

牛乳からの香気成分揮散に関する口腔香気分析

誌名	ミルクサイエンス = Milk science
ISSN	13430289
著者名	小竹,佐知子 阿久澤,良造
発行元	日本酪農科学会
巻/号	57巻3号
掲載ページ	p. 131-133
発行年月	2009年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



平成20年度日本酪農科学シンポジウム講演内容

「乳・乳製品の未来を探る」

牛乳からの香気成分揮散に関する口腔香気分析

○小竹 佐知子・阿久澤 良造

(日本獣医生命科学大学応用生命科学部)

Analysis of retronasal volatile compounds released from milk

Sachiko Odake and Ryozo Akuzawa

(Veterinary and Life Science University)

1. はじめに

口に入れた食品から口腔内に揮散された香気成分は、鼻腔へと抜けて嗅覚刺激となる(図1)。この香りは retronasal aroma (レトロネーザルアロマ) とよばれ、人が食品を食するときの最終的な“おいしさ”を左右する要因となっている。このレトロネーザルアロマは、人が食品を摂取する時の咀嚼速度・頻度、咀嚼力、また嚥下速度・頻度、嚥下量、嚥下の際に食品にかかる力、さらに肺から鼻腔に抜ける呼気流量・流速といった人パネリスト個人に依存する因子に大きく影響を受ける。

以上の他に、レトロネーザルアロマのような flavor release^{アロマ リリース}あるいは、aroma release と呼ばれる香気揮散現象に大きく影響する因子として、香気成分の食品中の分配(partition)特性がある。これは、香気成分が当該食品中のどの成分(水、油脂、たん白質、炭水化物など)にどのような割合で分布するかを表すものである。牛乳は典型的な水中油滴型エマルジョンタイプの食品であり、水相と油相が混在する食品モデルと考えることができる。そのため、特に水相と油相への分配特性が異なる香気成分を牛乳に添加した場合、各香気成分の分配の違

いにより、揮散挙動が大きく異なってくる。そこで、香料を添加した牛乳を口に入れて飲み込む際の香気成分揮散挙動について、口腔モデル器を用いた実験を主としてご紹介する。

2. 水中油滴型エマルジョン中の香気成分の分布

水中油滴型エマルジョン中の香気成分の分布は香気成分の疎水性度によって決まり、疎水性度の高いものほど油滴に分布する。したがって、香料を牛乳に添加した場合、その香料を構成する各香気成分が一樣に水相と油相(油滴、牛乳の場合は乳脂肪)に分布するのではない。物質の疎水性度を表す指標に $\text{Log}P$ (P 値の常用対数) がある。 P 値は octanol-水間の分配係数であり、一定量の化合物を等量の octanol と水の二相に添加して平衡に至った際の比率、

$$P = \text{octanol 相中の化合物量} / \text{水相中の化合物量}$$

となる。一般に、疎水性の高い化合物ほど octanol の方に溶解するため $P > 1$ となり、また、疎水性の低い化合物は水相中により多く存在するため $P < 1$ となる。したがって、疎水性の高い脂溶性化合物の $\text{Log}P$ は正の値を示し、疎水性が高くなるに従って $\text{Log}P$ の値も大きくなる。一方、疎水性の低い水溶性化合物の $\text{Log}P$ は負の値を示す。この $\text{Log}P$ は環境分野や薬学分野においてもよく用いられる指標となっている。ちなみに、 $\text{Log}P$ 自体の測定は厳密な温度管理などを要するので、筆者は市販ソフト²⁾、データベース³⁾、ハンドブック⁴⁾などの値を使用している。典型的な水溶性香気である diacetyl (=2,3-butanedione) の $\text{Log}P$ は -0.35 であり、疎水性度の高い 2-heptanone の $\text{Log}P$ は 1.98 である¹⁾。また、ストロベリーフレーバー香料を構成している香気の一部の成分の $\text{Log}P$ は、市販ソフト²⁾を用いて計算すると表1のようになる。

このように、疎水性度は個々の香気化合物によって異

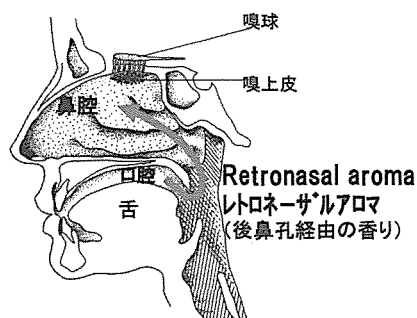


図1 レトロネーザルアロマの経路¹⁾

表1 ストロベリーフレーバーを構成する香気成分の Log P

Compound	Log P
Ethyl butyrate	1.77
Ethyl 2-methyl butyrate	2.12
Ethyl caproate	2.83
cis-3-Hexenol	1.61
Benzaldehyde	1.64

