

本資料は、Alpha MOS（フランス）にて分析した結果に基づくものです。

目的

食品産業では、新たな製法を開発する際、製品の品質保持期間にたいへん気を配ります。消費者が製品を消費する際に悪い意味で驚かないよう、製品は経時に伴う望ましくない風味を発生すべきではありません。

品質保持期間の研究では、全体的な風味を確実に評価する必要があり、試験方法は官能的な欠陥の可能性のある原因を説明できるものでなければなりません。

本研究では、高速ガスクロマトグラフィー型電子嗅覚システムである HERACLES II を用いて、スナック菓子の経時的な官能的プロファイルの追跡と官能的品質に影響を及ぼす化学的な変化を評価しました。



装置：

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II

超高速GC技術を基盤としたフラッシュGCノーズ HERACLES II (図1)には、極性の異なる2種類のメタルキャピラリーカラムが並行に配置され（本研究では、微極性のMXT-5と低/中極性のMXT-1701、長さ10m、内径180 μ mを使用）、各々に水素炎イオン化検出器（FID）が接続されています。同時に2つのクロマトグラムが得られるため、保持指標データによる化合物検索の際、より明確な絞り込みが可能となります。

また、ペルチェ式クーラー（0 - 260 $^{\circ}$ C）により温度制御された固相吸着トラップが内蔵されているため、低分子の揮発性化合物の効果的なプレ濃縮を実現し、優れた感度（pg オーダー）を得ることができます。カラムの高速昇温（最大600 $^{\circ}$ C/min）により、2~3分程度で測定結果が得られ、分析サイクルもわずか5~9分です。



図 1: 超高速 GC 技術を基盤としたフラッシュ GC ノーズ HERACLES II

装置本体には、サンプリングと注入の自動化のためにオートサンブラ（RSI）が据え付けられています。操作はソフトウェアAlphaSoftを介して行います。

AlphaSoftは、クロマトグラフィー機能に加え、サンプルのフィンガープリント分析や比較、定量・定性モデルや品質管理チャートの構築など、データを視覚化するための様々な多変量解析ツールも備えています。

AroChemBase:

化合物のプレスクリーニングと官能的特徴づけのための保持指標&においライブラリ

本システムには、保持指標&においライブラリ AroChemBase が付属しています。ライブラリには、化合物ごとの名称、分子式、CAS 番号、分子量、保持指標といった化学情報に加え、官能記述子や閾値情報、加えて関連する文献情報まで含まれています。AroChemBaseによって、HERACLES IIのクロマトグラムから化合物の予備スクリーニングを行い、官能的特徴の情報を得ることができます。

サンプルと測定条件

はじめに、保持指標を算出するためにアルカンの標準混合液（n - ヘキサンからn - ヘキサデカンまで）を測定しました。これにより、保持指標&においライブラリAroChemBaseを用いて化合物の特徴付けを行うことができます。

次いで、表1に示した保存期間の異なる9種類のスナック菓子サンプル（製造直後、1, 3, 5, 6, 8か月）を用いて、表2に示した条件で測定しました。

表 1: スナック菓子サンプル

サンプル	保存期間	官能的品質
T0L	製造直後	良好
T0R	製造直後	良好
T1L	1 か月	良好
T1R	1 か月	良好
T2	3 か月	良好
T3	5 か月	異臭検知
T4	6 か月	強烈な異臭
T5	8 か月	強烈な異臭
T6	8 か月	強烈な異臭

表 2 : スナック菓子サンプルの
HERACLES II 分析パラメータ

パラメータ	設定値
サンプル量	2 g
バイアルサイズ	20 mL
インキュベーション条件	20 min @ 80°C
ヘッドスペース注入量	5 mL
データ取得時間	110 s

