## かつおだしの香り立ちに与える淡口醤油の効果

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
著者名	竹内,悠人
発行元	日本醸造協会
巻/号	116巻11号
掲載ページ	p. 748-754
発行年月	2021年11月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター

Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat



# かつおだしの香り立ちに与える淡口醤油 の効果

淡口醤油は食材の色や風味を生かしつつ、だしの風味も引き立てる特長を持つことから、広く料理に用いられている。近年、淡口醤油は濃口醤油よりもかつおだし風味の閾値が低く、かつおだしの減塩効果を増強することも明らかになった。本稿では、おすまし液を用いた実際の食シーンに近い実験系を用いて、淡口醤油がかつおだし風味を生かす要因について解説していただいた。

## 竹内悠人

#### 1. はじめに

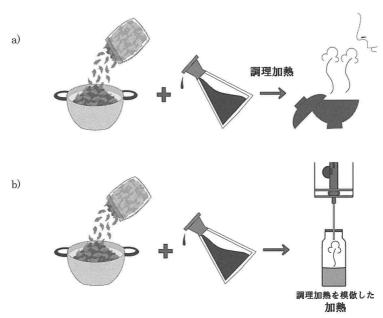
和食には欠かすことができないものがある。醤油と だしである。醤油は大豆、小麦、食塩を主原料とし、 麹菌、乳酸菌、酵母による発酵を経て醸造される日本 の伝統的な調味料である1)。醤油は、和食全般で味つ けや香りづけとして用いられ、おすまし、うどん、そ ば、煮物等のように魚介のだしと合わせて調理される ことも多い。一方、だしに関しても醤油と同様に味つ けや香りづけに用いられ、だしの中でもかつお節から とったかつおだしは広く用いられている。これまで. 醤油やかつお節の香気成分については、多くの研究報 告がなされており、これらの香気成分数は醤油で約 300 種類<sup>2)</sup>, かつお節で 400 種類以上 <sup>3~5)</sup>と言われて いる。醤油の香気成分は、発酵および火入れ工程によ り生成され<sup>6)</sup>、カラメル様の 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3(2H)-furanone(HEMF) やくん臭の 4-ethvlguaiacol(4EG)などが主要な香気成分とされている <sup>7,8)</sup>。 一方で、かつお節の香気成分は、焙乾工程で生成する ナッツ様のピラジン類、焙乾時のくん煙に由来するフ エノール類、硫黄臭の含硫化合物などが主要な香気成 分と報告されている 9~12)。

このように、醤油やかつお節、それぞれの香気成分の解析は行われているが、実際の料理のように、醤油とかつおだしを組み合わせた加熱調理での香気成分の変化を科学的に調べた報告は少ない。そこで本稿では、

Solid Phase Micro Extraction(SPME)法を活用した Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS)解析により,温かい状態のおすましのお椀の蓋をとったときの,かつおだしの香り立ちを想定した,実際の食シーンに近い実験系で醤油の影響を評価した結果について解説する(第1図)。

## 2. 淡口醤油の調理効果

淡口醤油は、料理素材の色や風味を生かしつつ、だ し風味を引き立てる特長を持ち、食材やだしを生かす 料理に広く用いられている。これまでの研究により、 淡口醤油はかつおだし風味を感じやすいことが明らか になっており、食塩濃度 0.92% (w / v, おすまし想定) でのかつおだし風味の閾値が、食塩水または濃口醤油 より淡口醤油で低いことが報告されている13)。また. めんつゆに使用する醤油を淡口醤油から食塩水または 濃口醤油に置換すると、いずれの場合も淡口醤油より だしの味や香りが弱いとの評価結果がある140。さらに、 淡口醤油はかつおだし風味を生かすことで、かつおだ しの減塩効果を増強することも報告されている 13)。 本調理効果の更なる検証として、GC-MS を用いた香 気成分解析によりかつおだしの香り立ちに与える醤油 の影響を評価し, 淡口醤油がかつおだし風味を生かす 要因について明らかにした。



