

食品咀嚼中の香気フレーバーリリース研究の基礎とその測定実例の紹介

小竹佐知子*

Sachiko Odake

1. はじめに

ここ10年間ほど、タイトルにある「食品咀嚼中の香気フレーバーリリース」に関する研究を続けており、このたび日本調理科学会より、その内容を書かせていただける機会を頂戴した。そこで、この研究分野で必要な基礎的な知識を簡単にまとめ、これまでにわかってきた内容の中で、特に咀嚼モデル器を用いた研究についてご紹介する。はじめに「食品咀嚼中の香気フレーバー^{リリース}放散」がどのようなものを指すのか、その説明から始める。

「においを嗅ぐ」という表現によって人が最も一般的に思いつくのは、「鼻でクンクンと嗅ぐ」動作である。これは、食べる前の静置した食品から放散される香気成分を、顔の正面にある鼻の孔（前鼻孔あるいは外鼻孔）から吸引して知覚するものである（図1①）。このようにして知覚される香気は、学術英語で *orthonasal* 香気といい、このような香りやにおいを、*orthonasal* 香や *orthonasal* な香り、*orthonasal* なにおいとも表現する。この *orthonasal* の *nasal* は「鼻の、鼻に関する」という意味である。*orthonasal* の *ortho* はギリシャ語で「まっすぐな、一直線の、直立した、垂直の、水平な、平坦な、直の」（英語の *straight, direct*）を意味しており、それが転じて英語では、*ortho* = 「直の・正の」を意味する接頭語として使われている。英語文献のなかには *orthonasal* な香りを *direct pathway* を経た香りと書き表していることもある。

一方、「咀嚼中の香気」とは、食品を口に入れた後、咀嚼中の食品から放散される香気が後鼻孔（図1②）の赤い輪で描かれた孔）を経て鼻腔へと移動して知覚されるものである。こちらは *retro-nasal* 香気という（同様に *retro-nasal* 香、*retro-nasal* な香り、*retro-nasal* なにおい）。*retro-nasal* の *retro* は「後方へ・後方の」を意味することばであるが、医学系解剖書には *retro-nasal* で「後鼻孔」そのものを指すとも書かれている。したがって、*retro-nasal* 香は「後鼻孔経由の香り」というのが解剖学的知見を踏まえた最も正式な表現といえる。

では、まず、人が食べ物を口に入れて咀嚼し、飲み込む（=嚥下する）ときの仕組みを見てみよう。前鼻孔から肺への呼気の経路（図2青色線）と口腔から食道への食塊の経路（図2灰色線）は中咽頭部で交差している。

呼吸中（図2および図3a）の軟口蓋（=口蓋帆）は弛緩しており、軟口蓋先端部分（口蓋垂=一般に喉ちんこと呼ばれている部分）は舌根のうえにのっているが、口蓋垂の両脇の空洞は確保されているため（図3c参照）、口腔と鼻腔、そして肺や食道へとつながる経路はすべて連続している。食品を口に入れると、食品から香気成分が放散されて口腔内にひろがり、その一部は肺から排出された息とともに鼻腔へと移動して *retro-nasal* 香となる。また一部は口腔内粘膜表層に吸収される。さらに食品の咀嚼が進み、食塊が充分飲み込める流動状態になると、人はその食塊を嚥下する（図3b）。このとき、（ア）口腔底が収縮し、舌が食塊とともに軟口蓋へ押し付けられ、（イ）押し上げられて緊張状態になった軟口蓋と盛り上がった咽頭後壁の密着により鼻腔への経路（上気道）が遮断され、（ウ）甲状舌骨筋の働きにより咽頭口（図3b赤い輪で描かれた孔）が上側に持ち上げられるとともに、舌根に押されて下降する咽頭蓋が咽頭口をゆるく塞ぐことで、肺への経路（下気道）が遮断される。この一連の動作（ア）→（イ）→（ウ）を嚥下と呼んでいるわけだが、嚥下初段階（ア）が随意相であるのに対し、気道遮断の（イ）と（ウ）は反射的に起こる不随意相（これを嚥下反射と言う）である。すなわち、嚥下動作中は上気道と下気道は遮断され、呼吸は停止している。嚥下された食塊は舌が強力に咽頭のほうへ押しやり食道へと移動してゆくが、この間も食塊からの香気放散は続いている。ただし、嚥下動作の真っ只中は呼吸が停止しているので、放散された香気は鼻腔へと運ばれず、*retro-nasal* 香は発生しない。嚥下食塊からの放散香気は、中咽頭空間に浮遊したり、一部は周辺の生体粘膜表層に吸収される。

人は、口に入れた食品全てが充分軟らかくなるまで咀嚼し続けてから一度に呑み込むわけではなく、一部でも嚥下可能な流動状食塊ができると、非流動部分を口腔に残したまま流動状部分を途中嚥下し、さらに咀嚼動作を続ける。つまり、咀嚼と途中嚥下が何度か繰り返されて最終嚥下に至る。すると、途中嚥下時に中咽頭部付近で浮遊した香気は、咀嚼再開とともに発生する肺からの排出呼気により鼻腔へと運ばれて *retro-nasal* 香となる。また、先にあげた口腔内や中咽頭部の生体粘膜表層に吸収された香気も、時間とともに粘膜から離脱して *retro-nasal* 香となる。焼肉店などで一頻り食べ、「もう食べられない」と飽和感を抱くことがよくあるが、これは、満腹したこと自体が効いている

* 日本獣医生命科学大学
(Nippon Veterinary & Life Science University)

食品咀嚼中の香気フレーバーリリース研究の基礎とその測定実例の紹介

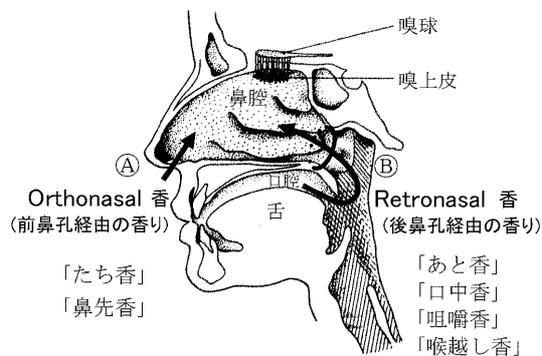


図1. においを感じる二つの経路

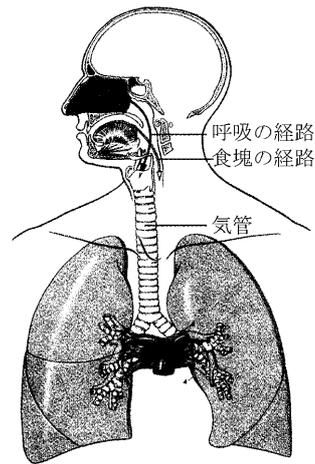


図2. 呼吸の経路と食塊の経路
(解剖学アトラス (分光堂) より一部改変して掲載)

