
4	33 ± 5	42 ± 7	27 ± 7	28 ± 2	34 ± 13	34 ± 13	37 ± 7
5	43496 ± 4988	77472 ± 4562	25760 ± 998	51853 ± 2514	25513 ± 567	24728 ± 3716	22611 ± 2208
6	47 ± 8	96 ± 1	34 ± 5	42 ± 5	44 ± 0	38 ± 5	38 ± 2
7	71 ± 18	65 ± 16	46 ± 6	40 ± 10	44 ± 8	40 ± 9	57 ± 17
8	784 ± 22	1235 ± 91	482 ± 7	1502 ± 125	428 ± 22	450 ± 46	499 ± 69
9	1053 ± 123	1040 ± 23	890 ± 43	1154 ± 67	541 ± 10	501 ± 54	745 ± 95
10	1482 ± 135	4341 ± 349	663 ± 40	2589 ± 175	489 ± 12	622 ± 56	877 ± 53
11	1616 ± 126	2848 ± 101	837 ± 47	2315 ± 119	720 ± 20	751 ± 117	1290 ± 48
12	88 ± 8	225 ± 8	45 ± 6	121 ± 6	25 ± 4	31 ± 5	50 ± 1
13	521 ± 9	299 ± 15	357 ± 24	515 ± 18	437 ± 11	516 ± 77	395 ± 19
14	673 ± 40	413 ± 22	511 ± 48	702 ± 12	591 ± 23	712 ± 77	614 ± 25
15	16 ± 3	21 ± 1	9 ± 2	14 ± 1	16 ± 2	16 ± 2	12 ± 2
16	11 ± 2	16 ± 1	8 ± 0	10 ± 0	10 ± 1	9 ± 2	7 ± 1
17	68 ± 3	61 ± 2	99 ± 15	55 ± 2	90 ± 0	278 ± 23	51 ± 0
18	5198 ± 878	10417 ± 3363	3691 ± 1203	7681 ± 1769	3114 ± 584	4019 ± 794	4559 ± 320
19	1052 ± 214	2403 ± 540	366 ± 77	1254 ± 380	314 ± 65	363 ± 97	577 ± 153
20	21 ± 4	18 ± 5	13 ± 1	15 ± 2	18 ± 5	17 ± 2	13 ± 3
21	1552 ± 363	4136 ± 918	401 ± 114	1410 ± 119	354 ± 67	387 ± 49	608 ± 129
22	199 ± 77	112 ± 37	88 ± 21	87 ± 14	80 ± 10	72 ± 3	99 ± 7
23	68 ± 21	126 ± 46	441 ± 123	95 ± 15	59 ± 19	231 ± 44	60 ± 18
24	192 ± 46	141 ± 21	102 ± 18	107 ± 39	112 ± 33	91 ± 23	112 ± 33
25	65 ± 12	50 ± 1	62 ± 3	52 ± 3	34 ± 1	30 ± 2	36 ± 3
26	12047 ± 409	12955 ± 218	7238 ± 339	11215 ± 325	11765 ± 1384	12440 ± 1027	9463 ± 1345
27	27 ± 1	22 ± 2	17 ± 2	19 ± 2	21 ± 1	22 ± 0	17 ± 2
28	907 ± 78	2467 ± 281	581 ± 86	864 ± 30	475 ± 107	420 ± 48	516 ± 25
29	808 ± 128	2143 ± 165	462 ± 56	887 ± 23	365 ± 59	357 ± 28	479 ± 28
30	4447 ± 537	9648 ± 701	2840 ± 257	4372 ± 159	2817 ± 105	2786 ± 192	2330 ± 122
31	394 ± 26	588 ± 4	215 ± 14	377 ± 17	499 ± 10	525 ± 53	351 ± 9
32	19 ± 1	25 ± 2	8 ± 1	11 ± 1	28 ± 0	35 ± 3	13 ± 1
33	1312 ± 1094	1536 ± 1028	1026 ± 603	991 ± 326	835 ± 458	930 ± 241	809 ± 329
34	52 ± 8	40 ± 6	55 ± 4	37 ± 7	34 ± 7	25 ± 0	38 ± 3
35	740 ± 260	487 ± 90	346 ± 29	626 ± 82	808 ± 195	839 ± 64	1034 ± 145
36	76 ± 15	185 ± 20	26 ± 3	85 ± 4	38 ± 4	47 ± 3	33 ± 4
37	249 ± 17	241 ± 14	316 ± 79	789 ± 134	139 ± 38	142 ± 17	246 ± 58
38	93 ± 19	187 ± 13	44 ± 8	49 ± 12	26 ± 3	24 ± 5	34 ± 1
39	700 ± 52	940 ± 65	689 ± 37	724 ± 64	366 ± 56	297 ± 25	419 ± 18
40	560 ± 15	494 ± 16	243 ± 18	297 ± 15	164 ± 11	149 ± 19	156 ± 11
41	296 ± 26	379 ± 9	243 ± 16	317 ± 8	272 ± 4	297 ± 32	253 ± 2
42	137 ± 19	250 ± 39	78 ± 27	81 ± 28	59 ± 15	51 ± 4	53 ± 10
43	40 ± 1	53 ± 7	46 ± 5	56 ± 9	23 ± 7	16 ± 3	22 ± 4
44	16 ± 1	20 ± 1	12 ± 1	15 ± 4	11 ± 4	14 ± 5	7 ± 1
45	128 ± 23	133 ± 13	58 ± 12	104 ± 16	104 ± 12	54 ± 18	68 ± 1
46	219 ± 27	517 ± 111	82 ± 5	193 ± 67	73 ± 27	23 ± 3	95 ± 31
47	4 ± 0	29 ± 5	19 ± 1	12 ± 2	4 ± 2	0 ± 0	5 ± 3
48	10 ± 2	99 ± 12	44 ± 8	7 ± 0	2 ± 1	0 ± 0	4 ± 3
49	263 ± 87	210 ± 78	144 ± 2	143 ± 64	195 ± 110	124 ± 94	123 ± 49
50	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	5 ± 1	4 ± 1	3 ± 1

表 S2-3 ゆで麺における揮発性成分の TI 面積値一覧 (Mean±SD; ×10⁴; n=3)

No.	N61		Sato		ASW		Aya
	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st
1	27 ± 2	46 ± 7	52 ± 3	38 ± 2	34 ± 2	29 ± 4	31 ± 3
2	1342 ± 19	2571 ± 265	999 ± 32	1982 ± 161	1500 ± 20	1080 ± 63	1028 ± 17
3	5003 ± 138	8862 ± 682	4439 ± 256	9181 ± 271	4623 ± 59	4521 ± 241	3887 ± 158
4	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
5	35473 ± 995	58535 ± 3043	30093 ± 1698	60097 ± 2967	29566 ± 387	28832 ± 1404	21404 ± 627
6	230 ± 13	343 ± 1	282 ± 10	307 ± 10	222 ± 10	189 ± 5	188 ± 7
7	3 ± 0	3 ± 0	4 ± 0	3 ± 0	4 ± 1	0 ± 0	4 ± 1
8	1996 ± 51	3326 ± 204	1582 ± 88	5033 ± 296	855 ± 30	955 ± 21	1337 ± 15
9	925 ± 24	1739 ± 24	845 ± 60	1542 ± 178	347 ± 14	447 ± 92	1426 ± 66
10	264 ± 13	728 ± 81	149 ± 12	453 ± 19	128 ± 10	126 ± 10	142 ± 8
11	12113 ± 622	20091 ± 345	11404 ± 514	19264 ± 163	5326 ± 235	5349 ± 250	8163 ± 164
12	39 ± 4	109 ± 14	33 ± 1	65 ± 4	31 ± 1	26 ± 5	25 ± 3
13	103 ± 9	123 ± 20	86 ± 3	133 ± 8	88 ± 6	92 ± 10	68 ± 8
14	120 ± 9	134 ± 6	98 ± 6	183 ± 26	110 ± 5	116 ± 14	104 ± 3
15	11 ± 1	12 ± 0	8 ± 0	8 ± 1	9 ± 1	7 ± 1	6 ± 1
16	55 ± 3	27 ± 1	84 ± 2	32 ± 3	48 ± 15	22 ± 2	32 ± 2
17	124 ± 4	72 ± 1	118 ± 3	82 ± 5	141 ± 3	61 ± 3	57 ± 16
18	1499 ± 90	1560 ± 63	1039 ± 47	1344 ± 66	980 ± 61	692 ± 26	862 ± 380
19	296 ± 8	557 ± 15	303 ± 16	462 ± 6	320 ± 13	297 ± 16	386 ± 9
20	13 ± 2	9 ± 1	17 ± 1	6 ± 0	14 ± 2	6 ± 1	9 ± 0
21	412 ± 23	722 ± 138	283 ± 19	467 ± 88	304 ± 67	302 ± 64	346 ± 17
22	91 ± 3	72 ± 22	84 ± 2	62 ± 7	73 ± 5	84 ± 10	150 ± 16
23	55 ± 11	44 ± 7	27 ± 2	67 ± 7	5 ± 0	17 ± 5	13 ± 4
24	55 ± 14	53 ± 6	51 ± 3	40 ± 1	42 ± 15	41 ± 6	74 ± 3
25	169 ± 12	114 ± 4	346 ± 15	175 ± 11	134 ± 29	93 ± 6	204 ± 9
26	4779 ± 653	7132 ± 310	3962 ± 56	5928 ± 294	5420 ± 783	5645 ± 460	4730 ± 261
27	23 ± 1	16 ± 1	20 ± 1	19 ± 2	19 ± 0	18 ± 1	15 ± 0
28	347 ± 29	421 ± 10	345 ± 26	397 ± 28	364 ± 11	385 ± 48	245 ± 15
29	842 ± 28	1602 ± 34	654 ± 45	957 ± 36	520 ± 17	527 ± 64	493 ± 15
30	2600 ± 113	3907 ± 147	2638 ± 106	2854 ± 153	2017 ± 50	1973 ± 154	1567 ± 156
31	254 ± 5	292 ± 9	208 ± 7	268 ± 13	349 ± 8	334 ± 17	218 ± 15
32	7 ± 1	12 ± 1	5 ± 0	6 ± 1	12 ± 1	12 ± 2	7 ± 0
33	495 ± 43	496 ± 117	449 ± 40	502 ± 13	480 ± 37	632 ± 207	1057 ± 469
34	137 ± 12	85 ± 5	203 ± 8	100 ± 5	98 ± 12	108 ± 18	150 ± 15
35	7638 ± 1246	4338 ± 141	11068 ± 1677	5479 ± 425	7438 ± 1207	4647 ± 1514	2950 ± 509
36	90 ± 4	159 ± 13	58 ± 6	110 ± 2	41 ± 7	61 ± 22	42 ± 4
37	102 ± 27	133 ± 27	69 ± 8	212 ± 12	53 ± 3	125 ± 24	135 ± 29
38	15 ± 4	9 ± 2	8 ± 1	7 ± 1	5 ± 1	5 ± 2	7 ± 3
39	1447 ± 20	2866 ± 241	1260 ± 100	1458 ± 54	532 ± 27	565 ± 74	653 ± 42
40	529 ± 11	731 ± 10	469 ± 14	526 ± 31	484 ± 21	484 ± 2	549 ± 31
41	279 ± 13	219 ± 15	498 ± 14	372 ± 24	334 ± 15	306 ± 12	290 ± 6
42	51 ± 12	55 ± 7	24 ± 3	19 ± 2	26 ± 3	17 ± 1	14 ± 3
43	50 ± 1	93 ± 4	51 ± 5	85 ± 3	26 ± 1	30 ± 7	26 ± 5
44	8 ± 1	13 ± 1	16 ± 1	16 ± 2	19 ± 3	12 ± 4	10 ± 4
45	66 ± 4	119 ± 14	62 ± 13	118 ± 10	77 ± 9	136 ± 10	116 ± 13
46	172 ± 2	270 ± 31	127 ± 25	54 ± 7	72 ± 6	20 ± 3	94 ± 2
47	0 ± 0	51 ± 14	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	7 ± 3
48	29 ± 7	565 ± 89	14 ± 1	11 ± 5	0 ± 0	4 ± 1	2 ± 1
49	131 ± 27	62 ± 13	99 ± 27	55 ± 4	53 ± 6	62 ± 20	211 ± 115
50	8 ± 3	10 ± 1	13 ± 3	10 ± 0	10 ± 2	7 ± 1	5 ± 1

第 3 章

LOX 活性の品種間差と揮発性成分生成への影響

3.1 緒言

第2章では、麵の加工工程における揮発性成分の変化について、商用粉を用いて分析を行った。PCA解析の結果、炭化水素類やアルコール類が小麦粉へ寄与しているが、加水を行うことにより主に寄与している化合物がアルデヒド類やケトン類に変化した。この変化は内在性の LOX による不飽和脂肪酸の酵素的な酸化により進行していることが示唆され、この変化が農林61号2等粉において最も大きい結果となった。加水時のこれらの変化がゆで麵の揮発性成分にも反映されており、GC/MSによる測定で農林61号2等粉のゆで麵はアルデヒド類やケトン類などのピーク面積値が大きい結果となった。

商用の小麦粉の等級というのは、灰分の値により決定されており、1等粉(0.3~0.4%)より2等粉(0.5%前後)の方が高い(表1-1)。小麦粉の灰分は、品種間差はあるものの、小麦粒としておおよそ2%前後であり(Tokatlidis *et al.*, 2004)、小麦粒の内側から外側になるに従い増加することが知られている(Elieser and Arthur, 2011)。さらに、デュラム小麦において LOX 活性は主に外皮近傍に分布していることが知られており(Borrelli *et al.*, 2008)、普通小麦においても、灰分を指標とすると同様の傾向が示唆されている(Rani *et al.*, 2001)。

小麦の製粉の目的とは、小麦粒の外皮部分と胚乳部分を分けることである。様々な種類のロールとサイズの異なるふるいにより粉が分けられ、分けられた粉を上がり粉(ストリーム粉)と呼ぶ。Bühler社のラボラトリーミル(図3-1)では6種類のストリーム粉が生成され、それぞれタンパク質量や灰分量、脂質量、脂肪酸組成(Prabhasankar *et al.*, 2000)および酵素活性(Rani *et al.*, 2001)が異なっている。商用の小麦粉は、製粉工場数十以上のロールやふるいの組み合わせにより発生する数十~数百のストリーム粉を目的に合わせて組み合わせで作製される。

第2章で用いた商用粉では揮発性成分生成へ LOX の関与が示唆されたが、灰分の高い2等粉と低い1等粉の比較となってしまう、揮発性成分生成に対して LOX 活性や灰分値がどのように影響しているか議論できなかった。そこで第3章では、灰分含有量の異なる数種類の粉を用いることで、より詳細にこれらの関係性について議論を行う。

3.2 材料と方法

3.2.1 実験材料

本研究では、中間質小麦である農林 61 号、さとのそら、あやひかり、および新しく開発された系統である関東 139 号の 3 品種 1 系統を用いた。これらの小麦品種は農業・食品産業技術総合研究機構 次世代作物開発研究センター(茨城県つくば市)の同一圃場において栽培されたものを使用した。

3.2.2 製粉

各小麦粒は夾雑物を除去後、水分が 14.5%となるよう加水し、次世代作物開発研究センター保有の Bühler 社製のラボラトリーミル MLU-202(図 3-1)により製粉し、ストリーム粉と小ぶすま(Sh)および大ぶすまを得た。ストリーム粉はそれぞれ、ブレイキロールからブレイキ粉(1B, 2B, 3B)とスムーズロールからミドリング粉(1M, 2M, 3M)の計 6 種類である(図 3-2)。これら 6 種類のストリーム粉と小ぶすまを GC/MS による揮発性成分分析に供した。



図 3-1 Bühler 社製のラボラトリーミル MLU-202

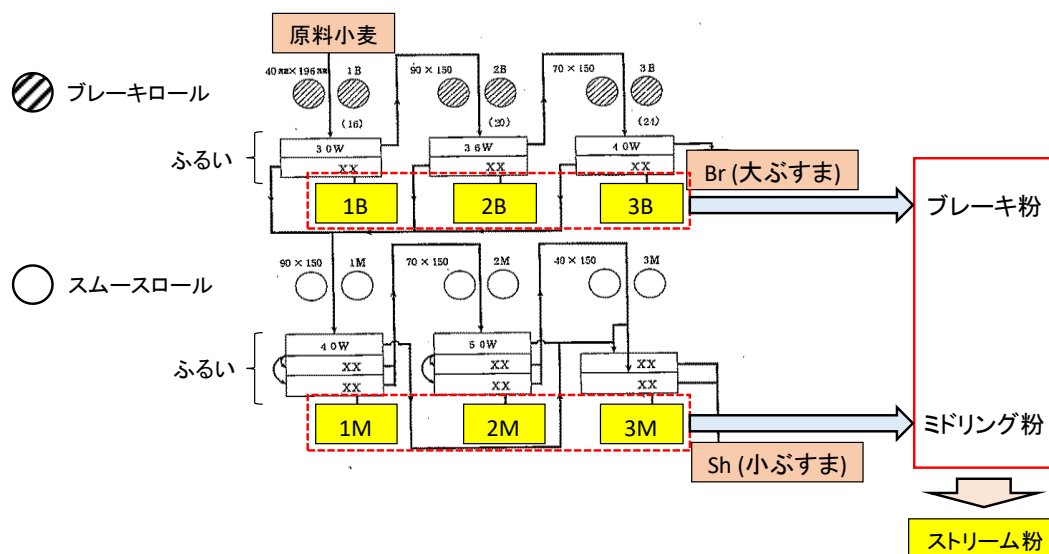


図 3-2 ラボラトリーミルによる製粉工程の概要図(長尾, 2011 より一部改変)

