

57

助成番号 0157

食品加工における海洋深層水および深層水塩が食品の品質に 及ぼす影響 (2)

沢村正義

高知大学農学部生物資源科学科

室戸海洋深層水(以下、深層水)は、近年、種々の食品の製造・加工へ利用され、品質改善や嗜好性向上が期待されている。最近、深層水および深層水塩に関して、これまで不明であった新しい食品化学的知見が徐々に明らかにならつつある^{1,2)}。本研究においては、フレーバー、特にストレッカー分解反応から生じる加熱香氣に関して、その分析法の開発並びに加熱香氣成分を化学量論的に追究し、深層水の特性解明を目的として実験を行った。

水媒体試料として、深層水、表層水、深層水の脱塩水、食塩水、超純水を使用した。まず加熱香氣成分の定量分析法の設定を試みた。アミノ酸-糖の加熱反応液の密閉バイアル中のヘッドスペースガス(HSG)分析を行うために、固相マイクロ抽出(Solid phase microextraction: SPME)法を導入した。正確な定量分析のために必要な抽出・分析条件を詳細に検討した。その結果次の分析条件で行うこととした。抽出ファイバー:膜厚 75 μm の Carboxen-Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)、プレインキュベーション: 40°C, 10分、インキュベーション: 40°C, 30分、内標準: 1-hexanol。また、分析はGCおよびGC-MSで行った。定量分析は3回以上繰り返し統計処理を行った。加熱香氣試料は、Gly, Ala, Ser, Met, Valの各アミノ酸とグルコースを深層水と同一のpH(7.8)に調整した各水媒体で溶解し、100°Cで10または15時間加熱し調製した。

加熱香氣成分として pyrazine, 2,3-butandione, 1-hydroxy-2-propanone が各試料に共通して生成された。その他、1-hydroxy-2-propanone, acetic acid, 2-furancarboxaldehyde (furfural), acetaldehyde, 2-methyl propanal, methional, dimethyl disulfide などの化合物も検出された。5種類の加熱香氣試料において、全体的に深層水媒体試料には他の水媒体に比べて揮発性化合物の生成量が多いことが明らかとなった。Ala 反応系では、特に acetaldehyde の相対面積比は深層水媒体試料が他の水媒体試料に比べて1.1~1.7倍であった。Gly 反応系は 2,3-butandione の定量値が深層水試料で他の水媒体試料に比べて1.1~1.8倍で、Met 反応系では、含硫化合物である methantiol, dimethyl disulfide および methional がそれぞれ、1.6~3.8倍、1.6~8.2倍そして1.6~3.0倍、Val 反応系では 2-methyl propanol が 1.6~2.9倍と多く生成された。

以上の結果から、深層水媒体下でストレッカー分解反応が促進されることが示された。

文献:

1) 久武陸夫他: 日本醸造協会誌, 95, 478 (2000). 2) 沢村正義他: 日本海水学会誌, 56, 32 (2002).

21

助成番号 0157

食品加工における海洋深層水および深層水塩が食品の品質に及ぼす影響(2)

沢村正義 (高知大学農学部生物資源科学科)

1. 研究目的

近年、室戸海洋深層水(以下、深層水)は、食品の製造・加工へ盛んに利用されており、豆腐、かまぼこ、日本酒、漬物、ゼリー類など種々の食品が既に市販され、品質改善や嗜好性の向上が期待されている。最近、食品における深層水の効果に関する研究は少しずつ進められ、新しい知見が徐々に明らかにされつつある^{1,3)}。著者は、平成12年度貴研究助成により、深層水および深層水塩に関して新しい食品化学的知見を得ている。例えば、寒天レオロジーに関する研究では、深層水使用ゲルは他の表層水や食塩水ゲルに比べてゲル強度が高くなることを明らかにした²⁾。今年度は食品フレーバー、とりわけストレッカー分解反応から生じる加熱香氣に関して、その分析法の開発ならびに加熱香氣成分組成を追究し、深層水の特性解明を試みた。

2. 研究方法

2.1 試料水媒体

水試料媒体は深層水、表層水、脱塩深層水、食塩水および超純水とした³⁾。深層水、表層水および脱塩水は高知県室戸海洋深層水研究所から入手した。

2.2 固相マイクロ抽出法による分析条件の検討

2.2.1 抽出ファイバー

固相マイクロ抽出(Solid phase microextraction: SPME)実験で検討した抽出ファイバー(膜厚75 μm, SUPELCO, USA)は次の通りである。Carbowax[®]/Divinyl benzene (CW/DVB), Polydimethylsiloxane/Divinyl benzene (PDMS/DVB), Polydimethylsiloxane (PDMS), Polyacrylate (PA), Carboxen[™]/ Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)。

