

# 香料分析について 食品、化粧品、天然物

小川香料株式会社 原田公博

## 1. はじめに

香料は試料中の成分が多いことで知られている。たとえばコーヒー中からは800を超える香気成分が報告されている。また、香料は、食品や天然物などそれを含む試料の形態が多様であり、かつ試料中での存在量が極めて少ない。次ページに香料分析の一般的な手順を示した。今回は、これらの条件を考慮して香料分析がどのように行われているかについて紹介する。

## 2. 香りを取り出す

2-1. 蒸留 他の分野での分析と同様、蒸留は香料分析においても基本的な前処理法のひとつである。香料研究でしばしば用いられるのが図1に示す連続水蒸気蒸留抽出(SDE)法である<sup>1)</sup>。

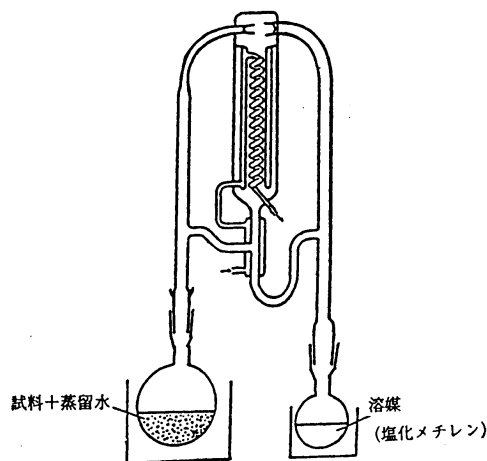


図1 連続水蒸気蒸留抽出装置

この方法では、

1. 試料の形態を問わない。
  2. 操作が連続的に行われる。
  3. 抽出溶媒の使用量が少ない。
  4. 閉鎖系なので不純物の混入を防げる。
- という利点がある。

この他にも不安定な油脂の中からドライアイス/エーテルを溶媒として香気を取り出す減圧蒸留法<sup>2)</sup>や処理速度を上げるため電子レンジを使った水蒸気蒸留法<sup>3)</sup>など様々な試みがなされている。

2-2. 抽出 ソックスレーを初めとする抽出法も多用される。筆者らは従来の液液抽出装置に攪拌装置を組み合わせ抽出効率を上げる装置を開発した<sup>4)5)</sup>(図3)。この装置は攪拌によって懸濁した試料と溶媒を、フッ素樹脂に通して二層に分離し抽出液のみを回収する。

多孔質のポリマービーズを吸着剤として用いるカラム濃縮法も加熱を伴わないため成分変化が少ない方法として用いられる<sup>6)</sup>。この他、小型で迅速、簡便な抽出装置「MIXXOR™」も手を汚さずに使いやすい抽出装置である<sup>7)</sup>(図4)。

