

## 総説特集：食べ物のおいしさ 3

# 感覚評価を組みこんだ新しいフレーバー分析\*

小林 彰 夫\*\*

(お茶の水女子大学・生活科学部)

機器による成分分析という極めて無性格なデータと人間による感覚的評価とをいかにして関連づけるかを、化学分析を行う者の立場から論じた。香気成分の捕集の問題から始まり、香気成分分析が他の化学的分析と異なる点、香気をはかる尺度としての香りの性格と強さ、これらをベースにして、分析者が、揮発性成分の組成パターン（ガスクロマトグラム）を香気パターン（アロマグラム）に変換させる手段として利用するAEDA法などにつき概観し、その応用研究例として、著者らが行った「はまぐりだし汁」中の香気成分の同定とそのおいしさへの寄与について紹介した。

### はじめに

食べ物のおいしさを決める因子は数多くある。その中で味と匂いは、特定のレセプター（仮説の部分も多く含むものの）に特定の化学物質が結合することにより情報が直接伝えられるものであることから化学感覚 (chemical senses) と呼ばれ、これが JASTS を含む国際雑誌の題名ともなっているのは周知の通りである。そのため香気成分組成が科学的に分析できれば、その食品の香りが解明できたと一般には考えられがちであるが、機器分析の結果は、香気として感じられる可能性のある揮発性成分の組成が判明したというだけであって、実際それによって我々がどのような香りのイメージを持つか迄は分からない。人間の感覚としての香りは、機器分析では測れないのである。しかし一方では食品の香りは、我々が共有する感覚表現によって評価される。この間に介在する脳のなかの様々な生理的な反応をブラックボックスのままにして入り口＝分析結果と、出口＝感覚評価を如何に結びつけるかが現在問われているところである。入り口と出口を関連づけるアプローチは、大まかに二つに分けられる。一つは、データ

の持つ複雑な要因を、数学的処理によって、感覚に関連づけようとするもので、ケモメトリックス<sup>1)</sup>の格好なテーマとなり得る。この手法では、分析結果と感覚評価は数値化された変量として与えられるのみであり、香りについて全くの素人であっても解析は可能である。一方、機器分析の実行中に、人間による感覚評価を導入し、個々のデータを感覚的なものに変換し、その集大成として、香気全体像に迫ろうとする方法が近年盛んに行われるようになった。前者については参考文献以外にも独立した多くの解説、報告があるので、本稿では一人の研究者が一貫して行うという意味から後者のアプローチを主体に解説する。香気成分に対する分析法の最近の進歩については、筆者による総説<sup>2)</sup>があり、また香気の評価に関連しては、本誌に既に久保田の総説がある<sup>3)</sup>。本テーマの内容は屋上屋を重ねるきらいがあるが、異分野の研究者の交流の場である本学会の特質を勘案して、基本的な考え方を中心にした全般的な解説を試みることにする。内容上、上記の参考文献と一部重複する点のあることをお断りしたい。

\*Received May 16, 1997 ; Accepted May 26, 1997.

New flavor analysis combined with sensory evaluation.

\*\*Akio Kobayashi: Laboratory of Food Chemistry, Department of Nutrition and Food Science, Ochanomizu University, 2-1-1 Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan, E-mail: koba@comfort.eng.ocha.ac.jp

