

Application Note

島津アプリケーションノート No.18(食品)



Food

コーヒー香気成分の分析

斉藤良弘
Y.SAITO

岡村嘉之
Y.OKAMURA

1.はじめに

コーヒーは今や世界中で愛飲される嗜好品の一つで、一日に何杯も飲んでしまう方も多いのではないでしょうか。その種類は豊富で品種は200種位といわれていますが、飲用として栽培されているのは3種類程度だそうです¹⁾。それでも店頭には数多くのコーヒー豆やインスタントコーヒー、缶コーヒーなどが並んでいます。

非常に多くの種類があるコーヒーですが、それぞれ味や香りが違って、同じ豆でも焙煎方法や挽き方によって味や香りが変わります。また、保存期間や状態によっても香りや味が変化してしまいます。

同じ様に入れたのに今日は酸味が強いとか、開封して時間が経つと味が変わったという経験は皆さんもお持ちかもしれません。コーヒーの香りは非常に多くの香気成分が混合されて構成されていて、その数は700~800とのことです¹⁾²⁾。

本アプリケーションノートでは長期保管したコーヒーの香気成分の変化を分析しました。また、缶コーヒーとの比較も行いました。

1)松本順一, 香料, No.167, 25 (1990)

2)石井 潯, 香料, No.155, 75 (1987)

2 コーヒーの香気変化

コーヒーの香気成分分析を加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計(TD-GC/MS)を用いて行いました。

TD-GC/MS は食品香気成分などの揮発性化合物を高感度で分析する手法です。TENAXなどの捕集剤を充填した捕集管に香気成分を含んだ気体を通過させ、香気成分を捕集します。捕集管を加熱脱離させ捕集した香気成分をGC/MSに導入します。

TD-GC/MS では捕集管に通過させる気体量で感度を調節することができます。微量の香気成分を分析する場合には、気体量を増やすことで濃縮効率が高まり、高感度分析を行うことができます。

コーヒーには 700~800 に及ぶ香気成分が含まれていて、コーヒーの香りはこれら多くの香気成分のバランスで形成されています¹⁾。文献 2)には GC/MS によるクロマトグラムについて約 80 ピークの同定結果が示され、約 250 成分のコーヒー香気成分の定量結果がまとめられています。

今回は一杯分が個別包装されている市販のドリップ式コーヒーパック(以下ドリップコーヒーと略記)について TD-GC/MS を用いて分析を行い、検出成分ピークの同定と長期保管による変化を評価しました。さらに、ドリップコーヒーと缶コーヒーの比較を行いました。

2-1 サンプリングと分析条件

ドリップコーヒー

市販のドリップ式コーヒーパックからコーヒー粉 7g を 2L 容量のコネクタ付サンプルバック(以下サンプルバックとします)に移し、空気を充填させて密閉しました。密閉したサンプルバックを 60℃で 10 分間加熱してサンプルバック内に香気成分を充填させ、直後に香気成分を捕集管に捕集しました。

缶コーヒー

缶コーヒーの中身 100g を 2L 容量のサンプルバックに移し空気を充填させて密閉しました。ドリップコーヒーと同様、密閉後に 60℃で 10 分間加熱し香気成分をサンプル

長期保管試料は、サンプルバックにコーヒー粉と空気を密閉した状態で一ヶ月間保管後に、サンプルバックを 60℃で 10 分間加熱してサンプルバック内に香気成分を充填させ、直後に捕集管に香気成分を捕集しました。

バック内に充填させ、直後に香気成分を捕集管に捕集しました。

捕集管へのサンプリング

香気成分を充填させたサンプルバックのコネクタに捕集管の一端を接続し、もう一端をポンプに接続してポンプ吸引によりサンプリングしました。

バック内の気体 1L を 100mL/分で捕集管に通過させ、表 1 に示した分析条件で捕集管を TG-GC/MS にて測定しました。

表1 分析条件

サーマルディソーションシステム	ガスクロマトグラム質量分析計
装置 : TD-20	装置 : GCMS-QP2010 Plus
捕集管 : TENAX-TA	カラム : Stabilwax (長さ30m 内径0.32mm 液相膜厚 0.5 μm)
サンプリング温度 : 250℃	カラム温度 : 40℃(4分)-10℃/分-250℃(10分)
サンプリング時間 : 10分	インターフェース温度 : 260℃
サンプリング流量 : 50 mL/分	イオン源温度 : 230℃
トラップ管 : TENAX-TA	スキャンモード : m/z 29-550
トラップ冷却温度 : -20℃	キャリアガス : He (120kPa)
トラップ加熱温度 : 250℃	注入方法 : スプリット(スプリット比 10:1)
トラップ加熱時間 : 10分	
ライン温度 : 230℃	
バルブ温度 : 230℃	
IF温度 : 230℃	