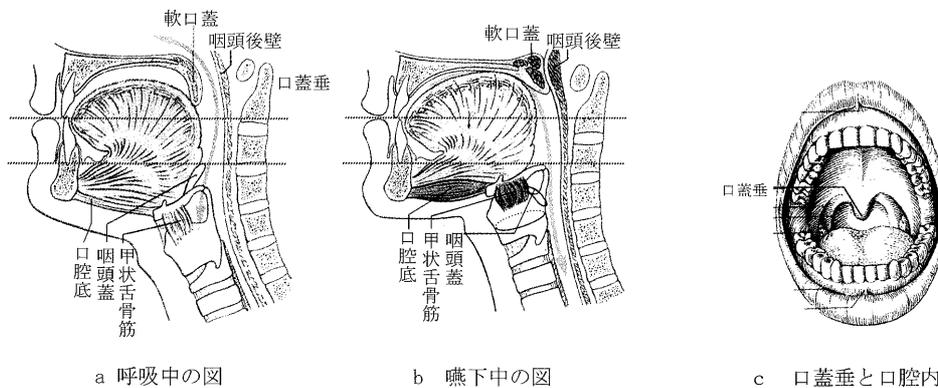


図3. 嚥下動作
(解剖学アトラス (分光堂) より一部改変して掲載)

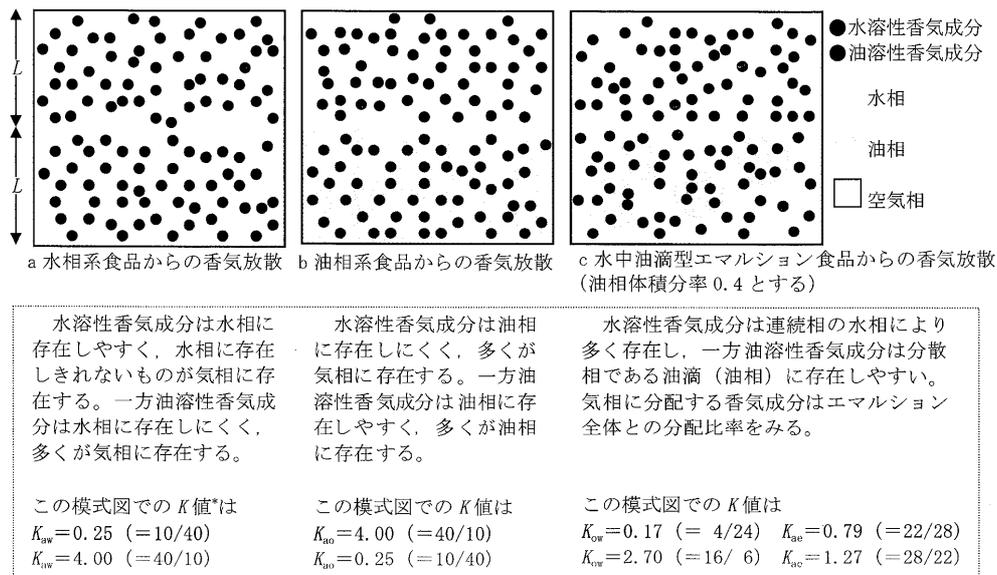


図4. 香気成分分配の模式図
(わかりやすいように香気成分●を50個で表した。実際の比率 (表1) とは異なっていることを、お許しいただきたい)

のは勿論なのだが、その他に、この吸収香気が時間とともに粘膜から離脱して断続的に嗅覚に作用することで、嗅覚の疲労が起きていることも原因である。こんな時ビールを飲むと、「もう少し食べられるかな」と思えるのは、中咽頭やその他生体膜表層の吸収香気をビールが洗い流してくれるので、嗅覚をリセットできることが寄与していると考えられている。

このようにしてみると、retronasal 香は咀嚼や嚥下中に起こるさまざまな現象によって発生しうるもので、狭義に「咀嚼中」にのみ生じているわけではなく、もっとも正確な表現は、やはり先に書いた「後鼻孔経由の香り」ということになる。そしてそれに対応する形として orthonasal 香は「前鼻孔経由の香り」ということになる。ただ、食品系の者にとって、前鼻孔という言葉は馴染みがなく、さらに、後鼻孔といわれても、その場所さえきちんと把握していないのが現状である。その点から東原 (2007) は、身近でわかりやすい日本語として orthonasal 香を「たち香」、retronasal 香を「あと香」、松石 (2007) はそれぞれを「鼻先香^{はなさきか}」、「口中香^{こうちゆうか}」と表している。また、筆者は後に記すような咀嚼モデル器を使用した模擬咀嚼中に放散される香気の実験を行っているので、retronasal 香を「咀嚼香」と呼んだりしている。その他、咀嚼動作を伴わない製品試験などを行う飲料会社などの報告では「喉越し香」が使われている。

先にも触れたように、「におい」というと「たち香」や「鼻先香」を思い浮かべるのが一般的で、それに対して「咀嚼香」の方は認識度の低いのが現状である。しかしながら、この「咀嚼香」は、人が食品を食べて“おいしい”と判断する際の最終的かつ決定的な要因であることから、研究対象とする価値が高いと考えている。「咀嚼香」の認識度が低い理由の一つは、この香が咀嚼中に感じられることから、咀嚼中の他の知覚、すなわち味覚と同時に感知されていることがあげられる。つまり、「咀嚼香」と「咀嚼中の味」が混在知覚されているのである。調理科学の分野でよく用いられる官能評価では、この混在知覚されたものを「味」と評価している場合が多く見受けられる。したがって、純粹な意味での「味」のみ、つまり味覚により知覚されるもののみを評価する場合は、ノーズクリップ (nose clip[†]) を使用して、「咀嚼香」を遮断しながら官能検査を行う必要がある。逆に、「咀嚼香」のみの知覚について官能評価を行う場合は、味覚の刺激を抜きにして実験を行うことが難しいので (=咀嚼香発生のためにはどうしても舌や歯の上に食品をおいて咀嚼しなくてはならないので)、味覚の刺激を受けつつも、「咀嚼香」のみの量と質を判断する訓練が必要となる (Davidson ら 1999)。

