

みそ香気成分としての HEMF (4-Hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2 H)-furanone) の単離

菅原悦子*

Identification of 4-Hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2 H)-furanone as a Flavor Component in Miso

Etsuko SUGAWARA*

* Faculty of Education, Iwate University, Ueda, Morioka 020

An aroma concentrate of miso obtained by the use of a porous polymer column was analyzed by GC and GC-MS. HEMF (4-Hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2 H)-furanone) with intense sweet aroma was identified as a flavor component of miso for the first time. Miso suspension added with HEMF was evaluated to have stronger miso-like aroma by a sensory test. As HEMF is known as one of the character compounds of Shouyu, it is considered to be a very important flavor compound of miso.

(Received Jul. 5, 1990)

我々はこれまでにみその香気について次のことを報告¹⁾²⁾してきた。(1)香気成分の分離濃縮にはポーラスポリマーを用いたカラム濃縮法が有効である。(2)みその香気成分として HDMF (4-Hydroxy-2, 5-dimethyl-3 (2 H)-furanone) を含む 9 成分を新たに同定した。(3) 3 種類 4 点のみその香気成分を分析するとともに官能検査を実施し、みそにとって甘い香気は好ましさの重要な要素であり、これには Maltol や HDMF が寄与する。しかし、Maltol は試料としたみそに共通して同定され、量的な主要成分であって、特に好まれたみそに多い成分ではなかった。HDMF も共通して同定され、しかも極めて少量であった。一方、Maltol と HDMF はみそを製造する際の蒸煮大豆から同様の方法で同定され、熟成期間中量的な変化はほとんどなかった³⁾。よって、これら成分は主に大豆を蒸煮した時のアミノカルボニル反応によって生成したと考えられる。しかし、み

そらしく甘い香気は熟成が進行するとともに生成することからこれら 2 成分の他に甘い香気を持った化合物が熟成中に生成してくると考えられた。

そこで本研究ではみその香気にとって重要であると考えられる甘い香気成分についてさらに詳細に検討した。その結果、新たに HEMF (4-Hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2 H)-furanone) を同定したのでみその香気成分としての重要性を検討した。

実験に用いた試料は前報¹⁾²⁾と同種の仙台みそ(仙台味噌醤油社製)である。実験方法は前報¹⁾²⁾と同様である。ただし、みその香気成分をカラム濃縮する時に用いるポーラスポリマーは Porapak Q から Tenax GC (60-80 メッシュ)に変更した。鷲野ら⁴⁾はかつお節水だし汁の香気成分の研究で上記 2 種のポーラスポリマー樹脂の比較をし、両者に個々の香気成分の吸着に関して質的的な差はほとんどなく、ともに効率よく香気成分を捕集することができると報告している。そこでこの報告に基づき、2 種のポーラスポリマーを精製し、みその香気濃縮物を調製して比較した。得られたみその香気濃縮物は官能的に全く同様の香気特性を持っていた。また、これらの香気濃縮物を前報¹⁾²⁾と同様に分析したところ、そのガスクロマトグラムもほぼ同様であった。しかしながら、上記の精製条件では Tenax GC を用いる方法が、ポーラスポリマーからの不純物が検出されにくく、精製が確実に Rowe ら⁵⁾という点でより優れていると判断され、本研究に用いられた。

Table 1 に同定された香気成分を示した。保持時間 50.6 分に HEMF が検出された。得られた HEMF のマススペクトルデータは次のようであった (MS: m/z 142 (M⁺, 41), 43 (100), 57 (77), 71 (32), 99 (11))。HEMF は標準物質とのマススペクトル及び GC による保持時間の一致により同定した。HEMF は甘いケーキ様の強烈な香りを持ち、閾値は HDMF の 0.04 ppb よりも低いと報告されている⁵⁾。また、HEMF はしょうゆの特香成分 (Character Impact Compound) であり、濃度によってしょうゆ様の芳香を強く感じ、他の醸造食品には検出されていないと報告されている⁶⁾⁷⁾。また、しょうゆでは HEMF は酵母によって生産される特殊な化合物であると報告されている⁷⁾。現在、みその仕込み直後から製品になるまでの HEMF の変化について検討しているが、これによると HEMF は仕込み直後は全く検出されないが製品には 0.80 ppm 存在することが確認されている⁸⁾。よって酵母により生産さ

* 岩手大学教育学部 (〒020 盛岡市上田 3-18-33)

