九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

ミルク入りコーヒー飲料の製法と香味変化に関する感性工学的研究

池田，三知男

https://doi.org/10.15017/2556300

出版情報：九州大学，2019，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：

ミルク入りコーヒー飲料の製法と
香味変化に関する感性工学的研究

２０１９

九州大学大学院システム情報科学府
電気電子工学専攻

池田　三知男

目次 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ i

略語 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ v

第１章　序論

1.1　本研究の背景 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

1.1.1　コーヒーについて ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

1.1.2　ミルク入りコーヒーについて ・・・・・・・・・・・ 1

1.1.3　チルドRTDミルクコーヒー飲料の誕生 ・・・・・ 3

1.2　本研究に関わる技術とこれまでの研究 ・・・・・・・・ 6

1.2.1　RTDミルクコーヒーの製造工程 ・・・・・・・・・ 6

(1)　コーヒー抽出液 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

(2)　使用するミルク ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

(3)　超高温（UHT）殺菌 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 11

1.2.2　香気分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13

(1)　食品の香気 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13

(2)　レトロネイザルアロマの捕集 ・・・・・・・・・・・ 16

(3)　ガスクロマトグラフ分析 ・・・・・・・・・・・・ 19

1.2.3　官能評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23

1.2.4　味覚センサ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24

1.3　ミルク入りコーヒー飲料に関するこれまでの研究 ・・ 26

1.4　本研究の目的と意義 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28

第２章　GC-MS分析によるミルクコーヒー飲料の製造工程の違いにおけるRAS香気成分への影響の研究

2.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32

2.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36

2.2.1　コーヒー抽出液の作製 ・・・・・・・・・・・・・・ 36

2.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製 ・・・・・・・・・ 36

2.2.3　殺菌 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40

(1) PLT殺菌 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
(2) INF殺菌 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
(3) 殺菌条件の設定 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
2.2.4 RAS香気成分の捕集方法 ・・・・・・・・・・・・ 41
2.2.5 GC-MSサンプルの調製 ・・・・・・・・・・・・・ 43
2.2.6 コーヒー抽出液のpH調整がフレーバーリリースに及ぼす影響のモデル試験 ・・・・・・・・・・・・・ 45
2.2.7 GC-MS分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45
2.2.8 香気成分の同定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
2.2.9 統計解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
2.3 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 47
2.3.1 コーヒー抽出液のpH調整がRAS香気成分に及ぼす影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 47
2.3.2 UHT殺菌がコーヒー（pH調整有無）のRAS香気成分に及ぼす影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56
2.3.3 異なる製造工程（BBS製法とBAS製法）によるミルクコーヒーのRAS香気成分の比較 ・・・・・・・・・ 59
2.3.4 殺菌方法がミルクのRAS香気成分に及ぼす影響・・ 61
2.3.5 BAS製法とホームメイド（HMD）製法におけるミルクの殺菌方法がミルクコーヒーのRAS香気成分に及ぼす影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 64
2.3.6 製造条件が異なるコーヒーとミルクコーヒーのRAS香気成分のGC-MSデータを用いた主成分分析（PCA）による特性解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 67
2.4 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74

第３章 GC-O分析によるミルクコーヒー飲料の製造工程の違いにおけるRAS匂い成分への影響の研究

3.1 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 75
3.2 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 76

3.2.1　コーヒー抽出液の作製　・・・・・・・・・・・・・・　76
3.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製　・・・・・・・・・・　76
3.2.3　GC-O分析用RAS匂い成分の捕集方法　・・・・・・・　76
3.2.4　GC-O分析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　76
3.2.5　匂い成分の同定法および標準物質サンプル　・・・　77
3.2.6　統計解析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　77
3.3　結果と考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　79
3.3.1　コーヒーのpH調整がRAS匂い成分に及ぼす影響・・　79
3.3.2　UHT殺菌がコーヒー（pH調整有無）のRAS匂い成分に及ぼす影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　87
3.3.3　異なる製造工程（BBS製法とBAS製法）によるミルクコーヒーのRAS匂い成分の比較　・・・・・・・・・・　88
3.3.4　殺菌方法がミルクのRAS匂い成分に及ぼす影響・・・　91
3.3.5　BAS製法とホームメイド（HMD）製法におけるミルクの殺菌方法がミルクコーヒーのRAS匂い成分に及ぼす影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　94
3.3.6　製造方法が異なるコーヒーとミルクコーヒーのRAS匂い成分のGC-Oデータの主成分分析（PCA）による特性解析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　96
3.4　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　103

第４章　ミルクコーヒー飲料の製造工程の違いによる官能特性への影響の研究
4.1　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　104
4.2　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　106
4.2.1　コーヒー抽出液の作製　・・・・・・・・・・・・・・　106
4.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製　・・・・・・・・・・　106
4.2.3　殺菌と均質化　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　108
4.2.4　官能評価　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　109
4.2.5　味覚センサ分析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・　118

4.2.6　統計解析　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 121
4.3　結果と考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
4.3.1　製造工程の違いがミルクコーヒーの官能特性に及ぼす影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
4.3.2　製造工程の異なるミルクコーヒーの官能特性データの主成分分析（PCA）による香味特性解析　・・・ 125
4.3.3　製造工程の違いがミルクコーヒーの味覚センサ分析に及ぼす影響　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
4.4　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 129

第５章　結論
5.1　総括　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 130
5.2　本研究成果活用への展望　・・・・・・・・・・・・・・・・ 133
5.3　今後の課題　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 134
5.4　実用化されている本研究の成果　・・・・・・・・・・・ 135

謝辞　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 138

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 140

略語

AC: Aseptic packaging chilled cup, 無菌充填チルドカップ
BAS: Blending after sterilization, 殺菌後混合
BBS: Blending before sterilization, 殺菌前混合
CMV: Charm value
CPA: Change of membrane potential caused by adsorption
DVB: Divinylbenzene
GC-MS: Gas chromatography-mass spectrometry, ガスクロマトグラフィー質量分析法
GC-O: Gas chromatography-olfactometry, 匂い嗅ぎガスクロマトグラフィー
GPS: Generalized procrustes analysis, 一般化プロクラステス分析
HMD: Home made, ホームメイド
INF: Steam infusion-type, スチームインフュージョン式
PC: Principal component, 主成分
PCA: Principal component analysis, 主成分分析
PDMS: Poly(dimethylsiloxane)
PLT: Plate-type, プレート式
QDA: Quantitative descriptive analysis, 定量的記述分析
RA: Retronasal aroma
RAS: Retronasal aroma simulator
RO: Reverse osmosis, 逆浸透膜処理
RSD: Relative standard deviation, 相対標準偏差
RTD: Ready-to-drink
SPME: Solid-phase micro extraction, 固相マイクロ抽出
Tukey-Kramer (TK) HSD: Turkey-Kramer honestly significant difference
UHT: Ultra-high-temperature, 超高温

第１章　序論

1.1　本研究の背景

1.1.1　コーヒーについて

飲み物としての現代のコーヒーは、焙煎したコーヒー豆を粉砕し、熱水で抽出したものである。このコーヒー豆は、コーヒーの木に生る果実の種子であり、通常は一つの果実に二つの種子（豆）が入っている。コーヒー豆の一面が平らになっているのは、二つの種子がその面で合わさっているからである。この木の原産はエチオピアと言われており、その豆が現代のように豆を焙煎、粉砕、抽出という形で飲用に用いられるようになったのは16世紀頃からと言われている。17世紀に入ると、コーヒーはヨーロッパに伝播し、各地にコーヒー店がオープンして飲み物として定着していったと伝えられている（コーヒー検定教本、2017）。

1.1.2　ミルク入りコーヒーについて

コーヒーとミルク、砂糖との相性はとても良い。これらをコーヒー（ブラックコーヒー）に加えるようになった発端は、おそらくコーヒーの苦味を和らげて飲みやすくすることが目的であったと想像するが、これらを混合することが飲み方として定着したのであろう。コーヒーにミルク（クリームなどの乳製品を含む）を混合（時には砂糖などの甘みの混合も含む）した飲み物は、飲用者（あるいは作製者）の嗜好に合わせて様々な割合で混合され、飲まれてきた。また、これらは明確な定義はないものの、地域によって様々な名称で呼ばれ、飲まれており、以下にいくつかの例を挙げる。

・カフェ・オ・レ：Café au lait （coffee with milk）フランスで飲まれるミルク入りコーヒーであり、コーヒーに温めたミルクを注いだ飲み物。

・カフェ・ラテ：Caffe Latte（coffee milk）イタリアで飲まれるミルク入りコーヒーで、エスプレッソにやや多めのスチームドミルクを加

え、表面にフォームドミルクを浮かべたもの。イタリア（シアトル系コーヒーも含む）では、コーヒーに加えるミルクの種類やその割合により、カプチーノ（エスプレッソ＋少なめのスチームドミルク＋フォームドミルク）、マキアート（エスプレッソ＋少量のスチームドミルク）、コン・パンナ（エスプレッソ＋ホイップクリーム）など名称が異なる。

・ウインナ・コーヒー：日本ではコーヒーにホイップクリームを浮かべたものを称している。本場ウイーンでこの飲み物に相当するものは、「アインシュペナー（Einspaenner）」というコーヒーにほぼ同量のホイップクリームを加えた飲み物であり、コーヒーカップではなくグラスで供されるのが普通である。

・フラット・ホワイト：NZやオーストラリアでよく飲まれる。エスプレッソにスチームミルクを加えたもので、エスプレッソで作ったカフェ・オ・レと言える飲み物。

また、コーヒー（ブラックコーヒー）が供される際には、ミルクと砂糖が添えられるのが一般的であり、その場合には飲用者が自分の好みでミルク、砂糖の量を調整することができる。ミルクには、温めた牛乳、冷たい牛乳、クリーム、ICP（インスタント・クリーミング・パウダー）など多様である（Coffee Complete、2017）。

コーヒーに乳製品を加えた飲料は工業的にも製造されているが、世界の中でそのクオリティが最も高いのは日本であると捉えている。日本におけるRTDミルク入りコーヒーの発祥は、1920年に守山乳業によって製造された「コーヒー牛乳」であると言われており、当時の日本ではまだ普及していなかったコーヒーと牛乳を広めるために開発、発売されたとされている（菊池武顕、2013）。補足すると、2000年の雪印集団食中毒事件を契機として、2003年に飲用乳の表示に関する公正競争規約が改正された。同規約改正によって生乳100％の飲料にしか「牛乳」の名称が使用できなくなったため、「コーヒー牛乳」の名称は現在の日本では使用することができない。

1.1.3　チルドRTDミルクコーヒー飲料の誕生

このようにコーヒーとミルクの相性は非常に良く、世界中で様々な形でミルク入りコーヒーが飲まれてきた。現在までのコーヒーの普及、流行を「ウエーブ」という言葉で区切って語られることがあり、その区分によると現在は第三世代である「サードウエーブ」になる。「サードウエーブ」は1990年代後半から登場したコーヒー豆を厳しく吟味して、その特徴を最大限に引き出す焙煎、淹れ方を追求するショップが登場した。日本では2015年の「ブルーボトルコーヒー」出店が契機となり、セカンドウエーブ時のショップとは差別化された多くのショップが登場するようになり現在に至っている。

時代を遡ると、「ファーストウエーブ」は、コーヒーの大量生産が可能になり、コーヒーが一般消費者にも広く浸透するようになった19世紀から1960年代を指す。この時代、抽出によるコーヒーだけでなく、インスタントコーヒーや缶コーヒーの発売など、工業的なコーヒー製品の登場がコーヒーをより身近な存在とした。

「セカンドウエーブ」は、シアトル系コーヒーと呼ばれる「スターバックス」に代表される深煎りで高品質のコーヒー豆を使用したカフェ・ラテやアレンジコーヒーを提供するコーヒーチェーンが多く登場した1970年代から1990年代になる。これらを紙コップで持ち歩きながら飲むスタイル（Figure 1-1）が、世界のいたるところである種のファッションとなり、ポピュラーになった（Coffee Complete、2017）。日本では、1996年に「スターバックス」第一号店が銀座にオープンしたが、それに先駆けて森永乳業は、1993年にエスプレッソにミルクを加えた、樹脂カップ入りのRTDミルクコーヒーである「マウントレーニア・カフェラッテ®」を発売した（Figure 1-2）。この商品は、当時世界的なブームとなり始めていた持ち歩いて飲むシアトル系コーヒーのスタイルを日本に紹介した（森永乳業100年小史、2018）。また、その飲用スタイルだけでなく、レトルト殺菌の缶コーヒーが主流であったRTDコーヒー市場に、チルド飲料というカテゴリーでフレッシュなおいしさの提供を実現し、その明らかに差別化された香味により市場で

多くの支持を受け、その後ロングセラーとなって現在に至っている。また、「カフェラッテ」では、エスプレッソ方式によるコーヒー抽出を行っており、イタリア発祥のエスプレッソ自体がまだ一般には浸透していなかった日本において、エスプレッソとミルクを組み合わせた商品の提供という点でも画期的な商品と言える。著者は本製品の開発担当者のひとりとして、より本物に近い味作りへの挑戦を続けてきた。

Figure 1-1 Paper cup container of “Starbucks” coffee.

Figure 1-2 “Mt. RAINIER Caffe Latte” manufactured since 1993.

1.2　本研究に関わる技術とこれまでの研究

1.2.1　RTDミルクコーヒーの製造工程

一般的なRTDミルクコーヒーの製造工程をFigure 1-3 に示す。製品の香味の特徴は、使用する原料、その配合割合、製造工程など様々な要因によって決定される。それらのうち、本研究では製造工程の違いによる製品への影響を捉えるために、意図的に変化させた要因以外は条件を一定とするように細心の注意を払ってサンプルを調製した。

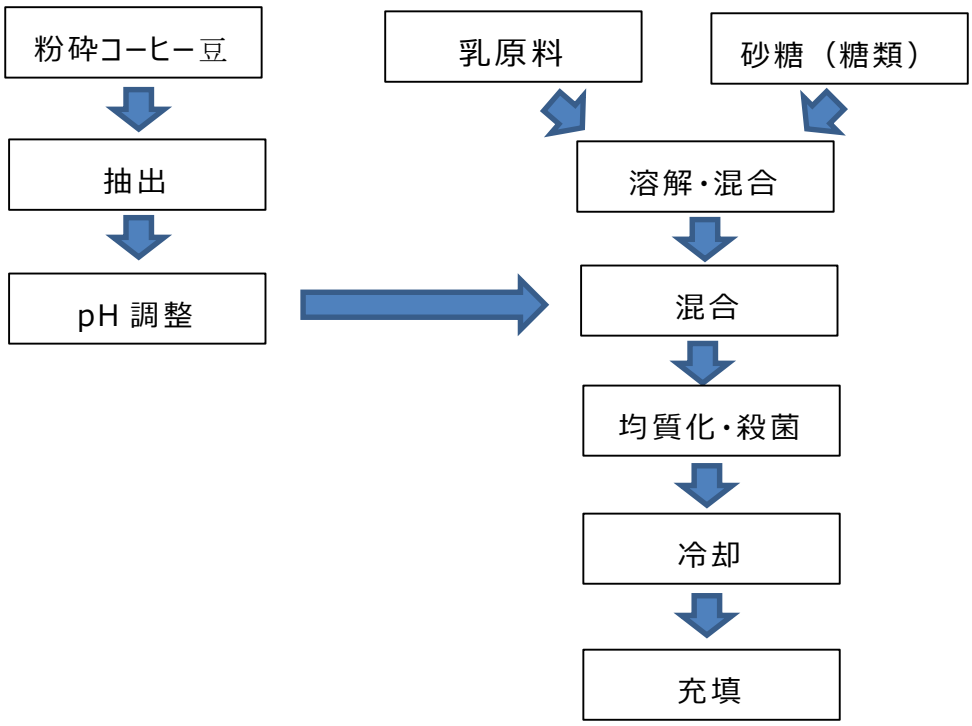


Figure 1-3 General manufacturing process of chilled RTD coffee beverage contained milk.

(1) コーヒー抽出液

本研究では、森永乳業（株）の実際の製造工程に準じて、焙煎したコーヒー豆粉砕品を専用抽出機で抽出して作製した。工業的には、濃縮された抽出液やインスタントコーヒーを用いて、濃度調整のために加水して使用することもある。

コーヒー抽出液の香味は、様々な要因によって変化する。例を挙げれば、コーヒー豆の種類、焙煎度合、粉砕粒度、粉砕されたコーヒー豆の蒸らし条件（加水量、加水温度、蒸らし時間）、抽出に要する加水条件（温度、流量）、最終的に得られる抽出液に対するコーヒー豆の割合、抽出装置（器具）などであり、これらの条件が変われば、得られる抽出液も変化する。何より、コーヒー豆は天然物であるために、そもそも同じコーヒー豆などというものはミクロ的には存在しないが、本研究ではその誤差を最小限にとどめるために、使用したコーヒー豆は単一回の焙煎によって作製されたもののみを使用した。

抽出機の装置形状、抽出方法は様々であり、コーヒー豆と水の割合、蒸らし条件、加水の温度や流量などの抽出条件についても定まったものはない。本研究で使用した抽出機は、森永乳業（株）が実製造の際に使用している抽出装置をスケールダウンした同社研究センターが所有している抽出装置（Figure 1-4）を使用した。この抽出機は、抽出に要する水の温度、流量が管理できる再現性に優れた装置であるが、後述の各章で用いたコーヒー抽出液は、それぞれ一度に抽出したコーヒー抽出液を用いてサンプルを調製し、サンプル間でのコーヒー抽出液の差を生じないように配慮した。

Figure 1-4 Coffee extractor used in Morinaga R&D center.

(2) 使用するミルク

家庭や外食産業でミルクコーヒーを作製する際には、市販の牛乳を用いる場合が多い。工業的に作製する際も、未殺菌の牛の乳（生乳）や殺菌された牛乳類を使用することがあるが、本研究ではTable 1-1に示したように成分調整された乳原料を用いてミルクを調製した。市販の牛乳とは、生乳を殺菌したものであり、その成分を調整することができないと乳等省令において定められている（Table 1-2）。生乳の香味、成分組成は、牛の個体、給餌された餌や水、季節、飼育環境、流通経路などによって変化する。すなわち、牛乳を用いてミルクコーヒーを調製すると、最終サンプルの香味や成分組成が管理できないということがその理由である。

Table 1-1 Preparation of milk samples.

	無脂乳固形分（%）	乳脂肪分（%）	配合比率（%）
脱脂濃縮乳	34.6	0.4	27.5
クリーム	5.2	45.0	9.1
水	—	—	63.4
ミルクサンプル	**10.0**	**4.2**	**100.0**

Table 1-2 Compositional standards for milk and milk beverage in Japan.

<table>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">種類別</th><th rowspan="2">使用できる
原料</th><th colspan="2">成分規格</th><th rowspan="2">その他</th></tr>
<tr><th>無脂乳固形分</th><th>乳脂肪分</th></tr>
<tr><td colspan="2">牛乳</td><td rowspan="5">生乳のみ
（生乳100%）</td><td>8.0%以上</td><td>3.0%以上</td><td>成分の調整は禁止。
（原料である生乳の組成のまま）</td></tr>
<tr><td colspan="2">特別牛乳</td><td>8.5%以上</td><td>3.3%以上</td><td>特別牛乳搾取処理業の許可を受けた施設で搾取した生乳に限る。
殺菌は保持式により63～65℃、30分間</td></tr>
<tr><td rowspan="3">成分調整牛乳</td><td>成分調整牛乳</td><td rowspan="3">8.0%以上</td><td>（規定なし）</td><td>乳成分の一部（乳脂肪分、水、ミネラルなど）を除いたもの</td></tr>
<tr><td>低脂肪牛乳</td><td>0.5%以上、
1.5%未満</td><td rowspan="2">生乳から規格に合うよう乳脂肪分を除き、殺菌。</td></tr>
<tr><td>無脂肪牛乳</td><td>0.5%未満</td></tr>
<tr><td colspan="2">加工乳</td><td>生乳、牛乳、特別牛乳、
成分調整牛乳、低脂肪牛乳、無脂肪牛乳、乳製品の一部(※)</td><td>8.0%以上</td><td>（規定なし）</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">乳飲料</td><td>（規定なし）</td><td colspan="2">乳固形分3.0%以上</td><td></td></tr>
</table>

（※）全粉乳、脱脂粉乳、濃縮乳、脱脂濃縮乳、無糖練乳、無糖脱脂練乳、クリーム並びに添加物を使用していないバター、バターオイル、バターミルクおよびバターミルクパウダー

(3) 超高温（Ultra High Temperature、以下 UHT）殺菌

UHT殺菌とは、120～150℃ で2～3秒間という条件による殺菌方法であり、その方式には間接加熱法と直接加熱法の2つに大別できる。間接加熱法とは、殺菌対象液と殺菌のための熱媒体である熱水を非接触で熱交換させる殺菌方法で、重ねたステンレス板の間に殺菌対象液と殺菌熱媒である熱水を交互に流すプレート式（plate-type、以下 PLT）殺菌法と、二重管あるいは二重管の中に更に多管を配し、それぞれの管の中を殺菌対象液と熱水を別々に通すチューブラー式（tubular-type）殺菌法の2種類がある。牛乳やコーヒーのような飲料製品の殺菌には、高い処理能力と操作性からPLT殺菌法を用いるのが一般的である。

一方、直接加熱法には、飽和水蒸気中に殺菌対象液を噴霧するスチームインフュージョン式（steam infusion-type、以下 INF）殺菌法と、殺菌対象液中に加熱蒸気を吹き込むスチームインジェクション式（steam injection-type）殺菌法がある。直接加熱法では、殺菌対象品は瞬間的な熱交換が行われて殺菌温度に達するため、過加熱が少ない均一な熱交換が行われるという特徴がある。また直接加熱法の冷却は減圧下で瞬間的になされるので。これらの特徴から、直接加熱法は間接加熱法に比べて熱履歴が小さく、熱交換時の製品品質への影響を最小限にとどめることができる。岩附ら（2000）は、牛乳における熱指標や、香気成分、風味に及ぼすPLT殺菌法とINF殺菌法による殺菌時の影響について調べ、未殺菌の原乳から殺菌乳への品質変化が、PLT殺菌乳に比べてINF殺菌乳の方がより小さいことを示している。それゆえに、INF殺菌法は、森永乳業によって2003年から「森永のおいしい牛乳」（Figure 1-5）という製品の製造に使用されている。

Figure 1-5 “Morinaga no Oishii Gyunyu” manufactured by using INF-sterilization.

1.2.2　香気分析

(1) 食品の香気（小竹、2008、當瀬、2010）

ヒトが知覚する食品の「味」は、舌（味蕾）で知覚すると捉えがちであるが、食品から揮発した成分を鼻腔で知覚する香気成分の影響も大きい。このため、それらを用語として区別するために、以降本論文では、舌で感じるものを「味」、鼻腔で感じるものを「香り」、両者を総合したものを「香味」と表現することとする。

食品の香気の知覚には二つの経路がある（Figure 1-6）。食品を食べる前に、食品が発する匂いを鼻で嗅ぐ場合、食品から揮発した香気成分はFigure 1-6 の青い矢印の経路のように鼻の孔（前鼻孔）から鼻腔に直接吸引されて知覚する。このような香気をオルソネイザルアロマ（Orthonasal aroma）という。それに対して、食品を飲食、咀嚼された際に口腔内で放散される香気は、Figure 1-6 の赤い矢印の経路を通って後鼻孔から鼻腔に入って知覚される。このような香気をレトロネイザルアロマ（Retronasal aroma）という。

ミルク入りコーヒーの香気について調べるとした時に、例えば、コーヒーカップに入った暖かい飲料を口から啜って飲む場合には、カップを口に近づけた際に前鼻孔から直接嗅ぐ香気と、飲料を口に含んだ際に口腔内で放散される香気の両方、すなわち、オルソネイザルアロマとネトロネイザルアロマの両方の寄与を考える必要があるが、本研究では、密封された容器からストローで飲む飲料を対象としているので、香味として感じる香気はネトロネイザルアロマのみと考えることができる。もう少し詳しく述べると、飲料がストローを通して口腔内に入ると、香気成分が放散され口腔内に広がる。その一部は肺から呼気とともに後鼻孔から鼻腔に移動し、レトロネイザルアロマとして知覚される。また、飲料を嚥下する際には、肺への経路が遮断されて一時的に呼吸が停止されて鼻腔に運ばれることはないため、レトロネイザルアロマは発生しない。しかし、嚥下中も放散される香気の一部は中咽頭付近に留まり、嚥下が終了されて呼吸が再開されると、肺からの呼気とともに鼻腔に移動してレトロネイザルアロマとして知覚され

る。このようなメカニズムで、ヒトは食品の香味を感じるのである。

舌の味蕾で感じる味は基本五味（甘味、塩味、酸味、苦味、旨味）であり、その他に辛みは痛覚神経の刺激により、また、渋みは食品にタンニンが含まれる場合に舌の粘膜表面を変性させることにより生じる。しかし実際には、食品の香味の知覚ということでは、食品の飲食時に鼻腔で感じる香気成分の寄与が大きいということは、鼻が詰まっている状態で飲食をした際に香味を感じにくいという誰しも有している経験によって理解できる。喫食者の感じる味覚という感覚は、これらが複雑に関係して感じるものの総体であると言える。

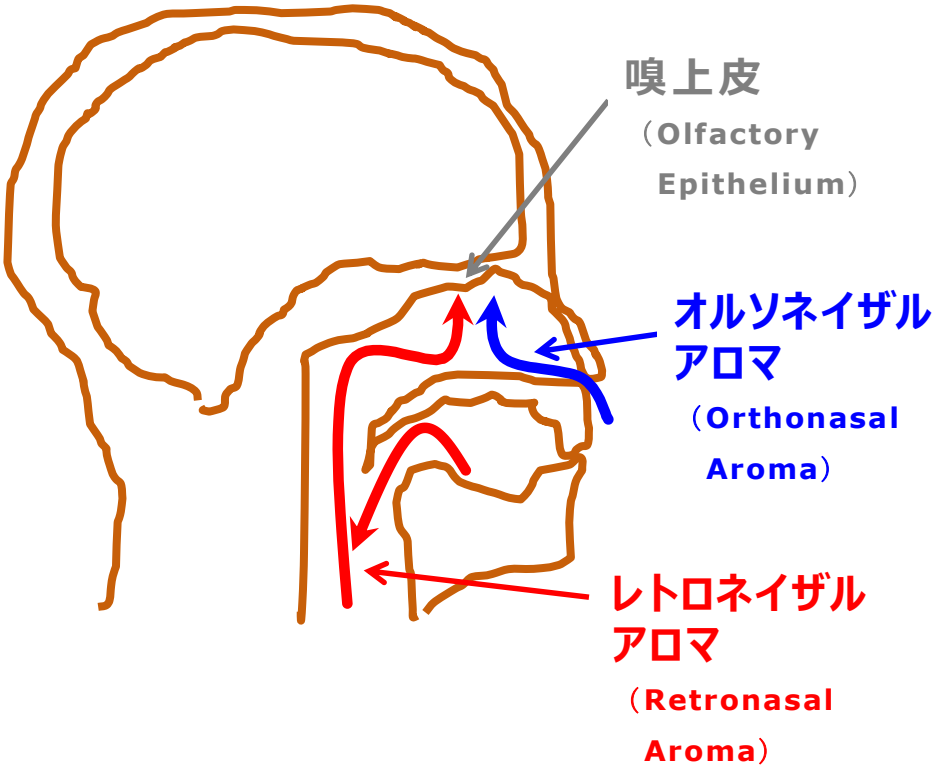


Figure 1-6 Two routes of the perception of the aroma, Retronasal aroma and Orthonasal aroma.

(2) レトロネイザルアロマの捕集

レトロネイザルアロマの捕集には、口腔内咀嚼模擬装置を用いる。口腔内咀嚼模擬装置とは、飲食物を咀嚼した時の口腔内から鼻腔に達する成分の流れを模擬化した装置であるが、これには様々なものが考案されており（小竹、2013)、その一部を Table 1-3 に一覧とした。いずれも口腔内の状態を模すために、口腔内を模した装置内の温度維持、唾液添加、食品の香気成分を放散させるための咀嚼装置、放散した香気を捕集するためのガスの種類と流量を備えているが、それぞれに違いが見られる。

本研究では、Roberts and Acree（1995）によって開発されたレトロネイザルアロマ・シミュレーター（Retronazal aroma simulator、以下 RAS）を用いることとしたが、その選定理由は三つある。第一には、実際にヒトが飲料を飲んだ時の呼気中の香気成分と RAS による香気成分との間に高い相関（0.97－0.99）があったことである（Deibler et al., 2001)。第二には、他のモデルと比較して刃のついた強い攪拌を有していることであり、それにより短時間での混合が可能であることによる。第三には、香気成分捕集のためのガス流量が他のモデルと比較して圧倒的に多いということであり、このことによりヒトの飲食を模した状態の再現が良いということによる。本研究で使用した三栄源エフ・エフ・アイ社所有の RAS 装置を Figure 1-7 に示す。

Table 1-3 Various mouth simulators

Authors	Lee	**Roberts & Acree**	de Roos & Wolswinkel	van Ruth et al.	Elmore & Langley	Springett et al.
Year	1986	**1994**	1994	1994	1996	1999
Air Flow	He	**Air or N_2**	N_2 (pre-saturated with water vapor)	N_2	He	N_2
mL / min	50	**1200**	100	20	30	0-120
Mastication	Shaker / Glass balls	**Blender**	Stir bar	Plunger screw	Stir bar	Stir bar
Heat	Waterbath	**Water coils**	?	Water jacket	Water jacket	Water jacket
Salivation	Added via septum	**Adeed**	Could be added	Added	Could be added	Could be added

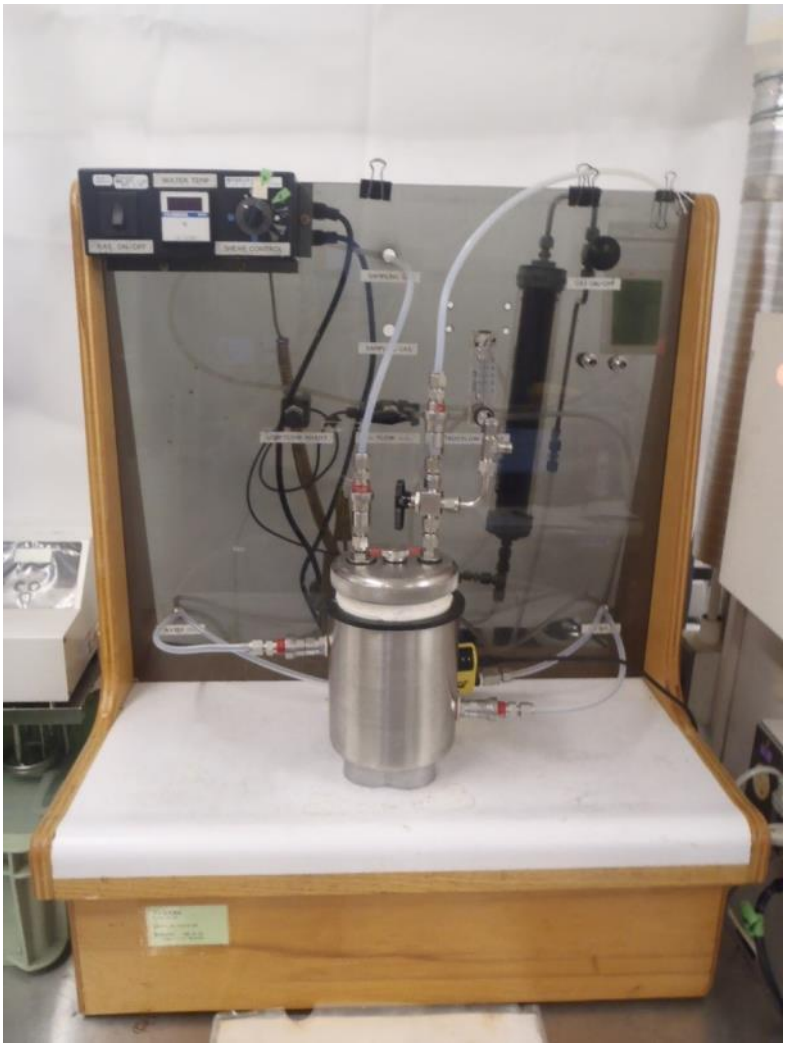


Figure 1-7 Retronasal aroma simulator（RAS）used to capture retronasal aroma from coffee, milk and milk coffee samples.

(3) ガスクロマトグラフ分析（立場ら、1997）

香気成分の同定にはガスクロマトグラフィーを用いる。ガスクロマトグラフィー質量分析法（Gas chromatography-mass spectrometry、以下 GC-MS）は、食品中に含まれている香気成分を網羅的に調べるには最も客観的かつ簡便、迅速な手段である。しかし、その分析された成分を基にして被験サンプルの味、香りを再現しようと試みても、よほど単純なものでない限り、その再現は得られない。そのことは、GC-MS分析では検出されない、あるいはごく微量でも全体の匂いへの寄与が大きい成分が存在することが原因と考えられる。すなわち、各香気成分はそれぞれに異なる閾値を有しているために、GC-MS分析による香気成分の定量値と匂いの強さは相関関係がないことは多くの例として知られている。

それを補う方法が、匂い嗅ぎガスクロマトグラフィー（Gas chromatography-olfactometry、以下 GC-O）であり、本研究で使用した機器をFigure 1-8に示す。GC-Oは、ガスクロマトグラフィーによって各香気成分が検出される際に、測定者がその成分の匂いを鼻で嗅ぐことにより、その成分の匂い強度を判断するという分析方法である。その手法として、以下の三つを挙げる。

①CharmAnalysis™

匂い成分を含むサンプルを段階的に希釈していき、匂いを感じ始めてから終わるまでの時間を記録することにより、その成分の匂いへの寄与がクロマトグラム上のピーク面積によって表され、その面積がCharm Value（CMV）である（Figure 1-9）。

②Aroma Extract Dilution Analysis （AEDA）

匂い成分を含むサンプルを段階的に希釈していき、匂いを感じ取れるか否かを測定する。その作業を繰り返す中で、匂いが感じ取れなくなった希釈倍率の前の希釈倍率をFDファクターとする。そのため、AEDAのクロマトグラムはCharmAnalysis™のクロマトグラムと異なり、各香気成分は単なる一本の棒として表される。

③Osmegram（Osme）

CharmAnalysis™とAEDAが匂い成分の閾値を測定していたのに対し、Osmeではガスクロマトグラフィー出口で匂い嗅ぎを行う際に、匂い強度を0～15の段階で評価する。

これらいずれの方法にも問題点がある。装置が分析してくれるGC-MSに対して、GC-Oはガスクロマトグラフィーによる検出結果を測定者が匂い嗅ぎを行うということで、そこに測定者の能力差が生じる可能性がある。ガスクロマトグラフィーによって、それなりの頻度で検出される香気成分の匂い強度を、正確に評価していくには十分な訓練が必要であるし、また測定時の集中力や体調なども測定結果に影響を及ぼしかねない。また、極めて微量な匂い成分や不安定な成分は、サンプルの前処理の段階での損失や変性もあり得ることは認識しておかなければならない。そのために、比較するサンプル群は、同一測定者によって、できるだけ同一の条件でなされるべきであるため、特に比較するサンプル数が多い場合には、全サンプルの分析にはGC-MSと異なり、余分に時間を要することになる。

本研究では、段階希釈による CharmAnalysis™ を用いることとした。その選定理由は、同じ段階希釈による AEDA の FD ファクターは、匂いが感じ取れるか否かの希釈倍率で決定されるのに対し、CharmAnalysis™ の Charm Value（CMV）は、クロマトグラム上のピーク面積として決定されており、単なる希釈倍率だけでなく、その成分の匂いへの寄与の大きさも判断できるという点で適していると判断したことによる。

なお、本研究では、RAS で捕集した香気成分の GC-MS 分析（第２章）、GC-O 分析（第３章）について述べるが、前述のように、GC-O 分析によって同定されたヒトが匂いとして知覚できる成分は、GC-MS 分析により同定された成分と一致しないことが多い。そのため、GC-MS 分析により同定された成分を「香気成分（RAS 香気成分）」、GC-O 分析によって同定された成分を「匂い成分（RAS 匂い成分）」と定義して区別することとする。

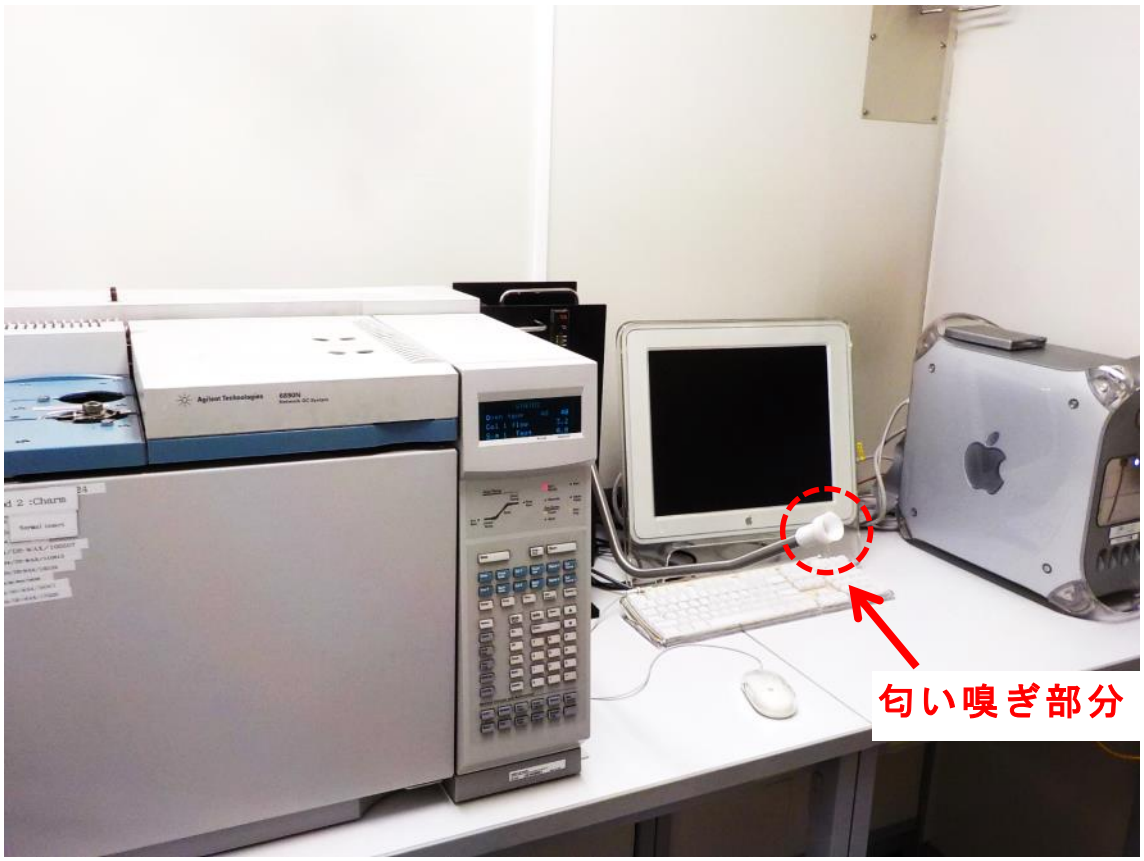


Figure 1-8 GC-O(CharmAnalysis^{TM}) apparatus.

