

# 揮発性成分データの PLS 回帰分析に基づく辛子明太子の香りの官能評価スコアの予測

菊池佑美佳<sup>1)</sup>・南 育子<sup>2)</sup>・中島 和洋<sup>3)</sup>・渡部 朗子<sup>3)</sup>・石川 洋哉<sup>1), 2)</sup>

<sup>1)</sup>福岡女子大学大学院人間環境科学研究科

<sup>2)</sup>福岡女子大学国際文理学部

<sup>3)</sup>株式会社ふくや

Prediction of sensory evaluation score of Karashi-Mentaiko with the PLS regression analysis on its volatile profile

Yumika KIKUCHI<sup>1)</sup>, Ikuko MINAMI<sup>2)</sup>, Kazuhiro NAKASHIMA<sup>3)</sup>, Akiko WATABE<sup>3)</sup> and Hiroya ISHIKAWA<sup>1), 2)</sup>

<sup>1)</sup> Graduate School of Health and Environmental Sciences, Fukuoka Women's University

1-1-1 Kasumigaoka, Higashi-ku Fukuoka 813-8529, JAPAN

<sup>2)</sup> International College of Arts and Sciences, Fukuoka Women's University

1-1-1 Kasumigaoka, Higashi-ku Fukuoka 813-8529, JAPAN

<sup>3)</sup> FUKUYA Co., Ltd. 2-14-28 Syaryo, Higashi-ku Fukuoka 812-0068, JAPAN

(平成30年1月10日受理)

## 緒 言

食品の製造現場において、製品の香りは人の官能評価によって判断されるケースがほとんどである。製品に異臭が感じられた場合など、特定のケースではガスクロマトグラフィー—質量分析法 (GC-MS) による揮発性成分分析に供されることになるが、日常的な品質評価は人の官能評価に委ねられる。官能評価は、専門の評価者 (パネラー) に委ねるのが理想であるが、通常は製造現場の品質管理担当者が実施するケースがほとんどであるため、においに対する感受性の個人差が問題となるだけでなく、各評価者の気分・体調等に左右される危険性も高い。したがって、製品の香り評価において、官能評価に変わる客観性の高い簡易・迅速な香りの評価法が求められている。

一般的に、食品の香り分析には上記の GC-MS が用いられる。GC-MS では、食品の特徴香気成分あるいは異臭関連成分の同定・定量などを行うことができ、におい嗅ぎポートを装備したにおい嗅ぎ GC-MS (sniffing GC-MS) システムでは、対象となるにおい成分の質・強度を評価することも出来る。しかしながら、GC-MS では通常1回の測定に数十分～数時間を要することから、多検体を短

時間で評価することが出来ず、食品製造現場でリアルタイムに製品の香り評価を行うことは難しい。

近年開発された Alpha M.O.S. Japan 社製の超高速 GC システムでは、一検体当たりの測定時間が3分間程度と極めて短く、多検体試料の分析が可能となっている。これにより、同一検体の複数回測定によるクロマトデータの統計学的扱いが可能となり、本システムに装備された Alpha Soft ではクロマトデータの主成分分析等を行うことが出来る<sup>1)</sup>。この主成分分析を用いると、揮発性成分データに基づいて、自社製品と他社製品をにおい・香りに基づいて差別化することが可能である。すなわち、客観的品質指標により自社製品をアピールすることが出来る。また、本システムでは並列に配した2カラムでの同時分析を行うことにより、成分ごとに2種の保持指標 (RI 値) を同時取得可能であり、この RI 値により化合物の推定も可能である<sup>1)</sup>。

本システムは、上記のように短時間での分析が可能であるため、食品現場での品質評価に極めて有用性が高い。また、本システムの興味深い特長の一つに、揮発性成分データに基づく partial least squares (PLS) 回帰分析が可能となる点が挙げられる。PLS 回帰分析は、取得したデータに基づいて他の指標を推定する統計学的手法の一

つである<sup>2),3)</sup>。PLS 回帰分析により、揮発性成分のクロマトデータと官能評価データを関連付ける評価モデル(回帰式)を作成することができれば、官能評価を実際に実施すること無く、GC 分析を行うだけで官能評価スコアを予測することが可能になる<sup>4)</sup>。すなわち、食品製造の現場で、超高速 GC による分析を行えば、数分以内に官能評価の推定値を得ることも理論的には可能である。

