

|           |  |
|-----------|--|
|           | カネコ シュウ  |
| 氏 名       | 金子 秀   |
| 本籍（国籍）    | 千葉県  |
| 学 位 の 種 類 | 博士（農学）   |
| 学 位 記 番 号 | 連論第 157 号  |
| 学位授与年月日   | 平成 26 年 3 月 24 日   |
| 学位授与の要件   | 学位規則第 5 条第 2 項該当論文博士   |
| 研究科及び専攻   | 連合農学研究科  |
| 学位論文題目    | 大豆食品の香味寄与成分に関する研究（Studies of the key flavor compounds in soybean products） |
| 学位審査委員    | 主査 教 授 菅原 悦子<br>副査 教 授 貫名 学<br>副査 准教授 小嶋 道之<br>副査 准教授 塚本 知玄                |

## 論文の内容の要旨

本研究は、大豆食品の香味寄与成分の解明を目的に行った。香味寄与成分の探索を行うためには効果的で効率的な分析手法の選択が非常に重要である。大豆食品は多様な成分から構成されているが、本研究では、含有量ではなく閾値を元に重要性を判断する手法である Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) や Taste Dilution Analysis (TDA) を用いることによって、香味に関与する重要成分を効率的に見出すことが可能となった。

第 2 章では、はじめに最も摂取容易な大豆食品の 1 つである豆乳に着目し、新規な成分を含む多数の香氣寄与成分を AEDA にて明らかにした。豆乳香氣は、従来から報告されているグリーンやファッティなオフフレーバー成分に加え、cooked potato 様の methional、metallic 様の *trans*-4,5-epoxy-(*E*)-2-decenal、spicy 様の 2-methoxy-4-vinylphenol、caramel-like/seasoning 様の sotolon などの成分によって特徴づけられていることが判明した。さらに、加熱前の豆乳（生呉）や生大豆の香氣寄与成分を AEDA により明らかにし、その生成機構の一部を明らかにした。それらの多くは調製過程の酵素反応や加熱反応により生成していると推察されたが、pea-like/earthy 様の 2-isopropyl-3-methoxypyrazine は、大豆中での生合成による数少ない成分である可能性の高いことが判明した。また、この化合物は、豆乳、豆腐用大豆品種にのみ検出されたことから、豆乳香氣に不可欠な成分の 1 つであると考えられたが、豆乳中の含有量が高いほど風味が好ましいとは言えず、適切な量が必要であることが判明した。これらの知見は、香氣寄与成分の含有量を制御し、好ましい風味の豆乳を製造する上で産業上非常に有用である。

次に、伝統的な大豆醗酵食品の 1 つである醤油の香氣寄与成分の探索を行った。対象は、近年普及しつつある生（なま）醤油と JAS 規格の 5 種類の醤油とした。生醤油の香氣寄与成分は多くが通常の火入れ醤油と共通していたが、2-methyl-3-furanthiol、5-decanolide は生醤油でのみ検出され、通常の火入れ醤油とは異なる香氣特徴を有していることが推察された。さら

に、生醤油は、cooked potato-like や spicy/burnt の香調が火入れ醤油よりも弱く、加熱された香りが弱いフレッシュな醤油であることが判明した。また、生醤油と火入れ醤油の香気寄与成分の比較から、一部のストレッカーアルデヒドやフェノール化合物が火入れ時の香気変化に寄与していることが判明した。さらに、火入れ時のフェノール化合物の増加要因を明らかにするために、モデル脱炭酸反応を検討し、ヒドロキシ安息香酸類縁体から脱炭酸化合物はほとんど生成しないが、ヒドロキシ桂皮酸類縁体からはある程度生成することが判明した。しかしながら、火入れ醤油における生醤油からのこれらの成分の増加量は、モデル反応から概算した生成量よりも約3～7倍多いことが判明した。従って、これらの成分の火入れ時の増加には、ヒドロキシ桂皮酸類縁体だけではなく、リグニンやシャクチリンのような他の反応前駆体も関与している可能性が高い。

さらに、JAS 規格の5種類の醤油に着目し、AEDA によって25種の香気寄与成分を明らかにした。また、AEDA 及び官能評価から、methional や sotolon のような共通する香気寄与成分と4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone、5(or 2)-ethyl-4-hydroxy-2(or 5)-methyl-3(2*H*)-furanone、4-ethyl-2-methoxyphenol のような醤油によって寄与度が大きく異なる成分が存在することが判明し、その要因は主に醸造条件の違いによることが推察された。これらの知見は、香気寄与成分を製品の品質管理の指標や購買規格とすることが可能となり、産業上非常に有用である。さらに、判明した各醤油の官能的特徴から新たな用途の開発を行うことも可能である。

第3章では、食品中のうま味寄与成分を効率的にスクリーニングする手法として、TDA を応用した手法を開発した。本手法を適用することにより、うま味成分とともに、それ自身はうま味を示さないが、グルタミン酸ナトリウムのうま味を増強する成分を同時に見出すことが可能になった。さらに、本手法を用いることにより、成分間の相互作用に着目した活性成分を探索することが可能であり、うま味増強成分以外にもさまざまな応用が期待できる。

