総 説

天然調味料の性質と利用

石 田 賢 吾*

Properties and Applications of Natural Flavoring Substances

KENGO ISHIDA*

天然調味料はその源流を欧米のビーフエキスを遡ることができるが^{1),2)}, その資源難と価格の高騰のため、近年では HVP, HAP (hydrolyzed vegetable or animal protein), 魚介類エキス, ボーンエキス, あるいは酵母エキスが開発され広く利用されている^{3),4)}。

天然調味料は、コンビニエンス・フーズに代表される加工食品の発達、ならびに食糧資源、特に動物蛋白資源の貧困化に伴って、ますますその重要性が増大している。すなわち、組織状植物蛋白や水産練製品の原料すり身にみられるように、ほとんど呈味成分をもたない蛋白素材に、天然調味料による合理的なフレーバリングを行うことによって、自然感豊かな畜肉よう、美味魚のような香味を賦与することも可能になりつつあり⁵⁾, 人類の食生活に大きく貢献しているといっても過言ではなからう。

天然調味料は、このような未利用の食糧資源の有効利用のみならず、現代生活で要求される新しい種類の食品を作るためにも、欠くことのできない素材として重要視されていることも確かである。

ここで述べる天然調味料は、天然物を原料として、抽出、分解、加熱、ときには醗酵、濃縮、乾燥、造粒などの手段によって製造され、アミノ酸、ペプチド、糖、有機酸および核酸関連物質などの天然食品に存在する成分を含み、肉類、魚介類あるいは野菜などの、いわゆるセイボリーフレーバー (savory flavor) を有する調味料と定義することができる。

このような天然調味料の製造および利用のためには、

まず天然食品のフレーバー成分とその生成機構をよく知ることが重要である。これらの過程で得られる知見を応用することにより、合理的な製造法ならび使用法を考案することが可能となる。

ここでは、天然調味料のなかで主流をしめているアミノ酸系の天然調味料に着目しながら、まず魚介類フレーバーとミートフレーバーの成分ならびにその生成機構について述べ、次いで調味料の製造法と生成物のフレーバーとの関係、およびこれらの調味料の食品への利用について概説する。

1. 魚介類および畜肉のフレーバーと天然調味料

1. 魚介類フレーバーと天然調味料

日本人に古くから親しまれてきた魚介類は、それぞれ特有のフレーバーを有しており、これが何に基くかについては多くの研究がなされている。特に呈味成分についてはほぼその全貌が明らかになりつつある^{6)~9)}。要約すれば、エキス成分を構成するアミノ酸、ペプチド、ヌクレオチド、有機酸が呈味の中心になり、その他のトリメチルアミノオキシド、ベタイン、糖などの成分が補足的な作用を果しているといえることができる。

代表的な魚介類のエキス中のアミノ酸および核酸関連物質の組成を表 1, 2 に示した。

美味魚には呈味力の強いグリシン、アラニン、グルタミン酸、セリン、プロリンなどのアミノ酸が多量に含まれている。その他タウリン、アルギニンなどが多いも

* 協和醗酵工業株式会社東京研究所 (東京都町田市旭町 3-6-6)

Tokyo Research Laboratory, Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd., Machida-shi, Tokyo

表1 魚介類肉エキスのアミノ酸組成⁶⁾ mg%(生肉)

	ア ジ	アワビ	カ キ	クルマエビ
Tau		946		
Asp	12	9	26.1	trace
Thr	8.8	82	9.7	15
Ser	7.1	95		108
Glu	19	109	264	65
Pro	8.4	83	166	230
Gly	40	174	248	1,250
Ala	28	98	646	58
Val	14	37	10.8	19
Met	4.3	13	8.4	11
Ileu	8.3	18	19.2	11
Leu	20	24	12.9	17
Tyr	5.3	57	10.3	1
Phe	13	26	8.5	7
Try	1.6	20		0.9
Lys	30	76	39.4	15
His	163	23	12.1	7
Arg	5.7	299	416	686

表2 魚介類肉エキスの核酸関連物質組成⁶⁾

mg%(生肉)

	ア ジ	アワビ	カ キ	クルマエビ
ATP	—		22	598.5
ADP	6.8		31	103.0
5'-AMP	6.6	71.7	21	11.5
5'-IMP	265.0	0	0	—
5'-GMP			0	0
5'-UMP			31	
5'-CMP			+	

の、マグロ、カツオなどの赤身魚のようにヒスチジンの非常に多いもの、またβ-アラニン、メチルヒスチジン、アンセリン、カルノシンのような特殊な成分を含むものもある¹⁰⁾。これらの成分の呈味作用は明確でないが、呈味の特徴を発現する上に何らかの役割を果しているものと予想される。

核酸関連物質としては、5'-IMP、5'-GMP、5'-AMP、5'-ATPが呈味上重要であることは周知の通りである。またこれらの成分の生成機構、魚介類の種類による相異、ならびに鮮度との関係などについてもほぼ全貌が明らかにされている¹¹⁾。

有機酸としては、コハク酸を筆頭に乳酸、クエン酸、フマル酸、リンゴ酸ならびに酒石酸などが見出されている⁶⁾。

これらの主要なエキス成分と、他の微量成分との総合的作用の結果、魚介類ごとに特徴のある味が発現されるものと考えられる。鴻巣⁹⁾らは、クロアワビの味の構成

要素を Omission test によって解析し、“グルタミン酸とAMPによって構成されるうまみに、グリシンとベタインによる甘味が加わって基本的な味が作り出され、グリコーゲンが全体の味をまとめるとともに、コクのある食感をつくりだしている”としている。

魚介類の呈味成分に関する研究が多い反面、香氣成分やその前駆物質に関する研究は比較的少ない。そのなかで魚加工品であるカツオブシは、その重要性から詳細に研究され、山西¹²⁾¹³⁾、藤巻¹⁴⁾¹⁵⁾、西堀¹⁶⁾¹⁷⁾らの研究がある。しかし、一般魚介類の加熱香氣についての研究は比較的少なく、トリメチルアミンに代表される揮発性塩基物質、各種有機酸、カルボニル化合物、ジメチルスルヒドに代表される含硫化合物などが検出されているにすぎない¹⁸⁾¹⁹⁾。

