

臭いかぎ装置を用いたそば香気成分の分析

大日方 洋* 唐沢 秀行*

Analysis of Buckwheat Flavor Using the Olfactory Detector Port

Hiroshi OHINATA and Hideyuki KARASAWA

臭いかぎGC/MS分析装置を用いてそばの香気成分分析を行い、そばの香気としてアルデヒド類やテルペン類が含まれることを確認した。また、GCを2台連結したGC-GC/MS-ODP分析を行い、特にそばらしい香気として、オクテナールを推定した。しかし、標準品を用いてオクテナール濃度の異なるそばがきを調製し、その香りについて官能評価を行ったが、そばらしい香気とはならなかった。

キーワード：そば、臭いかぎ、香気成分

1 緒言

そばの香気成分については、これまでもいくつかの報告^{1~6)}があるが、そばの香気を表す本質的な成分の同定をするまでには至っていない。我々は、PDMS(poly dimethyl siloxan)をコーティングしたstir barを用いて香気成分を濃縮し、これをGC/MSで分析する方法により、そばの香気に関係すると思われるいくつかの成分を報告した⁷⁾。しかし、臭い分析においては成分毎に閾値が異なることから、GCあるいはGC/MSで得られるクロマトグラムのピークの大きさが必ずしも官能的な香気の強さに比例するとは限らないことが指摘されている⁸⁾。

香気成分の分析手法の一つとして、GC分析においてカラムによって分離された成分を人がかぎ分けて、臭いの特徴や強さを評価する「臭いかぎ」分析という手法が知られている。そこで、そばの香気成分分析に、この臭いかぎ分析を試みる機会を得たので、その結果について報告する。

2 実験方法

2.1 試料

分析試料は、平成17年9月に収穫された北海道産キタワセの丸ヌキ（玄そばの殻を取り除いたもの）を用い、分析時にこれをメノウ乳鉢で粉砕して試料とした。なお、香気成分の分析は平成17年10月から11月にかけて実施した。

香気標準物質としては、2-オクテナール（和光純薬試薬1級）を使用した。

2.2 香気成分の分析

試料3gをアウトガス捕集装置（日本分析工業製B0-HM-01型）に入れ、窒素パージしながら70℃で30分間加熱し、発生した揮発性成分をTENAX管に捕集した。この捕集管をTDS

(thermal desorption system)で加熱脱着し、臭いかぎ装置(ODP)で官能評価しながら同時にGC/MSで分析した。この時の分析条件を表1に示した。

また、1台のGCでは分離が不十分で定性が正確に行えない場合は2台のGCを連結させて分析を行った。1台目のGCの分析状態をFIDでモニタしながら、必要と思われる部分を分岐カラムを用いて液体窒素で冷却捕集し、これを別のカラムを搭載した2台目のGCで分析した。この時の分析条件を表2に示した。

表1 臭いかぎの分析条件

装置	TDS-GC/MS-ODP(Agilent Technology社/Gestel社, 6890M/5873N型)		
TDS	加熱脱着	250℃	
CIS	冷却捕集	-150℃, 加熱脱着	250℃
注入	splitless, solvent vent		
GC Column	: HP-5MS(0.25mmX30m, 0.25μm)		
GC Oven	: 40℃(10min)→250℃ 10℃/min昇温		

表2 2連GCによる臭いかぎ分析の条件

装置	TDS-GC/MS-ODP(Agilent Technology社/Gestel社, 6890M/6890N/5873N型)		
TDS	加熱脱着	250℃	
CIS	冷却捕集	-150℃, 加熱脱着	250℃
注入	splitless, solvent vent		
前段 GC Column	: HP-5MS(0.25mmX30m, 0.25μm)		
GC Oven	: 40℃(1min)→250℃ 10℃/min昇温		
後段 GC Column	: HP-INNOWAX(0.25X30m, 0.25μm)		
GC Oven	: 40℃(13min)→250℃ 10℃/min昇温		