Table 1 Constituents of aroma concentrate from miso by Tenax GC

Rt (min)	Compound	Peak area (%)
4.5	Ethanol	2.67
5.2	2-Methylbutanal	0.04
8.4	2-Methyl-1-propanol	0.72
10.6	1-Butanol	1.02
12.5	Pyridine	tr.
13.4	3-Methyl-1-butanol	2.66
21.9	1-Hexanol	0.08
27.5	3-Methylthiopropional	0.03
28.1	Furfural	tr.
28.4	Benzaldehyde	0.03
29.4	L-2, 3-Butandiol*	0.76
30.3	5-Methyl-2-furfural	0.03
31.1	meso-2, 3-Butandiol*	2.29
32.3	Phenylacetaldehyde	0.02
33.0	Ethyl benzoate	0.10
33.9	2-Ethoxythiazol*	0.17
36.3	3-Methylthiopropanol	0.46
43.7	2-Phenyl-1-ethanol	2.14
44.4	2-Phenyl-2-butenal	0.13
43.7	Maltol	2.14
46.9	2-Acetylpyrrole	0.05
48.8	4-Hydroxy-2, 5-dimethyl-3-(2H)-furanone	tr.
49.5	Ethyl tetradecanoate	0.36
50.6	4-Hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2 H)-furanone	1.10
52.4	Ethyl pentadecanoate	0.09
54.0	Methyl hexadecanoate	0.10
55.2	Ethyl hexadecanoate	11.25
56.3	Ethyl (Z)-9-hexadecenoate	0.24
58.4	Ethyl heptadecanoate	0.93
63.3	Ethyl octadecanoate	1.07
64.5	Ethyl (Z)-9-octadecenoate	20.60
67.4	Ethyl (Z, Z)-9, 12-octadecadienoate	28.52
71.2	Ethyl (Z, Z, Z)-9,12,15-octadecatrienoate	3.00

*: identified by MS only

Column: fused silica capillary column. Supelcowax 10, 0.25mm×30 m. Column temp.: 40°C(5 min hold) 190°C, 3°C/min.

れている可能性は極めて高く、熟成中のみそ様香気の生成に大きく関与していると推察される。

HEMFのみそ香気への寄与をより明確にするためにHEMFのみそ懸濁液への添加実験を実施した。HEMFのTenax GCを用いたカラム濃縮法の回収率は9.8%であり、この方法での種々のみそ中のHEMFの定量値は0.05 ppmから3.35 ppmである⁹⁾。そこでHEMF含量が0.05 ppmとかなり少量な米みそを用いて塩分1%の懸濁液を調製した。この懸濁液100 mlに0.1 ppmから1 ppmの範囲で段階的にHEMFの添加量をかえて家政学研究室と農産製造学研究室の学生19名による官能検査をし、香気の強弱を比較したところ、0.2 ppm添加以上で差が確認された。そこで、さらに、HEMFを0.2 ppm添加したみそ懸濁液と無添加のものとのみそ様の香気の強さを順位法によって比較した。その結果、パネル19名中15名がHEMFを添加したみそ懸濁液が無添加のものよりみそ様の匂いが強いと評価した。これはクレマーの検定により1%の危険率で有意であった。HEMF含量の少ないみそにこれを添加するとみそ様の香気を強める効果があり、みその香気にとって重要な化合物であると考えられた。

以上より、この化合物はみそ、しょうゆの大豆醗酵食品に共通し、それぞれの特有香気に寄与する重要な成分であると考えられた。HEMFがみそ熟成中に酵母により生成されることの確認と、多種類のみそのHEMFの分析データと官能検査データの関連について現在検討中である。また、みそとしょうゆの香気の差異をHEMFと他の香気成分との関係から明らかにしたいと考えている。

要 約

ポラスポリマーを用いたカラム濃縮法によりみその香気濃縮物を得、これをGC及びGC-MS分析し、みその香気にとって重要であると考えられる甘い香気成分についてさらに詳細に検討した。その結果、みその甘い香気成分として新たにHEMFを同定した。HEMFは強く甘い香気を持ち、しょうゆの特有香気成分で、しょうゆの熟成中に酵母により生産される化合物であると報告されている⁹⁾。HEMFはみそにおいても熟成中に生成している可能性が高く、みその香気にも極めて重要な役割を持つ化合物と考えられた。そこでHEMF含量の少ないみそ懸濁液にこの化合物を添加し、無添加のものとの官能検査を実施して比較した。その結果、HEMF添加みそ懸濁液が有意にみそ様の香気が強いと

評価され、みその香氣への寄与が高いことがより明らかとなった。

本研究において標準物質をご提供下さいますとともに終始ご指導賜りましたお茶の水女子大学小林彰夫先生、種々のご助言を賜りました岩手大学伊東哲雄先生、櫻井米吉先生、お茶の水女子大学久保田紀久枝先生に心から感謝いたします。また、試料をご提供くださいました仙台味噌醤油株式会社に感謝いたします。本研究の一部は文部省科学研究費によったことを記し、深謝いたします。

文 献

- 1) 菅原悦子・伊東哲雄・小田切敏・久保田紀久枝・小林彰夫：農化, **64**, 171 (1990).
- 2) 菅原悦子：家政誌投稿中.
- 3) 菅原悦子・小松由美子・高橋美奈子：日本食品工業学会第37回大会講演要旨集, pp. 40, 東京 (1990).
- 4) 鷺尾由紀・久保田紀久枝・小林彰夫：家政誌, **40**, 265 (1989).
- 5) LUCIANO RE, MAURER, B. and OHLOFF, G.: *Helv. Chim. Acta.*, **56**, 1883 (1973).
- 6) NUNOMURA, N., SASAKI, M., ASAO, Y. and YOKOTUKA, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 491 (1976).
- 7) 横塚 保・佐々木正興・布村伸武・浅尾保夫：醸協, **75**, 516, 717 (1980).
- 8) 菅原悦子：未発表.

(平成2年7月5日受理)