

食品香気評価における複合臭の重要性とセンサ方式の有用性

Importance of Complex odor and Usefulness of electronic nose for analyzing of food aroma

喜多純一

Junichi KITA

株式会社島津製作所分析計測機器事業部

〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町 1

TEL 075-823-1961

E-mail : j-kita@shimadzu.co.jp

1. 複合臭がなぜキーワードか？

食品に限らずにおい（香気）分析では、一般的にガスクロマトグラフィー（GC）に質量分析器（MS）を用いた GC/MS 分析装置を用い、GC で各成分に分離したものを MS で検出するだけでなく、同時に分離した成分を分岐して人の鼻でも嗅ぐ、におい嗅ぎ GC/MS（GCMS、GC-O）を用いて、におい（香気）に寄与していると思われる成分を列挙するのがほとんどである。異臭などの場合には、においの原因となる単一成分が、他に含まれるにおい成分に比べて極端に閾値濃度が薄いため、他の成分と同程度の濃度が含まれていたとしても、その原因成分のにおいが目立つため、GC-O でその原因物質を特定が容易である。

しかし、通常の香気や悪臭は、においを構成している成分が 1 成分だけであることは珍しく、複数の成分のにおいが合わさって一つのにおいを形成している複合臭の場合がほとんどである。

例えば、飲料のコーラの香りは、コーラの香りがする単一の成分があるのではなく、レモンとライムとシナモンの香りがある比率で混合されることにより形成されている。よって、GC-O で分析をして、コーラの香りがするのを待っていてもいつまでたっても GC の出口からは出てこないことになる。

最近の GC/MS 分析では、検出器が高感度化し 2 次元 GC/MS や GC/MSMS 等が利用され分離性能が上がることにより、通常においに含まれる有臭成分は 100 成分以上も珍しくないことが分かってきており、このことからほ

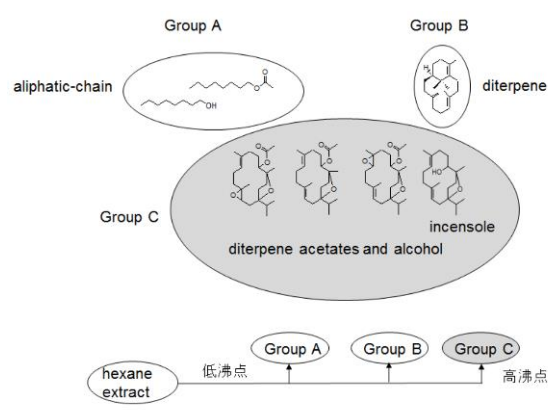


図 1. 乳香の香り成分

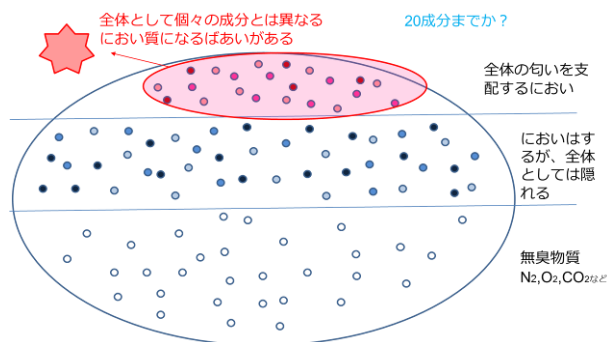


図 2. 複合臭の姿

とんどのにおいが複合臭と思われる。

複合臭については興味深い特徴があり、埼玉大学の長谷川らの乳香についての研究¹⁾では、図1に示すように、乳香の香気成分を沸点範囲により成分群 A、B、C に Kugel-Rohr 蒸留で分けると、グループ C のみが乳香の香りがして、A と B は別のにおいがするものの、乳香の成分群に混合されている状態では、全体のおいに関与していないとのことである。さらに、グループ C に属するどの成分も乳香のおいにはせずどれも脂肪臭であり、グループ C の全成分が集まってはじめて乳香の香りとなると報告している。

このことを一般化して記載すると、図2のように示せると考えられる。すなわち、大気中でのおいをサンプルバッグでサンプリングすると、その中にはにおいがしない窒素や酸素が大半を占めるが、有臭成分群（楕円の上半分）の中も2つに分けられ、全体のおいを支配するにおい成分群（図の赤丸部分）と、単独の成分としてはにおいを有するが、全体のおいには寄与しないにおい成分群が存在する。