2. 放散香気に影響する因子

食品から放散^{リリース}される香気成分の質や量を定める要因につ

いて大きく、三つの事象①分配、②結合および内包・含包、③動的要因にわけて考えてみる。

①分配 (partition)

‘分配’という言葉を知ると、「皆で分ける shear」とか「配分する divide, distribute」を思い浮かべるが、本稿で扱う分野での分配 = partition は、ある香気成分が食品側に存在するのか、それとも食品を取り巻く周辺の空気の方に存在するのか、という「分かれ」方を指している。

香りのついた食品片を容器に入れて蓋をし、密閉した状態にして少し時間をおくと、容器内の温度は一定になり、静置された食品から香気成分が放散され、密閉容器内の食品周囲の空間に広がってゆく。このとき空間内の香気成分濃度は上昇し続けるが、これは食品側の香気濃度が濃く、空間側の香気濃度が薄いという濃度の違い (濃度勾配) を小さくしようとする拡散現象 (diffusion phenomenon) によっておきている。香気分子一つ一つはブラウン運動をしながらあちこちをランダムに動き回っているのだが、これは非常にミクロな目で見た場面で、もう少し大きな視野でこの密閉容器全体を観察すると、食品側から空間側への香気成分分子の移動量の方が、空間側から食品側へ移動する量よりも多いという拡散現象がおきている。さらに時間が経つと、空間側の香気濃度上昇が止まり、一定になる。これを平衡状態と呼ぶ。この平衡状態下、「食品側と空間側に存在している香気成分はそれぞれどれくらいずつなのか」をみていくのだが、これを「食品側と空間側にどのくらいずつ分かれて (part) 存在しているのか」と言い替えると、「分配」という言葉を理解しやすい。また、単に‘分配’だけでなく、平衡状態に至った際の分配を表すので‘分配平衡’ともいう。平衡状態下でも、香気成分分子一つ一つは、先記のとおりブラウン運動を続けているので、食品から空間に飛び出したり、逆に空間側から食品に戻ったりということが繰り返されているのだが、食品側・空間側双方での、この香気成分分子の出入りの収支を計算するとプラスマイナスゼロで、濃度変化がみられないという現象が平衡状態である。

図4は香気成分が‘分配’して存在する状態を模式的に示したものである。多くの食品が水を含んでいることと、香気成分には油溶性のものも多いことから、香気成分の分配を考える際には、ある香気成分が水の部分 (水相 water phase)、油の部分 (油相 oil phase)、空気の部分 (空気相 air phase あるいは気相 gas phase) の各部分に分かれて存在することを考えるとわかりやすい。

香気成分が水溶性の場合 (酢酸やエタノールなど)、多くの香気成分が水相に存在することになり、水に溶けきらないものが空気に漂うことになる (図4a)。このときの水相中の香気成分濃度に対する空気相中の香気成分濃度の割合を「空気-水間の分配係数」といい、記号 K_{aw} で表す。 $K_{aw} = [\text{香気成分の空気相中濃度} / \text{香気成分の水相中濃度}]$

食品咀嚼中の香気フレーバーリリース研究の基礎とその測定事例の紹介

となる。下付文字の aw は、それぞれ空気相の頭文字 (air) と水相の頭文字 (water) を意味している。文献によっては空気相を気相 (gas phase) と表す場合もあり、その際には K_{gw} と書く。分配係数の英語表記は partition coefficient であり、air-water partition coefficient と書く。油溶性の香気成分の場合は、その多くが油相に存在することになる (図 4b)。ここでも、油相中の香気成分濃度に対する空気相中の香気成分濃度の割合を「空気-油間の分配係数」といい、記号 K_{ao} で表す。つまり、 $K_{ao} = [\text{香気成分の空気相中濃度} / \text{香気成分の油相中濃度}]$ である。下付文字 ao の o は油相の頭文字 (oil) を意味し、空気相を気相と表す場合には K_{go} となる。より複雑な多成分混成食品のモデルには、水中油滴型エマルションを考える (図 4c)。水溶性香気成分は連続相の水相に多く存在し、一方、油溶性香気成分は分散相の油滴中 (油相) に多く存在する。このとき、水相中の香気成分濃度に対する油相中の香気成分濃度の割合を「油-水間の分配係数」といい、記号 K_{ow} で表す。そして、エマルション (emulsion) 中の香気成分濃度に対する空気相中の香気成分濃度の割合、すなわち「空気-エマルション間の分配係数」を記号 K_{ae} あるいは K_{ge} で表す。エマルションに限らず食品製品そのものを表すことを強調する場合は、product の頭文字をつかって、 K_{ap} や K_{gp} と書くこともある。

この分配係数は、各相に存在する香気成分濃度の比であり、用いる香気成分の量には関係しない。つまり香気成分全量が 10 ppm でも 50 ppm でも、濃度比は一定である。ただし、温度には強く依存し、当然のことながら、油相の種類、水相中の他成分の存在などによって大きく影響を受ける。さまざまな溶媒での分配係数が便覧 ((社)日本化学会 2002) にまとめられている。

具体的な香気成分の分配係数をみると (表 1)、一般的に気-液間の値は $10^{-4} \sim 10^{-2}$ のオーダーとなる。油-水間の分配係数もあわせてみると (表 2)、測定者によって多少異なっているものの、 K_{aw} および K_{ao} のオーダーに比べると、 K_{ow} は大きな値になっている。Harrison 測定 of 25°C の値から (表 2)、diacetyl と 2-heptanone の分配の様子は図 5 のようになり、diacetyl は 74% が水相に、2-heptanone は 96% が油相に分配する。つまり、diacetyl はより水溶性であり、2-heptanone はより油溶性であることがわかる。

さらに、水相に香気成分以外の物質が存在する、より複雑な場合を食塩水を例にして考えてみよう (図 6)。食塩が水に溶解すると、ナトリウムイオンと塩素イオンが水の一部と結合し、この結合した水は香気成分を溶解させる溶媒にはならない。つまり、実質的な水相の容積が減少する (図 6c)。そのため、水相に溶け込める香気成分量が減少するので、溶けきれなかった香気成分は空気相に存在することになる。このような現象を塩析 (salting-out) と呼ぶが、

表 1. 油、水、油+水混合物の [空気相 / 液相] 平衡分配係数 (Van Ruth ら 2002)