* 加工食品部

2. 3 官能評価

そば粉の官能評価は、長野県そば工業技術研究会の会員12名による、そばがきに対する合議で評価した。そばがきはそば粉 15gに対して蒸留水 40mlを加えて混合し、電子レンジ (500w) で加熱後再度かき混ぜて調製し、官能評価に供した。なお、香り成分添加用の試料は、標準試薬をキャノーラ油に分散させて、順次希釈して濃度の異なるものを調製した。この油をそば粉に対して1%添加混合し、密閉容器に1晩以上おいて香気を分散させたものを使用した。

3 実験結果及び考察

3. 1 臭いかぎ分析

微極性カラムである5-MSを用いてそばの香り成分を分析した結果を図1に示した。揮発性成分として40個以上のピークが検出されたが、香気を伴うものは限られていた。

穀類様の香りのする成分としてアルデヒド類などが数カ所で検出された。臭いかぎによる主な香気を表3に示した。この内、特にそばらしい香気は9.6分近傍で検出された。しかし、この部分はパラフィン類のピークと重なっていてこのままでは成分を同定することは困難であった。なお、表3に示した香気の種類は、臭いかぎを行った人の感覚としてのコメントであって個人差がある表現となっている。

異なるカラムを用いて同様の臭いかぎ分析を行ったところ、表3とは異なる成分も検出されたが、そばらしい香気を強く感じる部分は1カ所であることが確認された。多くの食品の香気は、いくつかの成分の混合物であって、全体として評価されるべきであるが、そばの場合にはその香気を単独で説明できるキー化合物の存在が示唆される結果で

あった。

1本のカラムではそばらしい香気の成分の分離が不十分だったので、次に2台のGCを連結したGC-GC/MS-ODP分析を試みた。1台目のGCでそばらしい香気が出現した近傍2分間分の分離気体を冷却捕集し、極性カラムであるINNOWAXを搭載した2台目のGCで再分析した結果を図2に示した。その結果、そばらしい香気の成分はノナナールとオクタノールの中で感じられ、この物質はマススペクトル (図3) からオクテナールと推定された。

表3 HP-5MSカラムでの臭いかぎ分析

検出時間	香気の種類*1	推定成分*2
5.3	果物	hexanal
6.7	ゴム	heptanal
7.1	木材	butyrolactone
7.9	ビニール	phenol
8.2	溶剤	octanal
9.2	溶剤	acetophenone
9.6	そばらしい	?
9.8	穀物	nonanal
11.2	穀物	decanal
12.6	穀物	undecanal
13.6	餅	butylbutyrate
14.0	苦い	tridecanal
14.8	甘い	sesquiterpene

