

# 分析技術を活かしたフレーバー開発

Analytical technique for flavor development

堀内 政宏

Masahiro HORIUCHI

高田香料株式会社 技術開発部 基礎研究課

〒661-0001 兵庫県尼崎市塚口本町 7-22-2

TEL 06-6421-0591

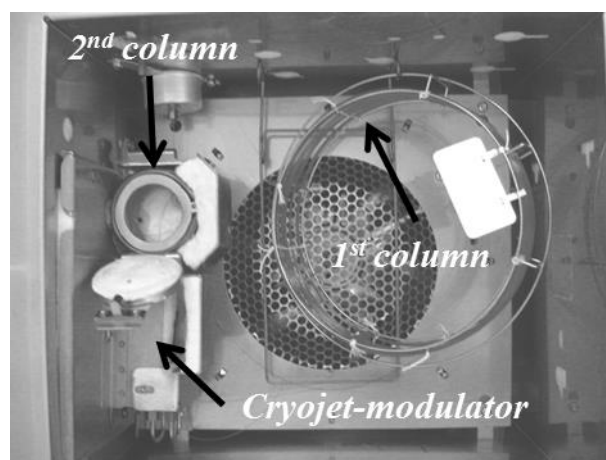
E-mail : m.horiuchi@takatakoryo.co.jp

## 1. はじめに

食品用の香料（フレーバー）は飲料を初め，ガム，キャンディ，アイスクリームなどの菓子や冷菓，レトルト食品や冷凍食品のような加工食品などに幅広く利用されている。フレーバーを開発する際，最も大切なことは我々がいつも食べているフルーツなどの天然物，ソースや醤油のような調味料などが開発のターゲットになる場合が多く，これらの香りを忠実に再現できるかどうかである。そのために我々のようなフレーバー化学の研究者は，最適な香気成分の捕集や抽出手法により得られた成分を様々な機器を駆使して分析している。その中で主に使われている機器が，ガスクロマトグラフ（GC）やガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）である。GCはサンプル中に含まれている成分の組成を明らかにする目的，GC/MSは成分を同定する目的で使われている。最近，飲食時における口中や鼻からのフレーバーリリースを研究する場合，1回の分析で成分の同定と揮散挙動が調べられるGC/MSが使われている。汎用の四重極型質量分析計では呼気や鼻息に含まれる希薄な成分に対して十分な感度がなく，飛行時間型質量分析計のような高感度で高分解能な質量分析計が使われる場合もある。さらに，呼気や鼻息には低沸点成分が多く含まれており，これらを分離する技術も必要となる。この様な分析に適している機器の1つに，LECO社製の包括的2次元クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計（GC×GC-TOFMS）がある。そこで本講演では，GC×GC-TOFMSを活用した香気成分から見たリンゴの交配品種の違いとフレーバー開発のための飲食時における香気成分分析について説明する。

## 2. 包括的2次元クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計（GC×GC-TOFMS）

この装置のGCオープン内部には2本の極性の異なるカラムがあり，1本目と2本目のカラムの間にモジュレーターと呼ばれるパー



（資料）LECOジャパン合同会社提供

図1 GC×GCのオープン

ツが入っている（図 1）。1 本目のカラムを通過した成分は、このモジュレーターで液体窒素によりピーク幅 0.1 秒までクライオフォーカスされる。その直後に温室素ガスで 2 本目のカラムに導入し再分離され TOFMS で検出される。成分は横軸に 1 次元目、縦軸に 2 次元目で表せる平面にスポットとして検出される。この TOFMS はデータの取り込み速度が最大 500Hz と速く、0.1 秒のピーク幅に対応可能な高分解能の質量分析計である。

