

博士論文

食パンのクラスト形成に伴う表面色と  
香気成分の変化特性に関する研究

大西 正展

## 本文目次

本文目次	i
本文図表	v
<b>第1章 緒言</b>	<b>1</b>
1 研究の背景	1
1.1 パンの分類	1
1.2 食パンの製造法	2
1.2.1 配合	2
1.2.2 生地調製	3
1.2.3 焼成	4
1.3 熱・物質移動に関する既往研究	5
1.3.1 焼成プロセスにおける熱および物質移動特性	5
1.3.2 有限要素法による熱および物質移動のシミュレーション	5
1.4 焼成条件と表面色変化に関する既往研究	6
1.5 クラストにおける化学反応	7
1.5.1 カラメル化反応	7
1.5.2 メイラード反応	9
1.6 香りの知覚と分析手法	12
1.6.1 GC/MS	13
1.6.2 GC/O	13
1.6.3 PTR-MS	14
1.6.4 レトロネイザルアロマシミュレーション (RAS)	15
1.7 パンに含まれる香気成分	16
1.8 感性工学における「おいしさ」の評価および設計方法	19
1.8.1 「おいしさ」の要因	19
1.8.2 「おいしさ」のモデリング	20

2	研究の課題	22
3	本研究の目的	23
<b>第2章 着色特性曲線の計測と推算</b>		<b>25</b>
1	目的	26
2	供試材料と実験方法	26
2.1	生地調製の調製	26
2.2	焼成	29
2.3	生地の質量と焼減率	30
2.4	試料表面温度の測定	30
2.5	試料表面色の測定	32
3	結果と考察	33
3.1	オーブン内温度と試料表面温度	33
3.2	着色特性曲線	34
3.3	表面温度と色差の関係	40
3.4	明度と焼成に関するパラメーター	41
4	結論	43
<b>第3章 焼成プロセスにおける香りプロファイル</b>		<b>45</b>
1	目的	45
2	供試材料と実験方法	46
2.1	生地調製および焼成	46
2.2	香り成分の抽出	46
2.3	GC/MS分析におけるパラメーター	49
2.4	GC/O分析法の概要	50
2.5	GC/O分析におけるパラメーター	53
2.6	化合物の同定	53
3	結果と考察	54
3.1	香り成分抽出物のGC/MS分析結果	54

3.2	香気成分抽出物の GC/0 分析結果.....	56
3.3	香りのプロファイルの比較.....	59
4	結論 .....	61
<b>第4章</b>	<b>焼成プロセスにおける香気成分の移動特性 .....</b>	<b>62</b>
1	目的 .....	62
2	供試材料と実験方法.....	63
2.1	生地調製および焼成.....	63
2.2	香気成分の抽出.....	63
2.3	GC/MS のパラメーター .....	64
2.4	検量線の作成.....	64
3	結果と考察 .....	67
3.1	焼減率とクラスト中の香気成分量.....	67
3.2	焼減率とクラム中の香気成分量.....	68
3.3	香気成分の移動特性.....	70
4	結論 .....	72
<b>第5章</b>	<b>咀嚼中における香気成分の変化特性 .....</b>	<b>74</b>
1	レトロネイザルアロマを再現する香気捕集条件.....	74
1.1	目的 .....	75
1.2	供試材料と実験方法.....	75
1.2.1	生地調製と焼成.....	75
1.2.2	パンを咀嚼中の呼気分析.....	76
1.2.3	RAS を用いたレトロネイザルアロマの分析.....	76
1.2.4	PTR-MS 分析における分析対象イオンの選抜.....	78
1.2.5	SPME によるヘッドスペース香気の捕集条件.....	78
1.2.6	GC/MS 分析におけるパラメーター.....	80
1.3	結果と考察.....	80
1.3.1	試料のヘッドスペース香気の GC/MS 分析結果.....	80

1.3.2	PTR-MS 分析のモニターイオン選定.	81
1.3.3	鼻からの呼気中における香気成分濃度.	84
1.3.4	口からの呼気中における香気成分濃度.	84
1.3.5	レトロネイザルアロマを再現する RAS パラメーター.	87
1.4	結論	89
2	パンから漂う香りと咀嚼中の香りの香気プロファイルの比較.	92
2.1	目的	92
2.2	供試材料と実験方法.	92
2.2.1	生地の調製および焼成.	92
2.2.2	RAS を用いたレトロネイザルアロマの分析.	93
2.2.3	RAS を用いたオルソネイザルアロマの分析.	93
2.2.4	GC/O 分析におけるパラメーター.	93
2.2.5	GC/MS 分析におけるパラメーター.	94
2.3	結果と考察.	94
2.3.1	レトロネイザルアロマとオルソネイザルアロマの比較.	94
2.3.2	香気成分のリリースに及ぼす緩衝液量の影響.	96
2.4	結論	97
3	結論	98
<b>第6章</b>	<b>総括</b>	<b>100</b>
1	研究の概要	100
2	着色特性曲線の提唱.	100
3	グラムとクラストにおける香気成分の強度と特徴.	102
4	香気成分の発生と移動特性.	103
5	「おいしさ」に影響を及ぼすアロマの寄与度.	104
6	今後の展望	106
	参考文献	108
	謝辞	117

## 本文図表

### 第1章

表 1-1 パンの分類

表 1-2 パン生地の原料配合

表 1-3 生地調製法

図 1-1 カラメル化の初期反応

図 1-2 メイラード反応の初期反応例

図 1-3 メイラード反応中間段階

図 1-4 メイラード反応の生成物 1

図 1-5 メイラード反応の生成物 2

図 1-6 PTR-MS の装置概要

表 1-4 パンに含まれる香気成分

図 1-8 食感性モデル

表 1-5 食感性モデリングの扱う変数

### 第2章

表 2-1 パン生地の原料配合

図 2-1 中種法による生地作製プロセス

写真 2-1 混合攪拌機

写真 2-2 ボウルと攪拌機

写真 2-3 ホイロ

写真 2-4 生地（箱詰め後）

写真 2-5 生地（最終発酵後）

図 2-2 焼成装置概略図

写真 2-6 電気オーブン

写真 2-7 オープンとパン型

図 2-3 熱電対の配置と温度、色値の測定箇所

写真 2-8 パン型蓋の裏面

写真 2-9 表面温度測定箇所

図 2-4 試料表面における熱電対の配置

図 2-5 オープン内温度と試料の表面温度の経時変化

図 2-6  $L^*a^*b^*$ 表色系における試料表面色プロット

図 2-7 オープン内温度と試料表面色の  $a^*$ 値及び  $b^*$ 値と  $L^*$ 値との対応と回帰曲線

図 2-8 重回帰曲線による近似平面

図 2-9 測定値と近似平面及び近似曲線

図 2-10 着色特性曲線と 4 期間による分類

図 2-11 焼成温度ごとの試料の表面温度と  $\Delta E$  値

図 2-12 焼成温度ごとの試料の  $L^*$ 値と焼成時間

図 2-13 オープン内温度 220°C で焼成した試料の  $L^*$ 値と表面温度

図 2-14 焼成温度ごとの試料の  $L^*$ 値と焼減率

### 第 3 章

写真 3-1 ブレンダー

図 3-1 ソックスレー抽出器

図 3-2 SAFE 装置

写真 3-2 CharmAnalysis system

図 3-3 CharmAnalysis<sup>®</sup>で匂いの強さを数値化する仕組み

図 3-4 試料抽出物のトータルイオンクロマトグラムの比較

表 3-1 香気成分ごとの GC/O 分析結果の比較

図 3-5 香調ごとに合計したチャームバリューの比較

### 第 4 章

- 表 4-1 SIM による測定プログラム
- 表 4-2 検量線作成用検液濃度
- 図 4-1 主要香気成分の検量線 1
- 図 4-2 主要香気成分の検量線 2
- 図 4-3 焼成時間の異なる試料の焼減率とクラム中の香気成分量
- 図 4-4 焼成時間の異なる試料の焼減率をクラスト中の香気成分量
- 図 4-5 予熱期間における香気成分の移動特性
- 図 4-6 クラスト形成後の香気成分の移動特性

## 第 5 章

- 図 5-1 試料切片
- 図 5-2 レトロネイザルアロマ分析装置の概要
- 図 5-3 ファイバーの種類と捕集香気成分
- 表 5-1 パンのヘッドスペース香気に含まれる主要な香気成分
- 図 5-4.1 パンのヘッドスペース香気のパTR-MS による分析結果例 ( $m/z$  41-120)
- 図 5-4.2 パンのヘッドスペース香気のパTR-MS による分析結果例 ( $m/z$  121-199)
- 表 5-2 選抜されたイオンと主要な寄与成分
- 図 5-5 鼻からの吐息中のイオン濃度推移
- 図 5-6 口腔・鼻腔間の気流の流れ
- 図 5-7 口からの吐息中のイオン濃度推移
- 表 5-3 パンを咀嚼中の呼気に含まれる主要な香気成分組成
- 図 5-8 試料に対する緩衝液の割合と各イオンの濃度 1
- 図 5-9 試料に対する緩衝液の割合と各イオンの濃度 2
- 表 5-4 GC/0 希釈分析のための GC スプリット比
- 表 5-5 RAS の排気中香気成分の GC/0 分析結果
- 表 5-6 緩衝液量の香気成分のリリースに対する影響



# 第1章 緒言

## 1. 研究の背景

### 1.1 パンの分類

パンは1万年以上も前から食べられ続けており、人類にとって主食の一つとして重要な位置を占めている。大部分のパン生地は醗酵工程で構造および成分の変化を経た後、焼成による物理化学的な変化によって最終製品となる。そのためパンの品質を決める要因は原料配合と製法に大別され、製法は生地の調製と焼成の2工程に分けられる。

パンは出来上がるまでに多くの工程を要することもあり、その種類は多岐に亘っている。表1.1には、原料、製法、製品形態・性状、地域・国名といった項目による分類を示した。主な原料は小麦、ライ麦、ライ小麦の3種類であり、これらを混合して調製する場合もある。原料による他の分類法では、全粒粉からホワイトブレッドまで外皮率によって分類することある。膨化 (leavening) はパンの特徴的な製造方法の一つであるが、化学膨剤を用いた非醗酵パンや非膨化パンも存在する。また、加熱方法にも主流となる「焼き」だけでなく、「揚げ」や「蒸し」といった方法でも調製される。

日本で親しまれている食パンは表1.1の分類では定義できないが、JAS法の表記によるとパン型に入れて焼いたものを指す。パンはJAS法では食パン、菓子パン、その他パン、学級パンに分類されており、菓子パンはあん、クリーム、ジャム類、食用油脂などをパン生地とともにパン型に入れずに焼いたものを指す。食パンには角形パンと山形パンがあり、パン型の蓋の使用の有無によって製品形態だけでなく、品質にもそれぞれ異なる特徴を示す。角形パンはパン型の蓋で膨らみを抑えることで、内部の白色スポンジ層であるクラムの空隙がキメ細かくなりシットリとした食感を与える。山形パンはパン型に蓋が無く、上部が山形に膨らんで比容積が4~5程度になり、角形パンと比較するとクラムの

表1.1 パンの分類

原料穀物	原料穀物	小麦パン、ライ麦パン
	原料穀物外皮率	全粒粉、ダーク、ブラウン、ホワイト
	副原料添加量	シンプル、リーン、リッチ、ベリーリッチ
	ミルクの有無	ミルクブレッド、ウォーターブレッド
	特別添加材料	コーンブレッド、バーレイブレッド、バックホイト、ベジタブル、フルーツ、ナッツ、ファイバー
	フィリング	あんパン、ジャムパン、クリームパン
	トッピング	シナモンロール、ソルトスティック、セサミ、モーン、チョコレート
製法	生地調製法	デニッシュペストリー、クロワッサン
	加熱方法	焼き、揚げ、蒸し
	焼き方	型焼き、自由焼き
製品形態・性状	膨張度	膨化（醗酵、非醗酵）、非膨化
	形	角形、山形、丸形、棒、ねじり、編み、筒形、リング、クレセント、クローバーリーフ
	大きさ	ブレッド、ロール
	クラストの硬さ	ハード、ソフト
地域・国名	地域	ヨーロッパ式、アメリカ式
	国名	フランスパン、ドイツパン、イタリアパン、イギリスパン

製パンプロセスの科学（田中ら、1992）を一部編集

気泡はやや粗く、シットリ感は少ないが口溶けは良い。

## 1.2 食パンの製造法

### 1.2.1 配合

基本原料は、表 1.2 に示すように、小麦粉、水、酵母、砂糖、食塩、ショウ

トニングで、一般的に水分は 50%程度である。水分が多いと二酸化炭素の気泡が多く発生してより粗めのクラムを呈する。原料のうち砂糖は酵母による醗酵を進め、食塩はグルテンを強化し生地 of 膨潤をコントロールし、ショートニングにはクラムを滑らかにする働きがある。

表1.2 パン生地の原料配合

原料	小麦に対する割合
小麦粉	100.0
水	68.0
イースト	2.2
イーストフード	0.1
食塩	2.0
砂糖	5.0
スキムミルク	2.0
ショートニング	5.0

### 1.2.2 生地の調製

生地の調製法に関して、田中ら (Tanaka and Matsumoto, 2009) は表 1.3 のようにバッチ法と連続法に 2 分し、それぞれミキシングの方法によって分類している。国内の製パンに用いられるのは主にバッチ式の従来法であり、この方法は 3 種類に分類される。一つ目は、直捏法 (Straight dough method) と呼ばれる方法で、原料を一度に全て混合する方法である。生地を一度に捏ねあげてしまうために製品間の品質の変動は大きくなるが醗酵時間が長く小規模なベーカリには

表1.3 生地調製法

ミキサー 回転速度	ミキシング	回分法 (Batch System)	連続法 (Continuous Process)
低速	ブレンディング ニーディング	従来法	筒型ミキサー ブス ストラーマン アイバーソン
中速		直捏生地法 中種生地法 液種生地法	
高速		ケミカルドウ ディベロップメント	
超高速	メカニカルドウ ディベロップメント	チョーリーウッド法 ブライメック法 シュテファン法	ドウメーカー アムフロー コムペチュア スティッケルパー

製パンプロセスの科学 (田中ら, 1992) を一部編集

適している。中種法（Sponge and dough method）は、混合を2段階に分けて行う方法で、最初に酵母と一定量の水および小麦粉を混合してパン種を作った後に、残りの原料を混合する。この方法は生地混捏から仕上げまでの時間が直捏法に比べて短く、比較的一定の品質を求められる大規模生産に適した方法である。液種法（Pre-ferment and dough method）は中種法よりも更に仕上げの時間を短くすることで品質の安定化を容易にした方法であり、最初に酵母を水、少量の小麦粉や砂糖、食塩に加えて長時間かけて液種を調製し、生地混捏以降の操作を短時間で行う。

### 1.2.3 焼成

パン生地は焼成によって体積が膨張するとともに、その表面には褐色を呈した表面の硬い層、即ちクラスト層と内部の白色スポンジ状のクラムに分かれる。生地は、焼成を開始してから生地温度の上昇と共にやや液状化し、生地表面には透明な薄膜が形成される。パン酵母の活動は生地温度が約 50℃に到達するまでは、焼成中も継続して二酸化炭素とエタノールが生成される。生地は焼成初期に気泡の体積増加により膨張するが、この段階では生地の粘性が低く、生地全体が膨張する。このような焼成初期における急速な生地の膨張現象はオーブンスプリングと呼ばれる。この薄膜は伸展しながらも生地内部の二酸化炭素やエタノールを失わない特性が必要で、グルテン中の高分子タンパク質であるグルテニンが弾性を高める働きをしている。一方、澱粉の膨潤はクラムにおいてはその質感に影響し、水分量が少ないと澱粉の膨潤が不十分となりクラムは脆くなる。パン酵母は生地温度が約 60℃に到達すると死滅し発酵による二酸化炭素の発生は終息する。一方、生地内部では澱粉の糊化、タンパク質の変性が始まるとともに生地の粘性が急激に増大する。

パンの澱粉粒は焼成の進行とともに表面ではゼラチン化が進み、クラストが形成される。形成されたクラストの表面温度は徐々にオーブン温度に近づいていくのに対して、クラムは焼成中 100℃を越えて温度が上昇することはないため

に、数 mm の厚さのクラストには 50℃を超える温度勾配が存在し、クラムとクラストでは焼成中の熱環境が大きく異なる。焼成工程で失われる水分含量は、パンの種類や大きさによって異なるが生地重量の 8~14%である。

### 1.3 熱・物質移動に関する既往研究

#### 1.3.1 焼成プロセスにおける熱および物質移動特性

呉ら (1996) は、オーブン内で焼成中のパン内部及び表面温度と重量変化を測定することにより、熱・物質移動の観点からパンの焼成現象の解明を試みた。また、パンの焼成プロセスが水分除去の過程であることから乾燥操作とみなし、パンの含水率に対する乾燥速度の関係を表した乾燥特性曲線を導出した。焼成プロセスは、熱および物質移動の観点からはいずれの焼成温度条件下においても、予熱期間から始まり、予熱期間の終了時にクラストが形成され、その後に恒率乾燥期間となり、恒率乾燥期間の途中で焼成は終結する。パンの焼成プロセスにおける恒率乾燥期間は、オーブンから供給される熱と試料から放出される熱および水蒸気の逆方向のフラックスが均衡する期間であり、いわば「見かけ」の恒率乾燥期間である。Muriel *et al.* (2007) はオーブン温度 182 °C で、2~60 分間、パンを焼成した時の含水率を部位ごとに分けて測定した結果、中心部の含水率は焼成初期に増加することが分かった。以上のようにいくつかの報告例はあるものの実用試料の分析に基づく焼成メカニズムに関する研究は数少ない現状にある。

#### 1.3.2 有限要素法による熱および物質移動のシミュレーション

パンの焼成プロセスにおける物理化学的変化は試料中の熱および物質同時移動によりもたらされるが、外部から試料への熱移動には、輻射熱、対流熱、放射熱、伝導熱など複数の伝熱機構が関与する (佐藤ら, 1992)。また熱伝導率が低い生地は均一な熱分布を前提にすることは困難であり、有限要素法によるシ

ミュレーションを行い焼成メカニズムの解明が進められた。*Zanoni et al.* (1994) は、パンを円筒型の容器に入れて焼成し、蒸発・凝縮界面の形成と移動が温度と水分含量の変化に大きな影響を与えるとの仮定に基づいてモデル化を行い、焼成時間ごとのパンの内部温度がモデルの推算値と相関性が高いことを示した。*Zhelva と Kambourova* (2005) はパンの焼成における熱と物質移動の特性について予測モデルを作り、温度と含水率について焼成時間との非線形の関係を導き、予測モデルが正確であることを検証した。加えて熱と物質の同時移動について予測し、焼成時間の経過による温度と含水率の変化について視覚的に表示した。*Zhang と Datta* (2006) は、熱と物質の移動に体積の変化率も加味してモデル化を検討し、水の拡散率が大きくなると焼減率が大きくなると共に体積の膨張も大きくなることを示した。*Purlis et al.* (2009) はパンの焼成における熱および物質移動について、オーブン温度と含水率の関係を予測するシミュレーションを行い、蒸発境界面が内部へと漸進するとともにクラストが形成され、クラストによってクラムの乾燥が進むことを抑制していることを報告した。

#### 1.4 焼成条件と表面色変化に関する既往研究

*Shibukawa et al.* (1989) はオーブンの加熱方式の違いと表面色変化について輻射熱と対流熱の場合を比較した結果、180°Cから 240°Cで焼いたクッキー表面色の変化と加熱時間の関係は加熱方式によって差があることを明らかにした。ただし、この場合も表面温度と  $L^*$  値の間には加熱方式に関わらず一次反応式が適用可能であることが分かった。*Zaoni et al.* (1995) はパンの着色予測式の算出方法として、低温で調製したクラムをプレート上で 140°Cから 250°Cで再加熱して表面色の変化を測定する方法を提唱した。その結果、焼成時間から表面色を推算する予測式を検証し、焼成温度 250°Cの場合にのみ実験結果との間に相関性がある傾向が観られた。*Broyart et al.* (1998) は焼成中のクラッカーの内部温度を設置した熱伝対で測定し、焼成後の表面色との関係から予測式を算出し、クラ

ッカーの表面色が内部温度と水分量にそれぞれ依存する一次式によって推算されるとする結果を導き出した。Wählby と Skjöldebrand (2002) は、パンの表面色を白黒写真で撮影した画像を解析する手法により、表面色の変化がオーブン温度に依存すると共に、焼減率との間に直線関係が観られることを報告した。また、物質移動に関して、クラストを除いたパンを加熱することにより、クラストがあるパンのほうが温度上昇速度は早いものの重量減少速度は遅い傾向にあることを指摘し、クラストによって水蒸気の揮散が抑えられることを示唆した。Purlis *et al.* (2007) によると、オーブン温度を 180~220 °C に設定し、オーブン内部の対流がある場合と無い場合の表面色の変化をそれぞれ測定した。その結果、オーブンの対流の有無に関わらず、表面色の色差と焼成時間、焼減率との間に比例関係を見出し、それを元に検証実験を行い予測値と比較をしたところ、焼成の初期段階では理論値と実測値に 7 % 程度の誤差が見られたものの、初期段階以降は一致したことを報告した。

以上のように表面色に関しては先行研究で、表面色とオーブン温度、焼成時間、含水率との間の関係を予測する試みがなされているが、未だに食パンの生産現場で簡便に活用できるモデルは見出されておらず、経験則で焼成条件が調節されている場合が多い。そのため、現場で所望される表面色を得るための、焼成条件の設定法の開発が必要とされている。

## 1.5 クラストにおける化学反応

焼成によってパンの表面にはクラストが形成され、表面硬度が増加し褐変するとともに香ばしい香りが発生する。このときに関与する 2 つの化学反応、カラメル化反応とアミノカルボニル化（メイラード反応）がパンの表面色や香気に大きな影響を与える（藤山, 1981）。

### 1.5.1 カラメル化反応

カラメル化反応において、糖類は加熱して相互に反応して褐色へと着色して還元性の高分子化合物になる (Sugisawa and Edo, 1964)。この反応機構は複雑で、糖の異性化・脱水・分子間転移・炭素鎖開裂などが関与する。図 1.1 は糖類の加熱による分子変換の例を図示している。

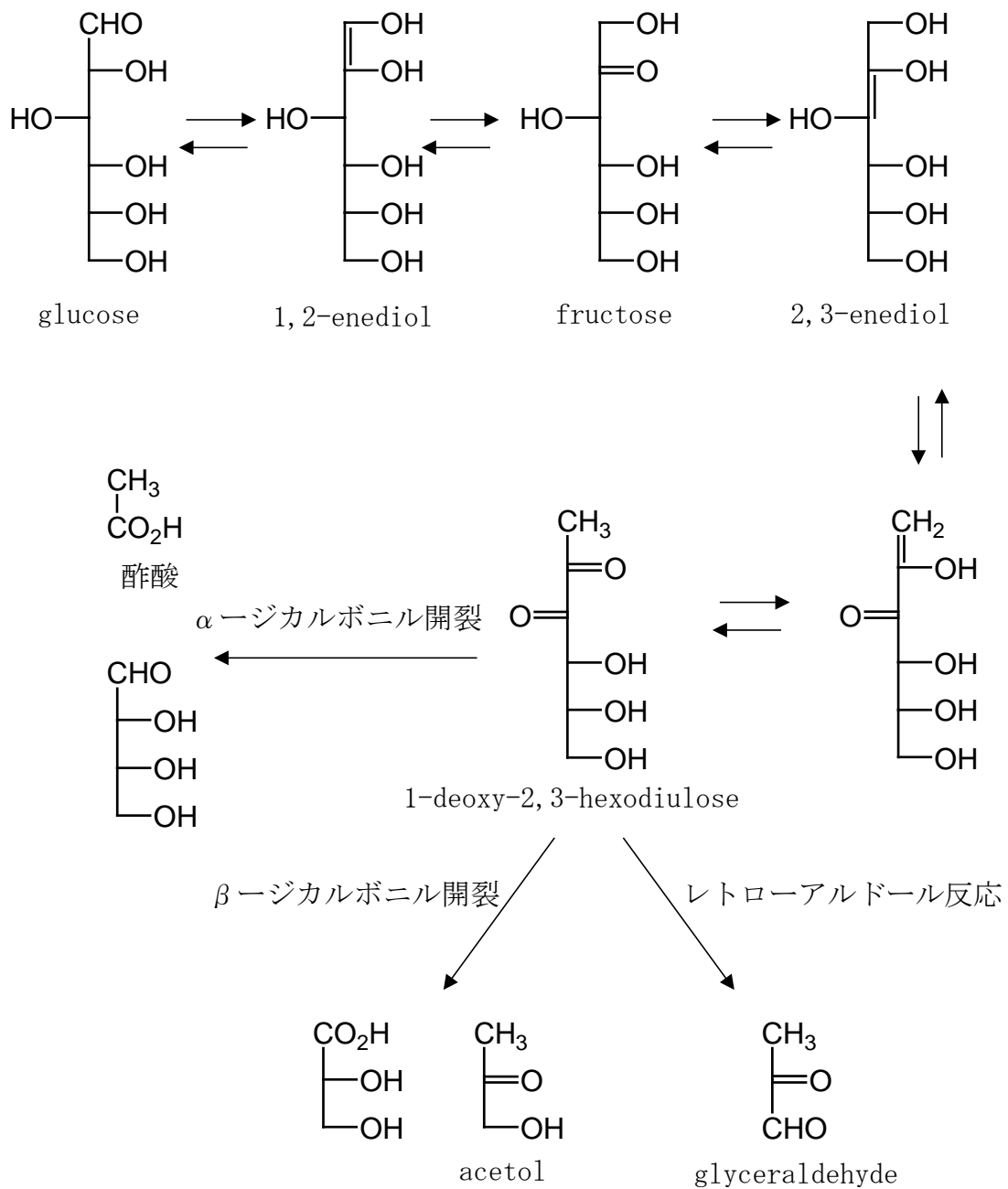


図1.1 カラメル化の初期反応



glucose からは 1,2-enediol が、fructose からは 2,3-enediol が生成し、それぞれ開裂による低分子化や縮合などを経て高分子化が進行する。例えば 2,3-enediol から脱水によって生成する 1-deoxy-2,3-hexodiulose は、レトローアルドール反応によって glyceraldehyde を、 $\alpha$ -ジカルボニル開裂によって酢酸を、 $\beta$ -ジカルボニル開裂によって acetol を生成する。それぞれ反応性の高い物質であり、更に反応して種々の化合物、シクロペンタノロン類やフラノン類、ピラノン類等を生じる。カラメル化反応を実験室的に行うときは 150°C (Sugisawa *et al.*, 1964) から 190°C (Diemar & Hala, 1959) とパン焼成では高い温度域で反応が進行する。

### 1.5.2 メイラード反応

メイラード反応 (Hadiyanto *et al.*, 2007) はアミノ酸、ペプチド、タンパク質な

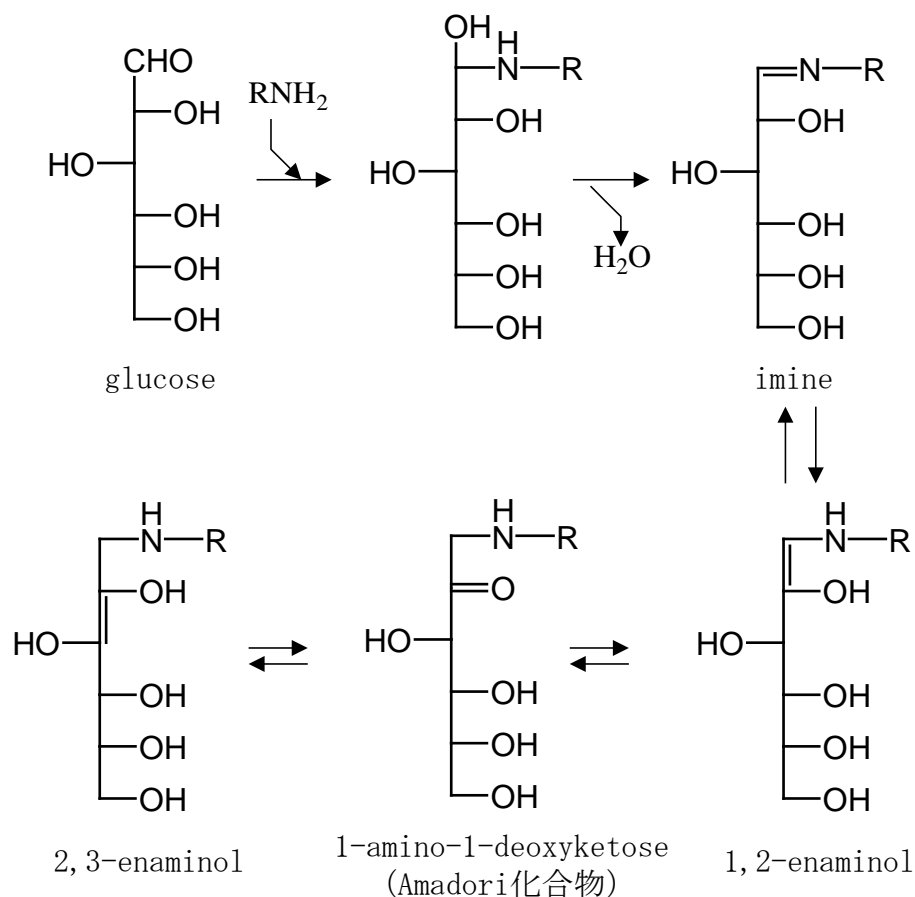


図1.2 メイラード反応の初期反応例

どの遊離アミノ基を還元糖とともに加熱することにより褐色のメラノイジンと呼ばれる物質を生成する反応で、反応温度は 100 から 140℃とカラメル化反応よりも低温で進む。メイラード反応により含窒素複素環をはじめとして多くの香気成分が生成する。Hodge (1953) はこの反応を 3 段階に分類した。即ち、1) 初期段階：還元糖とアミン類が反応し、Amadori 化合物と呼ばれる 1-amino-1-deoxyketose が生成する、2) 中間段階：糖の脱水、転移、脱アミンなどによりジカルボニル化合物である deoxyosone を生成する、3) 最終段階：中間段階で生成したジカルボニル化合物とアミンの反応、アルドール縮合などにより低分子の香気成分や重合した着色成分が生成する。反応は図 1.2 に示したように、1) の初期段階で進行する反応は還元糖とアミンが反応した後に脱水してイミンを形成し、イミンからエナミノールを経由し Amadori 化合物を生成す

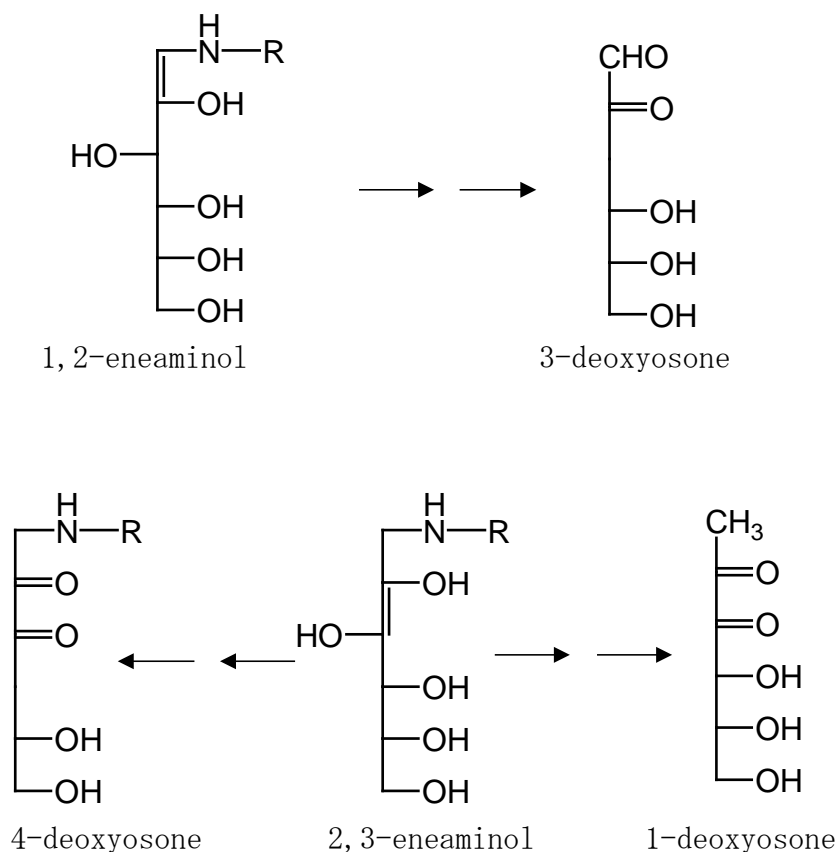


図1.3 メイラード反応中間段階

る過程である。

Amadori 化合物は図 1.3 に示したように中間段階で、脱水と脱アミンにより 1-deoxyosone を生成する。2,3-enaminol が4位で脱水すると 4-deoxyosone となる。これらのジカルボニル化合物は反応性が高く、図 1.4 に示すようにピロン類や

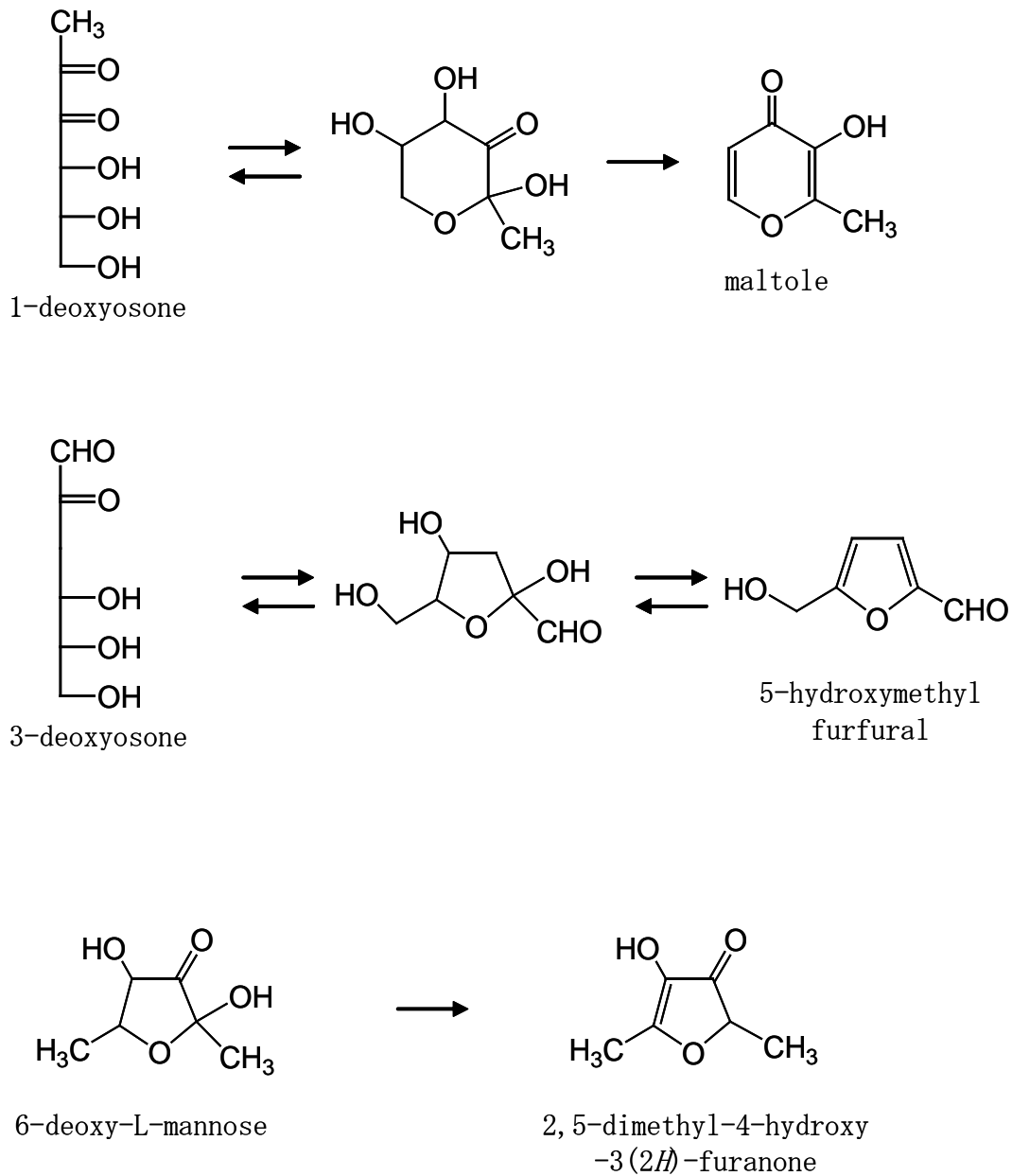


図1.4 メイラード反応の生成物 1

フラノン類などを生成する。図 1.4 に示した 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone や maltol はカラメル香を呈しパンを焼成したときの重要な香気成分である。メイラード反応で生成する着色成分はまだ十分には解明されていないが、メイラード反応で重合が進んだ化合物が寄与していると考えられている (Diemair and Hala, 1959)。

図 1.5 に示した化合物は、アミノ酸と糖類などを共に加熱した中から構造決定された化合物で、I、II は黄色を呈し、キシロース/アラニン/フルフラールの混合物から生成した III はオレンジ色を呈し、アラニン/フルフラールの系から単離された IV は赤色を呈することが報告されている。

