

明 細 書

発明の名称：揮発性成分の評価方法およびそれに用いる装置

技術分野

[0001] 本発明は、香気进行评估するための方法およびそれに用いる装置に関するものである。

背景技術

[0002] ヒトが食品を味わう際に感じる香りは、鼻から直接香るオルソネーザルアロマと飲食時に喉から鼻に抜けて香るレトロネーザルアロマの2種類に区別され、それぞれ香気バランスや感じ方が大きく異なることが知られている。特にレトロネーザルアロマは食品の美味しさに直結し、食品香料開発の上で重要な要素の1つとなっている。

[0003] 動植物原材料から得られた微量芳香成分の検索法として、匂い嗅ぎGC（GC-Olfactometry：GC-O）が用いられている。また、GC-Oを用いた特徴的香気成分のスクリーニング手法として、AEDA法やCharm Analysis法なども行われている。そのような香料分析技術は、例えば、「香料分析におけるガスクロマトグラフィーおよび質量分析計の利用」（非特許文献1）等に紹介されている。しかしながら、このようなGC-Oでは、マスキングやエンハンスというような香気成分同士が相互に作用する香気成分の評価には限界があった。

[0004] 上記GC-Oの課題を解決する方法として、特許文献1には、ガスクロマトグラフで分離した揮発性成分と試料から揮散する成分を混合することで、分離した揮発性成分の香気に対する影響を連続的に評価する方法が提示されている。しかしながら、この方法では、液体中に存在する成分の影響を正確に予測することは困難であった。また、鼻で嗅いで評価することから、レトロネーザルアロマの評価ができなかった。

[0005] また、非特許文献2には、ガスクロマトグラフで分離した揮発性成分を鼻ではなく口を介して評価する方法が提示されている。しかしながら、この方

法は、飲食品の味や香りが発生しない条件下で、気体のみを口に含んで評価することから、レトロネーザルアロマを評価する方法としては限界があった。

- [0006] 特許文献1や非特許文献2の課題を解決する方法として、特許文献2には、ガスクロマトグラフによって分離された揮発性成分を液体試料と連続的に混合して分取する方法が提示されている。この方法では、分取した液体を直接口に含んで評価することが可能であるため、レトロネーザルアロマの評価に適している。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2003-107067号公報
特許文献2：日本国特開2007-163198号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：フレグランス ジャーナル，1997-6，12，1997
非特許文献2：NipponNogekagakuKaishi，Vol. 78，No. 6，pp. 572-574，2004

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献2の方法では、分取物に複数の成分が混在した場合に、有用な成分を容易に同定できないという課題があった。また、各分取物について、評価が可能な絶対量を確保しようとする、分取間隔を長くするため、結果、ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分がより混在しやすくなるという課題もあった。

課題を解決するための手段

- [0010] 前記課題を解決する本願発明は、以下の(1)～(10)からなる。
- (1) ガスクロマトグラフの排気流路に接続し、ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分を口内に送る第1流路と、気体以外の流動性を有する流

動性試料を入れる容器および前記流動性試料を口内に送る第2流路を備えたことを特徴とする装置。

(2) ガスクロマトグラフの排気流路に接続し、ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分を口内に送る第1流路と、気体以外の流動性を有する流動性試料を入れる容器および前記流動性試料を口内に送る第2流路、並びに香気を有する気体を発する香気試料を入れる容器および該容器の中の香気試料が発する香気気体を口内に送る第3流路を備えたことを特徴とする装置。

(3) さらに、前記第1流路と第3流路とが合流し、揮発性成分及び香気気体を口内に送る第4流路を有する前記(2)に記載の装置。

(4) さらに、各流路の排出端部が束ねられた、前記(1)～(3)のいずれかに記載の装置。

[0011] (5) 前記(1)または(4)に記載の装置を用いて、ガスクロマトグラフにより分離された揮発性成分と、流動性試料を、それぞれ連続的に口内へ直接送り込むことを特徴とする揮発性成分の評価方法。

(6) 前記(2)または(4)に記載の装置を用いて、ガスクロマトグラフにより分離された揮発性成分、流動性試料、および香気気体を、それぞれ連続的に口内へ直接送り込むことを特徴とする揮発性成分の評価方法。

