

ノート

バニラオレオレジンの分析

石 黒 昌 孝, 難 波 茂, 中 津 純*

Analysis of vanilla Oleoresin

Masataka ISHIGURO, Shigeru NANBA and Atsushi NAKATSU*

*Tokyo Customs Laboratory,

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

For the characterization of vanilla extract, sugars and vanillin contents of several extracts from standard vanilla beans were examined.

Generally, alcoholic extracts from vanilla beans contained sugars about 19 ~ 25% as total sugars, consisting mainly glucose, fructose and sucrose (1.5 ~ 7.7%). Moreover, it was found that these standard alcoholic extracts contained vanillin 4 ~ 6%.

These data could be applied to the evaluation of non volatile adulterants in imported vanilla extracts or vanilla oleoresins.

- Received June 20, 1985 -

1 緒 言

バニラはアイスクリーム等の乳製品や菓子など、いろいろな食品に用いられる最も重要な香料の一つである。

バニラは、メキシコ原産であるが、Madagascar, Reunion, Comoro, Tahiti などで生産され、これらの国からバニラ豆として年間 80 トン程度を輸入しているほかに、バニラオレオレジン、バニラエキス、バニラチンキ等の抽出物が輸入されている場合も多い。

バニラオレオレジンで添加物のあるものは、添加

物の種類により、税番第 33.04 号又は第 21.07 号に分類され、税率を異にしているため、分析依頼される事例も増えている。

バニラは蘭科の蔓性植物で、花や青い実には香がなく一定期間熟成させると褐色の光沢ある豆となり、

Table 1 General Composition of vanilla bean (%)¹⁾

Mois-ture	Crude protein	Crude fat	Volatile oils	Sugars	Crude fiber	Ash
23.39	3.71	8.19	0.62	7.72	17.34	4.78

*東京税関輸入部分析室 〒108 東京都港区港南5-5-30

Table 2 Constituents of volatile fraction
obtained from Vanilla bean³⁾

Compound	(%)	Compound	(%)
Furfural	0.37	3-Phenylpropyl alcohol	
n-Hexyl alcohol		Anisaldehyde	0.09
Benzaldehyde		Cinnamic aldehyde	0.19
5-Methylfurfural	0.01	Methyl cinnamate (cis)	
1-Octen-3-ol		Anisyl alcohol	0.21
Phenol		p-Vinylguaiacol	1.02
Phenylacetaldehyde		γ -Nonalactone	
Benzyl alcohol	0.24	Methyl anisate	
n-Octyl alcohol	0.11	Methyl cinnamate (trans)	0.48
Guaiacol	0.63	Vanillin	86.79
p-Cresol	0.23	Dihydroactinidiolide	
2-Phenylethyl alcohol	0.07	γ -Undecalactone	
Creosol	0.50	2-Hexadecanone	

独特の芳香を発生するに至る。バニラ豆の一般成分は大平¹⁾によれば Table 1 のとおりである。また、バニラ豆の芳香成分は、バニリン、アニスアルデヒド、アニスアルコール、アニス酸等で、そのうちバニリンは最も重要な芳香成分であり、その含有量は産地によっても相違があるが、およそ 1.5% ~ 3.0% と報告されている²⁾。塩田³⁾によるバニラ豆の香気成分の 1 例を示すと、Table 2 のとおりである。

バニラ抽出物への添加物としては、(1)香気成分、(2)糖、(3)溶剤、(4)天然品抽出物等が報告されている。添加香気成分としてはバニリン含量を高めるための

合成バニリンの添加があり、判定法として、¹³C - アイソトープ法等が提案^{4,5)}されている。また、エチルバニリン、メチルバニリン、クマリン、ピペロナール等天然のバニラに入っていない香気成分が添加されることもある。糖類としては、ショ糖、ぶどう糖、コーンシロップ等が保留剤として、または抽出溶媒（糖液）の残留物として入っている場合があ

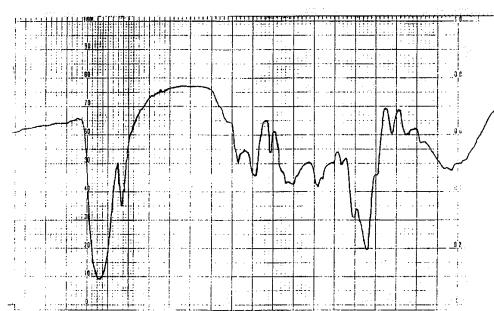


Fig.1 Infrared spectrum of vanilla oleoresin*

* Glycerin was contained.