また全体のおいを支配している成分群について、そこに含まれるどの成分のおい質も、全体のおいと一致しない場合が多々ある。

図2が通常のおいの状態を一般的に表現していると思われる根拠としては、長谷川らの結果以外に、香料メーカー等では、天然香料から人工香料を作成する過程で、オMISSION法を昔から利用していることが挙げられる。オMISSION法とは、あるにおいを構成している香気成分を成分分析等で特定して、それらの成分を合成・混合してにおいを再現させるとき使われる手法の一つである。その手順は、まずそのにおいに含まれる、有臭成分を GC-O 等で同定した後、それらの成分を合成し、合成した成分を存在比率濃度で混合してにおいを再現する。そこから順番ににおいを構成している中の1成分を除いて、その成分を除くことにより全体のおい質が変わるか変らないかを官能評価で確かめる。成分を除くことにより全体のおいが変化するものが、全体のおいに貢献している成分と考えられるため、それら成分のみを集めることにより、そのにおいを構成するに最低限必要な成分群を求める方法になる。

オMISSION法が利用されるということは、すべての有臭成分が全体のおいに寄与しているのではないということと、においに含まれるあるにおい成分が全体のおいに寄与しているかどうかは、その成分のおいが全体のおいに近いかどうかだけでは判断できないことを示しており、図2の一般化を支持していると考えられる。

さらに、昨年、日本で行われた『味とにおい学会』の国際会議 (ISOT) の中で開催されたにおいのデジタル化のシンポジウムの中で紹介された、次の2つの研究も、図2の一般化が正しいことを示していると考え



図3. におい識別装置 FF-2020S システム

えられる。その一つである Snitz²⁾らの研究では、複合臭を構成する各成分の沸点などの物理化学的パラメータから、2つの複合臭間の官能評価での近さ度合いを算出する研究を行っているが、2つの複合臭それぞれに含まれる各成分間物理化学的パラメータの平均距離から類似性を求めるという方法では官能と全く合わない。しかし、まずそれぞれの複合臭で構成する成分の物理化学的パラメータを総合したベクトルを求め、2つの複合臭に対応する2つのベクトル間角度の大きさから類似性を求めるという方法だと官能と良く一致するとのことである。このことは、嗅覚はにおいを複合臭の固まりとして認識していることを示唆しており、図2の一般化の基礎になっているものと思われる。もう一つの研究は、Meister³⁾の研究で、においを20カテゴリーに分類して、それぞれのカテゴリーからのにおいを混ぜると、どのような20成分でもほぼ同じにおいになることを示しており、これを多数の波長の光を混合すると白い光になることになぞらえて、“olfactory white”と呼ぶとしている。これは、ヒトの嗅覚レセプターは380余り存在するものの、細かい差異認識は別として実際には知覚している次元は20次元程度であることを示唆しており、図2の基礎になっているものと思われる。

2. におい識別装置

におい識別装置
(FF-2020S システム：以降
FF と記載)⁴⁾の構成は図3
に示すように、右から PC、
においセンサ素子 10 個と
濃縮用の捕集管を内蔵した
FF 本体、100ml のガスタイ
トシリンジ（気体用の注射

