

## 研究論文

# ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる食品保存中の 品質変化の検出

長谷川 撰<sup>\*1</sup>、矢野 未右紀<sup>\*1</sup>、棚橋 伸仁<sup>\*1</sup>

## Detection of Quality Changes of Foods during Storage using Head Space Gas Chromatography

Osamu HASEGAWA<sup>\*1</sup>, Miyuki YANO<sup>\*1</sup> and Nobuhito TANAHASHI<sup>\*1</sup>Food Research Center <sup>\*1</sup>

備蓄食品の開発期間を短縮するため、においなどの揮発性成分を標的として官能的には認識できないような微少な品質変化を早期に見つけ出すことを試みた。食品の風味に大きな影響を与える油脂の保存試験を行い、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより保存に伴い変化する揮発性成分を特定した。油脂で変化の見られた揮発性成分を標的としてビスケットやポーロの品質変化を確認した。

### 1. はじめに

備蓄食は病気やアレルギーなどによる食事制限、嗜好性の違い、宗教や文化に対応するため、幅広い製品を揃えることが望まれている。しかしながら、保存期間が長い製品は、品質変化を確認するために長期間の保存試験が必要なため、商品のバリエーションを簡単に増やすことはできないことが課題となっている。製品の試作段階において、保存によって生じる品質の変化を保存初期の段階で捉えることができれば、その製品の保存限界を早期に判断でき、より早く改善に取りかかることができる。と期待される。

食品の品質変化を評価する場合、評価対象食品の風味に重要な物質を標的として、その増減を見ることが一般的である<sup>1)~3)</sup>。最近では、食品の特徴を把握するために標的を定めずに多成分を分析して包括的に評価することが行われるようになってきている<sup>4)</sup>。隅谷らは緑茶飲料の保存中の成分変化を見るためにメタボロミックスの手法を応用して多成分を分析し、その中からアスコルビン酸がキシロン酸およびリキソン酸に変化していることを確認している<sup>5)</sup>。

一方、期待される賞味期限に比べて十分に短い期間で起こる品質の変化は、官能評価では確認できない程度の変化であると考えられる。その場合、変化の大きさを評価するための物質は風味に関与している成分である必要はなく、また、物質を同定する必要もないと考えられる。そこで本研究では、食品の保存中に生じる微少な変化を早期に見出すため、においなどの揮発性成分を標的とし

て官能的には差異が認められないような微少な品質変化を捉えることを試みた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

油脂として、べにばな油と米油を用いた。焼菓子として、ポーロ、ビスケット A 及びビスケット B の 3 点を用いた（3 点ともメーカーは異なる）。

#### 2.2 油脂の保存試験

油脂は 100mL 容のねじロガラス瓶に 10g とり、25℃の暗所、50℃の暗所、25℃の明所（1,000 ルクス蛍光灯照射下）にて 6 週間保存した。保存した試料は 2 週間おきにヘッドスペースガスの分析に供した。

#### 2.3 焼菓子の保存試験

焼菓子は粗く砕いた後、100mL 容のねじロガラス瓶に 10g とり、25℃の暗所、40℃の暗所、25℃の明所（1,000 ルクス蛍光灯照射下）にて 6 週間保存した。保存した試料は 2 週間おきにヘッドスペースガスの分析に供した。

#### 2.4 ヘッドスペースガスの分析

ヘッドスペースバイアルは 20mL 容のものを用い、試料量は 1g とした。ヘッドスペースガスの採取はヘッドスペースサンブラ（HS-20、(株)島津製作所製）を用い、ヘッドスペースバイアルを 60℃で 30 分間保持した後、トラップモードにてヘッドスペースガスの抽出を 5 回行った。抽出したヘッドスペースガスはガスクロマトグラフ（GC-2010Plus、(株)島津製作所製）にて分析を行っ

<sup>\*1</sup> 食品工業技術センター 分析加工技術室

た。カラムは DB-WAX (長さ 30m、内径 0.32mm、膜厚 0.50 $\mu$ m、Agilent Technology 製) を使用し、カラム温度は 50 $^{\circ}$ C で 3 分間保持した後、10 $^{\circ}$ C/min で 170 $^{\circ}$ C まで昇温、20 $^{\circ}$ C/min で 200 $^{\circ}$ C まで昇温し、200 $^{\circ}$ C で 3 分間保持した。検出器は水素炎イオン化検出器 (FID) を用い、温度は 200 $^{\circ}$ C とした。