2-2 購入直後試料分析結果

コーヒーには様々な香気成分が含まれます。ドリップコーヒーについて長期保管による変化を購入直後と比較しました。購入直後試料の分析結果を図 1 に示しました。図 1 (a)に全体のTICクロマトグラムを示しました。図 1 (b), 図 1 (c)には横軸(時間), 縦軸(強度)を共に拡大したTICクロマトグラムを示しました。

強度の高い64ピークについて、表 2 に同定結果の化合物名と構造式を示しました。ピーク同定は文献 2)を参考に NIST ライブラリによるシミュラリティ検索結果を元に行いましたが、標準品等を用いた確認試験は行っていません。

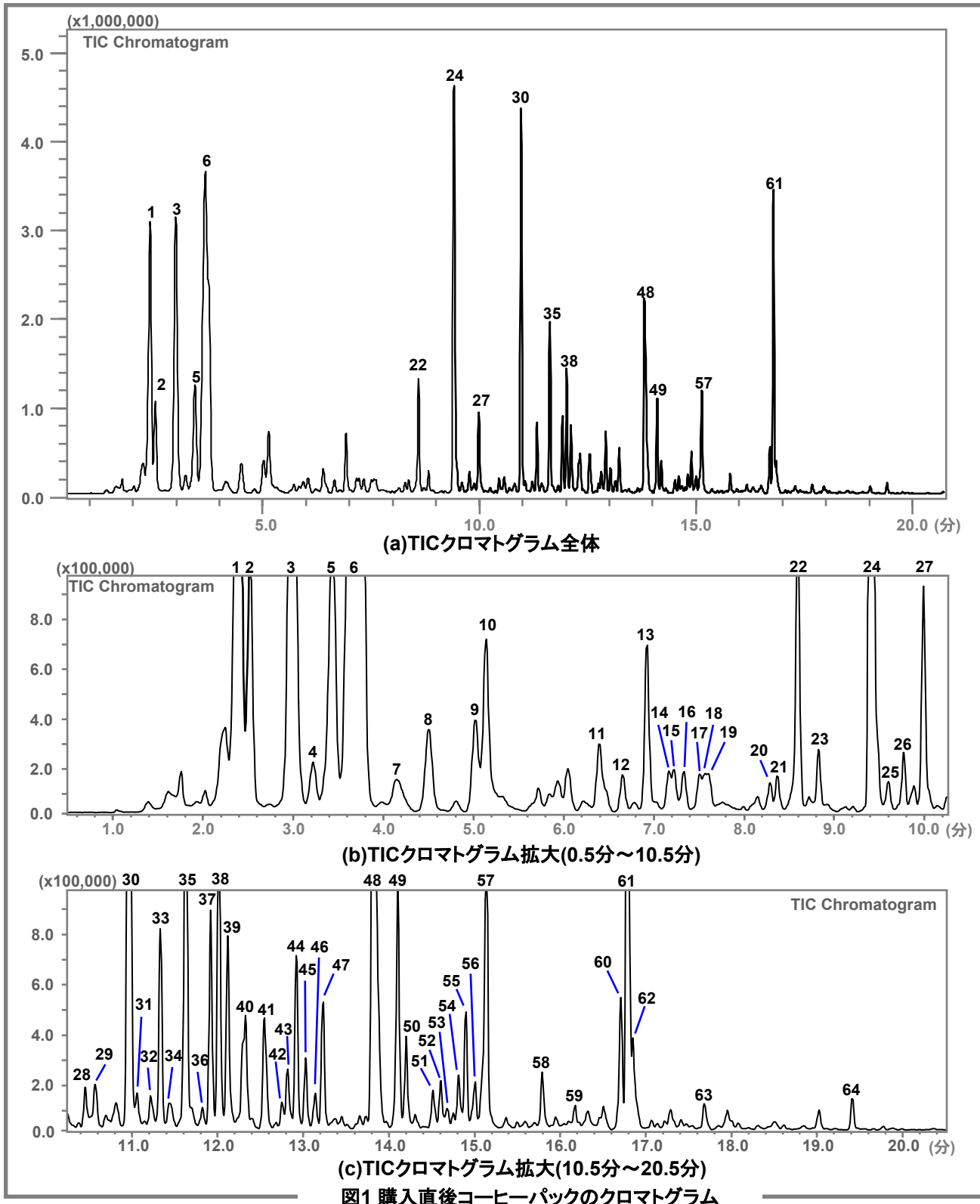


図1 購入直後コーヒーパックのクロマトグラム

表2 購入直後コーヒーパック検出ピーク同定結果

No.	成分名	構造式	No.	成分名	構造式	No.	成分名	構造式
1	Isopropenyl acetate		23	Methylphenol		45	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-	
2	Methyl acetate		24	Pyridine		46	Furan, tetrahydro-2-methyl-	
3	2-Methylfuran		25	Trimethyloxazole		47	2-Methyl-3-ethylpyrazine	
4	Ethyl Acetate		26	1-Heptanol		48	Acetic acid	
5	2-Butanone		27	Diazine		49	Acetol acetate	
6	2-Methylbutanal		28	Furfuryl methyl ether		50	Furfural	
7	4-Methyl-2,3-dihydrofuran		29	Isobutenylcarbinol		51	Furfuryl methyl sulfide	
8	2,5-Dimethylfuran		30	2-Methylpyrazine or Methylpyrimidine		52	Furfuryl formate	
9	4-Methyl-3-heptanone		31	Dimethyl- 1H-Pyrrole		53	Tetrahydro-2-furancarbinol	
10	2,3-Butanedione		32	4-Methylthiazole		54	Acetylfuran	
11	Toluene		33	Acetoin		55	Pyrrole	