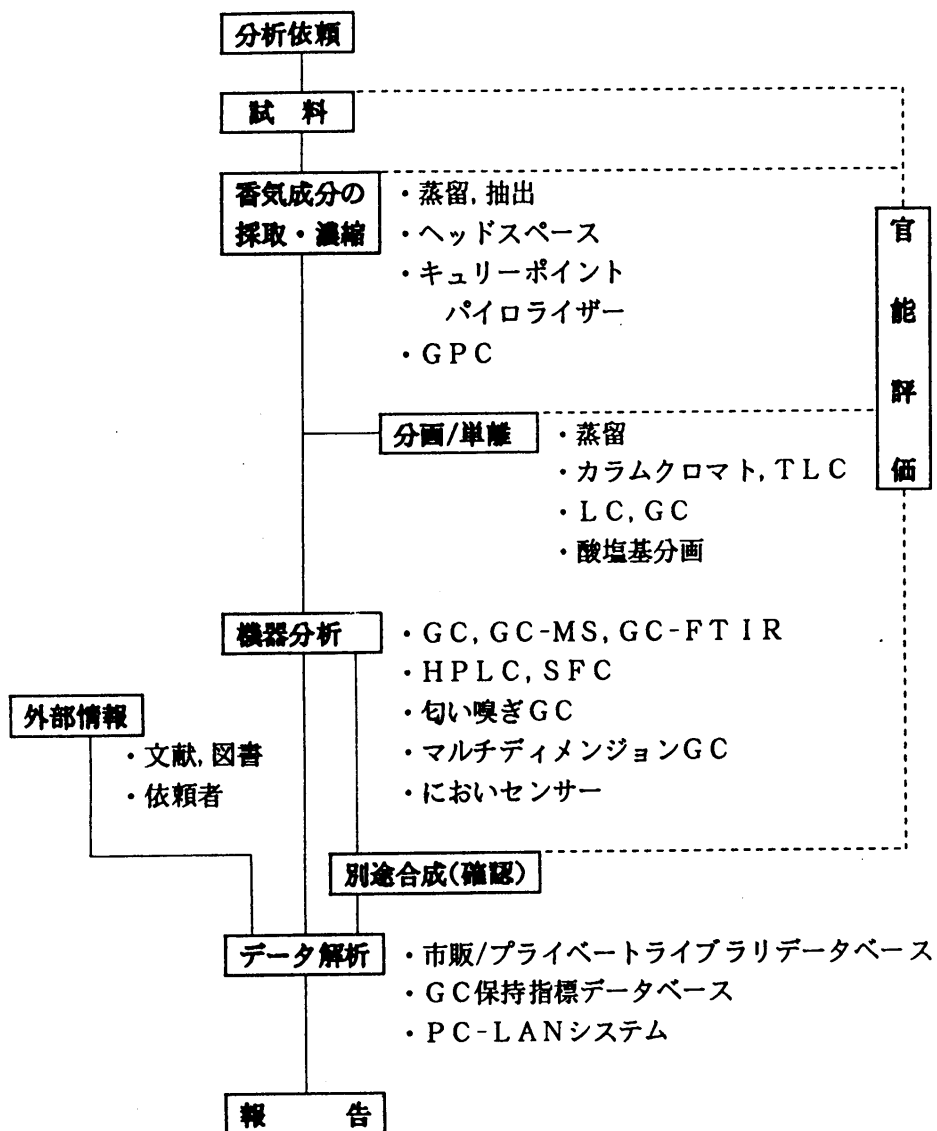


図2 香料分析の流れ

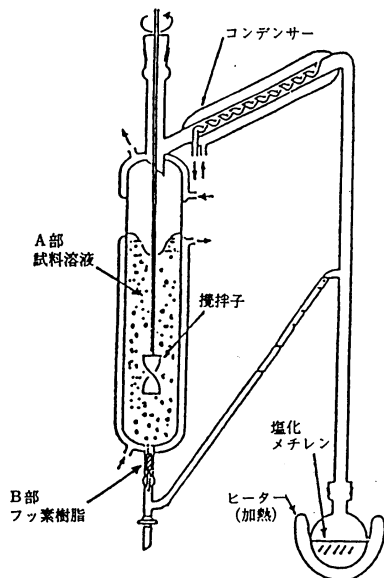
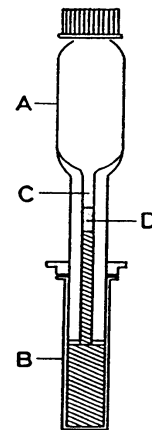
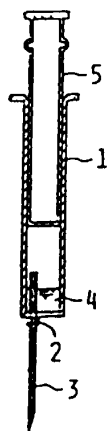


