

味噌汁中の香気成分の加熱に伴う変化

石原 和夫*、佐藤 彩乃**、曾根 英行*

Change in Volatile Compounds in "Miso-soup" by Heating

Kazuo Ishihara*, Ayano Sato** and Hideyuki Sone*

緒言

味噌はわが国の伝統的な大豆発酵食品の一つとして、日本型食生活を支えてきた食品であるが、近年、食の洋風化により米の消費量の減少と共に、味噌の消費量も減少傾向にある。一方で、味噌は調味料としての役割、栄養的な価値のほか、強い抗酸化作用による老化やガンの抑制、コレステロール値上昇抑制、血圧降下、血糖値コントロールなど、味噌の優れた生体調節機能は世界的に注目を集め、輸出増加にも反映している。

味噌のおいしさは、麹菌、酵母、乳酸菌による発酵・熟成中に生成される多数の香味成分が複雑な特有の風味を醸し出すことにより生じる。そして、味噌は主に味噌汁として食されるが、そのおいしさは加熱時間と味噌汁の温度に由来し、味噌を溶かしてから短時間沸騰させることにより味と香りを最大限引き出すことのできる。温かい味噌汁は揮発性の香気成分が大量に揮散し、遠くからでも嗅覚を刺激し食欲を引き起こす。そして、口腔に充満した香気成分は嚥下とともにのどから鼻腔に逆流し、味と一体となって風味を感じさせる。さらに、味噌汁は微少な粒子が分散したコロイド溶液でもあるので、その舌触りもおいしさにとって重要となる。逆に、冷えた味噌汁は香気成分が揮散しにくいうえ、すでに多くが揮発してなくなっており、味噌汁中の粒子も分離、沈殿してしまい、味、香り、

舌触りなどが低下しおいしさは損なわれる¹⁾。また、長時間の加熱や繰り返し加熱でも同様のことが起こりおいしさが失われるのは周知のことである。渋谷ら²⁾は加熱条件と味噌汁の風味との関係を系統的に検討し、色、香、味のうち香が最も変化が大きく不安定であると報告している。

そこで、著者らは前報³⁾で香気成分の捕集方法として静的ヘッドスペース法を用いて、加熱による味噌汁の低沸点香気成分の変化について検討した。本研究では静的ヘッドスペース法に比べ、比較的高濃度での成分分析ができ微量成分の検出にも有効な動的ヘッドスペース法を用いて、味噌汁の香気成分が味噌の種類や加熱時間の長短によりどのように変化するか検討を行った。

実験材料および方法

1. 供試味噌

味噌は大豆に麴と食塩を混ぜ発酵・熟成させて造るが、麴にする原料の違いで米味噌、麦味噌、豆味噌、調合味噌の四種類に分類される。米味噌は米に、麦味噌は大麦・裸麦に、豆味噌は大豆そのものに麹菌 (*Aspergillus oryzae*) を繁殖させ麴とする。また、調合味噌とは米味噌と麦味噌、あるいは米味噌と豆味噌を混合したものなどをいう。

*生活科学科食物栄養専攻・専攻科食物栄養専攻、

**専攻科食物栄養専攻

これらの味噌はさらに大豆に対する麹の使用量(麹歩合)や塩分による味の違いで甘味噌、甘口味噌、辛口味噌に分類される。麹歩合が高いと麹のデンプン質由来の糖分が多くなるため、麹歩合が高く、食塩の使用量が少ないものが甘味噌であり、その逆が辛口味噌で、これらの中間に位置するのが甘口味噌である。

また、味噌の色合いは大豆の処理法と発酵・熟成期間に影響され、一般に大豆処理が煮熟(煮る)で、発酵・熟成期間が短いと淡色味噌になり、これに対し赤味噌は、大豆を蒸熟(蒸す)し、発酵・熟成期間の長いものが多い。そして、淡色味噌の味や香りはあっさりし、赤味噌は旨味が濃く、香りも強い傾向にある⁴⁾。

実験にはこれら味噌のうち、米味噌の赤色辛口味噌である越後味噌(渋谷商店・新潟市)、米味噌の淡色辛口味噌の信州味噌(信州味噌株式会社・長野市)、米味噌の白甘味噌の西京味噌(株式会社西京味噌AY・京都市)および豆味噌の八丁味噌(合資会社八丁味噌・愛知県岡崎市)の4種類の味噌を用いた。

これら4種類のそれぞれ特徴ある味噌を用いて味噌汁を調製し、味噌汁中の香気成分の加熱時間に伴う変化を比較検討した。なお、実験の系を簡略にするため味噌汁には具を入れなかった。

2. 味噌汁の調製

各試料味噌320gと蒸留水1600ml(味噌：水=1：5)をミキサー(ナショナル製)に入れ、4分間攪拌・混合し、未加熱味噌汁とした。

加熱味噌汁は、未加熱味噌汁100g(味噌として16.7g)を容量300mlビーカーに入れ、蓋なしの開放状態で、沸騰水中で一定時間加熱調製した。加熱時間は、0分(未加熱)、10分、20分、30分、40分、60分とした。なお、加熱の際ビーカー中の味噌懸濁液が常に沸騰水につかるように別に準備した沸騰水を適宜そそぎ調節した。また、この時は、加熱により揮発したビーカー中の水分量の調整は行わなかった。そして、一定時間加熱した味噌汁は室温に10分間放冷した後、実験に供した。

