

博 士 論 文

日本及び西洋料理における  
‘だし’に関する研究

平成22年9月

広島大学大学院生物圏科学研究科

二宮 くみ子

## 略語

GC	Gas chromatography
GMP	Disodium 5' - guanylate
HSSE	Head space sorptive extraction
IMP	Disodium 5' - inosinate
K	Potassium
LC	Liquid chromatography
Mg	Magnesium
MSD	Mass spectrometer detector
Na	Sodium
PCA	Pyroglutamic acid (5-pyrrolidone-2-carboxylic acid)
RI	Refractive index
SBSE	Stirrer bar sorptive extraction
SPME	Solid phase micro extraction
TDS	Thermal desorption system

## アミノ酸の表記

Ala	Alanine
Arg	Arginine
Asp	Aspartic acid
Cys	Cysteine
Glu	Glutamic acid
Gln	Glutamine
Gly	Glycine

His	Histidine
Ile	Isoleucine
Leu	Leucine
Lys	Lysine
Met	Methionine
Phe	Phenylalanine
Pro	Proline
Ser	Serine
Thr	Threonine
Trp	Tryptophan
Tyr	Tyrosine
Val	Valine

## 目次

序論.....	1
1. ‘だし’ とは .....	2
2. 各国の ‘だし’ とその特徴 .....	7
3. ‘だし’ 中のうま味成分とその呈味特性 .....	13
4. ‘だし’ のとり方と呈味成分の変化 .....	29
5. 本研究の目的 .....	35
第1章 日本料理における ‘だし’ 素材とその成分変化.....	37
緒言 .....	37
1. 昆布の等級及び部位の相違と昆布だし中の呈味成分との関連性 .....	38
1-1. 材料と方法 .....	38
(1) サンプルング法.....	38
(2) 温度及び湿度の測定.....	39
(3) 昆布だしの調製方法.....	39
(4) 昆布の膨張率.....	39
(5) Brix.....	40
(6) pH.....	40
(7) アミノ酸の分析.....	40
(8) 糖アルコールの分析.....	40
(9) 無機塩類の分析.....	40
(10) 昆布蔵の温度と湿度.....	40
(11) 統計解析.....	41

1-2. 結果と考察 .....	44
(1) 呈味成分.....	44
(2) 昆布の膨張率、昆布だしの Brix 及び pH.....	46
第2章 西洋料理における‘だし’のとり方と成分変化.....	55
緒言 .....	55
1. ブイヨン調理工程における加熱温度と成分変化 .....	56
1-1. 材料と方法 .....	56
(1) 材料.....	56
(2) 調理工程及びサンプリング法.....	57
(3) アミノ酸の分析.....	58
(4) 核酸関連物質の分析.....	58
(5) 糖類の分析.....	58
(6) 有機酸の分析.....	59
(7) 無機塩類の分析.....	59
(8) 統計解析.....	59
1-2. 結果と考察 .....	59
(1) 各ブイヨンの呈味特性.....	59
(2) 各調理温度における加熱に伴う液量の変化.....	62
(3) 遊離アミノ酸.....	67
(4) 低温、適温、高温加熱におけるアミノ酸の抽出量.....	68
(5) 核酸関連物質.....	74
(6) 有機酸：クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酢酸.....	77
(7) 加熱調理によるピログルタミン酸とグルタミンの変動.....	82
(8) 糖：スクロース、フラクトース、キシロース、グルコース.....	86

(9) 無機塩類.....	93
2. 低温蒸らし調理によるクレソンのポタージュの遊離アミノ酸の変動 ..	101
2-1. 材料と方法 .....	101
(1) 材料.....	101
(2) 調理方法.....	101
(3) アミノ酸の分析.....	102
2-2. 結果と考察 .....	102
第3章 ‘だし’ 中に存在するグルタミンの加熱による変化.....	104
緒言 .....	104
1-1. 材料と方法 .....	104
(1) 材料と試薬.....	104
(2) 加熱グルタミン溶液の調製.....	105
(3) HPLC によるグルタミン及びピログルタミン酸の定量.....	105
(4) LC/MS/MS による新規物質の解析 .....	105
(5) ‘だし’ の調製.....	105
(6) 統計処理.....	106
1-2. 結果と考察 .....	106
(1) グルタミン水溶液の加熱に伴うグルタミンの変化とピログルタミン 酸の生成.....	106
(2) ‘だし’ 中に含まれる新規物質.....	107
(3) 新規物質の構造解析.....	108
総括.....	118
参考文献.....	126

謝辭.....	134
要旨.....	135

## 序論

古代、われわれの祖先は一日の大半を食糧の確保のために費やしていた。米や小麦などの穀物の生産が始まり、体温を保ち活動に必要なエネルギー源となる炭水化物と自らの身体を支えるたんぱくを含む食物が安定して手に入るようになったことで、人々の生活は移動を伴う狩猟採集生活から農業生産が可能な場所に定住するようになっていった。やがて、大河のそば、肥沃な土地に都市が形成され古代文明が興り、周辺地域も急速に文明化していったと考えられる。農作物の品種改良や農耕技術の進歩で生産性があがり、飢餓から開放されるとともに食品の保存、加工、調理の工夫により、栄養、衛生、嗜好のそれぞれの面で人々の食生活は格段によくなった。こうした経験の積み重ねから、安定して収穫でき保存性のよい穀物を主食にし、季節ごとの食物を組み合わせ、それぞれの土地の独特の食習慣や食文化が形成されて現在に至っている。同じ食物でも土地が違えばその食べ方、保存、加工や調理の仕方が異なるなどの食習慣の違いがある。しかし、食習慣や食文化を超えて各地に共通して見られるのが汁物あるいはスープ類である。長年の人々の試行錯誤の結果、それぞれの国や地域に特有の汁物及びスープ料理が存在し、その基本となる‘だし’あるいはブイヨンやスープストックなどの調理方法が確立されてきた。これらの調理方法は、代々その土地や国に受け継がれてきたものであり、長い経験の積み重ねによって調理法が確立されてきている。料理人の間では多くの経験則があり、それらの知識が積み重ねられ、さらに様々な改善がなされ、その調理方法が受け継がれてきているが、これらについて科学的に解析を行った例は少ない。

以下に本研究の意義を明らかにし、また、研究課題とした‘だし’についての理解と考察に資するために‘だし’とは何か、各国の‘だし’とその特徴、‘だ

し’中のうま味成分とその呈味特性、‘だし’の調理方法と呈味成分の変化に関するこれまでの知見の概要を紹介する。

## 1. ‘だし’とは

‘だし’とは各種料理に甘味、酸味、塩味、苦味に加えて、肉や野菜、きのこ類や海藻に含まれるうま味を加えるための液体であり、遊離アミノ酸の一つである L-グルタミン酸 (Glu) の塩類や核酸系呈味物質である 5’-イノシン酸 (IMP) や 5’-グアニル酸 (GMP) によるうま味は、‘だし’の呈味発現に重要な物質である。汁物やスープのベースとなっている液体状のものには様々なものがあり、また、その呼び名も種々の用語が使われている。図 1 に本論文で取り上げた日本及び西洋の‘だし’の概要を示す。

1908 年、池田菊苗は Glu の塩が昆布だしの主要な呈味成分であることを発見し、その味をうま味と命名している<sup>1)</sup>。日本料理の汁物あるいは中国や西洋料理のスープは、動植物性素材による煮出し汁を賞味することを目的とした典型的な料理であると考えられる。しかし、‘だし’用の乾燥材料から Glu や IMP などのうま味物質を特異的に抽出し、この‘だし’のうま味を他の材料に移す、あるいは浸透させるという料理法は、日本独自に発達したものである。日本料理の発展の歴史は 2000 年にも及ぶうま味追求の歴史といっても過言ではない。日本料理では昆布だし、一番だしなどが一般的に使われており、吸い物や味噌汁、野菜の煮炊きなど様々な料理のベースになっている。その調理方法は店や料理人によって異なり、昆布やカツオ節の種類や‘だし’の調理法などは様々である。最も一般的な調理工程を図 2 に示す<sup>2)</sup>。

一方、西洋料理や中国料理では‘だし’は牛肉や鶏肉及びそれらの骨、あるいは魚やそのあらなどを使い、香味野菜（玉ねぎ、人参、セロリ、などの香り

のよい野菜)や香辛料を加えて水から長時間煮込んで調理する。西洋料理の代表的な‘だし’であるブイヨンの調理における加熱初期の水量、肉や野菜の添加量及び加熱時間は料理書によって異なる。柴田らによる料理書の調査では、良質のブイヨンを得るためには4時間程度の穏やかな加熱が重要とされている<sup>3)</sup>。西洋料理の‘だし’はその素材と用途によっていくつかに分類されている。本論文で取り上げた西洋料理の‘だし’とはブイヨンのことを指す。ブイヨンはポタージュやコンソメなどのスープ類のベースとして使われる<sup>4)</sup>。最も一般的なブイヨンの調理工程を図3に示す。

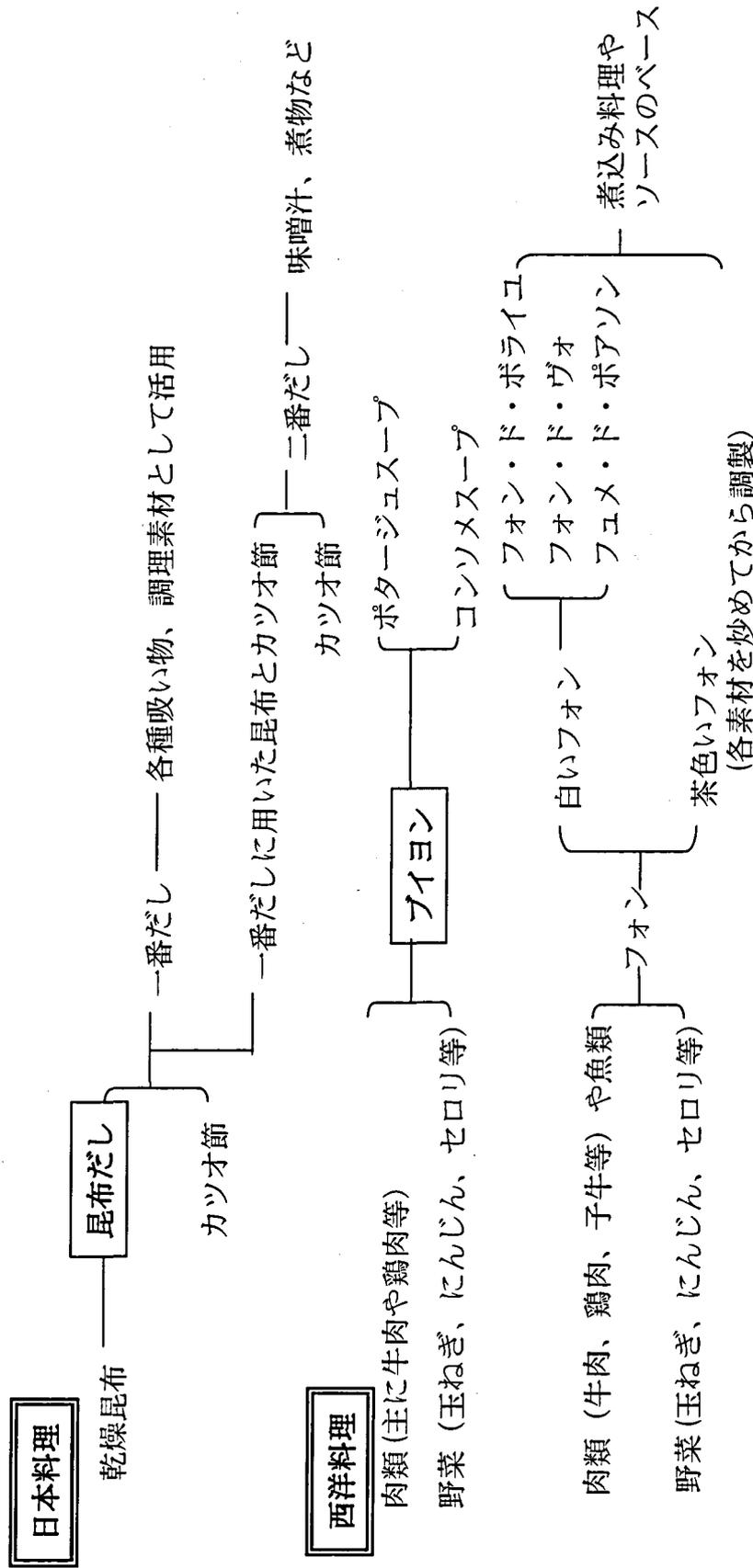


図1. 本論文で取り上げる日本料理および西洋料理における‘だし’について  
 本論文では日本料理の昆布だし、西洋料理のブイヨンを‘だし’として取り上げた。

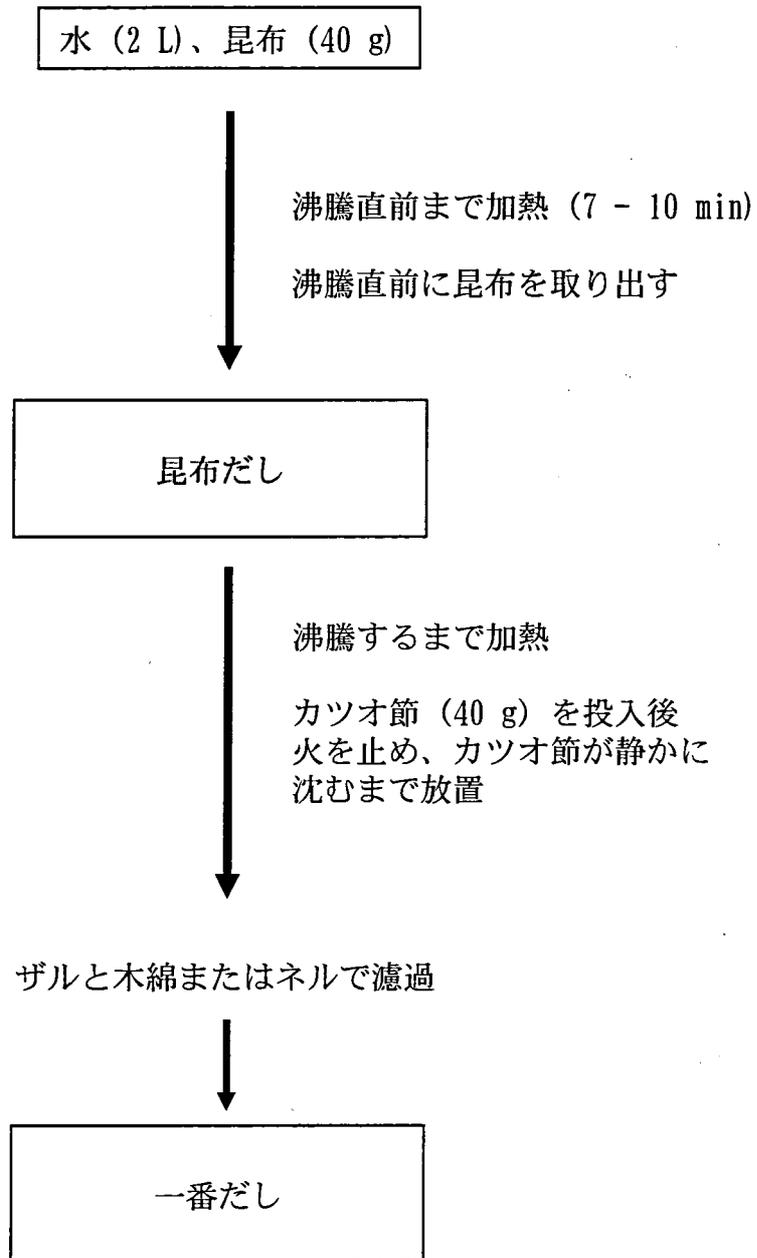


図2. 日本料理における昆布だし及び一番だしの調理工程  
水に対する昆布及びカツオ節の使用量、昆布だし調製の加熱時間は使用する昆布、カツオ節の種類によっても異なるため、最も一般的な調理工程を示した。

牛すね肉		4 Kg
ひね鶏 (内臓抜き)	一羽	] 合わせて4 Kg
鶏がら		
水		13 L

↓ 強火で加熱

↓ 沸騰したら灰汁を除去

玉ねぎ	800 g,	にんじん	800 g,	セロリ	300g
ポロねぎ	250g,	にんにく	4片,	クローブ	4本
ブーケガルニ	1 束,	パセリの茎	10本,	タイム	2 枝
ローリエ	1 枚,	白粒胡椒	5 g		

↓ 野菜投入後強火過熱  
沸騰直前に火を弱め4-6時間加熱

↓ シノワで濾す

↓ ブイヨン

図3. 西洋料理におけるブイヨンの調理工程

## 2. 各国の‘だし’とその特徴

西洋料理、中国料理、日本料理における主な‘だし’とその素材を表 1 に示す<sup>5)</sup>。西洋料理の‘だし’に使われる動物性素材は鶏肉、牛肉、子牛、魚介類、ジビエ（狩猟によって捕獲された野生のマガモ、キジ、シカ、ウサギ等の鳥獣肉）、植物性素材としては、玉ねぎ、人参、セロリなどの香りのよい香味野菜と香辛料や香草などが使われる。中国料理の場合には動物性素材としては豚肉や鶏肉が中心であり、豚の骨や鶏の足先（モミジ）など特殊な部分も‘だし’の素材として用いられている。さらに、生肉に加えて、金華ハムなどの発酵素材や干し貝柱や干し椎茸などの乾物類も使われる。中国料理に使われる植物性素材としては、青葱と生姜が最も頻繁に使われている。日本料理の‘だし’に伝統的に使われてきた動物性素材はカツオ、マグロ、サバなどの節類や煮干、植物性素材としては昆布が最も一般的であるが、精進だしには大豆、干瓢、干し椎茸、ワカメなども使われている。西洋、中国及び日本料理ともに動植物の組織を‘だし’の素材として使っていることは共通しており、動物性素材由来のIMP や GMP などの核酸系呈味物質と主に植物性素材由来の Glu の存在が、その呈味の中心的役割を担っていると言える。

西洋料理の‘だし’はコンソメやポタージュなどのスープのベースとして使われている。中国料理の‘だし’もスープ類のベースとして欠かせないものであるが、炒め物や煮物の風味付けに少量の‘だし’が使われることもある。一方、日本料理における‘だし’は椀物や味噌汁などの汁物としての用途の他に、煮物、和え物、酢の物など様々な料理のベースとして、あるいは野菜類の下処理、そして下処理をした野菜の保存液として等、西洋や中国料理の‘だし’に比べて非常に幅広い用途に使われている。

西洋料理と中国料理における‘だし’は主に新鮮な素材を水から加熱し、し

かも長時間の加熱によって可溶性呈味成分であるアミノ酸、有機酸、無機塩類種々のペプチド、コラーゲン等の高分子成分等が抽出される。一方、日本料理における‘だし’は素材そのものが、うま味物質を特異的に多く含む昆布やカツオ節などの乾物類が使われ、加熱調理に要する時間は、西洋料理や中国料理の‘だし’に比べると非常に短い。さらに獣肉を使用しないことから油脂が含まれないことも日本料理の‘だし’の特徴の一つとして挙げられる。各種‘だし’に関する予備的知見を得るために、味の素(株)ライフサイエンス研究所の協力を得て、プロの料理人が調理した各種‘だし’の遊離アミノ酸及び核酸系呈味物質である IMP, GMP の分析を実施した(表 2、表 3)。昆布だしに含まれる遊離アミノ酸の 80 % 以上は Glu 及びアスパラギン酸(Asp)であった。昆布とカツオ節でとった一番だしには、Glu と Asp に加えて、ヒスチジン(His)と IMP が多く含まれていた。His はカツオをはじめアジ、サバなどの魚類に特異的に多く含まれているアミノ酸であり<sup>6)</sup>、単体では苦味を呈するアミノ酸であるが、他の呈味成分が共存する食品系では、うま味及び酸味を付与することが知られている<sup>7)</sup>。日本料理の代表的な‘だし’である昆布だしや一番だしにおいては、アミノ酸系うま味物質である Glu と Asp、及び核酸系呈味物質である IMP が多く含まれる。一方、チキンブイヨン、フュメドポアソン(フランス料理に使われる小鯛の‘だし’)、中国料理で使われる上湯<sup>しやんたん</sup>には、Glu、Asp、IMP はもとより、多くの遊離アミノ酸が含まれている。Sinesio らはイタリア料理におけるビーフブイヨン中の遊離アミノ酸を測定した結果、His、アラニン(Ala)、グリシン(Gly)、Glu の順に多く含まれていることを報告している<sup>8)</sup>。

個々の遊離アミノ酸はそれぞれ特有の呈味を持ち、さらに、アミノ酸とヌクレオチドの呈味相互作用などによって<sup>9)</sup>、西洋料理や中国料理の‘だし’は、日本料理に比べると非常に多様な呈味成分と呈味相互作用による複合的な味が作

られていると考えられる。

表1. 西洋料理、中国料理、日本料理における主な‘だし’の特徴とうま味成分

名称	特徴(材料)	主なうま味成分	
日本料理	<p>昆布のだし 鰹節のだし 昆布と鰹節のだし 煮干し(だしじゃこ)のだし 煮干しと昆布のだし その他類のだし</p> <p>鰹節のエキス(煎汁) 火ほかし ウバガイのだし 鶏がらと昆布のだし 自身魚のあらと昆布のだし 精進だし ダイズだし、アズキだし ゴマだし、クルミだし 精進節のだし 三点だし しょっつる</p>	<p>潮煮や湯豆腐など、素材の風味を損ないたいときに用いる(だし昆布) 東京を中心に用いられる(鰹節) 関西で多く用いられる。一番だしは懷石料理に用いられる上等なだし(だし昆布、鰹節) 総菜向汁物、味噌汁、濃厚な味が好まれる野菜の煮物に合う(だし昆布、鰹節) 鰹節の廉価版。鰹節に比べ味がくどく、酸味とにおいが強い。そば屋で愛用されている(サバ、ソウダカツオ、マグロ、ブリ、ウルメ、アジ、メジ、ピンナガ、サンマの節) 鰹節製造の際に出る煮物を濃縮したもの(鰹) 宮崎・日南で野菜を煮るときに入れる(新鮮なタイ、アジを素焼きにしたもの) 東北地方、北海道で用いられる(蒸し干しにしたウバガイ=ホッキガイ) 和風化した鶏がらだし(鶏がら、だし昆布) あらそのものが実にもなる吸い物や鍋物に用いる。 精進だしの一種(昆布、ワカメ、干しシイタケ、かんぴょう、ダイズなど) 同上(ダイズまたはアズキ) 同上(すりつぶしたゴマまたはクルミ) 東北の出羽地方の精進膳に用いられる(塩をまぶして干した豆腐) そばつゆ、野菜、乾物の煮物用(ダイズだし+かんぴょうだし+昆布と鰹節だし) 秋田地方で鍋物などに用いられる(ハタハタ、イワシ、ゴリなどの魚骨)</p>	<p>グルタミン酸 イノシン酸 グルタミン酸、イノシン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 グルタミン酸、コハク酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 グルタミン酸、グアニル酸 グルタミン酸 グルタミン酸、イノシン酸 グルタミン酸</p>
中国料理	<p>鶏湯(ジータン) 上湯(シャンタン) 毛湯(マオタン) 肉湯(ロウタン) 排骨湯(パイグータン) 乾貝湯(ガイベイタン) 乾鮑湯(ガンバオタン) 蝦米湯(シャミータン) 鮑湯(ヨウユイタン) 海带湯(ハイダイタン) 香菇湯(シャングータン) 榨菜湯(ツァーツァイタン) 豆芽菜湯(ドウヤーツァイタン) 筍湯(スンタン) 蔬菜湯(スーツァイタン)</p>	<p>日本でも最もポピュラーな中華だし(丸鶏または鶏がら、ショウガ、ネギ) 上質な澄んだだし(丸鶏、豚肉、ショウガ、ネギ) 上質で濃厚なだし(鶏モミジ、豚ゲンコツ、ショウガ、ネギ) (豚も肉またはロース肉、ショウガ、ネギ) 濃厚な味。こってりした料理用(豚の骨付きばら肉、鶏がら、ショウガ、ネギ) 濃厚な、よい味のだし(干し貝柱) 上等なだしとして使われる(干しアワビ) さっぱりしたうま味。和風の鰹節のように広く用いられる(干しむきエビ) (するめ) 日本の昆布だしにあたる(昆布) 精進料理のための素湯。冬菇湯ともいう(干しシイタケ) 同上(搾菜) 同上(もやし) 同上(筍およびその加工品) 同上(キャベツ、ハクサイ、ダイコン、ニンジン、タマネギのうち2-3種を組み合わせる)</p>	<p>イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸 イノシン酸 グルタミン酸、コハク酸 グルタミン酸、コハク酸 グルタミン酸 グルタミン酸 グルタミン酸 グアニル酸、グルタミン酸 グルタミン酸 グルタミン酸 グルタミン酸 グルタミン酸</p>
フランス料理	<p>ブイヨン・ド・ブフ (牛のブイヨン) ブイヨン・ド・ヴォー (子牛のブイヨン) ブイヨン・ド・ヴォラーユ (鶏がらのブイヨン) ブイヨン・ド・ボワソン (自身魚のブイヨン) ブイヨン・ド・レギューム (野菜のブイヨン) フォン・ブラン・オルディ ネール (普通の白いだし汁) フォン・ド・ヴォー・ブラン フォン・ド・ヴォー・トマ ト フュメ・ド・ボワソン (魚のだし汁) グラス・ド・ピアソン</p>	<p>スープに用いるだし(牛すね肉・筋・骨、セロリ、ニンジン、ネギ、パセリ、香辛料) 同上(同上。牛肉の代わりに子牛肉を用いる) 同上(鶏がら、セロリ、ニンジン、ネギ、カブ、香辛料) 魚のスープに用いるだし(シタピラメやヒラメの身・あら、タマネギ、ネギ、香辛料、ワイン) 病人用野菜スープに用いるだし(タマネギ、ニンジン、キャベツ、セロリ) 白いソースの土台に用いる(子牛のすね肉、骨、鶏の肩肉、セロリ、ニンジン、タマネギ、香辛料) 白いソースの土台に用いる(子牛のすね肉、骨、鶏の肩肉、セロリ、ニンジン、タマネギ、香辛料) 茶色のソースの土台に用いる(子牛のすね肉、筋、骨、セロリ、ニンジン、パセリ、ネギ) 魚料理用ソースの土台に用いる(シタピラメ、タイなどの自身魚のあら、タマネギ、マッシュルーム、香辛料、ワイン) ソース、とくに茶色のソースの仕上げに加えると、大変こくのある味になる(ブイヨンやフォンの二番だしを煮つめる)</p>	<p>イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸 イノシン酸、グルタミン酸</p>

表2. 各種‘だし’中の遊離アミノ酸

	日本料理			西洋料理		中国料理	
	昆布だし	一番だし	チキンブイヨン	フェムドポアソ	上湯**		
Asp	14.8	15.2	6.1	2.2	20.7		
Thr	0.0	0.6	5.0	1.7	18.5		
Ser	0.2	0.7	6.6	2.0	23.0		
Asn	0.0	0.0	5.4	6.6	0.0		
Glu	22.8	24.1	17.6	5.6	54.7		
Gln	0.3	0.0	0.5	10.2	0.0		
Pro	1.3	3.2	4.6	5.0	21.9		
Gly	0.1	0.8	6.7	2.4	22.4		
Ala	1.4	3.2	10.6	4.2	47.5		
Val	0.1	0.8	4.8	2.0	25.6		
Cys	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0		
Met	0.0	0.2	2.1	0.6	11.8		
Ile	0.0	0.2	2.4	0.0	18.5		
Leu	0.0	1.0	4.4	2.1	33.9		
Tyr	0.1	0.2	2.6	1.5	15.5		
Phe	0.0	0.7	2.1	1.5	17.9		
Trp	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0		
Lys	0.2	1.9	7.6	4.6	43.1		
His	0.0	72.3	2.8	3.4	11.4		
Arg	0.0	0.0	9.5	6.8	22.3		
Total	41.3	125.1	104.1	62.3	408.7		

\*フェムドポアソ：小鯛の洋風だし、\*\*上湯（しゃんたん）：鶏と豚をベースにした中華だし  
 各種‘だし’は料亭、フランス料理及び中国料理店の料理人に調理を依頼した。  
 分析：味の素(株)ライフサイエンス研究所

表3. 各種‘だし’中の核酸系呈味物質 (IMP, GMP)

	日本料理		西洋料理		中国料理	
	昆布だし	一番だし	チキンブイヨン	フュメドポアソン	上湯**	上湯**
IMP	0.0	12.7	11.0	23.5	22.0	22.0
GMP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

\*フュメドポアソン：小鯛の洋風だし、\*\*上湯（しゃんたん）：鶏と豚をベースにした中華だし  
 各種‘だし’は料亭、フランス料理及び中国料理店の料理人に調理を依頼した。  
 分析：味の素(株)ライオンサイエンス研究所

### 3. ‘だし’中のうま味成分とその呈味特性

日本、中国、西洋の各種‘だし’の呈味において、その中心的役割を担う物質はうま味物質である Glu や IMP であることが報告されている<sup>10, 11)</sup>。特に日本料理の‘だし’においては、素材の乾物類からうま味物質を最大限に引き出すことが重視されてきている。‘だし’の主要な素材である昆布とカツオ節、マグロ節などにおける Glu や IMP などのうま味物質含量は‘だし’の良し悪しを決定する要因でもある。

昆布 (*Laminariaceae Bory*) は国内生産量のうち、約 95 % が北海道産であり、その産地によって真昆布 (山だし昆布、*Saccharina japonica*)、利尻昆布 (*Laminaria ochotensis*)、羅臼昆布 (*Laminaria diabolica*)、日高昆布 (三石昆布、*Laminaria angustata*) に分類される (図 4、図 5)。それぞれの昆布は収穫された浜によってランク付けされる。また、同じ産地の同じ種類の昆布でも成長度合いによって葉の大きさや厚みが異なるものが混在しているため、それぞれの浜で取れた昆布について、更に、品質の目安となる等級があり、葉幅が広く肉厚で光沢のあるものから順に 1~2 等、多少短いものや細いものは 3~5 等の等級が付けられて産地から出荷される。等級は葉の厚みや幅が主な選別の基準となっているが、同じ産地の昆布を比べた場合、肉厚のものの方が良質の‘だし’がとれると言われている。また、天然昆布の生産量の減少に伴い、昭和 30 年以降昆布の養殖が行われている。昆布は 7~8 月の晴天の日に収穫され、浜で天日乾燥したあと各浜で保存される (図 6)。夏の終わりに出荷され昆布問屋に運ばれ流通される。京都の高級料亭で使用されている利尻昆布は、収穫、乾燥後昆布を少なくとも 1 年間、通常は 2 年間、土蔵に貯蔵したもので、蔵囲 (くらがこい) 昆布と呼ばれている。この手法は敦賀の昆布商が古くから行っていたものである (図 7)。江戸時代、北海道から敦賀に集荷された昆布は、

主に京都に運ばれていたが、冬季は輸送が困難なことが多く、翌年の春まで昆布が土蔵で保管されることが多かった。春になって京都に出荷された昆布は、収穫・乾燥直後の昆布とは異なり、風味豊かな‘だし’が取れると料理人からの評価を受けたことがきっかけで、蔵囲昆布が最高級昆布として取り扱われるようになったが、蔵囲いによって昆布の呈味成分に変化があるのかどうかについての科学的知見は得られていない。昆布に関する予備知見を得るために、主に料亭や割烹料理店で使われる真昆布、羅臼昆布、利尻昆布及び家庭用として使われている日高昆布、佃煮用として使われている長昆布(いずれも1等を東京築地市場で購入)の遊離アミノ酸の分析を行い、うま味を呈するGluとAsp及びその他のアミノ酸に分類した(図8)。

高級料亭で使われている真昆布、羅臼昆布、利尻昆布はいずれもGlu及びAspの全遊離アミノ酸に対する割合が高く、家庭用及び佃煮用として使われている日高昆布や長昆布は遊離アミノ酸の含量が低く、GluやAspの含量もその他の昆布に比べて低い。昆布とともに日本料理のだしの素材として一般的にはカツオ節が最もよく知られているが、料亭、割烹料理店などでは、カツオ節のほかに、キハダマグロ、サバ、メジマグロなどの節類も使われている。各節類に含まれている遊離アミノ酸及びIMPを表4に示した。

西洋及び中国料理の‘だし’においては、Glu及びIMPに加えて、種々のアミノ酸が含まれていることで、日本料理における‘だし’とは呈味の性質が異なる。代表的なうま味物質であるGlu、IMP及びGMPがいずれも日本人化学者によって発見されたことは、各種日本料理のベースとなる‘だし’が非常にうま味に特化されていたこと、西洋や中国の‘だし’では、うま味のみを‘だし’の味の中から感知することが難しかったことが考えられる。しかし、うま味は確実に西洋及び中国料理の‘だし’にも存在し、そのおいしさを決める要因の一

つであると考えられる。大塚は素材から抽出可能なあらゆる成分を抽出したものがフランス料理の‘だし’であり、その中心的役割はうま味物質であると述べている<sup>12)</sup>。19世紀の生理学者、化学者そして解剖学者として知られているブリア サバランは1826年に「味覚の生理学」という本を出版している<sup>13)</sup>。本書は料理の聖典の一つであり歴史的な書物として知られているが、本書の中に「オスマゾーム」という言葉がある。オスマゾームという言葉についてブリア サバランは以下のように解説している。’ The most signal service rendered by chemistry to the science of food is the discovery, or rather the exact comprehension, of osmazome. Osmazome is the essentially sapid part of meat, which is soluble in cold water, as distinct from the surplus parts, which are only soluble in boiling water. In osmazome lies the principal merit of good soups; the savoury brown of roast meat is due to the osmazome contained in it; from osmazome comes the rich flavour of venison and game. It is found chiefly in full-grown, red-blooded animals, and hardly at all in the so-called white meat of lamb, sucking-pig, chicken, or the wings and breast of larger birds; and this is why the true connoisseur has always preferred the person’s nose; the instinct of taste anticipated science. Moreover, before ever osmazome was discovered, recognition of its properties was the cause of many a cook’s dismissal, for tampering with the first *bouillon*; it was osmazome, unknown by name, which made the reputation of the richest soups, and gave rise to the use of *croûtes au pot* as restoratives in the bath.’ オスマゾームとは「最高の味の本体」といった意味で使われているが、マルタン仏和大辞典には「オスマゾーム」の項があり、「肉中のエキス分、肉質」と説明されている。ブリア サバランは「化

学の栄養学に対する最大の貢献はオスマゾームを発見したこと」と述べているが、その物理化学的な性質を挙げてみると以下ようになる。1) 獣肉の成分で水に可溶、2) 高度に味がある、3) 成熟した赤身や黒身の動物の生肉に含まれる。これらの性質からオスマゾームに最も近いものが Glu や IMP などの物質であるといわれており、各種‘だし’中のうま味物質が‘だし’の好ましさ、あるいはおいしさを担う主要物質であることは古くからフランスにおいても議論の対象になっていたことが伺える。

西洋及び中国料理においても、‘だし’の素材となる肉類には Glu 及び IMP が含まれており<sup>14)</sup>、これらのうま味物質が‘だし’の好ましさに貢献する物質として挙げられる。また、近年、西洋料理の‘だし’の素材としてよく使われる牛肉の‘だし’は既知の物質の配合では再現できない特有の呈味を持ち、この呈味成分については島らが検討を加えている<sup>15)</sup>。彼らは牛肉だしの既知成分を調合して得た再構成エキス（肉汁）の官能評価から、牛肉だしと再構成エキスの呈味の差は“あつみのある酸味”によることを報告している。続いて、島らはこの呈味に関与する物質が新規のアミノ酸誘導体 N - (4 - methyl- 5 - oxo - 1 - imidazolin - 2 - yl) sarcosine であることを確認した<sup>16)</sup>。この成分は水溶液では無味であるが、牛肉中のエキス成分には“あつみのある酸味”を付与する。

京都は日本料理の長い歴史の中で、現在の日本料理の基盤を作ってきた重要な都市の一つとして挙げられる。特に懐石料理の基本は京都に都が置かれた 1000 年あまりの間に現在の体系が形作られた。近年、京都の料亭の料理人達によって、これまで伝統的に守られてきた調理方法に科学的視点を取り入れることで、科学的根拠に基づいた新しい調理方法を導入していこうとする取り組みが行われている。さらに、近年の世界各地における日本料理への関心の高さ、