2.2.2 プレインキュベーション時間の検討

モデルとして超純水のグリシンとグルコースを使用した。バイアルキャップの代わりに、温度計を貫通したコルク栓を用いた。試料液を100℃、1時間加熱後、直ちに40℃のウォーターバスでインキュベートした。13分間にわたって20秒ごとにバイアル内の温度をモニターした。

2.2.3 インキュベーション時間の検討

アミノ酸-糖系の揮発性加熱香氣成分であるfurfural, furan, pyrazineの抽出量を経時的に測定した。内標準として1-hexanolを用いた。これら各0.05%溶液10 μlを超純水2

ml が入った 5 ml 容バイアルに入れセプタム付きキャップで密封し, 40°C で 10 分間プレインキュベーションを行った. その後, SPME により 15, 30, 45 および 60 分間それぞれヘッドスペースガス (HSG) 抽出を行い, GC 分析を行った.

2.3 ストレッカー分解に基づく加熱香气成分の分析

超純水, 表層水, 脱塩水, 食塩水は 0.1 N 塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて深層水と同じ pH 7.8 に調整した. 各被検水媒体でそれぞれ 0.5 M アミノ酸 (グリシン, アラニン, セリン) または 0.2 M アミノ酸 (メチオニン, バリン) とグルコースの混合反応液を調製した. 各試料液 2 ml を 5 ml 容褐色バイアルに入れ, セプタム付きキャップで密封した. ブロックヒーターにより 10-15 時間, 100°C で加熱した. SPME 法により CAR/PDMS ファイバーを用いてヘッドスペースガス中の加熱香气成分を 40°C, 30 分で抽出した. 加熱香气の分析には GC および GC-MS を使用した.

2.4 GC および GC-MS 分析条件

GC は Shimadzu GC-17A (FID 付き) を用い, カラム温度 60°C (1°C/min) ~85°C (3°C/min) ~200°C とした. GC-MS は Shimadzu QP-5000 を使用した. 分析カラムはいずれも DB-Wax (0.25 mm i. d. x 60 m, 0.25 μm) とした. 定量分析は 3 回以上繰り返し, 結果を統計処理した.

3. 研究結果および考察

3.1 加熱香气成分分析法の設定

まず, 加熱香气成分の正確な定量分析法の確立が本研究において重要である. 従来, 揮発性成分の抽出法として, 溶媒抽出法, 水蒸気蒸留法, 吸着法および HSG 抜き取り法などが使用されてきた. いずれの方法も一長一短がある. とくに本研究においては食品の加熱香气成分の定量分析を目的としたものである. まず HSG 抽出法が適当と判断した. しかし, このような揮発性成分の分析では従来より, その定量性の問題が指摘されてきた. たとえば, HSG のシリンジ抜き取りでは, 容器内が減圧となるため複数回のサンプリングは不可能である. そこで本研究では SPME 法の導入を試みた. SPME 法では容器内の圧力変化は伴わず, また, 操作も比較的簡便であり, 定量性を追究する研究においては, この方法が最適であると考えられる. そこで, SPME 法の導入にあたり, 詳細な条件検討を行った.

3.1.1 プレインキュベーション時間

インキュベーションは 40°C で行った. 100°C で加熱されたアミノ酸-糖試料液をインキュベーターに入れ, 容器内の試料が 40°C 平衡になるまでの時間を測定した. Fig. 1 に示すように 8 分以降で平衡に達することが明らかとなった. したがって, プレインキュベーション時間は 10 分と設定した.

3.1.2 SPME ファイバーの選択

5 種類の SPME ファイバーについて, グリシン-グルコース試料液を代表例として加熱香

気成分の抽出の違いをガスクロマトグラムの上から比較検討した。結果をFig. 2に示す。図から明らかのように、抽出成分数およびピークの分離性から判断してCAR/PDMSが最適ファイバーであった。以後の実験ではこのCAR/PDMSファイバーを使用することとした。

3.1.3 抽出時間の検討

グリシン-グルコース加熱試料液について、10分間のプレインキュベーションの後、CAR/PDMSファイバーを用いて、3種類の揮発性化合物の抽出量と抽出時間との関係を検討した。結果をFig. 3に示す。加熱香气成分であるpyrazineおよびfurfuralはほぼ30分で抽出量が極大に達した。一方、furanは15分から30分で極大に達し、その後は減少した。これは一度ファイバーに吸着されたものが脱離したことによると推察される。この結果から、抽出時間は30分が適当と判断した。