12	3-Hexanone		34	Methylpyridine		56	Vinyl propionate	
13	2,3-Pentanedione		35	Hydroxyacetone		57	Furfuryl acetate	
14	Dimethyl disulfide		36	Lactic acid, methyl ester		58	5-Methyl- Furfural	
15	Vinylfuran		37	2,5-Dimethylpyrazine		59	2-Furfurylfuran	
16	Hexanal		38	2,6-Dimethylpyrazine		60	Butyrolactone	
17	Isobutyl alcohol		39	Ethylpyrazine		61	Furfuryl alcohol	
18	2-Methylthiophene		40	2,3-Dimethylpyrazine		62	Isovaleric acid	
19	2-Methylcrotonaldehyde		41	Tetrahydrofurfuryl methyl ether		63	4(H)-Pyridine, N-acetyl-	
20	3-Penten-2-one		42	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-		64	Guaiacol	
21	2,3-Hexanedione		43	1-Hydroxy-2-butanone		同定は文献2)を参考にNISTライブラリによるシミュレーション結果を元に行いました。標準品等を用いた確認試験は行っていません。		
22	1-Methylpyrrole		44	Ethyl-methyl-pyrazine				

2-3 長期保管試料比較結果

長期保管したドリップコーヒーの分析結果を購入直後と比較し、図 2 に TIC クロマトグラムの比較結果を示しました。図 2(a) が全体 TIC クロマトグラム、図 2(b)、図 2(c) が横軸(時間)を拡大した TIC クロマトグラムです。

各クロマトグラムとも上段(灰色)が購入直後試料、下段(橙色)が長期保管試料の TIC クロマトグラムです。購入直後試料で検出された成分で長期保管試料との大

きな違いが確認できたピークについて、表 2 のピーク番号を図 2(a) 全体 TIC クロマトグラムに付しました。図 2(b)、図 2(c) の拡大 TIC クロマトグラムには表 2 に示した成分名と構造式を付しました。長期保管試料で出現・増大したピークについて、NIST ライブラリを用いたシミュリティ検索により同定した成分名と構造式をピークに付しました。

