ラ・フランスパウダーおよびラ・フランスエッセンス香料の開発

飛 塚 幸 喜*

山形県工業技術センター

Development of New Food Materials Based on La France Pear Flavor
— Development of “La France powder” and “La France essence” —

Koki Tobitsuka*

Yamagata Research Institute of Technology, 2-2-1 Matsuei, Yamagata, Yamagata 990-2473

La France pear is one of the most popular European pears in Japan. Its typical charms include the fine aroma and the smooth texture. In Japan, Yamagata prefecture is one of the major La France pear-producing areas. To promote new local specialty processed foods and drinks in the Yamagata district, we developed two new food materials made from La France pear. One is a powdered material, “La France powder”, and the other is a liquid material, “La France essence”. Their beneficial characteristics include their natural and fine aroma. They are currently being utilized in the development of many new processed foods, drinks, etc. In this context, an overview of their development and examples of their applications are presented. (Accepted Jan. 18, 2013)

Keywords : La France, flavor, aroma, powder, essence**キーワード** : ラ・フランス, フレーバー, パウダー, エッセンス, 香料

1. はじめに

地域の農林水産物にさらなる付加価値を付与すること。これは、我々のような食品系の公設試験研究機関に課せられた全国共通の課題といってもよいだろう。山形県は果実、畜産物、水稻、野菜など様々な産物に恵まれた県であるが、なかでも果実はサクランボ、西洋ナシ、ブドウ、リンゴ、モモなど全国有数の収穫量を誇るものが数多い。これらのうちサクランボと西洋ナシ（ラ・フランス）は全国シェアが7割前後にものぼり、本県を代表する果実となっている。

筆者は、ラ・フランスの香りや加工技術などに関する研究に長年取り組んでおり、これらの研究を基に新しい食品素材「ラ・フランスパウダー」および「ラ・フランスエッセンス香料」の開発研究を行ってきた。これらの研究成果は既に、企業への技術移転ならびに企業による商品化に成功しており、本県の食品産業振興に多少なりとも寄与しているものと自負している。研究内容の詳細は、これまでに発表した論文等^{1)~3)5)~13)}をご参照いただくこととし、本総

説ではこれら新素材開発の概要および活用事例について紹介する。

2. ラ・フランスパウダー

2.1. ラ・フランスの魅力「香り」について

ラ・フランスはもともとバートレットの受粉樹として植えられていたものであるが、生食での美味しさが評価されるようになり、現在では西洋ナシの主力品種となっている。ラ・フランスは別名「バター・ペア」ともよばれることからわかるように、上品な芳香ととろけるように滑らかな舌触りが特徴の果実である。このラ・フランスの「香り」であるが、西洋ナシはそれほどメジャーな果物ではないからか、これに関する研究報告は世界的にも少ない。そこで筆者は、ガスクロマトグラフ質量分析によるラ・フランス果実香気成分の同定ならびに AEDA (aroma extract dilution analysis) による各香気成分の香気寄与度の解析を行い、ラ・フランス果実香の鍵となる成分を初めて明らかにした¹⁾。果実様の甘い香りの酢酸エステル類と、フレッシュなみどりの香りのアルコールやアルデヒドなどがある比率で混ざり合うことによりラ・フランス独特の香りが形成される。なかでも酢酸ヘキシルと酢酸ブチルの2成分がとく

〒990-2473 山形県山形市松栄 2-2-1

* 連絡先 (Corresponding author), tobitsukako@pref.yamagata.jp

図1 ラ・フランス香のアロマグラム

に香りに強く寄与することが明らかとなった。図1にラ・フランス香のアロマグラムを示した。Flavor Dilution factor が大きいほど香りに対する寄与度が高いことを示す。