水分, タンパク質, 灰分, 脂質の測定は 2 章の 2.2.2 と同じ方法により行った。

3.2.3 脂肪酸組成分析

脂肪酸組成の測定は 2 章の 2.2.3 と同じ方法により行った。

3.2.4 LOX 活性測定

LOX 活性は Lulai ら(1976)の方法により測定した。

2.0 mL のマイクロチューブ中にて小麦粉 150 mg に 4 °C の 1 mM DTT 含有 0.05 M リン酸カリウムバッファー(pH 6.0)を 1.5 mL 加え, 15 分ごとに 30 秒ずつボルテックスミキサーで攪拌しながら 4 °C の水浴上で 1 時間抽出を行った。その後, 4 °C に冷やした遠心分離機にて 15,000 rpm で 15 分間遠心し, 上澄み 1.0 mL を別のチューブに移し, LOX 抽出液とした。これらの LOX 抽出液は測定を行う日に用意した。

リノール酸 0.25 mL を, Tween-20 を 5% 含む 50 mM ホウ酸バッファー(pH 9.0) 5.0 mL へボルテックスミキサーで攪拌しつつ滴下した。そこへ 0.65 mL の 1 M NaOH を加え, 50 mL のホウ酸バッファーを追加後, 蒸留水で 100 mL にメスアップし, これをリノール酸基質溶液とした。リノール酸の最終濃度は 8.0×10^{-3} M となった。

2.9 mL の 50 mM リン酸カリウムバッファー(pH 6.0)に 20 μ L の LOX 抽出液を加え、そこへ 20 μ L の リノール酸基質溶液を加えた。234 nm の吸光度を 3 分間、紫外可視分光光度計(UV-3600, 島津製作所)にて測定した。酵素活性の 1 単位(U)は試料 1 g あたり、波長 234 nm の吸光度を毎分 1.000 増加させる力価とした。一回の抽出操作で一測定分サンプルとした。

3.2.5 揮発性成分測定用の生地調製

生地試料は、ビーカー中で小麦粉、水及び食塩を 100 : 50 : 2 の割合で均一に混捏して調製した。生地熟成時間は加水後 2 時間で統一した。

3.2.6 揮発性成分分析

生地 3.0 g を 20 mL サンプルバイアルにとり、このヘッドスペースの揮発性成分を GC/MS を用いて分析した。一回の生地調製で一測定分のサンプルとした。GC/MS 測定条件、化合物の同定は 2.2.5 と同じ方法で行った。

3.2.7 統計解析

各ストリーム粉と小ぶすまから調製された生地で GC/MS により同定された揮発性成分の乾燥重量換算した TI 面積値を二元配置分散分析(Two way ANOVA)と主成分分析(Principal Component Analysis: PCA)に供した。各種小麦粉の LOX 活性および脂肪酸組成について Tukey の HSD(Honestly Significant Difference)検定に供した。これら統計解析は JMP13.1.0(SAS Institute 製)および R ver. 3.1.3(<http://www.R-project.org>)を用いて行った。

3.3 結果

3.3.1 小麦粉試料

一般成分の分析結果を表 3-1 に示す。すべての品種において小ぶすまの灰分の値が突出して高く、1B, 2B, 1M, 2M, 3M, 3B の順に高くなった。タンパク質や脂質の値の序列も灰分と同様であった。総飽和脂肪酸の割合は灰分の増加と共に減少したのに対し、総不飽和脂肪酸の割合は増加した。

表 3-1 各種ストリーム粉の一般成分および飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の比率

Sample	Moisture (%)	Ash (%) [*]	Protein (%) [*]	Lipid (%) [*]	Saturated FA(%) ^{**}	Unsaturated FA(%) ^{**}	
N61	1B	12.9	0.35	10.4	1.4	35.2	64.8
	2B	12.8	0.40	12.8	1.7	32.8	67.1
	3B	12.4	0.63	13.9	2.1	27.8	71.6
	1M	12.2	0.47	11.3	1.7	29.6	70.2
	2M	12.0	0.58	12.0	1.6	27.2	72.1
	3M	11.9	0.61	11.9	2.3	28.1	71.3
	Sh	11.6	1.38	13.3	3.9	24.2	74.7
	Sato	1B	13.2	0.35	9.0	1.4	37.0
2B		13.1	0.39	11.2	1.7	35.4	64.4
3B		12.8	0.61	12.7	2.4	29.0	70.3
1M		12.6	0.47	11.0	1.9	32.7	67.0
2M		12.5	0.52	11.2	2.2	30.7	68.8
3M		12.4	0.57	11.2	2.5	30.1	69.3
Sh		12.1	1.40	13.0	4.2	24.7	74.1
Aya		1B	13.0	0.35	9.2	1.6	35.8
	2B	12.9	0.38	11.1	1.7	33.2	66.5
	3B	12.5	0.63	12.6	2.4	27.6	71.7
	1M	12.4	0.44	10.9	2.2	31.9	67.8
	2M	12.3	0.49	11.2	2.3	30.4	69.1
	3M	12.4	0.56	11.4	2.5	29.0	70.4
	Sh	11.8	1.79	13.9	4.8	24.7	74.1
	K139	1B	13.3	0.35	8.5	1.6	37.7
2B		13.2	0.38	10.7	1.7	35.5	64.3
3B		12.9	0.68	12.5	2.5	29.6	69.7
1M		12.8	0.46	10.8	2.1	33.6	66.1
2M		12.6	0.58	11.2	2.3	31.7	67.8
3M		12.5	0.68	11.5	2.6	30.6	68.8
Sh		12.1	1.96	13.6	4.6	26.5	72.3

N61,農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号, 1-3B, ブレーキ粉; 1-3M, ミドリング粉; Sh, 小ぶすま; FA, 脂肪酸。*: 水分 13.5%換算。**: 脂肪酸メチルエステル換算。

脂肪酸組成と灰分の相関を図 3-3 に示した。オレイン酸(C18:1, 図 3-3c)と α -リノレン酸(C18:3, 図 3-3e)の比率は灰分値の上昇に従って増加する傾向にあり、パルミチン酸(C16:0, 図 3-3a)の比率は灰分値が上昇すると低下する傾向にあった。ステアリン酸(C18:0, 図 3-3b)とリノール酸(C18:2, 図 3-3d)は灰分の値と相関が見られなかった。各ストリーム粉の脂肪酸組成は表 S3-1 に示す。

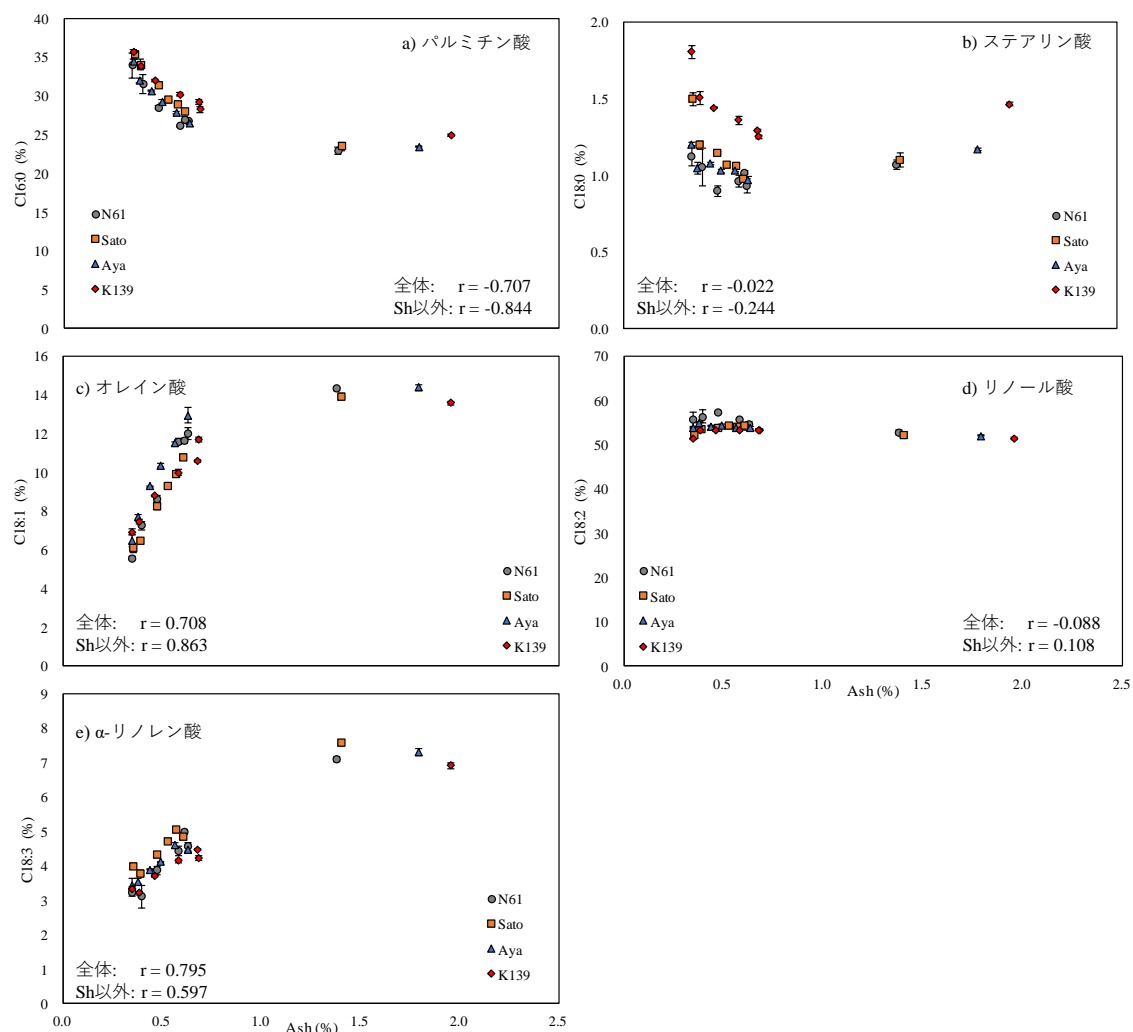


図 3-3 各ストリーム粉の脂肪酸比率と灰分との相関

a) パルミチン酸(C16:0), b) ステアリン酸(C18:0), c) オレイン酸(C18:1), d) リノール酸(C18:2), e) α -リノレン酸(C18:3)。エラーバーは標準偏差を示す(n = 3)。脂肪酸メチルエステル換算。N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号; Sh, 小ぶすま。

各種ストリーム粉の LOX 活性および灰分値との相関を図 3-4 に示す。農林 61 号がすべてのストリーム粉において他の品種より LOX 活性が高いという結果となった($p < 0.01$)。LOX 活性は灰分値と比例関係にあり、その灰分あたりの LOX 活性も農林 61 号が他の品種と比較して約 2 倍高かった(図 3-4b, 図 3-5)。

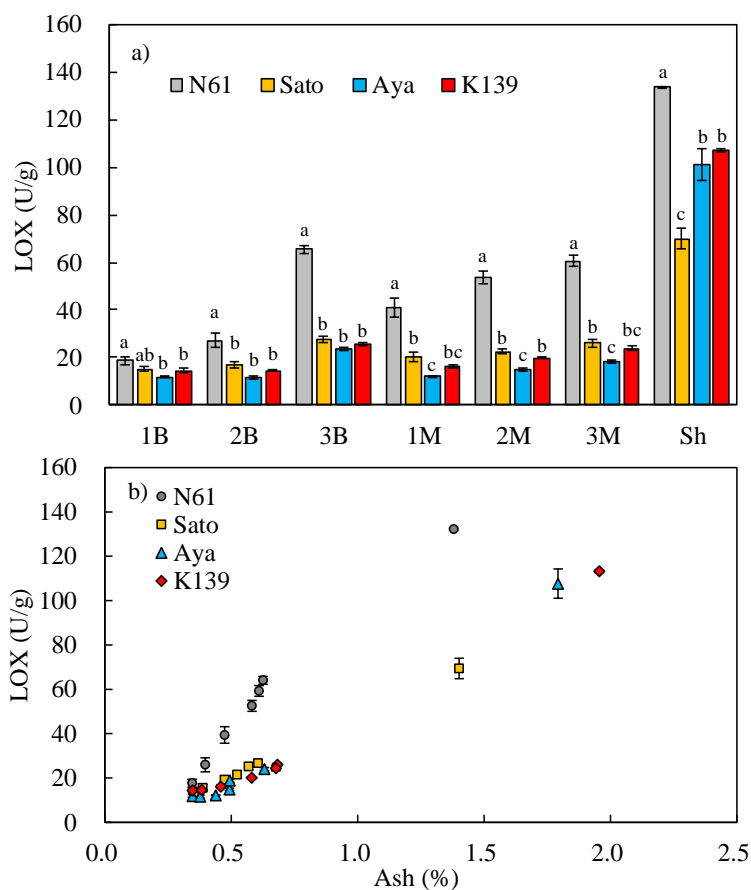


図 3-4 各種ストリーム粉の LOX 活性および灰分含有量と LOX 活性の相関

a) ストリーム毎の活性値の品種間比較, b) 品種毎の灰分値との関係性。エラーバーは標準偏差を示す($n=3$)。グラフ上の異なる文字は有意差があることを示す($p < 0.01$)。N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号。

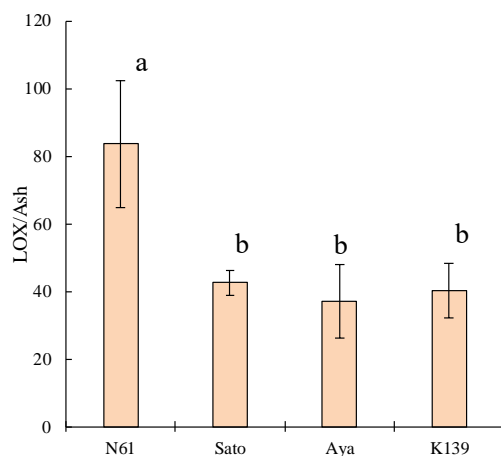


図 3-5 灰分当たりの LOX 活性

エラーバーは標準偏差を示す(n = 21)。グラフ上の異なる文字は有意差があることを示す(p < 0.01)。N61,農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号。

3.3.2 揮発性成分分析

GC/MS による揮発性成分測定の結果(表 3-2), 炭化水素類 4 種類, アルコール類 16 種類, アルデヒド類 17 種類, ケトン類 9 種類, フラン類 3 種類, アミン類 1 種類, 有機酸類 2 種類の計 52 化合物が検出された。本章では以降, 化合物名に表 3-2 の化合物番号を()内に付記する。