長期保管により消失・減少したピーク

長期保管試料では保持時間 10 分、カラム温度 100℃までに溶出する成分の多くが、消失もしくは大きく減少しました。消失したピーク 1 の Isopropenyl acetate とピーク 2 の Methyl acetate は、低分子エステル類(R-CO-OR') に該当します。低分子エステル類の多くは果実の香りを連想させることから³⁾、消失したピーク 1, 2 の成分もフルーティな香りであると考えられます。

ピーク 3 の 2-Methylfuran はコーヒーに多く含まれるフラン類の化合物ですが²⁾、実際に試薬のにおいを嗅いでみると、コーヒーを連想する香りではありませんでした。ピーク 5 の 2-Butanone はケトン類(-CO-) に該当し、その多くは乳製品類のフレーバーとして用いられます³⁾。

長期保管による出現・増大したピーク

長期保管により出現や増大した成分もありました。Hexanal は食品ではオフフレーバーとして知られています。長期保管試料から特徴的に検出されていることから、香りが悪くなると感じる原因の一つである可能性があります。Hexanal は、大豆においては Linoleic acid から複雑な経路を経て生成するという報告があり⁴⁾、コーヒーにも多くの Linoleic acid が含まれることから⁵⁾、大豆と同様に Hexanal が生成されている可能性があります。

その他に、Acetic acid のピーク強度は非常に増大し、Propanoic acid, Isovaleric acid もピーク強度が増大しました。これらの有機酸は、コーヒー豆の焙煎により糖の熱分解やメイラード反応から生成され⁶⁾、常温付近での長期保管でも増大することが確認されています⁷⁾。

Acetic acid, Propanoic acid の香りは、“お酢”の匂いとしてすぐに連想できると思います。Isovaleric acid は悪臭成分として広く知られていて、足の裏の臭いという表現がされる成分で微量でも強い臭いを発します。

ピーク 6 の 2-Methylbutanal はアルデヒド類(-CHO) に該当し、これらの多くは果実のフレーバーとして用いられますが³⁾、同じアルデヒド類でも Nonanal (C₈H₁₇CHO) は加齢臭の原因成分としても知られています。ピーク 13 の 2,3-Pentanedione はバター様の香りである Diacetyl にメチルが付加した成分なので同様にバター様の香りと考えられます。ピロール類に分類されるピーク 22 の 1-Methyl pyrrole と、ピーク 24 の Diazine の類似化合物もコーヒー香氣成分には多く含まれます。

3) 広山 均, フレーバー, フレグランスジャーナル社, (2005)

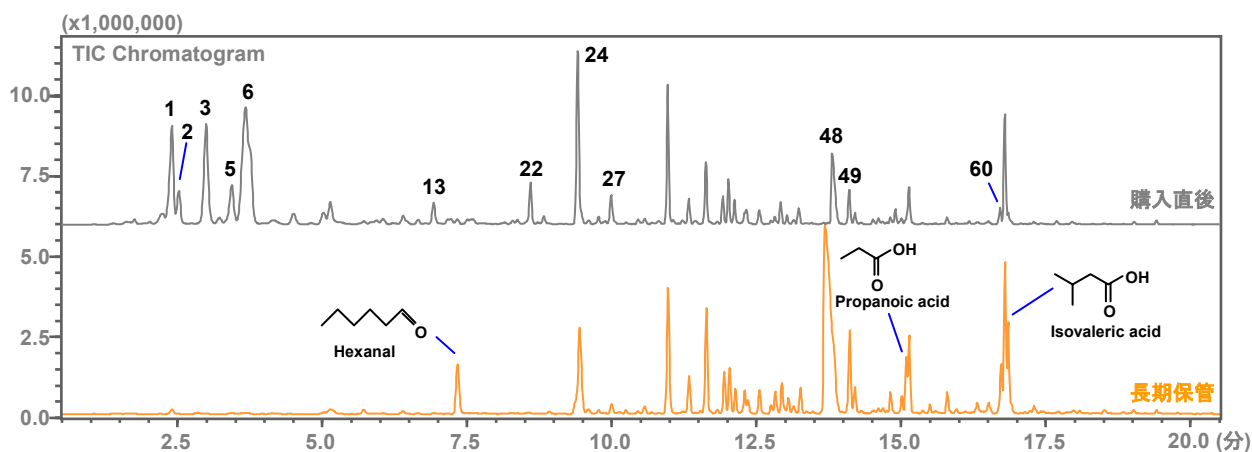
コーヒーの香りは多くの成分から構成されており、長期保管によっていくつかの、コーヒーに特徴的な香り、もしくは単体で特異的な香りの成分が増減することで、それらが微量であっても香りのバランスが変化して、そのコーヒー全体の香りや風味が変わってしまうと考えられます。