3. 味噌汁中の香気成分の捕集

香気成分の捕集方法には溶剤抽出法、水蒸気蒸留法、超臨界流体抽出法およびヘッドスペース法などがある。ヘッドスペースとは密閉容器内の食品や天然物の上の空間を示し、この空間に漂う香気成分を捕集して分析する手法がヘッドスペース分析法である。この方法では人が鼻で感知する領域空間の香気成分を分析対象とするので、ここで検出される香気成分は人の嗅覚に作用する香気組成と極めて類似するため、溶剤抽出法などに比べ優れた方法である。

さらに、このヘッドスペース分析法には静的および動的ヘッドスペース法がある。静的ヘッドスペース法とは分析試料を入れた密封容器を一定温度の条件下で静置し、そのヘッドスペース部分の気体をガスタイトシリンジで採取し分析する方法である。これに対して、動的ヘッドスペース法は食品上の気体を窒素や空気などでバージし、そのバージガスを吸着剤や冷却トラップに通過させ、その際の香気成分を捕集する方法で、静的な方法に比べ比較的高濃度での成分分析ができ微量成分の検出にも有効である⁵⁾。前報³⁾では味噌汁中の香気成分の捕集には静的ヘッドスペース法を用いたが、本研究では図1に示した香気成分捕集装置⁶⁾を用いる動的ヘッドスペース法により分析を行った。

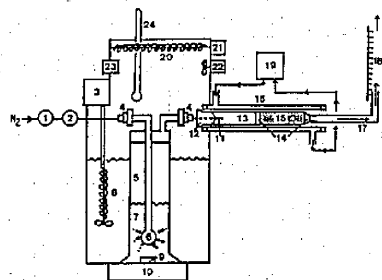


図1 香気成分捕集装置

1. reducing valve; 2. needle valve; 3. automatic temperature regulator;
4. connector for different diameters; 5. gas washing bottle; 6. ball filter;
7. sample solution; 8. water bath made of plastic sheet; 9. magnetic stirring bar;
10. magnetic stirrer; 11. stainless side port needle; 12. GC injection rubber plug;
13. trapping column; 14. quartz wool; 15. Tenax TA; 16. glass heating tube;
17. rubber tubing; 18. flow meter; 19. constant temperature water circulator;
20. heating cable; 21. thermo-regulator; 22. air circulator; 23. rubber stopper;
24. thermometer.

まず、250ml 容量のガス捕集瓶（試料容器）に塩析剤として食塩30gを入れ、未加熱味噌汁または加熱した味噌汁の懸濁液を入れて蒸留水で150mlに定容した。次に、試料容器に耐熱ガラス製ガス捕集管（60~80meshのTenax TA 200mg含、4mm i.d.×17cm）（以下、Tenax TA管）を装着し、45℃の恒温槽中に設置した。そして、Tenax TA管も45℃に保持するため恒温水を循環させたガラス製外套管に包んだ。また、試料容器上部も45℃に保つため、ヒーティングケーブル付きの箱形の蓋で覆い、さらに短時間のうちに所定の温度に到達するようゴム栓口（図中23）よりヘアードライヤーを使用し、温風を送った。続いて、マグネチックスタラーを用いて試料溶液を攪拌しながら高純度窒素ガス（純度99.999%）を50ml/minの流速で1時間通気することにより、試料溶液中の香気成分をTenax TA管に捕集した。そして、Tenax TA管に捕集された香気成分はガスクロマトグラフィー（以下、GC）で分析した。

4. GCによる味噌汁中の香気成分の分析

GC分析はPEG20M（ポリエチレングリコール20M）に相当するShimadzu fused silica capillary column（CBP20-M25-0.25、0.2mm i.d.×25m）を用いて、島津ガスクロマトグラフGC-14Aにより行った。注入部と検出器の温度は250℃とした。カラム温度は60℃を5分間保った後、1分間に5℃ずつ昇温させ60℃から200℃まで到達させ、さらに200℃で7分間保った。キャリアーガスはヘリウムを用い、1分間あたり1.4mlの流速で、スピリット比は1:25であった。Tenax TA管に捕集された試料中の香気成分は加熱導入装置（島津FLS-3）を用い加熱炉温度180℃に達した時に、キャリアーガス流路をTenax TA管に経路を切り替え、6分間送気し、GCに注入した。試料中の香気成分の捕集およびGC分析は1試料につき2回繰り返す、定量には島津クロマトパックC-R8Aを用いた。また、保持時間（Retention index）すなわち、Kovats indexを自動的に算出するため杉沢ら⁷⁾のBASICプログラムを同クロマトパックに組み込んだ。

5. 標準化合物のKovats indexの算出

GC分析により検出された味噌汁中の香気成分の同定には標準化合物の保持時間（Retention time 以下、Rt.）及びKovats index（以下、K. index）を用いた。K. indexとは、カラム固定相液体の種類が同じであれば他の操作条件による影響が少ないなどの優れた点を持つ、再現性のよい保持値としてKovatsにより提唱された保持指数である⁸⁾。本研究では保持指数となる物質に炭化水素のoctane (C₈) ~tricosane (C₂₃)を使用した。標準化合物にはmethanol、ethanol、n-propanol、n-butanol、pentanol、2-methyl-2-propanol、2-propanol、2-butanol、2-methyl-1-propanol、2-pentanol、phenylmethanol、2-phenylethanolのアルコール類12種類、ethyl acetate、ethyl decanoate、ethyl dodecanoate、ethyl tetradecanoate、ethyl hexadecanoate、ethyl octadecanoateのエステル類6種類。そして、有機酸にはacetic acid 1種類を用いた。これら以外の香気成分は文献値⁹⁾のRt. とK. indexを参考に化合物の推定を行った。

