

岩手県産食品等をサンプルとした香気成分分析の試行*

及川 和宏**

岩手県内で製造された4種類の食品等について、香気成分分析に関する基礎的知見を得るため、機器分析を実施した。前処理にSPME法を用いて、GC-MSによる揮発性化合物の定性分析を行った。分析の結果から、それぞれの食品における香気成分の特性を確認することができた。

キーワード：香気成分、GC-MS、SPME

Analysis of volatile compounds in food products from Iwate

OIKAWA Kazuhiro

Key words: volatile compounds, GC-MS, SPME

1 緒言

食品の香りは、人間の嗜好に大きく影響を与える要因のひとつである。香気成分は、人間が香りを感じる多種多様な揮発性化合物であり、それらは機器分析によって化学的に分析することが可能である。香気成分分析を通じて得られるデータは、食品の付加価値向上や品質管理に有益な情報となる。しかしながら、香気成分分析を適切に実施するためには、分析対象に応じた前処理手法や機器分析条件の検討が必要となる。したがって、過去に分析経験のない食品をサンプルとする場合、分析の試行を通じて予備的知見を蓄積していかねばならない。

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)は、香気成分をはじめとする揮発性化合物の分析に用いられる。サンプル中に含まれる複数化合物の分離を行うGC部と、マススペクトルと呼ばれる質量情報を得る検出器であるMS部からなる。GC-MSは、各種化合物の定性分析や定量分析に広く力を発揮する機器である。固相マイクロ抽出(SPME: Solid Phase Micro Extraction)法は、GC-MS分析に活用される前処理手法のひとつである。吸着層を備えたファイバーに揮発性化合物を吸着、濃縮することで抽出を行い、簡易な操作で感度の高い分析を実現することができる。

本研究では、岩手県内企業や当センターで製造された新しい食品素材等をサンプルとして、将来的な香気成分分析に有用な知見を得ることを目的に、SPME法とGC-MSを用いた香気成分分析を試行し、各サンプルの特性を確認した。

2 方法

2-1 材料

サンプルとして、グレープシードオイル、マツタケ抽出液、ナマコエキス及び木材チップ浸漬液を用いた。グ

レープシードオイル、マツタケ抽出液及びナマコエキスは、岩手県内の企業においてそれぞれ製造されたものである。木材チップ浸漬液は、木材チップのフレーバー利用を検討するため、甲類焼酎(A1c. 25%)にコナラ及びアカマツの木材チップを浸漬して当センターで製造したものである。これらは全て液体サンプルであり、-40℃又は4℃で保管した。

2-2 揮発成分の抽出

揮発成分の抽出にはSPME法(SPMEファイバー: DVB/CAR/PDMS, 50/30 µm, 1 cm)を用いた。ナマコエキスは3 mL、その他は2 mLをバイアルへ封入し、50℃で10分間加熱、その後気相に10分間ファイバーを露出させて揮発成分を吸着させ、GC注入口にて240℃で3分間加熱脱着した。

2-3 揮発成分の分析

揮発成分の分析にはGC-MS(Agilent Technologies, GC 7890A, MSD 5975C)を用いた。注入口はスプリットレスモードで温度は240℃とした。カラムはINNOWAX(60 m × 0.25 mm, 0.25 µm)を用いた。カラムの昇温条件は、40℃ 5分間保持、240℃まで12℃/minで昇温、240℃ 5分間保持とした。キャリアガスはヘリウムで流量は1.5 mL/minとした。分析は全てのサンプルで2回ずつ実施した。得られたマススペクトルをもとに、解析ソフト(Agilent MS ChemStation)を用いてライブラリデータと照合し、候補化合物の推定を行った。

3 結果及び考察

3-1 グレープシードオイル

分析に供したグレープシードオイルは、ワイン残渣から選別した種を非加熱圧搾して搾油した、いわゆるコールドプレス法を特徴とする製品である。

分析の結果、TIC(Total ion current chromatogram)上

* 令和4年度技術シーズ創生・発展研究事業(可能性調査)