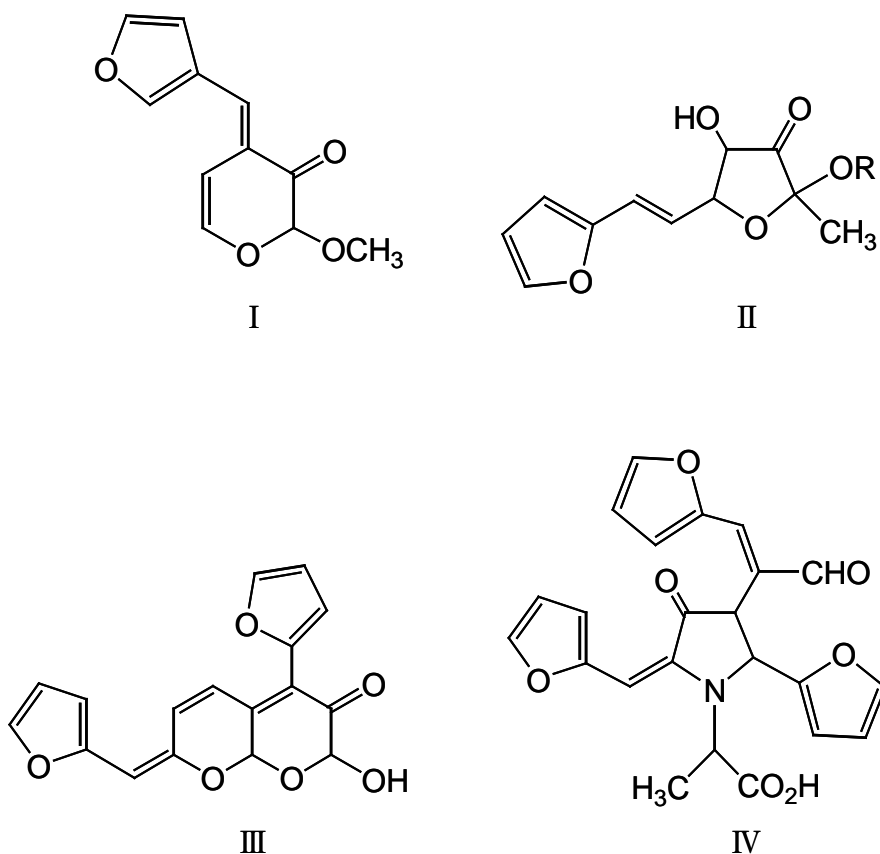


図1.5 メイラード反応の生成物 2

## 1.6 香りの知覚と分析手法

ヒトが鼻から吸い込んだ香気成分は、鼻腔の奥にある嗅繊毛上に分布する嗅覚受容体と反応することによって香りと認識される。嗅覚は他の感覚器官と比べて生理学的な解明が遅れていたが、**Buck** と **Axel** による遺伝子の PCR 法を駆使した研究により嗅覚受容体の存在が示唆されて以降はメカニズムの解明が急速に発展し、近年の研究ではヒトには 300 個余りの嗅覚受容体があり、この受容体で数十万もの香りを嗅ぎ分けているといわれている (**Buck and Axel, 1991; Touhara, 2004**)。

化学的な面から見た香気成分の特徴としては、揮発性が高いことで分子量では 300 程度までの化合物である。そのため、香気成分を分析するにあたっては気化させて分析する機器が主体となり、本研究においてもガスクロマトグラフィー質量分析法 (**Gas Chromatography /Mass Spectrometry, GC/MS**)、匂い嗅ぎガスクロマトグラフィー (**Gas Chromatography/Olfactometry, GC/O**)、プロトン移動反応-質量分析法 (**Proton Transfer Reaction/Mass Spectrometry**) といった分析機器を用いた。以下に各分析機器の概要について説明する。

### 1.6.1 GC/MS

**GC/MS** は成分同定が可能で高い再現性を有することから香気成分のような微量成分の分析には広く利用される。香気成分の同定は、**Kovats** インデックスとフラグメンテーションのパターンが標準品と一致することをもって行い、**Kovats** インデックスは、炭素数 6 ~ 28 の直鎖飽和炭化水素を測定する **GC/MS** における保持時間と **Kovats** インデックスの相関を基準にして保持時間から変換することにより、各ピークの **Kovats** インデックスを算出する。

### 1.6.2 GC/O

**GC/O** はヒトの嗅覚をガスクロマトグラフィーの検出器として利用すること

により、分離された揮発成分のヒトの嗅覚への刺激の有無を記録する装置である。GC/Oを用いることによって、質量分析計（Mass Spectrometry）では検出出来ないような微量成分で、匂いの閾値が小さく香りは寄与している成分を検出出来る。このように香気成分の香りの強度と特徴をヒトの感覚に基づいて記録出来る特徴を有している。

### 1.6.3 PTR-MS

#### 1) 装置の概要

PTR-MS は揮発成分をソフトなイオン化により荷電させてその質量/荷電比を分析する質量分析計である。図 1.6 に PTR-MS の装置概要を示す。PTR-MS は大きく分けて、イオン化室、ドリフトチューブ、質量分析装置から構成される。イオン化室でヒドロニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  から有機分子へのプロトン移動反応により有機分子をイオン化し、ドリフトチューブで電圧差によってイオンを加速し、四重極磁石にかける電圧を走査することにより質量/電荷比を分別した信号を電子増倍管で増幅する仕組みとなっている。PTR-MS のイオン化原理は転移反応に

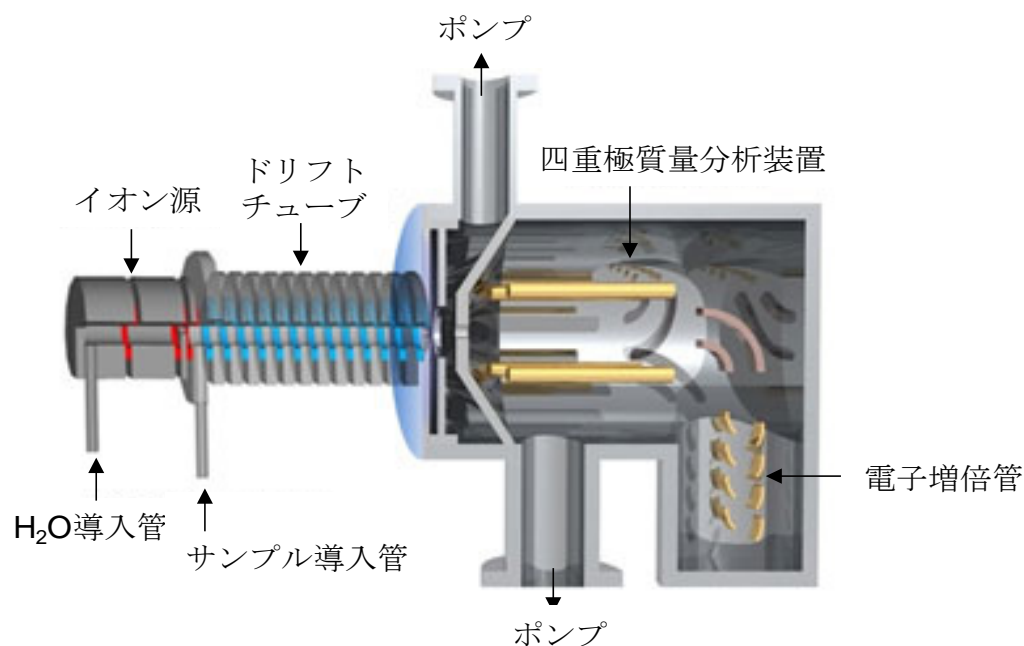


図1.6 PTR-MSの装置概要

よることから、プロトン親和力が水よりも小さなメタン分子などの少数の分子を除く多種類の有機分子をイオン化することが出来る。イオン化の方法として一般的に用いられている電子衝撃 (Electron Impulse, EI) 法と比較してフラグメントイオンが生じ難いために、混合物のまま試料ガスを質量分析計に導入しても分子の特徴イオンを測定することによりその濃度変化をリアルタイムでモニター出来る点が特徴である。また、一つの揮発成分から生じるイオン種が少ないことから検出感度が高く、検出下限は数 ppt である。

## 2) PTR-MS の応用例

高感度、リアルタイムモニタリングという装置の特徴を生かして PTR-MS は、大気中の汚染物質の測定、植物からの放出される揮発成分のモニター、呼気分析、食品から放出される揮発成分分析などに利用されている。

大気中の汚染物質の測定では、例えば Schneider *et al.* (1997) は飛行機に PTR-MS を搭載して大気中の  $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{HCN}$  の濃度を測定し、成層圏の下部における  $\text{CH}_3\text{CN}$  濃度が上部と比較して低いことから、成層圏下部では  $\text{CH}_3\text{CN}$  から  $\text{HCN}$  への変化が上部よりも活発であると報告した。

食品への応用例としては、Mayr *et al.* (2003) が、バナナを食べているときの鼻からの呼気を分析し、未熟バナナでは (*E*)-2-hexenal や hexanal の濃度が上昇するのに対して、熟したバナナではこれらの成分の濃度上昇が観られないことを報告した。また、Granitto *et al.* (2007) は PTR-MS を用いて 9 品種のイチゴ果実のヘッドスペース香気分析し得られた結果を解析することにより、果実を破損することなく品種の区別が出来ることを報告した。

このように PTR-MS は揮発成分を高感度に検出し、その濃度変化をリアルタイムにモニター出来る特徴を有しているため、幅広い分野で応用されている。

### 1.6.4 レトロネイザルアロマシミュレーション (RAS)

レトロネイザルアロマはヒトが食品を摂食した時に、口腔内で発生した香気

成分が鼻咽頭を通過して鼻腔へと抜けるときに感じる香りをいう。これに対して鼻孔から直接外気を吸引して感じる香りをオルソネイザルアロマという。例えばイチゴのような果物は、摂食する前に漂うオルソネイザルの香りが果物から自然に放出されるのに対して、レトロネイザルアロマでは咀嚼の際に細胞の破壊を伴い香氣成分が放出されることから、香氣成分のバランスは異なったものとなる。オルソネイザルアロマの分析では、食品の周りに漂う香氣成分を捕集することで分析可能であるが、レトロネイザルアロマの分析においては、咀嚼を模擬的に行う装置であるモデルマウスを用いる必要がある。こうしたモデルマウスの開発は1990年代に研究が行われ、いくつかの種類が研究用に開発されたが、大別するとピストンタイプとスクリュタイプの種類がある。ピストンタイプの例は van Ruth ら (2002) が開発したタイプで、試料と人口唾液を入れたガラス管にピストンの上下動によって咀嚼を模擬するタイプである。スクリュタイプの例が Roberts ら (1994) が開発した RAS で、ステンレス製の容器に試料と人口唾液を加えてブレンダーの羽根で攪拌するものである。

本研究においてはレトロネイザルアロマを再現する装置としてはスクリュタイプの RAS を使用した。RAS は、レトロネイザルアロマを再現すること、もしくは再現するための装置の名称で、分析機器の名称ではない。RAS に関しては、Deibler ら (2004) によってオレンジジュース、コーラ、バナナ、チョコクッキーなど様々な食品について、ヒトが食べている時の香りとの間に高い相関性があることを確認した報告がある。

## 1.7 パンに含まれる香氣成分

Mega(1978)は、総説の中で小麦の香氣成分について言及し、小麦には ethanol、3-methylbutanol などのアルコール類、butanal、phenylacetaldehyde などのアルデヒド類、diacetyl などのケトン類などが含まれると共に、これら小麦から検出された香氣成分がパンにも共通していることを報告した。Folkes *et al.* (1977) はク



ラストのエーテル抽出物を蒸留して得た揮発成分を GC で分析し、焼成によりクラストに生成する 190 種類の香気成分を同定した。その後、分析機器の発達により微量成分の解析が進み、Volatile Compounds in Food のデータベースには現在、パンに含まれる香気成分として 296 種類の化合物が報告されている (Volatile Compounds in Food ver.12.3, 2010)。表 1.4 には香気成分のタイプごとの種類と代表的な成分名を示したが、タイプ別では塩基性化合物に属する香気成分が 72 種類と最も多く、次いで 48 種類のアルコール類、32 種類のアルデヒド類となっている。塩基性化合物としては、2-acetyl-1-pyrroline などのピロリン類やピラジン類などの含窒素複素環化合物が多く、小麦に含まれるもののほかに焼成プロセスのなかでクラスト部位においてメイラード反応の結果生成したと考えられる

表1.4 パンに含まれる香気成分

types	no. in literatures	typical compounds
hydrocarbons	11	limonen, <i>etc.</i>
alcohols	23	ethanol, isoamyl alcohol, 2-phenylethanol, <i>etc.</i>
aldehydes	48	acetaldehyde, isobutanal, phenylacetaldehyde, <i>etc.</i>
ketones	32	acetoin, diacetyl, <i>etc.</i>
acids	21	acetic acid, hexanoic acid, <i>etc.</i>
esters	31	ethyl decanoate, <i>etc.</i>
lactones	5	gamma-decalactone, <i>etc.</i>
bases	72	2-acetyl-1-pyrroline, pyrazines, <i>etc.</i>
sulfur compounds	17	dimethyl disulfide, <i>etc.</i>
acetals	4	
nitrile	1	
phenols	2	phenol, <i>etc.</i>
furans	27	
oxides	2	trans-(E)-4,5-epoxy-2-decenal, <i>etc.</i>
total	296	

(Volatile Compounds in Food ver.12.3, 2010より編集)

香気成分も含まれる。次に多いアルコール類には生地の醗酵プロセスのなかで酵母の働きにより生成したものが多く、ethanol は糖から生成するのに対して、2-phenylethanol については phenylalanine からの生成経路が知られている (Hazelwood *et al.*, 2008)。

Schieberle ら (1991) は醗酵時間の異なるパンのクラムに含まれる香気成分を比較し、クラムの主要な香気成分は(*E*)- and (*Z*)-2-nonenal や(*E,E*)-2,4-decadienal、(*E*)-3,4-epoxy-(*E*)-2-decenal などがであり、醗酵時間が長くなると香気分量は多くなり、特に 3-methyl butanol や 2-phenylethanol のようなアルコール類が増加することを報告している。代表的なクラムに含まれる特徴成分は、phenylacetaldehyde、acetic acid、(*E,E*)-2,4-decadienal、(*E*)-2-nonenal、3-methylbutanoic acid、2,3-butanedione であり、クラストの代表的な香気成分は、小麦的なロースト香に寄与する 2-acetyl-1-pyrroline、2-acetyltetrahydropyridine、3-methylbutanal などであると報告している。Rychlik と Grosch (1996) はパンのスライスをトーストした後に香気成分を抽出することにより、トーストによる着色と香気成分の関係について検討し、2-acetylpyrroline、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone、methylpropanol、2-&3-methylbutanols、2,3-butanedione が主要な香気成分で、トーストの初期には 2-acetylpyrroline の量が大きく増加するものの着色が進むにつれて 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone が主要な香気となることを報告している。原料からパンになるまでの過程と香気成分については Hansen と Schieberle (2005) がライ麦のサワードウブレッド (sourdough bread) を分析し、acetic acid や 2,3-butanedione のようにライ麦粉には少ないものの sourdough 調製時に増加する成分、hexanal のようにライ麦粉に最も多い成分、3-(methylthio)-propanal のように焼成で増加する成分があることが分かった。

以上のように、パンの香気成分についての研究は、パンの原料、種類、調製方法による香気成分の種類や香りへの寄与の比較を目的とした詳細な研究報告がある。パンの調製方法による香気成分の違いについても、生地の調製方法や酵母の種類については報告があるものの、焼成温度および時間の相違による違

いについてはその研究例は数少ない現状にある。また、香気成分について研究されているのは、パンに含まれている香気成分の種類と含有量がほとんどで、パンからのフレーバーリリース、特に食べているときの香りについての研究は行われていない現状にある。

## 1.8 食感性工学による「おいしさ」の評価および設計方法

食品の「おいしさ」はヒトの感性に基づいて判断される尺度であり、嗜好の個人差はもちろん、同一人物においても食べる場所や空腹度などの外的、内的要因によって「おいしさ」の基準は変化することから定量化することは困難とされてきた。しかし食品産業においては、製品がヒットするためにはより多くの消費者の好みに適合することが必要であり、「おいしさ」の定量的評価は永年の課題である。新製品開発で用いられている手法として、大量生産する前段階で候補製品を用いて一部の消費者による嗜好テストが用いられるが、得られた結果をヒトの主観によって判断するなど、十分に活用出来ていない場合も多い。食品の「おいしさ」や嗜好を理工学的手法で計測し定量化することが出来れば、新製品の企画、製法管理、マーケティング戦略が相互に連携して効率的な製品開発が可能となる。

### 1.8.1 「おいしさ」の要因

同じものを食べても常においしいと感じるとは限らないように、「おいしさ」はヒトの主観的な判断であることから様々な要因からおいしいと判断される。相良ら（2003）は「おいしさ」の要因を、食品の属性である知覚的要因、ヒトの心理的・生理的条件に由来する要求的要因、食品の付加情報に由来する認知的要因の3つに大別した。知覚的要因は食品固有の性質であり、外観・香り・味・食感などヒトの嗜好に関連の深い要因や栄養成分などが含まれる。食品の個体差はあるものの機器分析による数値化が出来る要因である。要求的要因は

ヒトの内的刺激要因でもあり、甘党、辛党、薄味など個人差のある嗜好や空腹時、就寝前など摂取するヒトの条件により説明される要因が含まれる。これに対して認知的要因は外的刺激要因で、価格、パッケージデザイン、企業イメージなど食品に付随する情報が「おいしさ」に及ぼす影響である。

図 1.8 には上述の「おいしさ」の要因相互の関連性を含めて食に関する感性を表すモデルとして相良ら（2003）が提唱した「食感性モデル」を示した。この図において、「成分」は知覚的要因を形成する構成要素であり、「情報」は認知的要因の構成要素である。「嗜好」と「記憶」はともにヒトの内的刺激として要求的要因であり、「嗜好」は知覚的要因に、「記憶」は認知的要因に影響を及ぼす。「感情」は「おいしさ」にほぼ等しく、図 1.8 のように「成分」から「知覚」を経て至る経路と、「情報」から「認知」を経る経路が考えられる。これらの 2 つの経路は相互に影響を与え、補完する関係にある。例えば、赤い液体にイチゴの香りと味が付与されていればヒトはイチゴと知覚し、パッケージからもおいしそうなイチゴの情報が得られればおいしいという感情が生じると考えられるが、同じ液体でもパッケージからタバスコの情報が提供された場合はヒトが期待する知覚と異なり、おいしいとは別の感情が得られると予想される。

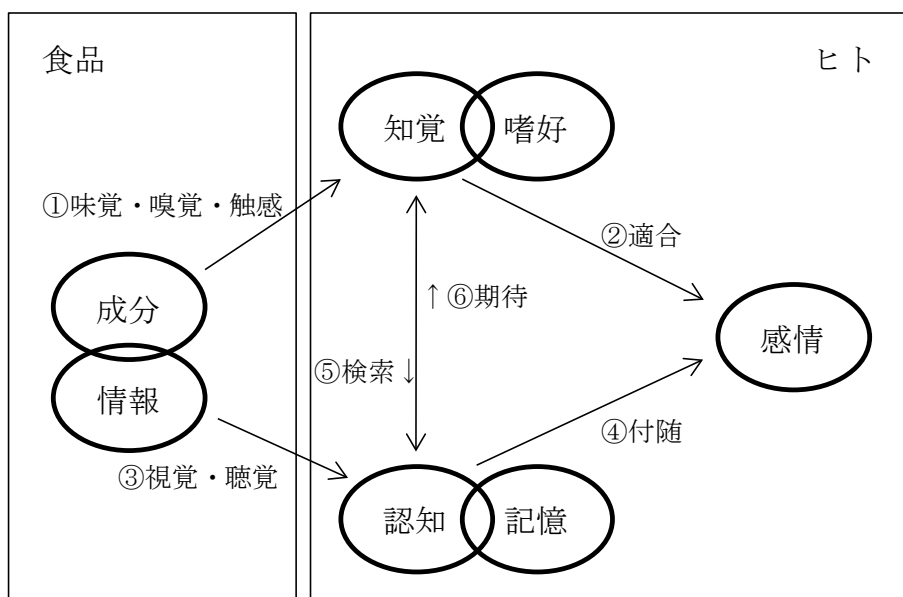


図1.8 食感性モデル  
 (相良ら(冷凍, 2003)から編集して引用)

### 1.8.2 「おいしさ」のモデリング

表 1.5 には、食感性モデリングの扱う各因子を定めた変数と、各変数データを取得するための評価方法を示した。各変数データの性質ごとに関数を当てはめることにより、図 1.8 に示した過程を数理モデルとして扱うことが可能となる。成分 (*I* : Ingredients) は量的変数であり、例えば成分のピークが GC で分析できる場合には、成分ごとのピークエリアなど、従来の手法による食品の分析手法を適用することが可能である。知覚 (*P* : Perception) も量的変数で、食品が有する複数の独立した属性により総合的な評価として生じていると考えられる。例えば、歯ごたえ、香ばしき、苦みなど、適切に選択した項目による官能評価により量的な数値データとして得られる (王ら, 1992, 森, 1996, 相良, 2009)。感情 (*L* : Liking Score) も同様に、官能評価を行うことによって定量的な数値データ化ができる。嗜好 (*H* : Hedonic Scale) についても官能評価を用いる必要があると考えられるものの、直接的に嗜好についての評価は出来ないので、官能評価結果を回帰分析などの手法を用いて評価することが望ましい。情報 (*A* : Additional Information) は製品名や容器形態など必ずしも意図しない情報が寄与する場合もあり、質的な変数と考えられる。

表1.5 食感性モデリングの扱う変数

因子	変数	内容	尺度	評価方法
成分	<i>I</i>	Ingredients : 成分	連続	機器分析
情報	<i>A</i>	Additional Information : 付加情報	名義	操作因子
知覚	<i>P</i>	Perception : 知覚	連続	官能評価 因子分析
嗜好	<i>H</i>	Hedonic Scale : 嗜好尺度	連続	官能評価 回帰分析
認知	<i>C</i>	Cognition : 認知	名義	記述的評価 テキストマイニング
記憶	<i>M</i>	Memory : 記憶	名義	記述的評価 テキストマイニング
感情	<i>L</i>	Liking Scoe : 嗜好度	連続	官能評価

(相良ら (冷凍, 2002) から引用)

認知 ( $C$ : Cognition) と記憶 ( $M$ : Memory) のデータ化にはテキストマイニングなどの手法を用いることが出来ると考えられる。これらも質的変数で他の変数との関連性の評価が重要と考えられる。

表 1.5 の変数を用いて、「成分」から「知覚」が生じ、「知覚」と「嗜好」から「感情」が生じる過程を式で表すと以下のようなになる。

$$P = f(I) \quad (1)$$

$$L = f(P, H) \quad (2)$$

認知の影響を無視して (1)、(2) の過程に線形関係が仮定できるならば、次の線形回帰式を適用することが出来る。

$$P_N = a_1 * I_1 + a_2 * I_2 + A + a_M * I_M \quad (a_1 \sim a_M : \text{係数}) \quad (3)$$

$$L = H_0 + H_1 * P_1 + H_2 * P_2 + A + H_N * P_N \quad (4)$$

複数の食品試料について機器測定による成分量と官能評価による知覚と嗜好のデータを式に当てはめて、最小二乗法により係数を推算すれば関係を明らかにすることが出来る (相良, 1998, 池田ら, 2001)。

感性工学の手法をパンに適用した例として前田 (2009) は、4 水準のミキシング段階 (ピックアップ、クリーンナップ、ファイナル、オーバー)  $\times$  4 水準の発酵時間 (15 分、60 分、120 分、300 分) の 16 種類の食パンを作製し、ミキシング工程や発酵工程が食パンクラム中の品質特性 (香気成分・呈味成分・食品テクスチャー・外観) に及ぼす影響を調べた。検出された全香気成分と官能評価結果に対してそれぞれ主成分分析および分散分析を行った結果、香気成分は発酵時間とミキシングエネルギーに強く影響を受け、官能評価値はミキシングエネルギーと発酵時間に影響を受けることを明らかにした。

また、相良ら (2009) はその総説において、パンの破断およびクレープ試験といった従来の計測法の特質を明らかにし、機器計測の結果と官能評価結果が必ずしも対応していない現状を明らかにした。

## 2. 研究の課題

これまでに述べたように、食パンに関しては、多くの研究が多面的に行われてきたが、大量生産の現場では担当者の経験や勘に頼っている部分も多く残されている。なかでも多くの複雑な要因が影響を与える焼成プロセスにおいては、製品設計の指標とするパラメーターの評価や検証も十分とは言えない。おいしいパンの焼成条件は経験的には周知されており、例えば角形パンの一種であるプルマンブレッドの生産においては、オープン温度が 220 から 230°C の時に焼減率 10% という指標である。ここで焼減率とは生地 of 初期重量に対する焼成プロセスにおける重量減少量の比で定義される。焼成プロセスの研究の成果として開発されてきた熱および物質移動モデルによるシミュレーションの多くは、有限要素法の適用により一部の重量と表面色との関係性は提唱されたものの、「おいしさ」を志向するという観点からは実際の製造現場への反映は未だ十分ではないのが現状である。また、食感性モデリングの手法による「おいしさ」との関係性の解明についても、パンの食感や口溶けに関与する粘弾性についてはこれを適用した研究が知られている（相良、2009）が、パンの表面色や香りについては解明が進んでいないのが現状である。

従って経験的に周知の最適条件で焼成されたプルマンブレッドの有する、視覚と嗅覚に関する知覚的要因を詳細に評価することは、パンの「おいしさ」とのこれら知覚的要因の関係を解明し、製品設計に活用するために重要な課題である。

### 3. 本研究の目的

本研究の目的は、プルマンブレッドを研究試料として、焼成プロセスにおける表面色と香りについて評価し、視覚と嗅覚に関する食パンの知覚的要因を解明することにある。

焼成条件と表面色との関係性については、まず、焼成プロセスにおけるクラ

スト表面温度と試料重量、クラスト表面色を測定し、クラスト表面温度と表面色の関係性を解明することとした。クラスト表面色の測定は、表面温度と表面色の間の直接的な関係性解明を意図して、表面温度の測定箇所近傍において測定した。更に、クラスト表面温度および表面色と試料重量変化との関係性の解明により、クラスト表面色を制御する手法の開発を行うこととした。

次いで、パンの香りの知覚的要因を解明することを目的として、試料に含まれる香気成分の種類・香りの特徴・香りの強さを明らかにし、これら香気成分の摂食の過程における知覚認知経路を解明することとした。そのためにまず、生地試料および焼成品のクラムとクラストに含まれる香気成分を抽出した。得られた香気成分の成分解析とともに GC/O による香りの特徴と強さを評価し、主要香気成分のクラム・クラスト・外気間における香気成分の移動を、焼成プロセスにおける物質移動の観点から解明することとした。更に、ヒトが感じる香りには鼻腔内の嗅細胞に届く経路によって、咀嚼時に口腔内で発生して咽頭を経由して鼻腔に達するレトロネイザルアロマと鼻孔から吸引した外気が鼻腔の奥にある嗅細胞に達するオルソネイザルアロマの二通りに分類される。これら二通りの香りのうち、食べているときの香りに対応するレトロネイザルアロマを評価するために、食パンのレトロネイザルアロマを RAS で再現する条件を確立し、これを用いて食パンのレトロネイザルアロマとオルソネイザルアロマを比較することで、食パンの「おいしさ」の知覚認識経路を解明することとした。



## 第2章 着色特性曲線の計測と推算

食パンの表面色は、消費者にとっておいしいパンの知覚的要素の一つであるとともに(Yamada & Preston, 1994)、パン職人にとっても焼成後の品質を評価する重要な指標である。パン生地は焼成開始とともに、第1章 2.3 項で説明したオーブンスプリングと呼ばれる膨張、次いでクラストが形成されると共に表面の着色が進行する。クラストでは表面部位からその温度上昇に伴って、順次メイラード反応や糖のカaramel化反応といった化学反応が進行する(Ahrné *et al.*, 2007)。メイラード反応はクラスト表面部位からローフの着色を進める要因のひとつで、その反応は150°C以下で進行するのに対して、カaramel化や炭化反応はより高い150°C以上で進行する(Hadiyanto *et al.*, 2007)。ローフの表面色の変化にはこれらの反応の進行、より直接的には表面温度の影響を大きく受ける。そのため生地の原料配合が決まった後は、焼成温度条件が表面色を制御する際の主要因となる。

パン職人はこれまで、主に勘と経験に頼ってオーブン温度と焼成時間を調製することによって表面色の調節を行ってきたが、焼成温度条件と表面色の関係を明らかにすれば焼成条件を選択する際の指標として活用できる。更には、焼成温度条件から最終製品における表面色の推定や、目標とする表面色を実現するための焼成温度条件の推算も可能となる。しかしながら、焼成時間や表面温度といったパンの焼成条件と、表面色、焼減率など最終製品の品質との間の関係についてはこれまで系統だった説明は十分になされていない。従来の研究においては、温度条件としてオーブンの設定温度を指標とする場合が多いが、設定温度と試料表面の実際の温度との間に差異があるばかりでなく、焼成中のローフ表面の温度ムラが表面色にもムラを生じさせることから表面色変化を表面温度との関係性において詳細に解析することは難しい。そこで本研究ではオーブン設定温度や焼成時間の異なる焼成条件下で、クラスト表面温度とその測定箇所の表面色を同時に測定し、表面温度と表面色の変化特性を明らかにするこ

ととした。

## 1. 目的

本章の目的は、食パン焼成プロセスにおけるクラスト表面温度および試料重量、温度測定箇所付近のクラスト表面色を測定し、1) クラスト表面色の表面温度依存性、2) 焼減率と表面色の関係を解明して、表面色を制御するための焼成温度条件を明らかにすることを目的とした。

## 2. 供試材料と実験方法

### 2.1 生地調製

試験に供したパン生地はプルマンタイプのパンに用いられる標準的な原料配合を採用して調製した。表 2.1 で示したように、小麦粉（灰分 0.37%、タンパク質 11.8%、日清製粉、東京）100.0g に対して、水 68.0g、砂糖 5.0g、ショートニング 5.0g（日本製粉、東京）、イースト 2.2g（オリエンタル酵母、東京）、食塩 2.0g、スキムミルク 2.0g（森永乳業、東京）、イーストフード 0.1g（キリン協和フーズ、東京）を用いた。生地は図 1.1 のフローで示した、日本で大規模生産

表2.1 パン生地の原料配合

原料	小麦に対する割合
小麦粉	100.0
水	68.0
イースト	2.2
イーストフード	0.1
食塩	2.0
砂糖	5.0
スキムミルク	2.0
ショートニング	5.0

においてよく用いられる中種法に従い調製した。まず 4.5L のボウルに、使用する小麦粉の 70%分と、水、イースト、イーストフードを秤量し、混合攪拌機（写真 2.1、2.2、5DM-L-03-r、ダルトン、大阪）を用いて 63rpm で 2 分間、126rpm で 2 分間攪拌し、中種配合を行った。ホイロ（写真 2.3、PET-22D、フジサワ・マルゼン、東京）の内部雰囲気温度を 29℃、湿度 85%

に設定して 240 分間、中種醗酵を行った。生地配合として、残りの小麦粉、食塩、砂糖、スキムミルクを加えた後、混合攪拌機で 2 分間 63rpm で攪拌、更に 126rpm で 6 分間攪拌後、ショートニングを加えて再び、63rpm で 2 分間、126rpm で 6 分間攪拌した。フロアタイムとして生地を 15 分間醗酵させた後に 360g に分割し、丸めた。雰囲気温度 26°C で 25 分間生地を休ませた

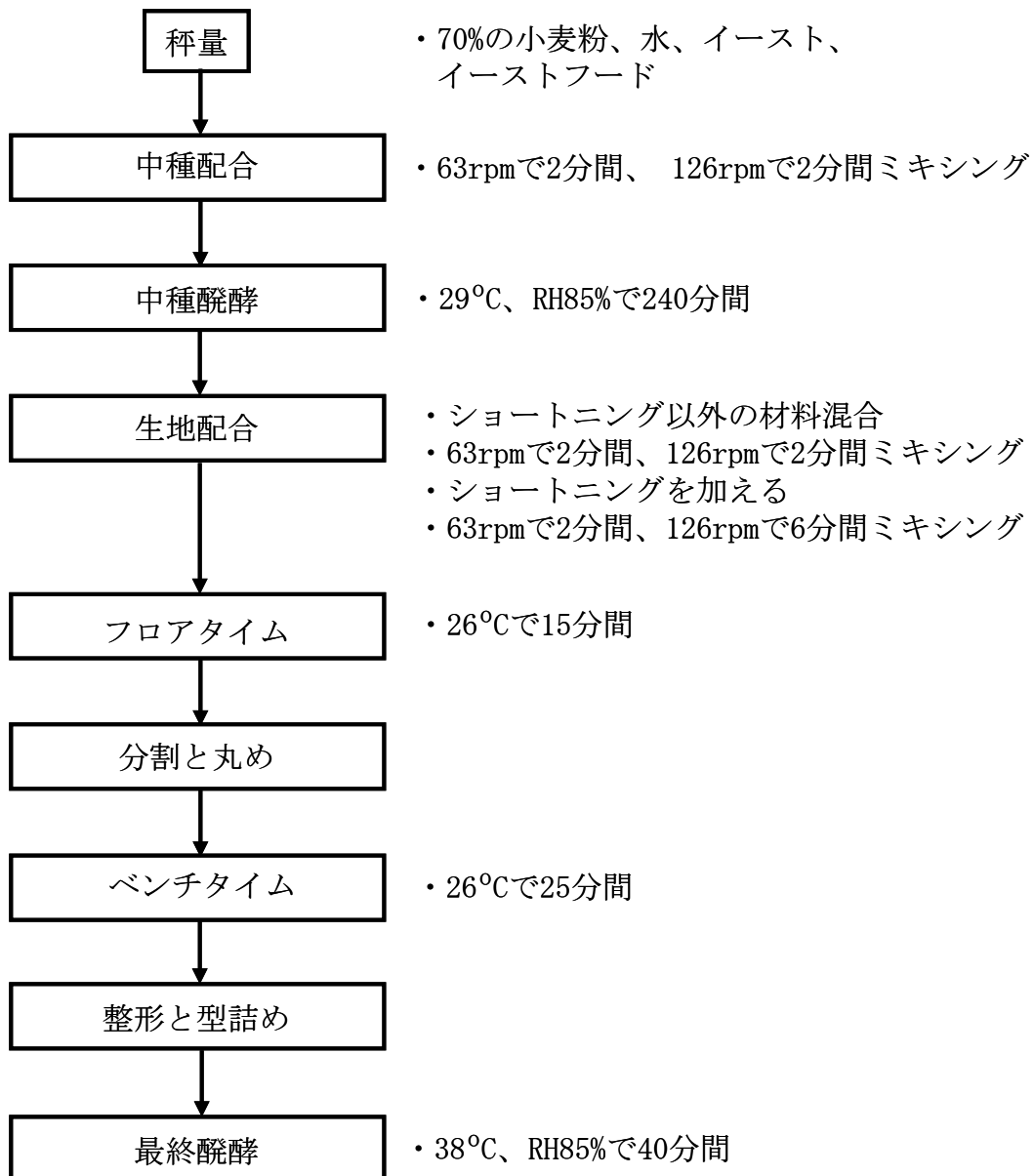


図2.1 中種法による生地作製プロセス



写真2.1 混合攪拌機



写真2.2 ボウルと攪拌棒



写真2.3 ホイロ



写真2.4 生地 (箱詰め後)



写真2.5 生地 (最終醗酵後)

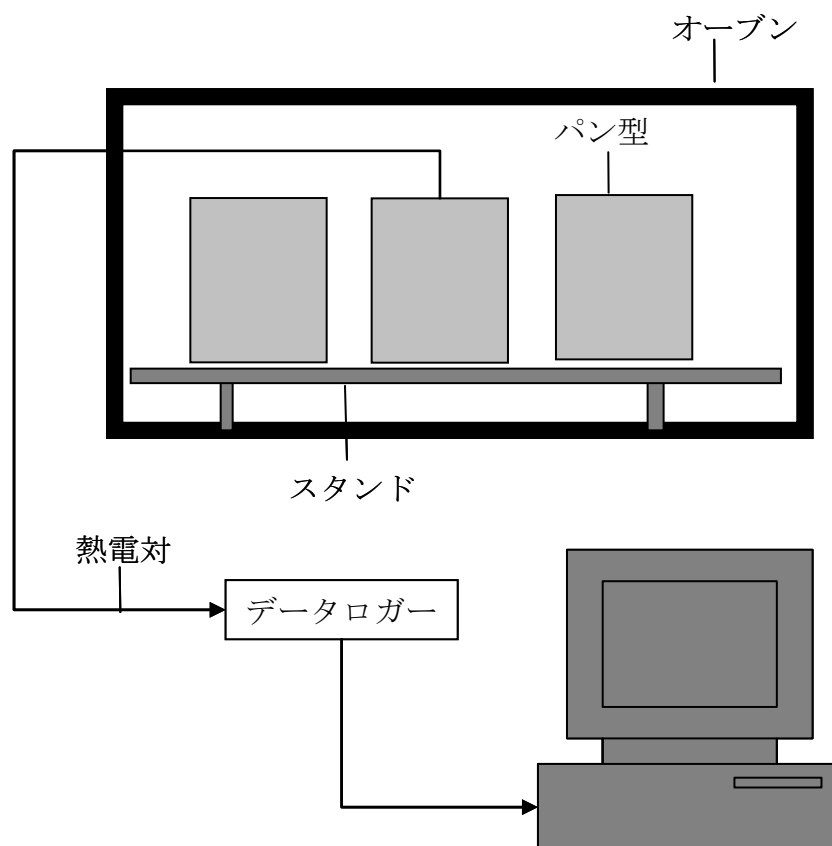


図2.2 焼成装置概略図

後、生地を整形しパン型に入れて40分間最終醗酵を行った。(写真2.4、2.5)  
 最終醗酵を行った後の生地の初期重量は360g、初期水分含量は47.1%で、醗酵によりパン型の蓋と生地表面の間隔が2-4cmまで膨張したものを焼成に供した。