さらに、ラ・フランスと他品種の西洋ナシ9種の香気成分（ヘッドスペースガス組成）を比較したところ、品種により香気成分の構成比、含有量とも大きく異なることがわかった¹⁾。これらのうち、ラ・フランスと古くから親しまれてきた品種であるバートレットとを比較してみると、バートレットでは酢酸エチルが最も多くの割合（約28%）を占め、2番目が酢酸ブチル（約15%）であるのに対して、ラ・フランスでは酢酸ヘキシル（約57%）と酢酸ブチル（約31%）の2成分が全体の9割近くを占め、酢酸エチルはわずか3%程度にすぎなかった（図2）。またラ・フランスの香気成分濃度はバートレットの5倍以上（GCピーク面積比）も高かった。以上のことから、ラ・フランスはバートレットとは異なる独特の強い芳香を有することがわかる。

2.2. ラ・フランスパウダーの開発

ラ・フランス果実はリンゴなどとは異なり長期間保存することができない。一方、ラ・フランスを加工食品の原料として用いる場合には、これを年間通して安定的に供給することが望ましい。そこで筆者は、ラ・フランスの魅力である「香り」はそのままに、果実をそのまま丸ごと粉末状に加工した新しい食品素材「ラ・フランスパウダー」の開発に取り組んだ。果実を粉末状に加工することにより、保存性の向上はもちろん、様々な加工食品に添加することが可能となり用途の拡大も期待できる。

優れた品質のラ・フランスパウダーを調製するためには、糖類を多く含む果実を潮解性の低いサラサラの粉体に加工するための賦形剤の選択や、乾燥工程における香気成分の

図2 ラ・フランスとバートレットの香気成分構成比

■, ラ・フランス; □, バートレット

揮散を抑制するための工夫が重要なポイントとなる。

ラ・フランス果実の粉末化加工には環状オリゴ糖の一種であるシクロデキストリン（以下CD）を使用することとし、果実の粉末化にかかる様々な検討を行った²⁾。CDはブドウ糖が6から8個、環状に α -1,4グリコシド結合したもので、分子の空洞内に種々の低分子化合物（香り分子など）を包接する特異な性質をもつ。CDは食品素材として広く用いられており、この特性を利用してチューブ入りねりワサビ、おろししょうが、おろしにんにく等の香りの保持などにも用いられている。

CDを添加することにより、ラ・フランスパウダーの香気成分保持率は飛躍的に向上する。実験室における試験では、ラ・フランスの最も重要な香気成分である酢酸ヘキシル、酢酸ブチルとも、その9割前後がラ・フランスパウダーに保持された。これらがCDの空洞内部に包接されていることは、¹H-NMR分析による構造解析により確認した²⁾。図3に α -CDと酢酸ブチルおよび酢酸ヘキシルとの複合体のROESYスペクトルを示した。CD空洞の内側に位置する3, 5位のプロトンとの間に交差ピークが観察された。なお、CD以外のデキストリンで同様の粉末化試験を行ったところ、酢酸ヘキシルおよび酢酸ブチルの保持率は5割以下であった。

ラ・フランスパウダーは乾燥状態では香気成分を解離しないためほとんど無臭である。これが水または唾液などに

図 3 CD-エステル複合体の ROESY スペクトル
(a) α -CD-酢酸ブチル複合体, (b) α -CD-酢酸ヘキシル複合体

図 4 ラ・フランスパウダー
左：ラ・フランスパウダー，右：製品の外観
(日東ベスト株式会社提供)

懸濁されると香気成分が解離してはじめて香りを放つようになる。また水溶液中でも CD と香気成分とは相互作用するため、香気成分は水相から気相へゆっくりと移動する。これは香りを徐放するということであり、食品中での香りの持続性の観点から望ましい性質といえる。

現在、ラ・フランスパウダーは、業務用の食品素材とし

図 5 ラ・フランスパウダーを使用した菓子の例
(株式会社杵屋本店提供)

図 6 ラ・フランスパウダーが配合された化粧品
(日東ベスト株式会社提供)