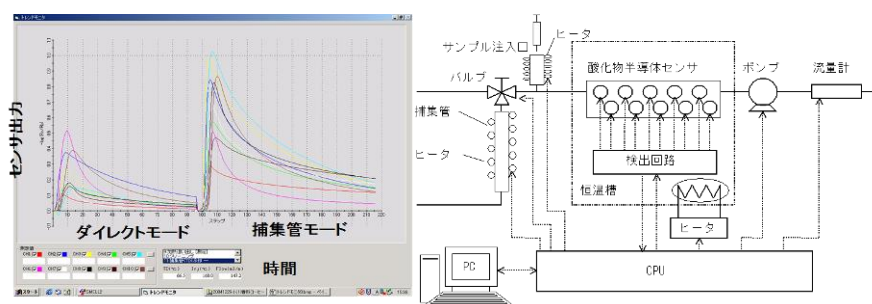


図 4. FF-2020 の信号取得方法

器) が内蔵された希釈混合装置 FDL-1、バッグ用のオートサンプラー FAS-1、9 種の基準ガスボンベを上部に配置したアロライトボンベスタンドとなっている。

FAS-1 のサンプルバッグから希釈混合装置 FDL-1 を介して FF に導かれたにおいガスは、捕集管で濃縮される。濃縮後、捕集管には初め乾燥窒素ガスが流され、水蒸気が追い出される（ドライパージ）。このとき水蒸気以外にも低分子で親水性が高い分子が追い出されてしまうために、始め 6 秒間だけドライパージで追い出されたガスはセンサに送られ測定される。この信号をダイレクトモードと呼んでいる。ドライパージ後、捕集管に蓄積したにおい分子を 220℃ まで加熱して追い出し、センサで測定したものが捕集管モードで図 4 は、その実際の信号波形である。FDL-1 を介する理由は、センサ出力の濃度に対する非線形性を無くすために、どのサンプルにおいてもセンサ出力が同じになるように濃いサンプルは希釈し、薄いサンプルは濃縮するためである。

3. 信号解析の方法

FF での信号解析の基本となる考え方を図 5 に示す。特性の異なる 10 個のセンサを用いて、ダイレクトモードと捕集管モードのピーク信号を取得し、それらを用いて解析するが、ここでは捕集管モードについて説明を行う。

10 個のセンサの出力軸が chN ($N=1\sim 10$) で記載されているが、出力軸は各々独立しているため、10 次元空間となる。においガスを測定したときのピークデータを各センサ出力軸にプロットすると、それに

応じたセンサ出力ベクトル V_s が設定できる。この場合、臭いが強くなると V_s は長くなり、においが弱くなると短くなる。また、におい質が変化すれば、 V_s のベクトル方向が変わる。まとめるとベクトルの長さからにおいの強さが求められ、ベクトルの方向からにおいの質が求められる。

しかし、この原理からだけでは、においの強度とにおいの質の変化量しか求められないため、予めにおい質とにおいの強さの分かった基準臭を複数測定して、その基準臭をもとに、未知のにおいの強さとにおいの質を評価している。におい識別装置が求めたいものは、人の嗅覚を客観化したもので、においの強さを示す単位には悪臭防止法で用いる臭気指数を用いている。臭気指数とは、そのにおいを無臭空気希釈したときに、無臭になるまでの希釈倍率をもとに決められる値で、1000 倍希釈して無臭になれば臭気濃度が 1000 で、臭気指数は次の式で臭気濃度から求められる。

臭気指数 $= 10 \times \log$ (臭気濃度)

嗅覚は濃度の対数でにおいの強さを感じるため、濃度に比例する臭気濃度の対数をとった臭気指数が、嗅覚感度と比例することになる。

におい質については、官能評価の QDA 法を参考にして、基準臭を設定し、そのにおいの近さ度合いを % で示す方法 (ユーザーモードにおい質基準) と、基準臭からどのようなにおい質が少し多いのかをもとに表現する方法 (偏移臭マップ)、さらに、そのにおいに含まれるあるにおい質の増減 (ユーザーモードにおい強度基準) で表現している。このとき、ユーザーモードにおい強度基準において、その基準とするにおいを 1 項の赤丸の成分群が作るにおいにすれば、サンプル間の比較が官能に近くできる。4 項ではこれについて主に応用例を説明する。