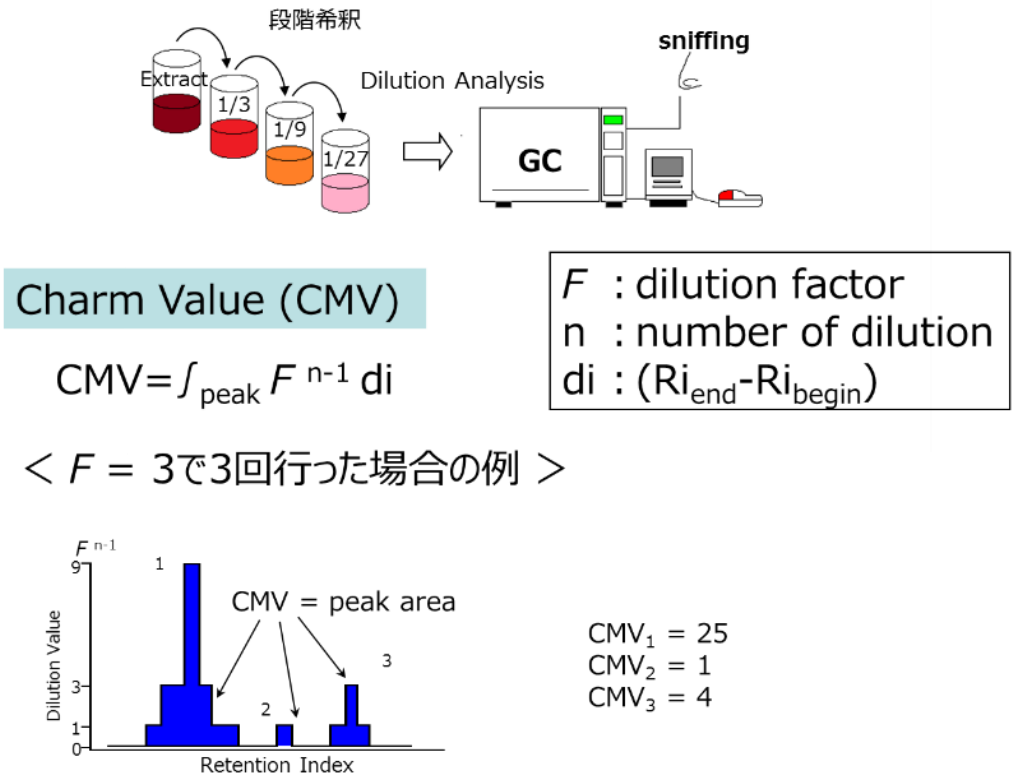


Figure 1-9 Summarized procedure for GC-O using CharmAnalysis™

1.2.3　官能評価

官能評価とはヒトの五感を用いて行う評価手法であり、その目的により2種類に大別できる。一つは、サンプルの香味の特性や違いをヒトの感覚器官を分析機器として、できるだけ客観的に判断しようとする分析型官能評価である。分析型の実施のためには、訓練された専門パネルが必要となる。もう一つは、個人の香味の好み、すなわち喫食者の主観的な判断を調べようとする嗜好型官能評価である。嗜好型の場合は、サンプルの喫食を想定するターゲット（性別、年齢、生活スタイル、嗜好性など）を代表するような消費者をパネルとして選ぶことになる。

本研究では、前者の分析型官能評価である定量的記述分析（Quantitative Descriptive Analysis, 以下QDA®）法（Stone et al., 1974）を用いた。それは、本研究の官能評価の目的が、ガスクロマトグラフィーやセンサなどの分析機器による香気特性結果と官能評価結果とを比較するためである。そのためには、本評価に参加する専門パネルの選定と訓練が重要になる。選抜テストは、本研究で対象となる砂糖入りコーヒーミルク飲料の市販品について、3点識別法（2種類のサンプル三つの中から異なる一つを選ぶ）を5問実施し、市販のRTDミルクコーヒーの識別能力があると判断された被験者の中からパネルを選定した。

選定されたパネルによって、「香り」、「味」、「食感」、「後味」の特徴を表す用語を抽出した。その中からパネル全員が共通認識でき、サンプルに関してその用語が認識可能であり、複数サンプル間の違いを表現するために必要という条件の下に絞り込みを行った。その後、市販の砂糖入りミルクコーヒー飲料サンプルを用いて、最終的に絞り込まれた用語を用いた評価練習、評価結果のフィードバック、ディスカッション、パネル間での尺度合わせなど、パネルの訓練を実施した。また、本評価前には、調査品と同様のサンプルを供試し、評価練習、調査品間の風味特徴の違いを話し合う訓練を行った。これら手法の詳細については第４章にて述べる。

1.2.4　味覚センサ

本研究では、インテリジェントセンサーテクノロジー社製の味認識装置TS-5000Z を使用した。実際に使用した森永乳業（株）が所有している本装置をFigure 1-10 に示す。

ヒトが飲食すると、その飲食物に含まれる呈味成分が舌に存在する味細胞の膜表面に吸着され、その際に生じる細胞膜の電位変化が脳に伝達されることによって味として認識される。味覚センサは、そのメカニズムを模した装置である。味覚センサでは、味細胞の代わりとして脂質と高分子で作製された人工脂質膜に呈味成分が吸着した際に生じる膜電位変化を検出し、コンピュータで解析することにより、味の質や強さとして認識する。

本研究で使用した味認識装置TS-5000Zでは、食品を口に含んだ時の味（先味）と飲み込んだ後の余韻の味（後味）によって、食品の味を評価する。測定の操作は次の通りである。

① 脂質膜を基準液に浸して応答電位を得る。

② 被験液に操作①の脂質膜を浸して応答電位を得る。

この操作では脂質膜に親水性と疎水性の呈味成分が吸着し、このことによって応答電位に差（操作②の応答電位－操作①の応答電位）が生じる。この差を「相対値」と呼び、先味に相当する。

③ 操作②の脂質膜を簡単に基準液で洗浄して応答電位を得る。

操作③で浸す基準液は、操作①で浸した基準液と同じであるが、基準液で簡単に洗浄することによって操作②で吸着した親水性の成分が洗い落とされて疎水性成分のみが脂質膜に残るために、操作①による応答電位と差が生じる。この差（操作③の応答電位－操作①の応答電位）を「CPA（Change of membrane potential caused by adsorption）値」と呼び、後味に相当する。なお、③で測定した脂質膜は、脂質膜に吸着している疎水性物質を完全に落とすためにアルコール洗浄液で十分に洗浄する（Kobayashi et al., 2010）。

第４章で述べるが、本研究では異なる5種類の脂質膜電極を用いてセンサ分析を行い、その応答電位より相対値とCPA値を算出した。また、

各サンプルについて、3回の繰り返し測定を行った。

Figure 1-10 Taste sensor TS-5000Z.

1.3　ミルク入りコーヒー飲料に関するこれまでの研究（Murakami et al., 2010）

著者は、以前に共同研究者と共に、ミルク入りコーヒー飲料の製造工程中の加熱処理条件の違いが、製品の香味特性に与える影響について評価を行った。その研究が本研究の前身となっているので、概要を以下に纏める。

Figure 1-11に示す二つの異なる加熱処理条件（UHT殺菌、レトルト滅菌）に起因するミルク入りコーヒー飲料の香味特性の違いについて検討した。選抜、訓練された分析型パネル29名による分析型官能評価結果から、非加熱品、UHT殺菌品、レトルト滅菌品間の官能特性の類似性について評価したところ、レトルト滅菌品と、未滅菌品およびUHT殺菌品との有意な非類似性の高さが示された。また、非加熱品とUHT殺菌品との類似性の高さが示唆された。また、官能属性評価により、レトルト滅菌品のミルク味は非加熱品およびUHT殺菌品に比べて有意に強いことが示された。レトルト滅菌品の官能特性が非加熱品およびUHT殺菌品の官能特性と有意に類似していないことが明らかとなり、UHT殺菌品は非加熱品の官能特性に類似していることが示唆された。

また、AEDA法（Ullrich and Grosch, 1987）によるGC-O分析の結果より、非加熱品、UHT殺菌品、レトルト滅菌品の順にFD（Flavour Dilution）ファクターが減少する3成分（2-furanemethanethiol，3-(methylthio)propanal，3-mercapto-3-methylbutyl formate）と、他方、増加する8成分（2-[(methylthio)methyl]furan，3-mercapto-3-methyl-1-butanol, 3-methylbutyric acid，4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone, 4-methylphenol，および未同定の3種の匂い成分）を明らかにした。すなわち、加熱の程度が増加するにつれて増加または減少するこれらの匂い成分の変化は、レトルト滅菌品が、非加熱品およびUHT殺菌品と類似していないという官能評価結果を支持した。さらに、味覚センサ（SA402）を用いて測定し、得られた応答値を用いてPCAを行ったところ、非加熱品、UHT殺菌品からなるグループと、レトルト滅菌品からなるグループに分類され、この結果からも官能評価結果を支持した。

以上の結果より、RTDミルクコーヒーの製造工程において、加熱の度合が大きいレトルト滅菌品では非加熱品との味や匂い成分の差異が大きく、UHT殺菌品の方が小さいことが明らかになった。すなわち、加熱処理条件の違いはRTDミルクコーヒーの香味に影響を及ぼし、その影響の大きさは、官能評価という主観評価とGC-O分析、味覚センサ分析という客観評価の双方の結果において、加熱の度合と相関性があることが示唆された。

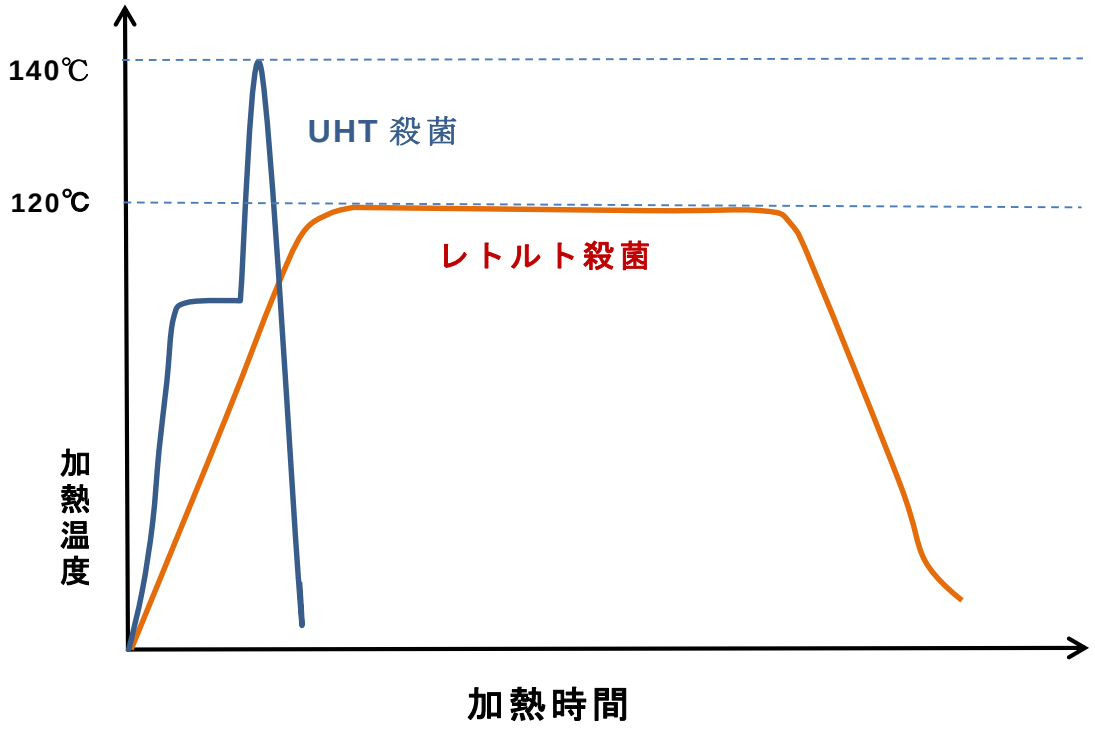


Figure 1-11 Thermal history comparison between UHT sterilization and retort sterilization

1.4　本研究の目的と意義

本研究で取り上げるミルク入りコーヒー飲料に限らず、工業的加工食品の外観、物性、食感、香味などの製品特性は、その食品を構成する原料配合、またその製造工程と密接に関連する。そのために、開発者は開発製品の最終形をイメージして、原料配合や製造工程を考え合わせながら、最終製品を目標の形に近づけていこうと試みる。そのことは言い換えれば、当たり前のことだが、原料配合や製造工程を変化させると、製品の最終形は変わるということである。しかし、それら条件の何をどれだけ変えれば、目標とする最終形になるかということを理解するには、多くの知識と経験が必要であり、それでも精度高く目標に到達することは容易なことではない。特に、製品の最終形の中でも、香味（味覚、おいしさ）に関わるファクターは多岐に亘り、経験を積んだ優秀な開発者であっても、自らのイメージを具現化することは難しく、一方でその難しさこそが開発の楽しい部分でもあり、その課題にチャレンジすることが開発の醍醐味であると捉えている。

本研究では、RTDミルクコーヒー開発における製品特性のうちの香味のみに焦点を当てる。著者を含むRTDミルクコーヒーの開発スタッフによる開発製品の評価手法は、官能評価という主観評価に頼ったものである。付け加えるならば、その大半のケースは開発者の感性に依存しているのが現状であり、課題であると捉えている。このような現状となっているのは、限られた開発時間の中で、短時間で評価しなければならないという時間的制約による部分が大きい。また、官能評価の客観性を多少でも高めるためには評価者を増やせば良いが、多くの開発品を抱えているという実態の中で、開発品の評価全てに、都度多くの優秀なパネルを集めることは、時間的、物理的に自ずと限界がある。

そのような状況下で、著者らは家庭やショップで作製されるミルクコーヒーを理想の香味として、この香味が得られる製造工程を考案した。コーヒーにミルクを加えると、コーヒーのRAS香気特性に影響を及ぼすことが知られている（Akiyama et al., 2009）。しかし、RTDミル

クコーヒー製造の際に、コーヒーの香気成分や匂い成分が様々な工程ごとにどのように影響しているかについて系統立てて研究した例は見い出せない。そこで、新しく考案した製造工程に関して、RTDミルクコーヒーの様々な工程ごとの香気特性の変化を系統立てて追究し、各工程での影響を調べることとした。また、その評価は、分析型官能評価という感性評価（主観評価）だけでなく、香気成分分析という物理化学量、味覚センサという感性的物理化学量という2種の機器分析（客観評価）を加えることとした。それは、QDA®法による分析型官能評価という比較的平易な感性表現による香味に関する評価を、クロマトグラフ分析、味覚センサ分析による評価によって客観化し、このようにして客観性を高めた解析評価を行うことによって、食品開発実務の中で生じる香味に関する事象の解決への応用を試みるためである。そして、本研究の最終目的は、このような感性工学的手法による評価に基づき、理想的なRTDミルクコーヒーを作製するための製造工程を見出そうと試みることである。

本研究では、ミルクやコーヒーに関するこれまでの知見から、この両者を混合するRTDミルクコーヒーの製造工程の中で香味に影響を及ぼすと推測する工程として、

① コーヒー抽出液のpH調整

② コーヒーとミルクの混合方法

③ 殺菌方法

の三つの条件を抽出し、それぞれの条件の違いによる影響について検討を行うこととした。それぞれの要因による影響の評価として、GC-MS分析、GC-O分析という物理化学量による評価による研究（第２、３章)、味覚センサという感性的物理化学量による評価と分析型官能評価という感性評価の比較研究（第４章）を行うものである。

本研究の意義であるが、開発者あるいはパネルによる主観に依存した評価では、非常に訓練を積んだパネルによる評価を除いた日常の評価の場合では、評価の個人差や評価条件の違いなどにより、評価のバラツキが生じてしまうことは否定できない。また、多くの訓練された

パネルによる評価を頻繁に実施することも現実的とは言えない。Figure 1-12に示すように、本研究により、GC-MS分析や味覚センサ分析という比較的短時間で結果を得ることができる評価と、官能評価との評価の同等性が見いだせれば、評価の客観性が高まることが期待できる。また、本研究で実施した感性工学的手法が、評価の客観性、迅速性、開発の効率化、開発目標への道筋を見出すヒントも与えてくれる可能性も期待できる極めて実用的で精度が高い評価手法となると考えられる。

RTDミルクコーヒーは、日本だけでなく、先進国を中心に世界の幾つかの国々で製造、販売されている。しかし、製品のクオリティ全般という点では、各社の技術力に裏打ちされた日本のメーカーの製品力が断然高いと捉えている。そのことは一方で、メーカーがより良い製品を具現化するための製造工程を公にすることは、競合他社に対するノウハウ開示にも繋がりかねないためにブラックボックス化することも多い。メーカーの製品開発という立場からすると、そのリスクは認識しつつも、製造工程の条件設定が製品の味覚に関する主観評価、客観評価にどのような影響を及ぼすかという本研究で取り組んだ情報は、新たな技術発展に寄与し、業界の発展に繋がる可能性を秘めていると考えている。そのことが更に技術競争を生み、研究開発にとっても良い刺激、モチベーションとなって、次の技術発展に繋がるとポジティに捉えたい。そして、日本の飲料製造の技術力を、世界に対してアピールすることに繋がって欲しいと願っている。

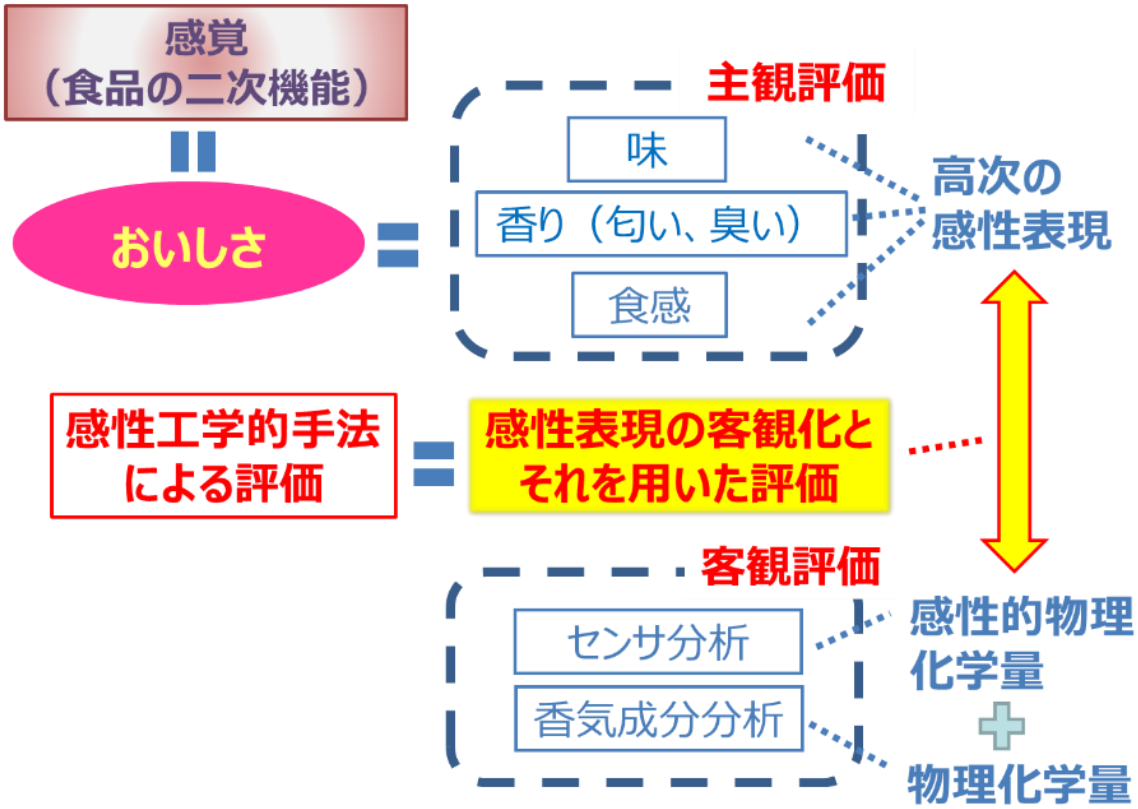


Figure 1-12 Image of evaluation method for taste of the food by “Kansei Engineering”.

第２章　GC-MS分析によるミルクコーヒー飲料の製造工程の違いにおけるRAS香気成分への影響の研究

2.1　緒言

コーヒーは、世界中で嗜好される飲料である。コーヒーの特性はコーヒーの産地、品種、等級、工程（例えば、焙煎、抽出）、ミルクや砂糖添加の有無により異なる。このように、様々な要因がコーヒーの嗜好性に影響を及ぼす。

自宅やカフェショップで淹れるレギュラーコーヒーは、コーヒー本来の香りを有している。一方、RTD コーヒーは、手軽で、いつでも、どこでも簡単に飲むことができるという利点を有する。しかし、RTD コーヒー製造に必須である殺菌時の加熱あるいは保存による経時は、淹れたてのコーヒーが有している香りの変化をもたらす要因となっている。またそのことに加え、製造や保存中の品質安定化を目的とした RTD コーヒー製造工程における pH 調整も、コーヒーの香りを変化させることが知られている。そのため、淹れたてのコーヒーが有する自然で本来の特徴的な香りをもつ RTD コーヒーを作ることは非常に難しい。（Kumazawa and Masuda, 2003a, 2003b; Murakami et al., 2010; 熊沢ら、1998）

コーヒー本来の香りを有する理想的な RTD コーヒーを開発、製造するには、製造工程に起因する香りを変化させてしまう要因をできるだけ減らす工夫が必要になる。日本では、微生物リスクを減じて保存性を高めるレトルト滅菌を行った缶入りミルクコーヒーが、RTD コーヒーの約 68%を占めている（(社) 全国清涼飲料工業会、2015）。しかし、香味に及ぼすレトルト滅菌時の熱の影響が大きいため、缶飲料という製品形態によってレギュラーコーヒー本来の香味を保持することは非常に難しい。一方で、UHT 殺菌製品は、レトルト製品に比べて熱履歴が小さいため、コーヒー本来の香りを減じる要素が少ないと言える（Murakami et al., 2010）。さらに、UHT 殺菌と無菌充填を組み合わせたアセプティック製品は、レトルト製品ほどではないものの製品の賞

味期限を延ばすことができ、かつレトルト製品と比較してコーヒー本来の香りの保持に有効な技術である。

アセプティック技術によるミルク入りコーヒー飲料の製造は、次のような工程から成っているのが一般的である。

① コーヒー抽出

② コーヒー抽出液の pH 調整

③ コーヒー抽出液とミルクや砂糖との調合

④ 調合液の UHT 殺菌

⑤ 無菌充填

ここで「コーヒー抽出液の pH 調整」という工程があるが、これが必要な理由は、ブラックコーヒー（ミルク無し）飲料の場合、コーヒーは殺菌時の加熱により酸が増加するので、それによって発生する濁りを防止することが目的である。一方、ミルク入りコーヒー飲料の場合は、弱酸性（pH 5～6）であるコーヒー抽出液と、ほぼ中性であるミルクを混合することによる製造時および製品保存時の乳たんぱく質の凝固、沈殿を防止することが目的である。この中和には、食品添加物である炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウムを使用するのが一般的である（食品添加物表示問題連絡会・日本食品添加物協会 共編、2012）。しかし、コーヒー抽出液の pH を中性域に調整することの弊害として、香りが弱く、味が平坦な製品になってしまうことが経験的に知られている。このことについては、pH 調整が匂い成分のリリースに及ぼす影響や熱殺菌時の匂い成分の安定性に及ぼす影響に関するデータが報告されている（Kumazawa and Masuda, 2003a, 2003b）が、コーヒー香気成分全般についての詳細な報告はなされていない。このことから、コーヒー本来の香味を減じることの少ない RTD ミルクコーヒーの製造について考えると、コーヒー抽出液の pH 調整をせずにミルクと混合し、殺菌できる製造方法が理想的である。

一方で家庭やコーヒーショップなどで提供されるホームメイド（以下 HMD）のミルク入りコーヒーには、レギュラーコーヒーの抽出液が有している本来の香りが保持されている。なぜなら、この作製過程で

は、コーヒーの香りを損なうコーヒー抽出液の pH 調整とその後の殺菌という工程が行われていないからである。この HMD 製法によるミルク入りコーヒーの香味を提供することを目標とした RTD ミルクコーヒーの製造方法として、コーヒー抽出液の pH 調整を行わずにコーヒー抽出液本来の香味を維持し、ミルクと pH 未調整のコーヒー抽出液を個別に殺菌し、低温下で混合する殺菌後混合（以下 BAS）製法を考案した（Morinaga Milk Industry Co., Ltd. 2006）。

加えて、この方法において、製品の香味変化をできるだけ小さくし、かつ微生物リスクを抑制して製品の賞味期限を長く設定するための殺菌方法が UHT 殺菌となる。UHT 殺菌については第 1 章で述べた通りに幾つかの方法があるが、牛乳やコーヒーのような飲料製品の殺菌には、高い処理能力と操作性から PLT 殺菌を用いるのが一般的である。

本研究の目的は、無菌充填チルドカップ（以下 AC）による RTD ミルクコーヒー製造における理想的な工程を開発し、その評価を行うことにある。ここでいう AC 製品とは、180 - 240 mL のプラスチック製のカップに入った製品で、飲用はストローで行うものとする。

香りの認知には第 1 章で述べたように二つの経路がある。一つはオルソネイザルで、もう一つはレトロネイザルである。上記のようにストローで飲用する製品の場合、飲料は直接口腔内に入るので、香りの認知の主体は鼻腔で知覚するレトロネイザルアロマになる。レトロネイザルアロマの測定には様々な装置（小竹, 2013, van Ruth et al., 1994; Elmore and Langley, 1996）があるが、口腔内での咀嚼模擬装置の一つとして Roberts and Acree（1995）によって開発された RAS は、レトロネイザルアロマに相当する香気成分（RAS 香気）を捕集することが可能である（Deibler et al., 2001）。コーヒー香気の GC-MS、GC-O 分析への RAS の使用には次のような例がある。

① コーヒーのレトロネイザルアロマの GC-O 匂い特性と官能特性の関係（Michishita et al., 2010）

② ミルクの組成がコーヒーの RAS 香気成分に及ぼす影響（Akiyama et al., 2009, 2016）

③ 冷蔵保存時における AC コーヒーの RAS 香気成分の変化（Akiyama et al., 2014）

コーヒー本来のフレーバーを有する RTD ミルクコーヒーを開発、製造するために、本研究では以下のことを調べた。

① pH 調整および加熱殺菌によるコーヒー抽出液の RAS 香気成分全般の変化

② RTD ミルクコーヒーの製法として、コーヒーの pH 調整（中和）を必要とする一般的な BBS 製法（ミルクと pH 調整したコーヒーを混合して一括殺菌する製法）と、pH 調整を必要としない新たな BAS 製法（ミルクと pH 調整しないコーヒーを別々に殺菌後、混合する製法）によるミルクコーヒーの RAS 香気成分の違い

③ BAS 製法におけるミルク分の殺菌方法（PLT 殺菌、INF 殺菌）の違いによるミルクおよびミルクコーヒーの RAS 香気成分への影響

これらから得られた結果をもとに、目標とする HMD 製法によるミルクコーヒーに近い香気特性を有する RTD ミルクコーヒーの製造方法を提案する。

2.2　実験方法

2.2.1　コーヒー抽出液の作製

コーヒー生豆（*Coffea Arabica* ）は、Guatemala 産 SHB を使用し、Probat 社製 Probatone 5 （Emmerich, Germany）で L 値＝18 に焙煎した。L 値は、焙煎粉砕豆 (particle size <500 μm)を用いて、色差計 ZE-2000（日本電色工業（株）、東京）で測定した。抽出のため、焙煎コーヒー豆は粉砕機 GRN－1041（日本グラニュレーター（株）、静岡）により、粒径 1000 - 2000 μm に粉砕した。このように焙煎、粉砕されたコーヒー豆は、東京アライドコーヒーロースターズ（株）（東京）によって提供され、サンプル調製に用いた。

10.5 L 容量のカラム式コーヒー抽出機（(株）トーワテクノ、東京）を用いて、粉砕したコーヒー豆 2,100 g から、100℃の逆浸透膜処理水（以下 RO 水）を使用して、コーヒー抽出液 11,000 g（Brix 約 4.2°）を得た。得られたコーヒー抽出液は直ちに 10℃以下に冷却した。

2.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製

pH 未調整コーヒーは、コーヒー抽出液に砂糖（北海道糖業（株）、東京）を溶解して調製した。pH 調整コーヒーは、コーヒー抽出液を炭酸ナトリウム（高杉製薬（株）、福岡）で pH 6.8 に調整したのち、砂糖を溶解して調製した。

ミルクは、脱脂濃縮乳（無脂乳固形分 34.6%、乳脂肪分 0.4%、森永乳業（株）、東京）、クリーム（無脂乳固形分 5.2%、乳脂肪分 45%、森永乳業（株）、東京）を混合し、調製した。

一般的な製法である BBS 製法によるミルクコーヒーは、脱脂濃縮乳、クリーム、砂糖、水、pH 調整済みコーヒー抽出液を混合し、その調合液（pH 6.8）を PLT 殺菌機（200 L/H, 森永エンジニアリング（株）、東京）で殺菌を行った（Figure 2-1 の一般的な BBS 製法工程）。殺菌したミルクコーヒー（pH 6.8）は直ちに 10℃以下に冷却して調製サンプルとした。

一方、BAS 製法によるミルクコーヒー（pH 6.4）は、PLT 殺菌機ま

たは INF 殺菌機（200 L/H, 森永エンジニアリング（株）、東京）で殺菌したミルクと、PLT 殺菌機で殺菌した pH 未調整のコーヒー（pH 5.1）を 10℃以下で混合して調製サンプルとした（Figure 2-1 の新規 BAS 製法工程）。

BAS製法同様にコーヒーのpH調整を行わないHMD製法によるミルクコーヒーは、PLT殺菌またはINF殺菌したミルクと、pH未調整かつ未殺菌のコーヒー抽出液を10℃以下で混合して調製サンプルとした（Figure 2-1 のHMD製法）。

これらサンプルの処方詳細をTable 2-1 に示した。

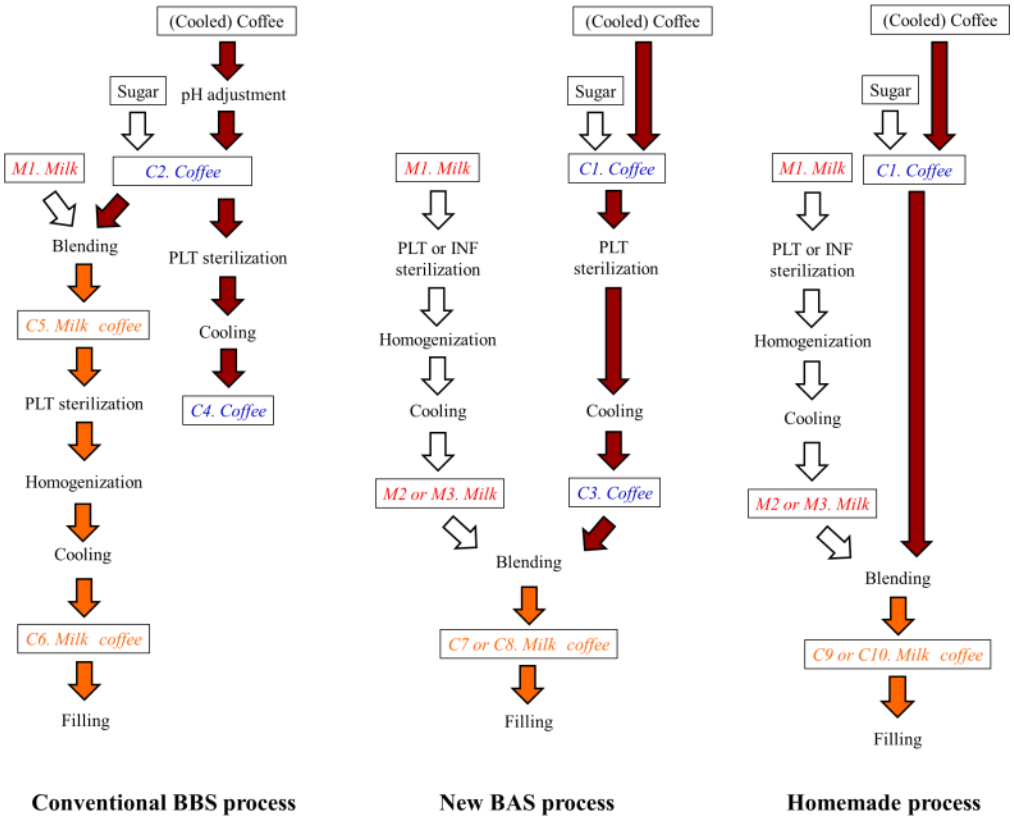


Figure 2-1 Two processes for manufacturing an RTD milk coffee drink, and a homemade process. BBS: Blending before sterilization, BAS: Blending after sterilization. *Sample numbers* correspond to the sample numbers in Figure 2-8, and Tables 2-1, 2-2 (Ikeda et al., 2018b).

Table 2-1 Preparation of milk and/or coffee drink samples (Ikeda et al., 2018a).