4) 高村 仁知, 日本食品科学工学会誌, Vol.53, No.8, 401-407 (2006)

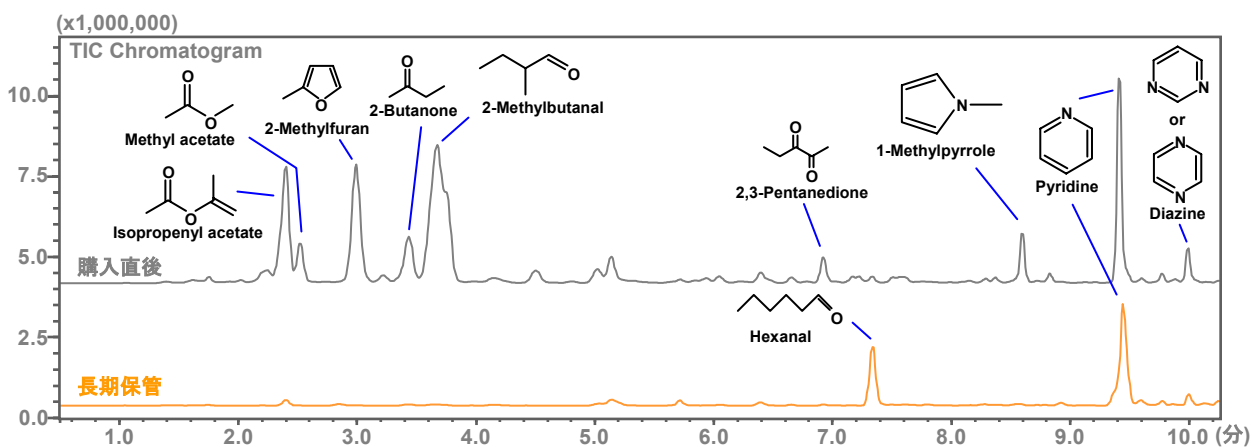
5) Maria A. Vila, Susana Andueza, M. Paz de Pena, Concepcion Cid, JAOCS, Vol.82, No.9 (2005)

6) H.G.Maier, Deutsche Lebensmittel - Rundschau, Vol.99, No.9, 376-378 (2003)

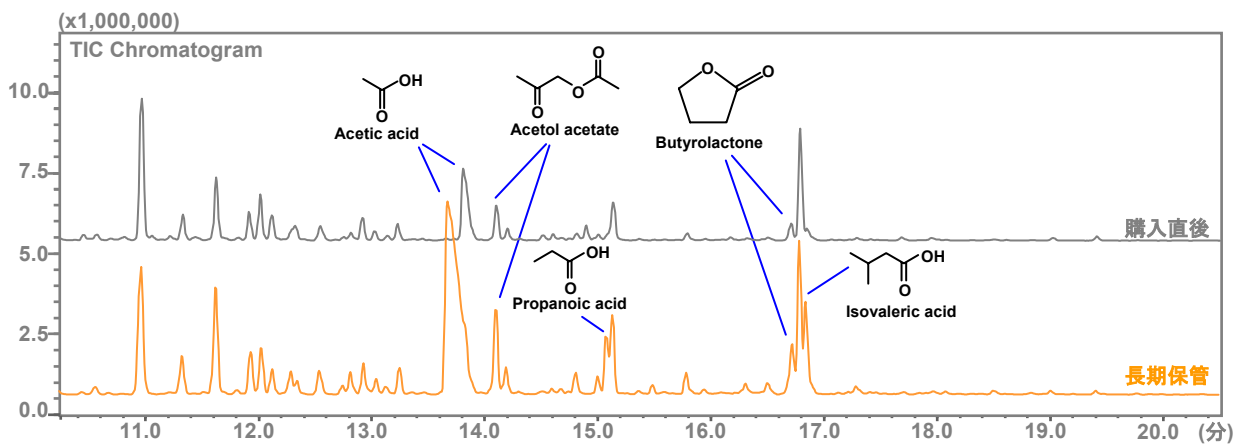
7) R.Woehrmann, H.G.Maier, Deutsche Lebensmittel - Rundschau, Vol.93, No.6, 191-194 (1997)