FF の解析としては、ユーザーモード以外に、センサを 1 ヶ月に 1 回校正するための 9 種のガスを基準としたスタンダードモードも利用できる。

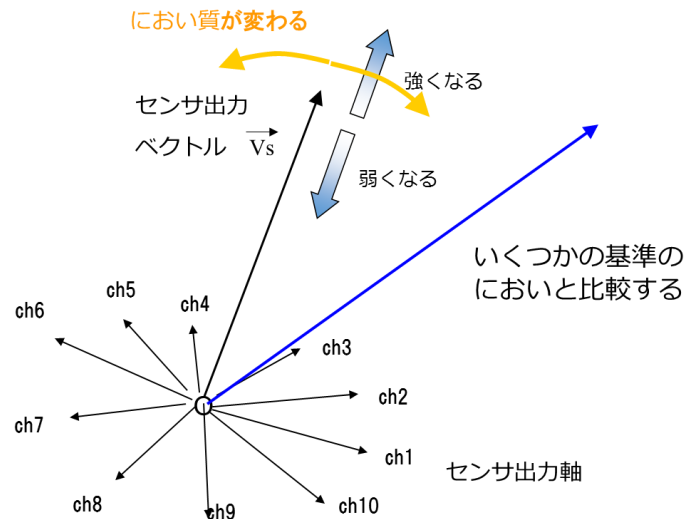


図 5. 信号解析方法

4. 応用事例

4-1. ユーザーモードに
おい質基準を用いた飲料
の評価

藤岡ら⁵⁾は、ワインの官
能評価のときに使われる
51種の基準臭(ワインアロ
マキット)表1を用いて、
ユーザーモードにおい質

表1. ワインアロマキットのにおい種

1. アプリコット、2. アカシア、3. アーモンド、4. バイナップル、5. アニス、6. サンザシ、7. パナナ、8. バター、9. カカオ、10. シナモン、11. コーヒー、12. キャラメル、13. カシス、14. サクランボ、15. キノコ、16. オーク、17. レモン、18. エゾネギ、19. マルメロ、20. 野バラ、21. 干し草、22. シダ、23. イチゴ、24. キイチゴ、25. 煙、26. ゼラニウム、27. クローブ、28. タール、29. ヨウ素、30. マスカット、31. ミント、32. メルカプタン、33. 蜂蜜、34. ムスク、35. ヘーゼルナッツ、36. クルミ、37. オレンジ、38. シャクヤク、39. 松、40. 西洋ナシ、41. コショウ、42. ビーマン、43. リンゴ、44. プルーン、45. バラ、46. 硫黄、47. タイム、48. ライム、49. トリュフ、50. スミレ、51. 酢

基準で、コーヒーの違いやワイン評価に適応できるかを試した結果を発表している。この発表は官能評価学会の2015年最優秀発表賞を受賞している。コーヒーについては、図6の左図に示す8種のにおいを基準臭に用いている。それぞれのサンプルについて、ベクトル長を合わせて測定し、装置に登録後、図に示すように、ドリップコーヒー1種、缶コーヒー3種、インスタントコーヒー1種を測定した。それぞれの測定ベクトルと、先に測定した、アロマキットのにおいのベクトル間角度をもとめ、角度がぴったり一致すれば類似度100%と表示し、角度が離れるほど類似度が小さく表示されている。

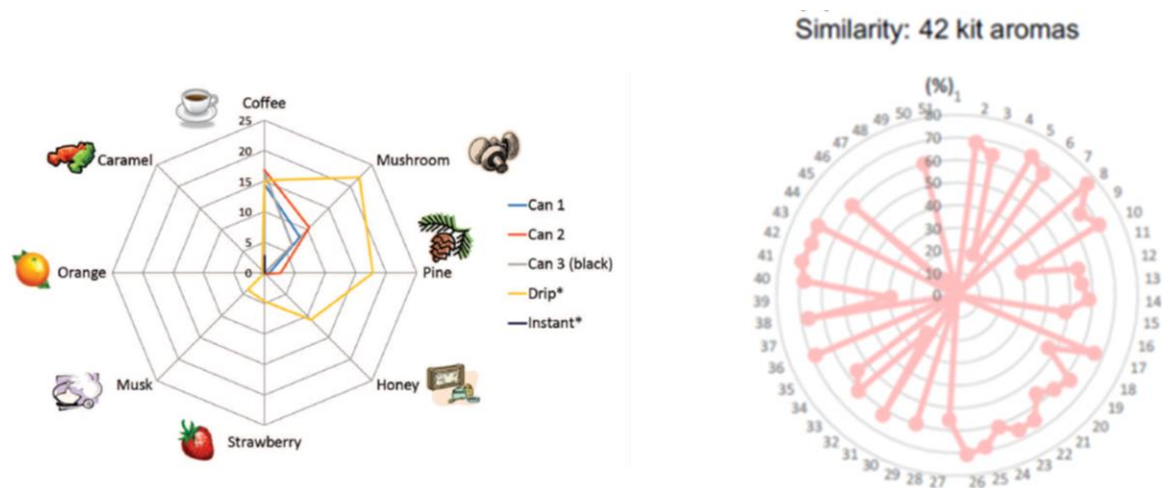


図6. ワインアロマキットを基準臭にした測定結果

ドリップコーヒーは、香り豊かなため、いくつかの臭いとの類似性が高く、缶コーヒーは3つのにおい類似性があった。また缶コーヒーごとの違いも検出されている。インスタントコーヒーについては、コーヒーとの類似度が出るだけという結果であった。

