

※本資料は、アメリカの消費者向けの食品製造者と小売業者から提供されたミックスナッツについて、Alpha MOS(フランス)にて分析した結果に基づくものです。

ナッツは、特に脂肪の酸化が起こりやすい多価不飽和脂肪が豊富です。おつまみのミックスナッツにおいて、各種ナッツは潜在的な酸敗に対する寄与度が異なります。したがって、これらのナッツのグローバルな官能的品質を監視するために、可能性のある酸敗の原因を同定することが重要です。

## 目的

製品に関する好ましくない異臭のクレームを消費者から受けた後、サンプルの提供元であるアメリカの製造者は、欠陥の原因を説明する必要性がありました。本アプリケーションノートは、6種類のナッツを含む5つのミックスナッツのグローバルな「においのプロファイル分析」について記載しています。分析はフラッシュGCノーズHERACLES(図1)によって行われ、その目的は、劣悪な品質に最も寄与しているナッツを同定することでした。

## フラッシュGCノーズ

HERACLESは、超高速GC技術に基づき、各々カラムにFIDが接続された極性の異なる2種類のショートカラム(微極性のDB-5と低/中極性のDB-1701)を内蔵しています。したがって、1回の分析によって2つのクロマトグラムが同時に得られ、化合物のより精度の高い同定が可能です。カラムの上流にあるTenax吸着管において注入された画分が濃縮され、より高い感度が得られます。

高速の昇温速度(最大20°C/秒)によって分析時間が短縮されることで、1分以内に結果が得られ、4分間隔の分析が可能です。

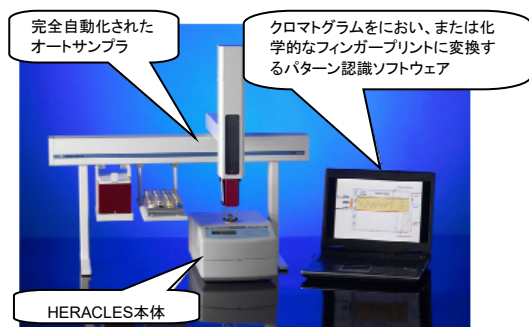


図1: 超高速GCベースのHERACLES

## AroChemBase: 化合物のスクリーニングと官能的特徴づけを行うための保持指標ライブラリ

AroChemBaseは、HERACLESのソフトウェアであるAlphaSoftのアドオンモジュールで、化合物名、化学式、CAS番号、分子量、Kovats Index、官能属性や関連する文献情報を含む化合物のライブラリから構成されています。

AroChemBaseを用いることで、HERACLESのクロマトグラムから化合物のスクリーニング、官能的特徴を知ることができます。

## ミックスナッツのにおいの分析

### サンプル

異なる官能的品質を持つ5つのサンプルをHERACLESで分析しました。ミックスナッツは、以下の種類で構成されています：

- ピーナッツ(重量%として58%)
- アーモンド(22%)
- カシューナッツ(9%)
- ブラジルナッツ(6%)
- ピーカンナッツ(3%)
- ヘーゼルナッツ(2%)



5つのサンプルは、あらかじめ製造元社内の官能パネルによって評価されていました(表1)。

表1: サンプル内容とその官能評価結果

サンプル	官能パネルによる評価		
	評価された品質	検出された異臭	異臭のするナッツの種類
G1	良品	なし	—
M2	中間品	わずかな酸敗臭	ピーナッツ
B3	不良品	酸敗臭	ピーナッツ、カシュー、ピーカン
B4	不良品	酸敗臭	ピーナッツ、カシュー、ピーカン
B5	不良品	わずかな酸敗臭	ピーナッツ



表2: 各種ナッツの脂肪酸組成(g/100g)<sup>1</sup>

脂肪酸組成(g/100g)	カシューナッツ	ヘーゼルナッツ	アーモンド	ピーナッツ	ピーカンナッツ	ブラジルナッツ
C16:0(飽和)	4.4	3.2	3.3	5.2	4.4	9.1
C18:0(飽和)	3.0	1.3	0.7	1.1	1.8	5.8
C18:1(1価不飽和)	26.8	46.3	33.4	24.0	43.7	24.2
C18:2(多価不飽和)	7.7	8.4	12.6	15.7	19.6	20.5
C18:3(多価不飽和9)	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	<0.1
全脂肪量	46.4	62.4	52.8	52.5	74.3	66.4

表3: 各種ナッツのトコフェロール組成(mg/100g)<sup>1</sup>

トコフェロール組成(mg/100g)	カシューナッツ	ヘーゼルナッツ	アーモンド	ピーナッツ	ピーカンナッツ	ブラジルナッツ
α-トコフェロール	0.9	15.3	26.0	7.8	1.3	5.7
β-トコフェロール	-	0.3	0.4	-	0.1	0.0
γ-トコフェロール	-	0.0	0.9	-	23.6	7.9
δ-トコフェロール	-	0.0	0.1	-	0.8	0.8

