

研究論文

ヘッドスペースガスを指標とした菓子類の品質変化の早期検出

長谷川 撰^{*1}、矢野 未右紀^{*1}、石原 那美^{*1}

Detection of Confectionery Quality Changes at an Early Stage Using Headspace Gas as an Indicator

Osamu HASEGAWA^{*1}, Miyuki YANO^{*1} and Nami ISHIHARA^{*1}Food Research Center ^{*1}

4種類の菓子について包装条件を変化させて保存し、揮発性成分の量について主成分分析を行うことで品質変化を検出することを試みた。菓子の量に対する包装資材の割合を大きくした場合に品質変化が促進されたが、その変化の大きさは菓子の種類や包装資材の種類によって異なっていた。また、全てのピークで主成分分析を行った場合に比べ、単回帰分析で決定係数の大きかったピークに絞り込んで主成分分析を行った方が、保存に伴う変化をより明確にすることができた。

1. はじめに

大規模災害に備えて備蓄される食品は、長期間にわたって品質の変化が少ないことが望まれる。長期保存が可能な食品を開発する場合、賞味期限設定のために長時間の保存試験が必要となる。保存試験の期間を短縮するため、40℃~50℃の高い温度で保存する加速試験がしばしば行われるが、常温で長期間保存した場合の変化とは異なる反応が起きると考えられる。また、熱によって溶解して変形したり、成分が分離したりするため、加速試験を行うことが困難な食品も存在する。そこで、短期間の常温保存で品質のわずかな変化を見つけれられる技術を開発することとした。

プラスチック容器に包装される食品は、揮発性のある成分や酸素、水分などが包装資材(以下、包材)に吸着されたり透過したりすることで風味が変化すると考えられる。本研究ではこの点に着目し、内容物の食品に対して包材の割合を増やすことで食品の品質の変化を促進し、揮発性成分の変化から保存中の微小な変化を捉えることを検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

保存試験に用いる試料として、市販のビスケット、ボーロ、ラムネ菓子、えびせんべいを用いた。

2.2 試料の重量を変化させたサンプルの保存試験

市販のビスケット、ボーロ、ラムネ菓子及びえびせんべいの個包装を開封し、包装内に入れる試料の重量を変化させて再度封入した。袋内の空気は過剰とならないよ

う、封入時に軽く押し出すようにした。試料重量に対する包材の表面積比(以下、試料に対する包材の割合)は表1に示した条件A、条件B、条件Cの3通りを用意した。これを30℃で保存し、14日後、28日後及び42日後にサンプリングを行い、ヘッドスペースガスの分析に供した。また、個包装の材質はフーリエ変換赤外分光光度計(サーモサイエンティフィック社製 Nicolet iS5、1回反射型-ダイヤモンドクリスタル装着)を用いて確認した。

表1 試料の重量を変化させた保存試験サンプル
試料に対する包材の割合*

	条件 A	条件 B	条件 C
ビスケット	1	2	4
ボーロ	1	2	3
ラムネ菓子	1	2	4
えびせんべい	1	1.3	2

* 条件Aを1としたときの相対値で示した。

2.3 試料の重量と包材の大きさを変化させたサンプルの保存試験

市販のビスケット、ボーロを新たに用意したポリプロピレン製の袋に一定量ずつ封入した。包材の表面積は条件Dに対して条件Eは1.6倍、条件Fは5.7倍とした。また、包材に封入する試料の重量は条件E、条件Fともに条件Dと比べて1/4となるようにした(表2)。これを30℃で保存し、14日後、28日後及び42日後にサンプリングを行い、ヘッドスペースガスの分析に供した。また、ボーロについては3日後、7日後及び10日後についても分析を行った。

^{*1} 食品工業技術センター 分析加工技術室

表 2 試料の重量と包材の大きさを変化させた保存試験サンプル

	試料に対する包材の割合*		
	条件 D	条件 E	条件 F
ビスケット	1	6.4	23
ポーロ	1	6.4	23

* 条件 D を 1 としたときの相対値で示した。

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プラ(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°C 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)にて分析を行った。カラムは DB-WAX(長さ 30m、内径 0.32mm、膜厚 0.50 μ m、Agilent Technology 製)を使用し、カラム温度は 50°C で 3 分間保持した後、10°C/min で 170°C まで昇温、20°C/min で 200°C まで昇温し、200°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°C とした。分析は 1 つの試料につき 3 回行った。

