

フルーツに含まれる香気成分の 牛乳へのにおい移りと化学特性の相関について

The correlation between the transfer of aroma compounds from fruits to milk and their chemical characteristics

笠原 帆乃佳^{*1}、榎本 俊樹^{*2}、佐藤 吉朗^{*3}

要旨

ある食品から別の食品へにおいが移ることによるオフフレーバーの問題解決を案ずる一助として、フルーツに含まれる香気成分が牛乳へどの程度におい移りするかをガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）により定量し、香気成分の移行量と揮発性や脂溶性などの化学特性との関係性を検討した。結果は7割の香気成分においてにおい移りが確認され、その移行量は約10%であった。におい移りと化学特性との相関については、分子量が大きい、あるいはLogPow（オクタノール／水分配係数）が小さい香気成分はにおいが移りにくい傾向にあることが示唆された。

キーワード：オフフレーバー(off-flavor)／香気成分(aroma component)／におい移り(aroma transfer)／
ガスクロマトグラフィー分析質量計（GC-MS：gas chromatography - mass spectroscopy）

I はじめに

食品におけるにおいとは、美味しさに関わる重要な要素であるが、美味しさを向上させるだけでなくオフフレーバーという負の一面も併せ持つ。オフフレーバーとは、その食品にもともと存在していない臭気成分の付加や、食品が有する一部の臭気成分の増加や減少、ないしは臭気成分全体のバランスの変化によって感じられるにおいを指す^{1~3)}。すなわち、各人が持つ、個々の食品に対する潜在的な基準から臭質や濃度が逸脱していると判断されたとき、そのにおいをオフフレーバーと呼ぶ。

オフフレーバーは食品の製造・流通・貯蔵・販売時など、我々が商品を口にするまでの様々な段階で生じる可能性があり、食品の安心・安全に関わる極めて重要な問題である。近年、消費者の食

品の安全への関心は高く、食品業界においてオフフレーバーが発生すれば大規模な回収問題や経済的な損失が起これかねない^{4,5)}。こうしたオフフレーバー問題の発生原因を追究し、再発防止の一助となるよう、オフフレーバーが生じやすい香気成分について調査研究をした。

ある食品から別の食品へのにおい移りによるオフフレーバーについて、未開封の紙パックのオレンジジュースから他の未開封紙パックの緑茶飲料および牛乳へ香気成分が移行するという研究報告がある⁶⁾。さらに、その移行量は緑茶飲料に比べ牛乳の方がはるかに多く、また、牛乳類の脂質含有量が多くなるとともに、オレンジジュース中の香気成分の移行量が多くなることが明らかにされている⁷⁾。これらの報告では、オレンジジュースに含まれる香気成分のうち、リモネンを香気移行の指標成分として調査している。そこで、今回は様々なフルーツに含まれるその他の香気成分を調査対象とし⁸⁾、牛乳に移行しやすい香気成分の揮発性や脂溶性などの化学的な特徴やその相関について検討した。すなわち、デシケーターを用いた密閉空間内で香気移行モデルを構築し、各種香気

^{*1} KASAHARA, Honoka
北陸学院大学 健康科学部 栄養学科

^{*2} ENOMOTO, Toshiki
北陸学院大学 健康科学部 栄養学科
食品学・分析化学・食品機能学

^{*3} SATO, Yoshio
東京家政大学 栄養学部 管理栄養学科

成分を水に溶解した香り水から牛乳への香気成分移行量をGC-MS装置により測定した。また、各種香気成分の牛乳への移行量と香気成分の化学特性との関係性を検討し、牛乳に移行しやすい香気成分の化学的特徴を捉え、この結果をもとに様々な揮発性香気成分の移行のしやすさを予測することを目的とした。

Ⅱ 方法

1. 試料および試薬

試料は都内の販売店で購入した牛乳1製品を使用した。試薬は表1に示した香気成分試薬10種を用い、いずれも富士フイルム和光純薬工業株式会社より入手した。香気成分標準液の希釈にはメタノール（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、特級）を用いた。

