

ノート

焙焼チコリーの香気成分

川 端 省 三, 出 来 三 男*

1 緒 言

タンポポ科の植物であるチコリー(*Chicory; cichorium intybus*)の根を焙焼したものは風味がコーヒーによく似ており、コーヒー代用物として增量剤あるいは直接飲用に古くから使用してきた。関税率表上はコーヒー及びコーヒーエキスは第 09.01 号と第 09.02 号に分類されており両者の税率は異っている。焙焼したチコリー粉末は形状がコーヒー粉末によく似ており、外観からこれらを区別するのは困難である。さらに、コーヒーを含有するコーヒー代用物が第 09.01 号に分類されることからコーヒー代用物とコーヒーの鑑別が必要とされる。

チコリーとコーヒーを鑑別する方法としてはイヌリンテスト¹⁾による方法、あるいは、チコリーを加えたコーヒーの含有量をクロロゲン酸を定量することによって決定する方法²⁾などがある。

著者らは食品類を鑑別する一つの手段としてその食品に特有な微量成分や香気成分による方法を検討してきたが^{3)~8)} 培焼チコリーとコーヒーを区別する場合にもその香気成分による方法が有効と考えられる。

コーヒーの香気成分については多くの研究がなされており、コーヒーフレーバーに寄与している多数の化合物が分離同定されている。^{9),10)}しかし、焙焼チコリーの香気成分に関する報告は見当らない。ここでは、焙焼チコリーを水蒸気蒸留してその留出液から香気成分を分取し、ガスクロマトグラフィー(以下 GC と略記)及びガスクロマトグラフィーを直結した質量分析計(以下 GC-MS と略記)によって香気成分を分離同定し、チコリーの香気に寄与している物質とコーヒーフレーバーに含まれる物質との相異について考察した。

2 実験方法

2・1 試料

実験に使用した試料は、フランス産の焙焼したチコリー粉末である。

2・2 GCの条件

装置:島津 GC-5APF, FID 検知器
OV-101 (2%) (Chromosorb GAW, 80~100 メッシュ)をカラム充てん剤としたガラスカラム (2m × 3mm)を用い、カラム温度は 190~300 又は 50~250, 5 /min とし、キャリヤーガスは He(60ml/min), 注入口温度は 300 とした。

2・3 GC-MSの条件

装置:島津 LKB-9000, GC-MSPAC300。
測定はイオン化電圧 70eV, イオン電流 60 μA, 加速電圧 3.5KV, イオン源温度 300 で行い, GC の条件は 2.2 とほぼ同じ条件で行った。

2・4 香気成分の捕集

焙焼チコリー約 300g を三ツ口フラスコにとり, N₂ガスを流しながら常圧で水蒸気蒸留し留出液約 2l を捕集した。同時に、蒸留中に凝集しないヘッドスペース成分を N₂ガスと共に 2, 4-ジニトロフェルヒドラジンの 2N 塩酸飽和溶液に導き、カルボニル成分を 2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン(以下 2, 4-DNPH と略記)として吸収させ捕集した。

留出液は食塩を飽和させて塩折したのち、分液ろ斗を用いてジクロロメタンで香気成分を抽出した。

ジクロロメタン抽出液に 5% NaHCO₃ 溶液 100ml を加えて振とうし酸性物質を抽出した。この抽出液に塩酸を加えて酸性としたのち、ジクロロメタンを用いて再び振とう抽出し、有機酸などの酸性物質を含む画分とした。

一方、5% NaHCO₃ で抽出した残りのジクロロメタン抽出液は、2N 塩酸 100ml を加えて振とうし塩基性物質を塩酸溶液に吸収させた。この塩酸溶液を分取し、1N NaOH 溶液を加えてアルカリ性とし、ジクロロメタンで振とう抽出して抽出液を塩基性画分とした。

塩酸処理後のジクロロメタン溶液に 1N NaOH 溶液 100ml を加えて振とうしフェノール性物質をアルカリ液に転溶させた。このアルカリ溶液を分取し、塩酸を加えて酸性としたのちジクロロメタンで振とう抽出して、この抽出液をフェノール性物質の画分とした。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