特に欧米における日本料理への関心の高まりに伴って、欧米を中心にシェフのうま味への関心が非常に高まってきている。2004年に辻調理師学校のリヨン校（フランス）で実施された NPO 法人日本料理アカデミーによるフランス人シェフ向けの日本料理セミナーでは、京都の老舗料亭の料理人達がデモンストレーションによって日本料理の基本である‘だし’とうま味について紹介し、昆布だし、一番だし、吸い物のテイスティングを実施した<sup>17)</sup>。このセミナーでは昆布だしや一番だしの味を理解するフランス人シェフはごく僅かであり、特に昆布だしについては「味がしない」あるいは「磯臭い」「ヨード臭」がするなどの声が挙がっていた。しかし、その後の欧米のシェフの日本料理への理解は急速に進歩しており、現在では昆布だしを自分の料理に生かす欧米のシェフも多い<sup>18)</sup>。彼らは確実にうま味は日本料理のみならず、ブイヨン等の‘だし’の味や好ましさを決定する重要な物質であることを理解している。もともとうま味という概念を持っていなかった彼らが、うま味が各種だしのおいしさにとって重要な成分であることを自らの言葉で説明するようになってきている<sup>19)</sup>。1985年にハワイで第一回国際うま味シンポジウムが開催されている。世界各地から集まった約 30 名の研究者が様々な分野におけるうま味研究を紹介し、食品化学、味覚心理学、味覚及び栄養生理学、大脳生理学など異なる分野の第一線の研究者らがうま味という一つの味覚をテーマに討議を行った。このシンポジウムの中で、米国カリフォルニア大学デイビス校のオマホニーらは「うま味」という言語及びその味質に対する米国人の理解の現状を紹介している（表 5）<sup>20)</sup>。それまで全く意識をしていなかったうま味という味質に対する米国人の表現は「塩味」あるいは「甘味、酸味、塩味、苦味のどの概念にも当てはまらない味」、「曖昧な味」などと表現されているが、うま味そのものを想起させる、あるいはうま味の味質について表現したものではない。近年うま味に関心が高まりつ

つある欧米を中心に外国人シェフや研究者が表現しているうま味に関する用語を表 6 に示した。彼らは、うま味の持つ特徴として、「穏やかな唾液の分泌が持続する」「舌全体に広がる味」「他の基本味よりも呈味の持続性がある」などを挙げている。もともと、うま味という言葉の概念を持たなかった彼らが、その味を *umami* という言葉を使わずに、どのように説明するかは、われわれ日本人にとっては非常に参考になる情報であるとともに、彼らの表現は‘だし’の好ましさの中核をなすうま味の科学的知見と見事に一致している。Glu による味覚刺激によって唾液の分泌が促進されること、また、その唾液分泌は IMP によってさらに促進されることは堀尾及び河村らによって報告されている<sup>21, 22)</sup>。また、早川らは、酸味による唾液分泌は味覚刺激後 2-3 分後には定常状態に戻るが、うま味の場合は味覚刺激後 10 分を経過しても定常状態よりも唾液分が持続することを報告している (図 9)<sup>23)</sup>。うま味は舌全体に広がる味であるという表現については、丸山らの報告<sup>24)</sup>と一致している。丸山らは 10  $\mu$ ml という微量の各種呈味溶液を舌先で舐めたときに、舌のどの部位で味を感じるかを調べた結果、うま味は甘味、塩味に比べるとより広い範囲で感じていることを報告しており、Tadrank も同様の報告をしている<sup>25, 26)</sup>。外国人シェフらが、‘Mouth-fullness’あるいは‘Full tongue coating sensation’といった表現をしていることが理解できる。さらに、塩味や酸味よりも持続性があり、うま味を味わったあとにその感覚が口腔内に長く続くことが山口らによって報告されている (図 10)<sup>27)</sup>。

以上述べてきたように、汁物やスープ類を摂取したあとに口腔内に残る微妙な味と口腔内を潤す唾液の分泌は主にうま味によるものであり、うま味によるこれらの効果が‘だし’をベースとする汁物やスープ類の美味しさに関与していると考えられる。

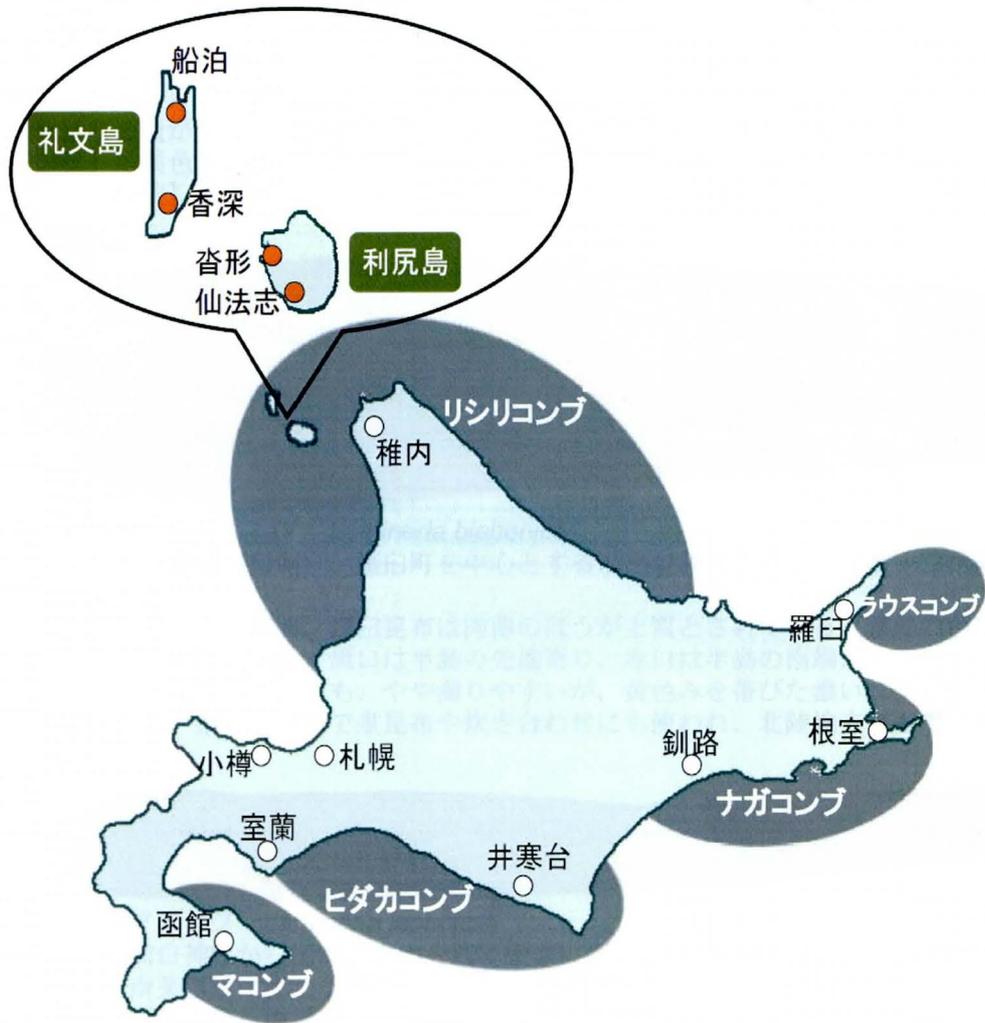


図4. 主な昆布の産地とその名称



利尻昆布 (リシリコンブ *Laminaria ochotensis*)

宗谷岬を中心に収穫される。稚内方面（北海道本島）で収穫されるものは地方（じかた）、利尻・礼文島で収穫されるものは島物（しまもの）と呼ばれ島物は収穫量が少なく高価で、永平寺御本山や京都の料亭で使われる。

【形状】黒褐色で真昆布に比べてやや固いので、とろろ昆布に利用される。

【だしの特徴】透き通ったくせのない透明で上品なだし。懐石、精進料理に使われる。



羅臼昆布 (ラウスコンブ *Laminaria biabonica*)

知床半島の根室側（南側）、羅臼町を中心とする沿岸で収穫される。オホーツク海側では収穫されない。

【形状】葉幅が広く肉薄。羅臼昆布は肉薄のほうが上質とされている。表皮の色によって黒口と赤口がある。黒口は半島の先端寄り、赤口は半島の南端寄りで採れる。

【だしの特徴】黒口も赤口も、やや濁りやすいが、黄色みを帯びた濃いコクのあるだしが取れる。柔らかいので煮昆布や炊き合わせにも使われ、北陸地方で愛用されている。



真昆布 (マコンブ *Laminaria japonica*)

道南の松前白神峠から函館、恵山を経て室蘭に到る沿岸で収穫される。恵山岬を境として南茅部砂原に至る沿岸は白口浜、恵山岬から汐首に至る沿岸は黒口浜、汐首から函館に至る地域は本場折浜と呼ばれる。この三つは道南最高級の銘柄。

【形状】葉色は淡褐色で、下部で幅広いくさび形になって茎につながる。切り口の色で白口（白色）と黒口（黄色）に分類される。

【だしの特徴】淡い色で上品な甘味のあるだしが取れる。大阪を中心に関西地方で幅広く使われている。だしを引いた後も、塩昆布や煮昆布として使われる。



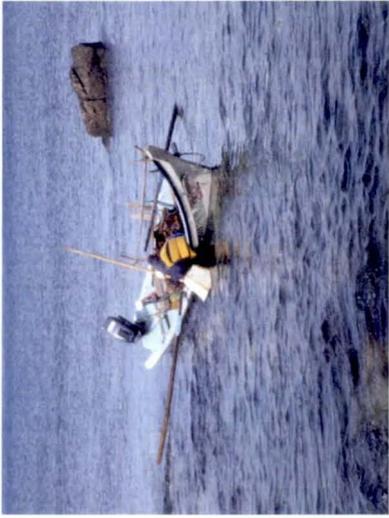
日高昆布 (ヒダカコンブ *Laminaria angustata*)

えりも岬を中心に日高、広尾、室蘭から道南の一部で収穫される。別名、三石昆布。

【形状】濃緑で黒褐色をおび、繊維が柔らかいのが特徴。だし用だけでなく昆布巻きや佃煮などにも使われる。

【だしの特徴】濁りやすく、ほかの昆布のだしに比べると甘味が少ない。関東以北で愛用され、おでん用の昆布として使われる。

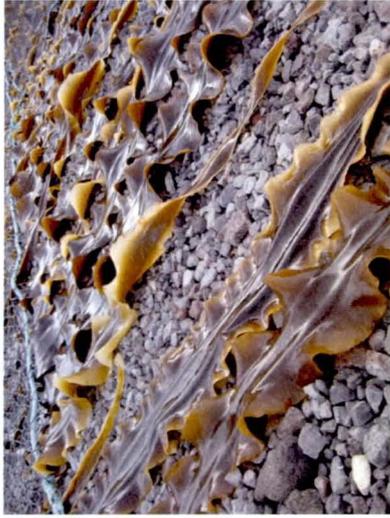
図5. 北海道産‘だし’用昆布とその特徴



早朝の昆布漁



収穫した昆布は浜で天日乾燥させる



天日乾燥中の昆布



天日乾燥後、昆布は出荷まで島で保管される

図6. 礼文島香深浜における利尻昆布の収穫から乾燥までの工程



保存0ヶ月



保存24ヶ月



昆布保存用の蔵

図7. 収穫、天日乾燥後入蔵時（保存0ヶ月）と保存24ヶ月の利尻昆布

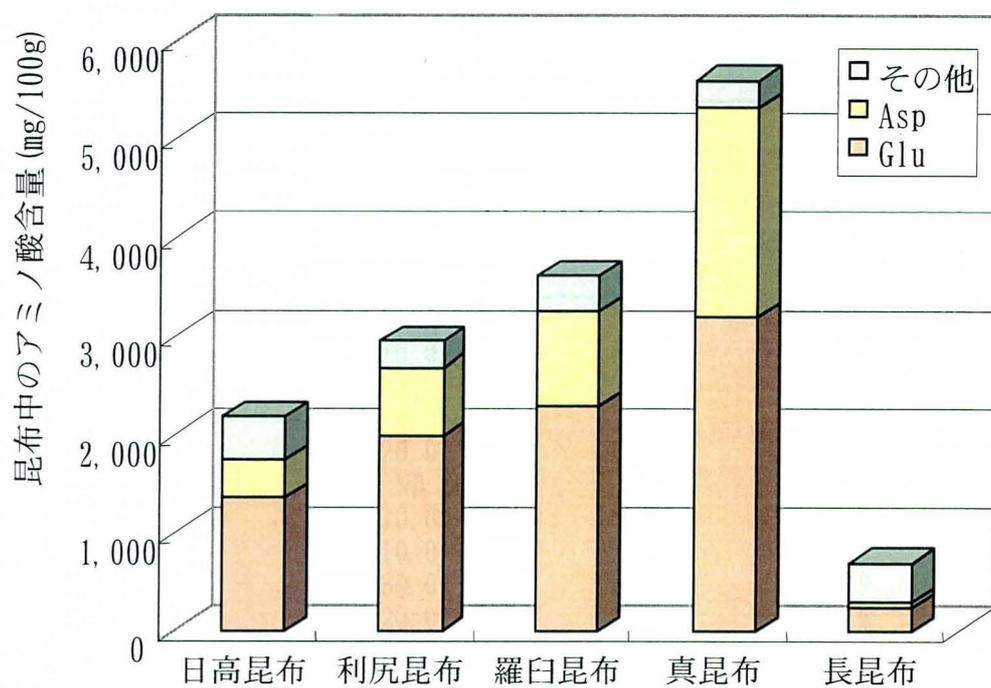


図8. 各種昆布の遊離アミノ酸

表4. 料亭で使用されている各種節類中の遊離アミノ酸及びIMP

	カツオ節 (京都)	カツオ節 (東京)	マグロ節 (東京)
(mg/100 ml)			
Asp	10.0	6.6	5.5
Thr	10.0	11.0	13.5
Ser	10.0	13.1	9.5
Asn	ND	ND	ND
Glu	30.0	35.6	31.0
Gln	ND	ND	ND
Pro	10.0	9.3	32.8
Gly	30.0	22.7	20.0
Ala	70.0	62.0	73.9
Val	20.0	16.3	18.4
Cys	ND	1.7	1.9
Met	10.0	10.3	7.6
Ile	10.0	12.4	9.2
Leu	30.0	25.3	20.9
Tyr	20.0	17.1	10.5
Phe	20.0	16.8	10.1
Trp	10.0	6.1	4.5
Lys	20.0	33.6	89.0
His	1970.0	2038.4	2033.6
Arg	10.0	8.8	11.2
IMP	600.0	700.0	966.7

分析：味の素(株)ライフサイエンス研究所

ND: 検出せず

表5. 5基本味に対する米国人及び日本人の表現

味覚刺激	被験者 <sup>a</sup>	Sweet ( <i>amai</i> )	Salty ( <i>shiokarai</i> )	Bitter ( <i>nigai</i> )	Sour ( <i>suppai</i> )	Umami type	Other descriptions	Cannot taste	Indefinite taste
フルクトース	A	89 (79) <sup>b</sup>	-	1 (0)	3 (0)	1 (1)	17 (12)	1 (1)	1 (0)
	J	192 (184)	-	2 (0)	-	1 (1)	15 (10)	1 (1)	1 (1)
塩化ナトリウム	A	-	80 (73)	8 (3)	2 (0)	-	21 (19)	-	-
	J	12 (2)	162 (140)	7 (4)	17 (7)	11 (4)	28 (24)	-	2 (2)
塩酸キニーネ	A	-	1 (1)	73 (64)	4 (1)	-	24 (13)	4 (4)	7 (6)
	J	2 (0)	-	185 (177)	4 (3)	-	23 (17)	1 (1)	1 (0)
クエン酸	A	1 (0)	10 (4)	9 (6)	38 (33)	-	61 (40)	-	1 (0)
	J	11 (1)	33 (12)	13 (7)	141 (114)	1 (1)	47 (23)	-	1 (1)
グルタミン酸 ナトリウム	A	5 (1)	45 (20)	9 (2)	4 (1)	11 (10)	48 (27)	-	12 (6)
	J	19 (8)	43 (24)	17 (9)	13 (4)	115 (93)	31 (25)	2 (2)	5 (5)
塩化カリウム	A	2 (0)	46 (25)	21 (4)	8 (3)	1 (1)	55 (25)	-	11 (8)
	J	4 (0)	68 (37)	41 (24)	29 (16)	19 (9)	93 (50)	3 (3)	14 (5)

<sup>a</sup>A=米国人被験者 (n = 103)、J=日本人被験者 (n = 207)

<sup>b</sup>回答者の数。( )内は一つの表現のみ選択した被験者の数。  
(M. O'Mahony and Rie Ishii, 1987)

表6. 最近の欧米人シェフ、ジャーナリストによるうま味の表現

		国	うま味の表現
Heston	Blutmantha	UK	Delicate and subtle Taste is like a big meaty and outful.
Sat	Bains	UK	It makes your mouth water
Claude	Bosi	France	Mouth watering Pleasant after taste with satisfaction
David	Thompson	Australia	Lingering sensation
Katy	McLaughlin	USA	Subtle and ambiguous Full tongue coating sensation

資料提供：NPO法人うま味インフオメーションセンター

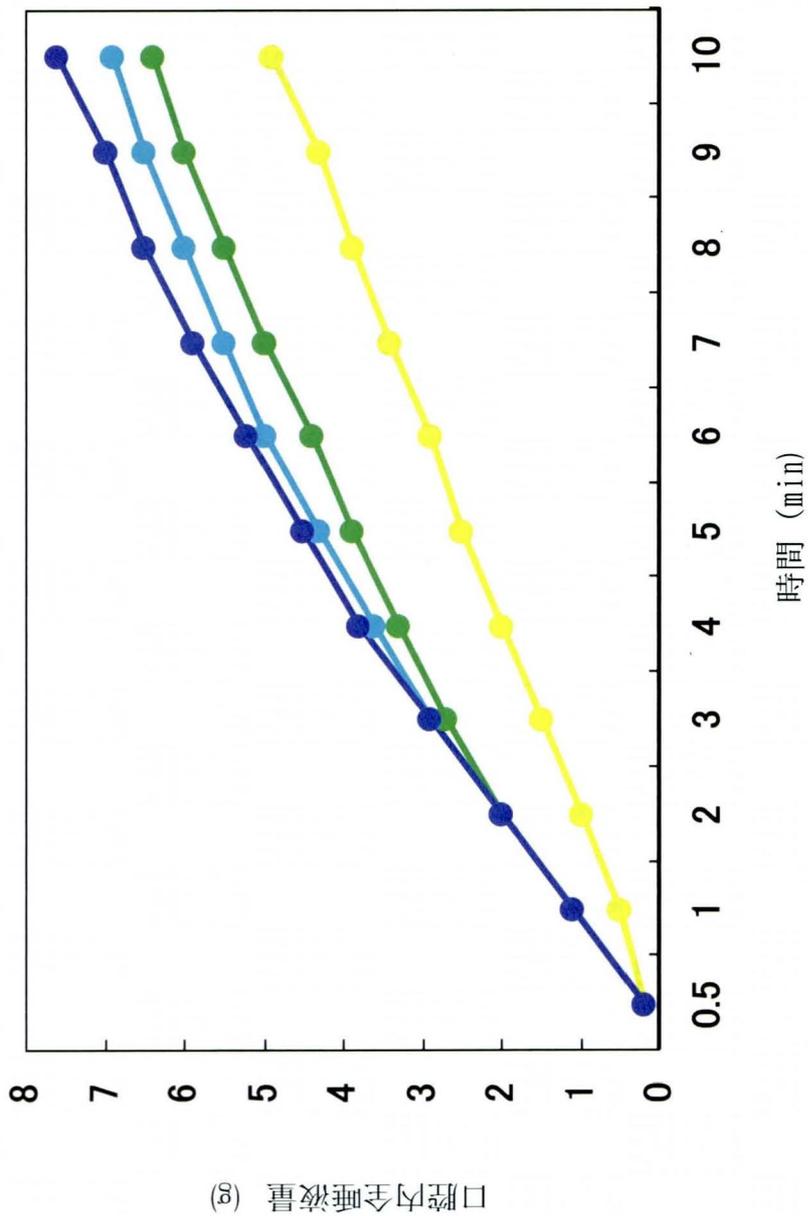


図9. うま味、酸味、塩味による唾液分泌  
 口の中らうま味 (MSG), 酸味 (クエン酸) 塩味 (NaCl) 水溶液を  
 1分間含ませ、吐き出した後の唾液分泌量 (n = 24)  
 ● : うま味、● : 酸味、● : 塩味、● : 水 (対照)  
 (早川ら、2008)

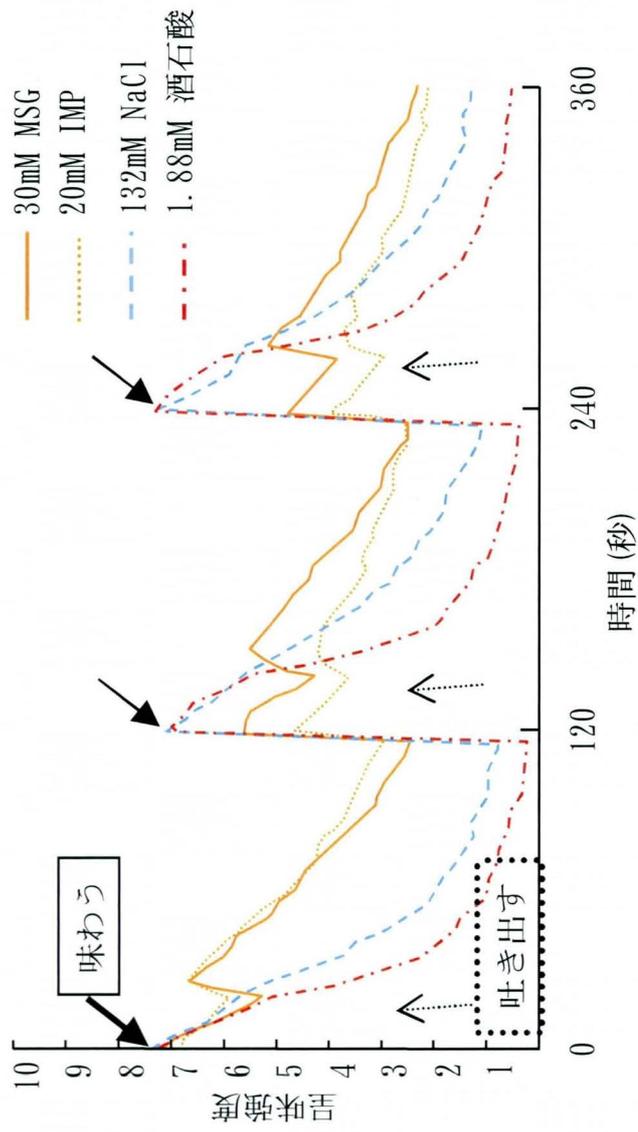


図10. 味の感じ方の経時変化  
 各溶液10 mLを口に含み、20秒後に吐き出し、さらに100秒後までの  
 味の強さを5秒おきに記録することを3回繰り返した。(n = 30)  
 (山口ら、1993)

#### 4. ‘だし’のとり方と呈味成分の変化

日本料理において最も基本となるのが昆布だしと一番だしである。昆布を水につけて加熱し、沸騰直前に昆布を取り出したものが昆布だし、その昆布だしを加熱してカツオあるいはマグロなどの節類を入れ、ただちに加熱を止めて漉したものが一番だしである。料理人は、その店ごとにそれぞれ特徴のある‘だし’を使っており、使用する昆布の種類や水に対する昆布や節類の使用量は店ごとに異なり、それらが各料亭の味の特徴の一つにもなっている(図 11)<sup>28)</sup>。

日本料理の‘だし’の調理工程においては、昆布臭やぬめりを出さずにうま味を抽出するなどの点に多くの注意が払われている。昆布だしと関連した研究には粉碎した乾燥昆布から調製した‘だし’の研究<sup>29)</sup>や、昆布の藻体そのものの研究<sup>30, 31)</sup>などが知られている。そのほかに近年の取り組みとしては京都の料亭の協力のもとに行われた昆布だしの加熱調理方法と抽出される Glu を測定した報告がある<sup>32)</sup>。表 7 に示したように水に対する昆布の割合、加熱時間は店によって様々である。その調理方法は先々代あるいは先代から受け継いできた方法であるが、京都ではほとんどの料亭において利尻昆布が使われている。利尻昆布を用いて加熱温度と調理時間の異なる各種条件で Glu の抽出量を調べた結果を図 12 に示した。

加熱温度は 60 ℃、加熱時間は 60 分のもものが‘だし’中の Glu が最も多く、36.8mg/100 ml であった。異なる条件下で取った昆布だしの官能評価を行ったところ、加熱温度 60 ℃、加熱時間 60 分のもものが最もよい‘だし’であることを確認している。ここでいう最もよい‘だし’とは、味と匂いの観点から京都の料理人が納得できる味であったということである。また、60 ℃以下の温度で昆布だしを調製すると昆布の臭みが強くなることが報告されている。甲田ら<sup>33)</sup>は昆布だしの抽出温度を 10 ℃から 100 ℃に徐々に上げていった場合、‘だし’中

の Glu が最大となると報告している。しかし、甲田の報告では試料は粉碎した昆布であるので、藻体から‘だし’を調製した場合や実際の料亭での‘だし’調製とは条件が異なる。

日本料理の‘だし’における基本素材の一つであるカツオ節については、これまでに多くの報告がなされてきている<sup>34, 35, 36)</sup>。カツオ節を製造するうえで重要な行程である燻煙の意義や燻液成分の特徴についても多くの知見が得られている<sup>37, 38)</sup>。しかしながら、昆布については等級による差や蔵囲い利尻昆布の特性についての知見は少なく、過去に報告されているものは市販の昆布に関する報告のみである<sup>39, 40)</sup>。京都のほとんどの料亭では、蔵囲い利尻昆布を使用しており、これらの昆布を愛用する料亭や昆布問屋では、特有の手法で昆布をねかせることによって、海藻特有の臭みを取り除かれうま味が増すと言われているが、このことに関する科学的知見は得られていない。

一方、西洋料理においては、いずれの料理書においても良質なブイヨンを調製する際の留意点として、鮮度のよい材料を用いる、材料である肉や野菜は細かく刻まず、なるべく大きくカットし、大きな鍋で一度に大量に作る、火加減に注意して、弱火でゆっくり煮込む、灰汁や脂を丁寧に取り除く、鍋の蓋をしない、出来上がったブイヨンは素早く冷ますなどが挙げられている。特に加熱温度については、決してぐらぐらと液体を沸騰させないことが鉄則であり、ごく弱火で液体の表面がコトコトと踊っている程度の火加減を保つことで、肉や骨、野菜から少しずつ呈味成分が引き出され、それらが一体化して調和の取れた味を作り出すと言われている。しかしながら、ブイヨン調理における温度と素材から溶出する呈味成分の関係についての知見はほとんど得られていない。

筆者らは予備的知見を得るために、ブイヨンをベースとしたコンソメスープ<sup>41)</sup>及び中華スープ<sup>42)</sup>である上湯<sup>しゃんたん</sup>及び毛湯<sup>まおたん</sup>の加熱調理に伴う遊離アミノ酸組成

の変動について検討した。チキンコンソメスープはプロのシェフにより調製されたものを試料として用いた。チキンコンソメスープはチキンブイヨン 8 L に鶏ひき肉 2 Kg と玉ねぎ、人参、セロリ、ポロねぎ、トマト等の野菜類（合計 820 g）とワイン等を加えて約 3 時間煮込んだもので、加熱時間に伴うアミノ酸の変動について検討した。中国料理の‘だし’である上湯<sup>しゃんたん</sup>は水 6 L に豚肉、鶏肉をあわせて 2 kg、金華ハム 400 g に青ねぎと生姜を加えて 4 時間加熱、毛湯<sup>まおたん</sup>（まおたん）は水 6 L に鶏の足先（モミジ）と豚骨（ゲンコツ）を各 1.5 kg、老鶏 280 g に青ねぎと生姜を加えて 4 時間加熱したもので、いずれも中国料理のシェフにより調製されたものを試料として用いた。チキンコンソメ、上湯<sup>しゃんたん</sup>、毛湯<sup>まおたん</sup>ともに加熱開始後、アミノ酸が材料の肉や野菜類から溶出し、スープ中のアミノ酸濃度は経時的に増加した。Glu は全アミノ酸（たんぱく質構成アミノ酸）のうち約 20% を占めていた。各種アミノ酸が加熱に伴い増加していく中で、いずれのスープにおいてもグルタミン (Gln) のみが加熱とともに減少し、加熱 3 時間を越えるとほぼ Gln は消失した。Gln は加熱によってピログルタミン酸 (PCA) に変換されるものと推察された。

表7. 京都市内の料亭における‘だし’の素材と基本レシピ

料亭	昆布資料量 (g)	b. 水 (L)	/b (% (w/v))	加熱時間 (min)
KKN	120	7.2	1.7	50 ~ 60
TKM	40	10.0	0.4	20 ~ 30
MYM	120	8.0	1.5	60
YME	100	32.0	0.3	30
UOS	200	18.0	1.1	30
TNK	350	20.0	1.8	30 ~ 40
HYT	380	14.4	2.6	45 ~ 60

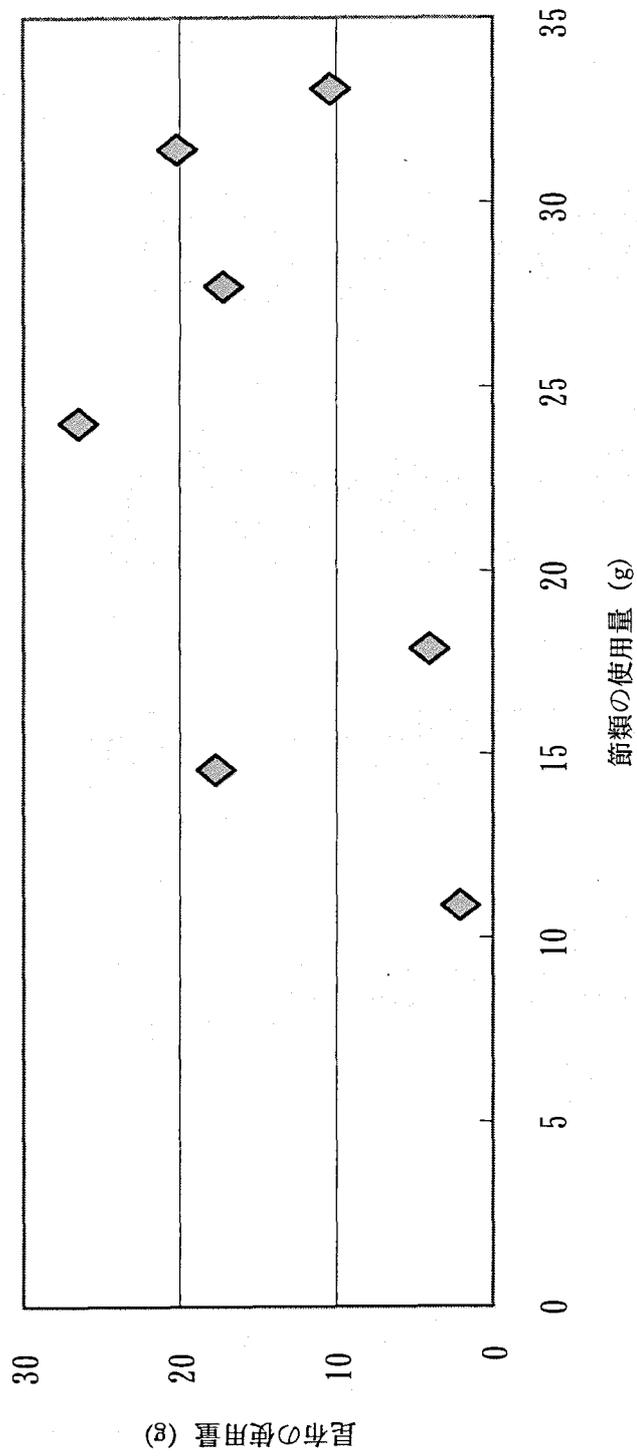


図11. 京都市内の各料亭における昆布と節類（カツオ節またはマグロ節）の使用量  
 （水1 Lに対して使用する昆布と節類）

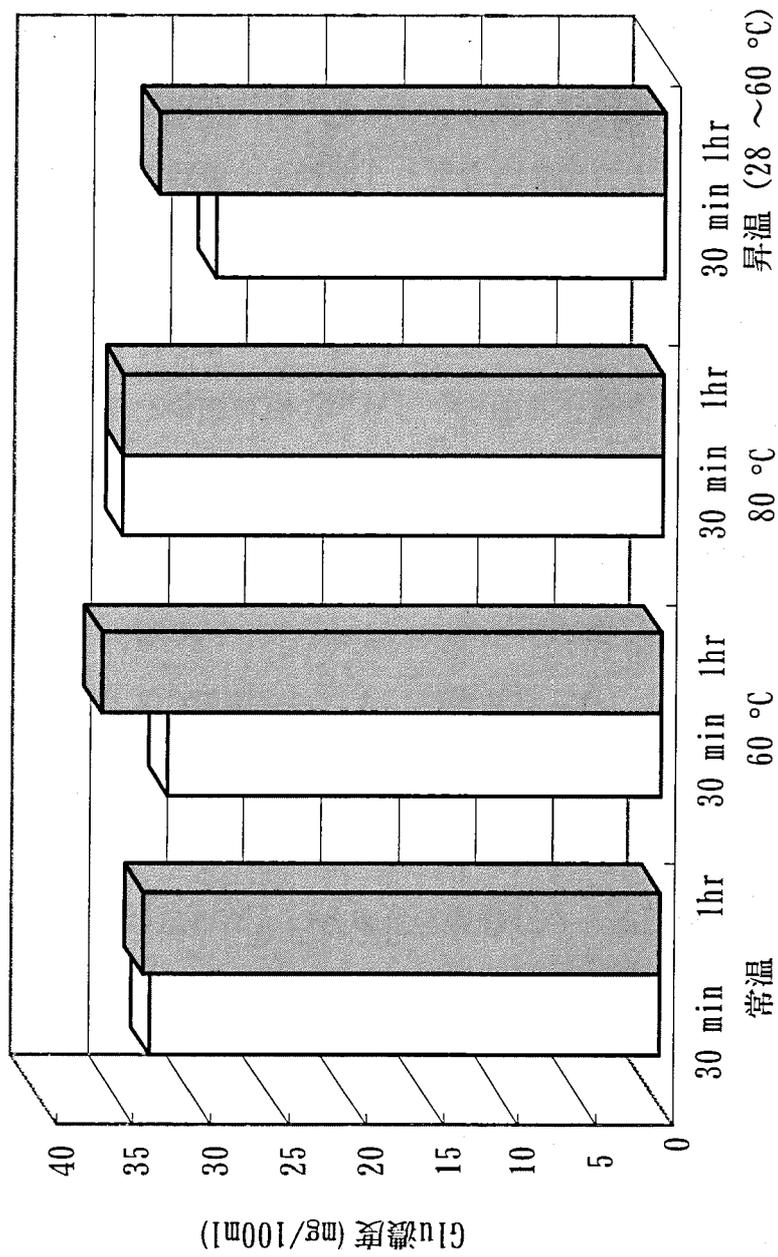


図12. 各種条件下における昆布だし中のグルタミン酸 (Glu) 濃度  
 利用昆布を使用し水1 Lに対し昆布30 gを用いた。(成瀬ら、2003)

## 5. 本研究の目的

以上述べてきたように、日本料理における‘だし’素材の研究については、一般的な昆布だし調理における‘だし’の成分や加熱温度の違いによる遊離アミノ酸組成の違いなどが一部報告されているのみであり、これらの研究には市販の‘だし’用昆布が使用されている。特に京都の料亭で使われている利尻昆布において、産地の浜や収穫年を特定した昆布の等級による呈味成分の違いや蔵囲昆布の特徴については、多くの料理人の経験によって知られているのみであり、科学的知見は得られていない。また、西洋料理ではブイヨンをベースとしたコンソメスープ及び中国料理の‘だし’である上湯<sup>しやんたん</sup>や毛湯<sup>まおたん</sup>の調理工程による遊離アミノ酸の変動について調べた結果、その加熱行程で Gln のみが減少していくことが確認されているが、加熱温度との関係やそのメカニズムについての詳細は報告されていない。

そこで本研究では以下の課題を取り上げ研究を行った。

- ・ 日本料理の‘だし’について
  - －天然利尻昆布（1等）及び養殖利尻昆布（3等、4等）について、等級や部位の違いが昆布だしの各種呈味成分に与える影響
- ・ 西洋料理の‘だし’について
  - －ブイヨン調理工程における加熱温度と各種成分の変動
  - －加熱調理による Gln の変動と新規生成物質の検討

得られた結果は3章に分けて記述した。

第1章では収穫された浜と収穫年を限定した天然利尻昆布（1等）及び養殖利尻昆布（3等、4等）を用い、等級や部位の違いが昆布だしの呈味成分に与える影響を明らかにした。さらに、同様の昆布を用いて一定の環境下で保存した場

合の呈味や品質の安定性を明らかにした。

第2章では西洋料理の‘だし’であるブイヨンを用い、異なる加熱調理下における遊離アミノ酸、核酸、有機酸、糖、無機塩類の変動を明らかにした。

第3章ではブイヨンの調理工程における Gln の変動のメカニズムを解明するために、Gln の水溶液を様々な条件下で加熱し、その減少と新規物質の生成について明らかにした。

## 第1章 日本料理における‘だし’素材とその成分変化

### 緒言

昆布は日本料理においてなくてはならない食材であり、その‘だし’はうま味を呈する。昆布だし中のうま味物質については、1908年に東京帝国大学の池田菊苗がその本体がグルタミン酸塩であることを特定し、その味をうま味と名付けている<sup>1)</sup>。‘だし’の調理に用いられる昆布にはGluが多く含まれている<sup>4,3)</sup>。京都の料亭では主に利尻昆布が‘だし’用として使われており、通常高級料亭では1等利尻昆布、また、一定の条件下で2年以上保存した「蔵囲い利尻昆布」が使われている。蔵囲い利尻昆布は最高級品として取り扱われており、蔵で保存することにより“磯臭さが消え、うま味が強く深みが増す”と言われているが、昆布の等級や保存期間と昆布だし中の呈味成分との関係についての知見は得られていない。