2.5 統計解析

ヘッドスペースガスの分析により得られた揮発性成分のピーク面積について、Python 3.7.4 の scikit-learn パッケージ(Version 0.21.3)を用いて主成分分析を行った。データのスケールリングはピーク面積を平均で中心化した後、標準偏差で除することで行った。

3. 実験結果及び考察

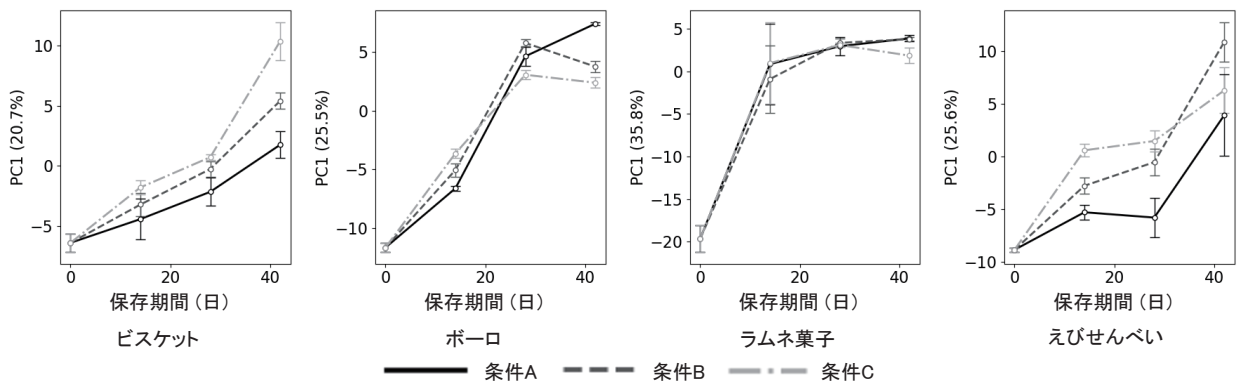
3.1 試料の重量を変化させた保存試験サンプルの揮発性成分

個包装内の試料量を変化させて再度封入し、30°C で保存したサンプルについてヘッドスペースガスを分析したところ、110~140 個のピークが検出された。これら

のピークを用いて主成分分析を行い、保存期間と第 1 主成分の値についてプロットした(図 1)。ビスケットは条件 A、条件 B、条件 C の順に試料に対する包材の割合が大きいほど第 1 主成分の変化が顕著であった。ポーロ、ラムネ菓子及びえびせんべいは条件 A、B、C の間にビスケットのような明確な差が認められなかった。

保存によって変化する成分は、時間の経過とともに増加または減少する傾向があると考えられる。そのため、保存に伴って増加傾向または減少傾向を示すピークの因子負荷量の絶対値は大きくなるのではないかと考えられた。そこで、各ピークについて条件ごとに単回帰分析を行い、決定係数を求めた。因子負荷量の絶対値の大きいピークと小さいピークそれぞれ 5 個について、各ピークの単回帰分析における決定係数を表 3 に示す。ビスケットでは、因子負荷量の絶対値が大きかった 5 個のピークは決定係数の最大値が 0.888 以上であったのに対し、因子負荷量の絶対値が小さかった 5 個のピークは 0.600 以下であった。他の菓子についても同様の傾向が見られたことから、第 1 主成分は保存に伴ってピーク面積が増加または減少する成分の変化を示していると考えられた。

このように、単回帰分析の決定係数が大きいピークを用いれば保存に伴う変化を確認できる可能性が考えられたことから、決定係数でピークを絞り込むこととした。条件 A、B、C のうちのいずれかのピークの決定係数が 0.4 以上から 0.8 以上のピークに絞り込んだときのピーク数を図 2 に示す。0.8 以上の決定係数で絞り込んだ場合には 67 個から 91 個であった。0.8 以上の決定係数で絞り込んだピークを用いて主成分分析を行い、保存期間と第 1 主成分の値についてプロットした結果を図 3 に示す。ビスケット、ポーロは図 1 に示したピーク絞り込み前の場合とほぼ同様の傾向を示していた。ラムネ菓子、えびせんべいはピーク絞り込み前と比べてより直線的な変化を示すようになったが、これは決定係数の大きなピ



