
 総 説

調理と加熱香気

小林 彰 夫*, 久保田紀久枝*

1. 緒 言

調理の手法はさまざまであるが、特に加熱は最も重要な手段であり、その対象は、ほとんど全ての食品におよぶ。また加熱手段も焼く、オープン加熱、煮る、揚げるなど、多岐にわたっている。従って、これら全てを網羅した総説を限られた紙面でまとめることは到底不可能であるが、最近の加熱香気の研究が指向するところをみると、自らまとめる方向が整理出来ると思われる。

そのひとつは、食物の香りを、栄養素の二次情報として我々が利用しているという考え方である。エネルギー源として利用する「でんぷん」は無味・無臭であるが、酵素的あるいは非酵素的に加水分解され、マルトース、グルコースのような甘味物質となる。味は高分子栄養素の一次情報である。さらに糖がアミノ酸などの共存で加熱されるといわゆる加熱香気が生ずる。これによって我々は経験と照らし合わせて、食品素材を口に入れる前にその構成成分を全体として推定することが出来る。糖のばい焼香気として最初に生成して来る揮発性物質を我々は甘いコゲ臭と表現するが、原因物質と操作過程を如実に示しているのではないか。こうして加熱香気形成は、食品構成成分の相互作用として取り扱われるようになった。この観点からすれば、香りを生成する原因物質から分類することにより加熱香気を整理することが出来る。

第二の方向は、分析技術特に機器分析の発達により、加熱香気成分のデータが膨大に蓄積されつつあることであろう。その結果、食品の加熱香気は、特殊なものを除くと、ひとつの化合物でその香気を代表することはむしろ少なく、似た化合物が、各種の食品香気に繰り返し現われる。従って化学的特性毎に、香気成分を分類すればそれらの量的関係から、様々な香りを説明することも可能となろう。また各種食品の加熱香気形成を、共通す

る化学反応として説明することも可能になる。

本書では、第一の立場を基本として、各項目を立てて説明すると共に、その香気特性を具体的に議論する場合には、なるべく、化学的属性を共通する化合物をとり上げることにした。なお研究例は、我々研究室で行なわれたものか、それらと関係深いものから選んだ。

加熱香気の研究は、いわゆる「食品成分の相互作用」の一環として、アミノ・カルボニル反応(Maillard 反応)の立場から行なわれることが多い。Maillard 反応について行なわれた国際シンポジウムの成果は、それぞれ成書として出版されている¹⁻³⁾。また食品の香気として、Weurmann symposium の名で呼ばれる国際シンポジウムも内容の評価が高い⁴⁻⁶⁾。これらのうちに加熱香気に関する貴重な報告が多くある。あわせて参照されたい。

なお、「調理科学」には、倉田⁷⁾の「含硫アミノ酸と食品の加熱香気」という優れた総説が、既に掲載されている。

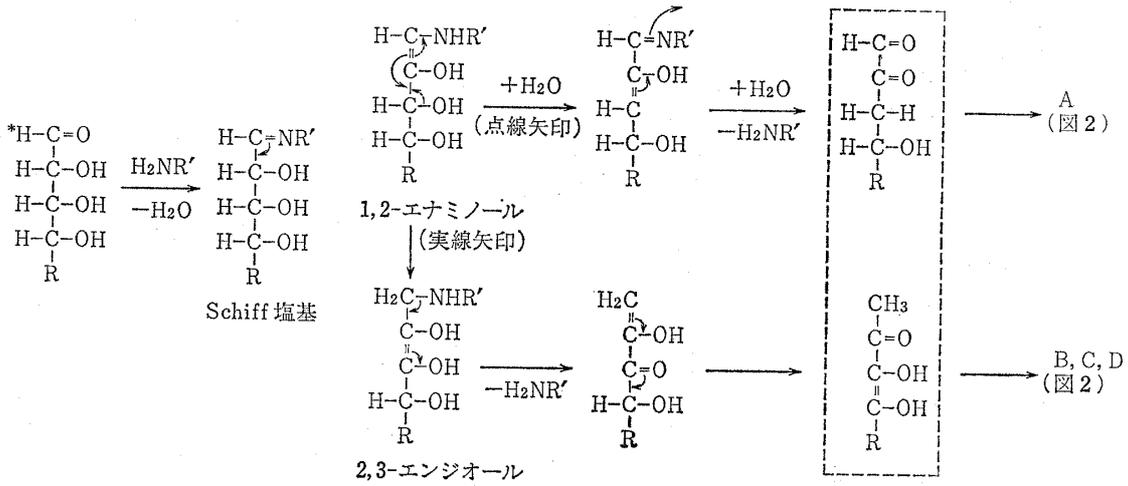
加熱香気の化学的研究は、モデル系を用いて、比較的簡単な系での香気形成を議論しているのがほとんどであるが、それでも生成する揮発性化合物は非常に多い。まして不均一系の多成分で構成される食品そのものを対象にした場合、正確な形成機構を立証することは、ほとんど不可能である。しかし本書では、単純なモデル系をとり上げる場合でも、その背後にある、食品や調理条件を考慮して述べることにしたい。