第1図 醤油とかつおだしを組み合わせた加熱調理後の香り立ち評価 a)実際の調理加熱後の香り立ち b)本試験で採用した調理加熱後の香り立ちを模倣した試験系

### 3. かつおだしの主要な香気成分の選定

かつおだしは、ステンレス製の両手深型鍋に蒸留水 1000ml を入れ、電磁調理器で 100 に加熱した後、かつお節 30g を加え、ただちに加熱を止め 2 分間静置し、キッチンペーパーでだしを濾した後、最初の水量からの減量分を蒸留水で補い、流水で冷やした 3% (w/v) かつおだしを使用した。また、調理加熱を模倣した試験系として、GC-MS 専用オートサンプラーAOC-6000 付属のアジテータを活用することで、90 で 2 分間の加熱を行った。調理加熱後のかつおだしの揮発香気成分を SPME ファイバーにより捕集濃縮し、GC-MS および Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O) 分析に供した。

当社の商品開発担当者 5名をパネルとして GC-MS および GC-O によるかつおだしの官能評価を行った。パネルから 30 種類の香気成分が抽出されたが、パネル全員が認識でき、成分が同定できたものは 15 種類であった(第 1 表、第 2 図)。香気成分 15 種類の中で、最も多く検出された成分はフェノール類(Phenol(ピーク 3)、Phenol、2-methyl-(ピーク 5)、Phenol、3-meth-

yl- $(\mathcal{L}-\mathcal{D} 6)$ , Phenol, 2-methoxy- $(\mathcal{L}-\mathcal{D} 7)$ , Phenol, 2.4-dimethyl-( $\ell - 29$ ), Phenol, 3,5-dimethyl-( $\ell - 29$ ) 10). Phenol. 2-methoxy-4-methyl-(ピーク11), 4-ethylguaiacol (4EG,  $\ell - 2$  13), Phenol, 2,6-dimethoxy-(ピーク 15): 数字は第1表, 第1図のピーク No.) であ り、これらは香りの特性として主にくん臭を呈した。また、 魚臭. 青臭. 肉質香を呈したアルデヒド類 (Hexanal  $(\mathcal{L}-\mathcal{D} 1)$ , 4-Heptenal  $(\mathcal{L}-\mathcal{D} 2)$ , Octanal  $(\mathcal{L}-\mathcal{D} 4)$ , Nonanal(ピーク 8)) や油臭を呈した炭化水素類 (Naphthalene ( $\mathcal{L} - \mathcal{D}$  12), Naphthalene, 1-methyl- ( $\mathcal{L} - \mathcal{D}$ 14)) が検出された。続いて同パネルから、抽出され た15種類の香気成分について Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) 法により Flavor Dilution factor (FDf) を決定した。本研究では、FDf が 16 以上 の香気成分(7種類)をかつおだしの主要な香気成分 と定義した(第1表)。

## 4. かつおだしの主要な香気成分の加熱揮発に及 ぼす醤油の影響

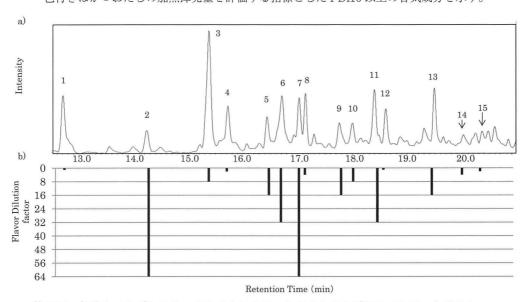
日本農林規格(JAS)において、醤油は原料、製法などにより濃口、淡口、溜、白、再仕込みの5種類が

第1表 Aroma Extract Dilution Analysis 法による主要なかつおだし香気成分の選定

No.	化合物 <sup>a</sup>	分類	香り特性 <sup>b</sup>	Flavor Dilution factor (FDf)
1	Hexanal	アルデヒド	青臭, 魚臭	1
2	4-Heptenal	アルデヒド	肉質香	64
3	Phenol	フェノール	くん臭	8
4	Octanal	アルデヒド	オレンジ様	2
5	Phenol, 2-methyl-	フェノール	くん臭	16
6	Phenol, 3-methyl-	フェノール	くん臭	32
7	Phenol, 2-methoxy-	フェノール	くん臭	64
8	Nonanal	アルデヒド	フローラル様	4
9	Phenol, 2,4-dimethyl-	フェノール	くん臭	16
10	Phenol, 3,5-dimethyl-	フェノール	くん臭	8
11	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	フェノール	くん臭	32
12	Naphthalene	炭化水素	油臭	1
13	4-ethylguaiacol	フェノール	薬品臭, くん臭	16
14	Naphthalene, 1-methyl-	炭化水素	油臭	4
15	Phenol, 2,6-dimethoxy-	フェノール	くん臭	2