そこで、本研究では辛子明太子を試料として、超高速 GC システムでの揮発性成分の分析を行うとともに、試料の官能評価を実施し、PLS 解析を行うことにより、揮発性成分データ(クロマトグラムデータ)と官能評価スコアに基づいた回帰モデルの作成とその有用性の検証を試みた。

## 実験方法

### 1. 実験材料及び試料の官能評価

実験材料として、株式会社ふくやで作製された辛子明太子を使用した。PLS 回帰分析用(検量線作成用)の辛子明太子は、同一日に調製されたサンプルを用いた(表1)。実験では、常法により作製した辛子明太子の他、アスコルビン酸を0.5%濃度で添加したものをを用い、各サンプルにおいて、10°Cで0, 30, 60日間保存したものを評価した(表1, サンプルA~E)。なお、アスコルビン酸無添加条件での60日間保存サンプルは、腐敗により評価の対象外とした。

PLS 回帰分析の妥当性確認のために、上記と同一ロットで作製した辛子明太子および、別ロットで作製した計4サンプル(サンプルF~I)の評価を行った。

サンプルの官能評価は、辛子明太子のにおい評価に熟練した株式会社ふくや品質保証課の担当者2~6名で行った。評価は10点満点で行い、官能評価スコアを平均値で示した。

### 2. 揮発性成分の超高速 GC 分析

試料3.0 gを20 mL容バイアルに秤取した後、超高速 GC (Alpha M.O.S. Japan 社製 Heracles II) に供した。分析は、バイアル中の試料のヘッドスペースガスを、装置付属オートサンプラーシリンジにより5.0 mL採取し、超

高速 GC に直接注入することにより行った。なお、分析条件は以下の通りであり、得られた GC データの解析(PLS 回帰分析)等は、全て Alpha Soft (ver. 14.5, Alpha M.O.S. 社製) により行った。

#### 超高速 GC 測定条件

カラム：① MXT-5 (10 m × 0.18 mm, 膜厚 0.40 μm),  
RESTEK 社製

② MXT-WAX (10 m × 0.18 mm, 膜厚 0.40 μm), RESTEK 社製

カラム温度：40°Cで10 s 保持後、250°Cまで1.5°C/s で昇温、250°Cで60 s 保持

## 結果および考察

### 1. 超高速 GC による辛子明太子の揮発性分析

図1に保存期間0日の辛子明太子サンプルAの超高速 GC による揮発性成分のヘッドスペースガス分析結果のクロマトグラムを示した。微極性の MXT-5カラムによる分析では64ピークが検出され、高極性の MXT-WAX カラムでは86ピークが検出された。図2に保存期間30日の辛子明太子サンプルBの超高速 GC による分析結果のクロマトグラムを示した。MXT-5カラムによる分析では66ピークが検出され、MXT-WAX カラムでは64ピークが検

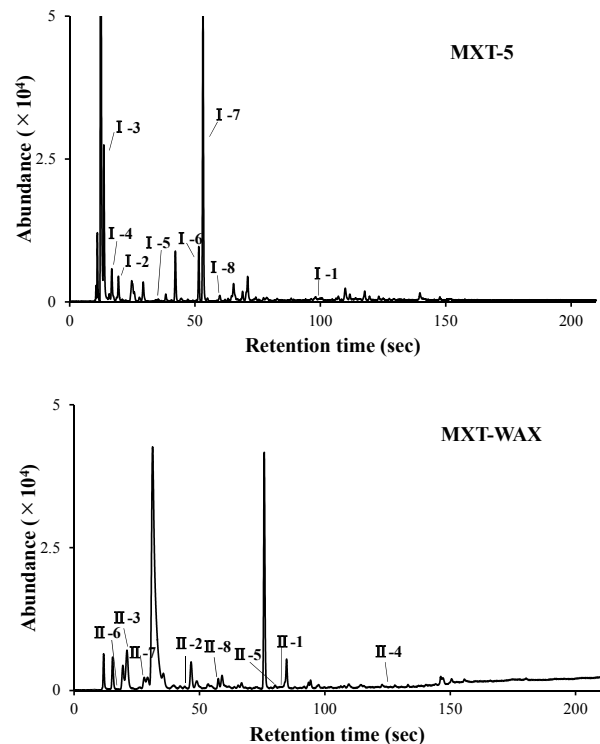


図1 保存期間0日の辛子明太子サンプルAのクロマトグラム

表1 辛子明太子サンプル

Sample No.	Ascorbic acid	Storage period (day)	Sensory Score
A	-	0	7.85
B	-	30	3.85
C	+	0	2.57
D	+	30	1.85
E	+	60	0.92