現在、魚介類のフレーバーを有する天然調味料は、魚介類の加工工程で副生する煮汁を原料として精製、乾燥した製品が多い²⁰⁾。しかし、これのみでは資源的、品質的に問題があり、小俣ら²¹⁾²²⁾によってウニのフレーバーの発現機構が解明されたように、美味魚のフレーバー成分ならびにその発現機構を解明することにより、味のみならず香氣も再現できるより優れた天然調味料の製造が可能となろう。

天然調味料は、冷凍スリ身を原料とする水産練製品に多く利用されているので、練製品原料魚のフレーバー成分と天然調味料との関係について考えてみたい。水練原料として広く用いられているスケソー晒し身とハモおよびニベの肉に含まれる遊離アミノ酸の組成を表3に示した。スケソーの晒し身では極端に遊離アミノ酸が少なく、それのみでは呈味が劣ることは明らかである。カマボコ原料の中でも呈味的に優れているハモでは呈味アミノ酸が豊富である。従ってスケソー晒し身を原料とする練製品においては、天然調味料などの呈味成分を他から補ってやる必要がある。

筆者²³⁾らがハモの魚肉成分を分画して、スケソー晒し身に一定量添加して、各画分のフレーバーの作用を調べた結果を表4に示した。エキス画分を添加したものが最も良質のフレーバーを示した。しかし、これのみではハモのようなフレーバーは発現されず、脂質画分の添加によって初めて天然のハモに近づくことが認められた。さらにエキス画分より、イオン交換樹脂処理、エーテル-エタノール抽出、5'-ヌクレオチダーゼ処理によって、それぞれアミノ酸、有機酸、5'-ヌクレオチドを除去してそれぞれの寄与率を調べた結果、アミノ酸画分が最も大であり、次いでヌクレオチド、有機酸の順であった。また

表 3 カマボコ原料魚肉の遊離アミノ酸含量²⁴⁾
mg%(生肉)

	ハモ	ニベ	スケソウ晒し身
Tau	140.4	81.7	6.0
Asp	2.9	1.5	0.7
Thr	14.8	3.7	0.9
Ser	9.3	3.0	1.9
Glu	13.3	20.8	1.5
Pro	17.0	3.7	0
Gly	64.0	7.4	2.1
Ala	16.8	8.9	2.0
Val	7.2	2.2	0.7
Met	5.1	3.0	0.8
Ileu	4.9	2.2	0.4
Leu	7.2	3.0	0.7
Tyr	42	0	trace
Phe	3.0	0	0
Try	0	2.2	trace
Lys	29.1	15.5	5.0
His	118.6	6.5	0
Arg	7.5	0	2.5
Total	464.9	165.3	25.5

表 4 ハモ肉分画画分のフレーバー効果²⁵⁾

画分	フレーバープロファイル	嗜好順位
① エキス	ハモ肉を加えた味に似る、やや香気異なる	3
② 蛋白	味、香気ともに弱い	7
③ 脂質	高級魚のような香気、味は弱い	5
①+②	① に似る	3
①+③	① よりコクがある、香気良好	2
①+②	③ に似る	5
①+②+③	ハモ肉を使用したものと大差なし	1

- 1) エキスは冷水抽出、脂質はクロロホルム-メタノール (2:1) 混液にて抽出し、蛋白区分はその残渣を用いた。
- 2) スケソウ晒し身 1 kg にハモ肉 300 g より分画した画分を添加したカマボコを調製し、原料ハモ肉 300 g を加え、同機にして調製したものと比較した。

ハモのエキス区分の分析値に基いてアミノ酸、ヌクレオチド、有機酸を添加したものも呈味的には良好であった。

このように、美味魚の複雑なフレーバーを発現するためには、エキス成分が最も重要であるが、脂質などの他の成分も何らかの役割を果たしているものと予想される。

2. 畜肉のフレーバーと天然調味料

畜肉資源は世界的に不足しており、この傾向はますます深刻化している。従って、畜肉のフレーバーを加工食品に賦与することは、天然調味料の最大の目標である。

ミートフレーバーはフレーバー前駆物質²⁶⁾の加熱によってはじめて生成するもので、多数の化合物の混合体である。これは、香気を有する揮発性の成分と、味や触感

に關与する不揮発性の成分より成立っており、これらの複雑な相互作用の結果としてミートフレーバーが感知される²⁷⁾。

香気成分はその分取法、GC-M Sによる分析法の発達によって多数の化合物が同定されている。たとえば、牛肉の加熱香気の成分として、酸、アルデヒド、エステル、エーテル、ピロール、アルコール、ケトン、炭化水素、ベンゼン系化合物、ラクトン、フラン、含硫化合物（チオール、スルヒド、チオフェン、チアゾール）、含窒素化合物（アンモニア、アミン、ピラジン）などからなる 300 種近い化合物が同定されている²⁷⁾。これらの香気成分は調理時の加熱法によって生成量が異なり、マイクロウェーブによるクッキングでは通常の方法に比べて、フラン系、ベンゼン系の化合物や、高級炭化水素系化合物の生成量が少なくなることも明らかにされている²⁸⁾²⁹⁾。

このような多数の同定された香気成分の中でも、単独で特徴的なミートフレーバーを有するものは未だ見当らず³⁰⁾、多数の化合物の総合作用としてあのようなミートフレーバーが形成されるものと考えられている²⁷⁾。しかし近年では、表 5 に示すようにラクトン系、フランおよびハイドロオキシフラン系化合物、含硫化合物、および硫黄、窒素、酸素原子を含む複素環式化合物の重要性が明らかにされている³¹⁾。

表 5 ミートフレーバーとして重要な化合物³¹⁾

Lactone	γ -Butyrolactone	γ -Hexalactone
	γ -Heptalactone	γ -Valerolactone
Furan	2-Pentylfuran	5-Thiomethylfurfural
	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-2-dihydrofuran-3-one	4-Hydroxy-5-methyl-2-dihydrofuran-3-one
Pyrazine	2-Methylpyrazine,	2,5-Dimethylpyrazine
	2,3,5-Trimethylpyrazine	
	2,3,5,6-Tetramethylpyrazine	
	2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazine	
Sulfur containing compound		
	Methylmercaptan	Ethylmercaptan
	Methylsulfide	Methyldisulfide
	2-Methylthiophene	Tetrahydrothiophene-3-one
	2-Methylthiazole	Benzothiazole
	5,6-Dihydro-2,4,6-trimethyl-1,3,5-dithiazine	
	2,4,6-Trimethyl-5-trithiane	