図3 攪拌連続液-液抽出装置



A: ピストン(抽出槽1)  
B: シリンダー(抽出槽2)  
C: 試料&溶媒移動通路  
D: 抽出溶媒

図4 簡易抽出器 MIXXOR™



1. シリンダ容器  
2. 針止め  
3. 中空針  
4. 試料  
5. ピストン

図5 ヘッドスペース捕集注入器

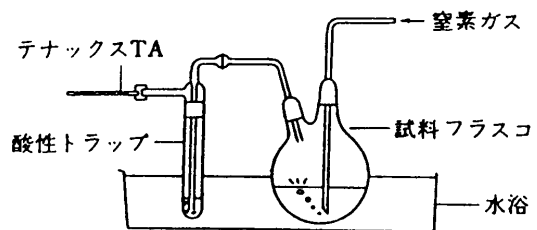


図6 ヘッドスペース分画捕集装置

2-3 ヘッドスペース 人間が臭いを感じるのは香気成分が揮発して鼻に到達するためである。したがってその時の成分組成は試料の組成比だけでなく各成分の揮

発度にも左右される。匂いの成分組成を知るためには空気中に漂う成分を分析する

必要がある。そのため匂いの世界ではヘッドスペース分析が重要となる。花、果実を初め多くの分析報告がある。最も簡単なヘッドスペース分析は試料容器中の空気を注射器で直接 GC、GC - MS に注入する方法である。筆者らは従来の注射器を加工して、これまでの欠点であった断熱膨張による成分組成変化を防ぐヘッドスペース捕集注入器を開発した<sup>8)</sup>(図5)。ヘッドスペース分析をもう一步進めて匂いの捕集と同時に酸塩基分画を行う試みも報告されている<sup>9)</sup>(図6)。

#### 2-4. キュリーポイントパイロライザー

高分子分析に用いられる装置を試料の加熱に応用し前処理装置として使っている。筆者らはコーヒー豆の香気分析にこの方法を用いた<sup>10)</sup>(図7)。微量の試料で、再現性よく、溶媒を用いずに加熱香気を得ることができる。現在では簡便な専用装置が市販されている。

2-5. GPC 香料は分子量にして400以下の化合物がほとんどである。GPCで分子量の小さい画分のみを得ることにより、熱をかけずに油脂等の高分子物質から香気物質を取り出すことができる。

#### 3. 寄りの成分分析

前項で得られた香気成分の機器分析には図2に示したように GC、GC - MS を初めとする装置が用いられる。しかしここでも香料の特殊性を考慮した手法が導入されている。

3-1. 匂い嗅ぎ GC 図8に示すように、GCにTCD検出器を装備し、さらに検出器を通った後の匂いを人が嗅ぐという方法である。香料分析者たちが戯れにハナ(鼻)クロ、ハナ(鼻)ライザーと呼ぶこの方法は香気抽出物中に存在する匂いのキー物質を探索する目的で香りの分析に多用されている。

さらに近年では試料を順次希釈する事により官能的に強度の強い部分を検出し、匂いに寄与すえ成分だけをピックアップするアロマグラムという手法が取り入れられている。

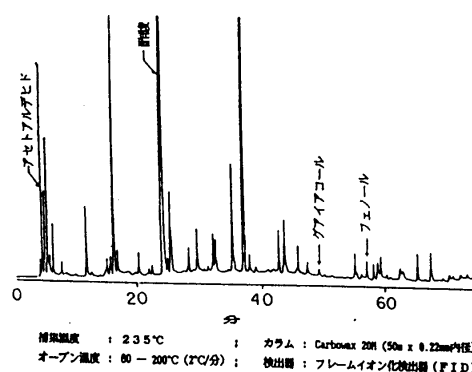


図7 キュリーポイントパイロライザーによる  
コーヒー豆揮発成分のクロマトグラム

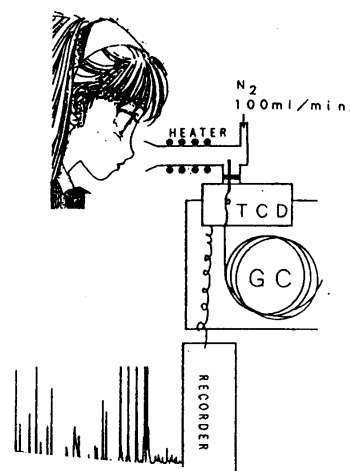


図8 匂い嗅ぎGCの模式図

3 - 2. マルチディメンジョン GC 匂い嗅ぎ GC を用いて得られる匂いのキー物質が試料中の主成分であることは極めてまれである。それどころか、あまり匂いのない主成分の陰に隠れて通常の分析では見過ごされてしまうこともしばしばある。注意しないと見逃されやすいこれら成分の分析のため、匂い嗅ぎ GC で確認されたパートだけを取り出してさらに詳細分析する手法が採用されている。