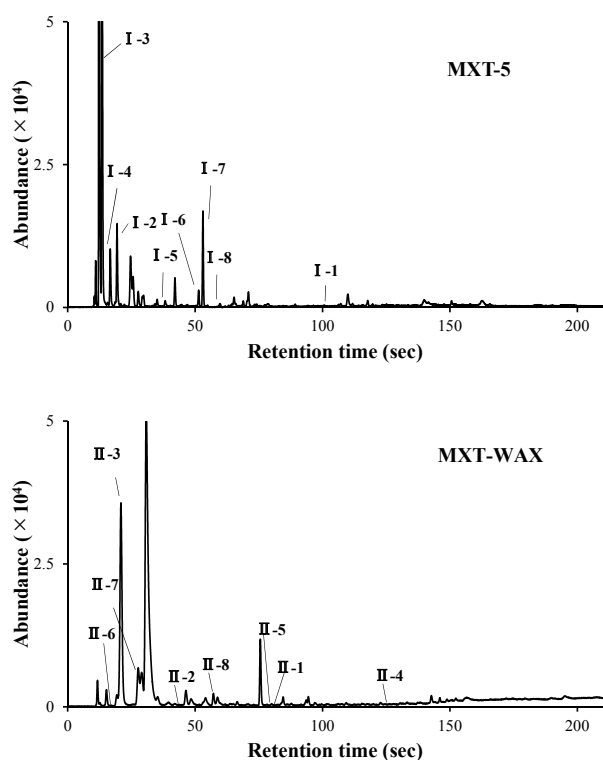


図2 保存期間30日の辛子明太子サンプルBのクロマトグラム

出された。保存期間0日と30日のサンプルでは、検出されたピーク数はほぼ同程度であったが、両者のピークの大きさを比較すると、保存により面積が増大しているピークや、減少しているピークが多数確認された。本実験では、保存時の揮発性成分の変化挙動が観察しやすいように、保存温度を実際の製品の冷蔵保存温度よりも高い10°Cに設定している。そのため、30日間の保存によっても揮発性成分の生成・分解挙動が明確に現れる結果となった。また表1(サンプルA・B)に示したように、人による官能評価のスコアも30日間の保存によって7.85から3.85に大きく変化(減少)することが確認されている。これらの結果から、保存により増加あるいは減少した揮発性成分が、官能評価スコアに大きく影響を与えていることが示唆された。

続いて、超高速GCで検出された辛子明太子の揮発性成分の全ピークを対象として、人による官能評価スコアに対して高い相関を示すGCピーク(揮発性成分)のスクリーニングを行った。相関係数の算出にはGCのピーク面積を官能評価スコアに対してプロットし、ピークごとに回帰直線を求める必要があるが、本研究で使用したAlpha Softは、各ピークの官能評価スコアに対する相関係数を自動的に算出することが出来る。本研究では、Alpha Softでの解析により官能評価スコアに対して0.7以上の相関係数を示すピークをスクリーニングした(表

表2 辛子明太子揮発性成分のピーク面積と官能評価値の相関係数

Peak No.	correlation coefficient (r)
I-1	+0.922
I-2	-0.811
I-3	-0.773
I-4	-0.760
I-5	-0.714
I-6	+0.712
I-7	+0.709
I-8	+0.707
II-1	-0.878
II-2	+0.807
II-3	-0.798
II-4	-0.760
II-5	+0.753
II-6	-0.745
II-7	-0.719
II-8	-0.709

2)。表に示したように、相関係数0.7以上を示すピークとして、MXT-5カラムおよびMXT-WAXカラムでそれぞれ8ピーク、計16ピークが確認された。表2では、相関係数の高いピークから順にI-1~8(MXT-5)、II-1~8(MXT-WAX)とナンバリングし、官能評価スコアとの正・負の相関関係は相関係数の値に+、-を付して示した。なお、図1・2のクロマトグラム上において、ピークI-1~8およびII-1~8の位置をそれぞれ記している。これら16ピークは、辛子明太子の官能特性に大きな影響を与えている可能性が高いことが示唆された。続いて、スクリーニングされたピークI-1~8およびII-1~8の辛子明太子サンプルごとのピーク面積値をそれぞれ確認した(表3・4)。その結果、ピークI-3は16ピークの中でも比較的ピーク面積が大きく、その変化量も大きいことが判明した。ピークI-3のピーク面積値と官能評価スコアと

