

電子嗅覚システムによる食用ギク香気成分の分析

立山千草

1. はじめに

食材が有する香りは、人にとって重要な要素であるにも関わらず、香りの数値化には困難が伴うため、その多くは、香りを構成する香気成分のガスクロマトグラフ (GC) 分析、嗜好性などは官能試験によって評価されている。新潟の秋に欠かせない食用ギクは独特な香りと触感が特徴とされており、古くからほのかな香りを美味¹⁾としながらも、不明な点が多い。

そこで、客観的品質評価測定法として期待される迅速かつ簡便なセンサーアレイを基盤とした電子嗅覚システム (フラッシュGC ノーズ HERACLES II、アルファ・モス製)²⁾を用いて、食用ギクの香りを分析し、検討を試みた。その結果を記す。

2. 実験方法

1) 供試試料

試料の食用ギク (*Chrysanthemum*) は、2017年10月期に開花した新潟県農業総合研究所園芸研究センター露地圃場 (2品種:阿房宮、二ツ山一重菊)、新潟市東区露地圃場内で栽培された2品種 (二ツ山一重菊、かきのもと) を用いた。花は蕾が固いもの、緩やかなもの、開花した花弁を用いた。葉は、採取した生葉と、測定直前に生葉を電子レンジ蒸し容器で20秒間 (500w) 蒸したもの (蒸葉) を用いた。比較のため流通している菊葉 (1種) についても行った。用いた試料を「表1」に示す。各試料について3回の繰り返し分析をした。

2) 分析装置・測定条件

各測定試料0.3gを20mL容バイアル瓶に入れ、ヘッドスペース分析 (すなわち、花弁、蕾、葉に含まれる揮発性成分の分析) を行った。葉試料は、20mm×3mm程度にカットした後にバイアル瓶に入れた。分析装置の構成と測定条件を「表2」に示す。なお、本実験で用いた機器は、一般的なガスクロマトグラフに比べて高速 (210秒) で分析を行うことができ、異なる極性をもつ2種類のメタルキャピラリーカラム及び各FID検出器によって、2つのクロマトグラムが同時に得られる。また、温

表1 食用ギク (花・葉) 試料一覧

試料No.	花	試料No.	葉
A-1	固い蕾	a-1	蒸葉
A-2	緩い蕾	a-2	生葉
A-3	花弁	a-11	蒸葉
A-11	固い蕾	a-22	生葉
A-22	緩い蕾	b-1	蒸葉
A-33	花弁	b-2	生葉
B-1	固い蕾	c-1	蒸葉
B-2	緩い蕾	c-2	生葉
B-3	花弁	t-1	蒸葉
C-1	固い蕾	t-2	生葉
C-2	緩い蕾		
C-3	花弁		

・試料名称など: A、a: 二ツ山一重菊 B、b: 阿房宮 C、c: かきのもと t: 流通品

表2 HERACLES II の構成と測定条件

サンプル量	花弁・蕾 (固・緩)・葉 (生・蒸) 各0.3g / 20mL バイアル
インキュベーション温度	60°C、15分
ヘッドスペース注入量	5 mL
使用カラム	カラム1: MXT-5、カラム2: MXT-WAX (共に長さ10m、内径180µm、膜厚0.40µm)
カラム昇温条件	40°C (10秒) -250°C (60秒) @1.5°C / 秒
キャリアガス	水素
濃縮 (本体内にTenaxTA内蔵)	吸着温度: 50°C、脱離温度: 240°C
検出器	FID×2
分析時間	分離時間: 210秒、測定間隔: 10分30秒

・保持時間を保持指標に変換するために、鎖状飽和炭化水素 (C6~C16標準混合物) を分析した。

度制御器内のTenaxTA捕集剤によって低濃度 (数ppb) 成分まで検出できるという特徴がある。香料分析は (株) タケショーに依頼した。

3. 結果および考察

1) 電子嗅覚システムによる各種食用ギクのクロマトグラムの比較

食用ギク(蕾・花弁・葉)のクロマトグラムを比較した。「**図1**」「**図2**」は、検出された保持時間のピーク面積値を点線で結んで示したもので、左がカラム1:MXT-5、右がカラム2:MXT-WAXの結果を示す。

分析した結果によると、いずれの花試料も固い蕾(A-1)、緩い蕾(A-2)、花弁(A-3)になるにしたがってピーク面積値が小さい(「**図1**」参照)。花の中にある種々の香気成分が花の外へ気化して、その花の特有の香りになる。香りが気化され拡散している様子を観察することができたと考える。なお、香り構成の型に大きな違いが認められないことから、花試料の香りの測定には固い蕾

