ごま油香気成分の GC データの多変量解析

中田 勇二^{*1}・林 寿一^{*1}・下田 満哉^{*2}・箴島 豊^{*2}

^{*1} 味の素(株)食品総合研究所 (〒230-0053 横浜市鶴見区大黒町 7-41)

^{*2} 九州大学農学部食糧化学工学科 (〒812-0053 福岡市東区箱崎六丁目 10-1)

Multivariate Analysis of GC Data of Volatiles in Sesame Seed Oil

Yuji NAKADA^{*1}, Juichi HAYASHI^{*1}, Mitsuya SHIMODA^{*2}, and Yutaka OSAJIMA^{*2}

^{*1} Food Research & Development Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.

(7-41, Daikoku-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230-0053)

^{*2} Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Kyushu University

(6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-0053)

Abstract : In the manufacture of sesame seed oil, sesame seeds are roasted by various methods with the consequent emission of the characteristic roast-flavor. Roasting is the key step in sesame seed oil manufacture since it is the primary determinant of flavor quality and intensity. The effects of fire blast-roasting and far infrared radiation-roasting on the formation of volatile flavor compounds in sesame seed oil were examined in this study. Volatile compounds were separated from sesame seed oil by steam distillation under reduced pressure and adsorptive column concentration and analysed by GC and GC-MS. Quantitative GC data for 37 volatiles of 29 sesame seed oil samples were examined by principal components analysis (PCA). The first principal component (PC1) 47.5% and PC2 14.3% of variance in the GC data. Two oils from fire blast-roasted sesame seeds and far infrared radiation-roasted sesame seeds could be distinguished each other on PC1 and PC2 scatter diagrams. Individual oil could be plotted as a function of roasting degree. Factor loadings in PCA indicated 15 volatiles to increase roasting degree for fire blast-roasted oils, but 11 volatiles to each increase with roasting degree of far infrared radiation-roasted oils.

Key words : sesame seed oil, volatiles, roasting

1 緒 言

ごま油の香気特性は、ごま種子の品質はもとより、種々の製造工程に大きく影響される。特に、ごま油の品質を制御する上で焙煎は最も重要な工程となっている。現在、ごま油の異臭及び劣化臭の検出のみならず、香りの総合評価は熟練者の官能評価によって行われている。官能評価結果に基づく、品質管理体制の構築並びに製造条件の制御は非常に困難であるが、重要な課題となっている。

焙煎ごま種子並びにごま油の香気成分に関しては従来より研究が行われている。しかしながら、未だ極めて限られた情報しか得られていないことから、最近著者らは減圧水蒸気蒸留法とカラム濃縮法の組み合わせにより香気濃縮物を調製し、ガスクロマトグラフィー(GC 分析)及び GC 直結質量分析 (GC-MS 法)を行うとともに、

GC におい嗅ぎ法によりごま油の特徴香気成分の検索を行った¹⁾。その結果、同定された 147 成分の内チアゾール類 3 成分、ピラジン類 4 成分、ピロール誘導体 2 成分、ピリジン及びフラン誘導体各 1 成分が、ごま油の特徴的香りを有することを明らかにした。

以上のように、ごま油の特徴香成分を明らかにすることができたものの、コーヒーの香りと同様に、ごま油の香りも焙煎工程で生じる膨大な数の香気成分により発現されると考えられる。従って、品質特性の異なる多数のごま油の香りを少数成分の増減に帰することは不可能と考えた。

本報では、様々なフレーバー特性をもつ市販ごま油並びに試作ごま油を試料として、その GC データに主成分分析法を適用することにより試料の特徴付けを行った。

連絡者：中田勇二

2 実験方法

2.1 試料

前報²⁾と同じフレーバーの異なる29種類のごま油を用いた。即ち、市販品として6社9銘柄を購入し(No. A1~A9), 試作品は、熱風焙煎により得られた7サンプル(No. B1~B7)及び遠赤外線焙煎により得られた13サンプル(No. C1~C13)であり、焙煎温度並びに焙煎時間等の条件が異なることから、フレーバーにそれぞれ異なった特徴を有する。

2.2 香気濃縮物の調製

香気濃縮物の調製はほぼ既法¹⁾に従って行った。即ち、ごま油100 mlに対し脱イオン水約300 mlを加え、50℃, 70 mmHgにおいて1時間蒸留を行い、蒸留液約100 mlを得た。次いで、この蒸留液をポーラスポリマービーズ(Porapak Q) 15 mlを充填した香気成分吸着用カラム($\phi 2 \times 10$ cm)に流し、香気成分を吸着させた。脱イオン水10 mlでカラムを洗浄後、エーテル60 mlで香気成分を抽出した。このエーテル抽出液に内標準として3-phenyl-1-propanolをごま油に対し100 ppbとなるように添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。最後に、常法により約0.1 mlまで濃縮し、香気成分濃縮物とした。