開発したうま味探索手法を濃口醤油に適用し、2種類のピログルタミルペプチドと3種類のアマドリ化合物をうま味寄与成分として同定した。これまで、醤油のうま味はグルタミン酸のような酸性アミノ酸によると考えられていたが、本研究により、グルタミン酸に前述のような成分が加わって成り立っていることが新たに判明した。特にピログルタミルペプチド類は低分子ペプチド群として小麦グルテン中から分離され、そのうま味への関与が示唆されていたが、具体的なうま味寄与成分として pyroglutamylglutamine (*p*Glu-Gln) と pyroglutamylglycine

(*p*Glu-Gly) が明らかになったことは非常に価値があると考えられる。また、3種のアマドリ化合物は、いずれも食品中から初めて単離され、学術上非常に有益な知見である。これらの寄与成分の解明は醤油のうま味を理解する上で重要な知見であることに加え、醸造条件を最適化しこれらの成分量を最大化することによって醤油の品質向上や、醤油を他の食品と調理し、これらの成分量を高めた醤油加工品の開発に貢献できるなど、産業上の有用性が期待できる。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、大豆食品の香味寄与成分の解明を目的に行ったものである。大豆食品は多岐に亘る香気寄与成分を含有するため、効果的で効率的な分析手法の選択が非常に重要であり、本研究では、含有量ではなく閾値を元に重要性を判断する手法 (Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) 及び Taste Dilution Analysis (TDA)) を用いた。まず、最も摂取容易な大豆食品の1つである豆乳及び伝統的な大豆醗酵食品の1つである醤油の香気に着目し、新規な

成分を含む多数の香気寄与成分を明らかにした。豆乳香気は、従来から知られているグリーンやファッティな成分以外にもさまざまな香調の成分によって特徴づけられていることが判明した。さらに、加熱前の豆乳（生呉）や生大豆の香気寄与成分との比較から、豆乳香気寄与成分の生成機構の一部も明らかになった。それらの多くは豆乳の調製過程に生成していると推定されたが、pea-like/earthy 様の 2-isopropyl-3-methoxypyrazine は、大豆中での生合成による数少ない香気寄与成分である可能性の高いことが判明した。次に、近年普及しつつある生（なま）醤油と JAS 規格の 5 種類の醤油の香気寄与成分を解明した。生醤油の香気寄与成分は多くが通常の火入れ醤油と共通していたが、生醤油の香りは、cooked potato 様や spicy/burnt 様の香調が火入れ醤油よりも弱く、加熱された香りが弱いフレッシュな醤油であることが判明した。また、火入れ時にフェノール化合物が顕著に増加することが判明し、その要因はモデル反応によって明らかになったフェノール酸からの脱炭酸反応のほか、リグニンやシャクチリンのような他の反応前駆体も関与している可能性が高い。さらに、JAS 規格の 5 種類の醤油の香気寄与成分を明らかにし、共通する香気寄与成分と醤油の種類によって寄与度が大きく異なる成分が存在することが判明した。次に、濃口醤油のうま味に着目し、TDA を応用した手法を用いて成分探索を行い、2 種類のピログルタミルペプチドと 3 種類のアマドリ化合物を同定した。これまで、醤油のうま味はグルタミン酸のような酸性アミノ酸によると考えられていたが、本研究により、グルタミン酸に前述のような成分が加わって成り立っていることが新たに判明した。これらの寄与成分の解明は大豆食品のおいしさをより深く理解する上で重要な知見であることに加え、製品の品質向上や、これらの知見を活かした大豆加工食品の開発に貢献できるなど、産業上の有用性が期待できる。

#### 学位論文の基礎となる学術論文

1. S. Kaneko, K. Kumazawa, and O. Nishimura (2013)  
Studies on the key aroma compounds in Raw (unheated) and heated Japanese soy sauce  
Journal of the Agricultural and Food Chemistry 61: 3396-3402
2. S. Kaneko, K. Kumazawa, and O. Nishimura (2012)  
Comparison of key aroma compounds in five different types of Japanese soy sauces by Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA)  
Journal of the Agricultural and Food Chemistry 60: 3831-3836
3. S. Kaneko, K. Kumazawa, and O. Nishimura (2011)  
Isolation and identification of the umami enhancing compounds in Japanese soy sauce  
Bioscience, Biotechnology, Biochemistry 75: 1275-1282
4. S. Kaneko, K. Kumazawa, and O. Nishimura (2011)  
Studies on the key aroma compounds in soy milk made from different soybean cultivars  
Journal of the Agricultural and Food Chemistry 59: 12204-12209
5. S. Kaneko, K. Kumazawa, H. Masuda, A. Henze, and T. Hofmann (2006)

Molecular and sensory studies on the umami taste of Japanese green tea  
Journal of the Agricultural and Food Chemistry 54: 2688-2694

#### 参考論文

1. S. Kaneko, R. Sakai, K. Kumazawa, M. Usuki, and O. Nishimura (2013)  
Key aroma compounds in roasted in-shell peanuts  
Bioscience, Biotechnology, Biochemistry 77: 1467-1473