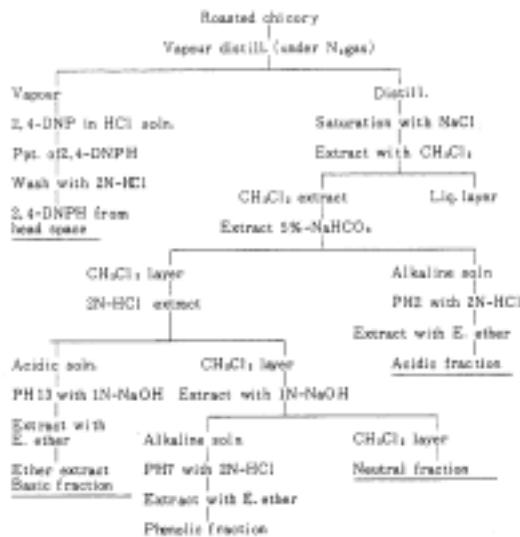


Fig.1 Procedure for extraction

フェノール性物質を分別した残りのジクロロメタン溶液を中性物質の画分とした。分別抽出法の概略をFig.1に示した。

3 結果及び考察

3・1 2,4-DNPHの分離同定

チコリーの水蒸気蒸留によって生成するヘッドスペースガスは糖質の焦臭に似た香気を示す。このヘッドスペースから得られたカルボニル成分の2,4-DNPHをクロ

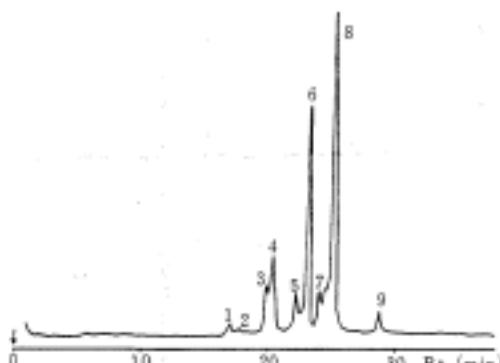


Fig.2 Gas chromatogram of 2,4-DNPH from head space Column: OV-101(2%), glass column 2mx5mm, column temperature: 190-300, 5 /min, FID, He:60ml/min.
 peak1:methanal, peak3 and 4:ethanal
 peak5:propanal, peak6:butanal
 peak8:pentanal, peak9:furfural

ロホルムに溶解し、これを直接GCによって分離するとFig.2に示したように数個のピークが検出される。これらの各ピーク成分はGC-MSによる分子イオン及び開裂イオンなどから、それぞれmethanal, ethanal, propanal, butanal, pentanal及びfurfuralの2,4-DNPHと同定した。

Peak3はPeak4と同じ分子イオンm/e224を与え、開裂イオンからethanal-2,4-DNPHと同定したが、この両ピークはethanal-2,4-DNPHの構造異性体と考えられる。⁶⁾

ヘッドスペース成分のカルボニル化合物のなかでは、Fig.2のガスクロマトグラムのピーク強度からわかるようにpentanalが主成分をなしており、ついでbutanal, ethanalが主な成分である。このほかmethanal, furfuralも比較的顕著に現われている。コーヒーフレーバーにみられるイソブタナール類⁹⁾は確認できなかった。これらのアルデヒド類がチコリーの焦臭にかなり寄与していることはヘッドスペースガスを2,4-DNPに吸収させたあとの香気にほとんど焦臭がないことからも推定される。

3・2 中性物質の分離確認

中性画分は特有の芳香を示しているが、炭水化物に富む食品の焙焼物にみられる特徴的な焦臭は比較的弱い。この画分をGCによって分離すると、Fig.3に示したように多数の成分が検出される。各ピークについてGC-MSにより成分の同定を行った。

Peak7はこの画分の主要成分である。Fig.4に示すように、その質量スペクトルはm/e120(M⁺)に強い分子イオンピークが現われ、m/e105(M⁺-15)の基準ピーク、m/e77(C₆H₅⁺), m/e51(C₄H₃⁺), m/e43の開裂イオンが観測されること、及びGCの保持時間が標準のacetophenoneと一致することからacetophenoneと同定した。

Peak 5はPeak 7につぐ多量成分である。その質量スペクトル(Fig.3)及びGCの保持時間は標準のxyleneと一致する。

Peak 3の質量スペクトルはm/e96(M⁺), m/e95(M⁺-1)からアルデヒドと考えられ、m/e60(M⁺-CHO), シクロプロペニルイオン(m/e39, C₃H₃⁺)などの開裂イオンからfurfuralと同定した。

Peak1, 4, 6, 8, 9, 12, 15及び16はそれぞれtoluene, furfuryl alcohol, acetyl furan, methyl furfural, methyl styrene, benzothiazol, methoxybenzothiazole, methylthiobenzothiazoleと同定した。これらの質量スペクトルはいずれも分子イオンを明瞭に示し、各フラグメントイオンは文献に示されている開裂イオン

