

匂い成分の分析 —MS を添えて—



内村 智博

1 はじめに

人が匂いを感じる経路には、鼻から嗅ぐオルソネーザル経路と口から鼻に抜けるレトロネーザル経路の二つがある。食べ物の匂いの刺激は強烈で、散歩中、店の前を通りかかった時にふいに感じるおいしそう匂いは、そのまま通り過ぎるのに少しだけ決心を要する。それだけならいいが、食事の時にいつも「今日は腹八分目まで！」と心に誓っても、実際に口に含んだら最後、あらゆる感覚がフルに刺激され、やっぱり今回だけはとってついつい食べ過ぎてしまう。分析化学の力で何とか楽しんで痩せられないか…。

そのきっかけになればという邪な考えはとりあえず脇に置き、本稿では匂い成分の分析事例について、質量分析法 (MS) を用いたリアルタイム分析結果を中心に、吸気と呼気に分けて紹介する。

2 オルソネーザルアロマの分析

食品の匂いは濃度の異なる多くの成分が混在して作り出される。鼻から嗅ぐオルソネーザルアロマの分析とは、すなわち食品から発する匂い成分の分析である。匂い成分をそのままリアルタイム分析することもできるし、あるいは種々の方法で抽出・捕集してガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) で測ることもできる。近年では嗅覚センサーが急速に発展し、果物の熟度や食品の腐敗度の判定などにも適用されている¹⁾。しかし、匂い成分を取り巻く環境、例えば水蒸気などが測定を困難にすることも多い。

食品の匂い成分のリアルタイム質量分析の例として、コーヒー豆の焙煎過程で生じる気化成分について、一光子イオン化 (single photon ionization, SPI) と共鳴増強多光子イオン化 (resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI) の二つの手法を一度の測定で適用できる飛行時間型質量分析法 (TOF-MS) が報告されている²⁾。両イオン化法は光子を用いる点では共通だが、それぞれに特徴がある。前者は真空紫外領域の1光子でイオン化する方法で、多くの有機分子を網羅的にイオン化でき

る。対して後者は紫外領域の2光子あるいはそれ以上でイオン化する方法で、一般的にレーザー光の波長と分子の吸収波長が合ったもののみが選択的にイオン化される。分析の常だが、高濃度成分を測ろうとすると低濃度成分は検出できず、低濃度成分を測ろうとすると高濃度成分の妨害が生じる。これに対し同法では上述の特徴を生かし、高濃度成分はSPIを用いてある程度感度を抑えて網羅的に測定しつつ、低濃度成分はREMPIを用いて高濃度成分の妨害なく選択的に検出する。焙煎過程の匂い成分の濃度は刻々と変化するが、本手法により一度の測定で多くの情報を獲得できる。また非走査型のTOF-MSでは、単位時間当たりのマススペクトルの表示回数が多いほど試料のロスなく高感度に検出できる。近年のTOF-MSの発展は目覚ましく、超高繰り返し測定が可能小型TOF-MSも開発されている³⁾。

3 レトロネーザルアロマの分析

口から鼻に抜けるレトロネーザルアロマの分析は、オルソネーザルアロマの分析と比較して考慮すべき点が増える。例えば、咀嚼や嚥下^{そしゃく えんげ}といった食事時の行動、あるいは唾液なども考慮した評価が必要となる。レトロネーザルアロマの分析は、模擬的な咀嚼装置を用いた測定と、被験者の鼻からの実際の呼気の測定の両方が行われている。模擬装置を用いた匂い成分の気化挙動の解析例は以前から報告されており、グレープ飲料に対する合成唾液や油の有無、温度変化やせん断した場合などでの成分の気化挙動が検討されている⁴⁾。

Hayashiらは咀嚼シミュレーターを接続したプロトン移動反応質量分析法 (proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS) を用いて、咀嚼強度や咀嚼回数、唾液条件によりアロマ成分がどのように放出されるか検証している⁵⁾。ビーフパテをモデル食品とした結果では、匂い成分の放出挙動は三つに大別された (咀嚼開始とともに急速に増加しその後減少する成分、咀嚼時に徐々に増加し嚥下前後で急激に増加する成分、およびそれらの中間的な挙動を示す成分)。また、年配の方々を意識した合成唾液を用いた実験では、唾液流量の減少により香りの感覚が弱くなる可能性が示されている。

慣れ親しんだ食品としてフレンチフライを試料とした大気圧化学イオン化質量分析法 (atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, APCI-MS) による匂い成分の放出挙動も測定されている⁶⁾。動的ヘッドスペース法を用いた実験では、油で揚げたものよりも過熱水蒸気で調理された方が成分の放出が遅くなること、また塩を振りかけることでガスの放出が早くなることが示されている。レトロネーザルアロマ分析では、揚げ時間の増加により成分の最大放出量が増加することが報告されている。