## 1. 揮発性成分の捕集と分離・同定

我々は、最初から食品のおいしさに関与している香気成分のみを取り出すことはできない。香気成分に共通する、物理的、化学的特性として、低沸点性（揮発性）、水蒸気蒸留性、難水溶性（有機溶剤可溶性）などを利用していわゆる揮発性成分を捕集する。ここで特に強調したいのは、定量的な実験における収率の問題である。例えば醤油中の食塩を定量する場合には、いかなる分析法を使っても、試料中の食塩は100%抽出され、その値は、一定値に限りなく近づかなければならない。しかし、醤油の香気分析の第一歩としての揮発性成分の捕集は、その目的、方法によって収量は大きく変化し、それが認められる世界である。例えば醤油の旨さが下地として利用される場合なら体温程度で揮発する成分が対象となるが、煮物の調理過程の香気であれば、100℃近くの水蒸気蒸留物を対象とすることになる。即ち香気分析においては食品中の対象物を100%回収するのが目的でなく、我々がその食物を利用する際に、嗅覚を刺激し得る条件で、どのような組成を示すかに関心が払われる。そのためには、ヘッドスペースガス（HSV）分析が当を得ていると考えられてきた。HSV法は、我々が食べる条件下で、食物の周辺に漂う気相中の揮発性成分を、そのままガスクロマトグラフィー（GC）のような分析機器に注入して、化合物の種類と量を知る方法である。図1-aに示したのは、市販の緑茶のHSV-GC分析の結果である。横軸の各ピークの流出時間（保持時間RT）の7分以内で主要成分がほとんど流出していることが分かる。これらは炭素数2個から5個までのアルコール、アルデヒドであって、揮発性の高いものがHSVでは主要となることは当然であるが、香気的面からみると、このような単純な分子構造では、閾値が高く、嗅覚に対する情報量も少ないので、香りの貢献という点から言えば、HSVのGCパターンは関連性が低いといえる。表1に単純な有機化合物の閾値を文献<sup>4)</sup>から選び食品中から発見された、特徴香を示す化合物の例<sup>2)</sup>と比較して示した。閾値を香りの強さと考えれば両者の間では、 $10 \sim 10^5$ 程度の差があり、しかも後者のように食品の香りの個性を示すような鍵化合物は、分子量ばかりでなく分子中の官能基の種類も多くなり、極性が高くなりGC上では、RTが大きくなる。このような中一高沸点

化合物は図1-aに示したHSV分析の時間内ではGC上にピークとして現れる事は期待できない。香気形成に重要な中一高沸点成分を分離するには、水蒸気蒸留のような強制的な条件で揮発性成分を集める。図1-bはその結果であって、GC上約70種の成分が分離されたうち主要成分は30分以降に現れることが示されている。単純な香りをもつ低沸点部に比べてRTの大きい領域に多くの化合物が、検出される事は、それだけ香りの特性がGC上で表現されることを意味している。実際にこのようにして得られた試料には茶の特徴香が強く残っているので、HSVと異なる揮発性成分のGCパターンであっても、これを手がかりに食物のおいしさに関わる香気の探索を進めるのは適当と考えられる。図1でGC上分離された各化合物の同定については、そのRTより計算される保持指標（RI）<sup>5)</sup>、GCに直結した質量分析計によるマススペクトル（MS）のデータ<sup>6)</sup>によって既知化合物は、ほとんど同定が可能である。参考文献として挙げたのは、代表的なデータ集であるが、これらのデジタル化されたデータは、MSのワークステーションであるコンピューター内のライブラリーサーチシステムに組み込まれ自動的に答えが引き出せる。いずれにしても機器分析は現在ではルーティン化されているので、詳細な説明は省略する。概略は成書<sup>7)</sup>を参考されたい。

## 2. 感覚評価

食品のおいしさを感じによって評価する（Sensory evaluation）には、おいしさの因子が、視覚、嗅覚、味覚、聴覚、触覚と人の全感覚に訴えるものであるから、それぞれに対応した評価法が考案されている。しかし、基本となる調査の進め方は同じと考えて良い。以下、香気を例にして手順を述べると、a) パネルの選定 人の感覚は個性的であり、中には顕在化していない障害者もいるので、基準臭を用いたテスト（例えばT&Tオルファクトメータ<sup>8)</sup>）を行う。b) 表現用語の統一と評価法 ある食品の香りについて、最初は自由に香りの性格を複数記述させ、各パネル間で共通性の高い表現を、統計処理によって集める。実際には、一回のテストによって、複数の感覚を評価させるので、項目数、評価の仕方などに工夫が施される。杉沢ら<sup>9)</sup>は、柑橘果皮油の評価に際して、適当な表現語句32を選び、これを花様、果実様、木様、草様に大別し、五段階の強度変化で評