** 食品技術部

で複数のピークを確認することができた(図1)。このうち、ピーク面積値の大きい上位10化合物について、マススペクトルから候補化合物を推定したところ、表1の結果が得られた。

これらはいずれも、ワインに含まれる香気成分として報告されている化合物である¹⁾。なお、比較のため、溶剤抽出法で製造したとみられる市販のグレープシードオイルを同条件で分析したところ、表1の化合物は検出されないか、検出されてもピーク面積はごく小さいものだった(データは省略)。

以上の結果から、本研究で用いたグレープシードオイルは、原料に由来するワインの香りが特徴となっていることが示唆された。

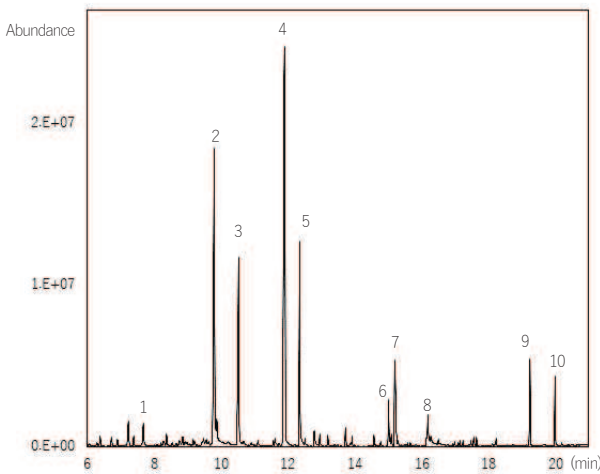


図1 グレープシードオイルのTICクロマトグラム

表1 グレープシードオイルの分析結果

No.	RT (保持時間)	推定化合物
1	7.676	Pentanal
2	9.795	Hexanal
3	10.526	3-methylbutyl acetate
4	11.905	3-methyl-1-butanol
5	12.358	Ethyl hexanoate
6	15.012	Ethyl octanoate
7	15.202	Acetic acid
8	16.188	Propanoic acid
9	19.239	Hexanoic acid
10	19.991	2-phenylethyl alcohol

3-2 マツタケ抽出液

分析に供したマツタケ抽出液は、県内企業が試作したマツタケを原料とした液体素材である。

分析の結果、TIC上で複数のピークを確認することができた(図2)。このうち、ピーク面積値が大きい上位10

化合物について、マススペクトルから候補化合物を推定したところ、表2の結果が得られた。

これらはいずれも、マツタケの香気成分として報告されている化合物である²⁾。マツタケの香りは、1-Octen-3-ol及びMethyl cinnamateを主要香気成分として、その他複数の化合物が寄与しているとされる。