(a)TICクロマトグラム比較全体



(b)TICクロマトグラム比較拡大(0.5分～10.5分)



(c)TICクロマトグラム比較拡大(10.5分～20.5分)

図2 購入直後と長期保存したコーヒープックの比較

コーヒーの香りは非常に多くの成分が混成されていますが、単独成分でコーヒーの香りを連想させる成分があります。Furfuryl mercaptan は単独で最もコーヒーを連想させる成分と知られています。ローストされた香りである Pyrazine 類では、Trimethylpyrazine が最もコーヒーに近いイメージのようです³⁾。

ドリップコーヒーの分析結果からは、これらの成分は検出することができず、構造が近い成分として Furfuryl methyl sulfide と Methyl-,ethyl-,Pyrazine を検出することができ、これらのマススペクトルを図 3 に示しました。Methyl-, ethyl-,Pyrazine は m/z 121,122 が特徴的に、Furfuryl methyl sulfide は m/z 81,128 が特徴的に検出されます。図 4 に 2 成分が検出された保持時間付近を

拡大した TIC クロマトグラムと m/z 128, m/z 122 でのクロマトグラムを示しました。

図 4 (a)は購入直後、図 4(b)は長期保存試料の分析結果です。Methyl-,ethyl-,Pyrazine は長期保存による減少はなく、Furfuryl methyl sulfide は長期保存によりほとんどピークが検出できなくなりました。

Furfuryl mercaptan はごく微量でコーヒーの香りを呈し、多量ではコーヒーを連想させる香りとはならないことから Furfuryl methyl sulfide でも同様に、微量でコーヒーの香りを呈すると考えられます。今回の分析結果で確認できたような、微量ながら長期保管で消失してしまった成分が、香りの変化に大きく寄与している可能性も考えられます。