写真2.6 電気オーブン

## 2.2 焼成

図2.2には焼成中の温度測定に用いた装置概要を示した。生地は電気オーブン(写真2.6、DOE-02、美鈴工機、三重)を用いて、オーブン内温度140~260℃、焼成時間5~80分間で焼成した。焼成においては加熱条件を均一に



写真2.7 オープンとパン型

するためにオープン中央部分にスタンドを設置し、その上にパン型を乗せてパンを焼成した（写真 2.7）。

### 2.3 生地質量と焼減率

焼成後パン型をオープンから取り出した直後に重量を測定し、焼成前の重量からの減少分を算出した。生地初期重量に対する、減少した重量の割合をパーセント表示した値を、焼減率 ( $W_l$ ) と定義した。

### 2.4 試料表面温度の測定

図 2.3 および写真 2.8 に示すように、試料のクラスト表面温度はパン型の蓋裏面 5 箇所、被覆したシース型熱電対の先端部分を貼付して測定した。熱電対はK型（素線：クロメル-アルメル）で素線の直径が 0.2 mm のものを用いた（AMBE SMT、神奈川）。

オープン内温度 ( $T_{air}$ ) は、図 2.3 のB点、即ちパン型蓋の中央の上部 10 mm に設置した熱電対により測定したオープン内空気温度、と定義し、クラスト表面温度と同時に測定した。表面温度を測定するための、より詳細な熱電対の設置方法は図 2.4、写真 2.8 に示したように、パン型の蓋 5 箇所に穴を開けて、被

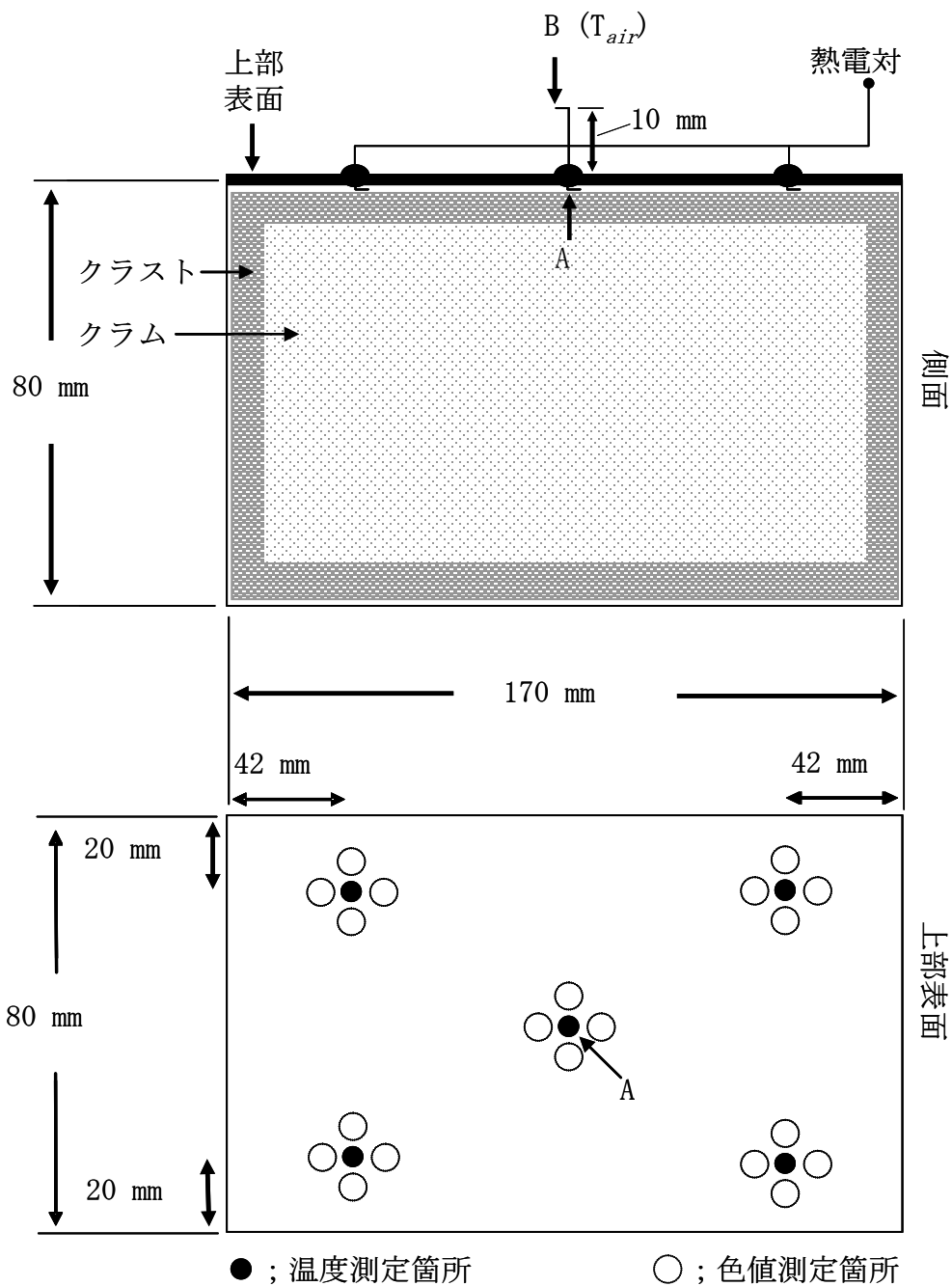


図2.3 熱電対の配置と温度、色値の測定箇所

覆した熱電対のリード線を通してその先端部を蓋の裏面に覗かせて、蓋とは直接には接触しないようにセラミック接着剤で固定した（写真 2.9）。本論では、試料表面温度は、焼成により生地上面が膨張し熱電対と接触して以降の、熱電対の測定値と定義した。温度はデータロガー（NR-500、キーエンス、大阪）を

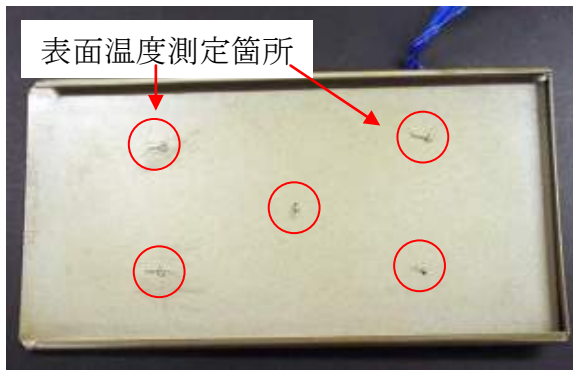


写真2.8 パン型蓋の裏面



写真2.9 表面温度測定箇所

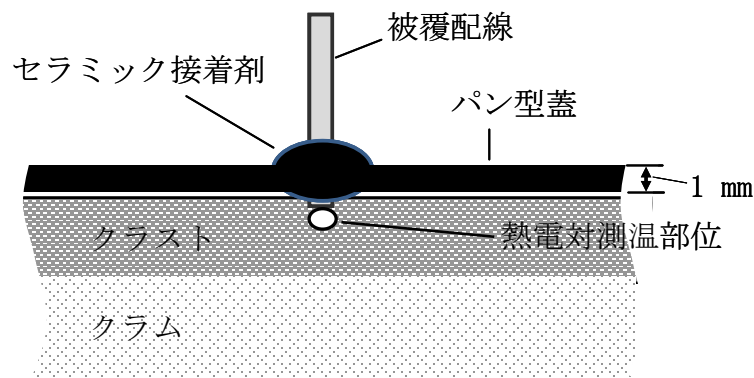


図2.4 試料表面における熱電対の配置

用いて毎秒1度の頻度で、パソコンに送り記録した。

## 2.5 試料表面色の測定

試料表面色は、焼成した試料をオーブンから取り出し室温まで冷却した後、分光色差計（NF333、日本電色、東京）のペンタイプ測定器を用いて測定した。測定箇所は図 2.2 に示すように、表面温度の測定箇所の周辺 4 箇所で、直径 5 mm の円形をした測定器先端部分をパン表面に当てて測定した。試料表面色は CIE  $L^*a^*b^*$  表色系を用いて表示した (Pedreschi et al., 2006)。CIE  $L^*a^*b^*$  表色系では  $L^*$  値は明度を表し、色相と彩度を表す色度を  $a^*$  と  $b^*$  で表す。 $a^*$  のプラス方向は赤領域、マイナス方向は緑領域であり、 $b^*$  はプラス方向が黄領域でマイナス方向が青領域である。焼成前後の色値の違いは、色相における 2 色の違いを定量



的に表す数値である色差 ( $\Delta E$ ) を用いて表し、次式  $\Delta E = ((L^*-L^*_0)^2+(a^*-a^*_0)^2+(b^*-b^*_0)^2)^{0.5}$  により算出した。式中  $L^*_0 a^*_0 b^*_0$  はそれぞれ  $L^* a^* b^*$  の初期値、即ち焼成前の生地表面色の色値を表し、試料の表面色の初期値は、焼成に供したものと同時に調製した生地 5 サンプルの焼成前表面の色値から得た平均値、 $(L^*_0 a^*_0 b^*_0) = (81.24 \pm 0.77, -2.58 \pm 0.17, 11.06 \pm 0.71)$  を用いることとした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 オープン内温度と試料表面温度

試料表面温度とオープン内温度の経時変化の典型例を図 2.5 に示した。ここで表面温度とオープン内温度はそれぞれ、図 2.2 における A 点、B 点における測定値である。試料表面温度は図 2.5 の黒実線部分であり、焼成開始から

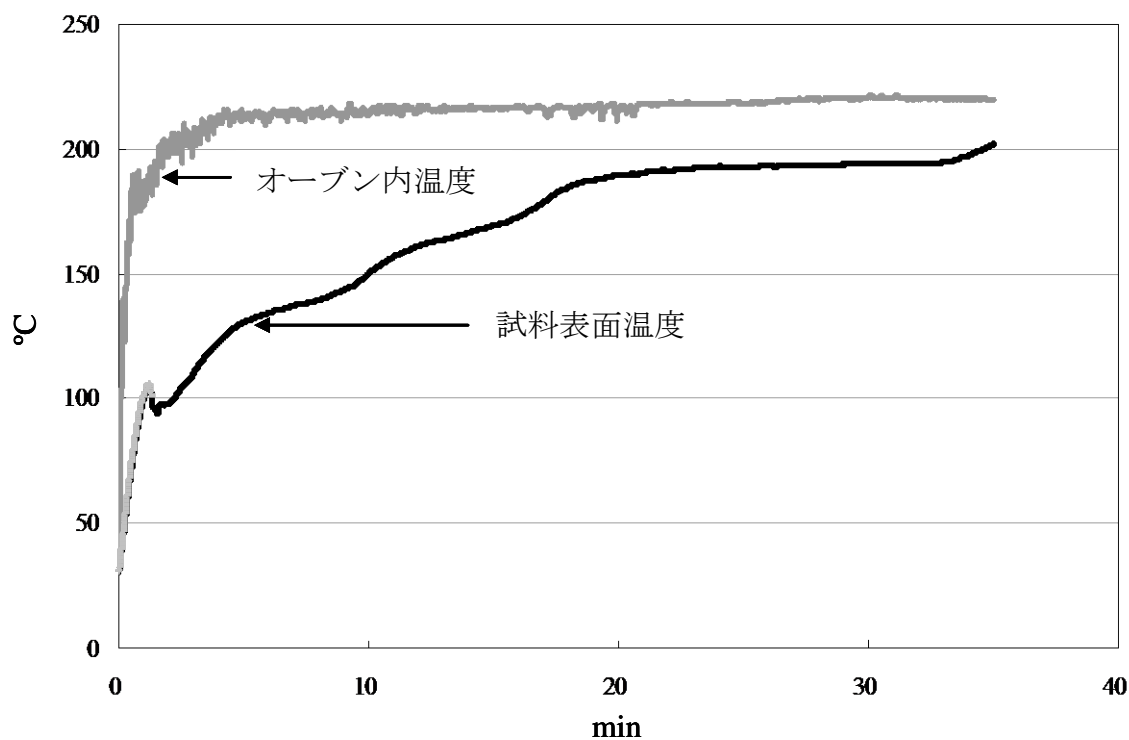


図2.5 オープン内温度と試料の表面温度の経時変化

約 3 分までの温度は、熱電対が試料と接触していない状態の温度である。グラフからオープン内温度は約 5 分で平衡温度に達するが、表面温度の上昇はオープン内温度の上昇と比較して緩やかで、通常の焼成時間の範囲では、表面温度は上昇を続けて平衡には達しないことがわかった。

### 3.2 着色特性曲線

各試料の合計 20 箇所の色を測定した全ての測定値を三次元座標表示ソフト (MATLAB R2008a、The Math Works、MI) を用いて  $L^*a^*b^*$  表色系に図示すると図 2.6 のように表された。この空間図からわかるように、測定値は試料焼成時のオープン内温度の違いに関らず、一本の軌跡に収束する特性を示した。この軌跡を着色特性曲線と定義し、三次元の曲線近似を行った。

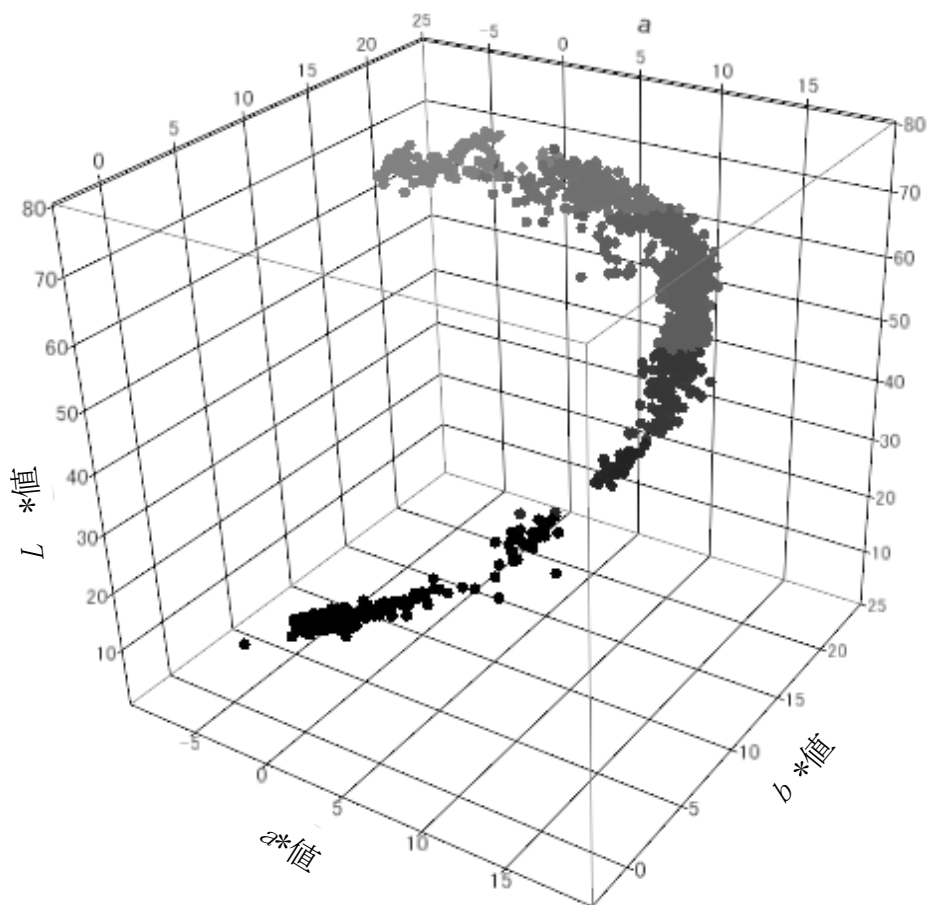


図2.6  $L^*a^*b^*$ 表色系における試料表面色プロット

表面色

を表す  $L^*$   $a^*$   $b^*$  値の間の関係を導き出すために、重回帰分析、主成分分析によってそれぞれ色値間の関係式を算出し、これらの関係式の解として着色特性曲線を求めた。

図 2.7 のように、オーブン内温度が  $140^{\circ}\text{C}$  から  $260^{\circ}\text{C}$  までの間で焼成した試料の表面色のうち、 $a^*$  と  $b^*$  の値をそれぞれ  $L^*$  に対してプロットすると、焼成時のオーブン内温度に関わらず、二次曲線に沿って分布することがわかった。 $a^*$   $L^*$  間、 $b^*$   $L^*$  間の関係はそれぞれ次の二次関数で表すことが可能となり、式 (1)

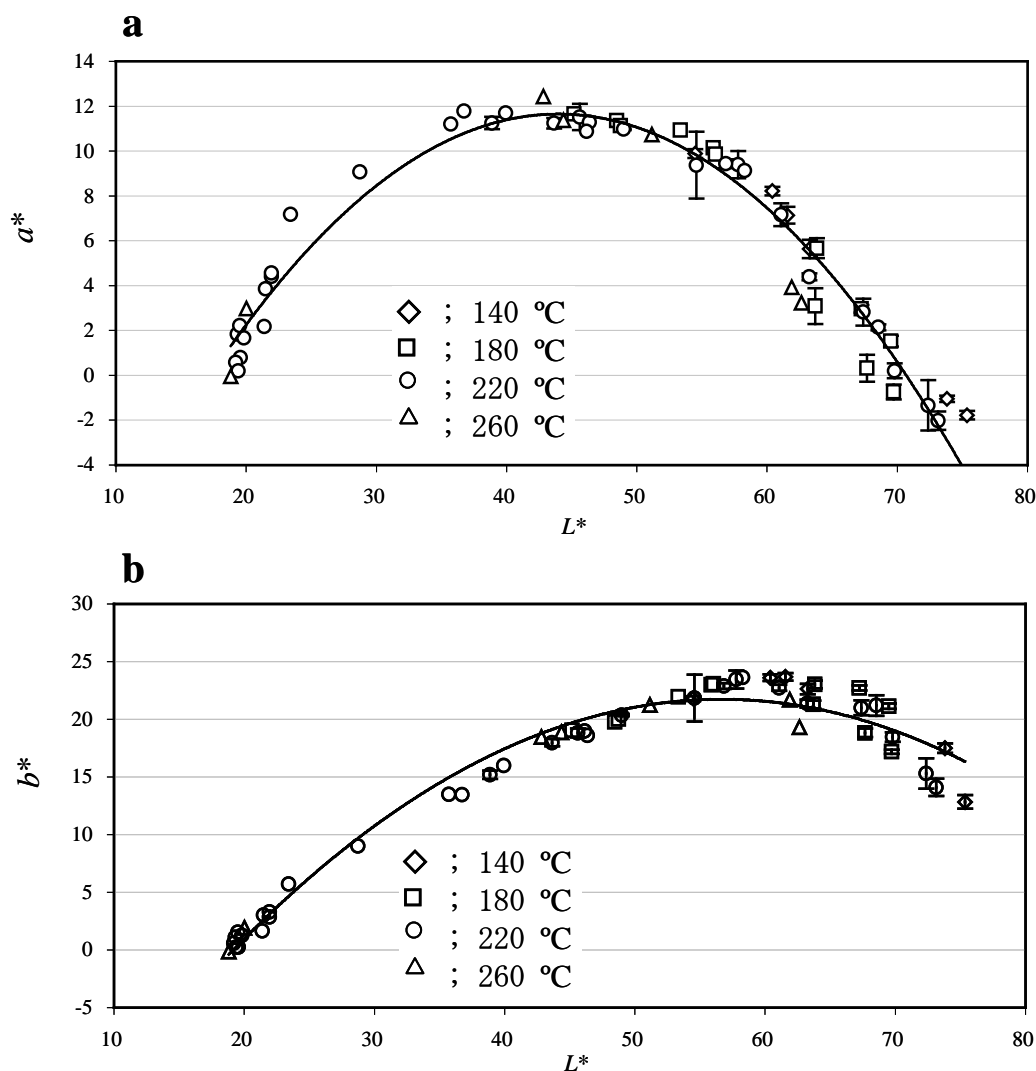
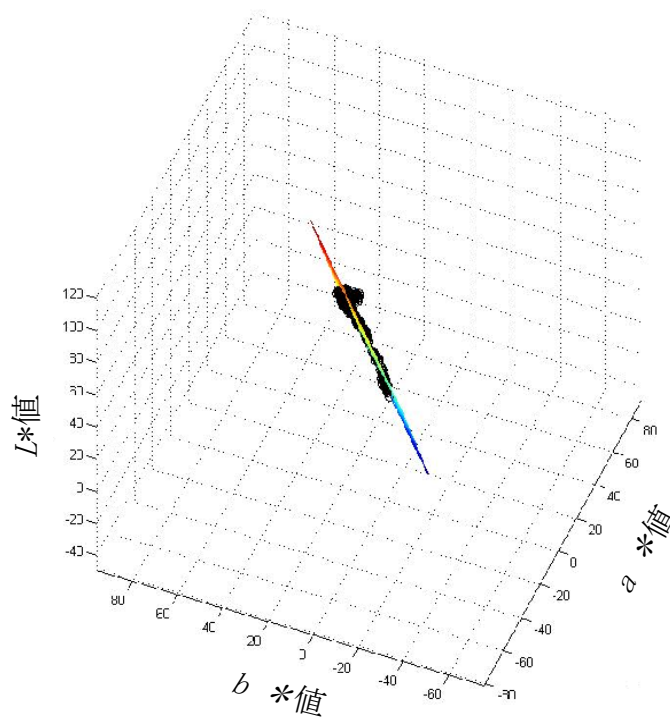
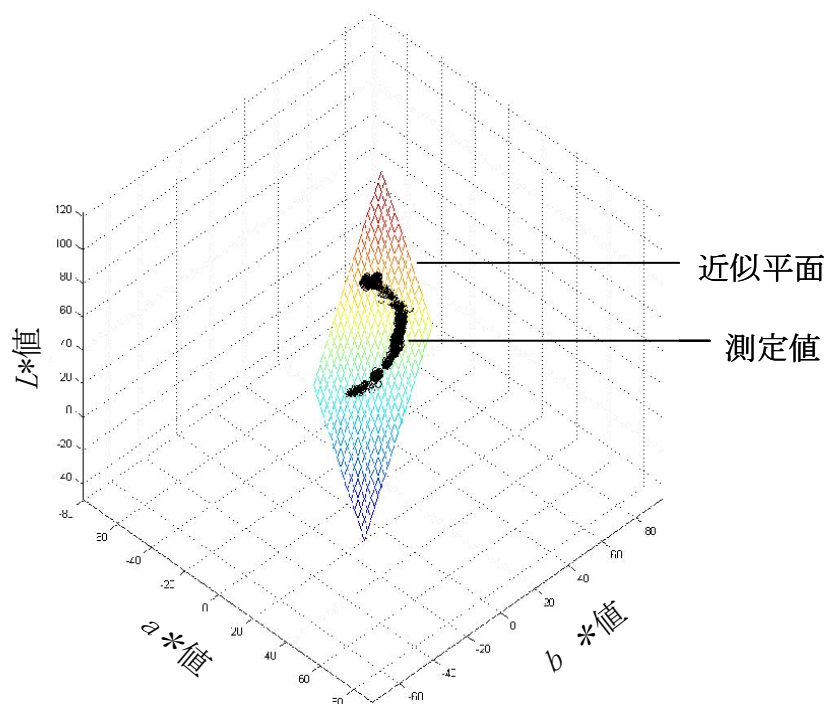


図2.7 オーブン内温度と試料表面色の  $a^*$  値及び  $b^*$  値と  $L^*$  値との対応と回帰曲線

と式(2)の相関係数はそれぞれ、 $R^2=0.95$ 、 $R^2=0.97$  となり、高い相関を示した。



上図を別角度から見た図

図2.8 重回帰分析による近似平面

$$a^* = -1.63 \times 10^{-2} \times (L^* - 44.08)^2 + 11.72 \quad (1)$$

$$b^* = -1.55 \times 10^{-2} \times (L^* - 56.48)^2 + 21.58 \quad (2)$$

$a^*$  と  $b^*$  の値を説明関数、 $L^*$  値を目的関数として重回帰分析を行った結果、 $L^*a^*b^*$  の関係は次式 (3) で表すことが可能となり、このときの相関係数は  $R^2=0.93$  となった。

$$L^* = -2.39 a^* + 2.50 b^* + 23.70 \quad (3)$$

式 (3) は 3 次元空間で表すと図 2.8 のような平面となる。

次に測定値に主成分分析を適用し、空間座標の測定値を主成分 1 と主成分 2 の平面座標で表した場合、寄与率が 99 % 以上で説明できた。そこで、この平面座標における測定値の近似式を求めることにより式 (4) を得た。

$$y = -0.0201 \times 10^{-1} x^2 - 0.284 x + 7.27 \quad (4)$$

式 (4) の  $y$  と  $x$  をそれぞれ  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  に変換すると、以下の式 (5) を得た。

$$\begin{aligned} L^{*2} - 0.901 \times 10^{-2} a^* L^* + 7.63 \times 10^{-1} b^* L^* - 1.10 \times 10^2 L^* + 1.46 \times 10^{-1} b^{*2} \\ + 3.44 \times 10^{-3} a^* b^* - 1.72 b^* - 2.03 \times 10^{-5} a^{*2} + 38.9 a^* + 1.77 \times 10^3 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

この式は測定値の  $L^*a^*b^*$  座標軸における近似曲面を示している。図 2.9 に示されるように、それぞれ表面色の測定値を包含する近似平面と近似曲面の交線が三次元の近似曲線、即ち着色特性曲線の近似式 (6) となる。

$$L^* = 55.2 - 0.451 \times 10^{-2} a^* - 0.381 b^* \pm (1280 - 39.4 a^* - 40.3 b^*)^{0.5} \quad (6)$$

Mohd Jusoh らはパン内部の色の範囲を  $L^* < 70$ ,  $a^* > 0$ ,  $b^* > 13$  と定義しており (Mohd Jusoh *et al.*, 2009)、この基準を適用してこの範囲を予熱期間と定めた。クラストが茶色に着色し始めるのは表面温度が  $110^\circ\text{C}$  を超えたところであり (Wahlby & Skjoldebrand, 2002)、このため試料表面は、まずメイラード反応によって着色が始まると考えられた (Mondal & Datta, 2008)。メイラード反応は表面温度が  $150^\circ\text{C}$  以下で進行する着色に関与するのに対して、カラメル化や炭化反応は  $150^\circ\text{C}$  を超えたところで起こる反応とされる (Hadiyanto *et al.*, 2007)。色差  $\Delta E$  は表面の焦げ (scorch) の程度を判断する指標として  $\Delta E = 52$  を過焼成試料とする報告もあり (Zanoni *et al.*, 1995)、本研究においても  $\Delta E > 50$  をもって過焼成と

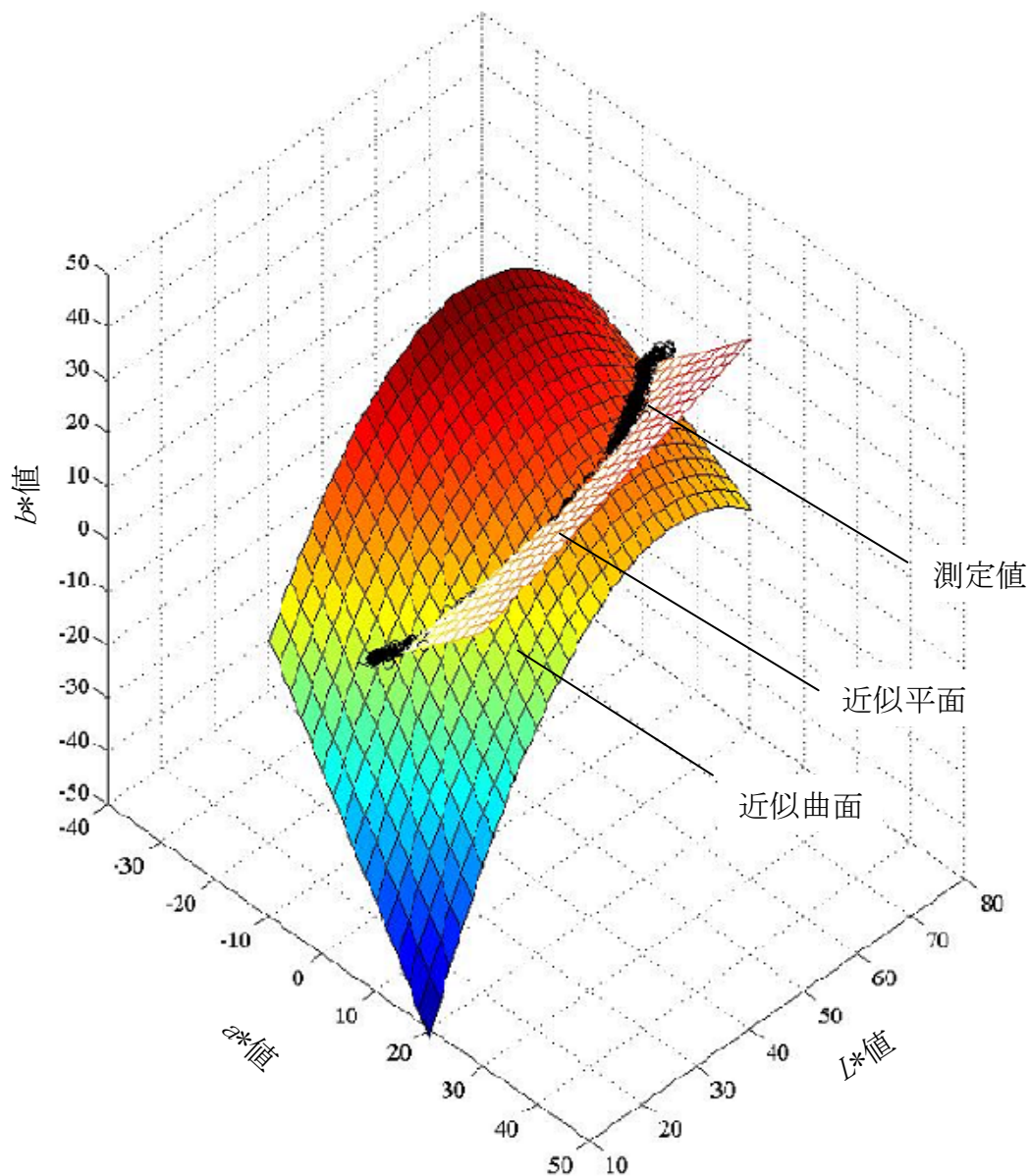


図2.9 測定値と近似平面及び近似曲面

判断することとした。パンの焼成プロセスにおける表面色の変化を、上記のように定義した表面色値に対応する表面温度を指標とすることにより4つの期間に類別した。図2.10に示すように、1) 予熱期間(表面温度が110°C以下)、2)メイラード反応期間(表面温度110–150°C)、3)カラメル化反応期間(表面温度150–200°C)、4)過焼成期間(表面温度200°C超)の4期間である。

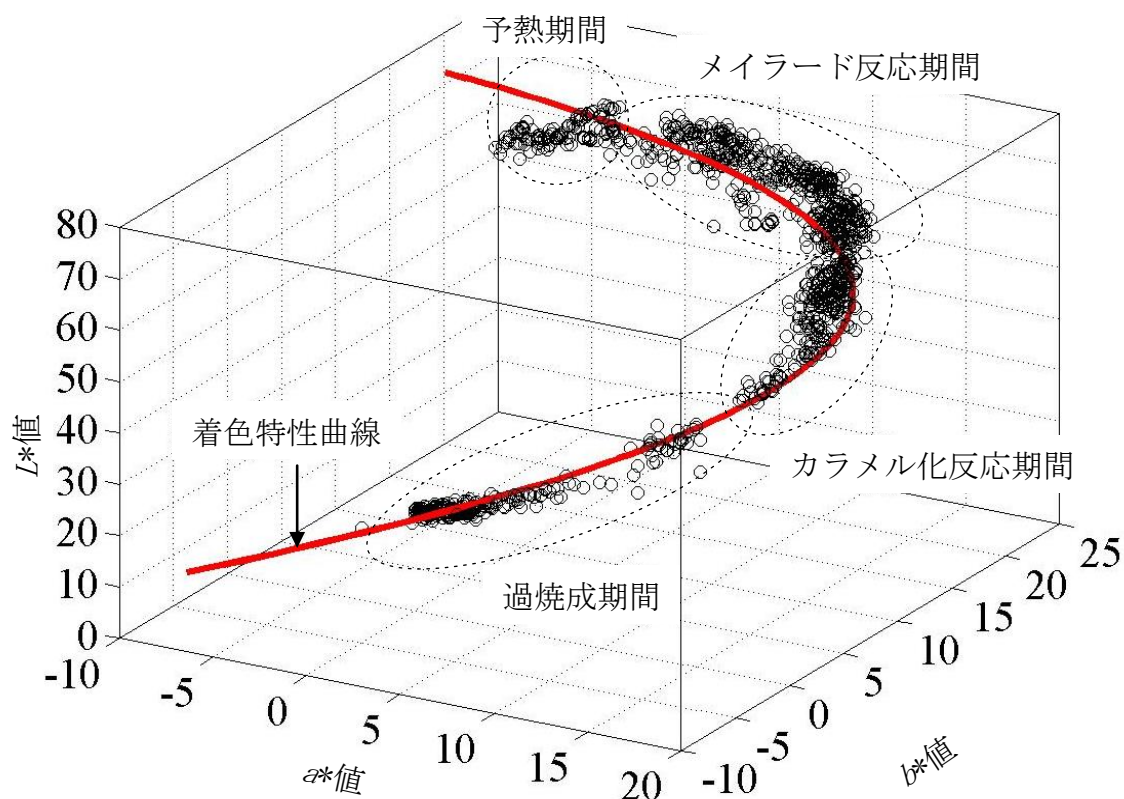


図2.10 着色特性曲線と4期間による分類

図 2.10 に見られるように、メイラード反応期間においては赤色－緑色系の  $a^*$  値の変化が大きく、黄色－青色系の  $b^*$  値の変化は比較的微小であるのに対して、カラメル化反応期間と過焼成期間においては  $b^*$  値の変化が大きくなっており、メイラード反応期間と、カラメル化反応及び過焼成期間の間の着色機構の違いが反映されていることが分かった。

### 3.3 表面温度と色差の関係

オープン内温度 140–260°C で焼成した試料の  $\Delta E$  値と試料表面温度との対応を図 2.11 に示した。表面温度が上昇するにつれて  $\Delta E$  値も大きくなる傾向が観られたが、オープン内温度の違いによる試料間の値の変動が大きく、 $\Delta E$  値だけでは焼成プロセスにおける着色指標としては適さないと考えられた。 $\Delta E$  値は表

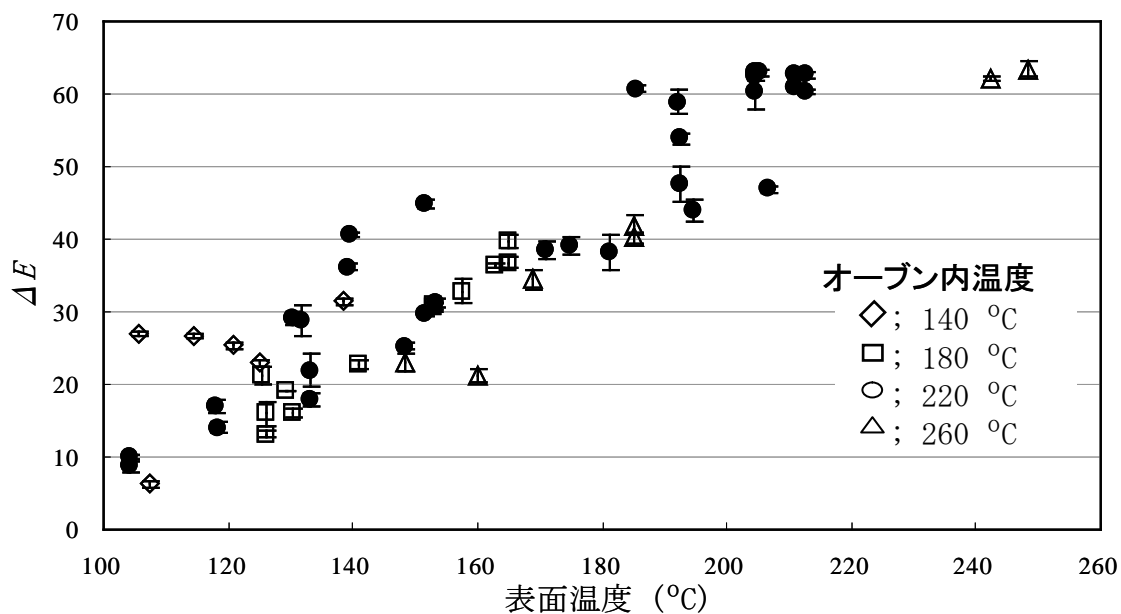


図2.11 オーブン内温度ごとの試料の表面温度と  $\Delta E$  値

面色を表す  $L^*a^*b^*$  の全ての値から算出されるが、図 2.10 にも見られるように  $a^*$  値と  $b^*$  値は焼成プロセス中において変化が大きく、このことが  $\Delta E$  値の変動を大きくする要因の一つと考えられた。

