

## コーヒーと質量分析にからむ2つの話題

### ～難揮発成分による呈味増強と、簡便なコーヒー豆品種判別技術～

“Method for enhancing taste of coffee by hardly volatile substance” and “Rapid and simple method for distinguishing bleed of roasted coffee beans”

小泉英樹

Hideki KOIZUMI

キリン（株）R&D 本部 基盤技術研究所

〒236-0004 横浜市金沢区福浦 1 - 1 3 - 5

TEL 045-330-9007

E-mail: [hkoizumi@kirin.co.jp](mailto:hkoizumi@kirin.co.jp)

#### 1. はじめに

コーヒーは世界中で広く飲用されている嗜好飲料のひとつである。豊かな香りと、深い苦みの中にほのかな甘みを持つ褐色の液体と共に、穏やかな時間を過ごすのを大切にされている方も多いのではなかろうか。我が国において、コーヒーは家庭や喫茶店、最近ではコンビニエンスストアの店頭でコーヒー豆から直接抽出されて飲用される他、インスタントコーヒーとして手軽に飲用される場合や、缶コーヒーを代表とするRTD(Ready to drink)飲料として飲用される場合などがある。2012年の本講演会において、冬場にホット販売する状況を想定した缶コーヒーの化学変化の解析から、劣化酸味原因物質を同定してその発生抑制法を開発した事例、および、缶コーヒーが加温保管されていた期間を推定する手法を開発した事例を紹介した<sup>1)</sup>。本講演会では、製品の殺菌処理によって低下するコーヒーの呈味を増強させる方法の開発事例、および、受け入れた原料豆の品種を簡便に判別する手法の開発事例を紹介する。

#### 2. 難揮発成分によるコーヒーの呈味増強

缶コーヒーの製造においては、製品を常温で長期間保存可能とするためにレトルト殺菌処理（高圧高温殺菌）を行なう。しかし、保存性を得る代償として香味の劣化を免れず、トップからミドルにかけての豊かな香りと、ミドルから後半のしっかりとした苦味を中心とする香味が、熱劣化によって「平坦」なものとなる。これを補うために飲料各社は各種原料の選定や、香料、製造工程に工夫を凝らして製品作りを行なっている。これらの検討の中で、コーヒー焙煎豆に水を加えて蒸留抽出した溶液を製品に添加することで、淹れたてのレギュラーコーヒーが持つしっかりとした苦みや酸味を一部再現できることを見出した（図1）。



図1 コーヒー豆からの蒸留抽出

蒸留液は、無色透明で、従来のコーヒー香料に比べて香りが非常に弱いものだったが、コーヒードリップ液に添加すると、舌や鼻腔で感じられるコク感を増強するという特徴を持っていた。また、0.1 % カフェイン溶液に蒸留液を添加すると、苦みを増強させる効果を持つことも明らかとなった。この作用をもたらす主成分を同定するため、Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) および Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O) による探索を試みたが、複雑な組成のため同定が困難であった。そこで、蒸留液を分留して、0.1 % カフェイン溶液に分留液を添加し官能評価することで主要成分の同定を試みた。その結果、苦みを増強する効果を持つ画分を絞り込むことに成功した。本画分を GC/MS で分析して、主要成分を5つに絞り込み、各化合物の添加試験により、 $\gamma$ -ブチロラクトンとフルフリルアルコールを共存させることで、カフェイン溶液の苦み、及び、コーヒーの呈味を増強できることを見出した(図2)。本研究結果は特許化され、弊社の製品に広く活用されている。