を用いて検討することが有用であると思われる。花試料A-1とA-11は18km程離れた場所で育成した同品種である。クロマトグラムは酷似していたことから、栽培地の影響はほとんどなく品種特有の香りを観察できたと考えられている。A、B、Cのクロマトグラムを比較するとAはBよりCに類似している。

いずれの葉の試料も、蒸葉と生葉とを比較すると蒸葉の方がピーク面積値は大きい、構成の型の違いはほとんど認められない(「**図2**」参照)。葉の香りを測定する場合、20秒程の蒸す操作は香りへの影響は小さいと思われる。葉試料tは、他の葉試料と比べると香りが異なることが示された。葉試料tは菊葉として、市場に流通しているものである。

花試料A1とA11の場合と同様、葉試料a1とa11との

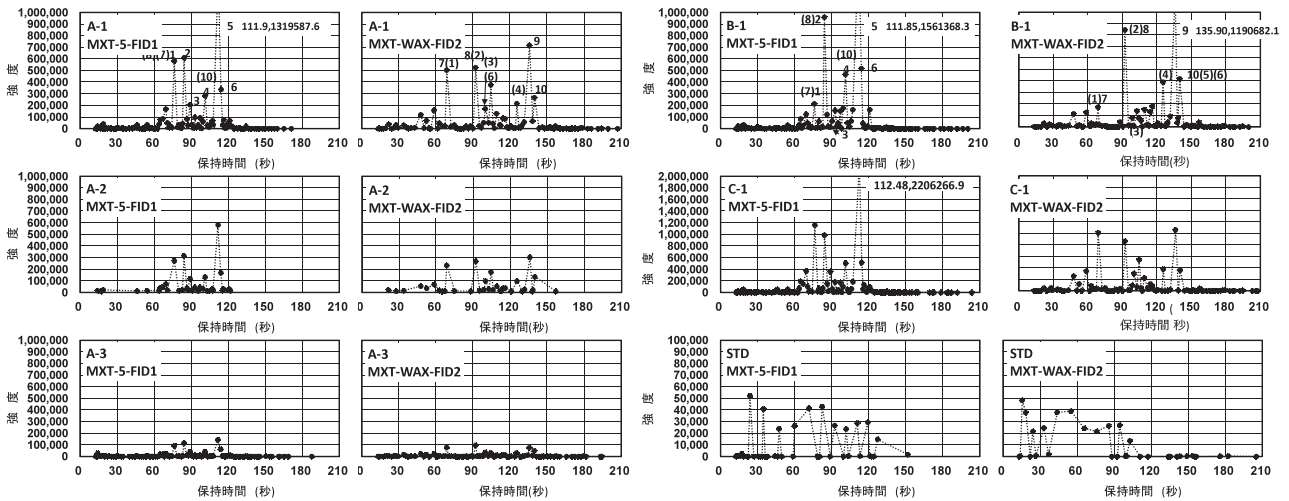


図1 食用ギク(蕾・花弁)の保持時間のピーク面積値の比較 (左:MXT-5 右:MXT-WAX 右)
 ・花試料 A:ニツ山一重菊 B:阿房宮 C:かきのもと 1:固い蕾 2:緩い蕾 3:花弁
 ・標準物質 STD:鎖状飽和炭化水素(C6~C16混合物)