2. 単糖類の炭素骨格を保持した加熱香気成分

1953年 J.E. Hodge⁸⁾は、非酵素的褐色反応を、様々なモデル系の反応とその結果から総合し、今日でもよく引用されるひとつの反応スキームを提出した。図1に示す様に、その主な反応は、糖のアルデヒド基とアミノ酸などのアミノ基を有する化合物の間で、Schiff 塩基の形成に始まり、反応性の高いエナミノール、エンジオール

* お茶の水女子大学

調理と加熱香気



* ここでの H-, -OH の結合は立体異性を表現するものではない。

図 1. アミノカルボニル反応の初期反応

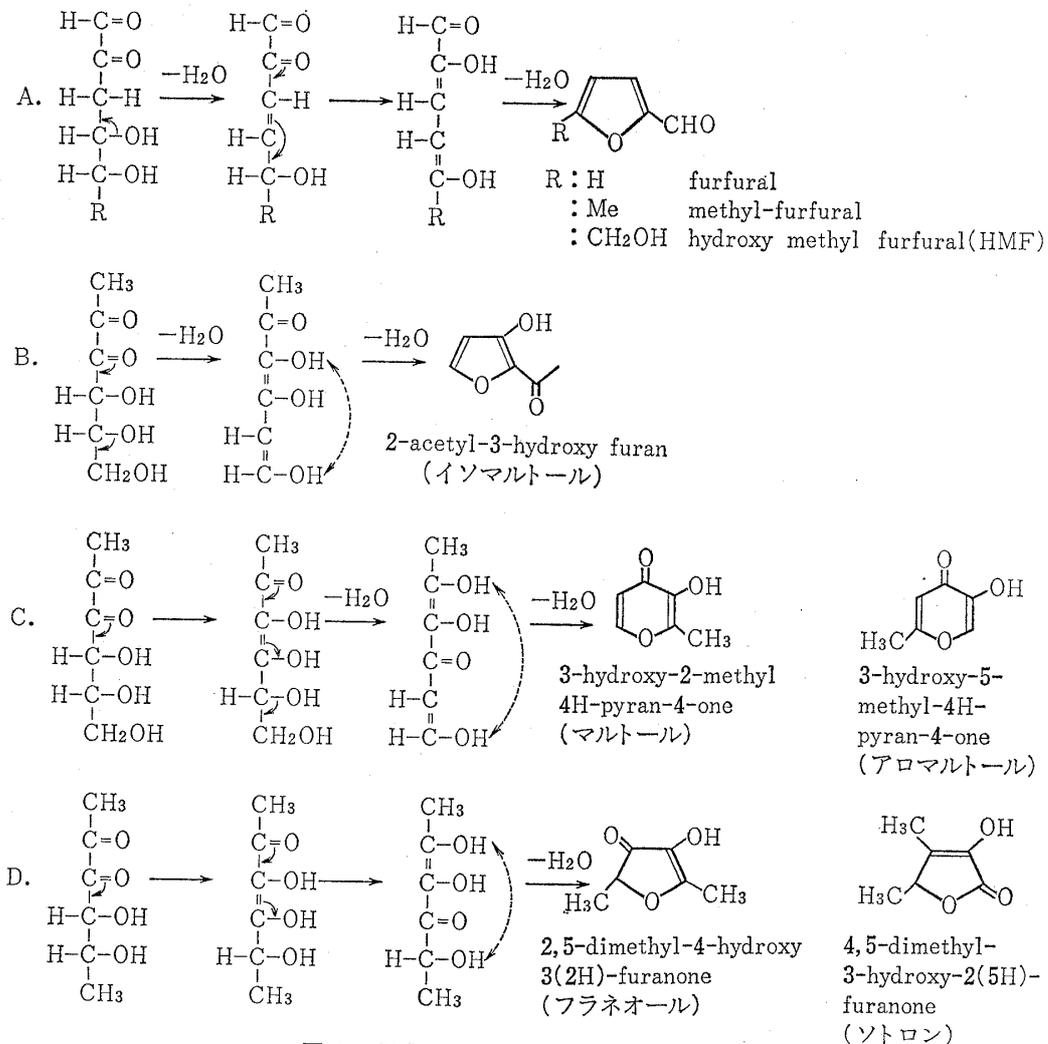


図 2. 単糖から甘いコゲ臭を示す揮発性物質の形成

の生成, さらに脱アミノによるアマドリ転位型の中間体を中心として, 以後重合, 縮合, 分解反応により様々な着色物質 (メラノイジン, 高分子化) と香気成分 (Browned flavor, 低分子化) が形成されるとするもの

である。香気成分の形成については, 後にこのスキームによる生成がさらに詳細に論じられた^{9,10)}。

褐変反応における, より詳細な研究の結果, 必ずしもこの様な中間体を経過しなくとも褐変反応物が形成され

ることが示されているが¹¹⁾、今日なおこのスキームが教科書的に受け入れられているのは、C-N結合による化学的に不安定な中間体の構造を、脱水、ケト・エノール異性化、縮合といった有機化学的によく知られた加熱条件下の反応で無理なく説明できることにあると思われる。以下にこの反応機構に従って、代表的な「甘いコゲ臭をもつ香気物質」の生成を検討してみよう。