一方、肉の味に關与する成分は、肉の水溶性のエキス区分に存在し、アミノ酸、ペプチド、グアニジン系化合物、核酸関連物質、有機酸、糖、および無機塩などから成立っている。この中では 5'-イノシン酸をはじめとするヌクレオチド、アミノ酸、ペプチドおよび有機酸が呈味物質として重要である。BENDER³²⁾ らは牛肉エキスを調製し、濃縮、保存中にアミノ酸と糖が減少して着色物

質が増大することを認め、WOOD³³⁾ は肉エキスの分析値と同様のアミノ酸、糖、糖リン酸などからなる組成物を加熱することにより、牛肉に似たフレーバーが生成することを認めている。このように、呈味に関与するこれらの成分は、同時に香気成分の前駆物質であり、加熱によって複雑な化学反応が進行して肉の香気が生成するわけである。その後、WASSERMAN³⁴⁾ ら、BATZER³⁵⁾ ら、あるいはMACY³⁶⁾ らの研究により、アミノ酸、糖、糖リン酸、イノシン酸および糖ペプチドがフレーバーの前駆物質であり、これらの加熱によって基本的なミートフレーバーが生成することが明らかにされた。

このような理由から、欧米ではコーンビーフ製造時に副生する肉エキス³⁷⁾が、調味料として古くから利用されており、東洋においては鶏ガラ、豚骨を原料として熱水抽出法によって製造したボーンエキス³⁸⁾が使用されてきた。

一方、肉中に含まれる脂質は生成した香気成分を保持する作用を持つと同時に、脂質自身もフレーバー前駆物質になることが明らかにされている³⁹⁾。HORNSTEIN³⁹⁾ らによると牛肉、豚肉、羊肉あるいは鯨肉さえも、その赤肉部のエキスの加熱によって生成する香気には差がなく、基本的なミューティアロマを生成し、種に特異的な香気は脂質区分の加熱によって生成するとされている。WATANABE⁴⁰⁾ らは牛脂の加熱によって生成する成分として、カルボニル化合物、炭化水素、アルコール、ラクトン、ピラジンに属する多数の化合物を同定している。

このように前駆物質の加熱によるミートフレーバーの生成は、

- ① 脂質の自動酸化、加水分解、脱水あるいは脱炭酸反応によってアルデヒド、ケトン、ラクトンを生成するルート
- ② 糖、アミノ酸自身の分解や酸化反応、あるいは糖-アミノ酸間の反応によって、揮発性、不揮発性の成分を生成するルート
- ③ 上の生成物相互間の反応による多数のフレーバー成分を生成するルート

の3つのルートによることが明らかにされている³⁷⁾。この中で糖とアミノ酸との間で起るメイラード反応⁴¹⁾が重要であり、この反応によって褐変物質とともに、フルアルデヒド、アセトアルデヒド、ビルブアルデヒドなどの多数のカルボニル化合物が生成する。次いで生成した α -ジカルボニル化合物とアミノ酸との間にストレッカー分解⁴²⁾が起り、アミノ酸からは炭素数が1個減少したアルデヒドやケトンが生成する。

含硫アミノ酸と糖との間で起るメイラード反応、次いでストレッカー分解によって、ミートフレーバーとして重要な成分であるトリチオランやチアルジンなどの含硫化合物が生成することが認められている⁴²⁾。これらのフレーバー成分の生成には、図1に示すように、含硫アミノ酸より生成する硫化水素が関与していることも明らかにされている。

図2 天然調味料の原料および製造法と分類⁽⁴³⁾

フレーバーを有し、特に香気に優れている。良質の原料を用いることがエキス系天然調味料の製造上のポイントである。

加水分解型の天然調味料は、酸分解または高度な酵素分解によって可溶化された区分を精製、濃縮して製造されている。この種の調味料の主成分はアミノ酸およびペプチドであり、HVP、HAPあるいはHFP (hydrolyzed fish protein) と呼ばれている。これらは各社製造法にノウハウがあり、特に原料処理、分解条件、精製、熟成工程が重要であり、これらの工程の巧な組合せによって、特徴のあるフレーバーを有する天然調味料を製造することができるといわれている。

総合天然調味料は、抽出や加水分解によって製造した天然調味料と、醗酵法などによって天然物を原料として製造したアミノ酸、核酸関連物質、有機酸、糖、時には油脂類を配合して製造される。また、フレーバーの生成メカニズムに従って、加熱、熟成工程によって、フレーバーの前駆物質よりミートフレーバーを生成せしめる方法も開発されている。

このように抽出、分解、加熱によってフレーバーを生成せしめた後は、図3の工程に従って調味料化される。これらの工程においては、生成したフレーバー成分をいかに安定に保持し、使いやすくするかがポイントであり、各種の工夫がなされている⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁸⁾。

図3 天然調味料の一般的製造法

2. 天然調味料のゲル濾過による分類

現在、多種類の天然調味料が市販されているが、その中でも代表的なミートエキス、HVP および配合型の総合調味料について、ゲル濾過を行い、そのクロマトグラムを比較するとともに、分画面分の成分およびフレーバーについて調べた結果⁽⁴⁷⁾を図4と表6に示す。ビーフェ

図4 天然調味料のゲル濾過パターン⁽⁴⁷⁾
Column: Sephadex G-25 (3×125 cm)

クスでは低級ペプチドおよび糖とアミノ酸の反応生成物と考えられる褐変物質の区分が多い。この区分はビーフプロスのようなコク味を呈するとともに加熱によってミートフレーバーを生成した。従ってこのようなクロマトグ

表6 ゲル濾過による分画面分の組成比⁽⁴⁷⁾

フラクション No.	I	II	III	IV	V~VII	グルタミン酸 5'-IMP	
成分	高分子ペプチド	中級ペプチド	低分子ペプチド	アミノ酸	ヌクレオチド、芳香族アミノ酸	%	%
組成							
ビーフェエキス	15.3	9.6	55.3	29.8	0.8	0.3	0.6
N比率							
HVP	1.7	4.3	24.7	67.5	1.7	10.5	0
(%) 総合調味料	10.3	11.5	43.2	34.4	0.8	4.5	2.9