標準化合物のK. indexの算出には、試料中の香気成分捕集方法に準じて、シリンジにより標準化合物を、一旦、Tenax TAに吸着させた後GCに注入する方法で行った。なお、文献値⁹⁾のK. indexは標準化合物をシリンジで直接GCに注入する方法で算出された値であった。

結果及び考察

1. 味噌汁中の香気成分の同定

味噌汁中の香気成分は標準化合物および文献値⁹⁾のK. indexより同定、推定した。なお、これらK. indexの間には差が認められる化合物もあるが、その際は保持時間（Rt.）及び文献⁹⁾の越後味噌や信州味噌のガスクロマトグラムでのピークの大小や位置関係を参考にした。

その結果、味噌汁中の香気成分として同定された化合物は、標準化合物として使用した19種類のうち2-methyl-2-propanol、2-propanolを除く17種類であった。そして、文献値⁹⁾から推定された化合物は27種類で、合計44種類の化合物を味噌汁の香気成分として同定あるいは推定し、図2および表1-1~1-4に示した。なお、

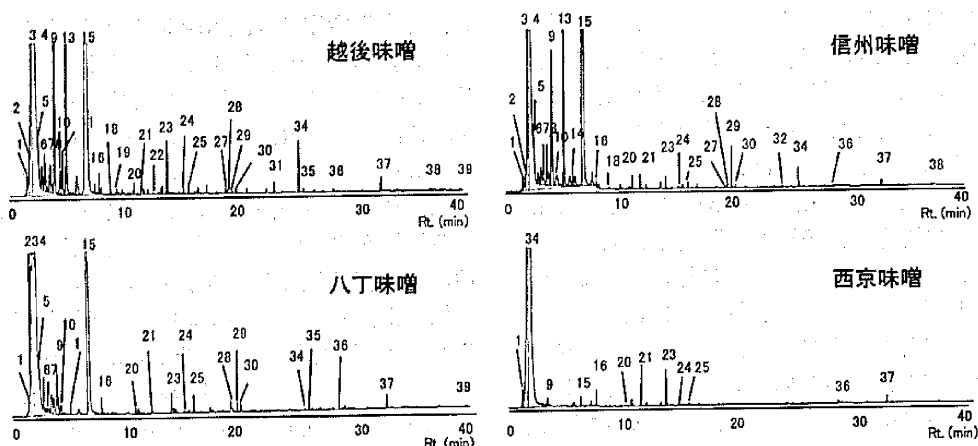


図2 各種未加熱味噌汁香氣成分のガスクロマトグラム

注、GC Peak No.: 表1-1-~1-4参照

表1-1 越後味噌の加熱に伴う香氣成分の変化

No.	化合物名	K _{index}	0min*		10min		20min		30min		40min		60min	
			面積	%	面積	%	面積	%	面積	%	面積	%	面積	%
1	ethanal	—	3021	0.13	3480	0.19	4798	0.23	4913	0.20	5059	0.30	4110	0.28
2	ethyl acetate*	850	7265	0.32	10710	0.58	13069	0.62	10509	0.55	10321	0.61	10426	0.65
3	methanol†	913	103630	7.12	126375	6.90	152849	7.24	112257	5.88	101113	5.98	140288	8.75
4	ethanol†	954	1497089	65.14	1196956	64.46	1406633	66.67	1203541	62.99	1122170	66.34	1014858	63.30
5	2-methylbutanal, 3-methylbutanal	991	3432	0.15	3017	0.16	1340	0.06	72606	3.82	—	—	3052	0.19
6	2-butanol†	1021	3865	0.17	2225	0.12	3455	0.16	9973	0.52	1931	0.11	1083	0.07
7	n-propanol†	1040	6780	0.30	7013	0.38	6970	0.33	8564	0.45	5975	0.35	3022	0.19
8	dimethyl disulfide	1070	8603	0.29	4550	0.24	4156	0.20	4059	0.24	2915	0.17	3289	0.21
9	2-methyl-1-propanol*	1094	48759	2.12	40377	2.17	42946	2.04	39509	2.07	38426	2.27	31924	1.99
10	hexanal	1118	3067	0.13	9529	0.51	11027	0.52	9968	0.52	—	—	7771	0.48
11	2-methylbutyl acetate, 3-methylbutyl acetate	1126	8541	0.37	1287	0.07	1286	0.08	2345	0.12	1677	0.10	2162	0.14
12	ethyl valerate	1113	—	—	817	0.04	1136	0.05	1591	0.08	8272	0.49	1492	0.09
13	n-butanol†	1145	60163	2.62	55570	2.99	54348	2.58	56590	2.96	46879	2.77	47854	2.97
14	2-pentanol†	1203	—	—	358	0.02	195	0.01	—	—	—	—	627	0.04
15	2-methylbutanol, 3-methylbutanol	1214	424784	18.48	314595	16.81	343928	16.30	311992	16.33	287463	16.99	273990	17.08
16	pentanol†	1246	1429	0.06	1458	0.08	1200	0.06	774	0.04	640	0.04	2104	0.13
17	1-methyl-2-ethylbenzene, styrene	1276	148	0.01	—	—	—	—	615	0.03	109	0.01	349	0.02
18	3-hydroxy-butanone (acetoin)	1281	626	0.03	232	0.01	233	0.01	654	0.03	416	0.02	632	0.04
19	tridecane	1300	368	0.02	—	—	449	0.02	—	—	189	0.01	177	0.01
20	ethyl lactate	1347	1521	0.07	1215	0.07	1281	0.06	1516	0.08	1036	0.06	991	0.06
21	ethyl heptanoate	1368	4030	0.18	4146	0.22	4010	0.19	4233	0.22	4301	0.25	4061	0.25
22	tetradecane	1400	255	0.01	—	—	159	0.01	—	—	141	0.01	483	0.03
23	acetic acid	1442	6313	0.27	6771	0.36	6277	0.30	5913	0.31	5916	0.35	4743	0.30
24	3-methylthiopropanal (methional)	1479	765	0.03	1312	0.07	509	0.02	1401	0.07	1162	0.07	1365	0.09
25	benzaldehyde	1507	1418	0.06	2144	0.12	2426	0.11	2671	0.14	2659	0.16	2508	0.16
26	hexadecane	1600	301	0.01	308	0.02	230	0.01	163	0.01	272	0.02	—	—
27	butyric acid	1626	815	0.04	3156	0.17	3384	0.16	3480	0.18	3335	0.20	3469	0.22
28	ethyl decanoate*	1633	399	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	2-methylbutyric acid, 3-methylbutyric acid	1650	412	0.02	489	0.03	484	0.02	403	0.02	429	0.03	410	0.03
30	(E,E)-2,4-nonadienal	1662	824	0.04	812	0.04	707	0.03	979	0.05	584	0.04	1042	0.07
31	phenyl acetate	1797	1119	0.05	1069	0.06	971	0.05	1033	0.05	987	0.06	946	0.06
32	ethyl dodecanoate*	1839	184	0.01	—	—	132	0.01	—	—	—	—	—	—
34	2-phenylthanol†	1893	4747	0.21	3713	0.20	4215	0.20	4514	0.24	3917	0.23	4231	0.26
35	2-phenyl-2-butanone	1912	475	0.02	522	0.03	440	0.02	541	0.03	462	0.03	460	0.03
36	ethyl tetradecanoate*	2046	307.5	0.01	218.5	0.01	198.5	0.01	230	0.01	427	0.03	222	0.01
37	ethyl hexadecanoate*	—	—	—	—	—	—	—	173	0.01	—	—	—	—
38	ethyl octadecanoate**	—	107	+	177	0.01	—	—	192	0.01	219	0.01	239	0.01
39	ethyl (7-Z)-9,12-15-octadecatrienoate	—	378	0.02	578	0.03	252	0.01	542	0.03	364	0.02	717	0.04
未加熱ピーク面積			34218	1.49	50888	2.74	34269	1.62	31214	1.63	31728	1.88	28367	1.77
総ピーク面積			2298162	100.00	1860023	100.00	2109851	100.00	1910640	100.00	1691499	100.00	1603056	100.00