図1上段に示した keto-aldehyde 型のアマドリ転位型中間体からは図2のAで示す経路によりCの2, 5位間の水酸基間で脱水閉環が起こり、フラン化合物が生成する。特に六炭糖由来と考えられる HMF は、加熱香気成分として、広く見出されるものであり、匂いの閾値(TV)は高く(TV=100ppm/water)、従って強い香気とはいえないが、加熱の指標としてよく用いられる化合物である。同様な変化が図1の下段、メチルケト型の中間体を經由して、図2のB, Cにより、イソマルトール、マルトールとなる。これらは、糖の両端がジメチルとなった六炭糖において形成されると思われるフラネオール(図2-D)と共に、好ましい、甘いコゲ臭をもつ合成着香料として広く利用されている。化学的にみるとフラン環(イソマルトール)、 γ -ピロン環(マルトール)、フラノン環(フラネオール)と全く別種の構造を有しながら、共通する糖を先駆体とするものが、共通の香気を示すことは興味深い。

Ohloff¹²⁾は、これらが全て α -ジケトンの enol 構造を有し、その間に強い水素結合が一平面を規定していることに着目し、bifunctional unit が仮想的嗅覚レセプター上への吸着により、嗅覚刺激を誘起すると考えた。水素結合を妨げる-OH基のメトキ化やアセチル化は、香気の特徴を消失させることから、このレセプターへの affinity の機構はOH基がレセプター上へのプロトン供給体、カルボニル基が、レセプターからのプロトン受容体となって、結合するものと仮定した。図3に示す様に

その結合点の距離は、分子中の原子間距離より3Åと計算された。さらに水酸基に隣り合うメチル基を水素で置換した場合(例として図2のアロマルトールを参照)は香気の消失や著しい強度の低下が認められることから、A-H/B型の結合に、さらに第3の lipophilic な結合部

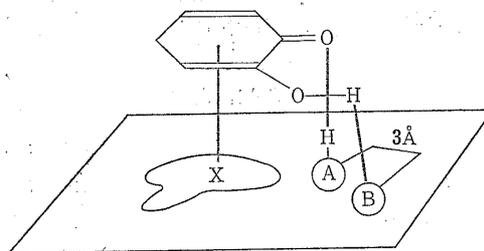


図3. 嗅覚レセプターとにおい物質のA-H/B/X型相互作用

位Xを想定し、A-H/B/Xを図3の様に図式化している。この仮説は、単糖や天然配糖体、合成甘味料のアスパルテームなどの甘味発現が、味覚細胞上のレセプターとA-H/B/Xで結合して起こるとするSchallenberger¹³⁾らの仮説と同じであり、両者の関連について今後の研究の発展が期待される。

後述する甘さを連想する加熱香気成分のシクロテンや当研究室で発見された黒糖中の特異香気成分のソトロン(図2参照)は、いずれも現在合成品が、着香料として使われているが、その化学構造は、このA-H/B/X型の条件を満足するものである。

3. アミノ・カルボニル反応による分解生成物

a. 糖の分解物とその結合

アマドリ転位中間体を経て、炭素鎖が切断されると、pyruvaldehyde(CH_3COCHO)、hydroxy acetone($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$)、diacetyl($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$)、glyoxal(CHOCHO)などの低分子化合物が生成する。これらは diacetyl のようにそれが香気成分として重要なものもある。

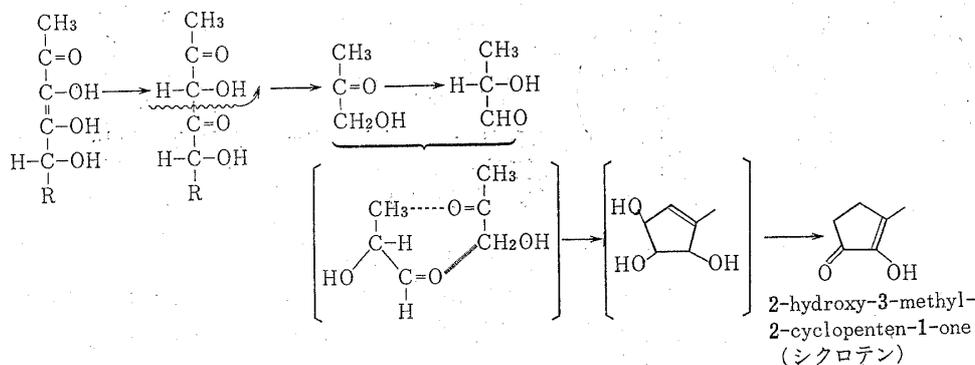
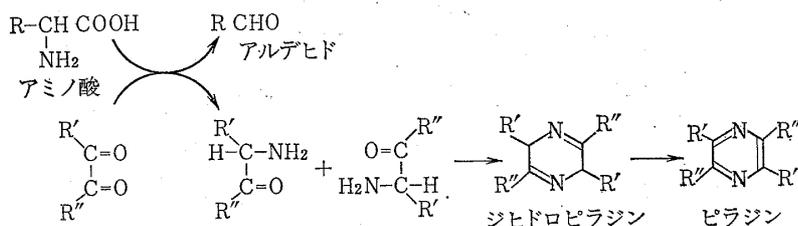