表 3-2 GC/MS 測定において同定された化合物一覧

No.	Compound	Target Ion (m/z)	RT(min)	Calculated Kovats RI	Kovats RI from literature ^{a,b,c,d}	Two way ANOVA		
						Cultivar	Fraction	C*F
1	Octane	114	5.45	800	800	***	***	NS
2	3-Methylbutanal	44	7.74	916	912	***	***	***
3	Pentanal	44	10.09	987	979	***	***	***
4	Decane	142	10.82	1009	1000	***	***	NS
5	Hexanal	44	14.48	1114	1094	***	***	***
6	2-Butylfuran	81	16.07	1156	1123	***	***	***
7	Dodecane	170	17.71	1201	1200	***	***	NS
8	Heptanal	70	17.97	1209	1197	***	***	***
9	2-Heptanone	43	18.05	1211	1202	***	***	NS
10	1-Penten-3-ol	57	18.27	1218	1204	***	***	***
11	2-Pentylfuran	81	18.99	1239	1240	***	***	***
12	(E)-2-Hexenal	42	19.27	1248	1247	***	***	*
13	2-Methyl-1-butanol	57	19.85	1265	1227	***	***	***
14	3-Methyl-1-butanol	55	19.97	1269	1247	***	***	***
15	3-Octanone	72	20.04	1271	1266	***	***	***
16	Octanal	84	20.95	1298	1300	***	***	***
17	2-Octanone	128	21.01	1300	1297	NS	***	NS
18	1-Pentanol	42	21.10	1303	1280	***	***	***
19	3-Heptanol	59	21.87	1330	1306	***	***	***
20	2,3-Octanedione	43	21.98	1335	1342	***	***	*
21	(E)-2-Heptenal	83	22.13	1340	1318	***	***	***
22	6-Methyl-5-hepten-2-one	108	22.62	1357	1342	***	***	NS
23	(E)-2-Penten-1-ol	57	22.67	1359	1321	***	***	***
24	Tetradecane	85	23.38	1384	1400	***	***	NS
25	1-Hexanol	55	23.53	1389	1359	***	***	***
26	Nonanal	98	23.75	1397	1400	***	***	*
27	3-Octanol	59	24.19	1414	1401	***	***	***
28	(E)-3-Octen-2-one	55	24.37	1422	1388	***	***	***
29	(E)-2-Octenal	70	24.75	1437	1408	***	***	***
30	1-Octen-3-ol	57	25.42	1463	1456	***	***	***
31	1-Heptanol	70	25.70	1474	1467	***	***	***
32	6-Methyl-5-hepten-2-ol	95	25.84	1480	1488	NS	***	*
33	Acetic acid	60	25.93	1484	1477	***	NS	NS
34	Furfural	96	25.95	1485	1485	***	***	***
35	Decanal	128	26.33	1500	1502	NS	***	***
36	2-Ethyl-1-hexanol	57	26.40	1503	1515	***	***	NS
37	(E,E)-2,4-Heptadienal	81	26.45	1505	1497	***	***	***
38	Pyrrrole	67	26.98	1528	1526	***	***	***
39	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one	95	27.01	1530	1529	***	***	***
40	Benzaldehyde	77	27.17	1536	1529	***	***	***
41	(E)-2-Nonenal	70	27.32	1543	1527	***	***	*
42	1-Octanol	56	27.84	1565	1565	***	***	***
43	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	95	28.20	1581	1569	***	***	*
44	(E,Z)-2,6-Nonadienal	70	28.26	1584	1575	***	***	NS
45	(E)-2-Octen-1-ol	71	29.06	1620	1618	***	***	***
46	1-Nonanol	56	29.90	1660	1666	***	***	***
47	Acetophenone	105	29.94	1662	1671	NS	**	NS
48	(E,E)-2,4-Nonadienal	81	30.81	1703	1708	*	***	***
49	(E,Z)-2,4-Decadienal	81	32.01	1765	1758	NS	**	NS
50	(E,E)-2,4-Decadienal	81	33.01	1816	1819	NS	NS	NS
51	Hexanoic acid	60	33.78	1856	1849	**	NS	NS
52	Benzyl alcohol	108	34.27	1881	1886	*	***	***

a: www.chemspider.com, b: www.flavornet.org, c: www.pherobase.com, d: webbook.nist.gov

NS: Not Significant, *: p<0.05, **: p<0.01, ***: p<0.001

3.3.3 同定された揮発性成分の PCA 結果

ストリーム粉と小ぶすまの TI 面積値を PCA に供した結果、84 主成分が算出され、PC1 と PC2 でそれぞれ 61.2%と 9.3%の寄与率を示し、PC2 までの積算寄与率は 70.5%となった。

PC1 と PC2 をプロットした結果を図 3-6 に示す。全ての品種の小ぶすまは他のストリーム粉と比較して高い PC1 の値を示しており、他のストリーム粉はスコアプロットの PC1 の負側にまとまってプロットされた(図 3-6a)。ローディングプロットにおいて(*E*)-2-octen-1-ol (45)以外の化合物が PC1 で正の値でプロットされており(図 3-6b)、小ぶすまへの寄与が高いことが示された。小ぶすま以外のストリーム粉は 1B が低い PC1 と高い PC2 を示し、3M が PC1 の値が 0 前後となっており、この序列は灰分の値と同様であった。また、あやひかりのみ PC2 の値が他の品種と比較して低い傾向にあった。灰分の値について PC1 とプロットしたところ(図 3-6c)、全ての品種で高い相関関係が確認された。

しかし、小ぶすまの灰分は、ストリーム粉と比較して高いため、PCA の結果が小ぶすまに大きく影響される結果となった。よって、小ぶすまを除いたストリーム粉のみの TI 面積値を再度 PCA に供した。その結果、72 主成分が算出された(図 3-7)。

PC1 と PC2 の寄与率はそれぞれ 43.7%と 11.5%であり、PC2 までの積算寄与率は 55.2%となった。

スコアプロットの PC1(図 3-7a)では、ストリーム粉の中で 1B と 2B が負の値を示し、1M と 2M が縦軸付近に、3B と 3M が正の値を示した。そして、小ぶすまを含む PCA 結果と同様に、PC1 と灰分値の間に相関関係が確認された(図 3-7d)。農林 61 号の 3B, 2M, 3M は他の品種と比較して高い PC1 の値を示した。小ぶすまを含む PCA(図 3-6)の結果同様に、全体の約 82.7%の化合物がローディングプロットで正の値を示しており(図 3-7c)、灰分と正の相関が示唆された。また、図 3-6a と同様に、あやひかりのみ他の品種と比較して低い PC2 の値を示した。

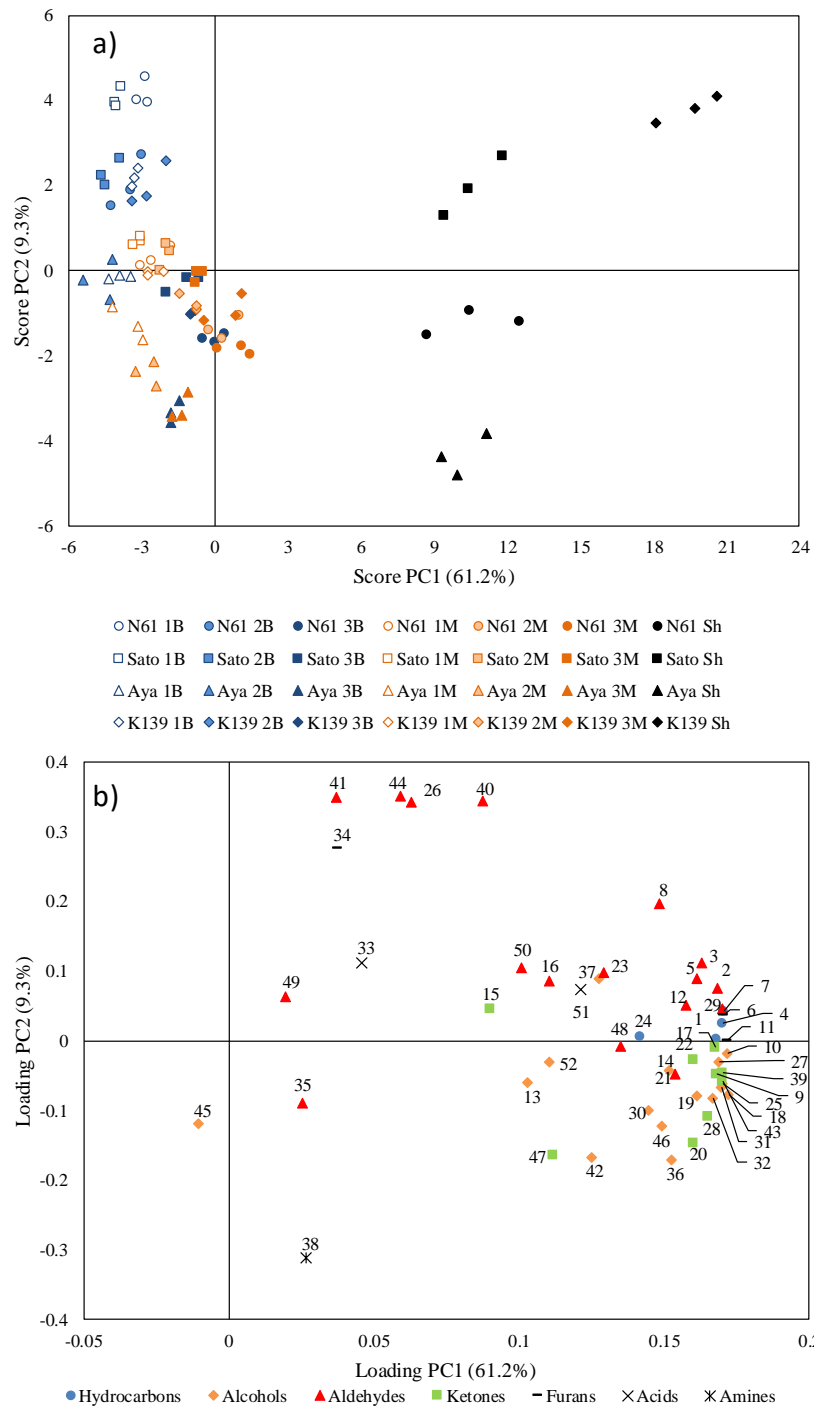


図 3-6 各種ストリーム粉および小ぶすまの PCA 結果 (PC1, PC2)

a) スコアプロット, b) ローディングプロット。n=3。図中の数字は表 3-2 の化合物番号を表す。各 PC の寄与率は、それぞれの軸のカッコ内に示す。N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号, 1-3B, ブレーキ粉; 1-3M, ミドリリング粉; Sh, 小ぶすま。

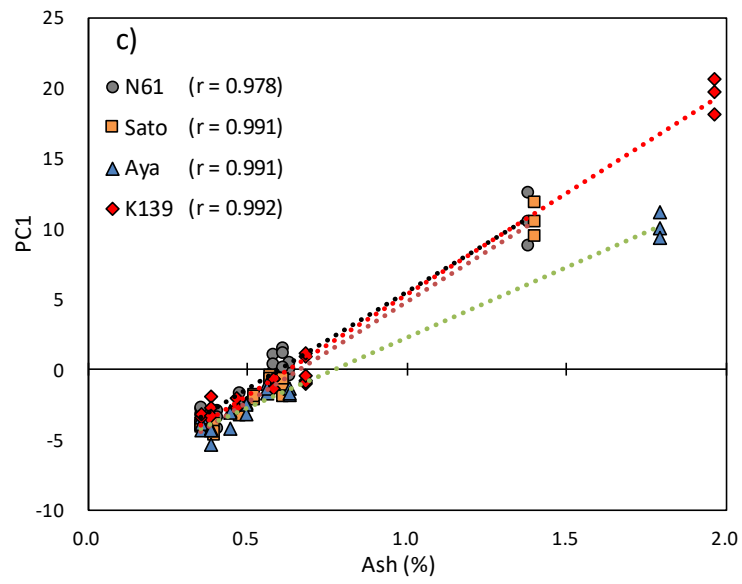


図 3-6 各種ストリーム粉および小ぶすまの PCA 結果 (PC1, PC2) (続き)

c) PC1 と灰分値の関連性。n=3。N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号。

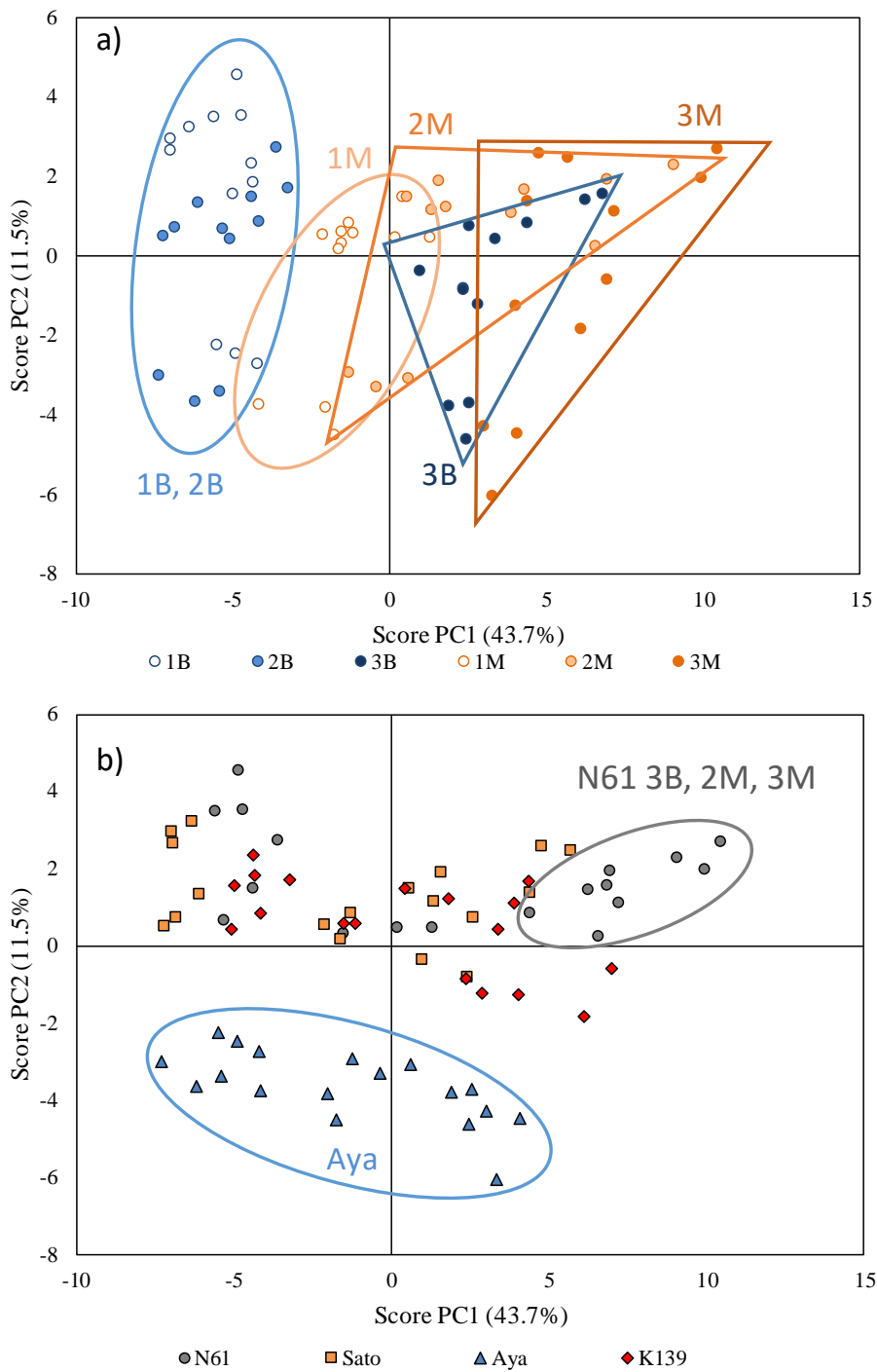


図 3-7 各種ストリーム粉の PCA 結果 (PC1, PC2)

a) 取り口を比較したスコアプロット, b) 品種を比較したスコアプロット。n=3。各 PC の寄与率は、それぞれの軸のカッコ内に示す。N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号, 1-3B, ブレーキ粉; 1-3M, ミドリング粉。

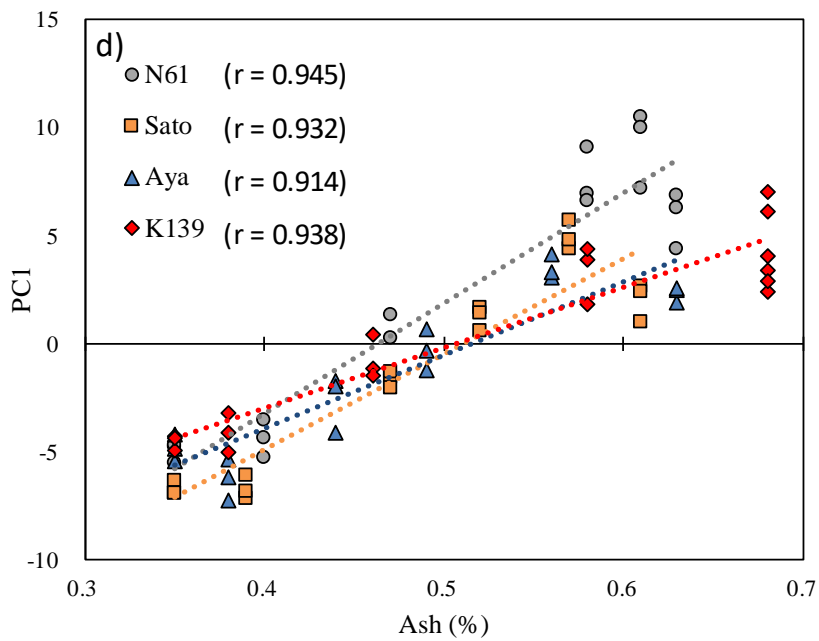
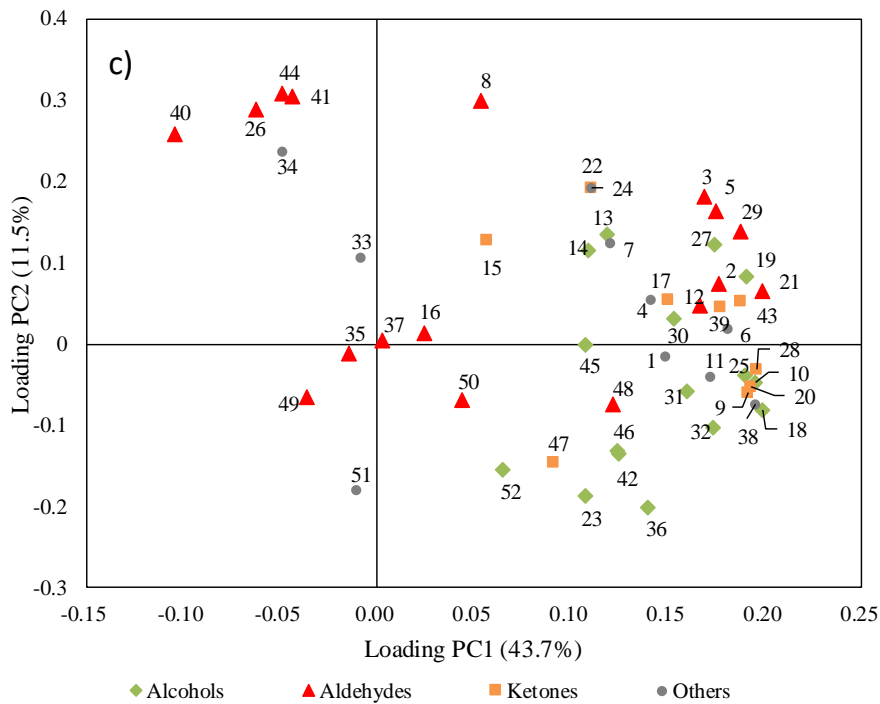