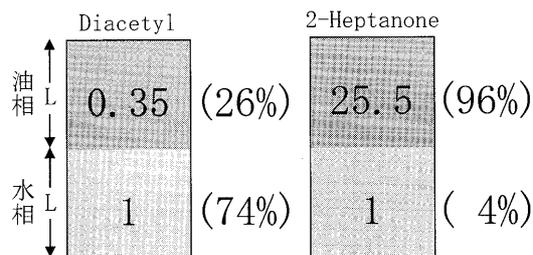
	ヒマワリ油 (K_{ao})	油:水=3:2 の混合物	水 (K_{aw})
アルコール類			
1-Propanol	3.8×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.6×10^{-3}
1-Butanol	1.3×10^{-3}	0.8×10^{-3}	0.8×10^{-3}
3-Methyl-1-butanol	0.6×10^{-3}	0.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}
2-Pentanol	0.9×10^{-3}	0.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}
1-Hexanol	0.5×10^{-3}	0.6×10^{-3}	2.4×10^{-3}
2-Nonanol	0.3×10^{-3}	0.3×10^{-3}	5.6×10^{-3}
ケトン類			
2-Butanone	4.8×10^{-3}	3.9×10^{-3}	4.3×10^{-3}
2,3-Butanedione (Diacetyl)	4.9×10^{-3}	2.6×10^{-3}	1.9×10^{-3}
2-Heptanone	0.5×10^{-3}	0.6×10^{-3}	15.6×10^{-3}
2-Octanone	0.3×10^{-3}	0.4×10^{-3}	21.8×10^{-3}
2-Decanone	0.4×10^{-3}	0.4×10^{-3}	25.5×10^{-3}
アルデヒド類			
Hexanal	0.6×10^{-3}	0.9×10^{-3}	23.6×10^{-3}
Heptanal	0.3×10^{-3}	0.4×10^{-3}	35.8×10^{-3}
Octanal	0.2×10^{-3}	0.3×10^{-3}	44.1×10^{-3}
エステル類			
Ethyl acetate	5.3×10^{-3}	5.8×10^{-3}	13.0×10^{-3}
Propyl acetate	2.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}	21.8×10^{-3}
Butyl acetate	0.5×10^{-3}	0.7×10^{-3}	22.8×10^{-3}
Ethyl butyrate	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}	25.0×10^{-3}

香気成分 3-methyl-1-butanol は $K_{ao} = 0.0006$, $K_{aw} = 0.0012$ である。同じ容積のヒマワリ油と水を用意し、それぞれに 10,012 個の 3-methyl-1-butanol 分子を溶解させ平衡にすると、ヒマワリ油の空気相には 6 分子、ヒマワリ油相には 10,006 分子、水の空気相には 12 分子、水相には 10,000 分子存在していることになる。同様に、10,012 分子の 2-butanone をヒマワリ油に溶解させると、ヒマワリ油の空気相には 48 分子、ヒマワリ油相には 9,964 分子存在することになる。このように具体的な数値例をあげると、油相や水相に比べて空気相に存在する香気成分量の割合が非常に小さいことがわかりいただけるであろう。

※分配係数の数値を示す場合、 K_{ao} ($\times 10^3$) と記されていることもあり、その場合、1-propanol の欄は 3.8 のみの表示となるが、実際の値は $K_{ao} = 0.0038$ なので注意が必要である。

表 2. Diacetyl および 2-heptanone の平衡分配係数 (Harrison 1997a)

		Harrison 測定値		Obervosch 測定値	
		25°C	37°C	25°C	37°C
Diacetyl	K_{aw}	0.32×10^{-3}	2.5×10^{-3}	0.7×10^{-3}	1.6×10^{-3}
	K_{ao}	0.91×10^{-3}	6.4×10^{-3}	2.4×10^{-3}	3.7×10^{-3}
	K_{ow}	0.35	0.39	0.29	0.43
2-Heptanone	K_{aw}	6.4×10^{-3}	—	6.2×10^{-3}	11.6×10^{-3}
	K_{ao}	0.25×10^{-3}	—	0.2×10^{-3}	0.3×10^{-3}
	K_{ow}	25.5	—	31.0	38.7

図5. Diacetylと2-heptanoneの K_{ow}

食塩ばかりでなく、他の塩類あるいは蔗糖などを溶解させた場合にも、同じ現象がみられる。この塩析効果が起こると、真水相 (図6a) にくらべて塩溶液相 (図6b) の分配係数は大きな値になるわけだが、種々の塩類または塩類以外の蔗糖などの水溶液の中には、逆の傾向を示す結果も見受けられる。そこで、水相に溶解している化合物の構造の状態を非常に厳密に特定することにより、平衡分配係数の予測を行う研究も行われている (Katritzkyら1998, Frielら2000, Kantら2003)。

香気成分の‘分配’を考えたときにもう1つ知っておくと便利な数値がある。それは $\text{Log}P$ (P 値の常用対数)と表されるものである。 P は「octanol-水間の分配係数」で P_{ow} と書くこともある (このときの下付文字oはoctanolの頭文字を表している)。 $\text{Log}P$ は大きな値になるほど油溶性 (脂溶性、疎水性) が高くなることを示す指標として、さまざまな分野 (薬学、環境、化学) で用いられており、食品香気の挙動を見る際にも有用である。先にあげた diacetyl の $\text{Log}P = -0.35$ (Kantら2003)、2-heptanone の $\text{Log}P = 1.98$ (Lide2003) となっている。

②結合 (binding) および内包・含包 (inclusion)

香気成分が食品成分と結合したり、あるいは食品成分の特殊な構造の内部に取り込まれると、その結合や内包・含包状態が解除されない限り、香気は放散されない。したがって、香気放散を考える上で香気成分-食品成分間の結合や内包・含包を把握することは重要である。

よく知られている結合は、乳タンパクの1つ β -ラクトグロブリンと香気成分との結合である。香気成分は油溶性のものが多く先に記したが、これは疎水性と言い換えることができる。タンパク質は分子内疎水結合あるいは分子間疎水結合によって高次構造を形成するが、その疎水結合によってタンパク質分子の内側に埋もれている疎水的領域に、疎水性の香気化合物が結合する。これにより、タンパク質の分子構造が変わることも β -ラクトグロブリンとbenzaldehydeの結合において、詳しく調べられている (Marinら2000, Guichardら2000)。その他、環状オリゴ糖のシクロデキストリンは中央の空孔部が疎水性であるため、ここに香気成分が疎水結合する。望ましくない香気を除去したり、あるいは、香気量のコントロールなども可能にすることができる (寺尾ら2004, Kantら2004)。