2.3 GC法並びにGC-MS法

GC分析には、島津GC-14A型(水素炎イオン化検出器付)を使用した。カラムはJ&W Scientific社製のDB-Wax(0.25 mm i.d. $\times$ 60 m, 膜厚0.25 μ m)を用いた。カラム温度は50℃から230℃まで3℃/minの割合で昇温した。キャリアガスはヘリウム(線速度22

cm/sec)を用いた。なお、ピーク面積は島津クロマトパックC-R3Aにより求めた。GC-MS分析には、日本電子Automass 50型を使用した。カラム並びにキャリアガスはGC法と同様のものを用いた。イオン源温度は200℃, イオン化電圧は70 eVでマスペクトルの測定を行った。成分の同定は主としてマスペクトルおよびKovats Index (KI値)の標準物質との一致により行った。

2.4 GCデータの解析

ごま油の香りに関する情報は、アロマグラム即ち多数のGCピークの定量値の総体として得られる。そこで多数のごま油サンプルに関するピーク定量値間の相関関係に基づいて、各ごま油のアロマグラム、即ち香気特性を少数の総合特性値に要約するために主成分分析法を適用した。本解析は、エクセル統計を使用してMacintosh 6100/60 AV上で行った。

3 結果および考察

3.1 ごま油香気成分の分析

減圧水蒸気蒸留法とカラム濃縮法の組み合わせにより香気濃縮物を調製し、GC分析及びGC-MS分析に供した。Fig. 1に標準的なガスクロマトグラムを示す。

このごま油の香気成分の合計濃度は約12 ppmであり、定量可能な171成分中ピラジン類25種、ピリジンアミン類2種、ピリジン類9種、ピロール類16種、ピラゾール類2種、チオフェン類3種、チアゾール類11種、チオール類2種、ジスルフィド類1種、フラン及びフラノン類10種、炭化水素類12種、エステル類2種、アルデヒド類14種、ケトン類7種、アルコール類6

Fig. 1 One Chromatogram of flavor concentrate from sesame seed oil sample.
KI : Kovats Index
i.s. : 3-phenyl-1-propanol

種、フェノール類9種、脂肪酸類5種を含む147成分を同定あるいは推定することができた。さらに、GCにおいて嗅ぎ法によりごま油の特徴香気成分として、1-(5-methyl-2-furyl)-1-propanone, 3-formylthiophene, 2-propyl-4-methylthiazole, 2-ethyl-4-methyl-1H-pyrrole, 2-ethyl-6-methylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine, 4,5-dimethylisothiazole, 4,5-dimethylthiazole, 2,6-diethylpyrazine, 2-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, 1-(2-pyridinyl)ethanone, 1-(1-methyl-1H-pyrrole-2-yl)ethanone の12成分を明らかにした¹⁾。

3・2 主成分分析によるGCデータの解析

主成分分析に供するデータセットを作成する為に、GC分析により得られたピークのうち濃度が低く定量性に劣ると考えられたものを先ず除外し、これまでの報告^{2)~9)}からごま油の香りに寄与していると考えられた成分を中心に37成分を抽出した。

Table 1は個々の香気成分の成分総量に占める割合(相対パーセント濃度)を示しており、29サンプル間の最小値、最大値、平均値、変動係数を求めたものである。比較的濃度の高い成分として、ethanol, 2-methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, benzaldehyde, guaiacol, 1-(2,4-dimethylphenyl) ethanone を挙げることができる。又、変動係数の大きな成分、即ちサンプル間の変動が大きいことから、サンプル間の香気特性の違いに寄与していると考えられる成分として ethanol, pentanal, hexanal, 2-propylpyrazine, 3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one, (E,E)-2,4-decadienal, guaiacol, n-dodecanol 等が認められた。逆に変動係数の小さい成分、即ち、本報で抽出した37成分の中ではサンプル間の香気特性の違いにはあまり寄与していないと考えられる成分として、2,5-dimethylpyrazine, ethylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine 等が認められた。

以上のデータの相関行列から主成分分析を行った結果、第一主成分に全情報の47.3%、第二主成分に14.5%が要約され、第一、第二主成分の累計では61.8%に達した。第三主成分以下は、寄与率が低くその主成分スコアから客観的な意味を汲み取ることが出来なかった。

