

氏名	かわぐちひろかず 川口宏和
学位(専攻分野)	博士(農学)
学位記番号	論農博第2419号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	かつお節フレーバーの発現および劣化機構に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 坂口守彦 教授 内田有恆 教授 坂田完三

論文内容の要旨

1. かつお節フレーバーの発現機構

かつお節は、和風料理に欠かせない「だし」素材として古くから親しまれてきた水産加工品であるが、このように広く用いられている大きな理由の一つに、独特の好ましい香りがあると思われる。かつお節の香気成分はこれまで多数同定されているが、一成分のみでその香気の特徴を付与するものはこれまでに確認されておらず、香気は複数成分の微妙なバランスにより形成される。かつお節は、煮熟、焙乾、黴付けなどの工程を経て製品として完成されるが、かつお節香が形成される上では焙乾工程が最も重要と言われている。焙乾工程中の香気成分の変化を経時的に解析すれば、かつお節香の主要な寄与成分の特定がよりの確となり、品質のさらなる向上、工程の合理化等が可能になると考えられた。なお、本研究において、香気成分の捕集はパーリアントラップ法を用いて行い、分析及び解析はGC-MS及びGC-匂いかぎなどにより行った。

焙乾工程で増加する成分としてアセトン、2-ブタノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、2-メチルフランなどのフラン類、ジメチルピラジンなどのピラジン類及びフェノール、グアヤコールなどのフェノール類が確認された。逆に焙乾工程で減少する成分としては低沸点の直鎖炭化水素類及び直鎖アルデヒド類などが確認された。ジメチルサルファイド、ジメチルジサルファイドなどの含硫化合物は一定の増減傾向を示さなかった。GC-匂いかぎ分析の結果、ジメチルサルファイドなどによる含硫化合物臭は煮熟魚から製品にいたるまで検知された。又、焙乾が進むにつれ、エチルジメチルピラジンなどの高沸点ピラジン類によるロースト臭、グアヤコール、4-メチルグアヤコールなどのフェノール類によるくん煙臭が加わった。したがって、これらの成分はかつお節香を形成する上で重要であると考えられた。フェノール類はこれまで言われているように、くん煙より移行することがわかったが、ピラジン類はくん煙由来の α -ケトアルコール化合物や α -ジカルボニル化合物とカツオ肉由来のアンモニアなどが反応して生成すると考えられた。

2. かつお節フレーバーの劣化機構

かつお節は、節の形状のまま保存すると、長期間、品質が安定であるが、一度、削ったり、粉碎したりした後では急速に香りが劣化する。かつお節フレーバーの劣化は、削りたての香りに寄与する成分の減少、劣化臭に寄与する成分の増加などが原因と推定されている。そこで、これらの成分の減少あるいは増加の機構を明らかにできれば、劣化臭抑制技術の開発に繋がると考えられた。

かつお節を粉碎後、種々の条件下で密封保存した際の劣化臭成分の挙動について検討したところ、いずれの条件で保存してもカルボニル化合物などの増加が認められた。ただし、その組成は異なっており、 -20°C ではヘキサナールなどの直鎖アルデヒド類や α -ジケトン類が増加したが、 70°C では直鎖アルデヒド類は検出されず、3-メチルブタナールなどの分枝鎖アルデヒド類が増加した。 25°C ではそれらの中間的な組成を示した。これは、保存中に脂質の酸化分解(一次反応)と共存成分との反応(二次反応)が同時に起こり、温度によってそれぞれの反応の起こりやすさが異なるためと推定された。保存中に増加した各種カルボニル化合物の標準物質を粉碎直後のかつお節粉に添加したところ、ヘキサナールなどの直鎖アルデヒド類の添加により、酸敗臭様の香りが発現することを確認した。

次に、かつお節粉の保存中におけるフェノール類及び低沸点含硫化合物の変化について検討した。フェノール類は保存中にほとんど変化しなかったが、硫化水素、メタンチオール、ジメチルサルファイドなどの含硫化合物の減少が確認された。その際、硫化水素は酸化されて単体硫黄となるため減少し、やがて消失することが明らかになった。さらに、かつお節の水溶性低分子画分中に硫化水素の酸化を促進する成分が存在することを発見した。その成分はヒスチジンと鉄イオンであり、両成分が共存することによって促進作用を示した。すなわち、鉄—ヒスチジン錯体が、硫化水素の酸化反応の触媒として作用すると推定された。

論文審査の結果の要旨

かつお節はわが国では、昆布とともに重要な「だし」素材となっている。これまでに、かつお節エキス中に含まれる呈味成分についてはほぼ解明されているが、香気成分については未解明な部分が多い。かつお節フレーバーの発現及び劣化機構に関する研究は、品質の向上、工程の合理化、あるいは劣化抑制技術の開発に繋がるものと考えられる。本研究において評価すべき主な点は以下のとおりである。

1. 香気成分の捕集には水蒸気蒸留や溶剤抽出法ではなく、人が実際に嗅ぐ香りに近い組成で捕集できるパーミアンドトラップ法を用いた点が従来の方法と大きく異なる。又、焙乾工程中の香気成分の変化を経時的に解析する目的で、GC-MSなどの機器分析的手法とGC-匂いかぎなどの官能的手法の双方からアプローチしている。
2. 含硫化合物、ピラジン類及びフェノール類が、かつお節香を形成する上で重要な成分とした。その中でピラジン類が、くん煙由来の α -ケトアルコール化合物や α -ジカルボニル化合物とカツオ肉由来のアンモニアなどが反応して生成するという機構は新発見と思われる。
3. かつお節を粉碎後、密封保存した際に、低温下では直鎖アルデヒド類や α -ジケトン類が増加し、比較的高温下では分枝鎖アルデヒド類が増加することを見出した。このように保存条件の違いにより、カルボニル化合物などの劣化臭成分の組成が異なったのは、保存中に脂質の酸化分解（一次反応）と共存成分との反応（二次反応）が同時に起きており、温度によってそれぞれの反応の起きやすさが異なるためと推定した。又、直鎖アルデヒド類が酸敗臭の原因物質の一つであることを確認し、低温下の保存で酸敗臭が発生する原因を明らかにした。
4. かつお節粉の保存中に低沸点含硫化合物の減少を確認し、その際、硫化水素は酸化されて単体硫黄となるため減少することを明らかにした。さらに、かつお節の水溶性低分子画分中に硫化水素の酸化を促進する成分が存在することを見出し、ヒスチジンと鉄イオンが共存することによって促進作用を示したことから、鉄—ヒスチジン錯体が、硫化水素の酸化反応の触媒として作用する機構を提唱したことは特筆に値する。

以上のように本論文は、かつお節フレーバーの発現及び劣化機構を明らかにしたもので、水産食品学、海洋生物生産利用学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成14年1月17日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。