Material	Sample											
	Coffee without pH adjustment		Coffee with pH adjustment		Milk		BBS milk coffee[a]		BAS milk coffee[b]		Homemade milk coffee[c]	
	Ground roasted coffee 3.85%		Ground roasted coffee 3.85%		MSNF 10.0%, MF 4.2%		MSNF 5.0%, MF 2.1%, Ground roasted coffee 3.85%		MSNF 5.0%, MF 2.1%, Ground roasted coffee 3.85%		MSNF 5.0%, MF 2.1%, Ground roasted coffee 3.85%	
Coffee extract	12,100	40.3	12,100	40.3	0	0	6,050	20.2	6,050	20.2	6,050	20.2
Sugar	2,280	7.6	2,280	7.6	0	0	1,140	3.8	1,140	3.8	1,140	3.8
Sodium carbonate (pH adjustor → pH6.8)	0	0	*	*	0	0	*	*	0	0.0	0	0.0
Concentrated skim milk (SNF 34.6%, MF 0.4%)	0	0	0	0	8,262	27.5	4,131	13.8	4,131	13.8	4,131	13.8
Cream (SNF 5.2%, MF 45.0%)	0	0	0	0	2,724	9.1	1,362	4.5	1,362	4.5	1,362	4.5
Water	15,620	52.1	15,620	52.1	19,014	63.4	17,317	57.7	17,317	57.7	17,317	57.7
Total	30,000	100.0	30,000	100.0	30,000	100.0	30,000	100.0	30,000	100.0	30,000	100.0

(Unit: g)

[a]Milk coffee manufactured by a conventionl BBS (blending before sterilization) process

[b]Milk coffee manufactured by a new BAS (blending after sterilization) process

[c]Unsterilized coffee extract without pH adjustment blended with sterilized milk

MSNF: Milk solids–nonfat

MF: Milk fat

*: Trace levels.

2.2.3　殺菌

(1) PLT 殺菌

ミルクを含んだサンプルは、PLT 殺菌時の乳タンパク質変性による凝集を防止するために 87℃・5 分間加温保持を行ったのち、PLT 殺菌機によって 140℃・2 秒間で殺菌した。殺菌後、均質機（三丸機械工業（株）、静岡）によって 85℃、トータル圧力 22 MPa、2 段目圧力 5 MPa で均質処理を行い、直ちに 10℃以下に冷却した。一方、ミルクを含まないコーヒーは 87℃・1 分間で加温保持後、PLT 殺菌機を用いて、140℃・2 秒間で殺菌を行い、その後の均質処理は行わず、直ちに 10℃以下に冷却した。

(2) INF殺菌

INF殺菌機を用いたミルクは、141℃・5.5秒間で殺菌を行った。殺菌後に均質機によって、85℃、トータル圧力22 MPa、2段目圧力5 MPa で均質処理を行った。均質処理後、直ちに10℃以下に冷却した。

(3) 殺菌条件の設定

PLT殺菌機とINF殺菌機の殺菌条件は、殺菌工程全体（加温、殺菌、冷却）のF値合計が等しくなるように設定した。F値とは、加熱殺菌効果、すなわち、ある温度において加熱殺菌の対象とする菌を1/10に死滅させる加熱時間を、基準とする温度に換算した時の加熱時間（分）で表すものであり、この効果は菌の種類によって異なる。また、Z値とは菌の熱死滅時間を1/10に短縮させるのに要する温度変化量（℃）であるが、商業的な加熱殺菌の基準としてF値を用いる場合、便宜的に食中毒細菌であるボツリヌス菌のZ値（Z＝10）と、基準温度121℃を用いて計算するのが一般的である（藤川、2002）。本研究における殺菌条件であるが、PLT殺菌は実製造における殺菌条件（140℃・2秒間）を用いた。この殺菌条件から殺菌工程全体のF値合計を求めると8.7（Z＝10）であったので、このF値と等しくなるようにINF殺菌の殺菌条件（141℃・5.5秒間）を設定してサンプルを調製した。

2.2.4　RAS香気成分の捕集方法

香気成分の捕集は Michishita et al.（2010）の方法に準じた。すなわち、RAS を用いてサンプル 200 mL と人工唾液（1.68 g/L $NaHCO_3$, 0.479 g/L K_2HPO_4, 1.66 g/L KH_2PO_4, 0.877 g/L NaCl）40 mL を混合して RAS 香気を発生させた。RAS は咀嚼模擬装置と呼べるもので、口腔内で喫食中にリリースされる香気成分を発生させる装置である。本研究で使用した RAS（前掲、Figure 1-7）と、その香気発生のモデル図を Figure 2-2 に示した。本装置は、温度制御された温水ジャケット付き 1 L ステンレス製容器、変圧器、変速式攪拌回転羽、窒素ガス流入ラインで構成されており、運転条件は以下の通りである。

攪拌回転数：650 rpm

窒素ガス流量：1000 mL/min

ジャケット温度：38℃

捕集時間：3 分

RASから流出した香気成分を含んだガスは、3 L容量の無臭のポリエチレンテレフタレート製サンプルバッグ（フレックサンプラー、近江オドエアーサービス（株）、滋賀）に捕集し、無臭のシリコン製栓で密封した。なお、RAS流出ガスの捕集時間は、ストローを用いてミルクコーヒー飲料を飲用することを想定して設定した。すなわち、ミルクコーヒー飲料200 mLを飲用するとして、一回に飲用する量を5 mL、その際に生じる口腔内ヘッドスペース容量（40 mL）および吐き出し香気容量（40 mL）を考慮して設定した。

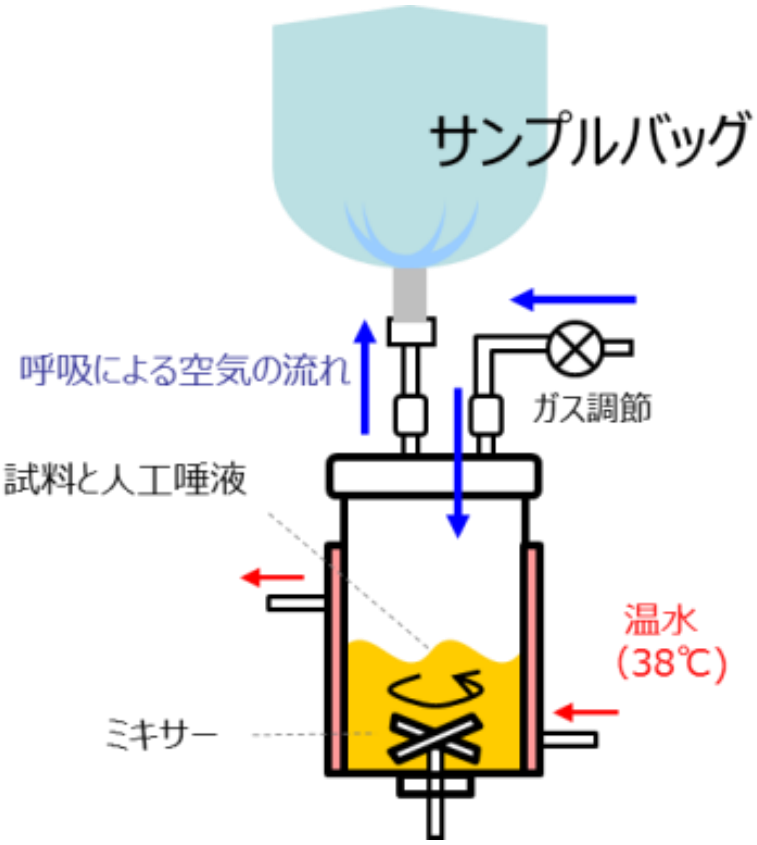


Figure 2-2 Schematic diagram of RAS for capturing retronasal aroma from samples.

2.2.5　GC-MSサンプルの調製

調製したミルクとコーヒーは、これらを同量で混合したミルクコーヒーの香気成分量と比較できるように、同量の水で希釈した後、香気成分の分析を行った。サンプルバッグに捕集したRAS流出ガス3 Lは、エア吸引ポンプ（MP-30NⅡ、柴田科学（株）、埼玉）を用いて、吸着剤60/80 mesh Tenax TA™ 60 mgを充填したガラス管（外径6 mm x 長さ60 mm、Gerstel GmbH & Co., Germany）に200 mL/minの流速で吸引通過させた（Figure 2-3）。内部標準物質（3-heptanol）1 μgを含むジエチルエーテル溶液20 μLを加えた後、Tenax TA™に吸着された香気成分をジエチルエーテル1 mLで回収した香気抽出液をGC-MS測定に供した。

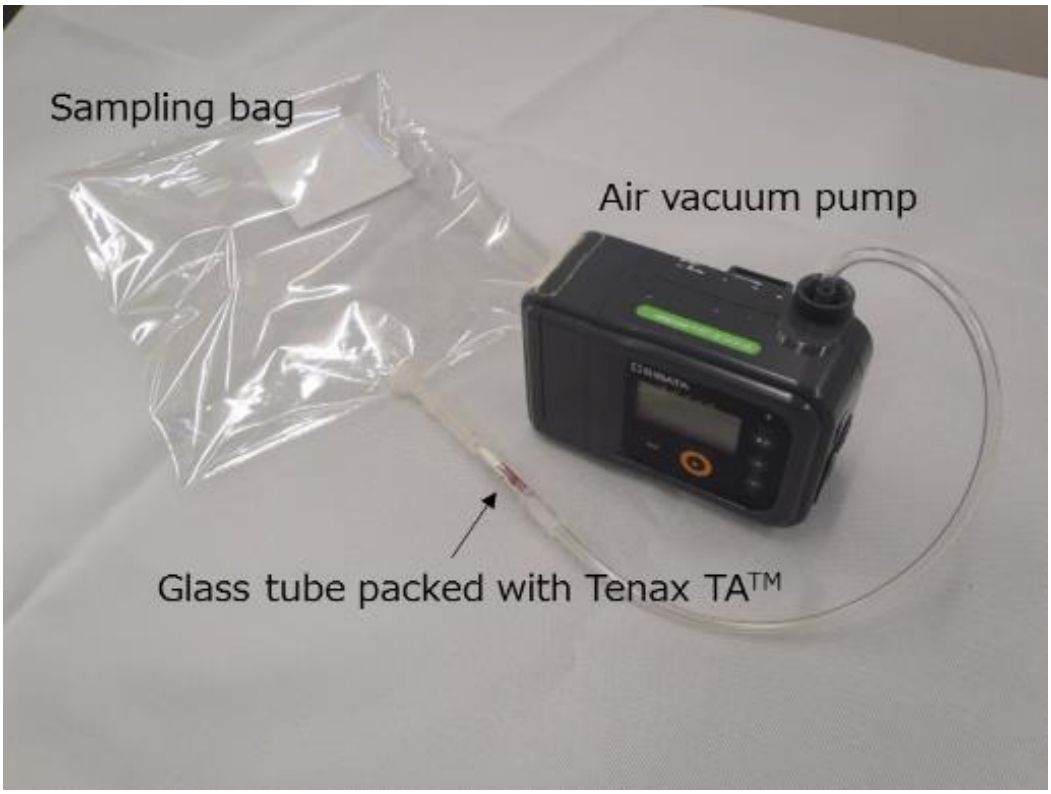


Figure 2-3 Absorption of volatile compounds in the RAS effluent gas into the Tenax TA™.

2.2.6　コーヒー抽出液のpH調整がフレーバーリリースに及ぼす影響のモデル試験

コーヒー豆は、Ethiopia 産モカレケンプティ、L 値＝20（関西アライドコーヒーロースターズ（株）、兵庫）を使用した。電動ミル（MK-61M、パナソニック（株）、大阪）を用いて粉砕したコーヒー豆 48 g から、100℃の RO 水を使用して、コーヒー抽出液 725 g（Brix 約 1.7°）を得た。得られたコーヒー抽出液は直ちに 10℃以下に冷却し、砂糖（7.6%）を溶解した。調製されたコーヒーサンプルを用いて各 pH 条件下でのフレーバーリリースとその可逆性の確認のためにヘッドスペース香気分析を行った。

pH 調整には炭酸ナトリウム（キシダ化学（株）、大阪）またはクエン酸（富士フィルム和光純薬（株）、大阪）を用いて各 pH 条件（pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0）に調整した。可逆性確認試験ではコーヒー抽出液（pH 5.3）を一度 pH 6.8 に調整し、その後 pH 5.3 に戻した。

ヘッドスペース香気成分の捕集にはSPMEファイバー（PDMS/DVB、膜厚 65 μm、シグマアルドリッチジャパン（株）、東京）を使用した。pH調整を行ったコーヒー抽出液を20 mL容スクリューネックバイアル（Gerstel GmbH & Co., Germany）に1 gを量り入れ、MPS2-xt（Gerstel GmbH & Co., Germany）を用いて40℃加温下で30分間SPMEファイバーを露出してサンプリング後、注入口に挿入し、GC-MS測定に供した。

2.2.7　GC-MS分析

GC-MS装置並びに分析条件は下記の通りである。

GC-MS：7890A /5975C inert XL（Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA）

カラム：DB-WAX（60 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies）

カラム温度：50 (2 min) －220℃, 3 ℃/min

キャリアガス：ヘリウムガス、流速 1.6 mL/min

注入口温度：250℃

注入法：スプリットレスモード（1.0 min split valve-delay time）

GC-MS分析はデータの定量的な比較ができるように、同じMS条件で実施した。

2.2.8　香気成分の同定

香気成分の同定は、C_6-C_{28}の*n*-アルカンを使用した保持指標（Van den Dool and Kratz, 1963）と、標準物質または文献（Baltes and Bochmann, 1987; Baltes and Mevissen,1988）データのマススペクトルとの比較により同定を行った。同定用の標準物質は、東京化成工業（株）（東京）、シグマアルドリッチジャパン（株）から購入した。

2.2.9　統計解析

RAS 香気成分の GC-MS 分析データは、統計解析ソフト JMP10（SAS Institute Inc., Cary, NC, USA）を用いて Tukey-Kramer (TK) HSD の多重比較検定、および PCA を行った。統計処理には、内部標準物質のピーク面積に対する各成分の GC-MS ピーク面積比を用いた。

2.3　結果と考察

2.3.1　コーヒー抽出液のpH調整がRAS香気成分に及ぼす影響

コーヒー抽出液のpH調整（pH 5.1からpH 6.8に調整）が、コーヒーのRAS香気成分に及ぼす影響をGC-MS分析で調べた。Figure 2-4 に典型的なRAS香気成分のGC-MS測定結果としてpH未調整の未殺菌コーヒー（C1）のトータルイオンクロマトグラムを示した。検出された香気成分はTable 2-2 に示す計46成分であった。そのRSDのほとんどは、10%以内であり、RAS香気成分のGC-MS分析の良好な再現性を示していた。しかし、一部の成分（4-methylthiazole (No. 20), 1-hydroxy- 2-propanone (No. 22), 2-[(methylthio)methyl]furan (No. 34), 2,2‘-methylenebisfuran (No. 42)）は、そのRSDが14-23%と比較的大きかった。1-hydroxy-2-propanoneは、pHによるケト・エノール互変異性が報告されている（Yaylayan, Harty-Majors and Ismail, 1999）（Figure 2-5）。また、2,2‘–methylenebisfuranは、酸触媒下の加熱による電子置換反応により、2-[(methylthio)methyl]furanから生成される（Hu, Jiang, Kadarwati, Dong and Li, 2016）（Figure 2-6）。これらのことから、3成分について再現性が低いことが示唆された。4-methylthiazoleは、Akiyama et al（2009）が報告しているように、コーヒーの香気に対する寄与は小さいものの本研究では4-methylthiazoleの再現性が低い理由を明確にすることはできなかった。

Table 2-2 には、Tukey-Kramer HSD 多重比較検定および pH 未調整の未殺菌コーヒー（C1）と pH 調整済みの未殺菌コーヒー（C2）間の RAS 香気成分の増減の割合の結果も示している。その結果から、46 成分のうち 13 成分は、pH 調整により、有意（$p < 0.05$）な減少を示した（Table 2-2, C2-Mean/C1-Mean (%) 列内*）。特に大きく減少した成分は furfuryl formate（No.35, 残存率 11％）、2-[(methylthio)methyl]furan（No.34, 同 33％）、2,3-butanedione（No.5, 同 45％）、2,3-pentanedione（No. 7, 同 50%）、3,4-hexanedione（No. 12, 同 52%）であり、各成分は異なる減少を示した。他方、5 成分は有意に増加した（Table 2-2, C2-Mean/C1-Mean (%) 列内#）。残りの 28 成分は変化が

見られなかった。

水溶液中では、2,3-butanedione, 2,3-pentanedione などのジケトンはケト型とジェミナルジオール型が平衡した状態で存在していることが報告されている（Buschmann, Füldner and Knoche, 1980）（Figure 2-7）。コーヒー抽出液中の香気成分に対するpHの影響と、その可逆性を検証するためにモデル試験を行った、すなわち、6段階のpH（pH 3.0 - 7.0）における香気成分のリリースの変化と、pH 6.8 に調整した後にpH 5.3 に戻した際のリリースの変化をヘッドスペース香気成分分析によって確認した。その結果、コーヒーのヘッドスペース中の2,3-butanedione, 2,3-pentanedione, 3,4-hexanedioneの見かけの濃度がコーヒーのpHにより変化すること、およびその可逆性が確認され、平衡状態で存在していることが支持された（Figure 2-8）。このことから、ケト型とジェミナルジオール型の平衡比率はpH調整により変化すると言えるので、pH調整の結果として、ジケトンの見かけの濃度には有意な減少が見られたと考えられる。また、ジケトンの減少については、van Ruth and Villeneuve（2002）もpHの上昇（pH 3, 6, 9）によって、気-液分配係数がわずかに減少傾向にあると述べていることからも説明することができる。一方、Furfuryl formateの減少は、Kumazawa and Masuda（2003b）が報告したように、エステル類の加水分解によって説明できる。pH調整により有意に減少した成分のうち、2-[(methylthio)methyl]furanなどの他の成分については更なる研究が必要である。

他方、3-ethylpyridine（No. 28）, pyridine（No. 15）, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine（No. 31）, 2-ethylpyrazine（No. 25）, 1-(2-furanylmethyl)-1*H*-pyrrole（No. 45）の5成分の見かけの濃度は、C1を100%とした時に、487%、192%、141%、137%、123%に増加した。Reineccius（2006）は、酸性もしくは塩基性化合物のフレーバーリリースは溶液のpHにより影響され、塩基性化合物は、その*pKa*以下の水溶液中ではイオン化されることにより水溶性が増すことを報告している。そのため、本実験ではpH調整により見かけの濃度が有意に増加し

た成分の中で、3-ethylpyridineと pyridine はそれぞれの*pKa*が5.58、5.23であり、コーヒーのpH変化の影響を受けやすい。一方、3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine [*pKa*＝2.61]（ACS, 2018）, 2-ethylpyrazine [1.62], 1-(2-furanylmethyl)-1*H*-pyrrole [-3.40] は、コーヒーのpHではイオン化されない（Table 2-3）。モデル試験においてもこの結果は支持された（Figure 2-9）。3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, 2-ethylpyrazine, 1-(2-furanylmethyl)-1*H*-pyrroleのフレーバーリリースが増加した理由については更なる研究が必要である。

以上の結果より、(加糖）コーヒー抽出液のRAS香気の46成分のうち18成分は、pHの調整により有意に減少、または増加し、pH未調整の元のコーヒー本来の香気バランスから大きく異なっていることが明らかになった。よって、コーヒー本来の香りを活かしたコーヒー飲料を開発し製造するためには、コーヒー抽出液のpH調整は避けるべきである。

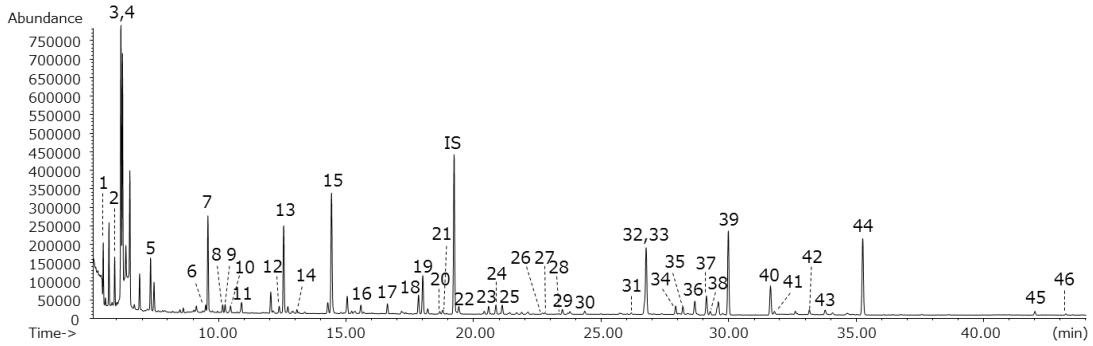


Figure 2-4 Typical total ion chromatogram of RAS compounds from coffee (C1: unsterilized coffee without pH adjustment). Peak numbers correspond to those of Table 2-2. IS indicates internal standard.

Table 2-2 Volatile compounds found in the RAS effluent of unsterilized or sterilized coffee with or without pH adjustment (Ikeda et al., 2018a).

Compound		Peak area/IS[a] peak area																			
		C1. Unsterilized coffee without pH adjust.			C2. Unsterilized coffee with pH adjust.				C3. Sterilized[b] coffee without pH adjust.				C4. Sterilized coffee with pH adjust.							
No.	Name	Mean[c]	RSD[d] (%)	TK HSD[e]	Mean	RSD (%)	TK HSD	C2-Mean/C1-Mean (%)	Mean	RSD (%)	TK HSD	C3-Mean/C1-Mean (%)	Mean	RSD (%)	TK HSD	C4-Mean/C2-Mean (%)	C4-Mean/C1-Mean (%)
1	2-Methylfuran	0.212	1.9	A	0.122	4.2	B, C	* **57**	0.138	7.5	B	* **65**	0.080	4.9	E, F	* **66**	* **38**
2	2-Butanone	0.167	3.9	C, D	0.123	10.9	E	* **74**	0.155	11.8	D, E	93	0.154	6.2	D, E	125	92
3	2-Methylbutanal	1.173	9.4	A, B	0.835	17.4	D, E	* **71**	1.117	6.8	A, B, C	95	0.974	1.6	B, C, D	117	83
4	3-Methylbutanal	1.006	4.6	A, B	0.718	11.5	D, E, F	* **71**	1.040	1.7	A	103	0.831	2.3	C, D	116	* **83**
5	2,3-Butanedione	0.212	6.0	A, B	0.095	8.4	E, F	* **45**	0.180	18.3	B, C	85	0.154	6.6	C, D	# **162**	* **72**
6	3-Hexanone	0.036	8.4	A, B	0.041	8.6	A	112	0.041	6.3	A	112	0.029	6.7	B, C	* **72**	80
7	2,3-Pentanedione	0.466	0.1	A, B	0.232	15.6	E	* **50**	0.439	2.5	B	94	0.329	4.7	C	# **142**	* **71**
8	2-Ethenylfuran	0.041	3.6	A	0.034	10.0	B	* **83**	0.032	10.1	B	* **78**	0.014	9.4	C	* **41**	* **34**
9	Dimethyl disulfide	0.045	6.3	A	0.038	10.5	B	* **84**	0.044	1.3	A	99	0.033	4.0	B	87	* **72**
10	Hexanal	0.035	4.6	B	0.050	14.9	A	143	0.030	7.8	B	85	0.018	2.2	C	* **36**	* **52**
11	(*E*)-2-Methyl-2-butenal	0.059	5.0	A	0.053	18.5	A, B, C	90	0.055	6.4	A, B	94	0.047	5.1	A, B, C	88	80
12	3,4-Hexanedione	0.041	5.9	A	0.021	11.3	C	* **52**	0.039	6.4	A	96	0.026	5.6	B, C	122	* **63**
13	1-Methyl-1*H*-pyrrole	0.527	4.0	A	0.489	13.2	A, B	93	0.420	6.8	B, C, D	* **80**	0.349	3.1	D	* **71**	* **66**
14	2-Vinyl-5-methylfuran	0.024	10.8	A	0.015	16.7	B	* **62**	0.012	13.9	B	* **52**	0.008	6.5	C	* **56**	* **35**
15	Pyridine	0.833	5.4	D	1.603	14.4	A, B	# **192**	1.097	3.5	C, D	132	1.367	3.3	B, C	85	# **164**
16	Pyrazine	0.057	4.8	A	0.058	10.5	A	102	0.068	9.0	B, C	# **120**	0.055	9.2	A	96	98
17	2-(Methoxymethyl)furan	0.066	6.1	A, B	0.072	7.1	A	109	0.060	2.8	A, B, C	90	0.059	5.3	B, C	* **81**	88
18	Dihydro-3(2*H*)-furanone	0.121	1.4	B, C	0.121	6.7	B, C	100	0.135	2.4	A, B, C	111	0.120	6.8	C	99	99
19	2-Methylpyrazine	0.272	5.3	C	0.285	6.1	B, C	105	0.301	1.8	A, B, C	111	0.264	6.4	C	93	97
20	4-Methylthiazole	0.019	6.3	A, B	0.017	22.8	A, B, C	93	0.020	1.5	A	106	0.013	9.0	C	77	* **71**
21	3-Hydroxy-2-butanone	0.027	9.8	C, D	0.027	18.4	D	98	0.035	2.2	A, B, C	128	0.032	5.5	B, C, D	118	116
22	1-Hydroxy-2-propanone	0.050	19.7	B, C	0.042	14.1	C	84	0.051	3.4	B, C	101	0.056	8.4	B, C	134	112
23	2,5-Dimethylpyrazine	0.056	2.8	C, D, E	0.056	8.9	B, C, D, E	101	0.065	12.4	A, B, C, D	117	0.053	7.5	D, E	93	95
24	2,6-Dimethylpyrazine	0.065	3.6	B, C	0.070	4.0	B	107	0.073	4.9	A, B	111	0.055	7.2	C	* **79**	85
25	2-Ethylpyrazine	0.068	5.7	C	0.092	6.2	A	# **137**	0.076	4.0	B, C	113	0.075	8.9	B, C	* **81**	110
26	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	0.011	9.3	A, B	0.013	2.8	A	120	0.013	5.9	A, B	117	0.009	5.9	C	* **66**	* **79**
27	1-Hydroxy-2-butanone	0.009	14.4	C	0.011	10.0	A, B, C	121	0.012	12.3	A, B, C	131	0.011	7.6	A, B, C	105	127
28	3-Ethylpyridine	0.004	14.7	E	0.019	11.6	A	# **487**	0.007	12.0	D, E	178	0.009	4.0	C, D	* **48**	# **233**
29	2-Ethyl-6-methylpyrazine	0.035	5.1	C	0.040	6.0	C	116	0.041	3.8	B, C	117	0.035	7.1	C	86	99
30	Trimethylpyrazine	0.024	2.9	A, B	0.028	9.7	A, B	113	0.029	6.2	A	120	0.023	4.0	B, C	81	92
31	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	0.011	10.3	B, C, D	0.016	12.1	A	# **141**	0.014	4.3	A, B	125	0.011	10.6	B, C, D	* **71**	99
32	1-(Acetyloxy)-2-propanone	0.054	4.5	B, C	0.031	2.6	F	* **57**	0.063	4.3	A, B	117	0.043	10.8	D, E	# **139**	* **80**
33	2-Furancarboxaldehyde	0.537	2.8	B, C	0.463	5.8	C, D	86	0.445	2.9	D	* **83**	0.472	6.7	B, C, D	102	88
34	2-[(Methylthio)methyl]furan	0.041	11.5	A	0.014	15.5	D	* **33**	0.033	18.1	B	* **80**	0.012	16.4	D, E	86	* **28**
35	Furfuryl formate	0.057	3.7	A	0.006	9.8	C	* **11**	0.000	-	D	* **0**	0.000	-	D	* **0**	* **0**
36	2-Acetylfuran	0.105	4.8	C	0.109	3.7	A, B, C	104	0.107	1.4	B, C	102	0.099	9.4	C	90	94
37	1*H*-Pyrrole	0.150	3.1	A	0.127	12.9	A, B, C, D	85	0.106	7.1	C, D	* **71**	0.139	9.1	A, B	109	93
38	1-(2-Furanyl)-2-propanone	0.030	14.1	A, B	0.024	10.0	B, C, D	79	0.026	10.0	A, B, C	86	0.025	6.3	B, C, D	104	82
39	Furfuryl acetate	0.653	8.2	A	0.700	9.1	A	107	0.358	3.1	C, D	* **55**	0.348	5.6	C, D	* **50**	* **53**
40	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	0.232	5.2	A, B	0.215	5.0	B, C	93	0.191	3.6	C	* **83**	0.209	6.2	B, C	97	90
41	1-(2-Furyl)-2-propanone	0.023	14.9	A, B	0.023	10.6	A, B	100	0.022	6.4	A, B	95	0.022	5.9	A, B	96	96
42	2,2'-Methylenebisfuran	0.042	19.8	A	0.047	17.9	A	111	0.024	14.9	B	* **57**	0.038	6.5	A	82	91
43	1-Methyl-1*H*-pyrrole-2-carboxyaldehyde	0.041	6.2	B, C	0.047	10.2	B	115	0.038	5.0	B, C	92	0.037	9.2	C	* **78**	90
44	2-Furanmethanol	0.632	5.0	B, C	0.603	6.3	B, C, D	95	0.538	10.0	C, D	85	0.674	4.5	B, C	112	107
45	1-(2-Furanylmethyl)-1*H*-pyrrole	0.032	11.2	B	0.039	14.6	A	# **123**	0.025	9.3	C	* **78**	0.041	3.2	A	106	# **130**
46	2-Methoxyphenol	0.010	5.1	A, B	0.011	12.6	A	115	0.008	3.0	B, C	86	0.010	9.0	A, B	88	102
	Total	8.411			Total	7.896		Mean 103	Total	7.823		Mean 96	Total	7.461		Mean 90	Mean 87
	%	100.0			%[f]	93.9		*Mean **58**	%	93.0		*Mean **65**	%	88.7		*Mean **60**	*Mean **56**
								#Mean **216**				#Mean **120**				#Mean **148**	#Mean **176**

[a] IS: Internal standard

[b] Coffee was sterilized by a plate-type sterilizer.

[c] Mean (n = 3)

[d] RSD: Relative standard deviation

[e] TK HSD: Tukey-Kramer HSD test. There are significant (p <0.05) differences between different letters (A>B>C>D>E>F).

-: Not detected

[f] %: Ratio of total relative PA (RPA) of the sample to total RPA of C1 (100%)

#: Significant increase

*: Significant decrease

Table 2-2−Continued (Ikeda et al., 2018a).

Peak area/IS[a] peak area

No.	Name	C5. **Unsterilized** milk coffee **with** pH adjust. by a conventional **BBS** process: Mean[b]	RSD[c] (%)	TK HSD[d]	C6. **PLT sterilized** milk coffee **with** pH adjust. by a conventional **BBS** process: Mean	RSD (%)	TK HSD	C7. **PLT**-sterilized milk and PLT-sterilized coffee **without** pH adjust. by a new **BAS** process: Mean	RSD (%)	TK HSD
1	2-Methylfuran	0.094	5.0	D, E	0.035	8.6	G	0.066	2.7	F
2	2-Butanone	0.238	3.9	A	0.204	9.5	A, B, C	0.171	4.6	B, C, D
3	2-Methylbutanal	0.895	0.9	C, D	0.810	2.8	D, E	0.791	3.3	D, E
4	3-Methylbutanal	0.788	0.5	C, D, E	0.656	5.6	E, F	0.675	4.5	E, F
5	2,3-Butanedione	0.138	4.9	C, D, E	0.127	9.1	D, E, F	0.138	1.5	C, D, E
6	3-Hexanone	0.028	6.9	C	0.027	3.9	C, D	0.034	9.5	A, B, C
7	2,3-Pentanedione	0.273	4.6	C, D, E	0.264	2.7	D, E	0.316	5.9	C, D
8	2-Ethenylfuran	0.011	4.6	C, D	0.000	-	E	0.013	9.6	C
9	Dimethyl disulfide	0.018	6.6	C, D	0.014	4.0	D, E	0.015	3.4	D, E
10	Hexanal	0.010	6.1	C	0.015	8.1	C	0.037	11.8	B
11	(*E*)-2-Methyl-2-butenal	0.052	6.7	A, B, C	0.041	0.4	B, C	0.044	10.8	B, C
12	3,4-Hexanedione	0.015	6.2	D	0.020	6.2	C, D	0.028	4.7	B
13	1-Methyl-1*H*-pyrrole	0.378	6.1	C, D	0.258	9.4	E	0.343	7.1	D, E
14	2-Vinyl-5-methylfuran	0.004	6.3	D	0.000	-	E	0.000	-	E
15	Pyridine	1.607	5.8	A, B	1.470	1.8	A, B	1.710	8.4	A
16	Pyrazine	0.067	6.7	A	0.058	5.5	A	0.063	6.3	A
17	2-(Methoxymethyl)furan	0.062	5.4	A, B, C	0.036	9.1	D	0.051	11.2	C
18	Dihydro-3(2*H*)-furanone	0.140	4.8	A, B	0.125	1.7	A, B, C	0.131	5.3	A, B, C
19	2-Methylpyrazine	0.305	6.8	A, B, C	0.280	2.4	B, C	0.311	8.2	A, B, C
20	4-Methylthiazole	0.016	6.4	A, B, C	0.014	9.1	B, C	0.018	9.2	A, B, C
21	3-Hydroxy-2-butanone	0.040	5.4	A	0.037	4.2	A, B	0.034	3.8	A, B, C, D
22	1-Hydroxy-2-propanone	0.070	1.5	B	0.099	4.5	A	0.055	9.8	B, C
23	2,5-Dimethylpyrazine	0.050	2.6	E	0.056	7.6	B, C, D, E	0.059	7.3	A, B, C, D, E
24	2,6-Dimethylpyrazine	0.070	6.8	B	0.066	5.9	B, C	0.077	7.1	A, B
25	2-Ethylpyrazine	0.089	6.6	A, B	0.067	2.4	C	0.080	5.7	A, B, C
26	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	0.010	5.3	B, C	0.008	6.6	C	0.012	7.7	A, B
27	1-Hydroxy-2-butanone	0.014	4.8	A	0.012	8.5	A, B, C	0.013	10.8	A, B
28	3-Ethylpyridine	0.009	4.9	C, D	0.013	3.8	B	0.016	8.8	B
29	2-Ethyl-6-methylpyrazine	0.036	4.3	C	0.037	3.1	C	0.053	8.0	A
30	Trimethylpyrazine	0.017	4.7	C	0.024	9.0	A, B	0.028	10.8	A, B
31	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	0.008	3.0	D	0.010	5.0	C, D	0.011	16.9	B, C, D
32	1-(Acetyloxy)-2-propanone	0.037	4.0	E, F	0.032	3.3	F	0.050	6.9	C, D
33	2-Furancarboxaldehyde	0.458	8.3	C, D	0.438	0.7	D	0.437	7.7	D
34	2-[(Methylthio)methyl]furan	0.024	6.1	C	0.012	6.5	D, E	0.011	18.1	D, E
35	Furfuryl formate	0.007	3.4	C	0.000	-	D	0.000	-	D
36	2-Acetylfuran	0.111	3.6	A, B, C	0.104	3.4	C	0.110	7.9	A, B, C
37	1*H*-Pyrrole	0.151	7.0	A	0.101	9.4	D	0.140	5.3	A
38	1-(2-Furanyl)-2-propanone	0.018	6.4	D	0.011	10.6	E	0.019	17.3	D
39	Furfuryl acetate	0.450	5.3	B, C	0.171	8.2	E	0.284	10.8	D
40	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	0.212	5.0	B, C	0.189	4.2	C	0.198	9.0	B, C
41	1-(2-Furyl)-2-propanone	0.013	5.0	C, D, E	0.012	4.5	D	0.019	15.0	B, C
42	2,2'-Methylenebisfuran	0.004	7.1	C	0.000	-	C	0.000	-	C
43	1-Methyl-1*H*-pyrrole-2-carboxyaldehyde	0.041	4.7	B, C	0.033	6.9	C	0.039	3.4	B, C
44	2-Furanmethanol	0.906	4.4	A	0.447	7.8	D	0.661	9.3	B, C
45	1-(2-Furanylmethyl)-1*H*-pyrrole	0.005	4.6	D	0.003	10.5	D	0.004	10.9	D
46	2-Methoxyphenol	0.008	1.1	B, C	0.009	3.9	B, C	0.007	17.1	C
	Total	7.999			6.445			7.369		
	%	95.1 (%[e])			76.6			87.6		

