かつお節粉碎保存後の硫化水素の減少メカニズム[†]

川口宏和*・石黒恭佑*・若林秀彦*・上田要一*

The Mechanism of Decrease of Hydrogen Sulfide in Crushed Dried Bonito during Storage

Hirokazu KAWAGUCHI*, Kyouosuke ISHIGURO*, Hidehiko WAKABAYASHI*
and Yoichi UEDA**Seasoning Research & Development Department, Ajinomoto CO., INC., 1-1,
Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210-8681

Flavor of dried bonito was deteriorated and savory odors decreased gradually during storage when dried bonito was once crushed. In our previous studies it was proved that the decrease of volatile sulfur compounds caused the deterioration of flavor in crushed dried bonito during storage. Moreover, the addition of hydrogen sulfide produced the fresh odor of crushed dried bonito. These results suggested the sulfur compounds were the key flavor components. In this paper the reason of decrease of sulfur compounds in crushed dried bonito was examined.

Volatile sulfur compounds were analyzed by GC-FPD. The amounts of volatile sulfur compounds decreased during storage of crushed dried bonito. Among the sulfur compounds, hydrogen sulfide decreased most rapidly.

Dried bonito was fractionated to ether-extracted fraction, water-soluble fraction, and residue. We examined reactivity of these fractions with hydrogen sulfide. The water-soluble fraction allowed to decrease markedly in the amount of hydrogen sulfide. When the aqueous solution of the water-soluble fraction and hydrogen sulfide was kept in the closed vessel for a few days, hydrogen sulfide disappeared and formed the pale precipitate of sulfur. It was suggested that hydrogen sulfide could be oxidized to sulfur powder by ferric ion and histidine in dried bonito. This reaction was probably catalyzed by the complex of Fe^{3+} and histidine. (Received Aug. 20, 2001 ; Accepted Nov. 1, 2001)

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が、このように広く用いられている大きな理由の一つとして、かつお節独特の好ましい香りがあると思われる。かつお節は煮熟、焙乾、微付け工程を経て出来上がるが、かつお節香が形成される上では焙乾工程が非常に重要と言われている¹⁾²⁾。著者らは³⁾⁴⁾、焙乾工程における香気成分と香りの変化の関係を検討し、ピラジン類およびフェノール類がかつお節香の主要な寄与成分であることを既に明らかにした。

一方、かつお節は粉碎した後では香りが急速に劣化することが知られている。そして、その主要原因として、

不飽和脂肪酸の酸化分解によるカルボニル化合物の増加や揮散による揮発性含硫成分の減少が推定されている⁵⁾。

硫化水素などの揮発性含硫成分はいずれも閾値が低く、広範な食品中の香気成分として重要であり、生鮮魚介類およびその加工品についても古くより多数の研究が成されている。その代表的なものとして徳永らの詳細な総説^{6)~8)}がある。しかし、かつお節中の硫化水素の挙動についてはほとんど検討されていない。

そこで、本研究では硫化水素の定量に適したスタティックヘッドスペース法を用いて、かつお節中の硫化

[†] かつお節香の形成および劣化に寄与度の高い成分変化のメカニズムの研究 (第3報) (前報, 文献4)

* 味の素株式会社調味料研究開発部 (〒210-8681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1)

水素量を測定し、粉碎後の量的変化を把握した。また、その際に硫化水素が減少するメカニズムについても考察を行ったので報告する。

実 験 方 法

1. 試料かつお節

体重 2.5~3.5 kg の同一ロットの冷凍カツオを原料に、通風式焙乾方法で製造されたかつお節を用いた。焙乾は焙乾庫内温度 80~85℃において、1, 2 番火は各 8 時間、3~8 番火は各 4 時間の条件で行った。なお、焙乾は各番火を 1 日 1 回の頻度で行った。背肉部側と腹肉部側各同本数を電動かつお節削り機（プロオカカ愛工業製）により削った後、クッキングミキサー（MX-915C ナショナル製）で粉碎した。粉碎したものを十分に混合し、分析、分画、保存試験など以降の操作に供した。