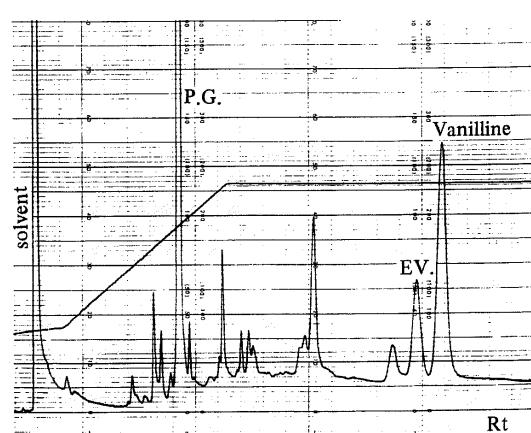


Fig.2 Gas chromatogram of vanilla oleoresin

containing ethyl vanillin

E.V.: Ethyl vanillin

P.G.: Propylene glycol

ノート バニラオレオレジンの分析

る。溶剤としてはエチルアルコール、プロピレンジコール、グリセリン、ソルビトール等が残留している場合が多い。天然抽出物としては、ココア抽出物、キャラブ抽出物等が考えられる。

これらの添加物の中で、香気成分や溶剤等の含有の有無については、赤外吸収スペクトル法、ガスクロマトグラフ法等により迅速に判定が可能である。例えば Fig.1 はバニラオレオレジンの赤外吸収スペクトルであるが、グリセリンの存在が認められる。また、Fig.2 はバニラオレオレジンのガスクロマトグラムであるが、エチルバニリン等の添加が認められる。しかし糖類添加の有無、バニリン添加の有無については、当該成分がバニラに含有されていることもあるって、判定にあたっては慎重を期さねばならない。バニラに関する報告はバニラ豆に関するものが多く、バニラ抽出物の糖成分等については、比較的少なく、J.W.Purseglove らの報告^{⑥)}がみられる程度である。そこで、判定の一助となるように、標準のバニラ豆および輸入品について、検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

2 実験

2.1 試料

バニラ豆 マダガスカル島産

バニラ豆 タヒチ島産

バニラオレオレジン 国産 A 社

バニラオレオレジン 米国産 4 ベルギー産 1

バニラエキス、バニラレジノイド その他 8

2.2 試料の調製

バニラ豆を細かく切削して速かに一定量(30g)を3個の三角フラスコに秤取する。次に溶剤として、エタノール、エタノール・水(50:50)及びエタノール・水(70:30)を別々に三角フラスコに加える。それぞれに逆流冷却器を付して、湯浴上で抽出する。溶剤を減圧で留去して、得られた抽出物を試料とする。

2.3 糖の分離定性

糖の分離定性は薄層クロマトグラフ法(以下 TLC 法と略)により行った。

TLC の条件

薄層板; Kiesel Gel 60 Merck

展開液; クロロホルム:メタノール:水, 30:20:4

発色剤; アニリン 2ml:ジフェニルアミン 2g:アセトン 100ml:80%リン酸 15ml

発色条件; 発色剤をスプレー後, 105°で 15 分間保持

2.4 還元糖・ショ糖の定量

ハーネス法、レーン氏法、酵素法(グルコースオキシダーゼ法)により定量を行なった。ショ糖についてはインペルターゼを加えて転化した後、得られる総糖分より直接還元糖分を控除し、0.95 を乗じて算出した。

2.5 バニリンの定量

試料を 50mg 秤取し、アルコールを加えて、メスフラスコで 50ml に定容する。次にこの液 1ml をメスピペットを用いて 100ml メスフラスコに移し入れ、0.2%KOH 10ml と蒸溜水 40ml とアルコールを加えて 100ml に定容する。同様のプランク液を対称として 351nm で吸光度を測定し次式より算出する。

$$\text{バニリン\%} = \frac{\sum(\text{吸光度})}{1800 \times \text{サンプルの稀釀濃度(g/100ml)}} \times 100$$

3 結果と考察

3.1 標準バニラ豆の性状

試料として用いたバニラ豆について分析した結果を示したのが、Table 3 である。従前の分析データよりみて、ほぼ平均的なバニラ豆と考えられる。糖分としては還元糖が多く、ショ糖が少ないことが認められた。

3.2 標準バニラ豆の抽出物収量

バニラ豆からの、オレオレジンの製造方法としては、一般にアルコール・水(50:50)が多く使用されている。また、アブソリュートとしてアルコールが用いられている場合もあるので、アルコール及び

Table3 Analysis of Standard Vanilla beans (%)

Origin	Moisture	Crude fat	Crude protein	Direct Reducing sugar	Sucrose	Ash	Vanillin
Madagascar	29.8	7.04	3.21	5.63	1.12	4.10	1.94
Tahiti	31.6	6.89	3.40	6.10	0.96	4.32	1.66

Table4 Extraction yield from Vanilla beans (%)