Fig. 2は29サンプルの主成分得点の散布図であるが、この散布状態から29サンプルは8つのグループに分けられ、次のように解釈することができた。すなわち、グループIにはC7, C10, C11, C12, C13が、グループIIにはA2, C8が、グループIIIにはC2, C6が、グループIVにはC3, C4, C5, C9が、グループVにはC1が含まれ、遠赤外線焙煎による試作品はすべてこれらI~Vのグループに属することが明らかとなった。一

Fig. 2 Scattergram of 29 sesame seed oil samples on the first principal component (Z1) and the second principal component (Z2).

● : commercial products
○ : fire blast-roasted samples
□ : far infrared radiation-roasted samples

方、グループVIにはA3が、グループVIIにはA1, A4, A9, B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7が、グループVIIIにはA5, A6, A7, A8が含まれたが、これらのサンプルはすべて熱風焙煎によるものであった。このように焙煎方法の違いにより、各サンプルが主成分得点の散布図上で明瞭に区別されたことは、香気成分の濃縮方法、分析方法、解析に供した香気成分の選択基準さらには主成分分析による解析が何れも適切であったことを示唆するものである。遠赤外線焙煎による試作品の中で焙煎強度の弱いものはグループIに属し、焙煎強度が強くなるにつれてグループIII, II, IV, Vとシフトし、グループVに最も焙煎強度の強いサンプルが含まれた。熱風焙煎による試作品は全てグループVIIに含まれたが、焙煎強度の弱いものは原点側へ、強いものは第一主成分の正の方向へシフトし散布される傾向が認められた。各サンプルのフレーバーに関する官能評価結果と本解析結果との詳細な関連については、現在別稿を準備中である。各香気成分の主成分負荷量の散布図をFig. 3に示す。

Fig. 2の主成分得点の散布図とFig. 3の主成分負荷量の散布図を比較することにより、遠赤外線焙煎では熱風焙煎に比べて ethanol(1), pentanal(2), hexanal(3), heptanal(4), 2-pentylfuran(5), 2,5-dimethylpyrazine(8), 2,3-dimethylpyrazine(11), 2-ethyl-5-methylpyrazine(13), trimethylpyrazine(14), 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine(15), isopropenylpyrazine(20)等11成分の相対濃度が高いことが明らかになった。さらに、入力データを詳細に検討することにより焙煎強度が強いほど heptanal(4), 2,5-dimethylpyrazine(8), 2-ethyl-5-methylpyrazine(13), trimethylpyrazine(14)の相対濃度が増大する一方、ethanol

(1), pentanal(2), hexanal(3), 2-pentylfuran(5), 2,3-dimethylpyrazine (11), 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine(15), isopropenylpyrazine(20), 1-(2,4-dimethylphenyl)ethanone (35), 1H-pyrrole-2-carboxaldehyde(37) は焙煎強度が弱いほど増大することが明らかになった。即ち、遠赤外線焙煎では焙煎強度により増大する香気成分の種類に違いが認められた。一方、熱風焙煎では、焙煎強度が強いほど、2,4-dimethylthia-

hyde(37) は焙煎強度が弱いほど増大することが明らかになった。即ち、遠赤外線焙煎では焙煎強度により増大する香気成分の種類に違いが認められた。一方、熱風焙煎では、焙煎強度が強いほど、2,4-dimethylthia-

Table 1 Quantitative values of flavor compounds in 29 sesame seed oil samples.