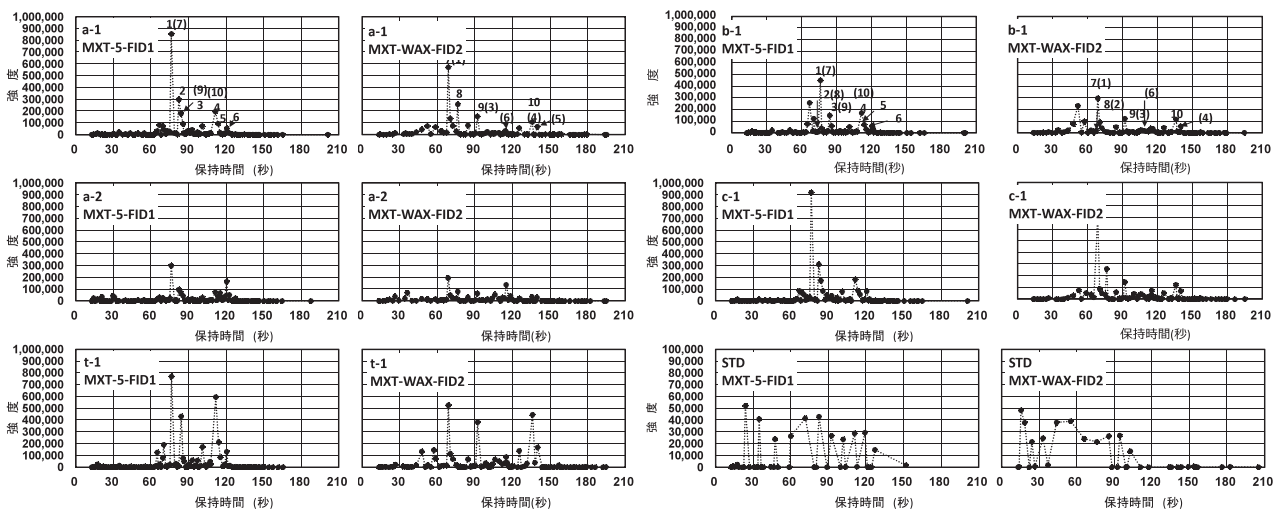


図2 食用ギク(葉)の保持時間のピーク面積値の比較 (左:MXT-5 右:MXT-WAX 右)
 ・葉試料 a:ニツ山一重菊 b:阿房宮 c:かきのもと t:流通品 1:蒸葉 2:生葉
 ・標準物質 STD:鎖状飽和炭化水素(C6~C16混合物)

表 3 食用ギク（固い蓄・蒸葉）の保持時間保持指標関連類似化合物

(花試料 A：ニツ山一重菊 B：阿房宮 葉試料 a：ニツ山一重菊、b：阿房宮)