No.	Origin	Solvent	Yield (%) (moisture base)
1	Madagascar	EtOH	29.2
2	-	EtOH : H ₂ O (50 : 50)	36.1
3	-	EtOH : H ₂ O (70 : 30)	34.6
4	Tahiti	EtOH	28.9
5	-	EtOH : H ₂ O (50 : 50)	34.1

アルコール・水(70:30)又は(50:50)を用いて、12時間湯浴上で抽出を行った試験結果をまとめたのがTable4である。アルコールよりアルコール・水の法がより多い収率を示すが、おおむねウェットベースで、1/3程度得られることが判った。

3.3 バニラ抽出物の糖組成

バニラ抽出物について、TLC法により、糖成分を分析した結果を示したのが、Fig.3である。マダガスカル産、タヒチ産のいずれも、ぶどう糖と果糖及びショ糖が認められオリゴ糖類は少ないことが認められる。また、この点はアルコール抽出物、アルコール・水抽出物でもほとんど同様な傾向を示す。

3.4 バニラ抽出物の糖含有量

標準のバニラ抽出物の糖含有量について、分析した結果をまとめたのがTable5である。数値はドライベースで示したものであるが、総糖分として、30%以下が認められ、ショ糖分としては10%以下であることが判る。従って、アルコール・水系溶剤を用いるのが通例のバニラ抽出物でも、精製の過程で他の有機溶剤を用いる場合も考えられるので、実際の製品では、かなり糖含量が下回るものと考えられる。

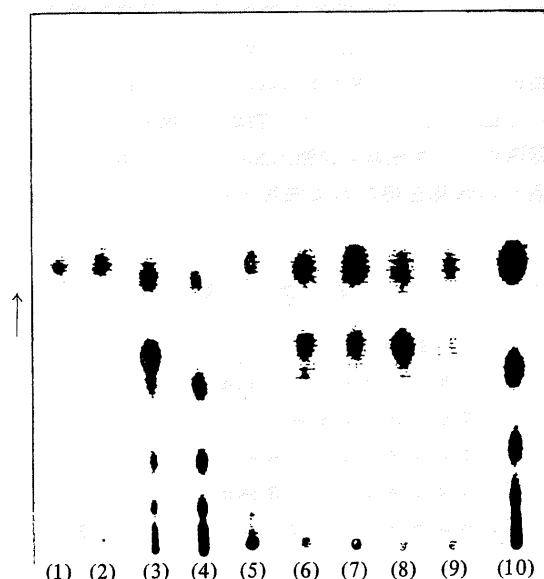


Fig.3 Thin-layer chromatograms of vanilla extracts

- (1) Glucose
- (2) Fructose
- (3) Vanilla extract
- (4) Corn syrup
- (5) Vanilla essence
- (6) Vanilla extract (EtOH)
- (7) Vanilla extract (EtOH : H₂O = 50 : 50)
- (8) Vanilla oleoresin (Sucrose)
- (9) Vanilla oleoresin (P.G)
- (10) Vanilla oleoresin (Corn Syrup)

ノート バニラオレオレジンの分析

Table5 Sugars Contents of Vanilla Oleoresins

No.	Solvent	Reducing sugar	Fructose	Sucrose	Remark
1	EtOH : H ₂ O (50 : 50)	25.2 %	8.9 %	3.8 %	Madagascar
2	EtOH : H ₂ O (70 : 30)	24.3 %	7.6 %	4.3 %	"
3	EtOH	19.5 %	7.1 %	7.7 %	"
4	EtOH : H ₂ O (50 : 50)	23.3 %	7.4 %	1.5 %	Tahiti
5	EtOH	20.6 %	7.1 %	3.1 %	"
6	EtOH : H ₂ O (50 : 50)	21.1 %	7.0 %	3.2 %	A. K. K

(dry base)

Table6 Sugars Contents of Imported Vanilla Extracts

No.	Samples	Reducing sugar (%)	Sucrose (%)	Remark
1	Oleoresin Vanilla Tahiti	12.4	0.8	
2	Oleoresin Vanilla 402	6.7	1.4	glycerin +
3	Oleoresin Vanilla F81	8.4	1.0	glycerin +
4	Pure Vanilla Extract	6.2	6.1	Et-OH +
5	Vanilla Resinoid 6125	39.8	3.1	Coru Syrup +
6	Vanilla Flavor	41.1	1.4	Glucose +
7	Vanilla Extract Ten fold	3.9	0.8	EtOH +
8	Vanilla EZ500	2.9	0.3	P·G +
9	Vanilla Extract	36.9	2.8	EtOH + Corn Syrup +
10	Vanilla Flavor LM 1215	15.6	31.1	Sucrose +

(dry base)

Table7 Vanillin Contents of Vanilla Oleoresins(%)