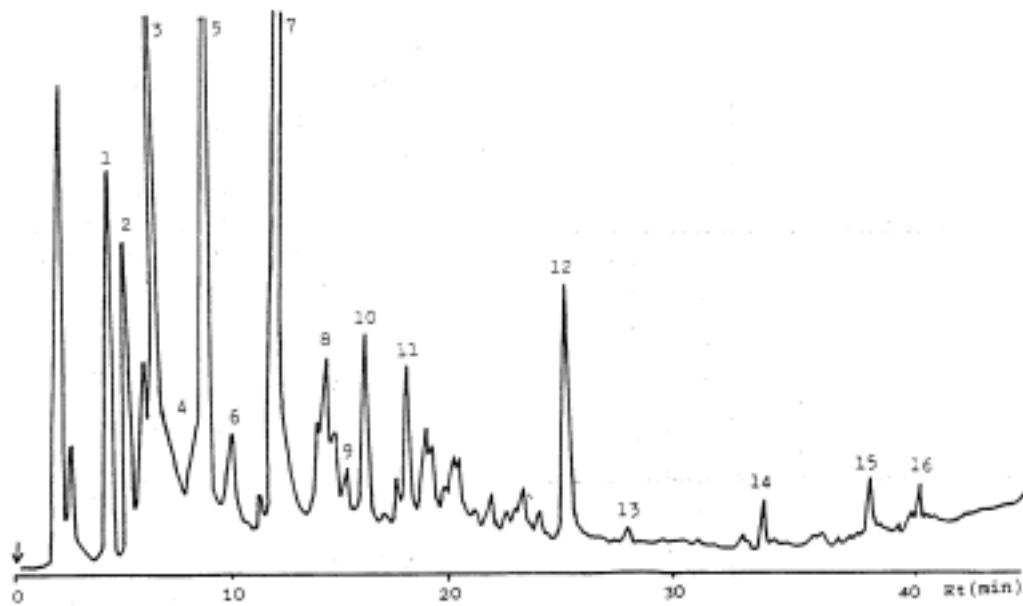


Fig. 3 Gas chromatogram of neutral fraction Column: OV - 101(2%) glass column 2mx5mm, column temperature:50 - 250 ,5 /min, FID He:60ml/min.

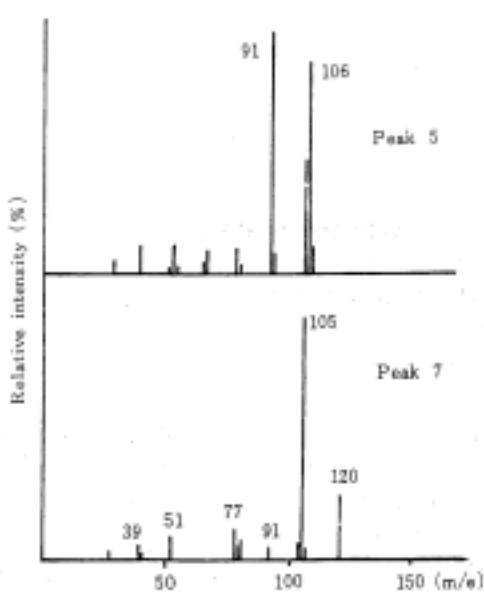


Fig. 4 Mass spectra of peak 5 and 7 in neutral fraction. Peak numbers are same as cited in Fig.3.

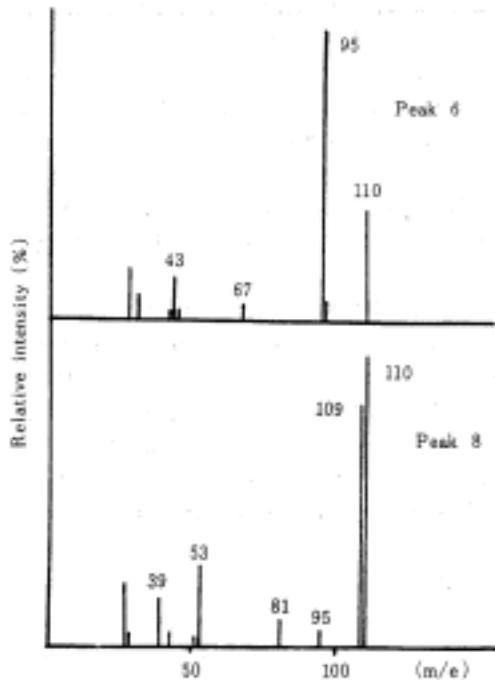


Fig. 5 Mass spectra of peak 6 and 8 in neutral fraction. Peak numbers are same as cited in Fig.3.