香気成分分析より感覚評価へのアプローチ

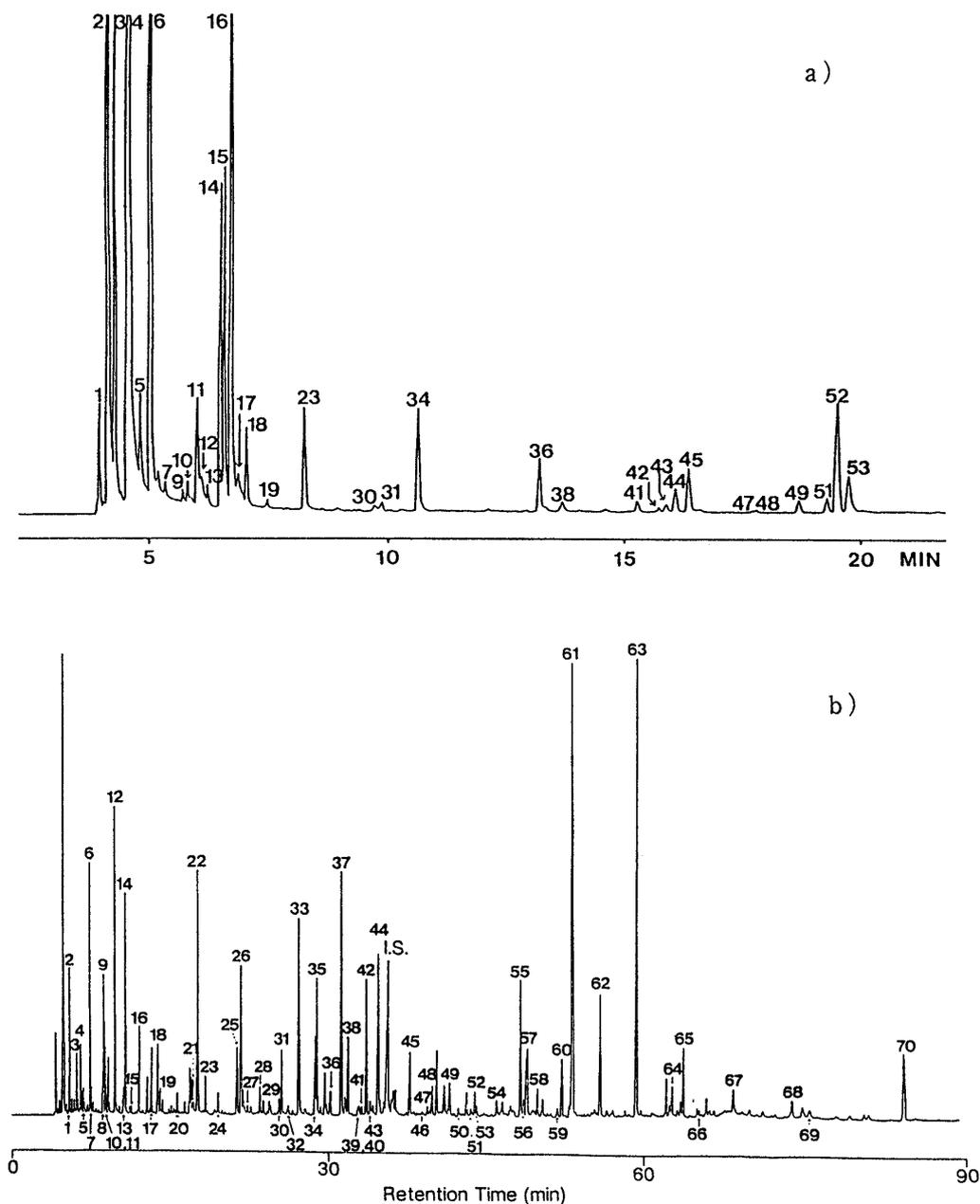
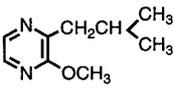
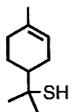


図1 緑茶（中級煎茶）香気成分ガスクロマトグラム  
 a) 水蒸気蒸留法（SDE）による  
 b) ヘッドスペースガス（PTI）による

価するフレーバーホイールを作成し、これに従ってパネルによる評価を行った。（図2）また最近広く行われる表現法としてレーダーチャートの作成がある。図3は紅茶の二大銘柄であるダージリン紅茶とウバ（スリランカ）紅茶の香気を比較したものである。中心より軸方向に7段階に14種の感覚表現が評