## 2.5 官能評価

ポーロ及びビスケット A を 25 $^{\circ}$ C の暗所と 40 $^{\circ}$ C の暗所で保存し、官能評価を行った。ポーロは 2 週間または 4 週間、ビスケット A は 2 週間保存した後、25 $^{\circ}$ C にて一晚保持した。保存温度の異なる試料について 1 対 2 点比較法により違いが認識できるかどうか評価した。

## 2.6 統計解析

ヘッドスペースガスの分析により得られたピークのピーク面積について、主成分分析を行った。主成分分析は MetaboAnalyst (<https://www.metaboanalyst.ca/>)<sup>6),7)</sup> を使用した。データのスケールは Auto (ピーク面積を平均で中心化を行った後、標準偏差で除する) で行った。ヒートマップはユークリッド距離とウォード法でクラスタリングを行いプロットした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 油脂の揮発性成分の変化

べにばな油と米油について 2 週間ごとにヘッドスペースガスを分析したところ、62 個のピークが検出された。これらのピークのうち、変化が非常に大きかった 50 $^{\circ}$ C で 6 週間保存した米油の分析結果を除去した上で主成分分析を行った結果を図 1 に示す。第 1 主成分、第 2 主成分の寄与率はそれぞれ 33.7%、12.4%であった。第 1 主成分には保存期間、第 2 主成分には温度と光の影響が現れる傾向が見られた。

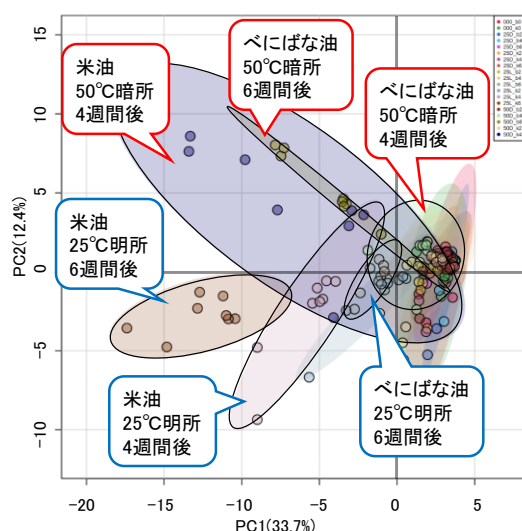


図 1 油脂の 62 個の揮発性成分を用いた主成分分析

次に、保存に伴い個々のピークの大きさがどのように変化しているか確認するため、ピーク面積の増減についてヒートマップ解析を行った (データは図示せず)。62 個のピークの内、33 個のピークは、25 $^{\circ}$ C 明所や 50 $^{\circ}$ C 暗所で増加する傾向が見られた。そこで、保存に伴って増加する傾向が見られた 33 個のピークに絞り込み、再度主成分分析を行った (図 2)。その結果、62 個のピークで主成分分析を行ったときと同様、第 1 主成分には保存期間、第 2 主成分には温度と光の影響が見られた。また、第 1 主成分、第 2 主成分の寄与率はそれぞれ 60.1%、19.9%とピークを絞り込む前よりも大きくなっており、保存による変化や保存条件の違いがより明確となっていた。このときの第 1 主成分と第 2 主成分の因子負荷量をプロットした (図 3)。第 1 主成分のうち因子負荷量の大きかったピークは保持時間 5.72 分、5.06 分、11.33 分、9.79 分であった。また、第 2 主成分のうち因子負荷量の大きかったピークは保持時間 5.32 分、8.69 分、11.82 分、5.63 分、小さかったピークは保持時間 4.25 分、5.51 分、4.06 分、3.58 分であった。これらのうち、保持時間 5.51 分、5.63 分、5.72 分のピーク面積の平均値と標準偏差を図 4 に示す。べにばな油では、保持時間 5.51 分のピークは光と温度の保存条件の違いを示していると考えられる第 2 主成分が小さな値を示しており、25 $^{\circ}$ C 明所で保存したもののピーク面積が 6 週間の保存に伴い大きくなっていった。保持時間 5.63 分のピークは第 2 主成分が大きな値を示しており、50 $^{\circ}$ C 暗所で保存したもののピーク面積が保存に伴い大きくなっていった。一方、保持時間 5.72 分のピークは保存期間によって変化すると考えられる第 1 主成分が大きな値を示しており、25 $^{\circ}$ C 明所、50 $^{\circ}$ C 暗所のいずれの保存条件でもピーク面積が大きくなっていった。米油についてもこれ