ラムを示す調味料をペプチド型あるいは褐変型調味料とすることができる。また、HVP ではアミノ酸画分が主成分であり、アミノ酸型調味料とすることができる。一方、総合調味料では、これら2者の中間的なパターンを示すとともに、スクレオチド区分が多く、スクレオチド型調味料と分類することができる。このように、天然調味料のゲル透過による分画によって、調味料の種類、香味特性、ならびに製造法をも推測することが可能である。

3. 天然調味料の製造法からみた成分とフレーバーの特徴

天然調味料は抽出、酸分解、酵素分解あるいは加熱工程を経て製造されるが、これらの操作と調味料の成分ならびにフレーバーとの関係について述べる。

1. 熱水抽出とフレーバー成分

ミートエキスは、コーンビーフやボイルドビーフの製造時のクッキング工程で副生する可溶性の区分を濃縮したものであり⁸⁷⁾、いわゆるエキス分より成立っている。従って表7に示すようにアミノ酸、ペプチド、有機酸、核酸関連物質などが主成分である^{27), 82)}。

表7 Beef extract に含まれる成分^{27), 82)}

Amino acids*	Glucose	Peptides
Amines	Glucose-6-(P)	Phospho-ethanolamien
Ammonia	Glutathione	Purine nucleosides
	Glycerophospho	Ribose
Anserine	ethanolamine	Ribose-5-(P)
Carnithine	Glycollic acid	Succinic acid
Carnosine	Glycoproteins	Urea
Creatine	Hypoxanthine	
Creatinine	5'-IMP and other nucleotides	
Fructose	Lactic acid	
Fructose-6-(P)	NAD	

* 通常のアミノ酸を加えて Asparagine, Glutamine, β -Alanine, Citrulline, Hydroxyproline, Methylhistidine, Ornithine, Phosphoserine, Taurine を含む

チキンポーンを熱水抽出して得たエキス区分の呈味成分について延原⁴⁸⁾が分析した結果を表8に示す。この表にはスクレオチドの分析値は示されていないが、含窒素成分としては、アミノ酸、ペプチド、スクレオチド、その他、有機酸が呈味成分として重要であると予想される。

これらのエキス成分は、抽出時あるいは食品に加えてから加熱されて、メイラード反応、ストレッカー分解などの諸反応が起りミートフレーバーが生成する。

表8 鶏ガラエキスの含窒素成分組成⁴⁸⁾

成分	mg/原料100g	成分	mg/原料100g
Aspartic acid	4.8	Lysine	44.6
Threonine	7.0	1-Me-Histidine	17.1
Serine	14.9	Histidine	3.0
Glutamic acid	23.8	Arginine	3.7
Proline	6.9	Ammonia	2.8
Glycine	11.1	Xanthine	7.4
Alanine	15.8	Hypoxanthine	4.1
Valine	5.0	Cytosine	0.9
Methionine	1.6	Guanine	0.4
Isoleucine	2.9	Adenine	0.3
Leucine	6.4	Choline	0.3
Tyrosine	2.7	Creatinine	101.0
Phenylalanine	3.0	Betaine	12.8
		γ -Butyrobetaine	3.8
		Total	308.1

注: Nucleotides は未分析

このように、これらのエキス系の調味料は、呈味成分ならびに香気生成のための前駆物質をも含有するのがその特徴である。

2. 酸分解によって生成するフレーバー

酸分解には塩酸が用いられ、原料としては植物性の蛋白質と炭水化物の混在する小麦グルテン、脱脂大豆が主に用いられ、100°C 前後の温度で分解するのが一般的である。原料の蛋白質はほとんど完全に加水分解されて、アミノ酸と少量のジペプチドを生成する。同時に炭水化物も分解され、トリプトファン、チロシン、フェニルアラニンなどとともにフミン質を形成する^{49), 50)}。この炭水化物の分解過程で、5-ヒドロキシフルフラール、5-ヒドロキシメチルフルフラールが生成し、分解で生成したアミノ酸との間でメイラード反応が進行してミートフレーバー類似物質が生成することが明らかにされている⁶¹⁾。

HVP の呈味成分はアミノ酸が中心であり、アミノ酸の中でもグルタミン酸やアスパラギン酸が呈味アミノ酸として重要である⁸³⁾。従って HVP の呈味性は原料蛋白質のアミノ酸組成によって左右されることになる。

HVP にはこれらの呈味成分に加えて、ミートフレーバー類似の香気成分も含有されていることが認められている。すなわち、レブリン酸、酢酸などの有機酸、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類、ケトン、ピラジンならびにフェノール類が検出されており、特に酸性の画分がフレーバーとして重要であることが確認されている⁶¹⁾。レブリン酸およびアンゼリカラクトン(4-ヒドロキシ2-or 3-ペンテノイック酸の γ -ラクトン)は図5に示す経路によってヘキソースから生成すること

図 5 レプリン酸およびアンゼリカラク톤の生成メカニズム⁶¹⁾

図 6 HVP におけるピラジンの生成メカニズム^{63), 64)}

が明らかになっている。またピラジン類は図 6 に示す経路でメイラード反応、ストレッカー分解を経て生成し、ロースト香の一成分であるとされている^{63), 64)}。

このような HVP のフレーバー生成機構から推測して、原料蛋白のアミノ酸組成、炭水化物組成や他の微量成分が、フレーバーの生成に影響を及ぼすものと予想される。

畜肉蛋白、魚肉蛋白の酸分解に関する研究は少ないが、含硫アミノ酸、脂質、トリメチルアミノオキサイドの分解によって、魚臭や硫黄臭が生成することを確認している⁶⁵⁾。

3. 酵素分解と生成物のフレーバー

味噌や醤油のような伝統的な醗酵食品に含まれるアミノ酸やペプチドは、それに関与する微生物のプロテアーゼの作用によって生成する。従って、天然調味料の製造に用いる酵素剤としては、プロテアーゼが最も多く用いられている。