(7) 前記(3)または(4)に記載の装置を用いて、ガスクロマトグラフにより分離された揮発性成分および香気気体の混合気体と、流動性試料を、それぞれ連続的に口内へ直接送り込むことを特徴とする揮発性成分の評価方法。

(8) 前記流動性試料の排出流量が毎分0.5～10mlである、前記(5)～(7)のいずれかに記載の評価方法。

(9) 前記香気気体の排出流量が毎分50～1500mlである、前記(6)または(7)に記載の評価方法。

(10) 前記流動性試料が呈味成分を有する試料である、前記(5)～(9)のいずれかに記載の評価方法。

発明の効果

[0012] 本発明の装置を用いることで、ガスクロマトグラフにより分離された揮発性成分と流動性試料を、それぞれ連続的に口内へ直接送り込んで評価することが可能となり、上記課題の解決に至った。本発明の揮発性成分の評価方法は、香気成分が、飲食時の感覚にどのような影響を与えるかを簡便に評価することができる。また、どの香気成分が影響しているかどうかを、従来の手法より容易に特定できる。さらに、有用な成分のリテンションタイムの特定が容易であることから、当該成分の特定も容易となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は本発明の評価方法で用いられる装置を例示する概念図の一例である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の装置は、ガスクロマトグラフにより分離された揮発性成分（以下、単に「揮発性成分」ということがある。）と、気体以外の流動性を有する流動性試料（以下、単に「流動性試料」ということがある。）を、それぞれ連続的に口中へ直接送り込むことを特徴とする揮発性成分の口内評価用の装置である。図1を参照して装置の概要について説明する。装置は、ガスクロマトグラフの排気流路に接続し揮発性成分を口内に送る第1流路1と、流動性試料を入れる容器2およびその流動性試料を口内に送る第2流路3を備える。すなわち、各流路から揮発性成分および流動性試料がそれぞれ口中に直接送り込むことができる。

[0015] 本発明の装置は、流動性試料が含有する香気成分を補う等の目的で、上述した構成に加え、香気を有する気体を発する香気試料（以下、単に「香気試料」ということがある。）を入れる容器4および該容器4の中の香気試料が発する気体（以下、単に「香気気体」ということがある。）を口内に送る第3流路5を追加で備えてもよい。

[0016] 本発明の装置において、第1流路1と第3流路5は合流させ、第4流路を形成してもよい。このとき、第1流路1が主流として第4流路に移行するのがよい。また、これらの流路に第2流路3を合流させることもできる。

- [0017] 本発明の装置においては、揮発性成分からなる気体成分或いは揮発性成分および香気気体からなる気体成分と流動性試料が必ずしも完全に溶解しないこと、気体成分と流動性試料を合流させることで気体成分が流路内滞留する可能性があること等を考慮すると、第2流路3は独立させ、気体成分と流動性試料がそれぞれ別個に口内へ直接送り込まれるようにするのがより好ましい。もし、第2流路3を合流させる場合、合流後の流路は短い方が好ましい。
- [0018] 本発明において、有臭成分、動植物原材料から得られた微量芳香成分、多成分から成る精油等の評価対象試料がガスクロマトグラフに注入され、複数の揮発性成分に分離される。ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分は、検知器への流路と第1流路1に分割して導かれ、第1流路1の端部より口内へ吐出する。第1流路1の口径は、太過ぎると口に咥えて評価しづらく、また、揮発性成分が滞留する可能性もある。一方、細過ぎると、必要な流量を確保しようとする気体が排出口から勢いよく吐出してしまい評価が困難になることから、口径は外径0.4～1.5mm程度が好ましい。なお、上述した第4流路も、第1流路1と同様の口径であるとよい。また、第1流路1には、流量や温度の調節のためにエアーを送り込むこともできる。エアーの送気量は、評価作業に支障の無い範囲内で設定すればよいが、毎分5～200ml程度が好ましい。
- [0019] 本発明で用いられる流動性試料は、容器2に投入され、重力落下式やポンプ等の任意の方法で第2流路3に送り込まれ、第2流路3の端部より吐出する。第2流路3に送り込む量の制御がより簡便で正確に行えることから、ポンプを用いるのが好ましい。なお、流動性試料を口中に送り込む量は、評価作業に支障の無い範囲内で設定すればよいが、毎分0.5～10ml程度が好ましい。なお、また、第2流路3に用いるチューブは、耐熱性や耐酸性を備える素材が好ましく、口径は、太過ぎると口に咥えて評価しづらく、細過ぎると必要な流量を確保しようとする流動性試料が排出口から勢いよく吐出してしまい評価が困難になることから、適切な線速度に収まるよう、外