### 3.4 明度と焼成に関するパラメーター

図 2.10 において表面色のデータが着色特性曲線に沿って分布するという傾向は、見方を変えれば  $L^*$  値が決まれば  $a^*$  値と  $b^*$  値も一義的に決めることが出来ると言える。表面色を表す代表値として  $\Delta E$  値は適さないと考えられたことから、より変動の小さな  $L^*$  値を表面色変化の指標として利用する可能性を検討した。まず  $L^*$  値と焼成時間との関係を図 2.12 に示した。オーブン内温度が 140、180、220、260°C のデータをオーブン内温度ごとにシンボルを区別して表示してあるが、オーブン内温度ごとに見ると焼成時間とともに  $L^*$  値が小さくなり、やがて平衡に達する傾向が観られた。更に、オーブン内温度ごとに平衡に達したときの  $L^*$  値が異なり、オーブン内温度が高いほど、小さな  $L^*$  値で平衡に達していた。例えば、オーブン内温度が 140°C のときの  $L^*$  値の最小値は約 47 であるのに対し



て、オーブン内温度が 220℃のときの  $L^*$  値の最小値は約 20 である。このような傾向から、 $L^*$  値にはオーブン内温度によって規定される平衡値があると考えられた。

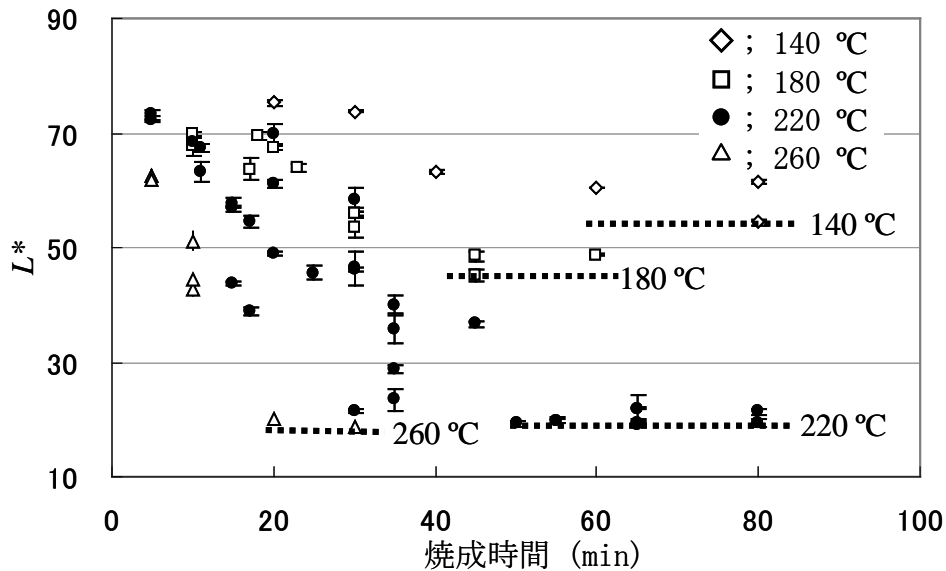


図2.12 焼成温度ごとの試料の  $L^*$  値と焼成時間

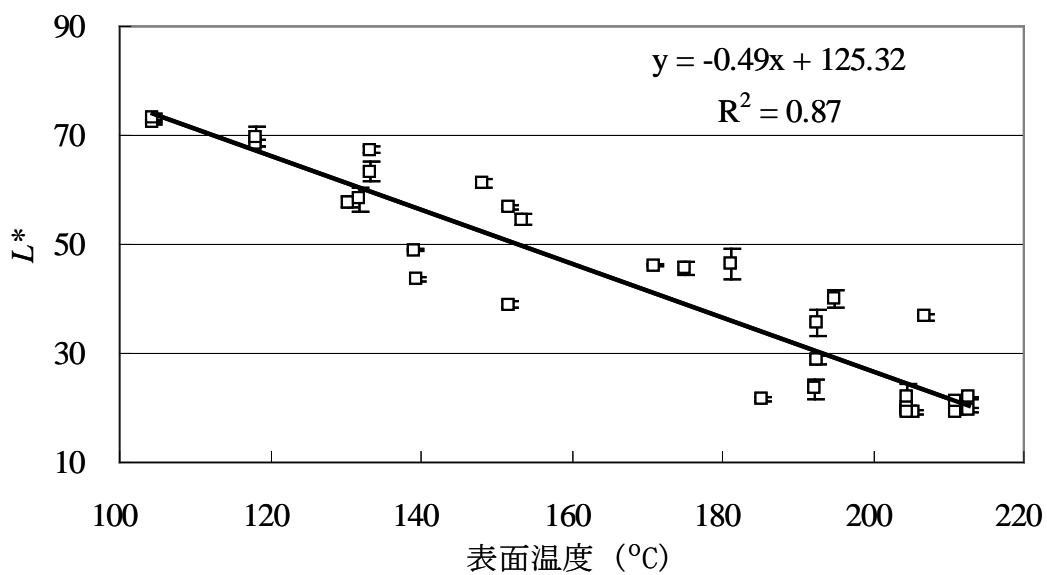


図2.13 オーブン内温度220℃で焼成した試料の  $L^*$  値と表面温度

次に、 $L^*$ 値と試料の表面温度との対応関係を図 2.13 に示した。ここではオープン内温度  $220^{\circ}\text{C}$  のデータについてのみ表示してあるが、表面温度の上昇とともに  $L^*$ 値は減少する傾向にあり、 $L^*$ 値と表面温度の間には  $R^2 = 0.87$  と良好な相関係数のもと直線関係が認められた。この結果から焼成中の表面色は、表面温度から  $L^*$ 値を推算し、更に  $L^*$ 値から着色特性曲線によって  $a^*$ 値と  $b^*$ 値を推算できる可能性が示されたが、生産現場に反映するためには表面温度は焼成中に測定する必要があることから工業的に利用するには赤外線などによる非接触での表面温度測定など解決すべき課題が残されている。

図 2.14 に示したのは  $180\text{--}260^{\circ}\text{C}$  で焼成した試料の  $L^*$ 値と焼減率との対応関係をグラフとしたものである。オープン内温度ごとにシンボルを区別して表示しており、図中 3 本の直線は、オープン内温度ごとのプロットに対する近似直線である。図中の式と相関係数はオープン内温度  $220^{\circ}\text{C}$  のプロットに対する近似直線の近似式及び相関係数で、 $R^2 = 0.86$  と良好な相関係数を示している。いずれのオープン内温度においても、 $L^*$ 値は焼減率に対して負の直線関係があり、

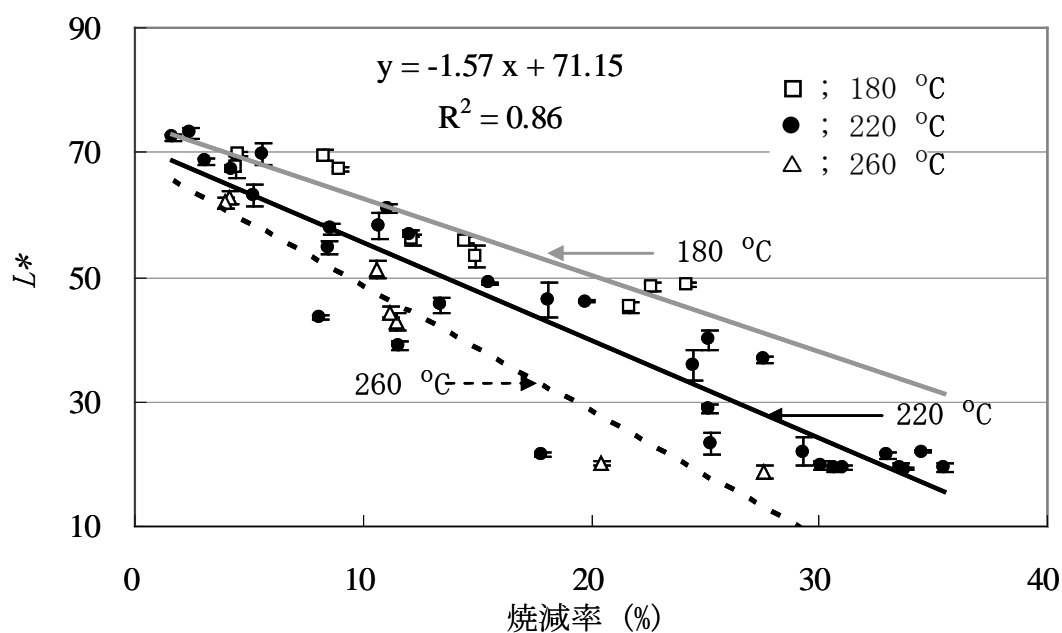


図2.14 焼成温度ごとの試料の  $L^*$ 値と焼減率

焼減率が大きくなるとともに  $L^*$ 値は小さくなる傾向が観られた。この結果から、 $L^*$ 値は焼減率から推算できることが明らかとなった。また、表面色の色値は、 $L^*$ 値が大きい値から小さな値へと着色特性曲線に沿って変化するが、オーブン内温度が高いほど近似直線の傾きが大きい傾向が観られたことから、表面色の変化はオーブン内温度が高いほど急速に進行することが分かった。

#### 4. 結 論

本章の目的は、食パン焼成プロセスにおけるクラスト表面色の表面温度依存性を明らかにし、焼減率と表面色の関係を解明することにより表面色を制御するための焼成温度条件を明らかにすることにあつた。

焼成時間の異なるパン試料の表面温度と測定箇所近傍の表面色を測定し、同一配合から一定の方法で調製した生地試料を焼成した試料のクラスト表面色は、CIE  $L^*a^*b^*$ 表色系において一本の軌跡に沿って分布することが分かった。この軌跡を着色特性曲線と定義し、3次元曲線の近似式を求めた。同一配合から同じ方法で調製した生地を焼成した試料のクラスト表面色は、焼成したオーブン内温度に関わらず一本の着色特性曲線上に分布したが、配合や調製方法の異なる生地を焼成した際には別の着色特性曲線に分布することが予測された。着色特性曲線を用いることにより、 $a^*$ 値と  $b^*$ 値はそれぞれ  $L^*$ 値から推算することが可能であり、 $L^*$ 値はオーブン内温度ごとに直線関係にある焼減率から推算することができる。従って、焼減率が、焼成プロセスのなかでクラスト表面色を制御するためのパラメーターとなることが分かった。着色特性曲線は、表面温度を指標として、次の4期間、即ち、1) 予熱期間 (表面温度が 110°C以下)、2) メイラード反応期間 (表面温度 110–150°C)、3) カラメル化反応期間 (表面温度 150–200°C)、4) 過焼成期間 (表面温度 200°C超) に分類できることが明らかとなった。着色特性曲線において、メイラード反応期間には  $a^*$ 値の変動が  $b^*$ 値と比較して大きく、カラメル化反応期間や過焼成期間においては  $b^*$ 値の変動が

大きいなど、曲線には着色機構の違いも反映されていると考えられた。

### 第3章 焼成プロセスにおける香気プロフィール

食パンの香りはその美味しさを決める重要な要素であるとともに、消費者が非接触で消費者が検知できることから、形や焼成色とともに購入を決定する際の重要な判断材料の一つである(相良、2002)。焼成色については前章において、オーブン内温度や焼成時間を変えて焼成した試料のクラスト表面色を測定した結果、同じ配合・調製法で作製した生地を焼成したクラストの表面色は、新たに定義した着色特性曲線に沿って変化することを見出した。一方、パンの香りに関する研究は第1章の先行研究の項で既に述べたように、これまで様々な見地から行われてきたが、同じ生地から調製するパン試料についての焼成条件が香りに及ぼす影響に関する研究例は数少ない現状にある。そこで本章では、焼成時間の異なる試料に含まれる香気成分をクラムとクラストに分けて分析することにより、パン職人等によって経験的に最適と考えられている、オーブン温度 220 から 230 °C、焼減率 10 % という焼成条件で調製したパン試料の香りの特徴を解明することとした。また、試料間の香気成分は GC/O により分析することにより、試料中の香気成分の香りの強さや特徴を基準として分析することとした。

#### 1. 目的

パン焼成前の生地を生地試料、焼成温度 220°C、焼減率 10%の試料を標準試料、焼成温度 220°C、焼減率 28%の試料を過熱品と、それぞれ定義し、生地試料、標準品、過熱品それぞれについて、1)それぞれの試料に含まれる香気成分を抽出し、2) GC/O による分析により香気プロフィールを比較し、3)パンの香りに対する寄与の大きな香気成分と焼成プロセスにおいてその含有量の変化を測定すべき香気成分を選抜することなどを目的とした。

## 2. 供試材料と実験方法

### 2.1 生地調製および焼成

試験に供したパンの試料は、前章 2.2 項に述べた方法と同じく、プルマンタイプのパンに用いられる標準的な配合のなかで、大規模生産でよく用いられる中種法により調製した。最終醗酵後の試料は生地試料として香気分析に供した。

生地は電気オーブン（前章 2.3 項）を用いて焼成し、オーブン内温度は最適焼成条件とされる温度範囲から 220 °C で行った。

焼減率 ( $W_l$ ) は前章と同じく、生地の初期重量に対する、減少した重量の割合をパーセント表示した値として算出した。焼成時間 18 分、35 分の試料の焼減率を測定するとそれぞれ、10 %、28 % と算出され、焼減率 10 % の試料を通常焼成品、28 % の試料を過焼成品としてそれぞれ香気分析に供した。

### 2.2 香気成分の抽出

生地の試料は 5 つに分割し、液体窒素を蓄えた 5 L のジョッキに投入して凍結し、1 塊ずつブレンダー（Osterizer、Jarden consumer solutions、FL、USA）



写真 3.1 ブレンダー

で粉砕した。ジクロロメタン（和光純薬、HPLC 用）1.5 L に、内部標準物質として 3-heptanol（Sigma-Aldrich、MO、USA）を含むジクロロメタン溶液（50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）を 1 mL 添加した後、この溶液に試料の粉砕品を加えた。焼成後の試料からの香気成分の抽出においては、クラストとクラムを分離して別々に香気成分を抽出した。クラム試料は、焼成後のパン型を室温に冷却した後に取り出した試料の、側面と上下表面を切り落としたものを用いた。クラム部分に着色部分が残っている場合はこれを切除した後に重量を測定し、200g 以下

の場合はそのまま重量を記録し、200g を超える場合は表面部分を切除することにより重量を 200g に調整してクラム試料とした。

クラスト試料は、切り落とした表面のうち上部表面のみを使用し、裏面の白い部分を出来るだけ筆り取ったのち測定した重量を記録してクラスト重量とした。クラム、クラスト試料はそれぞれ、生地の場合と同様に、液体窒素を蓄えた 5 L のジョッキに投入して凍結し、ブレンダーで粉碎した（写真 3.1）。ジクロロメタン（和光純薬、HPLC 用）1.5 L に、内部標準物質として 3-heptanol を含むジクロロメタン溶液（50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）を 1 mL 添加した後、この溶液に粉碎試料を加えた。

香氣成分の抽出は、このように調製した試料の香氣成分を含むジクロロメタンの懸濁液から、図 3.1 に示すソックスレー抽出器を用いて 6 時間の溶剤還流により行った。ソックスレー抽出器は母液から還流された溶剤を用いて試料の抽出を行うことで一定量の溶剤で何度も抽出を繰り返して抽出効率を上げる抽出システムで、受器、抽出管、冷却管から構成される。マントルヒーターに固定した 2.0 L の丸底フラスコにソックスレー抽出器の抽出管を接続し、円筒型濾紙をセットした。濾紙上部から試料を含むジクロロメタン懸濁液を加えて、試料を円筒型濾紙に、濾液を丸底フラスコに集めた。冷却管をつけて  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  の冷却水を流し、香氣成分を抽出している間この冷却水の温度が  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  を超えないようにマントルヒーターの温度を調節した。還流 6 時間後、溶液の温度を室温

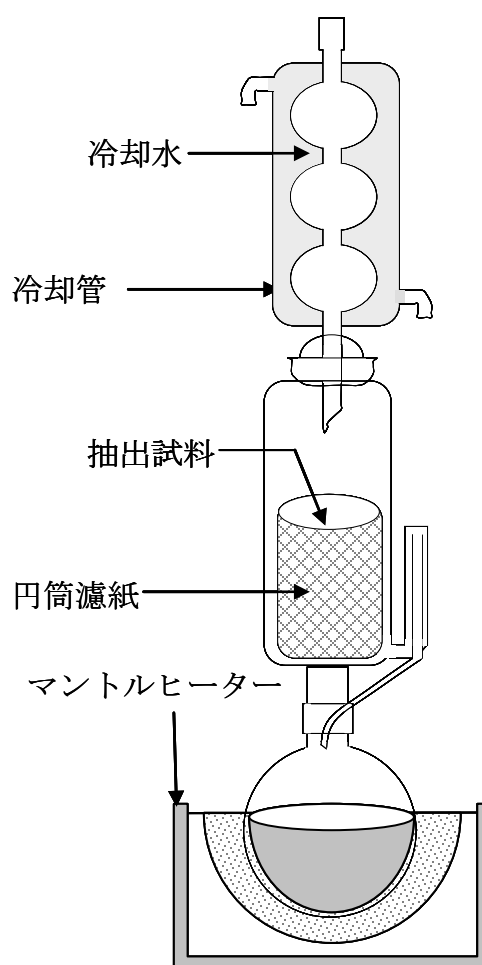


図3.1 ソックスレー抽出器

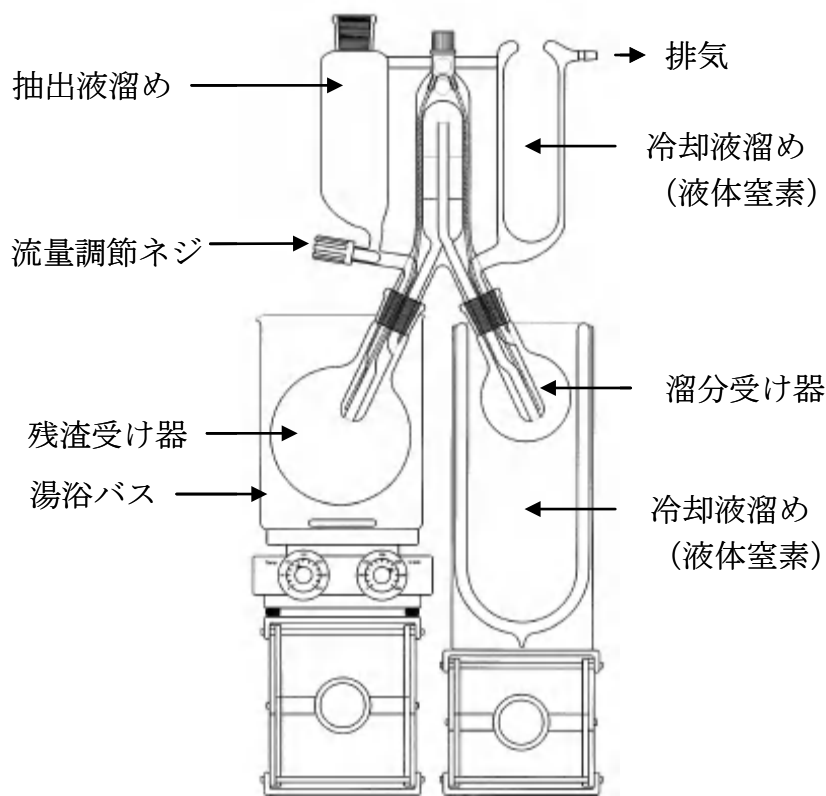


図3.2 SAFE装置

Engel et al. (1999), *Eur. Food Res. Technol.*, 209, p237-241. の図を一部改修。

に冷却し、試料の香気成分を含むジクロロメタン溶液を得た。

得られたジクロロメタン溶液は、図 3.2 に示した溶剤共存香気成分抽出法

(Solvent Assisted Flavour Evaporation

SAFE 法、Engel et al., 1999) で処

理して揮発性の

香気成分を集めた。SAFE 法は蒸留法の一つで、本研究においては、試料の香気成分を含むジクロロメタン溶液に多く含まれる長鎖脂肪酸類など香りへの寄与が小さな低揮発性分子を除き、香揮発性の香気成分を集めることを主目的として利用している。装置は主に溶液滴下部・残渣受け部と揮発成分を含む溶剤の凝集部を、内部を温水で循環させる二重構造のガラス管で接続する構造となっている。残渣受け部の丸底フラスコは 35 °C の温水で加温し、加温に用いる温水を循環水としても利用している。溜分受け器の丸底フラスコは、揮発成分を含む溶剤の凝集部で外部を液体窒素で冷却する。揮発成分を含むジクロロメタン溶液は、溶液滴下部から香気成分を含むジクロロメタン溶液が滴下されるとその大半が残渣受け部に届くまでに気化し、液体窒素バスで冷却された凝集部で溶剤と共に固体となってトラップされる。水蒸気蒸留法や連続蒸留抽出法 (Simultaneous Steam Distillation-extraction, SDE, Nickerson and Likens, 1966) は、



SAFE 法が開発されるまで油脂を多く含む試料から香気成分を抽出する方法として一般的に用いられてきたが、これらの装置においては高沸点の水との共沸を利用して蒸留している。SAFE 法においては、35 °C という、蒸留法としては比較的少ない熱エネルギーによって揮発成分を溶剤ごと気化し、液体窒素による冷却で効率良く凝集させることが特徴である。これを可能とするために系内気圧を低くする必要があり、排気には空冷式油拡散ポンプ VPC-250F (アルバック機工) を使用している。蒸留中の系内気圧は通常、0.1–0.3 Pa である。少ない熱エネルギーで蒸留を行うことから、香気成分の熱による劣化は少なく抑えられるという特徴がある。本研究においてはジクロロメタン溶液を全て滴下後、系内の圧力を開放し、凝集部の丸底フラスコを 35 °C の湯浴で室温に加温した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで 330 mmHg に減圧下、35 °C で溶剤を留去し、1 mL まで濃縮して、GC/MS、GC/O の検液として供した。

### 2.3 GC/MS 分析におけるパラメーター

GC/MS 分析は、質量検出器 (5973inert、Agilent Technologies、CA、USA) とガスクロマトグラフ (6890、Agilent Technologies) を連結した装置を使用して同一試料につき測定を 3 回繰り返した。シリカキャピタリーカラム (DB-WAX、60 m x 0.25 mm i.d.、0.25 µm film thickness、Agilent Technologies) を分離カラムとして使用し、キャリアガスとして用いたヘリウムガスを 25 psi の定圧とした。カラムの温度サイクルはまず 50°C を 2 分間保持し、それから毎分 3 °C で 220 °C まで昇温した後、220 °C に 20 分間保持した。注入口温度は 250 °C に保持し、5µL、スプリット比 20:1 で検液をカラムに注入した。質量分析計の条件は、インターフェイス温度:230 °C、イオン化電圧:70 eV (電子衝撃法、Electron Impact (EI))、質量の収集範囲は  $m/z$  30-300 でスキャンの速度は 5.1 scan/s とした。ピークの保持時間は、 $C_6$  から  $C_{28}$  の飽和炭化水素化合物 (東京化成、東京) を用いて Kovats の保持指標へと変換した。

## 2.4 GC/O 分析法の概要

GC/O 分析法の特徴はヒトの嗅覚を匂いの検出器として用いる点で、この分析法が確立されたことによって他の機器分析では検出が困難な、匂い閾値の低い香気成分の検出が可能になった。本研究ではこの GC/O 分析に Acree らが開発した CharmAnalysis system を用いた (写真 3.2、Acree, 1984)。本装置はガスクロマトグラフィー、スニッフィングポート、PC で構成されている。スニッフィングポートはカラムから出てきたガスをヒトが嗅いで匂いを検知する部分で、ガスクロマトグラフィーのカラムから出てくるガスと 60°C の温水のヘッドスペース気流をカラム出口で合流させることにより、湿り気を持つ一定量のガスが出てくる仕組みになっている。スニッフィングポートで匂いを検知したら匂いが出てこなくなるまでマウスを押し続け、次に匂いの香調を画面上に表示される香調表現から選択する。香調表現は予備的に行う分析での結果から適切な香調を選抜してリスト化したものを利用する。このようにして PC には、匂いを検知した時間とその持続時間、香調の 3 要素が各香気成分ピークに対して記録

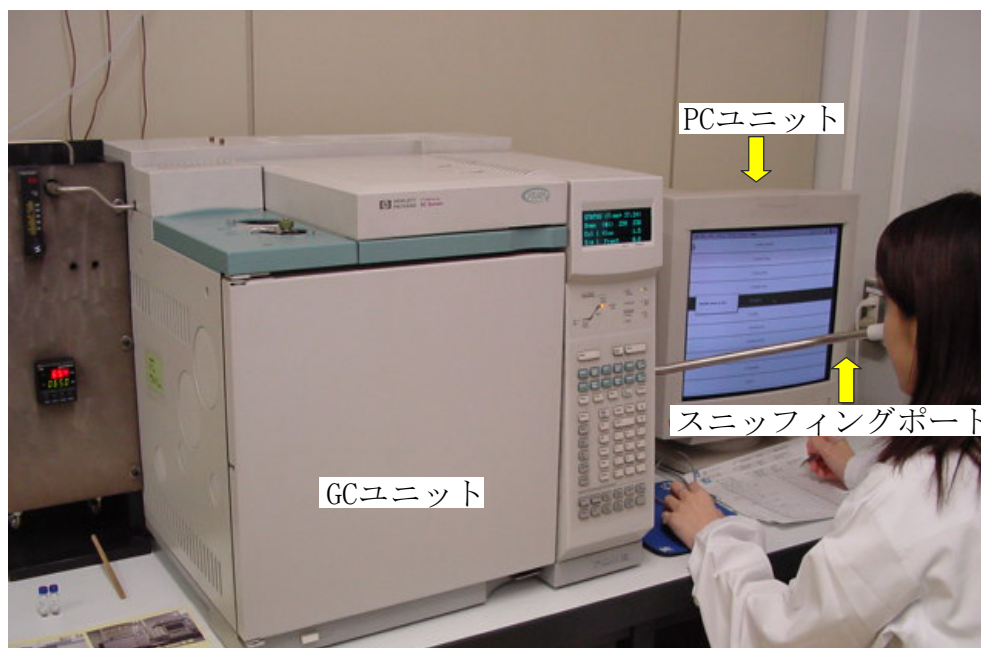


写真3.2 CharmAnalysis system

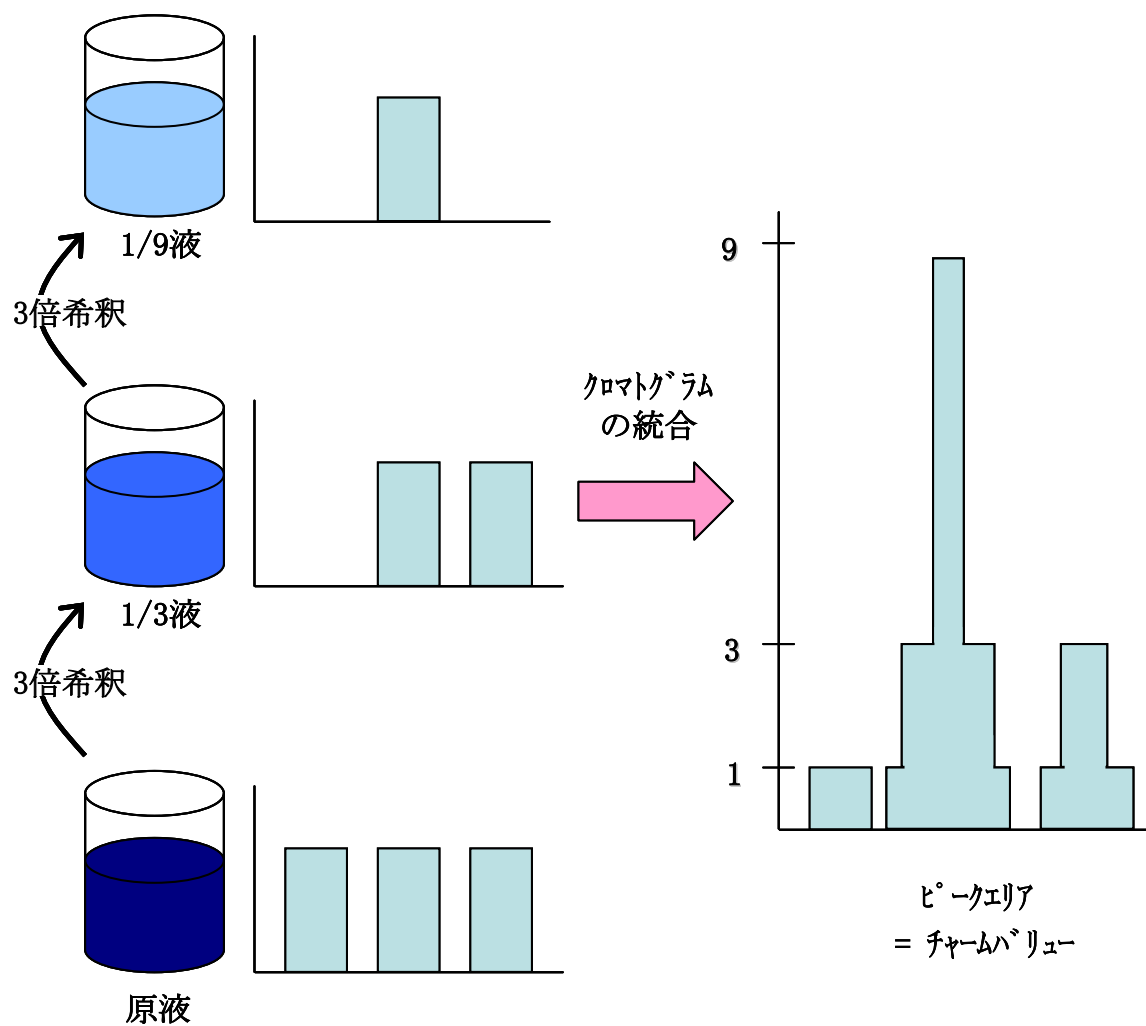
される。カラムの出口を付け替えて水素炎イオン化検出器（Flame Ionization Detector, FID）で検出することで、通常的气相色谱グラフィーとしての分析もできる。

GC/O 装置のなかで CharmAnalysis の特徴は、図 3.3 に示したように希釈分析を基本としていることにある。例えば、香気成分を含む抽出液を用いて GC/O 分析を行った後、次回は抽出物を一定の割合、例えば 3 倍希釈して再度 GC/O 分析を行う。抽出液を 1/1、1/3、1/9、1/27、1/81 と希釈して GC/O 分析を繰り返し行い、ピークを一つも検出できなくなるまで希釈を続ける。このような分析方法を GC/O における希釈分析という。希釈分析の結果は統合されてアロマトグラムというグラフが出力される。アロマトグラムにおいて、匂いを検出した長さを加味して各ピークの幅に反映し、チャームバリューとオドースペクトラムバリュー (OSV) が算出される点が CharmAnalysis の特徴の一つである。チャームバリューはアロマトグラムの各ピーク面積を数値化したもので閾値を加味した匂いの量に比例する。チャームバリューを標準化することで、匂いの相対的な強さを表したのが OSV で、下記の数式によって算出されている。

$$OSV = (CV_i / CV_{max})^n \quad (1)$$

$$\Psi = k\Phi^n \quad (2)$$

このとき、 $CV_i$  は  $i$  番目のチャームバリューを表し、 $CV_{max}$  はチャームバリューの最大値を示す。式中の  $n$  は下記のスティーブンスの法則における式中の  $n$  である。この式で  $\Psi$  は感覚刺激の強さを、 $k$  は定数、 $\Phi$  は刺激の強さを、 $n$  は乗数の定数を示す。このとき、 $n$  は本来、香気成分ごとに異なる数値を持ち通常、0.3 から 0.8 と言われているが、CharmAnalysis においては全ての香気成分に対して、同じ 0.5 という中間値をあてはめて OSV を算出している。



試料溶液を、匂いを感じなくなるまで段階的に希釈してsniffingを行う

Charm Value

$$CV = \int_{\text{peak}} F^{n-1} di$$

Odor Spectrum Value (OSV)

$$OSV = (CV/CV_{\text{max}})^{1/2} \times 100$$

$F$ : dilution factor  
 $n$ : number of dilution  
 $di$ :  $(Ri_{\text{end}} - Ri_{\text{begin}})$

図3.3 CharmAnalysis®で匂いの強さを数値化する仕組み

## 2.5 GC/O 分析におけるパラメーター

GC/O 分析は、検出器 (FID) の備わったガスクロマトグラフ (6890、Agilent Technologies) に、スニフイングポート (DATU、NY、USA) を組み付けたチャームアナリシスシステムを用いて行った。主として使用したカラムは、シリカキャピラリーカラム DB-WAX (15 m x 0.32 mm i.d.、0.25 µm film thickness、Agilent Technologies) で、オープン温度は 40°C から毎分 6°C で 230°C まで昇温し 30 分間保持した。キャリアガスとして用いたヘリウムは 7.7 psi で一定とした。GC/O 分析のみで検出された成分を同定する際には、極性の異なる別のシリカキャピラリーカラムである DB-5MS (15 m x 0.32 mm i.d.、0.25 µm film thickness、Agilent Technologies) を使用し、オープン温度は 40°C で 2 分保持した後、毎分 4.5°C で 220°C まで昇温し、30 分間保持した。キャリアガスとしてヘリウムを用い、カラム圧力は 10 psi で定圧とした。注入口温度は 230°C で抽出物またはその希釈液 1 µL をスプリットレスの注入モードカラムに注入した。

供試試料の分析は、ジクロロメタンによる順次希釈法 (希釈率 3 倍) を用いた。GC-O における香りの評価に際しては、それぞれの濃度の試料について、熟練した嗅覚障害のない者によって 3 回繰返し測定を行った。チャームバリューは 3 回の繰返し測定の平均値で表した (Acree, 1997)。顕著な香りを評価する用語の選択は、適切な濃度の試料を用いて単純な評価を行い、その評価結果に基づいて、次の 17 種の香り評価用語を選択した : buttery、caramel、cereal、earthy、fatty、fruity、garlic、honey、lactone、malty、phenolic、potato、sour、sweaty、sweet、vanilla。

## 2.6 化合物の同定

化合物の同定は、GC/MS 分析において検出されたピークの保持指標と質量スペクトルが、標準物質と一致することを確認して同定とした。GC/O 分析でのみ検出され、GC/MS 分析では確認できない成分については、GC/O 分析における検出された成分の保持指標と香調が、極性の異なる 2 種のカラム、DB-WAX と

DB-5MS において、それぞれ標準物質の保持指標及び香調と一致することをもって暫定的な同定とした。

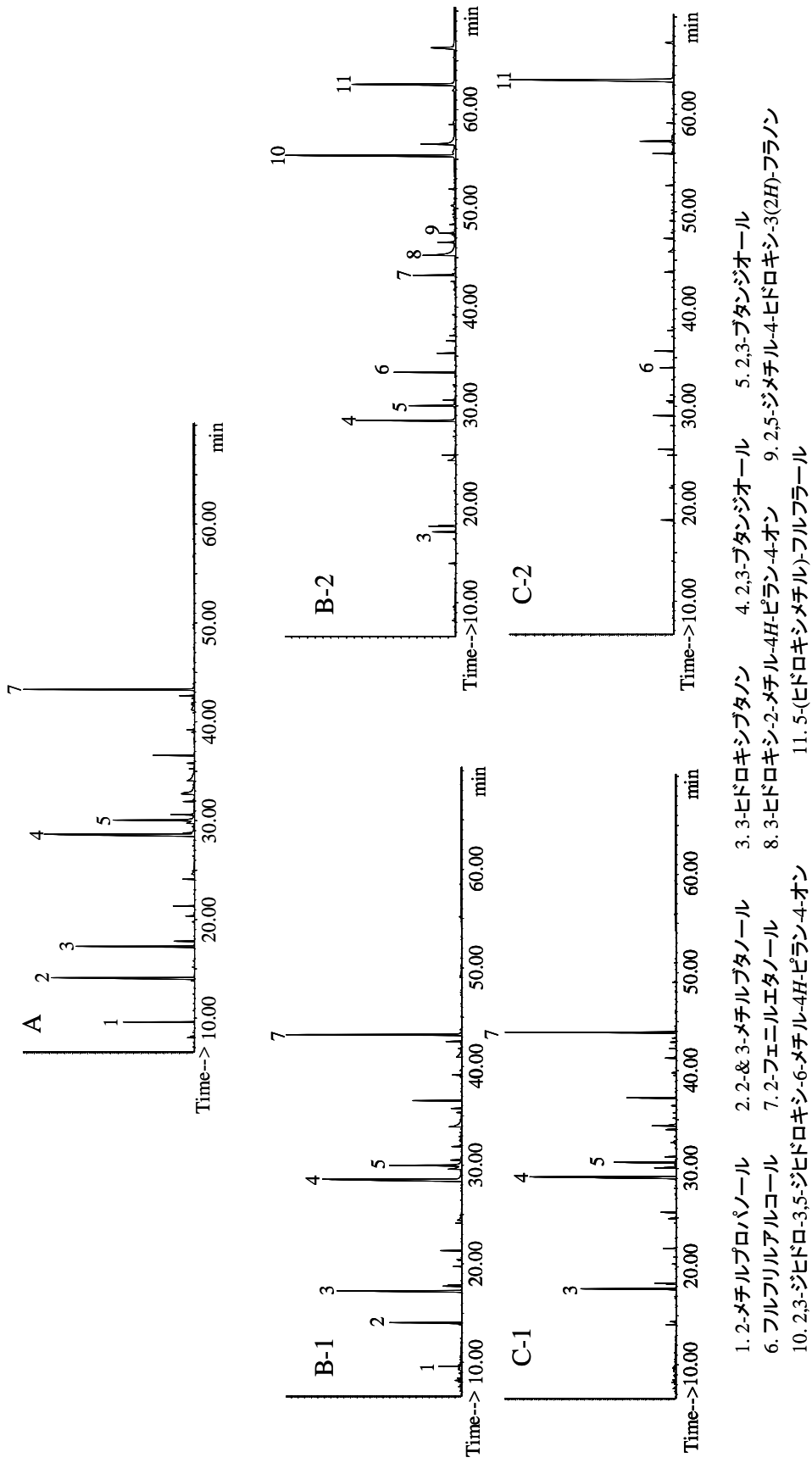
### 3. 結果と考察

#### 3.1 香気成分抽出物の GC/MS 分析結果

生地試料、標準品及び過焼成品のそれぞれグラムとクラスト、計 5 種類の抽出物のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 3.4 に示した。生地試料は主として、2-methylpropanol、2-&3-methylbutanols、3-hydroxy-2-butanone、2,3-butanediol、2-phenylethanol などを含んでいた。生地の TIC (A) と他の抽出物の TIC を比較すると、生地抽出物で多く含まれていた揮発性の高い短鎖のアルコール類が焼成により減少した。例えば、2-methylpropanol や 2&3-methylbutanols は、グラムでは標準品で約 30%、過焼成品で約 5% に減少したのに対して、クラストでは 2-メチルブタノールは標準品、過焼成品ともに検出されず、2&3-methylbutanols は標準品で約 10%、過焼成品でトレース量にそれぞれ減少しており、グラムよりもクラストでの減少が大きい傾向を示した。