2. 試薬

硫化水素（液化硫化水素ボンベ）は高千穂化学工業より、メタンチオール（30% メタノール溶液）はナカライテスクより、ジメチルサルファイド（DMS）および二硫化炭素は東京化成工業より入手した。無水塩化鉄（Ⅲ）、乳酸（90% 水溶液）、コハク酸（試薬特級）、プロピオン酸（試薬特級）は和光純薬工業より入手した。また、各種アミノ酸類は味の素（株）製を用いた。

3. 保存用サンプルの調製

(1) かつお節粉末の保存

粉碎直後のかつお節粉末 20.0 g を内寸約 9.5×13.5 cm のアルミ箔パウチに入れ、ヒートシールした。パウチ表面に貼付した約 1 cm×1 cm のゴムセパタムを介して、ガスタイトシリンジで内部空気を抜き取った後、再び 50 ml の空気または窒素を注入した。このようにして、かつお節粉末に対する内部の気体量を一定したものを保存用サンプルとした。これを電気恒温オーブンに入れて、25℃でインキュベートした。

(2) かつお節粉末の成分分画

Fig. 1 に示したようにかつお節の成分分画を行った。

かつお節粉末 20.0 g に 100 ml のジエチルエーテルを加え、ソックスレー法にて 4 時間還流抽出した。ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下、抽出液よりジエチルエーテルを留去した後、窒素ガスをパージして乾燥した。この操作を 6 回繰り返して、合計 120.0 g のかつお節より半固体状のエーテル抽出画分 7.1 g を得た。その残渣に水 400 ml を加え、60℃にて 30 分間かく拌し、抽出を行った。抽出液をろ別し、凍結乾燥して、水抽出画分 20.9 g を得た。次に、その水抽出残渣を真空乾燥して 80.5 g の抽出残渣画分を得た。

また、さらに水抽出画分 10.0 g を 200 ml の水に溶解し、ダイアフローセル 402 型限外ろ過装置（アミコン・ファーマー・リミテッド社製）により、分子量 3000 カットで分子量分画を行った。ろ液と残渣をそれぞれ凍結乾燥し、分子量 3000 以下の低分子画分 7.9 g および分子量 3000 以上の高分子画分 2.0 g を得た。

(3) 各画分への硫化水素の添加

上記の方法で得られた各画分に硫化水素を加えて、保存試験を以下の方法で行った。エーテル抽出画分 0.30 g をセルロースパウダー（ADVANTEC TOYO 製）4.7 g に分散させたもの、水抽出画分 1.0 g を同じくセルロースパウダー 4.0 g に分散させたもの、および抽出残渣画分 5.0 g をそれぞれアルミ箔パウチに入れ、ヒートシールした。また、コントロール品としてセルロースパウダー 5.0 g だけを包装したのも同様に調製した。ついで、セパタムを介してガスタイトシリンジで内部空気を抜き取った後、それぞれ空気あるいは窒素 50 ml と硫化水素 0.5 ml を注入し、25℃で保存した。

一方で、水抽出画分 0.50 g を 22 ml 容ガラス瓶に採り、水 5.0 ml を加えて完全に溶解させた。ゴムセパタムで密閉後、硫化水素を 2.0 ml 注入し、十分に振とうし、

Fig. 1 Preparation method of fractions extracted from crushed dried bonito

それを25℃で保存した。

また、水抽出画分をさらに分画して得られた低分子画分0.50 gおよび高分子画分0.08 gを、それぞれ22 ml容ガラス瓶に採り、5 mlの水に溶解した。ゴムセプタムで密閉後、硫化水素を2.0 ml注入し、十分に振とうした後、それらを25℃で保存した。