て山形県内の企業により製造、販売されている。図 4 にラ・フランスパウダーの外観を示す。またラ・フランスパウダーを原料に使用した商品（主に菓子類）もこれまで数多くの企業から販売されており、商品数は延べにして数十アイテムにのぼる。その一例を図 5 に示す。また食品用途

表 1 ラ・フランス果汁、凝縮水および凝縮水の凍結濃縮液の
香気成分濃度

	果汁	凝縮水	凝縮水の凍結濃縮液	
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	回収率(%)
1-Butanol	21.8	25.6	276.3	93.5
Butyl acetate	13.6	1.4	15.1	91.6
Butylaldehyde	<1	<1	2.1	—
Ethyl acetate	13.6	2.7	27.2	86.7
1-Hexanol	2.3	2.4	26.8	95.8
Hexyl acetate	10.3	2.0	20.2	88.4
Hexylaldehyde	<1	<1	3.0	—
2-Methyl-1-butanol	<1	<1	7.4	—
2-Methyl-1-propanol	<1	<1	6.1	—
1-Pentanol	<1	<1	<1	—
Pentyl acetate	<1	<1	<1	—
1-Propanol	5.3	6.3	69.8	95.6

以外のユニークな活用例として化粧水などにも使用されている⁴⁾ (図 6)。

3. ラ・フランスエッセンス香料

3.1. 開発の動機

2で述べたラ・フランスパウダーは、その自然な香りと味が好評で、これまで数多くの新商品開発に活用されてきた。この取り組みをとおして、天然果実由来の自然な香りが消費者に好まれること、またこれを備えた食品素材に対する企業ニーズが高いことを強く認識した。

そこで筆者らは研究をさらに発展させ、ラ・フランスから純粋な香り成分（エッセンス）のみを採取し、これを液体状の香料素材として活用することを考えた。ラ・フランスパウダーは果実を丸ごと粉末化しているため、繊維質など水に溶けない成分を含むが、水に溶ける液体状の素材を新たに開発すればさらに用途が広がると考えたからである。また食の安全、安心への関心が以前にも増して高まっている昨今、天然物由来の香り素材は消費者に訴求するとも考えられる。

しかし、ラ・フランス果実から産業規模で香り成分を採取するのは技術的には難しい作業である。なぜなら、レモンやグレープフルーツなどの柑橘類では果皮を圧搾することにより香り成分を多く含む精油を容易に得られるのに対し、ラ・フランスなど柑橘類以外の果実ではこの手法は適用できないためである。ラ・フランス果実の香り成分は主に果肉に含まれ、含有量の多い成分（酢酸ヘキシル）でも、果肉中での濃度は高々 10mg/kg 前後である。よって「ラ・フランスエッセンス」の開発には、果肉中に低濃度で存在する香り成分を効率よく濃縮するための技術開発が鍵となる。

3.2. 香り成分の濃縮技術

香り成分の濃縮には、蒸留、凍結濃縮、カラムクロマト

グラフィー、溶媒抽出および膜分離など様々な手法が考えられるが、加熱操作により香り成分が変質する可能性があることを考慮すると、濃縮は非加熱の手法であることが望ましい。また将来の実用化を考えると、産業規模にまでスケールアップしやすい手法であることもまた重要である。これらのことを勘案して、筆者らは凍結濃縮および膜分離に着目して研究を行うこととした。

表 1 にラ・フランス果汁を減圧蒸留して得られた凝縮水を体積比で 11.5 倍に界面前進凍結濃縮した試験の結果を示した。香り成分は揮発性であるため、果汁に含まれる香り成分の多くは減圧蒸留により凝縮水に移行すると考えられる。なお界面前進凍結濃縮法は宮脇らが提唱するもので^{14)~16)}、従来の懸濁結晶法とは異なり一塊の水塊を生成させて水溶液を濃縮する手法である。表 1 の回収率をみると、酢酸ヘキシルが約 88%、酢酸ブチルが約 92%、その他の香り成分も概ね 90% 前後であり、本法によりラ・フランス香り成分を極めて効率よく濃縮できることがわかった⁵⁾。また生成した氷を 10% 程度融かすことにより氷に取り込まれた香り成分を回収することもできるため、回収率をさらに上げることも可能である。試みにモモ果実⁶⁾ およびリンゴ果実で同じ試験を行ったところ、ラ・フランスと同様に高効率での濃縮が可能であった。