標準品のグラム抽出物では、生地試料と比較して、2-methylpropanol や 2-&3-methylbutanols といった揮発性の高い成分は少ないものの、他の成分においてはその組成に大きな変化は無かった。過焼成品のグラム抽出物においても、3-hydroxy-2-butanone、2,3-butanediol、2-phenylethanol などの成分が含まれ、生地におけるバランスと比較して大きな違いは観られなかった。

クラストの抽出物の TIC (Fig 中 B-2、C-2) では、3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one や 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one といった、生地試料では検出されなかった成分が検出され、焼成によって新たに生じた成分と考えられた。2-hydroxymethylfurfural も焼成が進むと共にクラストで増加し、過焼成品のクラスト (C-2) では香気成分の約 75% を占めた。



A; 生地試料 B-1; 標準品のクラスト B-2; 標準品のクラスト C-1; 過焼成品のクラスト C-2; 過焼成品のクラスト

図3.4 試料抽出物のトータルイオンクロマトグラムの比較

以上のように、焼成によってクラムの香気成分は、揮発性の高い成分は失われるものの生地と大きくは変化しないのに対して、クラスト中では新たな成分が発生するとともに、多くの成分が失われた。焼成中、クラストの温度は 100°C を超えて上昇するのに対して、クラムの温度は 100°C を維持することから、クラストとクラムでは熱環境の違いがあると同時に、数 mm のクラストが大きな温度勾配を示し、断熱効果を持つと同様に、香気成分についてもクラムから外気へと放出されることをクラストが障壁となる効果があるものと考えられた。

### 3.2 香気成分抽出物の GC/O 分析結果

表 3.1 に示すように、全ての供試試料の GC/O 分析の結果、41 成分が香気成分として検出された。生地の抽出物ではハチミツ様 (honey) の phenylacetaldehyde が特徴成分として検出された。焼成後の試料抽出物では、カラメル様香気 (caramel) の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone とハチミツ様香気の 2-phenylethanol が主要な香気成分であった。

生地試料で最も大きな寄与を示したのは、汗様 (sweaty) の香気の 3-methylbutanoic acid であった。生地試料の GC/O 分析において、希釈分析の結果を統合して得られたチャームクロマトグラムにおける 3-methylbutanoic acid のピークエリアに相当する値であるチャームバリューを 100 として、生地試料の他の香気成分のチャームバリューを標準化した値である OSV は、生地試料における各香気成分の香りの強さを表す。生地試料においては、3-methylbutanoic acid に次いで香りの強かったのが、ハチミツ様の香気成分である 2-phenylethanol ルでその OSV は 93 であり、カラメル様の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone が OSV で 78 の値を示し 3 番目に大きな寄与を示した。生地試料においては、ハチミツ様の香気成分である phenylacetaldehyde の香りが強いことが特徴的で OSV が 63.6 と 4 番目に香りが強く OSV も 63.6 と大きな値を示したが、焼成後の試料ではいずれも OSV は 0 から 14 の小さな値を示した。前項の GC/MS 分析結果から、2-methylpropanol や 2- & 3-methylbutanols といった揮発性の高い短鎖アルコ



ールが焼成によって大きく減少することがわかったが、GC/O 分析からはこのハチミツ様の phenylacetaldehyde も、焼成によって大きく減少する成分で香りにも影響することがわかった。前項の GC/MS 分析結果で、最も生地の香気成分を保持していた標準品のクラムにおいても phenylacetaldehyde は焼成により大きく減少していた。

表3.1 香気成分ごとのGC/O分析結果の比較

No.	化合物名	香調表現	保持指標	生地試料	クラム		クラスト	
					標準品	過焼成品	標準品	過焼成品
1		malty	976	6.5** (21 ± 4)***	0.0	0.0	0.0	0.0
2	2,3-ブタンジオン*	buttery	988	35 (590 ± 22)	11 (73 ± 8)	13 (51 ± 9)	0.0	0.0
3		others	1027	5.6 (16 ± 1)	0.0	0.0	0.0	0.0
4	2-& 3-メチルブタノール	malty	1204	11 (56 ± 12)	9.0 (49 ± 4)	5.8 (11 ± 2)	0.0	0.0
5		malty	1264	25 (298 ± 27)	7.5 (34 ± 6)	9.3 (28 ± 4)	4.3 (33 ± 4)	0.0
6		garlic	1288	6.1 (19 ± 2)	8.7 (45 ± 7)	0.0	5.4 (52 ± 6)	0.0
7	2-アセチル-1-ピロリン	cereal	1317	11 (57 ± 3)	18 (188 ± 20)	7.7 (19 ± 2)	6.9 (85 ± 10)	0.0
8		fatty	1424	0.0	6.2 (23 ± 7)	11 (43 ± 7)	0.0	0.0
9	3-(メチルチオ)プロパナール	potato	1427	69 (2348 ± 294)	61 (2275 ± 192)	75 (1843 ± 144)	26 (1235 ± 90)	27 (72 ± 11)
10	酢酸	sour	1431	6.4 (20 ± 4)	0.0	5.8 (11 ± 2)	3.3 (19 ± 3)	0.0
11	2-エチル-3,6-ジメチルピラジン	earthy	1443	10 (49 ± 9)	7.2 (31 ± 4)	15 (75 ± 11)	3.0 (16 ± 2)	0.0
12	2-エチル-3,5-ジメチルピラジン	earthy	1470	0.0	0.0	0.0	2.4 (10 ± 2)	0.0
13		fruity	1483	15 (114 ± 16)	22 (295 ± 21)	12 (49 ± 9)	5.2 (49 ± 5)	0.0
14	trans-2-ノネナール	paper	1511	24 (290 ± 53)	19 (221 ± 23)	15 (78 ± 14)	8.0 (115 ± 5)	0.0
15		others	1524	7.2 (25 ± 7)	0.0	0.0	0.0	0.0
16	2-メチルプロパン酸	sweaty	1552	7.3 (26 ± 6)	4.7 (13 ± 2)	6.4 (13 ± 2)	0.0	0.0
17		caramel	1559	4.0 (8 ± 0)	0.0	0.0	4.3 (33 ± 5)	0.0
18		others	1562	8.1 (33 ± 4)	6.4 (25 ± 4)	0.0	0.0	0.0
19		fatty	1592	0.0	3.0 (5 ± 2)	0.0	0.0	0.0
20	フェニルアセトアルデヒド	honey	1606	63.6 (1999 ± 277)	14 (115 ± 22)	10 (36 ± 7)	5.0 (45 ± 4)	0.0
21	ブタン酸	sweaty	1612	12.1 (73 ± 8)	14 (120 ± 26)	16 (80 ± 13)	3.5 (22 ± 3)	0.0
22	3-メチルブタン酸	sweaty	1653	100.0 (4944 ± 484)	72 (3149 ± 202)	96 (3051 ± 252)	17.8 (565 ± 35)	36 (131 ± 5)
23	3-(メチルチオ)-1-プロパノール	potato	1694	22.7 (256 ± 24)	17 (169 ± 20)	20 (133 ± 91)	0.0	17 (28 ± 4)

表3.1 (続き) 香気成分ごとのGC/O分析結果の比較

No.	化合物名	香調表現	保持指標	生地試料	グラム		クラスト	
					標準品	過焼成品	標準品	過焼成品
31	<i>trans</i> -( <i>E</i> )-4,5-エポキシ-2-デセナール	metallic	1969	23 (263 ± 28)	16 (149 ± 17)	18 (108 ± 13)	8.9 (141 ± 25)	16 (25 ± 3)
32		lactone	1983	8.5 (35 ± 1)	8.4 (43 ± 7)	0.0	0.0	0.0
33	2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2 <i>H</i> )-フラノン	caramel	2007	78 (2974 ± 277)	100 (6054 ± 278)	100 (3296 ± 104)	100.0 (17848 ± 1673)	87 (742 ± 68)
34		phenollic	2052	0.0	9.0 (49 ± 7)	0.0	4.2 (32 ± 7)	0.0
35		sweaty	2069	0.0	0.0	4.9 (8 ± 1)	0.0	0.0
36		caramel	2085	8.1 (33 ± 5)	10 (64 ± 10)	7.8 (20 ± 3)	0.0	0.0
37		sweet	2124	0.0	0.0	0.0	4.9 (43 ± 6)	0.0
38	delta-デカラクトン	caramel	2158	23.5 (298 ± 34)	31 (588 ± 44)	56 (1030 ± 57)	25 (1105 ± 64)	39 (148 ± 16)
39		phenollic	2166	0.0	16 (162 ± 25)	12 (51 ± 10)	4.9 (43 ± 9)	13 (16 ± 3)
40		caramel	2228	0.0	0.0	0.0	3.9 (27 ± 3)	0.0
41		others	2441	0.0	0.0	0.0	2.7 (13 ± 3)	12 (14 ± 1)
42	バニリン	vanilla	2516	23 (257 ± 40)	12 (92 ± 16)	16 (88 ± 10)	10 (188 ± 27)	17 (28 ± 4)
43	フェニル酢酸	honey	2528	9.7 (46 ± 13)	5.7 (20 ± 3)	13 (54 ± 10)	6.8 (81 ± 10)	0.0

\* 2種類のグラムを用いたGC/O分析で香調と保持指標が標準品と一致することをもって一時的に同定した。

\*\* Stevensの法則に従い、チャームバリューを標準化したOSVの数値。香りの相対的な強さを表す。

\*\*\*括弧内の数値は各香気成分の(チャームバリュー ± 標準偏差)。

揮発性の指標として 25 °C における蒸気圧を比較すると (<http://www.thegoodscentscopy.com>)、2-methylbutanol が 3.12 mmHg、3-methylbutanol が 2.37 mmHg であるのに対して、phenylacetaldehyde は 0.39 mmHg と同じ温度における蒸気圧が低く、他の成分と比較して揮散して減少しやすいとは考え難い。この phenylacetaldehyde は酵母による *l*-phenylalanine から 2-phenylethanol に変換する Ehrlich 経路の中間生成物である (Etschmann *et al.*, 2002)。焼成初期、高温で死滅する前の酵母によって phenylacetaldehyde から 2-phenylethanol への変換が一部進行し phenylacetaldehyde の減少に寄与していることが示唆された。

グラムでは標準品と過焼成品で OSV が比較的に似た傾向を示した。生地試料とも似ていたが生地試料で最も香りへの寄与が大きい成分が汗様の

3-methylbutanoic acid であるのに対して、クラムでは 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone のカラメル香成分が最も大きな寄与を示した。

クラストではカラメル香やハチミツ香が主な香りとなっており、特に標準品のクラストではカラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone の OSV が 100 で、次いで香りの強いハチミツ様香気 の 2-phenylethanol の OSV は 31、ポテト様香気 (potato) の 3-methylthiopropional は 26 と 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone 以外の香気成分の OSV は小さく、カラメル様香気 が特に強いことがわかる。前項の GC/MS 分析結果では、焼成によってフルフリルアルコール (図 3.1、ピーク No.6) や 2-hydroxymethylfurfural (図 3.1、ピーク No.11) もクラストで含量が増加していたがこれら成分は GC/O では検出されておらず、これら成分は閾値が高く香りへの寄与はあまりないものと考えられた。

### 3.3 香りのプロファイルの比較

GC/O 分析は全ての供試試料について 17 種の香調表現に分類して実施したが、このうち主な 8 種類として、malty、cereal、paper、earthy、honey、potato、sweaty、caramel を選択し、GC/O 分析で得られた各香気成分のチャームバリューをこれら香調別に合計して香りのプロファイルの比較を行った。図 3.5 には、香調別に合計したチャームバリューを抽出物ごとにレーダーチャートとして表した。レーダーチャートにおいては、8 角形が大きいほど他の抽出物との比較で香りが強いことを意味し、8 角形で突出した香調の香りがその抽出物では強い香りであることを示す。生地試料では 8 種類の香調分類の中でもカラメル香 (caramel)、汗様の香り (sweaty)、ハチミツ香 (honey) が強く、シリアル香 (cereal)、土様の香り (earthy) が弱い傾向で、特にハチミツ香が最も強い点が他の試料と比較したときの大きな特徴であることが分かった。

クラムでは標準品、過焼成品とも、カラメル香、汗様の香り、ハチミツ香が強い点で生地試料と共通しており、香りのバランスの変化は比較的小さかった。標準品で生地試料よりもカラメル香とシリアル香が強くなっており、クラスト

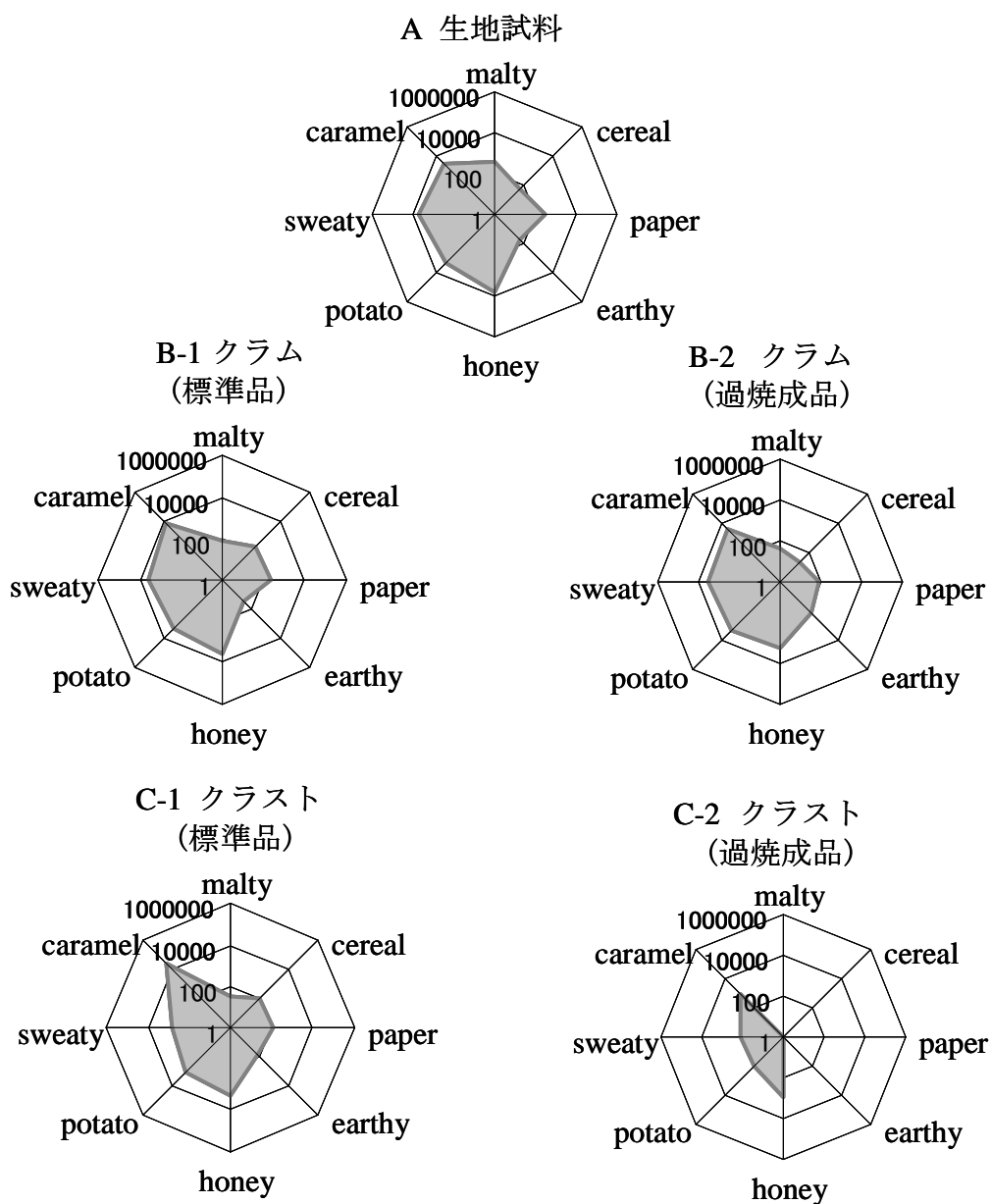


図3.5 香調ごとに合計したチャームバリューの比較

の香気成分が一部クラムにも移動してきていると考えられた。

クラストでは標準品、過焼成品とも生地試料とはレーダーチャートの形が大きく変化した。標準品ではカラメル香とシリアル香が強くなっており、特にカラメル香が他の香調と比較して強いという特徴を示した。過焼成品は他の試料と比較してレーダーチャートが最も小さく、多くの香気成分が焼成プロセスにおいて失われたと考えられた。

#### 4. 結 論

試料に含まれる香気成分を抽出し GC/O により分析することにより、生地試料、標準品（焼減率 10%）、過焼成品（焼減率 28%）の香気成分、香りの特徴と強さを比較すると共に、パンの香りに対する寄与の大きな香気成分を絞り込むことを目的とした。

生地試料に含まれる香気成分の特徴は、phenylacetaldehyde が強い香りを示すことであると考えられた。また、生地試料の香気分析を行い焼成品との比較を行った結果、生地試料に含まれる香気成分の大部分が焼成品、特にクラムの香気成分として保持されていることがわかった。但し、高揮発性の短鎖アルコールである 2-methylpropanol や 2-&3-methylbutanols は、焼成によってクラムからも大部分消失した。

クラストの香気成分では、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone が、標準品の抽出物において最も強い香りとして検出された。この成分はメイラード反応によって生成したと考えられたが、クラムの抽出物からも検出されており、焼成プロセスにおいて一部の香気成分がクラムとクラストの間で移動した結果と考えられた。香気成分の移動に関しては、過焼成品のクラスト抽出物からは大部分の香りが消失しているのに対して、過焼成品のクラム抽出物には生地の香りが保持されており、クラストが障壁となってクラムから香気成分が揮散するのを防ぐ働きもしている可能性が示された。

## 第4章 焼成プロセスにおける香気成分の移動特性

食パンの焼成プロセスにおいて生地は、放射熱・対流熱・伝導熱の3種類のメカニズムにより加熱されるが、生地内部では網目3次元マトリックス構造が形成され、水分含量も高いことなどから伝導率は低く、生地表面と内部には焼成中には大きな温度勾配が存在する。またクラストは焼成の進行と共に厚みを増すので、この過程においてクラムとクラストの境界面で水分が蒸発し、一部がクラストを通過して揮散し、他はクラム内部で凝縮する。

前章では、焼成試料の標準品と過焼成品の香気成分を分析したが、その結果、クラストで生成した香気成分が一部クラムへと移動すると共に、クラストが障壁として作用してクラムに含まれる香気成分の外気への揮散を抑制している可能性が示された。香気成分移動は焼成プロセスにおける水蒸気の移動と深く関与していると予想されるが、このような物質移動の観点から香気成分分布を議論した研究は数少ない現状にある。

他方、前章の結果より、焼成の進行と共にクラムとクラストにおける香気成分濃度はその種類により増減することが分かった。さらに、クラムとクラスト間の香気成分移動の結果形成される香気成分プロファイルも存在すると考えられた。そこで、このプロファイルの積分値を測定することにより香気成分の移動特性を解明することが可能と考えられた。すなわち、この測定法により「焼成温度 220-230℃で焼減率 10%」と経験的に知られている最適焼成条件を香気成分移動の観点から明らかにすることが可能になると考えられた。そこで、焼成温度 220℃一定で焼成時間の異なる試料中の主要な香気成分の定量分析を行い、パンの焼成プロセスを香気成分の物質移動という観点から解明することとした。

### 1. 目的

パンの焼成プロセスにおける香気成分の移動パターンとして、1) 試料から

外気への香気成分の揮散、2) 加熱による新たな香気成分の生成、3) クラムとクラスト間の香気成分の移動、がパンの香りの形成に影響を与えている可能性が示された。但し、分析した焼成品は焼減率 10%と 28%の、それぞれ標準品、過焼成品のみであり、香気成分の移動に関して詳細な解析を行うには不十分であった。

そこで本章においては、生地試料から焼減率 34%まで 8 種類の焼減率の異なる試料について、焼成品はクラムとクラストに分けて香気成分を抽出し、主要な香気成分の定量分析を行い、香気成分の移動特性を解明することを目的とした。

## 2. 供試材料と実験方法

### 2.1 生地の調製および焼成

試験に供したパンの試料は、第 2 章 2.1 項と同じ方法で調製し、最終醗酵後の試料は生地試料として香気分析に供した。

生地の焼成も第 2 章 2.2 項と同じく電気オーブンをを用いて焼成し、オーブン内温度は最適焼成条件とされる温度範囲から 220 °Cで行った。

焼減率 ( $W_i$ ) は 2、4、8、14、18、28、34%の試料をそれぞれ調製し、焼成品の試料として香気成分の抽出に供した。

### 2.2 香気成分の抽出

香気成分は第 3 章 1.2.2 項と同様の方法で抽出した。即ち、生地は 1 個を 5 つに分割して、また、焼成後のパン試料はクラストとクラムに分割して、それぞれ液体窒素で凍結しブレンダーで粉碎し、内部標準物質として 3-heptanol (Sigma-Aldrich、MO、USA) を含むジクロロメタン溶液 (50  $\mu\text{g/mL}$ ) を 1 mL 添加したジクロロメタン 1.5L に加えた。このジクロロメタン懸濁液を、ソック

表4.1 SIMによる測定プログラム

対象成分	時間	$m/z$
3-ヘプタノール	6.5-20 min	87 69 59
3-メチルチオプロパナール	20-27 min	104 76 48
フェニルアセトアルデヒド	27-43 min	120 91 65
2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3 (2H)-フランオン	43 min-	128 85 57

スレー抽出器を用いて6時間還流することにより香気成分の抽出を行ったのち、ろ別したジクロロメタン溶液を約300mLまで濃縮し、SAFE装置を用いて蒸留して得られた溜分を1mLまで濃縮し、検液とした。

### 2.3 GC/MS 分析のパラメーター

GC/MS 分析の測定機器、カラム、オーブンの温度条件は前項に準じた方法で用いた。GC/MS の測定モードは、通常のスキャンモードと共に、分析の対象となるイオンを限定することで検出感度の向上を図る測定方法である選抜イオンモニタリング (Selected Ion Monitoring、SIM) という方法でも測定した。測定の対象は、第3章3.2のGC/O分析で香りに寄与があるものの試料中含量が少なく通常の測定方法では検出が困難な 3-methylthiopropional、phenylacetaldehyde、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone を選抜した。対象成分と内部標準物質である 3-heptanol の質量数/電荷比 ( $m/z$ ) が一度の分析で測定出来るように、表4.1のようなプログラムで測定時間中にモニタリング対象の  $m/z$  を切り換えた。モニタリング時間 (dwell time) は、各  $m/z$  とも 90ms として各成分3種類の  $m/z$  を選択し測定を行った。

### 2.4 検量線の作成

主要香気成分の検量線は、一定濃度の 3-heptanol を含有するジクロロメタン溶液に香気成分の標準物質を3から6段階の濃度で添加し、3-heptanol に対する香気成分の添加濃度比と GC/MS におけるピークエリア比をプロットにすることに



表4.2 検量線作成用検液濃度

化合物名	検液中濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )				
	0.5	2.5	10		
3-メチルチオプロパノール	0.5	2.5	10		
3-メチルチオプロパノール*	0.01	0.025	0.1	0.5	10
フェニルアセトアルデヒド*	0.005	0.01	0.5	10	
2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラノン*	0.005	0.01	0.1	0.5	10
3-メチルブタン酸	0.5	10	250		
2-フェニルエタノール	0.5	2.5	250		
3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン-4-オン	0.5	2.5	10		

\* ; SIMモードで測定

ピークエリア比

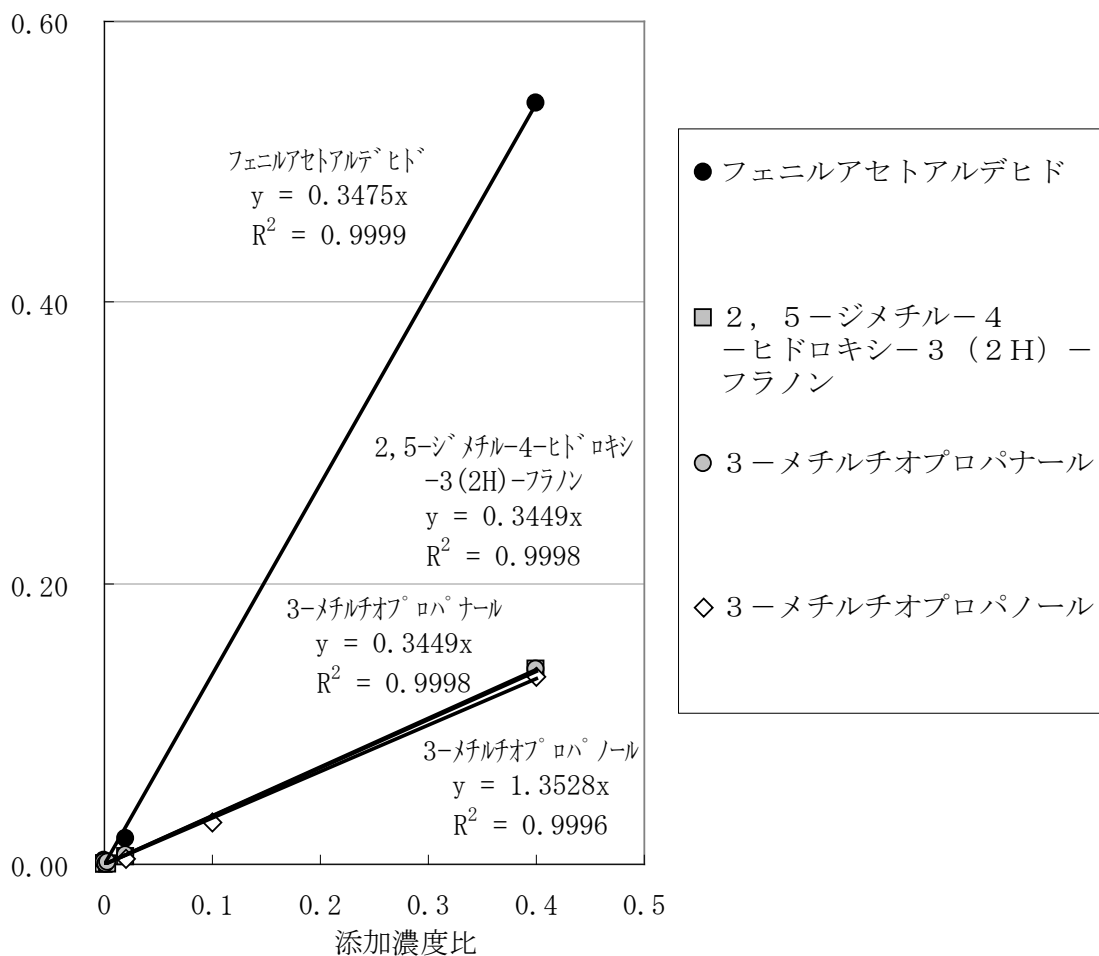


図4.1 主要香気成分の検量線 1

より作成した。実際の検液中の濃度に近い範囲で検量線を作成するため 3-heptanol の濃度は  $25 \mu\text{g/mL}$  で一定とし、香気成分濃度は表 4.2 に示す範囲で検液を調製した。図 4.1、図 4.2 に香気成分の検量線を示したが、いずれの香気成分においても検量線は良好な直線性を示した。グラフ中の近似曲線を用いて試料から香気成分を抽出した検液中の 3-heptanol と各香気成分のピークエリア比から検液中の香気成分濃度、更に試料中の香気成分濃度を求めた。

ピークエリア比

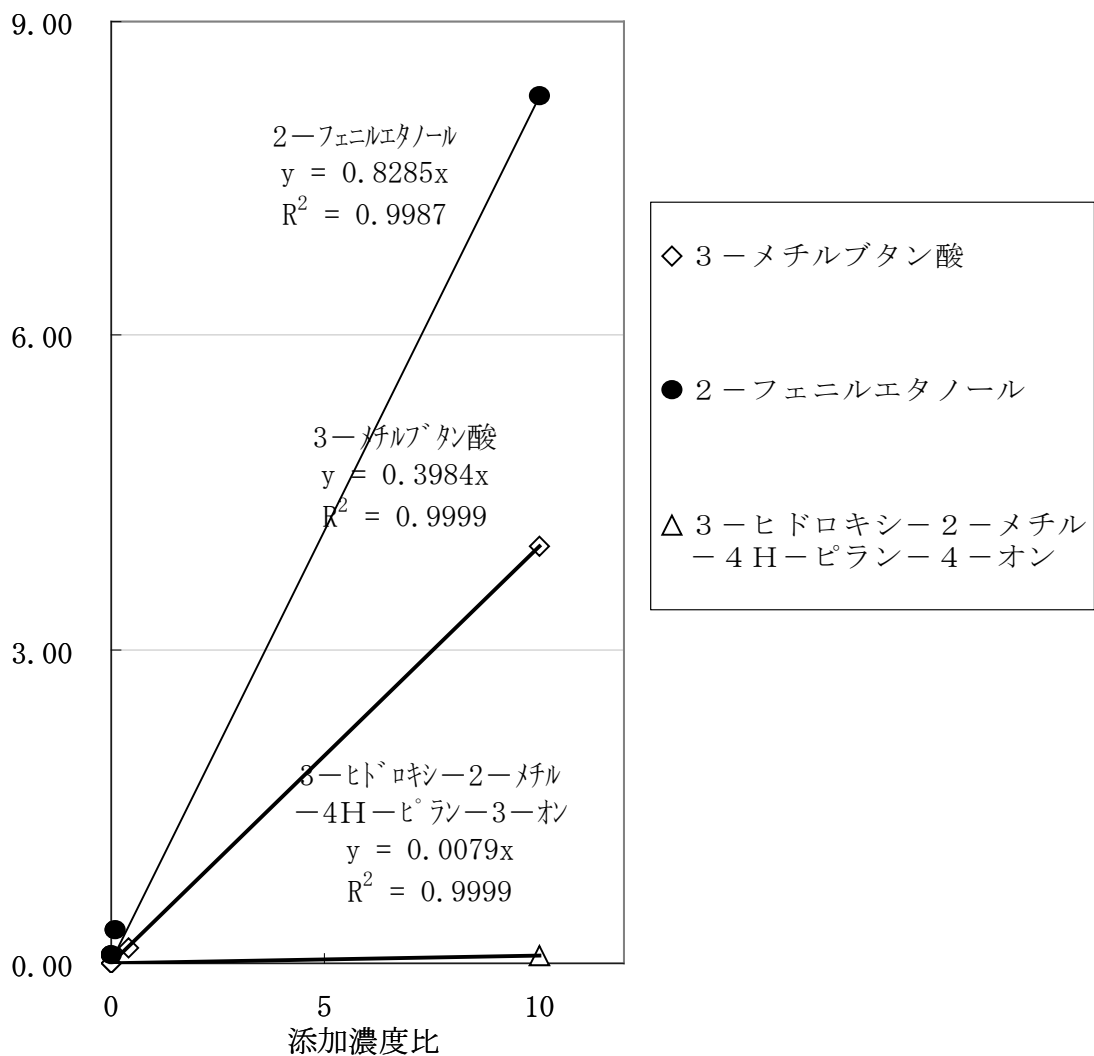


図4.2 主要香気成分検量線 2

### 3. 結果と考察

#### 3.1 焼減率とクラスト中の香気成分量

図 4.3 には焼減率の異なる試料のクラストに含まれる主要な香気成分の含量を示した。大部分の香気成分は、焼成が進み焼減率が大きくなるとともに試料中の含量が減少したが、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone は、焼成前の生地では  $5.0 \mu\text{g/kg}$  の含量が焼減率 20% では約  $1000 \mu\text{g/kg}$  と増加傾向を示した。この成分は糖類を加熱することによりメイラード反応によって生成することから、焼成中にクラスト中で生成したと考えられた。同様に熱によって生成する 3-methylthiopropional や 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-3-one の試料中の含量は、焼成が進行しても明瞭な増加傾向は示さず、クラストで生成した直後に外気へと揮散したものと考えられた。クラスト中の 2-phenylethanol や phenylacetaldehyde の含量は焼成初期に大きな減少を示したが、これら成分の時間推移には焼減率約 4% で減少が緩やかとなる変曲点の存在が明らかとなった。含量の減少が緩やかになった原因は、焼成開始と共に形成され始めたクラストが焼減率約 4% で十分な厚さと組織を備え、香気成分の揮散を抑制する機能を持ち始めたためと考えられた。また、2-phenylethanol や phenylacetaldehyde の含量は減少したのちに一度増加したが、この現象は一部の香気成分のクラムからクラストへの移動を示すと考えられた。

#### 3.2 焼減率とクラム中の香気成分量

クラム中の香気成分量の時間変化を図 4.4 に示した。大部分のクラムの香気成分量は、焼減率が大きくなると共に減少傾向を示したが、クラストの減少と比較するとその変化は緩やかだった。クラストで増加傾向を示した 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone はクラムでも増加していたが、この他に 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-3-one も増加していた。どちらも加熱により生成する香気成分であるが、クラムの温度は  $100^\circ\text{C}$  を超えないことからクラストで生成