No.	Peak No.	Compounds	K.I.*1	Min.*2	Max.*3	Ave.*4	C.V.*5
1	3	ethanol	932	0	12.96	2.61	119.9
2	7	pentanal	984	0.13	3.56	1.14	85.7
3	9	hexanal	1086	0.35	5.14	1.99	57.7
4	22	heptanal	1186	0.03	0.15	0.09	31.6
5	33	2-pentylfuran	1228	0.10	0.66	0.29	40.7
6	40	2-methylpyrazine	1271	1.76	15.15	6.91	51.7
7	43	2,4-dimethylthiazole	1285	0.16	0.67	0.35	33.7
8	50	2,5-dimethylpyrazine	1329	4.11	9.01	6.86	17.1
9	51	2,6-dimethylpyrazine	1334	0.93	4.38	2.71	37.9
10	52	ethylpyrazine	1338	0.73	2.18	1.47	24.7
11	53	2,3-dimethylpyrazine	1352	0.96	2.47	1.52	20.6
12	59	2-ethyl-6-methylpyrazine	1390	0.72	2.42	1.59	26.7
13	61	2-ethyl-5-methylpyrazine	1397	0	2.27	1.58	27.6
14	64	trimethylpyrazine	1410	1.83	4.33	3.37	15.9
15	70	3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine	1449	1.39	5.00	2.97	26.2
16	73	2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1462	0.36	1.46	0.89	26.4
17	77	2-ethenyl-6-methylpyrazine	1490	0	0.86	0.46	39.0
18	85	benzaldehyde	1512	0.57	5.03	2.21	44.8
19	87	(E)-2-nonenal	1528	0	0.70	0.36	53.2
20	90	isopropenylpyrazine	1543	0.16	0.94	0.54	37.4
21	95	5-methyl-2-furfural	1574	0	2.04	1.08	53.2
22	96	2-propylpyrazine	1578	0.07	0.81	0.38	58.8
23	98	3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one	1617	0	1.05	0.40	66.3
24	103	2-acethylpyrazine	1627	0.11	1.67	0.71	53.3
25	104	4-pyridinyl acetate	1643	0.00	0.29	0.17	33.5
26	105	1-phenyl-ethanone	1651	0.28	2.15	0.76	49.7
27	107	furfuryl alcohol	1664	0.45	3.61	1.73	53.0
28	109	1-(5-methyl-2-furanyl)-1-propanone	1686	0	0.25	0.15	34.0
29	112	3-formylthiophene	1693	0	0.59	0.35	48.1
30	114	2-propyl-4-methylthiazole	1695	0.13	1.39	0.83	48.6
31	118	unknown	1726	0.10	1.31	0.73	47.9
32	122	(E, Z)-2, 4-decadienal	1766	0	0.28	0.16	38.7
33	129	(E, E)-2, 4-decadienal	1811	0	1.92	0.84	63.9
34	137	guaiacol	1846	0.36	5.82	2.67	61.2
35	140	1-(2,4-dimethylphenyl) ethanone	1861	1.13	10.57	3.97	54.5
36	152	n-dodecanol	1977	0	0.53	0.23	61.7
37	157	1 H-pyrrole-2-carboxaldehyde	2030	0.19	1.59	0.72	44.7

*1 Kovats index

*2 Minimum Value

*3 Maximum Value

*4 Average Value

*5 Coefficient of Variation

Fig. 3 Scattergram of factor loadings in the principal component analysis on 37 volatile compounds.

□ : volatile compounds

zole(7), 2-ethyl-6-methylpyrazine(12), (E)-2-nonenal (19), 5-methyl-2-furfural (21), 2-propylpyrazine(22), 3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one(23), 2-acetylpyrazine(24), 4-pyridinylacetate(25), furfuryl alcohol (27), 1-(5-methyl-2-furanyl)-1-propanone(28), 3-formylthiophene(29), 2-propyl-4-methylthiazole(30), (E,Z)-2,4-decadienal (32), guaiaicol(34), n-dodecanol(36)等の相対濃度が増大することが明らかとなった。熱風焙煎においては遠赤外線焙煎とは異なり焙煎度合により増大する香気成分の種類に違いが認められず、焙煎強度との間には全成分ほぼ同じ割合で濃度の増減が認められた。以上述べたように、遠赤外線焙煎では、低沸点のアルデヒド類やピラジン類の生成が促進されたが、これは遠赤外線により焙煎されたごま油は軽やかな香気を呈すること²⁾と一致するものであった。さらに遠赤外線焙煎では、焙煎強度により増強される香気成分の種類が変化することが明らかとなったが、これは遠赤外線焙煎された製品ではその香気特性が焙煎強度に対して直線的に変化するのではないことを明示するものである。一方、熱風焙煎は遠赤外線焙煎に比べて高沸点のピラジン類、アルデヒド類及びアルコール類の生成が促進されるのみならず、チアゾール類、ピリジン誘導体、フラン誘導体、チオフェン類及びフェノール誘導体もその生成が促進されることが明らかとなった。このことは、遠赤外線焙煎品に比べて熱風焙煎品の方が香りは力強く、さらに焙煎強度により増強される香気成分の種類が限定されることから、その香気特性は焙煎強度に対して直線的に変化することを示している。