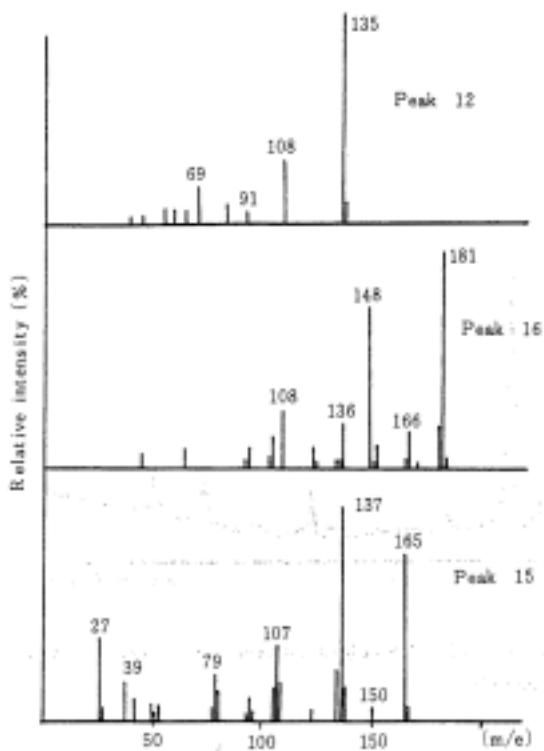
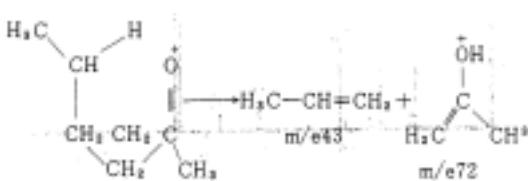


Fig. 6 Mass spectra of peak 12, 15 and 16 in neutral fraction Peak numbers are same as cited in Fig.3.

と一致している。また, toluene, furfuryl alcohol, methyl furfuralについてはGCの保持時間も標準のものと一致した。

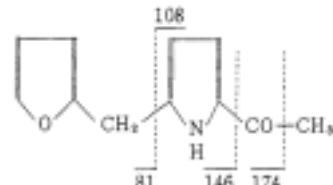
Peak2はm/e100(M⁺)に分子イオンが観察され, m/e43が基準ピークとなっている。m/e72に強度の強い偶数イオンが現われていることから, カルボニル基を含む化合物で 位の水素転移による 開裂が起っていることが示唆される。一方, 基準ピーク m/e43 は単純な 開裂によって生成したものと考えることができる。したがって分子量 100 から 2 - Hexannone と推定した。



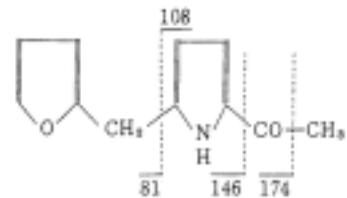
Peak11の質量スペクトルでは m/e134(m⁺)が分子イオンであり m/e119(M - 15)が基準ピークとなっている。m/e91, m/e77, m/e43, m/e39 などの開裂イオンは

acetophenone の質量スペクトルに類似しており, tolylmethyl ketone と推定した。

Peak13の質量スペクトルはm/e175(M⁺)に分子イオンピークが現われてあり, m/e81 が基準ピークとなっている。m/e81 に対応する開裂イオンとして, メチルシクロプロペニルイオン(m/e53)及びシクロプロペニルイオン(m/e39)のピークが認められることから furfuryl 基が考えられる。一方, m/e94, m/e66 の開裂イオンはacetylpyrrolyl基に対応していることから, Peak13 は furfylpyrrolyl ketone と推定した。



Peak14の質量スペクトルでは分子イオンがm/e189に現われている。基準ピークは m/e81 であり, m/e53が認められることから furfuryl 基の存在が推定される。m/e174, m/e146 の偶数イオンは, 分子イオンからそれぞれメチル及びアセチル基が脱離したフラグメントイオンであり, m/e108 の存在から 2 - acetyl - 5 - furfylpyrrole と推定した。



3・3 塩基性物質の分離確認

塩基性画分は焙焼物特有の焦臭が非常に強く, チコリー焙焼物の香気に重要な寄与をしているものと考えられる。塩基性画分を GC により分離すると, Fig.7 に示したように数成分が検出されるにすぎない。

Peak1の質量スペクトルでは m/e108 の分子イオンが基準ピークとなっており, m/e42 の特徴的なアセトニトリリルイオン(CH₃C≡NH), m/e81(M⁺ - HCN)及び m/e67(M⁺ - CH₃CN)などの開裂パターンから 2,5 - dimethyl - hexylpyrazine と同定した。

Peak2 は m/e122 の分子イオン(基準ピーク) m/e121(M⁺ - H)及び m/e42, m/e94, m/e81, m/e107 などの開裂イオンから trimethylpyrazine と同定した。

Peak3 は分子イオン m/e136 と m/e135(M⁺ - H)が顕著に観察され, m/e135 が基準ピークとなっている。m/e

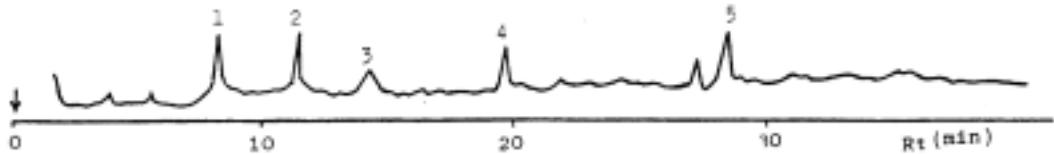


Fig. 7 Gas chromatogram of basic fraction Conditions are same as cited in Fig.3.