No.	Name	C7-Mean/C6-Mean (%)		C8. **INF**-sterilized milk and PLT-sterilized coffee **without** pH adjust. by a new **BAS** process: Mean	RSD (%)	TK HSD	C8-Mean/C7-Mean (%)		C9. **PLT**-sterilized milk and **unsterilized** coffee **without** pH adjust. by a **homemade** process: Mean	RSD (%)	TK HSD	C10. **INF**-sterilized milk and **unsterilized** coffee **without** pH adjust. by a **homemade** process: Mean	RSD (%)	TK HSD	C10-Mean/C9-Mean (%)	
1	2-Methylfuran	#	187	0.026	16.6	G	*	39	0.108	15.1	C, D	0.133	4.4	B	#	123
2	2-Butanone		84	0.116	14.8	E	*	68	0.215	10.7	A	0.210	5.6	A, B		98
3	2-Methylbutanal		98	0.638	7.9	E		81	1.177	8.1	A, B	1.253	7.8	A		107
4	3-Methylbutanal		103	0.582	7.6	F		86	0.885	9.7	B, C	0.917	7.5	A, B, C		104
5	2,3-Butanedione		108	0.087	13.6	F	*	63	0.235	7.5	A	0.244	11.8	A		104
6	3-Hexanone		123	0.020	20.7	D	*	59	0.035	9.0	A, B, C	0.034	8.2	A, B, C		97
7	2,3-Pentanedione		119	0.243	8.0	E	*	77	0.487	6.9	A, B	0.510	3.6	A		105
8	2-Ethenylfuran	#	Increased	0.006	5.6	D	*	50	0.014	9.3	C	0.014	3.6	C		100
9	Dimethyl disulfide		109	0.012	10.4	E		76	0.023	12.8	C	0.021	9.1	C		92
10	Hexanal	#	238	0.018	1.7	C	*	51	0.036	2.4	B	0.033	10.8	B		92
11	(*E*)-2-Methyl-2-butenal		106	0.040	8.8	C		92	0.051	14.5	A, B, C	0.055	1.7	A, B		106
12	3,4-Hexanedione	#	141	0.022	10.4	B, C		80	0.037	8.0	A	0.038	7.3	A		103
13	1-Methyl-1*H*-pyrrole		133	0.261	1.9	E		76	0.414	7.0	B, C, D	0.437	4.9	B, C		106
14	2-Vinyl-5-methylfuran		-	0.000	-	E		-	0.003	7.5	D, E	0.004	12.2	D, E		126
15	Pyridine		116	1.543	8.7	A, B		90	1.430	5.3	A, B	1.507	3.4	A, B		105
16	Pyrazine		109	0.062	9.4	A		98	0.062	5.2	A	0.064	1.4	A		102
17	2-(Methoxymethyl)furan	#	141	0.039	6.4	D	*	77	0.057	7.8	B, C	0.064	9.0	A, B		112
18	Dihydro-3(2*H*)-furanone		105	0.135	7.8	A, B, C		103	0.132	4.6	A, B, C	0.142	5.1	A		108
19	2-Methylpyrazine		111	0.337	7.1	A		108	0.302	3.0	A, B, C	0.324	6.1	A,B		107
20	4-Methylthiazole		128	0.019	11.2	A		111	0.020	3.6	A	0.021	2.8	A		104
21	3-Hydroxy-2-butanone		93	0.031	16.6	B, C, D		92	0.030	2.5	B, C, D	0.034	5.6	A, B, C, D		115
22	1-Hydroxy-2-propanone	*	56	0.065	19.9	B		118	0.054	8.0	B, C	0.063	19.7	B		117
23	2,5-Dimethylpyrazine		104	0.070	4.8	A		119	0.066	6.1	A, B, C	0.069	5.5	A, B		105
24	2,6-Dimethylpyrazine		116	0.084	6.0	A		109	0.074	4.5	A, B	0.078	6.5	A, B		105
25	2-Ethylpyrazine		119	0.089	6.6	A, B		111	0.085	4.3	A, B	0.084	9.4	A, B		99
26	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	#	152	0.012	5.1	A, B		97	0.012	6.9	A, B	0.013	10.4	A		105
27	1-Hydroxy-2-butanone		104	0.013	19.7	A, B		98	0.010	9.4	B, C	0.012	8.6	A, B, C		116
28	3-Ethylpyridine		120	0.014	8.9	B		88	0.013	12.4	B, C	0.014	8.5	B		109
29	2-Ethyl-6-methylpyrazine	#	142	0.048	8.8	A, B		90	0.037	5.2	C	0.039	5.1	C		103
30	Trimethylpyrazine		118	0.026	12.3	A, B		95	0.028	6.2	A, B	0.030	7.6	A		105
31	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine		107	0.010	7.5	B, C, D		96	0.013	13.6	A, B, C	0.013	6.4	A, B, C		99
32	1-(Acetyloxy)-2-propanone	#	157	0.042	9.1	D, E		84	0.062	10.2	B	0.073	6.3	A	#	117
33	2-Furancarboxaldehyde		100	0.553	6.6	B	#	126	0.537	2.9	B, C	0.644	6.6	A	#	120
34	2-[(Methylthio)methyl]furan		88	0.006	16.2	D, E		57	0.006	9.0	D, E	0.006	10.1	E		92
35	Furfuryl formate		-	0.000	-	D		-	0.030	5.9	B	0.033	8.3	B		110
36	2-Acetylfuran		105	0.127	7.7	A		115	0.117	4.9	A, B, C	0.125	6.9	A, B		107
37	1*H*-Pyrrole	#	139	0.109	9.3	B, C, D	*	78	0.132	4.7	A, B, C	0.147	7.6	A		112
38	1-(2-Furanyl)-2-propanone	#	176	0.020	15.1	C, D		103	0.025	10.0	B, C, D	0.032	7.3	A	#	127
39	Furfuryl acetate	#	166	0.253	6.0	D, E		89	0.471	8.3	B	0.524	10.4	B		111
40	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde		105	0.256	6.0	A	#	129	0.219	6.3	A, B, C	0.235	7.3	A, B		107
41	1-(2-Furyl)-2-propanone	#	160	0.019	15.6	B, C		102	0.022	12.6	A, B	0.026	10.0	A		117
42	2,2'-Methylenebisfuran		-	0.000	-	C		-	0.000	-	C	0.000	-	C		-
43	1-Methyl-1*H*-pyrrole-2-carboxyaldehyde		117	0.047	4.8	B		122	0.058	11.9	A	0.066	0.7	A		114
44	2-Furanmethanol	#	148	0.646	12.2	B, C		98	0.577	14.2	C, D	0.745	8.5	B	#	129
45	1-(2-Furanylmethyl)-1*H*-pyrrole		138	0.000	-	D		0	0.005	11.4	D	0.006	12.1	D		129
46	2-Methoxyphenol		84	0.010	5.3	A, B	#	134	0.008	4.0	B, C	0.009	7.7	B, C		107
		Mean	123	Total 6.757			Mean	89	Total 8.413			Total 9.143			Mean	108
		*Mean	56	% 80.3			*Mean	62	% 100.0			% 108.7				
		#Mean[f]	162				#Mean[g]	130							#Mean[h]	123

[a] IS: Internal standard
[b] Mean (n =3)
[c] RSD: Relative standard deviation
[d] TK HSD: Tukey-Kramer HSD test. There are significant (p <0.05) differences between different letters (A>B>C>D>E>F).
-: Not detected
#: Significant increase
*: Significant decrease
[e] %: Ratio of total relative PA (RPA) of the sample to total RPA of C1 (100%) in Table 2
[f] #Mean: 2-Ethenylfuran (no. 8) is not included.
[g] #Mean: 2-Vinyl-5-methylfuran (no. 14), furfuryl formate (no. 35), and 2,2'-Methylenebisfuran (no. 42) are not included.
[h] #Mean: 2,2'-Methylenebisfuran (no. 42) is not included.

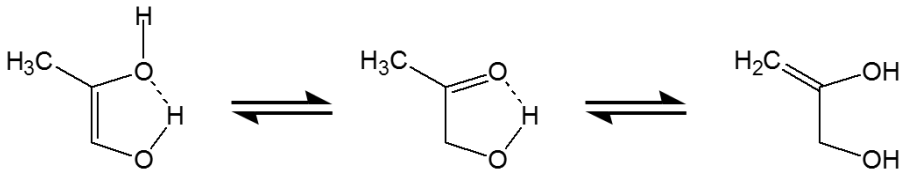


Figure 2-5 Transformations of 1-hydroxy-2-propanone (Yaylayan, Harty-Majors and Ismail, 1999).

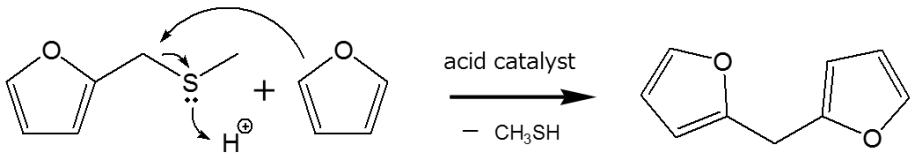


Figure 2-6 A proposed reaction to 2,2'-methylenebisfuran from 2-[(methylthio)methyl]furan (Hu, Jiang, Kadarwati, Dong and Li, 2016).

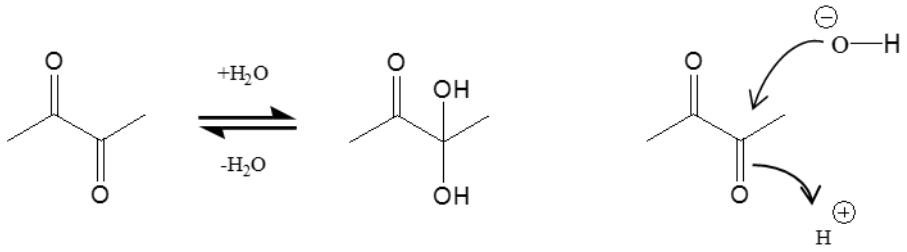


Figure 2-7 The reversible hydration of diketones in aqueous solution (Buschmann, Füldner and Knoche, 1980).

Table 2-3 *pKa* of basic compounds in coffee sample. (Data calculated using Advanced Chemistry Development (ACS, 2018).

Compound	*pKa*
Pyridine	5.23
3-Ethylpyridine	5.58
2-Ethylpyrazine	1.62
3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	2.61
1-(2-Furanylmethyl)-1*H*-pyrrole	-3.40

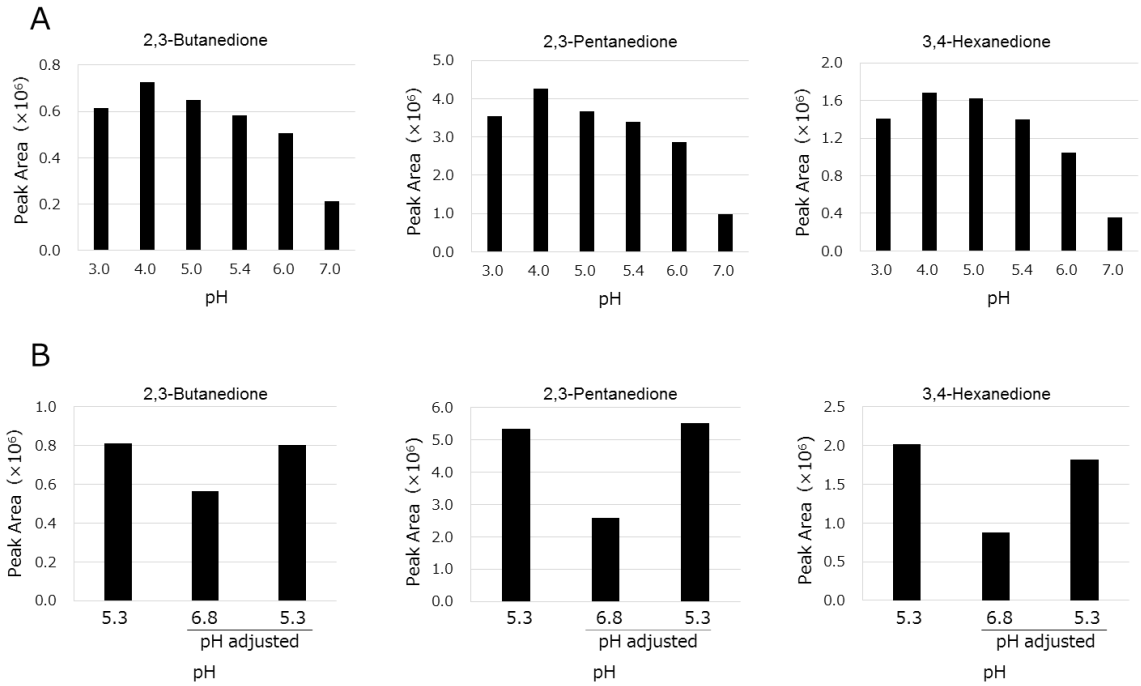


Figure 2-8 Changes in peak area of diketones in headspace of coffee sample with pH adjustment.

A: Results of headspace analysis on each pH.

B: Results of headspace analysis was performed to confirm its reversibility.

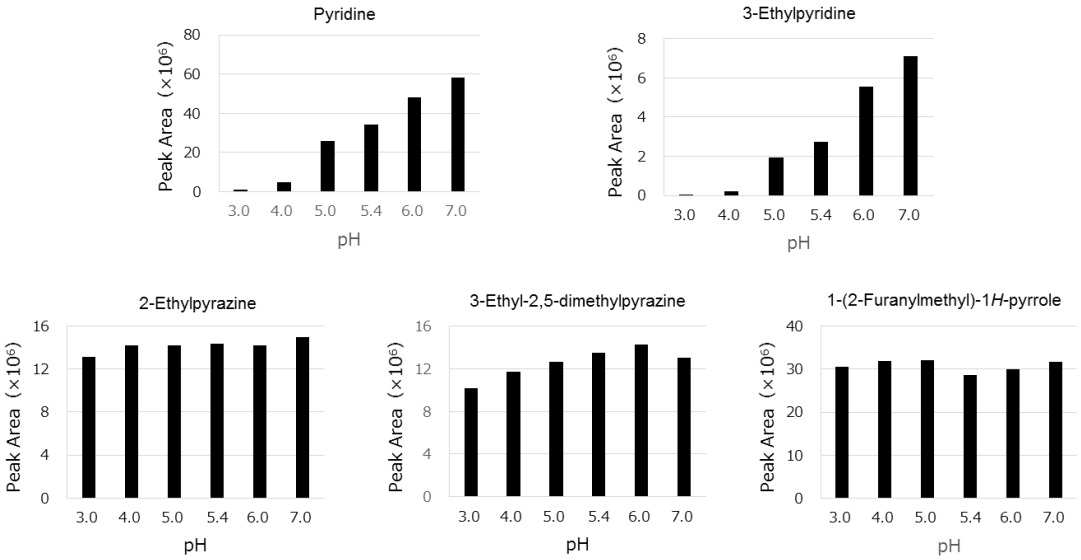


Figure 2-9 Changes in peak area of basic compounds in headspace of coffee sample with pH adjustment.

2.3.2　UHT殺菌がコーヒー（pH調整有無）のRAS香気成分に及ぼす影響

pH未調整およびpH調整済みのコーヒー抽出液をPLT殺菌機でUHT殺菌した際のRAS香気成分量の変化を調べた。INF殺菌には殺菌時に混入する余分な水分除去のための脱気工程が含まれるため、一般的に製品中の香気成分は散逸しやすい。そのため、コーヒーの殺菌には香りの保持に優れたPLT殺菌を用いた。

GC-MS 分析の結果を Table 2-2 に示す。pH 未調整コーヒーの殺菌後、12 成分のピーク面積値が有意に減少した（Table 2-2, C3-Mean/C1-Mean (%) 列内∗）。一方、pH 調整済みのコーヒーでは殺菌後、15 成分が有意に減少した （Table 2-2, C4-Mean/C2-Mean (%) 列内∗）。逆に pH 調整済みのコーヒーでは、殺菌後に 3 成分（2,3-butanedione（No. 5）, 2,3-pentanedione（No. 7）, 1-(acetyloxy)-2-propanone（No. 32））が有意に増加しているのに対し、pH 未調整のコーヒーでは殺菌後、pyrazine（No. 16）のみ有意に増加した。有意に減少した成分の平均残存率は、pH 未調整のコーヒーでは 65%であり（Table 2-2, C3-Mean/C1-Mean (%) 列内 ∗Mean）、pH 調整済みのコーヒーでは 60%であった（Table 2-2, C4-Mean/C2-Mean (%) 列内 ∗Mean）。これらの結果から、pH 未調整のコーヒーよりも pH 調整済みのコーヒーの方が RAS 香気成分は殺菌工程の影響を大きく受けることが示唆された。

コーヒーの pH 調整によって有意に減少した成分の平均残存率は 58%であった（Table 2-2, C2-Mean/C1-Mean (%) 列内 ∗Mean）。殺菌後の pH 調整済みのコーヒーでは、香気成分の平均残存率が 56%（Table 2-2, C4-Mean/C1-Mean (%) 列内 ∗Mean）であったのに対し、pH 未調整のコーヒーでは 65%であった（Table 2-2, C3-Mean/C1-Mean (%) 列内 ∗Mean）。すなわち、それぞれの成分は異なる残存率を示したが、pH 未調整の場合の減少よりも、pH 調整による減少の方が大きかった。さらに C1 の RAS 香気成分のトータル量は、殺菌後（C3）に、93%に減少する傾向が認められ（Table 2-2, C3 の Mean 列最下部の total Mean %）、C2 では、殺菌後（C4）約 89%に減少する傾向が認め

られた（C4 の total Mean %）。

pH 調整済みのコーヒーでは、殺菌後に 3 成分（2,3-butanedione（No. 5）, 2,3-pentanedione（No. 7）, 1-(acetyloxy)-2-propanone（No. 32））の見かけの濃度が増加した（C4-Mean/C2-Mean (%)）。高 pH 領域では、メイラード反応の糖分解過程においてアマドリ化合物の 2,3-エノール化により 2,3-butanedione がメイラード反応経路により生成されることが報告されている（Parker, 2015）。一方、pH 調整済みコーヒーの殺菌後の見かけの濃度において、多くの塩基性化合物が減少した（C4-Mean/C2-Mean (%)）。その中でも 3-ethylpyridine（No. 28）は上記で述べたように、殺菌中の pH の変化（pH 6.8 → 6.1)により減少したものと考えられる。2-ethylpyrazine（No. 25）などの他の塩基性化合物が、減少した理由については更なる研究が必要と考える。

Kumazawa and Masuda（2003a, 2003b）は、roast 香を有する 2-furfurylthiol, 3-mercapto-3-methylbutyl formate, 3-mercapto-3-methylbutyl acetate の pH 緩衝液（pH 3 － 7）中での熱安定性の変化と、砂糖を含まない pH 調整済みのブラックコーヒーをレトルト滅菌すると、それらの匂い強度が減少することを報告している。これらの香気成分の熱安定性は、加熱中の溶液の pH に依存して pH 4 付近で最も安定であり、pH が高くなる程にその安定性が減少する。その変化の理由であるが、2-furfurylthiol は主に酸化反応によるものであり、3-mercapto-3-methylbutyl formate と 3-mercapto-3-methylbutyl acetate は加水分解によるものとしている。

本研究では、それ以外にもいくつかの RAS 香気成分の殺菌時の熱安定性が、pH に依存することを明らかにすることができた。特に、pH 未調整コーヒーの加熱殺菌前後の RAS 香気成分の変化（C1→C3）を pH 調整済みコーヒーの変化（C2→C4）と比較すると（Table 2-2, C3-Mean/C1-Mean 、C4-Mean/C2-Mean (%) 列内 #*)、殺菌後の C3 では pyrazine（No. 16） が、C4 では 2,3-butanedione（No. 5）, 2,3-pentanedione（No. 7）, 1-(acetyloxy)-2-propanone（No. 32）が有意に増加した。一方で、C3 では 2-furancarboxaldehyde（No. 33）, 2-

[(methylthio)methyl]furan（No. 34）, 1*H*-pyrrole（No. 37）, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde（No. 40）, 2,2-methylenebisfuran（No. 42）, 1-(2-furanylmethyl)-1*H*-pyrrole（No. 45）が、また C4 では 3-hexanone（No. 6）, hexanal（No.10）, 2,6-dimethylpyrazine （No. 24）, 2-ethylpyrazine（No. 25）, 2- methyl-cyclopenten-1-one（No. 26）, 3-ethylpyridine（No. 28）, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine（No. 31）が有意に減少し、殺菌時の熱安定性が低いことがわかった。

本項を纏めると、いくつかのコーヒーのRAS香気成分に関して、UHT殺菌時の熱安定性はコーヒーのpHに依存し、見かけの濃度はpH調整とその後の殺菌で変化する。それらの結果として、元のコーヒー抽出液の絶対的、相対的な香気成分組成と比較すると、加熱殺菌によって、また、その際のpH調整有無の違いによっても変化してしまうことがわかった。

2.3.3 異なる製造工程（BBS 製法と BAS 製法）によるミルクコーヒーの RAS 香気成分の比較

製造工程の違いがミルクコーヒーの RAS 香気成分に及ぼす影響を調べるために、BBS 製法、BAS 製法によるミルクコーヒーの RAS 香気成分を GC-MS で分析した。BBS 製法は、コーヒー抽出液の pH 調整（pH 6.8）を行ったのちにミルクと混合し、中性条件下で殺菌、冷却する製法である。一方、BAS 製法は、pH 未調整（コーヒー本来の pH の）コーヒー抽出液とミルクを、それぞれ単独で PLT 殺菌を行い、冷却後に混合する製法である。

その結果をTable 2-2（Continued）、Figure 2-10 に示す。ミルクコーヒーのRAS香気成分において、GC-MS分析で検出された46成分中13成分でBAS製法品の方がBBS製法品よりも有意に高い見かけの濃度で存在した（Table 2-2, C7-Mean/C6-Mean (%) 列内 #）。BAS製法品の13成分の平均割合は、BBS製法品に比較して162%であった。対照的に1-hydroxy-2-propanone（No. 22）のみが、BAS製法品よりもBBS製法品において有意に高い見かけの濃度を示した。さらに、C1（100%）と比較して、全香気成分の総香気成分量は、C6で76.6%、C7で87.6%となった（in Mean 列の最下部）。このことは、BAS製法の方がC1（元のコーヒー抽出液）の香気成分量の変化を小さくとどめる製造方法であること示唆している。

BBS製法品のほとんどのRAS香気の見かけの濃度は、pH調整と加熱殺菌の両方、またはいずれか一方の工程中において、香気成分が不安定になることに起因して減少すると考えられる。しかし、BBS製法品のRAS香気成分の中で有意に高い濃度で存在した1-hydroxy-2-propanone（No. 22）は、pH調整済みコーヒーにおいては、加熱殺菌することにより増加したが、pH未調整コーヒーにおいては、加熱殺菌前後の見かけの濃度はほぼ同じであった（C3-Mean/C1-Mean (%)）。従って、BBS製法品、BAS製法品での1-hydroxy-2-propanoneの量の違いは、コーヒー抽出液殺菌時の溶液のpHの違いに起因するものと考えられた。

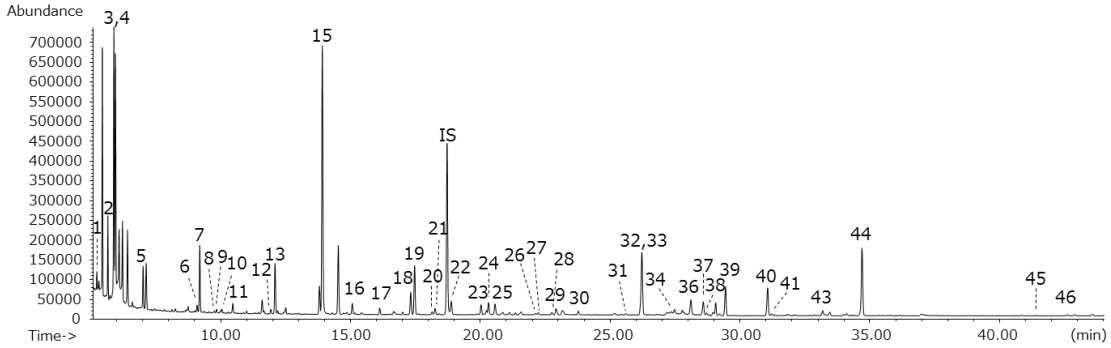


Figure 2-10 Typical total ion chromatogram of RAS compounds from milk coffee (C6: unsterilized coffee without pH adjustment). Peak numbers correspond to those of Table 2-2. IS indicates internal standard.

2.3.4　殺菌方法がミルクのRAS香気成分に及ぼす影響

RTDミルクコーヒーのBAS製法において、ミルク分の適切な殺菌方法を選択するために、PLT殺菌とINF殺菌によるミルクのRAS香気成分をGC-MSで分析し、その結果をTable 2-4 に示す。ミルクのRAS香気成分のGC-MS分析によって検出された香気成分は、4成分のみ（2-pentanone, 2-heptanone, 6-methyl-5-hepten-2-one, 2-nonanone）であった。PLT殺菌品（M2）は、殺菌前（M1）と比べて4成分が3倍以上に有意に（$P<0.05$）増加した（M2-Mean/M1-Mean (%)）。一方、INF殺菌品（M3）では、殺菌前と比べて、2-pentanone と2-heptanone の見かけの濃度は有意に減少していたが、6-methyl-5-hepten-2-one はM1と比べて有意に増加していた（M3-Mean/M1-Mean (%)）。2-nonanoneの濃度は、PLT殺菌品（M2）では、殺菌前（M1）と比べて3倍以上増加していたが、INF殺菌（M3）では殺菌前（M1）と比べて有意な変化は見られなかった。M1に対する総香気成分量はM2では357%、M3では83%であった（Table 2-4）。これらの結果は、M2と比較してM3の香気成分の組成がM1に近いことを示していた。

岩附ら（1999）　は、加熱の程度が強くなるにつれ、牛乳中の2-pentanone、2-heptanone、2-nonanoneおよび2-undecanoneの香気成分量が顕著に増加することを報告した。また、同一の殺菌条件（140 °C, 2 秒間）のPLT殺菌とINF殺菌によるUHT殺菌牛乳の官能特性は異なることが報告されている（岩附ら、2000）。PLT殺菌牛乳は、ミルク臭、加熱臭、ミルク味、粘性、コクが強く、いわゆる濃厚感があり、くせがある牛乳、他方INF殺菌牛乳は、塩味、ミルク味、粘性が少なく、さっぱり感が強く、くせの少ない牛乳と評価されている。本研究においては、ミルク分のPLT殺菌とINF殺菌の両方法のF値が同じになるように殺菌条件を設定しているが、PLT殺菌の方がINF殺菌よりも加熱の程度が大きいため、INF殺菌よりもPLT殺菌でミルク分の殺菌を行った方が見かけの濃度が大きくなることが確認された。生乳やミルク分のUHT殺菌後の香気成分量という点では、INF殺菌はPLT殺菌と比べて加熱による影響が小さいことから、RTDミルクコーヒーの製造において、

コーヒーと混合するミルクの殺菌方法としてはPLT殺菌よりもINF殺菌の方がコーヒーの香気に及ぼす影響が小さいと考えた。

Table 2-4 Volatile compounds found in the RAS effluent of unsterilized reconstituted milk, and the PLT- and INF- sterilized milk (Ikeda et al., 2018a).

Compound		Peak area/IS[a] peak area													
		M1. Unsterilized milk				M2. PLT-sterilized milk					M3. INF-sterilized milk				
No.	Name	Mean[b]	RSD[c] (%)	TK HSD[d]		Mean	RSD (%)	TK HSD		M2-Mean/M1-Mean (%)	Mean	RSD (%)	TK HSD		M3-Mean/M1-Mean (%)
1	2-Pentanone	0.016	3.7	B		0.055	8.0	A	#	**357**	0.007	10.3	C	*	**47**
2	2-Heptanone	0.048	2.6	B		0.161	1.8	A	#	**336**	0.034	8.2	C	*	**71**
3	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.000	-	C		0.012	10.5	A	#	**-**	0.009	12.7	B	#	**-**
4	2-Nonanone	0.006	10.1	B		0.019	2.2	A	#	**312**	0.007	11.6	B		124
	Total	0.070			Total	0.248					Total	0.058			
	%	100.0			%[e]	356.6					%	82.8			

PLT: Plate, INF: Infusion

-: Not detected

[a] IS: Internal standard

[b] Mean (n =3)

[c] RSD: Relative standard deviation

[d] TK HSD: Tukey-Kramer HSD test. There are significant (p <0.05) differences between different letters (mean, A>B>C).

[e] %: Ratio of total relative PA (RPA) of the sample to total RPA of M1 (100%)

#: Significant increase

*: Significant decrease

2.3.5 BAS製法とホームメイド（HMD）製法におけるミルクの殺菌方法がミルクコーヒーのRAS香気成分に及ぼす影響

BAS 製法によるミルクコーヒーの作製に用いるミルクの殺菌方法に関して、PLT 殺菌と INF 殺菌の違いが、作製したミルクコーヒーの RAS 香気成分に及ぼす影響を調べるために、PLT 殺菌または INF 殺菌したミルクと、pH 未調整で PLT 殺菌したコーヒーを混合したミルクコーヒーの RAS 香気成分を GC-MS で分析した。その結果を Table 2-2（Continued）に示す。

RAS 香気成分の 9 成分は、INF 殺菌品において PLT 殺菌品よりもそのリリース量は少なかった（Table 2-2, C8-Mean/C7-Mean (%) 列内∗）。これらの香気成分は、2-methylfuran（No. 1）, 2-butanone（No. 2）, 2,3-butanedione（No. 5）, 3-hexanone（No. 6）, 2,3-pentanedione（No. 7）, 2-ethenylfuran（No. 8）, hexanal（No. 10）, 2-(methoxymethyl)furan（No. 17）, 1*H*-pyrrole（No. 37）であり、比較的高い揮発性を有している（Table 2-5）。C7 に対する C8 の平均割合は 62%であった（Table 2-2, C8-Mean/C7-Mean(%) 列内∗Mean）。逆に、揮発性の低い 3 成分（2-furancarboxyaldehyde（No. 33）, 5-methyl-2-furancarboxyaldehyde（No. 40）, 2-methoxyphenol（No. 46）, Table 2-5）が、C7 より C8 から多くリリースされていた。これら 3 成分の C7 に対する C8 の平均割合は 130%であった（Table 2-2（Continued）, C8-Mean/C7-Mean (%) 列内 #Mean）。C1（100%）に対する全香気成分の総ピーク面積値の割合は、C7 が 87.6%、C8 が 80.3%であった（Table 2-2（Continued）, C7 と C8 Mean 列の最下部）。Table 2-2 に記載された全香気成分は、コーヒー由来であった。M2、M3（Table 2-4）のミルク由来の４つの RAS 香気成分は、C7、C8 では検出されなかったが（Table 2-2（Continued））、BAS 製法でのミルクの殺菌方法を変えることにより、異なる RAS 香気成分を有するミルクコーヒーを製造できることが確かめられた。

HMD 製法で製造されたミルクコーヒーの RAS 香気成分の GC-MS 分析の結果を Table 2-2（Continued）に示す。5 成分（2-methylfuran

（No. 1）, 1-(acetyloxy)-2-propanone（No. 32）, 2-furancarboxaldehyde（No. 33）, 1-(2-furanyl)-2-propanone（No. 38）, 2-furanmethanol（No. 44））が、C9 と比較して C10 において有意に高い相対的ピーク面積値（Mean PA/IS PA）を示した。2-methylfuran を除く他の香気成分は比較的低揮発性成分である。5 成分の C9 に対する C10 の変化の平均割合は 123%と増加を示した（Table 2-2（Continued）, C10-Mean/C9-Mean (%) 列内 #Mean)。BAS 製法のミルクコーヒーでは、揮発性の高い 9 成分は、C7 よりも C8 において低い相対的ピーク面積値となった。一方、2-methylfuran のみ、相対的ピーク面積値の C10-Mean/C9-Mean (%)において有意な増加を示した。C1（100%）に対する全香気成分の総香気成分量の割合は、C9 が 100.0%、C10 が 108.7%であった（Table 2-2（Continued）, C9 と C10 Mean 列の最下部)。このことから、HMD 製法のミルクコーヒーは元のコーヒー（C1）の香気成分量を保持していることが示唆された。

同じ PLT 殺菌ミルク（M2）が C7 と C9 に使用され、同じ INF 殺菌ミルク（M3）が C8 と C10 に使用されたことから、BAS 製法品（C7 と C8）と HMD 製法品（C9 と C10）間の高揮発性香気成分量の差異や、BAS 製法品と HMD 製法品間の総香気成分量の差異は、C7 と C8 に使用された PLT 殺菌コーヒー（C3）と C9 と C10 に使用された未殺菌コーヒー（C1）によるものと考えられた。C1 と C3 間にはいくつかの香気成分量に有意な差異があるが、ミルクコーヒーに及ぼす C1 と C3 の影響について、本研究結果からはこれ以上のことについて議論することは難しい。

Table 2-5 Vapor pressure of volatile compounds in milk coffee samples (ACS, 2018).