(4) 塩化鉄(Ⅲ)、各種アミノ酸および各種有機酸の混合溶液の調製

アミノ酸混合溶液、有機酸混合溶液および塩化第二鉄溶液を混合し、かつお節の水抽出低分子画分のモデルとした。アミノ酸混合溶液は福家ら⁹⁾の成分分析結果に基づき、水200 mlにグリシン26 mg、L-アラニン50 mg、L-バリン16 mg、L-ロイシン25 mg、L-イソロイシン8 mg、L-セリン12 mg、L-スレオニン11 mg、L-アスパラギン酸2 mg、L-グルタミン酸23 mg、L-リジン29 mg、L-アルギニン5 mg、L-メチオニン17 mg、L-フェールアラニン15 mg、L-チロシン20 mg、L-トリプトファン4 mg、L-ヒスチジン1992 mg、L-プロリン5 mg、タウリン32 mg、オルニチン5 mgを溶解し、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液でpHを5.8に調整した。有機酸混合溶液も同じく福家らの結果に基づき、200 mlの水に乳酸3415 mg、コハク酸96 mg、プロピオン酸3 mgを溶解し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを5.8に調整した。塩化第二鉄溶液は無水塩化第二鉄16.2 mgを水に溶解して100 mlとした(1.0 mM)。

(5) 各種混合溶液への硫化水素の添加

前述のように調製したアミノ酸混合溶液2.5 ml、有機酸混合溶液2.5 mlおよび塩化第二鉄溶液100 μ lをそれぞれ単独で、あるいは各成分を組み合わせ22 ml容ガラス瓶に採り、水を加えて全量を5 mlとした。続いて、ゴムセプタムで密閉し、さらに硫化水素2.0 mlを注入し、十分に振とうした後、25℃で保存した。また、粉末系での保存試験は以下のように行った。塩化第二鉄溶液1.2 ml、アミノ酸混合溶液20 mlおよび水100 mlを混合し、さらにセルロースパウダー10.0 gを加えてよく混合した後、凍結乾燥した。得られた粉末から5.0 gをアルミ箔パウチに採り、ヒートシールした。セプタム部分より、ガスタイトシリンジで内部空気を抜き取った後、硫化水素2.0 mlと空気50 mlを注入して25℃で保存した。

また、1.0 mM 塩化第二鉄溶液480 μ lと個々のアミノ酸80 mgに水を加えて溶解し、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液でpHを5.8に調整し、全量を40 mlとした。そのうち5 mlを22 ml容ガラス瓶に採り、ゴムセプタムで密閉後に硫化水素2.0 mlを注入し、十分に振とうしてか

ら、25℃で保存した。

4. 成分分析

(1) かつお節粉末中の揮発性含硫成分の分析

かつお節粉末保存サンプルよりガスタイトシリンジでヘッドスペースガスを採取し、GC分析した。分析条件を以下に示す。

GC部分としては、Hewlett-Packard社製HP 5890 seriesを用いた。カラムにはJ & W社製GS-Q(内径0.53 mm、長さ30 m)を用い、キャリアガスにはHeを使用した。カラムヘッド圧を5 psiとし、注入口温度を200℃、検出器温度を220℃に設定した。オープン温度を50℃で10分間保持した後、5℃/min.で昇温し、200℃で10分間保持した。検出器にはFlame Photometric Detector (FPD)を用い、硫黄検出モード(393 nm)により測定した。試料中よりガスタイトシリンジでヘッドスペースガスを1.0 ml採取し、全量、スプリットレスモードでGCに注入した。各成分の残存率は保存後の硫化水素ピーク面積の平方根を保存開始直後の硫化水素ピーク面積の平方根で除して100倍して表記した。

(2) 調製サンプル中の硫化水素の分析

保存サンプルよりガスタイトシリンジでヘッドスペースガスを採取し、GC分析した。オープン温度を50℃で5分間保持した後、50℃/min.で昇温し、150℃で5分間保持した。試料中よりガスタイトシリンジでヘッドスペースガスを5~25 μ l採取し、スプリット比19:1でGCに注入した。その他の分析条件は(1)と同じとした。