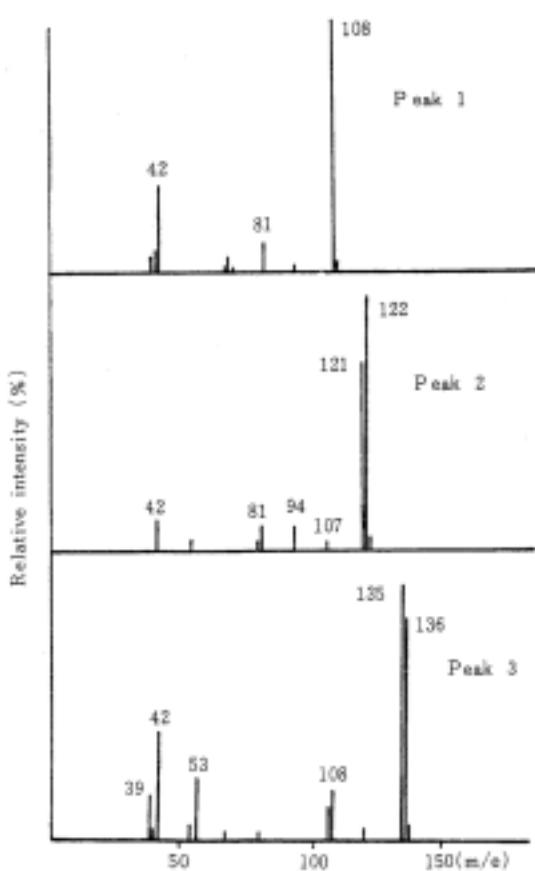


Fig.8 Mass spectra of peak 1, 2 and 3 in neutral fraction Peak numbers are same as cited in Fig.7.

108, m/e53 及び m/e39 の開裂イオンから 2, 6 - dimethylpyrazine と同定した。同定した 3 種のピラジン類の質量スペクトルを Fig.8 に示す。

Peak6 及び Peak7 は質量スペクトルが標準のものとよく一致することからそれぞれ benzothiazole 及び

methylthiobenzothiazole と同定した。これらのチアゾーは中性画分においても確認された。

3・4 フェノール性及び酸性画分の分離確認

フェノール性画分及び酸性画分のガスクロマトグラムを Fig.9 及び Fig.10 に示す。酸性画分はジアゾメタンでメチルエステル化したものである。両画分とも多数の成分が検出されるが、これらのほとんどは中性画分と共に通する成分である。

フェノール性画分のガスクロマトグラムのなかで、Peak1 及び 2 はそれぞれ phenol 及び 2 - hydroxy - 3 - methyl - 2 - cyclopentene - 1 - one(cyclohexene) と同定したもので、これらはいずれも分子イオンが基準ピークとなっており各開裂イオンは標準のものとよく一致した。Peak3 は m/e178 及び m/e150 の 2 つの分子イオンピークが認められ各開裂イオンから ethylguaiacol 及び vinylguaiacol が混在しているものと推定した。Peak3 は m/e138 の分子イオン及び開裂パターンから 2 - methyl - 5 - isopropylfuran と推定した。フェノール性画分のうち peak2 及び 3 の質量スペクトルを Fig.11 に示した。

酸性画分をジアゾメタンでメチルエステルとしたものからは、3 種のベンゼン核を含む有機酸と、いくつかの脂肪酸が確認された。

すなわち Fig.10 の Peak1 の質量スペクトルは Fig.12 に示すように分子イオン m/e150, 基準ピーク m/e91, m/e65, m/e37 などから phenylacetic acid と同定した。Peak3 は m/e164 の分子イオン, m/e104 の基準ピーク及び m/e133(M⁺ - OCH₃), m/e91, m/e77 などの各開裂イオンから phenylpropionic acid のメチルエステルと同定した。また、Peak5 では m/e162 が分子イオンで、m/e131(M⁺ - OCH₃) が基準ピークとなっており、m/e103, m/e77, m/e51 などから methyl cinnamate と同定した。これらの化合物の質量スペクトルは、標準スペクトルと一致している。