3.2 加熱香气成分の同定

深層水で作製した各アミノ酸-グルコース混合溶液を加熱反応させ、今回設定したSPME法により抽出・分析を行った。GC-MSで定性分析を行った結果、Fig. 4-8のように、7-10個の成分が同定された。それぞれの反応系においてアルデヒド類、アルコール類、エステル類、ケトン類、フラン類、ピラジン類が検出された。

pyrazine, 2,3-butandione, 1-hydroxy-2-propanoneは、本実験で用いたすべてのアミノ酸反応系において検出された。pyrazineはストレッカー分解によりアミノレダクトンの縮合により生成される。この化合物またはその誘導体は食品の加熱香气の重要な成分である⁴⁾。またメチオニン反応系を除く4つの反応系(Fig. 4-6, 8)で、1-hydroxy-2-propanone, acetic acid, 2-furancarboxaldehyde (furfural)が検出された。acetic acidはacetaldehydeの酸化によって生成されたと考えられる。furfuralはグルコースの1,2-エノール化によって生成されたと考えられる。これは甘い焦げ様の香りであり、パンの揮発性成分として見出されている。アラニン(Fig. 4)、メチオニン(Fig. 7)およびバリン(Fig. 8)各反応系では、acetaldehyde, methional, 2-methyl-2-propenalがそれぞれ主要ピークとして検出された。ここで生成したアルデヒドも加熱食品に特徴的な香りを与える。含硫アミノ酸であるメチオニン反応系ではmethional, dimethyl disulfide, methanthiolなどの硫黄化合物が検出された。これらはオフフレーバーではあるが、ロースト臭などといわれる肉様加熱香气として重要である。各反応系でfuranまたはその誘導体が確認された。これらの大部分は脱水反応により、グルコースの1,2-エノール化を経て生成したと思われる。これらはカラメル様の甘い焦げ感のあるにおいである。その他の微量成分として、2-methyl pyrazine, ethyl acetate, 2-butanone, acetyl furan, 2-furanethanol, isopropyl alcoholなどが各アミノ酸-グルコース反応系検出された。

3.3 加熱香气成分の定量

各水媒体で作製したアミノ酸-グルコース試料を加熱反応させ、本研究で設定したSPME法によりHSGを抽出し、定量分析を行った。その結果をFig. 9-12に示す。

アラニン反応系 (Fig. 9) では、全体的に深層水媒体試料における化合物の生成量が多く、次いで表層水媒体試料における生成量が多いことが観察された。とくに acetaldehyde の相対面積比は深層水媒体試料が他の水媒体試料に比べて 1.1~1.7 倍であった。超純水、脱塩水そして食塩水についてはすべてのピークにおいて同じような傾向がみられた。グリシン反応系 (Fig. 10) でも全体的に深層水媒体試料における化合物の生成量が多く、次いで表層水媒体試料における生成量が多いことが観察された。この反応系では 2,3-butandione の定量値がもっとも高く、相対面積比は深層水媒体試料が他の水媒体試料に比べて 1.1~1.8 倍であった。しかし深層水と表層水媒体試料間では有意差は認められなかった。2-furancarboxaldehyde の生成量において食塩水が表層水と同じような生成率の傾向がみられた。相対面積比が小さい化合物については超純水、脱塩水そして食塩水が同じような傾向を示した。セリン反応系 (Fig. 11) も同様に、深層水媒体試料において揮発性化合物の生成量が多いことが観察された。この反応系では、acetaldehyde と 2-furancarboxaldehyde の生成量において食塩水が表層水と同じような生成率の傾向がみられた。この反応系でも相対面積比が小さい化合物について超純水、脱塩水、食塩水が同じような傾向を示した。メチオニン反応系 (Fig. 12) においても全体的に深層水媒体試料で揮発性化合物の生成量が多く、続いて表層水媒体試料で生成量が多いことが観察された。この反応系では、含硫化合物である methanthiol, dimethyl disulfide, methional が多く生成され、それぞれの面積相対比は深層水媒体試料が他の水媒体試料に比べて 1.6~3.8 倍、1.6~8.2 倍そして 1.6~3.0 倍であった。バリン反応系でも全体的に深層水媒体試料において揮発性化合物の生成量が多く、続いて表層水媒体試料における生成量が多いことが観察された。この反応系では 2-methyl propanol が他の反応系における化合物に比べて 1.6~2.9 倍と非常に多く生成された。