径0.4～1.5mm程度が好ましい。また、第2流路3に用いるチューブの長さは、第1流路1や第3流路5に流動性試料が逆流するのを防止する目的で、各流路を口に咥えた際に第2流路3の排出口が第1流路1や第3流路5の排出口よりも口内の奥に届くよう調整するのが好ましい。

[0020] 本発明において用いられる流動性試料は、少なくともポンプで同じペースで送り込むことが可能であり、かつ口に入れ体内に取り込んでよいものであれば何でもよく、例えば、果汁飲料、牛乳、ビール、スープ、カレー、コーヒー、チューハイ、リキュール、エキス類、ゼリー飲料、炭酸飲料、加熱した飲料等が挙げられる。なお、通常は香気成分や呈味成分が含まれる飲料が用いられるが、マウスフィールを評価する場合等、必要に応じて、香気成分や呈味成分を含まないものを用いてもよく、例えば、水や食用油脂等が挙げられる。また、固体であっても、摩砕または粉碎し、水等を加えペースト状にすることで用いることができる。

[0021] 本発明において用いられる香気試料は、容器4に投入される。該香気試料が発する香気気体は、容器4に注入されたキャリアガスにより第3流路5へ連続的に送気され、第3流路5の端部より吐出する。なお、香気気体の口中への送気量は、評価作業に支障の無い範囲内で設定すればよいが、毎分50～1500ml程度が好ましい。また、第3流路5に用いる送気用チューブの口径は、太過ぎると口に咥えて評価しづらく、細過ぎると必要な流量を確保しようとする気体が排出口から勢いよく吐出してしまい評価が困難になることから、適切な線速度に収まるよう、外径0.4～1.5mm程度が好ましい。

[0022] 本発明において用いられる香気試料は、香気気体を発するものであれば、固体、液体等の形態は何でもよい。なお、香気試料が液体の場合、容器4の中で公知の方法により攪拌するのが好ましく、必要に応じて、随時液体を補充する装置を備えてもよい。また、香気試料が気体の場合、該気体の入った気体捕集用袋等を第3流路5に接続し、ポンプ等を用い連続的に送り込むこともできる。

- [0023] 本発明の装置においては、評価者がより評価し易いよう、各流路の排出端部を束ねるのが好ましく、取替可能なマウスピースを用い束ねるのがより好ましい。マウスピースは、呼吸や嚥下を阻害しないような構造がよく、管状のものが好ましい。なお、マウスピースの素材としては、ガラス、シリコン樹脂、PTFE等が用いられるが、弾力性のあるものがよく、シリコンチューブを用いるのが好ましい。また、管を長時間口に咥え続けて評価を行うことから、評価者に負荷がなるべくかからないよう、マウスピースの口径は外径30mm以内が好ましい。
- [0024] 本発明の装置には、評価者の呼吸を補助する目的で、第1流路1、第3流路5、第4流路、又はマウスピースのいずれかに空気穴等を備えるのが好ましく、マウスピースに備えるのがより好ましい。
- [0025] 本発明において用いられる各試料は、必要に応じて加熱もしくは冷却することができる。各試料を入れる容器中の温度調節の方法は、容器外部にヒーターを設置する方法や、容器にジャケットを付して温度調節用の流体を通じる方法など公知の方法が使用できる。また、容器内部もしくは外表面に温度計測用の器具を設置することもでき、計測機器の出力によって温度調節をする手段を適用することもできる。各容器の材質としては、それ自体が臭気など揮発性成分を放出せず、かつ揮発性成分を吸着しないものが好ましく、通常はガラス製容器等が使用される。
- [0026] 本発明の揮発性成分の評価方法においては、前述の装置が用いられる。より具体的には、まず、多成分から成る精油等の評価対象試料をガスクロマトグラフの注入口から注入し、カラムで分離された揮発性成分を第1流路1に送り込む。他方、流動性試料は容器2に投入し、前述の方法で第2流路3に送り込む。これら第1流路1と第2流路3の排出端部を直接口に咥え、口中に揮発性成分と流動性試料をそれぞれ連続的に直接送り込むことにより、ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分を、飲食時の感覚に近い条件下で連続的に官能評価することができ、同時にクロマトグラムにより、各成分とその評価を簡便に対応させることができる。