昆布 (*Laminariaceae* Bory) は2年生の海藻であり、昆布が育つ海の海水温や海流、気候によって昆布の品質が変動するといわれている。従って、保存期間による昆布の品質を検討するためには、昆布の収穫年と収穫浜を統一し経時的にサンプルリングする必要がある。さらに、昆布は天然物であるため溶出成分の個体差が非常に大きいことなど分析結果の一般化が難しい。

昆布だしの呈味成分として、Glu や Asp などのアミノ酸、カリウム (K) やナトリウム (Na) 等の無機塩類、マンニット (糖アルコールの一種) が知られている。これらの成分は昆布だしの品質に強く関わっていると考えられる。

第1章では収穫年及び収穫浜を限定し、天然1等利尻昆布、養殖3等、4等の利尻昆布昆布を用いて、昆布の等級や部位及び保存期間 (6ヶ月、12ヶ月、24ヶ月) による昆布だしの主な呈味成分の変動について検討した。

## 1. 昆布の等級及び部位の相違と昆布だし中の呈味成分との関連性

### 1-1. 材料と方法

採れ浜を統一し、漁場も可能な限り統一するため、平成 16 年産礼文島香深浜産天然 1 等利尻昆布を実験に用いた。さらに対照試料として平成 16 年利尻島仙法師浜産養殖 3 等及び 4 等昆布を用いた。尚、平成 16 年には香深浜産養殖昆布は試料として十分な量が得られなかったため、養殖昆布として最も一般的に流通している仙法師産養殖利尻昆布を対照試料として用いることにした。使用した昆布の産地については既に図 4 に示した。

#### (1) サンプルング法

採れ年が異なるサンプルを比較すると、採れ年の出来の良さの違いなのか、保存（蔵囲い）による効果なのかの判別が不可能となる。そこで、全ての試料は平成 16 年 7 月に収穫された昆布を用いた。礼文島香深浜産の天然利尻昆布、利尻島仙法師浜産の養殖利尻昆布はそれぞれ 7 月に収穫され、浜で天日乾燥された後、昆布の両サイドの葉の薄い部分を切り落とし、天然昆布は根の部分から 90 cm、養殖昆布は 85 cm に切り揃えられ出荷用として産地で保管された。平成 16 年 7 月末に、それぞれの産地から福井県敦賀の昆布問屋（奥井海生堂）に入蔵し、6 ヶ月間蔵で保存したものについて、等級、部位の相違による昆布だし呈味成分の検討に使用した。また、昆布の保存期間による昆布だし呈味成分の検討については、同じく平成 16 年 7 月に同様に収穫された昆布を用い、保存期間 6 ヶ月（平成 17 年 1 月）、12 ヶ月（平成 17 年 7 月）、24 ヶ月（平成 18 年 7 月）の時点で各昆布のサンプルングを行い、それらの昆布を用いて昆布だしを調製し、昆布の膨張率、Brix 及び pH の測定、ならびに各種呈味成分の分析に用いた。昆布のサンプルングは縦方向に 2 分割後、それぞれを根、中、先に 3 分割して用いた（図 13）。幅が狭く肉厚な方を根とすることで、根と先の判別を行った。

サンプリングは図 13 に示した 3 部位 (根、中、先) からランダムに切り出し、根×9 枚、中×9 枚、先×9 枚の計 27 枚とした。1 本の昆布から 1 部位のみを切り出し昆布だしの調製に用いた。

## (2) 温度及び湿度の測定

温度及び湿度は温湿度データロガー (testol175-H2) を用い、試料として用いる昆布の近くにセットして記録した。

## (3) 昆布だしの調製方法

各部位から切り出した昆布を長さ 15 cm に切り分け、水に対する昆布の重量 (1 固体から切り出したサンプルの全量) が 3 % (w/v) となるように水 (超純水) をビーカーに量った (例: 昆布 15g の場合は水 500g)。加熱を始める直前に量っておいた水と昆布を雪平鍋に入れ、ガスコンロに鍋をセットし、火をつけ、温度計 (熱伝対/A & D Co. Ltd.) を鍋に入れ、5 分間かけて水温が 60 °C になるよう火力を調節した (弱火)。水温が 60 °C になったら火からおろし、水が蒸発しないようサランラップで覆い、60 °C に設定した恒温槽に 1 時間浸した。恒温槽から鍋を取り出し、サランラップの水気を 'だし' 側へ落としてからサランラップを外した。湯の中から昆布を取り出し、茶漉しにガーゼをセットし、昆布だしを濾過し重量を量った。

## (4) 昆布の膨張率

昆布だし調製後に鍋から取り出した昆布の水分をふき取り、昆布の湿重量を量った。得られた昆布の湿重量と昆布の乾燥重量から膨張率を算出した。

#### (5) Brix

昆布だしが室温に冷めた後、Brixを屈折計（株アタゴ）で測定した。

#### (6) pH

昆布だしが室温に冷めた後、pHをHORIBA pHメーターにより測定した。

#### (7) アミノ酸の分析

濾液 2.0ml を 0.45  $\mu\text{m}$  水系フィルターでろ過し、限外濾過ユニット (Amicon Ultra; 0.1  $\mu\text{m}$  水系フィルター付) に移し遠心分離 (ローター:RPR16、回転数 6000rpm、温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 、時間 40 分) を行った。遠心ろ過ユニットの濾液 0.1ml と 0.1N HCl 0.9ml をエッペンドルフチューブ中に入れ攪拌しアミノ酸分析に用いた。アミノ酸分析は日立アミノ酸アナライザーL-8500、L-8700 を用いて行った。

#### (8) 糖アルコールの分析

濾液 2.0ml を 0.45  $\mu\text{m}$  水系フィルターでろ過し、超純水で 10 倍に希釈後、LC-RI を用いて糖アルコール (マンニット) を定量した<sup>44)</sup>。LC には日立 L6000、カラム には ULTRON PS-80P を用いて分析した。

#### (9) 無機塩類の分析

濾液 2.0ml を 0.45  $\mu\text{m}$  水系フィルターでろ過し、超純水で 10 倍に希釈後、ICP (Induced coupled plasma) 分析を用いて無機イオンを定量した<sup>45)</sup>。ICP は 島津 ICP-8100 を用いて分析した。

#### (10) 昆布蔵の温度と湿度

昆布が経年管理されている昆布蔵の環境を観察するために、温度、湿度の経時変化を記録した(図 14)。蔵囲い中の蔵の温度は 5 ~25 °C、湿度は 50 ~ 60 % の範囲にあった。夏季は気温を 20 °C 付近に保つため、湿度が 55 % 付近まで低下することもあった。

#### (11) 統計解析

全ての測定結果は平均値±標準偏差で表した。群間の有意差検定は 1 元配置分散分析及び 2 元配置分散分析を行い<sup>46, 47)</sup>、シェッフエの多重比較検定を行った<sup>48)</sup>。統計解析ソフトは「エクセル統計 2007 for Windows」(社会情報サービス株)を使用した。

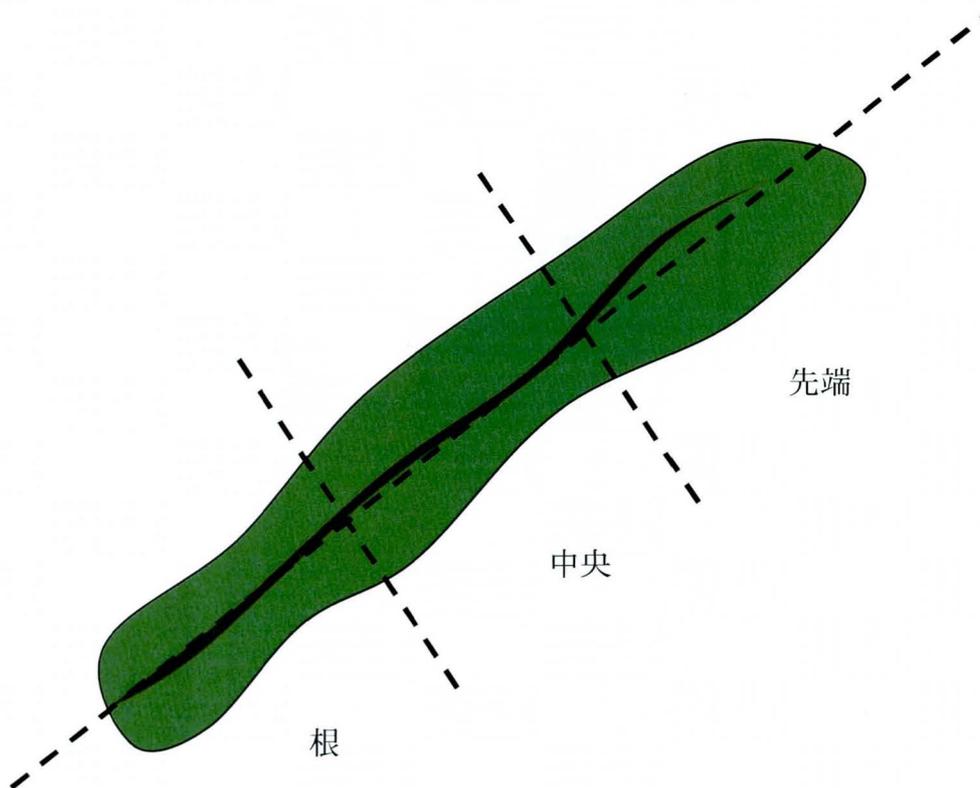


図13. 昆布をサンプリングする際の切断位置

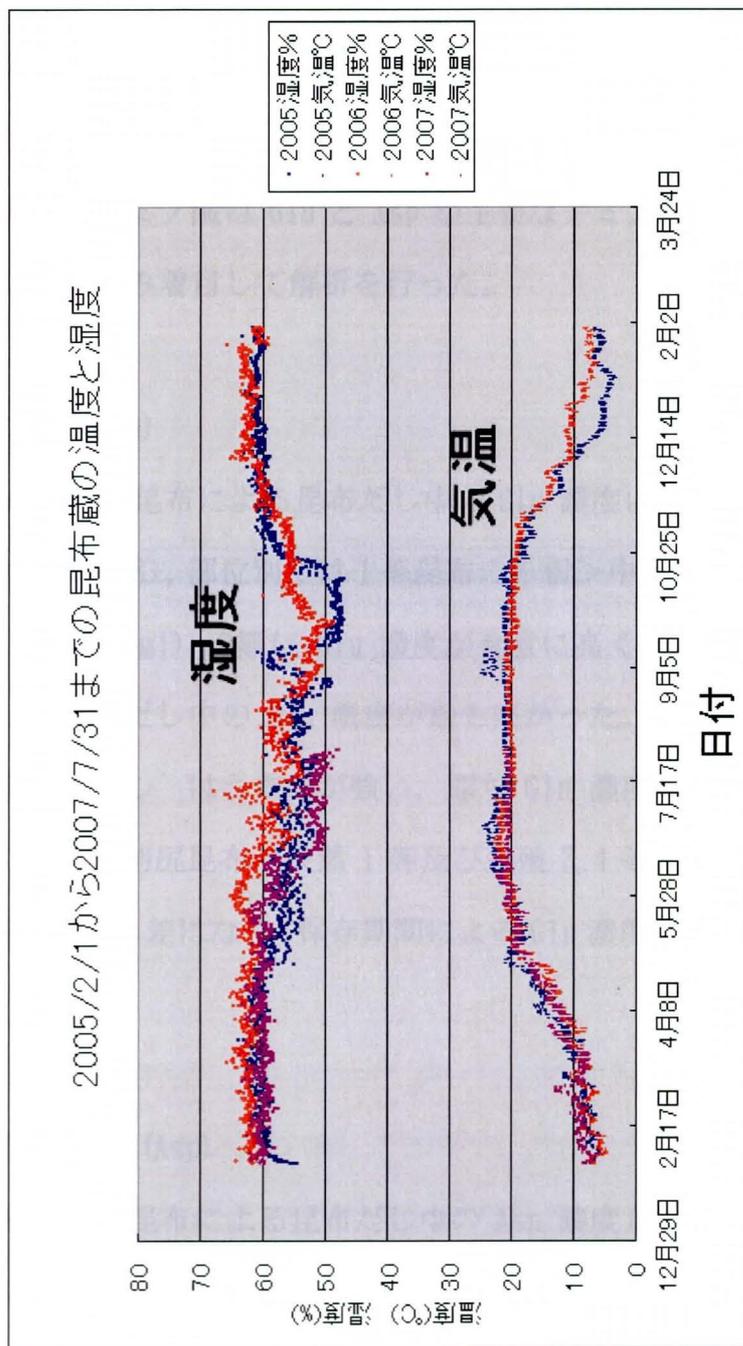


図14. 昆布を貯蔵した蔵の温度、湿度の経時変化

## 1-2. 結果と考察

### (1) 呈味成分

#### 1) 遊離アミノ酸

昆布だしの遊離アミノ酸は Glu と Asp が主要なアミノ酸であることから、これらのアミノ酸にのみ着目して解析を行った。

#### i) グルタミン酸 (Glu)

保存期間 6 ヶ月の昆布による昆布だし中の Glu 濃度に関しては等級間の有意差は認められず (表 8)、部位別では 1 等昆布のみ根>中>先 (それぞれ 40.34、53.14、74.46 mg/100ml) の順に Glu 濃度が有意に高く ( $p < 0.05$ )、根の部分を用いて調製した昆布だし中の Glu 濃度が最も高かった。このことより、一般に高級昆布による‘だし’はうま味が強い、即ち Glu 濃度が高いと言われているが、本研究に用いた利尻昆布 (天然 1 等及び養殖 3, 4 等) では、昆布だし中の Glu 濃度は等級による差はなく、保存期間による Glu 濃度の増減もないことが示された。

#### ii) アスパラギン酸 (Asp)

保存期間 6 ヶ月の昆布による昆布だし中の Asp 濃度 (mg/100ml) に関しては 1 等では 40.28 (先)、47.80 (中)、60.79 (根)、3 等では 21.72 (先)、18.90 (中)、31.79 (根)、4 等では 18.00 (先)、24.79 (中)、30.15 (根) であり、等級による差 ( $p < 0.05$ ) が認められた (表 8)。1 等による昆布だし中の Asp 濃度が最も高く、3 等、4 等間での差は認められなかった。部位については 1 等においてのみ部位間で差 ( $p < 0.05$ ) が認められ (表 9)、昆布だし中の Asp 濃度は根>中>先 (それぞれ

60.79、47.80、40.28 mg/100ml) の順に高かった。2年間の保存期間における Asp 濃度の変動は認められなかった(表 11)。これまで昆布のうま味物質は Glu が主なアミノ酸であると考えられてきたが、昆布だし中の Asp 濃度が上質な昆布だしの呈味に関わっていることが示唆された。

## 2) 糖アルコール (マンニット)

保存期間 6 ヶ月の昆布による昆布だし中のマンニット濃度は根の部分において、1等では 0.95、3等、4等ではそれぞれ 1.06、1.11 g/100 ml であり、1等と 3、4等間で等級による有意差 ( $p < 0.05$ ) が認められた(表 8)。すなわち、高級昆布ほど、昆布だし中のマンニット濃度が低くなることが示唆された。尚、2年間の保存期間における昆布だし中のマンニット濃度は、1等では 6~12 ヶ月の間に 0.96 g/100ml から 0.85mg/100ml に、4等では 6~24 ヶ月の間に 1.10 mg/100ml から 1.00 mg/100ml に減少 ( $p < 0.05$ ) した(表 11)。

## 3) 無機塩類

### i) ナトリウム (Na)

保存期間 6 ヶ月の昆布による昆布だし中の Na 濃度 (mg/100ml) に関しては、1等で 49.85 (先)、48.18 (中)、48.01 (根)、3等で 48.47 (先)、46.38 (中)、48.46 (根)、4等で 47.71 (先)、46.50 (中)、47.58 (根) であり、等級による差、部位による差ともに認められなかった(表 8、表 9)。また、2年間の保存による昆布だし中の Na 濃度の変動も認められなかった(表 10、表 11)。

### ii) カリウム (K)

保存期間 6 ヶ月の昆布による昆布だし中の K 濃度 (mg/100ml) に関しては、1等

では 54.13 (先)、49.10 (中)、58.11 (根)、3 等では 9.98 (先)、84.33 (中)、83.67 (根) であり、先と根において 1 等は 3, 4 等よりも低かった ( $p < 0.05$ ) が、部位による差は認められなかった (表 8、表 9)。また、2 年間の保存による昆布だし中の K 濃度の変動は認められなかった (表 10、表 11)。K の味は金属味としてあまり好まれない味であり、上級昆布では K が少ないことが昆布だしの呈味に關与していることが示唆される。

## (2) 昆布の膨張率、昆布だしの Brix 及び pH

### 1) 膨張率

保存期間 6 ヶ月の昆布の膨張率に関しては、1 等では 3.75 (先)、3.69 (中)、3.66 (根)、3 等は 4.21 (先)、4.05 (中)、4.07 (根)、4 等では 4.20 (先)、4.05 (中)、3.94 (根) であり、等級間では 1 等は 3 等、4 等よりも有意に低く ( $p < 0.05$ ) (表 8)、部位による差では、先 > 中 > 根の順に膨張率が大きい傾向が見られたが有意差 ( $p < 0.05$ ) が認められたのは 4 等のみであった (表 9)。このことから、上級昆布ほど膨張率が小さいことが明らかになった。なお、2 年の保存期間において 1 等昆布の膨張率は 3.70 (6 ヶ月)、3.64 (12 ヶ月)、3.70 (24 ヶ月)、3 等では 4.11 (6 ヶ月)、4.17 (12 ヶ月)、4.19 (24 ヶ月)、4 等では 4.06 (6 ヶ月)、4.05 (12 ヶ月)、4.12 (24 ヶ月) で (表 11)、いずれも保存期間による膨張率に差は見られず、2 年間の保存期間では変化しないことが示唆された。

ぬめり成分は料理の味、概観及び食感を損なうため、一般に昆布だし中に溶出してくる昆布のぬめり成分が少ないほど昆布だしは上質であると言われている。ぬめり成分は昆布中に含まれている粘性多糖類のアルギン酸と単糖を主成分とする多糖類のフコイダンであることが知られている<sup>49)</sup>。昆布の膨張率が低い場合には昆布の切断面から溶出されるぬめりが少ない。従って、等級が高い

昆布ほど上質の‘だし’が取れることが示唆された。

## 2) Brix

Brix に関しては、1等では 1.36 (先)、1.31 (中)、1.37 (根)、3等では 1.56 (先)、1.54 (中)、1.61 (根)、4等では 1.63 (先)、1.74 (中)、1.64 (根) であり、1等は3等、4等よりも低かった ( $p < 0.05$ ) が (表 8)、部位による差は認められなかった。2年の保存期間においては、4等のみ保存期間の経過とともに Brix が減少し、それぞれ 1.67 (6ヶ月)、1.54 (12ヶ月)、1.55 (24ヶ月) で、6ヶ月から12ヶ月の保存期間において差 ( $p < 0.05$ ) が認められたが (表 11)、1等、3等については保存期間による Brix の変動は見られなかった。これらの結果は、上級昆布ほど Brix が低値であることを示しており、マンニットの含量の影響であることが示唆されるが、アルギン酸やフコイダンの量が影響している可能性も考えられる。

## 3) pH

pH に関しては、1等では 6.05 (先)、6.00 (中)、5.92 (根)、3等では 5.81 (先)、5.81 (中)、5.79 (根)、4等では 5.90 (先)、5.89 (中)、5.80 (根) であり、1等は3等、4等よりも高く ( $p < 0.05$ ) (表 8)、部位による差は1等にのみ見られ、根 < 中 < 先 (それぞれ 6.05、6.00、5.92) の順に pH が低かった (表 9)。2年の保存期間においては、pH の変動はいずれの等級においても認められなかった (表 10)。

このことは、高級昆布でアルギン酸が少なければ、その分 pH が高くなることによるものと考えられる。1等昆布の先では他の部位に比較して pH が高いことも、先の部分にはアルギン酸が少ないことに起因していると推察される。

以上の結果から本研究に用いた香深浜産天然 1 等昆布と仙法師産養殖 3 等、4 等の利尻昆布では各測定及び分析項目において 1 等（天然）と 3, 4 等（養殖）で差が見られる傾向があること、また、同じ昆布の部位別で比較するとうま味に関連する Glu と Asp は根の方が濃度が高いことが明らかになった。そこで、全ての分析結果について、部位間、等級別の特徴を明確にするために分析項目を変量に用い、主成分分析を行った。固有値 1 以上の主成分は 3 主成分あり、それぞれの固有値及び寄与率は、第 1 主成分 5.7、40.7 %、第二主成分 3.1、22.4 %、第 3 主成分 2.3、16.7 %であった。第一主成分及び第 2 主成分で 63.1 %となりデータ全体の約 2/3 を集約していると考えられる。第 1 主成分は、膨張率と Brix がプラスに、pH がマイナスに位置しており、物性の軸と考えられ、また、第 2 主成分は Glu と Asp がプラスに位置しており、うま味の軸と考えられた。図 15 は等級別に 1 等、3 等、4 等で色分けし、図 16 は部位別に先、中、根で色分けをして示した。その結果、等級は第 1 主成分、すなわち物性でグループ化され物性値に差があるものと思われ、1 等と 3、4 等の 2 グループに大きく分かれる傾向にあり、下記の点が明らかとなった。

- ・ 等級は物性値すなわち、膨張率、Brix, pH に関連があり、1 等と 3, 4 等を比較すると 1 等は膨張率、Brix が低く pH が高い。
- ・ 部位別で比較するとうま味に関連する Glu と Asp は根の方が濃度が高い。

表8. 6ヶ月保存昆布による昆布だしの各種成分間の分散分析(2元配置)による等級間比較

	部位	等級					
		1等	3等	4等			
膨張率	先	3.75 ±	0.15 a	4.21 ±	0.14 b	4.20 ±	0.24 b
	中	3.69 ±	0.12 a	4.05 ±	0.18 b	4.05 ±	0.26 b
	根	3.66 ±	0.20 a	4.07 ±	0.25 b	3.94 ±	0.08 b
Brix	先	1.36 ±	0.14 a	1.56 ±	0.15 b	1.63 ±	0.12 b
	中	1.31 ±	0.09 a	1.54 ±	0.12 b	1.74 ±	0.10 c
	根	1.37 ±	0.12 a	1.61 ±	0.15 b	1.64 ±	0.21 b
pH	先	6.05 ±	0.11 a	5.81 ±	0.11 b	5.90 ±	0.06 b
	中	6.00 ±	0.11 a	5.81 ±	0.07 b	5.89 ±	0.10 b
	根	5.92 ±	0.10 a	5.79 ±	0.06 b	5.80 ±	0.10 b
Glu (mg/100ml)	先	40.34 ±	23.25	60.17 ±	25.68	45.64 ±	27.44
	中	53.14 ±	14.14	57.89 ±	20.15	53.93 ±	29.26
	根	74.46 ±	23.86	72.36 ±	23.08	61.26 ±	18.09
ASP (mg/100ml)	先	40.28 ±	20.35 a	21.72 ±	13.71 b	18.00 ±	14.52 b
	中	47.80 ±	12.42 a	18.90 ±	10.03 b	24.79 ±	19.61 b
	根	60.79 ±	13.77 a	31.79 ±	14.23 b	30.15 ±	12.21 b
マンニット (g/100ml)	先	0.95 ±	0.06	1.03 ±	0.18	1.10 ±	0.13
	中	0.97 ±	0.09	1.07 ±	0.13	1.09 ±	0.08
	根	0.95 ±	0.12 a	1.06 ±	0.15 ab	1.11 ±	0.12 b
Na (mg/100ml)	先	49.85 ±	4.21	48.47 ±	4.87	47.71 ±	4.69
	中	48.18 ±	2.60	46.38 ±	5.14	46.50 ±	3.00
	根	48.01 ±	3.98	48.46 ±	6.83	47.58 ±	2.72
K (mg/100ml)	先	54.13 ±	24.56 a	99.78 ±	32.22 b	91.13 ±	35.21 b
	中	49.10 ±	6.21 a	84.33 ±	35.52 b	73.56 ±	23.64 ab
	根	58.11 ±	15.10	83.67 ±	35.02	62.90 ±	10.24

(n=8~10)、平均値±標準偏差、同じ行の同じアルファベットのついた平均値に有意差(p<0.05)はない。(シエツプエの多重比較法)

表9. 6ヶ月保存昆布による昆布だし中の各種成分間の分散分析(2元配置)による部位間比較

	部位	等級			
		1等	3等	4等	
膨張率	先	3.75 ± 0.15	4.21 ± 0.14	4.20 ± 0.24	a
	中	3.69 ± 0.12	4.05 ± 0.18	4.05 ± 0.26	ab
	根	3.66 ± 0.20	4.07 ± 0.25	3.94 ± 0.08	b
Brix	先	1.36 ± 0.14	1.56 ± 0.15	1.63 ± 0.12	
	中	1.31 ± 0.09	1.54 ± 0.12	1.74 ± 0.10	
	根	1.37 ± 0.12	1.61 ± 0.15	1.64 ± 0.21	
pH	先	6.05 ± 0.11	5.81 ± 0.11	5.90 ± 0.06	
	中	6.00 ± 0.11	5.81 ± 0.07	5.89 ± 0.10	
	根	5.92 ± 0.10	5.79 ± 0.06	5.80 ± 0.10	
Glu (mg/100ml)	先	40.34 ± 23.25	60.17 ± 25.68	45.64 ± 27.44	
	中	53.14 ± 14.14	57.89 ± 20.15	53.93 ± 29.26	
	根	74.46 ± 23.86	72.36 ± 23.08	61.26 ± 18.09	
Asp (mg/100ml)	先	40.28 ± 20.35	21.72 ± 13.71	18.00 ± 14.52	
	中	47.80 ± 12.42	18.90 ± 10.03	24.79 ± 19.61	
	根	60.79 ± 13.77	31.79 ± 14.23	30.15 ± 12.21	
マンニット (g/100ml)	先	0.95 ± 0.06	1.03 ± 0.18	1.10 ± 0.13	
	中	0.97 ± 0.09	1.07 ± 0.13	1.09 ± 0.08	
	根	0.95 ± 0.12	1.06 ± 0.15	1.11 ± 0.12	
Na (mg/100ml)	先	49.85 ± 4.21	48.47 ± 4.87	47.71 ± 4.69	
	中	48.18 ± 2.60	46.38 ± 5.14	46.50 ± 3.00	
	根	48.01 ± 3.98	48.46 ± 6.83	47.58 ± 2.72	
K (mg/100ml)	先	54.13 ± 24.56	99.78 ± 32.22	91.13 ± 35.21	
	中	49.10 ± 6.21	84.33 ± 35.52	73.56 ± 23.64	
	根	58.11 ± 15.10	83.67 ± 35.02	62.90 ± 10.24	

n=8~10、平均値±標準偏差、同じカラム内の同じ列の同じアルファベットのついた平均値に有意差(p<0.05)はない。  
(シェッフェの多重比較法)

表10. 6~24ヶ月保存昆布による昆布だし中の各成分間の分散分析(2元配置)による等級間比較

等級	保存期間(月)			標準偏差	平均値	標準誤差	F値	D.F.	P値
	6	12	24						
膨張率	1	3.70	± 0.16 a	3.64	± 0.19 a	3.70	± 0.19 a		
	3	4.11	± 0.20 b	4.17	± 0.16 b	4.19	± 0.16 b		
	4	4.06	± 0.23 b	4.05	± 0.20 b	4.12	± 0.25 b		
		1.34	± 0.12 a	1.27	± 0.12 a	1.28	± 0.13 a		
Brix	1	1.57	± 0.14 b	1.60	± 0.13 b	1.52	± 0.13 b		
	3	1.67	± 0.16 c	1.54	± 0.13 b	1.55	± 0.14 b		
	4	5.99	± 0.12 a	6.03	± 0.11 a	5.94	± 0.09 a		
		5.80	± 0.08 b	5.80	± 0.10 b	5.78	± 0.08 b		
pH	1	5.86	± 0.10 b	5.92	± 0.10 c	5.84	± 0.07 b		
	3	57.74	± 23.80	53.74	± 21.32	61.35	± 19.02 a		
	4	63.47	± 23.10	61.83	± 22.45	58.06	± 22.13 ab		
		54.19	± 24.92	52.84	± 24.83	44.25	± 23.59 b		
Glu (mg/100ml)	1	50.27	± 16.90 a	50.83	± 21.30 a	52.85	± 19.26 a		
	3	24.14	± 13.52 b	30.15	± 17.59 b	25.78	± 14.54 b		
	4	24.76	± 15.87 b	23.76	± 14.60 b	20.83	± 14.99 b		
		0.96	± 0.09 a	0.85	± 0.10 a	0.85	± 0.07 a		
Asp (mg/100ml)	1	1.05	± 0.15 b	1.07	± 0.10 b	1.01	± 0.12 b		
	3	1.10	± 0.11 b	1.06	± 0.11 b	1.00	± 0.13 b		
	4	48.62	± 3.56	49.02	± 6.02	46.23	± 2.77		
		47.77	± 5.55	49.74	± 6.47	48.82	± 4.41		
マンニット (g/100ml)	1	47.26	± 3.40	47.97	± 5.56	47.64	± 4.69		
	3	53.59	± 16.15 a	55.49	± 18.89 a	51.48	± 16.91 a		
	4	89.26	± 33.80 b	94.49	± 36.37 b	91.93	± 31.78 b		
		74.81	± 26.06 b	88.13	± 35.63 b	93.67	± 46.62 b		

n=27, 平均値±標準偏差, 同測定項目及び, 同保存期間における列間で異なるアルファベットをついた平均値間に有意差 (p<0.05) はない。  
(シエツフェの多重比較法)

表11. 6~24ヶ月保存昆布による昆布だし中の各成分間の分散分析による異なる保存期間の比較

等級	保存期間(月)			
	6	12	24	
膨張率	1	3.70 ± 0.16	3.64 ± 0.19	3.70 ± 0.19
	3	4.11 ± 0.20	4.17 ± 0.16	4.19 ± 0.16
	4	4.06 ± 0.23	4.05 ± 0.20	4.12 ± 0.25
Brix	1	1.34 ± 0.12	1.27 ± 0.12	1.28 ± 0.13
	3	1.57 ± 0.14	1.60 ± 0.13	1.52 ± 0.13
	4	1.67 ± 0.16 a	1.54 ± 0.13 b	1.55 ± 0.14 b
pH	1	5.99 ± 0.12 ab	6.03 ± 0.11 a	5.94 ± 0.09 b
	3	5.80 ± 0.08	5.80 ± 0.10	5.78 ± 0.08
	4	5.86 ± 0.10 ab	5.92 ± 0.10 a	5.84 ± 0.07 b
Glu (mg/100ml)	1	57.74 ± 23.80	53.74 ± 21.32	61.35 ± 19.02
	3	63.47 ± 23.10	61.83 ± 22.45	58.06 ± 22.13
	4	54.19 ± 24.92	52.84 ± 24.83	44.25 ± 23.59
Asp (mg/100ml)	1	50.27 ± 16.90	50.83 ± 21.30	52.85 ± 19.26
	3	24.14 ± 13.52	30.15 ± 17.59	25.78 ± 14.54
	4	24.76 ± 15.87	23.76 ± 14.60	20.83 ± 14.99
マンニット (g/100ml)	1	0.96 ± 0.09 a	0.85 ± 0.10 b	0.85 ± 0.07 b
	3	1.05 ± 0.15	1.07 ± 0.10	1.01 ± 0.12
	4	1.10 ± 0.11 a	1.06 ± 0.11 ab	1.00 ± 0.13 b
Na (mg/100ml)	1	48.62 ± 3.56	49.02 ± 6.02	46.23 ± 2.77
	3	47.77 ± 5.55	49.74 ± 6.47	48.82 ± 4.41
	4	47.26 ± 3.40	47.97 ± 5.56	47.64 ± 4.69
K (mg/100ml)	1	53.59 ± 16.15	55.49 ± 18.89	51.48 ± 16.91
	3	89.26 ± 33.80	94.49 ± 36.37	91.93 ± 31.78
	4	74.81 ± 26.06	88.13 ± 35.63	93.67 ± 46.62

n=27, 平均値±標準偏差, 同じ行の同じアルファベットをついた平均値間に有意差 (p<0.05) はない。(シエツフェの多重比較法)

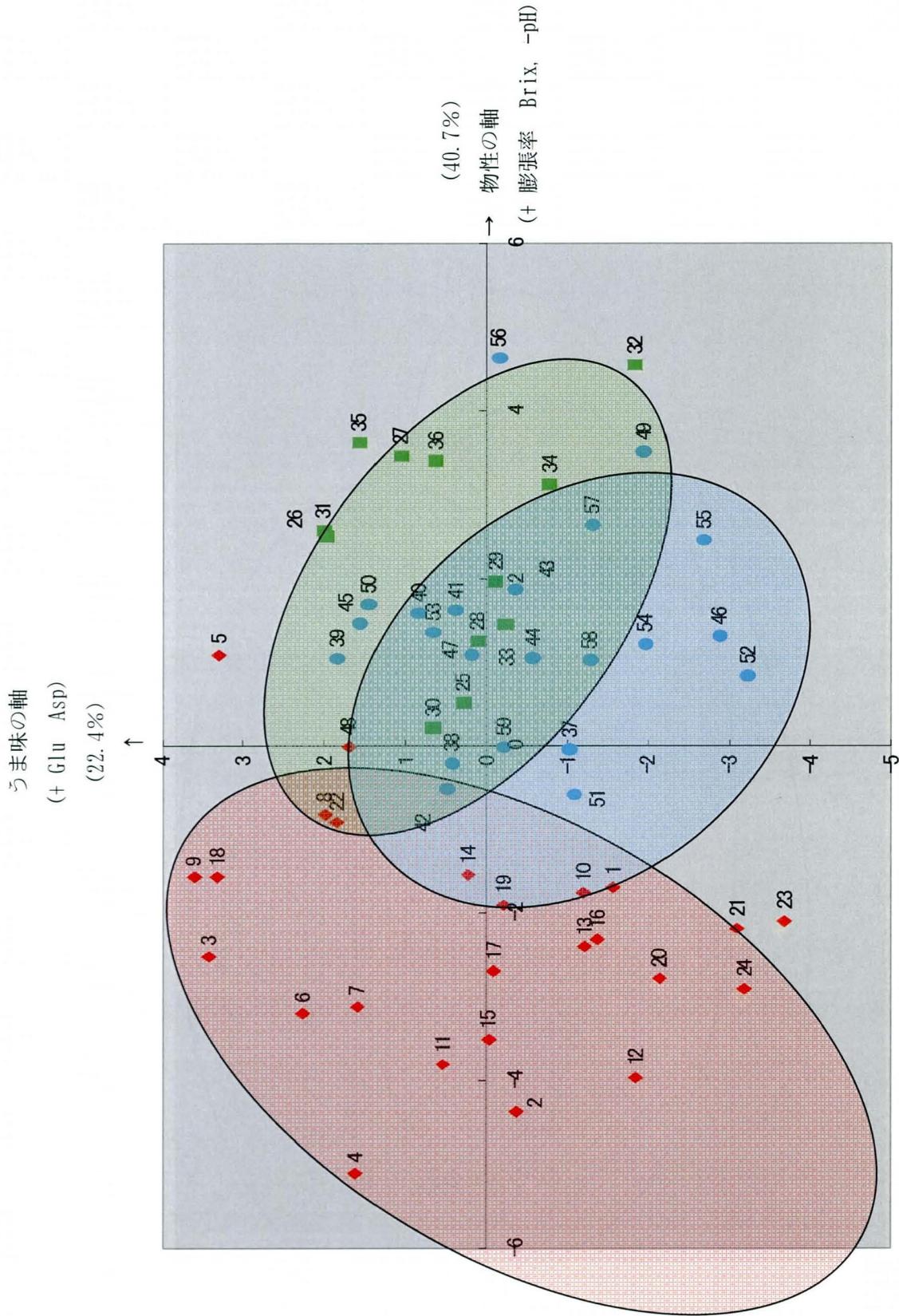


図15. 6ヶ月保存昆布を用いた昆布だしの主成分分布  
(等級別 ◆ : 1等、■ : 3等、● : 4等)

うま味の軸  
(+Glu Asp)  
(22.4%)

