

スパイスの香気成分の類似性について

三枝弘育・宮尾茂雄

Pattern Similarity of Flavour Components of Spices
Hiroyasu SAEGUSA, Shigeo MIYAO

Summary

Numerous scientific reports are now readily available for different methods for classification of hundreds of spices and their analysis of the spices used for the seasoning of food. However, pattern similarity of flavour components of spices are rarely reported.

This paper reports the calculation of pattern similarity of the flavour components of nine spices from the area of corresponding peaks of the gas chromatogram of each spices.

Pattern similarity ratio $S(A, B)$ between patterns $A(a_1, a_2, \dots, a_n)$ and $B(b_1, b_2, \dots, b_n)$ was accounted to be cosine of angle (θ) between vector OA and OB in n dimensional space.

The results obtained are follows: Pattern similarity ratio of the flavour components was 0.979 between allspice and redpepper, and between sage and laurel leaves, respectively, the highest among the nine spices; whereas the ratio was 0.383 between clove and redpepper, and 0.466 between thyme and redpepper, respectively, marking the lowest among them.

Cluster analysis were made on the basis of the obtained pattern similarity ratio by nearest neighbour method with the pattern similarity correlation coefficient.

The three distinct clusters of 1) allspice and redpepper, 2) sage, nutmeg, thyme, blackpepper, cinnamon and laurel leaves, and 3) clove were discriminated from one another.

現在、スパイスは多くの料理に使われているが、従来スパイスは薬草として、古代エジプトや漢の時代の中国で使われていたといわれている³⁾。

その後、薬用から食用としての利用度が高まるにつれ中世ヨーロッパでは、東洋の胡椒を求めて交易が盛んになった。

スパイスは飲食物の風味づけをするために副資材として用いる芳香性植物の一部で、嗜好的な香り、辛味、色を持つものの総称とされている³⁾が、何百種類もあるスパイスの中には香りのないものや辛くないものも含まれている。今日ではスパイスの分類方法として植物学上の分類⁴⁾や欧米式の分類さらに実用形態的別分類などさまざまな分類が行われている⁵⁾。

しかし、スパイスの香気成分の分析は多くの報告があるが^{3) 4) 6)}、スパイスの香気成分を分類した例は少ない。また、食品全般の香気についての

統計学的手法を用いた分析も積極的に行われている^{1) 2)}が、スパイスの香気成分については行われていない。

そこで著者らは、9種類のスパイスを用いて香りによるスパイス間の類似性を求め、さらにその相関からスパイスの識別を行ったので報告する。

実験方法

1. 実験材料

(1) スパイス

オールスパイス・トウガラシ・クローブ・シナモン・コショウ・セージ・ナツメグ・タイム・ローレルの9種類の香辛料を微粉末にしたものを使用した。

2. 香気成分の検出⁷⁾

醸造酢による香辛料の抽出度を測定するため

に、トウガラシ、オールスパイス、コショウ等を用いて、それぞれの単品42gを500ml容量の密閉容器に入れ、モルト醸造酢（酸度15%）をそれぞれ300ml入れ、30℃の恒温器中に14日間静置したものをヘッドスペースガスとしてTenax-GCカラムに捕集した。

その時の捕集量は、100ml/分で5分間行った。

3. ガスクロマトグラフ分析

装置：島津GC14-A型

充填剤：60~80メッシュのchromosorb WAWに浸漬させたPEG20-Mを用いた。

カラム：内径3φ×4mのガラスカラムを用いた。

キャリアーガス：窒素を用いた。流量は30ml/分で行った。

温度条件：70℃で5分間、その後4℃/分で170℃まで昇温させた。

検出器：FIDを使用した。

4. 類似率の計算方法^{2) 9)}

パターン類似率は各香りパターン（ヘッドスペースガス法によって検出された25種類のピーク面積の数値群のパターン）を醸造酢固有の香りパターンの二つを除いた23次元空間の位置ベクトルの芳香と考え、2つの香気の表す2つの位置ベクトルの作る角度（ θ ）の余弦を用いた。