A-11とA-1		A-11 保持時間	保持指標	A-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		MXT-5	MXT-5(±30)	MXT-5	MXT-5(±30)	
1	(7,8)	76.33	1042.93	76.29	1043.17	C9H1802 (93.32, 90.19, 72.69), C10H16 (85.74)
2		84.20	1115.51	84.16	1117.03	C8H12N2 (80.34), C10H160 (70.12, 66.62), C10H180 (69.34)
3		89.07	1165.15	89.05	1165.74	C10H180 (70.42, 55.42)
4	(10)	101.28	1291.55	101.29	1293.62	C10H1002 (80.16)
5		111.90	1408.61	111.98	1413.29	C12H1602 (49.28)
6		114.09	1435.07	114.12	1438.67	C15H24 (60.65)
A-11とA-1		A-11 保持時間	保持指標	A-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		WAX	WAX(±30)	WAX	WAX(±30)	
7	(1)	68.80	1228.27	68.74	1228.35	C9H1802 (93.32, 90.19, 70.69), C10H16 (85.74, 74.69, 67.69, 61.77, 60.77), C10H180 (81.77, 80.82)
8	(2)	92.19	1473.47	92.17	1475.00	C9H200 (77.71)
9		135.90	1993.61	135.89	1994.05	C12H1602 (49.28)
10		139.89	2041.89	139.89	2041.67	C10H160 (69.72)
	(3,6)	100.02	1566.60	104.55	1567.86	
	(4)	125.51	1870.09	125.53	1870.71	
a-11とa-1		a-11 保持時間	保持指標	a-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		MXT-5	MXT-5(±30)	MXT-5	MXT-5(±30)	
1	(7)	76.39	1042.93	76.28	1043.08	C9H1802 (83.68, 80.63, 68.56), C10H16 (77.18)
2		82.31	1100.68	82.17	1097.42	C9H1802 (81.73, 80.73), C10H2002 (74.95), C8H12N2 (69.40), C10H180 (65.17), C6H10S2 (61.99)
3	(9)	84.08	1115.51	83.94	1114.84	C8H12N2 (76.58), C10H160 (67.95), C10H180 (65.58)
4	(10)	111.49	1408.61	111.34	1405.69	C12H2002 (55.31, 52.12), C12H2402 (53.75), C12H2202 (52.84)
5		113.84	1435.07	113.69	1433.57	C13H12 (90.79), C10H1002 (51.95)
6		120.39	1517.70	120.3	1512.64	C15H24 (86.59, 73.38, 62.78, 54.78), C13H2602 (61.78, 57.78)
a-11とa-1		a-11 保持時間	保持指標	a-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		WAX	WAX(±30)	WAX	WAX(±30)	
7	(1)	68.93	1228.27	68.75	1228.44	C9H1802 (83.68, 80.63, 66.18, 56.56), C10H180 (73.50, 68.13), C10H16 (70.56, 63.56)
8		76.41	1302.86	76.26	1302.53	C9H1802 (81.73, 60.73), C10H2002 (74.95, 66.95, 60.95)
9	(3)	92.08	1473.47	92.02	1473.31	C8H12N2 (69.40), C9H200 (57.99), C9H160 (57.40)
10		135.87	1993.61	135.82	1993.21	C13H12 (90.79), C12H1602 (71.79), C10H1003 (65.31), C13H220 (63.79), C8H1402 (52.41), C9H1602 (51.31), C10H160 (50.29)
	(5)	139.94	2041.89	139.82	2040.83	
	(6)	114.31	1737.2	114.12	1737.88	
A-11とB-1		A-11 保持時間	保持指標	B-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		MXT-5	MXT-5(±30)	MXT-5	MXT-5(±30)	
1	(7)	76.33	1042.93	76.17	1042.07	C9H1802 (93.32, 90.19, 72.69), C10H16 (85.74)
2	(8)	84.20	1115.51	84.18	1117.23	C8H12N2 (80.34), C10H160 (70.12, 66.62), C10H180 (69.34)
3		89.07	1165.15	89.03	1165.54	C10H180 (70.42, 55.42)
4	(10)	101.28	1291.55	101.29	1293.62	C10H1002 (80.16), C10H120 (67.69)
5		111.90	1408.61	111.85	1411.74	C9H1602 (22.86)
6		114.09	1435.07	114.13	1438.79	C10H1002 (52.53)
A-11とB-1		A-11 保持時間	保持指標	B-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		WAX	WAX(±30)	WAX	WAX(±30)	
7	(1)	68.80	1228.27	68.65	1227.46	C9H1802 (93.32, 90.19, 70.69), C10H16 (85.74, 74.69, 67.69, 61.77, 60.77), C10H180 (81.77, 80.82)
8	(2)	92.19	1473.47	92.21	1475.45	C10H160 (62.34)
9		135.90	1993.61	135.90	1994.17	C12H1602 (49.28)
10	(5,6)	139.89	2041.89	139.85	2041.19	C10H160 (69.72)
	(3)	100.02	1566.60	100.05	1567.38	
	(4)	125.51	1870.09	125.36	1868.69	
a-11とb-1		a-11 保持時間	保持指標	b-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式(関連性指数)
ピークNo.**		MXT-5	MXT-5(±30)	MXT-5	MXT-5(±30)	
1	(7)	76.39	1042.93	76.10	1041.42	C9H1802 (83.68, 80.63, 68.56), C10H16 (77.18)
2	(8)	82.31	1100.68	82.49	1100.40	C9H1802 (81.73, 80.73), C10H2002 (74.95), C8H12N2 (69.40), C10H180 (65.17), C6H10S2 (61.99)
3	(9)	84.08	1115.51	84.06	1116.04	C8H12N2 (76.58), C10H160 (67.95), C10H180 (65.58)
4	(10)	111.49	1408.61	111.51	1407.71	C10H1002 (37.53)
5		113.84	1435.07	113.85	1435.47	C13H12 (90.79), C15H24 (83.44, 76.93, 71.99, 51.24), C13H2602 (65.19, 59.19), C12H2402 (54.00), C10H1002 (51.95)
6		120.39	1517.70	120.41	1514.02	C15H24 (86.59, 73.38, 62.78, 54.78), C13H2602 (61.78, 57.78)
a-11とb-1		a-11 保持時間	保持指標	b-1 保持時間	保持指標	AroChemBaseによって検索された関連類似化合物候補分子式*(関連性指数)
ピークNo.**		WAX	WAX(±30)	WAX	WAX(±30)	
7	(1)	68.93	1228.27	68.73	1228.25	C9H1802 (83.68, 80.63, 66.18, 56.56), C10H180 (73.50, 68.13), C10H16 (70.56, 63.56)
8	(2)	76.41	1302.86	76.78	1308.01	C9H1802 (81.73, 60.73), C10H2002 (74.95, 66.95, 60.95)
9	(3)	92.08	1473.47	92.03	1473.42	C8H12N2 (69.40), C9H200 (57.99), C9H160 (57.40)
10		135.87	1993.61	135.94	1994.64	C13H12 (90.79), C12H1602 (71.79), C13H220 (63.79)
	(4)	139.94	2041.89	140.01	2043.10	
	(6)	114.31	1737.20	114.38	1737.98	