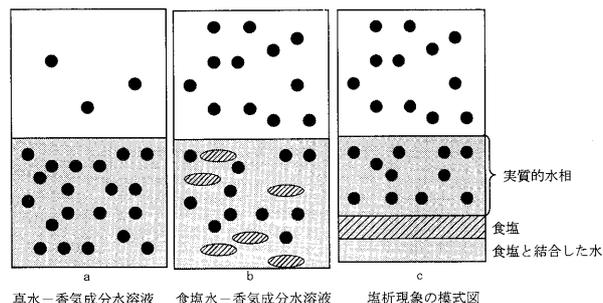
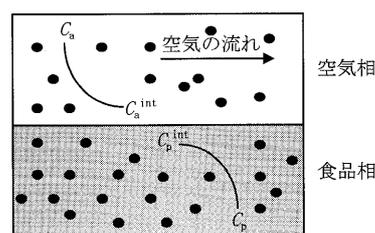


図6. 食塩水溶液中での香気成分分配の模式図

● 香気成分 ◐ 食塩



C_p , C_a , C^{int} はをそれぞれ、食品相中、空気相中、空気相-食品相境界での香気成分濃度

図7. 非平衡条件下における空気相および食品相中の香気成分の濃度

(Van Ruth 2002 より一部改変して掲載)

Copyright 2002 Sheffield Academic Press

香気成分の含包・内包現象は、アミロースデンプンのヘリックス構造内で起こることも報告されている (Rutschmannら1990, Godshallら1992, Nuessliら1997)。

③動的要因

これまでに示した①分配ならびに②結合および内包・含包は、平衡状態における香気成分の存在状態をみたものである。では、実際に私たちが匂いを感じる時、食品相とそれを取り巻く空気相はどのようになっているだろうか? クンクンと鼻で匂いをかく際には食品上層にある空気相が鼻息によって吸引され、また、咀嚼香の場合は鼻孔~肺を移動する呼気は呼吸によって常に新しく入れ替わっている。すなわち、これらの香の発生は平衡状態下ではなく、食品相周辺の空気相が動的に変化している非平衡状態での現象となる (図7)。空気相の香気成分は常に新しい空気によって更新されているので、空気相の香気濃度は常に希薄になり、そのため、食品相から空気相への香気拡散が生じる。さらに、咀嚼香の場合は、咀嚼動作によって食品が変形し、また、唾液分泌によって香気成分が希釈されるという二つの動的要因が加わる。そして、室温の食品は口腔投入後に体温まで上昇するし、温められた食品では逆に温度降下が起こる。

3. 咀嚼モデル器を使った咀嚼香の測定

咀嚼香に影響する動的要因を整理すると、息流量、唾液

食品咀嚼中の香気フレーバーリリース研究の基礎とその測定実例の紹介

分泌量、温度変化、食品の変形となる。これらの要因のうち、温度変化や食品の変形は食品の種類によっても大きく異なるが、一方、息流速、唾液分泌量、食品を変形させる咀嚼力などは、咀嚼する人によっても大きく異なっており、人パネルのデータはどうしてもバラツクことになる。そこで、咀嚼香を研究しているグループの多くが、咀嚼動作を模して食品を模擬咀嚼させる模擬咀嚼器、咀嚼モデル器あるいは口腔モデル器 (mouth model, mouth simulator) を使って実験をしている。逆の言い方をすると、模擬咀嚼を再現できる有用な装置を作り上げたグループが積極的に咀嚼香の研究を進めているということでもある。その最も古い報告は Lee (1986) によるもので、非常に簡単な仕組みで作られたものであったが、論文中に 'mimic mastication (咀嚼をまねる)' と明確に記されている点が、模擬咀嚼のコンセプトを初めて示した研究といえる。その後いくつかのグループがそれぞれ工夫を凝らして咀嚼モデル器を創作しているが (Piggott ら 2001), ここでは現役のモデル器について時系列的にご紹介する。

図8はオランダ Wageningen 大学の Dr. Saskia M. Van Ruth と Dr. Jacques P. Roozen のプロジェクトで製作されたもので、dynamic headspace mastication model (DHM) と称している (Van Ruth 1994 a)。筆者はこの研究プロジェクトに所属する機会を得 (1996-1997), 咀嚼香の研究を始めるようになった。装置の仕組は、二重ガラス内側のサンプルフラスコ内壁に沿ってぴったりサイズのプランジャーが、模擬歯として上下回転運動をしながら模擬咀嚼をするものである。二重ガラス中に水 (37°C) を流して温度制御をし、窒素ガス流を息流束とし (たとえば 100 mL/分), 人工唾液を加えてプランジャーを稼働させ (たとえば 1.5 Hz, 86 rpm), 放散された香気を GC-MS (Gas Chromatography-Mass spectrometry) や PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) などにより測定する。また、この装置では模擬歯のプランジャーを取り除くと (図8b), たち香・鼻先香の条件での香気捕集も可能である。これまでに、赤ピーマン、インゲンマメ、西洋

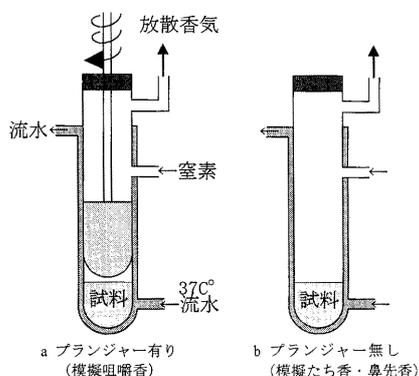


図8. 咀嚼モデル器
(Odake ら 2006 より一部改変して掲載)

ネギ (リーキ) などの乾燥野菜の水戻し試料 (Van Ruth ら 1994 ab, 1995 a-d, 1996 ab, 2000) や豆類 (Van Ruth ら 2005) の模擬咀嚼中に放散される香気成分が報告されている。赤ピーマンのたち香・鼻先香条件での放散量に比べ、模擬咀嚼香の方が約8倍多いことや、咀嚼動作があると人工唾液由来の α -アミラーゼによるインゲンマメデンプン分解が進み、それに伴う香気放散量の増加が認められている。