価されている。紅茶の好ましい香気が、図2のホイール中のA: FloralとB: Fruityにあることは共通しているものの、ダージリンで青葉臭や木香が、ウバで甘さが強調されていることが視覚化されている。

表1 分子量、分子構造による閾値の変化

化合物名	構造式	閾値 (水中 ppm)	起源
エタノール	$C_2H_5OH$	$1.0 \times 10^2$	—
アセトアルデヒド	$CH_3CHO$	$1.5 \times 10^{-4}$	—
酢酸	$CH_3COOH$	$1.0 \times 10^2$	—
メチオナル	$CH_3SCH_2CH_2CHO$	$1.5 \times 10^{-5}$	醤油
2-イソブチル-3-メトキシピラジン		$2.0 \times 10^{-7}$	ペルペッパー
1-パラメンテン-8-チオール		$1.0 \times 10^{-9}$	グレープフルーツ

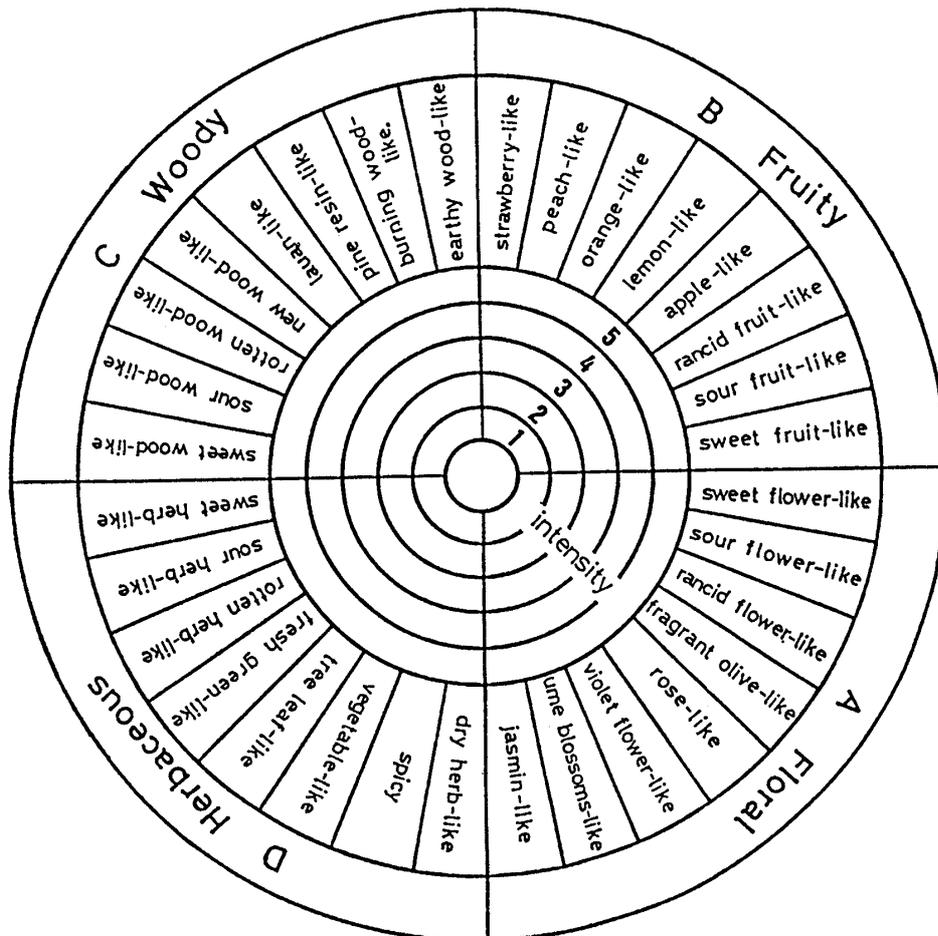


図2 柑橘果皮油の香気特性を評価するためのフレーバーホイール (文献9) より引用

## 香気成分分析より感覚評価へのアプローチ

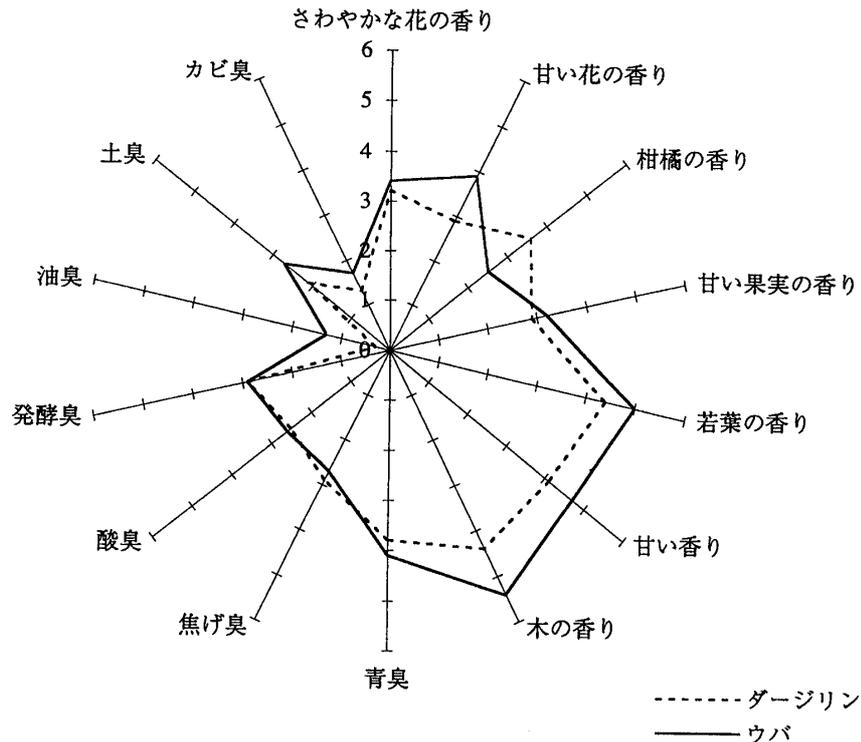


図3 世界の二大銘柄紅茶の香気特性の比較  
スリランカ紅茶 (ウバ)、インド紅茶 (ダージリン)

### 3. 感覚評価をとり入れた機器分析

1で得られた各成分毎のデータを、2の全体的な評価に結びつけるためには、個々の揮発性成分について共通する感覚評価を行う必要がある。a) オーダーユニット (Odor unit, UO) GCのピーク面積より、一定量の食品から発生する (条件によって変化することは前に述べた) 揮発性成分量が計算できる。その量が果たして我々の感覚を刺激する閾値以上のものであるかを判定する。