Peak2, 4 及び 6 は特徴的な脂肪酸メチルエステルの開裂パターンを示しており、保持時間から myristic acid,

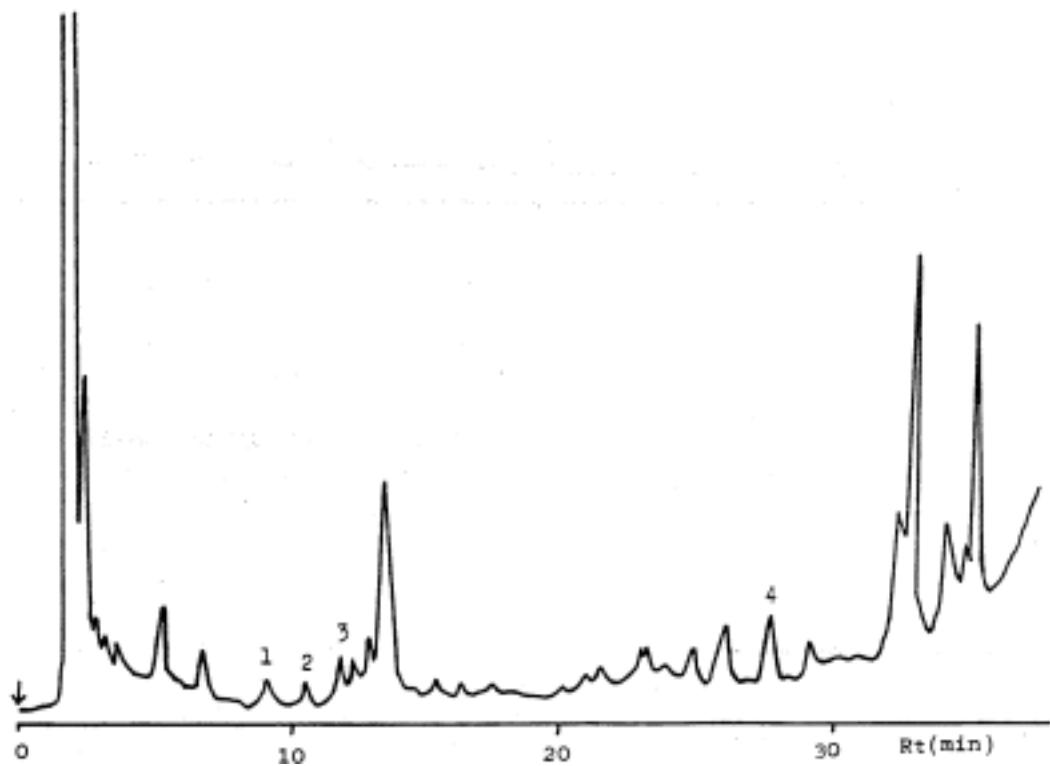


Fig. 9 Gas chromatogram of phenolic fraction Conditions are same as cited in Fig.3.

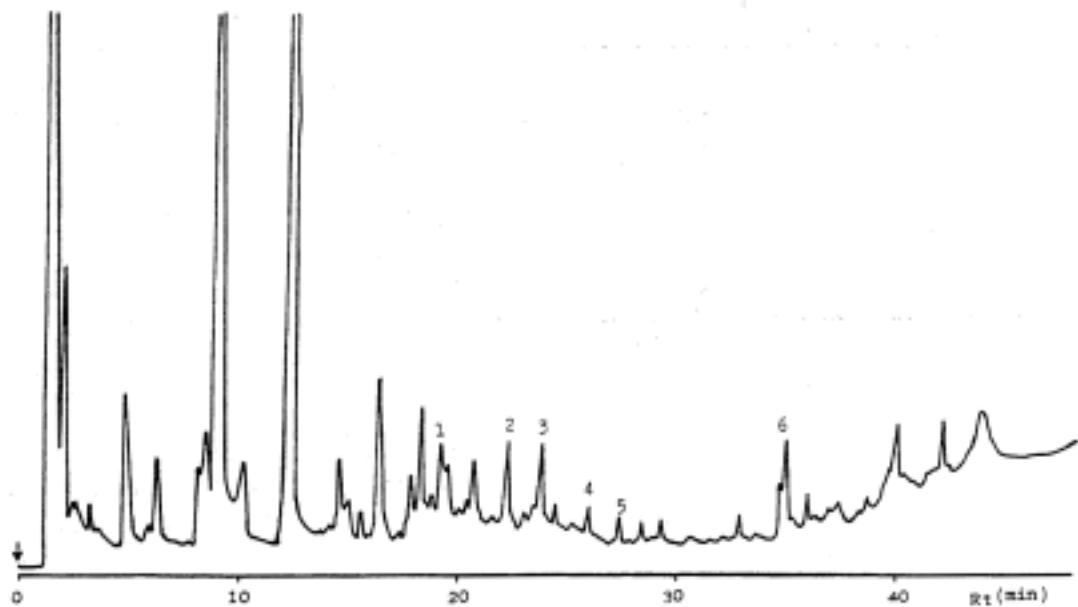


Fig. 10 Gas chromatogram of methyl ester of acidic fraction Conditions are same as cited in Fig.3.