(3) 鉄分の定量

節粉、水抽出画分および抽出残渣をそれぞれ1.0 gずつつづばにとり、500℃で灰化を行い、原子吸光光度計(セイコー電子工業SAS760)にて鉄含有量の測定を行った。

(4) 水溶液中の総硫黄の定量

水抽出画分0.50 gを水5.0 mlに溶かした溶液と硫化水素2.0 mlをバイアルビン中で一週間反応させた後、内容物を回収し、遠心分離により上澄み液と沈殿に分離した。上澄み液1.0 mlをろつばにとり、硝酸マグネシウム-硝酸溶液を加えて加熱した。乾固後、500℃で灰化を行い、イオンクロマトグラフィーで SO_4^{2-} を測定することにより総硫黄量を求めた。分析条件を以下に示す。装置には東ソー社製イオンクロマトグラフィーシステムを用い、カラムにはTSK gel IC-Anion-P(4.6 mm $\times$ 50 mm)、溶離液にはTSK eluent IC-Anion-A(流速1.2 ml/min.)を用いて分析した。検出は電気伝導度検出器を用いて行った。

(5) 沈殿物の元素分析

かつお節水抽出画分に硫化水素を添加した際に生成した沈殿物を真空乾燥後, CHNS/O アナライザー (パーキンエルマー社製) により元素分析した。

実験結果および考察

1. 粉碎後の含硫化合物の変化

粉碎したかつお節を, ただちにアルミ箔パウチに密封し, 25℃で保存してヘッドスペース中の低沸点含硫化合物の変化を調べた。その際, 前報⁴⁾で行った Tenax 樹脂で捕集する purge and trap 法は, 硫化水素などの低沸点成分には不向きなため, 今回はヘッドスペースガスを GC へ直接導入するスタティックヘッドスペース法を用いた。検出器には含硫化合物を特異的に検出できる flame photometric detector (FPD) を用いた。なお, 各成分の同定は標準物質の GC 保持時間との比較により行った。

実験結果を Fig. 2 に示した。メタンチオール, ジメチルサルファイドも減少傾向を示したが, 最も高い減少率を示したのは硫化水素であった。

なお, 窒素を充填して保存した場合は, 空気を充填して保存した場合より, 硫化水素などの減少速度が緩やかであった。本結果から, これらの成分の減少には酸化が関係していることが示唆された。

2. 硫化水素の減少と共存成分の影響

かつお節粉末と同じように, 密閉保存系で硫化水素が減少することが, のり⁸⁾や牛肉の缶詰¹⁰⁾で確認されているが, それらの研究においては, 硫化水素の減少原因は明らかにされていない。そこで, かつお節香の主要な寄与成分である硫化水素の減少メカニズムについて検討した。

かつお節を実験方法に記載した方法で成分分離し, エーテル抽出画分, 水抽出画分および抽出残渣画分を得た。エーテル抽出画分, 水抽出画分については組成比に応じてセルロースパウダーに分散させた。このようにして得たエーテル抽出画分, 水抽出画分および抽出残渣画分の粉末にそれぞれ硫化水素を加えて保存し, 硫化水素の挙動を調べた。結果を Fig. 3 に示した。エーテル抽出画分では硫化水素はほとんど減少しないのに対し, 水抽出画分では急速に減少し, やがて消失した。また, 抽出残渣画分においても硫化水素は減少傾向を示したが, 水抽出画分より減少速度は緩やかであった。このように, 水抽出画分と共存する時に減少することから, 水抽出画分に硫化水素の減少を促進する成分が存在することが

Fig. 2 Changes in the amount of volatile sulfur compounds in crushed dried bonito during storage

● H₂S ■ COS ▲ Methanethiol
□ CS₂ ○ DNS

Fig. 3 Changes in the amounts of hydrogen sulfide which was added to the various fractions of crushed dried bonito

■ control
□ water-soluble fraction (air)
△ residue (after water extraction)
○ ether extracted fraction
● water-soluble fraction (N₂)