普通  $UO = \text{食品中の存在量 (ppm)} / \text{閾値 (ppm)}$  で表される。 $UO > 1$  で初めてその物質が香気成分の対象となる。b) Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) 物質の濃度と感覚強度の関係は、対数関係にあるので、UOだけで、実際に存在する量の強弱は決められない。更に香気成分全てについて閾値が測定されているわけではない。両者の欠点をカバーするためには、実際に捕集した揮発性成分の混合物について希釈法を適用すればよい。即ち試料を段階的に希釈して行って、その都度 GC上に現れる各ピークのスニッピング (においかぎ=感覚評価) を行い、個々の成分の全体の

香気に対する貢献度を調べる。c) AEDAによる研究例—はまぐりの煮熟により形成される特有香。一般に動物性食品素材は植物に比べて、オリジナルの香りは少なく、加熱などの加工によって特有の香気形成が起こる。日本料理の典型ともいえるはまぐりの吸物の好ましい香気成分が明らかになれば、そのおいしさの説明と共に、香気形成機構を推定することによって応用面 (保存、加工、流通など) にも有益な情報となるであろう。はまぐりのだし汁をおいしく作るというのは、調理のいわゆるコツである。その調理条件に合わせて揮発性成分を捕集するには、工夫が必要である。我々はだし汁の濾汁をポーラスポリマーのカラムに通し、揮発性成分のみをポリマーに吸着させた後、これをエーテルで溶出したところ、だし汁特有香をよく保持していた。図4-a)はそのガスクロマトグラムであって、香気に寄与すると思われる化合物は、各種のピラジン類の他、チアゾール、チアゾリン、ピラノン、フラノンなどのヘテロ環を有する典型的な加熱香気物質が多く見出された。これらの香気への貢献度を知るために行ったAEDAの結果が図4-b)である。保持時間軸を同一にし