すなわち、香りパターンA（ a_1, a_2, \dots, a_n ）とB（ b_1, b_2, \dots, b_n ）との間のパターン類似率S（A, B）は、

$$S(A, B) = \cos\theta = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n a_i b_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n a_i^2 \sum_{i=1}^n b_i^2}}$$

となる。

この結果2つのパターンが似ているほど1に近い数値となる。

さらにこのパターンの組合せ結果を相関係数としてクラスター分析を行い、識別を行った¹⁰⁾。

結果及び考察

1. 香辛料の抽出

醸造酢を用いて酢酸抽出を行なったところ、クロマトグラム上に25種のピークが検出でき、それらについて検討を加えた。No.3とNo.18のピークはそれぞれエチルアセテートと酢酸の香りピークであり、醸造酢固有の香りピークであった。

各スパイスの香りピークの面積からそれぞれのパターン類似率を求めたものを表1に示した。

最も類似率の高かった組み合わせは、オールスパイスとトウガラシ、セイジとローレルの間でそれぞれ0.979であった。次いで、タイムとローレルの間の0.974、セイジとナツメグの間の0.969と続いた。

また、類似率の最も低かった組み合わせは、クローブとトウガラシ間の0.383であり、次いでクローブとオールスパイスの間で0.466、タイムとトウガラシの間の0.654であった。また、各スパイス間の類似率の平均を見ると、概ね0.855~0.894の間にあったが、トウガラシとオールスパイス

表 1 各スパイスの類似率

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均	
	セイジ	クローブ	ナツメグ	タイム	オールスパイス	ブラックペッパー	シナモン	ローレル	トウガラシ		
1	セイジ	1.000	0.910	0.969	0.965	0.741	0.925	0.879	0.979	0.684	0.882
2	クローブ		1.000	0.885	0.883	0.466	0.785	0.661	0.838	0.383	0.726
3	ナツメグ			1.000	0.930	0.707	0.897	0.842	0.942	0.665	0.855
4	タイム				1.000	0.735	0.922	0.904	0.974	0.654	0.871
5	オールスパイス					1.000	0.855	0.912	0.802	0.979	0.775
6	ブラックペッパー						1.000	0.925	0.939	0.797	0.881
7	シナモン							1.000	0.941	0.871	0.867
8	ローレル								1.000	0.735	0.894
9	トウガラシ									1.000	0.721

及びクローブの平均の類似率はそれぞれ0.721, 0.745及び0.726と低い値であった。この3種類のスパイスの主な精油成分は、呈味性で辛味を示すオイゲノールであり、全体の70~90%を占めており^{3) 4) 6)}、他のスパイスの精油成分との違いによって類似性が低くなったものと推察された。他のスパイスの主な精油成分の内容を見ると、セイジはマイルドなカンフル様の香りのカンファーとシネオールがそれぞれ30%と15%含まれており、セイジと類似率の高かったローレルもシネオールを45%含んでいる^{3) 6)}。また、タイムはチモール40%, リナノール5%, シナモンはシナミックアルデヒドを75%含んでおり、これら精油成分による差異が類似率に影響を与えているのではないかと考えられた。しかし、ブラックペッパーはパイんとテレピン油様の香りを持つ α 型と乾木の香りがする β 型のピネンを37%, 他にリモネン25%, カリオフェリル19%を含有しており、ナツメグは α 及び β 型ピネンを80%近く含有して成分的に類似しているが、両者の類似率は0.897と低かった。このことは、これら精油成分のうち、テルペン系芳香成分(ピネン等)は、揮散や分解により香りは短時間のうちに変化してしまい⁴⁾、精油成分間の反応は極めて複雑な現象であり、微量な成分の微妙な反応で様々な香りが形成されてくることから^{4) 6)}、こうした変化が類似率に差異を生じさせる一因であると推察された。

次いで各スパイス間の識別を行うために、表1に示された各スパイス間の相関係数である類似率を用いてクラスター分析^{1) 2)}を行なった結果を図1に示した。

それぞれのスパイスは、オールスパイスとトウガラシのクラスターとセイジ、ナツメグ、タイム、ブラックペッパー、シナモン、ローレルの6種類の集合のクラスター及びクローブのクラスターの3つに識別された。