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>標準品とマススペクトル, Retention Index または Retention Time の一致により同定した。

色付きはかつおだしの加熱揮発量を評価する指標とした FDf16 以上の香気成分を示す。



第2図 加熱かつおだしのトータルイオンクロマトグラムおよびアロマクロマトグラムa)トータルイオンクロマトグラム b)アロマクロマトグラムトータルイオンクロマトグラムのピーク上の番号は第1表のピーク No. に相当する。

定義され<sup>15)</sup>(第2表),各醤油の味わいや香り等を生かした特長ある調理技法が日本の各地域で伝承されてきた。本研究では、主原料である大豆、小麦の使用割合が異なる4種類の醤油(濃口、淡口、溜、白)について、主要なかつおだし香気成分の加熱揮発に及ぼす

影響を解析した。3% (w/v) かつおだしに 2.7% (v/v) となるように各醤油を加え,食塩濃度が 0.90% (w/v) となるように食塩を加え調製したものをおすまし液とした (以下,淡口おすまし液,濃口おすまし液,白おすまし液,溜おすまし液)。このおすまし

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Gas Chromatography-Olfactometry による香り特性の評価。

種類	定義
こいくちしょうゆ	しょうゆのうち、大豆にほぼ等量の麦を加えたもの又はこれに米等の穀類を加えたものをしょうゆ こうじの原料とするものをいう。
うすくちしょうゆ	しょうゆのうち、大豆にほぼ等量の麦を加えたもの又はこれに米等の穀類若しくは小麦グルテンを加えたものをしょうゆこうじの原料とし、かつ、もろみは米を蒸し、若しくは膨化したもの又はこれをこうじ菌により糖化したものを加えたもの又は加えないものを使用するもので、製造工程において色沢の濃化を抑制したものをいう。
たまりしょうゆ	しょうゆのうち、大豆若しくは大豆に少量の麦を加えたもの又はこれに米等の穀類を加えたものをしょうゆこうじの原料とするものをいう。
しろしょうゆ	しょうゆのうち、少量の大豆に麦を加えたもの又はこれに小麦グルテンを加えたものをしょうゆこうじの原料とし、かつ、製造工程において色沢の濃化を強く抑制したものをいう。
さいしこみしょうゆ	しょうゆのうち、大豆にほぼ等量の麦を加えたもの又はこれに米等の穀類を加えたものをしょうゆこうじの原料とし、かつ、もろみは食塩水の代わりに生揚げを加えたものを使用するものをいう。

第3表 各醤油で調製したおすまし液での主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量

	淡口おすまし液	濃口おすまし液	白おすまし液	溜おすまし液
4-Heptenal	$1.07 \pm 0.05^{a}$	$0.96 \pm 0.11^{b}$	$1.07 \pm 0.13^{a}$	$0.77 \pm 0.09^{c}$
Phenol, 2-methyl-	$0.99 \pm 0.03^{a}$	$0.94 \pm 0.03^{ab}$	$0.97 \pm 0.10^{ab}$	$0.88 \pm 0.07^{b}$
Phenol, 3-methyl-	$1.04 \pm 0.03^{a}$	$0.96 \pm 0.03^{b}$	$0.98\pm0.08^{\rm ab}$	$0.96 \pm 0.04^{b}$
Phenol, 2-methoxy-	$1.01 \pm 0.03^{a}$	$0.92 \pm 0.05^{b}$	$1.02 \pm 0.08^{a}$	$0.93 \pm 0.05^{b}$
Phenol, 2,4-dimethyl-	$1.03 \pm 0.08^{a}$	$0.97 \pm 0.10^{ab}$	$1.03 \pm 0.13^{a}$	$0.90 \pm 0.03^{b}$
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	$1.06 \pm 0.03^{a}$	$1.03 \pm 0.04^{ab}$	$1.06 \pm 0.10^{a}$	$0.95 \pm 0.03^{b}$
4-Ethylguaiacol	$1.34 \pm 0.17^{a}$	$1.18 \pm 0.08^{b}$	$1.09 \pm 0.12^{b}$	$1.14 \pm 0.07^{b}$