以上の結果から、海水媒体下では加熱香気生成反応が促進されることが考えられ、とくに深層水媒体下で促進されることが示唆された。これは深層水の特性的の一つと考えられる。加熱香気生成反応は pH, 温度, 水分, 共存物質などの因子によって大きく影響を受ける。本実験において各水媒体試料を比較するため pH, 反応温度, 時間, 試料濃度はすべて同一とした。したがって、海水と淡水、および深層水と表層水における各種元素および栄養塩類の違いが、反応性に影響しているものと考えられる。

4. 今後の課題

本研究では室戸海洋深層水の特性的把握を主な目標として取り組んできた。室戸海洋深層水に関する一連の研究で、食品における深層水の特性的のいくつかが明らかにされてきた。すなわち、深層水は寒天ゲルのレオロジー特性を高めることが確認された。また、食酢の香り立ちには深層水および深層水塩の共存下では、他の試料媒体に比べて酢酸の揮発性が抑制されることが確認された。また、発ガン性物質であるニトロソジメチルアミンの生成

反応系に対して、深層水は反応を促進する一方、ユズ精油が共存した場合、逆に生成反応を強く抑制することが明らかとされてきた。また、ストレッカー分解反応系の加熱香气成分の生成量は深層水で他の水媒体に比べて多く生成されることが明らかとなった。この実験の遂行過程でSPME法によるヘッドスペースガス分析法の確立を行った。このような深層水の特性は、表層水と比較したとき、微量元素の違いも考えられるものの、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ などの栄養塩類の差が大であり、これらの要因が大きく関与しているものと推察される。この点に関しては、現在さらに追究しており、今後学会等で発表していく予定である。

最後に、ソルト・サイエンス研究財団の平成12年度および13年度研究助成により、研究の進展がはかられた。ここに貴研究財団に対して深甚なる謝意を表します。

5. 文献

- 1) 久武陸夫・上東治彦・森山洋憲・鶴田 望：日本醸造協会誌，95，478-484 (2000)。
- 2) 沢村正義・Anas Khairul Fazian・受田浩之：日本海水学会誌，56，32-40 (2002)。
- 3) 沢村正義・受田浩之：ソルト・サイエンス研究財団平成12年度助成研究報告書集，II 医学・食品科学編，275-285 (2002)。
- 4) Heath, H. B. *In Flavor Chemistry and Technology*, Macmillan Publishers, England, 1986, pp. 71-82.

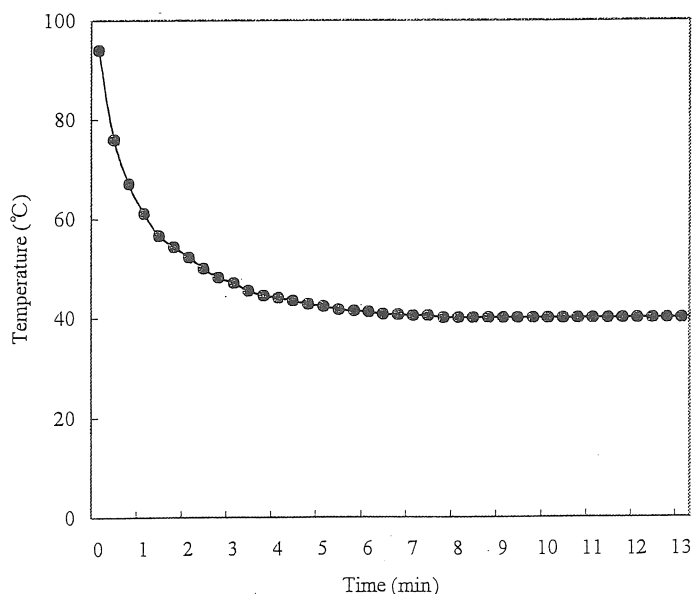


Fig. 1. Time course of the temperature in the during incubation at 40°C.