示唆された。水抽出画分を窒素下で保存した場合は, 空気下で保存した場合より, 減少速度が緩やかになった。この結果から, 硫化水素の減少には酸素が寄与している

と推定された。

3. 硫化水素の減少原因

まず、硫化水素がどのような物質に変化したかについて検討した。新たに増加した成分が、GC 分析により確認できなかったことから、硫化水素は不揮発性成分に変化したと予想された。変化した成分を追跡し易くするため、まず、水溶液系で実験を行った。水抽出画分の水溶液に硫化水素を添加して、25℃で密封保存した。1日後に白色の沈殿が生成し、2日後にはヘッドスペース中に硫化水素が検出できなかった。また、液体部分は徐々に褐色に着色した。水に硫化水素を溶解させたもの（コントロール品）では白色の沈殿は生成せず、ヘッドスペース中の硫化水素の減少も無かった。また、溶液の着色も認められなかった。次に、硫化水素がどのような物質に変化したかを調べるため、まず、保存後のサンプルを遠心分離により、沈殿と上澄み液に分離した。沈殿の乾燥重量は1.32 mgであった。また、元素分析の結果、Cが6.42%、Hが3.91%、Nが0.56%、Sが86.52%の組成であることが明らかとなった。この結果より、沈殿の主成分は単体硫黄であるとみなされた。イオンクロマトグラフィーより溶液中の総硫黄量を測定したところ、硫化水素添加前が2.03 mg、添加後が2.30 mgであり、水抽出画分にもともと含まれる量より0.27 mg増加していた。沈殿の重量と合わせると1.59 mgであるが、添加した硫化水素は硫黄換算で約2.8 mgとなるため、回収率は約57%であった。回収率が低かった要因として、保存中のガスのリークや開封時に気相部分に残存するガスが揮散したことなどが考えられた。

このように、かつお節の水抽出画分と共存することにより、硫化水素は酸化されて単体硫黄になることが明らかになった。この酸化反応は水溶液系のみならず、かつお節粉末を保存する場合にも起きている可能性があると推定された。

4. 硫化水素の酸化促進成分

硫化水素の酸化を鉄錯体が触媒するということが、いくつか報告されているが^{11)~14)}、その中でヘモグロビンが硫化水素の酸化を触媒しているということが報告されている¹⁴⁾。かつお節の水抽出画分中にも存在し得る成分であることから、水抽出画分を限外ろ過によって分子量3000以上（高分子画分）と3000以下（低分子画分）に分別し、どちらの画分に酸化促進作用があるかを調べた。その結果、低分子画分の方に活性が認められたことから、水抽出画分中の促進成分はヘモグロビン、ミオグロビンなどの高分子成分ではなく、比較的low molecular weightの成分であることがわかった。水抽出画分に含まれる低分子成分の主成分はアミノ酸と有機酸であると考えられた。また、前記の報告^{11)~14)}などから、鉄イオンは酸化促進に関与していると推定されたので、原子吸光度計により、鉄イオンの量を測定した。その結果、かつお節粉末に68.9 ppm、水抽出画分に30.2 ppm、抽出残渣に78.8 ppm含まれていることがわかった。

次にそれら鉄イオン、アミノ酸類、有機酸類を混合したモデル溶液に硫化水素を溶解して硫化水素の挙動をみた。結果をTable 1に示した。アミノ酸混合溶液単独でわずかに減少を示した以外は、単独成分では硫化水素の減少は認められなかった。一方、アミノ酸混合物と塩化第二鉄が共存する場合、硫化水素が速やかに減少し、消失した。有機酸混合溶液の共存による効果は認められなかった。硫化水素の変化には無関係であると考えられた。

次に、硫化水素の減少反応が溶液系だけでなく、かつお節粉末の保存時のような粉末系でも起きるかを検討した。すなわち、塩化第二鉄溶液とアミノ酸混合物溶液をセルロースパウダーに含ませ、凍結乾燥したものをアルミ箔パウチに入れてヒートシールした後、ゴムセプタムを介して硫化水素2 mlと空気50 mlを注入し、室温で