次に、表 1 の試験で用いた試料を逆浸透膜で濾過し体積比で 10 倍に濃縮する試験を行った。酢酸エステル類など主要な香り成分の溶質阻止率を測定したところ概ね 90% 前後となり、本法においてもラ・フランス香り成分を効率よく濃縮できることが明らかとなった。

一般に、凍結濃縮および逆浸透膜濾過濃縮では、試料の浸透圧が低いものほど効率よく濃縮できることが知られている。上記の試験では、ラ・フランス果汁に含まれる糖や有機酸などの不揮発性の溶質が減圧蒸留により分離されるため、試料の浸透圧は果汁よりもかなり低くなる。試験に

図 7 ラ・フランスエッセンス香料

図 9 ラ・フランスエッセンス香料を使用した飲料
(山形食品株式会社提供)

図 8 展示試食会風景
(ホテルメトロポリタン山形にて)

図 10 ラ・フランスエッセンス香料を使用した菓子
(株式会社シベール提供)

用いたラ・フランス果汁の浸透圧は約 2.3MPa, これに対して凝縮水の浸透圧は約 5.3×10^{-2} MPa と約 40 分の 1 であった。このように試料の浸透圧が低いため、凍結濃縮および逆浸透膜濾過濃縮において香気成分が効率よく濃縮されたものと考えられる。

3.3. ラ・フランスエッセンス香料の開発と応用

3.2 に示した試験結果などをもとに我々は企業や大学と共同で研究を重ね、蒸留、凍結濃縮および膜分離などの技術を組み合わせて用いることにより、ラ・フランス果実の香気成分を抽出、濃縮する技術を確立した。この技術によりラ・フランスの香気成分を果汁比で数十から数百倍に濃縮することが可能となった。さらに香料メーカーとも連携して、採取したラ・フランスの香気成分（エッセンス）を原料に用いた液体香料を商品化した（図 7）。ラ・フランス果実から抽出した天然の香り成分を原料に用いた香料の製造は世界でも初めてのことで、これら一連の研究は平成 22 年度の日本食品工学会産学官連携賞を受賞している。

平成 23 年 2 月、食品メーカー計 19 社によびかけ、開発したラ・フランスエッセンス香料を活用した加工食品の展

示試食会を開催したところ「従来の香料と比べて香りが自然だ」など好意的な評価が数多く寄せられた。展示試食会の風景を図 8 に示す。図 9～11 に開発香料を使用した商品の例を示す。図 9 に示したラ・フランス飲料 3 種類はそれぞれ年間 60 から 100 万本前後、図 10 に示した菓子は年間 7 万個程度売れているとのことである。

4. おわりに

大学や企業、そして我々のような公設試験研究機関では、日夜様々な研究開発が行われている。しかしこれらの研究のうち、実用化されて日の目を見るものは、そのごく一部にすぎない。幸いにも筆者らの研究は企業や大学の協力を得て実用化され、ラ・フランスパウダー、ラ・フランスエッ

図 11 ラ・フランスエッセンス香料を使用したプリン
(有限会社後藤屋提供)

センス香料, この2つの新素材を世に送り出すことができた。これらの素材は山形の地域性を表現する有力なツールとして, 数多くの企業の新商品開発に活用されている。開発素材を活用した商品群の販売総額は年間数億円と見込まれ, 本研究成果は地域経済の振興においても一定の成果を与えているものと考えている。