*1:臭いかぎでの感じた臭い

*2:マススペクトルライブラリ(NIST)からの推定

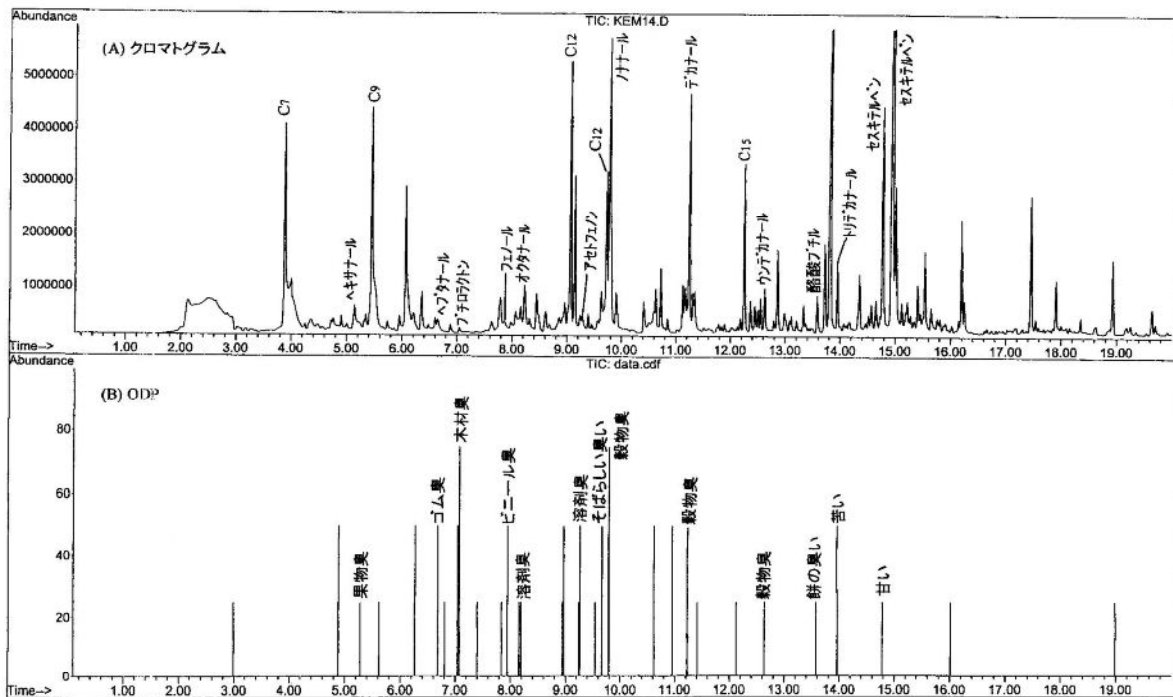


図1 そばの TDS-GC/MS クロマトグラムと ODP のデータ
カラム: HP-5MS

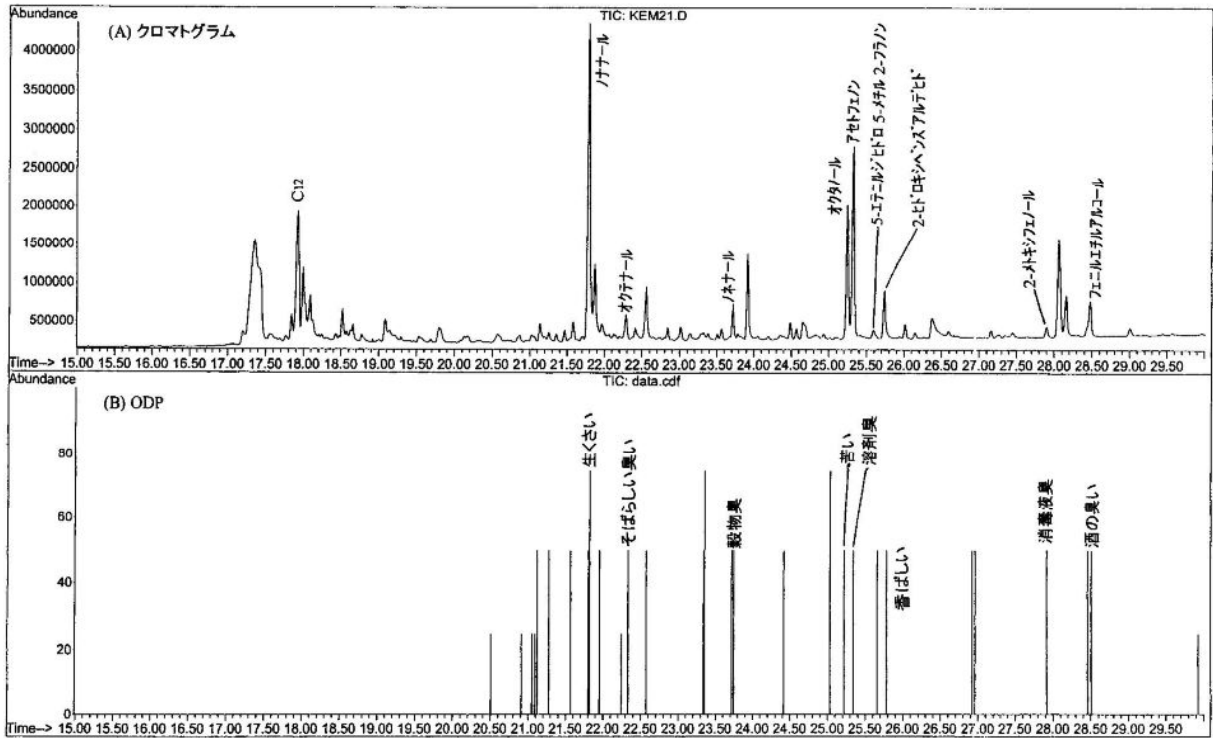


図2 そばのTDS-GC/MSクロマトグラムとODPのデータ
カラム：INNOWAX

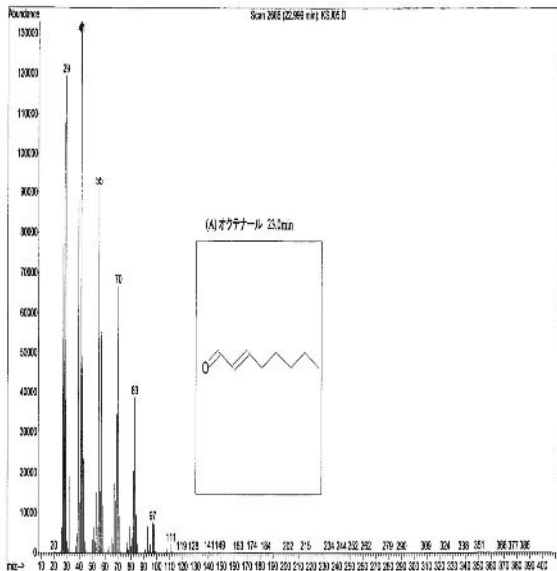


図3 オクタナールのマススペクトルおよびその構造式

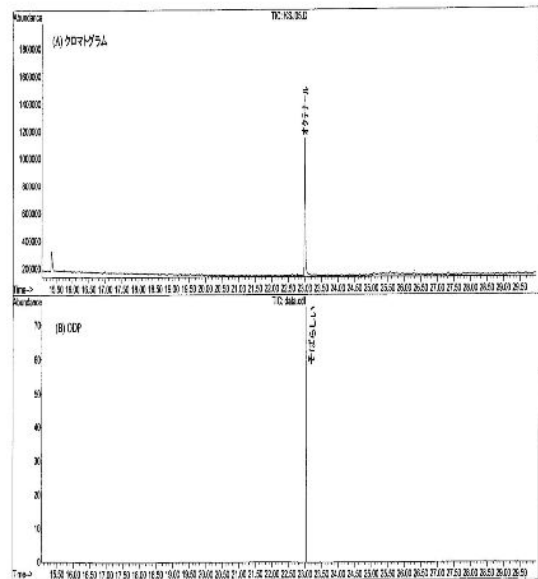


図4 オクタナール標準品のTDS-GC/MSクロマトグラムとODPのデータ
カラム：INNOWAX

3. 2 標準物質による香りの評価

そばらしい香気的主要成分がオクタナールであることが推定されたので、オクタナール標準試薬をアセトンに溶解させて、オクタナールとして10ngを加熱脱着用カラムに入れて上記と同様の方法でGC/MS-ODP分析を行ったところ、ODP分析でそばらしい香気として感じとることができた(図4)。