Table 1 Compounds identified in chicory

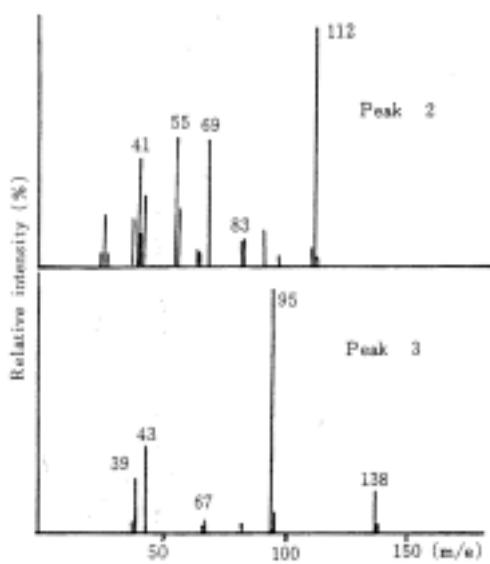


Fig.11 Mass spectra of peak 2 and 3 in phenolic fraction Peak numbers are same as cited in Fig.9.

Basic compounds	Aromatic hydrocarbons
2, 5-Dimethylpyrazine	Toluene
Trimethylpyrazine	Xylene
2, 6-Diethylpyrazine	Methylstyrene
Benzothiazole	Acetophenone
2-Methoxybenzothiazole	Methyl tolyl ketone
2-Methylthiobenzothiazole	Phenolic compounds
2-Acetylpyrrole	
2-Acetyl-5-furfurylpyrrole	Phenol
Aldehydes	Ethylguaiacol
Methanal	Vinylguaiacol
Ethanal	
Propanal	Acidic compounds
Butanal	Phenylacetic acid
Pentanal	Cinnamic acid
Furfural	Phenylpropionic acid
Furan compounds	Myristic acid
Furfuryl alcohol	Palmitic acid
2-Acetyl furan	Stearic acid
5-Methylfurfural	
2-Methyl-5-isopropylfuran	Others
Furfuryl pyrrolyl ketone	2-Hexanone
	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one

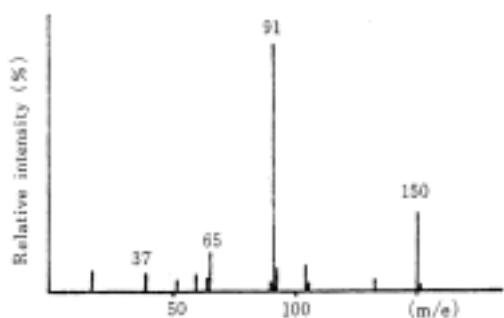


Fig.12 Mass spectrum of peak 1 Peak number is same as cited in Fig.10.

palmitic acid 及び stearic acid のメチルエステルと推定した。

3・5 コーヒーの香気成分との比較

焙焼チコリーを水蒸気蒸留して生成するヘッドスペースの香気は焦臭に近い香りであり、カラメル様の香気もあるが、蒸留液から溶剤で抽出されたチコリーオイルの香気は、コーヒーの香気成分との比較

ており、甘いカラメル様の香気がある。

ヘッドスペースの香りは、主として揮発性カルボニルや揮発性含硫化合物によるものが多いが、コーヒーのアロマでも多数のサルファイドやアルデヒド類がヘッドスペース成分として確認されている。⁹⁾焙焼チコリーで確認されたアルデヒド類は、コーヒーのアロマからも検出されているが、チコリーでは、butanal 及び pentanal が主成分であり、コーヒーに含まれている isobutanal や methylbutanal は検出されなかった。

フラン化合物はセルロースやでん粉の熱分解によって生成することはよく知られているところであり、^{11), 12)} コーヒーの香気でも炭水化物の熱分解により生成する多数のフラン化合物の寄与が認められている。⁹⁾ フラン化合物はコーヒー以外にパン、麦茶などのでん粉を含む食品の香気成分として検出されており、¹³⁾ これらの食品類に芳ばしい香りを与えているものとして重要である。チコリーのフラン化合物では furfural 5-methylfurfural が顕著に現われているが、これらはコーヒーのものと一致している。