ナッツの化学組成と脂肪組成の詳細な情報が文献に掲載されていました(表2と表3)。この情報は各種ナッツの酸化の傾向を示していました:

- 不飽和脂肪酸は、飽和脂肪酸よりも酸化されやすい
- 一方、トコフェロールは、酸化から脂肪を保護することが知られており、 $\delta$ -、 $\gamma$ -トコフェロールは、 $\alpha$ -、 $\beta$ -トコフェロールよりも酸化からの保護能力が高い

脂肪組成と化学組成から、アーモンドやカシューナッツは、ピーカンナッツやヘーゼルナッツよりも酸敗の程度が低いと予想されました。しかし、これらの化学組成に関する情報は、製品の直接的かつ全体的な官能情報を与えるものではありません。

HERACLESで分析することによって、総合的な官能に関するプロファイリングと化学組成の双方の情報が得られます。

本試験において、大容量バイアル(100mL)の使用が、サンプルをカットする必要もなく、ナッツ全体の分析に適していました。また、より大量のサンプルをバイアルに封入することで、個体差による結果のばらつきを抑えることができ、サンプルを代表するデータが得られます。



図 2: ナッツの分析に使用した大容量バイアルと温度管理可能なペルチェ式トレイ

## 分析条件

表4: ミックスナッツのHERACLES分析条件(ヘッドスペース注入)

サンプル量	30g/100mLバイアル
インキュベーション条件	30°C、20分
サンプリング時間	24秒
インジェクタ温度	200°C
トラップ温度	40°C
プレパージ時間	5秒
トラップ脱離温度	250°C
トラップベークアウト時間	50秒
注入時間	3000ms
カラム温度プログラム	40°C(2s) to 270°C(2s)@5°C/秒
カラムヘッド圧	16psi
FID温度	280°C
データ取得時間	50秒
測定間隔	4分

## クロマトグラム

クロマトグラムを比較すると、ミックスナッツ間の揮発性化合物のプロファイルに顕著な差があることがわかりました(図3)。

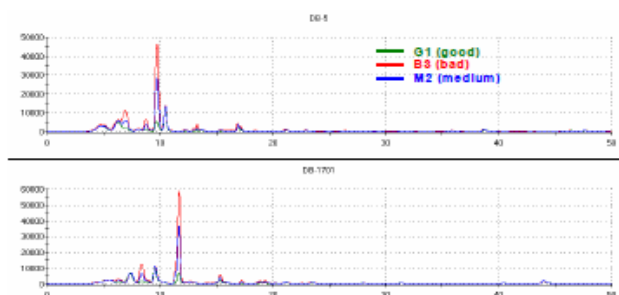


図3: 品質の異なる3種のミックスナッツのクロマトグラムの重ね合わせ

不良品(図3: 品質の異なる3種のミックスナッツのの赤)は、他の2種のサンプルよりもピーク強度が大きく、揮発性化合物を多く含むことがわかりました。含まれる揮発性化合物の特徴を知ることは、揮発性化合物の由来や欠陥となる原因の発見、説明に役立ちます。

### 揮発性化合物の特徴づけ

ミックスナッツのヘッドスペース中に検出される主な揮発性化合物の特質は、Kovats IndexとAroChemBaseライブラリを用いて調査しました。主な揮発性化合物のほとんどが、二次的な酸化化合物のアルデヒド、ケトンやアルカンであり、揮発性化合物の存在が酸化と強く関係していることを示すものでした。

表5: 保持指標に基づくミックスナッツに含まれる揮発性化合物の特徴

保持時間(秒)		Kovats Index		推定された化合物
DB5	DB1701	DB5	DB1701	
4.8	4.7	491	506	Pentane
6.3	7.4	630	722	2-butenal
6.9	8.4	667	765	Furfural
8.7	11.4	749	860	Pentanal/1-penten-3-one
9.7	11.7	786	877	2-pentenal
12.9	15.3	883	980	Hexanal
13.3	15.3	892	980	Heptanal
13.3	19.3	892	1085	Octanal

### においのマップ

製品のおいを全体的に比較するために、クロマトグラムに検出された全てのピークの面積値を用いて、主成分分析によるにおいのマップを作成しました(図4)。サンプルは、酸敗が関連する3つのにおいの品質に基づいて明確に識別されており、官能評価の結果とも相関のある結果を示しました。

次のステップとして、全体的な酸敗に主として寄与しているナッツを同定するために、ナッツの種類ごとに評価を行いました。

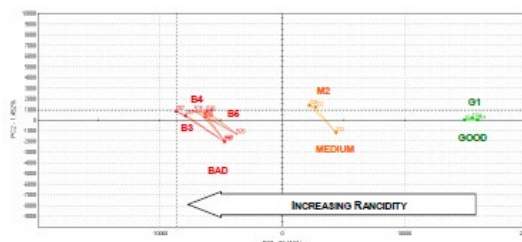


図4: ミックスナッツの主成分分析結果

### ナッツの種類ごとの分析

各々のミックスにおいて、ナッツを種類ごと(ピーナッツ、アーモンド、カシューナッツ、ブラジルナッツ、ヘーゼルナッツ、ピーカンナッツ)に分けました。次に、それぞれのナッツの種類をHERACLESで分析し、対応するミックスナッツのにおいのプロファイルと比較しました。分析は、ミックスサンプルを分析した時と同一の条件で行いました(表4)。