分析サンプルからマツタケと同様の香気成分が検出されたため、原料であるマツタケからマツタケ抽出液へ、特徴的な香気成分が移行していることが示された。

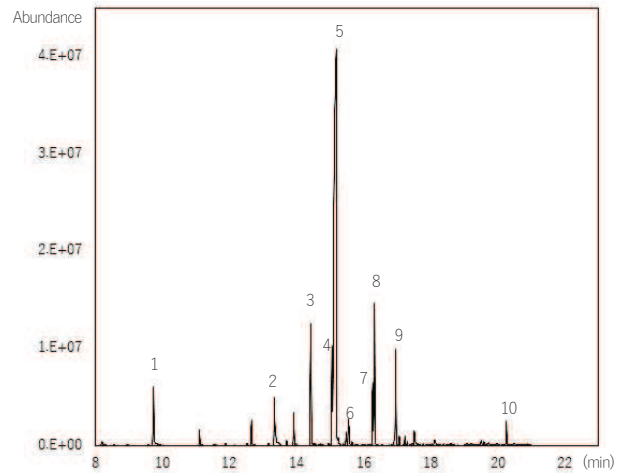


図2 マツタケ抽出液のTICクロマトグラム

表2 マツタケ抽出液の分析結果

No.	RT	推定化合物
1	9.747	Hexanal
2	13.357	1-octen-3-one
3	14.437	3-octanol
4	15.066	2-octenal
5	15.195	1-octen-3-ol
6	15.555	cis-Linalooloxide
7	16.279	Benzaldehyde
8	16.332	1-octanol
9	16.964	cis-2-octen-1-ol
10	21.520	Methyl cis-cinnamate

3-3 ナマコエキス

分析に供したナマコエキスは、県内企業等が開発した新規の機能性素材であり、特許登録されている³⁾。

分析の結果、TIC上で複数のピークを確認することができた。しかしながら、ピーク面積値の大きい化合物の多くで、候補化合物を特定できなかった。今回の分析条件ではピークの分離が不十分だったこと等が原因として考えられる。

そこで、乾燥ナマコの香気成分として文献に報告のある化合物⁴⁾を対象を絞り、ピーク面積値の小さな化合物

も含めて、網羅的にそれらの存在を探索した。その結果、表3に示す化合物を見出した。これらは青草や海藻、磯の香りを持つとされている化合物であった。

これらの香りは、ナマコエキスの官能評価における印象と合致するものだった。今後、検証を進めていくためには、本研究の結果を踏まえた分析手法の改善が必要であろう。

表3 ナマコエキスの分析結果

RT	推定化合物
6.387	3-methylbutanal
7.676	Pentanal
9.747	Hexanal
11.573	Heptanal
15.569	2-ethyl-1-hexanol
16.326	1-octanol
17.388	1-nonanol

3-4 木材チップ浸漬液

分析に供した木材チップ浸漬液は、岩手県産の木材チップの活用方法を検討する中で、当センターにおいて試作した実験サンプルである⁵⁾。

木材チップの利用方法として、果実酒の場合、オークチップの浸漬が酒税法で認められており、浸漬することによって樽の香りが付与されるとされている。今回は、樽の香りに寄与するとされる化合物⁶⁾に注目し、それらが検出されるか確認した。

コナラチップ浸漬液をサンプルとして分析したところ、TIC 上では樽の香りに関する化合物のピークを確認することは困難だった。今回の分析条件では検出感度が不十分だったこと等が原因として考えられる。続いて、目的化合物に特徴的なフラグメントイオンの情報をもとに探索したところ、表4に示す化合物の存在を確認できた。フラグメントイオンとは、化合物が MS 部で分解したことにより生じるイオンであり、定性分析の手掛かりとなるものである。

今後は、前処理手法や分析条件の改善、LC-MS など他の機器の活用等を検討することで、信頼性の高い定性分析や定量分析を実現していく必要があるといえる。

表4 分析対象とした樽の香りの成分

RT	推定化合物
19.904	<i>trans</i> -whisky lactone
20.553	<i>cis</i> -whisky lactone
23.804	Eugenol
26.468	Vanillin

また、アカマツチップ浸漬液を分析してコナラチップ浸漬液と比較したところ、アカマツチップ浸漬液のみで、TIC 上にテルペン系の化合物が複数検出された (図3)。ピーク面積値の大きかった代表的なテルペン系の化合物を表5に示す。

テルペン系の化合物は、針葉樹の香りを特徴づける香気成分とされている⁷⁾。アカマツをはじめとする針葉樹の木材チップは、コナラなどの広葉樹の木材チップとは特徴の異なる香りを付与できる可能性があると言える。