これは、クローブの精油含有量は16~17%であり、他のスパイスの精油含有量と比較して数倍の含有量であり、また精油成分の大半がオイゲノールで占めてられており^{3) 4)}、成分的に似ているオールスパイスとトウガラシとの間の類似率もそれぞれ0.383と0.466と低いことなど、これらの量的な差異がクローブを単独のクラスターとして識別したと推察された。

今後は、さらに主成分分析等の多変量解析を行い、どの香気ピークが香りの特徴を形成するかを検討し、精油成分と香気パターンとの関連を把握する必要があると思われる。

要 約

醸造酢によって抽出を行った9種類のスパイスの香気成分の類似性を求めたので報告する。

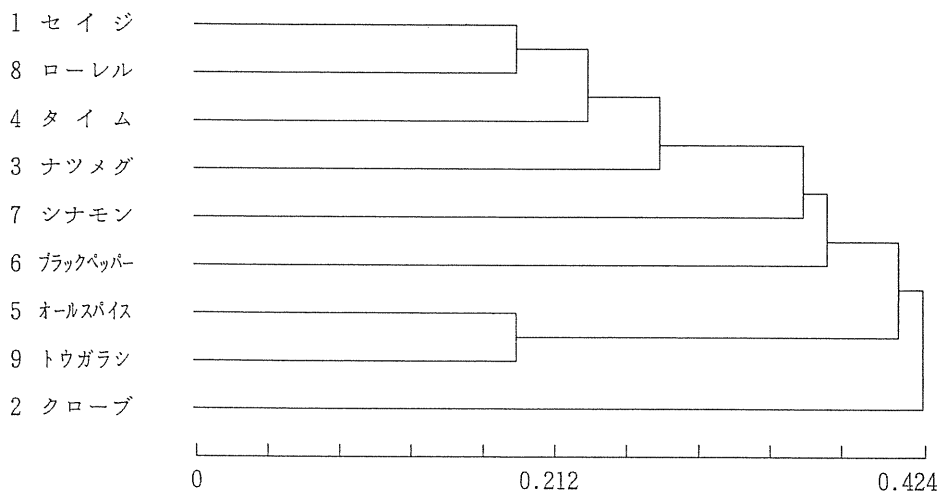


図 1 各スパイスのクラスター分類

- (1) 9種類のスパイス間の類似率を求めたところ最も類似率の高かったスパイスは、オールスパイスとトウガラシ、セイジとローレルの間でそれぞれ0.979であった。また、類似率の最も低かった組み合わせはクローブとトウガラシの0.383であった。次いで、クローブとオールスパイスの0.466、タイムとトウガラシの0.654であった。
- (2) 類似率をもとにクラスター分析を行った。オールスパイスとトウガラシのクラスターとセイジ、ナツメグ、タイム、ブラックペッパー、シナモン、ローレルのクラスター及びクローブのクラスターの3つに識別された。

引用文献

- 1) 下田満哉：日食工誌，38，260-267（1991）。
- 2) 小林彰夫：醸協，85，630-636（1990）。
- 3) 山崎春栄：スパイス入門（日本食糧新聞社，東京）（1986）。
- 4) 湯上 進・木村雄吉：食の科学，13，33-43（1973）。
- 5) 松倉十一：食の科学，13，53-61（1973）。
- 6) 武政三男：月刊フードケミカル，57-65，5（1991）。
- 7) 金子勝芳・今井 徹・片山 修：日食工誌，27，407-410（1980）。
- 8) 田村真八郎・大沢文江：栄養と食糧，22，494-496（1969）。
- 9) A.KOBAYASI：Modern Methods of Plant Analysis Edited by H. F. Linskens and J. F. Jackson (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg), p.37 (1991)。
- 10) 本多正久・島田一明：経営のための多変量解析法（産業能率大学出版部，東京），p.154（1986）。