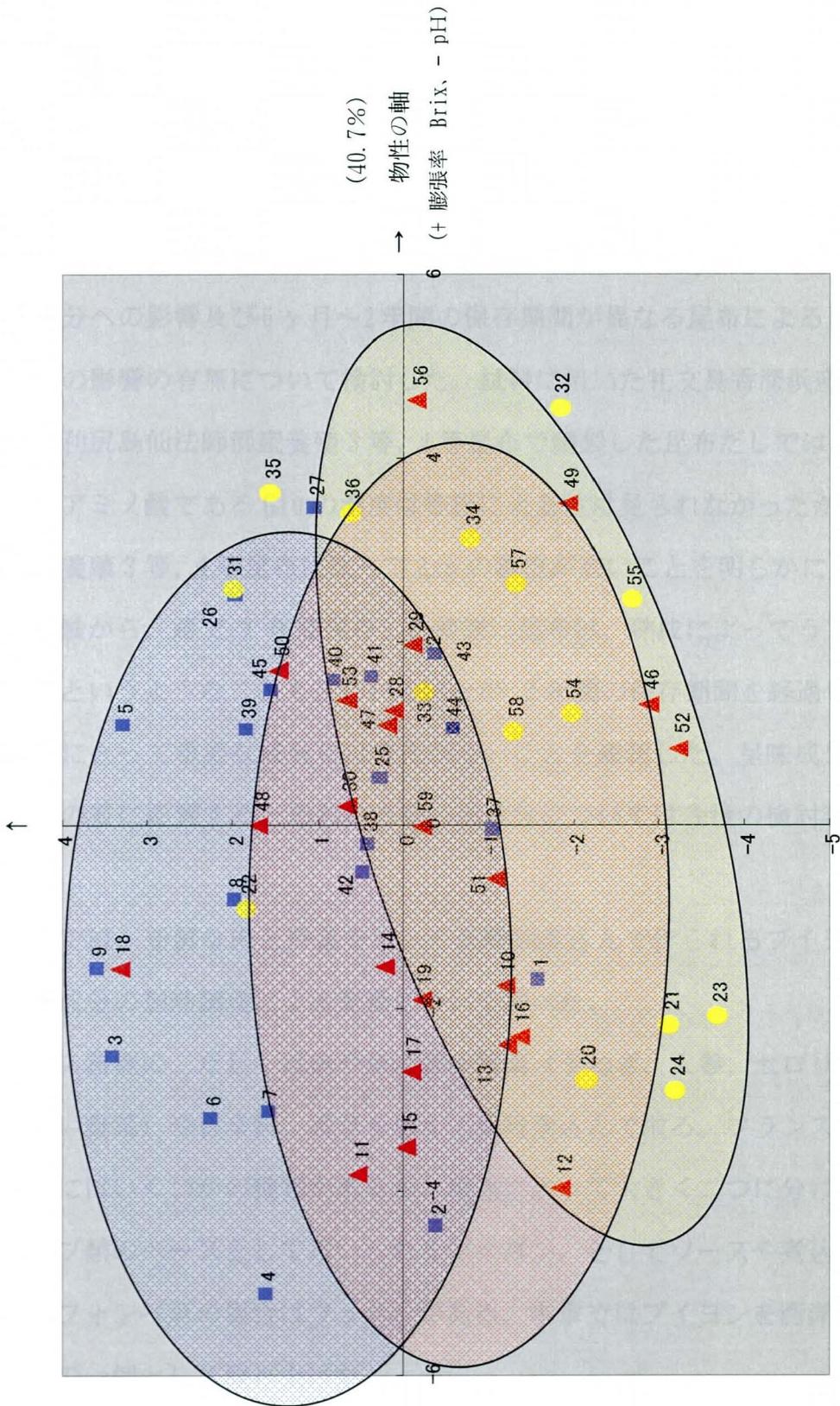


図16. 6ヶ月保存昆布を用いた昆布だしの主成分分布  
(部位別 ● : 先、▲ : 中、■ : 根)

## 第2章 西洋料理における‘だし’のとり方と成分変化

### 緒言

第1章において日本料理の基本となる昆布の等級や部位の違いによる昆布だし呈味成分への影響及び6ヶ月～2年間の保存期間が異なる昆布による昆布だしの成分への影響の有無について検討した。試料に用いた礼文島香深浜産1等利尻昆布と利尻島仙法師浜産養殖3等、4等昆布で調製した昆布だしでは、うま味を呈するアミノ酸であるGluの濃度は等級による差は見られなかったが、天然1等昆布は養殖3等、4等昆布に比べてAspの濃度が高いことを明らかにした。料理人の経験から、蔵で2年間保存した蔵囲い昆布は、熟成によってうま味成分が増えるというようなことも言われていたが、2年間の保存期間を経過しても昆布の呈味にとって重要な成分には変化がないことを確認した。呈味成分以外に昆布だしの質に影響すると思われる匂いの成分については今後の検討課題である。

第2章では、新鮮な肉と野菜を用いて長時間煮込んで作られるブイヨン中の各種呈味成分の加熱調理による変動について調べた。

フランス料理の‘だし’は肉や魚に香味野菜（玉ねぎ、人参、セロリなどの香りのよい野菜）や香辛料、香草を加えて長時煮込んで取る。フランス料理の‘だし’にはいくつかの種類があるが、用途によって大きく二つに分けられ、主にスープ類のベースとして用いられるブイヨン、そしてソースや煮込み料理に用いるフォン（魚の場合はフュメ）がある。本章ではブイヨンを西洋料理の‘だし’の一例として取り上げた。

西洋料理において、上質な‘だし’即ちブイヨンづくりの基本として、大きな鍋で多めにつくる、火加減に注意してゆっくり煮込む、浮いてくる灰汁や脂

を丁寧に取り除く、鍋の蓋をしないなどの留意点が知られているが、特に火加減については、多くの料理人が気を使うところであり、決してぐらぐらと液体を沸騰させることなく、ごく弱火で液体の表面がコトコトと踊っている状態を保ち、肉や野菜から少しずつ呈味成分が引き出されるよう調理されると言われている。これまでに、牛肉や鶏肉の部位の違いによる肉からの溶出成分量に関する報告がある<sup>50, 51, 52)</sup>。これらの論文では肉からの呈味成分の溶出量を検討することを目的に 100 ~ 200 ml の水を用い、肉は 20 ~ 30 g に裁断して実験を行っている。オニオンスープの工業生産を目的に行われた実験では 23 kg の鶏ガラと 3.5 kg の野菜を 45 L の水に投入しチキンブイオンを調製し、ブイオンに添加するフライドオニオンの呈味成分への影響について報告されているが<sup>53)</sup>、いずれもフランス料理のシェフ達の現場の調理とは、その条件が大きく異なっている。シェフが現場で調理するブイオンの調製では、素材として用いた肉類や野菜類から遊離アミノ酸、核酸系呈味物質及び、有機酸類、糖類、無機塩類類が抽出され、その呈味に関わっていると考えられる。しかしながら、より実践に近い調理条件下でこれらの呈味成分を異なる加熱調理温度下で検討した結果はこれまでに報告されていない。そこで、本研究ではブイオン調理に最も適している加熱温度である 95 °C (適温)、それよりも高温で常に液体が沸騰している状態である 98 °C (高温)、及び低温加熱、即ち殆ど液面が動かない状態である 80 °C (低温) の三つの異なる条件下における各種呈味成分の分析を行った。

## 1. ブイオン調理工程における加熱温度と成分変化

### 1-1. 材料と方法

#### (1) 材料

ブイヨンの調理は大阪あべの辻調理師学校で行い、本調理師学校で通常用いているブイヨン調理の方法に従ってブイヨン調製を行った。ブイヨン調製に用いた水は大阪市内の市水、ブイヨンの素材として使用した牛肉、ひね鶏、鶏ガラ、野菜類は大阪中央卸売市場（大阪府福島区）で購入した。牛すね肉は輸入牛（ロンググレイン/牧草を食べさせて肥育し200日以上経過したもの）、ひね鶏は丸女鶏（卵を産めなくなった鶏）、野菜類は全て国産を用いた。ブイヨンの調製には、水 15 L、牛すね肉 4 Kg、ひね鶏一羽と鶏ガラ併せて 4 Kg、玉ねぎ（皮を剥き 3 ~ 4 cm の輪切り）800 g、15 ~ 17 cm の人参（皮を剥き縦方向に二つに切ったもの）800 g、セロリ（縦方向に 15 cm の長さに切ったもの）300 g、ポロ葱（セロリと同様に 15 cm の長さに切ったもの）250 g、皮付きニンニク 4 片、ブーケガルニ（パセリの茎 10 本、タイム 2 枚、ローリエ 1 枚）、白胡椒 5 g を用いた。

## (2) 調理工程及びサンプリング法

寸胴鍋（内径 39 cm、高さ 42 cm）に牛すね肉、ひね鶏、鶏ガラをいれ、水 15 L を加えて強火で加熱し、約 25 分間で沸騰させた。沸騰後直ちに丁寧に灰汁を除去した。玉ねぎ、人参、セロリ、ポロ葱、ブーケガルニ、にんにく、白粒こしょうを加え、低温調理については 80 °C になるまでウォーターバスで冷却、適温（95 °C）、高温（98 °C）については、野菜投入後設定温度まで穏やかに加熱し、それぞれ設定温度に達した時点を加熱 0 時間とし、その後 1 時間毎に分析用の試料を採取した。同じ温度条件において三つの寸胴鍋で同時に調理し、それぞれの鍋から試料を採取した（ $n = 3$ ）。加熱中の鍋の中心温度を熱伝対（A & C Co. Ltd.）で継続してモニターし加熱温度が一定に保たれていることを確認した。加熱途中で適宜、液体の状態を見ながら灰汁を除去した。また、試料採

取時には液体量を推定するために、液高（鍋の底から液面までの高さ）の測定及び調理を実施したシェフによる味の評価（調理終了時点を見極めるため）を行った。低温及び適温は 5 時間、高温は 2 時間の加熱を行い調理終了とした。調理終了後、シノワで越し、できあがったブイヨンの体積を測定した。全試料は直ちに凍結し分析まで -40 °C で保存し、分析時に流水で解凍した。分析実施にあたり、試料溶液を 0.45 μm 二層フィルターで濾過した後、分子量 10,000 以上のたんぱく質成分を限外濾過（10 KDa Amicon Ultra Centrifugal filter (Milipore, Tokyo Japan)、7,500 rpm, 45 min）で除去した後、各種分析を実施した。

### (3) アミノ酸の分析

アミノ酸の分析はアミノ酸分析計（日立 8900 形、生体アミノ酸分析モード）で測定した<sup>54)</sup>。

### (4) 核酸関連物質の分析

HPLC（日立 L6300）を用いて常法<sup>55)</sup>により測定した。日立 #3013N カラム（4.0 mm I.D x 150 mm）を用い、移動相はアセトニトリル、塩化アンモニウム、リン酸 1 カリウム、リン酸 2 カリウム（pH 3.0）で流速 0.9 ml/min とし、254 nm で吸光度を測定した。

### (5) 糖類の分析

HPLC 糖分析システム（日立 L6300）を用い、リン酸—アニン法で分析を行った<sup>56)</sup>。日立 #3013N カラム（4.0 mm I.D x 150 mm）を使用し、移動相はホウ酸、水酸化ナトリウム緩衝液 2 種グラジエントで、流速 0.4 ml/min、発色試薬

はリン酸、酢酸、アニリン (0.4 ml/min) とし、365 nm で吸光度を測定した。

#### (6) 有機酸の分析

HPLC 有機酸分析システム (日立 L7100) を用い、BTB 法で測定を行った<sup>57)</sup>。日立 GL - C610H - S カラム (7.8 mmI. D x 300 mm) 2 本を使用し、移動相は過塩素酸、流速 0.5 ml/min とし、発色試薬は BTB、リン酸 2 ナトリウム (0.5 ml/min) とし 440 nm で吸光度を測定した。

PCA については、イオン排除型樹脂による HPLC-UV 法で分析した<sup>58)</sup>。

#### (7) 無機塩類の分析

試料を 0.45  $\mu$ m 水系フィルターでろ過し、超純水で 10 倍に希釈後、ICP (Induced coupled plasma) 分析を用いて無機イオンを定量した。ICP は島津 ICP-8100 を用いて分析した<sup>45)</sup>。

#### (8) 統計解析

全ての測定結果は平均値  $\pm$  標準偏差で表わした。群間の検定は一元配置分散分析、二元配置分散分析を行い<sup>46, 47)</sup>、シェッフエの多重比較検定を行った<sup>48)</sup>。統計解析ソフトは「エクセル統計 2007 for Windows」(社会情報サービス株) を使用した。

### 1-2. 結果と考察

#### (1) 各ブイヨンの呈味特性

本研究では専門パネルによる官能評価は実施していないが、シェフがブイヨン調製の完了時点を判断するためには、加熱過程でのブイヨンの呈味の確認は

不可欠な作業である。そこで、本研究の調理に携わったシェフ3名による各ブイヨンの呈味特性の評価について表12に示した。

低温調理では加熱5時間に達しても、こくやまろやかさなどが無いが、適温の場合には加熱3時間以降にはうま味に加えてまろやかさやこくが感じられた。明瞭なうま味が感じられたのは低温で加熱4時間後、適温で加熱2時間後、高温では加熱1時間後であった。また、低温加熱では、肉様の味や香りが弱く、野菜の甘味や香草の香りが強く感じられ全体のバランスに欠けていた。高温では、加熱3時間後には酸味や苦味など官能的にはブイヨン本来の味を損なうような要素が目立った。

表12. 低温、適温、高温調理過程におけるシェフによるブイヨンの呈味評価

加熱時間 (hr)	0	1	2	3	4	5
低温 (80 °C)	無味	甘味 弱いうま味	甘味 弱いうま味	甘味 弱いうま味	うま味 甘味	うま味 甘味
適温 (95 °C)	無味	弱いうま味	うま味	まろやか うま味	まろやか うま味	少しまろやか こく まろやか うま味
高温 (98 °C)	無味	うま味 甘味	うま味 甘味	苦味 うま味 甘味 酸味		

各加熱時間におけるブイヨンの呈味評価は、ブイヨンを調理したシェフ3名による。

## (2) 各調理温度における加熱に伴う液量の変化

シェフが通常ブイヨンの調理の際に行っている、“液面がコトコトと踊っているような状態”では、常に鍋の中心温度は95℃に保たれていた。

本研究では、温度以外の環境については、通常シェフが実施する調理にできる限り近い条件にするために、寸胴鍋を用い調理時間の経過に伴う液高の変化を測定し、推定液量を算出した。液高をY軸に、調理時間をX軸にプロットし、その近似曲線を求め、時間あたりの蒸発量がほぼ一定であることを確認し(図17-図19)、近似曲線の方程式から算出した液高と、鍋の直径実測値から、各時点での推定液量を算出し各成分の抽出量を算出した。最終液量は調理開始時の液量に比べると、低温で85%、適温で54%、高温で25%であった(表13)。これらの推定液量に基づいて、各加熱温度における各種呈味成分の分析結果(濃度)から抽出量を算出した。高温加熱については加熱後2時間以上を経過すると、最初の液量の約1/4まで減少し、鍋底からの液高が低くなるため、肉や野菜などの一部が液面から出ている状態が多かった。更に、シェフは加熱後2時間の時点でほぼ完了と判断した。以上の点を考慮し、本研究では高温調理の際の仕上がり時点は加熱後2時間とした。

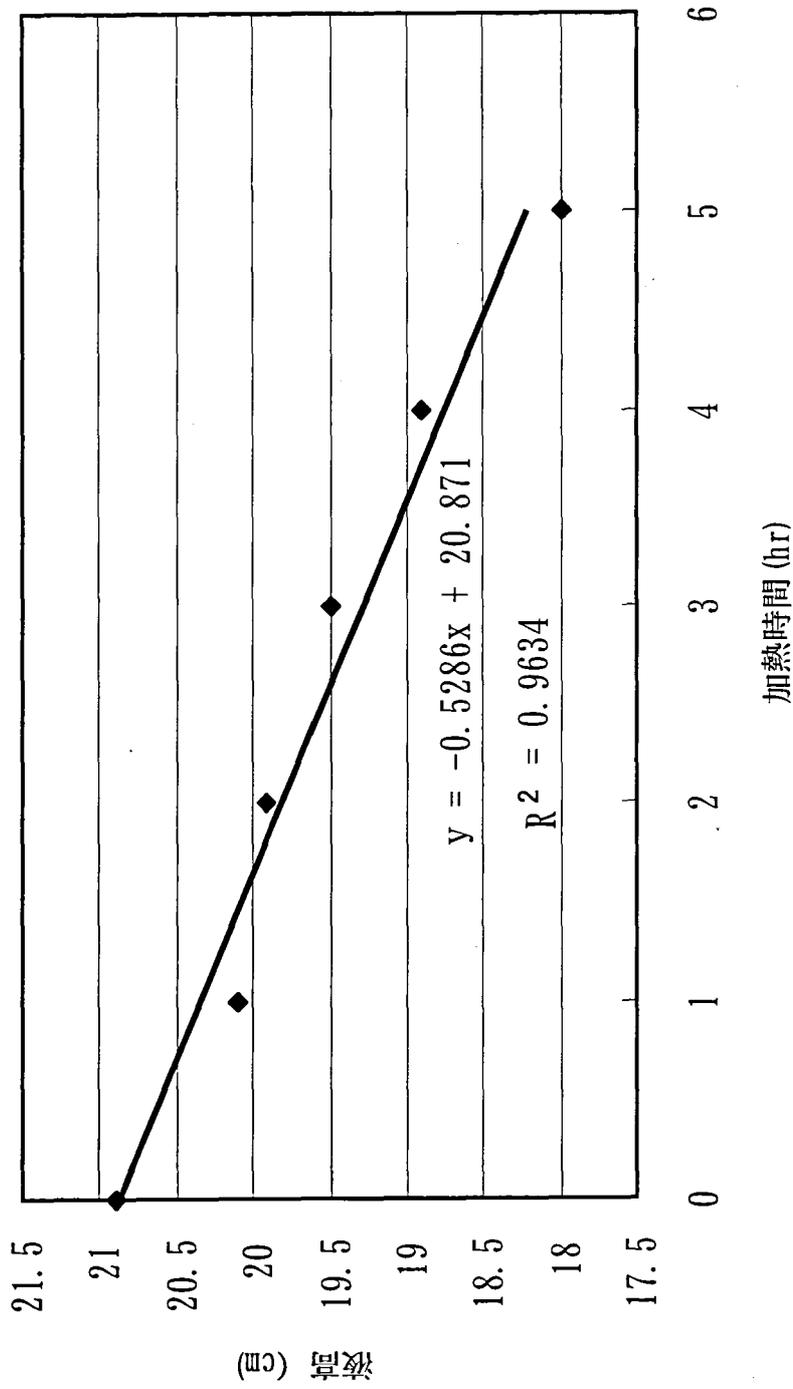


図17. 低温加熱 (80 °C) における加熱時間に伴う液高の変化

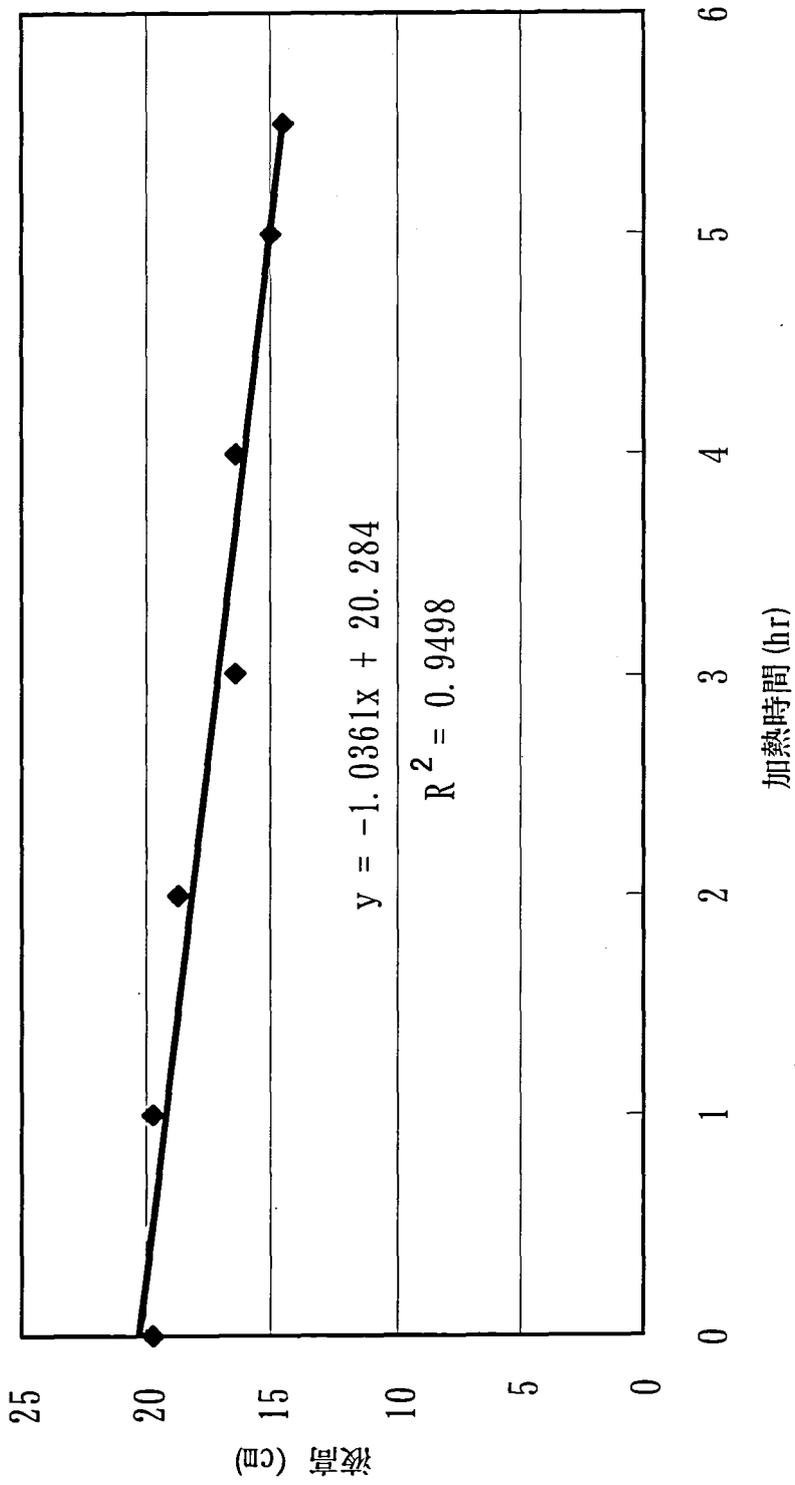


図18. 適温加熱 (95 °C) における加熱時間に伴う液高の変化

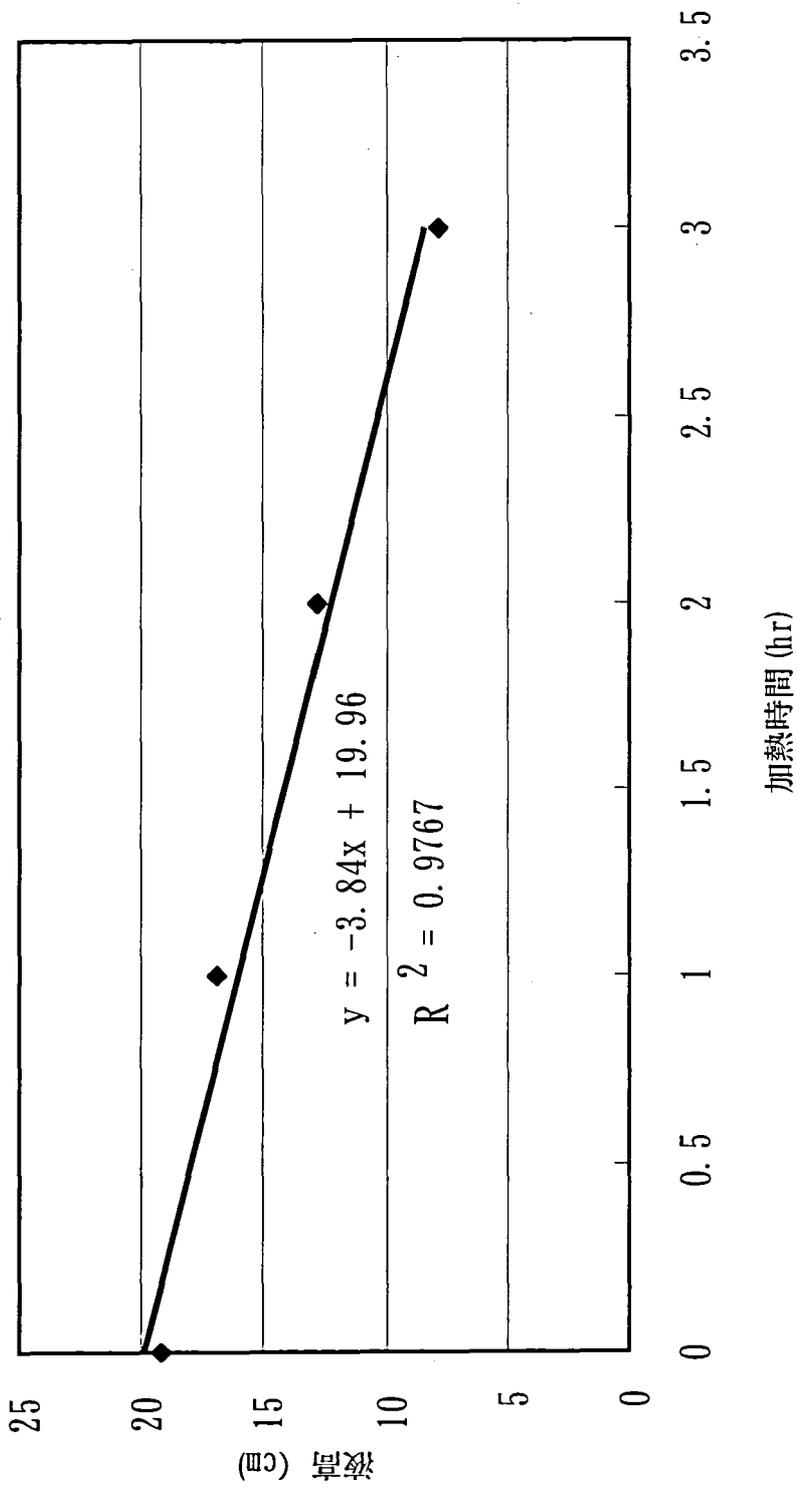


図19. 適温加熱 (98 °C) における加熱時間に伴う液高の変化

表13. 各加熱温度における液量の変化と最終液量の初期液量に対する割合 (%)

	低温 (80 °C)	適温 (95 °C)	高温 (98 °C)
a: 初期液量 (L)	15.00	15.00	15.00
b: 最終液量 (L)	12.47 ± 0.50	8.17 ± 0.76	3.73 ± 0.75
b/a (%)	83.00	54.00	25.00

最終液量：低温、適温は5時間加熱後、高温は2時間加熱後の液量

### (3) 遊離アミノ酸

低温、適温及び高温加熱によるブイヨン中の遊離アミノ酸濃度の変化を表 14 - 表 16 に示した。低温調理では 0 時間から 5 時間の加熱により全アミノ酸濃度は 49.2 mg/100 ml から 117.4 mg/100 ml に増加し、Gln 以外のアミノ酸量は加熱時間の経過とともに増加した。加熱 0 時間では、Glu 及び Gln が最も濃度が高かったが、加熱 5 時間後には Glu, アラニン (Ala), アルギニン (Arg) の順に濃度が高かった。ブイヨン中の Gln 濃度は加熱 1 時間後まで微増し、その後減少した。適温調理の場合も低温調理と同様、全アミノ酸濃度は加熱時間の経過とともに増加し、加熱 0 時間及び 5 時間で、それぞれ 51.5 及び 177.9 mg/100 ml であり、Gln 以外のアミノ酸濃度は加熱とともに増加した。加熱 5 時間後には Glu, Ala, Arg の順に濃度が高く、Gln は 5 時間の加熱によって 7.5 mg/100 ml から 0.6 mg/100 ml まで減少した。低温調理に比較すると適温調理では各加熱時間におけるアミノ酸の濃度が高くなっており、このことは適温調理下のほうが水分蒸発量が多いことによると考えられる。適温加熱調理下における水分蒸発量は呈味性に影響を与えているものと思われる。高温加熱の場合、加熱 0 時間及び 2 時間における全アミノ酸濃度は 56.3 及び 203.6 mg/100 ml であった。低温、適温加熱調理の場合と同様に、Gln 以外のアミノ酸は加熱とともに増加した。加熱 0 時間では Glu, Gln, Ala の濃度が高かったが、加熱 2 時間後では Glu, Arg, Ala の順にブイヨン中の濃度が高かった。加熱 0 時間における Gln の濃度は 8.2 mg/100 ml で、加熱 2 時間後には 4.7 mg/100 ml に減少しているが、適温で 5 時間加熱調理後の Gln の濃度 (0.6 mg/100 ml) よりも高かった。

いずれの加熱温度においても Gln が最も特徴ある挙動を示したが、その他のアミノ酸ではアスパラギン (Asn)、システイン (Cys) 及びトリプトファン (Trp) がその他のアミノ酸とは抽出の様子が異なり、Asn はいずれの加熱温度においても

加熱後 1 時間までは検出されず、その後、経時的に増加、Cys は低温及び高温加熱では検出されなかったが、適温では加熱 4 時間後に僅か (0.3 mg/100 ml) に検出された。Trp は低温では抽出されず、適温で加熱 2 時間後の 0.7 mg/100 ml から加熱 5 時間後には 2.5 mg/100 ml に増加、高温加熱では加熱 1 時間後の 0.6 mg/100 ml から加熱 2 時間後には 2.5 mg/100 ml に増加した。

#### (4) 低温、適温、高温加熱におけるアミノ酸の抽出量

低温、適温、高温加熱調理におけるアミノ酸の抽出量を比較するために、Gln を除く全アミノ酸と Gln の抽出量を水 15 L (調理に用いた水の量) 中の濃度に換算し図 20 に示した。各加熱温度における Gln を除くアミノ酸の抽出量は加熱時間とともに増加し、低温及び適温加熱 1 時間後には全体の 80 % のアミノ酸が抽出され、加熱 2 時間後にはほぼ一定値に達した。アミノ酸の抽出量は加熱温度による影響を受けず、いずれの温度においても同程度のアミノ酸が抽出されることが明らかになった。一方、加熱温度の違いによる水分蒸発量の差は、異なる加熱温度下で調理したブイヨンの呈味に影響を与えていると思われる。シェフによる各ブイヨンの呈味特性については表 12 に示したように、明瞭にうま味が感じられるのは低温加熱 4 時間後、適温加熱 2 時間後、高温加熱 1 時間後であり、高温加熱の場合にはうま味に加えて苦味や酸味が感じられた。厚みやまろやかさといった評価は、適温加熱 3 時間後に見られ、低温加熱では加熱後 5 時間においてもこれらの呈味特性は見られなかった。

低温加熱による Gln の抽出量は加熱 0 時間と比較すると加熱 1 時間後に 140 %、加熱 2 時間後に 120 %、加熱 5 時間後に 74 %であった。適温加熱においては、加熱 1 時間後には加熱 0 時間の 90 %であり、加熱 5 時間後には 5 %であった。これらの結果から、ブイヨンの加熱調理過程における Gln の変動は加熱温度の

影響を受け、加熱温度が高いほど Gln の変動（減少）が大きいことが明らかとなった。

表14. 低温加熱(80 °C)調理過程におけるブイヨン中の遊離アミノ酸濃度

遊離アミノ酸 (mg/100ml)	加熱時間(hr)					
	0	1	2	3	4	5
ASP	2.2 ± 0.2	3.7 ± 0.1	4.3 ± 0.1	4.8 ± 0.1	5.4 ± 0.1	5.8 ± 0.1
Thr	2.2 ± 0.2	3.6 ± 0.1	4.1 ± 0.1	4.4 ± 0.2	4.7 ± 0.2	5.0 ± 0.2
Ser	3.2 ± 0.4	5.2 ± 0.4	5.9 ± 0.4	6.4 ± 0.5	6.8 ± 0.5	7.3 ± 0.5
Asn	-	2.9 ± 0.3	3.9 ± 0.3	4.4 ± 0.3	5.0 ± 0.4	5.7 ± 0.4
Glu	7.0 ± 0.7	11.2 ± 0.7	12.9 ± 0.6	14.0 ± 0.8	15.1 ± 0.8	16.2 ± 0.8
Gln	7.2 ± 0.4	10.6 ± 0.4	9.3 ± 0.5	8.4 ± 0.7	7.4 ± 0.5	6.4 ± 0.6
Pro	1.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.8 ± 0.3	3.0 ± 0.3	3.2 ± 0.3	3.4 ± 0.3
Gly	3.1 ± 0.4	4.8 ± 0.4	5.4 ± 0.4	5.8 ± 0.5	6.1 ± 0.5	6.5 ± 0.5
Ala	5.5 ± 0.5	9.5 ± 0.6	11.1 ± 0.6	11.9 ± 0.8	12.7 ± 0.8	13.5 ± 0.7
Val	2.2 ± 0.3	3.9 ± 0.4	4.5 ± 0.4	4.8 ± 0.4	5.2 ± 0.5	5.5 ± 0.4
Cys	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Met	1.2 ± 0.2	2.2 ± 0.3	2.5 ± 0.3	2.7 ± 0.3	2.8 ± 0.3	3.0 ± 0.3
Ile	1.5 ± 0.2	2.6 ± 0.3	3.1 ± 0.3	3.3 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.7 ± 0.3
Leu	2.7 ± 0.5	4.7 ± 0.6	5.4 ± 0.6	5.9 ± 0.7	6.2 ± 0.6	6.6 ± 0.7
Tyr	1.6 ± 0.2	2.7 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.5 ± 0.3	3.7 ± 0.2	4.0 ± 0.2
Phe	1.5 ± 0.3	2.7 ± 0.3	3.1 ± 0.3	3.4 ± 0.3	3.6 ± 0.3	3.8 ± 0.3
Trp	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Lys	2.9 ± 0.4	4.9 ± 1.5	5.6 ± 0.3	6.1 ± 0.4	6.6 ± 0.4	7.0 ± 0.4
His	1.3 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1	3.0 ± 0.1
Arg	2.2 ± 0.4	5.6 ± 0.2	7.5 ± 0.2	8.7 ± 0.3	9.9 ± 0.4	11.0 ± 0.6
加熟調理終了時の体積 (L)	15.0 ± 0.0	14.5 ± 0.1	14.0 ± 0.2	13.5 ± 0.3	13.0 ± 0.4	12.5 ± 0.5

加熟調理終了時の体積 (L) 15.0 ± 0.0 a 14.5 ± 0.1 ab 14.0 ± 0.2 bc 13.5 ± 0.3 cd 13.0 ± 0.4 de 12.5 ± 0.5 e  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差、同じ行の同じアルファベットをついた平均値間に有意差 (p<0.05) はない (シェッフェの多重比較法)。  
 ND: 検出せず。

表15. 適温加熱(95℃)調理過程におけるブイヨン中の遊離アミノ酸濃度

遊離アミノ酸 (mg/100ml)	加熱時間 (hr)					
	0	1	2	3	4	5
Asp	2.4 ± 0.2	4.8 ± 0.4	6.3 ± 0.4	7.4 ± 0.3	8.6 ± 0.3	9.8 ± 0.5
Thr	2.3 ± 0.2	4.2 ± 0.2	5.1 ± 0.1	5.8 ± 0.1	6.7 ± 0.1	7.6 ± 0.2
Ser	3.3 ± 0.1	6.1 ± 0.3	7.4 ± 0.2	8.5 ± 0.2	9.8 ± 0.3	11.1 ± 0.5
Asn	ND	4.1 ± 0.2	6.1 ± 0.5	7.3 ± 0.7	8.7 ± 0.9	10.0 ± 1.3
Glu	7.2 ± 0.4	13.4 ± 0.6	16.6 ± 0.5	19.2 ± 0.3	22.4 ± 0.4	24.6 ± 0.6
Gln	7.5 ± 0.3	7.1 ± 0.4	3.4 ± 0.3	1.6 ± 0.2	0.9 ± 0.1	0.6 ± 0.0
Pro	1.9 ± 0.1	3.1 ± 0.1	3.7 ± 0.1	4.2 ± 0.1	5.0 ± 0.1	5.2 ± 0.4
Gly	3.2 ± 0.1	5.5 ± 0.2	6.6 ± 0.3	7.4 ± 0.2	8.5 ± 0.4	9.6 ± 0.6
Ala	5.9 ± 0.2	11.6 ± 0.3	14.1 ± 0.1	15.8 ± 0.1	18.4 ± 0.5	20.8 ± 0.9
Val	2.3 ± 0.2	4.6 ± 0.3	5.7 ± 0.3	6.4 ± 0.2	7.6 ± 0.3	8.6 ± 0.3
Cys	ND	ND	ND	ND	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0
Met	1.3 ± 0.1	2.5 ± 0.2	3.1 ± 0.2	3.5 ± 0.2	4.1 ± 0.3	4.7 ± 0.3
Ile	1.6 ± 0.1	3.1 ± 0.2	3.7 ± 0.2	4.2 ± 0.2	4.9 ± 0.3	5.5 ± 0.2
Leu	2.8 ± 0.2	5.5 ± 0.5	6.5 ± 0.5	7.5 ± 0.5	8.7 ± 0.6	9.8 ± 0.5
Tyr	1.7 ± 0.1	3.4 ± 0.2	4.1 ± 0.2	4.8 ± 0.2	5.5 ± 0.3	6.2 ± 0.3
Phe	1.6 ± 0.1	3.2 ± 0.3	3.8 ± 0.3	4.4 ± 0.2	5.1 ± 0.2	5.8 ± 0.2
Trp	ND	ND	0.7 ± 0.0	1.8 ± 0.1	2.1 ± 0.1	2.5 ± 0.2
Lys	3.1 ± 0.2	5.9 ± 0.4	7.2 ± 0.3	8.2 ± 0.3	9.6 ± 0.2	10.8 ± 0.1
His	1.4 ± 0.1	2.6 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.6 ± 0.1	4.2 ± 0.1	4.7 ± 0.1
Arg	2.3 ± 0.2	7.9 ± 0.3	11.5 ± 0.7	14.3 ± 0.9	17.4 ± 1.5	19.6 ± 1.9
加熱調理終了時の体積 (L)	15.0 ± 0.0	13.8 ± 0.1	12.5 ± 0.3	11.3 ± 0.4	10.0 ± 0.6	8.8 ± 0.7