a: GCピークNo.は図2参照 b: 香氣成分の測定は標準化合物のK_{index}を基準に行い、推定は文献値(文献No.8)を用いた。
c: 加熱時間 d: 表中の+はピーク面積0.01%未満、-は不検出 *：同定化合物 無印：推定化合物 **：標準化合物のRtに基づき推定

図2には各種味噌の未加熱味噌汁のガスクロマトグラムのみ示した。

また、各種味噌別では、同定、推定できた化合物のうち、越後味噌、信州味噌では43種類、八丁味噌では41種類、西京味噌では32種類が検出され、それらを表2にまとめた。一方、未同

定化合物は越後味噌、信州味噌、八丁味噌では58~67種類、西京味噌では約33種類と数多く残ったが、その割合はピーク面積全体の0.50~3.05%と少なかった。

なお、著者らは前報³⁾で、味噌汁を入れた三角フラスコを30℃の温浴中で静置し、容器内

表1-4 西京味噌の加熱に伴う香気成分の変化

No.	化合物名	Kindex ^a	0min ^b		10min		20min		30min		40min		60min	
			面積	%	面積	%	面積	%	面積	%	面積	%	面積	%
1	ethanal	—	3108	0.18	1501	0.10	2823	0.18	2341	0.16	2290	0.16	1443	0.12
2	ethyl acetate ^a	850	—	—	—	—	6486	0.39	—	—	7641	0.54	8446	0.53
3	methanol ^c	915	105089	5.50	114193	7.48	68461	4.13	—	—	61258	4.19	50723	4.18
4	ethanol ^c	850	1781622	93.18	1308639	90.69	1560908	94.09	1437682	98.33	1388827	93.55	1101128	90.85
5	2-methylbutanal, 3-methylbutanal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13587	1.12
6	2-butanol ^c	1027	130	0.01	—	—	129	0.01	—	—	115	0.01	3173	0.26
7	n-propanol ^c	1049	484	0.03	62	0.00	472	0.03	311	0.02	592	0.04	4482	0.37
8	dimethyl disulfide	1007	130	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	2-methyl-1-propanol ^c	1085	1883	0.09	2461	0.16	2235	0.13	2049	0.14	2297	0.16	6498	0.54
13	n-butanol ^c	1152	—	—	264	0.02	119	0.01	130	0.01	98	0.01	—	—
14	2-pentanol ^c	1192	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	249	0.02
15	2-methylbutanol, 3-methylbutanol	1219	1430	0.07	739	0.05	803	0.05	770	0.05	928	0.06	459	0.04
16	pentanol ^c	1250	1720	0.09	608	0.04	914	0.06	992	0.07	828	0.06	713	0.06
17	hexanol ^c	1274	174	0.01	226	0.01	132	0.01	160	0.01	229	0.02	—	—
18	1-methyl-2-ethylbenzene, styrene	1282	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	102	0.01
20	ethyl lactate	1345	363	0.02	122	0.01	161	0.01	422	0.03	194	0.01	203	0.02
21	ethyl heptanoate	1374	667	0.03	643	0.04	784	0.05	1302	0.09	1424	0.10	2234	0.18
22	acetic acid	1451	4218	0.22	4411	0.29	4085	0.24	3717	0.25	3970	0.27	3336	0.28
24	3-methylthiopropional (methional)	1487	503	0.03	1704	0.11	759	0.05	642	0.04	836	0.06	1280	0.11
25	benzaldehyde	1518	377	0.02	688	0.04	650	0.04	728	0.05	813	0.06	789	0.07
26	hexadecane	1609	—	—	272	0.02	—	—	—	—	176	0.01	184	0.02
28	ethyl decanoate ^a	1638	192	0.01	353	0.02	459	0.03	611	0.04	623	0.04	546	0.05
29	2-methylbutyric acid, 3-methylbutyric acid	1642	100	0.01	—	—	—	—	149	0.01	148	0.01	117	0.01
30	(E)-2,4-nonadienal	1670	120	0.01	152	0.01	128	0.01	209	0.01	388	0.03	208	0.02
32	ethyl dodecanoate ^a	1838	—	—	—	—	78	0.00	82	0.01	94	0.01	100	0.01
36	ethyl tetradecanoate ^a	2055	325	0.02	288	0.02	—	—	127	0.01	—	—	—	—
37	ethyl hexadecanoate ^a	2265	—	—	179	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
39	ethyl (Z,Z)-8,12-15-octadecatrienoate	—	—	—	242	0.02	238	0.02	—	—	—	—	—	—
未同定ピーク面積			8427	0.49	8364	0.55	8344	0.50	9612	0.66	8102	0.62	14048	1.18
総ピーク面積			1811856	100.00	1528087	100.00	1859000	100.00	1482043	100.00	1463271	100.00	1212046	100.00