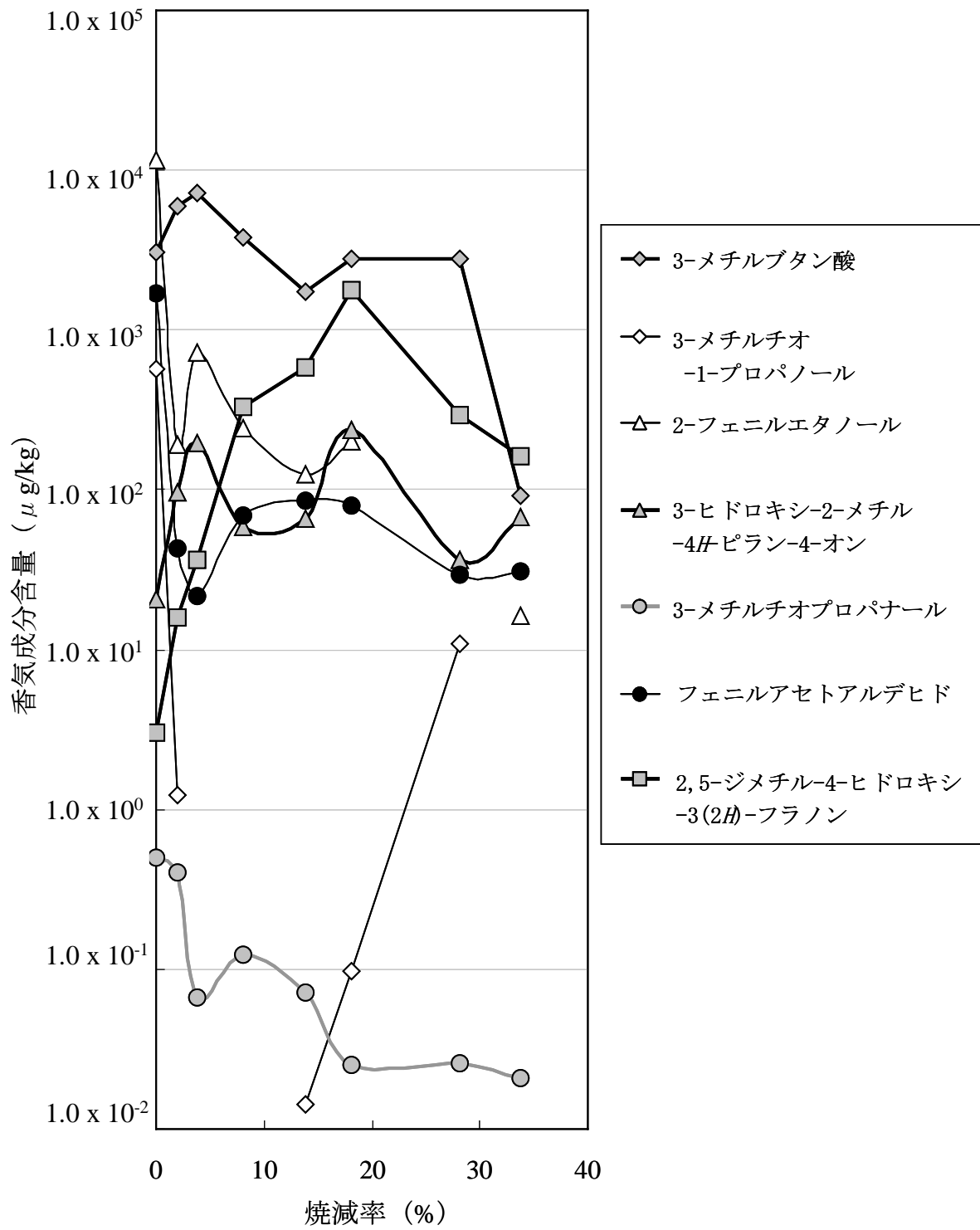


図4.3 焼成時間の異なる試料の焼減率とクラスト中香気成分量

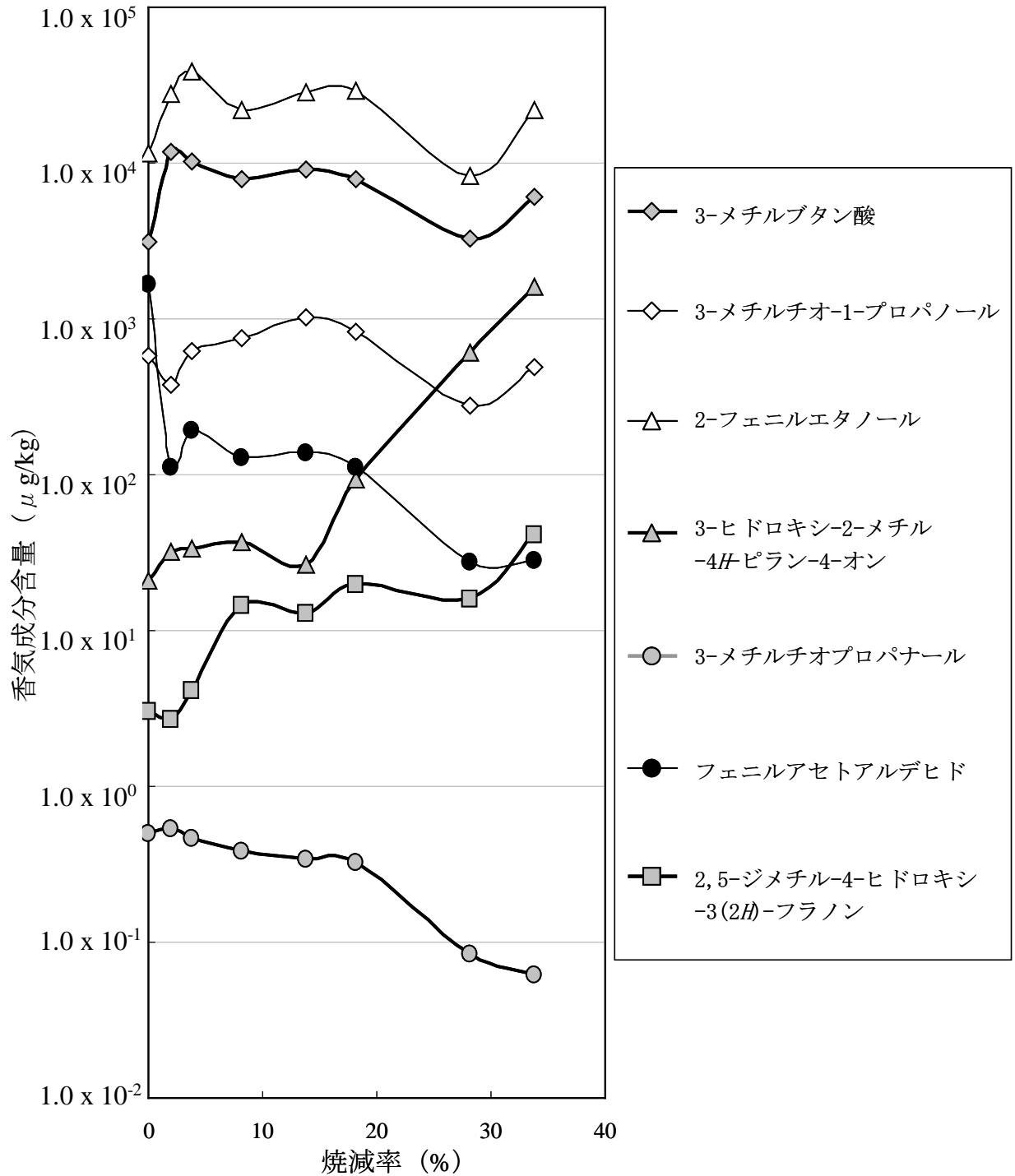


図4.4 焼成時間の異なる試料の焼減率とクラム中の香り成分量

した成分が一部クラムに移動したことによって蓄積されて増加したものと考えられた。即ち、3-hydroxy-2-methyl-4*H*-pyran-3-one は、クラストでは外気へ揮散する量が多いために生成したほとんどが揮散して蓄積されなかったが、揮散量の少ないクラムに移動したものはそのまま蓄積されたためにクラムでは含量の増加が観られたと考えられた。phenylacetaldehyde に関しては焼成初期に含量の大きな減少が観察され、焼減率約4%以降は減少が緩やかになる変曲点がクラストと同様に観察された。この変曲点は、クラストが香気成分の揮散を抑制する機能を持った時点を示すものと考えられた。

### 3.3 香気成分の移動特性

焼減率の異なる試料に含まれる主要香気成分の定量結果から、焼成プロセスにおける移動特性に従って香気成分を Type I から Type V の5つのタイプに類別した。クラストが形成されるまでの焼成初期段階である予熱期間の移動特性を図4.5に、クラスト形成後の移動特性を図4.6に示した。このうち Type I から Type III はクラストで焼成プロセス中に生成する香気成分、Type IV と Type V は生地に焼成前から含有されている成分である。クラストで生成する香気成分のうち、Type I はクラストで生成するもののクラムにもクラストにも蓄積せず外気へと揮散する香気成分であり、予熱期間においてもクラスト形成後も3-methylthiopropional がこれに属する。Type II には、3-hydroxy-2-methyl-4*H*-pyran-3-one が含まれ、クラストで生成してその一部はクラムに移動するもののクラストには蓄積せず外気へと揮散する香気成分である。Type III はクラストで生成し一部がクラムへと移動するとともに一部はクラストにも蓄積する成分であり、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone がこのタイプに含まれる。Type IV はクラストを通るものの蓄積することなく外気へと揮散する成分であって、予熱期間の3-methylthiopropanol、phenylacetaldehyde、2-phenylethanol が含まれる。クラスト形成後はこのタイプに類別される香気成分は観察されず、これはクラストが形成されることによって香気成分の揮散が抑えられ、同じ香気成分でも一部が

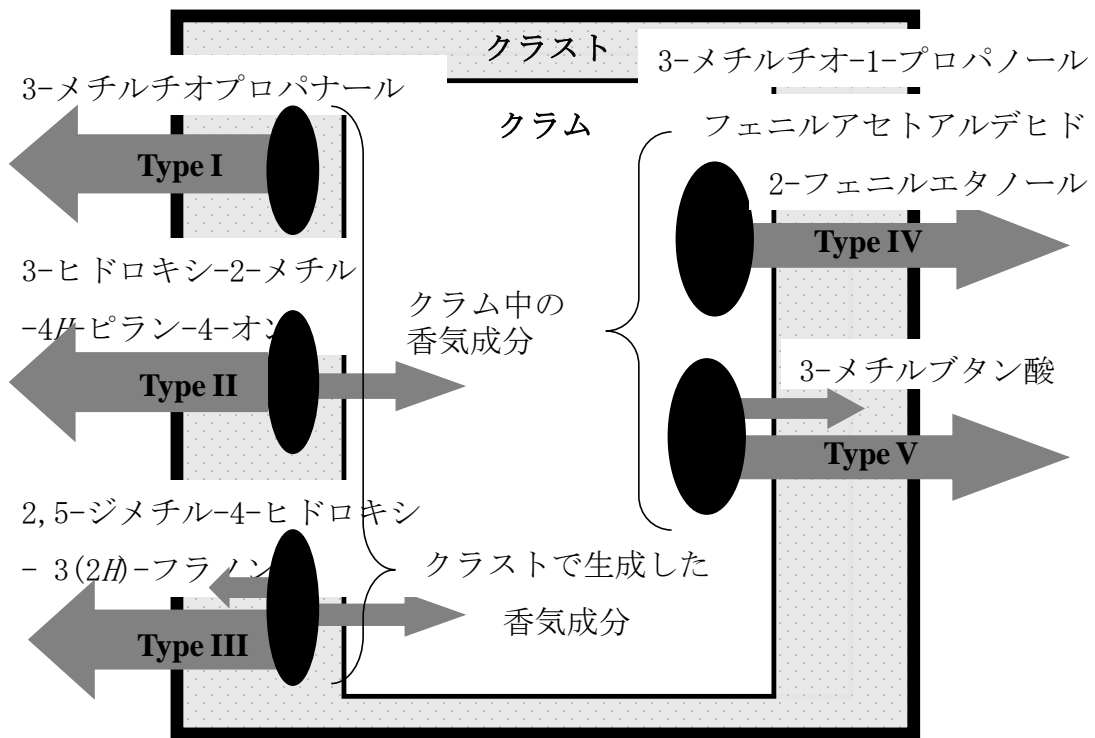


図4.5 予熱期間における香り成分の移動特性

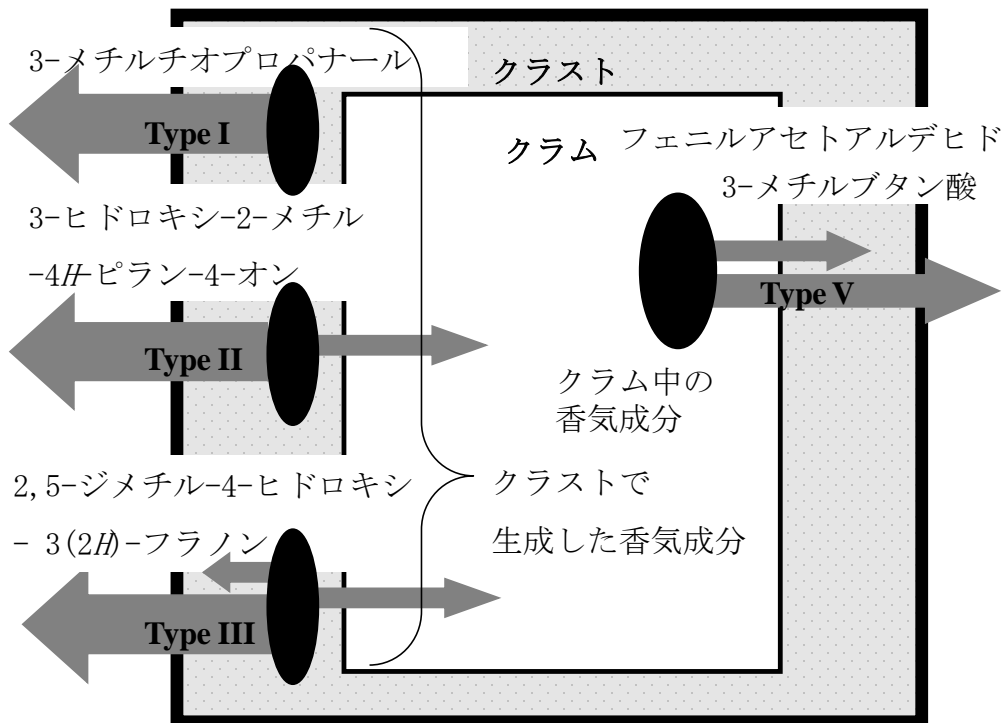


図4.6 クラスト形成後の香り成分の移動特性

クラストに残存するようになるためと考えられた。Type Vには予熱期間では 3-methylbutanoic acid が、クラスト形成後には 3-methylbutanoic acid や phenylacetaldehyde が含まれ、クラムから外気へと揮散する過程で一部がクラストに蓄積する成分である。

このような移動特性の違いは、香気成分の揮発性の差によって生じていると考えられた。揮発性の高い香気成分、例えば蒸気圧が 9.00Pa at 20.0℃の 2-methylpropanol や 2.37Pa at 25.0℃の 3-methylbutanol は前項 1.3.1 で示したように焼成初期に大部分が失われるのに対して、焼減率 35%でもクラムに残存した 2-phenylethanol は蒸気圧が  $8.60 \times 10^{-3}$  Pa at 25.0℃と小さな値である。多くの香気成分は焼成前から生地に含まれ、焼成プロセスのなかで水蒸気とともに外気へと揮散することによって減少するが、香気成分によって揮散度合いが異なりそのために焼成が進むとともに香りのバランスが変化していく。これに対して、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone などの成分は焼成によってクラスト中に生成する量と外気への揮散量、そしてクラムへの移動量の間バランスによって、クラストとクラムへの香りに対する寄与度が決定されるものと考えられた。

本章の目的の一つは、焼成温度 220-230℃で焼減率 10%と経験的に最適と言われる条件で焼成したパンがおいしいとされる理由を香気成分から解明することにあつたが、最適な条件で焼成したパンのみに検出される特徴的な香気成分は検出されなかった。しかし、上述のように香気成分のバランスは焼成の進行とともに変化し香りが変わることが分かった。特徴的な変化としては、焼成によって醜酵臭を有する短鎖アルコール類やハチミツ香の phenylacetaldehyde が大きく減少し、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone などのカラメル香成分が増加したことである。生地中の香気成分は、焼成温度が高いほど揮散が早く進み、揮発性の高い短鎖アルコールなどの割合がより低くなる、一方、焼成温度が低いと醜酵臭がより強く残ることが予想される。最適と言われる理由の一つは焼成後の香りがおいしく感じられるバランスになっているためと考えられた。



#### 4. 結 論

本章の目的は、パンの香りの変化を、香気成分の物質移動という観点から評価し、その移動特性を解明することにあつた。そのために焼減率の異なる試料に含まれる主要な香気成分を定量することにより、焼成プロセスの進行と香気成分の変化を調べた。その結果、香気成分は焼減率約4%を境として移動特性を2つに分類することができた。焼減率約4%は香気成分の物質移動特性が変化する変曲点であり、クラストが香気成分の物質移動を抑制する機能を持つようになる時点であると考えられた。香気成分の移動特性から焼減率約4%までの焼成初期を予熱期間、それ以後をクラスト形成後として、香気成分を5つのタイプに分類した。クラムの香気成分はクラストを通過して外気へと揮散するが、クラストに蓄積することなく外気へと揮散するタイプと一部がクラストに蓄積するタイプに分類された。一方、クラスト中に生成する香気成分は、焼成中大部分が外気へと揮散するが香気成分によって、ほとんど全てが揮散するもの、クラストには蓄積しないが一部クラムへと移行するもの、一部はクラムに移行しクラストにも蓄積するもの、の3タイプに分類された。このように香気成分の物質移動という観点から考察すると、クラムについては生地調製の過程で生成した香気成分の一部が主に揮散によって失われ、クラストで生成した香気成分の一部が移行することによってその香りが出来るのに対して、クラストの香りは焼成中に生成する香気成分とクラムから供給される一部の香気成分から構成されるものと考えられた。

## 第5章 咀嚼中における香気成分の変化特性

パンのおいしさの知覚的要因のうち、前章までに表面色の変化と試料中の香気成分含量の変化特性について明らかにした。その結果、表面色の変化特性はオーブン内温度に関わらず一定で、焼減率がクラスト表面色をコントロールする指標となる可能性を明らかにした。また、焼成によって形成されるクラストは、パンの構造を支持する物理的な役割や、表面の着色によって消費者の購買意欲を刺激するだけでなく、香気成分の物質移動という観点から試料中の香気成分が外気へと揮散することを抑制する機能も果たしていることが明らかとなった。焼成によってクラスト内に新たに生成した香気成分は、その一部がクラストに蓄積し、また一部はクラムに移動してクラムの香りに寄与するものの、大部分は焼成中に外気へと揮散していた。このように、焼成プロセスにおける香気成分バランスの変化特性と、パン試料に含有される香気成分についての解明は進んだが、パンを食べているときに感じる香りに対するこれら香気成分の寄与については十分に検討されていない。

そこで本章では、香りの知覚的要因を「おいしさ」により関連性の深い段階で解明することを目的として、ヒトがパンを食べているときの香りであるレトロネイザルアロマを分析することにより、パンに含まれる香気成分の咀嚼中香気に対する寄与を評価することとした。そのために、まず第1項では、咀嚼中の呼気とRASからの排気中に含まれる香気成分をPTR-MSを用いて比較分析を行い、パンのレトロネイザルアロマをRASで再現する条件を確立した。次いで第2項では、RASを用いて再現した咀嚼中のレトロネイザルアロマと、パンのオルソネイザルアロマを比較し、パンの「おいしさ」に寄与する香りの知覚的要因を解明することとした。

### 1. レトロネイザルアロマを再現する香気捕集条件

## 1.1 目的

香気成分が外気へと放出される現象であるフレーバーリリースは香気成分を含む基材の影響を受ける。基材によって香りの強度だけでなく香調も変化する。これは基材による影響の度合いが香気成分によって異なるために、同じ香気成分を含んでいても基材が違えばリリースされる香気成分のバランスが変化するためである。さらに、同一基材からのフレーバーリリースでも、静置したパンから漂う香り、パンを温めたとき、咀嚼中など、状況によってもフレーバーリリースはその香気分量および香りのバランスが変化する。パンから漂う香りについては既知の方法を用いてヘッドスペース香気を捕集することにより分析できるが、パンのレトロネイザルアロマの分析方法は確立されていない。そこで本項ではパンの咀嚼中における香気分析を目的として、レトロネイザルアロマを再現するためのRASの香気捕集条件を確立することとした。

## 1.2 供試材料と実験方法

### 1.2.1 生地調製と焼成

試験に供したパンの試料は、第2章 2.1 項に述べた方法と同じく、プルマンタイプのパンに用いられる標準的な配合から大規模生産でよく用いられる中種法により調製した。

生地焼成も第2章 2.2 項と同じく電気オーブンを用いて焼成し、オーブン内温度は最適焼成条件とされる温度範囲から 220 °Cで行い、焼減率 10%のものを試料として供した。

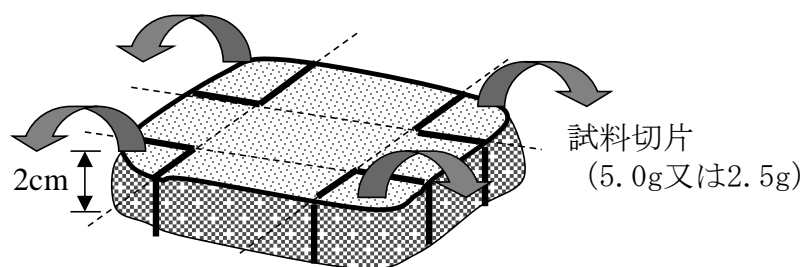


図5.1 試料切片

焼成後の試料はパン型から取り出して室温に冷却後、分析まではシール付ポリ袋にい

れて室温で保存した。分析に供する際には約 2cm の厚さでスライスし、図 5.1 のように隅部分を 2.5g もしくは 5g になるように切り出して使用した。

### 1.2.2 パンを咀嚼中の呼気分析

パンを咀嚼中の香気成分分析においては、被験者は1名とし5gのパン片を一度に口に含んで毎秒1回の頻度で咀嚼し、その度に鼻、若しくは口から呼気をPTR-MSの導入管であるテフロンチューブの先端部分に吹きかけて呼気中の香気成分濃度を測定した。鼻からの呼気を分析する際には、咀嚼中は飲み込まず、30秒後に一度に飲み込んだ。飲み込んだ後は自然に唾液を飲み込みながら更に40秒間鼻からの呼気を分析した。口からの呼気を分析する際には、唾液を自然に飲み込みながら咀嚼を行ったため、約30秒で口腔内の固形物はなくなった。その後、更に90秒間、毎秒1回の頻度で呼気をPTR-MSの導入管に吹き付けた。咀嚼実験後は歯ブラシを用いて歯をブラッシングして口腔内を洗浄した後、30分間の間隔をおいて次の試験を行った。

### 1.2.3 RASを用いたレトロネイザルアロマの分析

ヒトが咀嚼中の呼気分析と同様に、5gの試料をRASに投入し、攪拌中の香気成分をPTR-MSに導入して香気成分濃度を分析した。図5.2に装置の概要を示した。RAS容器は1Lのステンレス製で二重構造となっておりジャケット部分に温水を流すことによって温度を体温に近い38℃に維持した。底部には4枚刃のブレンダーを備え、電動モーターで攪拌速度を調整できるようになっている。一方の注入口から流量を調整された窒素ガスを導入し、RAS容器内部を通ったガスが攪拌中に発生した香気成分とともに排気口から排出される。RASからの排気ラインではSPMEのファイバーを一定時間露出し、捕集した香気成分をGC/MSで分析することにより香気成分の組成を同定できる仕組みとし、排気口からPTR-MSへと連結する部分を分岐してベントロを設け、排気されるガスのうち11mL/minを、リボンヒーターで約80℃に加温された導入ラインを経由し

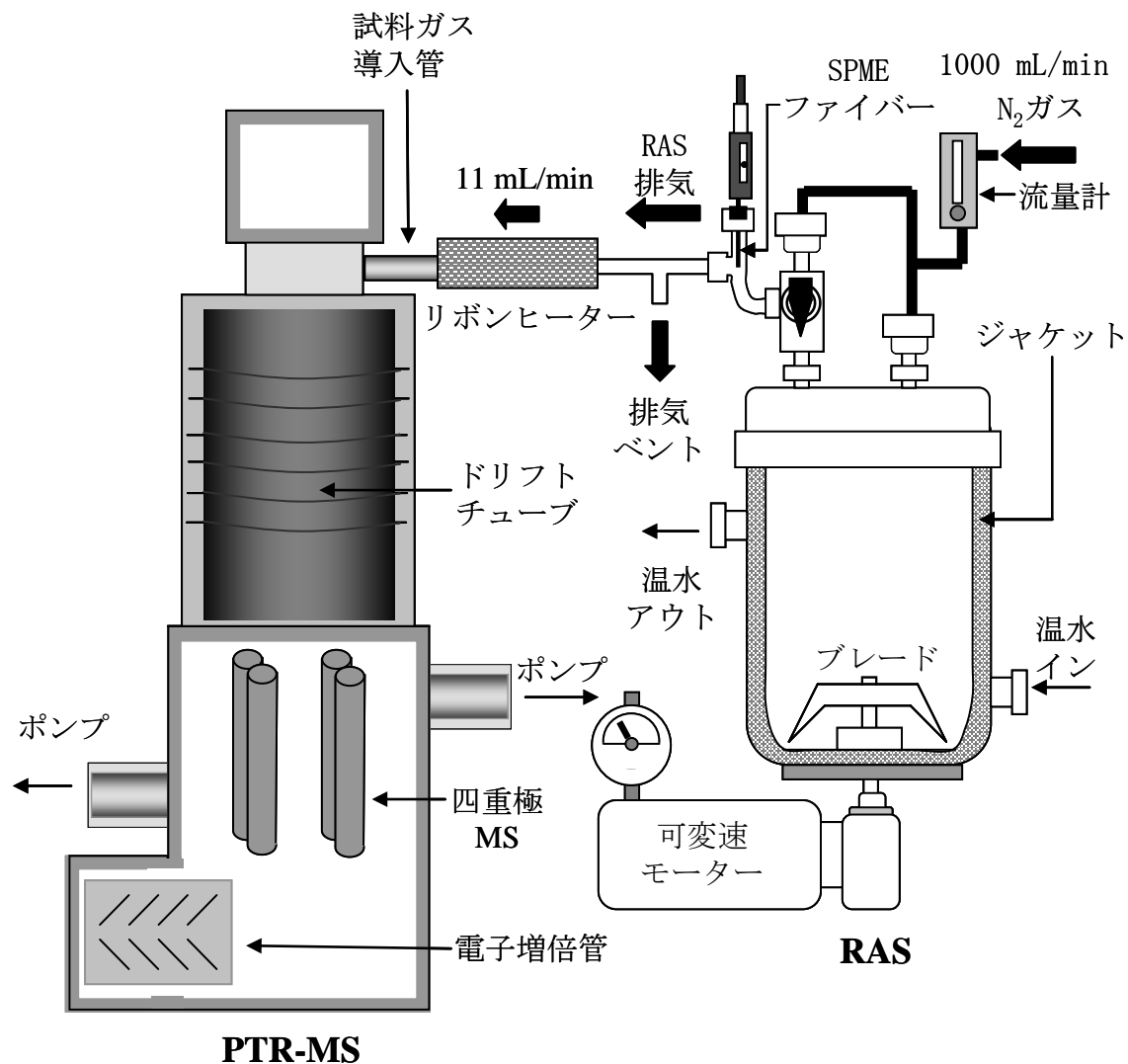


図5.2 レトロネイザルアロマ分析装置の概要

て PTR-MS へと導入した。RAS に試料を投入する際には、唾液の代替として、炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ , 20mmol/L)、リン酸水素二カリウム ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 2.75mmol/L)、リン酸二水素カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 12.2mmol/L)、食塩 ( $\text{NaCl}$ , 15mmol/L) を含む緩衝液を加え共に攪拌を行った (Roberts and Acree, 1995)。アミラーゼなど唾液に含まれる酵素については添加してもフレーバーリリースに対しては大きな影響を与えないとの報告があり (van Ruth *et al.*, 1994)、本研究においては添加しなかった。

#### 1.2.4 PTR-MS 分析における測定対象イオンの選抜

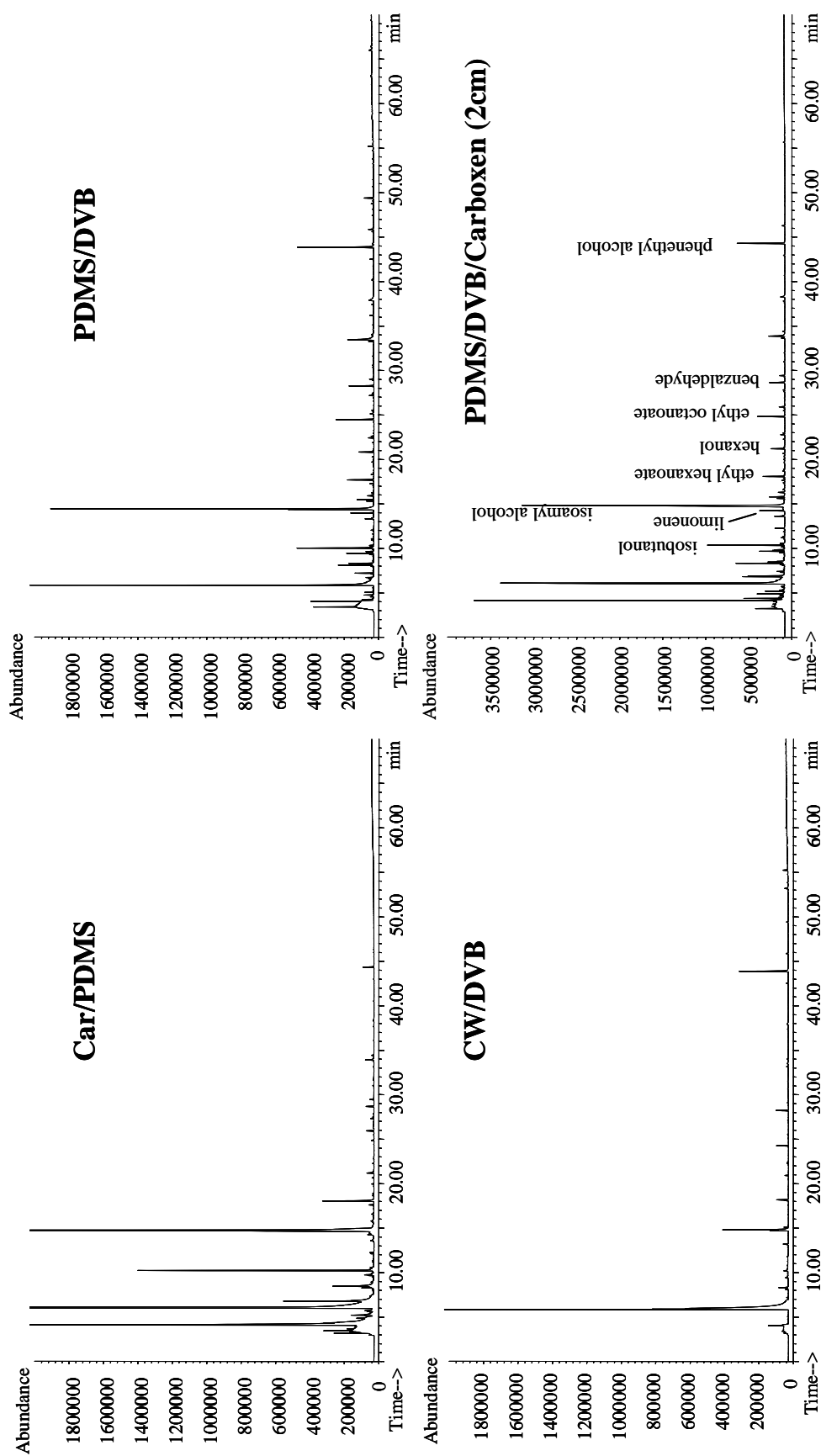
パンからリリースする香気成分を PTR-MS で分析するに当たっては、5g のパン片を投入した RAS の排気口を PTR-MS と連結し、ブランクとの比較で濃度が上昇したイオンをモニターイオンとして選抜した。質量/荷電比 ( $m/z$ ) が 41 から 120 まではスキャン時間を各 2s、121 から 199 まではスキャン時間を各 1s として測定した。41 から 199 まで 1 回スキャンするのに 178s かかった。

試料を咀嚼中の呼気分析におけるスキャンの 1 サイクル時間は、178s では実際の咀嚼時間に対して長く、濃度推移をモニタリングするには不相当と考えられたため、1 サイクルあたりの時間を短縮した。即ち、咀嚼中の鼻からの呼気を分析しながら対象  $m/z$  を絞り込むとともに、各  $m/z$  の測定時間を短く設定し、 $m/z$  が 45、47 を 20ms、 $m/z$  43、59 を 50ms、 $m/z$  57 を 100ms、 $m/z$  71、85 を 200ms、 $m/z$  95、105、109 を 500ms という設定で、測定 1 スキャンの時間を 2.85s とした。

RAS での分析ではヒトの咀嚼と比較すると安定な組成の揮発成分が捕集されるので、RAS によるヒトの咀嚼中の香りを再現するためのパラメーター確立においては  $m/z$  45 を 100ms、 $m/z$  47、57、61、71、87、89 を 500ms、 $m/z$  103、105、109 を 1s と各  $m/z$  の測定時間を呼気分析よりも長く設定し、1 サイクル 12.91s で測定した。試料と緩衝液を RAS に投入し、攪拌中に RAS から出てくる排気を PTR-MS に導入したが、濃度が安定する 5 サイクルから 8 サイクルまでの値を平均して、8 種の  $m/z$  間の割合を求めた。

#### 1.2.5 SPME によるヘッドスペース香気の捕集条件

パンのヘッドスペースにおける香気組成を調べるにあたっては、試料 80g を緩衝液 80mL とともに RAS に投入し、1L/min 窒素ガス気流下、300rpm で攪拌中の RAS 排気口に SPME ファイバーを 6 分間露出し香気を捕集した。ファイバーのコーティング剤の選定においては、性質の異なる 4 種類のファイバーを同じ条件でそれぞれ香気捕集し、GC/MS による分析結果を比較することにより、



PDMS/DVBとDVB/Car/PDMSが多くの香氣成分をバランスよく捕集できているが、  
2 cmファイバーで香氣量が多く捕集できることからDVB/Car/PDMSを選択した

図5.3 ファイバーの種類と捕集香氣成分

図 5.3 に示したように PDMS/DVB/Carboxen の場合が、テルペン類から含酸素成分までバランスよく捕集することができて香気捕集量も多いことから、以後の実験においては PDMS/DVB/Carboxen がコーティングされた 2cm の SPME ファイバーを使用した。

### 1.2.6 GC/MS 分析におけるパラメーター

GC/MS 分析は、質量検出器 (5973inert、Agilent Technologies、CA、USA) とガスクロマトグラフ (6890、Agilent Technologies) を連結した装置を使用して 3 回行った。シリカキャピタリーカラム (DB-WAX、60 m x 0.25 mm i.d.、0.25  $\mu$ m film thickness、Agilent Technologies) を分離カラムとして使用し、第 3 章 1.2.2 項と同様の方法で測定した。注入口のライナーには SPME 用インジェクションスリーブ (0.75mm i.d.、SUPELCO) を用い、香気捕集した SPME のニードルを注入口に挿入した後にファイバー部分を露出させることにより揮発成分をカラムへと注入した。インジェクション部分はスプリットレスモードとした。

## 1.3 結果と考察

### 1.3.1 試料のヘッドスペース香気の GC/MS 分析結果

PTR-MS で試料の揮発成分の分析で検出された  $m/z$  に寄与する成分を同定するために、試料のヘッドスペースの香気成分を SPME で捕集し、GC/MS で分析した。香気の捕集条件は 1.2.5 に記載したように、試料と緩衝液を RAS に投入して攪拌中に出てくる気流下に SPME ファイバーを露出することにより捕集した。表 5.1 には、ヘッドスペースで SPME により捕集した主要な香気成分と、各香気成分を PTR-MS で検出したときの主要な  $m/z$  を示した。試料のヘッドスペース香気では 2-&3-methylbutanols などのアルコール類や 6 ~ 8 個炭素数を有する脂肪酸のエチルエステル類が主要な香気成分として検出された。



表5.1 パンのヘッドスペース香気に含まれる主要な香気成分

No.	time (min)	RI	compound	area	area%	MW	PTR-MS分析 主要な $m/z$
1	6.11	931	エタノール	175559564	37.5	46	47
2	14.85	1206	2&3-メチルブタノール	174939700	37.4	88	71
3	10.37	1094	2-メチルプロパノール	25426355	5.4	74	57
4	44.35	1903	2-フェニルエタノール	22050138	4.7	122	105
5	24.87	1430	エチル ヘキサノエート	11671444	2.5	172	173
6	14.25	1193	リモネン	9767063	2.1	98	99
7	6.83	969	プロピル アセテート	9285619	2.0	102	103
8	18.10	1281	アセトイン	7876697	1.7	88	71
9	28.69	1517	ベンズアルデヒド	7318155	1.6	106	99
10	15.80	1229	エチル オクタノエート	5819787	1.2	144	145
11	21.22	1350	ヘキサノール	5085109	1.1	102	85
12	13.62	1177	2-ヘプタノン	3546985	0.8	114	115
13	9.78	1075	ヘキサナール	2952361	0.6	100	83
14	15.63	1225	2-ペンチルフラン	2572043	0.5	138	139
15	25.95	1454	フルフラール	2432900	0.5	96	79
16	33.69	1633	エチル デカノエート	1373793	0.3	200	183
			total	467677713	100		

### 1.3.2 PTR-MS のモニターイオン選定

PTR-MS で測定する  $m/z$  は、試料由来の揮発成分の  $m/z$  が PTR-MS で検出されること、検出された  $m/z$  が試料の香気に寄与する成分に同定出来るもの、という基準に合致するものを選抜した。試料のヘッドスペース香気を 1.2.5 に記載した方法を用いて PTR-MS で分析した。RAS 容器に 5g の試料を投入し、はじめは窒素ガスを直接排気口に通してブランクとし、その後、継ぎ手コックを回しガス流路を変え容器内を経由した窒素ガスを PTR-MS へと導入した。図 5.4-1 と図 5.4-2 は、試料のヘッドスペース香気とブランクとをそれぞれ PTR-MS で測定した結果であり、ガス中の  $m/z$  41-199 の各濃度を示した。この結果から、