4 総 括

フレーバーの異なるごま油 29 種類の GC データに、主成分分析法を適用した。GC 分析及び GC-MS 分析の為の香気濃縮物は、減圧水蒸気蒸留法とカラム濃縮法の組み合わせにより調製された。分離同定された多数の香気成分から、定量性に劣る成分を先ず除外し、ごま油のフレーバーに寄与していると考えられる 37 成分を抽出し、各成分の相対ピーク面積 (%) を主成分分析入力データとした。主成分分析の結果、29 サンプルは 8 グループに分けて、意味付けることが可能であった。熱風焙煎サンプルにおいては、焙煎強度により 15 成分が大幅に、しかも同様の傾向を示しながら増減し、遠赤外線焙煎サンプルでは 11 成分の組成比が変動し、増加する成分の種類が焙煎強度により変化することが明らかとなった。

(受付: 1997 年 9 月 11 日, 受理: 1997 年 12 月 25 日)

文 献

- 1) M. Shimoda, H. Shiratsuchi, Y. Nakada, Y. Wu, Y. Osajima, *J. Agric. Food. Chem.*, **44**, 3909(1996).
- 2) 中田勇二, 下田満哉, 筏島 豊, 日食工 (投稿中).
- 3) 木下精子, 山西 貞, 農化, **47**, 737 (1973).
- 4) C.H. Manley, P.P. Vallon, R.E. Erickson, *J. Food. Sci.*, **39**, 73 (1974).
- 5) Mervat M.S., S. Kinoshita, T. Yamashita, *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 973 (1975).
- 6) M.A. Soliman, Abd Alla A. El-Sawy, H.M. Fadel, F. Osman, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 523 (1985).
- 7) 竹井よう子, 日本家政学会誌, **39**, 803 (1988).
- 8) 西村修, 増田秀樹, 三原 智, 香料, **165**, 91 (1990).
- 9) 竹井よう子, 福田靖子, 調理科学, **24**, 10 (1991).

[報文] n -アルキルキシロシド, キシロビオシド及び キシロトリオシドの界面活性, 抗菌性及び生分解性

松村 秀一*¹・安藤誠一郎*¹・戸嶋 一敦*¹・河田 和雄*²

*¹ 慶應義塾大学理工学部 (〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

*² 北里大学理学部 (〒228-8555 相模原市北里 1-15-1)

炭素数 8, 10 及び 12 のアルキル鎖を有するキシロシド, キシロビオシド及びキシロトリオシドなどのアルキルオリゴキシロシドについて界面活性, 生分解性及び抗菌活性の比較を行った。その結果, アルキル β -D-キシロビオシドは試験を行ったアルキルオリゴキシロシドの中で界面活性剤として最も優れた物理化学的性質を示した。 β -アノマー体は相当する α -アノマー体に比べて優れた界面活性を示す傾向が認められた。試験を行ったすべてのアルキルオリゴキシロシドは易分解性であった。 n -ドデシルキシロビオシドは弱い抗菌性を示し, それは従来のエトキシ化アルコールと同等であった。

(連絡者: 松村秀一) Vol. 47, No. 3, 247 (1998)

[報文] ごま油香気成分の GC データの多変量解析

中田 勇二*¹・林 寿一*¹・下田 満哉*²・箆島 豊*²

*¹ 味の素(株)食品総合研究所 (〒230-0053 横浜市鶴見区大黒町 7-41)

*² 九州大学農学部食糧化学工学科 (〒812-0053 福岡市東区箱崎六丁目 10-1)

ごま油製造時に特徴的なロースト香をだす為に種々の技術を用いて焙煎を行っている。香りの質や強度に大きな影響を及ぼすことから, 焙煎はごま油製造工程中で最も重要である。本報では, ごま種子を熱風及び遠赤外線で焙煎した時の揮発性香気成分の組成に及ぼす影響について検討を行った。減圧水蒸気蒸留法とカラム濃縮法を組み合わせることにより, ごま油から揮発性成分を分離し, GC 並びに GC-MS で分析を行った。ごま油サンプル 29 種類の 37 揮発性成分の GC 定量値を主成分分析に供した。GC 定量値の 47.5% が第 1 主成分に, 14.3% が第 2 主成分に要約された。熱風焙煎と遠赤外線焙煎の 2 方法により得られたごま油は, 第 1 主成分と第 2 主成分からなる散布図上で識別が可能であり, 個々のごま油についても焙煎強度に応じてプロットすることが可能であった。熱風焙煎ごま油は焙煎強度の増加により, 15 成分がほとんど同じ割合で増加し, 遠赤外線焙煎ごま油は焙煎強度の増加により, 11 成分が別々に増加することが主成分負荷量から明らかとなった。

(連絡者: 中田勇二) Vol. 47, No. 3, 257 (1998)