a: GCピークNo.は図2参照 b: 香気成分の同定は標準化合物のKindexを基準に行い、推定は文献値(文献No.9)を用いた。
 c: 加熱時間 d: 表中の“+”はピーク面積0.01%未満、“-”は不検出 * : 同定化合物 無印: 推定化合物 **: 標準化合物のRtに基づき推定

表2 各種味噌汁中で検出された香気成分の比較

No.	化合物名	同定, 推定化合物の有無 ^a				No.	化合物名	同定, 推定化合物の有無 ^a			
		越後味噌	信州味噌	八丁味噌	西京味噌			越後味噌	信州味噌	八丁味噌	西京味噌
1	ethanal	+	+	+	+	21	ethyl heptanoate	+	+	+	+
2	ethyl acetate ^a	+	+	+	+	22	tetradecane	+	+	+	—
3	methanol ^c	+	+	+	+	23	acetic acid	+	+	+	+
4	ethanol ^c	+	+	+	+	24	3-methylthiopropional (methional)	+	+	+	+
5	2-methylbutanal, 3-methylbutanal	+	+	+	+	25	benzaldehyde	+	+	+	+
6	2-butanol ^c	+	+	+	+	26	hexadecane	+	+	+	+
7	n-propanol ^c	+	+	+	+	27	butyric acid	+	+	+	—
8	dimethyl disulfide	+	+	+	+	28	ethyl decanoate ^a	+	+	—	+
9	2-methyl-1-propanol ^c	+	+	+	+	29	2-methylbutyric acid, 3-methylbutyric acid	+	+	+	+
10	hexanol ^c	+	+	+	—	30	(E)-2,4-nonadienal	+	+	+	+
11	2-methylbutyl acetate, 3-methylbutyl acetate	+	+	—	—	31	phenyl acetate	+	+	+	—
12	ethyl valerate	+	+	—	—	32	ethyl dodecanoate ^a	—	—	+	—
13	n-butanol ^c	+	+	+	+	33	phenylmethanol ^c	+	+	+	—
14	2-pentanol ^c	+	+	+	+	34	2-phenylethanol ^c	+	+	+	—
15	2-methylbutanol, 3-methylbutanol	+	+	+	+	35	2-phenyl-2-butanol ^c	+	+	+	+
16	pentanol ^c	+	+	+	+	36	ethyl tetradecanoate ^a	+	+	+	+
17	1-methyl-2-ethylbenzene, styrene	+	+	+	+	37	ethyl hexadecanoate ^a	+	+	+	—
18	3-hydroxybutanone (acetoin)	+	+	+	+	38	ethyl octadecanoate ^a	+	+	+	—
19	tridecane	+	+	+	+	39	ethyl (Z,Z)-8,12-15-octadecatrienoate	+	+	+	+
20	ethyl lactate	+	+	+	+						

a: No.は図2および表1-1~1-4のGCNo.に相当 b: “+”は検出, “-”は不検出
 * : 同定化合物 無印: 推定化合物 **: 標準化合物のRtに基づき推定

のヘッドスペース(空間)部分に満たされる香気成分を分析する、いわゆる、静的ヘッドスペース法を用いて検討した。その際、味噌汁の香気成分として15化合物が同定または推定されたが、本研究で同定、推定された44化合物数に比べ1/3と少なく、動的ヘッドスペース法の優位性が認められた。

2. 味噌の種類による香気成分の違い

各種味噌汁の加熱に伴う香気成分の変化に関する実験結果を表1-1~1-4に示した。

GC分析の結果検出された総ピーク数は、越後味噌111、信州味噌106、八丁味噌113、西京味噌65であり、越後味噌、信州味噌、八丁味噌からは多種類の香気成分の存在が認められるが、西京味噌の香気成分の種類は他の味噌の約60%であった。また、4種類の味噌のGCパターンを比較すると、越後味噌、信州味噌はピークの大小の違いはあるものの、全体としてかなり類似していた。そして、八丁味噌、西京味噌はそれぞれ特有のGCパターンを示した。