図 3-7 各種ストリーム粉の PCA 結果 (PC1, PC2) (続き)

c) ローディングプロット, d) PC1 と灰分値の関連性。n=3。図中の数字は表 3-2 の化合物番号を表す。各 PC の寄与率は、それぞれの軸のカッコ内に示す。N61, 農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号。

3.4 考察

3.4.1 各ストリーム粉の揮発性成分生成能の比較

小麦粒の外皮近傍部位を多く含む高灰分ストリーム粉において検出された揮発性成分はアルコール類やアルデヒド類、ケトン類が主であり(図 3-6b, 図 3-7c), これらは不飽和脂肪酸の酸化分解生成物であると推測された(Matsui, 2006)。図 3-7c において、特徴的であった化合物の代表例を図 3-8 に示す。(E)-2-Heptenal (21), (E)-2-octenal (29), 2-ethyl-1-hexanol (36), 1-octanol (42)のような PC1 で高い値を示した化合物は、灰分の値が低いストリーム粉から高いものにかけて、つまり小麦粒の外皮近傍部位と共に増加していた(図 3-8a, b)。

(1) 分岐鎖アルコール

これらの化合物の中で 2-ethyl-1-hexanol (36)は、保存用の袋や容器から移ったプラスチックの可塑剤の分解物ではないかと疑われた(Vitali *et al.*, 1993)。また、2-methyl-1-butanol (13)や 3-methyl-1-butanol (14)のような分岐鎖アルコールは Embden–Meyerhof–Parnas パスウェイによる炭水化物由来、または Ehrlich パスウェイによるアミノ酸由来の微生物代謝生成物の可能性があると考えられ(Giri *et al.*, 2010; Corrêa Lelles Nogueira *et al.*, 2005; Morales *et al.*, 2004), 2-ethyl-1-hexanol (36)も同様の反応生成物ではないかと考えられた。一方、Ji ら(2017)は、小麦粒を 20 °Cで 5 か月間保存する過程で 2-ethyl-1-hexanol が増加すると報告しており、2-ethyl-1-hexanol が脂質の酸化により生成している可能性を示唆した。本研究において、2-ethyl-1-hexanol (36)は、品種間差やストリーム粉間で有意な差がみられたため($p < 0.001$, 表 3-2), プラスチックの可塑剤の分解物ではないと判断した。また、品種間差やストリーム粉間の有意差は、微生物代謝生成物と考えられる 3-methyl-butanol (2)や 2-methyl-1-butanol (13), 3-methyl-1-butanol (14)のような化合物においても確認された($p < 0.001$, 表 3-2)。しかし、2-ethyl-1-hexanol (36)の TI 面積値は、微生物代謝生成物と考えられる他の分岐鎖アルコール類と比較して顕著に大きかった(付録データ 表 S3-2 ~S3-5)。従って、2-ethyl-1-hexanol (36)は、プラスチックの可塑剤分解物や微生物代謝生成物ではなく、ふすま中の脂質が酸化した生成物であると考えられた。種子を保存している際に外皮付近で酸化が進行していると考えられることから、製粉時にふすまと共に小麦粉へ混入することにより、灰分と相関が見られたものと思われる(図 3-8a)。

一方、いくつかの直鎖アルコール類は、ローディングプロットのPC1が正、PC2が負の領域にプロットされた(図3-7c)。アルコール類は、自動酸化反応により、または、該当するアルデヒド類からアルコールデヒドロゲナーゼによる還元反応により生成される(Gardner 1995; Matsui 2006)。このアルコール類は品種間差が認められたことから($p < 0.001$, 表3-2), 脂肪酸由来であると推測された。

(2) 揮発性成分と灰分の関係

オレイン酸(C18:1)やリノール酸(C18:2), α -リノレン酸(C18:3)といった不飽和脂肪酸は高灰分のストリーム粉において多かった(表3-1)。よって、不飽和脂肪酸の酸化反応は、低灰分のストリーム粉より高灰分のストリーム粉で進行しやすいと考えられた。更に、ローディングプロット(図3-6b, 図3-7c)でPC1が正の値を示した化合物は、不飽和脂肪酸の酸化生成物であると考えられた。第2章においても言及したとおり、小麦胚乳の内側からLOXを含む外皮近傍部位にかけて灰分の値は増加することから(Elieser and Arthur, 2011), 各ストリーム粉間の揮発性成分プロファイルの差は、主に小麦粒の外側に局在しているLOXの、製粉工程による混入率の違いにより生じていると考えられた(Borrelli *et al.*, 2008; Rani *et al.*, 2001)。また、小ぶすまを除いたPCAの結果(図3-7a)では、1Bと2B, 1Mと2M, 3Bと3MのPC1の値はほぼ同等であった。これらのストリーム粉の組み合わせは同等の灰分の値を示しており、同一品種内では1Bと2B, 1Mと2M, 3Bと3Mの揮発性成分プロファイルは類似していた。しかし、異なる品種間では揮発性成分プロファイルに差があり、特に農林61号とあやひかりは他の2品種と比較して大きく異なっていた。

スコアプロット(図3-7a)によると、他のストリーム粉に比べると1B粉はやや高いPC2の値を示している。ローディングプロット(図3-7c)において、nonanal (**26**)やfulfural (**34**), benzaldehyde (**40**), (*E*)-2-nonenal (**41**), (*E,Z*)-2,6-nonadienal (**44**)の5つのアルデヒド類が1B粉側に寄与していることが分かる。これらの化合物はパスタの乾燥工程中において増加することが報告されており(Pasqualone *et al.*, 2014), 灰分やLOX活性との相関が低かった(図3-8c)。また、1B粉は胚乳の最も内側の画分であり、カロテノイド類や α -tocopherolといった抗酸化物質の含有量が低いことが推測される(Borrelli *et al.*, 2008)。加えて、LOX活性が顕著に高い農林61号において、これらの化合物が多いというわけではない。これらの理由から、nonanal (**26**)やfulfural (**34**), benzaldehyde (**40**), (*E*)-2-nonenal (**41**), (*E,Z*)-2,6-nonadienal (**44**)は自動酸化のような非酵素的な酸化反応によって生成したものと考えられた。結果として、上記のアルデヒド類は、他のストリーム粉と比較して抗酸化物質の少

ない 1B 粉において、より多めに生成されたものと思われる。

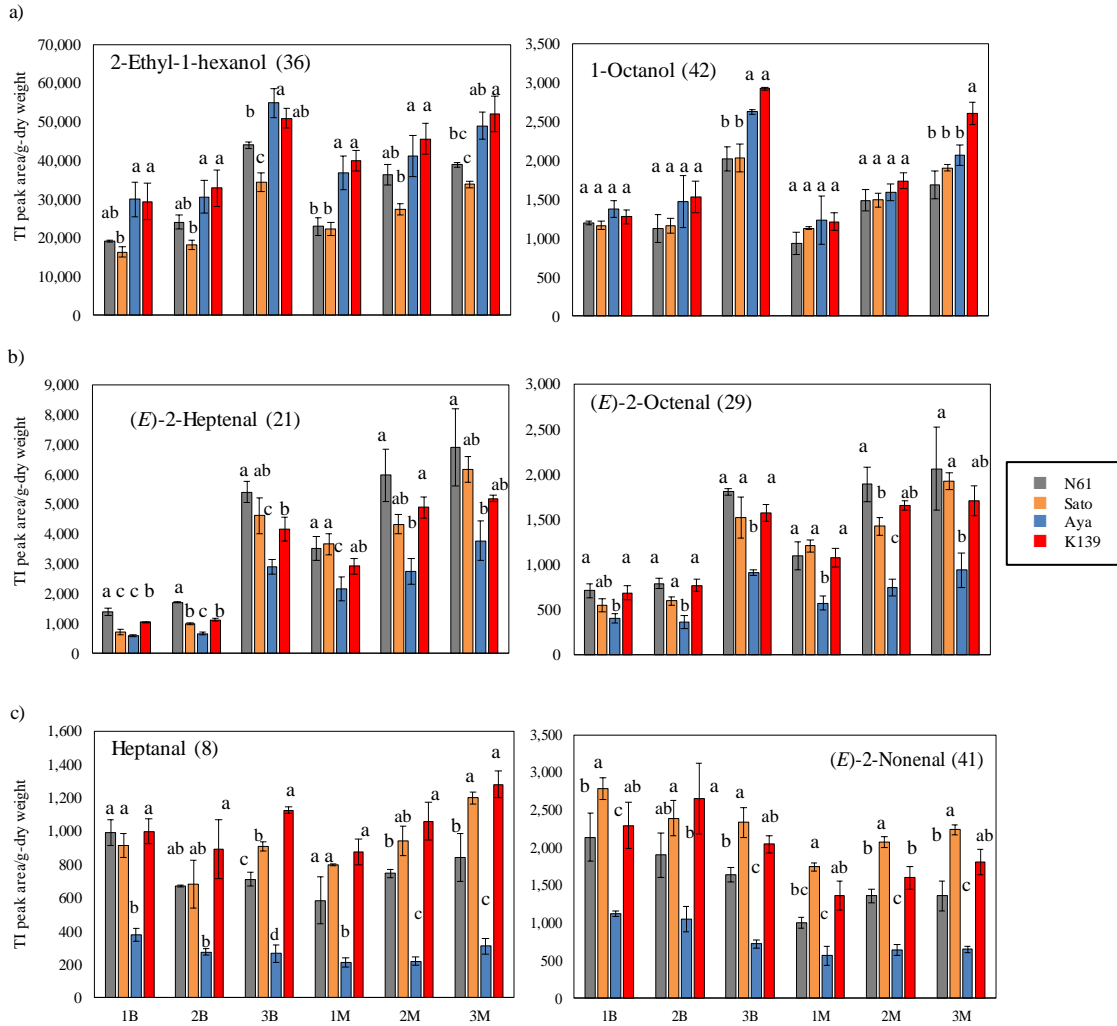


図 3-8 PCA において特徴的であった代表的な化合物

a) 灰分値と相関のあった 2-Ethyl-1-hexanol (36)と 1-octanol (42) (PC1 が正); b) 農林 61 号に寄与していた (E)-2-heptenal (21)と (E)-2-octenal (29) (PC1, PC2 が共に正); c) あやひかりに負の寄与をしていた heptanal (8)と (E)-2-heptenal (21) (PC2 が負)。ストリーム粉毎の棒グラフ上に記されている異なる文字は、有意差があることを示す(p < 0.01)。N61,農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号, 1-3B, ブレーキ粉; 1-3M, ミドリング粉。

3.4.2 農林 61 号にみられる特異な揮発性成分プロファイルの形成要因

農林 61 号の 3B, 2M, 3M の PC1 の値は、他の品種における同じ取り口のストリーム粉と比較して大きい傾向にあった(図 3-7b)。化合物の寄与をローディングプロットに(図 3-7c)より確認すると、(E)-2-heptenal (21)や(E)-2-octenal (29)のような化合物の寄与は大きかった。これらの化合物の TI 面積値は、農林 61 号の、特に 3B, 2M, 3M において高かった(図 3-8b)。農林 61 号の灰分の値は、他の品種の同じ取り口のストリーム粉とで同等であるのに対し(表 3-1)、農林 61 号の LOX 活性は顕著に高かった(図 3-4, 図 3-5)。よって、農林 61 号の顕著な LOX 活性の高さが、不飽和脂肪酸の酸化を促進し、小麦粒の外皮由来の香りを特徴付けている揮発性成分の生成を促進しているものと考えられた。小麦粒の外周部の混入割合を表している灰分の値は大きな差がなかったことから、農林 61 号の LOX 活性の高さは、LOX 分子の合成量が多い、または、そのアイソザイム組成が他の品種と異なるなどの遺伝的な要因であることが考えられた。

3.4.3 あやひかりにみられる特異な揮発性成分プロファイルの形成要因

各 PCA の結果において、あやひかりは他の品種と比較して異なるプロットを示し、PC2 の値が低い傾向を示した(図 3-6a, 図 3-7b)。各 PCA のローディングプロット(図 3-6b, 図 3-7c)において上部にプロットされている heptanal (8)や(E)-2-nonenal (41)のようなアルデヒド類の TI 面積値は、灰分との相関性は見られなかったが、あやひかりにおいて他の品種と比較して顕著に低かった(図 3-8c)。また、ローディングプロットの PC1 の正側にプロットされている化合物でも、(E)-2-heptenal (21)や(E)-2-octenal (29)のようなアルデヒド類はあやひかりにおいて顕著に TI 面積値が低かった(図 3-8b)のに対し、2-ethyl-1-hexanol (36)や 1-octanol (42)のようなアルコール類は他の品種と同程度の面積値を示した(図 3-8a)。よって、ローディングプロットの PC2(図 3-7c)に正の寄与をしているアルデヒド類の少なさが、スコアプロットにおけるあやひかりの特徴的なプロット(図 3-7b)の要因になっていたものと思われた。あやひかりは、カロテノイド類の一種の lutein 含有量の高い品種として知られている(Kojima, 2013)。Lutein の抗酸化作用については、パスタにおける LOX 活性と退色の関係において研究がなされており(Borrelli *et al.*, 1999; Carrera *et al.*, 2007; McDonald, 1979)、このメカニズムは、LOX により生成する過酸化脂肪酸が、ラジカル反応的に lutein を攻撃することで lutein が分解されるためにおこる。LOX 活性は lutein を含む黄色の色素成分の減少と強く関係しており、それ故にあやひかりの高い lutein 含有量が、

LOX によって生成される過酸化脂肪酸による酸化反応を阻害しているものと考えられた。更に、ローディングプロット(図 3-7c)の PC1 が負、PC2 が正の領域にプロットされた(*E*)-2-nonenal (**41**)のような自動酸化生成物の面積値も、酵素的酸化生成物である(*E*)-2-heptenal (**21**)や(*E*)-2-octenal (**29**)と同様にあやひかりにおいて低かった(図 3-8b, c)。結果として、あやひかりにおける揮発性成分生成は、自動酸化および酵素的酸化に関わらず、過酸化脂肪酸の生成がその高い lutein 含有量により阻害されているものと推測された。