2. 標準添加法による検量線の作成

香気成分試薬をメタノールにて段階希釈し、1、

5、10および20mg/mLの標準液を調製した。牛乳10mLに各香気成分標準液10μLを添加し、1、5、10および20ppmの検液とした。2 mLバイアルに検液を0.5mL採取し、キャップで密閉した。60℃のウォーターバスに入れ、SPMEファイバー（スベルコ社製85μm、カルボキセン／ポリジメチルシロキサン）を気層部分に挿入後、露出させ10分間香気成分を吸着させた。捕集した香気成分を表2に示す条件でGC-MSに供した。分析によって得られた各濃度のピーク面積をもとに最小二乗法によって検量線を作成した。

3. 香気成分の牛乳への移行推定実験

デシケーター（内径240mm、内高240mm、容量12L）の対角線上に100mLビーカーを2つ用意し、一方のビーカーに牛乳10mLを入れ、もう一方のビーカーには蒸留水10mLに香気成分標準液を加え100ppmとした香り水を入れた。デシケーターをふたで密閉し、牛乳の腐敗を防ぐために7

表1 香気成分試薬一覧

No.	香気成分試薬	含まれるフルーツ	No.	香気成分試薬	含まれるフルーツ
1	シトラール	グレープフルーツ、レモン	6	β-イオノン	ラズベリー
2	デカナール	ミカン	7	γ-ブチロラクトン	アプリコット
3	ベンズアルデヒド	ウメ、チェリー	8	ネロリドール	ダイダイ
4	1-ブタノール	リンゴ	9	酢酸トランス-2-ヘキセニル	モモ
5	酢酸	ライチ、ブルーベリー	10	酪酸エチル	ドリアン

表2 GC-MS条件

GCMS条件	
GC	アジレントテクノロジー社製 7890A
カラム	アジレントテクノロジー社製 DB-WAX (長さ30 m×内径0.25 mm、膜厚0.50 μm)
注入口温度	250 °C (スプリットレス)
キャリアガス	ヘリウム (3.2 mL/min)
オーブン温度	40 °C (1 min) →20 °C/min→180 °C →30 °C/min→240 °C(3 min)
MS	アジレントテクノロジー社製 5975C
イオン化法	EI法
検出モード	Scanモード (m/z 10～300)
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C

～8℃の冷蔵庫で24時間保管した。保管後の牛乳を試料溶液とし、香気捕集およびGC-MS分析を行い、試料中へ移行した香気成分量を測定した。分析の条件は表2に示す通りである。デシケーターを3セット用意し、デシケーターごとに3回分析を行い、ピーク面積の平均値を算出して検量線から移行量を定量した。

4. 統計処理

検量線においては、4点の濃度におけるピーク面積を求め、検量線の直線性を確認した。

香気成分移行実験におけるデータの解析については、同試料について3回分析を行い、得られた結果は平均値±標準偏差で示した。なお、統計処理はMicrosoft Excel 2019 MSOを用いた。

Ⅲ 結果および考察

1. フルーツ香気成分の牛乳への移行量

フルーツに含まれる香気成分10種について、牛乳へのおい移りのしやすさを調べた。結果を表

3および図1に示した。図1では香気成分移行量と分子量、LogPowの関係をバブルチャートで表した。バブルチャートの横軸は分子量、縦軸はLogPow、バブルの面の大きさはGC-MSでのピーク面積の平均値を示している。なお、香気成分の移行が確認されなかったものについてはバブルをバツ印で示した。

今回、におい移りをした香気成分はシトラール、デカナール、ベンズアルデヒド、1-ブタノール、β-イオン、酢酸トランス-2-ヘキセニルおよび酪酸エチルの7種類であり、酢酸、γ-ブチロラクトンおよびネオリドールの3種類についてはにおい移りが確認されなかった。におい移りが確認された香気成分の移行量の平均は11.46ppmであり、100ppmの香り水から10%以上牛乳へ移行していることが明らかになった。