また、各種未加熱味噌汁の総ピーク面積は、

越後味噌が2298162 (単位: $\mu\text{V}\cdot\text{sec}$ 、以下、省略)、信州味噌が946553、八丁味噌が1898863、西京味噌が1911858で、香気分量は越後味噌が最も多く、次いで、西京味噌、八丁味噌、そして、信州味噌が一番少なく、他の味噌の約41~50%に相当した。

越後味噌と信州味噌は共に米味噌の辛口味噌であることがGCパターンの類似性に現れ、そして、信州味噌の熟成期間が越後味噌のそれより短いことが量的に少ない原因になっていると考えられた。

また、八丁味噌と西京味噌はそれぞれ特有のGCパターンを示し、且つ、香気分量が比較的多いのは、両者に添加物として、アルコール1度以下のエタノール、すなわち、「酒精」が添加され、さらに、八丁味噌にはアミノ酸やカラメル色素なども添加されていることに原因があると考えられた。なお、「酒精」添加の目的は味噌を包装した後、酵母の生育を停止させ、酵母から発生する二酸化炭素により袋が膨張するのを防ぐためとされる。

未加熱味噌汁の香気成分として同定、推定された化合物のうち、94~99%を占めたのはアルコール類で、このうち ethanol (ピーク No.4、以下番号のみ) が一番多く、越後味噌で65.14%、信州味噌で67.05%、八丁味噌で82.82%、西京味噌で93.19%であった。八丁味噌と西京味噌はその発酵・熟成には酵母の関与が比較的少ないにもかかわらず、ethanol量の多いのは上述の「酒精」の添加によるものと考えられる。

ethanol に次いで多いアルコール類として、2-methylbutanol と 3-methylbutanol (5)、methanol(3)、2-methyl-1-propanol(9)などが西京味噌を除く、三者に共通して認められた。

これらアルコール類のほか、比較的量の多かったのは ethanal(1)、ethyl acetate(2)、acetic acid(23)、dimethyl disulfide (8)などのアルデヒド類、エステル類、有機酸類、含硫化合物などであった。

逆に、3-hydroxybutanone(acetoin)(18)、炭化水素類(17,19,22,26)、3-methylthiopropional(methional)(24)などは比較的量が少なかった。

3. 味噌汁の加熱に伴う香気成分の変化

(1) アルコール

各試料中より検出された主なアルコール類は ethanol、2-methylbutanol、3-methylbutanol、methanol、2-methyl-1-propanol、n-butanol、n-propanol などであり、さらに、八丁味噌のみ phenylmethanol が検出された。また、多くのアルコール類は辛口米味噌である越後味噌、信州味噌の順に量的に多く、八丁味噌、西京味噌は少量であった。しかし、ethanol、methanol に関しては、比較的西京味噌、八丁味噌にも多く、これは添加されている「酒精」の影響であると考えられる。

そして、越後味噌、八丁味噌、西京味噌においては多くのアルコール類が加熱により減少する傾向を示し、ethanolは加熱60分後の減少率32~38%、2-methylbutanolおよび3-methylbutanolは35~67%、methanolは14~66%、n-butanolは12~63%減少し、2-methyl-1-propanolは越後味噌、信州味噌において約35%減少した。

さらに、他の味噌と比較し越後味噌に特に多かった2-phenylethanolと八丁味噌のみに検出された phenylmethanol も、それぞれ11%、33%減少した。逆に、加熱により増加するものもあり、越後味噌では加熱40~60分で pentanol が1.5倍、西京味噌では2-butanol、2-methyl-1-propanol、n-propanol がそれぞれ24.4倍、2.8倍、7.6倍に増加し、八丁味噌では n-propanol が2倍に増加した。

信州味噌のアルコール類の加熱による変化には、他の味噌に比べ大きな差異が認められた。すなわち、ethanol、n-propanolは加熱によって増加し、加熱60分後にはそれぞれ1.2倍、7.7倍に増加した。また、2-methylbutanol、3-methylbutanol、methanol、n-butanol など多くのアルコール類は加熱による量的変化はほとんど認められなかった。一方、加熱により減少したのは2-pentanolで、加熱10分に1.4倍に増加するものの、その後は減少し、加熱60分には90%減少した。

(2) アルデヒド

味噌中のアルデヒド類は一般に加熱により増加する傾向にあり、他の香気成分との違いが認められた。越後味噌の ethanal は加熱40分で

1.6倍、hexanalは加熱20分で3.6倍、また、benzaldehydeも加熱30分で1.9倍に達した。そして、この加熱20分のhexanal量は信州味噌の5倍量、八丁味噌の26倍量と量的に非常に多かった。

信州味噌中のethanal、benzaldehydeも加熱に伴い増加したが、hexanalには加熱による変化はほとんど認められなかった。

八丁味噌中のethanalは加熱40分には1.3倍に増加した。また、benzaldehydeと、(E,E)-2,4-nonadinalも加熱30分までは増加したが、加熱40分には加熱30分時に比べ、それぞれ、約18%、77%減少し、加熱60分では再び増加した。このような加熱40分に減少を示す傾向は2-phenyl-2-butenalにもあり、他の味噌との違いが認められた。

一方、西京味噌中のethanalは他の味噌の傾向とは異なり、加熱により減少する傾向を示した。このethanalは加熱10分で急激に減少し、20分で少し回復するものの、これ以後も減少が続き、加熱60分には約54%減少した。逆に、benzaldehydeは他の味噌と同様の傾向を示し、加熱60分には2倍の増加が認められた。

