

日本の伝統的な調味料におけるメイラード反応と風味修飾成分の解析

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 井上, 裕 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10291/19707 |

2016年度 農学研究科
博士学位請求論文 (要旨)

日本の伝統的な調味料におけるメイラード反応と風味修飾成分の解析

学位請求者 農芸化学専攻

井上 裕

1. 研究背景

日本の和食文化には、食材の持ち味を尊重するという特徴がある。これは、味噌やみりん、醤油などの伝統的な調味料をベースに素材のうま味を引き出し、繊細な風味を楽しむことを大切にしていることを示している。この繊細な風味を表現するため、「こく」や厚み、味の持続といった基本味以外の感覚を表現することが多い。

「こく」は、おいしさを表現する際によく用いられるため、おいしさと同義であると混同されることが多いが、おいしさが過去の食経験などに左右される主観的な評価である一方で、「こく」は味覚、嗅覚、体性感覚の複数の刺激により引き起こされた統合感覚から生じる客観的な評価表現であると考えられている。近年では「味、香り、食感に関する複数の刺激がバランスよく与えられ、厚みや持続性、広がりなどがあるときに感じられる味わい」を「こく」の定義とすることが提唱されている。

また、味噌、みりん、醤油などは熟成食品であるが、当初は保存目的で作られ、次第に調味目的で使用されるようになった食品であるため、それらの製法や調理法は経験則から生まれており、未だにそのおいしさに関わるメカニズムが不明な場合が多い。しかしながら熟成は本物の味を求める手段として重要な役割を担っていることから、そのメカニズムの解明は、より質の高い食品の加工・調理技術の確立に大きな役割を果たすものと考えられる。

一方で、アミノ化合物とカルボニル化合物の化学反応であるメイラード反応は、食品の風味形成に重要な反応であり、近年の分析技術の発展に伴い、チーズや牛肉エキスなどの調味料の熟成工程、調理工程において、風味に寄与する様々なメイラード反応生成物が報告されている。そこで

本研究では、日本の伝統的な調味料である豆味噌と熟成本みりんに着目し、和食において重要な風味修飾効果である「こく」に寄与する成分の探索と、その成分とメイラード反応の関与について解析を行った。

2. 豆味噌における加熱香气成分と風味修飾効果

味噌は味噌汁のように生味噌の香气を味わうだけでなく、味噌煮込みなど幅広く加熱調理に用いられ、特に豆味噌は加熱調理食品の「こく」の付与に活用されている。

そこで豆味噌の加熱香气に着目し、加熱香气が後味のうま味(持続性)に与える影響の検証とその香气化合物(「こく」付与香气物質)の同定を行った。

【実験方法】

豆味噌の加熱香气が後味のうま味に与える影響について、米味噌の加熱香气および豆味噌の未加熱香气との比較を実施した。前者は100°C、20分間加熱した豆味噌溶液および2種の米味噌溶液について、後者は加熱豆味噌溶液と未加熱豆味噌溶液について、ノーズクリップの有無で官能評価を行い、後味のうま味の強度を評価した(順位法、二点比較法)。

香气化合物の分析は、SDE(連続水蒸気蒸留)法により豆味噌および2種の米味噌の加熱香气成分を抽出し、GC-MSおよびGC-O/AEDA法にて化合物を同定し、味噌間の比較から豆味噌の加熱香气における鍵香气化合物を決定した。次にその鍵香气化合物について、うま味溶液および未加熱豆味噌溶液への添加試験を行い、後味のうま味への寄与を評価した。

【結果および考察】

香气を感じる条件において、加熱豆味噌溶液の後味のう

ま味が、加熱米味噌溶液や未加熱豆味噌溶液よりも有意に強いことが確認され、豆味噌の加熱香気が後味のうま味に影響を与えていることが確認された。

また、GC 分析の結果、最も高い香気寄与度を示した豆味噌特有の鍵香気化合物は 2-methylbutanal、3-methylbutanal、1-octen-3-one、(E, E)-2,4-decadienal、2-methoxyphenol、dimethyl trisulfide (DMTS) であった。未加熱豆味噌溶液において、これらの鍵香気化合物の添加試験を行った結果、3-30ppb の DMTS に後味のうま味を増強する効果が見られた。加熱豆味噌溶液にはこの有効濃度の DMTS が含まれていたことから、DMTS が加熱豆味噌溶液の後味のうま味に寄与する「こく」付与香気物質であることが初めて示唆された。

味噌における DMTS の検出の報告は本研究が初めてであるが、メイラード反応が強く進行している豆味噌では methionine のストレッカーアルデヒドである methional の含有量が高く、その methional が調理加熱時に DMTS に変換され生成したと推察された。

3. 豆味噌における高分子画分と風味修飾効果

豆味噌は、メイラード反応が強く進行している味噌であるため、その高分子画分にメイラード反応生成物であり既知の「こく」付与味修飾物質であるメイラードペプチド (MPs) およびメラノイジン (MEL) が含有していることが推測された。しかしながら、豆味噌においてそれらの含有量や「こく」への寄与について明らかにされていない。その要因に、MPs の化学構造が不明で、定量方法が確立されていないことが挙げられた。