オクタナールは、ノナナールなどと比較して、ピーク(abundance)が小さく、量としては極少量であったが、官能的な香りとしては強く感じられた。標準試料のピークをもとに推定されるそば中のオクタナール量は3ng/gであった。以上の結果から、この物質がそばの特徴的な香気成分の一つであるとしても、極少量しか含まれず、GC/MS分析で定量を行うことは非常に難しい、と考えられる。特異的なマススペクトルが得られる物質であれば、その選択イ

オンから定量を行うことも可能であるが、図3に示すようにオクテナールのマススペクトルは他のアルカン系化合物と類似していて特徴的なスペクトルが得にくいことから、選択イオンスペクトルによる物質の検索も困難と考えられ、濃縮法によっても定量は容易でないことが明らかとなった。なお、オクテナールはYajimaら²⁾が溶媒抽出によりそばに含まれる香气成分を分析し、官能的にそばらしい香气のする区分に含まれる成分としたものの一つと一致していた。

次に、そば粉に標準試薬を添加して、そばらしい香气が強調されるかどうかを確認する実験を行った。そば粉に含まれるオクテナールと同程度の5ng、10倍量の50ng、100倍量の500ngのオクテナールを添加したそば粉を調製して、そばがきとして官能評価を行ったところ、どの添加区においても通常のそば粉によるそばがきとは香气が異なり、青臭いにおいが強くなってはいたものの、そばらしい香气が強く感じられることはなかった。これは、官能評価に参加した12名のパネル全員の共通評価であった。