平均値  $\pm$  標準偏差 (n=9)。異なるアルファベットはおすまし液間で有意差があることを示す。有意水準は両側検定で 5%以下とした。 (p<0.05) (Tukey multiple comparison test))

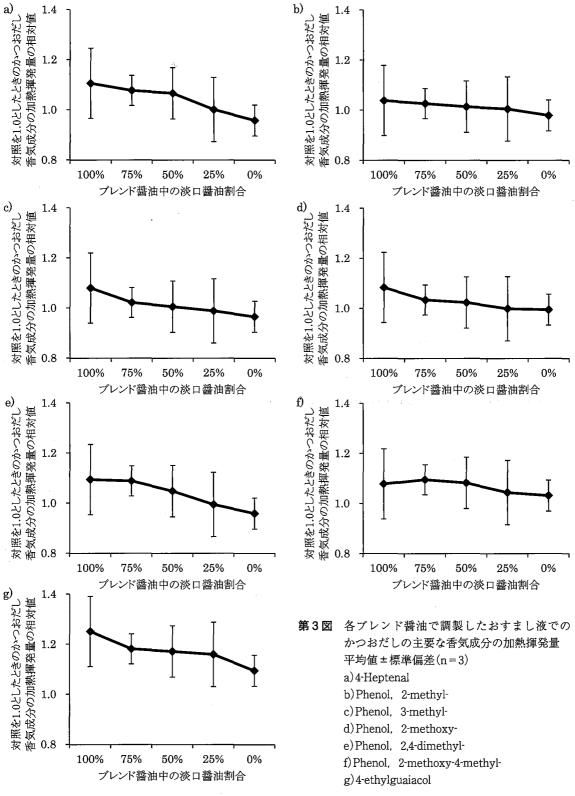
液を90℃で2分間加熱し、調理加熱後の香り立ちを模倣したおすまし液の揮発香気成分をSPMEファイバーにより捕集濃縮し、GC-MS分析により、主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量を測定した。この際、醤油を添加しないおすまし液を加熱した時の主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量を対照とした。

淡口おすまし液は、濃口おすまし液に比べて、7種類中4種類の主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量が有意に高く、白おすまし液に比べて、7種類中1種類、溜おすまし液に比べて、7種類全ての主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量が有意に高かった(第3表)。以上の結果より、淡口おすまし液では主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量が高く、かつおだしの香り立ちを強く感じることが示唆された。なお、全てのおすまし液で4EGの加熱揮発量が醤油を添加しないおすまし液よりも高かったのは、かつおだしと醤油の両方に4EGが含まれているためだと考えられた。

続いて、各醤油で調製したおすまし液において、主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量が異なる要因を明らかにするため、濃口醤油と淡口醤油をブレンドし

た醬油(淡口醬油割合 100%, 75%, 50%, 25%, 0%)を用いて、おすまし液の主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量の変化を解析した。この際、醤油を添加しないおすまし液を加熱した時の主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量を対照とした。また、おすまし液の全窒素濃度、色度(OD530値)、pH、アルコール濃度、緩衝能の測定も行った。なお緩衝能は、しょうゆ試験法 16) に従い、各おすまし液 10ml に 0.1M NaOHを3ml 添加し、添加後 pH から初発 pH を引いた値を緩衝能とした。この数値が高いと外的要因による pH 変化が大きいことを意味するため、緩衝能は低いと言える。

各ブレンド醤油でのおすまし液における主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量は、7種類全ての香気成分で濃口醤油の割合が増えるにつれて低くなる傾向が見られた(第3図)。また、各おすまし液の色度、緩衝能は、濃口醤油の割合が増えるにつれて高くなり、pHは低下した(第4表)。各おすまし液の全窒素濃度については、濃口醤油の割合が増えるにつれて高くなる傾向は見られたが大きな変化は見られず、アルコ