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットについての平均値間に有意差 (p<0.05) はない (シエッフエの多重比較法)。  
 ND: 検出せず。

表16. 高温加熱 (98 °C) 調理過程におけるブイヨン中の遊離アミノ酸濃度

遊離アミノ酸 (mg/100ml)	加熱時間 (hr)	
	0	1
Asp	2.5 ± 0.1 a	6.0 ± 0.2 b
Thr	2.4 ± 0.1 a	4.9 ± 0.3 b
Ser	3.5 ± 0.2 a	7.3 ± 0.6 b
Asn	ND	5.1 ± 0.4 a
Glu	8.0 ± 0.3 a	16.5 ± 0.9 b
Gln	8.2 ± 1.6 a	8.1 ± 1.6 a
Pro	2.0 ± 0.2 a	3.6 ± 0.3 b
Gly	3.6 ± 0.3 a	6.7 ± 0.7 b
Ala	6.5 ± 0.7 a	13.6 ± 1.8 b
Val	2.5 ± 0.2 a	5.5 ± 0.5 b
Cys	ND	ND
Met	1.4 ± 0.1 a	2.9 ± 0.3 b
Ile	1.7 ± 0.1 a	3.6 ± 0.3 b
Leu	3.0 ± 0.3 a	6.5 ± 0.7 b
Tyr	1.7 ± 0.1 a	3.9 ± 0.3 b
Phe	1.7 ± 0.1 a	3.7 ± 0.4 b
Trp	ND	0.6 ± 0.0 a
Lys	3.4 ± 0.2 a	7.1 ± 0.5 b
His	1.6 ± 0.2 a	3.3 ± 0.1 b
Arg	2.6 ± 0.2 a	11.0 ± 0.9 b
加熟調理終了時の体積 (L)	15.0 ± 0.0 a	11.2 ± 0.3 b

$n=3$ , 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットのついた平均値間に有意差 ( $p < 0.05$ )  
 はない (シェッフエの多重比較法)。 ND: 検出せず。

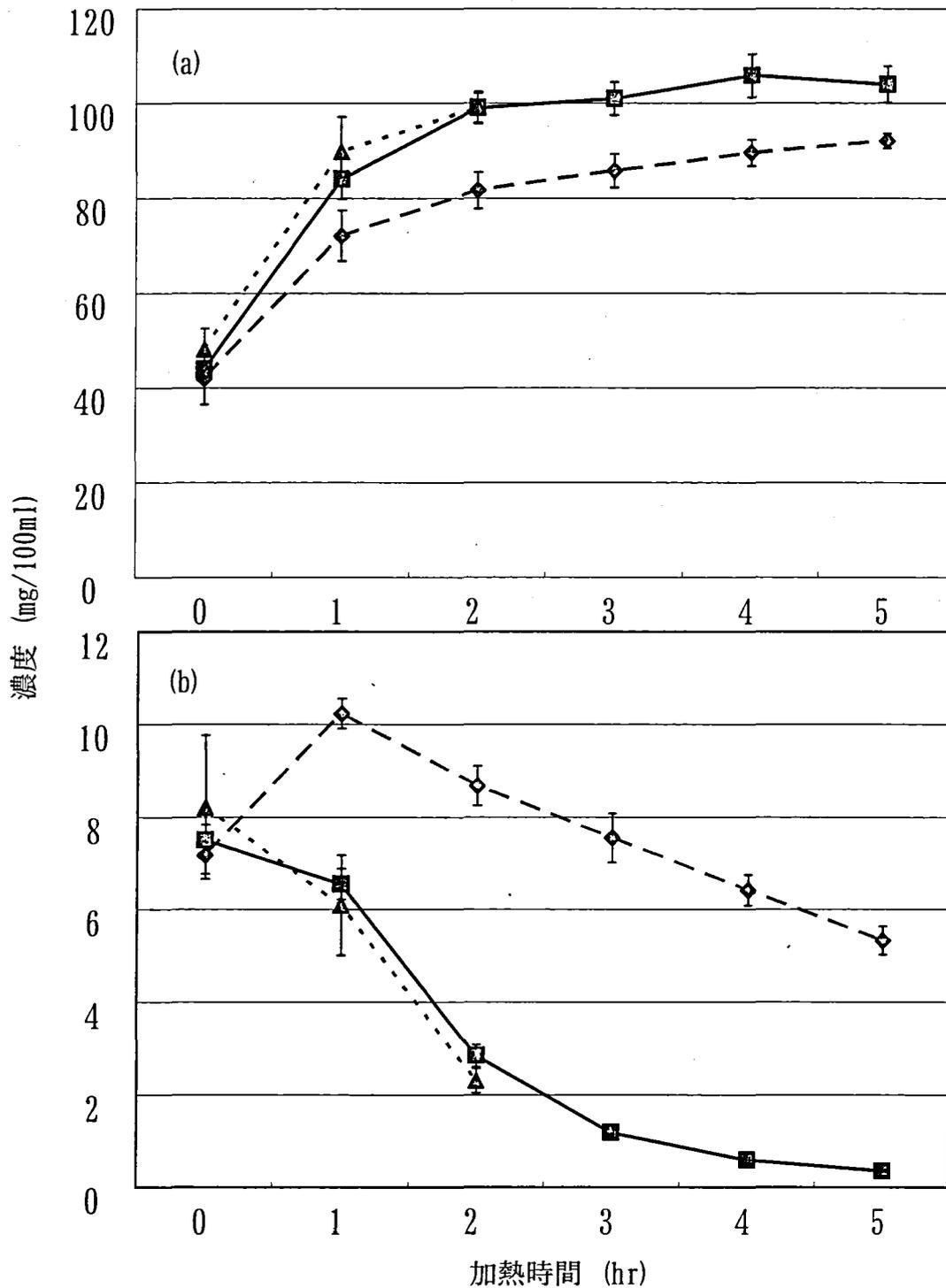


図20. 各加熱温度におけるブイヨン中のグルタミン (Gln) を除く19種のアミノ酸 (a) 及びGln濃度 (b) の変動  
 各調理過程における各種アミノ酸の抽出量から15 L (ブイヨン調理に用いた水の体積) 中の濃度に換算した。  
 ◆ : 低温 (80 °C), ■ : 適温 (95 °C), ▲ : 高温 (98 °C)  
 n=3、平均値 ± 標準偏差、有意差検定: シェッフエの多重比較法

## (5) 核酸関連物質

山口らはグルタミン酸ナトリウム (MSG) と IMP の混合比率を種々変えた水溶液と MSG 単独溶液との味の強さを比較し、MSG と IMP によるうま味の相乗効果を次式のように MSG 等価濃度の公式で示している<sup>59)</sup>。

$$y = u + 1200 uv$$

$u$ ,  $v$  は MSG と IMP の混合液中のそれぞれの濃度、 $y$  はその味の強さに相当する MSG の濃度 (g/100ml) である。MSG と IMP の濃度から換算した  $y$  値は ‘うま味強度’ と呼ばれ、うま味物質を含む溶液等のうま味の強さの比較に用いられている。

上記の式を用いて各ブイヨン中の Glu と IMP の濃度からうま味強度を算出した (表 17)。適温加熱 5 時間のブイヨンのうま味強度が最も強く 0.13、低温加熱 5 時間では 0.11、低温加熱 2 時間では 0.07 でありシェフによる呈味特性の評価 (表 12) と一致した。

低温、適温、高温での IMP の抽出量の経時変化を図 21 に示した。低温、適温、高温のいずれの加熱温度においても加熱 0 時間における IMP の抽出量はほぼ同程度であると予想されたが、加熱 0 時間における IMP 量の測定値に相違が認められた。IMP は動物性素材に含まれるうま味物質であり、素材として用いた牛すね肉、鶏肉及び鶏ガラから抽出されると考えられ、固体差もその要因と推察されるが、実験数 (n 数) を増やすなどの検討も必要であると思われる。また、高温では加熱 0 時間から経時的に IMP の抽出量が減少した。IMP 水溶液の加熱によって IMP のリン酸エステル結合の加水分解が起こることが報告されている<sup>60)</sup>。沸騰した状態で加熱し続けることと、IMP の熱安定性が関係しているものと考えられる。

表17. 各加熱温度で調理したブイヨン中の5'-イノシン酸 (IMP) とグルタミン酸 (Glu) の濃度とうま味強度

加熱温度	加熱時間 (hr)	IMP (mg/100ml)	Glu (mg/100ml)	うま味強度
低温 (80 °C)	5	2.97 ± 0.94	16.16 ± 0.76	0.07
適温 (95 °C)	5	3.19 ± 0.29	26.33 ± 0.71	0.13
高温 (98 °C)	2	2.33 ± 0.47	28.95 ± 1.16	0.11

うま味強度はMSGとIMPの相乗効果による各ブイヨン中のうま味の強さ (MSG等価濃度) を次式によって算出した。  
 $y = u + 1200uv$ ,  $u, v$  はブイヨン中のMSGとIMPの濃度,  $y$ はその強さに相当するMSGの濃度 (g/100ml)。

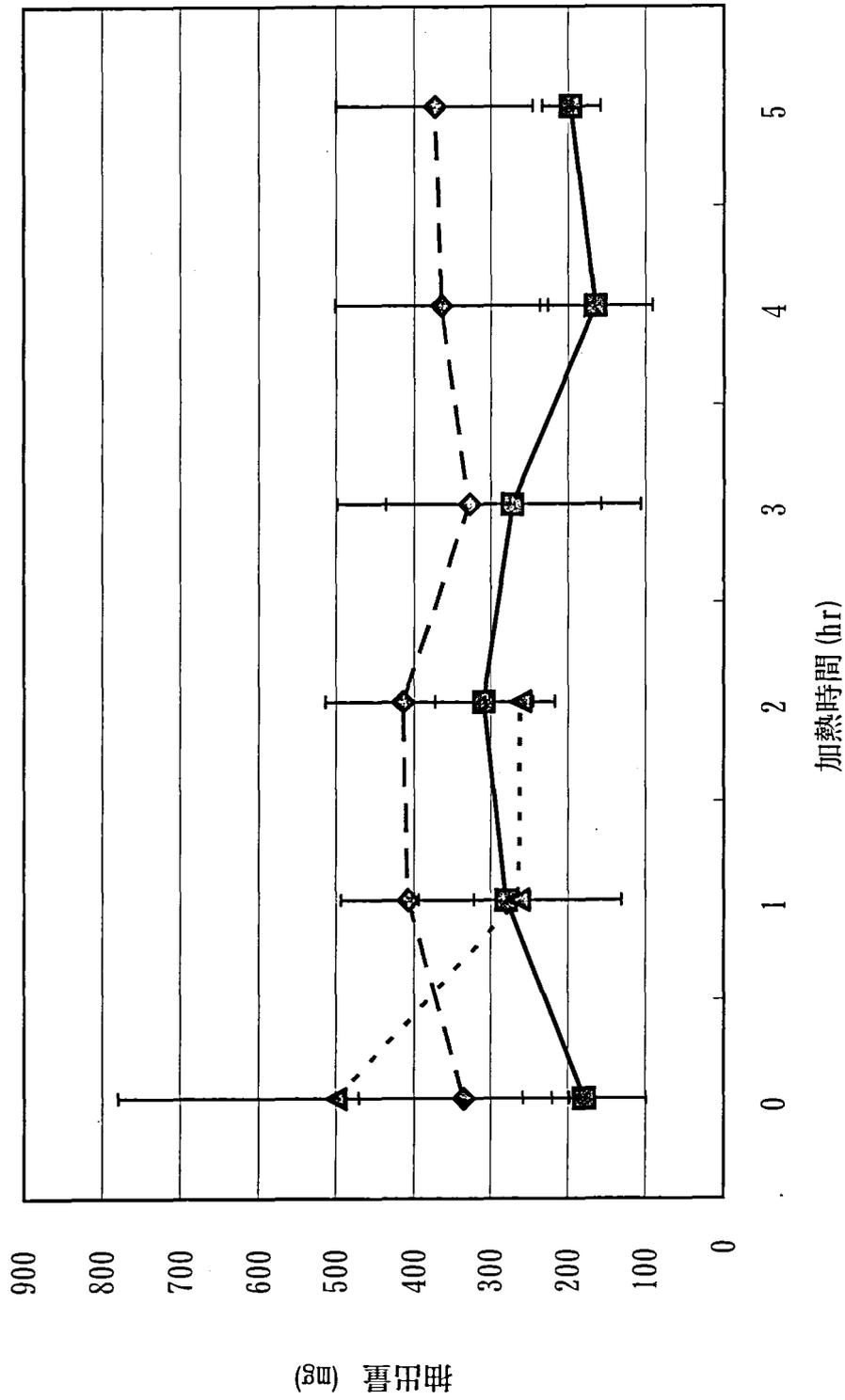


図 21. 核酸関連物質の抽出量の経時変化  
 ◆：低温 (80 °C), ■：適温 (95 °C), ▲：高温 (98 °C)  
 n=3、平均値 ± 標準偏差、有意差検定：シエツフェの多重比較法

(6) 有機酸：クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酢酸

各加熱温度におけるブイヨン中のクエン酸、リンゴ酸、乳酸及び酢酸濃度の変動を表 18 - 表 20 に示した。

加熱 0 時間には乳酸のみが抽出されており、その後加熱時間の経過とともに、クエン酸、リンゴ酸、酢酸がいずれの加熱温度においても経時的に増加した。高温加熱 2 時間におけるブイヨン中の乳酸の濃度は 0.3 g/100 ml に達している。乳酸の酸味は酢酸やクエン酸に比べるとやわらかい酸味であるが、その閾値は 0.004 g/100 ml であることから、高温加熱調理によるブイヨンの酸味に影響していると考えられる。各加熱温度における乳酸の抽出量を図 22 に示した。加熱 0 時間で既に 11.0 ~ 12.5 g の乳酸が抽出されており加熱 1 時間後までに約 2 倍に達しているが、加熱温度による抽出量の差は見られなかった。

表18. 低温加熱 (80 °C) 調理過程におけるブイヨン中の有機酸濃度

有機酸 (mg/100ml)	加熱時間 (hr)					
	0	1	2	3	4	5
クエン酸	0.00 ± 0.00	13.34 ± 9.43	13.33 ± 9.42	10.00 ± 8.16	13.33 ± 9.43	13.33 ± 9.43
リンゴ酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	20.00 ± 0.00 <sup>c</sup>			
乳酸	0.07 ± 0.00 <sup>a</sup>	133.33 ± 4.71 <sup>b</sup>	153.33 ± 4.71 <sup>c</sup>	166.67 ± 4.71 <sup>c</sup>	176.67 ± 4.71 <sup>cd</sup>	186.67 ± 4.71 <sup>d</sup>
酢酸	0.00 ± 0.00	10.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	5.00 ± 5.00	5.00 ± 5.00	3.33 ± 4.71

n=3. 平均値 ± 標準偏差、同じ行の同じアルファベットのものについて平均値間に有意差 (p<0.05)はない (シエッフエの多重比較法)。

表19. 適温加熱 (95 °C) 調理過程におけるブイヨン中の有機酸濃度

有機酸 (mg/100ml)	加熱時間 (hr)					
	0	1	2	3	4	5
クエン酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	13.33 ± 9.43 <sup>ab</sup>	13.33 ± 9.43 <sup>ab</sup>	26.67 ± 4.71 <sup>ab</sup>	30.00 ± 8.16 <sup>b</sup>	33.33 ± 4.71 <sup>b</sup>
リンゴ酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>ab</sup>	13.33 ± 4.71 <sup>bc</sup>	20.00 ± 0.00 <sup>bc</sup>	23.33 ± 4.70 <sup>cd</sup>	30.00 ± 0.00 <sup>d</sup>
乳酸	76.67 ± 4.71 <sup>a</sup>	150.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	186.67 ± 9.43 <sup>c</sup>	203.33 ± 4.71 <sup>cd</sup>	240.00 ± 8.16 <sup>c</sup>	276.67 ± 12.47 <sup>f</sup>
酢酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>b</sup>	10.00 ± 0.00 <sup>b</sup>

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットのついた平均値間に有意差 (p<0.05)はない (シエツフェの多重比較法)。

表20. 高温加熱(98 °C)調理過程におけるブイヨン中の有機酸濃度

有機酸 (g/100ml)	加熱時間 (hr)	
	0	2
クエン酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.01 <sup>a</sup>
リンゴ酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>
乳酸	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.18 ± 0.01 <sup>b</sup>
酢酸	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>

n=3、平均値 ± 標準偏差、同じ行の同じアルファベットのついた平均値間に有意差 (p<0.05)はない (シエッフエの多重比較法)。

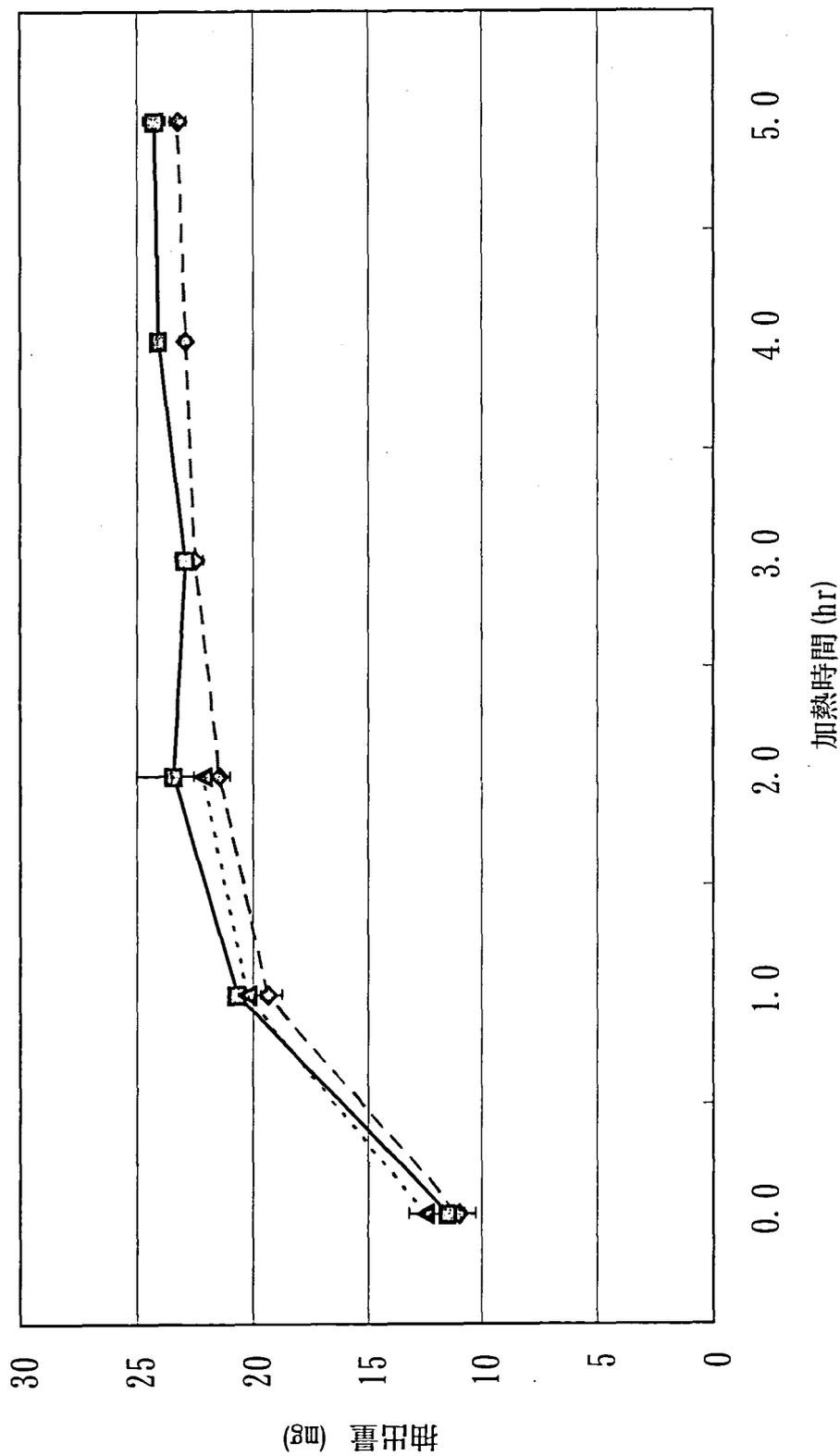


図 22. 各加熱温度におけるブイヨン中の乳酸抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C)  
 n=3、平均値 ± 標準偏差、有意差検定: シェッフェの多重比較法

## (7) 加熱調理によるピログルタミン酸 (PCA) とグルタミン (Gln) の変動

本章の 1-2 結果と考察、(3) アミノ酸の項で述べたように、ブイヨン中に抽出されるアミノ酸の中で Gln のみが加熱とともに減少した。既に小澤らがチキンブイヨン及び中華風だしで報告しているように<sup>41, 42)</sup>、Gln の減少は PCA の生成に関係していることが考えられる。本研究においても、1 時間以上の加熱によっていずれの調理温度においても Gln が減少するが (図 23)、PCA は加熱とともに増加した (図 24)。各加熱温度と加熱時間における Gln と PCA の抽出量を表 21 に示した。低温、適温、高温において加熱 0 時間の時点で既にブイヨン中に抽出されている Gln は、それぞれ 7.36, 7.70, 8.43 mM であり、低温及び適温の 5 時間加熱後の PCA の生成量は 9.76 及び 15.85 mM、高温加熱 2 時間後では 11.98 mM であり、加熱 0 時間における Gln の抽出量よりも多くの PCA が生成されている。Gln は人参などの野菜に多く含まれていることが報告されており<sup>61)</sup>、ブイヨンの加熱調理において見かけ上 Gln は減少しているように見えるが、加熱の間継続して Gln が素材から抽出され続けており、それらの Gln は抽出後ただちに PCA に変換されているためと考えられる。

PCA の生成経路として Gln あるいは Glu からの生成が考えられるが、Glu は熱安定性が高いことが知られており<sup>62)</sup> 加熱調理中に Glu から PCA が生成される可能性は低い。PCA は主に発酵食品中に多く含まれ<sup>58)</sup> 新鮮な肉や野菜には殆ど存在しないことから、加熱調理過程で素材から溶出された Gln から PCA が形成されたと推察される。その詳細については第 3 章に述べる。

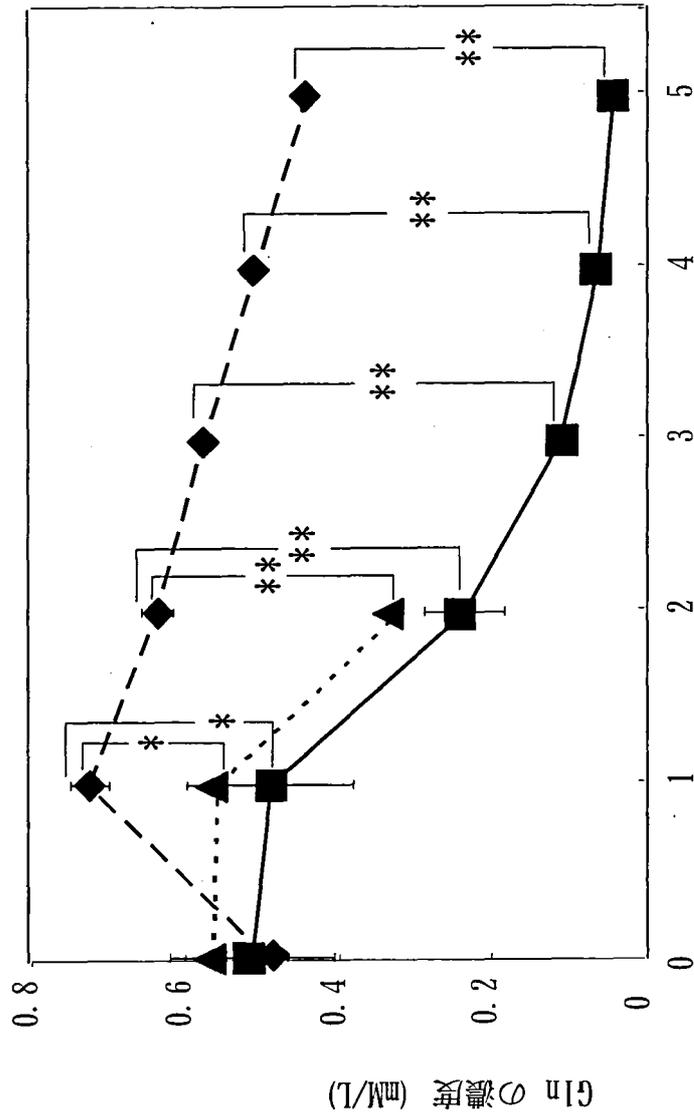


図23. 各加熱温度におけるブイヨン中のグルタミン (Gln) 濃度の経時変化  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C).  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差  
 有意差検定: シエツフェの多重比較法, \*p<0.05, \*\*p<0.01.

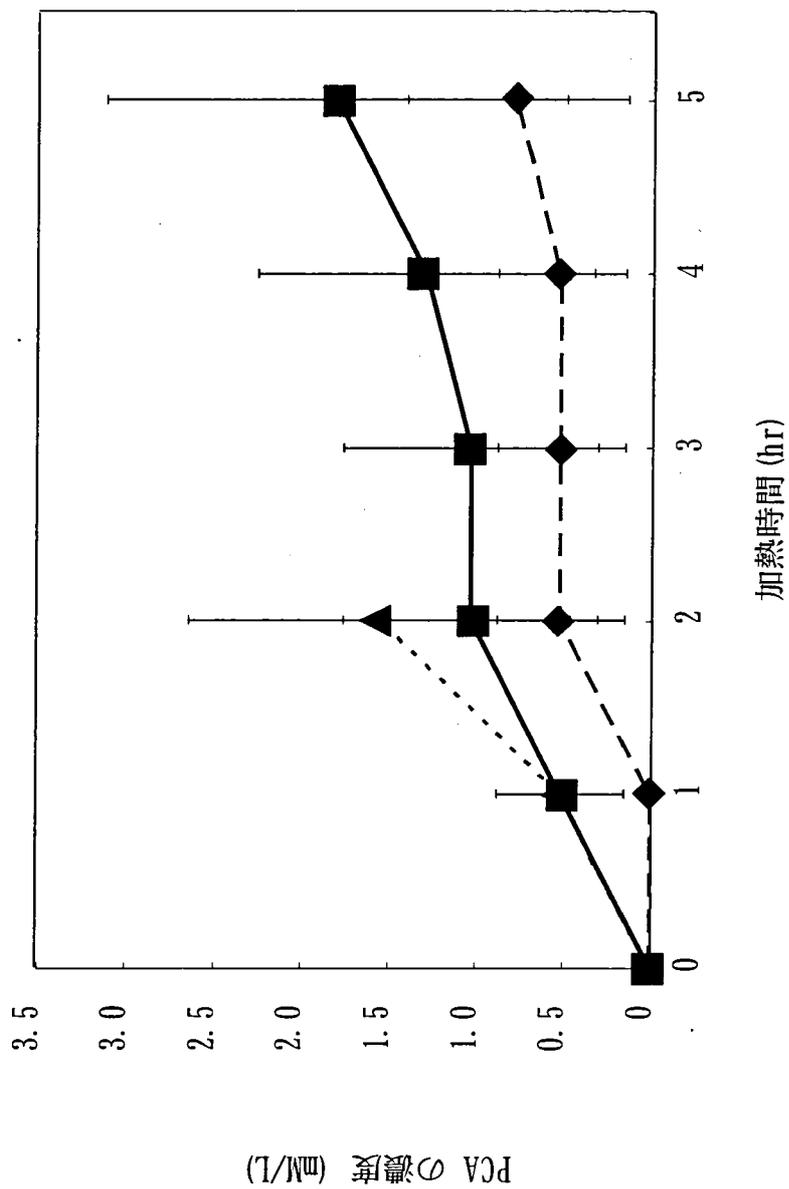


図24. 各加熱温度におけるブイヨン中のピログルタミン酸 (PCA) 濃度の経時変化  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C)  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差  
 有意差検定: シェッフェの多重比較法

表21. 各加熱温度及び加熱時間におけるブイヨン中のグルタミン (Gln) とピログルタミン酸 (PCA) の抽出量

加熱時間 (hr)	(mM)						
	0	1	2	3	4	5	
低温 (80 °C)	Gln	7.36 ± 0.50 <sup>ac</sup>	10.51 ± 0.41 <sup>b</sup>	8.90 ± 0.53 <sup>c</sup>	7.74 ± 0.67 <sup>c</sup>	6.58 ± 0.41 <sup>cd</sup>	5.47 ± 0.38 <sup>d</sup>
	PCA	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.01	7.27 ± 6.29	7.03 ± 6.08	6.80 ± 5.88	9.76 ± 9.60
適温 (95 °C)	Gln	7.70 ± 0.42 <sup>a</sup>	6.72 ± 0.42 <sup>b</sup>	2.92 ± 0.30 <sup>c</sup>	1.21 ± 0.13 <sup>d</sup>	0.61 ± 0.07 <sup>d</sup>	0.36 ± 0.03 <sup>d</sup>
	PCA	0.00 ± 0.00	7.12 ± 6.15	12.95 ± 11.22	11.69 ± 10.12	12.89 ± 11.50	15.85 ± 13.79
高温 (98 °C)	Gln	8.43 ± 1.96 <sup>a</sup>	6.25 ± 1.36 <sup>a</sup>	2.37 ± 0.33 <sup>b</sup>	-	-	-
	PCA	0.00 ± 0.00	5.87 ± 5.07	11.98 ± 10.37	-	-	-

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットをついた平均値間に有意差 (p<0.05) はない (シエツフェの多重比較法)。

(8) 糖：スクロース、フラクトース、キシロース、グルコース

各調理温度におけるスクロース、フラクトース、キシロース、グルコース濃度の経時変化を表 22 - 表 24 に示した。いずれの調理温度においても濃度が高い順にグルコース、フラクトース、スクロースが検出され、これらの濃度は経時的に増加した。加熱温度の違いによる糖類の抽出性には大きな差はみられなかった。ブイヨン中の糖類の中で特に濃度の高かったスクロース、フラクトース、グルコースについて、各温度における抽出量の経時変化を図 25 - 図 27 に示した。

フラクトースとグルコースは加熱 0 時間（即ち、野菜投入後、それぞれの温度に達した時点）でフラクトースは 0.3 g、グルコースは 1.5 g が既に抽出されており、その後の加熱によって 20 g あるいは 18 g 前後まで増加した。スクロースは加熱 0 時間では抽出されなかったが、加熱時間の経過とともに増加し、いずれの加熱温度においても約 13 g まで増加した。ブイヨン中の呈味成分としては糖類が最も抽出量が多く、これらの糖類は主にタマネギ、人参、ポロネギ由来のものと考えられる<sup>63, 64)</sup>。



表 23. 適温加熱 (95 °C) 調理におけるブイヨン中の糖類の濃度

糖 (g/100ml)	加熱時間 (hr)					
	0	1	2	3	4	5
スクロース	0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.12 ± 0.05	0.16 ± 0.06	0.18 ± 0.07
フラクトース	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.19 ± 0.00 <sup>e</sup>	0.21 ± 0.00 <sup>e</sup>
キシロース	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>
グルコース	0.01 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.20 ± 0.01 <sup>d</sup>	0.23 ± 0.01 <sup>de</sup>	0.26 ± 0.00 <sup>e</sup>

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットの間には有意差 (p<0.05) はない (シエッフエの多重比較法)。

表 24. 高温加熱 (98 °C) 調理におけるブイヨン中の糖類の濃度

加熱時間 (hr)	0		1		2	
	糖 (g/100ml)		糖 (g/100ml)		糖 (g/100ml)	
スクロース	0.00 ± 0.00	a	0.09 ± 0.01	b	0.19 ± 0.03	c
フラクトース	0.00 ± 0.00	a	0.12 ± 0.01	b	0.25 ± 0.03	c
キシロース	0.00 ± 0.00	a	0.01 ± 0.00	a	0.01 ± 0.00	b
グルコース	0.01 ± 0.00	a	0.16 ± 0.02	b	0.33 ± 0.03	c

n=3, 平均値 ± 標準偏差、同じ行の同じアルファベットのついた平均値間に有意差 (p<0.05) はない (シエツフェの多重比較法)。

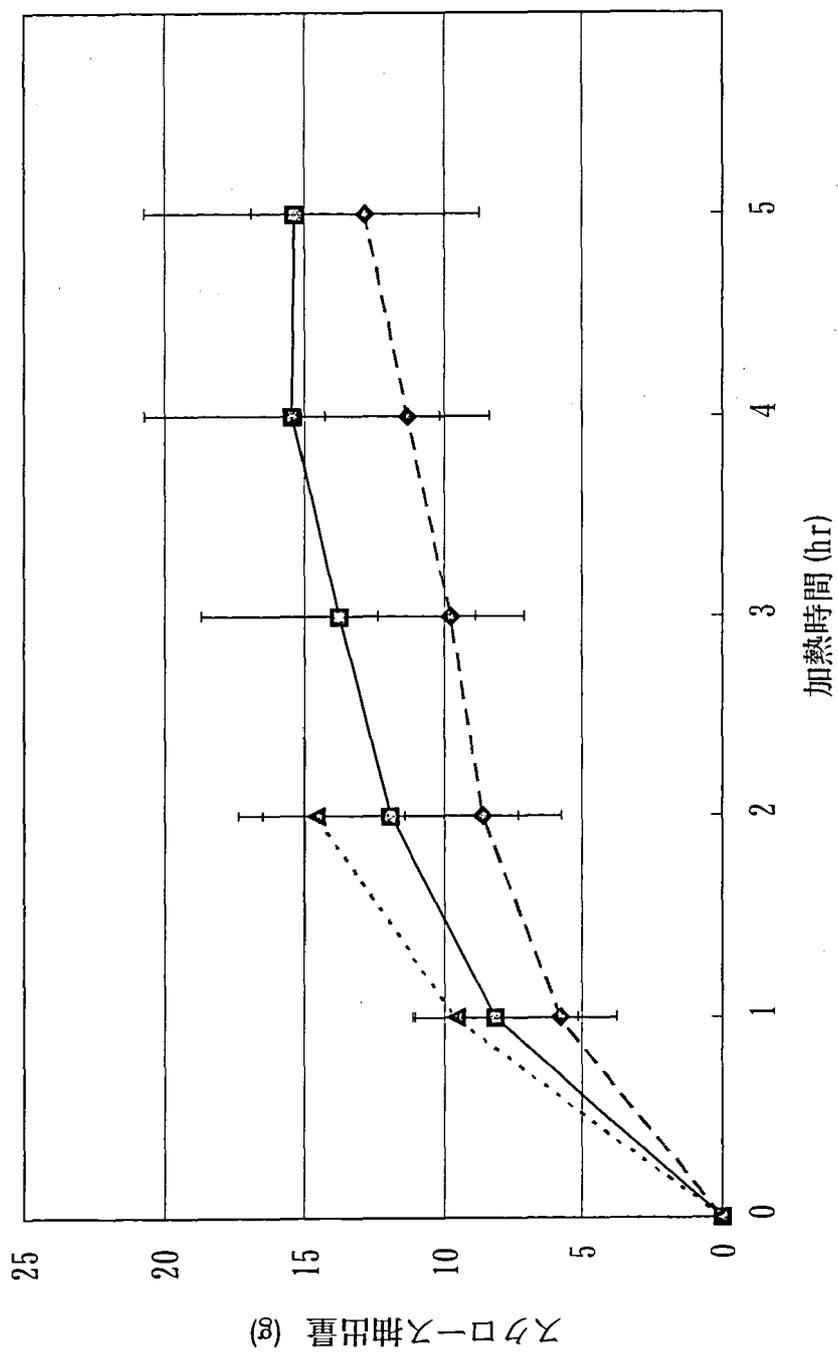


図25. 各加熱温度におけるブイヨン中のスクロース抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C).  
 n=3、平均値 ± 標準偏差、有意差検定: シェッフェの多重比較法