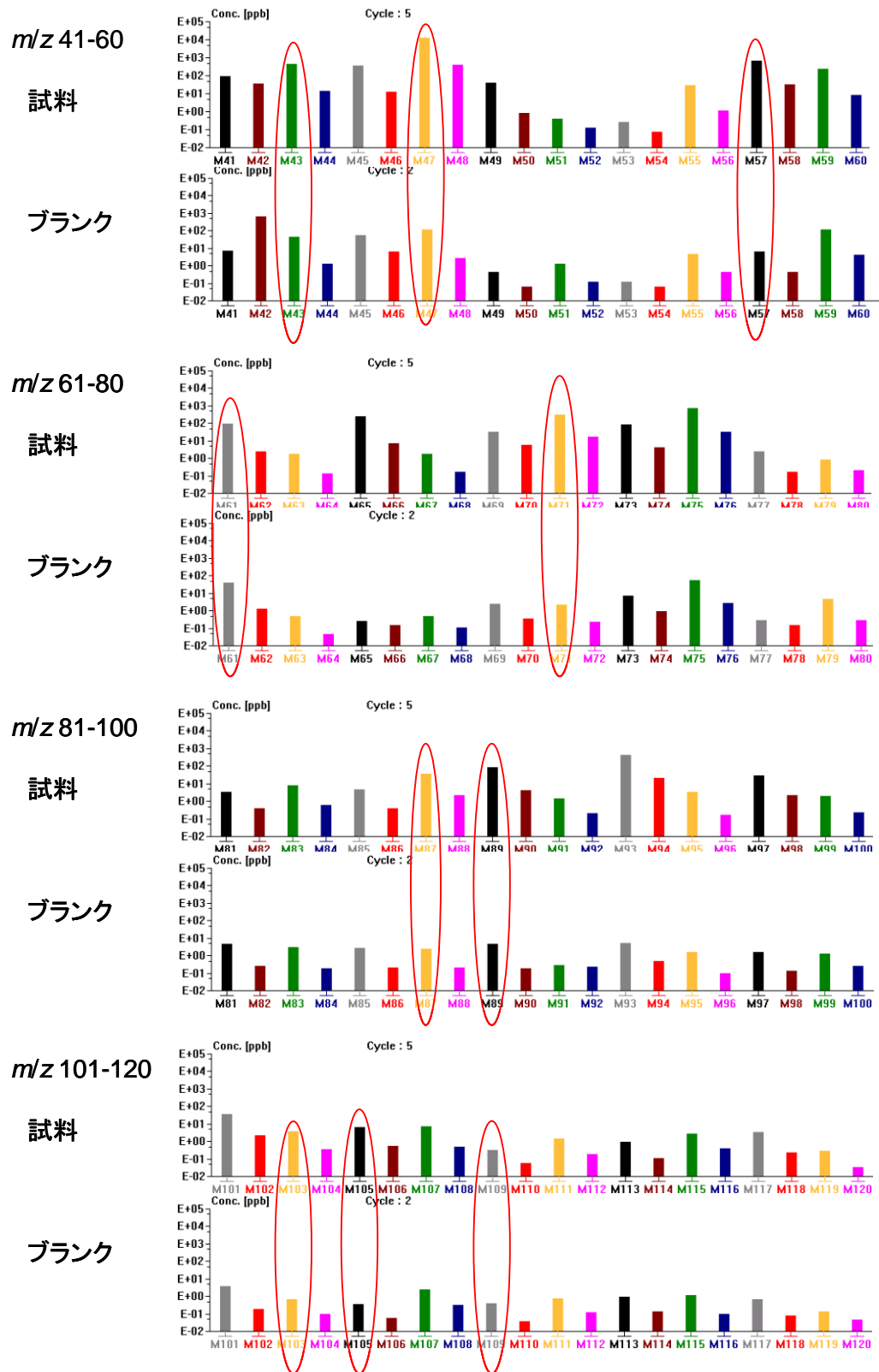


図5. 4-1 パンのヘッドスペース香気のPTR-MSによる分析結果例 ( $m/z$  41-120)

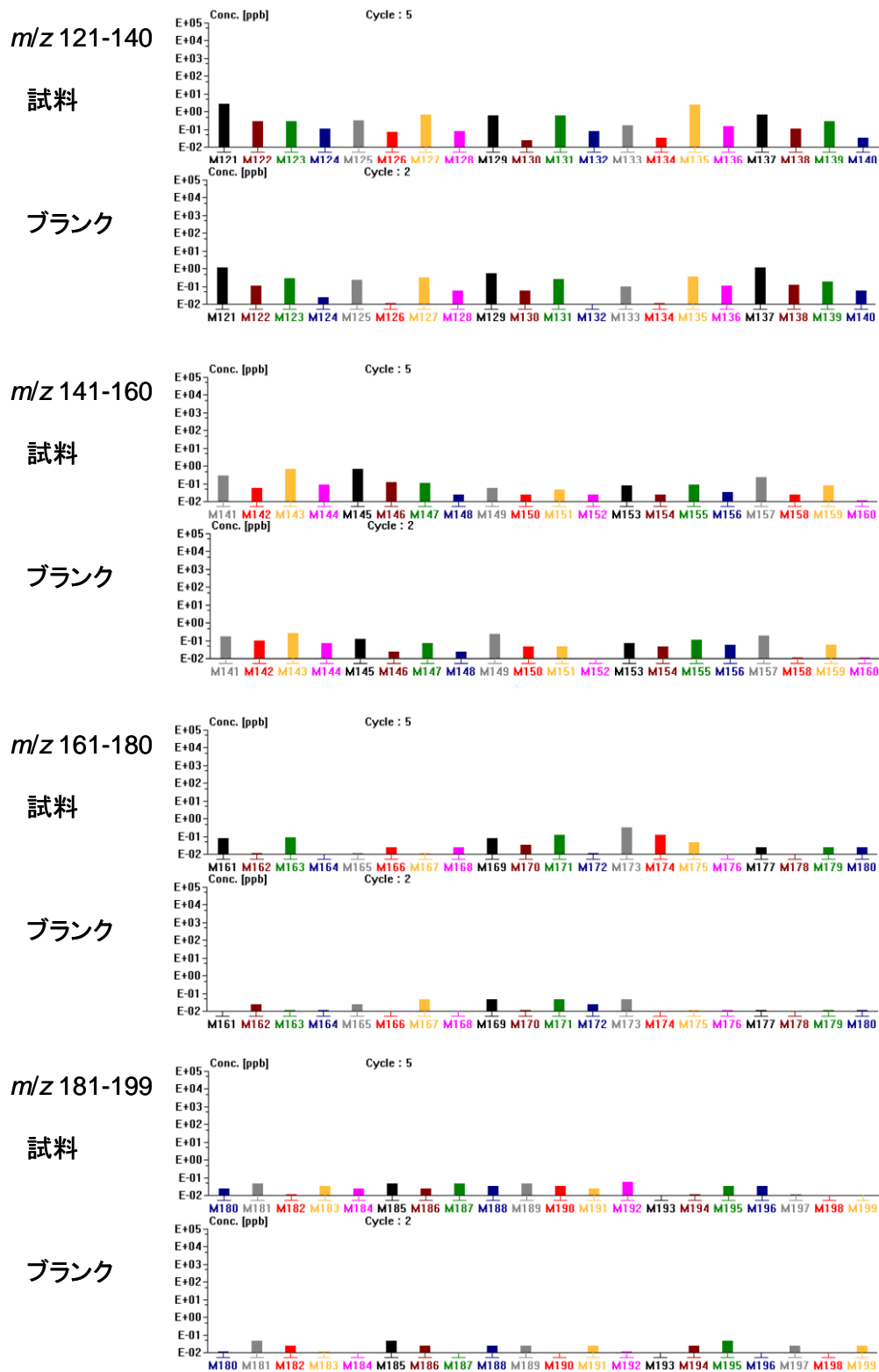


図5. 4-2 パンのヘッドスペース香気のパTR-MSによる分析結果例 ( $m/z$  121-199)

表5.2 選抜されたイオンと主要な寄与成分

<i>m/z</i>	57	61	71
主要な寄与成分	2-メチルプロパノール	酢酸	2&3-メチルブタノール
<i>m/z</i>	87	89	103
主要な寄与成分	2,3-ブタンジオン	2-メチルプロパン酸	3-メチルブタン酸
<i>m/z</i>	105	109	
主要な寄与成分	2-フェニルエタノール	3-ヒドロキシ-2-メチル-4 <i>H</i> -ピラン-4-オン	

ブランクと比較して試料ガスで濃度が上昇し、起因する香気成分が推定されたものとして、*m/z* が 57、61、71、87、89、103、105、109 を測定対象の *m/z* として選抜した。1.3.2 の GC/MS による分析結果と照らし合わせてそれぞれの *m/z* に対する寄与成分を表 5.2 にまとめた。

### 1.3.3 鼻からの呼気中における香気成分濃度

試料を咀嚼中の香りを、RAS を用いて再現するパラメーターを特定するために、まずヒトが試料を咀嚼中の香気成分を PTR-MS で分析した。1.2.2 に記載した方法に従って、試料を咀嚼後、飲み込んだ後の鼻からの呼気を、1.2.4 に記載した 1 サイクル 2.85s のメソッドで分析した結果を図 5.5 に示した。測定開始 10s 後に 5g の試料を口に入れて咀嚼を開始し、40s の時点で口腔内の内容物を一度に飲み込み、その後 80s まで鼻からの呼気を分析した。縦軸は、各 *m/z* の呼気中における濃度を示すが、ethanol に起因する *m/z*47 と acetone に起因すると考えられる *m/z* 59 にのみ、試料を嚥下した前後に呼気中の明瞭な濃度変化が、また 2-methylpropanol に起因する *m/z* 57 に嚥下時にわずかな増加が観察された。

acetone は 1.3.1 の結果で主要な香気成分に含まれていないが、呼気中に常に存在する香気成分でもあることから嚥下時に濃度変化が生じたと考えられた。嚥下まではいずれの *m/z* の濃度にも大きな変化が見られなかったのは、咀嚼中、内容物を飲み込まない限り口腔内の揮発成分は鼻腔へと流れないためと考えられた。図 5.6 に示したように、咀嚼中は軟口蓋によって口腔と鼻腔の間の空気

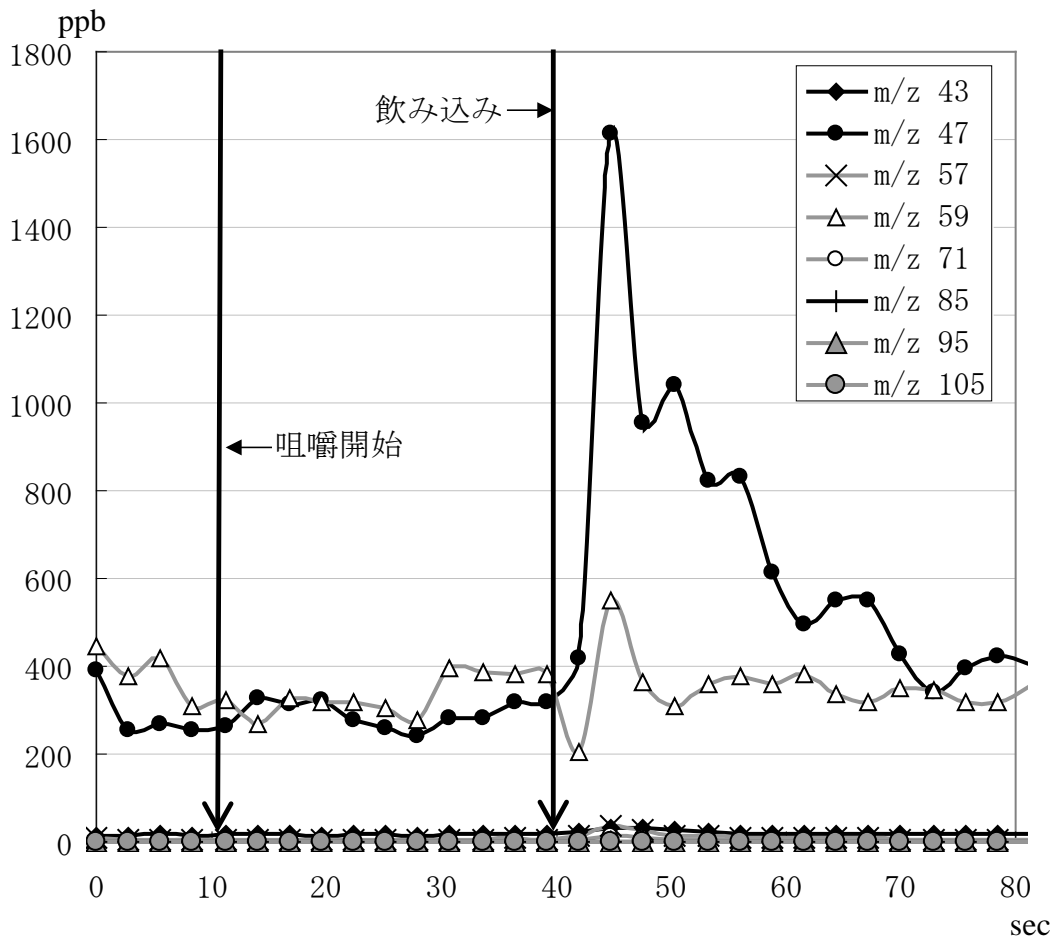
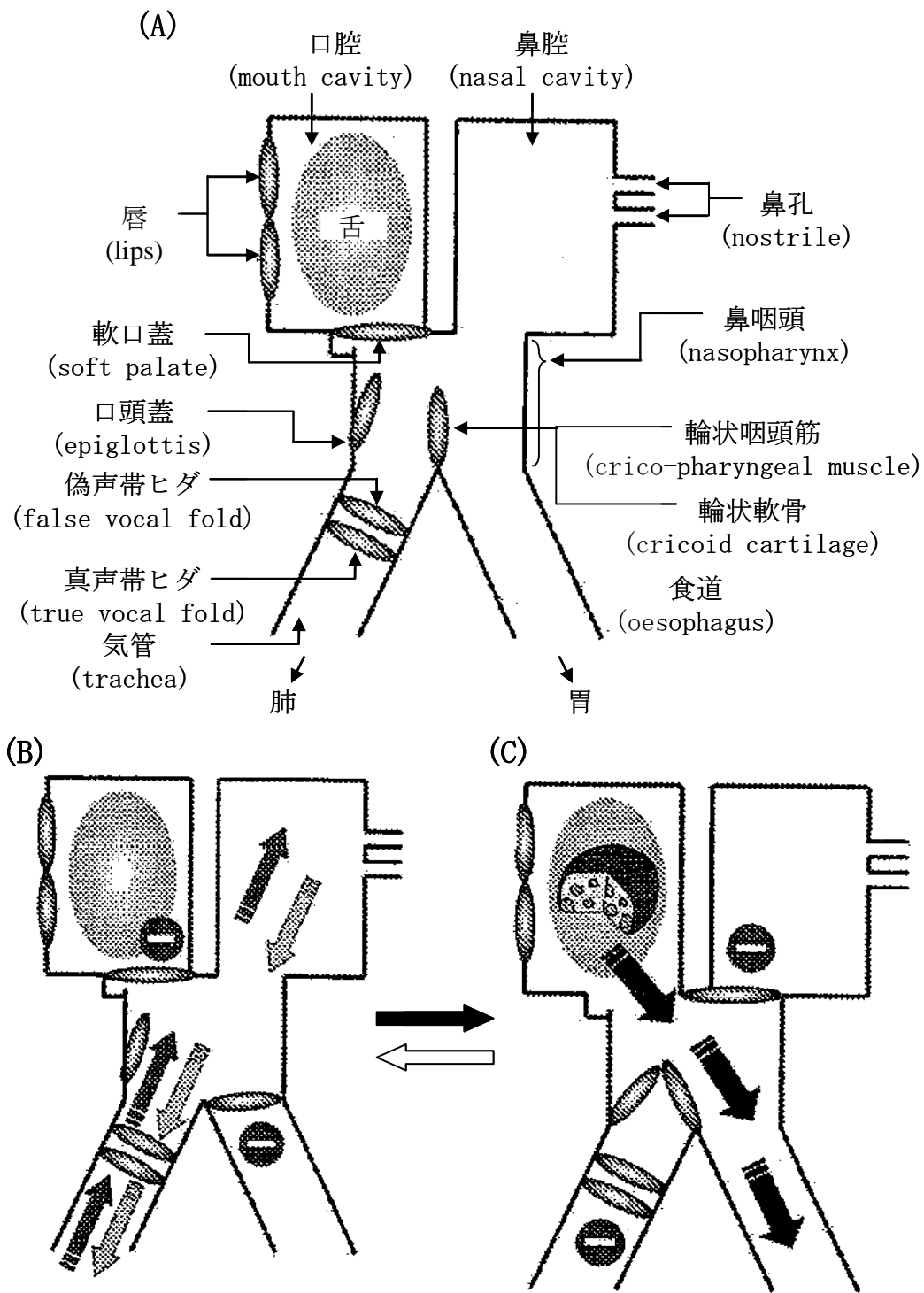


図5.5 鼻からの吐息中のイオン濃度推移

の流れは閉じられており、鼻腔は気管との流路が開放されている。嚥下の瞬間には軟口蓋が鼻腔へと通じる流路を閉じるが、嚥下後に再び鼻腔への空気の流れができる。このときに鼻咽頭に残存した香気成分が鼻腔へと流れて咀嚼中の香りを検知すると考えられた (Normand *et al.*, 2004)。40s 以降は唾液の飲み込みも自然に行ったが、濃度上昇も呼吸ごとに減衰し最も濃度が上昇した  $m/z$  45 でも 80s には嚥下前と同じレベルまで減少していた。このように鼻からの呼気濃度は、香りに寄与する香気成分を検出するには濃度が低く、また呼気中の濃度が呼吸ごとに大きく変化するために代表的な濃度組成を推算することは困難と考えられ、咀嚼中の口からの呼気を分析することとした。



(A) 咀嚼呼吸系の構造 (B) 呼吸時の配置 (C) 咀嚼時の配置  
 Normand *et al.*, (2004), *Chem. Senses* 29, 235-245. の図を編集

図5.6 口腔・鼻腔間の気流の流れ

### 1.3.4 口からの呼気中における香気成分濃度

図 5.7 には 5g の試料を咀嚼中の口からの呼気を PTR-MS で分析した結果を示した。横軸は試料を口に入れて咀嚼を開始してからの時間を、縦軸は PTR-MS で検出した呼気中の濃度を示すが、6 種の  $m/z$  で咀嚼開始後の濃度上昇が検出された。鼻からの呼気の結果と比較すると、口からの呼気のほうが多くの香気成分について濃度変化が検出され、その推移も緩やかであることが分かった。また、濃度推移の傾向によって、酢酸、2-methylpropanoic acid、3-methylbutanoic acid がそれぞれ起因する  $m/z$ 61、89、103 と、2-methylpropanol、2-&3-methylbutanols、2-phenylethanol が起因する  $m/z$  57、71、105 の 2 つにグループ分けできることがわかった。酢酸、2-methylpropanoic acid、3-methylbutanoic acid の酸類では咀嚼開始から口腔内に試料が残っている 20s まで呼気中の濃度が上昇し、その後、緩やかに減少しているのに対して、その他の、2-methylpropanol、2-&3-methylbutanols、2-phenylethanol では口腔内から試料が無くなってからも呼気中の濃度上昇が

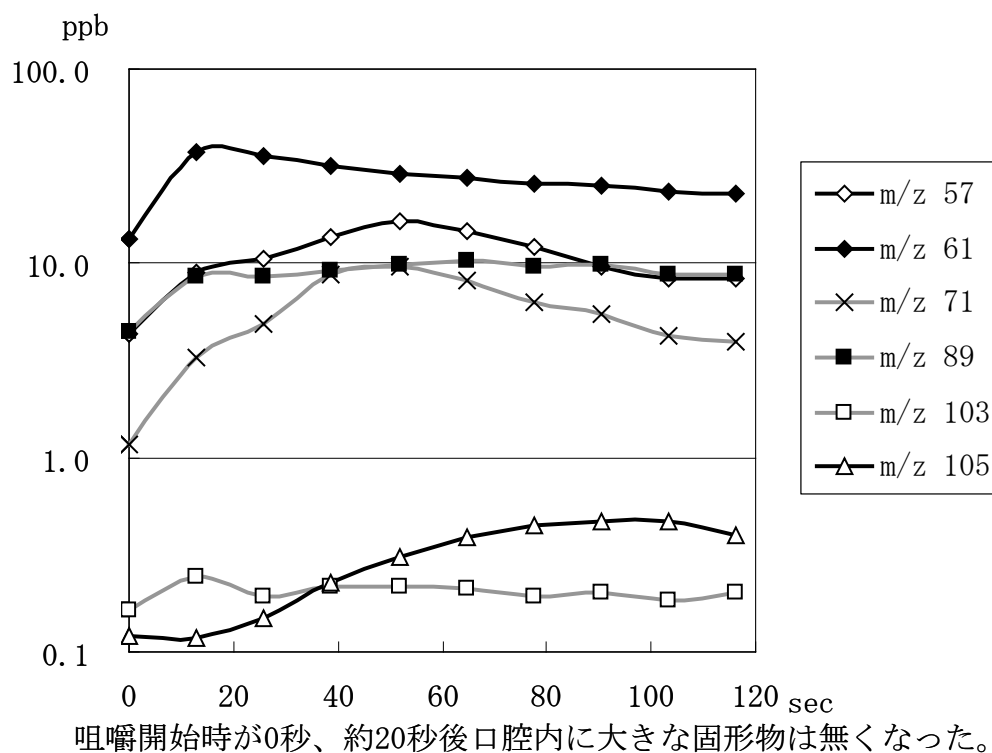


図5.7 口からの吐息中のイオン濃度の推移

表5.3 パンを咀嚼中の呼気に含まれる主要な香気成分組成

<i>m/z</i>	57	61	71
香気成分	2-メチル プロパノール	酢酸	2-&3-メチル ブタノール
呼気中組成	28.0%	33.9%	16.9%
<i>m/z</i>	87	89	103
香気成分	2,3-ブタンジオン	2-メチル プロパン酸	3-メチルブタン酸
呼気中組成	2.3%	16.9%	0.4%
<i>m/z</i>	105	109	
香気成分	2-フェニル エタノール	3-ヒドロキシ -2-メチル -4H-ピラン-4-オン	
呼気中組成	1.0%	0.7%	

観察された。測定した *m/z* のなかでは、2-phenylethanol (*m/z* 105) が呼気中の濃度上昇が最も長く持続し、咀嚼開始後、約 100s で最大値を示した。このような呼気中の濃度変化から、呼気中に検出される香気成分は咀嚼中の試料から直接放出されるだけでなく、一度口腔内に溶出してから放出される香気成分の寄与も大きいことが明らかとなった。酸類の濃度上昇が早く、口腔内から試料が無くなるとともに濃度が減少する傾向は、一般に水溶性が高いことから咀嚼によってスムーズに唾液中に溶出し、試料が全て嚥下された後は、唾液によって速やかに洗い流されるためと考えられた。逆に、2-phenylethanol が最も緩やかに濃度が上昇した要因としては、水溶性が低く、試料からの溶出に時間が掛かったためと考察された。

RAS で再現する咀嚼中の香気としては、口腔内に試料が残っている 2 サイクル目のデータを採用することとし、5 回測定の平均値から測定した 8 種の *m/z* の間の割合として、表 5.3 に示した数値をヒトが咀嚼中の香気として用いることとした。

### 1.3.5 レトロネイザルアロマを再現する RAS パラメーター

試料を RAS 容器に投入し、1.3.4 で口からの呼気測定に用いたのと同じ条件



で出てくる排気を分析し、8種の  $m/z$  が表 5.3 と同じ割合になるパラメーターを探索した。RAS の攪拌速度や窒素気流量、温度を変化させても香気成分の割合にはあまり影響を与えなかったが、試料と緩衝液の割合を変化させると、排気中の香気成分の割合も変化したことから、試料と緩衝液の割合を変えて分析した。試料 5g に対して緩衝液を 1mL から 100mL まで変化させたときの 8種の  $m/z$  の割合を図 5.8 にプロットした。横軸は試料に対する緩衝液の割合を示すので、小さいほど緩衝液を試料に対して過剰に投入したことを意味する。試料と緩衝液の割合を変化させることで、成分間の割合にも変化は観られたが、1.3.4 で求めたヒトの場合の割合と比較すると、大きく異なっていた。緩衝液を過剰に使用した場合に、 $m/z$  61 の割合がやや大きくなる傾向が観られたことから、さらに過剰の緩衝液を使用して分析を行った結果を図 5.9 に示した。緩衝液に対する試料の割合が 0.05 よりも小さくなると香気成分のバランスが大きく変化し、その割合が 0.01 のときに、呼気中のバランスに近くなることがわかった。パンを咀嚼中の呼気における香気成分のバランスを再現する RAS のパラメーターを以下のように確立した。

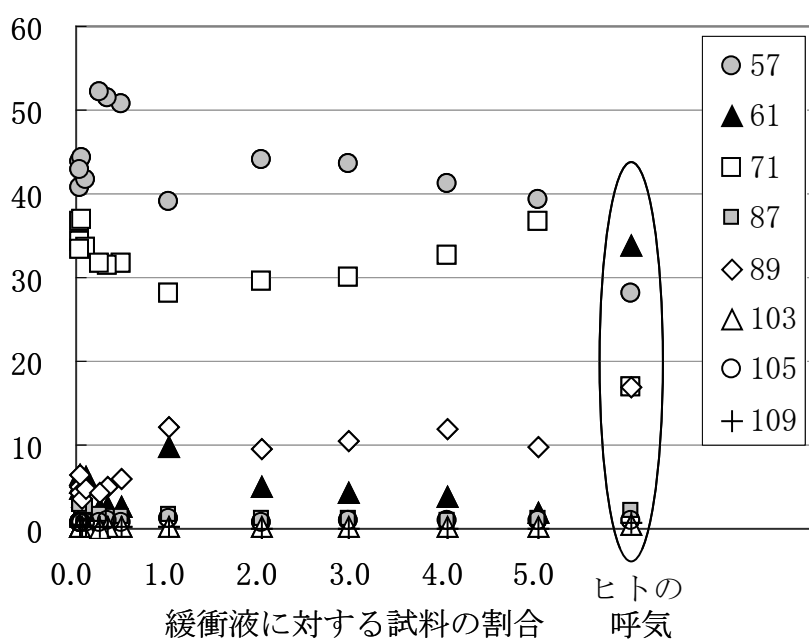


図5.8 試料に対する緩衝液の割合と各イオンの濃度 1

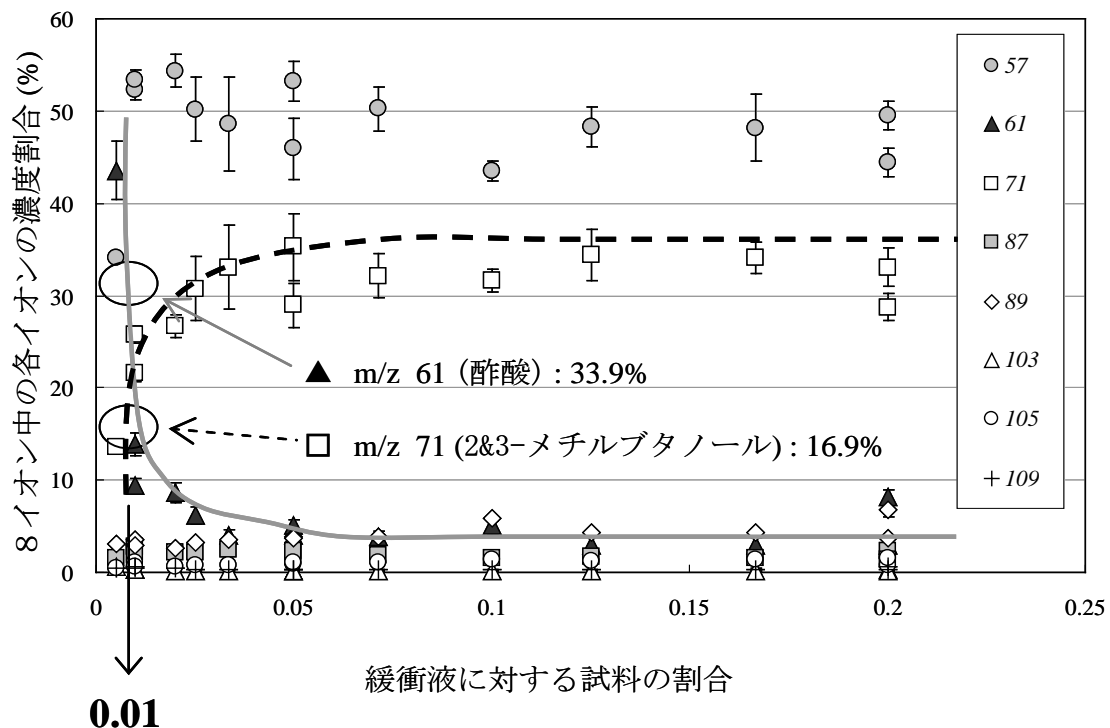


図5.9 試料に対する緩衝液の割合と各イオンの濃度

(パンのレトロネイザルアロマを再現する RAS パラメーター)

試料 : 2.5g

緩衝液 : 250mL

窒素気流量 : 1L/min

攪拌速度 : 300rpm

ジャケット温度 : 38°C

通常の RAS のパラメーターにおいて使用する緩衝液の量は、試料に対して 20%で (Roberts and Acree, 1995)、この緩衝液の割合で様々な食品について実際に咀嚼中の呼気に含まれる香気成分のバランスとの間に高い相関性が報告されている (Deibler *et al.*, 2001)。しかしながら本研究の食パンの場合には 20%の緩衝液を加えても試料を湿らせる位でしかなく、口腔内で長時間咀嚼して食塊を形成した後に嚥下するパンのような食品では、文献で既に報告されている飲料

や果物などとは異なるパラメーターが選択されたものと考えられた。但し、10倍量程度の緩衝液を加えれば食べているときのような食塊を形成することが出来るが、確立されたパラメーターにおける緩衝液の量は、試料の100倍量と大量の緩衝液を必要とした。RAS 容器の中では攪拌中の試料は懸濁溶液となっており、これらのことからRASで再現されているレトロネイザルアロマは、パンそのものや食塊状の試料をせん断しているときに発生する揮発成分のバランスではなく、試料から一旦緩衝液に溶解し、緩衝液から放出する香気成分を捕集しているものと考えられた。この状態のバランスが咀嚼中の呼気に近いことから、パンを咀嚼中に鼻腔に抜ける香りも同様に、香気成分を溶解した口腔内の唾液から揮発したものと考えられた。

#### 1.4 結論

本項の目的はパンを咀嚼中の香りであるレトロネイザルアロマをRASで再現するための香気捕集条件の確立にあった。咀嚼中の口から流出する呼気をPTR-MSで分析した結果、2-phenylethanolのように口腔内から固形物が無くなって以後も呼気中濃度が上昇する香気成分があることが明らかとなった。また、PTR-MSで得られた呼気中の香気成分濃度のバランスを指標にしてRASの香気発生条件を最適化し、パンのレトロネイザルアロマを再現する条件を確立した。これまでパンのレトロネイザルアロマの分析方法に関する研究は報告例が無く、この手法を用いることによりレトロネイザルアロマの香気プロファイルを分析することが可能となった。確立されたパラメーターでは飲料や果物など、他の食品の場合と比べると用いる緩衝液の量が多く、試料に対して100倍量加えてRASで攪拌する方式を必要とした。このことからパンの場合には、香気成分が一度口腔内の唾液に溶解し、唾液から口腔に放出した香気成分が鼻腔に届くものと考えられた。

## 2. パンから漂う香りと咀嚼中の香りの香気プロファイルの比較

### 2.1 目的

前項においてパンのレトロネイザルアロマを再現する RAS の香気捕集条件を確立した。咀嚼中における香気を RAS で再現することにより、分析に十分な香気成分量を捕集し、詳細な香気プロファイルの解明が可能となった。そこで本項においては、RAS で再現したレトロネイザルアロマを捕集して香気プロファイル进行分析すると共に、オルソネイザルアロマに相当するヘッドスペース香気と比較することによって、パンの「おいしさ」の知覚的要因を香りの面から解明することを目的とした。オルソネイザルアロマの捕集においては、レトロネイザルアロマと同様に RAS 容器を用いることにより捕集時の RAS の容器温度と緩衝液の有無だけがレトロネイザルアロマの捕集時との条件の違いとなるように設定した。

### 2.2 供試材料と実験方法

#### 2.2.1 生地調製および焼成

試験に供したパンの試料は、第 2 章 2.1 項に述べた方法と同じく、プルマンタイプのパンに用いられる標準的な配合から大規模生産でよく用いられる中種法により調製した。

生地の焼成も第 2 章 2.2 項と同じく電気オーブンを用いて焼成し、オーブン内温度は最適焼成条件とされる温度範囲から 220 °C で行い、焼減率 10% のものを試料として供した。焼成後の試料はパン型から取り出して室温に戻した後、分析に使用するまではシール付ポリ袋に入れて室温に保存した。分析に供する際には断面積が小さくなるように端から約 2cm の厚さでスライスし、図 5.1 のように隅部分を 2.5g になるように切り出して使用した。

### 2.2.2 RAS を用いたレトロネイザルアロマの分析

試料を RAS に投入して攪拌中の香気成分を SPME のファイバーで捕集して GC/O による分析を行った。ジャケット温度を 38°C とした RAS 容器に、前項 1.2.2 で用いたのと同じ組成の緩衝液 250mL を試料 2.5g とともに投入し、窒素ガスを 1.0L/min の流量で流し、排気ラインには 1.2.5 における検討で選択した PDMS/DVB/Carboxe をコーティングされた 2cm の SPME のファイバーを 8 分間露出して香気成分を捕集した。

### 2.2.3 RAS を用いたオルソネイザルアロマの分析

オルソネイザルアロマに相当するパンのヘッドスペース香気の捕集は、レトロネイザルアロマの捕集と同様に RAS 容器を用いて行った。ジャケットに温水を流さない室温下で、RAS 容器に試料 2.5g を加えて攪拌しないで窒素気流を 1.0L/min の流量で流し、排気口に 2.2.2 と同様の、PDMS/DVB/Carboxe をコーティングした SPME ファイバーを 8 分間暴露して香気成分を捕集した。

### 2.2.4 GC/O 分析におけるパラメーター

GC/O 分析は、チャームアナリシスシステム (DATU, NY, USA) を用いて行い、分離にはシリカキャピラリーカラム DB-WAX (15 m x 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness, Agilent Technologies) を使用した。第 3 章 1.2.3 項と同様の測定条件で行い、香気成分を捕集した SPME を注入口に挿入することにより揮発成分をカラムへと注入した。GC/O 分析における希釈分析は Deibler ら (2004) の方法に従い注入口のスプリット比を調整することでカラムに注入される香気成分量を、1/1、1/3、1/9 の 3 段階に希釈した (Deibler *et al.*, 1999, 2004)。それぞれの希釈段階に調節するためにスプリット比を表 5.4 のように設定した。

表5.4 GC/O希釈分析のためのGCスプリット比

希釈度	1	1/3	1/9
スプリット比の設定値*	1 : 0	1 : 2.8	1 : 13.3

\* カラムへの注入量とベントへの排出量の比

### 2.2.5 GC/MS 分析におけるパラメーター

GC/MS 分析は、質量検出器（5973inert、Agilent Technologies、CA、USA）とガスクロマトグラフ（6890、Agilent Technologies）を連結した装置を使用した。シリカキャピタリーカラム（DB-WAX、60 m x 0.25 mm i.d.、0.25 μm film、thickness、Agilent Technologies）を分離カラムとして使用し、第3章の1.2.2と同様の方法で測定した。注入口のライナーには SPME インジェクションスリーブ（0.75mm i.d., SUPELCO）を用い、香気捕集した SPME のニードルを注入口に挿入した後にファイバー部分を露出させることで揮発成分をカラムへと注入した。インジェクション部分はスプリットレスモードとした。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 レトロネイザルアロマとオルソネイザルアロマの比較

前項で確立した条件で捕集したレトロネイザルアロマと、緩衝液無添加の RAS 容器に試料のみ加えてダイナミックヘッドスペース香気を捕集したオルソネイザルアロマをそれぞれ GC/O の希釈分析を行い、得られたチャームバリューと OSV を表 5.5 に示した。オルソネイザルアロマとレトロネイザルアロマでは、主要な香気成分やその強さのバランスが大きく異なることが分かった。オルソ

表5.5 RASの排気中香気成分のGC/O分析結果

No.	香気成分	香調	RI	試料2.5g /緩衝液0mL	試料2.5g /緩衝液250mL
				チャーミング バリュー (OSV)**	チャーミング バリュー (OSV)
1	2,3-ブタンジオン	fermented	991	5 (12)	
2		nutty	1150	3 (9)	
3	2&3-メチルブタノール	buttery	1208	11 (17)	2 (13)
4		fatty	1273	3 (9)	
5	1-オクテン-3-オン*	mushroom	1286	18 (22)	59 (64)
6	2-アセチル-1-ピロリン	cereal	1319	35 (30)	
7		nutty	1344	2 (8)	
8		metallic	1358	2 (7)	5 (19)
9	3-メチルチオプロパナール	potato	1430	50 (36)	10 (27)
10	2-エチル-3,5-ジメチルピラジン*	nutty	1445	1 (6)	1 (8)
11	2,3-ジエチル-5-メチルピラジン*	nutty	1487	18 (22)	10 (27)
12	trans-2-ノネナール	paper	1513	13 (18)	10 (26)
13		fatty	1562	2 (8)	
14	ブタン酸	acid	1609	4 (11)	
15		sweet	1626	2 (7)	10 (26)
16		metallic	1645	7 (14)	
17	3-メチルブタン酸	sweaty	1654	68 (42)	9 (25)
18		nutty	1728	7 (14)	4 (17)
19		sweet	1781	3 (9)	
20		phenolic	1828	8 (14)	
21		phenolic	1848	6 (12)	
22	2-フェニルエタノール	floral	1883	202 (73)	21 (38)
23		sweet	1942	11 (17)	2 (12)
24	trans-(E)-4,5-エポキシ -2-デセナール	metallic	1971	113 (54)	144 (100)
25		caramel	1983	13 (18)	
26		caramel	1989	24 (25)	
27	2,5-ジメチル-4 -ヒドロキシ-3(2H)-フラノン	caramel	2010	383 (100)	3 (15)
28		phenolic	2075		11 (27)
29		caramel	2100	6 (13)	9 (25)
30		phenolic	2161	13 (18)	
31	4-ビニルグアイアコール*	phenolic	2190	10 (16)	7 (22)
32		phenolic	2208		1 (10)
33		sweet	2296		5 (19)
34		sweet	2413	10 (16)	

\* 2種類のカラムによるGC/O分析で香調と保持指標が標準品と一致することにより仮に同定した。

\*\* 括弧内の数値は Stevensの法則に従い、チャーミングバリューを標準化したOSVの数値。香りの相対的な強さを表す。

ネイザルアロマにおいては、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone が最も大きな寄与を示し、フローラルな 2-phenylethanol (OSV : 73)、メタリックな *trans*-(E)-4,5-epoxy-2-decenal (OSV : 54) が主要な香りを構成していた。