#### 4. データ解析

GC-MS や GC-FTIR 測定データを市販ライブラリデータと比較し成分解析を行うシステムが一般化している。しかし香料分析に関しては市販装置の装備したデータ解析システムでは対応しきれないことが多い。弊社では GC - MS 測定結果をオンラインでデータ解析用 PC - LAN システムに転送し独自のデータ解析システムを利用している（図 9）。同システムは弊社で収集した香料化合物のプライベートライブラリを使い、マススペクトルの専門知識なしでも操作及びデータ解析が可能であり、レポート作成までを行っている<sup>11)</sup>。

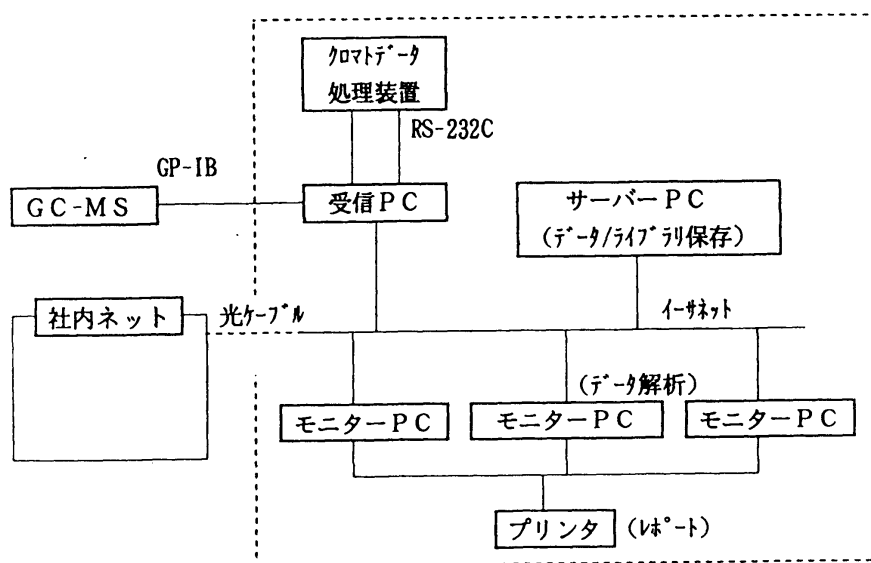


図 9 PC-LAN システム模式図

おわりに

本稿では触れなかったが香料分析においてはこの他に各段階における官能評価と文献等による外部情報の入手が不可欠である。

私ども香料研究者はここに紹介したような手法を駆使して、安全でおいしい食品の香り、同じく安全で夢のある香粧品の香りの開発、天然の持つ素晴らしい香りの仕組みの探求を目指している。

#### 参考文献

1. Nickerson, G. B. ;Likens, S. T., *J. Chromatogr.* **1966**, *21*, 1.
2. Takei, Y. ;Shimada, K' ;Watanabe, S. ;Yamanishi, T.,  
*Agric. Biol. Chem.* **1974**, *38*, 645.
3. Craveiro, A. A. ;Matos, F. J. A. ;Alencar, J. W. ;Plumel, M. M.,  
*Flavour Fragrance J.* **1989**, *4*, 43.
4. Mihara, S. ;Bando, S. ;Harada, K. ;Ishizuka, N.,  
*J. Agric. Food Chem.* **1990**, *38*, 999.
5. 三原智, 板東悟, 原田公博, 岸野克巳 公開特許公報 平1-242104.
6. 下田満哉, 平野好司, 箴島豊 *分析化学* **1987**, *36*, 792.
7. Thomas, H. P., *Perfumer & Flavorist* **1986**, *11*, 1.
8. 三原智, 津田徹, 原田公博 公開実用新案公報 平1-141447.
9. Kuo, M-C. ;Zhang, Y. ;Hartman, T. G. ;Rosen, R. T. ;Ho, C-T.,  
*J. Agric. Food Chem.* **1989**, *37*, 1020.
10. Harada, K. ;Nishimura, O. ;Mihara, S., *J. Chromatogr.* **1987**, *391*, 457.
11. 橋詰順江, 原田公博, 西村修, 和泉健次郎 *J. SCCJ* "in press".