一般のプロテアーゼによる分解生成物であるペプチドは、苦味を呈するものが多く、その構造や規則性については多くの知見が得られている^{66)~69)}。Ney⁶⁰⁾ はペプチドのアミノ酸組成から苦味か否かを予知する方法を報告している。すなわち、アミノ酸をエタノール溶液から

表 9 アミノ酸の値 $\Delta F^{61)}$

ΔF cal/mol		ΔF cal/mol	
Gly	0	Thr	440
Ala	730	Ser	40
Val	1,690	Asp	540
Leu	2,420	Glu	550
Ileu	2,970	Arg	730
Nleu	2,700	Lys	1,500
Phe	2,650	Try	3,000
Pro	2,600	Asp·NH ₂	-10
Met	1,300	Glu·NH ₂	-100
Tyr	2,870		

表 10 ペプチドの Q 値と苦味⁶⁰⁾

ペプチド	Q 値	苦味
Leu	1,860	+
Met-Leu	1,860	+
Met-Ala	1,015	-
Glu-Ala	640	-
Gly-Ala	365	-
Pro-Gly	1,300	-

水へ移したときの自由エネルギーの変化から、表 9 のように各種アミノ酸の側鎖の疎水度を示す $\Delta F^{61)}$ 値 (Cal/mol) を求めている。次いで、ペプチドを構成する各アミノ酸の ΔF 値の合計をアミノ酸残基数で割り、この値を Q とし、 $Q > 1,400$ の場合にそのペプチドは苦味を示すとして、表 10 のような結果を得ている。また、ペプチドの C 端にロイシンやフェニルアラニンのような疎水性のアミノ酸をもつものが強い苦味を示すことも認められている⁶⁹⁾。従って、原料蛋白のアミノ酸の組成ならびに配列順序と、酵素の作用特性によって苦味の生成度が異なることになる。

筆者ら⁶²⁾は、ミルクカゼインのように疎水性のアミノ酸含量の高いものは、苦味ペプチドを生成しやすく、ゼラチンのようなグリシン、アラニン含量の高い蛋白の酵素分解物では苦味が弱いことを認めている。また、肉蛋白などを原料とする場合、水溶性蛋白 (sarcoplasmic protein) の分解物は旨味が強く苦味が弱いこと、苦味は塩溶性蛋白 (myofibrillar protein) の分解によって主として生成することも認めている⁶³⁾。

一方、酵素としては、エンドペプチダーゼ活性のみを有する酵素では、苦味の強いペプチドが生成し、これをカルボキシペプチダーゼ、アミノペプチダーゼで処理すれば、苦味が消去されることが明らかにされている⁶⁴⁾。中台ら^{65), 66)}は醤油麹のプロテアーゼ作用について調べ、エンドペプチダーゼとエキソペプチダーゼとの共同作用

によって、基質蛋白が分解、低分子化されて醤油の呈味物質が生成されることを報告している。筆者ら⁶⁹⁾もエンドペプチダーゼ活性の強いアルカリプロテアーゼと *Streptomyces* のエキソペプチダーゼ活性の強い酵素剤との併用によって、脱脂大豆より苦味のほとんどない分解物が高収率で得られることを認めている。

図7 ペプチド画分および混合物の苦味強度⁷⁰⁾

5: 強い苦味, 4: 苦味, 3: 中くらいの苦味, 2: 弱い苦味, 1: かすかな苦味, 0: なし

近年、酵素処理によって旨味ペプチドや苦味をマスキングする作用を有するペプチドが生成することが明らかにされている⁶⁷⁾⁶⁸⁾。FUJIMAKI^{69),70)}らは、魚肉蛋白濃縮物のプロナーゼ水解物より分子量1,000以下の酸性ペプチドを分画して呈味性を調べたところ、酸味、旨味を呈すとともに、図7のように、中性ペプチドの強い苦味を消去するという面白い結果を得ている。また本ペプチドは L-グルタミル-L-グルタミン酸、L-グルタミル-L-セリンのような酸性アミノ酸を含むペプチドであり、これ

らはカフェインやクロロゲン酸の示す苦味をもマスキングする作用を示している。筆者⁷¹⁾らも実用的な見地から、チキンボーンのアリカリプロテアーゼによる水解物の苦味は呈味の強い HVP と共存させることにより、著しく軽減されることを認めている。

これらの結果から、基質蛋白ならびに酵素の特異性をうまく利用して、苦味のない旨味ペプチドおよびアミノ酸を多量生成せしめることにより、優れた天然調味料が製造できるものと予想される。

その他天然調味料の製造のためには、グルタミナーゼ、コラゲナーゼ、エラスターゼ、酵母菌体溶解酵素ならびに 5'-ホスホジエステラーゼやアデニル酸デアミナーゼなどの酵素も有用であり、それらの作用と呈味成分の生成との関係は詳細に研究されているが、ここでは割愛する。

4. 加熱によって生成するフレーバー

食品の調理に際しては、一般に加熱されることが多い。食品を加熱すると多くの化学反応が進行する。たとえば、食品の調理過程において、糖とアミノ酸との間でメイラード反応をはじめとする種々の反応が起り、いわゆる調理香気が生ずる。

糖とアミノ酸との混合物を加熱したときに生成する香気のプロファイルを表11に示す。各アミノ酸について特徴のあるフレーバー、リジンではパンの香り、プロリンではパン屋の香り、フェニルアラニンではスミレ、システインの場合は肉のようなフレーバーが生成している。これは、食品の調理時と同様に、糖とアミノ酸よりグリコシルアミノ酸、次いでアマドリ転位によるフラクトースアミノ酸を経て、3-デオキシグルコソン、5-ヒドロキ

表11 アミノ酸とグルコースを加熱したときに生じる香り⁴¹⁾

アミノ酸のプロファイル		
	100°C	180°C
Gly	Caramel	Burnt sugar
Ala	Caramel, sweet	Burnt sugar
Val	Rye bread	Penetrating chocolate
Leu	Sweet, chocolate, toasted, bready	Burnt cheese
Ileu	Musty fruity aromatic	Burnt cheese
Thr	Chocolate	Burnt
Met	Potato	Potato
Phe	Violets	Violets, lilac
Tyr	Caramel	
Pro	Burnt protein	Pleasant, bakery aroma
Lys·HCl		Bread-like
Asp,	Rock candy	Caramel
Glu	Caramel	Burnt sugar
CysH·HCl	Sulfide, meaty	