先に示した香気成分の '分配' が動的条件下でどのように影響を受けるかがわかる DHM を使ったモデル系試料の実験例をご紹介します (Odake ら 2006)。脱脂乳 (乳脂肪 0%) と牛乳 (3.75%) に、先ほど取りあげた水溶性香気 diacetyl と油溶性香気 2-heptanone をそれぞれ 20 ppm ずつ添加し、温度、窒素ガス量などを同じにして、プランジャー無 (たち香・鼻先香) と有 (ここでは液体試料なので喉越し香) の場合の放散香気と比較を行った (図9)。両香気とも、プランジャーで攪拌する方が放散量は有意に多い。次に、乳脂肪の影響をみると、diacetyl は乳脂肪量に依存せず、両試料からの放散量に有意な差が認められないのに対し、2-heptanone の方は牛乳からの放散量が脱脂乳からのものに比べて有意に低くなった。牛乳は乳脂肪が油滴となって脱脂乳に分散している典型的な水中油滴型エマルジョンである。したがって、添加した 2-heptanone は油溶性ゆえに乳脂肪滴中に存在し、エマルジョンからの放散が抑えられているわけである。プランジャー無での牛乳からの 2-heptanone 放散量は脱脂乳の約 40%, それに対しプランジャー有の場合は約 60% なので、この 20% 増はプランジャー攪拌の寄与によると考えられる。同様の結果は、水中油滴型エマルジョンであるドレッシング様試料でも確認されている (Odake ら 1998 ab, 2000)。また、水中油

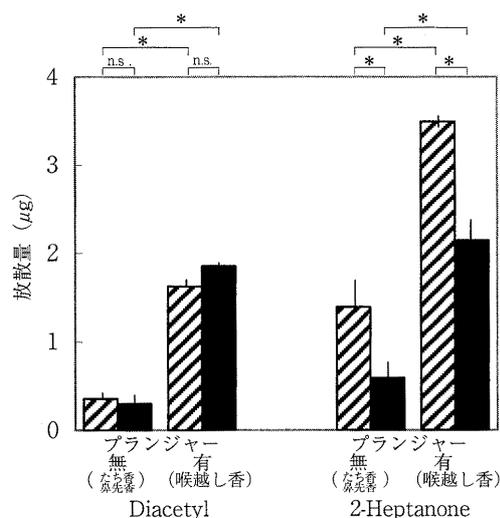


図9. 脱脂乳および牛乳からの diacetyl と 2-heptanone の放散量
 ▨ 脱脂乳 (乳脂肪 0%) ■ 牛乳 (乳脂肪 3.75%)
 (テューキーによる有意差検定, * : $p < 0.05$)
 (Odake ら 2006 より一部改変して掲載)

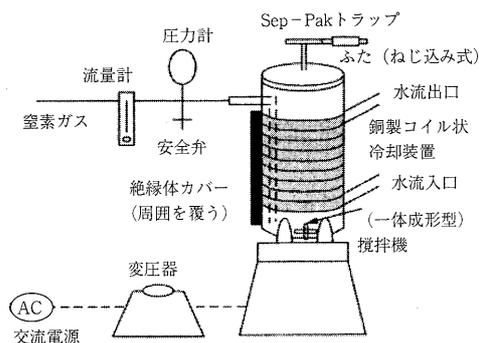


図 10. 咀嚼モデル器

(Retronasal aroma simulator, Roberts and Acree 1995 より一部改変して掲載)
Copyright 1995 American Chemical Society

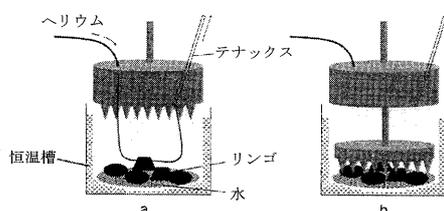


図 11. 咀嚼モデル器

(Arvisenetら 2006 より一部改変して掲載)
Copyright 2006 Elsevier

滴型エマルジョン中の 2-heptanone は唾液分泌によって試料全体が希釈されても油滴中に存在し続けるため、唾液希釈による放散香气量減少が起こらない (Odake ら 1998 b)。

図 10 はアメリカ Cornell 大学の Dr. Deborah D. Roberts と Dr. Terry E. Acree^{エイクユリー}により製作されたもので、retronasal aroma simulator (RAS) と称している (Roberts ら 1995)。装置は、刃の付いたブレンダーにより食品試料および人工唾液を攪拌することで模擬咀嚼を行う仕組みとなっており、食品の短時間での粉碎に威力のある装置である。人パネリスト呼吸中の香气成分と RAS 模擬咀嚼放散による香气成分の間の高い相関 (0.97-0.99) も報告されており (Deibler ら 2001)、モデル飲料 (Deibler ら 2000) や油-水系モデル試料 (Roberts ら 1996 a) を使ったデータが出されている。また、食品試料としては高脂質のクリームを添加するとラズベリーフレーバーの放散が抑えられることが報告されている (Roberts ら 1996 b)。

図 11 はフランス Nantes^{ナント}市にある Ecole Nationale D'Ingénieurs de Techniques des Industries Agricoles et Alimentaires (ENITIAA) のグループが製作したもので、主にリングの模擬咀嚼香について研究が進められている (Arvisenet ら 2006)。サクサクとしたリングをゆっくり噛む動作を再現するために、模擬歯に犬歯タイプと臼歯タイプの二通りを用意し、粒状までの模擬咀嚼と流状になるまでの模擬咀嚼など条件を変えた測定を行った。一般的に、

強く咀嚼動作を加えた方が香气放散量は多くなると考えられるが、流状にまで激しく咀嚼した場合よりも咀嚼度の弱い粒状咀嚼のほうが、標準物質として加えた decane 放散量が多く、これは激しい模擬咀嚼で流状化したリングの液体部分に decane が溶け込んだためではないかと推察されている。

このほか、筆者は咀嚼力をモニターしながら模擬咀嚼する装置を製作し、同じ咀嚼力で模擬咀嚼した場合、油溶性の高い香气が高脂質ゲル試料から放散しにくいことを測定した (小竹ら 2008 a)。また、剪断されにくい筋繊維を含む肉を種々の力で模擬咀嚼した時の香气も報告している (小竹ら 2008 b)。

4. フレーバーリリース研究の理論的解釈

これまで、実験によって得られたデータを基にして書き進めてきたが、フレーバーリリース研究の理論的解釈を中心にしてまとめられた論文がいくつか出されている。慣れていない方には少し煩雑に思われる数式も出てくるが、膨大な種類が存在する香气成分すべてについて測定できない場合のほうが多いので、理論的解釈に基づく香气放散量の予測式は有用である。内容を解説するのは別の機会にゆずり、ここでは代表的なグループのものを時系列に沿ってご紹介する。最も古くは Massachusetts 工科大学食品科学科 (改組により学科既廃) の McNulty のグループのものがある (McNulty ら 1973 a-c, 1987)。エマルジョン中の油相体積分率の違い、唾液によるエマルジョンの希釈などを中心にして香气放散についてまとめられた最初のものといっただいであろう。次に、オランダにあるユニバーバ研究所の Overbosch らのグループ (1991) が総説的にまとめたものや、DeRoose ら (1994, 2000) のものがある。その後、Harrison と Hill のグループが精力的に各種食品モデルからの放散香气予測式を導き出している (Hill ら 1995, Harrison ら 1996, 1997 a-c, 1998 a, b, 2000)。その後は、RAS を製作した Roberts ら (1996 c) や、DHM を製作した Van Ruth ら (2002)、Linthorpe (2002) が解説を出している。フレーバーリリース研究を本格的に始めたというかたは一読されることをお勧めする。