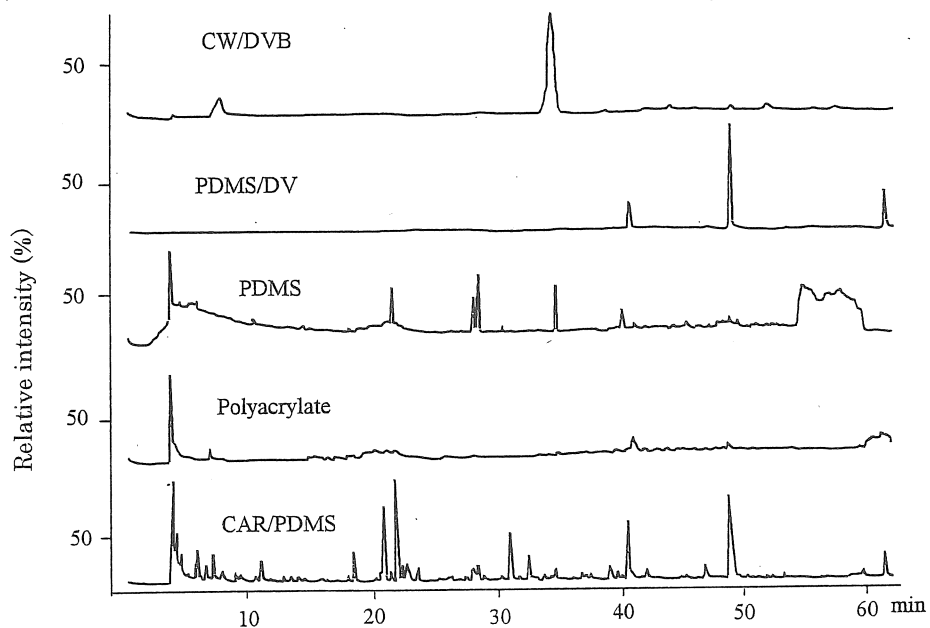


Fig. 2. Comparison of five different SPME fibers and the corresponding chromatograms.

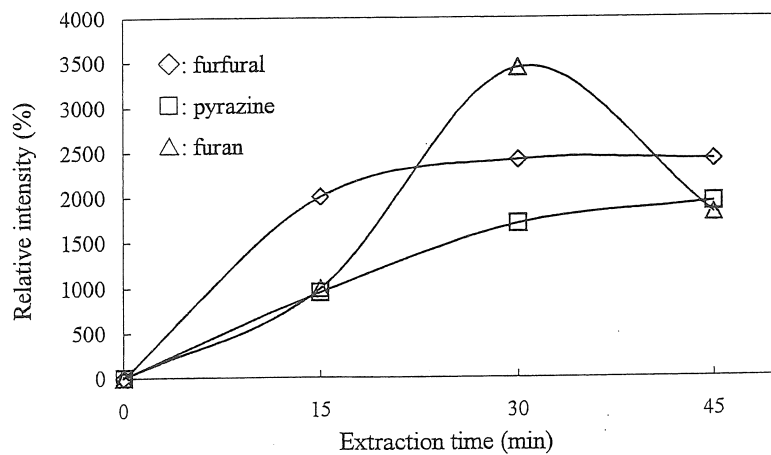


Fig. 3. Effect of extraction time by SPME on the cooked flavor components.

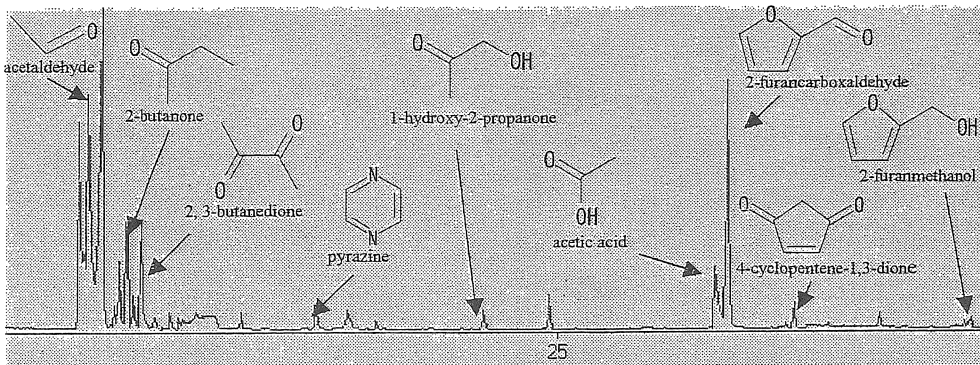


Fig. 4. Chromatogram and chemical structures of cooked flavor components in the alanine-glucose model.

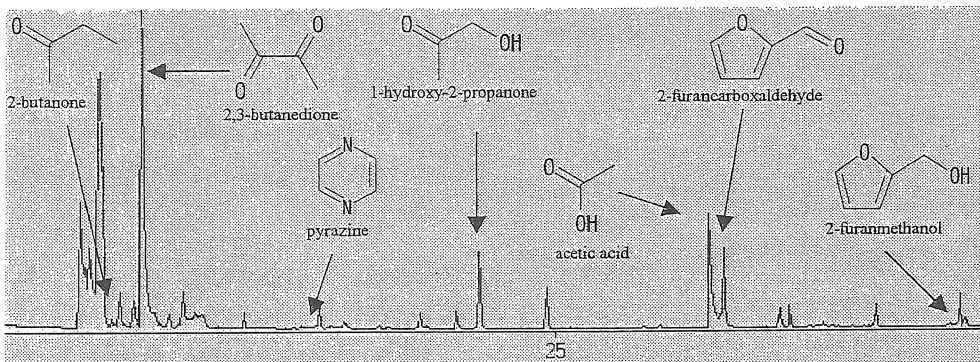


Fig. 5. Chromatogram and chemical structures of cooked flavor components in the glycine-glucose model.