図6の右側は、赤ワインを測定した結果で、42種のワインアロマキットのにおいと類似性があり、ワイン間の香り比較がこの指標で調べられることを示した。

4-2. ユーザーモード強度基準で選択したにおいの強度が求まる例

図7は、使用済みのタオルを一旦、香りのない洗剤で洗濯したあと、10cm 角に切り出した3枚のタオルサンプルに対して、それぞれ別々の香り付け洗剤(AC,EM,BO)で洗濯を行った例である。右上の表にあるように、上段の3つは、香りを出来るだけ残すために、洗濯後すすぎを行わなかった。中段は、十分に濯ぎを行ったものである。また、下段は洗濯を行わなかった。上段の3つは、データが示していないが、におい識別装置の測定結果から、におい質からは、タオルそのものだけとは異なるにおいであり、それぞれの洗剤の香りがついていると考えられた。また、スタンダードモードの解析(図8の上段)では、基準の9種ガスから導いたそれぞれのにおい質の閾値を低く見積もりすぎており、タオルよりもにおいが小さい結果となった。



10cm角のタオル：30ccの水に1ccの洗剤で10分間洗濯後、30ccの水で10分洗浄のありなしでにおい残りをみた。

	AC	EM	BO	BK
洗濯後すぐ乾燥	○	○	○	
水洗浄追加	○	○	○	
何もしていない布				○



一晩乾燥後のサンプリング状態

図7. 3種の香り付け洗剤で洗濯

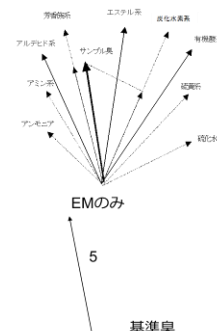
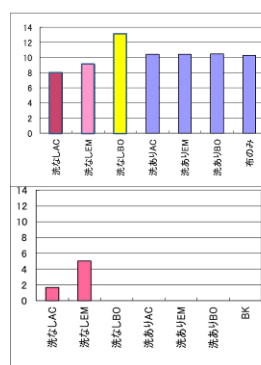


図8. 対象臭の絞込み結果

ここで、タオルのにおいを除いて評価するために、図8の下段では、EMしかにおいが存在しない(基準臭としてEMしか利用していない)として解析をしている、ACとEMはにおいが近いので、ACも少しにおいが出ているが、BOを基準にした場合には、BOだけに絞られた。

	華やかさ
①	1
②	1
③	2
④	3
⑤	2
⑥	2
⑦	3
⑧	3

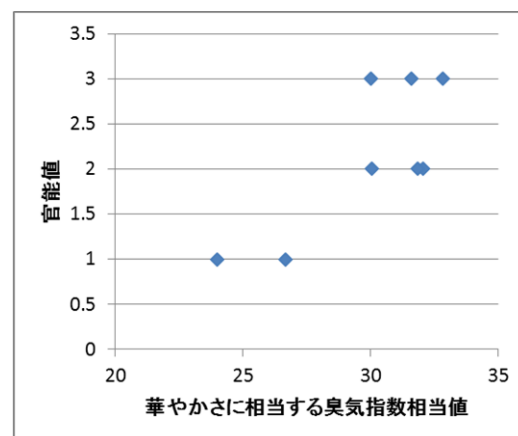


図9. バターの華やかな香り

4-3. ユーザーモード強度基準で切り出したにおいが官能と近い例

図9は、ある油脂メーカーとともに行った試験結果である。具体的には産地が異なるバターに対して、そのメーカーが『華やかな香り』として定義した香りに注目して測定を行っている。⑧のバターが日本産のバターであるが、この日本産が、このメーカーの言う『華

やかな香り』が強くその香りの基準になるとのことで、このバターだけをまず先に測定し、FF にこのにおい質（ベクトル方向）を記憶させ、⑧の華やかな香りを（ベクトル長を）仮に 30 と設定した。

この⑧を基準に、①～⑦のバターに⑧のにおいの強さがどれだけ含まれるかを調べたのが、図 9 の右側の図の横軸の結果である。図 9 の左側の表は、バターメーカーで官能評価に長けた複数名の結果をまとめたものである。

これを図 9 の縦軸にプロットすると、FF の結果と比較的よい相関が得られている。

4-4. ユーザーモード強度基準をマスキング評価に用いた場合

図 10 は、汚泥臭ガスに芳香剤臭を少しずつ加えたにおいガスをサンプリングしたガスサンプルバッグを示す。汚泥臭ガスの量はどのサンプルバッグも同じであるが、芳香剤臭を 30mg 加えることにより、官能試験ではほとんど汚泥臭が分からなくなった。