レトロネイザルアロマでは、メタリックな *trans*-(E)-4,5-epoxy-2-decenal (OSV : 100) とキノコ様の 1-octen-3-one (OSV : 64) が主要な香りで、次に大きな寄与を示したフローラルな 2-フェニルエタノールの OSV が 38 と、メタリック香とキノコ香が他の香気と比較して特に大きな寄与を示す結果となった。オルソネイザルアロマで最も寄与の大きいカラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone は、レトロネイザルアロマでは OSV が 15 とかなり香りが弱くなり、シリアル香の香気成分で、オルソネイザルアロマでは OSV が 30 と比較的寄与の大きな 2-acetyl-1-pyrroline は、レトロネイザルアロマの GC/O 分析では検出されなかった。2つの香気捕集方法における違いは RAS 容器の温度と緩衝液の有無であるが、温度が高いと揮散量が全体的に増加するものの香りのバランスがこのように大きく変化するとは考え難く、2つの香りの間に大きな違いが観られた要因としては、香気捕集の際に緩衝液添加の有無が影響しているものと考えられた。

### 2.3.2 香気成分のリリースに及ぼす緩衝液量の影響

表 5.6 には 5 種類の香気成分を個別に RAS に投入し、緩衝液の量を変えたときにリリースされる濃度を PTR-MS で分析した結果を示した。緩衝液を加えていないときのリリース濃度を 100 としたときの、緩衝液を加えたときの濃度を香気成分間で比較すると、緩衝液を増やすことによって香気成分のリリース量が減少する点ではいずれの香気成分でも共通するものの、それらの減少率には大きな違いが観られた。分析した 5 種類の香気成分の中では、3-methylbutanoic acid、2,3-dimethylpyrazine、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone は緩衝液の添加によるリリース量の減少が大きく、2-phenylethanol と guaiacol はリリース量の減少が緩やかだった。緩衝液添加でリリース量の減少が顕著な 3-methylbutanoic



表5.6 緩衝液量による香気成分のリリースに対する影響

試料 (mg) /緩衝液 (mL)	3-メチル ブタン酸 ( <i>m/z</i> 103)  % (ppb)	2-フェニル エタノール ( <i>m/z</i> 105)  % (ppb)	2,3-ジメチル ピラジン ( <i>m/z</i> 109)  % (ppb)	2,5-ジメチル -4-ヒドロキシ -3(2 <i>H</i> )-フラノン ( <i>m/z</i> 129)  % (ppb)	グアイアコール ( <i>m/z</i> 129)  % (ppb)
1mg/0mL	100.0 % <sup>a</sup> (78.5 ± 2.7)	100.0 % <sup>a</sup> (26.4 ± 0.5)	100.0 % <sup>a</sup> (1224.1 ± 11.9)	100.0 % <sup>a</sup> (18.1 ± 1.7)	100.0 % <sup>a</sup> (0.17 ± 0.02)
1mg/100mL	4.9 ± 0.7 % <sup>fg</sup> (3.9 ± 0.4)	52.8 ± 1.9 % <sup>c</sup> (14.0 ± 0.2)	10.7 ± 0.1 % <sup>f</sup> (131.0 ± 2.4)	24.9 ± 4.6 % <sup>e</sup> (4.5 ± 0.4)	78.8 ± 13.4 % <sup>b</sup> (0.14 ± 0.03)
1mg/250mL	0.8 ± 0.1 % <sup>g</sup> (0.7 ± 0.1)	28.1 ± 1.1 % <sup>e</sup> (7.4 ± 0.2)	4.7 ± 0.05 % <sup>fg</sup> (57.8 ± 0.7)	6.7 ± 1.1 % <sup>fg</sup> (1.2 ± 0.1)	41.7 ± 14.8 % <sup>d</sup> (0.07 ± 0.03)

数値は有意水準5%で有意とした。

acid、2,3-dimethylpyrazine、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone は、他の2種と比べて水に対する溶解度が高いために、緩衝液量がリリースに及ぼす影響が大きいものと考えられた。2.3.2の結果と合わせて考察すると、香気成分の水溶解度が高い香気成分ほどレトロネイザルアロマでの寄与は小さくなることが分かった。パンのレトロネイザルアロマにおいては、カラメル香の2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone やシリアル香の2-acetyl-1-pyrroline といった、パンの香ばしさに関係する香りの寄与が、オルソネイザルアロマと比べて大きく減少し、これらの香ばしい香りはパンを口に入れてしまうとあまり感じられなくなることを示す。パンの香ばしい香りは、「おいしさ」に寄与すると考えられるが、口に入れてからは感じる事が困難になることから、パンを千切って口に運ぶまでの間に鼻から嗅ぐ事によって、香ばしさを感じているものと考えられた。すなわち、パンの「おいしさ」を感じる上ではオルソネイザルアロマがレトロネイザルアロマよりも重要であることが明らかとなった。

## 2.4 結論

前項で確立したレトロネイザルアロマを再現する条件で発生させた香気を捕

集して GC/O 分析を行った。その結果、レトロネイザルアロマはオルソネイザルアロマとは大きく異なる香気プロファイルを示すことがわかった。レトロネイザルアロマの主要な香気成分は、メタリック香の *trans-(E)*-4,5-epoxy-2-decenal やキノコ様の 1-octen-3-one であるのに対して、オルソネイザルアロマにおいては、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone や、フローラルな 2-phenylethanol が主要な香気成分だった。

両者が異なる傾向を示す要因としては、水溶解度の高い香気成分はレトロネイザルアロマにはあまり寄与しないためと考えられた。個別の香気成分に添加する緩衝液量を変えて揮発量を測定した結果、水溶解度の高い 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone などは緩衝液量が増えると揮発量が大きく減少した。特に、パンの香ばしさに関与する、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone やシリアル香の 2-acetyl-1-pyrroline は、パンに含まれていてもレトロネイザルアロマにはほとんど寄与しなかった。これらの結果から、香りに関してヒトは、パンの「おいしさ」をオルソネイザルアロマによって判断しており、パンを口元に運ぶときにパンの香りを鼻から吸い込むことによって食べているときのパンの美味しい香りを感じているものと考えられた。

### 3. 結 論

本章の目的は、パンのレトロネイザルアロマを分析することによってヒトがパンを食べているときに感じる「おいしさ」に寄与する香気成分を解明することである。そのためにまず、パンのレトロネイザルアロマを RAS で再現する条件を確立した。RAS での香気捕集条件については分析試料に対して 20%の緩衝液を人工唾液として加えることで、ヒトが咀嚼しているときのレトロネイザルアロマと高い相関性のある香気成分が捕集できることが報告されているが (Deibler *et al.*, 2004)、パンの場合には試料の 100 倍量の緩衝液を用いたときにレトロネイザルアロマと相関性の高い香気成分が捕集できることが分かった。このとき

の RAS の内容物はパン試料が緩衝液に懸濁した状態である。このような状態からリリースされる香気成分がパンのレトロネイザルアロマに近いことから、パンを食べているときのレトロネイザルアロマは、パンの香気成分が口腔内の唾液に溶出し、唾液からリリースした香気成分を嗅いでいるものと考えられた。パンを食べているときに口から出す吐息を PTR-MS で分析したところ、口腔内の試料が無くなってからも香気成分の濃度上昇がしばらく続いたことも口腔内の唾液からのリリースによるものと考えられた。

次に最適化した香気捕集条件を適用して RAS で再現したパンのレトロネイザルアロマを GC/MS 及び GC/O で分析し、オルソネイザルアロマに対応する従来のヘッドスペース香気との比較を行った。その結果、オルソネイザルアロマにおいては、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone が最も大きな寄与を示し、フローラルな 2-フェニルエタノール、メタリックな *trans*-(E)-4,5-epoxy-2-decenal が主要な香りを構成していた。一方、レトロネイザルアロマでは、メタリックな *trans*-(E)-4,5-epoxy-2-decenal やキノコ様の 1-octen-3-one が主要な香りであり、第 3 章で説明したパンに含まれる香気成分のなかで、寄与が大きかったカラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone はレトロネイザルアロマではほとんど寄与しないことが分かった。このような違いが生じた要因としては香気捕集の際の緩衝液の有無であり、試料に対して 100 倍量の緩衝液を用いるレトロネイザルアロマにおいては水溶性の高い香気成分の寄与は大きく減少したものと考えられた。

このようにパンのレトロネイザルアロマを分析した結果、パンの「おいしさ」を連想させる甘く香ばしい香りはレトロネイザルアロマとして感じているものではなく、パンを口元に運ぶときに鼻から直接吸い込むことによるオルソネイザルアロマによって感じていることが分かった。

## 第6章 総括

### 1. 研究の概要

本研究の目的は、食パンの感覚刺激機能を機器分析により定量的に評価する方法を確立することである。食品の二次機能と言われる感覚刺激機能は、外観・色・香り・味・テクスチャーなどの要素が個別に、あるいは相互作用しながら消費者の嗜好を刺激する。本研究では食パンにおける刺激要因のうち、既報の研究が数少なく寄与度のメカニズムが明らかにされていないものの非接触による刺激効果が高い表面色と香りについて、焼成プロセスにおける変化特性を解明することにより「おいしさ」に寄与する要因を抽出する手法を採用した。本研究で実施した研究の概要を以下に列挙する。

- 1) 食パンの焼成プロセスにおける表面色の変化特性を「着色特性曲線」として解明し、その概念を提唱した。
- 2) 食パンに含まれる部位別香気成分を Gas Chromatography/Olfactometry ; GC/O 分析を用いて評価した。
- 3) 焼成プロセスにおける香りの変化を香気成分の物質移動という観点から解明した。
- 4) パンの咀嚼中における香気分析の経時変化を Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry ; PTR-MS を用いて食パンのヘッドスペース及び咀嚼中における香気成分を分析することにより、食パンの「おいしさ」に及ぼす両者の寄与度を比較することにより明らかにした。これらの研究成果につき次節以降に詳説した。

### 2. 着色特性曲線の提唱

第2章では焼成プロセスにおけるクラストの局所表面温度を測定すると共

に、表面温度測定箇所近傍4点で測定した表面色との関係性を解析した。オープン内温度・焼成時間の異なるクラスト表面色を分光色差計で測定し CIE  $L^*a^*b^*$ 表色系で表示すると、表面色のプロットが一本の曲線の軌跡に沿って分布することが分かった。この曲線を「着色特性曲線」と定義すると共に、表色系3次元座標で表示するための近似式を求めた。

着色特性曲線は明度  $L^*$ を垂直軸として表示すると螺旋状の曲線を示すことが分かった。表面色は焼成プロセスの進行と共にこの特性曲線に沿って大きな  $L^*$ 値から小さな  $L^*$ 値へと移動するが、オープン内温度が高い試料では表面色の着色速度が速い傾向が観られた。また、オープン内温度ごとに到達する表面色の平衡値が存在することを確認した。

表面色と表面温度との関係性について、表面温度の範囲に基づく着色反応を予測することにより4つの期間に分類した。すなわち、1) 予熱期間(表面温度が  $110^{\circ}\text{C}$ 以下)、2) メイラード反応期間(表面温度  $110\text{--}150^{\circ}\text{C}$ )、3) カラメル化反応期間(表面温度  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ )、4) 過焼成期間(表面温度  $200^{\circ}\text{C}$ 超)の期間である。また、 $L^*$ 値は試料表面温度およびオープン内温度ごとの焼減率との間にそれぞれ良好な直線関係があることが分かった。着色特性曲線から  $a^*$ 値と  $b^*$ 値はそれぞれ  $L^*$ 値から推算することが可能であり、一方  $L^*$ 値はオープン温度ごとに直線関係にある焼減率から推算出来る。従って焼減率は、焼成プロセスをコントロールし、最終製品の表面色を推算可能とするパラメーターとなることが分かった。

このように、食パンの焼成プロセスにおける表面色の変化特性を解析し、1) 表面色は CIE  $L^*a^*b^*$ 表色系において1本の曲線で表示可能であることを明らかにし、得られた曲線を「着色特性曲線」と定義してその近似式を提唱した。2) 着色特性曲線は表面温度を指標として、予熱期間・メイラード反応期間・カラメル化反応期間・過焼成期間の4つの期間に分類されることが分かった。3) 焼減率から表面色を推算する方法を提唱し、焼減率は最終製品の品質を設計・制御する重要なパラメーターであることを明らかにした。

### 3. クラムとクラストにおける香気成分の強度と特徴

オープン温度 220°C で焼成時間の異なる 2 種類の試料、すなわち、焼減率 10% の標準品と 28% の過焼成品を供試材料とし、クラムとクラストを分離してそれぞれの部位の香気成分を抽出して比較した。香気成分の分析においては微量の揮発成分分析に用いられる GC/MS とともに、ヒトの嗅覚を検知器として用いて香気成分の閾値に特徴を加味したデータが得られる GC/O による分析を併用した。

GC/MS による分析結果から、焼成によって生地試料に含まれている香気成分のうち揮発性の高い短鎖アルコール類は大きく減少することが分かった。例えば、2-methylpropanol はクラムでは標準品で約 30%、過焼成品で約 5% になり、クラストでは標準品、過焼成品ともに検出されなかった。生地中に含まれるその他の香気成分についてはクラムでは生地試料に似た傾向を示したが、クラストでは焼成によって新たに生成したと考えられる 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one や 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone といった成分が検出された。

GC/O 分析の結果からは、生地試料の特徴香気成分としてハチミツ様のフェニルアセトアルデヒドの寄与が大きく OSV で 63.6 と生地試料では 4 番目に大きな寄与を示した。生地試料のその他の主要香気成分は汗様の 2-methylbutanoic acid、フローラル香の 2-phenylethanol、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone などで、これらは標準品、過焼成品のクラムと共通しており、GC/O 分析でもクラムの香りは生地の段階から維持されていることが分かった。標準品のクラスト香気成分では、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone が最大の寄与率を示し、次いで 2-phenylethanol の寄与が大きいことが分かった。過焼成品のクラストではフローラル香の 2-phenylethanol が最も大きな寄与率を示したが、大部分の香りが失われることを確認した。

このように食パンの香りは、1) 生地配合から最終醗酵に至る生地調製のプロセスで生地中に生成した香気成分のうち、揮発性の高い短鎖アルコールやハ

チミツ様の phenylacetaldehyde は減少するものの、その他の香気成分は焼成後もクラムで保持されること、2) クラストではカラメル香気の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone などの香気成分が焼成中に生成するものの加熱により失われる成分も多く、特に、過焼成品では大部分の香気成分が失われることが分かった。

#### 4. 香気成分の発生と移動特性

焼成プロセスにおける香気成分の変化を香気成分の物質移動の観点から解析するために、オーブン内温度 220°C の一定条件下で焼減率 2~34% の試料を調製し、クラムとクラストに分離してそれぞれの香気成分を抽出して GC/MS で香気成分を定量分析した。3-methylthiopropional、phenylacetaldehyde、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone の 3 成分は、香りへの寄与はあるものの微量成分であるために、通常の測定法では定量が難しいことが分かった。このため、分析対象イオンを限定して検出感度の向上を図る選抜イオンモニタリング法 (Selected Ion Monitoring:SIM) で測定した。2-phenylethanol や phenylacetaldehyde のクラスト中の含量や、phenylacetaldehyde のクラム中含量は焼成初期に大きな減少を示したが、これら成分の経時変化には焼減率約 4% で減少が緩やかとなる変曲点が観られた。これは焼成が進みクラストが形成されると共に、香気成分の外気への揮散量も少なくなったためと考えられるが、香気成分量の経時変化観られた変曲点は、クラストが形成されて香気成分の外気への揮散を抑制する働きを始めた時点に発現すると考えられた。

これらの結果より焼成開始から焼減率約 4% までの期間を予熱期間、それ以後をクラスト形成後として香気成分をその移動特性から Type I から Type V の 5 つのタイプに分類した。Type I から Type III はクラストで焼成プロセス中に生成する香気成分、Type IV と Type V は生地の状態から継続して保持されたクラム中の香気成分である。Type I はクラストで生成して試料に蓄積せず外気へと揮散す

る香気成分で、予熱期間においてもクラスト形成後も 3-methylthiopropional がこれに属する。Type II には、3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-3-one が含まれ、生成するクラストには蓄積せず、クラムに移動して蓄積する香気成分である。Type III はクラストで生成してクラムとクラストで蓄積する成分であり、2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone がこのタイプに含まれる。Type IV はクラムからクラストを通過して外気へと揮散する成分で、予熱期間の 3-methylthiopropanol、phenylacetaldehyde、2-phenylethanol が含まれる。Type V には予熱期間では 3-methylbutanoic acid が、クラスト形成後には 3-methylbutanoic acid や phenylacetaldehyde が含まれ、クラムから外気へと揮散する過程でクラストに残留する成分である。

このように食パンの香りの変化を香気成分移動という観点で解析することにより、1) 予熱期間とクラスト形成後で移動特性に変化があること、2) クラストで生成した香気成分の一部がクラムに移動して蓄積し、クラムの香気成分は外気へと揮散する経路の途中でクラストに残留すること、3) クラストで加熱により生成される香気成分の大部分は外気へと揮散すること、が分かった。

## 5. 「おいしさ」に影響を及ぼすアロマの寄与度

食パンのレトロネイザルアロマを分析しオルソネイザルアロマと比較することにより、食パンのおいしい香りの知覚認知経路を明らかにした。まず、食パンのレトロネイザルアロマを分析する手法を確立するために、咀嚼中の呼気に含まれる香気成分濃度を PTR-MS を用いて分析した。次に RAS の香気捕集条件を変えることにより、PTR-MS で得られた香気成分間の比率を再現できる捕集条件を探索した。

RAS の捕集条件の中で、攪拌速度、容器温度、窒素気流量は変化しても RAS からの排気中に含まれる香気成分間の比率はほとんど変化せず、試料に対する緩衝液の割合を変えたときに香気成分間の比率が変化することが分かった。そ



ここで試料に対する緩衝液の割合を最適パラメーターとし、レトロネイザルアロマを再現する RAS の香気捕集条件を明らかにした。その結果、通常の飲料では試料に対する緩衝液の割合は約 20%であるのに対して、食パンでは試料の 100 倍量、つまり試料と緩衝液が懸濁状態となっているときにレトロネイザルアロマとの相関性が高くなることが分かった。このことから食パンのレトロネイザルアロマは、試料中の香気成分が口腔内の唾液に溶解し、唾液から揮発した香気成分が鼻に抜けているものと考えられた。

このようにして確立した RAS の香気捕集条件を適用して、食パンのレトロネイザルアロマを GC/MS、GC/O で分析し、オルソネイザルアロマに相当するヘッドスペース香気の結果と比較した。オルソネイザルアロマにおいては、カラメル香の 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone が最も大きな寄与を示し、フローラルな 2-phenylethanol (OSV:73)、メタリックな *trans*-(*E*)-4,5-epoxy-2-decenal (OSV:54) が主要な香りを構成していた。レトロネイザルアロマでは、メタリックな *trans*-(*E*)-4,5-epoxy-2-decenal (OSV:100) とキノコ様の 1-octen-3-one (OSV:64) が主要な香り、次に大きな寄与を示したフローラルな 2-phenylethanol の OSV が 38 と、メタリック香とキノコ香が他の香気と比較して特に大きな寄与を示す結果となった。2つの香りがこのように大きな差異を示した要因として緩衝液による影響が考えられた。オルソネイザルアロマで大きな寄与を示した 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone など水溶解度の高い香気成分は、レトロネイザルアロマには余り寄与しないことが示唆された。

オルソネイザルアロマへの寄与率が大きなカラメル香やフローラル香はパンの美味しさを連想させる香りであるのに対して、レトロネイザルアロマに寄与するメタリック香やキノコ香は「おいしさ」へ寄与しないと考えられた。GC/O 分析を用いた 2つの香りの評価結果から、パンの「おいしさ」は主にオルソネイザルアロマによって評価されており、その知覚認知経路は千切ったパン片を口元に運ぶ際に鼻から直接吸い込んで感じていることが分かった。

このように、1) PTR-MS を用いることにより新しく食パンのレトロネイザル

アロマを RAS で再現する条件を確立し、GC/O 分析を可能とした。2) レトロネイザルアロマでは食パンの美味しさに関連するカラメル香の寄与がほとんど無いことが分かった。3) 食パンの「おいしさ」の知覚認知経路は、パン片を口元に運ぶときに鼻から直接吸い込むことによるオルソネイザルアロマの寄与が大きいことが明らかとなった。

以上の研究により、食パンの焼成プロセスにおける表面色の着色特性、香気成分の移動特性についての新たな知見が得られ、品質設計のための焼成条件探索における有効な手法として提唱した。また、食パンのおいしい香りを解析する過程のなかで、香気成分の寄与が知覚認知経路によって顕著に異なることを実証し、食パンの「おいしさ」を効率よく認知させるためにはオルソネイザルアロマの嗜好性を高めることが重要であることを明らかにした。

## 6. 今後の展望

本研究では食パンの感覚刺激機能の定量的な評価方法確立を目的とし、機器分析による評価手法を用いて焼成プロセスにおける表面色の変化特性および香気成分の移動特性を明らかにした。また、香りの分析にはヒトの嗅覚を検知器として用いる GC/O や、ヒトが咀嚼中の香気成分を再現する RAS など、ヒトの感覚や知覚認知経路との相関性が検証し易い分析機器を用いた。食品の感覚刺激機能の評価ではヒトの官能評価が重要な要因となるが、官能評価の試験結果は表現が感覚的であり、個人の嗜好性の差異も反映されるなど、定量化が困難である場合が多い。食パンの「おいしさ」の要因解明が、食パンの有する外観・成分から味・香り・テクスチャーなどの知覚的要因と、食した際に個々人の嗜好性を元にヒトのなかに生じる感情をリンクさせることであると解釈すれば、本研究で解明した食パンの知覚的要因とその評価手法は、今後の更なる「おいしさ」の要因解明に寄与するものと考えられる。

今後は、食パンの官能評価を実施し、その評価試験結果と本研究の分析機器による評価手法との間で相関性の検証を行い、感覚刺激機能の評価手法として融合を図りたい。

食パンの表面色については、材料配合・調製方法の異なる生地を用いて着色特性曲線を作成することにより、本研究で提唱した表面色値の推算手法の一般性について検証を行いたい。

また、RAS による食パンのレトロネイザルアロマを再現する条件設定のなかで示唆された、口腔内の唾液に溶解した香気成分の鼻腔への到達について他の食品での検証を行い、香気成分移動の特性評価手法として一般化を図りたい。

更には、香気成分の水溶解度を始めとした物性とフレーバーリリースの関係について系統的研究による体系化を進め、香料開発手法への展開を図りたい。

## 参 考 文 献

Acree T.E., Barnard J. and Cunningham D.G., 1984, A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chem.*, **14**, 273-286.

Acree T.E., 1997, GC/olfactometry. *Anal. Chem. News Features*, **69**, 170A-175A.

Ahrné L., Andersson C-G., Floberg P., Rosén J. and Lingnert H., 2007, Effect of crust temperature and water content on acrylamide formation during baking of white bread: steam and falling temperature baking. *LWT-Food Sci, Technol.*, **40**, 1708-1715.

Axel R., 2005, Scents and Sensibility : A molecular logic of olfactory perception (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6110-6140.

Buck L. and Axel R., 1991, A novel multigene family may encode odorant receptors : a molecular basis for odor recognition, *Cell*, **65**, 175-187.

Deibler K.D., Acree T.E. and Lavin E.H., 1999, Solid phase microextraction application in gas chromatography/olfactometry dilution analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1616-1618.

Deibler K.D., Lavin E.H., Linforth R.S.T., Taylor A.J. and Acree T.A., 2001, Verification of a mouth simulator by in vivo measurements. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1388-1393.

Deibler K.D., Llesca F.M., Lavin E.H. and Acree T.E., 2004, Calibration of gas

chromatography inlet splitting for gas chromatography olfactometry dilution analysis. *Flavour Frag. J.*, **19**, 518-521.

Diemair W. and Hala H., 1959, Beitrag zur Bildung von 2-Methyl-3-Hydroxypyron (Maltol), *Z. Lebensm. Unter. Forsch.*, 161-168.

Engel W., Bahr W. and Schieberle P., 1999, Solvent assisted flavour evaporation – a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *Eur. Food Res. Technol.*, **269**, 237-241.

Etschmann M.M.W., Bluemke W., and Sell D., 2002, Biotechnological production of 2-phenylethanol, *Appl. Microbiol. Biothenol.*, **59**, 1-8.

Granitto P. M., Biasioli F., Aprea E., Mott D., Furlanello C., Märk T. D. and Gasperi F., 2007, Rapid and non-destructive identification of strawberry cultivars by direct PTR-MS headspace analysis and data mining techniques, *Sensor. Actuat. B-Chemical*, **121**, 2, 379-385.

Grosch W. and Schieberle P., 1997, Flavor of cereal products – A review., *Cereal Chem.*, **74**, 91-97.

Hadiyanto H., Asselman A., van Straten G., Boom R.M., Esveld D.C. and van Boxtel A.J.B., 2007, Quality Prediction of bakery products in the initial phase of process design., *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **8**, 285-298.

Hasatani M., Harui H. and Itaya Y., 1992, Effect of drying on heat transfer of bread during baking in oven, *Drying Technol.*, **10**, 3, 623-639.

Hansel A, Jordan A, Holzinger R, Prazeller P, Vogel, W & Lindinger W, 1995, Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **149/150**, 609-619.

Hansen A. and Schieberle P., 2005, Generation of aroma compounds during sourdough fermentation: applied and fundamental aspects, *Trends Food Sci. Tech.*, **16**, 85-94.

Hazelwood L.A., Daran J-M., van Maris A.J.A., Pronk J.T. and Dickinson J.R., 2008, The Ehrlich pathway for fusel alcohol production: a century research on *Saccharomyces cerevisiae* metabolism, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2259-2266.

Hodge J.E., 1953, Dehydrated Foods Chemistry of browning reactions in model systems, *J. Agric. Food Chem.*, **1**, 928-943.

Ikeda, G., Nagai, H. and Sagara, Y., 2004, Development of Food Kansei Model and Its Application for Designing Tastes and Flavors of Green Tea Beverage. *Food Sci. Technol. Res.*, **10** (4), 396-404.

Ikeda, G., Tomizawa, A., Imayoshi, Y., Iwabuchi, H., Hinata, T. and Sagara, Y., 2006, Flavor design of sesame-flavored rassing using gas chromatography/olfactometry and food kansei model. *Food Sci. Technol. Res.*, **12**(4), 261-269.

Ivanka, Z., Vesselka, K., 2005, Identification of heat and mass transfer processes in bread during baking, *Therm. Sci.*, **9**, pp73-86.

Jordan A., Hansel A., Holzinger R. and Lindinger W., 1995, Acetonitrile and benzene in the breath of smokers and non-smokers investigated by proton-transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS), *J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **148**, L1-L3.

Lindinger W., Hansel A. and Jordan A., 1998, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS), *J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **173**, 191-241.

Maga J. A., 1978, Cereal volatiles, a review, *J. Agric. Food Chem.*, 175-178.

Mayr D., Märk T., Lindinger W., Brevard H. and Yeretzian C., 2003, Breath-by-breath analysis of banana aroma by proton transfer reaction mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, **223-224**, 743-756.

Mohd Jusoh Y.M., Chin N.L., Yusof Y.A. and Abdul Rahman R., 2009, Bread crust thickness measurement using digital imaging and L a b colour system., *J. Food Eng.*, **94**, 366-371.

Mondal A & Datta AK, 2008, Bread baking – a review., *J. Food Eng.*, **86**, 465-474.

Muriel, J., Wagner, T., Lucas, D. and Le Ray G., 2007, Trystram water transport in bread during baking. *Journal of Food Engineering*, **78**, 1167–1173.

Normand V., Avison S. and Parker A., 2004, Modeling the kinetics of flavour release. *Chem. Senses*, **29**, 235-245.

Pedreschi F., León J., Mery D., and Moyano P., 2006, Development of a computer vision system to measure the color of potato chips.. *Food Res, Intern.*, **39**, 1092-1098.

Purlis E. and Salvadori V.O., 2009, Bread baking as a moving boundary problem. Part 1: Mathematical modeling, *J. Food Eng.*, **91**, 428-433.

Roberts D. and Acree T.E., 1995, Simulation of Retronasal Aroma Using a Modified Headspace Technique: Investigating the Effects of Saliva, Temperature, Shearing, and Oil on Flavor Release. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2179-2186.

Sablani S.S., Marcotte M., Baik O.D., and Castaigne F., 1998, *LWT-Food Sci. Technol.*, **31**, 201–209.

Sagara Y, 2002, 食品感性工学のパラダイムと食嗜好センシング技術の動向, *Foods & Food Ingredients J. Jpn.*, **202**, 4-20.

Shibukawa S, Sugiyama K and Yano T, 1989, Effects of heat transfer by radiation and convection on browning of cookies at baking, *J. Food Sci.*, 54, 3, 621-624.

Schieberle P. and Grosch W., 1991, Potent odorants of the wheat bread crumb, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **192**, 130-135.

Schneider J., Bürger V. and Amold F., 1997, Methyl cyanide and hydrogen cyanide measurements in the lower stratosphere: Implication for methyl cyanide sources and sinks, *J. Geophy. Res.*, **102**, D21, 25501-25506.

Stevens S.S., 1958, Measurement and man, *Science*, **127**, 383-389.



Sugisawa H. and Edo H., 1964, Thermal polymerization of glucose, *Chem. Ind.*, 892-893.

Tanaka Y and Matsumoto H, 2009, ‘製パンの科学 ( I ) 製パンプロセスの科学’, 3rd, Ed, 光琳.

Therdthai N. and Zhou W., 2003, *Food Sci. Technol. Res.*, **9**, 219-226.

Touhara K, 2004, How do we sense scents? – Molecular basis for odorant discrimination by olfactory receptors, *Seibutsu Butsuri*, 44 (1), 26-31.

Van Ruth S.M., Roozen J.P. & Cozijnsen J.L., 1994, Comparison of dynamic headspace mouth model systems for flavour release from rehydrated bell pepper cuttings. In: Maarse H & van der Heij DG (ed) *Trends in Flavour Research*, pp59-64. Elsevier, Amsterdam, NL.

Vanin F.M., Lucas T., and Trystram G., 2009, *Trends Food Sci. Technol.*, **20**, 333-343.

VCF Volatile Compounds in Food : database / Nijssen, L.M.; Ingen-Visscher, C.A. van; Donders, J.J.H. [eds]. – Version 12.3 – Zeist (The Netherlands) : TNO Quality of Life, 1963-2010.

Wählby U. and Skjoldebrand C., 2002, Reheating characteristics of crust formed on buns and crust formation, *J. Food Eng.*, **53**, 177–184.

Yamada Y. and Preston K.R., 1994, Sponge-and-dough bread: effects of oxidants on

bread and oven rise properties of a Canadian red spring wheat patent flour, *Cereal Chem.*, **71**, 297-300.

Zanoni B., Peri C. and Bruno D., 1995, Modeling of browning kinetics of bread crust during baking, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **28**, 604-609.

Zanoni B., Pierucci S. and Peri C., 1994, Study of the bread baking process – II. Mathematical modeling, *J. Food Eng.*, **23**, 321-336.

Zhang J. and Datta A.K., 2006, Mathematical modeling of bread baking process, *J. Food Eng.*, **75**, 78-89.

Zheleva I. and Kambourova V., 2005, Identification of heat and mass transfer processes in bread during baking, *Therm. Sci.*, **9**, 2, 73-86.

荒木徹也、相良泰行、2008、食品凍結乾燥の基礎知識：凍結乾燥の原理と乾燥特性計測システム、冷凍、671-677.

池田岳朗、日置真由美、相良泰行、永井元、2001、茶飲料に対する消費者の嗜好性評価システムの開発、日本味と匂学会誌、**8**(2)、153-159.

王益幣、森嶋博、瀬尾康久、相良泰行、芋生憲 司、1992、食パンのレオロジに関する基礎的研究(第1報)～クラムの圧縮性と粘弾性係数～、農機誌、**54**(1)、73-80.

王益幣、森嶋博、瀬尾康久、相良泰行、芋生憲司、1992、食パンのレオロジに関する基礎的研究(第2報)～かたさおよび製パン条件の影響～農機誌、**54**(2)、

75-82.

王益幣、森嶋博、瀬尾康久、相良泰行、芋生憲司、1992、食パンのレオロジーに関する基礎的研究(第3報)～ローフの保存中における含水率変化及び測定条件が圧縮破壊特性に及ぼす影響～、農機誌、**54**(3)、69-76.

王益幣、森嶋博、瀬尾康久、相良泰行、芋生憲司、1992、食パンのレオロジーに関する基礎的研究(第4報)～クラムのクリープ試験と粘弾性モデル～、農機誌、**54**(4)、89-96.

呉計春、相良泰行、瀬尾康久、森嶋博、1996、食パンの焼成プロセスにおける熱及び物質移動特性、日食科工誌、43、10、1117-1123.

呉計春、相良泰行、瀬尾康久、森嶋博、1997、食パンの焼成プロセスにおける表面色変化の特性と予測法、日食科工誌、**44**(1)、31-37.

呉計春、森嶋博、瀬尾康久、相良泰行、2009、応力緩和試験と3要素粘弾性モデルによる食パンのレオロジー的評価、日食工誌、**43**(12)、1285-1292.

相良泰行、1998、最新の食嗜好計測・評価技術の動向、ジャパンフードサイエンス、**37**(3)、23-30.

相良泰行、2009、食感性工学のパラダイムと展望、日食科工誌、**56**(6)、309-316.

相良泰行、2009、味と香りの感性計測システム、日食科工誌、**56**(8)、429-443.

相良泰行、2009、食品の力学的物性とテクスチャーの感性計測法、日食科工誌、

56(10)、501-512.

佐藤秀美、畑江敬子、島田淳子、1992、食品のクラスト層形成および着色状態に及ぼすヒーターの放射特性の影響、日食科工誌、**39**(9)、784-789.

藤山諭吉、製パン理論と実際、1981、日本パン技術研究所、109.

森友彦、物性測定とテクスチャー、1996、食品と開発、**31**(2)、8-11.

## 謝 辞

### ・相良泰行名誉教授（食感性コミュニケーションズ）

相良先生には凍結乾燥コーヒーの研究の頃からご指導頂いており、本論文につきましても研究全般に亘り懇切にご指導頂きました。ご指導の合間、プライベートにおいても豊富なご体験に基づくお教を賜ることが出来ましたことは、今後の人生を歩むうえで大きな財産であると考えております。研究ではテーマ設定における着眼点、実験の推進と展開、得られた結果に対する考察など、研究者としての基礎的な部分を忍耐強くご指導頂きました。論文作成においても、論旨の構成から文言の使い方に到るまで、教えて頂き、多くのことを学ぶことが出来たと思います。振り返ると長い道のりを、手を引かれ、背中をつつかれながらご同道頂いた感がございます。これまでのご指導に深謝申し上げます。

### ・鍋谷浩志博士（独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所）

鍋谷博士には本論文の作成にあたり多大なるご助言・ご指導を頂きました。フライング気味に本論文へのご指導をお願いした際にも温かい言葉を頂戴致しました。特に論文を作成するなかで頂いた、本研究の意義など大局的な視点からの貴重なご意見はとても参考となりました。ここに御礼申し上げます。

### ・荒木徹也博士（東京大学大学院農学生命科学研究科）

荒木博士にはパンの研究に携わる前の、凍結乾燥コーヒーの頃から研究のご指導を頂きました。研究の方向性に悩んでいるときに、いつも懇切丁寧に相談に応じて下さいました。実験結果の解析方法や実験計画の策定に適切な助言を頂き、筋道の通った論文となりました。ここに御礼申し上げます。

- ・阿部啓子博士（東京大学大学院農学生命科学研究科）

阿部博士には本博士論文全般にわたり多大なご指導を頂きました。本研究の成果を異なる視点から評価し、おいしさとの関係性など、研究を更に深化させるうえで参考となるご助言を数多く頂きました。ここに御礼申し上げます。

- ・杉山純一博士(独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所)

杉山博士には本博士論文全般にわたり多大なるご指導を頂きました。表面色変化における本研究の成果を今後他に応用する可能性などについて、とても参考になるご助言を頂きました。ここに御礼申し上げます。

- ・斎藤幸恵博士（東京大学大学院農学生命科学研究科）

斎藤博士には本博士論文全般にわたり多大なご指導を頂きました。本研究の内容を詳細にご評価頂き、木材組織における加熱の影響との対比など、食パンとは異なる視点からのご助言はとても参考になりました。ここに御礼申し上げます。

- ・工藤兼一博士（北里大学獣医学部）

工藤博士には本論文の研究にご助言頂きました。特に着色特性曲線の 3 次元表示の手法に関してご教授頂きました。ここに御礼申し上げます。

- ・井上光知子氏（日清食品ホールディングス株式会社）

井上様には東京大学院にご在籍中、本論文に関する研究に共に携わって下さいました。特に着色特性曲線の 3 次元表示に関しては詳細に調査して頂きました。論文の修正を重ねてなかなか完成できなかったときにも常に前向きで、いろいろなアイデアをご提案頂きました。実験結果を前に共に頭を悩ませたことも良い思い出です。ここに御礼申し上げます。

・清水孝重博士（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）

清水博士には本論文に関する研究全般に温かいご助言を賜りました。本論文が完成出来たことは清水博士のサポートなしには有り得ないものです。ここに御礼申し上げます。

・田中清文博士（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）

田中博士には本論文に関わる研究全般に、ご助言・ご指導を頂きました。厳しくも温かい励ましに大いに力づけられました。ここに御礼申し上げます。

・岩渕久克博士（三栄源エフ・エフ・アイ株式会社）

岩渕博士には本論文に関わる研究にご助言・ご指導を頂きました。特に研究で用いた香気成分の分析技術の多くは、長年に亘るご指導により習得出来たものです。ここに御礼申し上げます。