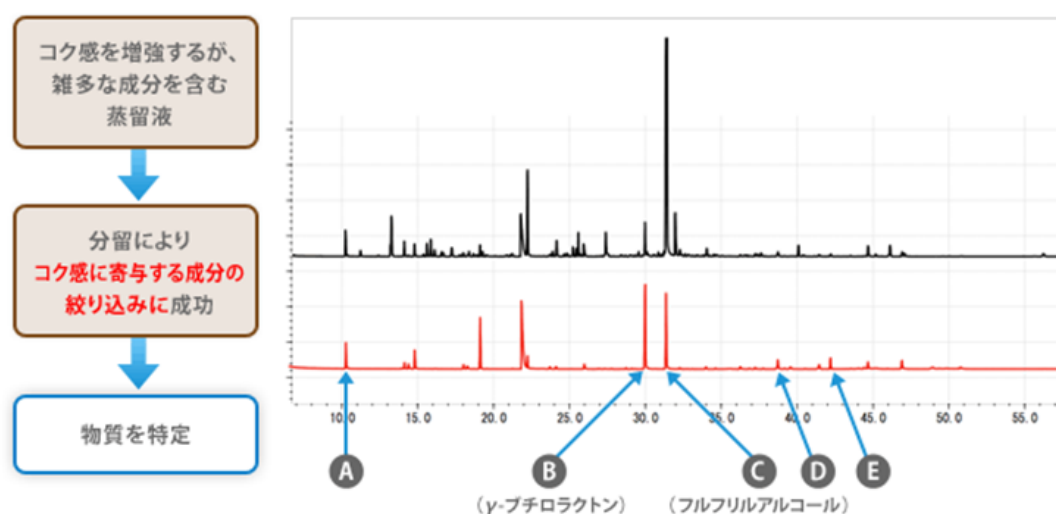


図2 物質特定のための成分分析の流れ

### 3. 簡便なコーヒー豆品種判別技術<sup>2)</sup>

コーヒー豆はアカネ科 (*Rubiaceae*) に属するコーヒーノキの種子を、精製、乾燥させた後に焙煎することで作られている。コーヒーノキには 200 種類以上の品種が存在しており、栽培される地域や製造方法によって香味や品質が異なる。市場では様々な種類のコーヒー豆が幅広い価格帯で取引されているが、商業的に利用されているものは主に *Coffea arabica* (アラビカ種) と *Coffea canephora* (カネフォラ種・通称ロブスタ種) の 2 種である。日本や欧米諸国では、一般的にアラビカ種の香味、品質が良いとされ、ブルーマウンテン、キリマンジャロといった産地が持つブランドネームも付加価値となり高値で取引されている。一方で、主に東南アジアで生産されているロブスタ種は安価で取引されていることが多い。このように、互いの取引価格に差が生じているため、ロブスタ種コーヒー豆をアラビカ種と偽って販売する不正の可能性が考えられ、アラビカ種およびロブスタ種を判別する手法の検討が過去から行われてきた<sup>3)4)</sup>。しかし、これらの手法は前処理等が煩雑で、分析に時間を要するものが多く、実用的かつ汎用的とは言えないものであった。

そこで、新たな品種判別方法として、ダイレクトインレットプローブ (DIP: Direct Inlet Probe) 法およびソフトイオン化法の一つであるイオン付着イオン化 (IA: Ion Attachment Ionization) 法を備えた質量分析装置 (DIP/IA-MS) を用いた検討を試みた。DIP/IA-MS は、減圧下で加熱により発生するガス成分を抽出する DIP と、ソフトイオン化法の一つであるイオン付着イオン化 (IA) 法を備えている<sup>4)</sup>。そのため、煩雑な前処理無しに、固体試料からサンプル間の試料性状を反映した特徴的なデータを網羅的に取得できる特徴がある<sup>5) 6)</sup>。

6 種類のアラビカ種と 3 種類のロブスタ種をそれぞれ粉砕して分析した結果、アラビカ種特異的に  $m/z$  575、599 のピークが、ロブスタ種特異的に  $m/z$  591 のピークが検出された (図 3、図 4)。これらのピークはカーウェオールパルミチン酸エステル (CAS #81760-45-4、分子式量 552) および 16-0-メチルカフェストールパルミチン酸エステル (CAS 登録無し、分子式量 568) のそれぞれにナトリウムイオンが付着して検出されたものであると推察された<sup>7)8)</sup>。また、これらの化合物のピーク面積を算出することで、アラビカ種およびロブスタ種をブレンドしたコーヒー豆およびブレンド豆から得られたコーヒー抽出液、さらに飲料を想定した加熱殺菌済のコーヒー抽出液について、そのアラビカ種およびロブスタ種の配合比率が推定できることが明らかとなった (図 5)。