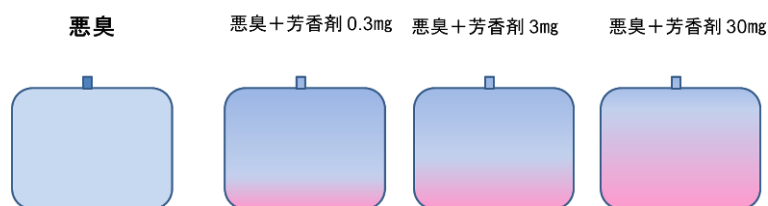


図 10. 汚泥臭に芳香剤を加えた場合

これを FF で測定すると、図 11 の左図のようになる。汚泥臭だけの測定結果が一番左のベクトルで、それに芳香剤が加わると、ベクトルが少しずつ右に傾くとともに、Volatile Organic Compounds (VOC) 量が増えるのでベクトル長は長くなる。ここで悪臭の方向を図のように三角で切り取ることで、芳香剤を加えたベクトルの中における悪臭の割合が計算できる。

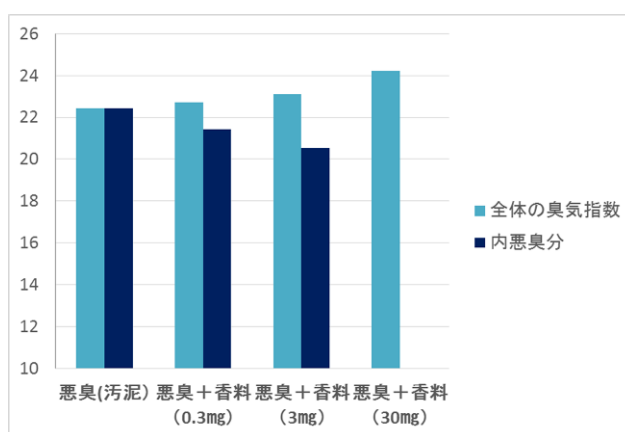
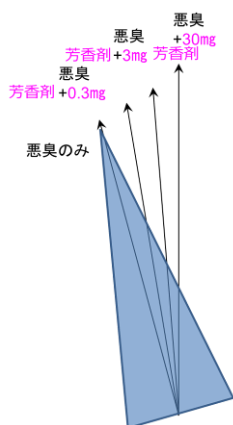


図 11. マスキングの評価結果

すなわち、VOC は多くなるものの、その中における悪臭分は減っていく。それを計算したものが図 11 の右のグラフである。スタンダードモードの 9 種の基準臭をもとにすべての有臭成分がにおうとすると図のように全体の臭気指数は増えるが、その中の悪臭分は芳香剤を加えることにより減少し、30mg でほぼ 0 になる。

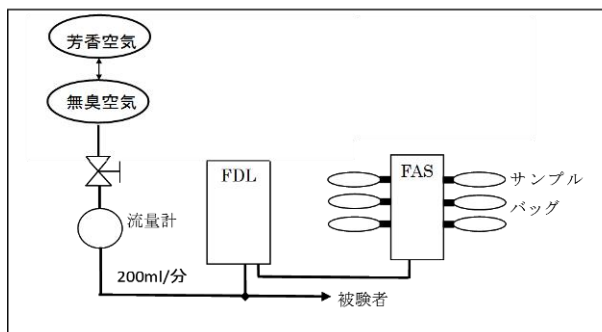
5. FDL を用いた官能評価（検知閾値、マスキング定量化への応用）

図 12 は、FF での測定で 1 回前の測定結果をフィードバックさせて、希釈率を自動的に

調整することにより、どのサンプルにおいてもそのベクトル長を揃える目的で開発した希釈混合装置 FDL-1 利用して、誰でもが精度よく短時間で行える官能評価装置を開発したが、左は概略図である。この官能評価装置ではマスキングの定量化を行うことができ、この結果をもとに上記の FF のマスキング評価の検証を行うとともに、4 項で説明した悪臭が及ぼす三角部の広がりにはマスキングされるにたいしマスキングするにたいの閾値等に関するパラメータであるが、複合臭の場合には計算で求めるのが難しいので、この官能評価装置の結果をもとに決めれば、あとは FF のみで正確に求めることができることになる。