No.	Name	Vapor pressure (mmHg, at 25℃)
1	2-Methylfuran	176
2	2-Butanone	115
5	2,3-Butanedione	62.3
6	3-Hexanone	12.1
7	2,3-Pentanedione	26.4
8	2-Ethenylfuran	42.6
10	Hexanal	10.9
17	2-(Methoxymethyl)furan	11.1
32	1-(Acetyloxy)-2-propanone	3.29
33	2-Furancarboxaldehyde	2.23
37	1*H*-Pyrrole	12.2
38	1-(2-Furanyl)-2-propanone	0.938
40	5-Methyl-2-furancarboxyaldehyde	0.644
44	2-Furanmethanol	1.01
46	2-Methoxyphenol	0.179

2.3.6　製造条件が異なるコーヒーとミルクコーヒーの RAS 香気成分の GC-MS データを用いた主成分分析（PCA）による特性解析

本研究で得た結果には、ミルクコーヒーの製造工程や条件によって影響を受ける多くの香気成分の情報が含まれている。そのため、これまで述べた香気特性の変化や差異をGC-MS分析データを用いたPCAによって解析した。PCスコアを2次元でプロットしたものをFigure 2-11 に示す。第1主成分（PC1）と第2主成分（PC2）は、GC-MS分析の全データ情報の34.5%と22.1%（寄与率）をそれぞれ説明し、その累積寄与率は56.6%であった。その主成分負荷量をTable 2-6 に示す。2-methylfuran（No. 1, PC1主成分負荷量 0.94）, 1-methyl-1*H*-pyrrole（No. 13, 0.93）, 1-(2-furanyl)-2-propanone（No. 38, 0.89）, 2-ethenylfuran（No. 8, 0.86）, dimethyl disulfide（No. 9, 0.82）, 3-methylbutanal（No. 4, 0.81）, 2-vinyl-5-methylfuran（No. 14, 0.81）, furfuryl acetate（No. 39, 0.81）, (*E*)-2-methyl-2-butenal（No. 11, 0.80）, 2-(methoxymethyl)furan（No. 17, 0.80）のような成分は、高い正のPC1負荷量を示した。比較的小さい負のPC1負荷量を示した成分には、1-hydroxy-2-propanone（No. 22, -0.68）, 1-hydroxy-2-butanone（No. 27, -0.65）が挙げられる。2-acetylfuran（No. 36, 0.93）, 2-methylpyrazine（No. 19, 0.92）, 2,6-dimethylpyrazine（No. 24, 0.88）, dihydro-3(2H)-furanone（No. 18, 0.82）のような成分は、高い正のPC2負荷量を示し、2,2'–methylenebisfuran（No. 42, -0.60）, 1-(2-furanylmethyl)-1*H*-pyrrole（No. 45, -0.60）は、比較的低い負のPC2負荷量を示した。多くのコーヒー香気成分、特に揮発性の高い成分は、高い正のPC1負荷量を示すことから、Figure 2-11 で示されるPC1軸の正方向は、コーヒーの香りの全体強度を表していると考えられた。このことはTable 2-2 の "Mean列" の最下行に示している total Means (%) によっても支持された。この結果は、次のように纏めることができる。C1（100.0%）, C2（93.9%）, C3（93.0%）, C4（88.7%）; C10（108.7%）, C9（100.0%）,C5（95.1%）, C7（87.6%）, C8（80.3%）, C6（76.6%）。PC2軸の正の方向は、2-acetylfuran（No. 36, sweet-spicy

（Table 2-5記載の香気特性）), 2-methylpyrazine（No. 19, nutty, green）, 2,6-dimethylpyrazine（No. 24, nutty-roast）, dihydro-3(2*H*)-furanone（No. 18, dusty）, 2,5-dimethylpyrazine（No. 23, nutty-roast）, 1-methyl-1*H*-pyrrole-2-carboxyaldehyde（No. 43, nutty, popcorn-like）, 2-methyl-2-cyclopenten-1-one（No. 26, sweet, caramellic）, 2-furancarboxyaldehyde（No. 33, sweet, fruity caramellic）による、nutty-や caramellic様の匂いと関係している可能性がある。

Figure 2-11 において、pH調整済みの未殺菌コーヒー（C2）は、pH未調整のPLT殺菌コーヒー（C3）とほぼ同じ場所に位置付けられ、元のpH未調整の未殺菌コーヒー（C1）とは離れていた。このことは、コーヒーの香気成分に及ぼすpH調整の影響がUHT殺菌と同じ程度であり、C2の香気特性はC3と同様であることを示していた。さらに、C2をPLT殺菌したC4は、C1と大きく異なる場所に位置付けられ、C4の香気特性はC1とさらに大きく異なることを表していた。コーヒーのpH調整工程（C1→C2）、pH未調整コーヒーの殺菌工程（C1→C3）、pH調整済みコーヒーの殺菌（C2→C4）といういずれの工程を経ることによってもPC1スコアは減少した。すなわち、C1と比較して、C2、C3、C4はPC1軸の負の方向に移動していた。高い正のPC1負荷量をもつ2-methylfuran（No. 1 、Table 2-5 記載）,1-methyl-1*H*-pyrrole（No. 13）, 2-ethenylfuran（No. 8）, 2-vinyl-5-methylfuran（No. 14） 等の成分の見かけの濃度の減少は、C2、C3、C4の香気特性の変化に大きく影響を与えた。結果として、C2、C3、C4のPC1スコアは減少し、香気特性（全体的なコーヒーの香り）が弱まることを示していた。

BBS製法のpH調整済みの未殺菌ミルクコーヒー（C5）は、pH調整済みのブラックコーヒー(C2)よりPC1軸の負の方向に位置付けられた。C5を殺菌したミルクコーヒー（C6）は、C5よりもPC2軸の負の方向に位置付けられた。これらの結果は、一連のBBS製法、すなわちコーヒーのpH調整（C1→C2）、ミルクとの混合（C2→C5）、混合液の殺菌（C5→C6）という工程を経ることにより、高いPC1負荷量を持つ香気成分が減少、すなわち、コーヒーの香気特性（全体的なコーヒーの香

り）が弱まることを示した。

BAS製法により調製されたミルクコーヒー（C7、C8）は、BBS製法のC6と同様にPC1の負の領域に存在したが、PC2については、C7とC8は正の領域に位置付けられた。PLT殺菌によるBAS製法で調製されたミルクコーヒー（C7）はC5の近くに位置付けられた。しかし、前述の通り、BBS製法で調製されたミルクコーヒーは、殺菌によってPC1軸のより負の方向に位置付けられた（C5→C6）。BAS製法によるPLT殺菌もしくはINF殺菌したミルクを混合したミルクコーヒー（C7、C8）は、わずかに異なる香気特性を示した。C7と比較してC8の方がより低い負のPC1スコアと、全体的にやや高い正のPC2スコアを持っていた。

pH未調整の未殺菌コーヒーと、PLT殺菌もしくはINF殺菌したミルクを混合したHMD製法のミルクコーヒー（C9、C10）のPCスコアは、Figure 2-11 にプロットされた通りPC1、PC2とも正の領域に位置付けられた。それゆえに、他の製法によるミルクコーヒーよりもPC1、PC2で表される強い香気特性を有していた。C9とC10のPCスコアのわずかな違いは、使用したミルクの殺菌方法の違いによるものであり、INF殺菌したミルクを用いたC10はPLT殺菌によるC9より高いPC1、PC2の正のスコアを持っていた。

PCスコアのわずかな違いは、BAS製法のミルクコーヒー（C7とC8）間とHMD製法のミルクコーヒー（C9とC10）間で認められたが、ミルクの殺菌方法にかかわらずに互いに近くにプロットされた。異なる製法（BBS製法、BAS製法、HMD製法）で調製したミルクコーヒーは、BAS製法とHMD製法で異なるミルクの殺菌方法（PLT殺菌、INF殺菌）によって調製したサンプルよりも互いに離れて位置付けられた。これらのことから、ミルクコーヒーの香気成分には、製法の違いが及ぼす影響の方がミルクの殺菌方法の違いの影響よりも大きいこと、同じ製法の場合にはミルクの殺菌方法の違いによって異なる香気特性となる可能性があることが示された。

Figure 2-11 によって示されたことは、BAS製法によるミルクコーヒーは、BBS製法によるものより高いPC1とPC2のスコアを持っていた。

また、HMD製法は最も高いPC1スコアを持ち（コーヒーの香りが最も強い）、BAS製法は2番目に高いPC1スコアであった（HMD製法＞BAS製法＞BBS製法）。纏めると、目標とするHMD製法のミルクコーヒーの香気特性に近いRTDミルクコーヒーの理想的な製法という観点から、著者らが提案したBAS製法は、BBS製法よりも目標に近い製法であることが示唆された。

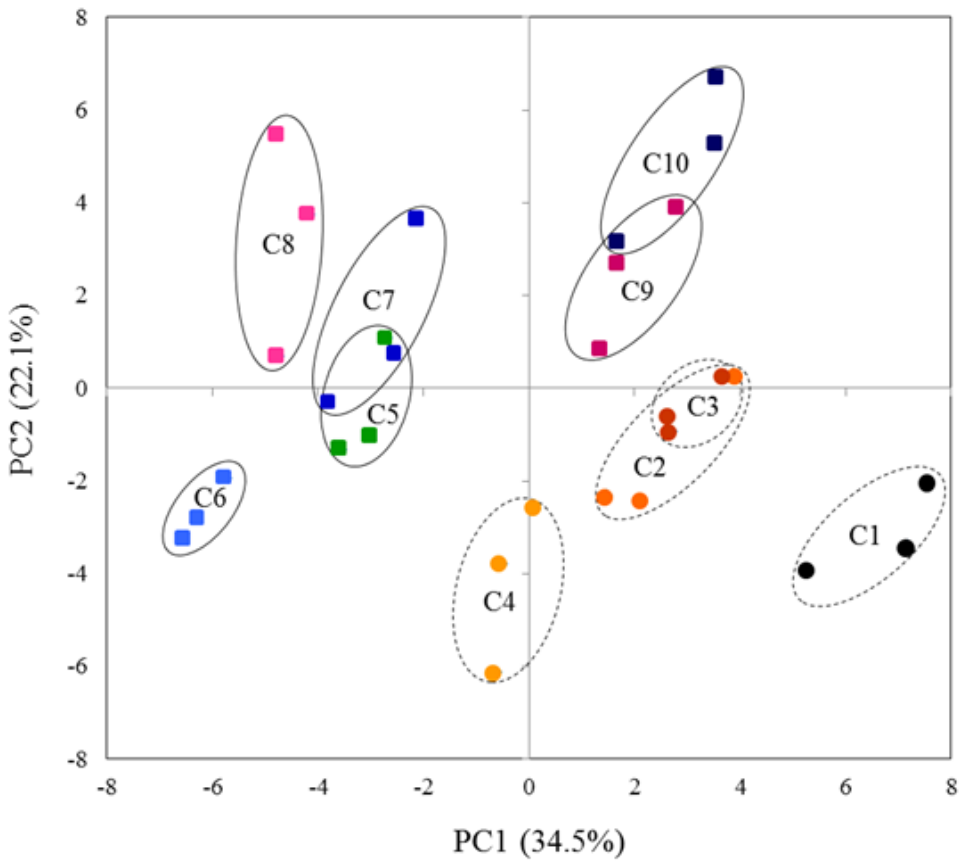


Figure 2-11 Two dimensional scatter plot of principal component (PC) scores by PCA of GC-MS data obtained from variously processed coffee with or without milk (Ikeda et al., 2018a).

C1. Unsterilized (sugar-added) coffee without pH adjustment

C2. Unsterilized coffee with pH adjustment

C3. PLT-sterilized coffee without pH adjustment

C4. PLT-sterilized coffee with pH adjustment

C5. Unsterilized milk coffee with pH adjustment using a BBS process

C6. PLT-sterilized milk coffee with pH adjustment using a BBS process

C7. PLT-sterilized milk and PLT-sterilized coffee without pH adjustment using a BAS process

C8. INF-sterilized milk and PLT-sterilized coffee without pH adjustment using a BAS process

C9. PLT-sterilized milk and unsterilized coffee without pH adjustment using a homemade process

C10. INF-sterilized milk and unsterilized coffee without pH adjustment using a homemade process

Table 2-6 Principal component (PC) loadings obtained from PC analysis of GC-MS data (Ikeda et al., 2018a).

Compound		PC loading			
No.	Name	PC1	PC2	Odor description	Reference[a]
1	2-Methylfuran	**0.94**	-0.14	Ethereal	1
2	2-Butanone	-0.09	0.17	Ethereal	1
3	2-Methylbutanal	**0.76**	0.12	Buttery-oily	2
4	3-Methylbutanal	**0.81**	-0.06	Buttery-oily	2
5	2,3-Butanedione	**0.61**	0.21	Buttery-oily	2
6	3-Hexanone	**0.74**	-0.09	Ethereal, grape-like	1
7	2,3-Pentanedione	**0.72**	0.32	Buttery-oily	2
8	2-Ethenylfuran	**0.86**	-0.26	Phenolic, cereal-like	1
9	Dimethyl disulfide	**0.82**	-0.43	Onion-like	1
10	Hexanal	**0.63**	0.16	Grassy, green	3
11	(*E*)-2-Methyl-2-butenal	**0.80**	0.06	Fruity-apple	1
12	3,4-Hexanedione	**0.77**	0.24	Buttery-oily	1
13	1-Methyl-1*H*-pyrrole	**0.93**	-0.03	Green, beany	1
14	2-Vinyl-5-methylfuran	**0.81**	-0.46	Phenolic, cereal-like	1
15	Pyridine	-0.57	0.46	Typical pyridine odor	4
16	Pyrazine	-0.02	0.59	Nutty	5
17	2-(Methoxymethyl)furan	**0.80**	-0.03	Herbal	6
18	Dihydro-3(2*H*)-furanone	-0.07	**0.82**	Dusty	6
19	2-Methylpyrazine	-0.15	**0.92**	Nutty, green	5
20	4-Methylthiazole	0.45	**0.67**	Nutty, green, meaty	1
21	3-Hydroxy-2-butanone	-0.52	0.19	Pungent	1
22	1-Hydroxy-2-propanone	**-0.68**	0.00	Pungent	1
23	2,5-Dimethylpyrazine	0.15	**0.78**	Nutty-roast	5
24	2,6-Dimethylpyrazine	-0.09	**0.88**	Nutty-roast	7
25	2-Ethylpyrazine	-0.02	**0.61**	Nutty-roast	1
26	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	0.40	**0.68**	Sweet, caramellic	1
27	1-Hydroxy-2-butanone	**-0.65**	0.27	Musty, buttery	1
28	3-Ethylpyridine	-0.32	0.38	Green, earthy, hazelnut-like	1
29	2-Ethyl-6-methylpyrazine	-0.33	0.53	Nutty, grassy	8
30	Trimethylpyrazine	0.41	0.55	Nutty-roast	5
31	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	**0.60**	0.24	Nutty-roast	5
32	1-(Acetyloxy)-2-propanone	0.57	0.56	Fruity-buttery	1
33	2-Furancarboxaldehyde	0.39	**0.68**	Sweet, fruity-caramellic	9
34	2-[(Methylthio)methyl]furan	0.50	-0.46	Leather-like	6
35	Furfuryl formate	**0.72**	0.11	Ethereal	1
36	2-Acetylfuran	0.00	**0.93**	Sweet-spicy	1
37	1*H*-Pyrrole	0.42	0.13	Hay-like	1
38	1-(2-Furanyl)-2-propanone	**0.89**	0.23	Balsamic-cinnamic	1
39	Furfuryl acetate	**0.81**	0.00	Ethereal-floral, herbal-spicy	1
40	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	0.21	0.58	Sweet, fruity-caramellic	1
41	1-(2-Furyl)-2-propanone	**0.79**	0.30	Sweet-spicy	1
42	2,2'-Methylenebisfuran	**0.61**	**-0.60**	Caramellic	1
43	1-Methyl-1*H*-pyrrole-2-carboxyaldehyde	0.38	**0.75**	Nutty, popcorn-like	1
44	2-Furanmethanol	0.03	0.25	Burnt	1
45	1-(2-Furanylmethyl)-1*H*-pyrrole	0.59	**-0.60**	Green, hay-like	1
46	2-Methoxyphenol	0.31	-0.23	Phenolic	2
	Eigenvalue	15.9	10.2		
	Cumulative contribution ratio (%)	34.5	56.6		

[a] References for odor description. 1: Flament and Bessière-Thomas 2002. 2: Akiyama and others 2003. 3: Scheidig and others 2007. 4: Bonnlaender and others 2004. 5: Adams and De Kimpe 2007. 6: López-Galilea and others 2006. 7: Schenker and others 2002. 8: Karahadian and Johnson 1993. 9: Murota 1993.

2.4　結言

コーヒー抽出液の中和（pH調整）は、コーヒーの多くのRAS香気成分や加熱殺菌中の香気成分の安定性に影響を及ぼした。RTDミルクコーヒーの製造において、本来のコーヒー香気成分を保持するには、pH調整を避けるべきである。BBS製法とBAS製法では、RAS香気成分量の異なるミルクコーヒーが製造される。また、BAS製法とHMD製法では、ミルクのINF殺菌、PLT殺菌の違いにより、RAS香気リリース量の異なるミルクコーヒーが製造される。BAS製法とHMD製法の比較では、両者の製造工程の違いがミルクコーヒーのRAS香気成分に及ぼす影響は、ミルクの殺菌方法（INF殺菌、PLT殺菌）が及ぼす影響よりも大きかった。これらRAS香気成分のGC-MSによる分析とPCAによる評価結果から、目標とするHMD製法によるミルクコーヒーに近いRAS香気成分を有するRTDミルクコーヒーの製造方法としては、pH調整を必要とするBBS製法よりもpH調整を必要としないBAS製法の方が適した製造方法であることが示唆された。

ただし、香気成分はそれぞれ閾値が異なり、食品全体に及ぼす影響はGC-MSによる機器分析により得られる成分量（濃度）だけでは十分に説明することができない場合がある。コーヒーの香りは約800以上もの香気成分で構成されており、その香気特性を把握するためにはGC-Oなどのヒトの官能が関与する評価が必要である。

第３章　GC-O分析によるミルクコーヒー飲料の製造工程の違いにおけるRAS匂い成分への影響の研究

3.1　緒言

本研究の目的は、可能な限りコーヒー本来の香りを保持する RTD ミルクコーヒーを開発することである。そのために以下について GC-O 分析によって調査した。

① pH 調整と加熱殺菌がコーヒーの RAS 匂い成分に及ぼす影響

② BBS 製法と BAS 製法の違いがミルクコーヒーの RAS 匂い成分に及ぼす影響

③ ミルクの殺菌方法（PLT 殺菌、INF 殺菌）が BAS 製法や HMD 製法で製造したミルクコーヒーの RAS 匂い成分に及ぼす影響

本研究結果に基づき、自宅で作るミルクコーヒーに近いコーヒーの匂い特性を有するRTDミルクコーヒーの製造に適した方法を提案する。

3.2　実験方法

3.2.1　コーヒー抽出液の作製

第２章「2.2.1　コーヒー抽出液の作製」と同様の方法で作製した。

3.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製

第２章「2.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製」と同様の方法で調製した。

3.2.3　GC-O分析用RAS匂い成分の捕集方法

GC-O分析用のRAS匂い成分の捕集は、第２章「2.2.4　RAS香気成分の捕集方法」に従い実施した。

3.2.4　GC-O分析

RAS匂い成分のGC-Oの測定条件は、以前に実施した研究と条件に準じて行った（Michishita et al., 2010）。

分析条件は以下の通りである。濃縮抽出液と濃縮抽出液の*n*-hexaneによる3倍順次希釈液（1/3濃度、1/9濃度）をCharmAnalysis™ 法、すなわちDATU, Inc.（Geneva, NY, USA）により改良されたGCを用いて、3回繰り返し測定を行った。

GC：6890GC（Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA）
カラム：DB-WAX（15 m × 0.32 mm、厚さ0.25 μm, Agilent Technologies）
カラム濃度：40－230℃, 6℃/min
キャリアガス：ヘリウムガス、流速3.2 mL/min
注入口温度：225℃
注入法：スプリットレスモード（1.0 min split valve-delay time）

各サンプルのGC流出ガスは、訓練されたパネリストが加湿空気中で匂い嗅ぎを行い、その保持時間と匂いを感じた時間の長さ、およびそ

の香気特性表現をPC上で記録した。Martin et al.（1988） は、年齢や性別の違いにより匂い検出の閾値に差があることを報告している。しかしながら、Delahunty et al.（2006）は、この研究で使用されたCharmAnalysis™ のような閾値法への希釈は典型的に1人または2人の評価者を使用し、単一の検出機として1人のパネリストによるGC-O結果の解釈が実用的であり、その再現性は良好であると述べている。一方で、パネリストの数が1人であれば、特異的な嗅覚障害が問題になる可能性がある（Delahunty et al., 2006）。従って、この研究では、13年間コーヒー製品のGC-O分析に取り組んでいる特定の嗅覚障害のないパネリストを選定した。さらに、Debonneville et al.（2002）は、GC-O（Charm）分析で分析回数を3回にすることで十分な結果が得られると報告した。

GC-Oの順次希釈分析により感知した香気成分の匂い強度は、Charm value（CMV）と匂い表現によってそれぞれ表した。Figure 3-1 に示したように、匂い表現は過去の報告を参考にした（Akiyama et al., 2003, 2009; Flament and Bessière-Thomas, 2002）。

3.2.5　匂い成分の同定法および標準物質サンプル

同定のために使用される多くの標準物質は、東京化成工業（株）、シグマアルドリッチジャパン、Frutarom Ltd.（Herzeliya, Israel）の市販品を購入した。匂い成分の同定は、C_6-C_{28} の*n*-アルカンによる保持指標、匂い特性、および標品のマススペクトルとの比較により行った。さらにGC-O分析でのみ見出された香気成分は、標品や文献（Czerny and Grosch, 2000; Sanz, Czerny, Cid and Schieberle, 2002）で報告されている保持指標と匂い特性との比較により行った。

3.2.6　統計解析

主成分分析（PCA）は、第２章と同様に実施した。GC-O分析で感知した匂い成分は、匂いの特性により19の匂い表現群に分類した。異なる製造条件と製造工程で製造した4種類のコーヒーと6種類のミルクコ

ーヒーに関して、各匂い特性の平均（n＝3）CMVを変数とし、主成分分析に供した。

3.3　結果と考察

3.3.1　コーヒーのpH調整がRAS匂い成分に及ぼす影響

コーヒーの pH 調整（pH 5.1 から 6.8 に調整）が RAS 匂い成分に及ぼす影響を GC-O で分析し、その結果を Table 3-1 の C1 と C2 に示した。また典型的な GC-O クロマトグラムを Figure 3-1 に示した。

33 の香気成分が検出され、うち 29 成分が同定された。ほとんどの RSD が 20%以下であり、RAS 匂い成分の GC-O 分析の再現性は良好であった。RSD が 30%を超える成分は 2 成分（acetaldehyde（No. 1-1）; 2-methyl-3-furanthiol （No. 6-1）） あったが、それは CMV が小さいことに起因すると考えた。33 成分は、その匂い特性によって 19 の匂い表現群に分類された。19 群のうち 13 群は、一つの成分のみを含んでいた。コーヒーの pH 調整により、全 RAS 匂い成分の CMV 総量は 7,310（C1, 100.0%）から 4,954（C2/C1 比, 67.8%）に減少した。また、16 の匂い表現の CMV が減少した。特に、fruity 香（acetaldehyde（No. 1-1））は pH 調整により検出されなくなった。fatty, cardboard-like 香（(*Z*)-2-nonenal （No. 11-1））と fried, oily 香 （(*E,E*)-2,4-decadienal（No. 15-1））の CMV は増加したが、phenolic 香ではほとんど変化しなかった。

C1 では、buttery-oily 香が最も強い匂い強度を有し（CMV 1,230）、sweet-caramel 香（920）, nutty-roast 香（802）, smoke-roast 香（700）, phenolic 香（660）, green-earthy 香（530）の強度順であった。それに対して、pH 調整済みのコーヒー（C2）でも、buttery-oily 香（CMV 756）が最も強く、phenolic 香（650）, nutty-roast 香（600）, sweet-caramel 香（477）, smoke-roast 香（352）, green-earthy 香 （330）の強度順であった。以上のように、pH 調整は、C1 と比較すると、CMV や匂い強度に大きな影響を与えていることがわかった。

コーヒーの pH 調整によって CMV が大きく減少した匂い成分は、buttery-oily, sweet-caramel, smoke-roast であった。Buttery-oily は、ジケトンと飽和脂肪族アルデヒドから構成され、これらのカルボニル化合物は、第 2 章でも述べた通り、ケト型とジェミナルジオールが平

衡した状態で存在していることが報告されている。

Sweet-caramel 香は、環状ケトン（2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one [*pKa*＝9.21]（ACS,2018）, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone [9.62], 2-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2*H*)-furanone [9.62], 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone [9.28]）で構成されている（Figure 3-2）。これらの成分は脂肪酸と同様に高い *pKa* を有しており、pH の上昇に従って planar enol-oxo-configuration による成分の解離が増加し、気相でのそれらの成分量は減少する（Belitz, Grosch and Schieberle, 2009）。その平衡状態を Figure 3-3 に示した。

Smoke-roast 香は、チオール類（3-methyl-2-butene-1-thiol [10.18], 2-furanmethanethiol [9.59]; 3-mercapto-3-methyl-1-butanol [10.92]）で構成されている。チオール類は、塩基性触媒により脱プロトン化し、チオラートアニオンを形成することが知られている（Yao et al., 2017）（Figure 3-4）。従って、フレーバーリリースが変化したと考えられた。

一方、(*Z*)-2-nonenal（fatty, cardboard-like 香）、と (*E,E*)-2,4-decadienal（fried, oily 香）のような不飽和アルデヒドのそれぞれの CMV は pH 調整により上昇した。その増加の説明については、更なる研究が必要である。

pH 調整により、phenolic 香の割合は 9.0%（C1） から 13.1%（C2）に増加した。また、fatty, cardboard-like 香の割合は、3.1% から 5.5% に増加した。一方 sweet-caramel 香 の割合は 12.6%から 9.6%に減少、。smoke-roast 香の割合も 9.6% から 7.1%に減少した。これらの匂いは、全体の匂いの質に影響すると考えられる一方で、他の匂い表現の増減は、この 4 つの匂い表現 (phenolic 香、sweet-caramel 香、smoke-roast 香、 fatty, cardboard-like 香) の割合の増減よりも小さいことから、影響は小さいものと推察される。

pH 調整によって、C1 の RAS 香気の CMV 総量は 70%以下に減少した（C2）。すなわち、phenolic 香、sweet-caramel 香、smoke-roast 香、fatty, cardboard-like 香が、全体の匂いの質に大きな影響を及ぼしたことがデータにより示された。この結果からもコーヒー本来の香りを保

持する RTD ミルクコーヒーの開発、製造においては、コーヒーの pH 調整はなされるべきではない。

第 2 章では、コーヒーの pH 調整によって RAS 香気成分が影響を受け、検出された 46 成分のうち 13 成分が有意に減少し、5 成分が有意に上昇したことを述べた。本研究における GC-O の結果では、C1（100%）と比較して、C2 の RAS 香気成分のトータル量は pH 調整後に約 94% に減少し、香気成分バランスは元の C1 のものと大きく異なっていた。GC-O で得られたこれらの結果は、第 2 章で述べた GC-MS の結果と一致する。

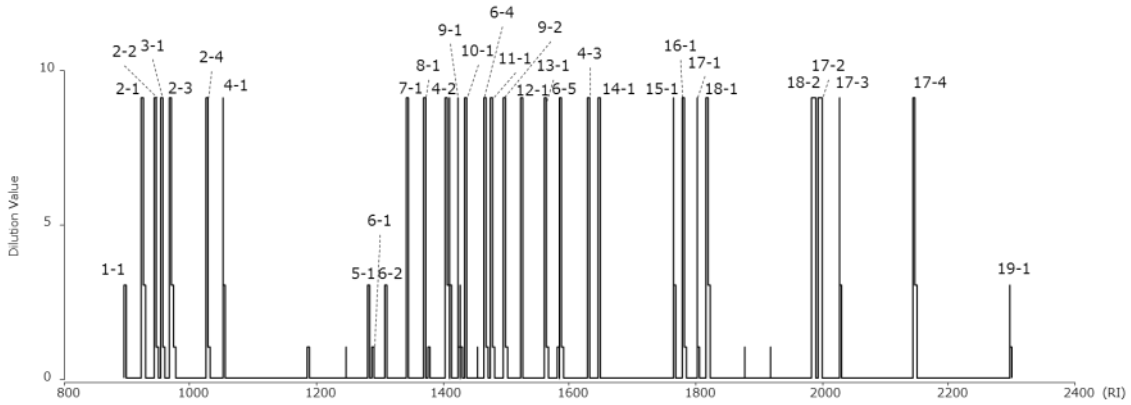


Figure 3-1 Typical aroma chromatogram of RAS odorants of coffee (C1:unsterilized coffee without pH adjust). Numbers indicate the positions at which an odor in Table 3-1 was detected.

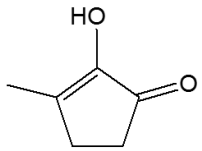
Table 3-1 Potent odorants found in the RAS effluent of unsterilized or sterilized coffee without or with pH adjustment, and of milk coffee using BBS, BAS, and homemade processes (Ikeda et al., 2018b).

Odorant					C1. Unsterilized coffee without pH adjust.			C2. Unsterilized coffee with pH adjust.			C3. Sterilized coffee without pH adjust.			C4. Sterilized coffee with pH adjust.		
No.	Odor description	Reference[a]	Compound	Retention indices	Mean CMV[b]	Odor ratio[c] (%)	RSD[d] (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)
1 -1	Fruity	C	Acetaldehyde	892	45		33	0		-	25		20	0		-
	Total fruity				**45**	**0.6**		**0**	**0.0**		**25**	**0.3**		**0**	**0.0**	
2 -1	Buttery-oily	B	2-Methylpropanal	921	340		19	210		19	310		16	180		11
-2	Buttery-oily	A	2- and 3-Methylbutanals	939	360		6	280		6	320		11	300		18
-3	Buttery-oily	A	2,3-Butanedione	952	380		13	190		19	430		18	350		14
-4	Buttery-oily	A	2,3-Pentanedione	1029	150		17	76		15	190		2	150		13
	Total buttery-oily				**1230**	**16.8**		**756**	**15.3**		**1250**	**15.9**		**980**	**18.2**	
3 -1	Ethereal-fruity		Unknown	967	340		17	310		13	320		17	260		8
	Total ethereal-fruity				**340**	**4.7**		**310**	**6.3**		**320**	**4.1**		**260**	**4.8**	
4 -1	Smoke-roast	A	3-Methyl-2-butene-1-thiol	1033	220		16	94		13	210		13	60		10
-2	Smoke-roast	A	2-Furanmethanethiol	1414	250		12	98		16	250		8	94		18
-3	Smoke-roast	B	3-Mercapto-3-methyl-1-butanol	1642	230		18	160		14	360		9	250		13
	Total smoke-roast				**700**	**9.6**		**352**	**7.1**		**820**	**10.4**		**404**	**7.5**	
5 -1	Mushroom	C	1-Octen-3-one	1287	180		17	150		19	210		14	160		14
	Total mushroom				**180**	**2.5**		**150**	**3.0**		**210**	**2.7**		**160**	**3.0**	
6 -1	Nutty-roast	A	2-Methyl-3-furanthiol	1295	13		38	10		24	10		39	17		9
-2	Nutty-roast	B	1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)-ethanone	1318	9		27	21		12	120		12	28		20
-3	Nutty-roast	A	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1441	330		8	300		7	340		18	270		17
-4	Nutty-roast	A	2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	1477	280		9	210		15	300		7	190		21
-5	Nutty-roast	A	6,7-Dihydro-5-methyl-5*H*-cyclopentapyrazine	1597	170		7	59		9	200		2	33		21
	Total nutty-roast				**802**	**11.0**		**600**	**12.1**		**970**	**12.4**		**538**	**10.0**	
7 -1	Sulfurous, cabbage-like	C	Dimethyl trisulfide	1351	200		9	100		11	240		15	160		7
	Total sulfurous, cabbage-like				**200**	**2.7**		**100**	**2.0**		**240**	**3.1**		**160**	**3.0**	
8 -1	Strong sulfurated odor		Unknown	1378	200		19	110		9	160		14	110		18
	Total strong sulfurated odor				**200**	**2.7**		**110**	**2.2**		**160**	**2.0**		**110**	**2.0**	
9 -1	Green-earthy	B	2-Methoxy-3-(1-methylethyl)pyrazine	1417	220		5	110		17	220		12	190		8
-2	Green-earthy	A	2-Methoxy-3-(2-methylpropyl)pyrazine	1509	310		8	220		9	260		12	230		7
	Total green-earthy				**530**	**7.3**		**330**	**6.7**		**480**	**6.1**		**420**	**7.8**	
10 -1	Soy sauce	A	3-(Methylthio)propanal	1431	290		8	150		18	200		16	87		17
	Total soy sauce				**290**	**4.0**		**150**	**3.0**		**200**	**2.5**		**87**	**1.6**	
11 -1	Fatty, cardboard-like	C	(*Z*)-2-Nonenal (tentative)	1487	230		14	270		17	270		15	210		18
	Total fatty, cardboard-like				**230**	**3.1**		**270**	**5.5**		**270**	**3.4**		**210**	**3.9**	
12 -1	Earthy	C	2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazine (tentative)	1533	270		21	160		13	240		7	170		14
	Total earthy				**270**	**3.7**		**160**	**3.2**		**240**	**3.1**		**170**	**3.2**	
13 -1	Roasty		Unknown	1570	170		9	150		15	230		17	160		12
	Total roasty				**170**	**2.3**		**150**	**3.0**		**230**	**2.9**		**160**	**3.0**	
14 -1	Acidic	A	3-Methylbutanoic acid	1657	190		2	62		16	190		3	80		11
	Total acidic				**190**	**2.6**		**62**	**1.3**		**190**	**2.4**		**80**	**1.5**	
15 -1	Fried, oily	C	(*E*,*E*)-2,4-Decadienal	1783	110		14	140		8	160		14	110		14
	Total fried, oily				**110**	**1.5**		**140**	**2.8**		**160**	**2.0**		**110**	**2.0**	
16 -1	Sweet-fruity	A	(*E*)-beta-Damascenone	1794	190		9	150		14	240		13	160		4
	Total sweet-fruity				**190**	**2.6**		**150**	**3.0**		**240**	**3.1**		**160**	**3.0**	
17 -1	Sweet-caramel	B	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	1815	120		15	37		21	98		7	52		18
-2	Sweet-caramel	A	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone	2006	360		4	270		15	480		20	320		16
-3	Sweet-caramel	A	2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2*H*)-furanone	2032	180		24	110		12	190		15	97		18
-4	Sweet-caramel	B	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone	2160	260		14	60		16	280		16	130		16
	Total sweet-caramel				**920**	**12.6**		**477**	**9.6**		**1048**	**13.3**		**599**	**11.1**	
18 -1	Phenolic	A	2-Methoxyphenol	1831	320		12	370		9	290		11	300		4
-2	Phenolic	B	4-Ethyl-2-methoxyphenol	1998	340		14	280		17	340		16	360		8
	Total phenolic				**660**	**9.0**		**650**	**13.1**		**630**	**8.0**		**660**	**12.3**	
19 -1	Clove, spicy, coffee, burnt		Unknown	2311	53		19	37		14	170		21	110		17
	Total clove, spicy, coffee, burnt				**53**	**0.7**		**37**	**0.7**		**170**	**2.2**		**110**	**2.0**	
	Total				**7310**	**100.0**		**4954**	**100.0**		**7853**	**100.0**		**5378**	**100.0**	
	Ratio of total mean CMVs to C1 (%)				100.0			67.8			107.4			73.6		

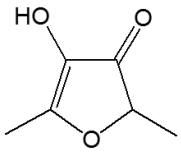
[a] Reference:
A: Akiyama et al., 2003.
B: Akiyama et al., 2009.
C: Flament and Bessière-Thomas, 2002.
[b] CMV: Charm value
[c] Odor ratio: Each odor CMV/total CMV
[d] RSD: Relative standard deviation

Table 3-1—Continued (Ikeda et al., 2018b).