*関連類似化合物候補分子式は関連性指数50以上に該当しない場合は、最大値のものを記載 **面積比から対応すると推測したピークを(No)で記載

クロマトグラムは酷似しており、葉試料、a、b、cのクロマトグラムを比較すると花試料の場合と同様、aはbよりもcに類似していた。

2) 保持指標データベースAroChemBaseを用いたピークの化合物予測の試み

食用ギク花試料Aにおけるクロマトグラム(MXT-5、MXT-WAX)のうち、ピーク面積上位10ピーク(「**図1**」「**図2**」内記載の数値を参照)について、保持指標データベースAroChemBaseを用いて、ピーク化合物の特徴を調査した。推定された化合物など、結果を「**表3**」に示す。なお、花試料B、葉試料a、bについても花試料Aと同様に、検索した結果を「**表3**」に示す。

検索条件は、「香料」または「食品」アプリケーション分野を選択し、「関連性指数」の算出と2種類の分離カラムを同時に使用して検出したピーク面積の一致性から推測した。関連性指数とは、2種類のカラム(MXT-5、WAX)結果から得られる保持指標からクロスサーチをおこないライブラリ内の保持指標データと実データとの差を比べ求めたものである。ピーク番号括弧無しがMXT-5での検索、括弧有りがWAXでの検索である。

その結果、花試料と葉試料のクロマトグラムは大きく異なりを示すものの、試料を通して、MXT-5分析のピーク1とWAX分析のピーク7は、全試料において高い確率で共通の類似候補化合物群が含まれていると推察できた。なお、この類似候補化合物群のうち関連性指数が高い候補化合物は、花の試料の場合は、関連性指数93.32のヘキサン酸イソプロピル(CAS:2311-46-8)、90.19の2-メチルブタン酸ブチル(CAS:15706-73-7) 85.74のゲラニオール(CAS:106-24-1)で、葉の試料は、関連性指数83.68の2-メチルブタン酸ブチル、80.63のヘキサン酸イソプロピル、77.18のゲラニオールであった。この化合物における記述子の情報についてAroChemBaseより検索すると、ヘキサン酸イソプロピルは「フレッシュ、フルーティ」、2-メチルブタン酸ブチルは「ココア、フレッシュ、フルーティ、青草様、甘い」、ゲラニオールは一般にキクに含まれるカンファ(樟脳)^{3) 4)}である。

葉試料のMXT-5とWAXにおけるピークは、花試料より成分数が少ないことに関連があるのか、1対1対応で示され、葉試料の分析は花試料よりも良好に測定が行われていると思われる。

花試料AとBは、クロマトグラムが異なるため香り自体は異なるが、AroChemBase検索による香り構成類似候補化合物群の出現はおおよそ一致している。今後、食用ギク品種間の香りによる差別化への利用を視野に入れた、香料化合物ミックスモデルの提案が可能であると考えている。

4. おわりに

新潟県農林水産業研究成果集(平成24年度)「新潟県在来系統の食用ギクデータベース」⁵⁾によると、保存系29系統のデータが記されており、色、形、食味や収穫期が異なる多くの在来系統が自家栽培されているという。また、食用ギクには抗酸化活性が認められる^{5) 6)}など多機能性を秘めた食材であるが、消費拡大につながるような客観的なかおり・おいしさに係る指標は明らかになっていない。

今回、電子嗅覚システムを利用することによって簡易に食材としての食用ギク香り識別への適用性が示唆され、食用ギクをイメージする「すがすがしい」香りの構成に寄与する化合物候補群を確認することができたと考えている。

今後、各地域で収穫される食用ギクの品種間差別化、食用ギク食材特性の官能的品質管理の利用について検討を進めてゆきたいと考える。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、御協力いただきました新潟県農業総合研究所園芸研究センター、(株) タケショーなど関係の皆さまに深謝致します。

参 考 文 献

- 1) 立山千草ほか:「エディブル・フラワーとしてのキクへの関心と利用」県立新潟女子短期大学研究紀要、43、pp.19-26 (2006)
- 2) フラッシュGCノーズ | HERACLES II <http://www.alpha-mos.co.jp/sensory/am-heracles-02.html>
- 3) 大久保直美ほか:「キクの花の香气成分」園芸学研究.別冊,園芸学会大会研究発表要旨6(2)、p.316 (2007)
- 4) 津田その子ほか:「甘い香りのキク‘アロママ’の開発について」におい・かおり環境学会誌、42(2) pp.114-121 (2011)
- 5) 佐藤淳ほか:「新潟県における食用菊在来系統の諸特性」園芸学研究、11(1)、pp.1-11 (2012)
- 6) 立山千草ほか:食用花卉に含まれるポリフェノール類含有量と抗酸化活性、食料工誌、(44)、pp.290-299 (1997)