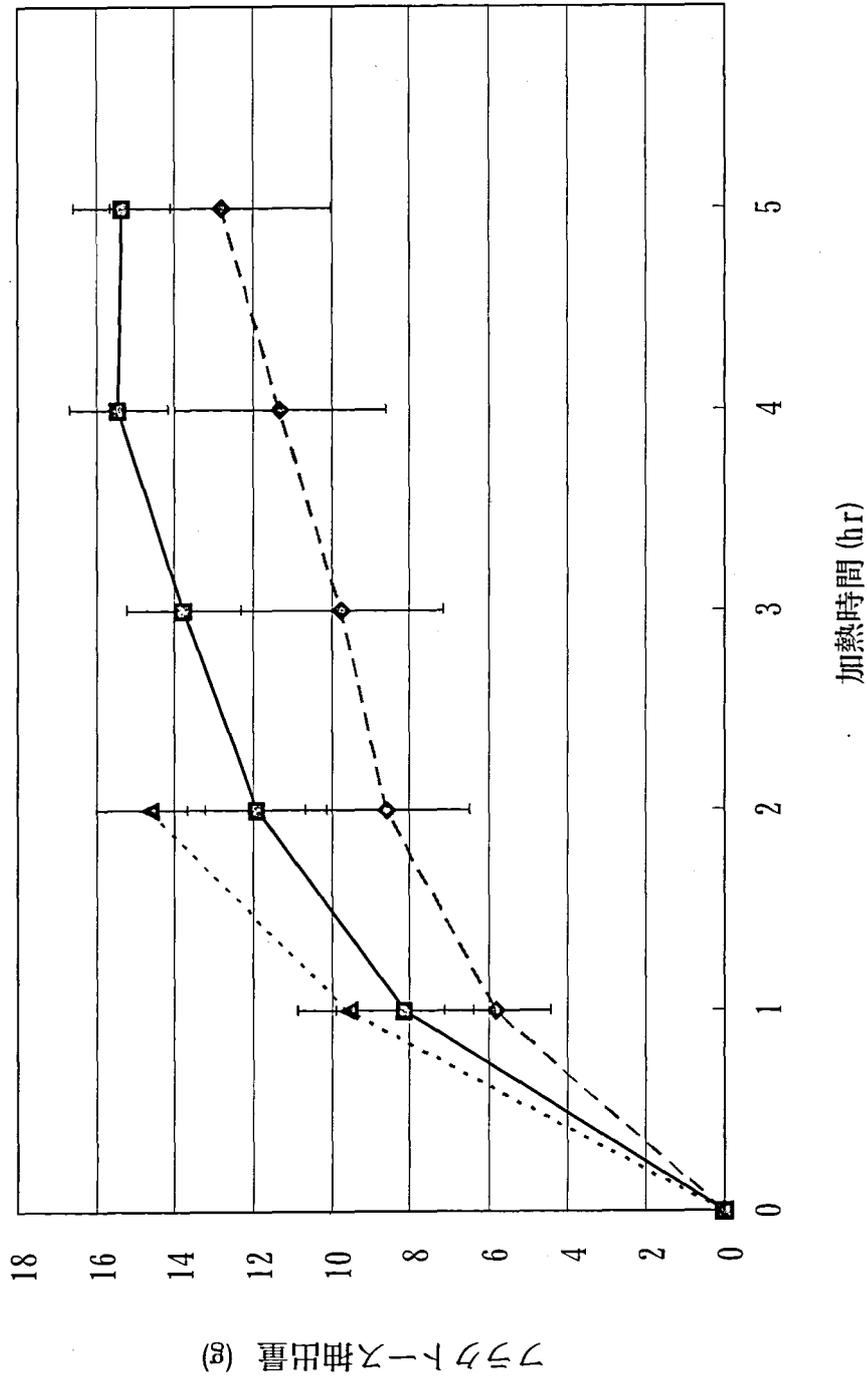


図26. 各加熱温度におけるブイヨン中のフラクトース抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C).  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差, 有意差検定: シェッフェの多重比較法

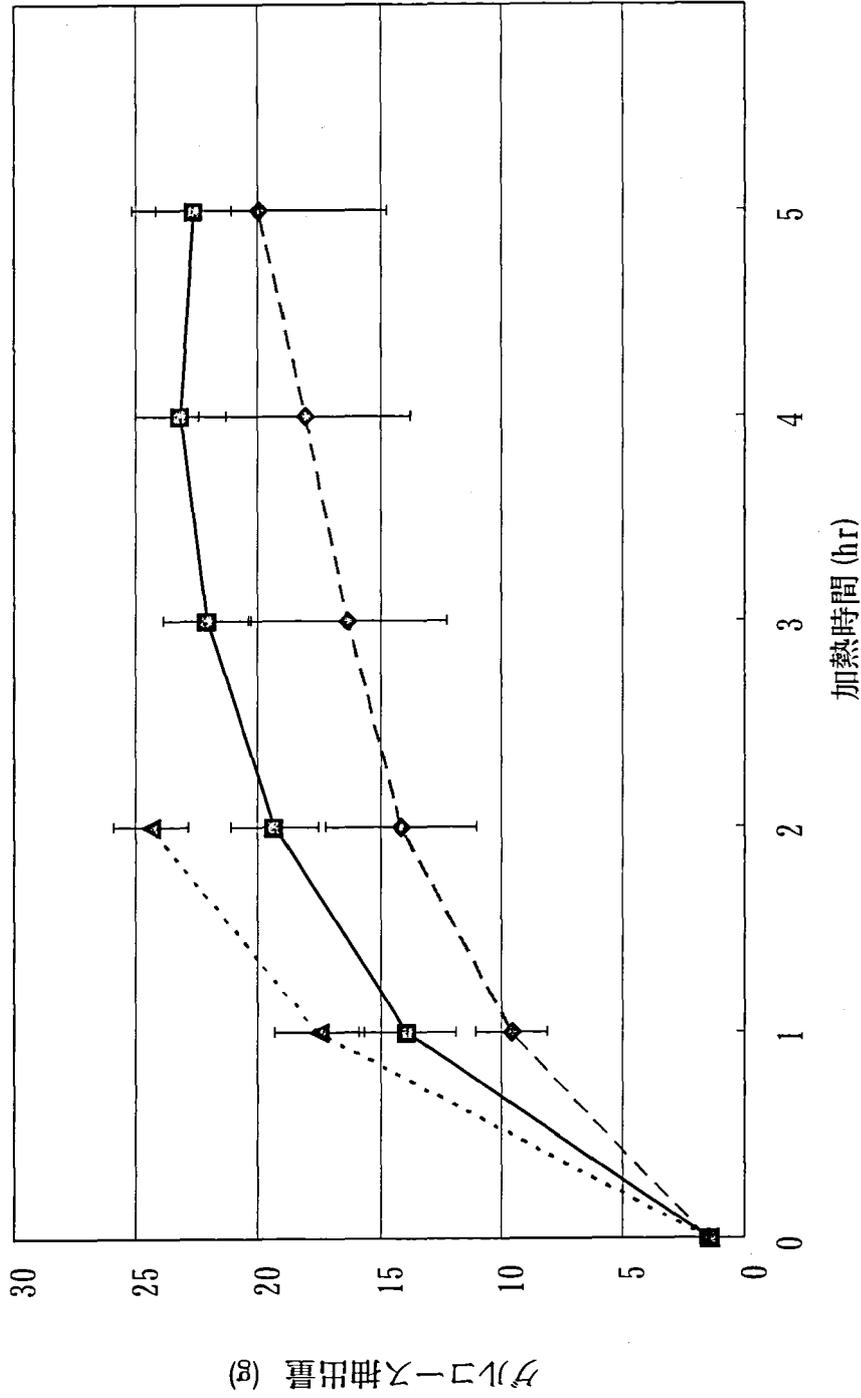


図27. 各加熱温度におけるブイヨン中のグルコース抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C).  
 n=3、平均値 ± 標準偏差、有意差検定: シェッフェの多重比較法

## (9) 無機塩類

各加熱温度におけるブイヨン中の無機塩類の濃度を表 25 - 表 27 に示した。低温及び適温加熱におけるブイヨン中の各種無機塩類の濃度に有意な差は認められず、濃度が最も高いものはカリウム (K)、次いでナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) の順であった。低温及び適温加熱においては K の濃度が最も高かったが、高温加熱においては Ca の濃度が最も高かった。各加熱温度におけるブイヨン中の Na, K, Mg 及び Ca の抽出量を図 28 - 図 31 に示した。

適温加熱調理においては Mg の抽出量が加熱時間 3 ~ 5 時間において 530 mg から 503 mg に減少、Ca の抽出量は加熱 1 ~ 5 時間において 289 から 188 mg に減少したが、低温加熱調理では加熱による減少は見られず、5 時間加熱時点での Mg と Ca の抽出量はそれぞれ 599 及び 312 mg であった。適温加熱調理において 2 価イオンである Mg 及び Ca の濃度が減少した要因として、加熱過程で灰汁とともに除去されたものと考えられる。一方、低温加熱調理では灰汁は少なく、このことが低温加熱調理におけるブイヨン中の Mg 及び Ca の抽出量が減少しなかった要因と思われる。いずれの加熱温度においても K の抽出量が最も多く、その抽出量は低温加熱 5 時間で 16912 mg, 適温加熱 5 時間で 16898 mg、高温加熱 2 時間で 16338 mg であり、いずれの加熱温度においても調理完了時における K の抽出量はほぼ同程度であった。調理完了時のブイヨンの体積は高温加熱 2 時間のものが最も小さいことから、K の濃度は高温加熱で最も高くなる。高濃度の K は、苦味に影響していることが考えられ<sup>6)5)</sup>、高温加熱における加熱 2 時間後の呈味評価における苦味と関係していることが示唆された。

表25. 低温加熱 (80 °C) 調理過程におけるブイヨン中の無機塩類濃度

	0		1		2		3		4		5	
加熱時間 (hr)												
無機塩類 (mg/100ml)												
Na	14.63 ±	2.00 <sup>a</sup>	21.87 ±	2.07 <sup>ab</sup>	24.90 ±	1.65 <sup>bc</sup>	26.40 ±	1.77 <sup>bc</sup>	29.47 ±	4.01 <sup>bc</sup>	31.17 ±	2.41 <sup>c</sup>
Mg	1.87 ±	0.21 <sup>a</sup>	3.40 ±	0.20 <sup>b</sup>	3.93 ±	0.12 <sup>bc</sup>	4.10 ±	0.26 <sup>c</sup>	4.53 ±	0.15 <sup>cd</sup>	4.80 ±	0.17 <sup>d</sup>
K	46.67 ±	5.03 <sup>a</sup>	88.33 ±	4.16 <sup>b</sup>	104.67 ±	1.15 <sup>c</sup>	111.67 ±	1.15 <sup>cd</sup>	126.33 ±	9.24 <sup>d</sup>	135.67 ±	1.53 <sup>cde</sup>
Ca	1.50 ±	0.10 <sup>a</sup>	1.97 ±	0.12 <sup>ab</sup>	2.10 ±	0.20 <sup>bc</sup>	2.23 ±	0.21 <sup>bc</sup>	2.40 ±	0.10 <sup>bc</sup>	2.50 ±	0.20 <sup>c</sup>

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットのついた平均値間に有意差 (p<0.05)はない (シエッフエの多重比較法)。

表26. 適温加熱(95 °C)調理過程におけるブイヨン中の無機塩類濃度

無機塩類 (mg/100ml)	加熱時間 (hr)					
	0	1	2	3	4	5
Na	15.27 ± 0.93 <sup>a</sup>	24.87 ± 1.94 <sup>ab</sup>	29.30 ± 1.40 <sup>bc</sup>	34.97 ± 2.32 <sup>cd</sup>	40.57 ± 5.67 <sup>d</sup>	44.67 ± 3.67 <sup>d</sup>
Mg	1.87 ± 0.06 <sup>a</sup>	3.77 ± 0.15 <sup>b</sup>	4.30 ± 0.36 <sup>b</sup>	4.70 ± 0.44 <sup>bc</sup>	5.33 ± 0.12 <sup>cd</sup>	5.73 ± 0.45 <sup>d</sup>
K	47.33 ± 1.15 <sup>a</sup>	101.33 ± 3.21 <sup>b</sup>	125.33 ± 6.51 <sup>c</sup>	148.67 ± 5.69 <sup>d</sup>	175.33 ± 7.51 <sup>e</sup>	192.67 ± 8.96 <sup>e</sup>
Ca	1.50 ± 0.10	2.10 ± 0.20	2.10 ± 0.20	2.17 ± 0.31	2.20 ± 0.17	2.13 ± 0.31

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットについての平均値間に有意差(p<0.05)はない(シエツフェエの多重比較法)。

表27. ブイヨンの高温加熱(98 °C)調理過程における無機塩類濃度

無機塩類	加熱時間 (hr)	
	0	2
Na	18.40 ± 1.67 <sup>a</sup>	32.30 ± 2.51 <sup>b</sup>
Mg	2.13 ± 0.15 <sup>a</sup>	4.70 ± 0.20 <sup>b</sup>
K	56.33 ± 4.04 <sup>a</sup>	132.33 ± 10.02 <sup>b</sup>
Ca	1.63 ± 0.12 <sup>a</sup>	2.60 ± 0.36 <sup>ab</sup>

n=3, 平均値 ± 標準偏差, 同じ行の同じアルファベットのついた平均値間に有意差 (p<0.05)はない (シエツフェの多重比較法)。

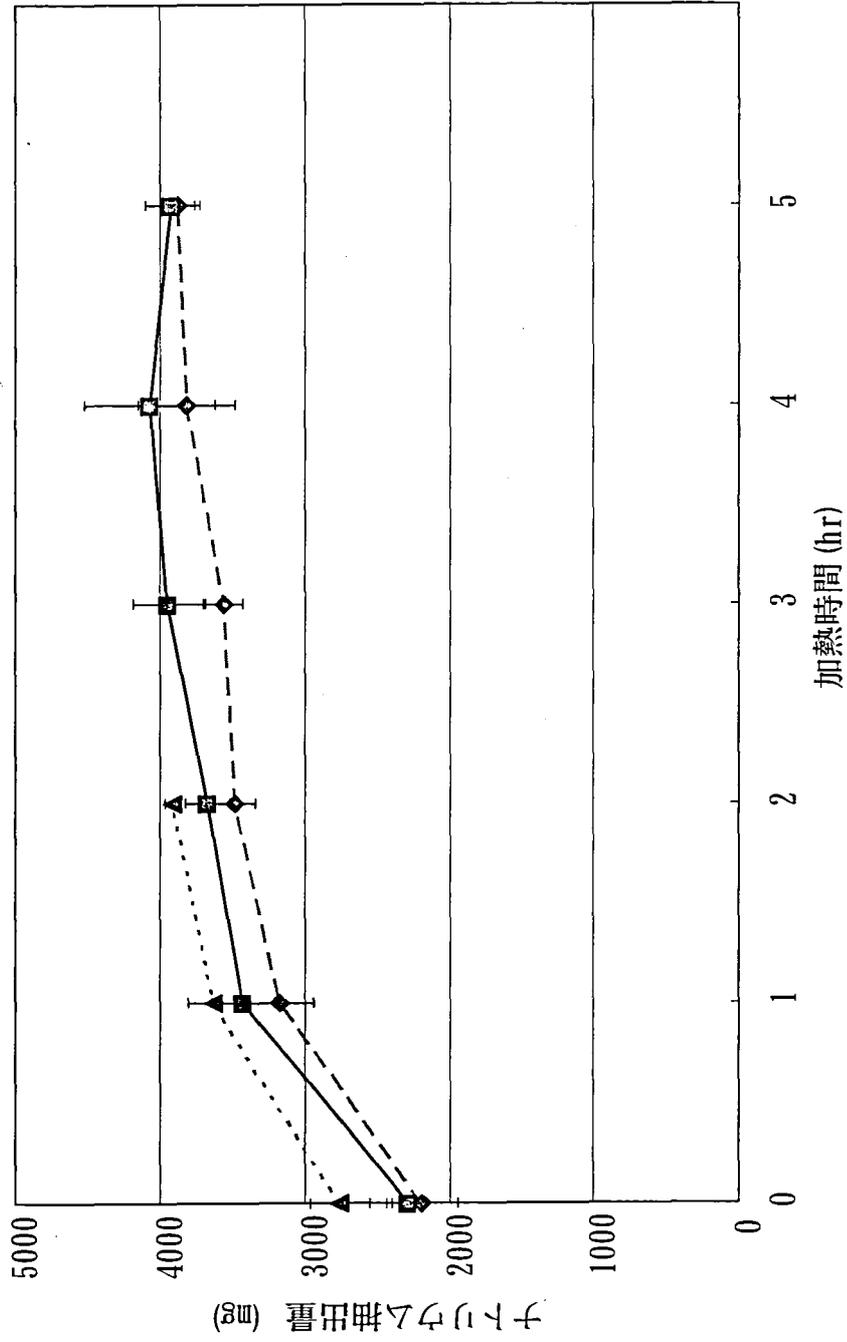


図28. 各加熱温度におけるブイヨン中のナトリウム抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (85 °C), ▲: 高温 (98 °C).  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差、有意差検定: シェツフエの多重比較法

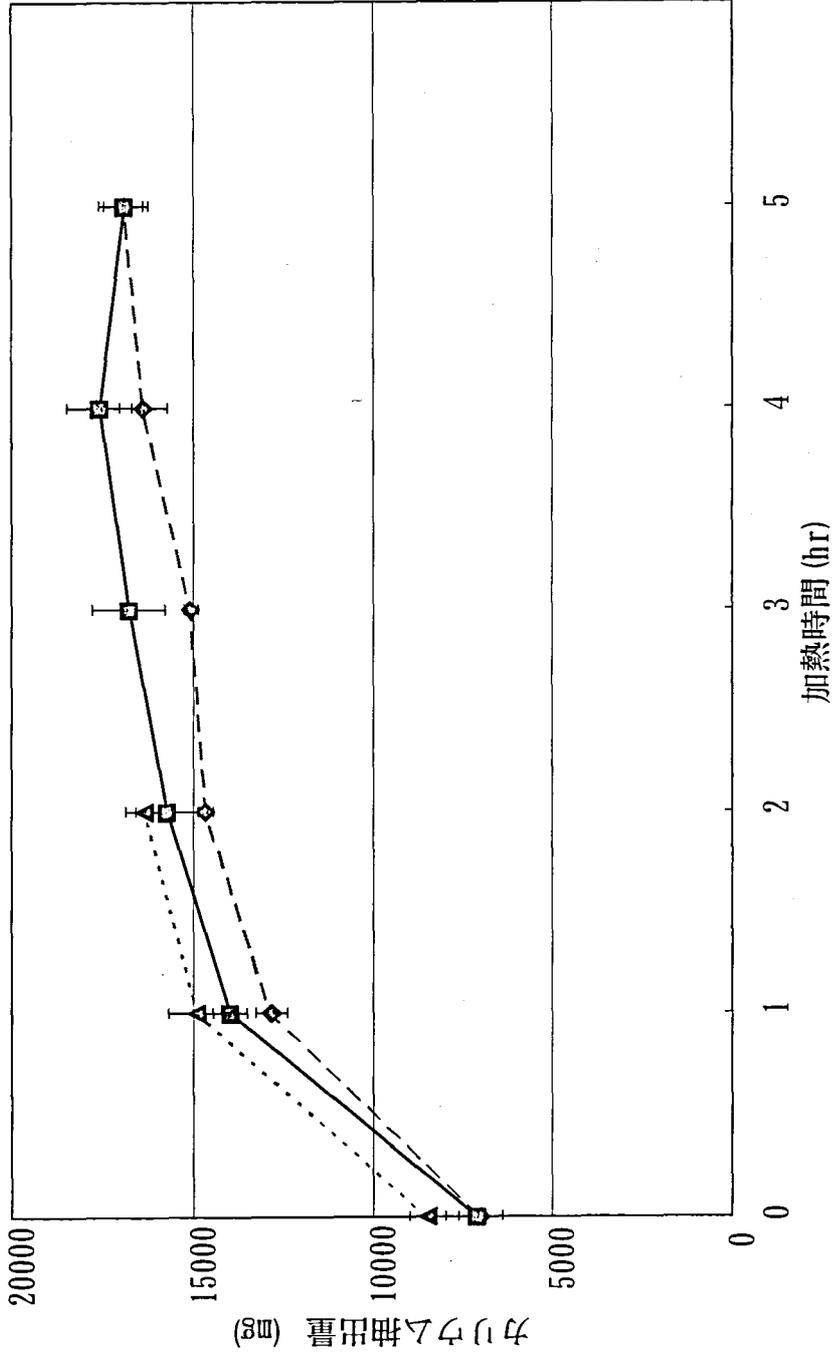


図29. 各加熱温度におけるブイヨン中のカリウム抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C).  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差, 有意差検定: シェッフェの多重比較法

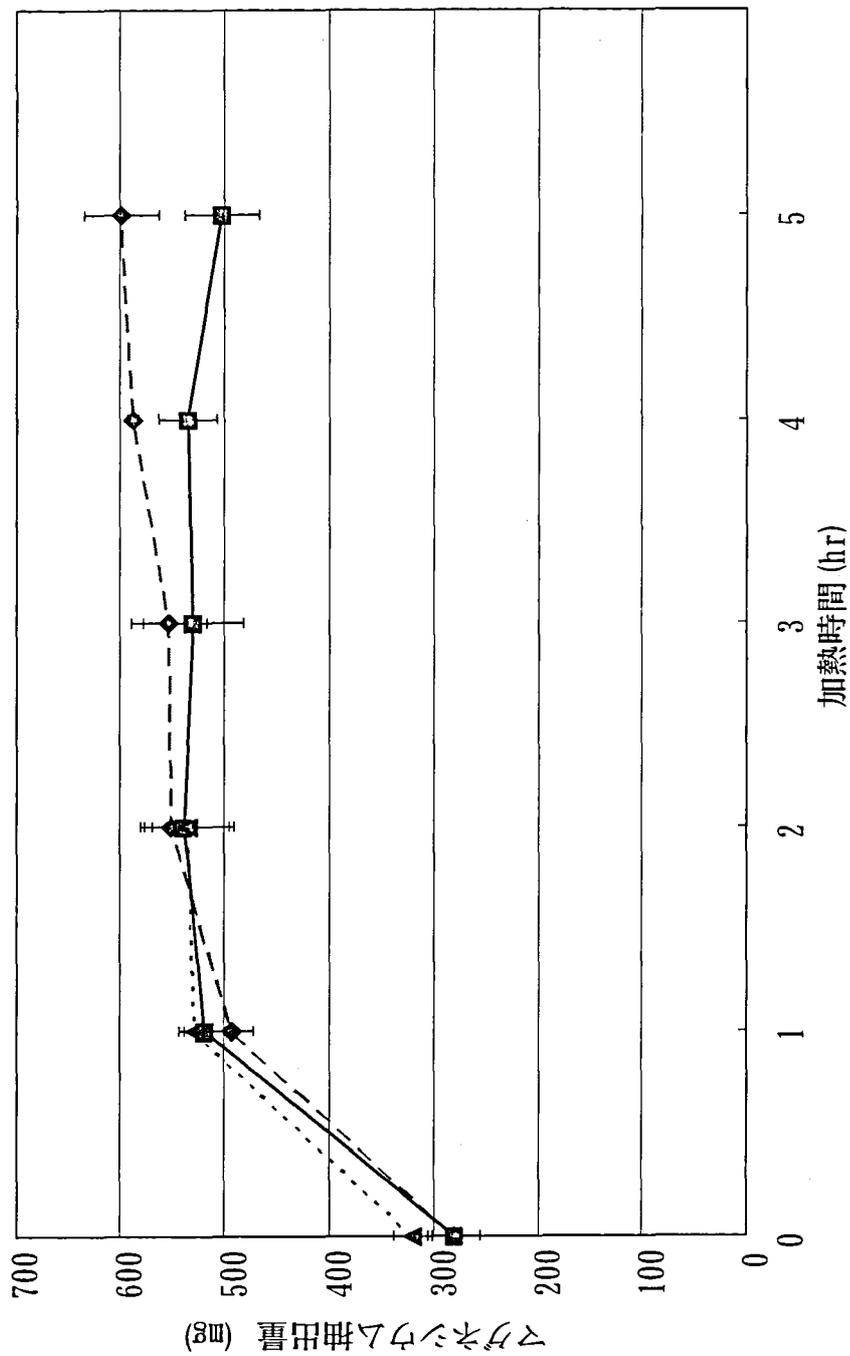


図30. 各加熱温度におけるブイヨン中のマグネシウム抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C)  
 n=3、平均値 ± 標準偏差、有意差検定: シェッフェの多重比較法

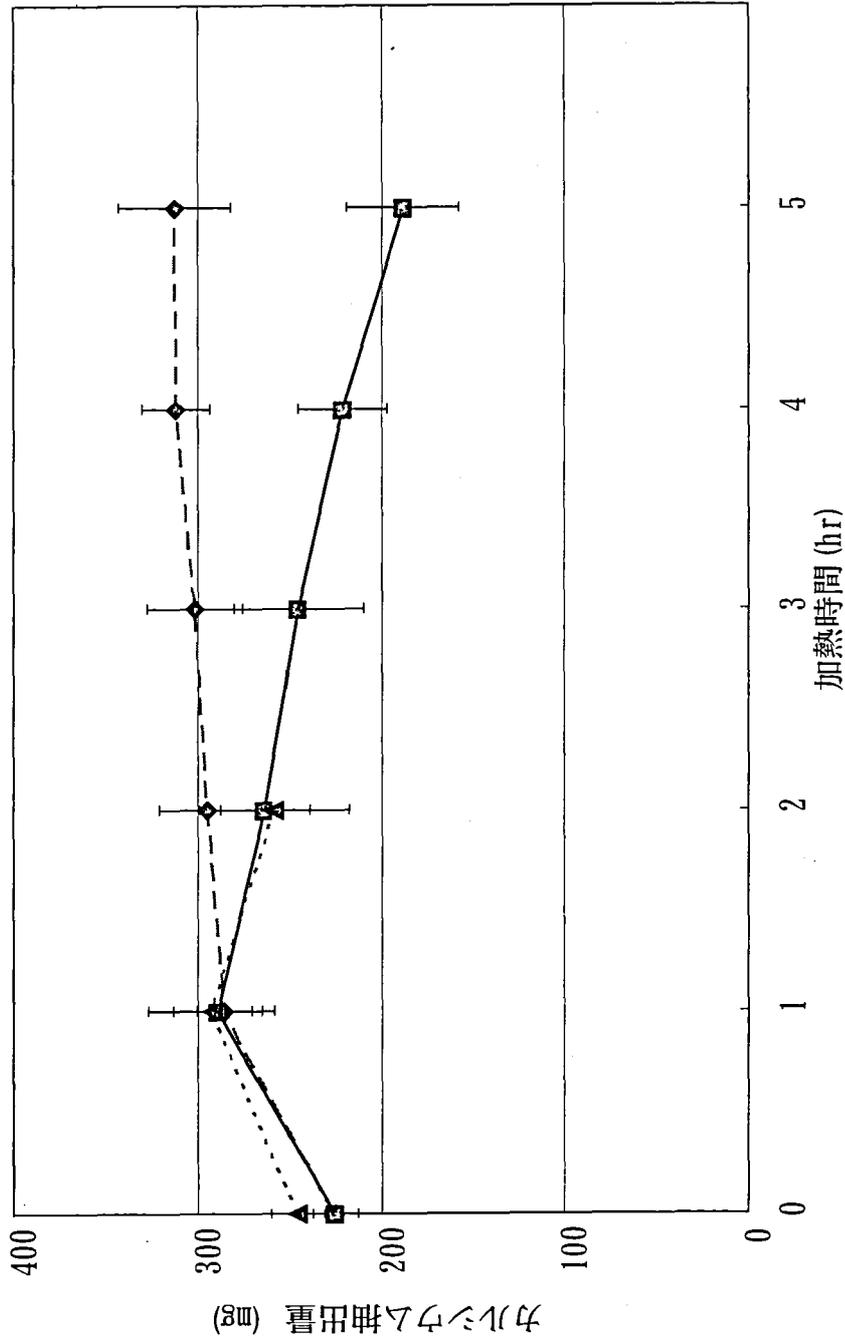


図31. 各加熱温度におけるブイヨン中のカルシウム抽出量  
 ◆: 低温 (80 °C), ■: 適温 (95 °C), ▲: 高温 (98 °C)  
 n=3, 平均値 ± 標準偏差, 有意差検定: シェッフェの多重比較法

## 2. 低温蒸らし調理によるクレソンのポタージュの遊離アミノ酸の変動

これまで述べてきたように、ブイヨンの加熱調理において Gln のみが加熱とともに減少することが明らかとなった。Gln の調理過程における変動と加熱温度の関係を調べるために、通常の調理方法とは異なる低温蒸らし調理によるスープの調製を行っている料理研究家 辰己芳子氏の協力を得てクレソンスープ<sup>6)</sup>の遊離アミノ酸について検討した。

### 2-1. 材料と方法

#### (1) 材料

クレソン、長ねぎ、玉ねぎ、じゃがいも、ローリエはいずれも国産のものを鎌倉市農協連即売所（鎌倉市小町）で購入。チキンブイオンは日齢2年以上の親雌鶏を丸のまま使用して常圧オープン釜で4時間加熱調理して製造されたチキンブイオン（冷凍）を日本スープ株式会社（東京）から入手。オリーブオイル、牛乳、生クリームは市販のものを使用した。

#### (2) 調理方法

玉ねぎ 60 g、長ネギ 90 g を二つ割にして 3 mm 厚さに切り、厚手のホーロー鍋にオリーブオイル、玉ねぎ、長ねぎを入れて弱火で熱し、蓋をして約 7 分間蒸らした。次に皮をむき 1 cm 各に切ったじゃがいも 500 g を加え、じゃがいもが 7 分どおり柔らかくなるまで再び蓋をして蒸らした。ざく切りにしたクレソン 150 g を加え、さらにごく弱火で蒸らし炒めを 1 時間続けブイオン 1200 ml を入れ塩 1.5 g を加え、じゃがいもが完全に柔らかくなるまで弱火で加熱を続け、ミキサーにかけて鍋に移し、スープの濃度（とろみ）を見ながら牛乳と生クリームを加えて仕上げた。低温蒸らし炒めでは鍋の中心温度は 60 °C に保たれ

ていた。完成品をアミノ酸分析用の試料とした。分析実施にあたり、試料溶液を 0.45  $\mu\text{m}$  二層フィルターで濾過した後、分子量 10,000 以上のタンパク質成分を限外濾過 (10 KDa Amicon Ultra Centrifugal filter (Milipore, Tokyo Japan)、7,500 rpm, 45 min) で除去した後、アミノ酸分析を実施した。

### (3) アミノ酸の分析

アミノ酸の分析はアミノ酸分析計 (日立 8900 形、生体アミノ酸分析モード) を用いて行った<sup>54)</sup>。

## 2-2. 結果と考察

低温蒸らし調理によるクレソンスープの調製に用いたチキンブイヨン (市販品)、クレソン及びクレソンスープ (完成品) のアミノ酸分析結果を表 28 に示す。

材料として用いたチキンブイヨン中には Gln は検出されなかったが、スープの素材として用いたクレソン及び完成品のスープには Gln が、それぞれ 16.9 及び 26.9 mg/100 ml 含まれていた。じゃがいもには Gln が 55.6 ~90.6 mg/100g 含まれていることが報告されており<sup>67)</sup>、スープ中にはクレソンやじゃがいも由来の Gln が含まれていると考えられる。低温蒸らし調理では鍋の中の中心温度は約 60  $^{\circ}\text{C}$  に保たれていたことから、Gln は、60  $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間程度の穏やかな加熱では減少しないことが示唆された。

表28 低温蒸らし調理に用いたチキンブイヨン、クレソン及び  
クレソンスープ(完成品)中のアミノ酸濃度

	チキンブイヨン		クレソン		クレソンスープ	
	(日本スープ(株))		mg/100 g		(完成品)	
	mg/100 ml		mg/100 g	mg/100 ml	mg/100 ml	
Asn	32.1		31.8		25.5	
Thr	35.0		4.6		9.9	
Ser	42.6		6.6		11.5	
Asp	12.5		12.9		73.1	
Glu	90.0		16.5		43.6	
Gln	ND		16.9		28.6	
Pro	29.4		ND		6.7	
Gly	33.1		ND		4.8	
Ala	70.8		1.0		10.7	
Val	54.6		4.4		15.7	
Cys	3.1		ND		ND	
Met	26.0		ND		6.5	
Ile	47.8		3.1		10.0	
Leu	107.5		2.6		16.9	
Tyr	36.4		2.1		13.7	
Phe	51.9		2.2		14.0	
Trp	9.7		ND		5.4	
Lys	73.3		3.6		20.5	
His	22.2		3.8		7.5	
AIG	68.3		6.7		30.6	

分析：味の素(株)ライフサイエンス研究所

ND: 検出せず

### 第3章 ‘だし’中に存在するグルタミン (Gln) の加熱による変化

#### 緒言

第2章において、西洋だしの代表であるブイヨンの調製における呈味成分の変化を調べた。その結果、遊離アミノ酸、イノシン酸、糖類のすべての呈味成分はブイヨンの加熱時間と共に増加することが明らかとなった。これは、ブイヨンの素材である肉、野菜からの成分の抽出量の増大に起因すると推察された。これらの成分の中で、ほとんどすべての遊離アミノ酸は加熱時間と共に増加していたが、Glnだけは加熱と共に減少することが明らかとなった。また、Glnの減少と共にPCAの増加が確認された。

これまでに、Glnの加熱による減少は、黒島らによる醤油醸造モデル実験<sup>6,8)</sup>で報告されているが、変化する条件やその変化のメカニズムは明らかにされていない。また、GlnがPCAに変化することも十分に検討されていないのが現状である。

そこで、第3章では、‘だし’の調製におけるGlnの変化のメカニズムを解析するために、Glnの水溶液を様々な条件で加熱し、そのときのGlnの減少と新しい物質の生成について調べた。

#### 1-1. 材料と方法

##### (1) 材料と試薬

L-Glnは関東化学(株)から、L-PCAはSigma-Aldrich Co.から購入した。ODSカラム(PEGASIL ODS PS100, 4.6φ x 250 mm)は、センシユー科学(株)から購入した。その他の試薬は、和光純薬(株)から購入し、特級以上のものを使用した。

## (2) 加熱グルタミン (Gln) 溶液の調製

終濃度で 1 mM となるように Gln 水溶液を調製した。pH はコンソメの一般的な pH である 6.8 となるよう 0.1 N NaOH で調整した。これらの水溶液はスクリーキャップ付きのガラス試験管に入れ、密栓後、37 °C、50 °C、70 °C、80 °C、95 °C、98 °C の 6 温度帯で 1 時間から 5 時間まで加熱した。放冷後、4 °C の冷蔵庫に保管し、その日の内に HPLC で分析を行った。

## (3) HPLC によるグルタミン (Gln) 及びピログルタミン酸 (PCA) の定量

Gln 及び PCA を定量するため、逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を行った。カラムには PEGASIL ODS PS100 (4.6 φ x 250 mm) を使い、移動相として 5 mM ヘキサンスルホン酸ナトリウム/20 mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH2.3) を使用した。各物質の溶出は 210 nm での吸光度で確認し、1 mg/ml に調製した標準品の溶出時間と溶出面積を基準に Gln 並びに PCA の濃度を算出した。

## (4) LC/MS/MS による新規物質の解析

新規物質の構造を決定するため、LC/MS/MS による質量分析を行った。1 mg/ml Gln 溶液、1 mg/ml PCA 溶液、95°C で 5 時間加熱した 1 mM Gln 溶液を、Tof-MS (Waters Micromass Q-ToF Primere; Waters USA) に直接導入し、陽イオンモードで分子量の確認を行った。また、新規物質のピークについては、フラグメントイオンを MS/MS 解析し、得られた質量から構造の推定を行った。

## (5) ‘だし’ の調製

‘だし’ 中に含まれる新規物質を定量するため、NPO 法人うま味インフォメーションセンターにて洋風鶏だし (Fon de volaille) を調製した。調理には、1996

年に味の素(株)クッキングセミナーで使用したレシピを用いた。すなわち、骨付鶏肉 1 kg、玉ねぎ 400 g、人参 400 g、セロリ 100 g、水 16 L に香草と調味料 (塩 5 g、パセリ 30 g、ポロ葱 20g、タイム 2 枚、ローズマリー 2 枚、ローリエ 2 枚、クローブ 4 粒、黒胡椒 5 g) を準備し、まず鶏肉に水を加えて加熱した。沸騰後、野菜と調味料を加えた時点を 0 時間とし、微沸騰で 3 時間煮込み、1 時間毎にサンプリングを行った (サンプリングナンバー; 0 hr、1 hr、2 hr、3 hr)。3 時間目に具材を取り出し、約 30 分間煮詰めて完成させた (サンプリングナンバー; 3.5hr)。サンプリングした 'だし' は、終濃度で 1.5 % となるようスルフォサリチル酸を加えて一晩冷蔵庫で静置し、除タンパク処理を行った。得られた上清を HPLC 用サンプルとした。

## (6) 統計処理

データの値は各条件下で 3 回繰り返し試験した結果をもとに、統計処理ソフト (Excel2007, Microsoft) にて算出した値を、平均値±標準偏差として表した。検定には t-test を用い、危険率 5%未満の場合に有意差があるものとみなした。

## 1-2. 結果と考察

### (1) グルタミン (Gln) 水溶液の加熱に伴う Gln の変化とピログルタミン酸 (PCA) の生成

37 °C から 98 °C までの各温度帯で加熱した Gln 水溶液中の各物質を定量した結果を図 32 に示した。37 °C 及び 50 °C では、加熱による Gln の減少やそれに伴う PCA の生成はほとんど認められなかったが、70 °C で加熱すると、Gln の減少と PCA の増加が認められた。Gln の減少量並びに PCA の増加量は、加熱時間が長くなるほど、また加熱温度が高くなるほど、大きな値を示した。また、PCA の