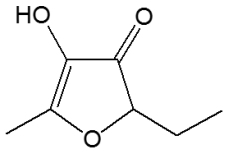
Odorant					C5. Unsterilized milk coffee with pH adjust. by a conventional BBS process			C6. PLT sterilized milk coffee with pH adjust. by a conventional BBS process			C7. PLT-sterilized milk and PLT-sterilized coffee without pH adjust. by a new BAS process			C8. INF-sterilized milk and PLT-sterilized coffee without pH adjust. by a new BAS process			C9. PLT-sterilized milk and unsterilized coffee without pH adjust. by a homemade process			C10. INF-sterilized milk and unsterilized coffee without pH adjust. by a homemade process		
No.	Odor description	Reference[a]	Compound	Retention indices	Mean CMV[b]	Odor ratio[c] (%)	RSD[d] (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)	Mean CMV	Odor ratio (%)	RSD (%)
1 -1	Fruity	E	Acetaldehyde	892	0		-	16		13	0		-	12		12	13		26	15		37
	Total fruity				**0**	**0.0**		**16**	**0.4**		**0**	**0.0**		**12**	**0.2**		**13**	**0.2**		**15**	**0.2**	
2 -1	Buttery-oily	D	2-Methylpropanal	921	200		18	220		11	240		19	330		8	270		6	350		14
-2	Buttery-oily	A	2- and 3-Methylbutanals	939	260		20	310		12	210		2	240		11	330		11	380		10
-3	Buttery-oily	A	2,3-Butanedione	952	320		14	300		8	280		18	290		6	540		6	600		5
-4	Buttery-oily	A	2,3-Pentanedione	1029	80		13	96		19	140		17	160		17	280		10	300		12
	Total buttery-oily				**860**	**21.9**		**926**	**22.8**		**870**	**14.4**		**1020**	**15.3**		**1420**	**19.1**		**1630**	**19.8**	
3 -1	Ethereal-fruity		Unknown	967	310		17	360		7	320		2	310		13	420		6	530		10
	Total ethereal-fruity				**310**	**7.9**		**360**	**8.9**		**320**	**5.3**		**310**	**4.7**		**420**	**5.6**		**530**	**6.4**	
4 -1	Smoke-roast	A	3-Methyl-2-butene-1-thiol	1033	32		15	30		15	180		15	170		13	250		3	390		16
-2	Smoke-roast	A	2-Furanmethanethiol	1414	30		5	10		20	140		3	240		12	230		7	200		7
-3	Smoke-roast	D	3-Mercapto-3-methyl-1-butanol	1642	22		30	34		6	140		8	140		18	14		45	7		0
	Total smoke-roast				**84**	**2.1**		**74**	**1.8**		**460**	**7.6**		**550**	**8.3**		**494**	**6.6**		**597**	**7.3**	
5 -1	Mushroom	E	1-Octen-3-one	1287	110		3	16		23	240		16	160		8	190		12	380		6
	Total mushroom				**110**	**2.8**		**16**	**0.4**		**240**	**4.0**		**160**	**2.4**		**190**	**2.6**		**380**	**4.6**	
6 -1	Nutty-roast	A	2-Methyl-3-furanthiol	1295	8		13	18		20	0		-	13		24	6		17	6		17
-2	Nutty-roast	C	1-(3,4-Dihydro-2H-pyrrol-5-yl)-ethanone	1318	44		15	81		9	180		13	180		12	200		16	75		18
-3	Nutty-roast	A	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1441	290		12	280		10	280		1	290		11	350		6	350		12
-4	Nutty-roast	A	2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	1477	180		17	180		7	270		10	330		8	310		14	330		6
-5	Nutty-roast	A	6,7-Dihydro-5-methyl-5H-cyclopentapyrazine	1597	36		17	25		29	170		19	230		14	190		0	190		14
	Total nutty-roast				**558**	**14.2**		**584**	**14.4**		**900**	**14.9**		**1043**	**15.7**		**1056**	**14.2**		**951**	**11.6**	
7 -1	Sulfurous, cabbage-like	E	Dimethyl trisulfide	1351	10		24	18		24	120		18	140		8	140		26	160		5
	Total sulfurous, cabbage-like				**10**	**0.3**		**18**	**0.4**		**120**	**2.0**		**140**	**2.1**		**140**	**1.9**		**160**	**1.9**	
8 -1	Strong sulfurated odor		Unknown	1378	18		12	74		5	170		20	200		9	180		11	150		9
	Total strong sulfurated odor				**18**	**0.5**		**74**	**1.8**		**170**	**2.8**		**200**	**3.0**		**180**	**2.4**		**150**	**1.8**	
9 -1	Green-earthy	C	2-Methoxy-3-(1-methylethyl)pyrazine	1417	110		17	94		13	110		11	120		8	160		10	180		8
-2	Green-earthy	A	2-Methoxy-3-(2-methylpropyl)pyrazine	1509	120		11	130		17	180		19	230		10	170		6	200		5
	Total green-earthy				**230**	**5.9**		**224**	**5.5**		**290**	**4.8**		**350**	**5.3**		**330**	**4.4**		**380**	**4.6**	
10 -1	Soy sauce	A	3-(Methylthio)propanal	1431	80		18	53		17	180		14	230		14	280		15	230		5
	Total soy sauce				**80**	**2.0**		**53**	**1.3**		**180**	**3.0**		**230**	**3.5**		**280**	**3.8**		**230**	**2.8**	
11 -1	Fatty, cardboard-like	E	(E)-2-Nonenal (tentative)	1487	190		15	150		14	260		17	220		14	290		9	500		13
	Total fatty, cardboard-like				**190**	**4.8**		**150**	**3.7**		**260**	**4.3**		**220**	**3.3**		**290**	**3.9**		**300**	**3.6**	
12 -1	Earthy	E	2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazine (tentative)	1533	230		5	200		13	280		4	280		16	280		5	260		1
	Total earthy				**230**	**5.9**		**200**	**4.9**		**280**	**4.6**		**280**	**4.2**		**280**	**3.8**		**260**	**3.2**	
13 -1	Roasty		Unknown	1570	63		10	130		13	150		8	240		11	220		1	260		15
	Total roasty				**63**	**1.6**		**130**	**3.2**		**150**	**2.5**		**240**	**3.6**		**220**	**3.0**		**260**	**3.2**	
14 -1	Acidic	A	3-Methylbutanoic acid	1657	22		16	26		20	250		16	210		18	210		7	230		4
	Total acidic				**22**	**0.6**		**26**	**0.6**		**250**	**4.1**		**210**	**3.2**		**210**	**2.8**		**230**	**2.8**	
15 -1	Fried, oily	E	(E,E)-2,4-Decadienal	1783	47		36	26		21	160		19	55		15	130		16	180		8
	Total fried, oily				**47**	**1.2**		**26**	**0.6**		**160**	**2.7**		**55**	**0.8**		**130**	**1.7**		**180**	**2.2**	
16 -1	Sweet-fruity	A	(E)-Beta-Damascenone	1794	0		-	0		-	0		-	8		33	0		-	0		-
	Total sweet-fruity				**0**	**0.0**		**0**	**0.0**		**0**	**0.0**		**8**	**0.1**		**0**	**0.0**		**0**	**0.0**	
17 -1	Sweet-caramel	B	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	1815	42		13	54		18	100		15	210		10	230		24	270		10
-2	Sweet-caramel	A	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	2006	310		10	310		6	390		17	450		12	510		2	540		5
-3	Sweet-caramel	A	2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone	2032	57		23	80		20	130		17	140		18	69		5	82		23
-4	Sweet-caramel	C	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone	2160	83		19	77		12	160		18	200		10	280		27	310		19
	Total sweet-caramel				**492**	**12.5**		**501**	**12.3**		**780**	**12.9**		**1000**	**15.0**		**1089**	**14.6**		**1202**	**14.6**	
18 -1	Phenolic	A	2-Methoxyphenol	1831	290		19	240		5	260		14	340		9	330		6	340		4
-2	Phenolic	B	4-Ethyl-2-methoxyphenol	1998	270		4	260		10	260		2	270		12	280		13	390		13
	Total phenolic				**560**	**14.2**		**500**	**12.3**		**520**	**8.6**		**610**	**9.2**		**610**	**8.2**		**730**	**8.9**	
19 -1	Clove, spicy, coffee, burnt		Unknown	2311	67		14	180		11	86		14	16		31	84		3	43		12
	Total clove, spicy, coffee, burnt				**67**	**1.7**		**180**	**4.4**		**86**	**1.4**		**16**	**0.2**		**84**	**1.1**		**43**	**0.5**	
	Total				**3931**	**100.0**		**4058**	**100.0**		**6036**	**100.0**		**6654**	**100.0**		**7436**	**100.0**		**8228**	**100.0**	
	Ratio of total mean CMVs to C1 (%)			7310	53.8			55.5			82.6			91.0			101.7			112.6		



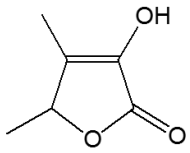
17-1 : 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one



17-2 : 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone



17-3 : 2-Ethyl-4-hydroxyl-5-methyl-3(2*H*)-furanone



17-4 : 3-Hydroxyl-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone

Figure 3-2 Compounds of the sweet-caramel odor have chemical structures with cyclic ketones. Numbers indicate the odorants in Table 3-1.

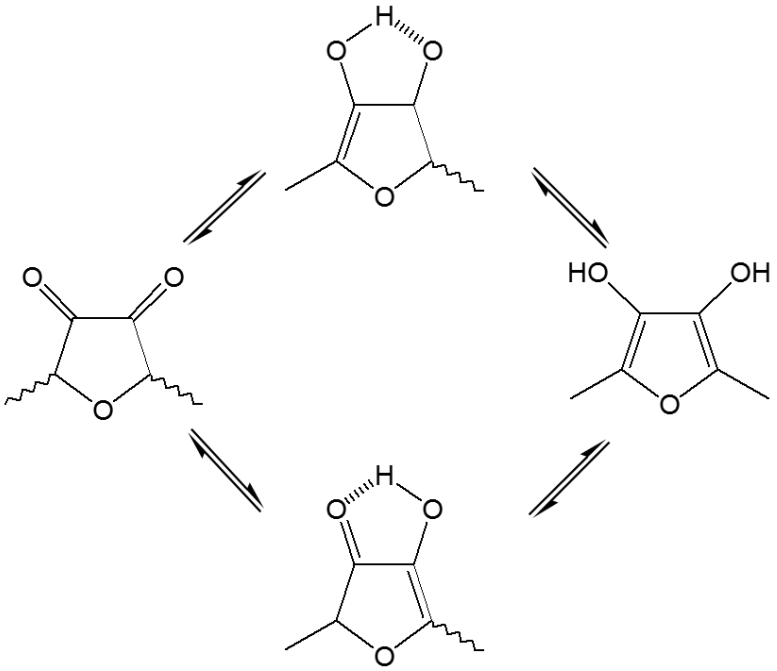


Figure 3-3 A planar enol-oxo-cinfiguration of 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone isomers.

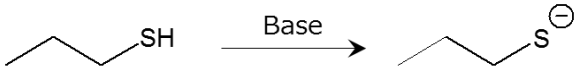


Figure 3-4 Deprotonation of the thiol.

3.3.2 UHT 殺菌がコーヒー（pH 調整有無）の RAS 匂い成分に及ぼす影響

PLT 法による UHT 殺菌が、C1 と C2 の RAS 香気に及ぼす影響を調査した。結果を Table 3-1 に示す。INF 殺菌機は余分な水分除去のために減圧を行う装置であるので、INF 殺菌製品の香気成分は、ある程度損失する。そのため、コーヒーの殺菌には香気成分を保持しやすい PLT 殺菌のみを使用した。C1 に対する C3 の CMV 総量の割合は約 107%であった。一方、C1 に対する C2 の割合は約 68%であり、C1 に対する C4 の割合は約 74%であった。よって、C1、C2 共に殺菌によって匂い強度は増加した。

匂い表現のそれぞれの強度の順番は、C1 と C3 で同じであった。C1 と C3 間の全ての匂い表現ごとの成分の割合の差はわずか（1.5%未満）であり、匂いの質に対する殺菌の影響は小さかった（Table 3-1, Odor ratio(%) 列内）。対照的に、C2 と C4 の変化で最も大きな割合を占める buttery-oily 香の割合は 15.3%から 18.3%に増加していた。Nutty-roast 香の割合は 12.1%から 10.0%に減少し、sweet-caramel 香は 9.6%から 11.1%に増加した。他の匂い表現ではほとんど違いが見られなかった（1.5%未満）。割合順が変化したのは nutty-roast 香と sweet-caramel 香であった。

C1 と C2 の匂い強度は殺菌によって 6 - 7%増加したが、C1 では匂いの質にほとんど変化がなかった。一方、C2 では匂いの質の変化は nutty-roast 香と sweet-caramel 香に影響が見られた。これらの結果により、殺菌よりも pH 調整の方がコーヒーの匂いの質に与える影響が大きいことが示唆された。

Kumazawa and Masuda（2003a）は、中性 pH 条件下での熱処理によるコーヒー飲料中の幾つかの匂い成分の変化について報告している。本研究の結果と同様に、彼らは、3-(methylthio)propanal（No. 10-1）の減少と 3-methylbutanoic acid（No. 14-1）と 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone（No. 17-2）の増加を報告している。彼らは、また、2-furanmethanethiol（No. 4-2）の減少も報告しているが、本研究結果に

おいては、殺菌前後でのそれぞれの CMV はほとんど同じであり、これは彼らの研究と殺菌条件が異なる（レトルトと UHT）ことに起因すると思われる。

先の GC-MS 分析では、加熱殺菌がコーヒーの RAS 香気成分を減少させる傾向にあることを示した（第２章）。すなわち、GC-MS 分析で有意に減少していた成分には、3-hexanone, hexanal, 2,6-dimethylpyrazine, 2-ethylpyrazine, 2-methyl-cyclopenten-1-one, 3-ethylpyridine, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine が含まれており、これらの減少は、加熱殺菌時に生じる pH 変化に起因（これら成分の中性域での低い熱安定性）するためであった。一方、本研究の GC-O の結果では、殺菌によって幾つかの匂い強度が増加することが示された。GC-O 分析において明らかに増加した成分には、4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone（No. 17-2）と 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5*H*)-furanone（No. 17-4）がある。これらは加熱により生成する成分であり、メイラード反応による生成が報告されている（Holscher and Steinhart, 1994）。

3.3.3 異なる製造工程（BBS 製法と BAS 製法）によるミルクコーヒーの RAS 匂い成分の比較

本研究において、コーヒーの pH 調整が匂いの強度と質に有意な影響を及ぼすことを示した。そこで、コーヒーの匂いの変化をできるだけ小さくする RTD ミルクコーヒーの製法の可能性を検証するために、pH 調整を必要とする BBS 製法で製造されたミルクコーヒーの RAS 匂い成分と、pH 調整を必要としない BAS 製法で製造されたミルクコーヒーの RAS 匂い成分について GC-O 分析で比較した。典型的なミルクコーヒー（C6）の GC-O 分析結果を Figure 3-5 に示す。加えて、BBS 製法と比較するために、BAS 製法ではコーヒーとミルク分を PLT 殺菌機で個別に殺菌し、冷却後に混合した。その結果を Table 3-1（Continued）に示す。BAS 製法のミルクコーヒー（C7）の RAS 匂い成分の CMV 総量（6,036）は、BBS 製法（C6、4,058）よりもかなり大きな値となった。C7 の C1 に対する全 CMV の割合は約 83%であり、

C1 に対する C6 の割合は約 56%であった。結果を Table 3-1（Continued）に示した。

pH 調整に用いた成分以外については同じ原料、同じ組成で製造されたが、匂い強度において BAS 製法と BBS 製法のミルクコーヒーには 27%の違いがあった。

burnt 香を除く 15 の匂い強度は、C6 よりも C7 の方が大きかった。fruity 香、buttery-oily 香、ethereal-fruity 香、clove, spicy, coffee, burnt 香の匂い強度は、C6 よりも C7 の方が小さかった。特に buttery-oily 香では、C6 と C7 の割合に約 8%の違いがあった。smoke-roast、mushroom、 acidic および fried, oily 香では、C6 よりも C7 の方がその割合が多く、特に smoke-roast 香では C6 と C7 の割合に約 6%の違いがあった。以上の結果から、BBS 製法品と BAS 製法品の間には、コーヒーの匂い強度と質において明確な違いがあった。そのことより、RTD ミルクコーヒーの製法の違いは、コーヒーの匂いの強度と質に明らかな影響を及ぼし、違いを生じさせることがわかった。

第 2 章では、GC-MS で検出された RAS 香気成分 46 成分のうち 13 成分で、BAS 製法のミルクコーヒーの方が BBS 製法のものと比較して有意に高い見かけの濃度で存在し、その 13 成分における BBS 製法に対する BAS 製法の平均割合は 162%であることが示された。また、BBS 製法品の RAS 香気成分量が減少しているのは、pH 調整とその後の加熱殺菌によるものであると述べた。本章の GC-O 分析によって得られた結果でも、製造工程の違い（C6、C7）による匂い強度の差異（C7 > C6）は、第 2 章の GC-MS の結果と一致した。

未殺菌コーヒー抽出液（C1）に対する pH 調整済み殺菌コーヒー（C4）の CMV 総量の割合が約 74%ということ、また C1 に対する BBS 製法ミルクコーヒー（C6）の CMV 総量の割合が約 56%ということから、C4 から C6 への匂い強度の減少は、乳原料の混合と調合液の殺菌に起因すると考えられた。さらに、C1 に対する BAS 製法ミルクコーヒー（C7）の CMV 総量の割合が約 83%ということから、C1 に対する pH 未調整殺菌コーヒー（C3）の CMV 総量の割合が約 107%ということを

考慮すると、C3 から C7 への匂い強度の減少に関して pH 未調整コーヒー抽出液への殺菌の影響は除外できると考えられるため、それは PLT 殺菌した乳原料との混合に起因すると考えられた。

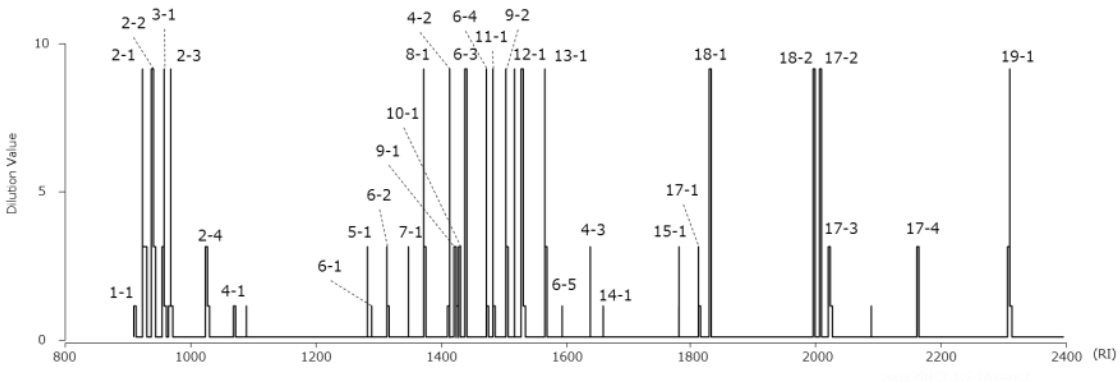


Figure 3-5 Typical aroma chromatogram of RAS odorants of milk coffee (C6:PLT-sterilized milk coffee with pH adjustment by a conventional BBS process). Numbers indicate the positions at which an odor in Table 3-1-Continued was detected.

3.3.4　殺菌方法がミルクの RAS 匂い成分に及ぼす影響

BAS 製法での最も適切なミルク分の殺菌方法を決定するために、PLT 殺菌または INF 殺菌で殺菌されたミルクの RAS 匂い成分を GC-O で分析した。PLT 殺菌した典型的なミルク（M2）の GC-O 分析結果を Figure 3-6 に示すが、匂い強度が弱い 5 つの RAS 匂い成分しか検出されなかった。また、PLT 殺菌と INF 殺菌により調製したミルク（M2、M3）の CMV 総量は、未殺菌のミルク分（M1）のものより、それぞれ 7 倍（M2）、5 倍（M3）大きかった（Table 3-2）。

ここでの M2 と M3 の CMV 総量の違いは、INF 殺菌よりも PLT 殺菌の方が殺菌工程全体（加温から冷却まで）の熱履歴が大きい（岩附ら、2000）ために、加熱時に生成する匂い成分量によるものと考えた。加熱殺菌がミルクの 5 つの RAS 匂い成分の強度変化に及ぼす影響に関して、岩附ら（1999）は、生乳（未殺菌乳）と比較して 140℃で PLT 殺菌した牛乳では 1-octen-3-one, dimethyl trisulfide, 3-(methylthio)propanal, 2-nonenal の匂い強度が増加したと報告している。さらに、これら 4 成分と trans-4,5-epoxy-(*E*)-2-decenal の匂い強度が、牛乳と山羊乳において加熱処理の度合が大きくなるにつれて増加することが報告されている（Karagül-Yüceer, Drake and Cadwallader, 2001; Siefarth and Buettner, 2014）。これらのデータから、本研究の M2 と M3 間の匂い強度の違いは、使用された殺菌方法による加熱程度の違いに起因することが示唆される。

また、牛乳を同一条件（140℃・2 秒間）で PLT 殺菌または INF 殺菌した場合には、PLT 殺菌牛乳の方が milk 香, heating 香, milk taste, viscosity, body の強度が高かった。すなわち、PLT 殺菌牛乳は強く特徴的な香味があり、一方、INF 殺菌牛乳は saltiness と viscosity の強度が低い、換言すれば弱くクセの少ない香味である（岩附ら、2000）。

牛乳やミルク分（M1）を加熱することによる香りへの影響は、第 2 章の GC-MS 分析と同様に本章における GC-O 分析の結果においても PLT 殺菌より INF 殺菌の方が小さかったため、INF 殺菌したミルク（M3）の香りは、PLT 殺菌のもの（M2）と比べて、コーヒーの香味への影響

が少ないと結論付けた。そのため、INF 殺菌法を BAS 製法のミルク分の殺菌方法として選んだ。

第２章では、本章で使用したものと同じミルクを GC-MS 分析した結果、殺菌したそれぞれのミルクの RAS 香気成分の見かけの濃度は、M1 を 100%とすると、その割合は M2 で約 357%、M3 で 83%であった。すなわち、M3 の RAS 香気成分量は M2 よりも M1 により近かったので、ミルク分の殺菌方法として INF 殺菌を採用した。一方、本研究における GC-O 分析の結果では、殺菌方法の違いによるミルクの匂い強度の差異は、未殺菌のミルク分（M1）と比較すると、PLT 殺菌品（M2）では 7 倍以上、INF 殺菌品（M3）では 5 倍以上に増加することが示された。ただし、変化の程度は異なるものの、殺菌後の匂い強度の変化の傾向は GC-MS 分析による香気成分量の比較と同様な結果を示した（PLT > INF）。元の M1 の匂い強度を維持し、殺菌したミルクの混合によるコーヒーの匂いへの影響を最小限にするミルク分の殺菌方法として、GC-O 分析の結果によっても INF 殺菌の採用を支持した。

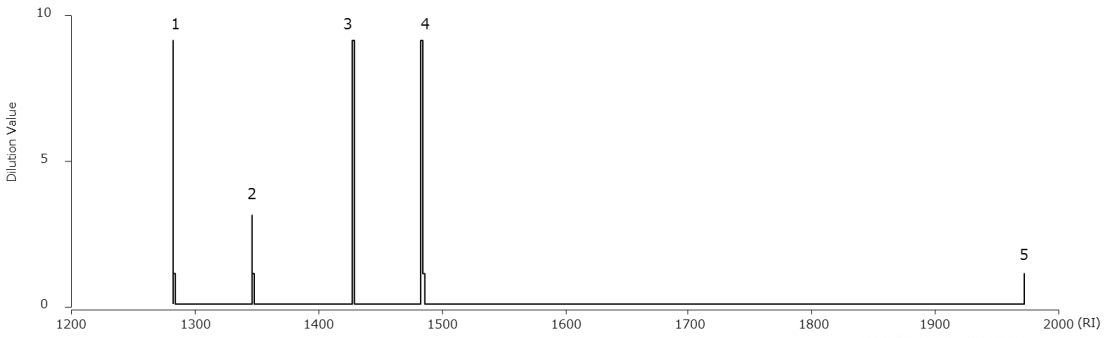


Figure 3-6 Typical aroma chromatogram of RAS odorants of milk (M2:PLT-sterilized milk). Numbers indicate the positions at which an odor in Table 3-2 was detected.

Table 3-2 Charm values of potent odorants found in the RAS effluent of unsterilized or sterilized milk (Ikeda et al., 2018b).

					M1. Unsterilized milk		M2. PLT-sterilized milk		M3. INF-sterilized milk	
No.	RI	Compound	Description	Reference	Mean CMV	RSD (%)	Mean CMV	RSD (%)	Mean CMV	RSD (%)
1	1287	1-Octen-3-one	Mushroom-like	A	11	9	70	10	50	12
2	1350	Dimethyl trisulfide	Metallic	A	0	-	28	28	20	26
3	1435	3-(Methylthio)propanal	Methional-like	A	6	10	57	8	42	13
4	1485	(*Z*)-2-Nonenal (tentative)	Fatty, tallowy	B	14	17	59	6	49	10
5	1974	trans-4,5-Epoxy-(*E*)-2-decenal	Metallic, green	C	0	-	9	7	9	7
				Total	31		223		170	

Reference:
A: Iwatsuki et al., 1999
B: Milo and Reineccius, 1997
C: Karagül-Yüceer et al., 2001
CMV: Mean charm value (n =3)
RSD: Relative standard deviation

3.3.5 BAS 製法とホームメイド（HMD）製法におけるミルクの殺菌方法がミルクコーヒーの RAS 匂い成分に及ぼす影響

ミルク分の殺菌方法が BAS 製法により作製したミルクコーヒーの RAS 匂い成分に及ぼす影響を調べるため、PLT 殺菌または INF 殺菌したミルク（M2、M3）と、pH 未調整の PLT 殺菌コーヒー（C3）とを混合して作製したミルクコーヒー（C7、C8）を GC-O 分析に供した。

C1 に対する C7 と C8 の CMV 総量の割合は、それぞれ約 83%と約 91%であった（Table 3-1, (Continued)）。また Table 3-3 に示すように、PLT 殺菌ミルク（M2）の匂い強度は INF 殺菌ミルク（M3）よりも強かった。しかし、M2 を用いた C7 の CMV 総量は、M3 を用いた C8 よりも低かった。殺菌したミルクの 4 つの RAS 匂い成分（1-octen-3-one, dimethyl trisulfide, 3-(methylthio)propanal, (*Z*)-2-nonenal ）のそれぞれの CMV は、M3 よりも M2 の方が高かった。1-octen-3-one と (*Z*)-2-nonenal の匂い強度は、C8 よりも C7 のほうが高かったが、dimethyl trisulfide と 3-(methylthio)propanal の匂い強度は、C7 よりも C8 の方が高かった。この違いは、殺菌したミルクの匂い強度と、C3 を混合することによる影響の両方に起因していると考えられる。

高い CMV を示す匂い表現の中で、sweet-caramel 香は C7 で 12.9%、C8 で 15.0%を占めていた。しかし、匂い表現の中の匂い割合の順位は変化しなかった。fried, oily 香は C7 で 2.7%、C8 で 0.8%であり、mushroom 香は C7 で 4.0%、C8 で 2.8%であったが、それぞれの CMV そのものは高くはなかった。また、その他の匂い表現の割合では、C7 と C8 の違いは小さかった（1.2%以下）。

C8 の匂い強度は、C7 よりも高かった。すなわち、C8 には多くのコーヒーの匂いが保持されていた。さらに、C7 と C8 間の sweet-caramel 香の割合には若干の違いあることがデータで示されたが、殺菌方法の違いによる匂いの質に対しては明らかな影響を及ぼさなかった。

HMD 製法において、C1 に対する CMV 総量の比は、C9 で約 102%、C10 で約 113%であった。C9 と C10 間の匂い割合の差は C7 と C8 間の差と同等以上であった。nutty-roast 香 は C9 で 14.2%、C10 で 11.6%

を占めた。1-octen-3-one に由来する mushroom 香 は C9 で 2.6%、C10 で 4.6%を占めた。C9 と C10 間で、nutty-roast 香と mushroom 香の匂い割合には若干の差異があった。しかし、その他の匂い表現の割合では、C9 と C10 間に本質的な違いは見られなかった。また、比較的 CMV の高い nutty-roast 香の匂い強度の順位は C9 と C10 では同じであった。一方、mushroom 香の CMV は高くはなかったが、匂い強度の順位が上がったため、C9 と C10 間にはわずかな匂いの質の違いがあると結論付けた。

BAS 製法と HMD 製法では、INF 殺菌したミルクで製造したミルクコーヒーの方が、PLT 殺菌したミルクを使用したものよりも匂い強度が高かった。しかし、この 2 つのミルクコーヒーに匂いの質に明らかな違いは認められなかった。

3.3.6 製造方法が異なるコーヒーとミルクコーヒーの RAS 匂い成分の GC-O データの主成分分析（PCA）による特性解析

異なる製造方法で製造されたコーヒーやミルクコーヒーの匂い特性の変化や違いを明らかにし、その変化や違いに寄与する様々な匂い成分を特定するために、RAS 匂い成分の GC-O データを用いて主成分分析を行った。主成分（PC）スコアと主成分負荷量をそれぞれ Figure 3-7 と Table 3-3 に示す。

1.0 を超える固有値を有する 5 つの PC が得られた。PC1 と PC2 の寄与率は、それぞれ 51.1%と 14.6%であった。大きな正の PC1 負荷量を示した匂い表現は、smoke-roast（0.91）、sweet-caramel（0.91）、acidic （0.89）、soy sauce（0.87）、strong sulfurated odor（0.83）、roasty（0.83）、nutty-roast（0.82）、sulfurous, cabbage-like（0.82）などであった。逆に、大きな負の PC1 負荷量を持つ匂い表現のものはなかった。大きな正の PC2 負荷量となった匂い表現は sweet-fruity（0.95） 、green-earthy（0.66）であった。大きな負の PC2 負荷量の匂い表現はなかった。

PC 負荷量により、コーヒーの匂いを構成する多くの匂い表現強度が Figure 3-7 の PC1 軸の正（右）の方向に寄与していることが示され、一方、sweet-fruity 香の強度が PC2 軸の正（上）方向に強く寄与していることが示された。Figure 3-7 が示すように、コーヒー（C1）は、pH 調整によって明らかに PC1 軸の負（左）の方向に移動、すなわち、PC1 スコアが減少した。pH 調整したコーヒー（C2）は、元の C1 と大きく異なる位置にあり、PC1 負荷量から判断して、pH 調整がコーヒーの匂いに明らかな影響を及ぼし、多くの匂い表現強度が減少したことを示した。さらに、C1 と C2 が PLT 殺菌されることにより、それぞれの PC2 スコアが上がり、位置が PC2 の正の方向にわずかに移動、換言すれば、sweet-fruity と green-earthy 香の匂い強度がその変化に影響した。pH 調整による PC スコアの変化の程度は、殺菌によるものと比べて非常に大きかった。これらのデータから、pH 調整は、コーヒーの匂いに対して、殺菌よりも大きな影響を及ぼすことが示された。

第２章で述べた RAS 香気成分の GC-MS 分析の PCA では、元のコーヒーの香気特性に及ぼす pH 調整と PLT 殺菌の影響の度合には、大きな違いは見られなかった。しかし、本研究の RAS 匂い成分の GC-O 分析の PCA では、pH 調整は PLT 殺菌よりも強く匂い特性に影響を与えることが判明し、GC-MS 分析と GC-O 分析の結果は異なるものとなった。

すべてのミルクコーヒーサンプル（C5～C10）は、PC2 軸の負の領域にあり、一方、コーヒーサンプル（C1～C4）はすべて、PC2 軸の正の領域にあった。このことから、高い PC2 負荷量をもつ sweet-fruity 香と green-earthy 香の匂い強度が、コーヒーにミルクを混合することにより弱まることが示された。特に、sweet-fruity 香を唯一構成する (*E*)-beta-damascenone の強度はミルクコーヒーでは感知されなかった。この結果は、既報と一致する（Akiyama et al., 2009）。さらに、コーヒーのキーとなる香り成分は乳脂肪に対して高い親和性を持っているものが多く、その一つである(*E*)- beta-damascenone は極性が低いことが報告されている（Mestdagh et al., 2014）。

BBS 製法の未殺菌ミルクコーヒー（C5）とその PLT 殺菌品（C6）は、PC1 軸のより負の領域に位置していた。コーヒーに乳成分が混合された C5 および C6 の PC1 スコアは、pH 調整済み未殺菌コーヒー（C2）よりも低かったが、C5 と C6 の位置関係から、BBS 製法においては殺菌が匂い特性に大きな影響を及ぼさないことが示された。

BAS 製法品（C7、C8）と BBS 製法品（C6）間では PC2 スコアには大きな差は認められなかったが、PC1 スコアは、C7、C8 の方が C6 よりも高かった。一方、C7 と C8 を pH 未調整殺菌コーヒー（C3）と比較すると、PC1 軸方向に関してはやや負の方向に位置していたが、C3 と C6 間の差に比べると C3 と両サンプル間との差は小さかった。これらのことより、C7 と C8 のコーヒーの匂い強度は C6 よりもかなり高く、C3 の強度に近いことが示された。

また、BAS 製法品において、ミルク分を INF 殺菌した C8 の PC2 スコアは、ミルク分を PLT 殺菌した C7 とほぼ同じであったが、C8 の

PC1 スコアは C7 よりも高かった。これらのデータから、C8 のコーヒーの匂い強度は C7 よりも高いことが示された。

HMD 製法のミルクコーヒー（C9、C10）は、PC1 軸について、C7、C8 よりも正の方向（右）に位置した。PLT 殺菌したミルクを用いた C9 は PC1 軸において C1 と同じような位置にプロットされた。一方、INF 殺菌したミルクを用いた C10 の PC1 スコアは、C1 よりも高かった。これらのデータにより、HMD 製法品の匂い強度は C1 と同等かそれ以上であることが示された。Table 3-1（Continued）に示すように、C10 の CMV は C9 のものより大きかった。

Table 3-2 に示すように、M2 の匂い強度は M3 よりも強かった。C7 と C8 間の匂い強度の違いと C9 と C10 間の匂い強度の違いは、M2 と M3 間の違いよりも非常に大きかった。これらのデータより、C7 と C8 間の匂い強度の違いと C9 と C10 間の匂い強度の違いは、M2 と M3 の匂い強度の違いを反映しているというよりも、殺菌コーヒーまたは未殺菌コーヒーとミルクとの混合による影響が原因として考えられた。

第 2 章で述べた RAS 香気成分の GC-MS 分析の PCA の結果では、コーヒーの pH 調整による香気特性の変化は、pH 未調整の PLT 殺菌コーヒーと近い位置にプロットされた。また、pH 調整したコーヒーの殺菌による変化は、pH 調整による変化と同程度であった。一方、本章の RAS 匂い成分の GC-O 分析の PCA では、PLT 殺菌よりも pH 調整の方が匂い特性の変化により大きな影響を与えた。GC-MS 分析および GC-O 分析により、コーヒーの香気成分量と匂い強度は、pH 調整により減少することが示された。しかし、香気成分量は殺菌により減少するが、匂い強度はわずかに強くなる傾向があった。分析対象によっていくつかの違いは見られたが、これまでのデータからは、コーヒーの pH 調整によって香気成分量と匂い強度が減少し、コーヒー本来の香りは製造工程によって変化することが示された。

結論として、pH 調整によるコーヒーの匂い特性の変化は、殺菌による変化よりも大きかった。pH 調整による匂い特性の変化は、主として多くの匂い表現の強度が減少することに起因していた。

異なる製法で作製されたミルクコーヒーでは、BAS 製法品および HMD 製法品間の違いに対して、BBS 製法品ではその両者とは明らかに匂い特性が異なっており、BAS 製法品と HMD 製法品は近い匂い特性であることが示された。さらに BAS 製法と HMD 製法において、ミルク分の殺菌方法（PLT 殺菌、INF 殺菌）の違いにより、異なる匂い特性のミルクコーヒーとなることがわかった。INF 殺菌したミルクを混合して作製したミルクコーヒーは、PLT 殺菌したミルクを混合したものよりも匂い強度が大きいものとなった。

PLT 殺菌したミルクを混合した HMD 製法品（C9）を理想とした RTD ミルクコーヒーの製法の追及という本研究の目標という観点では、C8 が C9 に最も近い位置にプロットされたことから、C8 が目標に最も近い匂い特性を有することが示された。すなわち、本研究の結果により、INF 殺菌のミルクを混合した BAS 製法が、一般的な製法である BBS 製法とは異なる香味を持ち、RTD ミルクコーヒーの製造方法としてかなり目標に近づいた製法であると結論付けた。

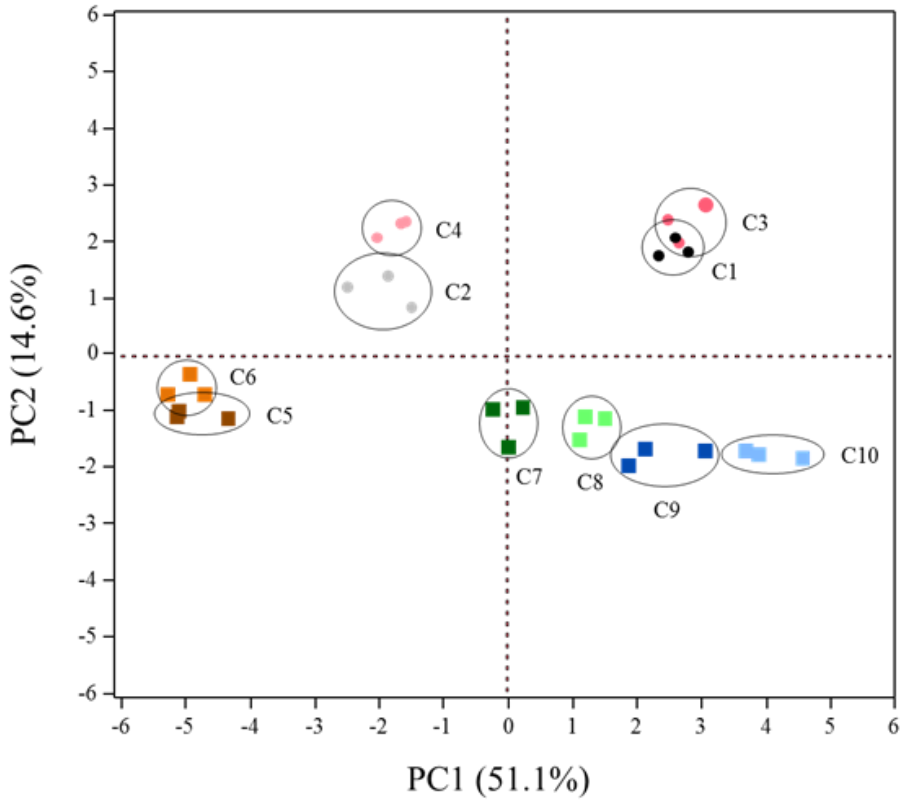


Figure 3-7 Two-dimensional scatter plot of principal component (PC) scores by PC analysis using GC-O data obtained from coffees with and without milk produced under various processing conditions (Ikeda et al., 2018b).

C1. Unsterilized (sugar-added) coffee without pH adjustment

C2. Unsterilized coffee with pH adjustment

C3. PLT-sterilized coffee without pH adjustment

C4. PLT-sterilized coffee with pH adjustment

C5. Unsterilized milk coffee with pH adjustment using a BBS process

C6. PLT-sterilized milk coffee with pH adjustment using a BBS process

C7. PLT-sterilized milk and PLT-sterilized coffee without pH adjustment using a BAS process

C8. INF-sterilized milk and PLT-sterilized coffee without pH adjustment using a BAS process

C9. PLT-sterilized milk and unsterilized coffee without pH adjustment using a homemade process

C10. INF-sterilized milk and unsterilized coffee without pH adjustment using a homemade process

Table 3-3 Principal component (PC) loadings obtained from PC analysis using GC-O data (Ikeda et al., 2018b).