シメチルフルフラールなどを生成する経路と、ここで生成したカルボニル化合物とアミノ酸との間のストレッカー分解によってアミノレグクトンとアルデヒドを生成する経路とによって香氣成分が生成することは前述の通りである⁴¹⁾。これらの反応の中間生成物である 3-デオキシグルコソンは、醤油、味噌、みりん、濃縮ジュースなどの褐変反応を伴うほとんどの食品に存在することも明らかにされている⁷²⁾。

また、アミノ酸と脂質とを加熱した場合にも、それぞれの分解物の間で相互反応が起こり図 8 のように多数の香氣成分が生成することも認められている⁷³⁾。

図 8 アミノ酸と脂質との加熱によって生成するフレーバー成分⁷³⁾

このように、糖、アミノ酸、脂質は加熱によってそれぞれ単独での分解物を生成するとともに、生成物相互間の反応によって新しい香氣成分を生成し、各食品独特の香氣を形成しているものと予想される。従って、天然調味料の製造においても、このような現象を考慮して工程の管理を行うことが重要と考えられる。

4. 天然調味料の食品に対する作用

天然調味料は、食品への香味の賦与と改良を目的にして使用されるが、副次的作用として抗酸化能を示し保存安定性の向上や、ジメチルニトロサミンの生成防止などの安全性の向上にも役立つことが明らかにされている。

1. 天然調味料のフレーバー効果

旨味増強効果

天然調味料自体がアミノ酸、ヌクレオチド、ペプチドなどの旨味物質を含むので、食品の旨味を増強することは当然であるが、グルタミン酸ソーダ、5'-ヌクレオチドおよびアミノ酸系天然調味料の 3 者間に呈味相乗作用が存在することが認められている⁷⁴⁾⁽⁷⁵⁾⁽⁶⁾。これが天然調味料をスープ、水産練製品などに添加した場合に著しい添加効果がみられる原因である。

呈味増強効果

グルタミン酸ソーダや 5'-ヌクレオチドのみでは表現することのできない幅の広い濃味、コクで表現される味を与えることも天然調味料の特徴である⁶⁾。これはあらゆる加工食品で期待される効果であるが、特にスープ類においてその効果が著しい。

呈味改良効果

化学調味料によるシャープな味や、食品素材あるいは製造工程に起因する過度の苦味、酸味、塩味などを緩和する作用を示す。これは天然調味料が漬物類において大きな効果を示している一つの原因である。

香氣賦与効果

天然調味料それ自身で香氣を有するもの、およびアミノ酸などの香氣前駆物質として、食品に添加されて調理加熱工程で香氣を生成するものもある。これは食肉加工食品⁷⁶⁾、スナックフード⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾、植物蛋白利用食品⁷⁸⁾などに添加した際にみられる現象である。

香氣改良効果

アミノ酸が古米臭や⁷⁹⁾缶詰臭を改良する効果のあることはよく知られているが、同様に天然調味料にも食品の好ましくない臭いをマスクして改良する効果を示すものもある。これは水産加工品、肉加工品、植物蛋白利用食品などにおいてその効果が認められている。

このような天然調味料のフレーバー効果を要約すれば、フレーバー賦与効果とフレーバーエンハンサー的效果、すなわちすでに存在するフレーバーを強くしたり、改良したりする効果の 2 つの作用を示すということができる。

2. 植物蛋白利用食品に対する効果

大豆蛋白、小麦蛋白などの植物蛋白は、経済性、物性の面で優れているために多数の加工食品に使用されはじめている。これは昨年 4 月のソーセージの農林規格の改訂の告示などによっても裏付けられている。しかし、植物蛋白の独特のフレーバーをいかに改良するかが残された問題である。特に大豆蛋白素材においては、ヘキサナールに由来する生臭いいわゆる大豆臭 (beany flavor)⁸⁰⁾と加熱によって生じるフラン、4-ビニルフェノールなどに由来する加熱大豆臭 (cooked beany flavor)⁸¹⁾⁽⁸²⁾があることが知られている。これらの臭気成分は蛋白質と結合状態で存在⁸³⁾⁽⁸⁴⁾し除去するのは非常にむずかしいとされている。また植物蛋白には、フェノール系の化合物⁸⁵⁾やリン脂質の分解物と予想される苦味や渋味を示す物質⁸⁶⁾も存在している。

このようなオフフレーバーをもち旨味物質をほとんど

有しない大豆蛋白のフレーバリングのためには、異味、異臭成分をできる限り除去するとともに肉らしいフレーバーを賦与することが要求される。天然調味料は後者の肉よりのフレーバーを賦与する役目を果たすが、同時にマスキング作用によって大豆臭を減少させることも知られている⁷⁸⁾⁸¹⁾⁸⁷⁾。

表 12 大豆蛋白食品のフレーバリングに用いられる素材

分 類	素 材 名
基本調味料……食塩、砂糖、グルタミン酸ソーダ	
スパイス……各 種	
天然調味料	<div> <div>水溶性……</div> <div>肉エキス、ボーンエキス、HVP、HAP</div> <div>野菜エキス</div> </div>
	<div> <div>油溶性……</div> <div>フレーバードオイル</div> </div>
香 料……	ミートフレーバー、他

大豆蛋白を用いる加工食品のフレーバリングに使用されている調味料類を表 12 に示す。筆者らが大豆を原料とする TVP (textured vegetable protein) のフレーバリングについて検討を行った結果では、表の各調味料の組合せが重要であり、ミートエキス、HVP などの水溶性の呈味成分を含む調味料と油溶性の天然フレーバーを併用することによって、大豆臭のマスキングと肉ようフレーバーの賦与が促進されることを認めた。

これらのフレーバリング法においても、加えたフレーバーの口中での放出速度が問題であり⁸⁸⁾、ミートフレーバーが最初に感じられ、次いで大豆由来の臭味が分離して感じられる場合が多い。これを解決するには、フレーバー成分と食品素材との相互作用について更に詳細な研究が必要であろう。