縦軸ラベルのカッコ内の数値は第 1 主成分の寄与率。

図 1 試料の重量を変化させたサンプルのピークの第 1 主成分の変化

表3 因子負荷量と保存条件ごとのピークの単回帰分析における決定係数

	ビスケット				ポーロ				ラムネ菓子				えびせんべい			
	因子負荷量		決定係数		因子負荷量		決定係数		因子負荷量		決定係数		因子負荷量		決定係数	
	の絶対値	条件A	条件B	条件C	の絶対値	条件A	条件B	条件C	の絶対値	条件A	条件B	条件C	の絶対値	条件A	条件B	条件C
因子負荷量 の絶対値 上位5ピーク	0.1926	0.858	0.952	<u>0.979*</u>	0.1557	0.885	0.785	<u>0.892</u>	0.1406	0.652	<u>0.719</u>	0.644	0.1648	0.558	<u>0.966</u>	0.931
	0.1791	0.090	0.778	<u>0.927</u>	0.1552	0.836	0.858	<u>0.873</u>	0.1379	0.683	<u>0.775</u>	0.682	0.1497	0.363	0.631	<u>0.649</u>
	0.1773	0.113	0.741	<u>0.888</u>	0.1539	<u>0.923</u>	0.870	0.833	0.1355	0.816	<u>0.837</u>	0.801	0.1488	0.681	0.802	<u>0.815</u>
	0.1724	0.303	0.952	<u>0.979</u>	0.1477	0.717	<u>0.732</u>	0.716	0.1335	0.538	0.549	<u>0.602</u>	0.1476	0.137	<u>0.807</u>	0.708
	0.1695	0.146	0.671	<u>0.888</u>	0.1458	<u>0.872</u>	0.734	0.409	0.1335	0.551	<u>0.560</u>	0.441	0.1421	0.075	0.694	<u>0.718</u>
因子負荷量 の絶対値 下位5ピーク	0.0043	<u>0.297</u>	0.107	0.086	0.0014	0.005	<u>0.019</u>	0.012	0.0071	0.001	0.001	<u>0.280</u>	0.0044	0.015	0.017	<u>0.023</u>
	0.0041	<u>0.067</u>	0.000	0.001	0.0011	<u>0.057</u>	0.000	0.034	0.0045	0.010	0.081	<u>0.237</u>	0.0031	<u>0.529</u>	0.491	0.063
	0.0028	0.000	0.001	<u>0.415</u>	0.0011	0.016	0.000	<u>0.317</u>	0.0034	<u>0.377</u>	0.005	0.165	0.0030	<u>0.760</u>	0.361	0.657
	0.0024	0.040	0.066	<u>0.092</u>	0.0005	0.028	0.001	<u>0.052</u>	0.0028	<u>0.324</u>	0.013	0.255	0.0017	0.000	<u>0.009</u>	0.002
	0.0007	<u>0.600</u>	0.143	0.331	0.0001	0.177	0.020	<u>0.424</u>	0.0012	0.143	<u>0.420</u>	0.397	0.0012	<u>0.193</u>	0.011	0.173

* 下線はそのピークにおける決定係数の最大値

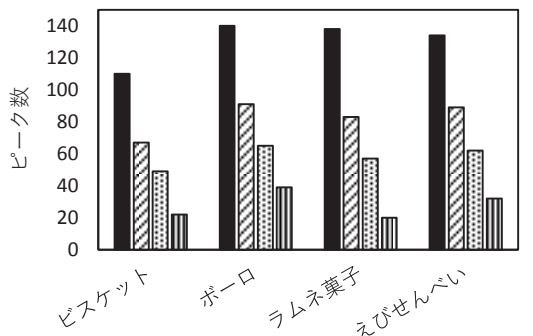


図2 決定係数で絞り込んだときのピーク数

ピークに絞り込んだことによるものと考えられた。0.6以上、0.4以上の決定係数で絞り込んだ場合でもこれらと同様の結果であった(データ省略)。

なお、ビスケット、ポーロ、ラムネ菓子の包材の材質はいずれもポリプロピレン製であった。ポーロやラムネ菓子はビスケットと比べて揮発性成分の変化が起こりにくいと考えられた。一方、えびせんべいの包材はポリプロピレンと比べてバリエーションに優れたポリエチレンテレフタレートを使用していたため、条件間の差が少なくなつたと考えられた。