### 3. 香気成分から見たリンゴの交配品種の違い（ゴールドデリシャス、印度、陸奥、王林）

リンゴは世界で最も馴染み深い果物の 1 つで、生食される他、飲料、ゼリー、ヨーグルトなど様々な食品の素材としても使われており、リンゴのフレーバーもこれら食品を開発する上で欠かせない。現在、リンゴフレーバーは各品種の作り分けは当然で、色の違いや擦りおろしリンゴタイプまで数多く開発されている。リンゴは現在も品種改良されており、2004 年に品種登録されたトキは、コクのある爽やかな甘みとシャキシャキした食感で人気がある。トキは王林とふじの交配で得られた品種であり、王林とふじも交配品種である。王林は青リンゴとして有名で、種子親のゴールドデリシャスと花粉親の印度から誕生した。その兄弟関係に陸奥があり、このリンゴも香りが強く美味しい（図 2）。そこで、兄弟関係の王林と陸奥、その親のゴールドデリシャスと印度の香気成分を抽出し、各品種における香気成分の特徴を GC×GC-TOFMS により分析した。

各リンゴの果皮を減圧水蒸気蒸留して回収した留出液に含まれる香気成分を塩化メチレンで抽出し香気濃縮液を得た。これを GC×GC-TOFMS に供し、各リンゴの成分を比較した（図 3）。ゴールドデリシャスには、butyl acetate, butyl hexanoate, (E)-2-hexenyl acetate, hexyl 2-methylbutanoate, (E,E)-3,6- $\alpha$ -farnesene が高い割合で含有していた。印度には、(E)-2-hexenal, (E)-2-hexenol が高濃度で含まれ、数多くのセスキテルペン類が検出された。これらリンゴの交配品種の陸奥はゴールドデリシャス、王林は印度の香