Table 1 Generation of precipitate and decrease of H₂S in the various solutions prepared from FeCl₃, mixture of amino acids, and mixture of organic acids

No.	1.0 mM FeCl ₃ (ml)	Mixture of amino acids (ml)	Mixture of organic acids (ml)	Generation of precipitate	Decrease of H ₂ S
1	0.1			—	—
2		2.5		+	+
3	0.1	2.5		++	++
4	0.1		2.5	—	—
5	0.1	2.5	2.5	++	++

+ recognized ++ remarkably recognized — not recognized

保存した。その結果、4 時間後にはヘッドスペース中の硫化水素は消失していた。一方、塩化第二鉄溶液とアミノ酸混合溶液の代わりに水を添加したもの（コントロール品）では、硫化水素は 90% 以上残存していた。このように、硫化水素が酸化されて単体硫黄となる反応は溶液中だけでなく、粉末の場合でも同様に起きたことから、かつお節粉末の保存の際にも起きていると考えられた。

塩化第二鉄とアミノ酸混合物が共存すると触媒活性を示すことが明らかになったので、次にどのアミノ酸に活性があるかを調べた。Table 2 に各種アミノ酸と塩化第二鉄を共存させた場合の結果を示した。調べたアミノ酸の中でヒスチジンのみに活性が認められた。また、このヒスチジン添加の場合だけが、かつお節水抽出画分の場合と同じく、保存中に溶液が褐色に着色した。

以上の結果から、ヒスチジンと鉄イオンが共存することによって、硫化水素の酸化が促進されることが明らかになった。さらに、両者が共存することによって鉄-ヒスチジン錯体を形成し、その錯体が硫化水素の酸化を触媒していると推定された。

MOHAN と REDDY は¹⁵⁾、ヒスチジンのイミダゾール環

の窒素原子が Fe^{3+} に配位して錯体を形成することを吸収スペクトルの変化により推定している。また、ASTANINA らは¹⁶⁾、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} とヒスチジンおよびシステインの混合配位子錯体を発見し、この錯体の生成により電荷の授受が容易になり、システインの酸化反応が促進されることを報告している。かつお節中にはきわめて多量の遊離ヒスチジンと微量の鉄イオンが含まれていることから⁹⁾、同様に鉄-ヒスチジン錯体を形成し、硫化水素の酸化を触媒していると推定された。

また、アミノ酸の中でヒスチジンだけがそのような機能を有する理由については以下のように推定された。アミノ酸の場合、アミノ基の窒素原子が鉄イオンに配位するためには孤立電子対が必要である。すなわち、窒素原子がイオン化していない状態でなければならない。ところが、アミノ酸のアミノ基の pK_a 値は常温では全て 9 以上であり、中性付近の水溶液ではほとんどがイオン化している。唯一、ヒスチジンのイミダゾール環の窒素原子は pK_a 値がおおよそ 6 であり、中性付近の水溶液でもほぼ半数はイオン化していないため、鉄イオンに配位し得ると考えられた。実際にかつお節の pH は 6 付近であ

Table 2 The reactivities of amino acids with H_2S under various pH conditions

No.	Amino acid	pH		Generation of precipitate	Decrease of H_2S	Browning of solution
		Before adjustment	After adjustment			
1	Gly	5.4		—	—	—
2	L-Ala	5.4		—	—	—
3	L-Asp	3.1		—	—	—
4	L-Glu	3.7		—	—	—
5	L-His	7.7		+	+	+
6	L-Arg·HCl	5.4		—	—	—
7	L-Lys·HCl	5.3		—	—	—
8	Tau	5.1		—	—	—
9	Gly	5.4	5.8	—	—	—
10	L-Ala	5.4	5.8	—	—	—
11	L-Asp	3.1	5.8	—	—	—
12	L-Glu	3.7	5.8	—	—	—
13	L-His	7.7	5.8	+	+	+
14	L-Arg·HCl	5.4	5.8	—	—	—
15	L-Lys·HCl	5.3	5.8	—	—	—
16	Tau	5.1	5.8	—	—	—