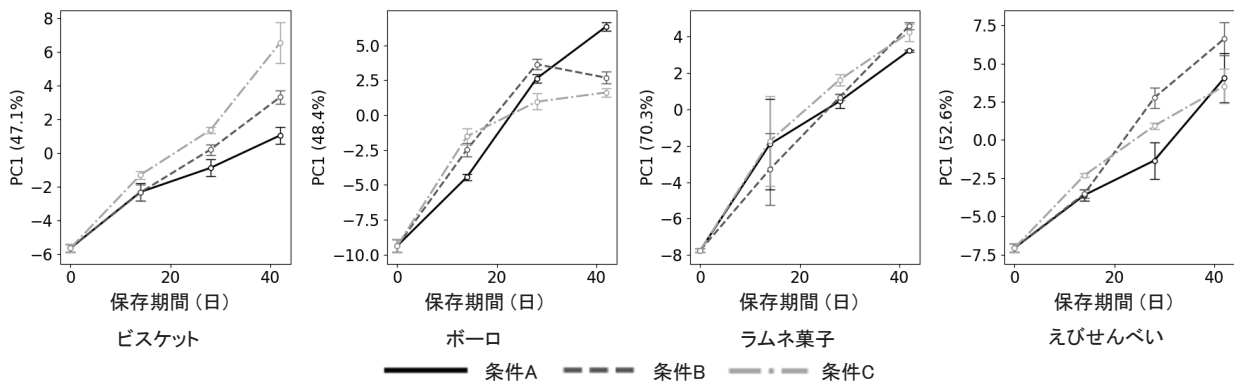
3.2 試料の重量と包材の大きさを変化させた保存試験サンプルの揮発性成分

個包装内の試料量を変えて保存した場合、ビスケット以外のサンプルでは十分な違いが見られなかったことから、試料に対する包材の割合をさらに大きくするために大きさの異なる包材に試料を封入して保存し、ヘッドスペースガスを分析した。

ビスケットについて、検出された全てのピークを用いて主成分分析を行い、保存期間と第1主成分の値についてプロットした結果を図4に示す。主成分分析は初発、3日後、7日後及び10日後の分析結果と、初発、14日後、28日後及び42日後の分析結果の2パターンで実施した。

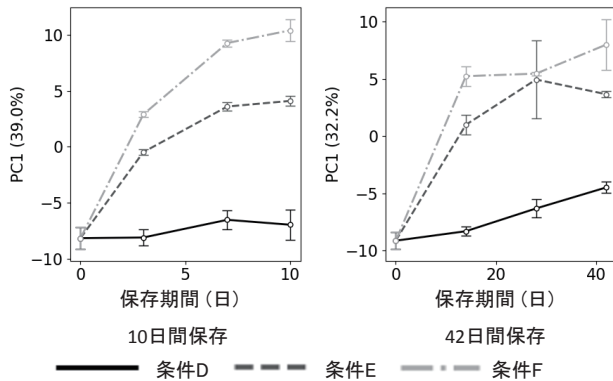
42日後までの分析結果で主成分分析を行った場合、包材の割合が小さい条件Dに対して、より包材の割合を大きくした条件E、条件Fの変化が顕著であった。一方、条件Dと条件E、条件Fとの差と比べて条件Eと条件Fの差は小さく、初発から14日間保存後までの間に第1主成分の値が大きく増加し、その後の変化があまり大きくなかった。