第4表 各ブレンド醤油で調製したおすまし液の各成分値

ブレンド醤油割合	全窒素 (g/100ml)	色度 (OD530 値)	pН	アルコール (g/100ml)	緩衝能 ª
淡口 100%: 濃口 0%	0.09	0.20	5.47	0.11	4.18
淡口 75%: 濃口 25%	0.09	0.20	5.44	0.10	4.10
淡口 50%: 濃口 50%	0.10	0.24	5.42	0.10	4.03
淡口 25%:濃口 75%	0.10	0.28	5.40	0.10	3.95
淡口 0%: 濃口 100%	0.10	0.32	5.38	0.10	3.95
淡口 0%:濃口 0%	0.06	0.11	5.57	0.00	5.81

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>緩衝能の測定値が高いと外的要因による pH 変化が大きいことを意味するため,緩衝能は低いと言える。

ール濃度についても、大きな変化は見られなかった(第 4表)。以上の結果から、おすまし液の色度、pH、緩 衝能が主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量に影響 を及ぼす可能性が考えられた。特に、pH および緩衝 能と香気成分の揮発量に関する研究例として、ベニズ ワイ由来香気成分の揮発量は pH 低下に伴って減少す る17)ことや、醤油の緩衝能が高いと吸物のだし風味 評価が悪くなる<sup>18)</sup>等が報告されている。本研究に使用 した淡口醤油と濃口醤油では、pH は淡口醤油の方が 高く、緩衝能は濃口醤油の方が高かった。おすまし液 の pH が主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量に及 ほす影響について、淡口醤油に乳酸を添加(乳酸は醤 油に含まれる全有機酸の中で約72%と最も多い<sup>19)</sup>) し、濃口醤油相当にまで pH を調整した醤油 (緩衝能 は変化なし)を用いておすまし液を作製し、主要なか つおだし香気成分の加熱揮発量を通常の淡口おすまし 液と比較したところ、加熱揮発量に大きな変化は見ら れなかった(データ示さず)。次に、おすまし液の緩 衝能が主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量に及ぼ す影響について、淡口醤油にアミノ酸液を添加(アミ ノ酸類は醤油の緩衝能に対する寄与率が40~50%と 最も高い<sup>19)</sup>) し、濃口醤油相当にまで醤油の緩衝能 を調整した醤油(pH は変化なし)を用いておすまし 液を作製し、主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量 を通常の淡口おすまし液と比較したところ、緩衝能が 高いほど加熱揮発量が低下する傾向が見られた(デー タ示さず)。したがって、おすまし液の緩衝能は主要 なかつおだし香気成分の加熱揮発量に影響を及ぼすこ とが示唆された。また、おすまし液の緩衝能は醤油の 緩衝能に依存して変化することも示唆された。さらに、 緩衝能以外にもメイラード反応によって生成する褐色 高分子であるメラノイジンや醤油香気成分がかつおだ

しの加熱揮発に影響していることが考えられ、今後詳細に調べていく予定である。

## 5. おわりに

本稿では、おすまし、うどん、そば、煮物など、醬油とかつおだしを合わせて加熱調理する料理を想定し、加熱調理時のかつおだしの香り立ちに与える醬油の効果について、かつおだしに由来する香気成分の加熱揮発量を指標とした解析を行った。一連の結果より、かつおだしと醬油を合わせて加熱した時のかつおだし香気成分の加熱揮発量は醤油の影響を受け、醤油の種類によってその影響度合いは異なることが明らかとなった。

本研究では、醤油とだしを合わせた料理の中でも、 配合系が単純であるおすましをモデルとして解析して きた。実験に使用した4種類の各醤油とだしを合わせ て使う代表的な料理として麺料理がある。地域性と合 わせて例示すれば、関西圏では淡口醤油とかつおだし や昆布だしを合わせたうどん、関東圏では濃口醤油と かつおだしを合わせた蕎麦、中部地方では白醤油とか つおだしや雑節のだしを合わせたきしめん、伊勢地方 では溜醤油と雑節だしやかつおだしまたはかつお節を 合わせた伊勢うどんが挙げられる。このように、ひと くくりで麺料理といっても各地域により多種多様な味 つけや香りづけがなされており、醤油は日本各地の食 文化を醸成する大きな要因の一つであろう。つまり、 醤油を評価する上では醤油そのものだけではなく、醤 油を用いた調理(料理)を想定した評価方法がより重 要であり、本方法はその一手法として有用ではないか と考えられる。また、淡口醤油はかつおだし風味を感 じやすいというこれまでの官能評価結果と、淡口おす まし液は主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量が高 いという本研究の結果から、実際の食シーンを再現した実験系ができたと考えている。