ここで、GC/MS-ODP分析によってそばの香气成分としてオクテナールが重要な成分の一つであることを見出したものの、この成分単独ではそばの香气を再現できなかった原因について考えてみたい。食品や化粧品の香りはその成分量が多いほど、強く感じられるものばかりでなく、多過ぎるとかえって不快に感じられるものもある。オクテナールの場合には、量的には通常のそばに含まれるものと同程度の濃度での評価も行っているため、量的に多すぎるために官能的な評価が異なるとは考えにくい。

そこで、考えられる原因の一つとして臭いかぎ分析における技術的困難さがあげられる。1段のGCで分離した場合には、そばらしい香气は今回の分析条件では9.6分近傍に出現したものの、分離が充分ではなくピークも小さかったので、定性を行うことはできなかった。これを2段のGCで分析した場合に、オクテナールの近傍にあるピークと認められないような位置からそばらしい香气が感じられたことも考えられる。従って、さらに別のカラムを利用するなどして、そばらしい香气の成分を確認する必要があると思われる。また、オクテナール標準品のGC/MS-ODP分析において、そばらしい香りがしたとのコメントがあるが、これは、標準品であることから他に臭いのする成分がなく、青臭いオクテナールの臭いをそばらしい香气として認識してしまったのかもしれない。

これまでは、そばらしい香气を1つの成分であると仮定して推論してきたが、そばの香气としてはGCで分離される前の混合成分として認識されているので、臭いを感じたいくつかの成分を変数とする重回帰式として求めるのが適当であるかもしれない。前報で我々が濃縮法を用いたGC/MS分析から、主成分分析を行って選び出された成分のいくつかは、今回の臭いかぎ分析においても香气を感じた成分として指摘されていた。この点についても、さらに検討を進める必要があると考える。

4 結 論

- (1) そばの臭いかぎGC/MS分析を行い、そばの香气成分としてアルデヒド類やテルペン類が含まれることを確認した。また、特にそばらしい香气の分離成分の存在を認めたが、1本のカラムで分離定性することは困難であった。
- (2) GCを2台連結したGC-GC/MS-ODP分析を行い、特にそばらしい香气として、オクテナールを推定した。
- (3) 標準品を用いてオクテナール濃度の異なるそばがきを調製し、その香りについて官能評価を行ったが、そばらしい香气とはならなかった。

謝 辞

臭いかぎ分析は三井化学分析センターに依頼して行った。分析を担当された構造解析研究部、野田、木村、後藤の各氏に感謝します。また、そばがきの官能評価に協力いただきました長野県そば工業技術研究会の会員各位に感謝します。

参考文献

- 1) 青木雅子, 小泉典夫, 小川玄吾, 吉崎朋三. そば粉の揮発性成分の同定とその製粉区分別のフレーバー比較. 日食工誌. **28**, 476-481 (1981)
- 2) Yajima, I., Yanai, T., Nakamura, M., Sakakibara, H., Uchida, H. and Hayashi, K., Volatile flavor compounds of boiled buckwheat flour. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 729-738 (1983).
- 3) Przybylski, R., Woodwaer, L., Eskin, N. A. M., Malcomson, L. J. and Mazza, G. Effect of Buckwheat storage and milling on flavor compounds. Current advances in buckwheat research, 783-787, The 6th international symposium on buckwheat, Ina, Japan (1995)
- 4) Malcolmson, L. J., Przybylski, R., Ryland, D., Eskin, N. A. M. and Mazza, G. Flavor stability of stored buckwheat. Current advances in buckwheat research, III-1-2, The 7th international symposium on buckwheat, Winnipeg, Canada (1998)
- 5) 牧哲義, 飯田智美, 下田満哉, 箆島豊. そば粉の香气成分に関する研究. 第42回日本食品科学工学会大会講演要旨集. p. 146 (1995)
- 6) 大日方洋, 唐沢秀行, 黒河内邦夫. 製粉方法がそば粉のフレーバーに及ぼす影響. 長野工食試研報. **30**, 63-66 (2002)
- 7) 大日方洋, 唐沢秀行, 村山敏, 黒河内邦夫. SBSE濃縮法を用いたそば香气成分の分析. 長野工技セ食品部報. **33**, 58-61 (2005)
- 8) 井上重治. 微生物と香り. 東京, フレグランスジャーナル社, 2002, p47-49.