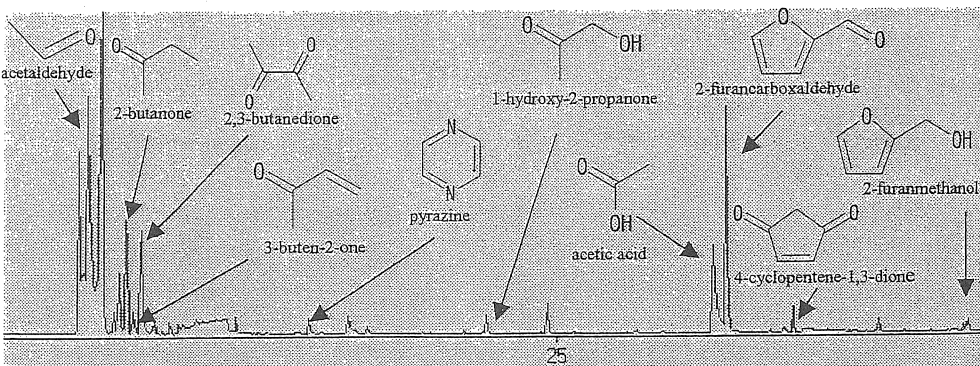


Fig. 6. Chromatogram and chemical structures of cooked flavor components in the serine-glucose model.

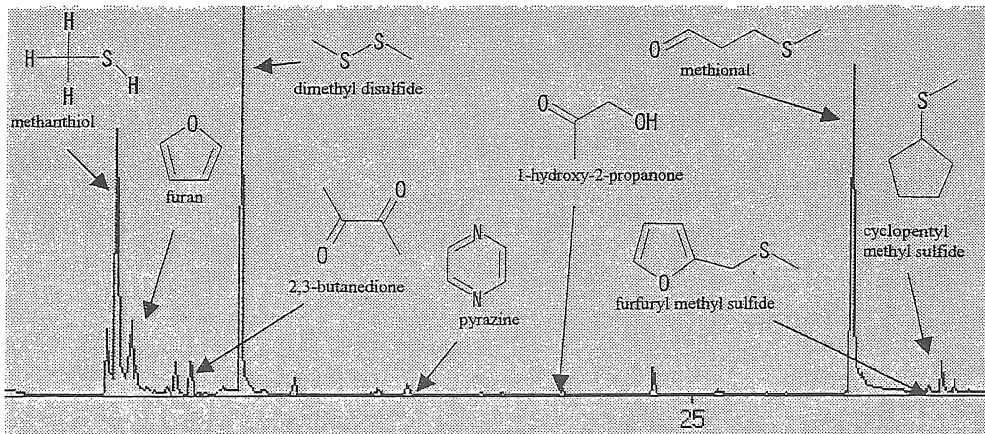


Fig. 7. Chromatogram and chemical structures of cooked flavor components in the methionine-glucose model.

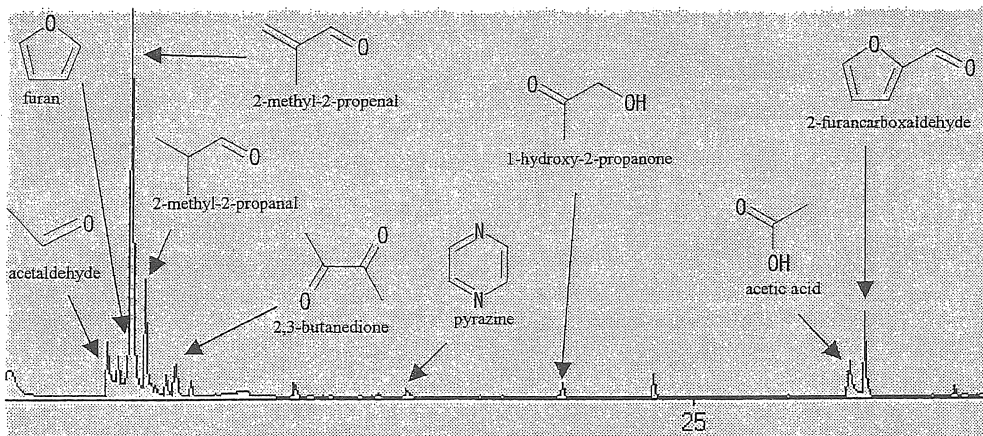


Fig. 8. Chromatogram and chemical structures of cooked flavor components in the valine-glucose model.