呼気中の匂い成分を測定する場合、咀嚼や嚥下だけでなく、呼吸の影響も考慮した分析・解析が重要となる。硬さの異なるホエイプロテインゲルの嚥下前後のPTR-MS測定⁷⁾では、被験者により嚥下前後のレトロネーザルアロマの増減パターンは異なるものの、飲み込むまでの経時変化の結果では、やはり硬いサンプルの方が最大

濃度に達するまでに時間を要した。また柔らかいサンプルでは噛み始めてから最初の5秒までに検出される成分量が明らかに多く、匂いの刺激は咀嚼時の匂い成分の放出量と放出速度（すなわちファーストインプレッション）が重要とのことである。現代人は硬いものを食べなくなり顎が小さくなっていると言われるが、昔に比べて食べた瞬間の香りを強烈に感じているのかもしれない。

呼吸ごとのレトロネーザルアロマ測定では、呼吸法を統一した（文字通り息びつりの）条件での測定が望まれる。しかし、呼吸や咀嚼、嚥下を指定された条件で行うことは案外難しいかもしれない。異なる被験者ではどうしても個人差が生じるだろう。Szymańskaらは飲料を口に含んでからの呼吸・嚥下条件をいくつか指定し、PTR-MSにより得られた呼気成分の経時変化の解析方法を提案している⁸⁾。経時変化の面積値や嚥下前後での信号強度の最大値、信号強度が最大値からある割合まで減少するのに要する時間などのパラメーターを設定し、被験者ごとの個人差を小さくするための実験条件を提示している。複数のレトロネーザルアロマのリアルタイム分析結果を統合して取り扱うことができるため、匂い成分の挙動の詳細な分析・評価が実現できる。

4 おわりに

食品の匂いは、成分がどのような食材に含まれて（包まれて）いるかやどのように調理されたかでも変わってくる。また、生鮮食品であれば鮮度で匂いがどう変わるか、加工食品ならどのように加工したら香りのよい食品となるか、などが有用な情報になりうる。これまでの研究の多くはあくまで匂い成分の分析であり、実際に人が匂いとして感じる感覚⁹⁾との相関についてはさらに検証が必要である。

本稿は咀嚼・嚥下を常に意識しながら執筆した。各種タイミングを指定された被験者は香りを楽しんでいただろうか？匂いをコントロールすることで幸福感を満たし

つつ食欲を抑えられないだろうか？などとあれこれ考えていたせいで、いつも空腹感に苛まれてしまった。拙筆をお詫びするとともに、これ以上食欲が増さないうちに本稿を閉じたいと思う。

文 献

- 1) 中谷将也, 花井陽介, 中尾厚夫: “おいしさの科学とフードテック最前線”, p. 69 (2022), (シーエムシー出版).
- 2) J. Heide, S. Ehlert, T. Kozirowski, C. P. Rüger, A. Walte, R. Zimmermann: *Analyst*, **147**, 3662 (2022).
- 3) K. Yoshinaga, N. V. Hao, T. Imasaka, T. Imasaka: *Anal. Chim. Acta*, **1203**, 339673 (2022).
- 4) D. D. Roberts, T. E. Acree: *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2179 (1995).
- 5) K. Hayashi, Y. Nakada, E. Sémon, C. Salles: *Molecules*, **27**, 3259 (2022).
- 6) W. A. M. van Loon, J. P. H. Linssen, A. E. M. Boelrijk, M. J. M. Burgering, A. G. J. Voragen: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 6438 (2005).
- 7) M. Mestres, N. Moran, A. Jordan, A. Buettner: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 403 (2005).
- 8) E. Szymańska, P. A. Brown, A. Ziere, S. Martins, M. Batenburg, F. J. M. Harren, L. M. C. Buydens: *Anal. Chem.*, **87**, 10338 (2015).
- 9) S. C. King, H. L. Meiselman: *Food. Qual. Prefer.*, **21**, 168 (2010).



内村 智博 (Tomohiro UCHIMURA)

福井大学学術研究院工学系部門材料開発工学講座 (〒910-8507 福井県福井市文京3-9-1). 九州大学大学院工学研究科化学システム工学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》エマルジョンの質量分析、ご飯の匂いの分析。《主な著書》“基礎から学ぶ機器分析化学”, (分担執筆), (化学同人)。《趣味》散歩。
E-mail: uchimura@matse.u-fukui.ac.jp

『ぶんせき』再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました。2011年から2020年まで、10年間分の〈ミニファイル〉の記事が詰まっています。

下記10章からなり、それぞれ12から14の話題が集められています。

1. 実験器具に用いられる素材の特徴, 2. 分析がかかわる資格, 3. 顕微鏡と画像データ処理, 4. 最新のweb文献検索データベース, 5. ポータブル型分析装置, 6. 分析化学と材料物性, 7. 分析化学者のための多変量解析入門, 8. 土壌分析, 9. サンプリング, 10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用方法。

本書はアマゾンオンデマンド出版サービスを利用して出版した書籍ですので、書店には並びません。アマゾンサイトからのネット注文のみとなりますので、ご注意ください。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。