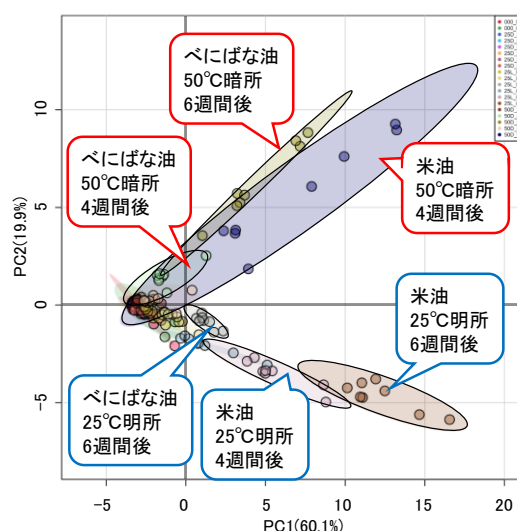


図 2 油脂の 33 個の揮発性成分を用いた主成分分析

ら3つのピークの挙動は同様であった。

油脂のにおいに関連する物質の種類や生成量は、自動酸化と光増感酸化では異なってくる<sup>8)</sup>。油脂のヘッドス

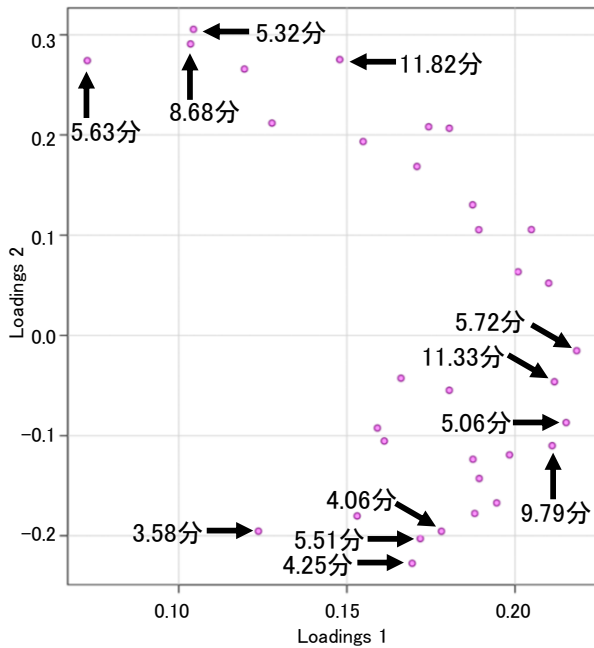


図3 油脂の33個の揮発性成分の因子負荷量

ペースガスの分析結果から、時間だけでなく温度や光といった酸化を促進する因子の影響も確認することが可能であり、食品中の油脂の温度や光に対する安定性の違いが評価できる可能性が示された。

### 3.2 焼菓子の揮発性成分の変化と官能評価

焼菓子の揮発性成分を分析したところ、油脂の分析で保存に伴い変化の見られた33個のピークのうち、ボーロ、ビスケットA、ビスケットBで確認できたピーク数はそれぞれ32個、30個、31個であった。焼菓子ごとに、これらのピークについて主成分分析を行った結果を図5に示す。

ボーロの第1主成分、第2主成分の寄与率はそれぞれ48.5%、18.6%であり、第1主成分が保存条件の違い、第2主成分が保存に伴う変化を示していると思われた。ビスケットBの第1主成分、第2主成分の寄与率はそれぞれ45.9%、15.4%であり、第1主成分が保存条件の違い、第2主成分が保存に伴う変化を示していると思われた。一方、ビスケットAは第1主成分、第2主成分の寄与率はそれぞれ26.6%、19.6%であり、これらの主成分が保存条件の違いや保存に伴う変化を示すような傾