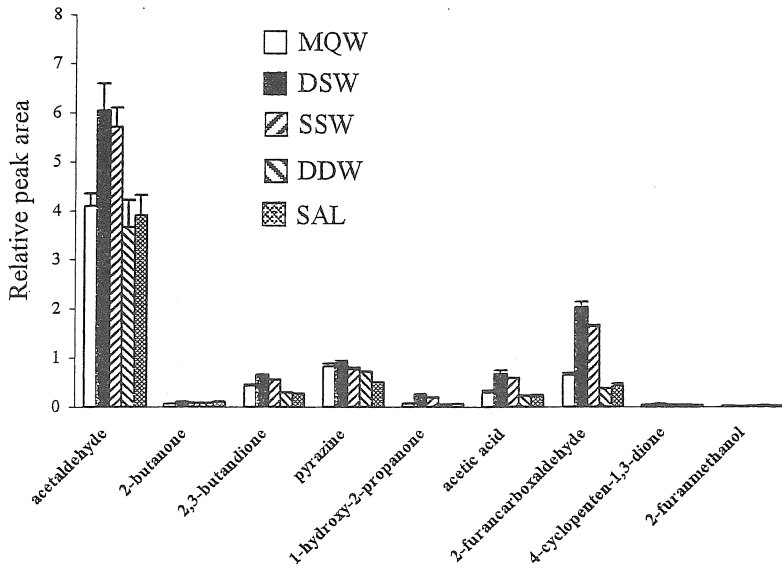


Fig. 9. Cooked flavor components from a reaction mixture of alanine and glucose.

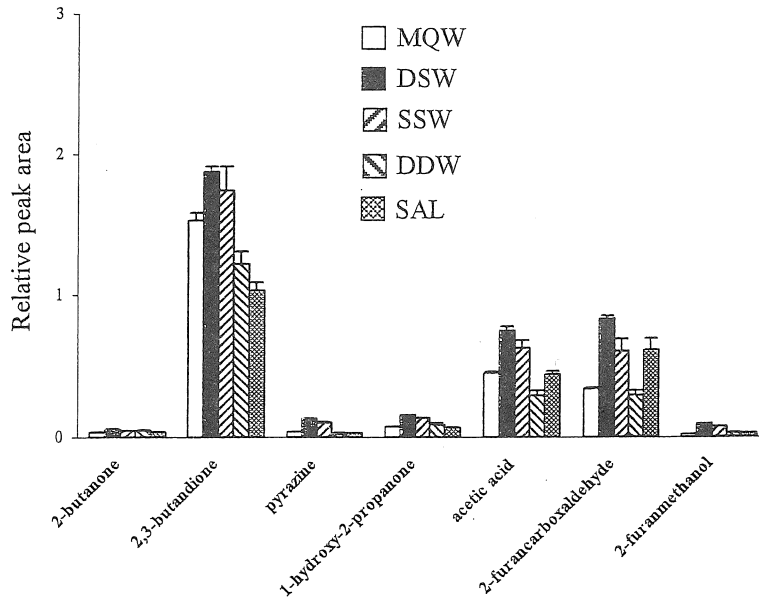


Fig. 10. Cooked flavor components from a reaction mixture of glycine and glucose.

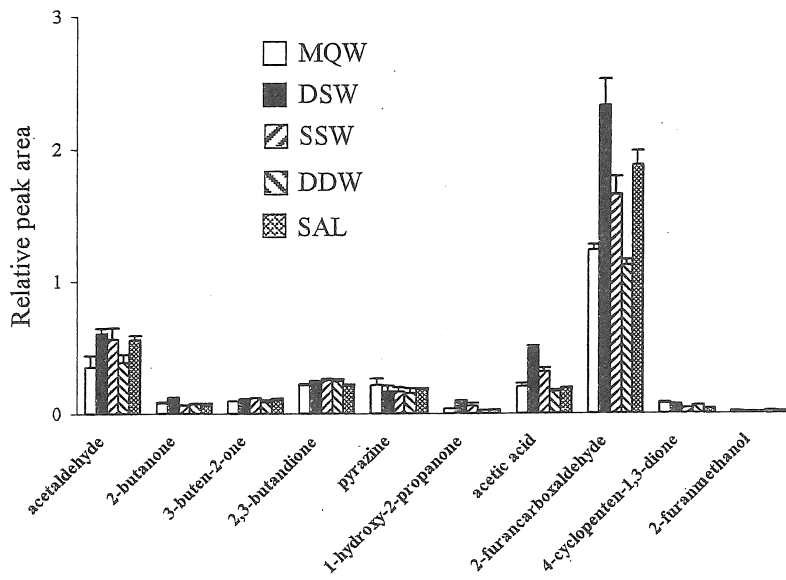


Fig. 11. Cooked flavor components from a reaction mixture of serine and glucose.