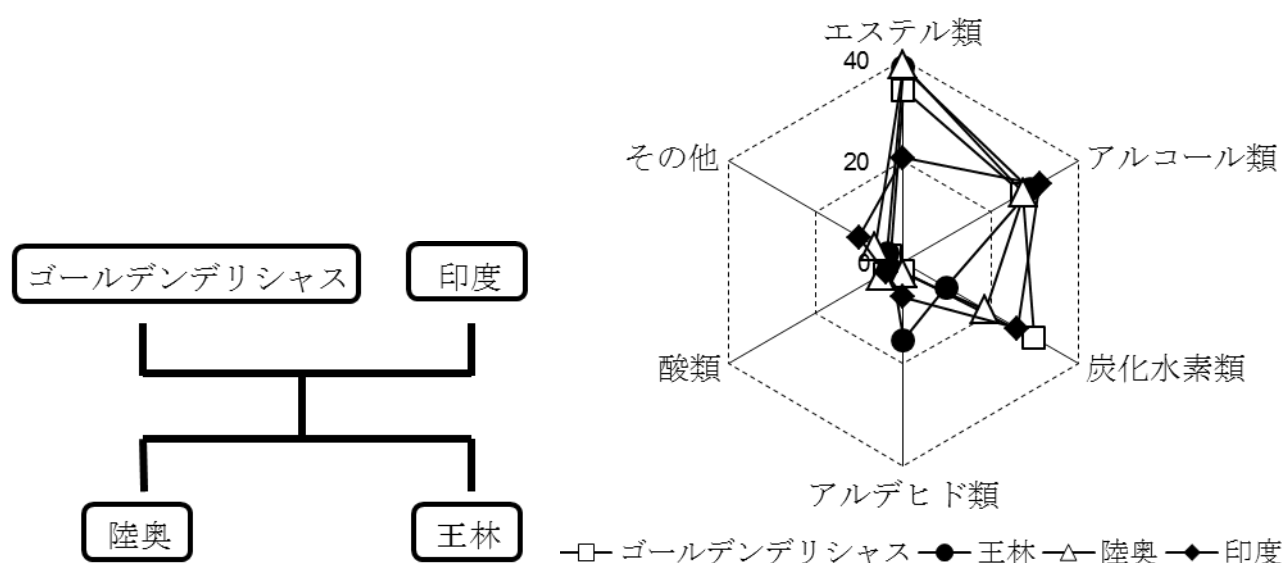


図 2 各リンゴの交配関係

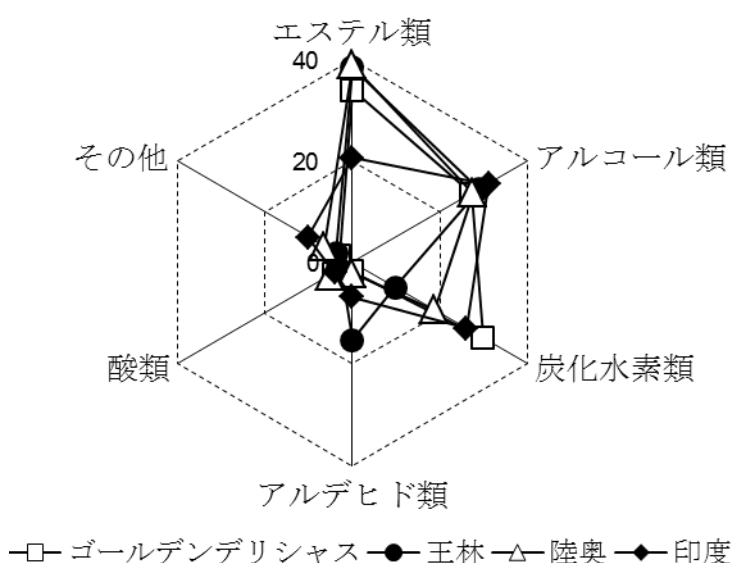


図 3 各リンゴの成分組成

気成分の特徴をそれぞれ受け継いでいる傾向が高かった。王林と陸奥には、acetoin や methyl butanoate が比較的多く含まれていた。さらに王林だけに、ethyl 3-hydroxyoctanoate や ethyl 3-hydroxy-(Z)-5-octenoate が含まれており、これらが王林の特徴的な香気成分に 1 つと考えられた。

#### 4. フレーバー開発のための飲食時における香気成分分析

日本では果汁飲料や炭酸飲料など様々な飲料が売られており、食品香料の用途も広い。飲料用の香料を開発する際、生地の違いによる香りの調整と共に、飲む前後で開発者が思い描いた通りの香りの印象を与えることも大切である。この飲む前後の香りの違いは、飲料の商品価値にも影響すると考えられる。飲む前の飲料から漂う香りは、ヘッドスペース中に含まれる成分を分析すれば明らかにできる。それでは、飲んでいる間に鼻へ抜け出る成分は、どのように分析すれば良いのだろうか。多くの研究者がこの分析方法を報告しており、鼻息中に含まれる成分を吸着剤<sup>1~3)</sup>に捕集したり、大気圧化学イオン化・質量分析計 (APCI-MS)<sup>4, 5)</sup>、プロトン移動反応・質量分析計 (PTR-MS)<sup>6, 7)</sup>、Direct Analysis in Real Time イオン化装置・質量 (DART-MS)<sup>8)</sup>などを用いて鼻息を分析機器に直接導入したりしている。どの分析手法も一長一短はあるが、得られる情報は香料開発において利用価値が高い。当研究室では、ある程度の微量成分まで検出でき、さらに成分を分離できる分析手法にこだわって検討を重ねた。その結果、「ひと口目の香り」分析、「のどごしからの香り」分析<sup>9, 10)</sup>、「香りの余韻」分析から成る「香りの感じる 3 ステップ」<sup>11, 12)</sup>を完成させた(図 4)。どの分析も GC×GC-TOFMS で分析可能だが、この装置は主に「ひと口目の香り」分析と「香りの余韻」分析に利用されている。