アルデヒド類の加熱による増加は前報³⁾の結果と同じく、その原因は味噌中の遊離アミノ酸のストレッカー分解により生成されることなどが考えられた。

(3) 有機酸

味噌中の有機酸類として、acetic acid、butyric acid、2-methylbutyric acidと3-methylbutyric acidなどが検出された。ただし、西京味噌中ではbutyric acidは検出されなかった。そして、acetic acidは越後味噌、butyric acidは八丁味噌、2-methylbutyric acidと3-methylbutyric acidは信州味噌中で最も多いことが認められた。

これらのうち、acetic acidは加熱により減少し、逆に、butyric acidは増加する傾向にあった。特に、越後味噌中のacetic acidは加熱60分には約25%減少し、八丁味噌中のbutyric acidは加熱30分で2.9倍に増加する特徴が認められた。一方、2-methylbutyric acidと3-methylbutyric acidには、加熱による大きな変化は認められなかった。

(4) エステル

検出された主なエステル類はethyl acetate、ethyl heptanoate、ethyl lactateおよび2-methylbutyl acetateと3-methylbutyl acetateなどであり、量的にはethyl acetateは八丁味噌、ethyl heptanoateは越後味噌、ethyl lactateは信州味噌に多いことが認められた。さらに、越後味噌ではphenyl acetateの量が他の味噌より8~13倍多かった。一方、西京味噌中のエステル量は全体的に少量であった。

越後味噌では、加熱20分でethyl acetateは1.8倍に増加するが、他のエステル類は加熱により減少する傾向にあり、特に、2-methylbutyl acetateと3-methylbutyl acetateは加熱10分で約85%減少した。なお、ethyl heptanoateは加熱による変化はほとんど示さなかった。

信州味噌と西京味噌のethyl acetateは越後味噌同様、加熱により増加傾向にあり、信州味噌では加熱60分で4.4倍増加した。一方、八丁味噌では加熱10分で36%減少したが、その後加熱により再び増加傾向を示した。また、西京味噌のethyl heptanoateも加熱60分後3.3倍に増加した。そして、ethyl lactateは越後味噌を除く味噌では加熱による変化はほとんど認められなかった。

そして、エステル類はその種類や味噌の違いにより加熱による傾向が異なったが、信州味噌ではethyl dodecanoateのみ減少傾向を示し、その他多くのエステル類は増加する傾向にあった。

エステル類の減少に関しては、加熱による揮発と分解が考えられるが、増加に関しては、味噌中のアルコールと有機酸からの加熱によるエステル化などが考えられる¹⁰⁾。

(5) 含硫化合物

越後味噌と信州味噌で検出されたdimethyl disulfideは加熱により減少し、その減少率はそれぞれ50%、26%であった。そして、八丁味噌と西京味噌では加熱10分と未加熱味噌汁のみに少量検出され、辛口米味噌の越後味噌、信州味噌との違いが認められた。

一方、アルデヒドでもある3-methylthiopropanal (methional)は加熱により増加傾向を示し、特に越後味噌と西京味噌の加熱10分での増加が

大きく、未加熱味噌汁に比べ、それぞれ1.7倍、3.4倍量であった。これはアミノ酸のメチオニンを起源とするストレッカー分解によるものと考えられる。

(6) 炭化水素

炭化水素類の加熱による変化で特徴のあったのは、八丁味噌におけるtridecaneとhexadecaneであった。すなわち、加熱20分または30分で急激に増加し、その増加は未加熱に比べ3倍、1.9倍であった。それ以後の加熱では40分に急激に減少する傾向が認められたが、60分では再び増加する傾向にあった。

以上の結果より、加熱によるアルコール類の変化では、信州味噌で増加あるいはほとんど変化しないという特徴が認められたが、一般的には、味噌汁中のアルコール類は加熱により減少した。

逆に、アルデヒド類の多くは、一般的に加熱により大きく増加傾向を示し、これは味噌中の遊離アミノ酸のストレッカー分解によるものと考えられる。これらアルコール類とアルデヒド類の加熱による変化は前報³⁾での結果と同様であった。

有機酸類の加熱による変化では、acetic acidが減少し、逆にbutyric acidは増加、そして、2-methylbutyric acidと3-methylbutyric acidには変化が見られないという、それぞれ特徴のある傾向を示した。

エステルのうち、量的に多かったethyl acetateは八丁味噌を除き、加熱により増加する傾向にあった。なお、八丁味噌においてもethyl acetateは加熱10分でいったん減少するものの、その後の加熱では増加傾向を示した。そして、信州味噌ではethyl acetateをはじめ、多くのエステル類が加熱により増加した。これは、味噌中のアルコールと有機酸が加熱によりエステル化されるためと考えた。

含硫化合物のうちdimethyl disulfideは加熱により減少し、3-methylthiopropional(methional)は増加した。また、炭化水素類で特徴的であったのは、八丁味噌のtridecaneとhexadecaneであり、加熱により大きく増加した。

要約

わが国の伝統的な発酵調味料である味噌は、製法や産地によりその風味は異なり、また、種類は多く地域性の高い調味料である。さらに、原料の大豆や発酵・熟成に由来する多くの機能性を持つ優れた食品でもある。味噌は主として、味噌汁として食され、その味噌汁の調理にあたっては、味噌を溶かし短時間沸騰させる。そのことにより、香味が最大限引き出され、おいしさが感じられる。しかし、過度の加熱では、多くの香気成分が揮発、あるいは逆に増加することで風味が損なわれ、おいしさは減少することが知られている。