製造直後のサンプルに比べ、8 カ月保存したサンプルには、複数の化合物が高濃度に含まれていることが分かりました。

クロマトグラム

製造直後と 8 カ月保存したスナック菓子の揮発性化合物のプロファイルと比較すると、顕著な差異が認められました (図 2)。

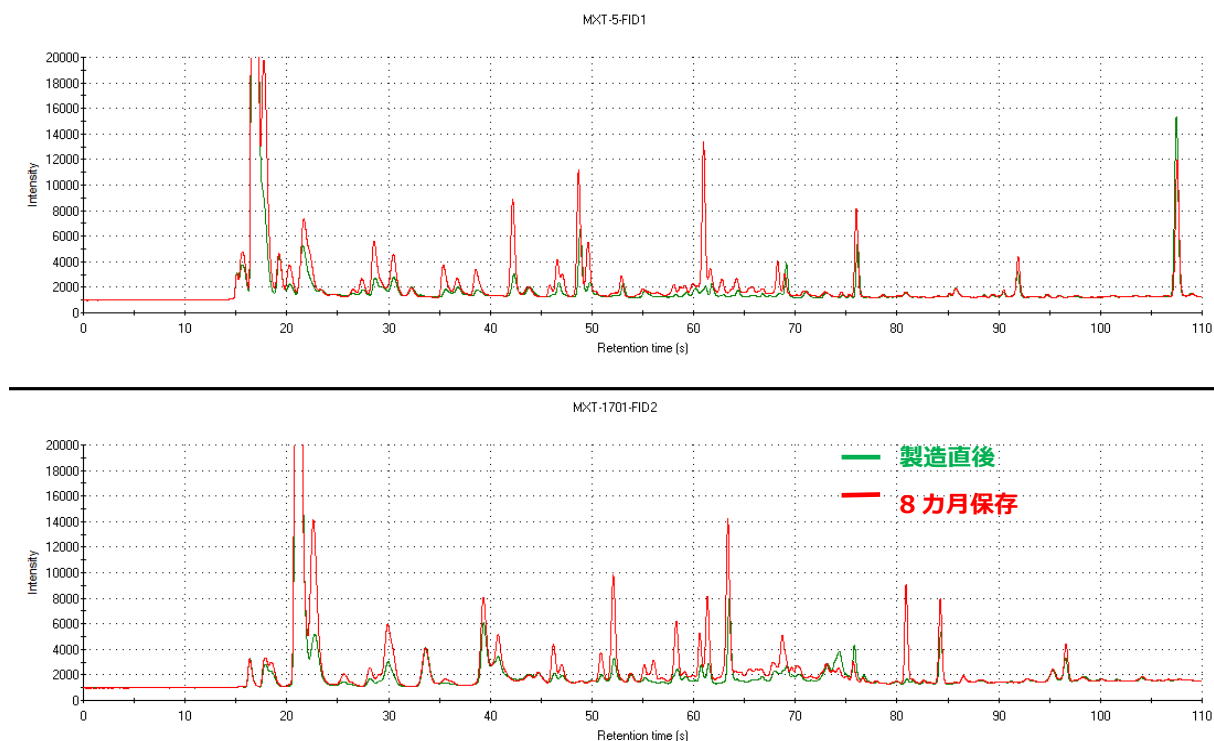


図 2 : HERACLES II の 2 種類のカラムにおける 製造直後 (緑) と 8 カ月保存品 (赤) のクロマトグラムの比較

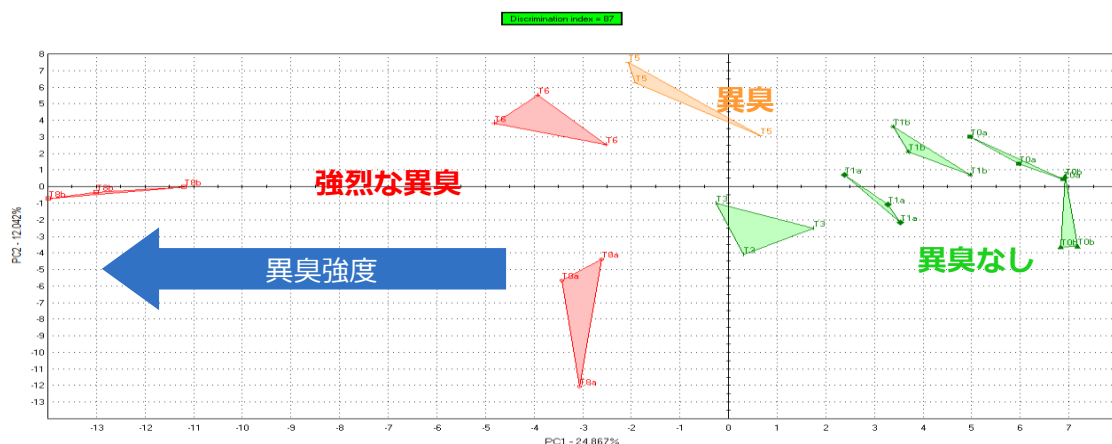


図 3 : HERACLES II による分析によって得られた製造直後と保存したスナック菓子のにおいマップ

においプロファイルの比較

スナック菓子サンプル間のおいのプロファイルを迅速かつ簡便に比較するために、主成分分析に基づく「においマップ」を構築しました（図3）

保存期間の異なる製品が明確に識別され、保存期間の増加につれて PC1 軸上の右から左にポジションが推移したことから、揮発性化合物のプロファイルと保存期間の関係性が示されました。

化学組成の調査

検出されたピークの保持指標と AroChemBase を用いて、スナック菓子の差異に関係する揮発性化合物の性質を調査しました（表3）。推定された化合物の多くはアルデヒド類やケトン類でした。pentanal や hexanal など、推定された化合物の幾つかは、脂肪酸の酸化の特徴を示すもので、過度な保存によるお味の差異を説明しています。

表3：スナック菓子中の主要な揮発性化合物

RT MXT-5 (± 0.1s)	RT MXT-1701 (±0. 1s)	KI MXT-5 (± 20)	KI MXT-1701 (± 20)	Possible identification	Descriptors
16.84	21.16	483	569	propanal	etheral, plastic, solvent
17.81	22.71	505	604	2-propanol	alcoholic, ethereal
21.77	30.03	596	697	2,3-butane dione	butter, caramelized, creamy
28.67	39.42	682	779	pentan-2-one	acetone, ethereal, fruity
30.58	40.87	703	790	pentanal	almond, malty, pungent
32.32	40.87	718	790	methyl butanoate	etheral, fruity
35.49	46.29	747	842	pyridine / 3-methyl-1-butanol	cold meat fat, rancid / alcoholic, burnt, fermented
42.3	52.19	805	896	hexanal	fatty, fishy, green, rancid
45.93	60.66	840	996	furfural	almond, bread, sweet
46.7	61.39	845	1001	2-cyclopent-1-one	-
47.12	55.25	852	934	3-hexen-2-one	-
48.7	63.4	866	1028	3-methylbutanoic acid	cheese, rancid
49.63	58.36	879	966	1-heptene-3-one	metallic
60.95	80.95	999	1304	m-cresol	animal, phenolic
76.03	84.34	1225	1369	(Z)-3-phenyl-2-propenal	cinnamon, spicy