第3章 付録データ

表 S3-1 各ストリーム粉の脂肪酸組成

		C16:0 (% in total FA)	C18:0 (% in total FA)	C18:1 (% in total FA)	C18:2 (% in total FA)	C18:3 (% in total FA)
N61	1B	33.9 ± 1.7 ^a	1.1 ± 0.1 ^l	5.6 ± 0.1 ^q	55.7 ± 1.7 ^c	3.2 ± 0.1 ^{p,q}
	2B	31.6 ± 1.3 ^{ab}	1.1 ± 0.1 ^m	7.2 ± 0.2 ^p	56.4 ± 1.5 ^c	3.1 ± 0.3 ^q
	3B	26.8 ± 0.0 ^{hi}	0.9 ± 0.0 ^l	12.0 ± 0.3 ^{b,c}	54.7 ± 0.6 ^{c,d,e}	4.6 ± 0.1 ^{gh,i,j,k}
	1M	28.5 ± 0.3 ^{e,f,g}	0.9 ± 0.0 ^m	8.6 ± 0.2 ^{m,n,o}	57.4 ± 0.2 ^b	3.9 ± 0.1 ^p
	2M	26.2 ± 0.1 ^{ij}	1.0 ± 0.0 ^{m,n}	11.6 ± 0.2 ^j	55.8 ± 0.3 ^a	4.4 ± 0.1 ^o
	3M	27.0 ± 0.4 ^{hi}	1.0 ± 0.0 ^l	11.6 ± 0.1 ^d	54.3 ± 0.2 ^{c,d}	5.0 ± 0.1 ^{e,f,g,h,i}
	Sh	23.0 ± 0.5 ^j	1.1 ± 0.0 ⁿ	14.3 ± 0.1 ^{e,f}	52.9 ± 0.5 ^{ab}	7.1 ± 0.1 ^{h,i,j,k,l}
Sato	1B	35.4 ± 0.5 ^a	1.5 ± 0.0 ^b	6.1 ± 0.2 ^p	52.4 ± 0.2 ^{f,g,h,I,j}	4.0 ± 0.1 ^{h,i,j,k,l}
	2B	34.1 ± 0.7 ^{ab}	1.2 ± 0.0 ^{e,f,g}	6.5 ± 0.1 ^{o,p}	53.8 ± 0.5 ^{d,e,f,g,h,i}	3.8 ± 0.1 ^{j,k,l,m}
	3B	27.9 ± 0.2 ^{f,g}	1.0 ± 0.0 ^k	10.8 ± 0.0 ^f	54.4 ± 0.2 ^{d,e,f,g}	4.8 ± 0.0 ^{c,d}
	1M	31.4 ± 0.3 ^{c,d}	1.1 ± 0.0 ^{f,g,h,i}	8.3 ± 0.2 ^{k,l}	54.0 ± 0.1 ^{d,e,f,g,h}	4.3 ± 0.0 ^{e,f,g,h}
	2M	29.5 ± 0.4 ^{d,e,f}	1.1 ± 0.0 ^{h,I,j,k}	9.3 ± 0.0 ^{h,I,j}	54.5 ± 0.4 ^{d,e,f}	4.7 ± 0.1 ^{c,d,e}
	3M	28.8 ± 0.2 ^{e,f,g}	1.1 ± 0.0 ^{h,I,j,k}	9.9 ± 0.1 ^{g,h,i}	54.1 ± 0.1 ^{d,e,f,g,h}	5.1 ± 0.1 ^c
	Sh	23.5 ± 0.6 ^{l,j}	1.1 ± 0.0 ^{g,h,I,j}	13.9 ± 0.1 ^{ab}	52.3 ± 0.5 ^{g,h,I,j}	7.6 ± 0.1 ^a
Aya	1B	34.4 ± 0.3 ^{ab}	1.2 ± 0.0 ^{e,f,g}	6.5 ± 0.3 ^{o,p}	53.9 ± 0.2 ^{d,e,f,g,h}	3.4 ± 0.2 ^{m,n,o}
	2B	32.0 ± 0.3 ^{b,c}	1.0 ± 0.0 ^{I,j,k}	7.7 ± 0.2 ^{l,m}	55.0 ± 0.1 ^{c,d,e}	3.5 ± 0.1 ^{l,m,n,o}
	3B	26.5 ± 0.3 ^{gh}	1.0 ± 0.0 ^k	13.0 ± 0.4 ^{c,d}	53.9 ± 0.4 ^{d,e,f,g,h}	4.5 ± 0.1 ^{d,e,f,g}
	1M	30.6 ± 0.1 ^{c,d,e}	1.1 ± 0.0 ^{h,I,j,k}	9.3 ± 0.0 ^{ij}	54.3 ± 0.2 ^{d,e,f,g,h}	3.9 ± 0.0 ^{h,i,j,k,l}
	2M	29.3 ± 0.2 ^{d,e,f}	1.0 ± 0.0 ^{jk}	10.4 ± 0.1 ^{f,g}	54.3 ± 0.3 ^{d,e,f,g}	4.1 ± 0.0 ^{gh,i,j,k}
	3M	27.9 ± 0.2 ^{f,g}	1.0 ± 0.0 ^{jk}	11.5 ± 0.1 ^e	54.0 ± 0.3 ^{d,e,f,g,h}	4.6 ± 0.1 ^{d,e,f}
	Sh	23.4 ± 0.1 ^{ij}	1.2 ± 0.0 ^{f,g,h}	14.4 ± 0.1 ^a	52.1 ± 0.2 ^{h,I,j}	7.3 ± 0.1 ^{ab}
K139	1B	35.7 ± 0.2 ^a	1.8 ± 0.0 ^a	6.9 ± 0.2 ^{n,o}	51.6 ± 0.0 ^{ij}	3.3 ± 0.1 ^{n,o}
	2B	33.8 ± 0.3 ^{ab}	1.5 ± 0.0 ^b	7.4 ± 0.1 ^{m,n}	53.3 ± 0.1 ^{e,f,g,h,I,j}	3.2 ± 0.1 ^o
	3B	28.2 ± 0.4 ^{e,f,g}	1.3 ± 0.0 ^{d,e,f}	11.7 ± 0.1 ^e	53.4 ± 0.2 ^{e,f,g,h,I,j}	4.2 ± 0.1 ^{f,g,h,i,j}
	1M	32.0 ± 0.1 ^{b,c}	1.4 ± 0.0 ^{b,c}	8.8 ± 0.0 ^{jk}	53.3 ± 0.1 ^{e,f,g,h,I,j}	3.7 ± 0.0 ^{k,l,m,n}
	2M	30.2 ± 0.2 ^{c,d,e,f}	1.4 ± 0.0 ^{c,d}	10.0 ± 0.2 ^{gh}	53.4 ± 0.1 ^{e,f,g,h,I,j}	4.1 ± 0.1 ^{gh,i,j,k}
	3M	29.2 ± 0.3 ^{d,e,f}	1.3 ± 0.0 ^{d,e}	10.6 ± 0.1 ^{f,g}	53.4 ± 0.2 ^{e,f,g,h,I,j}	4.5 ± 0.0 ^{d,e,f,g}
	Sh	24.9 ± 0.2 ^{hi}	1.5 ± 0.0 ^{b,c}	13.6 ± 0.1 ^{b,c}	51.5 ± 0.2 ^j	6.9 ± 0.1 ^b

平均±標準偏差(n=3)。同一脂肪酸中の異なる文字は有意差があることを示す(p < 0.01)。
 N61,農林 61 号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり; K139, 関東 139 号, 1-3B, ブレーキ粉;
 1-3M, ミドリング粉; Sh, 小ぶすま。

表 S3-2 農林 61 号の
TI 面積値一覽 (Mean
±SD; ×10³; n=3)

No.	Compound	RT(min)	1B	2B	3B	1M	2M	3M	Sh
1	Octane	5.45	165 ± 33	195 ± 104	401 ± 40	465 ± 171	476 ± 141	485 ± 102	1,975 ± 93
2	3-Methylbutanal	7.74	1,609 ± 26	1,624 ± 81	2,818 ± 655	2,730 ± 382	4,456 ± 286	5,163 ± 702	95,820 ± 15,207
3	Pentanal	10.09	5,397 ± 217	5,984 ± 200	11,443 ± 685	8,701 ± 1,331	13,734 ± 1,147	14,207 ± 2,342	35,440 ± 5,209
4	Decane	10.82	598 ± 29	729 ± 140	773 ± 125	845 ± 218	1,015 ± 97	979 ± 74	2,851 ± 309
5	Hexanal	14.48	40,817 ± 2,236	44,851 ± 851	94,409 ± 11,509	65,102 ± 11,983	111,527 ± 7,793	122,197 ± 22,025	255,205 ± 30,838
6	2-Butylfuran	16.07	119 ± 7	109 ± 11	230 ± 38	180 ± 30	306 ± 31	326 ± 55	1,542 ± 191
7	Dodecane	17.71	897 ± 65	1,079 ± 158	969 ± 173	1,039 ± 163	1,242 ± 50	1,167 ± 129	3,206 ± 495
8	Heptanal	17.97	992 ± 77	671 ± 5	711 ± 42	584 ± 140	745 ± 26	841 ± 145	1,835 ± 288
9	2-Heptanone	18.05	740 ± 47	838 ± 101	1,495 ± 146	1,200 ± 231	1,817 ± 373	1,962 ± 184	5,945 ± 681
10	1-Penten-3-ol	18.27	1,722 ± 97	2,493 ± 28	12,345 ± 1,126	7,761 ± 751	17,420 ± 387	21,556 ± 2,466	107,138 ± 10,885
11	2-Pentylfuran	18.99	42,30 ± 340	43,33 ± 374	6,928 ± 801	6,605 ± 1,020	10,099 ± 669	10,780 ± 1,363	42,221 ± 3,999
12	(E)-2-Hexenal	19.27	89 ± 10	130 ± 35	326 ± 128	186 ± 35	261 ± 24	451 ± 129	1,192 ± 460
13	2-Methyl-1-butanol	19.85	882 ± 12	305 ± 35	1,529 ± 48	358 ± 49	1,427 ± 209	1,359 ± 82	1,061 ± 37
14	3-Methyl-1-butanol	19.97	806 ± 137	387 ± 67	1,360 ± 114	475 ± 79	1,375 ± 216	1,225 ± 45	1,517 ± 11
15	3-Octanone	20.04	160 ± 6	176 ± 0	209 ± 28	175 ± 36	255 ± 6	212 ± 25	149 ± 7
16	Octanal	20.95	128 ± 10	104 ± 47	97 ± 26	79 ± 21	50 ± 28	105 ± 13	255 ± 20
17	2-Octanone	21.01	17 ± 2	16 ± 2	25 ± 3	18 ± 2	23 ± 8	28 ± 3	115 ± 10
18	1-Pentanol	21.10	9,470 ± 441	12,610 ± 365	35,183 ± 2,331	19,548 ± 1,578	37,902 ± 4,166	41,939 ± 3,879	108,926 ± 8,810
19	3-Heptanol	21.87	106 ± 13	109 ± 10	245 ± 15	172 ± 11	236 ± 12	248 ± 26	553 ± 98
20	2,3-Octanedione	21.98	1,842 ± 135	2,334 ± 242	5,334 ± 263	4,447 ± 491	6,777 ± 817	7,473 ± 690	11,731 ± 1,553
21	(E)-2-Heptenal	22.13	1,395 ± 110	1,715 ± 25	5,407 ± 350	3,518 ± 414	5,967 ± 884	6,900 ± 1,281	11,304 ± 2,070
22	6-Methyl-5-hepten-2-one	22.62	289 ± 32	230 ± 36	328 ± 70	280 ± 47	358 ± 68	398 ± 69	584 ± 93
23	(E)-2-Penten-1-ol	22.67	215 ± 45	338 ± 108	1,690 ± 137	1,421 ± 596	2,615 ± 189	540 ± 92	2,014 ± 310
24	Tetradecane	23.38	3,326 ± 293	3,920 ± 1,251	3,767 ± 942	4,259 ± 171	4,854 ± 335	4,502 ± 386	9,394 ± 2,053
25	1-Hexanol	23.53	2,744 ± 527	3,395 ± 233	10,014 ± 578	6,207 ± 958	10,645 ± 748	11,149 ± 164	26,738 ± 339
26	Nonanal	23.75	765 ± 65	576 ± 81	443 ± 68	260 ± 14	273 ± 209	371 ± 49	512 ± 81
27	3-Octanol	24.19	70 ± 1	75 ± 5	117 ± 7	94 ± 7	122 ± 5	120 ± 11	266 ± 28
28	(E)-3-Octen-2-one	24.37	669 ± 56	795 ± 151	1,745 ± 75	1,360 ± 184	2,264 ± 210	2,502 ± 310	4,648 ± 583
29	(E)-2-Octenal	24.75	707 ± 75	787 ± 55	1,806 ± 38	1,100 ± 157	1,892 ± 193	2,064 ± 459	4,425 ± 716
30	1-Octen-3-ol	25.42	16,554 ± 1,627	21,653 ± 1,427	43,875 ± 3,561	15,174 ± 195	29,623 ± 3,209	32,899 ± 3,679	56,781 ± 7,983
31	1-Heptanol	25.70	1,147 ± 72	286 ± 23	1,137 ± 56	919 ± 324	1,124 ± 149	1,245 ± 142	3,205 ± 273
32	6-Methyl-5-hepten-2-ol	25.84	13 ± 5	17 ± 4	38 ± 10	21 ± 5	40 ± 11	39 ± 8	88 ± 24
33	Acetic acid	25.93	9,464 ± 5,538	6,470 ± 4,058	4,327 ± 2,379	8,638 ± 4,500	5,246 ± 3,677	4,154 ± 974	5,858 ± 2,431
34	Furfural	25.95	192 ± 39	91 ± 29	84 ± 15	119 ± 15	91 ± 20	90 ± 11	104 ± 12
35	Decanal	26.33	21 ± 1	16 ± 1	11 ± 2	8 ± 0	8 ± 3	26 ± 11	22 ± 5
36	2-Ethyl-1-hexanol	26.40	19,140 ± 273	24,075 ± 1,832	43,996 ± 896	22,905 ± 2,228	36,382 ± 2,705	38,939 ± 649	65,919 ± 2,037
37	(E,E)-2,4-Heptadienal	26.45	180 ± 42	287 ± 47	256 ± 121	532 ± 61	902 ± 196	354 ± 44	2,775 ± 551
38	Pyrrrole	26.98	2,295 ± 842	4,766 ± 719	13,477 ± 1,581	8,823 ± 446	13,785 ± 981	14,049 ± 670	9,476 ± 819
39	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one	27.01	179 ± 27	163 ± 43	309 ± 11	212 ± 23	316 ± 44	376 ± 34	828 ± 114
40	Benzaldehyde	27.17	802 ± 40	536 ± 134	356 ± 98	415 ± 58	348 ± 72	319 ± 94	521 ± 153
41	(E)-2-Nonenal	27.32	2,138 ± 322	1,903 ± 295	1,641 ± 99	999 ± 70	1,356 ± 85	1,357 ± 196	1,563 ± 217
42	1-Octanol	27.84	1,199 ± 23	1,126 ± 180	2,026 ± 158	939 ± 143	1,491 ± 143	1,687 ± 175	2,270 ± 244
43	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	28.20	199 ± 47	195 ± 108	386 ± 48	285 ± 53	411 ± 112	572 ± 117	1,073 ± 159
44	(E,Z)-2,6-Nonadienal	28.26	96 ± 13	75 ± 22	58 ± 9	54 ± 17	54 ± 10	59 ± 9	68 ± 19
45	(E)-2-Octen-1-ol	29.06	123 ± 11	132 ± 28	317 ± 56	195 ± 29	158 ± 6	198 ± 14	129 ± 8
46	1-Nonanol	29.90	80 ± 29	72 ± 17	394 ± 88	59 ± 3	360 ± 116	451 ± 4	677 ± 246
47	Acetophenone	29.94	173 ± 8	138 ± 53	174 ± 22	184 ± 28	188 ± 57	222 ± 35	222 ± 35
48	(E,E)-2,4-Nonadienal	30.81	30 ± 1	162 ± 5	498 ± 89	445 ± 23	581 ± 2	632 ± 41	1,007 ± 194
49	(E,Z)-2,4-Decadienal	32.01	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	9 ± 16	0 ± 0	31 ± 18
50	(E,E)-2,4-Decadienal	33.01	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	8 ± 14	0 ± 0	0 ± 0
51	Hexanoic acid	33.78	116 ± 101	177 ± 96	129 ± 54	325 ± 218	168 ± 180	122 ± 105	508 ± 356
52	Benzyl alcohol	34.27	2 ± 2	2 ± 1	2 ± 1	4 ± 5	5 ± 6	3 ± 0	8 ± 5

表 S3-3 さとのそらの

TI 面積値一覧 (Mean

±SD; ×10³; n=3)