5. さいごに

「食品咀嚼中の香气フレーバーリリース」研究に国内で取り組んでいる人は少なく、若手に期待している。

最後に、本稿で扱った香气フレーバーリリースに関する非常に面白い研究会、Weurman Symposium^{ウェールマン} についてご紹介する。33 年前の 1975 年に香气フレーバー研究者が集まって第 1 回シンポジウムが開催され、それ以降 3 年毎にヨーロッパで行われている。第 1 回目のシンポジウム開催運営 (開催地オランダ Zeist) の中心的役割を果たしていたオランダ人研究者 Cornelius Weurman がシンポジウム

直前に亡くなられたことから、彼の名前を冠したシンポジウムとなった。規模は大きくないのだが、香気研究の専門家たちが集まって濃密にディスカッションを進めるシンポジウムで、毎回フレーバーリリース部門が設けられている。本稿でご紹介した研究者たちは皆このシンポジウムの常連でもあり、筆者もこれまでに3回(1999年ドイツFreising, 2002年フランスDijon, 2005年デンマークRoskilde)参加し、そのたびごとにフレーバーリリース研究の最前線を目の当たりにして帰国するという刺激のあるシンポジウムとなっている。今年2008年7月にスイスで第12回シンポジウムが開催されるので、機会があればまたその最新情報をご紹介したいと思っている。

注

† ノーズクリップ

シンクロナイズドスイミング、競泳、カヤックなどで使用するものが販売されている。ラクスト社 SNC-10(形状記憶合金の針金状のものにシリコンゴムのついたもの)、ミズノ社(透明シリコン製のもの)など。

文 献

- Arvisenet, G., Billy, L., Royer, G., and Prost, C. (2006) Role of mastication on the release of apple volatile compounds in a model mouth system, "Flavour Science: Recent Advances and Trends" eds. by Bredie, W. L. P. & Petersen, M. A., Elsevier, The Netherlands, pp. 465-468
- Davidson, J. M., Linforth, R. S. T., Hollowood, T. A., and Taylor, A. J. (1999) Effect of sucrose on the perceived flavor intensity of chewing gum, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 4336-4340
- Deibler, K. D. and Acree, T. E. (2000) Effect of beverage base conditions on flavor release, "Flavor Release" eds. by Roberts, D. D. & Taylor, A. J., Elsevier Science, pp. 333-341
- Deibler, K. D., Lavin, E. H., Linforth, R. S. T., Taylor, A. J., and Acree, T. E. (2001) Verification of a mouth simulator by in vivo measurements, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1388-1393
- De Roos, K. B. and Wolswinkel K. (1994) Non-equilibrium partition model for predicting flavour release in the mouth, "Trends in Flavour Research", eds. by Maarse, H. & Van der Heij, D. G., Elsevier Science, pp. 15-32
- De Roos (2000) Physicochemical models of flavor release from foods, "Flavor Release", eds. by Roberts, D. D. & Taylor, A. J., Elsevier Science, pp. 126-141
- Friel, E. N., Linforth, R. T. S., and Taylor, A. J. (2000) An empirical model to predict the headspace concentration of volatile compounds above solutions containing sucrose, *Food Chem.* **71**, 309-317
- Godshall, M. A. and Solms, J. (1992) Flavor and sweetener interactions with starch, *Food Technol.* **46**, 140-145
- Guichard, E. and Langourieux, S. (2000) Interactions between β -lactoglobulin and flavour compounds, *Food Chem.* **71**, 301-308
- Harrison, M. and Hills, B. P. (1996) A mathematical model to describe flavour release from gelatine gels, *Int. J. Food Sci., Technol.*, **31**, 167-176
- Harrison, M., Hills, B. P., Bakker, J., and Clothier, T. (1997 a) Mathematical models of flavor release from liquid emulsions, *J. Food Sci.*, **62**, 653-658, and 664
- Harrison, M. and Hills, B. P. (1997 b) Effects of air flow-rate on flavour release from liquid emulsions in the mouth, *Int. J. Food Sci., Technol.*, **32**, 1-9
- Harrison, M. and Hills, B. P. (1997 c) Mathematical model of flavor release from liquids containing aroma-binding macromolecules, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1883-1890
- Harrison, M. (1998 a) Effect of breathing and saliva flow on flavor release from liquid foods, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2727-2735
- Harrison, M., Campbell, S. and Hills, B. P. (1998 b) Computer simulation of flavor release from solid foods in the mouth, *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2736-2743
- Harrison, M. (2000) Mathematical models of release and transport of flavors from foods in the mouth to the olfactory epithelium, "Flavor Release" eds. by Roberts, D. D. & Taylor, A. J., Elsevier Science, pp. 179-191
- Hills, B. P. and Harrison, M. (1995) Two-film theory of flavour release from solids, *Int. J. Food Sci., Technol.*, **30**, 425-436
- Kant, A., Linforth, R. T. S., and Taylor, A. J. (2003) Flavour retention and release from starch solutions, "Flavour Research at the Dawn of the Twenty-First Century" eds. by Lequeré, J. L. & Étievant, P. X. S., Intercept Ltd, pp. 103-106
- Kant, A., Linforth, R. S. T., Hort, J., and Taylor, A. J. (2004) Effect of β -cyclodextrin on aroma release and flavor perception, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2028-2035
- Katritzky, A. R., Wang, Y., Sild, S., and Tamm, T. (1998) QSPR studies on vapor pressure, aqueous solubility, and the prediction of water-air partition coefficients, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **38**, 720-725
- Lee, W. E. (1986) A suggested instrumental technique for studying dynamic flavour release from food products, *J. Food Sci.*, **51**, 249-250 (1986)
- Lide, D. R. (2003) Handbook of chemistry & physics 84th edition, CRC Press, pp. 16/43-47
- Linforth, R. (2002) Modelling flavour release, "Food Flavour Technology", ed. by Taylor, A. J., Sheffield Academic Press, UK, pp. 185-209
- Marin, I. and Relkin, P. (2000) Interaction properties of β -lactoglobulin and benzaldehyde and effect on foaming properties of β -lactoglobulin, *Food Chem.* **71**, 401-406
- McNulty, P. B. and Karel, M. (1973 a) Factors affecting flavour release and uptake in O/W emulsions. I. Release and uptake models, *J. Fd Technol.*, **8**, 309-318
- McNulty, P. B. and Karel, M. (1973 b) Factors affecting flavour release and uptake in O/W emulsions. II. Stirred cell studies, *J. Fd Technol.*, 319-331
- McNulty, P. B. and Karel, M. (1973 c) Factors affecting flavour release and uptake in O/W emulsions. III. Scale-up model and emulsion studies, *J. Fd Technol.*, 415-427
- McNulty, P. B. (1987) Flavour release-elusive and dynamic, "Food Structure and Behaviour", eds. by Blanshard, J. M. V. & Lillford, P., Academic Press, London, pp. 245-258
- Nuessli, J., Sigg, B., Conde-Petit, B., and Escher, F. (1997) Characterization of amylose-flavour complexes by DSC and X-ray diffraction, *Food Hydrocolloids*, **11**, 27-34
- Odake, S. and Roozen, J. P. (1998 a) Aroma release of diacetyl

