

加熱調理時に発生する香りの評価

食品の風味や香りは、味と共に商品の売れ行きに関わる重要な要素です。昨今、食の意識の高まりにより、高機能・高品質の食品開発が行われており、実際に利用される場面で発生する香気を評価したいというニーズが高まっています。

食品の香りには、食品自体がもつ香りと食品を加熱した時に生じる香り（加熱香気）があり、加熱調理前には生臭く感じる食品でも、加熱によって臭みが消失し、独特のロースト感を帯びるなど、香気成分に変化が生じます。このような加熱時独特の香りの形成には、メイラード（アミノカルボニル）反応が重要な役割を果たしており、この過程で生じる生成物には特徴的な香りを帯びるものも存在します。

本稿では、醤油の加熱調理時と未加熱時の香気成分の違いを評価しました。それぞれの条件下で検出された香気成分を多変量解析ソフト「Signpost MS™（Reifycs 社）」により比較して加熱時と未加熱時に特徴的な成分を探索した結果を紹介いたします。

Y. Kawakita, Y. Sakamoto

■ 加熱時の香りの捕集方法

食品中の香りの評価には、ヘッドスペース（HS）や固相マイクロ抽出（SPME）などの前処理方法が利用されますが、加熱調理時など本来の用途の場面で発生する香り进行评估するためには、前処理方法を工夫する必要があります。

調味料など液体試料の加熱調理時の香気成分を評価する場合、HS では食品中の水分の気化容量が非常に大きくなるため、バイアルの耐圧などを考慮するとバイアルに封入するサンプル量はマイクロリッター（ μL ）オーダーとなり、十分な香気成分を捕集することは難しくなります。また、HSでの加温はガラスバイアル内での反応となるため、実際の加熱調理と条件が異なることから、加熱香気に違いが出てくる可能性があります。

シリカモノリス系捕集剤 MonoTrap®（ジールサイエンス社）は、温度条件やバイアルなどの環境にとらわれず、様々な条件下で香気成分を捕集することが可能です。また、シリカ骨格に細孔を持つ、表面積の大きい構造を有していることから高い捕集能力を持っています。

加熱時に生じる香気成分を調理器具内で捕集するため、封が出来る金属製の鍋を用意しました。調理器具の蓋には MonoTrap DCC18（活性炭&ODS、ディスクタイプ）を MTホルダー（ジールサイエンス社）で固定しました。また、加熱調理時に醤油中の水分が飛散し、MonoTrap に直接付着しないようにアルミホイルでガードしました（図1および2）。

このようにして MonoTrap を 2 セット固定して香気成分を捕集しました。

サンプルとして用いた醤油は市販されているものを用い、調理時の温度は IH キッキングヒーターにて 200℃ に設定しました。鍋をヒーターにかけてから十分に暖まったことを確認後、醤油 20 mL を鍋に入れ、MonoTrap を付けていた蓋で封をして、20 秒間加熱しました。その後、ヒーターから鍋を離し、1 時間香気成分を捕集しました。未加熱のサンプルは、加熱はすることなく、醤油の香気を金属製の鍋で 1 時間捕集しました。

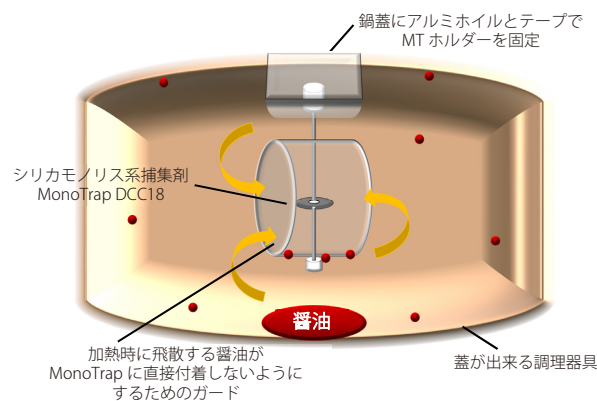


図1 加熱調理器具に MonoTrap を取り付ける際の模式図（丸印は飛散する醤油の液滴、矢印は香気成分）



図2 MonoTrap を鍋蓋の上部に取り付けた様子

■ 試料調製および分析条件

香気成分を捕集した MonoTrap はジエチルエーテル 1 mL を用いて溶媒抽出し、5 分間超音波処理を行いました。その後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、最終容量が 100 μ L になるように窒素パーズにて濃縮しました。GC/MS の分析条件は表 1 に示します。