「ひと口目の香り」分析では、ひと口飲んだ瞬間に口中から鼻腔に達するたった 1 息に含まれる成分を GC×GC-TOFMS に直接導入し分析する。この分析は 1 息目だけではなく、何息目からでも任意に分析できるし、1 から 3 息目までまとめ分析もできる。特に 1 息目の分析では、飲んだ瞬間の香りの第一印象を評価できる。2 ステップ目の「のどごしからの香り」分析は、飲んでいる間の鼻息に含まれる成分を独自開発した「のどごしからの香り分析装置」で濃縮し、分析機器へ直接導入する。成分は一息ごとの成分を積算したクロ



図 4 香りを感じる 3 ステップ

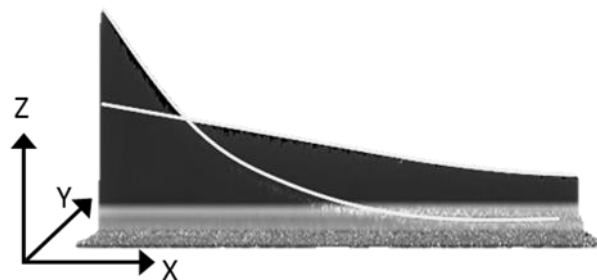


図 5 香りの余韻分析

マトグラムが得られる。この分析により、飲料からの香り立ちと飲んでいる間の香りの印象の違いを評価できる。3ステップ目の「香りの余韻分析」は、飲んだ後の口の中に残る成分の揮散挙動を追尾方式3次元クロマトグラフに直接導入する。得られるクロマトグラムはX軸が成分の揮散パターン、Y軸が経時時間、Z軸が揮散量として表せる(図5)。各成分の固有の揮散パターンは、飲料を飲み込んだ後の風味のキレとコクに影響していると考えられる。

## 5. おわりに

食品用香料の開発は、ターゲットがあるが故の難しさがある。一昔前まではターゲットの香りを忠実に香料で再現することだけを求められていた。最近はフルーツの果汁感や果肉感、好ましくない匂いを抑えるマスキング香料、ある香りだけを高めるエンハンス香料など機能性のある香料の開発も求められている。香料開発には調香師の技術や知識は当然必要だが、調香師に知見や機能性の根拠を提供する我々の様なフレーバー研究者の存在も欠かせない。香気成分の捕集および抽出技術、成分の分析技術などは今でも進歩し続けている。我々はアンテナを張り巡らせて、日々進歩するこれら技術の知見を活かしフレーバー開発に利用している。当社で開発した「香りを感じる3ステップ」分析も更に進化させ、皆様が食品を食べたときに感じる「美味しい」に少しでも貢献できれば幸いに思う。

## 参考文献

1. A. Buettner : *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2339 (2004).
2. A. Buettner & F. Welle : *Flavour Fragr. J.*, **19**, 505 (2004).
3. T. Itobe, K. Kumazawa & O. Nishimura : *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2339 (2004).
4. E. N. Friel, M. Wang, A. J. Taylor & E. A. Macrae : *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 6664 (2007).
5. S. Rabe, R. S. T. Linforth, U. Krings, A. J. Taylor & R. G. Berger : *Chem. Senses*, **29**, 163 (2004).
6. D. Mayr, T. Märk, W. Lindinger, H. Brevard & C. Yeretzian : *Int. J. Mass Spectrom.*, **223-224**, 743 (2003).
7. F. Biasioli, C. Yeretzian, F. Gasperi & T. D. Märk : *Trends Anal. Chem.*, **30**, 968 (2011).
8. 佐川岳人ら：日本食品科学工学会誌, **62**, 335 (2015).
9. 馬野克己, 中原一晃, 穠岡崇, 笠松久美：ビバリッジ ジャパン, **336**, 64 (2010).
10. 小川藍, 古川瑞樹, 馬野克己：月刊フードケミカル, **302**, 37 (2010).
11. 笠松久美, 古城和寿, 出口正揮, 大西由史：ビバリッジ ジャパン, **396**, 26 (2015).
12. 野中淳：月刊フードケミカル, **359**, 38 (2015).