図4. 糖の分解物の縮合によるシクロテンの形成

調理と加熱香気



アミノ酸	アルデヒド	におい
ロイシン	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$	果実様
フェニルアラニン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$	花香 (ヒヤシンス様)
メチオニン	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	味噌, しょう油様

図 5. ストレッカー分解とその生成物

るが、一般には、さらに縮合反応などにより、特異的な香気成分に変化する。甘いコゲ臭として著名な前出のシクロテンについてその予想される生成経路を図4に示す。すなわち分解生成物の hydroxyacetone とその異性体である hydroxyacetaldehyde の間でアルドール縮合、脱水が起れば cyclopentenolone 環が形成される。

b. ストレッカー分解

アミノ・カルボニル反応による糖の分解生成物の中には強い酸化性を示す水溶性化合物が多い。これらは遊離のアミノ酸をアミノ基の転位を介して、酸化的に分解し、アミノ酸を炭素数が1個少ないアルデヒドと炭酸ガスにすると共に、自身は還元されて α -ケトアミンとなる。図5は、よく知られたストレッカー分解の図式であるが、対応するアミノ酸から生じるアルデヒドのうち、香気特性の著しいものを下に示してある。

しかし、実際には、ストレッカー分解により生成するアルデヒドや糖の骨格炭素をもつアミノ化合物はそのまま香気に関与することは少なく、さらに縮合反応により、複雑な香気成分の混合物となる。ストレッカー分解物はあくまでも加熱香気形成過程の重要な中間物として

とらえなければならない。次節よりこれらの特異な加熱香気成分について考察する。

4. 含チッ素, 含硫環状化合物

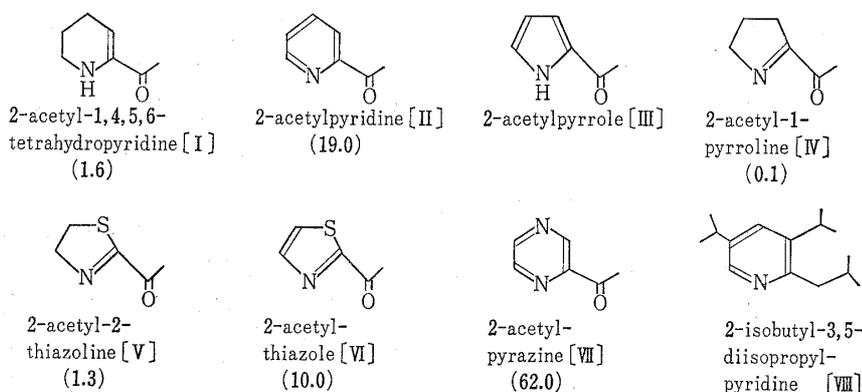
a. ばい焼香

食品にコゲ目をつけることは、見た目にも好ましいことと共に、それに付随するおだやかなコゲ臭が食欲をそそる。前節図5で示した様にアミノケトン(の二分子縮合は dihydropyrazine となり、これは容易に酸化されてピラジンとなる。H 以外の置換側鎖としては、メチル、エチル、

プロピル、イソプロピルの如く、炭素数1~3のものが多く、その種類と置換側鎖の組み合わせによって、多数のピラジンが、ばい焼香中に見出されている。モデル系によるピラジン形成の研究によっても、N以外の炭素骨格が糖由来であることが示されている。

ばい焼香の中には、コゲ臭よりいくらかマイルドな、例えばパンの皮やポップコーンに特徴的な香気がある。人によってはクラッカー様 (Cracker like) と表現される一連の香気物質が、食品から分離同定された。それらを図6に示したが、共通する構造上の特徴はヘテロ環の側鎖にアセチル基が例外なく存在していることである¹⁴⁾。

パンの皮から分離された (I)¹⁵⁾ は、同じものがプロリンとジヒドロオキシアセトンのモデル系により生成した。後者がピルビンアルデヒドと等価と考えれば、その生成機構は図7-Aで表わされる。ピルビンアルデヒドは前述したように糖のアミノ・カルボニル反応の代表的分解生成物であり、プロリンのイミノ基にケトアルデヒド型の分子内ストレッカー反応とそれに続くアルドール縮合を想定することによりこの機構はうまく説明出来る。