■ 結果

図 3 に加熱時および未加熱時に捕集された醤油香気成分の分析結果を示します。

加熱時に特徴的な成分、未加熱時に特徴的な成分および共通して見られる成分を表 2~4 にそれぞれ示します。どちらか一方の捕集条件でのみ検出された成分については、その条件で特徴的な成分としました。また、両条件で検出された成分については、面積値がオーダーレベル（おおよそ 10 倍以上）で異なる場合には、多く検出されている条件に特徴的な成分としました。同一のオーダー（面積値の差が 5 倍以下）の場合には、共通する成分としました。

上述のように分類すると、加熱した醤油の香気に特徴的な成分は 26 成分、未加熱の醤油の香気に特徴的な成分は 6 成分、共通して見られる成分は 6 成分でした。

表 1 分析条件

GC-MS	: GCMS-QP™ 2020 NX
オートインジェクタ	: AOC -20i + s
カラム	: SUPELCOWAX®10 (Length 30 m, 0.25 mm I.D., df=0.25 μ m)
[GC]	
気化室温度	: 280 °C
カラムオープン温度	: 50 °C => (3 °C/分) => 230 °C (5 分)
注入モード	: スプリット (1 : 5)
キャリアガス	: He
キャリアガス制御	: 30.0 cm/秒 (線速度一定)
注入量	: 2 μ L
[MS]	
イオン源温度	: 200 °C
インターフェイス温度	: 250 °C
イオン化法	: EI
データ採取モード	: Scan
イベント時間	: 0.3 秒

加熱した醤油の香気からは、特徴的な成分としてアルコール類、アルデヒド類、およびピラジン類が多く検出されました。中でも、フルフリルアルコール、ピラジン類、フルフラール、ピロール、およびアルデヒド類はメイラード反応経路で生じる生成物として知られています。フルフリルアルコールは焼けたような香り、ピラジン類はロースト様の香り、フルフラールはアーモンド臭というように、香ばしく焦げた香りを特徴づける成分が確認されました。

また、未加熱の醤油香気からは主にアルコール類が検出されました。ブチルアルコール、イソブチルアルコールは醤油の好ましい香気成分として知られており、加熱した醤油では著しく減少していました。これらの成分が加熱調理によって減少することで、醤油感が減り、代わりに香ばしい香りが加わっていることが示唆されました。