表3 ピークI-1~8のリテンションタイムと各辛子明太子サンプルにおけるピーク面積値

Peak No.	RT	Sample No.				
		A	B	C	D	E
I-1	100.2	104.6	118.9	90.7	123.2	32.5
I-2	19.4	2408.3	6178.6	5256.7	16826.2	19261.5
I-3	13.6	9674.5	32555.2	13748.9	50035.0	59109.8
I-4	16.7	2792.2	4575.1	6304.0	10902.4	11553.7
I-5	35.4	177.6	494.7	530.5	555.9	644.1
I-6	51.4	4248.9	1240.4	4224.8	1079.1	733.9
I-7	53.1	25461.9	6919.6	25079.8	6043.1	4063.8
I-8	59.8	676.5	451.9	695.3	437.9	446.3

表4 ピークII-1~8のリテンションタイムと各辛子明太子サンプルにおけるピーク面積値

Peak No.	RT	Sample No.				
		A	B	C	D	E
II-1	82.4	46.3	69.3	70.3	73.0	70.7
II-2	43.9	278.9	43.8	179.2	70.2	41.8
II-3	20.97	5389.0	31885.4	11778.2	54574.2	64611.3
II-4	124.41	17.6	87.1	18.5	74.1	103.6
II-5	80.09	332.6	208.2	432.8	200.7	195.5
II-6	17.08	23.5	34.5	59.1	184.9	324.1
II-7	27.69	909.8	3157.0	2585.5	10307.5	11810.0
II-8	57.3	983.0	1257.0	1120.3	2685.6	3590.9

の回帰直線を確認した結果(図3), 5サンプル中で1サンプルのみが直線から外れているため相関係数は-0.7程度となっているが, 残り4サンプルの相関性は極めて高いことが判明した。ピークI-3は保存中に増加傾向を示すピークであり, その変化量も極めて大きい。本超高速GCでは, 各ピーク(揮発性成分)のにおい特性(質・強度)は評価出来ないため, ピークI-3が官能特性にどの程度影響を及ぼしているのかを見積もることは出来ないが, このピークI-3に該当する揮発性成分の増加が辛子明太子の香りの品質劣化に影響を与えている可能性が示唆された。ピークI-3はGCでの確認が容易なピークであることから, 辛子明太子の官能特性の予測指標となり得る可能性が高いため, 今後, におい嗅ぎGC-MSを使用して, ピークI-3の同定とにおい評価を行い, 官能特性との関係を詳細に検討する。