() 内の数値は水溶液中 ppb で示した閾値。小さい数値の方が香気が強いのを示す。

図 6. チッ素, 硫黄原子を環内にもつ加熱香気物質

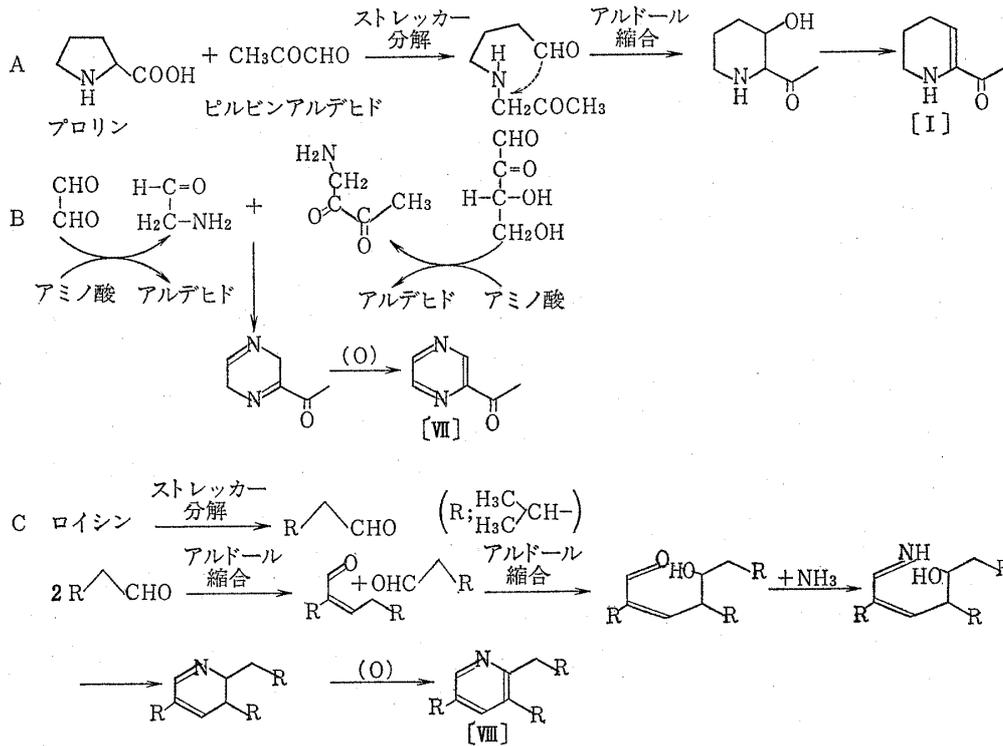


図 7. 加熱による置換複素環香気成分の生成経路

2-acetylpyrazine は糖に由来する glyoxal と C_4 のケトアルデヒドがそれぞれストレッカー分解でケトアミノ体となり、両者の縮合により dihydropyrazine が生成すると考えれば、図 7-B としてまとめることが出来る。

図 6 中で (I) と (II), (V) と (VI) を比較するといずれも酸化して芳香環化したものの方が香りが弱い。(IV) はばい焼香としては未だ見出されていないが、香り米の芳香成分として同定されており、多くの加熱食品に見出される芳香環をもつ (III) に比べて、極めて強い香気を有している¹⁶⁾。このように、空気中の酸素でも容易に酸化されて芳香環化するヘテロ環状化合物群にあって、還元型の方が強い香気を有していること、および加熱による形成にあたっては還元型→芳香環化に進むことと考え合わせると、焼きたての香ばしい香りの消失は単なる香気成分の揮散によるばかりでは無いと思われる。すなわち保存中における空気中の酸素による香気成分の酸化による劣化は、ばい焼香気の freshness を考える手懸かりとして重要であろう。

フライドチキンの中のココア様香気成分として、同定された (VIII) の生成も、ロイシンのストレッカー分解で得られる isovaleraldehyde が 2 分子アルドール縮合をし、さらに 1 分子の isovaleraldehyde の縮合による hydroxyaldehyde とアンモニアの関与による閉環で図 7-C の経路が考えられる。要するに、様々な加熱香気形成も、Hodge によって提出されたスキームの各反応を適宜組み合わせることによって無理なく説明出来る。

b. フライにより脂肪酸が関与する加熱香

食品素材には、水分含量の高いものが多いから、フライあるいはフレンチフライの場合、油が $150\sim 200^\circ\text{C}$ と高温になっても、内部温度は 100°C 程度にしかならないことが多い。フレーバーの生成としては、食品が加熱油と接触する部分で、水分が高熱によって揮散し、油が一部置換された状態を想定する。

アミノ・カルボニル反応は、栄養素としてのたんぱく質と糖が、その先駆体であり、これに油（脂質）が加わることによって、三大栄養素が揃ったことになり、おいが栄養素の二次情報であるとする観点からすれば、脂肪の香気への関与はもっと興味を引いてよい問題である。従来調理における油脂の香りの問題は、酸敗臭など off-flavour に偏り過ぎたきらいがある。最近になって加熱香気における脂肪酸の役割が注目され、アミノ・カルボニル反応との関連において、総説も発表された¹⁷⁾。

フレンチフライで作られたポテトの香気成分より、2-heptylpyrazine が、同様なモデル系からは 2-methyl-3-(or 6)-pentyl-, 2-methyl-3-(or 6)-hexyl-, 2,5-dimethyl-3-pentyl- のそれぞれピラジン類が得られた¹⁸⁾。これら $C_5\sim C_7$ の長鎖アルキル側鎖は、脂肪酸々化物由来と考えられる。図 8-A にその生成機構を示したが、既に述べたようにピラジン環の形成の中間体として、3,6-dihydropyrazine が予想され、その活性位にカルボニル化合物が縮合することが知られている¹⁹⁾。