本研究では、味噌汁中の香気成分が味噌の種類や加熱時間の長短によりどのように変化するか香気成分捕集方法として動的ヘッドスペース法を用いて検討した。実験には、越後味噌、信州味噌、八丁味噌、西京味噌の4種類の味噌を用いて、未加熱、加熱時間10~60分での香気成分の変化をガスクロマトグラフィー(以下、GC)により分析し、比較検討を行った。

GC分析の結果検出された総ピーク数は、越後味噌111、信州味噌106、八丁味噌113、西京味噌65であり、越後味噌、信州味噌、八丁味噌の香気成分は西京味噌に比べ、多種類の成分より構成されていた。また、GCパターンを比較すると、越後味噌、信州味噌は類似し、八丁味噌、西京味噌はそれぞれ特有のGCパターンを示した。

GCの総ピーク面積は、越後味噌が一番大きく、次いで西京味噌、八丁味噌で、信州味噌は一番少なく、他の味噌の約41~50%に相当した。

標準化合物および文献をもとに、各味噌汁中の香気成分を解析したところ、味噌汁の香気成分として、アルコール13、アルデヒド7、有機酸4、エステル12、含硫化合物2、炭化水素5、ケトン類1の総計44種類の化合物を同定または推定した。

これら化合物のうち、94~99%占めたのがアルコール類で、このうちethanolが一番多く、越後味噌で65.14%、信州味噌で67.05%、八丁味噌で82.82%、西京味噌で93.19%であった。八丁味噌と西京味噌はその発酵・熟成には酵母の関与が比較的少ないにもかかわらず、ethanol

量の多いのは上述の「酒精」の添加によるものと考えられる。そして、ethanolのほか、2-methylbutanol、3-methylbutanol、methanol、2-methyl-1-propanol、n-butanol、n-propanolなどが主なアルコール類として検出された。越後味噌、八丁味噌、西京味噌中の多くのアルコール類は加熱により減少する傾向を示したが、信州味噌では増加またはほとんど変化しないという特徴が認められた。

各味噌汁中のアルデヒド類として ethanal、hexanal、benzaldehydeなどが検出され、これらは一般に加熱により増加する傾向にあり、他の香気成分との違いが認められた。アルデヒド類の加熱による増加は一般的にも知られ、その原因は味噌中の遊離アミノ酸からストレッカー分解により生成されるためと考えられる。

有機酸のacetic acidは越後味噌、butyric acidは八丁味噌、2-methylbutyric acidと3-methylbutyric acidは信州味噌中で最も多いことが認められた。そして、加熱によりacetic acidは減少、butyric acidは増加、2-methylbutyric acidと3-methylbutyric acidは変化がないという、それぞれの特徴を示した。

各味噌汁中で検出された主なエステル類はethyl acetate、ethyl heptanoate、ethyl lactateおよび2-methylbutyl acetateと3-methylbutyl acetateなどであり、量的にはethyl acetateは八丁味噌、ethyl heptanoateは越後味噌、ethyl lactateは信州味噌に多いことが認められた。これらのうち量的に多かったethyl acetateも加熱により増加する傾向にあったが、八丁味噌では加熱10分で一旦急激に減少することが認められた。そして、エステル類はその種類や味噌の違いにより加熱による傾向が異なったが、信州味噌ではethyl dodecanoateのみ減少傾向を示し、その他多くのエステル類は増加する傾向があった。

含硫化合物のdimethyl disulfideは加熱により減少し、3-methylthiopropional (methional)は増加した。また、炭化水素類では八丁味噌においてtridecane、hexadecaneに増加がみられた。

これらの結果から、味噌汁の香気成分の中には加熱により減少するもの、逆に、増加するもの、また、味噌の種類による違いなど解析することができた。

また、前報³⁾では香気成分捕集法として静的ヘッドスペース法を用い、味噌汁の香気成分として15化合物を同定または推定したが、本研究での動的ヘッドスペース法では44化合物が同定または推定されたことから、後者の分析法の優位性が認められた。

文 献

- 1) 山口静子、冷えた味噌汁はなぜまずい?、「味のなんでも小辞典」、日本味と匂学会編、(講談社、東京)、pp.132-133 (2004).
- 2) 渋谷歌子、岡田玲子、稲越徳子、汁物の保温条件が呈味成分に及ぼす影響について、(第2報)味噌汁における保温条件による色、香、味の変化、県立新潟女子短期大学研究紀要、No.7, 61-68 (1970).
- 3) 本間伸夫、稲越徳子、渋谷歌子、石原和夫、岡田玲子、加熱によるみそ汁の低沸点香気成分の変化、家政学雑誌、24, 177-183 (1973).
- 4) 今井誠一、こんなにある味噌のいろいろ、「食品加工シリーズ⑥味噌」、(農文協、東京)、pp.20-30 (2002).
- 5) 馬野克己、食品香気分析、「食品香料講習会テキスト」、(日本香料協会、東京)、pp.50-55 (2005).
- 6) Ishihara, K. and Honma, N., A novel device for the head-space trapping of volatiles. Journal of Food Composition and Analysis, 5, 139-145 (1992).
- 7) 杉沢博、田村啓敏、中原一晃、ガスクロマトグラフィにおける保持指標の計算プログラム、日食工誌、35, 709-712 (1988).
- 8) 小島次雄、ガスクロマトグラフ分析、「機器分析実験法(下)」、日本分析化学会近畿支部編、((株)化学同人、京都)、pp.653-660 (1971).
- 9) 本間伸夫、市販味噌の全香気成分、「味噌の香気成分と生成機構に関する研究」、(博士論文・東京農大)、pp.23-32 (1983).
- 10) 杉山登、渡辺健一、溶媒の選択、「化学実験法」、畑一夫ほか編、((株)東京化学同人、東京) pp.7 (1964).