No.	Compound	RT(min)	1B	2B	3B	1M	2M	3M	Sh
1	Octane	5.45	142 ± 46	123 ± 19	246 ± 26	247 ± 30	257 ± 58	294 ± 53	1,555 ± 197
2	3-Methylbutanal	7.74	1,713 ± 174	1,547 ± 212	2,687 ± 201	2,689 ± 347	3,571 ± 91	5,265 ± 266	125,328 ± 2,262
3	Pentanal	10.09	4,444 ± 230	4,807 ± 563	12,113 ± 1,280	10,136 ± 374	11,513 ± 880	14,967 ± 1,353	52,197 ± 10,086
4	Decane	10.82	524 ± 20	433 ± 45	566 ± 33	551 ± 69	708 ± 76	741 ± 79	2,636 ± 152
5	Hexanal	14.48	33,957 ± 1,799	35,150 ± 4,491	93,666 ± 8,582	74,283 ± 875	89,104 ± 7,551	122,096 ± 9,488	337,827 ± 62,326
6	2-Butylfuran	16.07	127 ± 3	91 ± 5	182 ± 24	152 ± 8	194 ± 12	247 ± 6	1,650 ± 148
7	Dodecane	17.71	836 ± 88	641 ± 16	752 ± 49	772 ± 70	1,024 ± 62	992 ± 88	3,236 ± 321
8	Heptanal	17.97	914 ± 72	682 ± 145	909 ± 29	797 ± 6	943 ± 89	1,200 ± 36	3,381 ± 291
9	2-Heptanone	18.05	741 ± 33	747 ± 89	1,315 ± 151	1,148 ± 12	1,486 ± 62	1,815 ± 106	6,736 ± 281
10	1-Penten-3-ol	18.27	962 ± 11	1,642 ± 208	10,811 ± 1,341	8,497 ± 120	11,627 ± 1,476	19,181 ± 970	102,696 ± 25,205
11	2-Pentylfuran	18.99	3,361 ± 108	3,475 ± 415	7,691 ± 596	6,930 ± 374	8,611 ± 556	10,743 ± 614	48,559 ± 5,132
12	(E)-2-Hexenal	19.27	99 ± 1	98 ± 3	353 ± 95	218 ± 11	254 ± 11	370 ± 23	1,271 ± 264
13	2-Methyl-1-butanol	19.85	399 ± 11	400 ± 24	532 ± 16	393 ± 32	470 ± 12	504 ± 8	1,132 ± 21
14	3-Methyl-1-butanol	19.97	316 ± 17	355 ± 26	572 ± 20	349 ± 18	428 ± 30	497 ± 36	1,820 ± 58
15	3-Octanone	20.04	64 ± 2	58 ± 9	43 ± 2	43 ± 2	61 ± 3	76 ± 3	153 ± 3
16	Octanal	20.95	120 ± 20	73 ± 22	121 ± 6	71 ± 12	92 ± 13	101 ± 26	204 ± 80
17	2-Octanone	21.01	17 ± 2	13 ± 1	18 ± 5	17 ± 1	21 ± 2	24 ± 1	118 ± 9
18	1-Pentanol	21.10	7,873 ± 812	9,494 ± 588	29,418 ± 1,456	20,583 ± 663	26,779 ± 1,589	36,790 ± 1,700	106,603 ± 12,189
19	3-Heptanol	21.87	112 ± 8	112 ± 3	179 ± 20	159 ± 19	164 ± 19	210 ± 5	405 ± 35
20	2,3-Octanedione	21.98	855 ± 71	1,245 ± 111	3,681 ± 431	3,721 ± 185	4,521 ± 266	5,903 ± 236	11,644 ± 956
21	(E)-2-Heptenal	22.13	712 ± 99	993 ± 39	4,621 ± 600	3,659 ± 357	4,331 ± 316	6,167 ± 431	10,997 ± 444
22	6-Methyl-5-hepten-2-one	22.62	225 ± 19	245 ± 71	315 ± 29	250 ± 55	333 ± 42	392 ± 29	545 ± 34
23	(E)-2-Penten-1-ol	22.67	71 ± 18	64 ± 10	216 ± 63	191 ± 26	272 ± 41	361 ± 38	1,779 ± 96
24	Tetradecane	23.38	3,023 ± 610	2,550 ± 177	3,186 ± 492	3,163 ± 267	4,658 ± 677	4,206 ± 540	3,664 ± 478
25	1-Hexanol	23.53	2,554 ± 504	3,505 ± 213	10,952 ± 621	7,053 ± 514	8,530 ± 737	11,064 ± 423	32,994 ± 2,126
26	Nonanal	23.75	761 ± 20	480 ± 57	430 ± 46	333 ± 41	376 ± 32	427 ± 8	615 ± 33
27	3-Octanol	24.19	62 ± 4	58 ± 6	83 ± 5	73 ± 6	83 ± 5	88 ± 1	197 ± 10
28	(E)-3-Octen-2-one	24.37	499 ± 72	583 ± 43	1,450 ± 127	1,304 ± 84	1,622 ± 71	2,106 ± 167	4,355 ± 343
29	(E)-2-Octenal	24.75	551 ± 73	593 ± 46	1,519 ± 229	1,207 ± 69	1,427 ± 99	1,923 ± 93	5,115 ± 610
30	1-Octen-3-ol	25.42	15,101 ± 1,352	16,561 ± 1,290	33,845 ± 2,822	16,663 ± 1,415	21,539 ± 2,446	28,670 ± 1,141	35,159 ± 3,046
31	1-Heptanol	25.70	254 ± 43	233 ± 18	870 ± 69	530 ± 49	687 ± 23	933 ± 31	2,831 ± 205
32	6-Methyl-5-hepten-2-ol	25.84	13 ± 3	16 ± 5	37 ± 2	28 ± 2	29 ± 5	28 ± 1	101 ± 8
33	Acetic acid	25.93	2,341 ± 303	4,159 ± 599	2,838 ± 1,530	3,786 ± 746	3,692 ± 746	3,648 ± 841	5,073 ± 860
34	Furfural	25.95	136 ± 22	75 ± 8	61 ± 9	82 ± 8	72 ± 7	70 ± 4	93 ± 4
35	Decanal	26.33	27 ± 1	19 ± 2	13 ± 2	9 ± 0	12 ± 1	13 ± 0	13 ± 2
36	2-Ethyl-1-hexanol	26.40	16,322 ± 1,281	18,164 ± 1,290	34,505 ± 2,423	22,332 ± 1,632	27,466 ± 1,443	33,787 ± 814	67,524 ± 2,663
37	(E,E)-2,4-Heptadienal	26.45	149 ± 14	171 ± 20	330 ± 96	213 ± 9	239 ± 40	322 ± 19	2,727 ± 372
38	Pyrrrole	26.98	3,826 ± 734	4,721 ± 53	11,236 ± 370	8,780 ± 453	10,854 ± 447	12,844 ± 782	8,879 ± 296
39	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one	27.01	132 ± 27	112 ± 5	233 ± 7	186 ± 6	215 ± 21	277 ± 9	636 ± 90
40	Benzaldehyde	27.17	809 ± 35	629 ± 43	366 ± 129	471 ± 62	501 ± 16	854 ± 60	2,919 ± 95
41	(E)-2-Nonenal	27.32	2,783 ± 147	2,390 ± 233	2,333 ± 199	1,745 ± 55	2,072 ± 69	2,236 ± 64	2,406 ± 24
42	1-Octanol	27.84	1,165 ± 53	1,161 ± 99	2,036 ± 183	1,131 ± 15	1,496 ± 90	1,908 ± 45	815 ± 67
43	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	28.20	143 ± 43	141 ± 10	287 ± 48	268 ± 24	293 ± 14	364 ± 8	170 ± 32
44	(E,Z)-2,6-Nonadienal	28.26	141 ± 19	124 ± 17	88 ± 12	87 ± 3	96 ± 25	96 ± 12	136 ± 14
45	(E)-2-Octen-1-ol	29.06	137 ± 5	152 ± 4	277 ± 36	126 ± 12	164 ± 7	209 ± 12	851 ± 46
46	1-Nonanol	29.90	62 ± 18	66 ± 3	124 ± 44	73 ± 18	55 ± 8	63 ± 3	234 ± 3
47	Acetophenone	29.94	169 ± 16	160 ± 11	187 ± 59	179 ± 5	184 ± 20	205 ± 1	874 ± 398
48	(E,E)-2,4-Nona-dienal	30.81	45 ± 16	119 ± 46	691 ± 284	141 ± 25	281 ± 102	420 ± 40	32 ± 28
49	(E,Z)-2,4-Decadienal	32.01	0 ± 0	0 ± 0	34 ± 20	0 ± 0	10 ± 6	0 ± 0	82 ± 48
50	(E,E)-2,4-Decadienal	33.01	0 ± 0	0 ± 0	117 ± 67	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	760 ± 282
51	Hexanoic acid	33.78	129 ± 23	48 ± 2	277 ± 128	291 ± 249	152 ± 52	266 ± 108	10 ± 4
52	Benzyl alcohol	34.27	2 ± 1	3 ± 1	8 ± 5	2 ± 1	3 ± 2	3 ± 1	

表 S3-4 あやひかりの

TI 面積値一覧 (Mean

±SD; ×10³; n=3)

No.	Compound	RT(min)	1B	2B	3B	1M	2M	3M	Sh
1	Octane	5.45	174 ± 50	197 ± 62	335 ± 145	292 ± 115	252 ± 74	378 ± 102	2,586 ± 21
2	3-Methylbutanal	7.74	1,557 ± 61	1,287 ± 212	2,118 ± 75	2,013 ± 133	2,054 ± 156	2,808 ± 57	118,012 ± 23,566
3	Pentanal	10.09	1,879 ± 60	1,825 ± 62	4,319 ± 508	3,406 ± 296	3,966 ± 433	5,094 ± 580	15,815 ± 2,752
4	Decane	10.82	533 ± 51	521 ± 176	766 ± 329	629 ± 162	649 ± 65	693 ± 145	3,302 ± 239
5	Hexanal	14.48	10,788 ± 234	12,633 ± 734	38,079 ± 2,048	27,238 ± 3,936	33,816 ± 2,257	43,367 ± 4,090	98,410 ± 12,552
6	2-Butyrfuran	16.07	140 ± 4	102 ± 12	202 ± 15	177 ± 17	200 ± 29	235 ± 16	2,146 ± 152
7	Dodecane	17.71	725 ± 96	686 ± 179	951 ± 317	796 ± 142	879 ± 176	844 ± 160	3,062 ± 227
8	Heptanal	17.97	379 ± 39	273 ± 19	265 ± 53	211 ± 27	218 ± 26	309 ± 46	881 ± 93
9	2-Heptanone	18.05	838 ± 59	860 ± 7	1,513 ± 399	1,232 ± 234	1,506 ± 122	1,676 ± 332	9,824 ± 716
10	1-Penten-3-ol	18.27	1,462 ± 30	1,531 ± 197	12,020 ± 1,672	7,852 ± 1,194	9,927 ± 980	17,805 ± 1,227	131,179 ± 19,335
11	2-Pentylfuran	18.99	3,223 ± 139	4,100 ± 910	6,584 ± 399	8,072 ± 1,575	7,865 ± 1,277	91,50 ± 262	55,415 ± 5,021
12	(E)-2-Hexenal	19.27	44 ± 6	53 ± 2	107 ± 2	94 ± 5	99 ± 7	385 ± 111	389 ± 23
13	2-Methyl-1-butanol	19.85	266 ± 57	366 ± 10	496 ± 8	420 ± 1	947 ± 89	413 ± 15	1,086 ± 59
14	3-Methyl-1-butanol	19.97	687 ± 5	334 ± 15	497 ± 3	356 ± 6	987 ± 37	391 ± 15	2,139 ± 104
15	3-Octanone	20.04	153 ± 1	73 ± 10	79 ± 12	66 ± 4	185 ± 22	80 ± 9	166 ± 10
16	Octanal	20.95	42 ± 0	44 ± 3	68 ± 5	215 ± 8	73 ± 16	73 ± 1	121 ± 4
17	2-Octanone	21.01	17 ± 1	16 ± 1	24 ± 1	16 ± 3	21 ± 3	21 ± 7	145 ± 2
18	1-Pentanol	21.10	9,811 ± 95	11,505 ± 247	36,513 ± 2,638	20,426 ± 1,043	27,983 ± 2,769	39,642 ± 3,881	134,314 ± 6,768
19	3-Heptanol	21.87	91 ± 8	92 ± 13	180 ± 16	111 ± 7	134 ± 25	161 ± 28	420 ± 75
20	2,3-Octanedione	21.98	1,186 ± 129	1,363 ± 173	4,730 ± 387	3,985 ± 574	5,217 ± 624	6,612 ± 636	12,440 ± 443
21	(E)-2-Heptenal	22.13	588 ± 35	661 ± 41	2,898 ± 246	2,166 ± 412	2,750 ± 441	3,769 ± 662	5,919 ± 1,012
22	6-Methyl-5-hepten-2-one	22.62	281 ± 24	236 ± 34	300 ± 56	259 ± 18	298 ± 39	326 ± 46	617 ± 42
23	(E)-2-Penten-1-ol	22.67	86 ± 24	193 ± 22	1,649 ± 98	964 ± 160	1,537 ± 41	5,246 ± 1,892	2,282 ± 35
24	Tetradecane	23.38	2,597 ± 426	1,383 ± 773	3,188 ± 1,017	1,985 ± 659	2,700 ± 197	3,121 ± 1,208	7,368 ± 1,390
25	1-Hexanol	23.53	3,153 ± 193	3,704 ± 939	10,100 ± 626	5,588 ± 901	5,814 ± 127	7,717 ± 304	30,980 ± 875
26	Nonanal	23.75	334 ± 22	287 ± 23	219 ± 49	170 ± 26	177 ± 17	201 ± 28	362 ± 52
27	3-Octanol	24.19	62 ± 15	51 ± 2	84 ± 6	64 ± 3	67 ± 4	75 ± 4	208 ± 13
28	(E)-3-Octen-2-one	24.37	655 ± 26	550 ± 115	1,503 ± 42	1,221 ± 346	1,595 ± 158	2,061 ± 130	4,327 ± 196
29	(E)-2-Octenal	24.75	401 ± 51	359 ± 71	909 ± 34	569 ± 78	742 ± 91	936 ± 191	2,748 ± 391
30	1-Octen-3-ol	25.42	12,437 ± 811	16,693 ± 544	32,374 ± 4,037	12,931 ± 827	17,934 ± 2,446	24,398 ± 2,639	40,828 ± 2,563
31	1-Heptanol	25.70	942 ± 144	316 ± 39	1,245 ± 137	612 ± 90	808 ± 86	1,124 ± 90	3,801 ± 117
32	6-Methyl-5-hepten-2-ol	25.84	18 ± 1	17 ± 4	41 ± 8	25 ± 6	26 ± 3	33 ± 7	132 ± 12
33	Acetic acid	25.93	3,552 ± 1,043	3,440 ± 1,995	3,146 ± 1,957	2,969 ± 2,061	3,439 ± 2,469	2,638 ± 1,783	5,573 ± 167
34	Furfural	25.95	59 ± 10	59 ± 1	59 ± 8	69 ± 18	64 ± 11	62 ± 4	70 ± 10
35	Decanal	26.33	8 ± 1	11 ± 2	26 ± 8	16 ± 2	22 ± 8	25 ± 5	34 ± 4
36	2-Ethyl-1-hexanol	26.40	29,923 ± 4,361	30,550 ± 4,247	54,838 ± 3,723	36,714 ± 4,373	41,161 ± 5,232	48,978 ± 3,564	81,786 ± 5,631
37	(E,E)-2,4-Heptadienal	26.45	326 ± 21	308 ± 78	561 ± 22	366 ± 101	467 ± 78	529 ± 23	881 ± 20
38	Pyroble	26.98	4,334 ± 768	5,493 ± 5	11,903 ± 905	8,195 ± 218	9,815 ± 569	12,650 ± 670	8,720 ± 707
39	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one	27.01	186 ± 14	119 ± 14	247 ± 71	168 ± 40	212 ± 44	265 ± 55	743 ± 118
40	Benzaldehyde	27.17	375 ± 14	388 ± 52	264 ± 9	277 ± 8	149 ± 3	191 ± 30	466 ± 173
41	(E)-2-Nonenal	27.32	1,123 ± 40	1,050 ± 173	720 ± 53	561 ± 130	639 ± 73	648 ± 41	857 ± 66
42	1-Octanol	27.84	1,377 ± 111	1,475 ± 337	2,627 ± 29	1,236 ± 313	1,596 ± 106	2,068 ± 134	2,978 ± 166
43	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	28.20	193 ± 51	112 ± 13	276 ± 23	214 ± 2	259 ± 37	355 ± 37	958 ± 176
44	(E,Z)-2,6-Nonadienal	28.26	39 ± 4	24 ± 7	32 ± 10	27 ± 9	20 ± 8	22 ± 5	31 ± 1
45	(E)-2-Octen-1-ol	29.06	152 ± 41	125 ± 32	252 ± 37	79 ± 29	119 ± 15	174 ± 21	122 ± 19
46	1-Nonanol	29.90	264 ± 14	57 ± 20	556 ± 56	54 ± 5	87 ± 15	395 ± 112	955 ± 83
47	Acetophenone	29.94	185 ± 35	167 ± 53	210 ± 29	189 ± 56	211 ± 25	241 ± 49	334 ± 30
48	(E,E)-2,4-Nonadienal	30.81	596 ± 83	383 ± 29	130 ± 28	256 ± 122	65 ± 9	435 ± 149	439 ± 19
49	(E,Z)-2,4-Decadienal	32.01	0 ± 0	129 ± 213	11 ± 6	9 ± 7	0 ± 0	22 ± 13	24 ± 17
50	(E,E)-2,4-Decadienal	33.01	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	13 ± 8	0 ± 0	28 ± 16	11 ± 6
51	Hexanoic acid	33.78	687 ± 356	497 ± 436	300 ± 322	428 ± 346	269 ± 305	314 ± 400	1,085 ± 395
52	Benzyl alcohol	34.27	4 ± 2	2 ± 2	4 ± 3	8 ± 1	2 ± 1	7 ± 5	11 ± 5