各種のアルキルピラジンはローストピーナッツ、ポテトチップ、コーヒー、ココアなどの香気に含まれており、¹¹⁾

主として焙焼物特有の焦臭に寄与しているものと考えられている。焙焼チコリーから検出されたピラジン類は、コーヒーのものと共通している。

コーヒーでは数種のサルファイド類が確認されているが、チコリーからこれらのサルファイド類は検出できなかった。しかし、ベンゾチアゾール類がチコリーの香気成分として検出されることは興味深いところである。benzothiazole はポップコーンの香気成分として確認されている。¹⁴⁾

芳香族炭化水素としてコーヒーから toluene の存在が確認されているが、benzene や toluene は糖の熱分解やアミノ酸の熱分解によって生成することが知られている。また、xylene は麦茶の香気成分として報告されている。¹³⁾ チコリーでは toluene, xylene 及び methylstyrene が確認されたが、これらの芳香族炭化水素が焙焼チコリーの香気にどのような寄与をしているかは明らかでないが、チコリーとコーヒーとの香気の微妙な相異を与えているものと考えられる。

焙焼チコリーの香気成分で特徴的な化合物は acetophenone である。この化合物はコーヒーアロマ成分として報告されていないものであり、また、これまで食品の加熱香気としても報告されていない。acetophenone はベンズアルデヒドによく似た芳香を有しており、チコリーの香気成分のなかでも比較的多量に含まれていることから。チコリー香気への寄与が考えられる。

フェノール類はスモーク臭に寄与していることが認められている⁴⁾がチコリーでは少数成分である。コーヒー香気においては ethylguaiacol の含有量がコーヒー豆の产地によって異なることが知られており、コーヒーのタイプを示す特徴的な成分と考えられている。チコリーでも ethylguaiacol 及び vinylguaiacol が検出されたがこれらの成分の存在がコーヒー代用物として評価される根拠となっているものと考えられる。

4 要 約

焙焼チコリーの水蒸気蒸留による留出物及びヘッドスペースのカルボニル成分を GC 及び GC - MS により分離同定した。

この方法により 3 種のピラジン類、3 種のベンゾチアゾール類、6 種類のアルデヒド、5 種類のフラン化合物、5 種類の芳香族炭化水素、3 種のフェノール類、6 種類の有機酸、その他 2 種の化合物を分離同定した。これらの化合物を Table1 に示した。

Table1 の化合物のなかで、ピラジン類、アルデヒド、フラン化合物はコーヒーの香気に含まれているが、トルエンを除くベンゼン核を含む芳香族化合物及びチアゾール類はコーヒーの香気として報告されていない。また、acetophenone はこれまで食品の加熱香気として報告されておらず焙焼チコリーに特有なものである。

文 献

- 1) B. K. Bose, B. R. Roy, S. N. Mitra : *Indjan J. Appl. Chim.* **1971**, 34, 41 - 42.
- 2) H. Vilar, L. A. B. Ferreira : *Colloq. Int. Chim. Cafes*, 5, 120 - 7, (1973).
- 3) 出来三男, 加藤時信 : 本誌, No. 11, 1 (1971).
- 4) 出来三男 : *ibid*, No. 3, 13 (1973).
- 5) 出来三男 : 香料, No. 108, 15 (1974).
- 6) M. Deki, M. Yoshimura : *Chen. Pharm. Bull.*, **22**, 1754 (1974).
- 7) M. Deki, M. Yoshimura ; *ibid*, **23**, 1374 (1975).
- 8) 出来三男, 加藤時信 : 本誌, No. 16, 71 (1975).
- 9) J. Stefelsma, G. Sipma, D. K. Kettenes, J. Pypker : *J. Agr. Food Chem.*, **16**, No. 6, 1000 (1968).
- 10) O. G. Vitzhum, P. Werkhoff : *ibid*, No. 3, 510 (1975).
- 11) 藤巻正男, 倉田忠男 : 化学と生物, 9, No. 2, 85 (1971).
- 12) 清水康夫, 松任茂樹, 水沼保之, 岡田都之助 : 食品工試, 17, No. 9, 8, 14, 20 (1970).
- 13) 清水康夫, 松任茂樹, 伊東保之, 岡田都之助 : 農化, 43, No. 4, 217 (1969).
- 14) J. R. Walradt, R. C. Lindsay, L. M. Libbey : *J. Agr. Food Chem.*, **18**, No. 5, 926 (1970).

Flavour Components of Roasted Chicory.

Shozo KAWABATA and Mitsuo DEKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,
271 Japan.

- Received Sep. 30, 1976 -