10日後までの分析結果で主成分分析を行った場合、3



縦軸ラベルのカッコ内の数値は第1主成分の寄与率。

図3 決定係数が0.8以上のピークに絞り込んだ場合の第1主成分の変化



縦軸ラベルのカッコ内の数値は第1主成分の寄与率。

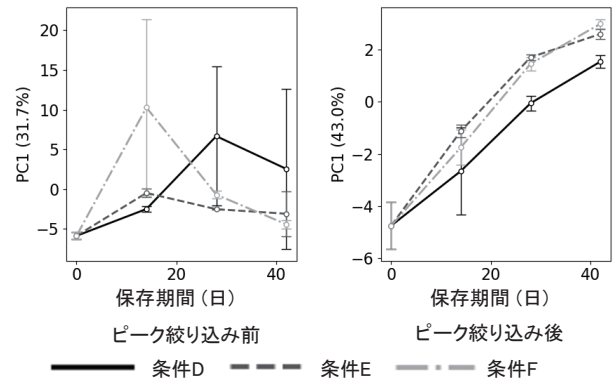
図4 試料の重量と包材の大きさを变化させたビスケットの第1主成分の変化

日間保存後においても条件間の差が明確に見られ、条件Fは条件Eよりも速やかに変化していることが確認できた。

ポーロについては、検出された全てのピークと0.8以上の決定係数で絞り込んだピークを用いて主成分分析を行い、保存期間と第1主成分の値についてプロットした結果を図5に示す。全てのピークを用いて主成分分析を行った場合には、第1主成分には時間の経過に伴うと思われる変化が見られなかった。一方、決定係数が0.8以上である14個のピークを用いて主成分分析を行った場合、条件Dは条件E、条件Fと比べて第1主成分の変化が大きかったことが確認できた。

このように、試料に対する包材の割合を大きくすることによる揮発性成分の変化の差はビスケットとポーロでは異なっていた。原材料表示や栄養成分表示から推定すると、ビスケットはポーロと比べて原材料に占める脂質の割合が高く、炭水化物の割合が低い。また、ビスケットには香料が含まれているがポーロには含まれていないことから、ビスケットはポーロと比べて脂質の酸化や香料の減少などによる成分変化が起こりやすいと考えられた。このような原材料の違いが検出された揮発性成分の変化の差異に影響していたと思われる。

今回、各試料の分析回数が3回と少なく、さらにガスクロマトグラフィーによる分析で得られたピークについて、保持時間のシフトの補正やコンタミネーションと思われるピークの除去は行わなかった。そのため、個々のピークについて見た場合、試料に対する包材の割合が大きいものほど経時的な変化が大きくなるピークを特定することは困難であった(データ省略)。また、今回はガスクロマトグラフィーで分析を行っており、ビスケットの香気成分^{1)~4)}についての同定は行っていない。さまざまな製品の品質変化を評価する場合、それぞれの食品を特



縦軸ラベルのカッコ内の数値は第1主成分の寄与率。

図5 試料の重量と包材の大きさを变化させたポーロにおけるピークの絞り込み効果

徴付ける成分を個々に同定し、分析することは労力を要する。しかしながら、ピークの同定を行わなくても、得られたピークについて主成分分析を行うことで、多くの場合、保存に伴う変化を見いだすことができた。また、個々のピークについて単回帰分析を行い、決定係数の大きなピークに絞り込むことで、全てのピークを用いた場合には見いだせなかった差異を見いだせる可能性があることが確認できた。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 市販のビスケット、ポーロ、ラムネ菓子及びえびせんべいのプラスチック容器包装内の試料量を変化させて保存し、ヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィーで分析して得られたピークについて主成分分析を行ったところ、第1主成分は保存に伴ってピーク面積が増加または減少する成分の変化を示していると考えられた。
- (2) 試料に対する包材の割合を大きくし、単回帰分析で決定係数の大きかったピークに絞り込んで主成分分析を行うことで、保存中の揮発性成分の変化をより短時間で見いだせる可能性が示された。

文献

- 1) 竹井よう子, 渡辺美智子, 福田恭子, 加納孝恵: 調理科学, **17**, 174(1984)
- 2) S. Nishibori and S. Kawakishi: *Cereal Chem.*, **69**, 160(1992)
- 3) 西堀すき江, 川岸舜朗: 日食科工誌, **42**, 20(1995)
- 4) 江木伸子, 平尾和子, 三星沙織, 米山陽子, 村上昌弘, 田中直義: 日食科工誌, **67**, 171(2020)