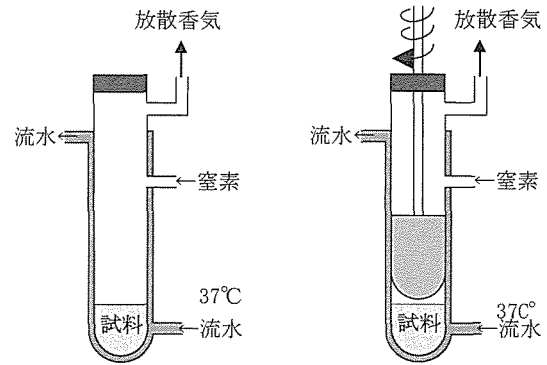
なっているので、牛乳中に香料を添加した場合、疎水性の高い (LogP 値の大きな) 香気は乳脂肪中に、反対に疎水性度の低い水溶性 (LogP 値の小さな) 香気は水相に、より多く存在する傾向となる。

3. 舌による攪拌・嚥下動作などの動的影響

牛乳を飲むと、舌が牛乳を咽頭部へと送り込むため攪拌が起り、また嚥下に際しては咽頭部でのズリが発生する。すなわち、牛乳は動的状態下に置かれる。このときに発生するレトロネーザルアロマは、コップに入れた牛乳に鼻を近づけてクンクンと嗅ぐときに揮散されるアロマ量 (試料静的状態下) よりもはるかに大きく、匂い刺激も大きい。口腔内動作を模擬的に再現する装置を使って、diacetyl および 2-heptanone を添加した牛乳について測定した実験を以下にお示しする。

図2は口腔モデル器の模式図であり、37°Cの水を流した二重ガラス内側のサンプルフラスコ内に、牛乳5.0 mLを入れたものである。aは試料上部に鼻でクンクンと匂いを嗅ぐ時の鼻息に見立てた窒素ガスを流し、試料変形のない状態での試料上部の揮散香気成分をテナックスチューブに捕集する。一方、bは上下回転運動するプランジャーをつけることにより、牛乳試料にズリを加えた動的状態におき、そこに肺から鼻腔へ抜ける呼吸に見立てた窒素ガスを流すことで、レトロネーザルアロマを模擬的に発生させる仕組みである。なおこの実験では、鼻息や呼吸に見立てた窒素ガスは、流速計を介した窒素ボンベと連結して100 mL/分の割合で流した。本来なら人の鼻息や呼吸ということで、二酸化炭素ボンベや空気ボンベを使ったほうがよりリアルな状況になるが、揮散香気捕集剤のテナックスチューブをガスクロマトグラフで高温下にて分析するため、安定した気体を使うことが望ましく (酸化反応を避けるため)、この手の実験では窒素ガスやヘリウムガスを使うのが一般的である。

実験の結果 (図3)、脱脂乳 (乳脂肪0.00%) と全脂乳 (乳脂肪3.75%) とともに、レトロネーザルアロマのほうがクンクンと匂いを嗅ぐ条件下での香気揮散量に比べて大きかった。その程度は、脱脂乳では diacetyl で5倍、2-heptanone で3倍、全脂乳では diacetyl で6倍、2-heptanone で4倍大きかった。



a プランジャー無し (クンクンと嗅ぐ時の香り) b プランジャー有り (ゴクゴクと飲む時の香り)

図2 口腔モデル器⁶⁾

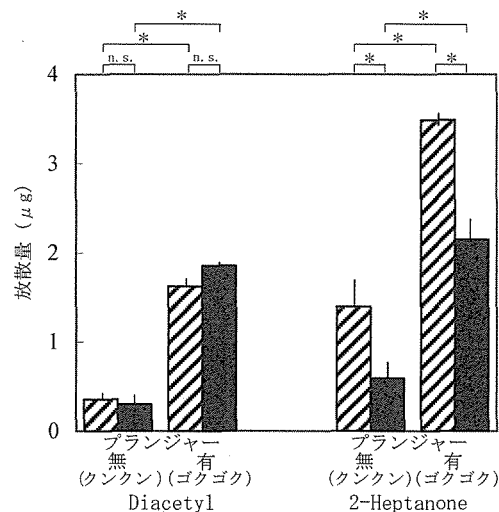


図3 脱脂乳および全乳からの diacetyl と 2-heptanone の揮散量
 □ 脱脂乳 (乳脂肪 0%) ■ 全乳 (乳脂肪 3.75%)
 (チューキーによる有意差検定, *; p<0.05)