産学官連携の必要性が叫ばれて久しい昨今, 我々の取組みが少しでも読者の皆様の参考になれば幸いである。

ラ・フランスパウダーの開発には日東ベスト株式会社研究部の松田企一氏, 滝田潤氏, ラ・フランスエッセンス香料の開発には株式会社果香の小林康弘氏, 山形食品株式会社の佐藤文隆氏, 石川県立大学の宮脇長人教授ほか, 数多くの方々から協力をいただいた。記して謝意を示す。

また, これら新素材の商品化に携わった企業ならびにこれを活用した新商品の開発に尽力いただいた全ての企業に対し, ここに改めて感謝の意を表す。

本研究の一部は農林水産省委託事業 (新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業: 研究課題番号 2038) の委

託を受けて行った。

文 献

- 1) 飛塚幸喜, ラ・フランスの香気成分と西洋ナシ香気パターンの品種間比較, 日本農芸化学会誌, **77**, 762-767 (2003).
- 2) Tobitsuka, K., Miura, M. and Kobayashi, S., Interaction of cyclodextrins with aliphatic acetate esters and aroma components of La France pear. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5402-5406 (2006).
- 3) Tobitsuka, K., Miura, M. and Kobayashi, S., Retention of a European pear aroma model mixture using different types of saccharides. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5069-5076 (2006).
- 4) 滝田 潤, 海老名太, 小野寺紗智, 星 宏良, 渡辺絵理子, 五十嵐喜治, 山形県産ラ・フランスを利用した化粧品素材「セイヨウナシ枝エキス」の開発および化粧品「フラスプランシュ」の誕生, 月刊バイオインダストリー, **29**, 19-24 (2012).
- 5) 飛塚幸喜, 安食雄介, 野内義之, 宮脇長人, ラ・フランス香気成分の界面前進凍結濃縮, 日本食品工学会誌, **11**, 31-36 (2010).
- 6) 飛塚幸喜, 安食雄介, 野内義之, 宮脇長人, モモ果実香気成分の界面前進凍結濃縮, 日本食品工学会誌, **11**, 141-145 (2010).
- 7) 飛塚幸喜, ラ・フランスの香気成分組成とシクロデキストリンを用いた果汁成分の粉末化, 食品の試験と研究, **37**, 46-48 (2002).
- 8) 飛塚幸喜, 山形県の特産農産物を活用した高機能食品開発—ラ・フランスパウダーの開発について—, 食品と開発, **43**, 70-71 (2008).
- 9) 飛塚幸喜, ラ・フランスパウダーの開発とその利用, 食品と技術, 18-21 (2008).
- 10) 飛塚幸喜, 安食雄介, 野内義之, ラ・フランス果汁およびアルコール-エステル混合水溶液のヘッドスペース GC 分析における塩析効果, 日本食品工学会誌, **10**, 155-162 (2009).
- 11) 飛塚幸喜, ラ・フランス果実を活用した新食品素材開発, *AROMA RESEARCH*, **12**, 334-335 (2011).
- 12) 飛塚幸喜, 果実香気成分の高付加価値利用, 日本食品工学会誌, **12**, 131-136 (2011).
- 13) 飛塚幸喜, 安食雄介, 野内義之, 宮脇長人, 小林康弘, 石川千暁, 佐藤文隆, 果実香気成分抽出濃縮技術およびラ・フランスエッセンス香料の開発, 食品の試験と研究, **46**, 54 (2011).
- 14) 宮脇長人, 凍結濃縮法の最近の進歩とその応用, 冷凍, **77**, 31-37 (2002).
- 15) 宮脇長人, 凍結濃縮と膜濃縮, フードケミカル, **4**, 69-73 (2003).
- 16) 宮脇長人, 食品の低温操作に関する工学的研究, 日本食品工学会誌, **6**, 221-228 (2005).

(平成 25 年 1 月 18 日受理)