生成 (Gln の減少) 速度は初めの 1 時間が最も大きく、その後次第に小さくなった (98 °C の場合:最初の 1 時間での PCA の単位時間当たり生成量  $dPCA/dhr=0.75$ 、続く 1 時間での  $dPCA/dhr=0.2$ )。

Suzuki らの報告<sup>69)</sup>によると、50 mM の Gln 溶液を 50 °C で 4 時間加熱した場合には、反応速度が 1 (Gln が PCA に変換した割合/時間) で一定であった。今回のように ‘だし’ 中に含まれる Gln 濃度が 1 mM と低い場合には、化合物の生成には基質濃度が関与すると考えられ、加熱開始直後ほど反応速度が大きかったと推察される。

続いて、図 33 に 37 ~98 °C の各温度で 5 時間加熱した際の HPLC チャートを示した。3.7 分に溶出する Gln のピークは、加熱温度の上昇とともに小さくなった。また、4.2 分に溶出する PCA のピークが出現し、加熱温度の上昇と共に大きくなった。加熱温度が高くなるとともに PCA のピークより遅く溶出する 5.6 分に別のピーク (Unknown) が検出された。各温度における Unknown ピークの生成量を図 34 に示した。このピークは、加熱時間が長くなると、また加熱温度の上昇により大きくなった。特に、95 °C 以上の加熱で顕著な増加が認められた。このピークは加熱により生成し、Gln 或いは PCA を由来とする重合物の可能性が示唆された。

## (2) ‘だし’ 中に含まれる新規物質

実際に調理される ‘だし’ に新規化合物が含まれるのかを調べるため、洋風鶏 ‘だし’ の上清を HPLC にて分析した。その結果、図 35 のように経時的に ‘だし’ 中で生成されていることが明らかとなった。この生成曲線は、Gln 溶液を 95°C で加熱した場合の新規化合物量 (図 34) とよく一致しており、‘だし’ 中においても、Gln から効率的に新規物質が生成されると考えられた。各時間での ‘だ

し'の官能結果は、0 hrで「生臭みあり」、1 hrで「葱やハーブ臭が強い」、2 hrで「野菜臭がする」、3 hrで「うま味増す」、3.5 hrで「キレが出る」と評されていた(NPO 法人うま味インフォメーションセンターで実施)。新規物質の生成は沸騰後1時間目で頭打ちとなるが、他のアミノ酸や香り成分の変化と共に、官能評価に影響を与える可能性があるかと推察された。

### (3) 新規物質の構造解析

(1)のHPLCの結果から、溶出時間5.6分で検出されたピークが新規物質である可能性が示唆されたため、LC/MS/MSを用いて分子量解析を行った(図36)。PCAのピークM/Z=130([PCA]+H)、M/Z=152([PCA]+Na)の他、M/Z=281のピークが検出された。尚、GlnのピークM/Z=147([Gln]+H)は、分析中のイオン源(80℃)でPCAに転換されたため、検出されなかったと考えられる。この281のピークをさらにコリジョンエネルギー20 eVを与えてMS/MS分析を行った結果を、図37に示した。エレメントピークとしてM/Z=152とM/Z=258が検出された。M/Z=258はプレカーサーイオンのM/Z=281のナトリウムイオンが水素イオンに置換されたものと考えられた。これらの結果から、新規物質は2つのアミノ酸が環化重合し、ジケトピペラジン構造をとる化合物と推察された(図38)。

ジケトピペラジンは、古酒<sup>70)</sup>やビール<sup>71)</sup>、焙煎コーヒー<sup>72)</sup>などに含まれる化合物であり、苦味や収斂味、金属の味と評されている。ローストカカオ(Theobroma cacao)では、cis-cyclo(プロリル-バリン)、cis-cyclo(バリル-ロイシン)、cis-cyclo(アラニル-イソロイシン)、cis-cyclo(アラニル-ロイシン)とcis-cyclo(イソロイシル-プロリン)の各種ジケトピペラジン類が官能検査における閾値以上の濃度で含まれていることから、カカオ特有の苦み成分として報告されている<sup>73)</sup>。また、ペプチドアナログの甘味料であるアスパルテームの

分解物からも 3-carboxymethyl-6-benzyl-2,5-diketopiperazine が副生産されることが知られている<sup>74)</sup>。さらに、鶏肉のエキス（熱水抽出物）からは 20 種類のジケトピペラジンが検出されている<sup>75)</sup>。このエキスでは、プロリン (Pro) と非極性のアミノ酸である Gly、Ala、Val、ロイシン (Leu) /イソロイシン (Ile) やフェニルアラニン (Phe) との組み合わせからなるジケトピペラジンが高い強度で検出されている。しかしながら、今回の分子量 258 に相当する組み合わせは報告されていない。

一方、2007 年には田中によって蚕のさなぎのメタノール抽出物から、今回の推定構造の一種である  $\gamma$ -cyclic di-L-glutamate が含まれていることが明らかにされた<sup>76)</sup>。この物質は、蚕での Mg とメチオニンスルフォンによる Glu 合成経路の阻害剤（負のフィードバック）として働いている。このように、生体内には代謝産物として、ジケトピペラジンを始めとしてペプチドが環化して生じる化合物が報告されている。これらの化合物の中には生理活性を有するものがあり、例えばヒトでは、cyclo(ヒスチジル-プロリン) が甲状腺ホルモン (TRH) から合成され、食欲抑制作用や副腎皮質ホルモンの放出に関与すると考えられている<sup>77)</sup>。さらに、創薬の分野においては、ペプチドを環状化させることにより、さらに強力な生理活性を示すことがあるために、ドラッグデザインとして積極的にジケトピペラジン類が合成されている<sup>78, 79)</sup>。Kuramochi らは、細胞毒性の高いペルオキシナイトライトの除去剤である Neoechinulin A の神経細胞 PC12 の保護作用はジケトピペラジン構造の抗酸化作用によると報告している<sup>80)</sup>。食品においてもジケトピペラジン類を活用する試みがなされている。微生物 (*Lactobacillus plantarum* FST 1.7) が産生する cis-cyclo(ロイシル-プロリン) と cis-cyclo(フェニルアラニル-プロリン) が抗菌活性を有することが報告されており<sup>81)</sup>、この乳酸菌を用いて小麦のサワードウを調製しパンの日持ちを向上

させる研究が報告されている<sup>82)</sup>。

今回、検出された新規化合物も呈味性への影響や生理作用や保存性といった機能性の発現も十分に考えられる。今後、NMR や CD スペクトルを用いて詳細な構造解析を行うと同時に、食品化学的性質を解明し食品への応用を検討したい。

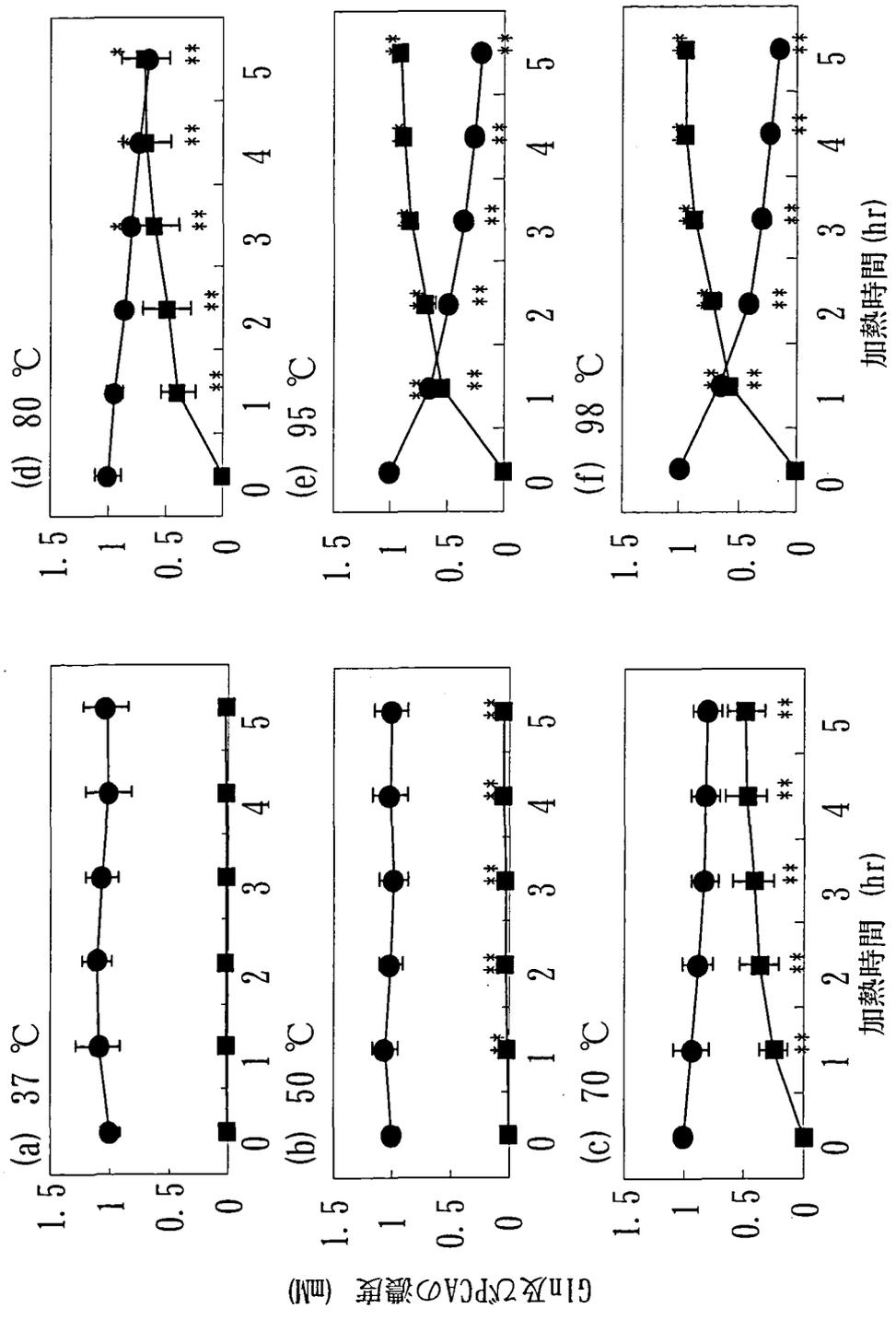


図32. Gln水溶液の加熱に伴うGlnの変化とPCAの生成  
 (a) 37 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C, (d) 80 °C, (e) 95 °C (f) 98 °C, ● : Gln, ■ : PCA  
 \*P<0.05, \*\*P<0.01.

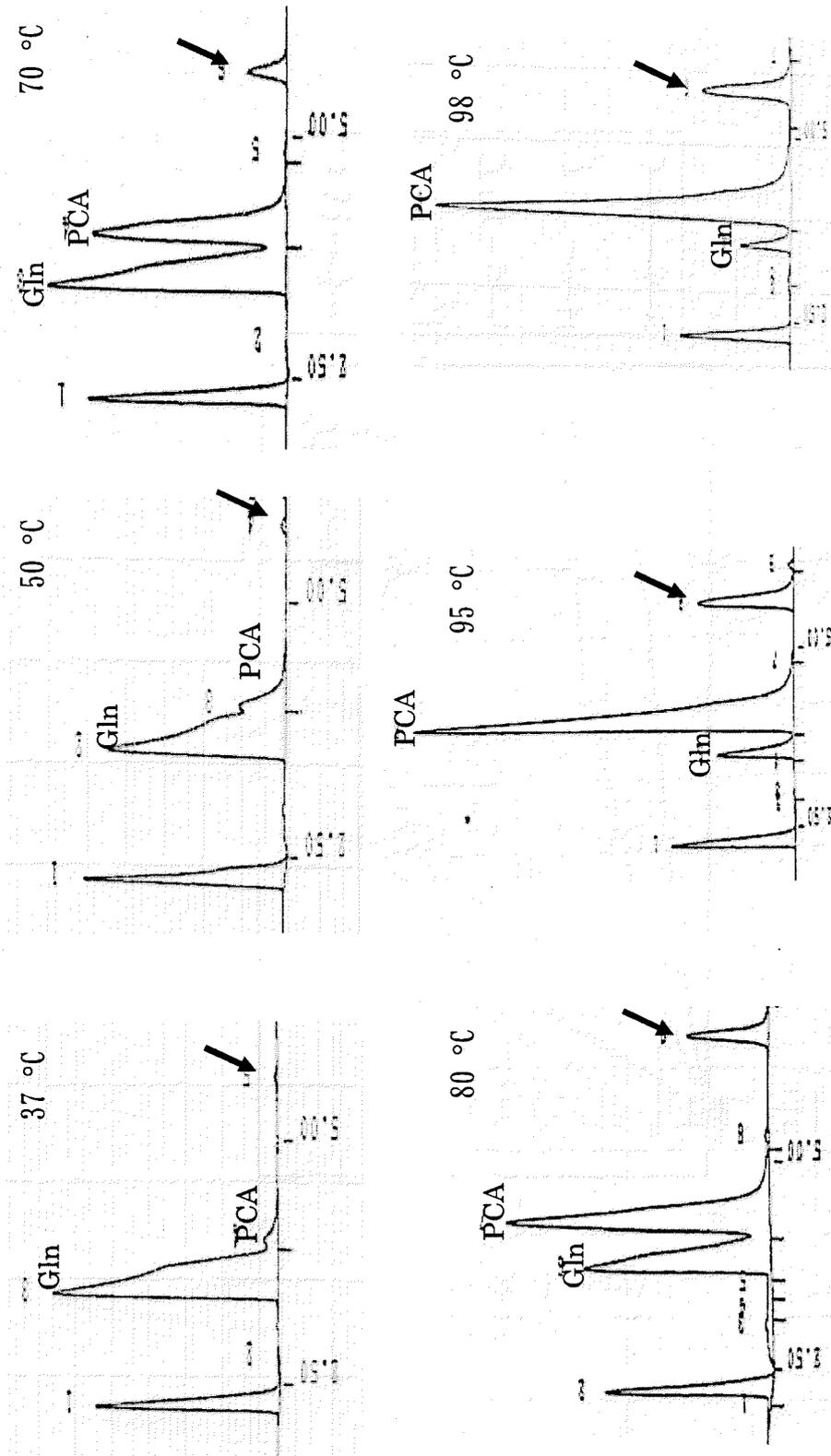


図33. 1mM Gln水溶液 (pH6.8)を37 °C、50 °C、70 °C、80 °C、95 °C、98 °Cで5時間加熱した溶液のHPLCチャート。各チャートの矢印はUnknownピーク (溶出時間5.6min)を示す。

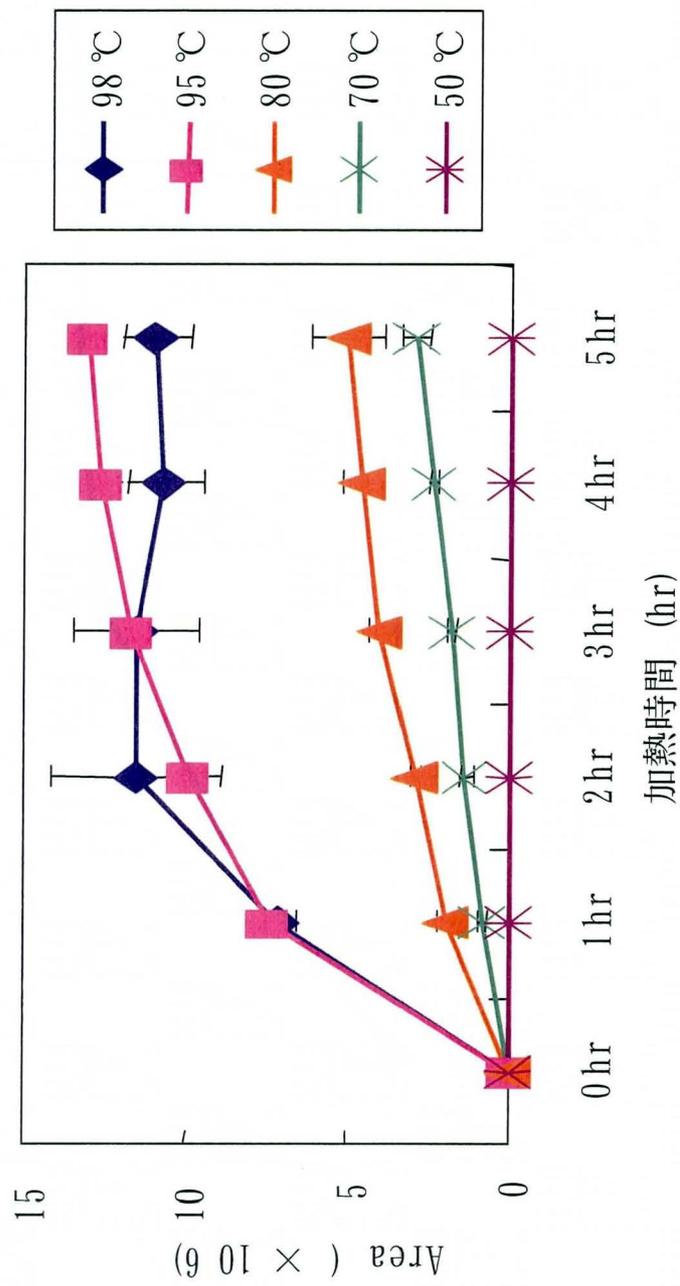


図34. 1 mM グルタミン (Gln) 水溶液 (pH 6.8) を加熱した時の各温度における新規物質生成

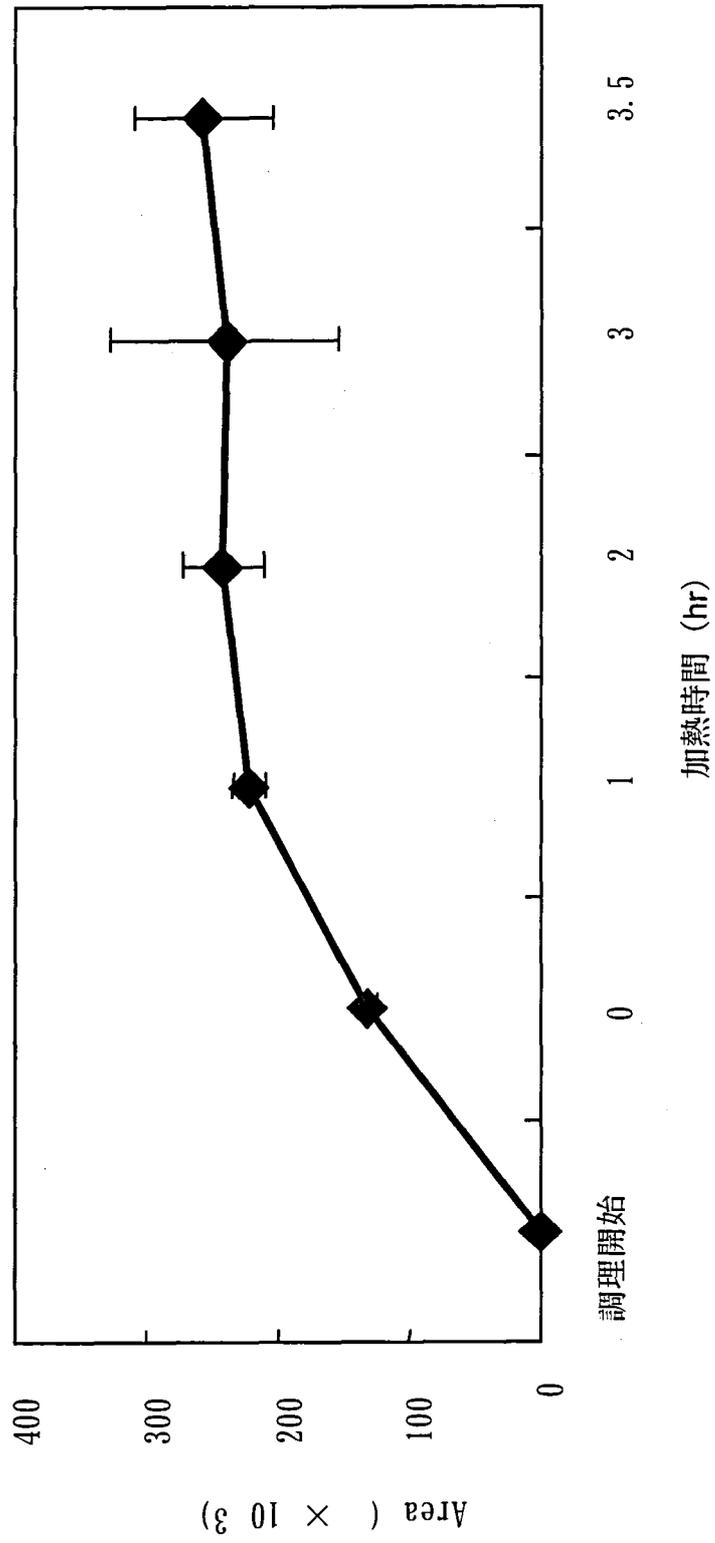


図35. ‘だし’調製時における新規物質の加熱に伴う生成量

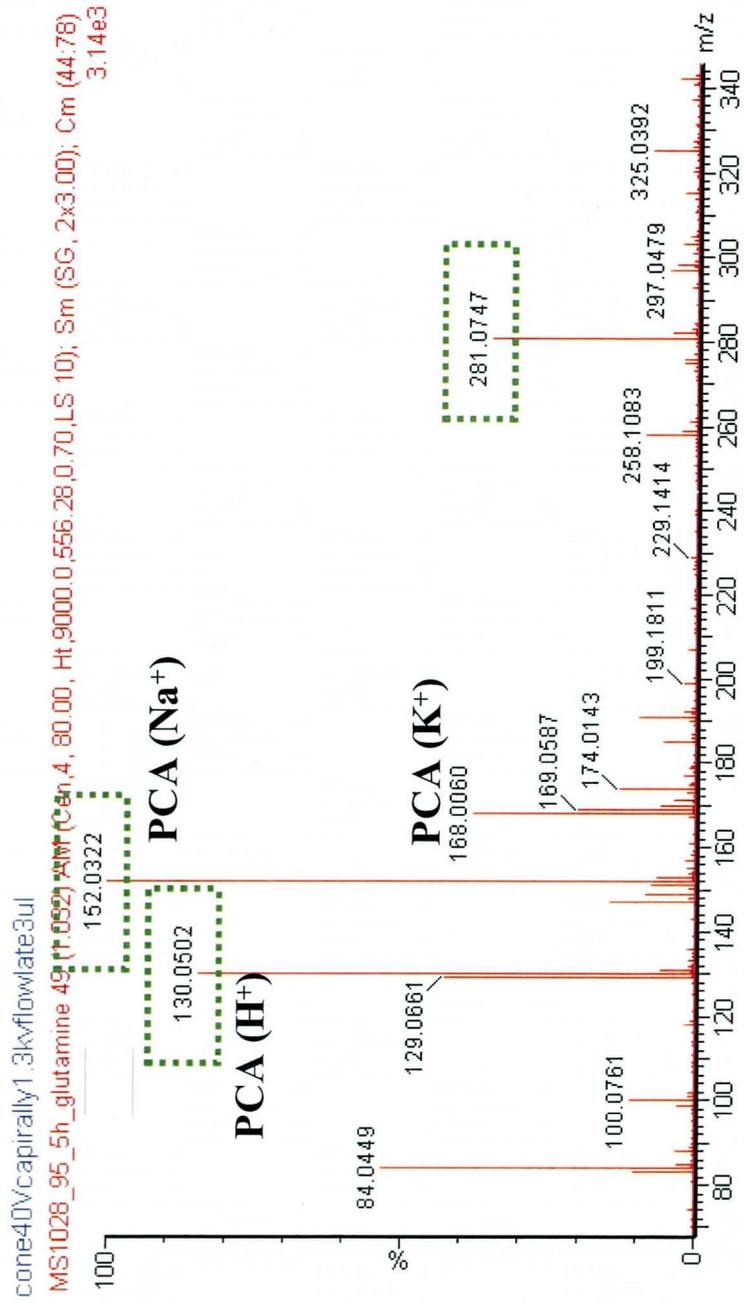


図36. 95°Cで5時間加熱した1 mM グルタミン (Gln) 水溶液のMSパターン

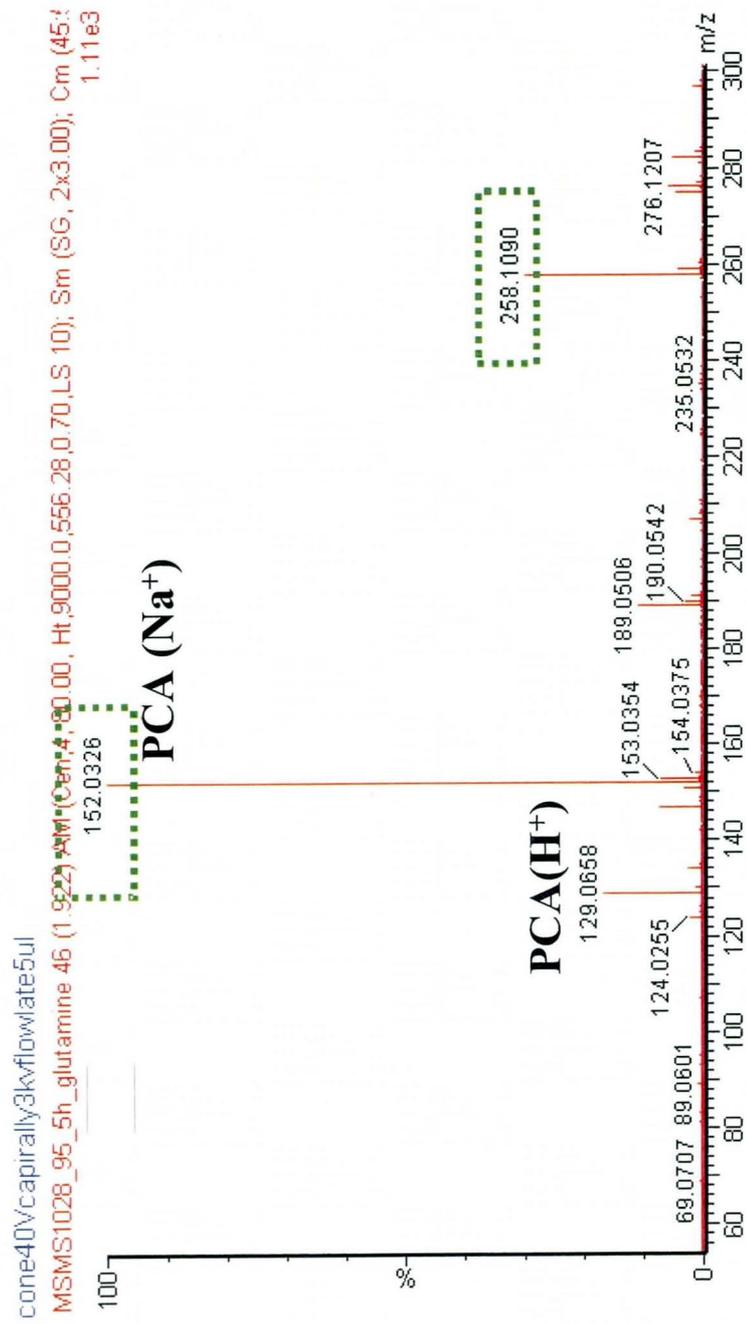


図37. 95°Cで5時間加熱した1mM グルタミン (Gln) 水溶液のm/z281のMSMS

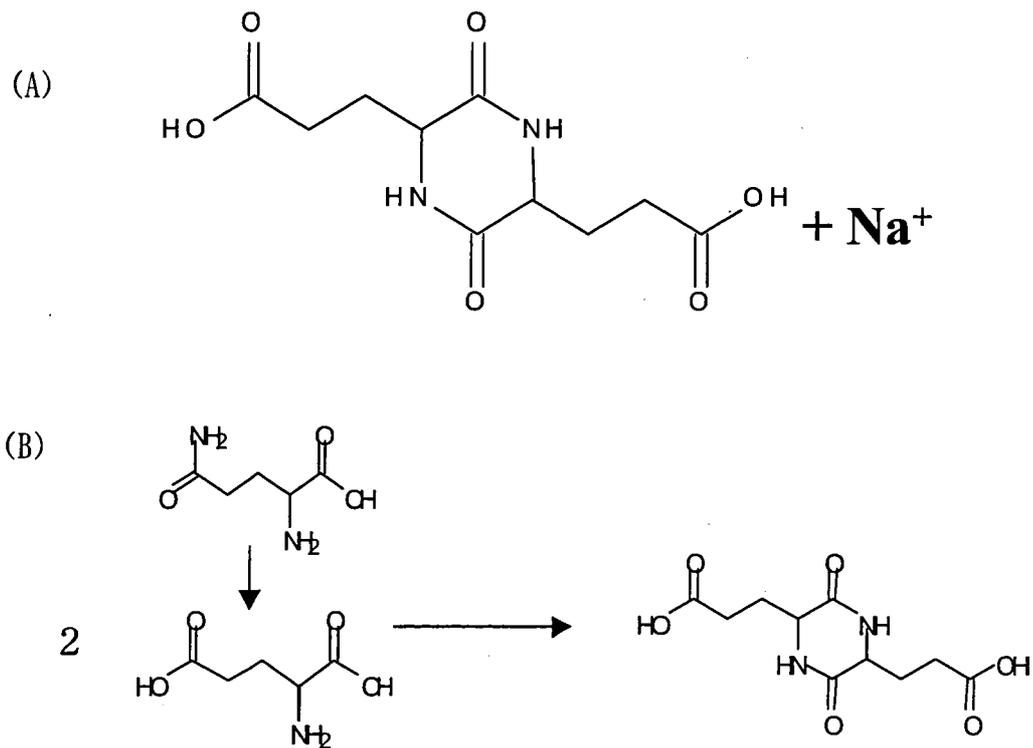


図38. 新規物質の推定構造と推定反応式  
 (A) 推定構造式、(B) 推定反応式

## 総括

本研究では、日本及び西洋料理における‘だし’の特徴を明らかにすることを目的とした。日本料理の昆布だし、西洋料理の‘だし’として取り上げたブイヨンのいずれも、料理人がその品質を非常に大切にしているものであり、料亭やレストランでの食味を左右するものであると言っても過言ではない。これら‘だし’の調理法は、多くの料理人の長い間の試行錯誤と経験から出来上がってきたもので、‘だし’の良し悪しはプロの料理人の経験と勘に頼るところが大きい。実験室レベルでその工程を再現したとしても、得られた‘だし’がプロの料理人にとって満足できる高品質のものが得られているかどうかの判断は難しい。そこで、本研究では京都の料亭や調理師学校の協力を得て、プロの料理人や調理師学校の教師らによって調製されたもの、あるいはその調理法に従って調製した‘だし’を試料として用いた。日本料理の‘だし’の素材である昆布については、産地や等級による昆布の品質自体の違い、昆布素材から調製される‘だし’中の成分の違いなど、‘だし’の良し悪しは多くの要因によると考えられる。そこで、京都の高級料亭で使われている天然 1 等利尻昆布と養殖 3 等、4 等利尻昆布を試料として入手し、等級または部位が異なる昆布からそれぞれ調製した昆布だしについて、Brix や pH 及び主な呈味成分の特徴を明らかにした。西洋料理においては、ブイヨン調理工程において最も重視される加熱温度・時間に着目し、異なる調理温度下における呈味成分の経時的な抽出性と化学変化について明らかにした。

第 1 章においては、北海道礼文島香深浜産の天然 1 等利尻昆布及び、利尻島仙法師浜産の養殖 3 等、4 等利尻昆布を用いて昆布の等級や部位の異なる昆布を用いて調製した昆布だしについて、昆布の膨張率、Brix, pH 及び主な呈味成分の変動について検討した。天然 1 等利尻昆布の‘だし’は養殖 3, 4 等の利尻昆

布に比べて Asp 濃度が高いが、Glu の濃度は天然と養殖による差がないこと、部位差についてはうま味のある両アミノ酸は昆布の葉先よりも根から調製した‘だし’で高濃度であることを明らかにした。また、昆布だしの pH は高級昆布（天然 1 等）で高く、マンニットや K など呈味を損なう要因となる成分は高級昆布で少ないことを認めた。Asp のうま味は Glu の 1/10 程度である。Glu と共存することで呈味効果をより高め、高級昆布の味に関係することが示唆される。Glu、Asp、クエン酸、グルコース、リン酸水素カリウム、硫酸マグネシウム、及び塩化カルシウムを用いたトマトの再構成エキスによる呈味再現に関する研究では、Glu と Asp の重量比が 4:1 のときに最もトマトらしい味を呈することが報告されている<sup>83)</sup>。昆布だしにおいても Glu と Asp の比率と昆布だしの呈味の関係があると考えられる。利尻昆布は蔵で 2 年間ねかせたものが高級昆布として取り扱われているが、同保存期間中に主呈味成分に変動は見られなかった。料理人はねかせた昆布はうま味が増すと評価しているが、その要因は呈味成分ではないことを明らかにすることができた。ねかせた昆布を用いた‘だし’が上質であるといわれる根拠を明らかにするためには、今後その香気成分や‘だし’の色の解析が必要と考えられる。なお、本結果から、一定の環境下で保存すれば昆布はきわめて安定な保存食品であることが明らかになった。昆布の生産量は年々減少してきているが、海外における日本料理への関心とともに昆布への関心が高まっており、その需要もトップシェフ達の間で増えつつある。これらのシェフ達は高級利尻昆布を用いた‘だし’の調製方法を京都で学ぶ機会が多いが、彼らが高級昆布を自国で入手することは困難である。等級が高いものでなくても、あるいは養殖昆布でも、それらによる昆布だしの特性を科学的に解明することで、より昆布の活用場が広がる可能性があるとともに、日本料理の‘だし’の概念を広めることに貢献できると考えられる。

第2章では、西洋料理（フランス料理）における‘だし’すなわち‘ブイヨン’の調理工程における遊離アミノ酸、核酸関連物質、有機酸、糖類、無機塩類の抽出性について、異なる調理温度下における抽出成分の変動を検討した。ブイヨンの調理には、いずれの料理人も最低でも4時間程度の調理時間を要し、その加熱温度は厳密に一定の状態が保たれている。しかしながら、その調理過程や異なる温度下における呈味成分の変動については、これまで検討されていなかった。本研究では料理人の間で最も重要な留意点として挙げられている調理温度及び調理時間に着目した。通常のブイヨン調理で適温とされている穏やかな加熱状態（95℃）、それよりも高温で沸騰が継続している状態（98℃）、及び通常の加熱温度よりも低い状態（80℃）の三つの異なる温度における各種呈味成分の挙動を明らかにした。まず、アミノ酸、有機酸、糖類、無機塩類などの呈味成分はブイヨン調製中、すなわち肉類を鍋に投入して加熱沸騰後、灰汁を取り除き野菜類を投入し、加熱を続けて1~2時間の間に十分抽出されることを確認した。これらの成分の抽出性については加熱温度による差異は認められなかった。一方、加熱とともに肉、野菜から抽出される各種成分の量は、加熱時間とともに増加する中で、Glnのみが減少することを見出した。

Glnはおだやかな甘味を持ち、また、栄養生理学的には腸管内壁を保護する機能があることが知られており<sup>84)</sup>、腹腔部の外科手術後に使用される高カロリー輸液にGlnが添加されている<sup>85)</sup>。スープ類は幼児、病人あるいは高齢者にとっても栄養摂取の観点から優れたメニューであり、Glnの減少のメカニズムを解明することは、‘こく’や‘まろやかさ’を持ち、さらにGlnが残存した新しいスープの調理方法の開発に繋がる可能性もある。一方、低温蒸らし調理という特殊な調理方法のスープの調製に着目し、低温蒸らし調理によるスープのアミノ酸分析を行った結果、加熱完了後にGlnが残存していることが確認された。低

温蒸らし調理とは加熱温度を 60 °C 程度に保ち、鍋に蓋をしたまま（通常のブイヨンの調理では蓋をすることはない）1 時間程度の加熱を行ったものである。Gln の加熱による減少及びその条件やメカニズムの詳細について報告された例はなく、その解明は栄養学的にも重要な課題である。本章では、ブイヨンの加熱とともに PCA が生成することも明らかにした。

なお、実際の調理現場ではシェフは加熱温度に気遣い長時間かけて調理をすることで上質のブイヨンを得ている。このことは、本章で取り上げた呈味成分以外に、‘こく’や‘まるやかさ’などに関与している各種ペプチド、コラーゲンやトロポミオシンを加熱することによって生じる‘こく味’<sup>86)</sup>、メイラード反応による修飾を受けたペプチド（メイラードペプチド）<sup>87)</sup>、さらに‘あつみのある酸味’を持つ N-(4-methyl-5-oxo-1-imidazolin-2-yl) sarcosine 等がブイヨンの上質の味に寄与している可能性を示唆する<sup>88)</sup>。しかし、それらの成分については検討するに到らなかった。