4. 乳脂肪含量の影響

乳脂肪含量の違いは、香気成分の牛乳中の分布状態に大きく関連し、レトロネーザルアロマへの影響の程度は香気成分によって異なってくる (図3)。水溶性香気である diacetyl は、脱脂乳でも全乳でもレトロネーザルアロマ量はほとんど影響を受けない。これは、diacetyl が水溶性であるため、脱脂乳にも解けやすく、また全乳中でも水相に安定して存在しているからである。一方、2-heptanone は全乳からよりも脱脂乳からのほうが揮散量は大きい。これは、全乳中の 2-heptanone が乳脂肪内にとどまる傾向があり、全乳を飲む際の舌による攪拌や嚥下動作などによっても、その乳脂肪内の分布が影響を受けないことによる。これに対し、脱脂乳中では2-

表2 人工唾液組成

化合物	分量
NaHCO ₃	5.208 g
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	1.369 g
NaCl	0.877 g
KCl	0.477 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.441 g
mucin	2.160 g
α-amylase	200,000 unit

(1リットル当り)

heptanone が安定して溶解しうる油相がないので、空気中により多く揮散することになる。

乳脂肪を0~10%と異なる含量に調整した牛乳にストロベリーフレーバーを添加した場合も、乳脂肪が高くなるにつれて、揮散量が顕著に減少する結果が得られている。

5. 唾液希釈の影響

口腔内では唾液が分泌されることにより、試料は希釈される傾向にある。唾液希釈の影響を確かめる実験では、表2に示す組成の人工唾液を調製し、牛乳試料に人工唾液を添加して模擬嚥下動作を行う。人工唾液添加による牛乳の香り成分の分布状態変化は、香気の種類によって異なる。先にあげた diacetyl は、脱脂乳および全乳いずれの場合も、唾液による希釈が直接水相の diacetyl 濃度の低下につながり、人工唾液添加後のレトロネーザルアロマ量は減少する。乳脂肪中に存在する傾向のある 2-heptanone の場合は、人工唾液添加後もそのまま乳脂肪中に存在する傾向があり、したがって希釈によるレトロネーザルアロマ量の変化は全乳では小さい。

6. 牛乳成分と香り成分の結合

牛乳中の乳タンパク β-ラクトグロブリンが香り化合物と結合することが報告されている^{6,7)}。これは β-ラクトグロブリンの疎水性領域に疎水性の高い香り化合物やアルデヒド類が結合すると推察されており(疎水結合)、

この結合によって β-ラクトグロブリンの疎水性領域の立体構造も変わってしまう。具体的には、benzaldehyde 結合後の β-ラクトグロブリンの起泡性の高まることが報告されている⁶⁾。また、β-ラクトグロブリンが界面活性剤として用いられる場合、疎水性の高い 2-heptanone, 2-octanone (LogP = 2.37³⁾), 2-nonanone (LogP = 3.14³⁾), eugenol (LogP = 2.27³⁾) といった香り化合物の相対的揮散量が減少し、これは香り化合物が油-水間を移動するのを β-ラクトグロブリンが妨げているためと示唆されており、いっぽう、vanilline (LogP = 1.21³⁾) では揮散量の減少は認められていない⁷⁾。牛乳成分と結合した香気はその結合が解消されない限り、揮散することはない。

7. おわりに

レトロネーザルアロマの研究は、口腔内で起こる動的条件の把握が難しく、これを再現する実験を組むことが課題となっている。本稿では、口腔内動作を模倣的に再現する装置を使った実験の結果を主に挙げたが、人パネルの実験も合わせて研究を進めることにより、より複合的な知見が得られるであろう。

参考文献

- 1) 小竹佐知子：日本調理科学会誌，**41**, 84-92(2008)
- 2) ACD/LogP, ver.8.0, Canada, www.acdlabs.com, 2003
- 3) National Library of Medicine, ChemIDplus Lite, National Institute of Medicine, USA
- 4) Lide, D. R. (2003) Handbook of chemistry & physics 84th edition, CRC Press, pp.16/43-47
- 5) Odake, S. et al.: *Food Science and Technology, Res.*, **12**, 256-260(2006)
- 6) Marin, I. and Relkin, P. al, *Food Chem.* **71**, 401-406 (2000)
- 7) Guichard, E. and Langourieux, S., *Food Chem.* **71**, 301-308 (2000)