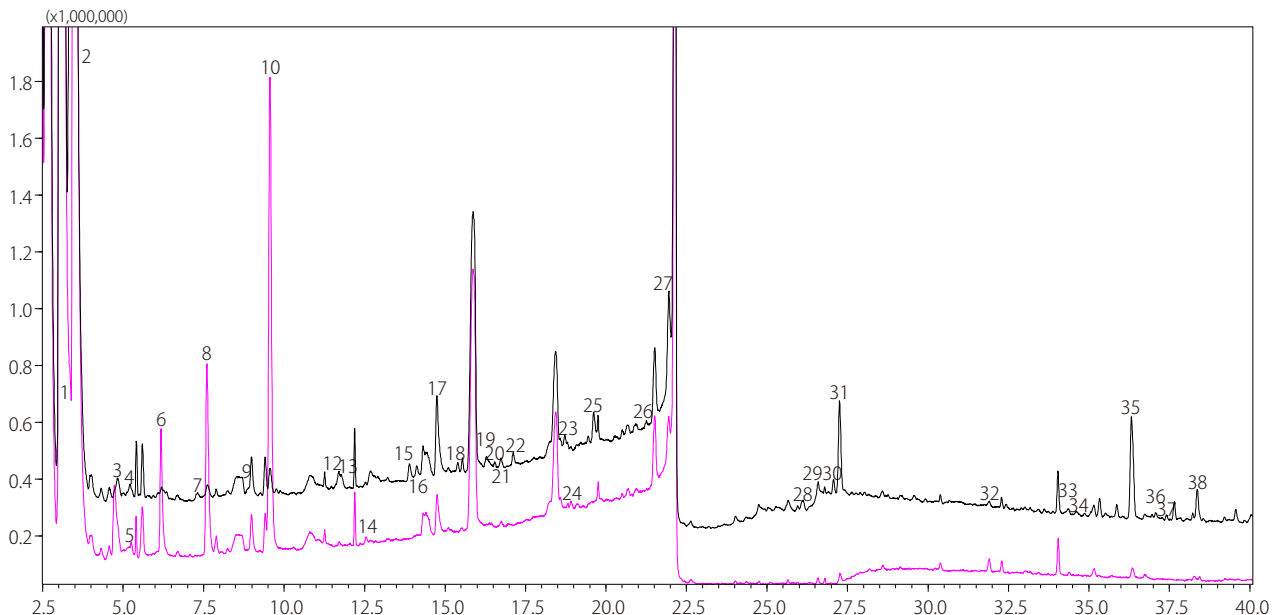


図 3 加熱調理時並びに未加熱時の醤油香気成分の分析結果
黒：加熱調理、ピンク：未加熱

表2 加熱した醤油に特徴的な香り成分

ID.	アルコール類	R.T.	m/z
3	2-Butanol	4.82	55
9	2,4-Dimethyl-1-penta-2,4-dienol	8.88	112
12	1-Heptanol	11.71	69
31	Furfuryl alcohol*	27.25	98
35	Phenethyl alcohol*	36.32	91
アルデヒド類			
1	2-Methylbutanal	3.36	57
18	2-Isopropyl-5-methyl-2-hexenal	15.40	69
25	Furfural	19.62	96
27	Benzaldehyde	21.96	106
29	Phenylacetaldehyde	26.59	91
36	2-Phenyl-2-butenal	37.07	117
37	4-Methyl-2-phenyl-2-pentenal	37.41	174
ピラジン類			
13	2-Methyl pyrazine	11.78	94
15	2,5-Dimethyl pyrazine	13.90	81
16	2,6-Dimethyl pyrazine	14.12	67
19	2-Ethyl-6-methyl pyrazine	16.29	121
20	2-Ethyl-5-methyl pyrazine	16.55	121
22	2,3,5-Trimethyl pyrazine	17.12	122
23	2-Ethyl-3,6-dimethyl pyrazine	18.72	135
28	2,5-Dimethyl-3-isoamylpyrazine	26.11	122
30	2,5-Dimethyl-3-isopentyl pyrazine	27.07	122
その他			
7	Methyl propenyl ketone	7.31	84
11	n-Propylbenzene	9.75	91
26	2-Acetylfuran	21.26	95
34	Guaiacol	34.60	109
38	2-Acetylpyrrole	38.36	94

表3 未加熱の醤油に特徴的な香り成分

ID.	アルコール類	R.T.	m/z
6	Isobutyl alcohol*	6.17	74
8	Butyl alcohol*	7.62	56
10	3-Methyl-1-butanol*	9.56	55
24	1-Octen-3-ol	18.91	57
エステル類			
14	Furfuryl ethyl ether	12.55	126
その他			
5	2-Oxopentanedioic acid	5.25	101

表4 未加熱・加熱調理時に共通してみられる香り成分

ID.	アルコール類	R.T.	m/z
2	Ethanol	3.45	45
アルデヒド類			
21	Nonanal	16.74	57
エステル類			
17	Ethyl lactate	14.75	75
32	Ethyl phenylacetate	31.90	91
その他			
4	Toluene	5.22	91
33	trans-Geranylacetone	34.40	69