第 3 章ではブイヨンの調製時における Gln 減少のメカニズムの解析を試みた。まず、Gln 水溶液を異なる温度下で加熱し、加熱温度が 70 °C 以上になると Gln 量が減少し PCA 量が増加すること、両化合物の増減は加熱時間が長いほど、加熱温度が高いほど顕著であることを認めた。さらに加熱による Gln 量の減少に呼応した PCA 量の増加とともに未知成分が生じることを新たに見出した。この未知成分は 95 °C 以上の加熱によって著しく増加し、新規化合物であることが予想された。Gln に関する同様の成分変化は、実際のブイヨンや洋風だしの調理においても認められたので、LC/MS/MS を用いて同新規物質の構造解析を試みた。その結果、本物質はジケトピペラジン構造を持つ化合物であることが示唆された。ジケトピペラジン構造を有する物質は呈味性や種々の有用生理活性を示すことが最近報告されており、栄養学的にも興味を持たれている。したがって、

ブイヨン調理時に生じる本物質の分子構造や呈味性の解明はブイヨンの栄養的側面を明らかにする上でも重要と考えられる。

日本料理の昆布だし及び西洋料理のブイヨンは、それぞれの料理において最も基本となる調理素材であり、料亭やレストランでの料理の味を特徴づけるものである。第1章及び第2章で得られた結果をもとに、昆布だしとブイヨンにおける各種アミノ酸の組成を比較することで、それぞれの特徴を考察した。

日本料理及び西洋料理のいずれにおいても‘だし’は料理のベースとなる重要な素材の一つである。料理人やシェフが上質な‘だし’あるいはブイヨンを調製するために留意する共通点として、‘だし’中にうま味成分が十分に抽出されているかどうかという点が挙げられる。いずれの‘だし’においてもアミノ酸による呈味が‘だし’において重要な役割を果たしており、中でもGluとAspの各塩類はうま味を呈することから、全遊離アミノ酸量に対するGlu及びAsp量の占める割合ならびにGlu量とAsp量の比率が‘だし’の味に関与しているものと考えられる。そこで、昆布だし及びブイヨンにおけるGluとAspの濃度及び全遊離アミノ酸（たんぱく質を構成する20種類のアミノ酸）量に対するこれら2種のアミノ酸量の割合について、同時に分析した味噌汁（昆布だしと仙台味噌のみで調製した具なしの味噌汁）やチキンコンソメのデータ（味の素㈱ライフサイエンス研究所による分析）とともに図39に示す。日本料理では、‘だし’の素材として歴史的に用いられてきた乾燥昆布とカツオ節中の遊離アミノ酸組成は、ブイヨンに用いる新鮮な肉や野菜に比較するとGluとAspの合計量が全遊離アミノ酸量に占める割合が高く、1等、3等及び4等昆布による‘だし’では、それぞれ、96%、95%及び95%であるが、ブイヨンの場合は19%である。昆布だしではGluとAspによる呈味、すなわちうま味が‘だし’の味に大きく

寄与していると言える。アミノ酸の呈味は食品の味において重要な役割を果たしていることはよく知られているが、全アミノ酸に対するうま味の寄与度は昆布だしとブイヨンでは大きく異なりブイヨンはより多種のアミノ酸により複雑な味を呈している。しかし、昆布だしとブイヨンをベースに作られた味噌汁及びコンソメスープにおいては全遊離アミノ酸に占める Glu と Asp の組成比の比率は非常に似ているが、味噌汁及びコンソメスープ中の全遊離アミノ酸濃度はそれぞれ 552.7 及び 212.2 mg/100ml であり、それぞれの Glu 量と Asp 量の全遊離アミノ酸量に占める割合と全遊離アミノ酸濃度の相違は異なる食文化における汁物の特徴を現していると考えられる。近年、海外から多くのシェフが日本料理の研修のために来日しているが、日本料理と西洋料理における‘だし’の特徴について、上記のような観点を含めて科学的知見とともに実体験ができる体制を整えていくことにより、正しい日本料理の理解と普及に貢献することが期待される。

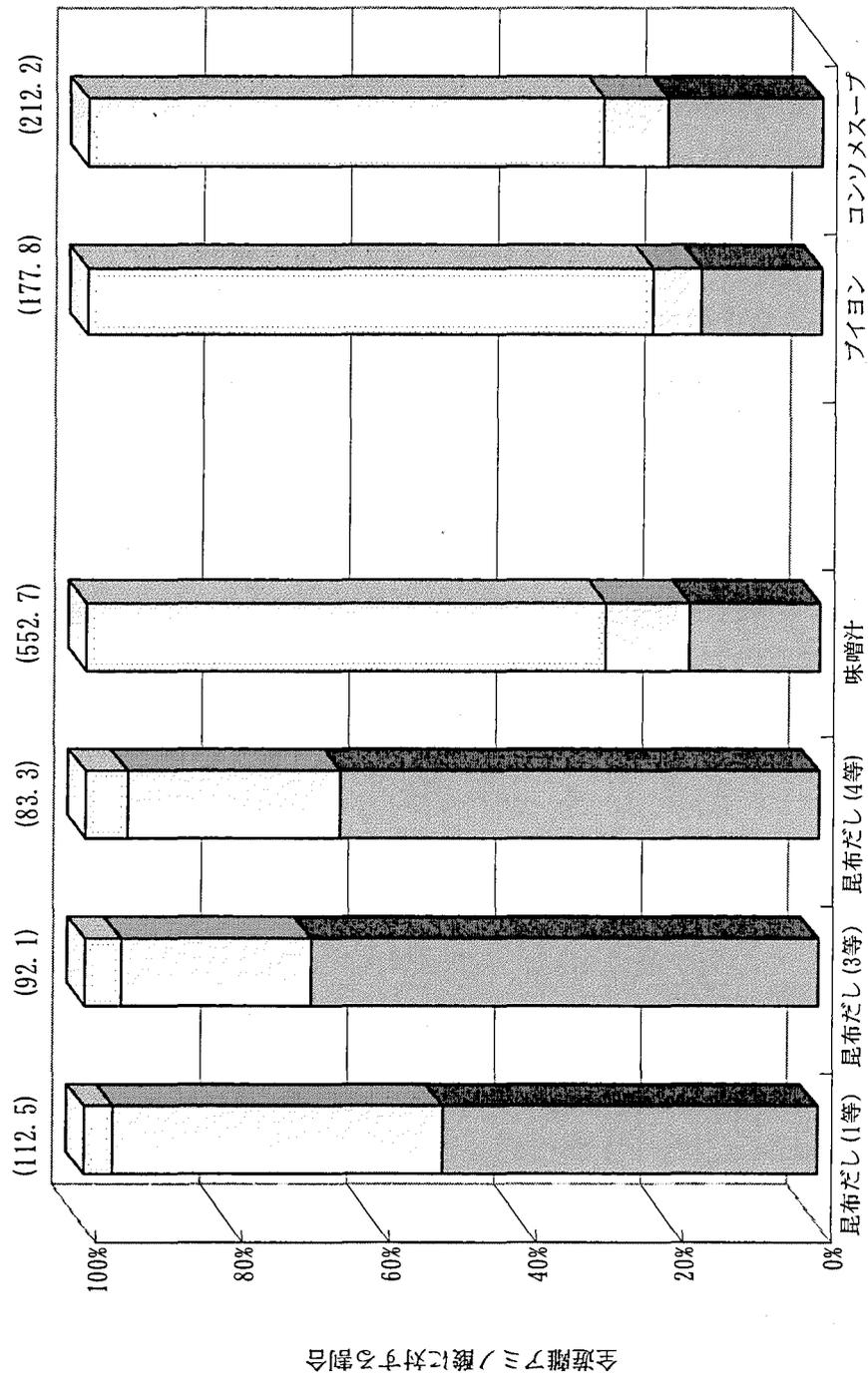


図39. 昆布だし、味噌汁、ブイヨン、チキンコンソメにおけるGlu及びAspの全遊離アミノ酸に対する組成比  
 ■ Glu, □ Asp, ◻ その他のアミノ酸  
 各バーの上のカッコ内の数値は昆布だし、味噌汁、ブイヨン、コンソメスープ中の全遊離アミノ酸濃度 (mg/100ml) を示す。

全遊離アミノ酸に対する割合

以上のように、本研究では、いくつかの料亭や調理師学校の協力を得ることで、‘だし’の素材そのものや調理温度、加熱時間による‘だし’中の成分に関する詳細検討を行った。新たに見出された知見とともに、今後の研究展開におけるいくつかの課題を見出した。1980年代までは科学と料理の世界は整然と区別されており、調理に科学的視点を入れることについては、おもに工業生産における材料や調理工程の理解を深めることが目的として行われてきた。伝統的な調理技術は科学的な興味の対象ではなく、また、その必要もないものとされてきた。それは、過去の歴史の中で培われてきた知識と技術があり、この工程を踏めば間違いなく品質の高い‘だし’が得られるということが食味の観点から実証されていたからである。近年、科学と料理がお互いに接近することで、料理人の経験と勘にたよってきた部分に科学的な視点を持ち込み、調理工程に関する科学的裏づけを得るための各種の試みが行われている。本研究も、その全容解明に少なからず貢献できたといえる。

## 参考文献

1. 池田菊苗 (1909) 新調味料について、日本化学会誌、30, 820-836.
2. 畑耕一郎 (2001) プロのためのわかりやすい日本料理、柴田書店、東京.
3. Shibata, K., Sainen, S., and Ysauhara, Y. (2002) Effect of chicken body parts and additional meat on the taste and taste components of soup stock and consommé. *J. Home Econ. Jpn.*, 53, 901-916.
4. 水野邦昭 (2004) プロのためのわかりやすいフランス料理、柴田書店、東京.
5. 小俣靖 (1983) 「和洋中」料理とだし、朝日百科、世界のたべもの、13巻、朝日新聞社、東京.
6. Fuke, S. and Konosu, S. (1991) Taste-active components in some foods: a review of Japanese research. *Physiol. Behav.*, 49, 863-868.
7. Kawai, M., Okiyama, A. and Y. Ueda. (2002) Taste enhancements between various amino acids and IMP. *Chem. Senses*, 27, 739-745.
8. Sinesio, F., Comendador, F. J., Peperario, M. and Moneta, E. (2009) Taste perception of umami-rich dishes in Italian culinary tradition. *J. Sensory Studies*, 24, 554-580.
9. 二宮恒彦、池田真吾、山口静子、吉川知子 (1966) 各種アミノ酸の呈味に関する研究、第7回 官能検査大会論文集、109, 123.
10. 小俣靖 (1986) 「美味しさと味覚の科学」日本工業新聞社、東京.
11. 妻鹿絢子 (1988) 鶏肉及びPerimisiiumの加熱による溶出アミノ酸の比較、山梨大学教育学部研究報告、39、158-163.
12. 大塚滋 (1989) ヨーロッパのうま味文化、日本うま味調味料協会、東京.
13. Brillat-Savarin, J.A. (1825) *La Physiologie du gout*. Paris. Tranlated by M.F. K. Fisher (1978) *The Physiology of Taste*. New York: Harcourt Brace Jovanovich.
14. 西村敏英、(伏木亨編)「食品と味」肉・肉製品の味、光琳社、東京、p. 164-187.

15. 島圭吾、高田康子、大竹亮子、鈴木栄一郎、原田努 (1996) 牛肉熱水抽出物の pH 中性領域で酸味を呈する成分に関する研究、日本農芸化学会大会講演要旨集、p. 4.
16. Shima, K., Yamada, N., Suzuki, E. and Harada, T. (1998) Novel brothy taste modifier isolated from beef broth *J. Agric. Food Chem.* 46, 1465-1468.
17. 日本料理アカデミー (2006) 「日本料理ワークショップ」事業報告書、NPO 法人日本料理アカデミー事務局、京都.
18. *Eat-Japan* (2007) 2 (2), Authentic Japanese Food, Cross Media, London.
19. 二宮 くみ子 (2009) 世界で注目される“だし・うま味”日本のうま味から世界の UMAMI へ、*食品工業*、52, 31-76.
20. O' Mahony, M. and Ishii, R. (1987) The umami taste concept: Implications for the dogma of four basic tastes. in 'Umami: A Basic Taste.' Ed: Kawamura, Y. and Kare, M. Marcel Dekker, New York.
21. Horio, T., and Kawamura, Y. (1989) Salivary secretion induced by umami taste. *Jpn. J. Oral Biol.*, 31, 107-111.
22. 河村洋二郎、山本隆、藤原季子、松尾龍二、高橋知敬 (1980) 各種呈味増強物質による味覚—唾液分泌反射に関する研究、*阪大歯学雑誌*、25、179-185.
23. Hayakawa, Y., Kawai, M., Torii, K. and Uneyama, H. (2008) The effect of umami taste on saliva secretion. *Jpn. J. Taste Smell Res.*, 15, 367-370.
24. 丸山郁子、山口静子 (1994) うま味の感受性部位と呈味特性、*日本味と匂学会誌*、1, 320-323.
25. 丸山郁子、山口静子 (1996) 刺激量がうま味の感受性に及ぼす影響、*日本味と匂学会誌*、3, 632-635.
26. Todrank, J. and Bartoshuk, L. M. (1991) A Phaste illusion: taste sensation localized by touch. *Physiol. Behav.*, 50, 1027-1031.

27. Yamaguchi, Y. and Kobori, I. (1993) Humans and appreciation of the umami taste. Kurihara K. Suzuki H. Ogawa H. eds. "Olfaction and Taste XI" Springer Verlag, Tokyo, 353-356.
28. 柴田書店編 (2002) だしの基本と日本料理：うま味のもとを解きあかす、柴田書店、東京.
29. 松本信子、加藤尚巳、甲田道子、菅原龍幸 (1989) 昆布だし汁成分の嗜好、日本家政学会誌、40 (10) 883-889.
30. 大石一、田村祐子、親松厚、金井芙冶 (1961) 昆布の品質 III エキス全窒素及びアミノ酸窒素の関係、日本水産学会誌、27, 598-605.
31. 大石一、高木光道、国崎正道、奥村彩子 (1967) 昆布の品質 X 昆布葉体のエキスアミノ酸の分布、日本水産学会誌、33, 1038-1043.
32. 成瀬宇平、角田文、加藤真理、秋田正治、村松啓義 (2003) 鎌倉女子大学紀要、10, 141-145.
33. 甲田道子、松本伸子 (1990) 昆布だし汁の調整法と調理適正、日本調理科学会誌、23, 303-306.
34. 和田俊 (1999) かつお節 その伝統から EPA, DHA まで、幸書房、東京.
35. Wada, S. and Dimici, L. (1994) 脂質栄養のための油脂分子種及び n-6/n-3 脂肪酸分析に関する研究、日本油化学会誌、43, 470-478.
36. 光崎龍子、森真弓、鈴木啓子、遠藤千鶴 (2000) だし汁の遊離アミノ酸量と成分組成構造、麻布大学雑誌、1・2, 41-47.
37. Fujimaki, M., Kim, K. and Kurata, T. (1974) Analysis and comparison of flavor constituents in aqueous smoke condensates from various woods. *Agric. Biol. Chem.*, 38, 45-52.
38. グェン・ヴァン・チュエン (2001) 燻液に用いる木酢液の成分とその問題点、*New Food Industry*, 43, 20-25.
39. 辻村みちよ、山西貞、吉松藤子 (1953) 昆布のフラビンその他の成分について、お茶の水女子大学 自然科学報告、4, 100-104.
40. 西塔正孝、平野絵美、國崎直道 (2005) 食用昆布 5 種類の遊離アミノ酸含

- 量について、女史栄養大学紀要、36、 71-74.
41. 小澤真一、宮野博、河合美佐子、澤明子、二宮くみ子、馬渡一徳、黒田素央 (2006) コンソメスープ加熱調理に伴う遊離アミノ酸の変動、第58回日本栄養食糧学会要旨集 p. 322.
  42. 小澤真一、宮野博、河合美佐子、澤晶子、二宮くみ子、馬渡一徳、黒田素央 (2007) 中華スープ加熱調理に伴う遊離アミノ酸の変動、第59回栄養食糧学会要旨集 p. 322.
  43. 畑江敬子 (1994) こんぶだし成分の抽出量と抽出時間及び温度との関係、日本食品工業学会誌、41、 755-762.
  44. 安井健、古川剛、長谷幸 (1980) 高速液体クロマトグラフィーによる乳製品中の糖類の定量法、日本食品工業学会誌、27、 358-362.
  45. 松岡史郎、吉村和久 (2007) 天然水中に存在する微量元素のスペシエーション：無機イオンの定量法を中心に、ぶんせき、386、 87-93.
  46. 野中敏雄、山口静子 (1986) 調理科学実験のための数理統計学、調理科学実験ハンドブック、建帛社、東京.
  47. 奥野忠一 (1981) 多変量解析法 (改訂版)、日科技連出版、東京.
  48. 石村貞夫、石村光資郎 (2008) 入門はじめての分散分析と多重比較、東京図書、東京.
  49. 青木央 (2007) 総説特集：伝統食品の化学ールーツ、おいしさ、機能-7、昆布の健康機能成分-アルギン酸とフコイダン、日本味と匂学会誌、14、 145-152.
  50. 三田コト、青柿節子、吉松藤子 (1982) 牛肉スープストックに関する研究-肉使用量と加熱時間が成分溶出に及ぼす影響、日本家政学会誌、33、 235-239.
  51. 柴田圭子、西念幸江、安原安代 (2002) スープストックとコンソメスープの食味及び呈味成分に及ぼす鶏の部位と肉の添加量の影響、日本家政学会誌、53、 901-916.
  52. 石原和夫、本間信夫、渋谷歌子、佐藤恵美子 (1980) 加熱による食品の香

- 味、色、テクスチャーの変化に関する研究 (第 8 報) 牛肉加熱抽出液の緩衝能について、日本家政学会誌、31、330-337.
53. 柴田圭子、渡邊容子、三好恵子、大貫勇、眞田英輔、宇田川正喜、安原安代 (2004) オニオンスープの食味及び呈味成分に及ぼすコンソメ類と炒めタマネギの影響、日本家政学会誌、55、389-398.
54. Noguchi, Y., Zhang Q. W., Sugimoto, T., Furuhashi, Y., Sakai, R., Mori, M., Takahashi, M. and Kimura, T. (2006) Network analysis of plasma and tissue amino acids and the generation of an amino index for potential diagnostic use. *Am. J. Clin. Nutr.*, 83, 513S-519S.
55. 日本食品科学工学会 (1998) 新・食品分析法、光琳、東京、p. 627-631.
56. 佐々木弘子 (2000) 糖および糖アルコールの分別定量法、新食品分析ハンドブック、菅原龍幸、前川昭男編、建帛社、東京、p. 111-117.
57. 日立科学機器分析データ集編集委員会 (1988) 日立科学機器分析データ集、液体クロマトグラフ、日立計測エンジニアリング(株)、茨城県、p. 394.
58. 佐藤典子、田代操 (2005) たんぱく質酵素分解物を含む市販食品中の遊離およびペプチド型ピログルタミン酸含量、武庫川女子大紀要 (自然科学)、53、53-58.
59. Yamaguchi, S. (1967) The synergistic taste effect of monosodium glutamate and disodium 5'-inosinate. *J. Food Sci.*, 32, 473-478.
60. Matoba, T., Kuchiba, M., Kimura, M. and Hasegawa, K. (1988) Thermal degradation of flavor enhancers, inosine 5'-monophosphate, and guanosine 5'-monophosphate in aqueous solution. *J. Food Sci.*, 53, 1156-1170.
61. 八木昌平、乙黒親男、角野猛、原宏、金子憲太郎 (2008) 低温蒸気での加熱処理による野菜類の遊離アミノ酸の変化、日本調理科学会誌、41、42-48.
62. Gayte-Sorbier, A., Airaud, B. and Armand, P. (1985) Stability of glutamic acid and monosodium glutamate under model system conditions: Influence of physical and technological factors. *J. Food Sci.*, 50,

- 350-360.
63. 西堀すき江 (1977) 調理によるたまねぎ中の遊離糖類の変化、東横学園女子短大紀要、15, 9-17.
  64. 丸山良江、松本晴美 (1985) 人参グラッセの硬さ、色、味に及ぼす火力の影響、日本調理科学会誌、18、 251-255.
  65. Fujimura, S., Koga, H., Takeda, H., Tone, N., Kadowaki, M., and Ishibashi, T. (1996) Role of taste-active components, glutamic acid, 5'-inosinic acid and potassium ion in taste of chicken meat extract. *Anim. Sci. Technol. (Jpn.)*, 67, 423-429.
  66. 辰巳芳子 (2002) あなたのために-いのちを支えるスープ、文化出版局、東京.
  67. 古館明洋、目黒孝司 (2001) ジャガイモの遊離アミノ酸と煮汁への溶出について、日本家政学会誌、52、 71-74.
  68. Kuroshima, E., Oyama, Y., Matsuno, T. and Sugimori, T. (1969) Biosynthesis and degradation of glutamic acid in microorganisms relating to the soy sauce brewing. *J. Ferment. Technol.*, 47, 693-700.
  69. Suzuki, Y., Motoi, H. and Sato, K. (1999) Quantitative analyses of pyroglutamic acid in peptides. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3248-3251.
  70. Takahashi, K., Tadenuma, M., Kitamoto, K. and Sato, S. (1974) L-Prolyl-L-leucine anhydride a bitter compound formed in aged sake. *Agric. Biol. Chem.* 38, 927-932.
  71. Gautschi, M., Schmid, J.P., Peppard, T.L., Ryan, T.P., Tuorto, R.M. and Yang, X. (1997) Chemical characterization of diketopiperazines in beer. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3183-3189.
  72. Ginz, M. and Engelhardt, U.H.J. (2000) Identification of Proline-based diketopiperazines in roasted coffee. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3528-3532.
  73. Pickenhagen, W., Dietrich, P., Keil, B., Polonsky, J., Nouaille, F.

- and Lederer, E. (1975) Identification of the bitter principle of cocoa. *Helv. Chim. Acta* 58, 1078-1086.
74. 前田雅子、木口智明、松村羊子、岸弘子、北田善三 (2009) 高速液体クロマトグラフィーによるアスパルテーム、アスパルテームエピマーおよびその分解物の同時分析、*日本食品化学学雑誌*、16、72-77.
75. Chen, Yi-Hong, Liou, Su-Er and Chen and Chu-Chin (2004) Two-step mass spectrometric approach for the identification of diketopiperazines in chicken essence. *Eur. Food Res. Technol.* 218, 589-597.
76. Tanaka, R. (2007) New polar constituents of the pupae of the silkworm *Bombyx mori* L. I. Isolation and identification of methionine fulfoxide, methionine sulfone and  $\gamma$ -cyclic di-glutamate. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 71, 3055-3062.
77. Miyashita, K., Murakami, M., Yamada, M., Iriuchijima, T. and Mori, M. (1993) Histidyl-proline diketopiperazine. Novel formation that does not originate from thyrotropin-releasing hormone. *J. Biol. Chem.* 268, 20863-20865, 1993.
78. Witiak, D. T., Nair, R. V. and Schmid, F. A. (1985) Synthesis and antimetastatic properties of stereoisomeric tricyclic bis (dioxopiperazines) in the lewis lung carcinoma model. *J. Med. Chem.* 28, 1228-1234.
79. Baures, P. W., Ojala, W. H., Costain, W. J., Ott, M. C., Pradhan, A., Gleason, W. B., Mishra, R. K. and Johnson, R. L. (1997) Design, synthesis, and dopamine receptor modulating activity of diketopiperazine peptidomimetics of L-prolyl-L-leucylglycinamide. *J. Med. Chem.* 40, 3549-3600.
80. Kuromachi, K., Ohnishi, K., Fujieda, S., Nakajima, M., Saitoh, Y., Watanabe, N., Takeuchi, T., Nakazaki, A., Sugawara, F., Arai, T. and Kobayashi, S. (2008) Synthesis and biological activities of

- neoechinulin A derivatives: New aspects of structure-activity relationships for Neoechinulin A. *Chem. Pharm. Bull.* 56, 1738-1743.
81. Dal Bello, F., Clarke, C. I., Ryan, L. A., Ulmer, H., Schober, T. J., Strom, K., Sjorgre, J., Van Sinderen, D., Schniurer, J. and Arendt, E. K. (2007) Improvement of the quality and shelf life of wheat bread by fermentation with the antifungal strain *Lactobacillus plantarum* FST1. *J. Cereal Sci.* 45, 309-318.
82. Ryan, L. A., Dal Bello, F., Arendt, E. K. and Koehler, P. (2008) Detection and quantitation of 2,5 - diketopiperazines in wheat sourdough and bread. *J. Agric. Food Chem.* 57, 9563-9568.
83. Okumura, S., Eguchi, S., Ogawa, W. and Suzuki, K. (1968) Japanese Patent, Publication (kokoku) No. 43-11731.
84. Boza, J. J., Dangin, M., Moennoz, D., Montigon, F., Vuichoud, J., Jarret, A., Pouteau, E., Gremaud, G., Oguey-Araymon, S., Courtois, D., Woupeyi, A., Finot, P. A. and Ballevre, O. (2001). Free and protein-bound glutamine have identical splanchnic extraction in healthy human volunteers. *Am. J. Physiol. Gastrointest Liver Physiol.*, 281, G267-74.
85. Morlion, B. J., Stehle, P., Wachtler, P., Siedhoff, H. P., Koller, M., Konig, W., Furst, P. and Puchstein, C. (1998) Total parenteral nutrition with glutamine dipeptide after major abdominal surgery. *Ann. Surg.* 227 302-308.
86. 黒田素央、山中智彦、宮村直宏 (2004) 総説特集 食べ物のおいしさと熟成を化学する 9、食品の加熱熟成に伴う呈味の変化-加熱によるコク味発現を中心に、日本味と匂学会誌、11、 175-180.
87. 斉藤知明 (2004) 総説特集 食べ物のおいしさと熟成を化学する 8、食品のこくとこく味、日本味と匂学会誌、11、 165-174.
88. 島圭吾 (2002) 食肉エキスのコク味、食肉の科学、43、 1-7.

## 謝辞

本研究を行うにあたり始終御懇篤なるご指導と、ご鞭撻を賜りました広島大学大学院教授（現 日本獣医生命大学教授） 西村敏英先生、広島大学大学院教授 堀貫治先生に深く感謝申し上げます。また、本論文の予備審査及び本審査を実施してくださいました広島大学大学院教授 堀貫治先生、羽倉義雄先生、家藤治幸先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の分析にご協力いただきました味の素(株)ライフサイエンス研究所 小澤真一研究員、山崎淳子研究員、また、常に適切なお助言をいただきました味の素(株)ライフサイエンス研究所 鳥居邦夫先生、今田敏文研究員、河合美佐子研究員に深く感謝致します。研究の実現に向けて試料及び技術提供でご協力をいただきました奥井海生堂社長 奥井隆氏、京都菊乃井 村田吉弘氏、大阪あべの辻調理師学校理事長 辻芳樹氏、米国モネル化学感覚センター所長 Dr. Gary Beauchamp、日本獣医生命大学 江草（雑賀）愛先生、論文執筆にあたりデータ処理・統計解析に関する多大なお支援をいただきました NPO 法人うま味インフォメーションセンターの室谷純子氏、MDI ラボラトリーの沼尾明夢氏に心から感謝致します。

## 学位論文の要旨

### 論文題目

日本及び西洋料理における‘だし’に関する研究

広島大学大学院生物圏科学研究科

生物資源開発学専攻

学生番号 二宮 くみ子

‘だし’は、動植物性食品の呈味成分を水に溶出させた液体で、和洋中の各種料理では、料理やその食材に甘味、酸味、塩味、苦味及びうま味を付与し、食べ物の味を向上させる目的で使用されている。特に、‘だし’は、各種の汁物やスープ類の調理に欠かすことができないものであり、‘だし’の品質が料理の味の質を決定するといっても過言ではない。

‘だし’の調製に使用される素材は、それぞれの地域の食文化や食習慣の違いがあるため多種多様である。日本料理で使用される‘だし’の素材としては、昆布とかつお節が最も多く用いられ、昆布に含まれる Glu とカツオ節に含まれる IMP が‘だし’の主要な呈味成分である。京都の高級料亭では、主に利尻昆布が‘だし’の調製に使われている。また、昆布だしの調理温度と加熱時間の違いによる‘だし’中の Glu 濃度変動について検討し、これらの結果をもとに利尻昆布を 60℃で1時間加熱するという新しい調理方法を取り入れている。これらの調理方法に関する知見のほとんどが、料理人の経験にもとづくものであり、科学的解析はほとんどなされていない。

一方、西洋料理の代表的な‘だし’であるブイヨンは、新鮮な牛肉や鶏肉、玉ねぎ、人参、セロリ等の香りのある香味野菜や香辛料を加えて、水から長時

間煮込んで調理する。また、品質の良い‘だし’を作るためには、素材の違いだけではなく、‘だし’を調製する時の加熱温度や加熱時間が極めて重要である。これらは、いずれも長年の経験から確立されたものである。これまでのブイヨンに関する研究は、調理に使われる鶏肉、鶏ガラや牛肉に着目し、各種呈味成分の抽出性や肉の部位の違いによる味への影響を調べたものが多く、シェフが通常行っている調理条件で解析した研究はほとんどないのが現状である。

そこで、本論文では、日本及び西洋料理の代表的な‘だし’として、昆布だしとブイヨンを取り上げ、昆布の等級及び部位の違いが各種呈味成分に与える影響、異なる温度条件がブイヨンの呈味成分に及ぼす影響、ならびに加熱に伴う成分変動のメカニズムを解明することを目的に、以下の実験を行った。

#### 1. 昆布の等級及び部位の相違と昆布だし中の呈味成分との関連性

昆布は生育する環境、すなわち海水温や海流によって食品としての品質が左右され、同じ年に収穫した昆布でも取れ浜や漁場によって、その品質が異なることが知られている。本研究では、京都の高級料亭で使用されている天然 1 等利尻昆布と対照として養殖 3 等及び 4 等利尻昆布を用い、昆布だしの品質を決定する遊離アミノ酸、糖アルコール（マンニット）及び無機塩類を、また、昆布だしの品質に関与すると考えられる乾燥昆布の膨張率、昆布だしの Brix 及び pH を検討した。材料に用いた昆布は天然物（1 等）及び養殖物（3 等、4 等）ともに、平成 16 年 7 月に収穫された利尻昆布で、入蔵後 6 ヶ月を経過したものについて、昆布全長（葉先から根元まで）を三等分し、先端、中央、根の 3 部位に分け、それぞれを縦に二等分したものの重量を測り、昆布の割合が水に対して 3 % (w/v) になるよう調整し、60 °C で 1 時間加熱後昆布を取り出したものを昆布だしとし各種分析を行った。いずれの昆布だしにおいても主要な遊離アミ

ノ酸は Glu と Asp であった。昆布だし中の Glu 濃度は、等級による差は認められず、1, 3, 4 等の昆布で、それぞれ 56.0、63.5、53.6 mg/100 ml であった。また、同じ昆布では、葉先よりも根のほうが濃度が高かった。一方、Asp は、1 等昆布で濃度が高く、1、3、4 等の昆布で、それぞれ 56.0、24.1、24.3 mg/100 ml であり、1 等昆布では 3、4 等に比べ、Glu に対する Asp の比率が高い傾向にあった。部位別では、Asp 濃度は、Glu と同様に、根の方が高かった。無機イオンでは Na と K が主要なものであった。Na 濃度は、等級間で差は認められなかったが、先端での濃度は、中央部や根よりも高かった。1 等の先端、中央部、根での濃度は、それぞれ 50.0、48.1、48.0 mg/100 ml であった。また、K 濃度は、1 等昆布で低い傾向にあり、1 等、3 等、4 等で、それぞれ 53.8、89.2、75.9 mg/100 ml であった。

1 等昆布の‘だし’のマンニット濃度及び Brix は他のものより低い値を示した。また、1 等昆布の pH は他のものより高い値を示した。

膨張率は等級が高いほど低く、等級の低い昆布では、加熱中に大きく膨張することによって、昆布の切断面から粘性多糖類であるアルギン酸やフコイダンが‘だし’中に溶出し、呈味性を変化させ、‘だし’の品質を損ねる可能性があると思われる。

天然 1 等利尻昆布を、入蔵後 2 年間一定条件下の蔵で保存したものは「蔵囲い昆布」として、昆布市場では最高級品とされている。そこで、2 年間の保存によって呈味や品質に関与する各種成分が変動するかどうかについて検討した。その結果、各種呈味成分、Brix、pH 並びに膨張率は、2 年間の保存期間を経過しても変動しなかった。蔵の環境は年間を通じて 5~25 ℃、湿度は 50~65 % に保たれており、このような環境下であれば、昆布は極めて保存安定性が良いことが明かとなった。

## 2. ブイヨンの調理条件の違いが呈味成分に及ぼす影響

西洋料理の代表的な‘だし’であるブイオンを異なる温度で調理したとき、各ブイオン中の遊離アミノ酸、有機酸、糖、無機イオンを測定し、加熱温度の違いがブイオンの呈味成分に及ぼす影響を調べた。ブイオン調製のための最適加熱温度が 95 °C (適温) であることを確認したうえで、この温度よりも高い 98 °C (高温)、より低い温度 80 °C (低温) でブイオン調製を行った。冷水に牛肉、鶏肉を投入し強火で 25 分間加熱し沸騰させ、灰汁を除去した。次に、野菜を投入し、再び加熱し設定温度に到達した時点を加熱 0 時間とし、適温と低温は加熱 5 時間まで、高温は加熱 2 時間までの 1 時間ごとに、ブイオンを取り出し、呈味成分の変動を調べた。適温、高温、低温のいずれのブイオンにおいても Glu の抽出量が最も高く、適温及び低温 5 時間で 2164 及び 2013 mg, 高温 2 時間で 2164 mg で、いずれの温度においても全遊離アミノ酸の約 20% を占めた。次いで、Ala、Arg、Ser、Lys の順に抽出量が多かった。各ブイオン中の IMP と Glu の濃度から算出したうま味強度 (IMP を Glu に置き換えたと想定し算出した各ブイオン中の Glu 濃度) は、0.07 (低温)、0.13 (適温)、0.11 (高温) であり、適温調理が最もうま味が強いことが確認された。

有機酸は、いずれの温度においても乳酸の抽出量が最も多かったが、温度による抽出量の差は見られなかった。各種呈味成分において最も抽出量が多かったのは糖類であったが、温度の違いによる抽出量の差は認められなかった。無機イオンでは K の抽出量が最も多かった。

各加熱温度で調製したブイオンの加熱 1 時間ごとのサンプルについて、ブイオン調理に関わったシェフによる味の評価結果では、低温、適温、高温でそれぞれ 4, 2, 1 時間後にうま味が感じられたが、高温ではうま味とともに苦味、

酸味も感じられた。適温では加熱 3 時間以降、うま味に加えて厚みやまろやかさが感じられたが、低温では 5 時間においても厚みやまろやかさは感じられなかった。加熱温度による各種呈味成分の抽出量に差はみられなかったが、加熱温度の違いによる液体の蒸発量の違いが、ブイヨンの味に影響を与えていること、更に、シェフによる味の評価においてうま味に加えて、厚み、まろやかさがブイヨンの仕上がりの判断の要素となっていることが示唆された。

加熱に伴い Gln のみが減少することが確認されたが、通常のブイヨンの調製方法とは異なる、低温蒸らし調理では Gln が残存していることを確認した。低温蒸らし調理では鍋中の温度は常に 60 °C 前後に保たれており、Gln の減少は加熱温度が関係している可能性が示唆された。また、PCA は増加していた。PCA は素材中に含まれる成分ではないため、加熱中に抽出された Gln から形成されると推察された。

### 3. ブイヨン中に存在するグルタミン (Gln) の加熱による変動

ブイヨンの加熱調理工程において、加熱に伴い Gln が減少すること、そして、この現象は温度に関係していることが見出された。Gln の減少のメカニズムを解明するため、Gln 水溶液を異なる温度条件で加熱し、生成される化合物を ODS カラムを用いて調べた。1 mM Gln 水溶液 (pH 6.8) を 37~98 °C の 5 つの異なる温度帯で 1 時間から 5 時間加熱処理した。37 °C 及び 50 °C の加熱では、Gln の減少は認められなかった。70 °C 以上の加熱により、Gln は経時的に減少した。また、それぞれの加熱条件での PCA の生成量を調べた結果、Gln の減少量とほぼ同量の PCA が生成されることが判明した。さらに、加熱温度が高くなるにつれて、Gln 並びに PCA とは異なる溶出位置に新しい化合物の生成が認められた。この化合物を ODS カラムによる HPLC で単離し、物質の同定を行った。構造決定に

は LC/MS/MS を用いた。その結果、PCA 以外に、分子量 258 を有する化合物が認められた。MS/MS 分析によって、この化合物がジケトピペラジン構造を持つ可能性があることが推定された。

本研究では日本料理及び西洋料理で使われる代表的な‘だし’として、昆布だし及びブイヨンを取り上げた。前者では、最良の品質を有する利尻昆布の特徴を明らかにすることができた。ブイヨンにおいては、最適条件で調理したブイヨンの呈味成分に関する特徴と加熱により変動するグルタミン誘導体の生成メカニズムを推察した。

これらの成果は、より調理の実践に近いプロの料理人の知識や調理工程を科学的に解明すること、さらに調理法の発展や高品質の食品を提供することに資することができたと言えよう。