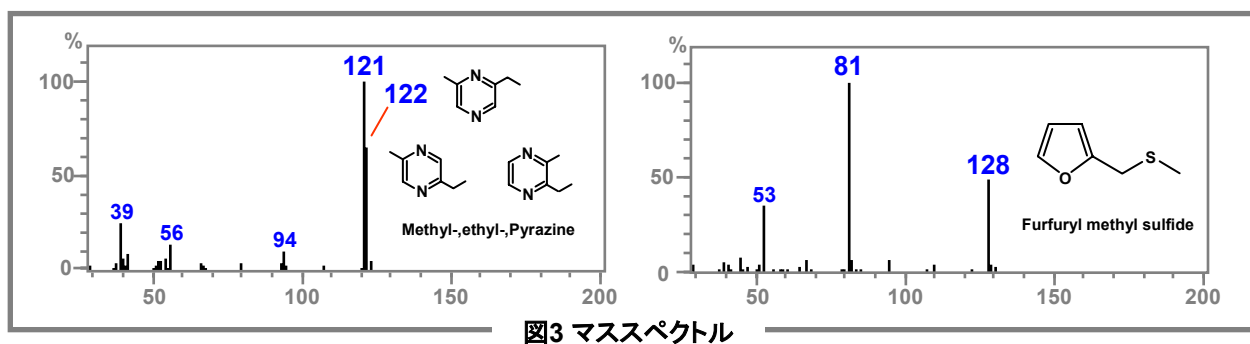


図3 マススペクトル

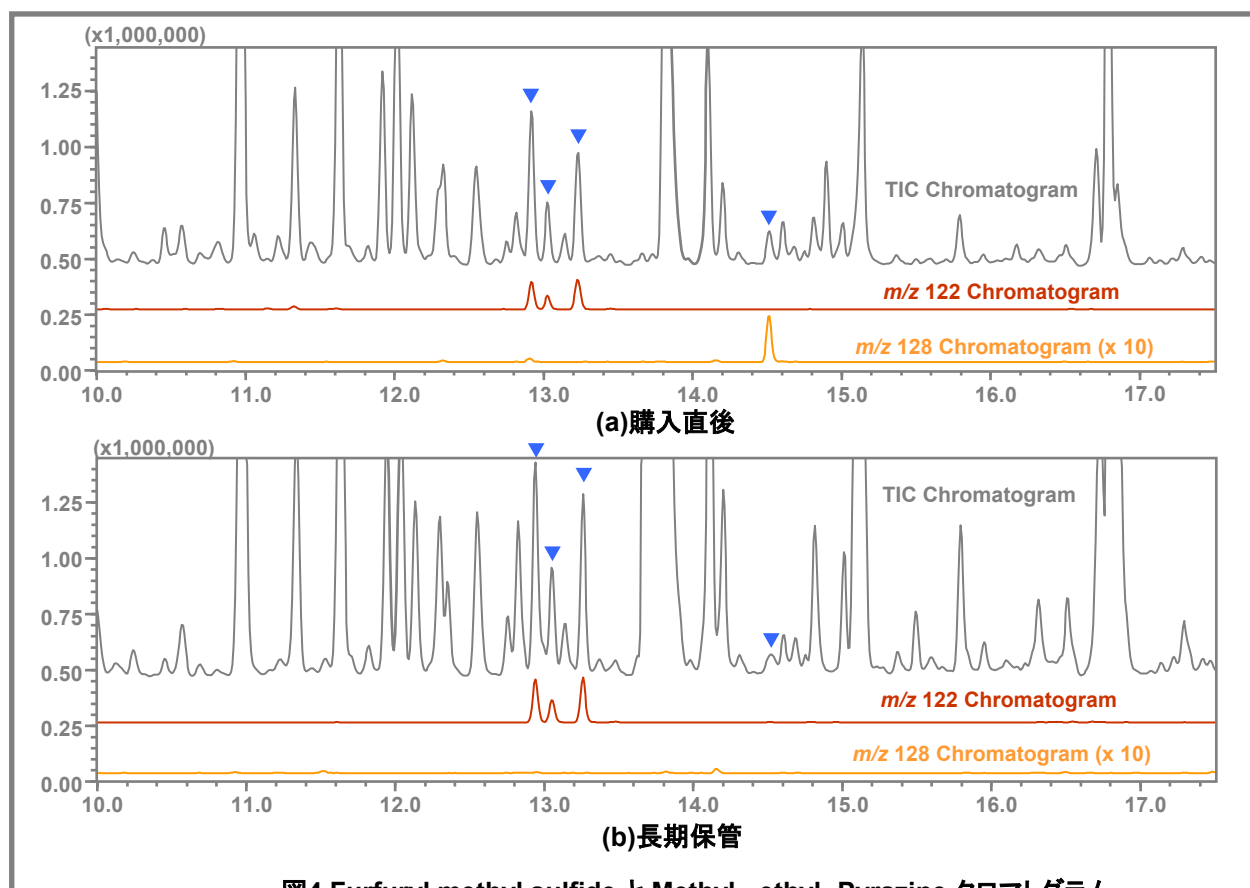


図4 Furfuryl methyl sulfide と Methyl-, ethyl-,Pyrazine クロマトグラム

2-4 缶コーヒーの香気成分の違い

コーヒー飲料には多くの種類があります。ここでは市販の2種類の缶コーヒーと開封直後のドリップコーヒーの香気成分を比較しました。比較のクロマトグラムを図5に示しました。試料の状態が液体と粉末で異なるため厳密な検出量の比較は困難ですが、大きく検出量の異なる成分に注目して考察しました。

缶コーヒーAで2-Methylbutanalと2,3-Pentanedioneが強く検出されました。缶コーヒーA,B共にFurfuralと5-Methyl-Furfuralがドリップコーヒーと比較して強く検出されました。これらは甘く焦げた香りを呈することで知られています。また、缶コーヒーでは酢酸などの有機酸成

分の検出が少なく、酸味が抑えられている事が考えられます。缶コーヒーBではIsopropenyl acetate, Methyl acetateの検出量が少なく、Ethyl acetateが強く検出されました。Acetate類のフルーティーな香りが缶コーヒーBではEthyl acetateで与えられていると考えられます。