3. その他の作用

天然調味料は食品へのフレーバー賦与および改良のために用いられるが、食品に対する副次的効果として 2, 3 の知見が得られている。

その一つとして、アミノ酸やペプチドを含む天然調味料が、単独あるいは他の抗酸化剤との併用によって油脂の酸化を防止する作用を示すことが認められている^{89)~91)}。表 13 のようにメチオニンや HVP はアスコルビルパルミテートと併用した場合に、抗酸化力が相乗的に強くなることが認められている⁹²⁾。

また、太田らは HVP⁹³⁾ やアミノ酸が⁹⁴⁾⁹⁵⁾、ジメチルアミンと亜硝酸との反応によって生成する発癌性物質であるジメチルニトロサミンの生成を強く阻害することを認めている。

表 13 アミノ酸および HVP の抗酸化能⁹²⁾

添 加 物	添加量	活 性 (%)	活 性 (%) (アスコルビル パルミテート 100μg と併用)
アスコルビル パルミテート	100 μg	64	64
シ ス テ イ ン	100 μg	0	83
ブ ロ リ ン	100 μg	0	70
HVP	1 mg	20	100
メ チ オ ニ ン	100 μg	60	70

方法 { 基質: 分子蒸留後のサフラワー油エマルジョン、プロオキシゲント: ヘモグロビン、酸素消費量測定法
BHT 100 μg 添加時の抗酸化能に対する%で示した。

お わ り に

漁業においては 200 海里水域の設定、農業においては自給率の低下など、日本には蛋白資源の確保に心血を注がねばならない時代が到来したといえる。このような環境下では未利用の食糧資源を更に高度に利用することが必要であろう。大豆蛋白や魚肉蛋白をアクセプタブルな fabricated food や engineered food に仕上げるためには、天然調味料の役割を無視することは不可能であろう。このような期待に答えるためにも、安全でしかも優れた天然調味料を世に送り出すことが必要であろう。

終りに臨み、御助言を賜りました東京農業大学小原哲二郎教授、御指導を賜りました協和醗酵工業(株)岐阜広年取締役東京研究所長、志賀昭夫土浦工場食品技術開発室長、帝国女子大学山本淳教授、ならびに御支援いただきました協和醗酵工業(株)荒尾修取締役食品開発部長、藤田忠三次長に深謝致します。

文 献

- 1) 矢野信光: ジャパンフードサイエンス, 9, 46 (1970).
- 2) MERORY, J.: Food Flavoring, 2nd ed. Avi. Westport, Connecticut, p. 262 (1968).
- 3) 波田裕夫・本田真樹・下村文博: New Food Industry, 17, 12 (1975).
- 4) 横江有道: 食品と科学, 16, (9), 77 (1974).
- 5) 志賀昭夫・石田賢吾: 食品工業, 16, (20), 37 (1973).
- 6) 大石圭一: New Food Industry, 10, (12), 1 (1968).
- 7) 大石圭一: 日水誌, 35, 232 (1969).
- 8) 鴻巣章二: 日水誌, 37, 763 (1971).
- 9) 鴻巣章二: 食品工誌, 20, 432 (1973).
- 10) 須山三千三: 日水誌, 37, 771 (1971).
- 11) 関 伸夫: 日水誌, 37, 777 (1971).
- 12) 山西 貞・小林彰夫・中山典子・仲宗根洋子: 農化, 40, 311 (1966).
- 13) 金 和子・山西 貞・中谷 陽一・松井 和子: 農