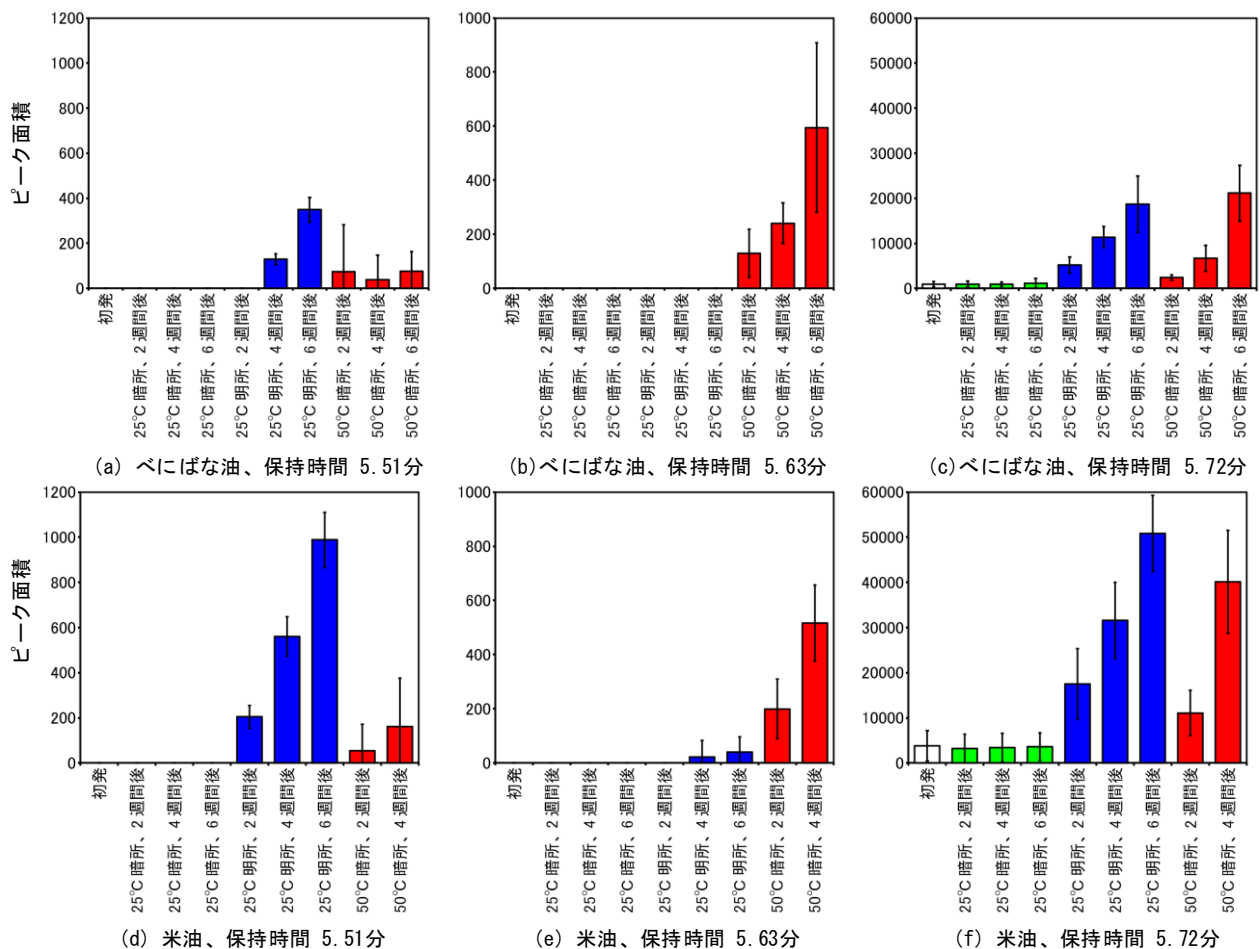


図4 油脂の揮発性成分の保存に伴う変化

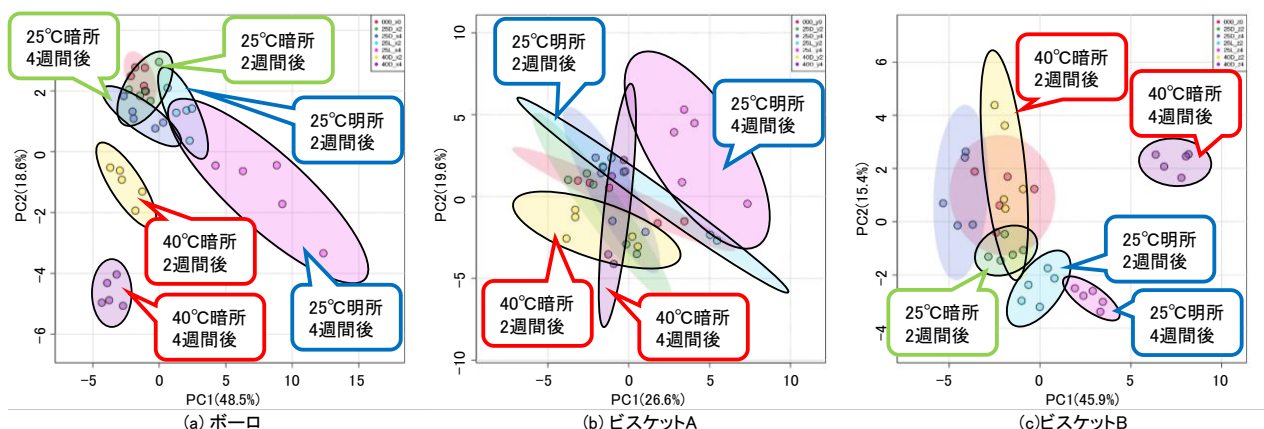


図5 焼菓子で検出された揮発性成分を用いた主成分分析

表1 保存後の焼菓子の官能評価

|        | パネリスト数 | 正解者の数 |
|--------|--------|-------|
| ボーロ    |        |       |
| 2週間後   | 18     | 11    |
| 4週間後   | 18     | 16*   |
| ビスケットA |        |       |
| 2週間後   | 19     | 7     |

\*：有意水準 1%

向は見られなかった。

保存後の焼菓子について官能評価を行った結果を表1に示す。25℃暗所と40℃暗所に保存したボーロについては、2週間保存後では18人のパネリストのうち正解であった人は11人であり、有意差は認められなかった。一方、4週間保存後では18人中16人が正解であり、1%の危険率で有意差が認められた。

25℃暗所と40℃暗所にて2週間保存したビスケットAについて官能評価を行ったところ、19人のパネリストのうち正解であった人は7人であり、有意差が認められなかった。

2週間保存後のボーロは官能的には違いを判定することができなかったが、図5に示したように25℃暗所と40℃暗所で保存した場合には2週間後において第2主成分に差が見られたことから、揮発性成分の変化を調べることで、官能評価で確認できないような違いを見つけることが可能であった。ビスケットAは主成分分析で保存による変化が明確に見いだせなかったが、官能評価でも差が見られなかった。