フライドチキンやフライドポテト香気中には、他に多

調理と加熱香気

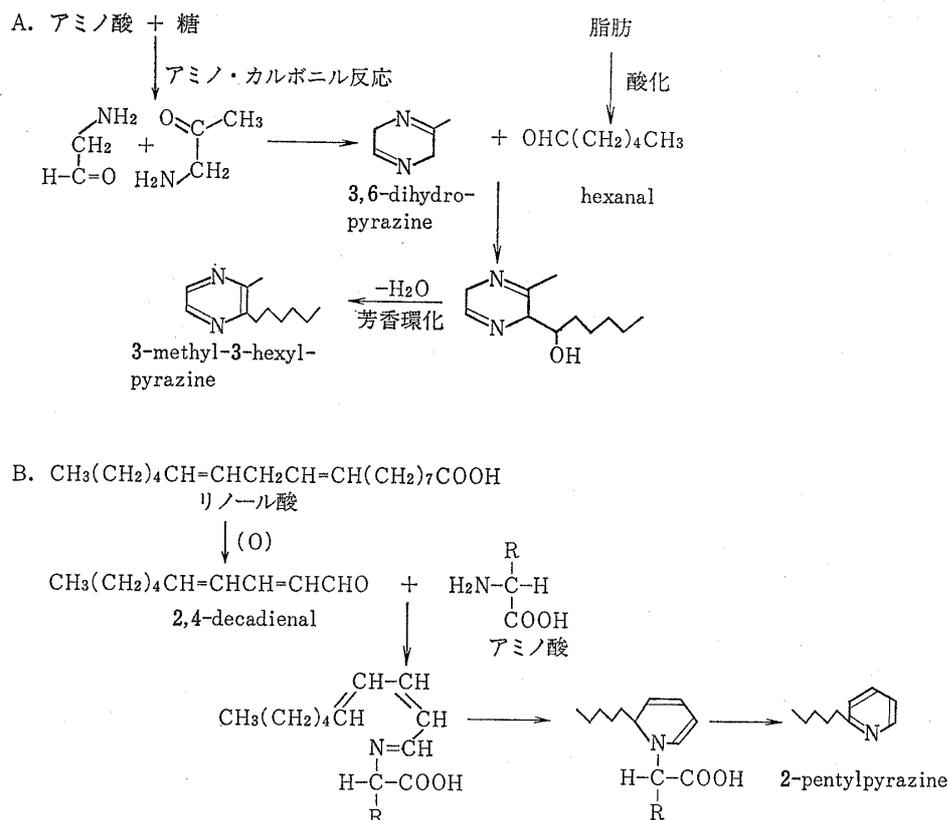


図 8. 脂肪酸が関与する加熱香気成分

くのアルキル置換ピリジンが見出された。そのうちには、2位にC₄, C₅, C₇の直鎖アルキルを側鎖とするものがある。特に2-pentylpyridineはチキン、ポテト両者にあり、脂質特有の強い香りを示すことから、揚げ物臭の典型的香気成分のひとつと考えられる。これはバリンとリノール酸の加熱によって生成する主要香気成分であることから、図8-Bの生成経路が推定されている²⁰⁾。中間体の2,4-decadienalも、脂肪系食品の代表的な香気成分である。なお最後のアミノ酸部分の脱離はラジカル型と思われ、バリンの場合はアミノ酸残基のイソプロピル基が、ラジカルの安定性に関与するのかもしれない。

5. 海産物の煮熟香気

水と煮る際に起こる香気形成は、上述したばい焼香のそれと次の二点で大きく異なっている。加熱温度が100°Cを超えないため加熱条件が穏やかである。しかし一方で水溶液中には多くの揮発性・不揮発性化合物が溶け出し、特にばい焼では容易に揮散するNH₃, H₂S, CH₃CHOなどの低分子化合物が、水中でさらに二次的な反応生成物を与える。この為、煮熟香気も多種の構成成分からなっているが、化学構造的には似かようなものが多いのがひとつの特徴であろう。

特に、魚や甲殻類などの煮熟臭は我々日本人には馴染

み深いものであり、だし汁などの風味形成にも深い関係がある。ここでは、我々が行なった小エビ類の煮熟臭²¹⁾と、カツオブシだし汁を例に考察を加える。

サクラエビは我が国の小エビの代表であり、味・香り共に優れている。一方南極オキアミは分類上、目、科が異なるものの姿・形がサクラエビと似ており、その利用に関心が持たれた。しかし実際には後者の煮熟では、強い動物性の悪臭を出し、その原因が調べられた。南極オキアミはプロテアーゼ活性が強く、そのため捕獲後直ちに冷凍保存しても、可溶性チッ素化合物が多い。これを加熱して生成する揮発性成分としては、ばい焼香と同じピラジン類が多いことはうなづけるが、同時に特異臭を形成する多くの含硫および含硫・含チッ素化合物が多数見出された。それらは、前述のacetylthiazoleの他、dithiine類、trithiolane類、dihydrodithiazine類(図9)でSは含硫アミノ酸由来のH₂S、Nはアミノ酸の分解によるものである。図10にサクラエビとボイルしたオキアミ中のこれらの特異臭成分の含量を棒グラフで示した。サクラエビにはメチル側鎖のdihydrodithiazine(チアルジソン)が多いが、オキアミでは各種の成分が含まれ、特にメチル側鎖に対し、エチル側鎖が多い。化合物により、棒グラフが二本あるものはシス・トランスの各異性体である。