2. におい移りのしやすさと化学特性

香りを構成する化合物は分子量20～300程度までの比較的小さな有機化合物であり⁹⁾、分子量が

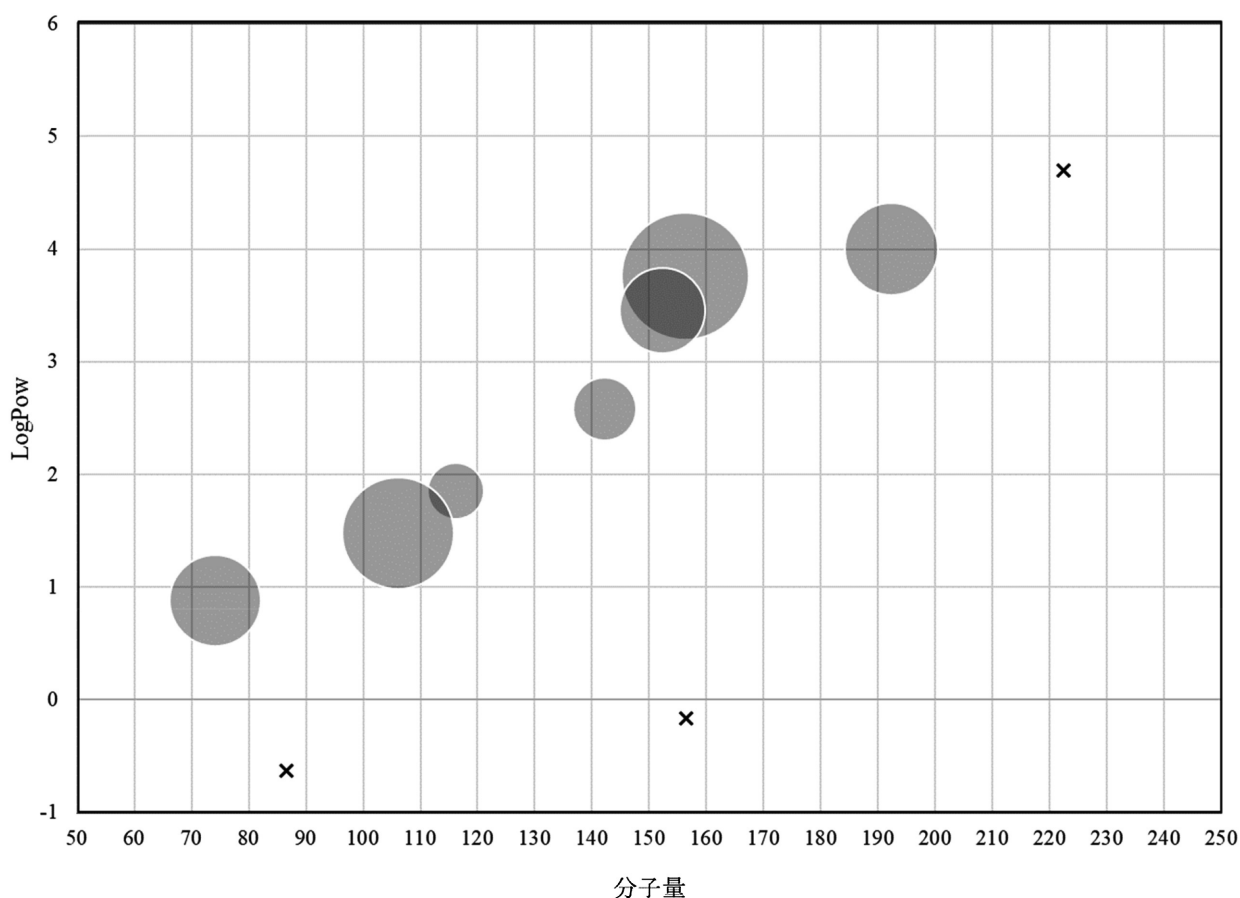


図1 香気成分の移行量

表3 移行結果と化学特性

No.	香気成分試薬	移行量	分子量	LogPow
1	シトラール	9.74 ± 3.40	152.23	3.45
2	デカナール	21.28 ± 3.49	156.27	3.76
3	ベンズアルデヒド	16.77 ± 3.96	106.12	1.48
4	1-ブタノール	11.24 ± 2.47	74.12	0.88
5	酢酸	—	156.27	-0.17
6	β-ヨノン	11.52 ± 3.50	192.3	4.00
7	γ-ブチロラクトン	—	86.09	-0.64
8	ネロリドール	—	222.37	4.682
9	酢酸トランス-2-ヘキセニル	5.39 ± 0.78	142.2	2.58
10	酪酸エチル	4.26 ± 0.69	116.16	1.85