表 S3-5 関東 139
号の TI 面積値一
覧 (Mean ± SD;
× 10³; n=3)

No.	Compound	RT(min)	1B	2B	3B	IM	2M	3M	Sh
1	Octane	5.45	234 ± 63	186 ± 76	327 ± 39	330 ± 89	352 ± 209	284 ± 94	3,702 ± 881
2	3-Methylbutanal	7.74	1,542 ± 307	1,691 ± 272	3,023 ± 205	2,861 ± 403	3,986 ± 286	5,980 ± 641	257,651 ± 4,977
3	Pentanal	10.09	4,834 ± 389	4,946 ± 562	11,023 ± 579	8,588 ± 706	12,360 ± 552	13,370 ± 683	75,322 ± 8,121
4	Decane	10.82	605 ± 82	574 ± 99	678 ± 124	730 ± 116	771 ± 205	685 ± 92	5,156 ± 711
5	Hexanal	14.48	38,088 ± 3,287	41,503 ± 4,830	97,051 ± 5,433	69,608 ± 6,099	108,068 ± 2,701	120,586 ± 3,532	439,657 ± 48,683
6	2-Butylfuran	16.07	156 ± 17	256 ± 25	202 ± 14	184 ± 11	230 ± 19	252 ± 32	3,520 ± 351
7	Dodecane	17.71	857 ± 94	785 ± 55	888 ± 179	966 ± 103	1,029 ± 123	956 ± 96	4,856 ± 467
8	Heptanal	17.97	999 ± 74	890 ± 176	1,125 ± 19	875 ± 77	1,059 ± 115	1,281 ± 80	4,281 ± 541
9	2-Heptanone	18.05	887 ± 52	957 ± 134	1,692 ± 44	1,323 ± 86	1,728 ± 100	2,090 ± 139	9,310 ± 214
10	1-Penten-3-ol	18.27	1,302 ± 188	1,648 ± 130	9,302 ± 674	5,406 ± 151	10,919 ± 792	17,229 ± 2,129	154,840 ± 14,475
11	2-Pentylfuran	18.99	3,604 ± 306	120 ± 12	5,658 ± 358	6,099 ± 462	7,984 ± 324	8,888 ± 949	73,219 ± 5,660
12	(E)-2-Hexenal	19.27	92 ± 0	100 ± 13	245 ± 21	168 ± 11	275 ± 17	310 ± 32	1,515 ± 151
13	2-Methyl-1-butanol	19.85	803 ± 89	431 ± 74	615 ± 30	1,176 ± 71	1,282 ± 22	549 ± 31	1,468 ± 109
14	3-Methyl-1-butanol	19.97	629 ± 9	841 ± 90	554 ± 31	966 ± 10	1,218 ± 31	522 ± 34	2,319 ± 88
15	3-Octanone	20.04	185 ± 12	148 ± 8	80 ± 20	160 ± 25	180 ± 13	74 ± 16	347 ± 124
16	Octanal	20.95	128 ± 36	98 ± 20	114 ± 5	82 ± 5	94 ± 5	254 ± 29	289 ± 122
17	2-Octanone	21.01	18 ± 3	18 ± 2	23 ± 2	19 ± 2	24 ± 2	18 ± 5	157 ± 29
18	1-Pentanol	21.10	9,386 ± 280	12,037 ± 1,189	32,553 ± 1,981	18,310 ± 940	29,923 ± 2,160	37,761 ± 2,065	145,476 ± 9,583
19	3-Heptanol	21.87	114 ± 10	113 ± 18	173 ± 9	162 ± 5	177 ± 13	163 ± 11	446 ± 25
20	2,3-Octanedione	21.98	1,282 ± 24	1,395 ± 159	3,414 ± 192	3,321 ± 162	5,129 ± 363	5,169 ± 391	12,551 ± 903
21	(E)-2-Heptenal	22.13	1,046 ± 20	1,128 ± 56	4,166 ± 403	2,928 ± 261	4,899 ± 353	5,190 ± 109	14,214 ± 2,429
22	6-Methyl-5-hepten-2-one	22.62	359 ± 58	371 ± 58	375 ± 60	378 ± 63	424 ± 36	390 ± 37	754 ± 24
23	(E)-2-Penten-1-ol	22.67	300 ± 42	469 ± 19	1,457 ± 400	801 ± 48	1,580 ± 271	2,388 ± 70	27,070 ± 2,331
24	Tetradecane	23.38	3,508 ± 420	2,937 ± 500	2,360 ± 1,760	3,835 ± 327	4,336 ± 210	4,107 ± 188	10,703 ± 3,041
25	1-Hexanol	23.53	2,586 ± 266	3,602 ± 287	11,324 ± 1,018	5,275 ± 328	7,529 ± 59	10,965 ± 578	34,138 ± 2,373
26	Nonanal	23.75	701 ± 95	630 ± 102	588 ± 49	384 ± 33	438 ± 16	540 ± 49	882 ± 25
27	3-Octanol	24.19	67 ± 3	65 ± 8	77 ± 4	77 ± 4	81 ± 8	78 ± 7	255 ± 8
28	(E)-3-Octen-2-one	24.37	608 ± 3	690 ± 50	1,182 ± 33	985 ± 18	1,553 ± 117	1,717 ± 90	4,525 ± 534
29	(E)-2-Octenal	24.75	686 ± 73	766 ± 69	1,573 ± 89	1,078 ± 105	1,655 ± 54	1,706 ± 164	6,832 ± 997
30	1-Octen-3-ol	25.42	16,574 ± 1,020	20,313 ± 3,636	33,360 ± 2,642	14,379 ± 828	18,918 ± 1,960	24,425 ± 2,564	53,196 ± 4,494
31	1-Heptanol	25.74	315 ± 6	332 ± 21	1,048 ± 41	571 ± 43	898 ± 46	1,113 ± 67	4,135 ± 341
32	6-Methyl-5-hepten-2-ol	25.84	11 ± 0	15 ± 3	38 ± 5	19 ± 5	25 ± 1	38 ± 2	125 ± 6
33	Acetic acid	25.93	3,973 ± 1,633	3,549 ± 381	3,668 ± 745	4,436 ± 843	3,328 ± 738	3,898 ± 142	6,681 ± 1,647
34	Furfural	25.95	86 ± 11	66 ± 4	65 ± 3	84 ± 8	69 ± 2	67 ± 5	130 ± 8
35	Decanal	26.33	18 ± 1	24 ± 6	17 ± 2	11 ± 0	13 ± 1	13 ± 0	14 ± 2
36	2-Ethyl-1-hexanol	26.40	29,396 ± 4,648	32,830 ± 4,633	50,925 ± 2,596	40,005 ± 2,723	45,600 ± 4,021	51,997 ± 4,647	85,720 ± 1,290
37	(E,E)-2,4-Heptadienal	26.45	363 ± 90	3,429 ± 410	619 ± 94	405 ± 41	701 ± 72	786 ± 75	3,556 ± 573
38	Pyrrrole	26.98	4,417 ± 254	5,993 ± 685	13,062 ± 570	8,856 ± 601	11,739 ± 1,290	13,511 ± 130	7,215 ± 437
39	(E,Z)-3,5-Octadien-2-one	27.01	224 ± 5	175 ± 15	190 ± 22	188 ± 28	215 ± 30	225 ± 18	888 ± 51
40	Benzaldehyde	27.17	424 ± 28	401 ± 51	279 ± 43	263 ± 12	256 ± 20	306 ± 43	1,016 ± 48
41	(E)-2-Nonenal	27.32	2,293 ± 306	2,646 ± 469	2,045 ± 116	1,363 ± 193	1,600 ± 149	1,807 ± 171	2,606 ± 40
42	1-Octanol	27.84	1,280 ± 90	1,531 ± 206	2,926 ± 21	1,216 ± 114	1,738 ± 103	2,606 ± 141	3,039 ± 107
43	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	28.20	238 ± 37	215 ± 33	291 ± 33	244 ± 41	331 ± 46	368 ± 58	1,143 ± 16
44	(E,Z)-2,6-Nonadienal	28.26	84 ± 3	94 ± 26	73 ± 3	57 ± 7	65 ± 2	60 ± 7	143 ± 13
45	(E,Z)-2-Octen-1-ol	29.06	118 ± 2	172 ± 24	274 ± 2	86 ± 1	125 ± 14	194 ± 21	136 ± 18
46	1-Nonanol	29.90	124 ± 8	31 ± 3	92 ± 17	21 ± 1	60 ± 9	558 ± 81	855 ± 102
47	Acetophenone	29.94	152 ± 13	179 ± 16	207 ± 5	181 ± 5	207 ± 9	229 ± 15	260 ± 8
48	(E,E)-2,4-Nonadienal	30.81	37 ± 8	260 ± 49	570 ± 16	116 ± 31	172 ± 10	765 ± 175	1,497 ± 539
49	(E,Z)-2,4-Decadienal	32.01	0 ± 0	126 ± 49	20 ± 12	0 ± 0	0 ± 0	29 ± 5	57 ± 11
50	(E,E)-2,4-Decadienal	33.01	0 ± 0	4 ± 2	19 ± 11	0 ± 0	0 ± 0	47 ± 57	112 ± 40
51	Hexanoic acid	33.78	367 ± 90	473 ± 258	349 ± 167	239 ± 46	297 ± 131	544 ± 386	2,787 ± 1,818
52	Benzyl alcohol	34.27	1 ± 1	3 ± 1	9 ± 5	1 ± 0	3 ± 2	18 ± 3	18 ± 11

第 4 章

LOX アイソザイム組成および抗酸化物質の
揮発性成分生成へ与える影響

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。
5年以内に出版予定。

第 5 章

総合討論および今後の展望

本章の内容は、学術雑誌論文として出版する計画があるため公表できない。
5年以内に出版予定。

参考文献

- AACC** (2000) Approved methods of the AACC (10th ed.). American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota, USA.
- Addo K., Burton D., Stuart M.R., Burton H.R., and Hildebrand D.F.** (1993) Soybean flour lipoxygenase isozyme mutant effects on bread dough volatiles. *J. Food Sci.* 58: 583-5.
- Anese M., Nicoli M.C., Massini R., and Lerici C.R.** (1999) Effects of drying processing on the Maillard reaction in pasta. *Food Res. Int.* 32: 193-199.
- Arimura G., Matsui K., and Takabayashi J.** (2009) Chemical and Molecular Ecology of Herbivore-Induced Plant Volatiles: Proximate Factors and Their Ultimate Functions. *Plant Cell Physiol.* 50: 911-923.
- Baysal T. and Demirdoven A.** (2007) Lipoxygenase in fruits and vegetables: a review. *Enzyme Microb. Technol.* 40: 491-6.
- Beleggia R., Platani C., Spano G., Monteleone M., and Cattivelli L.** (2011) Metabolic profiling and analysis of volatile composition of durum wheat semolina and pasta. *J. Cereal Sci.* 49: 301-309.
- Birch A.N., Petersen M.A., and Hansen Å.S.** (2014) REVIEW: Aroma of Wheat Bread Crumb. *Cereal Chem.* 91: 105-114.
- Bohland C., Balkenhoh T, Loers C., Feussner I., and Crambow H.J.** (1997) Differential Induction of Lipoxygenase Isoforms in Wheat upon Treatment with Rust -Fungus Elicitor, Chitin Oligosaccharides, Chitosan, and Methyl Jasmonate. *Plant Physiol.* 114: 679-685
- Borrelli G.M., Troccoli A., Fonzo N.D., and Fares C.** (1999) Durum wheat lipoxygenase activity and other quality parameters that affect pasta color. *Cereal Chem.* 76: 335-340.
- Borrelli G.M., de Leonardis A.M., Platani C., and Troccoli A.** (2008) Distribution along durum wheat kernel of the components involved in semolina colour. *J. Cereal Sci.* 48, 494-502.
- Brash A.R.** (1999) Lipoxygenases: Occurrence, Functions, Catalysis, and Acquisition of Substrate. *J. Biol. Chem.* 274: 23679-83.
- Bredie W.L.P., Mottram D., and Guy R.C.E.** (2002) Effect of temperature and pH on the generation of flavor volatiles in extrusion cooking of wheat flour. *J. Agric. Food Chem.* 50: 1118-1125.

- Brodhun F. and Feussner I.** (2011) The oxylipin biosynthetic pathways in plants. *AOCS Lipid Libr.*
- Burkwall M.P. Jr and Glass R.L.** (1965) The fatty acids of wheat and its milled products. *Cereal Chem.* 42: 236-246.
- Carrera A., Echenique V., Zhang W., Helguera M., Manthey F., Schragger A., Picca A., Cervigni G., and Dubcovsky J.** (2007) A deletion at the *Lpx-B1* locus is associated with low lipoxygenase activity and improved pasta color in durum wheat (*Triticum turgidum ssp. durum*). *J. Cereal Sci.* 45: 67-77.
- Casey R., West S.I., Hardy D., Robinson D.S., Wu Z., and Hughes R.K.** (1999) New frontiers in food enzymology: recombinant lipoxygenases. *Trends Food Sci. Technol.* 10: 297-302.
- Chedea V.S. and Jisaka M.** (2011) Inhibition of soybean lipoxygenases – structural and activity models for the lipoxygenase isoenzymes family. *Recent Trends Enhancing Divers. Qual Soybean Prod.* 109-130.
- Chedea V.S. and Jisaka M.** (2013) Lipoxygenase and carotenoids: a co-oxidation story. *Afr. J. Biotechnol.* 12: 2786-2791.
- Corrêa Lelles Nogueira M., Lubachevsky G., and Rankin S.A.** (2005) A study of the volatile composition of Minas cheese. *LWT - Food Sci. Technol. (Lebensmittel-Wissenschaft - Technol.)* 38, 555–563.
- Cumbee B., Hildebrand D.F., and Addo K.** (1997) Soybean flour lipoxygenase isozymes effects on wheat flour dough rheological and breadmaking properties. *J. Food Sci.* 62: 281-284.
- Czerny M. and Schieberle P.** (2002) Important aroma compounds in freshly ground whole meal and wheat flour -identification and quantitative changes during sourdough fermentation. *J. Agric. Food Chem.* 50: 6835-6840.
- Diel E. and Stan H.-J.** (1978) Purification and characterization of 2 isoenzymes of lipoxygenase from soybeans. *Planta* 142: 321-328.
- Elieser S.P. and Arthur N.H.** (2011) Wheat flour milling. AACCC International.
- Faubion J.M. and Hosoney R.C.** (1981) Lipoxygenase: it's biochemistry and role in breadmaking. *Cereal Chem.* 58:175-80.
- Feng B., Dong Z., Xu Z., Wang D., and Wang T.** (2012) Molecular characterization of a novel type of lipoxygenase (*LOX*) gene from common wheat (*Triticum aestivum L.*). *Mol.*

Breed. 30:113–124

- Fратиани A., Irano M., Panfili G., and Acquistucci R.** (2005) Estimation of color of durum wheat. Comparison of WSB, HPLC, and reflectance colorimeter measurements. *J. Agric. Food Chem.* 53: 2373-2378.
- Gardner H.** (1988) Lipoxygenase pathway in cereals. In: Pomeranz Y., editor. *Advances in cereal science and technology*. 4: 161–215. American Association of Cereal Chemists.
- Gardner H.W.** (1995) Biological roles and biochemistry of the lipoxygenase pathway. *HortScience* 30, 197–205.
- Giri A., Osako K., and Ohshima T.** (2010) Identification and characterization of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing. *Food Chem.* 120, 621–631.
- Grosch W. and Schieberle P.** (1997) Flavor of cereal products-A review. *Cereal Chem.* 74: 91-97.
- Hammer M. and Schieberle P.** (2013) Model Studies on the Key Aroma Compounds Formed by an Oxidative Degradation of ω -3 Fatty Acids Initiated by either Copper (II) Ions or Lipoxygenase. *J. Agric. Food Chem.* 61: 10891-10900.
- Hatanaka A., Kajiwara T., and Sekiya J.** (1976) Biosynthesis of trans-2-hexenal in chloroplasts from *Thea sinensis*. *Phytochem.* 15: 1125-1126.
- Hatanaka A., Kajiwara T., Sekiya J., and Fujimura K.** (1979) Participation of 13-hydroperoxide in the formation of n-hexanal from linoleic acid in tea chloroplasts. *Agric. Biol. Chem.* 43: 175-176.
- Hatanaka A.** (2007) Studies on “The green odor emitted by plants” -for the investigation on the mystery. *J. Japan Association on Odor Environment.* 38: 415-427.
- Hassan M. N., Zainal Z., and Ismail I.** (2015) Green leaf volatiles: biosynthesis, biological functions and their applications in biotechnology. *Plant Biotechnol. J.* 13: 727–739.
- Hayward S., Cilliers T., and Swart P.** (2017) Lipoxygenase: From Isolation to Application. *Comprehensive Reviews in Food science and Food Safety* 16: 199-211.
- Hessler T.G., Thomson M.J., Benschel D., Nchit M.M., and Sorrells M.E.** (2002) Association of a lipoxygenase locus, *Lpx-B1*, with variation in lipoxygenase activity in durum wheat seeds. *Crop Sci.* 42: 1695-1700.
- Hirota N., Kuroda H., Takoi K., Kaneko T., Kaneda H., Yoshida I., Takashio M., Ito K. and**