[0027] なお、上記方法を実施するにあたり、例えば、流動性試料から発される香気成分の量が少ない場合においては、容器4に流動性試料の香気を補う香気を含む香気試料を投入し、香気試料から発せられる香気気体を前述の方法で第3流路5に送り込み、この第3流路5の排出端部を、第1流路1および第2流路3の排出端部と一緒に口に咥えることで、流動性試料の香気を補いながら評価を行うことができる。なお、本発明で用いる香気試料は、評価の目的に応じて、流動性試料の香気を補うもの以外のものも用いることができる。

実施例

[0028] 以下、実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明の範囲は、これら実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

凍結粉碎したバニラビーンズをエーテルで抽出し溶剤回収により得た抽出物（以降、「バニラ香気抽出物」とする）をガスクロマトグラフに注入した。実験に用いたガスクロマトグラフは、アジレント社製7890Aで、検出器はFID、使用したカラムは極性キャピラリーカラム（長さ30m、内径0.53mm、膜厚10 μ m）、ガスクロマトグラフのキャリアガスは窒素ガスで110kPaの圧力、昇温条件120℃から250℃まで毎分2℃昇温で行った。ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分は、毎分40mlの速度でエアーを送り込みながら第1流路1に導いた。同時に、牛乳に対しグラニュー糖8%、バニラエキス0.2%添加して調製した流動性試料を容器2に投入し、マイクロポンプにより毎分4.0mlの速度で第2流路3に送り込んだ。なお、第1流路1には外径11mm、内径6mmのガラス管、容器2にはガラス製の三角フラスコ、第2流路3には外径1.4mm、内径0.4mmのPTFEチューブを用い、各流路の先端（排出端部）を外径11mm、内径6mmのシリコンチューブ製のマウスピースに接続した。これらのマウスピースを口に咥え、揮発性成分と流動性試料を連続的に口中へ直接送り込み、官能評価を行った。2名の専門パネリストが評価を行った結

果、リテンションタイム36.1分に、流動性試料にバニラエキスを増量したような、呈味感をエンハンスする成分をわずかに確認した。

[0029] また、口中に送り込まれる流動性試料の香気濃度を補助するため、上記方法に香気試料を追加で用いて同様に評価を行った。香気試料には、牛乳に対しグラニュー糖8%、バニラエキス1%を添加したものをを用いた。香気試料は、上記方法で用いた装置に追加で備えた容器4に投入して容器内で連続攪拌し、香気試料から発生した香気気体をキャリアーガスにより第3流路5に送り込んだ。なお、容器4にはガラス製の丸底フラスコ、第3流路5には外径11mm、内径6mmのシリコンチューブを用い、第3流路5は第1流路1の先端付近に合流させた。評価の結果、前述のリテンションタイム36.1分に、流動性試料にバニラエキスを増量したような、呈味感をエンハンスする成分をはっきりと確認した。

[0030] 上記のリテンションタイム36.1分の成分は、ガスクロマトグラフのピークとしては検出されなかったが、香調とRIから3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラノンと同定した。

[0031] (比較例1)