小さいほど揮発性は高くなる。また、香気成分の多くは脂溶性であり、牛乳は乳脂肪を多く含む食品である。そして、牛乳類の脂質含量の増加に伴い香気移行量の増加が認められていることから⁷⁾、牛乳中の乳脂肪が香気吸着に関与していると示唆される。そのため、分子量が小さく、化学物質の脂溶性指標であるLogPowが大きい香気成分ほど、香り水からより多く揮発し、牛乳(乳脂肪)へ移行するのではないかと想定をしていた。しかし、実際には分子量とLogPowには強い正の相関($r=0.76$)があり、分子量が小さく、かつLogPowの大きい香気成分には相関が認められなかった。

各種香気成分の分子量とLogPowを表3に示した。におい移りのしなかった香気成分について、酢酸とγ-ブチロラクトンにおいては、LogPowはそれぞれ-0.17、-0.64と0よりも小さかったことから、LogPowが小さく脂溶性が低い成分は牛乳への溶解が少ない傾向にあることが示唆された。また、ネロリドールの分子量は222.37であり、他の香気成分に比べ分子量が大きい。したがって、このことが香気移行がみられなかった要因となる可能性が考えられた。

に含まれる香気成分の牛乳へのにおい移りは10種類中7種類の香気成分において平均11.46ppmの移行が確認された。この移行量から見ても牛乳は非常ににおい移りしやすい食品であると言える。また、今回の実験でにおい移りしなかった香気成分においても、24時間以上保存した場合ではにおい移りが確認される可能性も想定される。牛乳へのオフフレーバーの発生を防ぐには、牛乳をなるべく早めに消費し長期間保存しないことや、においの強い食品のそばに置かないようにすることなど注意をする必要があると考えた。

におい移りと化学的な特徴の相関については、分子量が大きい、あるいはLogPowが小さい香気成分はにおい移りがしにくい傾向にあることが示唆された。

また、今回の実験はデシケーターを用いた密閉空間内での試験的なモデル系を用いたため、実際にオフフレーバーが起こりうる環境とは異なるだろう。今後は、温度条件や保存期間などを再検討したうえで、フルーツ以外の香気成分にも着目し、オフフレーバーの発生しやすい香気成分の特徴を解明していきたいと考えている。

IV まとめ

オフフレーバーはppmあるいはpptのオーダーで感知され、しばしば問題となる。今回、フルー

〈文献〉

- 1) 佐藤吉朗. 食品の調理とオフフレーバー. 日本調理学会誌. 2015, vol. 48, no. 5, p. 333-341

- 2) 佐藤吉朗. 特集, 食品のオフフレーバー: 食品のオフフレーバー問題. におい・かおり環境学会誌. 2020, vol. 51, no. 3, p. 171-180
- 3) 佐藤吉朗. 食品オフフレーバーの事例紹介. 日本食生活学会誌. 2016, vol. 27, no. 3, p. 143-145
- 4) 氏田勝三. 特集, 食品の異臭Part II: 食品の異臭苦情について—日本生協連に寄せられる異臭苦情の状況と取り組み—. におい・かおり環境学会誌. 2010, vol. 41, no. 6, p. 372-383
- 5) 川浦知子, 小林政人. 特集, 食品の異臭Part II: 食品の異臭クレームにかかわる検査. におい・かおり環境学会誌. 2010, vol. 41, no. 6, p. 384-395
- 6) 青木里紗, 徳田愛華, 重村泰毅, 峰木真知子, 佐藤吉朗. チルド流通用ゲーブルトップ型紙容器入りオレンジジュースからの香気成分の漏出. 日本食品衛生学雑誌. 2017, vol. 58, no. 5, p. 229-233
- 7) 青木里紗, 徳田愛華, 重村泰毅, 大平裕歌, 上高原充, 藤原泰文, 関場裕, 佐藤吉朗. 紙容器入りオレンジジュースから紙容器入り牛乳類への香気成分の移行について. 日本食生活学会誌. 2018, vol. 29, no. 2, p. 119-122
- 8) T-Hasagawa. “香りのミニ知識 スパイス”. <http://www.t-hasegawa.co.jp/cgi-bin/fru.pl5>, (accessed 2023-10-17).
- 9) 長谷川登志夫. 有機化合物としてのにおい分子. ファルマシア. 2021, vol. 57, no. 3, p. 190-194