- Takeda K.** (2006) Brewing Performance of Malted Lipoxygenase - 1 Null Barley and Effect on the Flavor Stability of Beer. *Cereal Chem.* 83: 250-254.
- Hussain A., Larsson H., Kuktaite R., Olsson M.E., and Johansson E.** (2015) Carotenoid Content in Organically Produced Wheat: Relevance for Human Nutritional Health on Consumption. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12: 14068-14083
- Ishiguro S., Kawai-Oda A., Ueda J., Nishida I., and Okada K.** (2001) The DEFECTIVE IN ANOTHER DEHISCENCE1 gene encodes a novel phospholipase A1 catalyzing the initial step of jasmonic acid biosynthesis, which synchronizes pollen maturation, anther dehiscence, and flower opening in Arabidopsis. *Plant Cell* 13: 2191-2209.
- Ito J., Nakagawa K., Kato S., Hirokawa T., Kuwahara S., Nagai T., Miyazawa T.** (2015) Direct separation of the diastereomers of phosphatidylcholine hydroperoxide bearing 13-hydroperoxy-9*Z*,11*E*-octadecadienoic acid using chiral stationary phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1386: 53-61.
- Jan A.D. and Hoseney R.C.** (2009) *Principles of Cereal Science and Technology Third Edition*, AACC International.
- Ji T., Kang M., and Baik B.K.** (2017) Volatile organic compounds of whole-grain soft winter wheat. *Cereal Chem.* 94: 594–601.
- Josephson D.B. and Lindsay R.C.** (1987) Retro-Aldol Related Degradations of 2,4-Decadienal in the Development of Staling Flavors In Fried Foods. *J. Food Sci.* 52: 1186-1190.
- Kobayashi A., Tsuda Y., Hirata N., Kubota K., and Kitamura K.** (1995) Aroma Constituents of Soybean [Glycine max (L.) Merrill] Milk Lacking Lipoxygenase Isoenzymes. *J. Agric. Food Chem.* 43: 2449-2452.
- Kojima T.** (2013) Moisture distribution, microstructure and color preservation of boiled noodles made from wheat cultivated in Saitama prefecture. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 60, 673–678.
- Kuroda H, Kojima H, Kaneda H, Takashio M.** (2005) Characterization of 9-Fatty Acid Hydroperoxide Lyase-Like Activity in Germinating Barley Seeds That Transforms 9(*S*)-Hydroperoxy-10(*E*),12(*Z*)-octadecadienoic Acid into 2(*E*)-Nonenal. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 69: 1661-1668.
- Leenhardt F., Lyan B., Rock E., Boussard A., Potus J., Chanliaud E., and Remesy C.** (2006) Wheat Lipoxygenase Activity Induces Greater Loss of Carotenoids than Vitamin E during

- Breadmaking. *J. Agric. Food Chem.* 54: 1710-1715.
- Liavonchanka A. and Feussner I.** (2006) Lipoxygenases: Occurrence, functions, and catalysis. *J. Plant Physiol.* 163: 348-57.
- Lulai E.C. and Baker C.W.** (1976) Physicochemical characterization of barley lipoxygenase. *Cereal Chem.* 53: 777-786.
- Luning P.A., Roozen J.P., Moëst R.A.F.J., Posthumus M.A.** (1991) Volatile composition of white bread using enzyme active soya flour as improver. *Food Chem.* 41: 81-91.
- Maeda T., Kikuma S., Araki T., Ikeda G., Takeya K., and Sagara Y.** (2009) The effects of mixing stage and fermentation time on the quantity of flavor compounds and sensory intensity of flavor in white bread. *Food Sci. Technol. Res.* 15: 117-126.
- Mariani M.B., Giannetti V., and Testani E.** (2014) HS-SPME/GC-MS method to characterize the flavour of italian pasta: Potential application to assess the quality of the products. *Food Anal. Method* 7: 64-72.
- Matsui K., Toyota H., Kajiwara T., Takuno T., and Hatanaka A.** (1991) Fatty acid hydroperoxide cleaving enzyme, hydroperoxide lyase, from tea leaves. *Phytochem.* 30: 2109-2113.
- Matsui K.** (2006) Green leaf volatiles: hydroperoxide lyase pathway of oxylipin metabolism. *Current Opinion in Plant Biology* 9: 274-280.
- McDonald C.E.** (1979) Lipoxygenase and lutein bleaching activity of durum wheat semolina. *Cereal Chem.* 56: 84-89.
- Min D.B. and Boff J.M.** (2002) Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* 1: 58-72.
- Min D.B., Callison A.L., and Lee H.O.** (2003) Singlet Oxygen Oxidation for 2-Pentylfuran and 2-Pentenyfuran Formation in Soybean Oil. *J. Food Sci.* 68: 1175-1178
- Morales P., Feliu I., Fernández-García E., and Nuñez M.** (2004) Volatile compounds produced in cheese by enterobacteriaceae strains of dairy origin. *J. Food Prot.* 67, 567-573.
- O'Connor J., Perry H.J., Harwood J.L.** (1992) A comparison of lipase activity in various cereal grains. *J. Cereal Sci.* 16: 153-163.
- Oozeki M., Sotome T., Haruyama N., Yamaguchi M., Watanabe H., Okiyama T., Kato T., Takayama T., Oyama M., Nagamine T., Suzuki Y., Toyoshima T., Sekiwa T., Oono K.,**

- Saito T., Usui M., Arai S., Kumekawa T., Suzuki E., Shirama K., Kihara M., Hoki T., Matsubara H., and Ohsawa R. (2017) The two-row malting barley cultivar 'New Sachiho Golden' with null lipoxygenase-1 improves flavor stability in beer and was developed by marker-assisted selection. *Breed Sci.* 67: 165-171.
- Parker J.K., Hassell G.M.E., Mottram D.S., and Guy R.C.E. (2000) Sensory and instrumental analyses of volatiles generated during the extrusion cooking of oat flours. *J. Agric. Food Chem.* 48: 3497-3506.
- Pasqualone A., Paradiso V.M., Summo C., Caponio F., and Gomes T. (2014) Influence of drying conditions on volatile compounds of pasta. *Food Bioprocess Technol.* 7, 719–731.
- Permyakova M.D. and Trufanov V.A. (2011) Effect of soybean lipoxygenase on baking properties of wheat flour. *Appl. Biochem. Microbiol.* 47: 315-20.
- Prabhasankar P. and Rao P. H. (1999) Lipids in Wheat Flour Streams. *J. Cereal Sci.* 30: 315-322.
- Prabhasankar P., Sudha M.L., and Rao P.H. (2000) Quality characteristics of wheat flour milled streams. *Food Res. Int.* 33, 381–386.
- Ramadoss C.S., Pistorius E.K., and Axelrod B. (1978) Coupled oxidation of carotene by lipoxygenase requires 2 isoenzymes. *Arch. Biochem. Biophys.* 190: 549-552.
- Rani K.U., Prasada Rao U.J.S., Leelacathi K., and Rao P. H. (2001) Distribution of enzymes in wheat flour mill streams. *J. Cereal Sci.* 34: 233-242.
- Robinson D.S., Wu Z., Domoney C., and Casey R. (1995) Lipoxygenases and the Quality of Foods. *Food Chem.* 54: 33-43
- Sattler S.E., Gilliland L.U., Magallanes-Lundback M., Pollard M., and DellaPenna D. (2004) Vitamin E Is Essential for Seed Longevity and for Preventing Lipid Peroxidation during Germination. *The Plant Cell* 16: 1419–1432.
- Shiiba K., Negishi Y., Okada K., and Nagao S. (1991) Purification and Characterization of Lipoxygenase Isozymes from Wheat Germ. *Cereal Chem.* 68: 115-122.
- Sjövall O, Lapveteläinen A, Johansson A, and Kallio H (1997) Analysis of volatiles formed during oxidation of extruded oats. *J. Agric. Food Chem.* 45: 4452-4455.
- Simkin A.J., Schwartz S.H., Auldridge M., Taylor M.G., and Klee H.J. (2004) The tomato carotenoid cleavage dioxygenase 1 genes contribute to the formation of the flavor volatiles β -ionone, pseudoionone, and geranylacetone. *Plant J.* 40: 882-892

- Starr G., Petersen M.A., Jespersen B.M., and Hansen Å.S.** (2015a) Variation of volatile compounds among wheat varieties and landraces. *Food Chem.* 174: 527-537.
- Starr G., Hansen Å.S., Petersen M.A., and Bredie W.L.P.** (2015b) Aroma of wheat porridge and bread-crumbs is influenced by the wheat variety. *LWT- Food Sci. Technol.* 63: 590-598.
- Suzuki T., Kim S.J., Mukasa Y., Morishita T., Noda T., Takigawa S., Hashimoto N., Yamauchi H., and Matsuura-Endo C.** (2010) Effects of lipase, lipoxygenase, peroxidase and free fatty acids on volatile compounds found in boiled buckwheat noodles. *J. Sci. Food Agric.* 90: 1232-1237.
- Suzuki T., Mukasa Y., Morishita T., Woo S.H., Kim S.J., Noda T., Takigawa S., and Yamauchi H.** (2012) Possible Roles of Lipase, Lipoxygenase and Peroxidase in Buckwheat Flour and Noodles. *The European Journal of Plant Science and Biotechnology* 6: 43-49.
- Tasaki Y., Kobayashi D., Sato R., Hayashi S., and Joh T.** (2019) Variations in 1-octen-3-ol and lipoxygenase gene expression in the oyster mushroom *Pleurotus ostreatus* according to fruiting body development, tissue specificity, maturity, and postharvest storage. *Mycoscience* 60: 170-176.
- Tawfik M.M., Yamato K.T., Kohchi T., Koeduka T. and Matsui K.** (2017) n-Hexanal and (Z)-3-hexenal are generated from arachidonic acid and linolenic acid by a lipoxygenase in *Marchantia polymorpha* L. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 81: 1148–1155.
- Thurnhofer S. and Vetter W.** (2005) A gas chromatography/electron ionization-mass spectrometry-selected ion monitoring method for determining the fatty acid pattern in food after formation of fatty acid methyl esters. *J. Agric. Food Chem.* 53: 8896-8903.
- Tokatlidis I.S., Tsialtas J.T., Xynias I.N., Tamoutsidis E., Irakli M.** (2004) Variation within a bread wheat cultivar for grain yield, protein content, carbon isotope discrimination and ash content. *Field Crops Research* 86: 33–42.
- Veldink G.A., Vliegthart J.F.G., and Boldingh J.** (1977) Plant lipoxygenases. *Prog. Chem. Fats Other Lipids.* 15: 131-166.
- Vitali M. and Leoni V.** (1993) Determination of 2-Ethyl-1-Hexanol as contaminant in drinking water. *J. AOAC Int.* 76, 1133–1137.
- Walsh D.E., Youngs V.L., and Gilles K.A.** (1970) Inhibition of durum wheat lipoxygenase with L-ascorbic acid. *Cereal Chem.* 47: 119-25.

- Yanagimoto K., Lee K.G., Ochi H., and Shibamoto T. (2002) Antioxidative Activity of Heterocyclic Compounds Found in Coffee Volatiles Produced by Maillard Reaction. *J. Agric. Food Chem.* 50: 5480-5484.
- Yoshida H., Kiribuchi-Otobe C., Yanagisawa T., Yamaguchi I., Seko H., Ushiyama T., Amano Y., Oda S., Miyakawa S., and Kuroda A. (2001) Breeding of A New Wheat Cultivar “Ayahikari” with Good Noodle-Making Quality. *Bull. Natl. Agric. Res. Cent.* 34: 17-35.
- Zhou M., Robards K., Glennie-Holmes M., Heilliwel S. (1999) Analysis of volatile compounds and their contribution to flavor in cereals. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3941-3951.
- 経済産業省 (2018) 平成 29 年度工業統計調査
- 埼玉県種苗審議会 (2013) 平成 24 年度埼玉県種苗審議会審議資料
- 埼玉県種苗審議会 (2015) 平成 26 年度埼玉県種苗審議会審議資料
- 椎葉究 編著 (2014) シリアルサイエンス おいしさと栄養の探求, 東京電機大学出版局
- 長尾精一 編 (1995) 小麦粉の科学, 朝倉書店
- 長尾精一 (2011) 小麦粉利用ハンドブック, 幸書房
- 長尾精一 (2014) 小麦粉の機能と科学, 朝倉書店
- 成澤朋之, 小島登貴子, 横堀正敏, 樋口誠一, 鈴木康修, 仲島日出男, 山田昌治 (2015) フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用 -埼玉県産小麦粉について-. *埼玉県産業技術総合センター研究報告.* 13: 28-32.
- 成澤朋之, 仲島日出男, 樋口誠一, 横堀正敏, 高橋広子, 小島登貴子, 山田昌治 (2016a) フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用(第 2 報) -埼玉県産小麦粉について-. *埼玉県産業技術総合センター研究報告.* 14: 27-31.
- 成澤朋之, 仲島日出男, 小島登貴子 (2016b) 食品素材としての小麦・小麦粉の研究開発動向 埼玉県産小麦利用技術の開発動向とその課題について. *Foods & Food Ingredients Journal of Japan* 221, 205-213
- 日本油化学会 (2003) 基準油脂分析試験法 2003 年版, 日本油化学会
- 農林水産省 (2018) 平成 29 年度食料・農業・農村白書
- 農林水産省 (2007) 平成 18 年度食料・農業・農村白書
- 畑中顯和 (1993) 植物起源の「みどりの香り」. *化学と生物.* 31: 826-834.
- 安井明美, 渡邊智子, 中里孝史, 淵上賢一 編, 文部科学省科学技術・学術政策局資源室 監修, 日本食品標準成分表 2015 年版(七訂)分析マニュアル・解説, 建帛社

本論文に関する業績

- (1) **Narisawa, T.**, Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Asakura, T., Yamada, M. (2017) Volatile compounds from Japanese noodles, “udon,” and their formation during noodle-making. *J. Food Process. Technol.* 8, 11.
- (2) **Narisawa, T.**, Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Yamashita, H., Kiribuchi-Otobe, C., Yamada, M., Asakura, T. (2019) Cultivar differences in lipoxygenase activity affect volatile compound formation in dough from wheat mill stream flour. *Journal of Cereal Science* 87, 231–238

謝辞

本論文は、東京大学大学院 農学生命科学研究科 応用生命化学専攻 特任教授 朝倉富子先生の指導の下で行った研究活動をまとめたものです。本研究を行うにあたり、研究の遂行ならびに論文の作成など、大変熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました。朝倉富子先生に心より深く感謝申し上げます。

工学院大学 先進工学部 応用化学科 教授 山田昌治先生には、本研究の遂行にあたり着想段階からご支援を賜り、またGC/MS測定に際しては機器の利用および解析などについて大変丁寧なご指導を賜りました。また、投稿論文ならびに本論文執筆に関しても御指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

農業・食品産業技術総合研究機構 次世代作物開発研究センター 麦研究領域 小麦・大麦育種ユニット 乙部千雅子博士には、研究遂行にあたり、小麦サンプルの提供のみならず、多くの助言とご協力を賜りました。また、2報目の論文投稿の際にも、多くのご助言を賜りました。心より厚く感謝申し上げます。

同領域 麦類形質評価ユニット(当時) 金子成延博士には、ビューラー社のテストミルの使用方法を教えてくださいました。心より感謝申し上げます。

東京電機大学 理工学部 生命理工学系 教授 椎葉究先生には、LOXアイソザイムのCMカラムによる分画方法および解析方法をご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

研究開始時に、ご配慮、ご支援をいただきました埼玉県産業技術総合センター 北部研究小島登貴子 所長に熱く御礼を申し上げます。研究遂行にあたり、多大なるご指導、ご助言、ご協力をいただきました仲島日出男 担当部長に深く感謝いたします。あわせて、北部研究所の皆様に謝意を表します。

また、筆者在学中に当研究室に在籍されていた皆様に深く感謝申し上げます。上田玲子先生には官能評価や統計解析についてご指導を賜りました。山下治之 特任研究員には、分析データの解析についてご助言を賜りました。特任准教授 安岡顕人先生には本論文執筆にあたり、データの解釈や文章構成などにご指導を賜りました。また、酒井孝一郎氏には、実験の一部を補助していただきました。感謝申し上げます。

最後に、研究生生活を温かく見守り、常に精神的な支えとなってくれた両親、弟に心から感謝いたします。