これらの各種の一見異なる化合物群は、いずれもアル

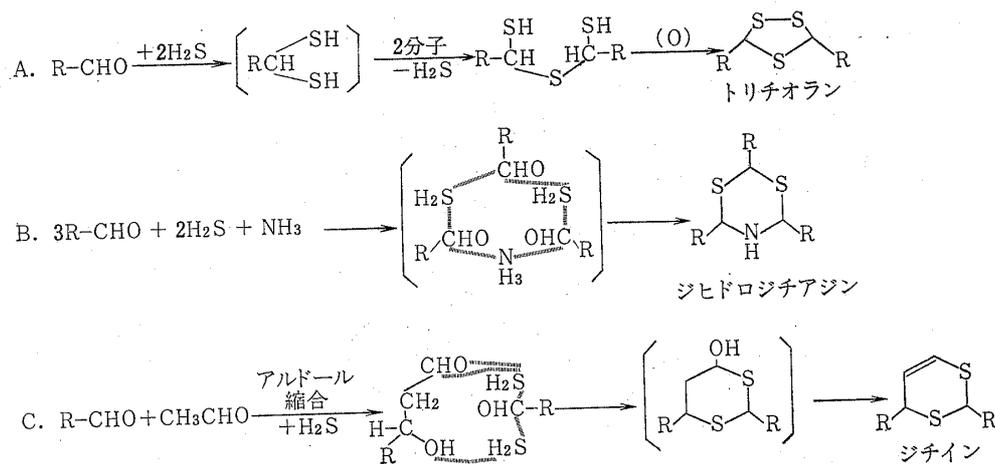


図9. 含硫煮熟臭成分の形成機構

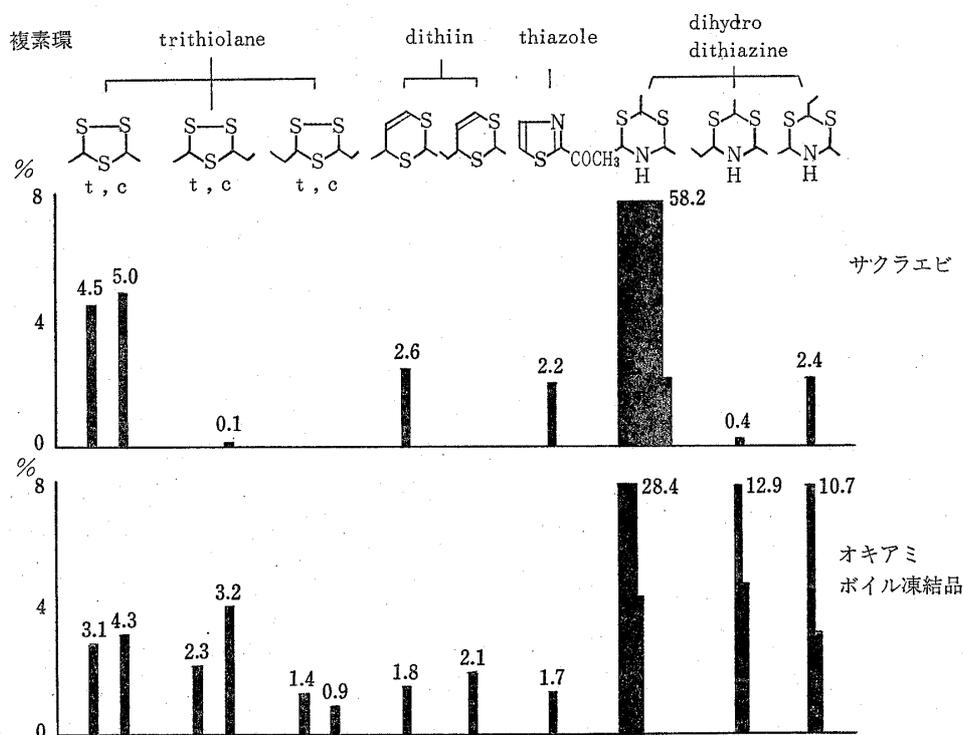


図10. サクラエビとオキアミ中の含硫煮熟香气成分の比較

デヒド基がアセタール型で H_2S , NH_3 と脱水縮合する一連の反応によって容易に形成する。図9-Aでは二分子のチオアセタールの間で脱 H_2S 縮合, さらに酸化による S-S 縮合によって trithiolane となる。同様に三分子のアルデヒドに二分子の H_2S と NH_3 が縮合すれば, 図9-Bの dihydrodithiazine が生成する。この反応は水溶液中で容易に起こるので, 分離操作の加熱条件下で形成される二次的生成物であると主張する人もいるが, その可否は香气成分の抽出・分離過程によって決まるものと思われる。dithiin については, 一度低分子アルデヒド間にアルドール縮合が起こり, 2つのアルデヒド基間および生成した水酸基とアルデヒド基間に H_2S を介し