#### 4. 結び

本研究では、まず2種類の油脂を用いて保存に伴って変化する揮発性成分を絞り込み、その揮発性成分をターゲットに3種類の焼菓子の保存に伴う変化を確認した。ビスケットAは4週間の保存期間では保存に伴う変化をうまく捉えることができなかったが、ボーロとビスケットBについては揮発性成分の変化を捉えることができた。さらに、ボーロについては官能評価で変化が確認で

きなかった2週間の保存品について、主成分分析では変化を捉えることができた。

#### 文献

- 川上いずみ, 村山伸樹, 川崎貞道, 伊賀崎伴彦, 林田祐樹: 日食科工誌, **55**, 559 (2008)
- 川上いずみ, 村山伸樹, 川崎貞道, 伊賀崎伴彦, 林田祐樹: 日食科工誌, **56**, 513 (2009)
- 成田正直, 古田智絵, 宮崎垂希子, 佐藤暁之, 清水茂雅, 蛭谷幸司, 佐々木茂文: 日食科工誌, **64**, 66 (2017)
- 河原崎正貴: 化学と生物, **55**, 538 (2017)
- 隅谷栄伸, 大塚貴子, 笹井実佐: 日食科工誌, **61**, 418 (2014)
- Xia, J., Psychogios, N., Young, N. and Wishart, D.S.: *Nucl. Acids Res.* **37**, W652 (2009)
- Chong, J., Soufan, O., Li, C., Caraus, I., Li, S., Bourque, G., Wishart, D.S. and Xia, J.: *Nucl. Acids Res.* **46**, W486 (2018)
- 遠藤泰志: 日油化学誌, **48**, 1133 (1999)