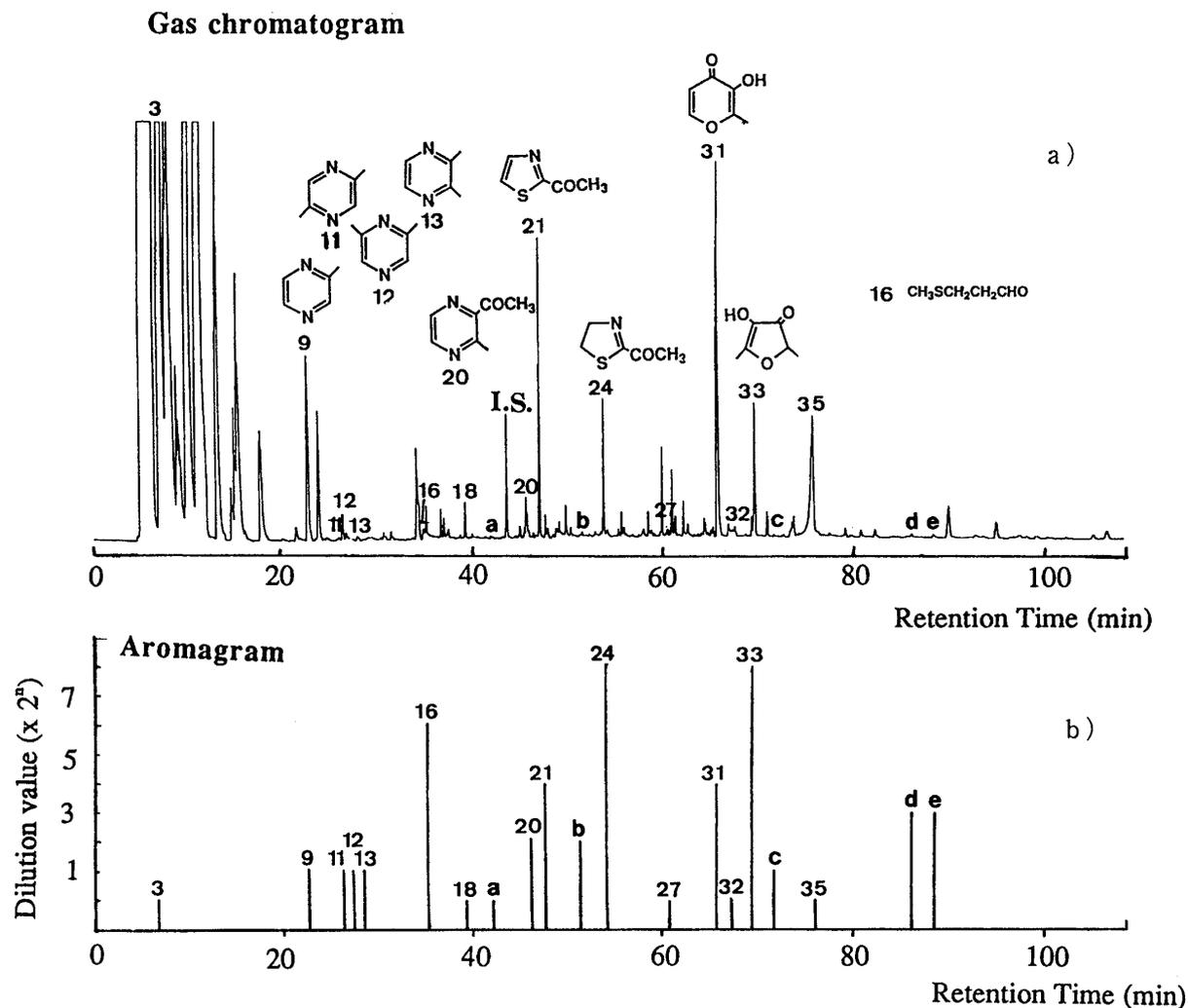


図4 はまぐり煮出し汁中の香気成分  
a) ガスクロマトグラム b) アロマグラム

であるので上下を対応させて見ると揮発性成分組成と香気への寄与を棒グラフで表したアロマグラムのパターンが著しく異なることが分かる。2-acetylthiazole (21)と2-acetylthiazoline (24)では存在量とアロマグラム上の強度は逆転しているし、同様の関係は maltol (31)と furaneol (33)の間でも見られる。特に著しいのは、醤油様の香気を持つ methional (16)の存在で全体に占める量は極めて僅かながら香りへの寄与は大きい。a, b, d, eはGC上微少ピークであって検出限界に近いが、AEDAによって、香りとして重要な成分であることが確認できる。量の少ないことから現在同定に至っていないが、このように従来微量成分として見逃されていたものが、感覚的に評価されるため、より現実の香りに近づく事ができる。アロマグラムの2倍稀釈以上