前項にて比較した、コーヒーを連想させる香り成分であるFurfuryl methyl sulfideについての比較をここでも行い、結果を図6に示しました。缶コーヒーAが他と比較して非常に多く検出されており、製品の特徴の一つになっていると考えられます。

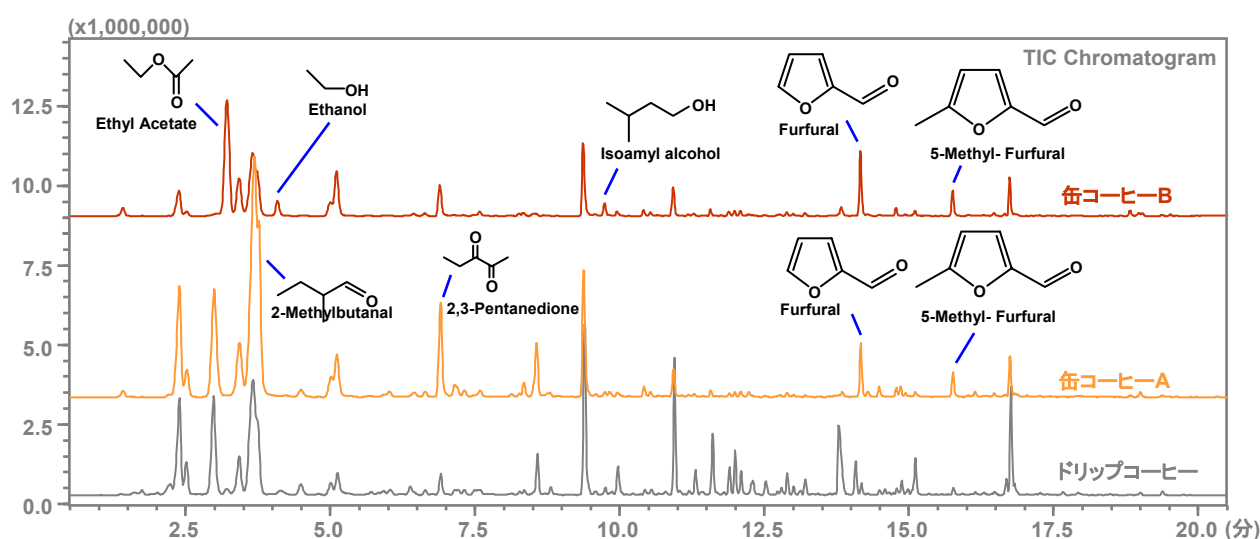


図5 缶コーヒーとドリップコーヒーのクロマトグラム比較

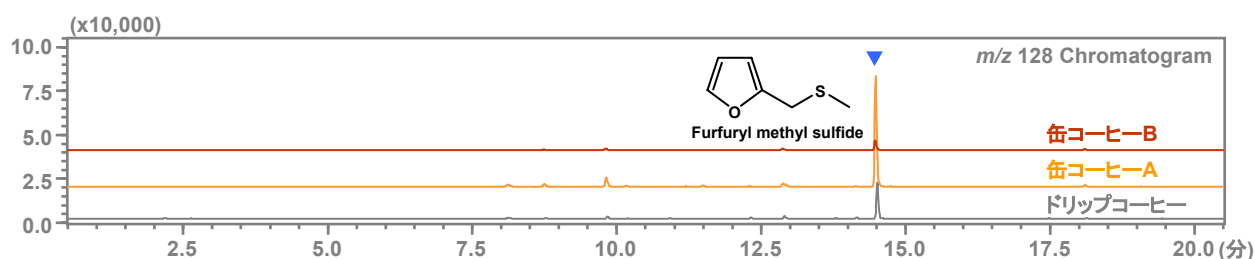


図6 Furfuryl methyl sulfide クロマトグラム比較

3.まとめ

コーヒー香気成分の分析をTD-GC/MSにて行い、長期保管による香気成分の変化と種類の異なる缶コーヒーの違いを確認することができました。単一成分でコーヒーを連想させる香りであるFurfuryl mercaptanの類似構成成分であるFurfuryl methyl sulfideはTICクロマトグラム

での確認が困難な微量成分でしたが特徴的なイオンによるクロマトグラムで長期保存試料での消失が確認でき、缶コーヒーでの種類による明確な違いを確認することができました。

* 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。

初版発行 2011年1月