- 化, 45, 328 (1971).
- 14) SASAKI, S. ARAKI, S., KATO, H. and FUJIMAKI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 33, 270 (1969).
- 15) SASAKI, S., ARAI, S., KATO, H. and FUJIMAKI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 33, 1037 (1969).
- 16) 西堀幸吉・岡本清美: 日水誌, 37, 156 (1971).
- 17) 西堀幸吉・奥山清美: 38, 231 (1972).
- 18) GADBOIS, D. F., MENDELSON, J. M. and RONSIVALLI, L. J.: *J. Food Sci.*, 32, 511 (1967).
- 19) WICK, E. L., UNDERRINER, E. and PANERAS, E.: *J. Food Sci.*, 32, 365 (1967).
- 20) 渡辺泰男: 日水誌, 37, 806 (1971).
- 21) 小俣 靖・小杉直輝・伊藤 武: 日水誌, 28, 623 (1962).
- 22) 小俣 靖・江口 祐: 日水誌, 28, 630 (1962).
- 23) 小俣 靖・向井 明・岡田勇三: 日水誌, 28, 747 (1962).
- 24) 常田武彦: 食品開発, 7, (2), 31 (1972).
- 25) 石田賢吾・山本 淳: 未発表
- 26) HORNSTEIN, I. and CROWE, P. F.: *J. Agric. Food Chem.*, 8, 494 (1960).
- 27) DWIVEDI, B. K.: in "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients", Vol. 2 CRC PRESS, Inc., p. 812 (1975).
- 28) MACLEOD, G. and COPPOCK, B. M.: *J. Agric. Food Chem.*, 24, 835 (1976).
- 29) MACLEOD, G. and COPPOCK, B. M.: *J. Agric. Food Chem.*, 25, 113 (1977).
- 30) HERZ, K. O. and CHANH, S. S.: *Adv. Food Res.*, 18, 1 (1970).
- 31) CHANG, S. S. and PETERSON, R. J.: *J. Food Sci.*, 42, 298 (1977).
- 32) BENDER, A. E., WOOD, T. and PALGRAVE, J. A.: *J. Sci., Food Agric.*, 9, 812 (1958).
- 33) WOOD, T.: *J. Sci., Food Agric.*, 12, 61 (1961).
- 34) WASSERMAN, A. E. and GRAY, N.: *J. Food Sci.*, 38, 801 (1965).
- 35) BATZER, O. F., SANTORO, A. T. and LANDMANN, W. A.: *J. Agric. Food Chem.*, 10, 94 (1962).
- 36) MACY, R. L., NAVMANN, H. D., and BAILEY, M. E.: *J. Food Sci.*, 29, 142 (1964).
- 37) MERORY, J.: in "Food Flavoring", 2nd ed. Avi. Westport, Connecticut, p. 262 (1968).
- 38) 越智宏倫・福地輝樹: *New Food Industry*, 11, 24 (1969).
- 39) HORNSTEIN, I.: in "Chemistry and Physiology of Flavors" Avi., Westport, Connecticut, p. 247 (1967).
- 40) WATANABE, K. and SATO, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, 35, 756 (1971).
- 41) HODGE, J. E.: in "Chemistry and Physiology of Flavors" Avi., Westport, Connecticut, p. 465 (1967).
- 42) SCHUTTE, L.: in "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients" Vol. 1 CRC PRESS, Inc., p. 148 (1975).
- 43) 志賀昭夫: 講習会 "最新の風味改善技術", 日刊工業新聞社, p. 3-5 (1975).
- 44) BROODERICK, J. J.: *Food Eng.*, 26, (11), 83 (1954).
- 45) MCKERNAN, W. M.: *Flavour Ind.*, 3, 596 (1972).
- 46) MANNHEIM, C. H. and PASSY, N.: *Process Biochem.*, 10, (5), 3; (6), 15 (1975).
- 47) 石田賢吾・山本 淳: 食品工誌, 22, 170 (1975).
- 48) 延原昭男: 農化, 41, 546 (1967).
- 49) 堀 信一・加藤二郎・日野哲雄・溝口直正: 農化, 31, 19 (1957).
- 50) 日野哲雄・角田俊直・土屋卓児: 農化, 36, 82 (1957).
- 51) MANLEY, C. H. and FAGERSON, I. S.: *J. Food Sci.*, 35, 286 (1970).
- 52) MANLEY, C. H. and FAGERSON, I. S.: *Flavour Ind.*, 2, 686 (1971).
- 53) MANLEY, C. H. and FAGERSON, I. S.: *J. Agric. Food Chem.*, 18, 340 (1970).
- 54) DAWES, I. W. and EDWARD, R. A.: *Chem. and Ind.*, 2203 (1966).
- 55) 石田賢吾・山本 淳: 未発表
- 56) KIRIMURA, J., SHIMIZU, A., KIMIZUKA, A., NINOMIYA, T. and KATSUYA, N.: *J. Agric. Food Chem.*, 17, 689 (1969).
- 57) 市川和宏・山本武彦・福本寿一郎: 農化, 33, 1044 (1959).
- 58) MATOBA, T. and HATA, T.: *Agric. Biol. Chem.*, 36, 1423 (1972).
- 59) ARAKI, S., YAMASHITA, M., KATO, H. and FUJIMAKI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 35, 729 (1970).
- 60) NEY, K. H.: *Z. Lebensmittel-Untersuch.*, 147, 64 (1971).
- 61) TANFORD, C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4240 (1962).
- 62) 石田賢吾・山本 淳: 食品工誌, 23, 524 (1976).
- 63) 石田賢吾・山本 淳: 食品工誌, 24, 171 (1977).
- 64) ARAI, S., NOGUCHI, M., KUROSAWA, S., KATO, H. and FUJIMAKI, M.: *J. Food Sci.*, 35, 392 (1970).
- 65) 中台忠信・那須野精一・井口信義: 調味科学, 19, (4), 27 (1972).
- 66) 那須野精一: 調味科学, 21 (7), 2 (1974).
- 67) ARAKI, S., YAMASHITA, M. and FUJIMAKI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 36, 1253 (1972).
- 68) ARAI, S., YAMASHITA, M., NOGUCHI, M. and FUJIMAKI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 37, 151 (1973).
- 69) FUJIMAKI, M., ARAKI, S., YAMASHITA, M., KATO, H. and NOGUCHI, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 37, 2891 (1973).

- 70) NOGUCHI, M., YAMASHITA, M., ARAI, S. and FUJIMAKI, M.: *J. Food Sci.*, **40**, 367 (1975).
- 71) 石田賢吾・山本 淳: 日本農芸化学会関東支部大会 (昭和51年度) 講演要旨 p. 16.
- 72) 藤巻正生: 調理科学, **9**, 60 (1976).
- 73) LIEN, Y.C. and NAWAR, W.W.: *J. Food Sci.*, **39**, 917 (1974).
- 74) 横塚 保・斎藤 伸生・奥原 章・田中 輝男: 農化, **43**, 165 (1969).
- 75) 田中 輝男・斎藤 伸生・奥原 章・横塚 保: 農化, **43**, 111 (1969).
- 76) BLAKE, A.: *Food Manufacture*, (1), 35 (1975).
- 77) SMITH, K.H.: *Flavour Ind.*, **5**, 36 (1974).
- 78) FISCHETTI, F.: *Food Product Develop.*, **9**, 64 (1975).
- 79) 山本 淳・木暮正祐: 食品工誌, **16**, 414 (1969).
- 80) WILKENS, W.F. and LIN, F.M.: *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 333 (1970).
- 81) GREVELL, E.H.M.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **51**, 98A (1974).
- 82) OVIST, I.H. and VON SYDOW, E.C.F.: *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 1077 (1974).
- 83) BEYELER, M. and SOLMS, J.: *Lebensm-Wiss. u. Technol.*, **7**, 217 (1974).
- 84) HREMLI, H.A.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **51**, 45A (1974).
- 85) ARAI, S., SUZUKI, H., FUJIMAKI, M. and SAKURAI, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 364 (1966).
- 36) SESSA, D.J., WARNER, K. and RACKIS, J.J.: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 16 (1976).
- 87) GOOSSENS, A.: *Food Eng.*, **46**, (10), 59 (1974).
- 88) PAGINGTON, J.S. and LUCAS, T.: *Flavours*, (Sept-Oct), 278 (1975).
- 89) BISHOV, S.J. and HENICK, A.S.: *J. Food Sci.*, **37**, 873 (1972).
- 90) 湯木悦二・石川行弘・吉和哲朗: 油化学, **23**, 497 (1974).
- 91) BISHOV, S.J. and HENICK, A.S.: *J. Food Sci.*, **40**, 345 (1975).
- 92) CORT, W.M.: *Food Technol.*, **28**, (10), 60 (1974).
- 93) OHTA, S. and YAMAMOTO, A.: Xth International Congress of Nutrition, Kyoto, Abstracts, p. 343 (1975).
- 95) 太田恵教・山本 淳: 日本農芸化学大会 (昭和52年度) 講演要旨集, p. 446.