+ recognized — not recognized

480 μl of 1.0 mM FeCl_3 and 80 mg of each amino acid were dissolved in 40 ml of distilled water. 5 ml of this solution and 2 ml of H_2S were mixed in the closed vessel and stored at 25°C.

pH values of the solution 1~8 were not adjusted.

pH values of the solution 9~16 were adjusted at 5.8.

Fig. 4 A presumed mechanism of oxidation of H_2S in crushed dried bonito

り、ヒスチジンのイミダゾール環は一部が鉄イオンに配位している可能性がある。

これらの結果から、粉碎したかつお節を含気密閉保存した際の硫化水素減少の推定機構を Fig. 4 に示した。

硫化水素は様々な食品の重要な香気成分であると考えられるが、その消失および硫黄への酸化について詳細に検討した例はなく、本結果は新知見と考えられる。また、かつお節中に存在する揮発性含硫成分の中で硫化水素の減少が最も著しかったのは、非常に強い還元力を持ち、反応性が最も高いためと考えられた。

本研究を発表するにあたり、懇切なる御指導をいただいた京都大学坂口守彦教授に深く感謝いたします。

要 約

かつお節粉末のヘッドスペース中に存在する含硫成分のうち、保存中に最も減少の大きかった硫化水素の減少メカニズムについて検討したところ、以下のことが明らかになった。

(1) 硫化水素は酸化されて単体硫黄となるため、その含量は減少し、やがて消失する。

(2) かつお節の水溶性低分子成分中に硫化水素の酸化

を促進する成分が存在した。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。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。

文 献

- 1) 西堀幸吉・岡本清美：日水誌, **37**, 610 (1971).
- 2) 鈴木敏博・本杉正義：食科工, **43**, 29 (1996).
- 3) 石黒恭佑・川口宏和ら：食科工, **48**, 570 (2001).
- 4) 川口宏和・石黒恭佑ら：食科工, **48**, 899 (2001).
- 5) SAKAKIBARA, H., YANAI, T., YAJIMA, I. and HAYASHI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 2731 (1988).
- 6) 徳永俊夫：魚臭・畜肉臭～においの化学とマスキング～, 太田静行編, (恒星社厚生閣), p. 29 (1981).
- 7) 飯田 遙：水産物のにおい, 水産学シリーズ 74, 小泉千秋編, (恒星社厚生閣), p. 42 (1989).
- 8) 野田宏行：水産物のにおい, 水産学シリーズ 74, 小泉千秋編 (恒星社厚生閣), p. 83 (1989).
- 9) 福家眞也・渡辺勝子・酒井久視・鴻巣章二：日食工誌, **36**, 67 (1989).
- 10) PERSSON, T. and von SYDOW, E.: *J. Food Sci.*, **39**, 406 (1974).
- 11) HARDISON, L.C. and RAMSHAW, D.E.: *Hydrocarbon Processing*, **71**, 89 (1992).
- 12) CIAHOTNY, K., PICK, P. and J. SIMANEK, J.: *Erdoel Kohr Erdgas Petrochem*, **43**, 397 (1990).
- 13) NEUMANN, D.W. and LYNN, S.: *AIChE Journal*, **30**, 62 (1984).
- 14) BECK, J.F., BRADURY, C.M., CONNORS, A.J. and DONINI, J.C.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **42**, 805 (1981).
- 15) REDDY, I.M. and MAHONEY, A.W.: *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1436 (1995).
- 16) ASTANINA, A.N.: *Zh. Neorg. Khim.*, **34**, 372 (1989).

(平成 13 年 8 月 20 日受付, 平成 13 年 11 月 1 日受理)