* : 未加熱・加熱調理時の醤油香り成分として共通してみられるが、面積値が著しく異なるもの

ID. : 図3にて表記

m/z : Signpost MSでの解析に用いた値

多変量解析ソフトによる視覚化

多変量解析ソフトウェア Signpost MS™ (Reifycs 社) は、GC-MS で取得したデータから検出されたイオン情報を Spot として抽出し、保持時間を基にアラインメントを行い、サンプル間の差を比較することが出来るソフトウェアです(図4)。また、スキャッタープロット(2群比較)、階層クラスタリング、主成分分析(PCA)や変動チャートなど様々な解析手法からデータ間の違いを視覚的に評価することができます。

GCMSsolution™で取得した qgd ファイル(スキャンデータのみ)は直接 Signpost MS に読み込むことが出来ます。

加熱した醤油および未加熱の醤油の香り成分を表2~4に記載の m/z と保持時間 (R.T.) にて 38 個の Spot を指定し、解析を行いました。また、統計解析ツール Hierarchical Clustering により、加熱時並びに未加熱時の醤油香り成分の検出量比を Heat Map で表しました(図5)。

先述した加熱調理時の醤油香気に特有のフルフリルアルコールや、未加熱の醤油に顕著なブチルアルコールの検出量比などを視覚的に捉えることが出来ました。また、両条件に共通にみられる香り成分の検出量比に関しても、視覚的に表現することが出来ました。