No.	Odor description	PC1	PC2
1	Fruity	0.50	0.32
2	Buttery-oily	**0.77**	-0.19
3	Ethereal-fruity	0.48	-0.49
4	Smoke-roast	**0.91**	0.33
5	Mushroom	**0.77**	-0.19
6	Nutty-roast	**0.82**	-0.37
7	Sulfurous, Cabbage-like	**0.82**	0.50
8	Strong sulfurated odor	**0.83**	0.03
9	Green-earthy	0.67	0.66
10	Soy sauce	**0.87**	-0.10
11	Fatty, Cardboard-like	0.67	-0.08
12	Earthy	0.54	-0.48
13	Roasty	**0.83**	-0.06
14	Acidic	**0.89**	-0.23
15	Fried, Oily	0.68	0.16
16	Sweet-fruity	0.21	**0.95**
17	Sweet-caramel	**0.91**	-0.22
18	Phenolic	0.58	0.22
19	Clove, spicy, coffee, burnt	-0.28	0.30
	Eigenvalue	9.7	2.8
	Cumulative contribution ratio (%)	51.1	65.7

3.4　結言

コーヒー抽出液のpH調整は、RAS匂い成分に大きな影響を与えることが示された。一方で、コーヒー抽出液の殺菌の影響は小さかった。このことから、RTDミルクコーヒーの製造工程中でpH調整は避けるべきである。pH調整を必要とするBBS製法と比較して、pH調整を必要としないBAS製法は、理想とするHMDタイプのミルクコーヒーに近いRAS匂い成分組成を有するRTDミルクコーヒーの製造方法として適していることが示された。さらに、BAS製法においては、PLT殺菌をしたミルクよりもINF殺菌したミルクを使用した方が、理想とするPLT殺菌したHMD製法に近いという結果を示した。

これらのことから、コーヒー本来の匂いが維持され、かつストローで飲用するRTDミルクコーヒーの最適な製造方法は、INF殺菌によるミルクを使用したBAS製法であることがRAS匂い成分のGC-O分析により明らかになった。

第４章　ミルクコーヒー飲料の製造工程の違いによる官能特性への影響の研究

4.1　諸言

RTD ミルクコーヒーは、その簡便性も含めて多くの消費者に飲まれてきている。その製造工程や製品の保存における安定性を高めるために、加熱殺菌の前にコーヒー抽出液の pH 調整を行うことが一般的であるが、その工程によって香気成分が変化することが知られている（Kumazawa et al. 2003a, 2003b）。そのため、コーヒー本来の香りをできるだけ維持するには、pH 調整や過度の熱殺菌を不要とする製造工程が求められる。

また、香味の良い RTD ミルクコーヒーの殺菌法としては、レトルト滅菌より UHT 殺菌法が有効である（Murakami et al., 2010）。UHT 殺菌法には、INF 殺菌機に代表される直接加熱殺菌法と PLT 殺菌機に代表される間接加熱殺菌法がある。両者の殺菌方法について殺菌効果を同等にするように各々の加熱条件（温度、時間）を設定した場合、加熱から冷却までの熱履歴は、直接加熱殺菌法の方が間接加熱殺菌法よりも小さい。また、直接加熱法の殺菌により、製品の品質に対する悪影響を低減できることが牛乳で報告されている（岩附ら、2000）。

このような従来の知見を参考にしながら、一般的に用いられている製造工程とは異なる製法を考案し、これまでに、一般的な製法を含めた幾つかの製造工程により作製した RTD ミルクコーヒーの RAS 香気成分、および RAS 匂い成分について、GC-MS 分析および GC-O 分析を行い、それらのデータより、RTD ミルクコーヒーの製造工程の違いが RAS 香気成分、および RAS 匂い成分に及ぼす影響について調べ、それらの結果から、pH 調整を行わない新たな製法（BAS 製法）が一般的な製法（BBS 製法）に対して優れていることを報告してきた（Ikeda et al., 2018a, 2018b）。

本研究では、①Quantitative Descriptive Analysis（QDA®：定量的記述分析）法による分析型官能評価、②味認識装置 TS-5000Z（㈱インテ

リジェントセンサーテクノロジー、神奈川）を用いた味覚センサ分析、の方法によって、RTD ミルクコーヒーの製造工程の違いが香味に及ぼす影響を調査した。

この研究の目的は、RTD ミルクコーヒー飲用時に発生する香気成分、匂い成分の分析に加えて、飲用者が感じる香味という視点に立ち、官能評価という主観評価、および味覚センサという味に関する客観評価によって、新たな製法（BAS 製法）が、一般的な製法（BBS 製法）よりも、自宅などで作製する手作りのミルクコーヒーに近い香味特性を有する優れた製法であることを実証することにある。

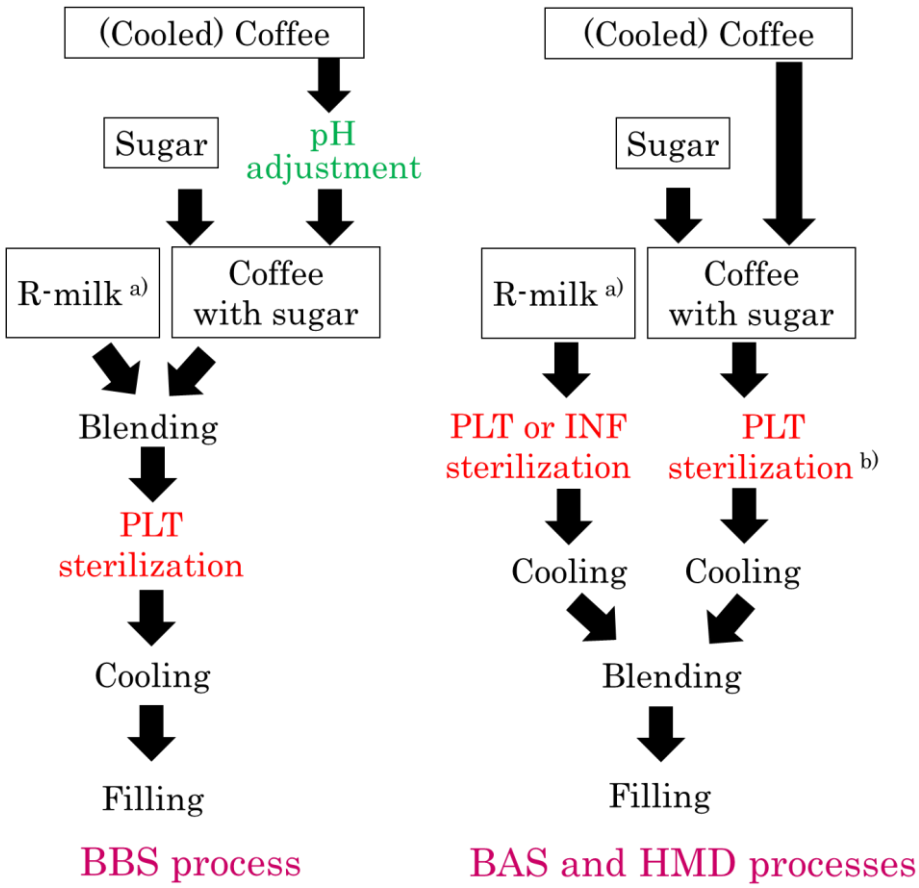
4.2　実験方法

4.2.1　コーヒー抽出液の作製

第２章「2.2.1　コーヒー抽出液の作製」と同様の方法で作製した。

4.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製

第２章「2.2.2　ミルクコーヒーサンプルの調製」と同様の方法で調製した。本章の研究では、Figure 4.1 に従って、BBS 製法品（PLT 殺菌）、BAS 製法品（PLT 殺菌、INF 殺菌）、HMD 製法品（PLT 殺菌、INF 殺菌）の 5 種類のサンプルを調製した。



a) R-milk : Reconsitituted milk
b) HMD process : without PLT-sterilization of coffee with sugar

Figure 4-1 Various manufacturing processes of an RTD milk coffee drink: BBS, BAS and HMD sterilized by PLT or INF (池田ら, 2019).

4.2.3　殺菌と均質化

第２章「2.2.3　殺菌」と同様に、PLT 殺菌と INF 殺菌の殺菌条件は、殺菌工程全体（加温、殺菌、冷却）の F 値合計が 8.7（Z＝10）になるように、PLT 殺菌（140℃・2 秒間）、INF 殺菌（141℃・5.5 秒間）で設定し、官能評価および味覚センサ分析用サンプルを調製した。

4.2.4　官能評価

官能評価は、QDA® 法（Stone et al., 1974）に従って実施した。QDA®法とは、選抜、訓練されたパネルを用いてサンプルの香味特徴評価を定量化することにより、できるだけ客観的に評価しようとする分析型官能評価の一手法である。具体的には、Figure 4-2 の要領で、30～50 代女性 97 名を対象に、市販の砂糖入りミルクコーヒー飲料について 3 点識別法による 5 問の官能評価によりパネル選抜テストを実施した。それら被験者の中から、「全問正解」であり、「その違いについて適切な表現で説明できる」かつ「コーヒー乳飲料が好き」という条件を満たして、市販のミルクコーヒーの識別能力があると判断された 20 名を QDA® パネルとして選定し、評価実施に必要な訓練を実施した。

用語出しは、次のような手順で実施した。まず、市販の砂糖入りミルクコーヒー飲料 8 品を供試し、Figure 4-3 の用紙を用いて「香り」、「味」、「食感」、「後味」の特徴を表す用語をリストアップした。その結果、125 語が抽出された（Figure 4-4）。それらについて、パネル同士による議論により、「全員が共通認識を持つことができること」、「サンプルから認識可能な用語であること」、「サンプル間の違いを表すために必要であると思われること」という条件で一旦 30 用語まで絞り込みを行い（Table 4-1）、最終的に Table 4-2 に示す 22 用語を評価用語として選定した。

その後、選定された22用語について、市販の砂糖入りミルクコーヒー飲料サンプルを用いて、評価練習、評価結果のフィードバック、デ

ィスカッション、パネル間での尺度合わせなどのトレーニングを行った。パネルへのトレーニングは、全部で20品のサンプルを供試して、1 セッション（約2時間）を週2回の頻度で6回行った（Table 4-3）。本評価前には、調査品と同様のサンプルを供試した上での評価練習、調査品間の香味特徴の違いを話し合うトレーニングを1セッション（約2時間）ずつ行った。このトレーニングおよび実際のQDA®評価は、パネルに各サンプル100 ml を提供し、ストローで飲用してもらうことにより実施した（Figure 4-5、Figure 4-6）。また、QDA®評価は、森永乳業（株）研究・情報センター　官能検査室において室温24℃、湿度39 %の条件下で実施した。

なお、本研究における官能評価は、ヘルシンキ宣言の精神に則り、森永乳業（株）研究本部が承認したものであり、パネル参加者には試験実施前に内容の説明会を行い、本試験への参加は自発的・自由意思によることを認めた上で、参加者からはインフォームド・コンセントを書面によって取得した。

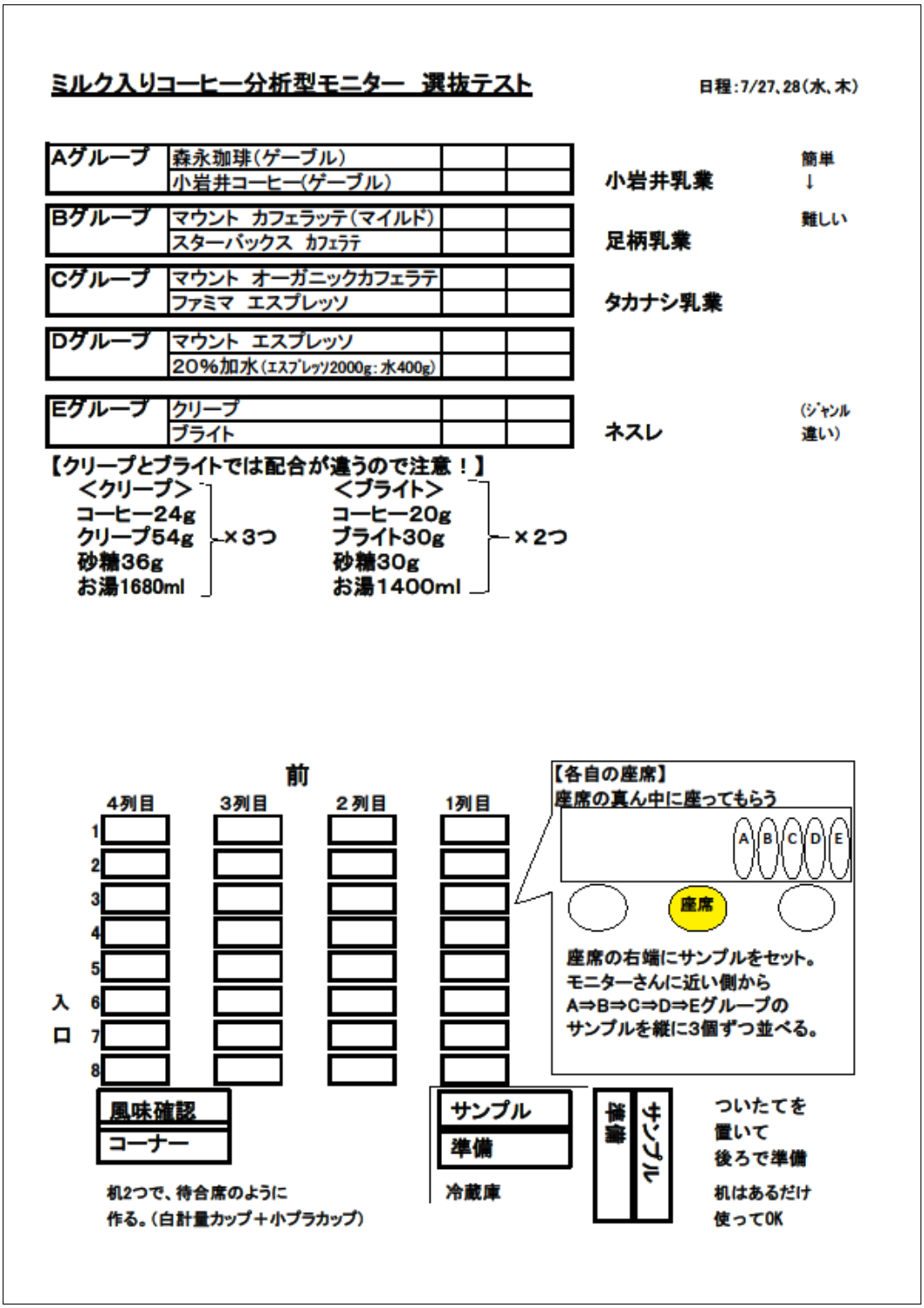


Figure 4-2 Procedure of selection for QDA® panels.

①Pを飲んで，特徴を記載 ②Qを飲んで，特徴を記載 ③PQを飲み比べて特徴を記載

＊香り

P	Q

＊味

P	Q

＊食感・口当たり

P	Q

＊後味

P	Q

＊その他

P	Q

＊その他

P	Q

Figure 4-3 A form for extracting sensory attributes.

ミルク入りコーヒーの評価用語として必要だと思うものを選んでください(○を塗りつぶしてください)。

・ミルク入りコーヒーの特徴の違いを判断しやすい用語、・ミルク入りコーヒーの好き嫌いに重要そうな用語
・多くの人が感じる属性、・定義について合意できる用語、

＊香りについて

○ 全体的な香りが強い・弱い	○ 香料のような香り	○ コーヒーの香りが長く続く・すぐ消える
○ 全体的な香りが長く続く・すぐ消える	○ 苦い香り	○ コーヒーの香りが重い・軽い
○ 甘い香り	○ 苦味が強そうな香り・弱そうな香り	○ エスプレッソの香り
○ 砂糖が多いように感じる香り	○ ビターな香り	○ オーガニックコーヒーの香り
○ 鼻に抜ける香りが強い・弱い	○ コーヒーの香りが強い・弱い	○ 香ばしい香り
○ コーヒーのひきたての香り	○ こがしたコーヒー豆のような香り	○ ミルクの香りが長く続く・すぐ消える
○ コーヒー豆の香り	○ ローストした豆の香り	○ キャラメルのような香り
○ コーヒー豆の苦い香り	○ ミルキーな香り	○ キャラメルマキアートのような香り
○ コーヒー豆を炒った香り	○ ミルクの甘い香り	○ バターのような香り
○ インスタントコーヒーのような香り	○ ミルクの香りが強い・弱い	○ マイルドな香り
○ (　　)	○ (　　)	○ (　　)
○ (　　)	○ (　　)	○ (　　)

＊味について

○ 全体的な味が薄い・濃い	○ 酸味が強い・弱い	○ レギュラーコーヒーみたいな味
○ 甘味が強い・弱い	○ 苦味が強い・弱い	○ 深煎りコーヒーの味
○ 甘味料みたいな味	○ 香ばしい味	○ 複雑なコーヒー感
○ 砂糖の甘味	○ エスプレッソコーヒーの味	○ ミルク味が強い・弱い
○ コーヒー味が強い・弱い	○ ブラックコーヒーのような味	○ 牛乳感
○ 濃厚なミルク感	○ キャラメルマキアートみたいな味	○ 脂肪感が強い味
○ ミルキーな味	○ キャラメル(ミルク)のような味	○ あっさりした味
○ クリーミーな味	○ まろやかな味	○ すっきりした味
○ バターのような味	○ こっくりとした味	○ 個性的な味
○ アーモンドのような味	○ 濃厚な味	○ 独特な味
○ (　　)	○ (　　)	○ (　　)
○ (　　)	○ (　　)	○ (　　)

＊食感、口当たりについて

○ 口当たりが重い・軽い	○ さらっと感(さらさら・さらり)	○ ハードな口当たり
○ 口どけが速い・ゆっくり	○ ざらっと感(ざらざら)	○ やさしい口当たり
○ クリアな口当たり	○ 粉っぽい口当たり	○ すっきりとした口当たり
○ クリーミーな口当たり	○ 刺激的な口当たり	○ デザートみたいな口当たり
○ さっぱりした口当たり	○ シャープな口当たり	○ 濃厚な口当たり
○ やわらかい口当たり	○ とろみがある	○ (　　)
○ なめらか	○ まろやかな口当たり	○ (　　)
○ ねっとり	○ マイルドな口当たり	○ (　　)
○ まったり	○ 舌に甘さがまとわる	○ (　　)
○ とろっと	○ 舌にミルク感が残る	○ (　　)

＊後味について

○ 全体的な後味が残る・残らない	○ 後味の甘味が強い・弱い	○ ミルクのねっとり感が残る・残らない
○ 全体的な後味が長く残る・早く消える	○ 甘味が長く残る・早く消える	○ ミルクのまろやかさが残る・残らない
○ 全体的な後味が強い・弱い	○ ミルクの甘味が残る・残らない	○ ミルクの後味が増す
○ 後味のキレがある	○ ミルク感が残る・残らない	○ ミルクの油分が残る・残らない
○ 甘味が残る・残らない	○ ミルクの香りが残る・残らない	○ ミルクのマイルド感が残る・残らない
○ すっきりしたミルク感が残る	○ コーヒーの後味が増していく	○ 後味の苦味が強い・弱い
○ 喉にミルク感が残る	○ レギュラーコーヒーのような後味	○ 喉の奥に苦味が残る・残らない
○ クリーム感が残る・残らない	○ 喉の奥にコーヒー感が残る・残らない	○ 酸味が残る・残らない
○ コーヒー感が残る・残らない	○ コーヒーの苦みが残る・残らない	○ 後味の酸味が強い・弱い
○ コーヒーの後味が強い・弱い	○ 苦味が長く残る・残らない	○ コーヒーの渋味が残る・残らない
○ 渋味が残る・残らない	○ ねばねば感が残る	○ (　　)
○ 後味の渋みが強い・弱い	○ まったり感が残る	○ (　　)
○ すっきりした後味	○ キャラメル感が残る	○ (　　)
○ さっぱりした後味	○ 香料感が残る	○ (　　)
○ ねっとり感が残る	○ 粉っぽさが残る	○ (　　)

Figure 4-4 A form for a selection of the sensory attributes.

Table 4-1 Preliminary sensory attributes selected from those of Figure 4-4.

	用語
＊香り	甘い香り
	コーヒーの香り
	ビターな香り（コーヒーの苦い香り、苦い香り）
	キャラメルのような香り
	コーヒーのひきたての香り（コーヒー豆を炒った香り？）
	香ばしい香り
7	ミルクの香り
＊味	甘味
	ミルク味
	コーヒー味
	苦味
	濃厚な味(濃厚なミルク感、脂肪感？)
	酸味が強い・弱い
	まろやかな味
	キャラメル（ミルク)のような味
	すっきりした味
10	深煎りコーヒーの味
＊食感	クリーミーな口当たり
	濃厚な口当たり
	口当たりが重い・軽い
	さっぱりした口当たり（舌にまとわるあぶらっぽさがない）
	すっきりとした口当たり
	マイルドな口当たり（やわらかい、やさしい口当たり）
7	まろやかな口当たり
＊後味	後味のすっきり感
	後味のミルク感
	後味の甘味
	後味のコーヒー感
	後味の苦味
6	後味の渋み

Table 4-2 Final 22 sensory attributes selected from those of Table 4-2.

	用語
＊香り	甘い香り
	コーヒーの香り
	ビターな香り
	キャラメルのような香り
5	ミルクの香り
＊味	甘味
	ミルク味
	キャラメルのような味
	コーヒー味の濃さ
	苦味
	酸味
	まろやかな味
8	濃厚な味(脂肪っぽさ)
＊食感	クリーミーな口当たり
	濃厚な口当たり
3	さっぱりした口当たり
＊後味	後味のすっきり感
	後味のミルク感
	後味の甘味
	後味のコーヒー感
	後味の苦味
6	後味の渋み

Table 4-3 Program anf schedule of QDA® panels' training.

トレーニング①		
	QDA法の説明、	
	PQをそれぞれ飲んだうえで、風味特徴の記載（各自用語出し／発表）	
	RSをそれぞれ飲んだうえで、風味評価の記載（各自用語出し/発表）	
P:	マウントレーニア　カフェラッテ	森永乳業株式会社
Q:	マキシム　トリプレッソリッチビター	リフレカップ
R:	ファミリーマート　カフェラテ	協同乳業
S:	スターバックス　エスプレッソ	タカナシ乳業
トレーニング②（①で抽出した評価用語を活用して）		
	T、Uをそれぞれ飲んだうえで、風味用語を選ぶ	
	W、Yをそれぞれ飲んだ家で、風味用語を選ぶ	
	評価用語として必要だと思う風味用語を選ぶ	
T:	スターバックス　カフェラテ	足柄乳業
U:	マウントレーニア　オーガニック	森永乳業
W:	ファミリーマート　エスプレッソラテ	酪王乳業
Y:	マウントレーニア　ディープエスプレッソ	森永乳業
トレーニング③		
	（トレーニング②で選抜された用語30語を使って線尺度の練習と用語確認）	
	A～Cは、用語の定義を確認するために使用	
	XZについて、線尺度の練習を行う⇒話し合い	
	LMNについて、線尺度の練習を行う⇒話し合い	
A:	ディープエスプレッソ＋牛乳	森永乳業
B:	ディープエスプレッソ＋加水	森永乳業
C:	マウントレーニア　オーガニック	森永乳業
X:	マウントレーニア　クリーミーラテ	森永乳業
Z:	マウントレーニア　カロリーオフ	森永乳業
L:	マウントレーニア　リッチカフェラッテ（無糖）	森永乳業
M:	マウントレーニア　リッチカフェラッテ（加糖）	森永乳業
N:	マウントレーニア　エスプレッソ	森永乳業
トレーニング④		
	ラベル無は、評価用語の「キャラメル感」確認について使用	
	HGについて、線尺度の練習⇒話し合い	
	JKについての線尺度の練習⇒話し合い	
	（評価用語について、再度話し合い⇒22用語に絞り込み）	
	ﾗﾍﾞ マウントレーニア　ソルティキャラメル	森永乳業
H:	マキシム　トリプレッソのカフェラテ	リフレカップ
G:	ローソン　エスプレッソ	東京グリコ乳業
J:	マウントレーニア　ノンシュガー	森永乳業
K:	マウントレーニア　ディープエスプレッソ	森永乳業
トレーニング⑤		
	PQについて、線尺度の練習⇒話し合い	
P:	セブンイレブン　カフェラテ　ビターショット	オハヨー乳業
Q:	ドトール　カフェ・オ・レ	オハヨー乳業

＜コーヒー乳飲料の風味評価＞

モニター番号＿＿＿＿＿＿＿＿　　お名前＿＿＿＿＿＿＿＿

□の風味について、お聞きします。

＊香り

1.　甘い香り

弱い　　強い

2.　コーヒーの香り

弱い　　強い

3.　ビターな香り

弱い　　強い

4.　キャラメルのような香り

弱い　　強い

5.　ミルクの香り

弱い　　強い

Figure 4-5 The first page of forms for sensory evaluation of milk coffee.

Figure 4-6 Samples of milk coffee in plastic cup with drinking straw for the sensory evaluation.

4.2.5 味覚センサ分析

5 種類の脂質膜電極搭載の味認識装置 TS-5000Z を用いてセンサ分析を行い（Table 4-4）、「相対値（先味）＝被検液の応答電位－基準液の応答電位」、および「CPA 値（後味）＝センサ簡易洗浄後の応答電位－基準液の応答電位」の式で、相対値、CPA 値を算出した（Figure 4-7）（Kobayashi et al., 2010）。また、各サンプルについて、3 回の繰り返し測定を行った。

Table 4-4 Chemical composition of taste sensors of the Taste Sensing System TS-5000Z.

Sensor probe	Lipid components
Umami sensor AAE	Phosphoric acid di (2-ethylhexyl) ester Trioctylmethylammonium chloride
Saltiness sensor CT0	Tetradodecylammonium bromide 1-Hexadecanol
Sourness sensor CA0	Phosphoric acid di (2-ethylhexyl) ester Oleic acid, Trioctylmethylammonium chloride
Bitterness sensor C00 (for acidic bitter materials)	Tetradodecylammonium bromide*
Astringency sensor AE1	Tetradodecylammonium bromide*

*The lipid quantity used is different.

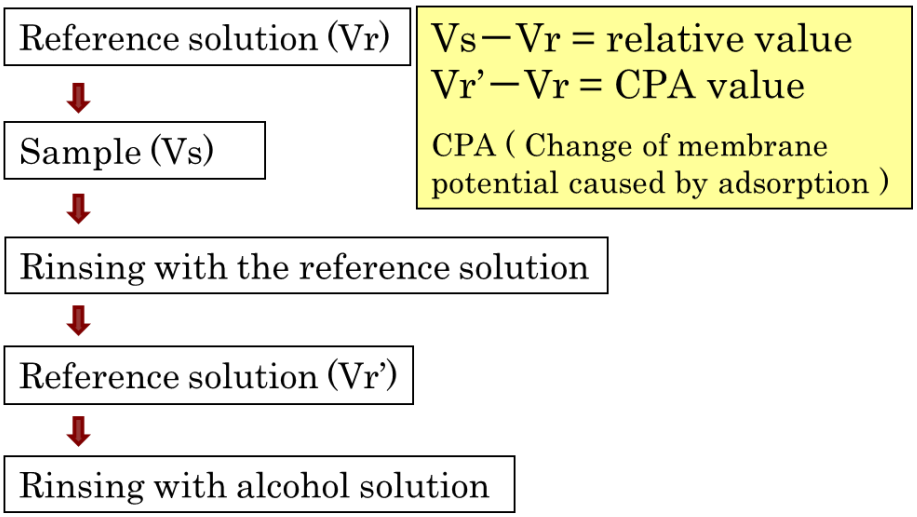


Figure 4-7 Measurement using of the taste sensing system TS-5000Z (池田ら, 2019).

4.2.6　統計解析

QDA® 調査は、Compusense five ver. 4.25（㈱化学・感覚計量学研究所、東京）で実施した。また、得られた官能評価スコアの t 検定、Tukey-Kramer HSD test は、SPSS ver. 23.0（エス・アンド・アイ（株）、東京）で実施した。得られた官能評価スコアの主成分分析（PCA）は、XLSTAT version 2017.4（マインドウエア総研（株）、岡山）を用いて一般化プロクラステス分析（GPS）を行うことで評価者間の尺度のずれを補正したのちに実施した。味覚センサデータの PCA についても、官能評価スコアと同様に XLSTAT version 2017.4 を用いて実施した。

4.3　結果と考察

4.3.1　製造工程の違いがミルクコーヒーの官能特性に及ぼす影響

RTDミルクコーヒーの製造工程の違いによる官能特性への影響を確認するため、同じPLT殺菌によるPLT-BBS製法品、PLT-BAS製法品、PLT-HMD製法品の官能評価スコアについて多重比較検定を行った。三者の比較では、「ビターな香り」、「苦味」、「酸味」、「後味のコーヒー感」、「後味の苦味」、「後味の渋み」の6項目については、PLT-BBS製法品に比べてPLT-BAS製法品とPLT-HMD製法品は両者とも有意（$p < 0.05$）に強く、一方、「まろやかな味」については弱いと評価された（Table 4-5）。この結果より、PLT-BAS製法品とPLT-HMD製法品は、PLT-BBS製法品に比べて、コーヒー感が強い傾向にあるものと考えられた。一方、PLT-BAS製法品とPLT-HMD製法品の間には、全ての属性項目において有意差は認められなかった。

これまで、BAS製法におけるミルク分の殺菌について、PLT殺菌法とINF殺菌法とで比較した場合、それらのRTDミルクコーヒーの香気成分、匂い成分が異なる香り特性を示すことを報告してきた（Ikeda et al., 2018a, 2018b）。これらの報告では、PLT-BAS製法品とINF-BAS製法品間の香気成分や匂い成分の特性については、ミルク分の殺菌方法（INF殺菌、PLT殺菌）の違いによる差異は、製造工程（BBS製法とBAS製法）の違いによる差異に比べて小さいことを示していた。このことから、殺菌方法が異なる2品のQDA®評価における官能属性の差異は、製法間の差異に比べて小さいことが推察された。

そこで、BAS製法におけるミルク分の殺菌方法の違いがRTDミルクコーヒーの官能特性に及ぼす影響を評価した。INF殺菌したミルクを用いたINF-BAS製法品とPLT殺菌したミルクを用いたPLT-BAS製法品の比較では、INF- BAS製法品の方が「苦味」が有意に強いという結果となった（Table 4-5）。ただし、各属性の強度を比較すると、INF-BAS製法品の方が「後味のコーヒー感」、「後味の苦味」、「後味の渋み」が強い傾向が確認された。一方、PLT-BAS製法品は「後味のミルク感」や「後味の甘味」が強い傾向が認められた。すなわち、INF-BAS製法品

は、PLT-BAS製法品に比べて、コーヒー感が強まり、後味のミルク感や甘味が弱い傾向にあることが示された。

続いて、PLT-BBS製法品（一般的な製法）とINF-BAS製法品（新規製法）を比較評価した。その結果、INF-BAS製法品は「ビターな香り」、「苦味」、「酸味」、「後味のコーヒー感」、「後味の苦味」が有意に強い結果となった（Table 4-5）。「後味の渋み」、「まろやかな味」については有意な差は認められなかったものの、前述のPLT-BBS製法品、PLT-BAS製法品、PLT-HMD製法品の比較結果と同様に、両者の香味特性の差異の大きさは、前述の推察の通り、殺菌方法の違いよりも製法が異なることの影響を強く受けることが示唆された。

これまでの研究から、製造工程（BBS製法、BAS製法、HMD製法）の違いによる香気成分や匂い成分の特性の差異に比べて、ミルク分の殺菌方法（INF殺菌、PLT殺菌）の違いによる差異は小さいことが示されてきた（Ikeda et al., 2018a, 2018b）。これらの研究結果と同様に、本章のQDA®法による分析型官能評価によるRTDミルクコーヒーの香味特性についても、殺菌方法による差異は製造工程による差異に比べて小さいという結果となった。

Table 4-5 QDA® sensory scores of RTD milk coffee drinks produced using BBS, BAS, HMD processes with PLT- and INF-sterilized reconstituted milk

Sensory attribute		N=18			Tukey-Kramer HSD test	N=13		T-test	N=14		T-test
		PLT-BBS	PLT-BAS	PLT-HMD		PLT-BAS	INF-BAS		PLT-BBS	INF-BAS	
1 Sweet aroma	甘い香り	**9.19**	8.55	8.72		8.33	**8.53**		**8.72**	8.25	
2 Coffee aroma	コーヒーの香り	8.19	**8.96**	8.85		8.05	**8.48**		8.39	**8.48**	
3 Bitter aroma	ビターな香り	7.10	**8.60**	8.33	* (BBS < BAS, HMD)	7.41	**8.10**		6.90	**8.27**	* (BBS < BAS)
4 Caramel-like aroma	キャラメルのような香り	5.83	**6.02**	5.81		6.22	**6.45**		6.95	**7.12**	
5 Milk aroma	ミルクの香り	**7.73**	7.30	7.31		**7.57**	7.15		8.23	8.24	
6 Sweet taste	甘味	**8.64**	8.20	8.10		**8.38**	8.02		**8.85**	8.53	
7 Milk taste	ミルク味	**8.40**	7.74	8.07		**8.35**	7.71		**8.87**	8.41	
8 Caramel-like taste	キャラメルのような味	**6.05**	5.82	5.73		**6.28**	6.11		7.08	**7.20**	
9 Richness of coffee taste	コーヒー味の濃さ	7.90	**8.77**	8.66		7.89	**8.37**		7.85	**8.22**	
10 Bitter taste	苦味	5.93	**7.45**	7.11	* (BBS < BAS, HMD)	6.19	**7.45**	* (PLT < INF)	5.07	**6.54**	* (BBS < BAS)
11 Acidic taste	酸味	4.59	**5.82**	5.03	* (BBS < BAS, HMD)	4.80	**4.98**		4.19	**5.35**	* (BBS < BAS)
12 Mild taste	まろやかな味	**8.78**	7.74	7.88	* (BBS > BAS)	**8.20**	8.04		**8.97**	8.48	
13 Rich taste	濃厚な味	**7.27**	7.04	7.12		**7.09**	6.83		8.05	8.10	
14 creamy taste	クリーミーな口当たり	**8.18**	7.47	7.42		**7.92**	7.17		8.18	8.11	
15 Rich mouthfeel	濃厚な口当たり	**7.46**	7.28	7.25		**7.11**	6.97		7.60	**7.97**	
16 Fresh mouthfeel	さっぱりした口当たり	**6.54**	6.28	6.82		6.28	**6.31**		**6.82**	6.12	
17 Aftertaste of refreshness	後味のすっきり感	**7.13**	6.75	6.81		6.44	**6.92**		**6.40**	6.20	
18 Aftertaste of milk flavor	後味のミルク感	**8.47**	8.22	7.93		**8.43**	7.62		8.99	8.91	
19 Aftertaste of sweetness	後味の甘味	**8.54**	7.91	7.83		**8.26**	7.31		**8.55**	8.27	
20 Aftertaste of coffee flavor	後味のコーヒー感	7.73	**9.11**	8.92	* (BBS < BAS, HMD)	7.64	**8.61**		7.34	**8.46**	* (BBS < BAS)
21 Aftertaste of bitterness	後味の苦味	5.97	**8.01**	7.60	* (BBS < BAS, HMD)	6.73	**7.92**		5.07	**6.49**	* (BBS < BAS)
22 Aftertaste of astringency	後味の渋み	5.03	**6.48**	6.30	* (BBS < BAS, HMD)	5.88	**6.69**		4.80	**5.65**	

*p <0.05

4.3.2　製造工程の異なるミルクコーヒーの官能特性データの主成分分析（PCA）による香味特性解析

PLT-BBS製法品、PLT-BAS製法品、PLT-HMD製法品について、それぞれの香味特性の把握を目的としてPCAを実施した。その結果、第1主成分（PC1、固有値9.84、寄与率68.74%）、および第2主成分（PC2、固有値4.47、寄与率31.26%）が得られた（Figure 4-8）。

Figure 4-8 では、評価サンプルのPC1とPC2の主成分スコアと、官能属性項目の主成分負荷量をバイプロットしている。PC1において、正（右）の主成分負荷量が大きい属性にはコーヒー感を表す用語である「苦味」、「コーヒー味の濃さ」、「後味の渋み」、「後味のコーヒー感」、「コーヒーの香り」、「ビターな香り」、「後味の苦味」が多く、負（左）の負荷量が大きい属性にはミルク感を表す用語である「ミルク味」、「甘味」、「濃厚な味」、「濃厚な口当たり」、「後味の甘み」、「クリーミーな口当たり」、「甘い香り」、「ミルクの香り」、「後味のすっきり感」、「まろやかな味」が多かった。PC2の正（上）方向には、「キャラメルのような香り」の負荷量が大きく、負（下）方向には、「さっぱりした口当たり」の負荷量が大きかった。これらのことから、製法の異なるRTDミルクコーヒーの香味特性の概要としては、PLT-BAS製法品とPLT-HMD製法品はコーヒー感が強く、PLT-BBS製法品はミルク感が強いと考えられ、コーヒー感については、PLT-BAS製法品とPLT-HMD製法品は似かよった特徴であると考えられた。一方で、PLT-BBS製法品やPLT-BAS製法品は、PLT-HMD製法品に比べるとさっぱり感が弱く、キャラメル感が強いと評価された。

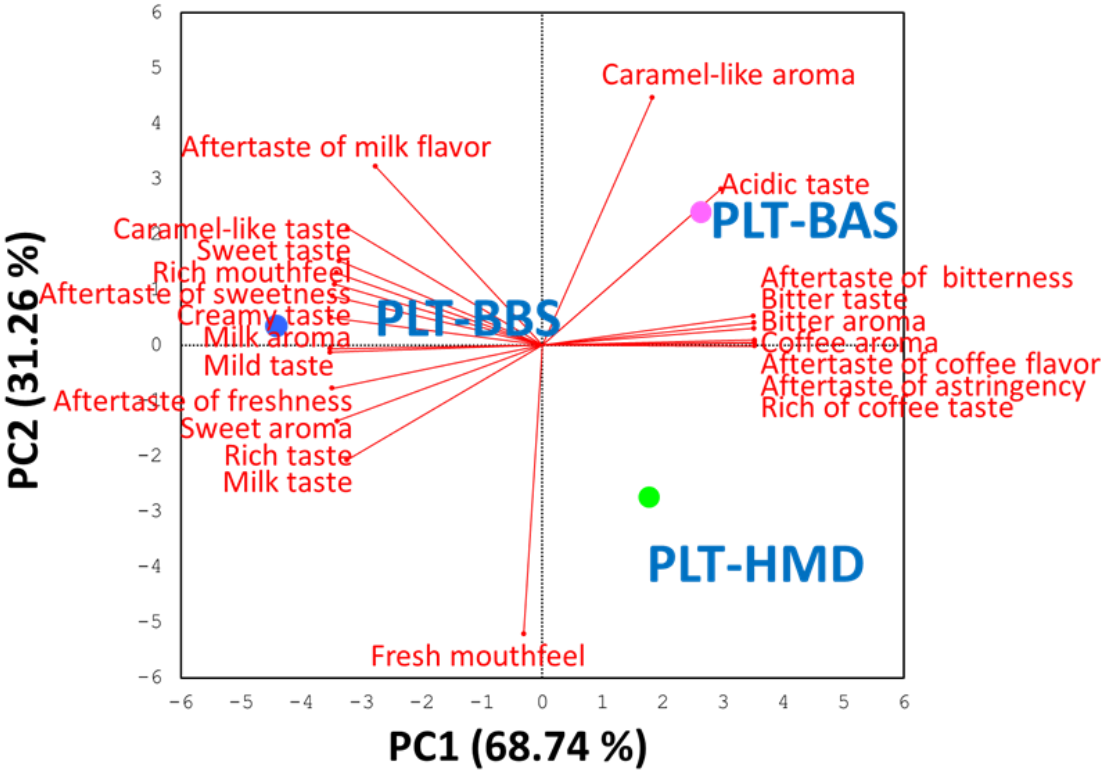


Figure 4-8 Biplot of principal component (PC) scores and PC loadings of each odor description by PC analysis (PCA) using sensory data obtained from PLT-BBS, PLT-BAS and PLT-HMD processed milk coffee (池田ら, 2019).