No.	Origin	Vanillin	Remark (Solvent)
1	Madagascar	4.4	EtOH : H ₂ O (50 : 00)
2	"	4.0	EtOH : H ₂ O (70 : 30)
3	"	5.2	EtOH
4	Tahiti	4.8	EtOH : H ₂ O (50 : 50)
5	"	5.9	EtOH
6	Madagascar	5.4	EtOH : H ₂ O (50 : 50)

(dry base)

3.5 輸入試料の糖含有量

輸入試料について、糖含有量を分析した結果を示したのが Table6 である。備考は赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフ、TLC 等より添加が認められたものである。数値はドライベースであるが、試料 No.5 及び 6 は、ぶどう糖またはコーンシロップ

の添加が認められ、試料 No.10 はしょ糖の添加が認められる。

3.6 バニラ抽出物のバニリン含量

標準のバニラ豆抽出物について、バニリン含量を定量した結果を示したのが Table7 である。この結果からみると、アルコール系溶剤で、バニリンはほとんど、抽出物中に移行しているものと考えられる。抽出溶剤にもよるが、5%程度の含有量と考えられる。合成バニリンの添加については、¹³C - アイソトープ法により判定できるという報告もあるが、バニリン含量より、バニリン添加の有無を判定することが可能と考えられる。

3.7 輸入試料のバニリン含量

輸入試料について、バニリン含量の分析を行なった結果を示したのがTable8である。この結果からみた限りでは、合成バニリンの添加はないものと考えられ、添加香気成分として、合成バニリンの添加は少なく、エチルバニリンその他の香気成分の添加が多いという香料業界の話に一致しているものと考えられる。

Table8 Vanillin Contents of imported Vanilla Extracts

No.	Samples	Vanillin (%)
1	Oleoresin Vanilla Tahiti	6.11
2	Oleoresin Vanilla 402	5.44
3	Oleoresin Vanilla F81	4.96
4	Vanilla EZ 500	2.40
5	Pure Vanilla Extract Ten fold	3.41
6	Natural Vanilla V22258	4.55
7	Vanilla Resinoid 6125	4.14
8	Vanilla Extract	0.92
9	Vanilla Ten fold 5346	2.66
10	Vanilla Oleoresin	5.93

4 要 約

バニラ抽出物への添加物の有無の判定について、標準バニラ豆及びその抽出物を用いて、検討を行った。

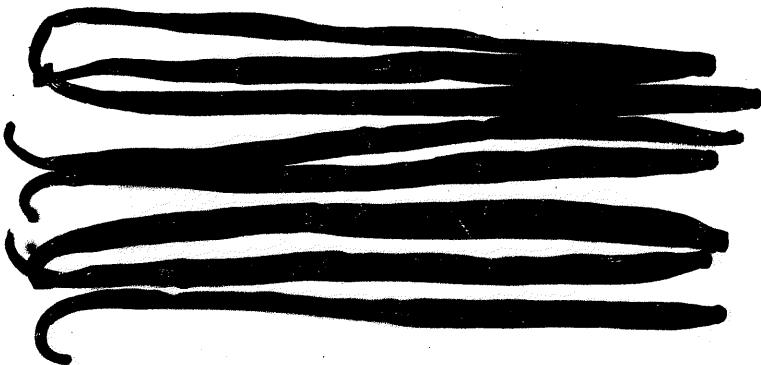
標準バニラ豆からアルコール性溶剤で抽出すると 28% ~ 36% の抽出物が得られることが判った。その抽出物について分析を行った結果、糖としてはぶどう糖、果糖、しょ糖の存在が認められ、オリゴ糖は少ないことが判った。また、糖含量はしょ糖で 1.5% ~ 7.7%，還元糖で 19% ~ 25%，総糖分で 23% ~ 29% であることが判った。輸入品の分析結果から 3 試料については、糖を添加したものと判定された。この分析結果は糖添加の有無についての判定基準となるものと考えられる。

バニラ豆のアルコール系抽出物のバニリン含量は 4.0 ~ 5.9% であった。また、輸入品の分析結果では 0.92% ~ 6.11% であり、合成バニリンの添加はないものと判定された。この分析結果はバニリン添加の有無についての判定基準となるものと考えられる。

文 献

- 1) 大平敏彦：香辛料の化学、産業図書
- 2) 塩田晴康、糸賀康二：香料、113、65(1975)
- 3) 塩田晴康：塩野香料時報、203、8(1979)
- 4) D. A. Krueger. et al : Agric. Food Chem., 31, 1265 (1983)
- 5) Martin. et al : J. Assoc. of Anal. Chem., 64, No.5. 1149 (1981)
- 6) J. W. Purseglove et al : Spices Vol.2, 644 (1981)

ノート バニラオレオレジンの分析



Photo

Cured Vanilla beans