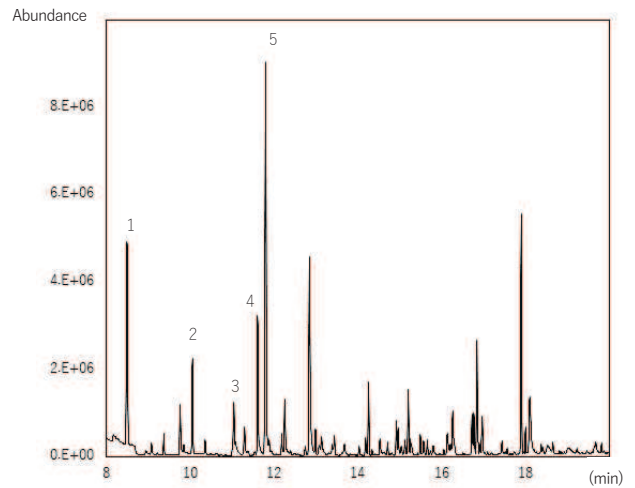


図3 アカマツチップ浸漬液のTICクロマトグラム

表5 アカマツチップ浸漬液の主要なテルペン系化合物

No.	RT	推定化合物
1	8.491	α -pinene
2	10.056	β -pinene
3	11.043	α -phellandrene
4	11.619	<i>d</i> -limonene
5	11.800	β -phellandrene

4 結 言

岩手県内企業及び当センターが製造した食品等をサンプルとして香気成分分析を行った。分析には GC-MS、前処理には SPME 法を用い、各サンプルの香気成分の特性を概観することができた。

将来的には、本研究を基に香気成分分析を展開していくことで、それぞれの食品に有益な情報を得ることができると考えられる。例えば、グレープシードオイルやマツタケ抽出液では、製品の香りの特徴を分析結果により科学的に裏付けることができる。ナマコエキスでは、機能性素材としての用途に応じた香味の調整が求められた場合に、分析的な知見が手掛かりとなり得る。木質チップ浸漬液に関しては、当センターで酒類における木質チップ利用の研究に着手しているところである。

今後、さらに研究を進めていく上では、分析条件を改

善しながら、特徴成分については定量分析を行っていく必要がある。また、各香気成分が食品の香りにどの程度寄与しているか評価するため、官能評価試験を実施するなど、幅広い観点から研究を進展させていくことが重要である。

謝 辞

本研究の実施にあたり、株式会社テクノボンス様、株式会社長根商店様及び株式会社三笑様から貴重な試料を御提供いただきました(順不同)。深く感謝申し上げます。

文 献

1) Jibin Liu, Xiao-Lin Zhu, Niamat Ullah, and Yong-Sheng Tao: Aroma Glycosides in Grapes and Wine, *J. Food Sci.*, 82, 248-259 (2017)
2) Izumi Yajima, Tetsuya Yanai, Mikio Nakamura, Hidemasa Sakakibara, Kazuo Hayashi: Flavor Compounds of Matsutake-Tricholoma matsutake (ITO et

IMAI) *SING.*, *Agric. Biol. Chem.*, 45, 373-377 (1981)

3) 矢野明, 岸光男, 澤井隆郎, 佐々木隆男, 小野昭男: 特許第6977940号 (2021-12-8)

4) Han Zhang, Yu-feng Geng, Lei Qin, Xiu-ping Dong, Xian-bing Xu, Ming Du, Zhen-yu Wang, Megan Thornton, Jing-feng Yang, Liang Dong: Characterization of volatile compounds in different dried sea cucumber cultivars, *J. Food Meas. Charact.*, 12, 1439-1448 (2018)

5) 晴山聖一, 伊藤良仁: 岩手県産木質資源の食品フレーバー原料としての活用検討, 岩手県工業技術センター最新成果集2022, 32 (2022)

6) 小松正和, 佐藤憲亮, 恩田匠: 甲州ワイン高品質化のための各種醸造技術の検証, 山梨県産業技術センター研究報告, 2, 123-128 (2019)

7) 鈴木史朗: 樹木の個性—抽出成分—, *生存圏研究*, 15, 13-18 (2019)