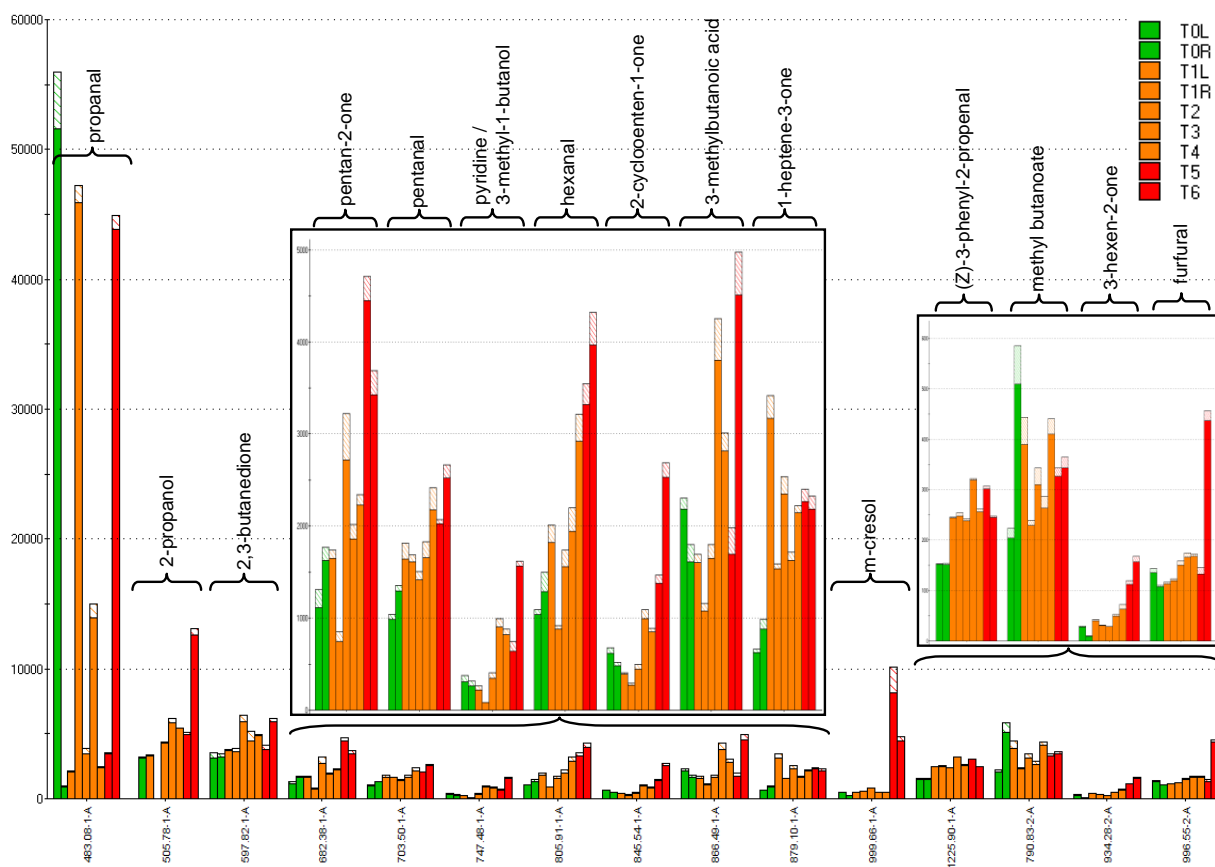


図4：スナック菓子サンプル間の主要な揮発性化合物の面積比較

保存期間との相関と品質管理への応用

揮発性化合物のプロファイルとサンプルの保存期間の PLS (Partial Least Square) モデルを構築したところ、非常に高い相関が得られました (図 5)。

ルーチンベースの品質チェックを目的として、製造直後から 3 か月保存品を基準の品質として考慮した SQC (統計的品質管理) 解析に基づく品質管理モデルを構築しました (図 6)。異臭が検知された全てのサンプル (5 か月~8 か月保存品) は、適合領域 (緑の帯) 外にプロジェクトされ、要求される品質に適合していないことを示しました。

結論

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II と保持指標 & においライブラリ AroChemBase を用いることで、脂肪の酸化が、過度に保存したスナック菓子における異臭の発生の原因であることが示されました。