て環化が起こったものと説明される(図9-C)。このスキームによれば, Rがメチル基のものはアセトアルデヒド, エチル基のものはプロピオンアルデヒドが出発原料となる。実際にサクラエビとオキアミ中のアルデヒドを調べると, 前者にはプロピオンアルデヒドがごく微量にしか存在しないことが分かった²²⁾。チアルジン自身は, 焼き肉のミートフレーバー中にも見出され, 焼き肉様の好ましい香りがあるが, 他のS化合物やエチル誘導体は, ニンニク様の好ましくない香りが強く, 両者の煮熟臭の良否を決めるものと思われる。

一方, かつお節だし汁中の香气成分の分析においても, 各種ピラジンの他含硫化合物として dimethyldisulfide,

調理と加熱香気

cis-および trans-3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane, 3,4-dimethylthiophene-2-carbaldehyde が見出された²³⁾。これらは加熱前の水だし汁中に見出され無いものであり、明らかに煮熟により形成された加熱香気である。

これらの含チッ素、含硫化合物が形成するためには、既に繰り返して述べて来たように、先ず、糖とアミノ酸によるアミノ、カルボニル反応が起こらなければならない。しかし、だし汁中には少量の D-リボースが認められるだけで、その量は反応を行うだけ充分ではない。糖の代替として、味の主成分である 5'-IMP を想定し、これとカツオブシ中のアミノ酸組成を有するモデル系を加熱したところ、だし汁香気と共通する化合物の生成が確認出来た²³⁾。この結果は 5'-IMP から生成すると思われるリボースが、アミノ・カルボニル反応に関与することを示唆すると共に、冒頭に述べた味の一次情報から香りの二次情報への変換と考えると興味深い問題を含んでいる。

文 献

- 1) *Prog. Fd. Nutr. Sci.* : 5, (全巻 maillard 反応特集) (1981)
- 2) Waller, G. R. and Feather, M. S. eds. : *The Maillard Reaction in Food and Nutrition*, American Chemical Society (1983)
- 3) Fujimaki, M., Namiki, M. and Kato, H. eds. : *Amino Carbonyl Reactions in Food and Biological Systems*, Kodansya Ltd., Tokyo (1986)
- 4) Land, D. G. and Nursten, H. E. eds. : *Progress in Flavor Research*, Applied Science Pub., London (1979)
- 5) Schreier, P. ed. : *Flavour '81* de Gruyter Berlin, New York (1981)
- 6) Adda, J. ed. : *Progress in Flavour Research 1984*, Elsevier, Amsterdam (1985)
- 7) 倉田忠男 : *調理科学*, 16, 207 (1983)
- 8) Hodge, J. E. : *J. Agric. Food Chem.*, 1, 928 (1953)
- 9) Hodge, J. E., Milles, F. D. and Fisher, B. E. : *Cereal Sci. Today*, 17, 34 (1972)
- 10) Hodge, J. E. : *The Chemistry and Physiology of Flavors*, Schultz, H. W., Day, E. A. and Libbey, L. M. eds., AVI Publishing Co., Westport (1967)
- 11) 引用文献 2) Namiki, M. and Hayashi, T. : p. 21
- 12) 引用文献 5) Ohloff, G. : p. 757
- 13) Schallenberger, R. S. : in *Gustation and Olfaction*, p. 126 Ohloff, G. and Thomas, A. F. eds., Academic Press, London, New York (1971)
- 14) Teranishi, R. and Buttery, R. G. : in *Chemical Changes in Food during Processing*, p. 327 Richardson, T. and Finley, J. W. eds., AVI Publishing Co. Inc., Westpoint (1985)
- 15) Hunter, I. R., Walden, M. K., Scherer, J. R. and Lundin, R. E., *Cereal Chem.*, 46, 189 (1969)
- 16) Buttery, R. G., Guadagni, D. G. and Lundin, R. E. : *J. Agric. Food Chem.*, 31, 823 (1983)
- 17) Ho, C.-T. and Carlin, J. T. : *Flavor Chemistry*, p. 92 Teranishi, R., Buttery, R. G. and Shahidi, F. eds., ACS Symposium Ser., 388 (1989)
- 18) Huang, T. C., Bruechert, L. G., Hartman, T. G., Trosen, R. and Ho, C.-T. O. : *J. Agric. Food Chem.*, 35, 985 (1987)
- 19) Flament, I. : *The Quality of Food and Beverages*, p. 35 Charalambous, G. and Inglett, G. eds., Academic Press, New York (1981)
- 20) Henderson, S. K. and Nawar, W. W. : *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 58, 632 (1981)
- 21) 久保田紀久枝, 小林彰夫 : *香料*, 155, 65 (1987)
- 22) 久保田紀久枝, 小林彰夫, 山西 貞 : *農化誌*, 56, 1049 (1982)
- 23) 久保田紀久枝, 水内裕子, 鷺野由紀, 小林彰夫 : *家政誌*, 40, 341 (1989)