図5 は不良品B3のミックスとその中に含まれる各種ナッツのにおいのマップです。他の2つの不良品サンプル(B4, B5)と中間品サンプル(M2)についても、類似したにおいのマップが得られました。これらの結果から、不良品と中間品において、ミックスナッツに最も近いにおいのプロファイルを持つのは、ピーナッツであることがわかりました。

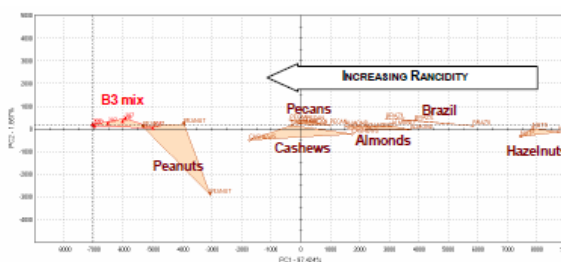


図5: B3ミックスと構成する各種ナッツの主成分分析

HERACLESのデータに基づいて、ブランクと各ミックスの距離、および同じブランクと分別された各種ナッツの距離を算出しました(図6)。ヘーゼルナッツの距離は非常に小さかったため、グラフには表示していません。

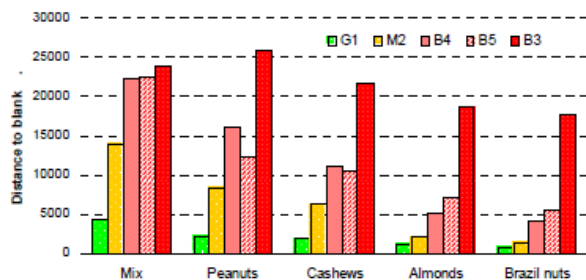


図6: ブランクと各ミックス、またはミックスに含まれる各種ナッツのにおいの距離

ピーナッツとカシューナッツが他のナッツよりも距離が大きく、脂肪の酸化や酸敗に関連する揮発性化合物の量が多いと考えられました。したがって、ピーナッツが不良品の異臭の主な原因であり、カシューナッツもミックスナッツの最終的なにおいに重大な影響を与えると推測されました。

良品であるG1は、揮発性化合物は他のサンプルよりも低濃度でしたが、ナッツ間の序列は他のサンプルと同一でした。この結果は、どのようなミックスナッツであっても、ナッツ間の酸化速度は一定であることを示していると言えるかもしれません。

## 結論

HERACLESによる全体的なにおいの分析は、ミックスナッツの酸敗臭の発生において、ピーナッツが最も重大な構成要素であることを示しました。実際、おつまみに含まれる5種類のナッツ間で、ピーナッツは最も多くの揮発性化合物を含有しています。さらに、ピーナッツの重量は、ミックスナッツの重量の約60%にも及ぶため、この組成成分の品質は注意深く、厳密に監視されなければなりません。

ピーカンナッツとカシューナッツもまた、酸敗臭に関連する化合物を比較的多く含みます。しかし、これらのナッツ、特にピーカンナッツは、ミックスナッツにおける割合が比較的低く、酸敗に対してそれほど重大な影響を及ぼしません。

ブラジルナッツ、アーモンドやヘーゼルナッツに関しては、揮発性化合物量が比較的少なく、ミックスナッツの全体的なにおいに、わずかな影響しか及ぼしません。

品質の異なるミックスにおいても、ナッツ間のおいの強度の序列は同様でした。この結果は、ナッツの種類ごとに、一定の速度で脂肪の酸化が起こることを示すものと思われます。

また、この結果は、脂肪酸とトコフェロールの含量やナッツの形状に依存した酸化の動態によって説明することができます。例えば、ブラジルナッツは、ピーナッツよりも多価不飽和脂肪酸を多く含みますが、酸化から脂肪を保護する $\gamma$ -トコフェロールを多く含むため、ピーナッツよりも酸化が進行しにくいと考えられます。さらに、ブラジルナッツはピーナッツよりも大きいので、ナッツの深層に含まれる脂肪は、酸化を進行させる因子である酸素や光に対して、ピーナッツよりも良く保護されていると考えられます。

全体的に、ミックスナッツの品質を保証するためには、ブレンドする前に各原料の品質管理を行うべきです。この品質管理は、ピーナッツとカシューナッツを優先的に行うべきですが、他の比率の低いナッツの分析もおおそかにすべきではないでしょう。

## 参考文献

- 1 Karleskind A.(1992) Manuel des Corps Gras – Lavoisier tech & Doc
- 2 USDA National Nutrient Database for Standard Reference - <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/>

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

2012年4月