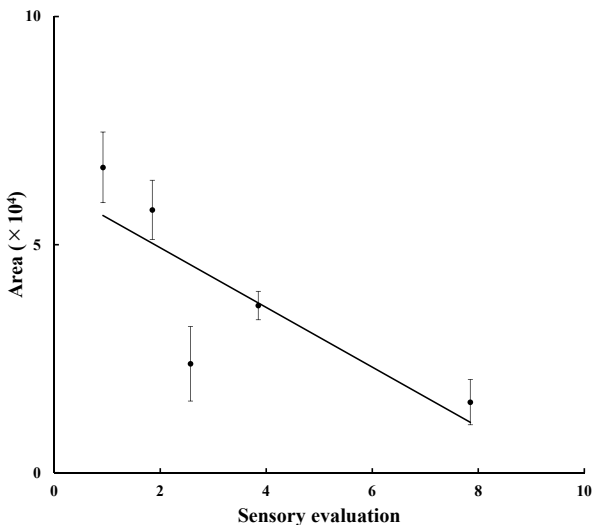


図3 ピークI-3のピーク面積値と官能評価値の回帰直線

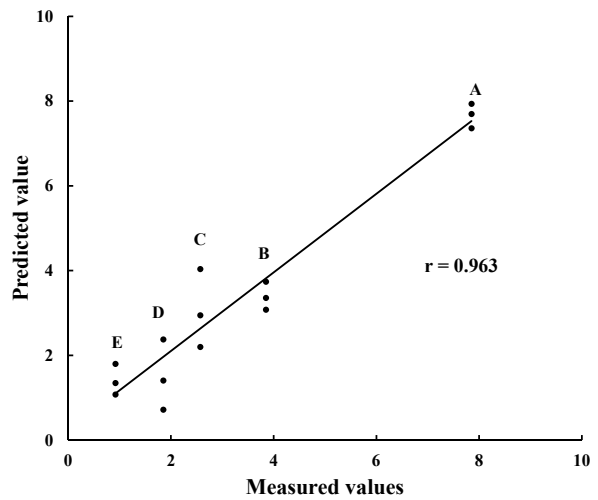


図4 辛子明太子サンプルの官能評価実測値と予測値の回帰モデル

表5 辛子明太子サンプルの官能評価実測値と予測値

Sample No.	Sensory score	
	Measured values	Predicted value
F <sup>a</sup>	6.78	6.29 ± 0.70
G <sup>a</sup>	4.57	4.59 ± 0.11
H <sup>b</sup>	5.00	7.81 ± 0.32
I <sup>b</sup>	5.87	6.18 ± 0.98

<sup>a</sup>: A~Eと同一のロット, <sup>b</sup>: A~Eと異なるロット

## 2. PLS 回帰分析による官能評価スコアの予測

上記の16ピークの面積値と実測の官能評価スコアを用いて, PLS回帰分析を行った結果, 揮発性成分データに基づいた香りの官能評価スコア予測が可能な回帰直線( $r=0.963$ )が得られた(図4)。本回帰直線の有効性を確認するために, 辛子明太子4サンプル(サンプルF~I)を対象として香りの官能評価スコアの予測を試みた。その結果を表5に示す。回帰直線作成に用いた辛子明太子と同一ロットの辛子明太子(サンプルF, G)の予測値は実測値に極めて近かった。一方, 別ロットの辛子明太子(サンプルH, I)の予測値は, 同一ロットのサンプルほど実測値に近い値ではなかったが, 同レベルの値が算出されることが確認された。

以上の結果から, PLS回帰分析により, 実際に人が官能評価を行うこと無く, 官能評価スコアの予測が可能であることが示唆された。今後, PLS回帰分析の対象とする辛子明太子の数を増やし, 回帰直線の精度を高めていくことにより, 辛子明太子の品質評価に極めて有用な予測式の確立が可能になると考えられる。本手法により, 辛子明太子の製造現場で迅速且つ客観的な香りの品質評価が可能になると期待される。

## 要 約

本研究では、辛子明太子を試料として、超高速 GC により得られた揮発性成分データと実測の官能評価スコアとの PLS 回帰分析による、揮発性成分データに基づく官能評価スコア予測を試みた。辛子明太子揮発性成分の全 GC ピーク（揮発性成分）の面積値を対象として、人による官能評価スコアに対して高い相関を示すピークをスクリーニングした。得られたピーク的面積値と実測の官能評価スコアを用いて、PLS 回帰分析を行ったところ、揮発性成分データに基づいた官能評価スコア予測が可能な回帰直線を得た。本回帰直線の有効性を確認するために、辛子明太子サンプルを対象として官能評価スコアの予測を試みたところ、実測値に近い予測値が算出された。以上から、超高速 GC 分析を行うことにより、実際に人が官能評価を行うこと無く、官能評価スコアの予測が可能であることが示唆された。

## Summary

In this study, a prediction of sensory evaluation scores was examined from volatile component data, by PLS regression analysis of the volatile component data obtained by ultra-high-speed GC and

measured sensory evaluation scores of karashi-mentaiko. The whole GC peak areas of volatile components of karashi-mentaiko were screened which indicated a high correlation with the sensory evaluation scores by raters. As a result of PLS regression analysis using the correlated peak areas and the measured sensory evaluation scores, a regression line was obtained which enabled a prediction of the sensory evaluation scores based on the volatile component data. Predicted sensory evaluation scores close to the measured scores were calculated by this regression line. The results suggested that sensory evaluation scores can be predicted by the ultra-high-speed GC analysis without sensory evaluations by raters.

## 引用文献

- 1) 吉田浩一, 「原材料・最終製品の臭気クレーム毎にみたにのいの原因分析/評価マニュアル」, 技術情報協会, 82-86 (2012).
- 2) H. Martens and T. Naes, *Multivariate calibration.*, Wiley, London, (1989).
- 3) S. de Jong, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **18**, 251-263 (1993).
- 4) P. Jonsson, J. Gullberg, A. Nordström, M. Kusano, M. Kowalczyk, M. Sjöström and T. Moritz, *Anal. Chem.*, **76**, 1738-1745 (2004).