( $n=2$ )の成分14種について、その香気特性をまとめたのが表2で、穏やかなロースト臭の中に methional の特有香気や未確認物質の特有香が混合して、穏やかながら複雑なだし汁の香気を形成していることが、説明できる。これらの成分は、加熱によって初めて出て来るものであり、その反応前駆体が、生貝の中に存在している糖、アミノ酸からアミノ-カルボニル反応によって形成される機構を想定すると、加熱時間や、むき身の貯蔵条件によって、その香気組成の変化=おいしさの変化が、科学的に説明される。これらの結果やその考察については、既に報告されている。<sup>11)</sup>

## おわりに

機器分析と感覚的評価という全く異質なものを、

## 香気成分分析より感覚評価へのアプローチ

表2 はまぐり煮出し汁中の主要香気成分のにおい特性

peak No.	odor profile	peak No.	odor profile
9	nutty,almond-like	31	sweet
11	cocoa-like	33	sweet,caramel-like
12	nutty	b	grassy
13	green	c	boiled beef
20	nutty,almond-like	d	roasted,caramel-like
16	heated onion,potato	e	sour,floral
21	popcorn-like		
24	popcorn-like,roasted		

自然科学的研究の中で、いかに結びつけるかというテーマを基本的考え方と共に、最近我々の研究室で行った実験例によって説明した。しかしこのアプローチは、おいしさの中の香りの評価のみに止まらない。GCからの香気成分の流出は、純度と濃度を厳密に定めて一定時間毎に行うことができる。嗅覚の生理的あるいは心理的な実験にも応用できるのではないかと期待している。

## 参考文献

- 1) 相島鐵郎：ケモメトリックスー新しい分析化学、丸善、東京（1992）
- 2) 小林彰夫：食品香気研究法の最近の進歩、日本食品科学工学会誌 44, 169-176（1997）
- 3) 久保田紀久枝：機器分析による香気評価、日本味と匂学会誌 3, 95-98（1996）
- 4) Fazzalari FA：Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data, American Society for Testing and Materials, Philadelphia（1978）
- 5) The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library, Bio-Rad Laboratories, Inc. Philadelphia（1985）
- 6) MacLafferty FN and Stauffer DB: The Important Peak Index of the Registry of Mass Spectral Data, John Wiley & Sons, Inc. New York（1991）
- 7) 小林彰夫：食品成分の分離・定性および確認ー揮発性物質、食品分析学（中村 良、川岸舜郎編）、文永堂出版、東京 pp33-55（1991）
- 8) 浅賀英世：基準嗅力検査、日本味と匂学会誌 1, 35-38（1994）
- 9) 楊榮華、大月ひさこ、田村啓敏、杉沢博：白柳ネーブル果皮精油の特徴的香気成分、日本農芸化学会誌 61, 1435-1439（1987）
- 10) Ullrich F and Grosch W: Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autooxidation of linoleic acid. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 187, 277-282（1987）
- 11) Sekiwa Y Kubota K and Kobayashi A: Characteristic flavor components in the brew of cooked cram (*Meretrix lusoria*) and the effect of storage on flavor formation. *J. Agric. Food Chem.* 45, 826-830（1997）

<著者紹介>

小林彰夫氏略歴

昭和31年3月 東京大学農学部農芸化学科卒業  
昭和33年6月 東京大学農学部助手  
昭和37年11月 農学博士（論文）  
昭和39年6月 お茶の水女子大学家政学部助教授  
昭和43年7月 東北大学農学部助教授  
昭和57年4月 お茶の水女子大学家政学部教授  
平成6年10月 お茶の水女子大学生活科学部長