そこで、モデル MPs を用いて「こく」の発現に重要な構造を特定し、その構造の検出から、豆味噌の高分子画分における MPs および MEL の含有量を明らかにし、それぞれが豆味噌の「こく」(厚み、持続性) に与える影響について検証した。

【実験方法】

MPs の解析では、大豆ペプチドとグルコースから調製した加熱時間の異なるモデル MPs について、官能評価 (7 段階評価尺度法) による厚みと持続性への寄与の評価および、

FT-IR、CD、構成アミノ酸分析、および糖が結合しているアミノ酸残基の同定を目的とした FMAA (2-furoylmethyl amino acid) 分析を実施した。また「こく」の発現に重要な構造の特定のため、アセチル化処理およびグリオキサール処理を行ったモデル MPs についても同様に官能評価を行った。

豆味噌の高分子画分の解析では、限外濾過により 3-5 kDa、5-10 kDa、10 kDa 以上の 3 種の高分子画分を取得し、各画分について FMAA 分析から MPs 含有量を、全窒素分析と構成アミノ酸分析から MEL 含有量を測定した。また豆味噌低分子画分 (3 kDa 以下) を加えたうま味溶液に、各分子量のモデル MPs および MEL を味噌中の各含有量になるよう添加し、厚みおよび持続性への寄与を評価した。

【結果および考察】

MPs の解析の結果、大豆ペプチドの Lys 残基のアミノ基へのグルコースの結合が厚みおよび持続性の発現に重要であることが初めて示唆された。

また豆味噌の 3 種の高分子画分に MPs および MEL が含まれていることが確認され、豆味噌は他の米味噌に比べ、味噌あたりの 3-5 kDa、5-10 kDa の MPs および MEL 含有量が多いことが確認された。また、官能評価により、MPs が豆味噌の厚みと持続性に、MEL が厚みに寄与していることが示唆された。

4. 熟成本みりんにおける風味修飾成分の解析

熟成本みりんは、糖およびアルコールを高濃度で含有する本みりんを長期間保管することによりメイラード反応を強く進行させた酒類調味料であり特有の風味を有する。しかし、そのメイラード反応生成物が熟成本みりんの風味に与えている影響について報告されていない。

また、モデル反応系において高糖下のメイラード反応では、L-アミノ酸 (L-AA) の一部がアマドリ化合物を経由して D-アミノ酸 (D-AA) に変換されること (ラセミ化) が報告されている。

そこで、本みりんの熟成工程におけるメイラード反応に着目し、D-AA とメイラード反応の関係、およびそれらが風味に与える影響について検証した。

【実験方法】

熟成期間の異なる 8 種類の熟成本みりんの 12 種類の D-AA

とアマドリ化合物 (ARPs) の含有量を測定した。また未熟成本みりんにD-AA、ARPs およびMEL を熟成本みりんの含有量と同等になるように添加し、それぞれの成分が本みりんの味質に与える影響を評価した。

次に熟成本みりんにおいて、アミノ酸毎にD-AA 存在比とARPs 含有量についてピアソンの相関係数を算出した。高い相関が見られたアミノ酸についてARPs を合成し、ARPs を添加した未熟成本みりんおよびpHの異なる緩衝液の加熱試験よりARPs 経由のラセミ化の有無について検証した。

またD-AAが本みりん以外の食品の味質に影響を及ぼしている可能性を検証するため、醤油、味噌、チーズ(各8種)のD-AAを測定し、その濃度においてD-AAが基本味に与える影響を検証した。

【結果および考察】

未熟成本みりんと比べ、熟成本みりんはARPsが高いこと、また7年以上熟成した本みりんはAsp、Glu、SerのD-AA存在比が高いことが確認された。また添加試験により、D-AAがまろやかさに寄与していることが示唆され、D-AAは「こく」付与味修飾物質の1つと考えられた。

相関係数の検定および加熱試験の結果、本みりんの熟成においてAspはARPs経由のラセミ化機構が関与していること、またpHがそのラセミ化率に影響を与えることが初めて示された。

また醤油、味噌、チーズにおけるD-AAの総含有量はそれぞれ3.2 mM-7.2 mM、1.3 mM-2.7 mM、2.4 mM-32.5 mMであり、各食品ともに含有量の平均値はD-Ala、D-Glu、D-Aspが高い結果となった。また官能評価より、1 mMのD-Aspが酸味と苦味に、D-Proが甘味とうま味に対し味質修飾効果を有し、各L-AA添加時と差異があることを確認した。

5. まとめ

本研究では、豆味噌と熟成本みりんにおける「こく」に寄与するメイラード反応生成物を同定し、メイラード反応が両調味料の風味形成に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

本研究で得られた知見に基づき、調理や加工工程において「こく」に関与する成分の含有量を指標に製造条件を制

御することにより、「こく」や嗜好性を高めた調理食品や加工食品の提供が可能となると考えられる。