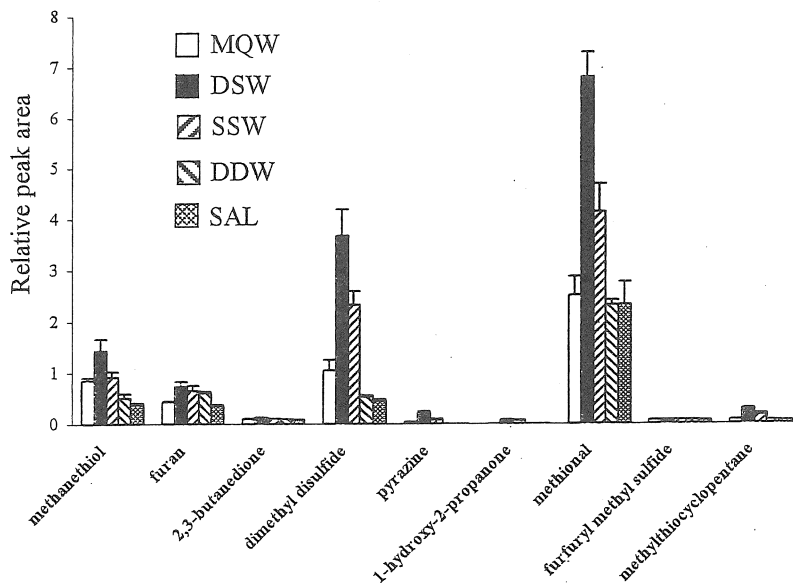


Fig. 12. Cooked flavor components from a reaction mixture of methionine and glucose.

Effects of Deep Seawater and Its Salt on Food Quality in Food Processing (2)

Masayoshi Sawamura

Department of Bioresources Science, Faculty of Agriculture, Kochi University

Summary

Recently, Muroto deep seawater (DSW) has grown popular in the preparation of various foods, being said to improve food quality and taste. Recent scientific studies of DSW and its salts have been carried out to determine their characteristics and effects on food quality and taste. This study aims to elucidate the characteristics of DSW regarding cooked flavor by means of stoichiometry in order to develop a method of analyzing the cooked flavor components.

The water samples in this study were DSW, surface seawater, water desalinated by means of ultra filtration, 3.5% (w/w) saline and Milli-Q water. The method for quantitative determination of cooked flavor components was established. Solid microextraction (SPME) was employed to determine head space gas (HSG) components over heated amino acid-sugar reaction mixtures in vials. The final conditions for extraction and analysis were as follows: SPME fiber, Carboxen-Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) in 75 μm thickness; pre-incubation, 10 min at 40°C; incubation, 30 min at 40°C; internal standard, 1-hexanol. The analysis was carried out by GC and GC-MS. The values of three or more replicates were determined statistically. The samples for cooked flavor, consisting of each amino acid (Gly, Ala, Ser, Met and Val) and glucose in each water medium adjusted to the same pH (7.8) as DSW, were heated 10 or 15 hr at 100°C.

The common compounds formed as cooked flavor in all 5 samples were pyrazine, 2,3-butanedione and 1-hydroxy-2-propanone. Furfural, acetaldehyde, 2-methyl propanal, methional and dimethyl disulfide were also detected. It was ascertained that the amount of most volatile components formed by cooking was higher in the DSW sample than in the other water media samples. In the Ala-glucose reaction mixture the relative peak area of acetaldehyde in the DSW medium was 1.1 to 1.7 times that in other media; in the Gly and Val mixtures the levels of acetaldehyde and 2-methyl propanal were 1.1 to 1.8 times and 1.6 to 2.9 times, respectively, that in other media. In the Met mixture, similarly, those of methanthiol, dimethyl disulfide and methional were 1.6 to 3.8, 1.6 to 8.2 and 1.6 to 3.0 times that in other media. It was thus suggested that the Strecker reaction was accelerated in the DSW medium.