FDL-1 を用いた官能評価装置の動作は次のようである。

オートサンプラー FAS-1 にセットしたバッグに入った悪臭を FDL-1 内のシリンジに吸引し、FDL-1 のシリンジ内で所定の希釈を行う。次に図 12 の左のバッグはまず無臭のバッグをつけておき、ポンプで被験者に無臭空気を 200ml/分もしくは 400ml/分で導く。そこに FDL-1 からの悪臭を間歇的に加えられる。



希釈混合装置 FDL-1

図 12. FDL を用いた官能評価装置

これにより図 13 のように、被験者には、無臭と悪臭が交互に導かれる。

被験者には、『息をはく』、『においを嗅ぐ』のようなコメントが画面に表示されるので、まず無臭を確認し、次ににおいを確認する。この例では縦軸は悪臭の希釈率が示されており、最初は臭いが強いが、徐々に、対数的ににおいが希釈される。

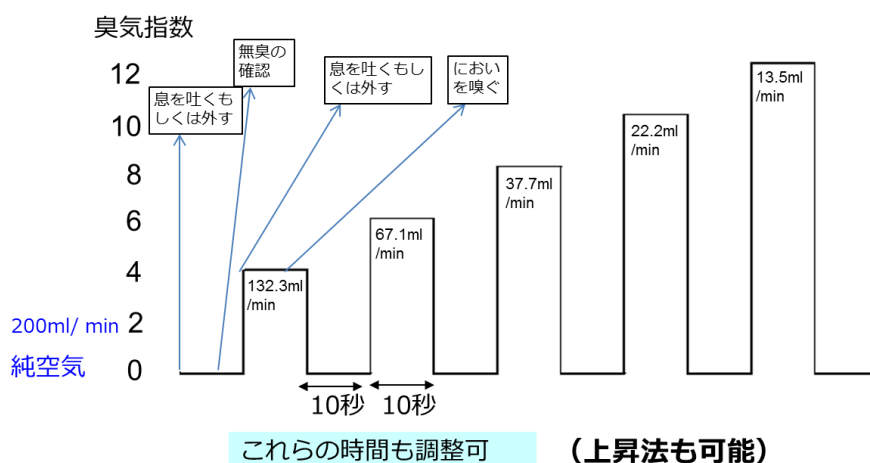


図 13. FDL を用いた官能評価装置の動作

表 2. マスキング評価の一例

パネル	A	B	C	D
無臭空気	29.0	29.0	29.0	31.0
芳香空気	16.0	16.0	14.0	16.0
差	13.0	13.0	15.0	15.0

グランド臭をマスキング臭に変えて同じ悪臭を同様に希釈していくことにより、臭いが消えるところを探す。バッグランドが無臭とマスキング臭の閾値の差を、マスキング評価としている。

表2はマスキング評価結果の一例であるが、パネル A～D の4名に対して、無臭空気がバッグランドの場合には、臭気指数 30 すなわち 1000 倍ぐらい希釈しないと無臭にならなかったものが、バッグランドを芳香空気に変えると臭気指数 15、すなわち 30 倍で無臭になっている。

6. においに関与している成分群を自動で割り出す装置

1 項で説明した、におい成分のうち全体のにおいに寄与している成分群（図の赤丸の部分）を求めるには、従来、香料メーカー等で行なわれてきたオMISSION法が必要になる。オMISSION法を行うためには、すべてのにおい成分を同定し、それらを合成し、全体を調合してにおいを再現するとともに、1 成分ずつ除いた場合ににおいの変化するかどうかの正確な官能評価を行わなければならない。どのプロセスも技術が必要でなかなかすべてを習得し行うのは難しい。

我々は、岩手大学宮崎先生と共同で、それをスイッチ付き GC と FF を組み合わせることにより自動で行うシステムを開発した、この詳細については当日説明を行う。

参考文献

- 1) 長谷川登志夫：ファインケミカル, vol.43 no.7 (2014) 14
- 2) Kobi Snitz *et.al* : PLOS Computational Biology vol.9 no.9 (2013)1
- 3) Markus Meister : eLife 2015;4:e07865. DOI:10.7554
- 4) Junichi Kita *et.al*: Sensors and Materials, vol.26 no.3 (2014) 149
- 5) Kouki Fujioka *et.al*: Sensors no.15 (2015) 1354