- and 2-heptanone from cream type of dressing, "Interaction of food matrix with small ligands influencing flavour and texture", ed. by Bakker, J., UK, pp. 99-107
- Odake, S., Roozen, J. P. and Burger, J. J. (1998 b), Effect of saliva dilution on the release of diacetyl and 2-heptanone from creamy style dressings, *NAHRUNG/FOOD*, **42**, 385-391
- Odake, S., Roozen, J. P., and Burger, J. J. (2000), Flavor release of diacetyl and 2-heptanone from cream style dressings in three mouth model systems, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **64**, 2523-2529
- Odake, S., Van Ruth, S. M., and Akuzawa, R. (2006), Flavor release of diacetyl and 2-heptanone from skimmed and full fat milk under mouth conditions, *Food Science and Technology, Res.*, **12**, 256-260
- Overbosch, P., Afterof, W. G. M., and Haring, P. G. M (1991), Flavor release in the mouth, *Food Reviews Inter.*, **7**, 137-184
- Piggott, J. R. and Schaschke, C. J. (2001) Release cells, breath analysis and in-mouth analysis in flavour research, *Biomolecular Engineering* **17**, 129-136
- Roberts, D. D. and Acree, T. E. (1995) Simulation of retronasal aroma using a modified headspace technique : investigating the effect of saliva, temperature, shearing, and oil on flavor release, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2179-2186
- Roberts, D. D. and Acree, T. E. (1996 a) Retronasal flavor release in oil an water model systems with an evaluation of volatility predictors, ACS symposium series, pp. 179-187
- Roberts, D. D. and Acree, T. E. (1996 b) Effects of heating and cream addition on fresh raspberry aroma using a retronasal aroma simulator and gas chromatography olfactometry, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3919-3925
- Roberts, D. D. and Acree, T. E. (1996 c) Model development for flavour release from homogenous phases, "Flavour Science. Recent Development" eds. by Taylor, A. J. & Mottram, D. S., Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 399-404
- Rutschmann, M. A. and Solms, J. (1990) The formation of ternary inclusion complexes of starch with menthone and monostearate—a possible food model system, *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.*, **23**, 451-456
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P., and Cozijnsen, J. L. (1994 a), Comparison of dynamic headspace mouth model systems for flavour release from rehydrated bell pepper cuttings, "Trends in Flavour Research", eds. by Maarse, H. & Van der Heij, D. G., Elsevier Science, pp. 59-64
- Van Ruth, S. M. and Roozen, J. P. (1994 b), Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annuum*) after rehydration, *Food Chem.* **51**, 165-170
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P., and Cozijnsen, J. L. (1995 a), Changes in flavour release form rehydrated diced bell peppers (*Capsicum annuum*) by artificial saliva components in three mouth model systems., *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 189-196
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P. and Cozijnsen, J. L. (1995 b) Volatile compounds of rehydrated French beans, bell peppers and leeks -flavour release in the mouth and in three mouth model systems-, *Food Chem.* **53**, 15-22
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Cozijnsen, J. L., and Posthumus M. A. (1995 c), Volatile compounds of rehydrated French beans, bell peppers and leeks -Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation-, *Food Chem.* **54**, 1-7
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P., and Posthumus M. A. (1995 d), Instrumental and sensory evaluation of the flavour of dried French beans (*Phaseolus vulgaris*) influenced by storage conditions, *J. Sci. Food Agric.*, **69**, 393-401
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Nahon, D. F., Cozijnsen, J. L., and Posthumus M. A. (1996 a), Flavour release form rehydrated French beans (*Phaseolus vulgaris*) influenced by composition and volume of artificial saliva. *Z Lebensm Unters Forsch.*, **203**, 1-6
- Van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Hollmann, M. E. and Posthumus M. A. (1996 b), Instrumental and sensory analysis of the flavour of French beans (*Phaseolus vulgaris*) after different rehydration conditions, *Z Lebensm Unters Forsch.*, **203**, 7-13
- Van Ruth, S. M. and Roozen, J. P. (2000), Influence of mastication and saliva on aroma release in a model mouth system, *Food Chem.*, **71**, 339-345
- Van Ruth, S. M. and Roozen, J. P. (2002) Delivery of flavours from food matrices, "Food Flavour Technology", ed. by Taylor, A. J., Sheffield Academic Press, UK, pp. 167-184
- Van Ruth, S. M. Dings, L., Aprea, E., and Odake, S. (2005), Comparison of volatile flavour profiles of kidney beans and soybeans by GC-MS and PTR-MS, *Food Sci. Technol. Res.*, **11**, 63-70
- 松石昌典 (2007) 食肉の美味しさ, FFI ジャーナル, 212, 929-940
- 小竹佐知子, 三浦孝之, 阿久澤良造 (2008 a) 咀嚼力モニター型口腔モデル器による脂質含量の異なるゲル咀嚼中の香気放散, 日本農芸化学会 2008(平成 20) 年度大会
- 小竹佐知子, 三浦孝之, 阿久澤良造 (2008 b) 咀嚼力モニター型口腔咀嚼モデル器による牛肉咀嚼中の香気放散測定, 日本畜産学会第 109 回大会
- (社)日本化学会 (2002) 化学便覧基礎編Ⅱ 改訂 4 版, 丸善, pp. 189-197
- 寺田啓二・服部憲次郎 (2004) 食品開発者のためのシクロデキストリン入門—シクロデキストリンの安全性と解明されつつある機能性, 日本食糧新聞社
- 東原和成 (2007) 香りで感じる食べ物の美味しさ, FFI ジャーナル, 212, 919-928