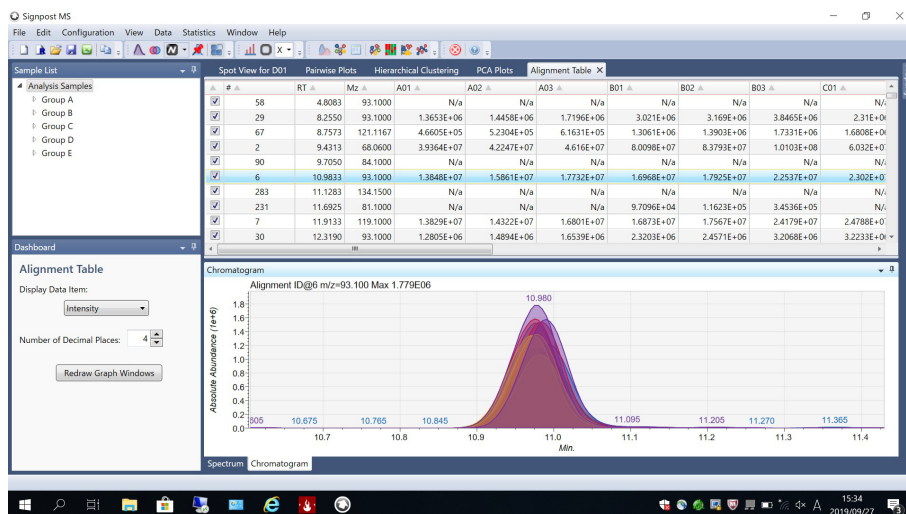


図4 Signpost MS の解析画面

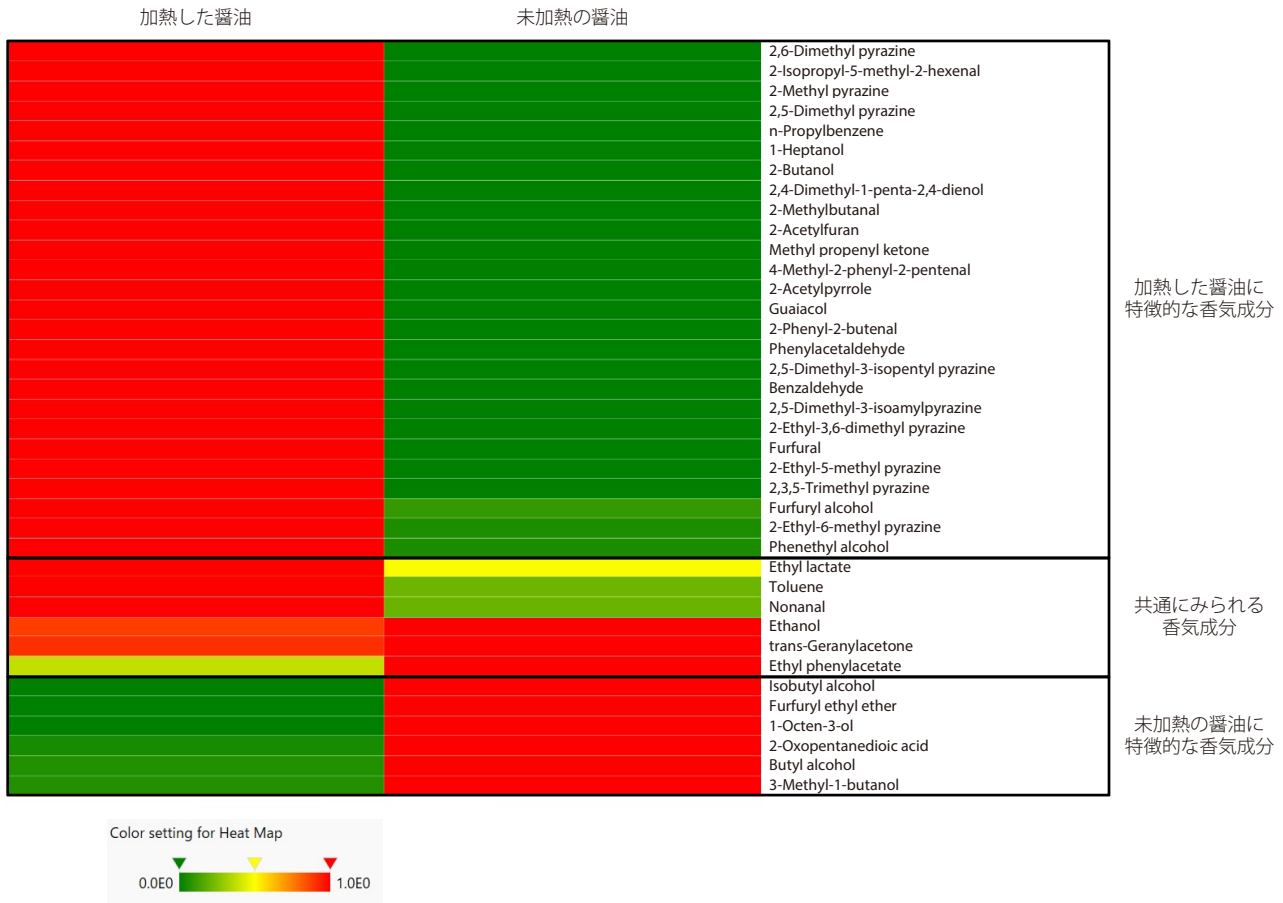


図5 Signpost MSの統計解析ツールを用いたHeat Mapによる2条件間の検出量の比較

■まとめ

醤油の加熱調理によって生じる香り成分を、MonoTrapによって捕集し、未加熱の醤油との香り成分の違いを明らかにすることが出来ました。

MonoTrapを用いることによって、食品の本来の目的の場で発生する香りを評価することができます。

また、多変量解析を用いることにより、データ間の違いを視覚的に判断することができます。

GCMS-QP および GCMSsolution は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
MonoTrap は、ジーエルサイエンス株式会社の日本における登録商標です。
SUPELCOWAX は、Sigma-Aldrich Co., LLC の米国およびその他の国における登録商標です。
Signpost MS は、ライフィクス株式会社の商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年12月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。