HERACLES II は、製造時や保存中の官能的品質のチェックにおいて、非常に効率的なツールとなり得ます。さらに、例えば、製造工程における抗酸化剤添加の効果の測定など、スナック菓子の配合の改良や長期間にわたる安定性の改善に有用であると言えます。

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。 2016年11月

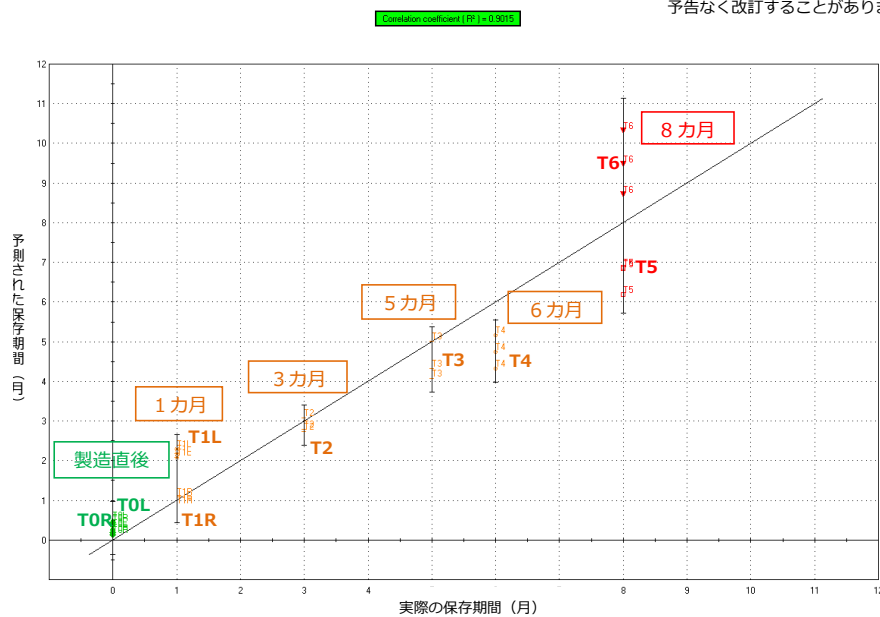


図 5 : HERACLES II のデータにおける識別性の高い揮発性化合物を選択した PLS 回帰分析による揮発性化合物の組成と保存期間の相関

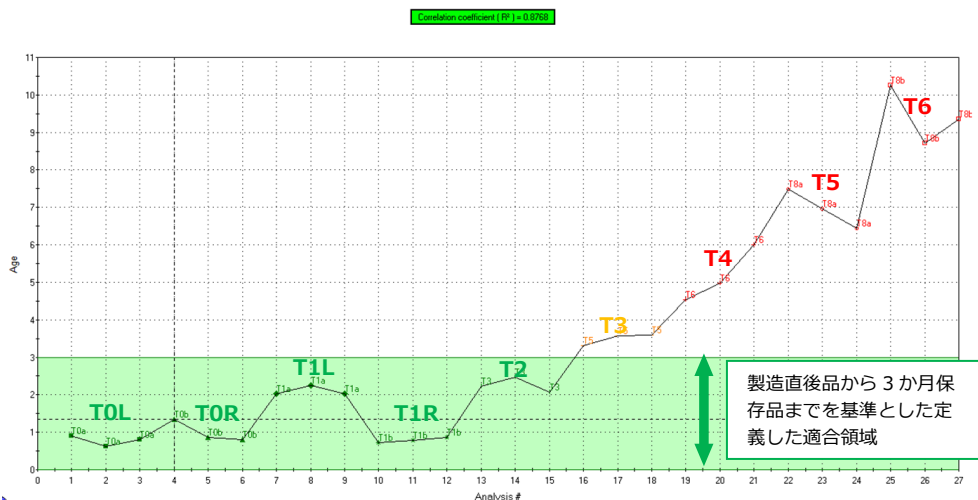


図 6 : ターゲットとなる品質との比較によるスナック菓子の品質管理モデル