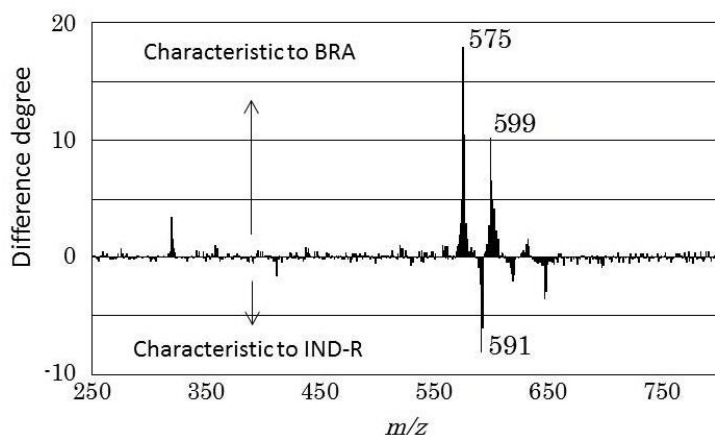


図 3 アラビカ種 (BRA) とロブスタ種 (IND-R) の残差解析

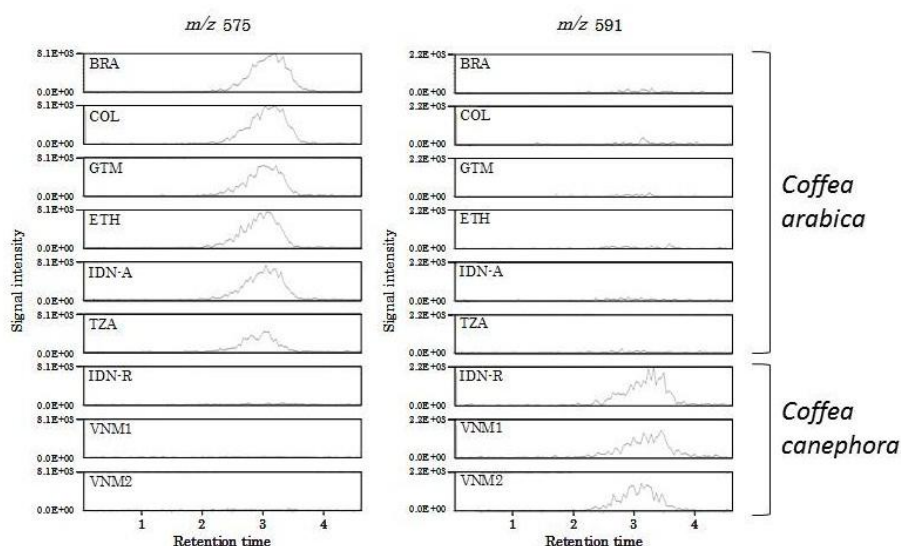


図4 9種のコーヒー豆における $m/z$  575と591のMSイオングラム

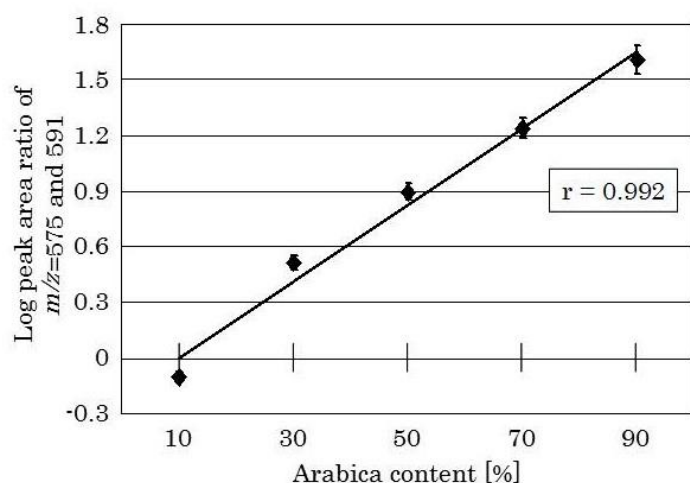


図5 アラビカ種の添加率と $m/z$  575 と591のピーク面積比との関係

#### 4. おわりに

より良い製品を正しくお客様に届けるために、質量分析計をはじめとする分析機器の活用はとても重要である。また食品分析においては、分析の手間を最小化するために、如何に雑多で夾雑物のあるサンプルから前処理なしに必要な情報を抽出できる技術も重要となる。今後ますます堅牢、かつ、手軽な分析手法の活躍の場は増えると考えられる。本分野の発展に期待したい。

#### 参考文献

1. 小泉英樹：TMS 研究 2012 (2012)
2. 奥村 亮平, 熊田 紀子, 津越 敬寿, 三島 有, 小泉 英樹:分析化学 63, 825 (2014)
3. K. A. Anderson, B. W. Smith: J. Agric. Food Chem., 50, 2068 (2002)

4. F. Wei, K. Furihata, M. Koda, F. Hu, R. Kato, T. Miyakawa, M. Tanokura : J. Agric. Food Chem., 60, 10118 (2012)
5. 塩川善郎, 中村恵, 丸山はる美, 平野芳樹, 種田康之, 井上雅子 : 真空, 50, 234 (2007)
6. 三島有二, 丸山はる美, 樋野賢治, 津越敬寿, 齋藤直昭, 西本右子, 三井利幸 : 分析化学 (*Bunseki kagaku*), 60, 409 (2011)
7. 中林敏郎, 箴島豊, 本間清一, 中林義晴, 和田浩二 : コーヒー焙煎の化学と技術 (1995)
8. T. Kurzrock, K. Speer : Food Reviews International, 17, 433 (2001)