4.3.3 製造工程の違いがミルクコーヒーの味覚センサ分析に及ぼす影響

PLT-BBS、PLT-BAS、INF-BAS、PLT-HMD、INF-HMDの各製法の違いが味覚センサ分析に及ぼす影響を把握するため、味認識装置TS-5000Zを用いて、これら5品のサンプルを測定し、得られた5種類の脂質膜電極（前掲、Table 4-4、旨味センサAAE、塩味センサCT0、酸味センサCA0、苦味センサC00、渋みセンサAE1）の応答値（相対値、CPA値）を用いてPCAを実施した。その結果、PC1（固有値8.40、寄与率84.04%）、およびPC2（固有値0.97、寄与率9.72%）が得られた（Figure 4-9）。

Figure 4-9 に、評価サンプルのPC1とPC2の主成分スコアと、各センサの応答値の主成分負荷量をバイプロットして示した。その結果、PLT-BBS製法品のみが、それ以外のPLT-BAS、PLT-INF、PLT-HMD、PLT-INFの4種の製法品とは明らかに判別された位置にプロットされた。また、後者4品の差異については明確ではなかった。このことは、BAS製法品とHMD製法品は類似した香味特性であり、一般的なBBS製法品とは大きく異なることが示唆された。

また、味覚センサの主成分分析（Figure 4-9）とQDA®法による分析型官能評価の主成分分析（Figure 4-8）を比較すると、PC2軸に対して鏡像関係にあるものの、PLT-BBS製法、PLT-BAS製法、PLT-HMD製法のプロット位置関係は似かよった結果となっており、味覚センサ（感性的物理化学量）と分析型官能評価の解析結果の同等性が示された。

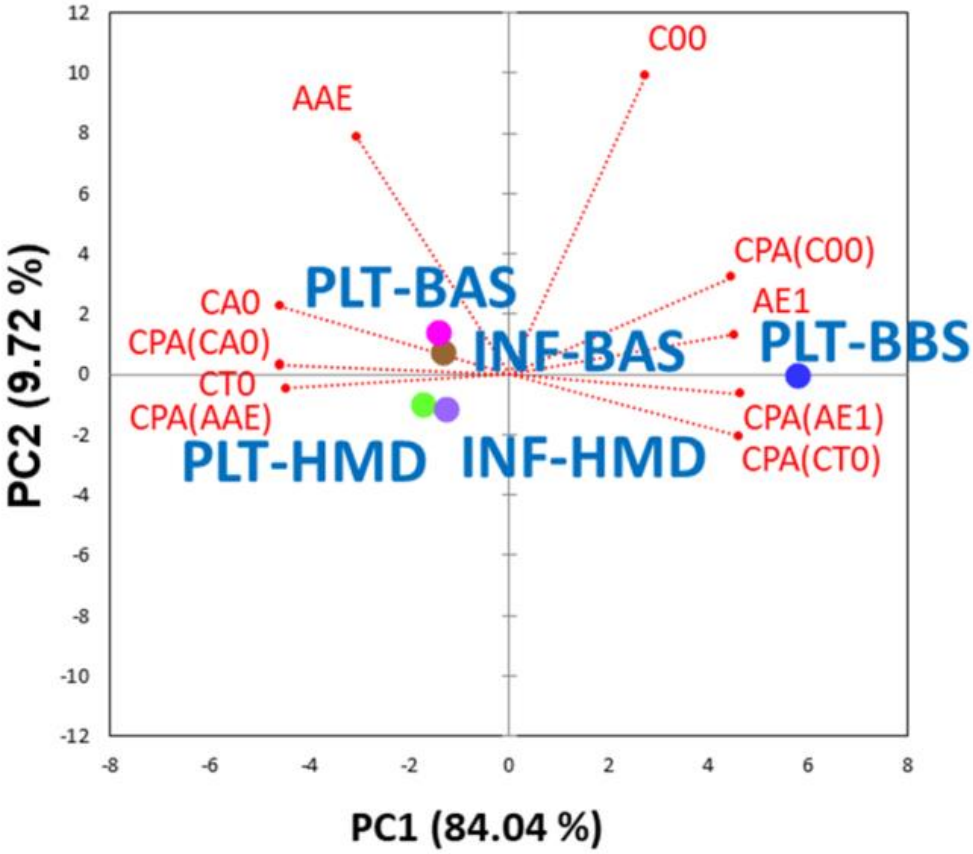


Figure 4-9 Biplot of PC scores and PC loadings of each taste sensores by PCA using data measured by a taste sensing system obtained from various treated milk coffee (池田ら, 2019).

4.4　結言

これまでの研究で、RTD ミルクコーヒーの製造工程の違いが、飲用時に口腔内で放散し、後鼻孔から鼻腔に入り知覚される香気成分であるレトロネイザルアロマに及ぼす影響について、RAS を用いて捕集した成分の GC-MS 分析、および GC-O 分析により調べてきた（Ikeda et al., 2018a, 2018b）。本研究では、RTD ミルクコーヒーの製造工程の違いが香味に及ぼす影響について、官能評価と味覚センサ分析により評価した。

QDA®法によって 3 種の製法の違いの影響を調べた結果、BBS 製法は他 2 種の製法と有意な差を生じた。また、BAS 製法におけるミルクの殺菌方法の違いによる影響については、一つの評価用語について有意差を生じたのみであり、製法の違いほどの影響は見られなかった。BAS 製法においてコーヒーと混合するミルクの殺菌方法（PLT 殺菌、INF 殺菌）の影響については、味覚センサの結果からは製法の違いほどの影響は見られなかった。QDA®の結果による PCA からは、BAS 製法と HMD 製法はコーヒー感が強く、BBS 製法はミルク感が強い（コーヒー感が弱い）位置にプロットされた。

また、製法の違いとミルクの殺菌方法の違いによる影響を味覚センサで分析したが、BBS 製法のみが他の 2 製法と明らかに異なる位置にプロットされた。また、BAS 製法と HMD 製法は近い位置にプロットされた。一方、殺菌方法の違いによる BAS 製法、HMD 製法のプロット位置は、製法の違いほどの影響は示されなかった。

これらのことから、pH 調整を必要とする BBS 製法品よりも pH 製法を必要としない BAS 製法品の方がコーヒー本来の香気を有する HMD 製法品に近いことが示され、RAS による捕集成分のガスクロマトグラフ分析の研究結果と一致した。すなわち、一般的な製造方法である BBS 製法に比べて、新たに考案された BAS 製法は、自宅などで作製するミルクコーヒー（HMD 製法）に類似した香味特性を有するミルクコーヒーの製法であることを、味覚センサ分析、分析型官能評価という客観、主観両面からの評価によって明らかにすることができた。

第５章　結論

5.1　総括

工業的加工食品の製品開発過程において、開発者が留意すべき要素は多岐に亘る。法律や業界規格の遵守を基本にして、保存期間を加味した微生物的、物理的な品質の担保、実製造工程での製造可能性、原材料供給の確保、お客さまに受容されるコスト設計などである。しかし、食品である以上、製品開発の中心に据えられるのはやはり味作りではないかと考える。開発者は自分の味覚を信じ、製品を作り上げていくが、ヒトの感覚は常に絶対的ではない。加えて、開発品の飲食対象は開発者以外となるので、その香味の評価には、個人の嗜好という要素も加わる。

本研究で取り組んだRTDミルクコーヒーの香味のベースとなるものはコーヒーである。コーヒー抽出液に含まれる香気成分はとても多く、それらが複雑に関与して香味を構成している。さらにそれにミルクを加えることにより、香味はより複雑化する。本研究では、コーヒーとミルクを混合するRTDミルクコーヒーの製造において香味に影響を及ぼす工程について推測し、コーヒー抽出液のpH調整、コーヒーとミルクの混合方法、殺菌方法、の三つの条件を抽出した。そして、それらの条件の違いによる香味への影響について検討を行い、一般的な工程の他に、家庭やショップで作製されるミルクコーヒーの再現を図るべく新規に考案した製造工程を加えて、これらの複雑な香味の評価について感性工学的手法による評価を試みた。すなわち、GC-MS分析、GC-O分析による物理化学量の評価（第２章、第３章）、味覚センサによる感性的物理化学量の評価および分析型官能評価による感性評価（第４章）を行い、これらの客観評価と主観評価の結果を統合する感性工学的手法を用いて、製造工程の違いが香味に及ぼす影響、また、各製法についての評価について、本論文にて述べてきた。

第２章では、RTDミルクコーヒーの3種の製法（BBS、BAS、HMD）における各工程サンプル計10種を採取し、それぞれのサンプルから

RASによって捕集した香気成分についてGC-MS分析を行った。この目的は、GC-MS分析データを基にした解析結果が、のちに実施するGC-O分析、味覚センサ分析、官能評価との相関が極めて高ければ、最も客観性の高く、かつ迅速な評価方法としての活用に繋がると考えたからである。それぞれの製法における工程ごとに、系統立てて検証した結果、RAS香気成分のGC-MSによる分析とPCAによる評価により、一般的なRTDミルクコーヒーの製法であるBBS製法よりも、新規に考案したBAS製法の方が理想とするHMD製法に近づいたという知見が得られた。

第３章では、第２章と同サンプルについてヒトの官能が関与するGC-O分析を実施し、HMD製法のミルクコーヒーを理想とすると、BBS製法よりもBAS製法の方が、理想に近いRAS匂い成分組成を有するRTDミルクコーヒーの製法であることを明らかにした。また、そのBAS製法において、ミルク分の殺菌方法としては、PLT殺菌に比べてINF殺菌の方が望ましいと結論づけた。

第４章では、製造工程が異なるRTDミルクコーヒーの香味について、官能評価と味覚センサ分析によって評価し、主観評価である官能評価においても、客観評価である味覚センサ分析においても、BBS製法品よりもBAS製法品の方が理想とするコーヒー本来の香気を有するHMD製法品に近いことを明らかにした。このことは、第２章および第３章の香気成分分析による解析結果を支持した。

本研究により、RTDミルクコーヒーの製造工程が製品の香味に与える影響について、GC-MS分析、GC-O分析という物理化学量による評価によって系統立てて検証することができ、コーヒー抽出液のpH調整の影響、ミルク分の殺菌方法の香気特性に及ぼす影響を明らかにすることができた。また、これら物理化学量による評価に加え、味覚センサという感性的物理化学量による評価、分析型官能評価を統合した感性工学的手法によって、RTDミルクコーヒーの製造方法として、新規に考案したBAS製法の優位性を明らかにすることができた。

これらの研究結果によって、RTDミルクコーヒーの製造工程が製品

の香味に与える影響について、GC-MS分析、GC-O分析という物理化学量による評価によって、製造工程ごとに系統立てて検証することができた。また、コーヒー抽出液のpH調整の影響、ミルク分の殺菌方法がRTDミルクコーヒーの香気特性に及ぼす影響を明らかにすることができた。このことは、これまでに研究例が見い出せていない。

そして、これら物理化学量による評価に加え、味覚センサという感性的物理化学量による評価、分析型官能評価という感性評価の結果は、物理化学量による評価を支持した。これらの感性工学的手法による研究、すなわち主観評価と客観評価を統合した多面的な評価手法に基づいて、一般的な製法であるBBS製法と比べ、新規に考案したBAS製法が、開発趣旨に沿った優れた RTDミルクコーヒーの製法であることを立証することができた。

5.2　本研究成果活用への展望

本研究では、RTDミルクコーヒーの製造工程の違いに起因する本来のコーヒー香気の維持という点において、感性工学的手法による解析評価によってBAS製法の優位性を主観評価、客観評価の両面から明らかにすることができた。また、香気成分分析、味覚センサ分析、官能評価によるそれぞれの評価結果は、関与する香気成分、匂い成分が多いRTDミルクコーヒーという複雑な評価対象において、総合的な味覚の傾向ということでは高い同等性を示した。

官能評価という主観評価において、客観性を高めるためには多くのパネルを集める必要があるが、本研究によって、官能評価が香気成分分析や味覚センサ分析の解析評価により代替できることが示唆された。このことにより、官能評価に頼ることなく客観性の高い評価を得ることが可能になり、そのことは人的、時間的節約という効果をもたらすことが期待できる。

また、感性工学的手法による解析評価は、食品の製品開発のみならず、製品検査や製造工程の品質管理などへの応用も考えらえるため、これらの分野においても、製品開発同様の効果をもたらすことが期待できる。

5.3　今後の課題

本研究を纏めるにあたって、成果のみならず、幾つかの課題も見いだされたので以下に述べる。

RTD ミルクコーヒーでは、製造時あるいは製品保存時の香気成分の散逸の補填、元々の使用原料だけでは不足する香気成分の付与などの目的で、香料を添加するのが一般的である。しかし昨今では、香料を含めた食品添加物を使用しないということが価値になるという風潮があり、RTD ミルクコーヒーの中でも賞味期限が短いチルド流通品の中には、香料を添加しない製品も見受けられるようになった。BAS 製法で作製した RTD ミルクコーヒーは、各製造工程を経ても、一般的な製法による製品に比べて、本来のコーヒー香気がよく維持されることを本研究で明らかにした。すなわち、香料無添加という条件下では実際に製品化をしていないが、他製品の製法とは差別化された香味を持つ製品を生み出せる可能性を有している。しかし、それには、長期保存中の香気成分散逸を如何にして最小限にとどめることができるかということが、今後の研究課題であり、真に差別化された製品化実現への鍵になると考えている。

次に、本研究では、感性工学的手法による評価、すなわち、香気成分分析、味覚センサ分析、分析型官能評価によるそれぞれの評価においては、総合的な香味の傾向ということ関しては高い同等性を示したことにより、香味特性の評価に客観評価を用いることができることを示した。しかし、食品の開発において留意されるべき重要な要素としては、「おいしさ」という嗜好に関する評価が必要となる。本研究では、残念ながら香気分析や味覚センサ分析という客観評価と、「おいしさ」を評価する嗜好型官能評価との関連性については踏み込むことができなかった。この点についても、感性工学的手法による評価の今後の課題としたいと考えており、それが実現できれば、本手法の利用領域がさらに大きく拡大するものと考えている。

5.4　実用化されている本研究の成果

官能評価に依存して開発したRTDミルクコーヒーの新しい製造方法であるBAS製法であったが、それが一般的な製法であるBBS製法で作製したものよりも、理想とするHMD製法によるミルクコーヒーに近い香味を有する製法であることを、感性工学的手法による評価によって明らかにすることができた。

2006年10月、森永乳業は「マウントレーニア」の製品ラインアップのアッパーラインとして「プレミア」シリーズを新たに発売した。この製品は「淹れたてのコーヒーのおいしさ」をRTDミルクコーヒーとして再現しようという意気込みで開発した本物志向の製品であった。しかし、このこだわりのために、本製品はそれ以前の製造設備では製造できなかったため、同時期に新たに竣工した神戸工場に新しい設備を導入して、その製造を実現した。すなわち、それまでの製品は未殺菌のコーヒーとミルクを混合後に殺菌するBBS製法により製造していたが、この「プレミア」シリーズは、コーヒーとミルクを別々に殺菌、冷却後に混合するBAS製法を用いて製造した。コーヒーの抽出は、本研究と同様の独自開発による新型エスプレッソ抽出機によって作製し、このコーヒーと混合するミルクは「森永のおいしい牛乳」で採用したINF殺菌機を用いた。この実用化から時間を経ることになったが、INF殺菌を用いたBAS製法という新しい製造方法を採用することにより、一般的なBBS製法による製品では実現できなかった、淹れたてコーヒーによる手作りのミルク入りコーヒーに近いおいしさを有したRTDミルクコーヒーとして流通させることを実現した。

この「プレミア」シリーズは、2011年9月に「マウントレーニアダブル」としてリニューアルされ、その後、2016年4月には「マウントーニアディープエスプレッソ」に開発当初のコンセプトと製造技術は引き継がれて今日に至っている（Figure 5-1）。

本研究において、感性工学的手法という、より客観性の高い評価方法によって、本製品に用いたBAS製法の優位性を明らかにすることができた。数多くの製品が発売、終売を繰り返す競争の厳しいRTDミル

クコーヒー市場において、発売後10年以上が経過した現在においても、製品は存続し続けているということが、本研究結果の何よりの証左となっていると考えている。

Figure 5-1 “Mt. RAINIER” product line-up manufactured by BAS process.
“Premia Kaoru-espresso” launched in 2006 (left),
“Double Espresso” launched in 2011 (middle)
and “Deep Espresso” since 2016 (right).

謝辞

研究の進め方から論文の纏めに至るまで、本研究の全ての過程において終始懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学高等研究院 都甲 潔 特別主幹教授、九州大学大学院 システム情報科学研究院 小野寺 武 准教授に深甚の謝意を表します。また、本論文の纏めに際して、論文審査をお引き受けいただき、懇切なるご指導、ご助言を賜りました九州大学大学院 システム情報科学研究院 林 健司 教授、九州大学大学院 農学研究院 松井 利郎 教授に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、全面的なご理解とご支援を与えていただきました森永乳業株式会社 宮原 道夫 代表取締役社長、大川 禎一郎 専務取締役兼専務執行役員 研究本部長に謹んで感謝の意を表します。

さらに、本研究の遂行にあたり、以下の方々には多くのご協力をいただきました。特に、主論文の共同研究者でもある三栄源エフ・エフ・アイ株式会社 第二事業部 岩渕 久克 特別顧問、同・第二事業部 香料基礎研究室 今吉 有理子 課長、森永乳業株式会社 研究本部食品開発研究所　飲料グループ 秋山 正行 グループ長、同・平野 雄太 マネージャーには、研究開始当初より甚大なるご協力をいただきました。彼らなくしては、本研究は成り立たなかったと言っても過言ではありません。衷心より感謝いたします。また、森永乳業株式会社 研究本部食品開発研究所 宮地 一裕 所長、同・冷菓グループ 井上 恵介 マネージャー、同・研究本部研究企画部研究統括グループ 村上 和也 グループ長、同社・装置開発センター技術開発課 溝田 泰達 課長、その他関係部門の方々に深く感謝いたします。

九州大学大学院 システム情報科学研究院 重 久美 秘書、また今春退職された肥後 良子 元秘書には、日々の諸連絡、本論文の作成などの多岐に亘るサポートをいただき、大変お世話になりました。心より感謝いたします。

本論文を構成する研究は、上記以外にも多くの方々からの直接的、間接的なご協力、ご支援のもとに実施されたものであり、それを纏めたものであることを改めてここに記すことで、本研究に関係した全ての方々への感謝といたします。

最後に、本研究の遂行にあたり、陰で支えてくれた家族に心から感謝します。

2019 年 8 月　池田 三知男

参考文献

【国内文献】

相島鐵郎（訳）(2001)、食品ラボにおける官能評価（5）、日本食品科学工学会誌、48(8)、637-642

池崎秀和 (2011)、味のものさしの世界標準化を目指す株式会社インテリジェントセンサーテクノロジー、映像情報メディア学会誌、65(11)、1575-1579

池田三知男、平野雄太、秋山正行、宮地一裕、高橋加奈、小泉玲子、小野寺武、都甲潔 (2019)、九州大学大学院システム情報科学紀要、24(2)、23-28

岩附慧二、今野隆道、溝田泰達、外山一吉、住正宏、冨田守 (2000)、間接加熱法および直接加熱法により殺菌したUHT牛乳の官能特性、日本食品科学工学会誌、47(11)、844-850

岩附慧二、溝田泰達、久保田哲夫、西村修、増田秀樹、外山一吉、富田守 (1999)、Aroma Extract Dilution Analysisによる殺菌牛乳の香気評価、日本食品科学工学会誌、46(9)、587-597

柶出版 (2017)、Coffee Complete、pp. 12-60

菊池武顕　(2013)、あのメニューが生まれた店、p. 37

小竹佐知子 (2008)、食品咀嚼中の香気フレーバーリリース研究の基礎とその測定実例の紹介、日本調理科学会誌、41(2)、84-92

小竹佐知子 (2013)、食品咀嚼中の香気フレーバーリリース研究における咀嚼模擬装置の活用、日本調理科学会誌、46(5)、315-323

熊沢賢二、増田秀樹、西村修、平石真也 (1998)、コーヒー飲料の加熱処理による香気変化、日本食品科学工学会誌、45(2)、108-113

社団法人 全国清涼飲料工業会 (2015)、2015年度統計資料

食品添加物表示問題連絡会・日本食品添加物協会 共編 (2012)、新食品添加物表示の実務、pp. 198-199

全国飲用牛乳公正取引協議会 (2018)、飲用乳の表示について 解説・Q&A 飲用乳の表示に関する公正競争規約及び同施行規則

立場秀樹、兒玉信子 (1997)、におい嗅ぎガスクロについて、香料、194、249-257
當瀬規嗣 (2010)、いちばんやさしい生理学の本、pp. 135-138
都甲潔 (2004)、感性の起源、pp. 10-12
都甲潔 (2006)、味覚センサの開発、表面科学、27(1)、34-38
農林水産省認可法人 全日本コーヒー商工組合連合会 全日本コーヒー検定委員会 (2017)、コーヒー検定教本、pp. 128-132
藤川浩 (2002)、加熱処理による微生物死滅の予測とその評価、日本食品工学会誌、3(3)、65-78
森永乳業株式会社、池田三知男、遠藤雅人、秋山正行、村上和也、平野雄太、宮井輝幸 (2006)、乳飲料およびその製造方法、公開特許公報、特開2006-254713 (P2006-254713A)
森永乳業株式会社 (2018)、森永乳業100年小史、pp. 16-19

【海外文献】

Acree, T. E., Barnard, J. and Cunningham, D. G. (1984). A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. Food Chemistry 14(4), 273-286.
Adams, A. and De Kimpe, N. (2007). Formation of pyrazines and 2-acetyl-1-pyrroline by Bacillus cereus. Food Chemistry 101(3), 1230–1238.
Akiyama, M., Murakami, K., Ikeda, M., Iwatsuki, K., Wada, A., Tokuno, K., Onishi, M., Iwabuchi, H. and Sagara, Y. (2009). Analysis of freshly brewed espresso using a retronasal aroma simulator and influence of milk addition. Food Science and Technology Research 15(3), 233-244.
Akiyama, M., Murakami, K., Ohtani, N., Iwatsuki, K., Sotoyama, K., Wada, A., Tokuno, K., Iwabuchi, H. and Tanaka, K. (2003). Analysis of volatile compounds released during the grinding of roasted coffee beans using solid-phase microextraction. Journal of Agricultural and

Food Chemistry 51(7), 1961-1969.

Akiyama, M., Watanabe, R., Ohata, M., Miyai, T., Imayoshi, Y., Onishi, M., Ikeda, M., Ichihashi, N. and Iwabuchi, H. (2014). Changes in volatile compounds of an aseptically packaged cup coffee beverage during early storage at 10°C. Food Science and Technology Research 20(3), 647-654.

Akiyama, M., Watanabe, R., Ohata, M., Onishi, M., Mizota, Y., Okawa, T. and Iwabuchi, H. (2016). Effect of milk components on release of retronasal-aroma compounds from coffee with milk. Food Science and Technology Research 22(4), 545-555.

American Chemical Society (ACS). (2018). CAS Registry database (calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) software V11.02 (©1994-2018 ACD/Labs). Available from: https://scifinder.cas.org/scifinder/. Accessed 2018 May 17.

Baltes, W. and Bochmann, G. (1987). Model reactions on roast aroma formation II. Mass spectrometric identification of furans and furanones from the reaction of serine and threonine with sucrose under the conditions of coffee roasting. Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 184(3), 179–186.

Baltes, W. and Mevissen, L. (1988). Model reactions on roast aroma formation VI. Volatile reaction products fromthe reaction of phenylalanine with glucose during cooking and roasting. Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 187(3), 209–214.

Belitz, H. D., Grosch, W. and Schieberle, P. (2009). 5. Aroma compounds. In Food chemistry: 4th revised and extended edition (pp. 360-363). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

Bonnlaender, B., Lonzarich, V. and Liverani, F. (2004). Aroma extract dilution analysis of espresso coffee. Colloque Scientifique International sur le Caf´e 20, 186–192.

Buschmann, H. J., Füldner, H. H. and Knoche, W. (1980). The

reversible hydration of carbonyl compounds in aqueous solution. Part I, the keto/gem - diol equilibrium. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 84(1), 41-44.

Czerny, M. and Grosch, W. (2000). Potent odorants of raw Arabica coffee. Their changes during roasting. Journal of Agricultural and Food Chemistry 48(3), 868-872.

Debonneville, C, Orsier, B., Flament, I. and Chaintreau, A. (2002). Improved hardware and software for quick gas chromatography-olfactometry using CHARM and GC-"SNIF" analysis. Analytical Chemistry 74, 2345-2351.

Deibler, K. D., Lavin, E. H., Linforth, R. S. T., Taylor, A. J. and Acree, T. E. (2001). Verification of a mouth simulator by in vivo measurements. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49(3), 1388-1393.

Delahunty, C.M., Eyres, G. and Dufour Jean-Pierre, (2006). Gas choromatography- olfactometry. Journal of Separation Science 29, 2107-2125.

de Roos K. B. and Wolswinkel K. (1994). Non-equilibrium partition model for predicting flavour release in the mouth. In H. Maarse and D. G. van der Heij (Eds.). Trends in flavour research. (pp. 15-32). Amsterdam: Elsevier Science

Elmore, J. S. and Langley, K. R. (1996). Novel vessel for the measurement of dynamic flavor release in real time from liquid foods. Journal of Agricultural and Food Chemistry 44(11), 3560–3563.

Flament, I. and Bessière-Thomas, Y. (2002). The individual constituents: structure, nomenclature, origin, chemical and organoleptic properties. In I. Flament and Y. Bessière-Thomas (Eds.), Coffee flavor chemistry (pp. 81-343). Chichester, England: John Wiley & Sons.

Holscher, W. and Steinhart, H. (1994). Chapter 16 Formation pathways

for primary roasted coffee aroma compounds. In T. H. Parliment, M. J. Morello and R. J. McGorrin (Eds.), Thermally generated flavors, Maillard, microwave, and extrusion processes (pp. 206-217). ACS Symposium Series, vol. 543, Washington, DC: American Chemical Society. Publication date (print): November 30, 1993.

Hu, X., Jiang, S., Kadarwati, S., Dong, D. and Li, C-Z. (2016). Effects of water and alcohols on the polymerization of furan during its acid-catalyzed conversion into benzofuran. RSC Advances 6, 40489–40501.

Ikeda, M., Akiyama, M., Hirano, Y., Miyaji, K., Sugawara, Y., Imayoshi, Y., Iwabuchi, H., Onodera, T. and Toko, K. (2018). Effects of manufacturing processing conditions on retronasal-aroma odorants from a milk coffee drink. Journal of Food Science 83(11), 2733-2744.

Ikeda, M., Akiyama, M., Hirano, Y., Miyazi, K., Kono, M., Imayoshi, Y., Iwabuchi, H., Onodera, T. and Toko, K. (2018). Effects of processing conditions during manufacture on retronasal-aroma compounds from a milk coffee drink. Journal of Food Science 83(3), 605-616.

Karagül-Yüceer, Y., Drake, M. A. and Cadwallader, K. R. (2001). Aroma-active components of nonfat dry milk. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49(6), 2948-2953.

Karahadian, C. and Johnson, K. A. (1993). Analysis of headspace volatiles and sensory characteristics of fresh corn tortillas made from fresh masa dough and spray-dried masa flour. Journal of Agricultural and Food Chemistry 41(5), 791–799.

Kobayashi, Y., Habara, M., Ikezaki, H., Chen, R., Naito, Y. and Toko, K. (2010). Advanced taste sensors based on artificial lipids with global selectivity to basic taste qualities and high correlation to sensory scores. Sensors 10, 3411-3443.

Kumazawa, K. and Masuda, H. (2003a). Investigation of the change in the flavor of a coffee drink during heat processing. Journal of

Agricultural and Food Chemistry 51(9), 2674-2678.

Kumazawa, K. and Masuda, H. (2003b). Effect of pH on the thermal stability of potent roasty odorants, 3-mercapto-3-methylbutyl esters, in coffee drink. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51(27), 8032-8035.

López-Galilea, I., Fournier, N., Cid, C. and Guichard, E. (2006). Changes in headspace volatile concentrations of coffee brews caused by the roasting process and the brewing procedure. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54(22), 8560–8566.

Lee, W. E. (1986). A suggested instruction technique for studying dynamic flavor release from food products. Journal of Food Science 51(1), 249-250.

Mestdagh, F., Davidek, T., Chaumonteuil, M., Folmer, B. and Blank, I. (2014). The kinetics of coffee aroma extraction. Food Research International 63, 271-274.

Michishita, T., Akiyama, M., Hirano, Y., Ikeda, M., Sagara, Y. and Araki, T. (2010). Gas chromatography/olfactometry and electronic nose analyses of retronasal aroma of espresso and correlation with sensory evaluation by an artificial neural network. Journal of Food Science 75(9), S477-489.

Milo, C. and Reineccius, G. A. (1997). Identification and quantification of potent odorants in regular-fat and low-fat mild Cheddar cheese. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45(9), 3590-3594.

Murakami, K., Akiyama, M., Sumi, M., Ikeda, M., Iwatsuki, K., Nishimura, O. and Kumazawa, K. (2010). Differences in flavor characteristics of coffee drinks originating from thermal sterilization process. Food Science and Technology Research 16(2), 99-110.

Murota, A. (1993). Canonical discriminant analysis applied to the headspace GC profiles of coffee cultivars. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 57(7), 1043–1048.

Parker, J. K. (2015). Thermal generation or aroma. In J. K. Parker, J. S. Elmore and L. Methven (Eds.). Flavour development, analysis and perception in food and beverages (pp. 151–185). Oxford, UK: Elsevier.

Reineccius, G. (2006). Flavor release from foods. In Flavor chemistry and technology. (2nd ed., pp. 139–159). Boca Raton, Fla.: CRC Press/Taylor & Francis Group.

Roberts, D. D. and Acree, T. E. (1995). Simulation of retronasal aroma using a modified headspace technique: investigating the effects of saliva, temperature, shearing, and oil on flavor release. Journal of Agricultural and Food Chemistry 43(8), 2179-2186.

Sanz, C., Czerny, M., Cid, C. and Schieberle, P. (2002). Comparison of potent odorants in a filtered coffee brew and in an instant coffee beverage by aroma extract dilution analysis (AEDA). European Food Research and Technology 214(4), 299-302.

Schenker, S., Heinemann, C., Huber, M., Pompizzi, R., Perren, R. and Escher, R. (2002). Impact of roasting conditions on the formation of aroma compounds in coffee beans. Journal of Food Science 67(1), 60–66.

Siefarth, C. and Buettner, A. (2014). The aroma of goat milk: seasonal effects and changes through heat treatment. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62(49), 11805-11817.

Springett, M. B., Rozier, V. and Bakker, J. (1999). Use of fiber interface direct mass spectrometry for the determination of volatile flavor relesase from model food systems. Journal of Agricutural and Food Chemistry 47(3), 1125-1131.

Stone, H., Sidel, J., Oliver, S., Woolsey, A. and Singleton R.C. (1974). Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. Food Technology 28, 24-34.

Ullrich F., Grosch W., (1987). Identification of the most intense volatile

flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 184, 277-282.

Van den Dool, H. (1963) A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. Journal of Chromatography A, 11, 463-471.

van Ruth, S. M. and Villeneuve, E., (2002). Influence of β-lactoglobulin, pH and presence of other aroma compounds on the air/liquid partition coefficients of 20 aroma compounds varying in functional group and chain length. Food Chemistry 79(2), 157-164.

van Ruth, S. M., Roozen J. P. and Cozijnsen, J. L. (1994). Comparison of dynamic headspace mouth model systems for flavour release from rehydrated bell pepper cuttings. In H. Maarse and D. G. van der Heij (Eds.). Trends in flavour research. (pp. 59–64). Amsterdam: Elsevier Science.

Yao, Z., Dai, B. E., Yu, Y. F., Ji, H. W., Zhou, L. Z. and Cao, K. (2017). Kinetics based on the base-catalyzed mechanism of a click reaction between glycol dimercaptoacetate and glycidyl phenyl ether. RSC Advances 7(18), 10881-10884.

Yaylayan, V. A., Harty-Majors, S. and Ismail, A. A. (1999). Monitoring carbonyl-amine reaction and enolization of 1-hydroxy-2-propanone (acetol) by FTIR spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry 47(6), 2335–2340.