淡口醬油がかつおだし風味を生かす要因の一つとして、淡口醬油とかつおだしを合わせて加熱した際の主要なかつおだし香気成分の加熱揮発量が高いことを明らかにすることができた。この淡口醬油の調理特性について官能評価を組み合わせた科学的アプローチで解析していき、本調理機能の更なる解明を進めていきたい。

### 轺 態

本研究にあたり、終始ご指導とご助言をいただきました古林万木夫博士に厚く御礼申し上げます。

〈ヒガシマル醤油株式会社〉

## 参考文献

- Yokotsuka, T.: Adv. Food Res., 30, 195-329 (1986)
- 2) 佐々木正興,中台忠信,栗村芳郎,古林万木夫, 辻安信,中田佳幸,田村順一,佐藤正義,稲森 和夫:醸造物の成分,449-501 (1999)
- 3) 榊原英公:水産学シリーズ **74**, 72-82, 恒星 社厚生閣 (1989)
- 4) 榊原英公, 林 和夫:油化学, 38, 848-855 (1989)
- 5) 川口宏和:日本味と匂学会誌, **12**, 123-130 (2005)

- 6) 横塚保, 佐々木正興, 布村伸武, 浅尾保夫:日本醸造協会誌, **75**, 516-522 (1980)
- 7) Nonomura, N., Sasaki, M. and Yokotsuka, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 339-351 (1980)
- 8) Nonomura, N., Sasaki, M., Asao, Y. and Yokotsuka, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 491-495 (1976)
- 9) 鈴木敏博, 本杉正義, 寺尾仁秀: 日本食品科学 工学会誌, **44**, 278-284 (1997)
- 10) 石黒恭佑, 若林秀彦, 川口宏和: 日本食品科学 工学会誌, **48**, 570-577 (2001)
- 11) 川口宏和, 石黒恭佑, 若林秀彦, 上田要一:日 本食品科学工学会誌, **48**, 899-905 (2001)
- 12) 川口宏和,石黑恭佑,若林秀彦,上田要一:日 本食品科学工学会誌,**49**,99-105 (2001)
- 13) 小早川知子, 松尾和吉, 橋本忠明, 築山良一: 日本食品化学工学会誌, **57**, 336-345 (2010)
- 14) 大富あき子, 田島真理子:日本食品化学工学会 誌, **56**, 20-30 (2009)
- 15) しょうゆの日本農林規格:農林水産省告示第 1703号
- 16) 日本醤油研究所「しょうゆ試験法」(醤協通信 社. 東京): 21-22 (1985)
- 17) 矢野原泰士,小谷幸敏:鳥取県産業技術センタ ー研究報告. **16**. 32-35 (2013)
- 18) 原田芳祐, 井上一, 山田たまえ: 龍野醸造研究 会会報. **12**. 33-35 (1961)
- 19) 斉藤善太郎, 伊藤克己, 君塚明光, 渡辺泰男: 調味科学, **11**, 1-17 (1964)

## **執筆者紹介**(順不同・敬称略)

## 竹内悠人 Yuto Takeuchi >

1994年2月20日生まれ<勤務先と所在地>ヒガシマル醤油株式会社研究所醸造開発課 〒679-4167 兵庫県たつの市龍野町富永100-3 < 略歴 > 2018年広島大学大学院先端物質科学研究科博士課程前期分子生命機

能科学専攻卒,同年ヒガシマル醤油株式会社入社<抱 負>淡口醤油のさらなる機能性について追及し,淡口 醤油の良さを広めていきたい<趣味>バスケットボー ル.スポーツ観戦