特許文献2に記載の方法で、上記3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラノンの同定が可能かどうか比較実験を行った。上記バニラ香気抽出物を、実施例1と同一条件のガスクロマトグラフに注入し、分離された揮発性成分を、ガスクロマトグラフの排出経路に接続した気体流路に導いた。同時に、ガスクロマトグラフの経路外に設けた試料容器にエタノールを投入し、定量ポンプを用い毎分0.5mLの速度で試料容器から液体を通液する液体流路にエタノールを送り込んだ。気体流路と液体流路の合流する部分で、ガスクロマトグラフからの流出ガスとエタノールを接触させることで、ガスクロマトグラフで分離された揮発性成分とエタノールの混合物を得た。この混合物を、フラクションコレクターを用いて分取した。フラクションコレクターのサンプリングの切り替え時間は1分とし、0.5mLずつ分取を行うことで、フラクションNO.1~80の計80本の分取物を得た。こ

れら80本の分取物を、牛乳に対しグラニュー糖8%、バニラエキス0.2%添加して調製した飲料ベースに1%添加することで評価用サンプルを80本調製した。この評価用サンプルと無添加の飲料ベースを、6名の専門パネリストにより比較評価した。評価の結果、フラクションNO. 38および39の分取物を添加した評価用サンプルに、飲料ベースにバニラエキスを増量したような、呈味感をエンハンスする成分を確認した。

[0032] 上記結果を受け、フラクションNO. 38および39に含まれる、飲料ベースにバニラエキスを増量したような、呈味感をエンハンスする成分を同定するため、フラクションNO. 38および39の分取物をGC/MS分析に供したところ、フラクションNO. 38の分取物については54成分、フラクションNO. 39の分取物については39成分を同定できた。しかし、3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラノン¹の同定には至らなかった。

[0033] (実施例2)

流動性試料および香気試料として、牛乳に対しグラニュー糖8%、バニラエキス1%を添加した同じものを用いたことを除き、実施例1の方法と同様にして、検出された各成分の官能評価を行った。また、実施例2では、既知の検出時間を有する揮発性成分として、3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラノン¹、けい皮酸エチル、酢酸、およびグアヤコールに着目し、それぞれの揮発性成分に関し、評価方法の違いによる官能評価結果の違いを調べた。比較のために、通常の匂いかぎGCを用い、ガスクロマトグラフから分離された揮発性成分のみを鼻で嗅いだ官能評価(比較例2)、実施例2の方法から流動性試料を除外した特許文献1に記載の方法を用い、ガスクロマトグラフから分離された揮発性成分と香気試料のみを鼻で嗅いだ官能評価(比較例3)、比較例3と同じ方法を用い、ガスクロマトグラフから分離された揮発性成分と香気気体を口の中に含んだ官能評価(比較例4)をそれぞれ行った。評価の結果を表1に示す。

[0034]

[表1]

成分	実施例2	比較例2	比較例3	比較例4
けい皮酸エチル	・バニラエキスを増量したかのように呈味感をエンハンスした	・松茸様	・バルサム様の香調が強調された	・バルサム様の香調や甘い香調が強調された
3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラノン	・バニラエキスを増量したかのように呈味感をエンハンスした	・焦げ甘い	・焦げ甘い香調が強調された	・甘い香調が強調された
酢酸	・変化が分からなかった	・酸臭	・酸臭が交じった	・酸臭が交じった
グアヤコール	・高級感のあるバニラアイス調の香調を強調した	・フェノリック ・薬品臭	・スパイシーな香調が強調された	・スパイシーな香調が強調された

[0035] 評価の結果、けい皮酸エチルは、比較例2の評価方法では松茸様という評価結果であったが、比較例3および4ではバニラのバルサム様の香調を強調

した。一方、本発明の方法である実施例2では、バニラエキスを増量したかのように呈味感をエンハンスすることが分かった。また、比較例3および4では好ましくない変化を与えた酢酸は、実施例2では変化が分からず、さらに、比較例3および4ではバニラのスパイシーな香調を強調したグアヤコールは、実施例2では高級感のあるバニラアイス調の香調を強調した等の結果から、本発明の方法を用いることにより、バニラ香気の個々の成分がバニラ風味飲料中で、飲食時に近い条件下で、どう影響するのかを評価できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明の評価方法により、香気成分を飲食時に近い条件下で連続的に官能評価することができ、同時にクロマトグラムにより、各成分とその評価を簡便に対応させることができる。

符号の説明

- [0037] 1 第1流路
2 流動性試料の容器
3 第2流路
4 香気試料の容器
5 第3流路