

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：25502

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22500735

研究課題名（和文） 豆腐の風味に寄与する香気成分の生成機構の解明

研究課題名（英文） Study of mechanism on formation of volatile components contributing to tofu flavor

研究代表者

島田 和子（SHIMADA KAZUKO）

山口県立大学・看護栄養学部・教授

研究者番号：70145936

研究成果の概要（和文）：豆腐の香気成分の一つであるマルトールは、呉汁の加熱工程中に、DDMP サポニンの熱分解で生成し、加熱温度が高く、加熱時間が長いほど生成量が多くなった。香気成分の中で 1-pentanol, 1-penten-3-ol, 2-penten-1-ol, 1-hexanol のアルコール類は豆腐に大豆風味を与えると同時に不快味を軽減させ、hexanoic acid, octanoic acid の酸類は不快味を付与し、マルトールは甘味を感じさせると同時に大豆風味を軽減させることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Maltol, one of volatile components in tofu, was produced by the thermo-decomposition of DDMP saponin on heating process of *go* (slurry of ground soybean). The amount increased with temperature and time of heating. Some alcohols such as 1-pentanol, 1-penten-3-ol, 2-penten-1-ol and 1-hexanol in volatile components related to soybean flavor in tofu and weakened the strength of unpleasant taste. Hexanoic acid and octanoic acid caused unpleasant taste. Maltol caused the sensation of sweetness and masked soybean flavor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
2012年度	400,000	120,000	520,000
総計	1,300,000	390,000	1690,000

研究分野：食品化学

科研費の分科・細目：生活科学、食生活学

キーワード：豆腐、製造条件、香気成分、マルトール、リポキシゲナーゼ、風味、官能評価

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 喜多村はリポキシゲナーゼ (LOX) 欠失大豆で豆腐を作ると豆腐特有のこく味がまったくなくなることから、豆腐特有のこく味には LOX の作用により生成する物質が関与するものと推察した<sup>1)</sup>。その後 LOX 欠失大豆と普通大豆を用いた研究により、豆腐のこく味に寄与する主要成分は、LOX 反応由来の脂質酸化生成物であり、この脂質酸化生成物には香気成分が多く存在することが明らかにされ

た<sup>2, 3)</sup>。研究代表者らは、食味にマイナスのイメージのある LOX が豆腐特有の風味に寄与し、むしろ好ましい味（こく味）を生み出す働きがあることを初めて示した<sup>4)</sup>。

(2) 豆腐の香気成分の一つであるマルトールは甘い香りの成分であり、豆腐の風味へ影響を及ぼすと考えられる。マルトールは豆腐製造中に大豆の DDMP サポニンが分解されて生成する成分の一つであるが<sup>5)</sup>、その生成機

構・条件については曖昧な点が多い。研究代表者は、これまでの研究で、豆腐のマルトール量は原料大豆のLOX活性と負の相関があることを見いだしたが、この理由については明らかではない<sup>6)</sup>。

- 1) 大豆の加工適性向上及び新用途開発育種、喜多村啓介、農業技術、45、297-303 (1990)。
- 2) 豆腐の食味に及ぼす大豆リポキシゲナーゼの影響、島田和子、野村寛実、原由美、藤本房江、喜多村啓介、日本食品科学工学会誌、45(2)、122-128 (1998)。
- 3) 豆腐の風味形成に寄与する香气成分、小林彰夫、王冬梅、山崎美保、巽規子、久保田紀久枝、日本食品科学工学会誌、47(8)、613-618 (2000)。
- 4) 豆腐の食味に及ぼす脂質酸化生成物の影響、島田和子、犬山有紀子、森下昌美、高橋良二、喜多村啓介、日本食品科学工学会誌、48(4)、253-262 (2001)。
- 5) Isolation and Structural Elucidation of DDMP-Conjugated Soyasaponins as Genuine Saponins from Soybean Seeds, S. Kudou, M. Tonomura, C. Tsukamoto, T. Uchida, T. Sakabe, N. Tamura, and K. Okubo, Biosci. Biotech. Biochem., 57(4), 546-550 (1993)。
- 6) リポキシゲナーゼ活性操作による豆腐の食味の向上と多様化を図る新育種法の開発、喜多村啓介 (研究代表者)、羽鹿牧太、島田和子、松井健二、平成15年度～平成17年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)) 研究成果報告書、平成18年3月。

## 2. 研究の目的

これまで、豆腐に含まれる香气成分が豆腐特有の風味に大きな影響を与えることを明らかにしてきた。しかし、多成分存在する香气成分の中でどの成分が豆腐特有の風味に大きく寄与するかは解明されていない。

豆腐の風味は、豆腐製造過程で生成する大豆サポニンの分解物(マルトール)やLOX反応由来の香气成分(hexanal、他)によって影響されると考えられる。これらの香气成分の中で、甘い香り成分であるマルトールは豆腐特有の風味の付与に大きく寄与するのではないかと推察した。豆腐中のマルトールは豆腐製造法の違い、大豆保存条件、大豆栽培地により量的変動が大きいことが認められている。

本研究では、(1)豆腐製造工程におけるマルトールの生成機構、(2)生豆乳加熱条件とマルトール生成量、(3)豆腐製造条件の違いによるマルトール生成量とマルトールの豆腐風味に及ぼす影響、(4)豆腐主要香气成分の豆腐風味への寄与と製造条件との関係、について解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 試料大豆はフクユタカ(普通大豆)とエルスター(LOX欠失大豆)を用いた。分析した市販豆腐(4社12品目)は各社より恵与された。

(2) 常法により充填豆腐(凝固剤はグルコノデルタラクトン：塩化マグネシウム=7:3を用いた。)を調製した。嫌氣的磨砕は窒素下で浸漬大豆の磨砕を行った。マルトール添加豆腐は、フクユタカの豆乳にマルトール(30  $\mu$ mol/100g)を添加後、凝固剤を加えて調製した。香气成分と豆腐風味との関係を調べるために、異なる条件(磨砕条件、呉汁加熱前の放置時間の設定、最終加熱温度、呉汁の沸騰保持時間など)で9種の豆腐を調製した。

(3) DDMPサポニンの分解にラジカルが関与しているかどうかを検討するために、浸漬大豆の磨砕時にラジカル捕捉剤またはラジカル発生剤を添加して生豆乳を調製した。

(4) DDMPサポニンとグループBサポニン各量の測定は、田山と塚本のHPLCによる方法\*を一部改変して行った。マルトール量はメタノール/水系の溶媒を用いてHPLCにて測定した。\*エダマメ研究会報、4、22-29(2006)。

(5) 豆腐の香气濃縮物の調製は小林らの方法\*、各香气成分量はGC(DB-WAXキャピラリーカラム)で測定した。\*日本食品科学工学会誌、47(8)、613-618(2000)。

(6) 市販豆腐の官能評価は評点法(分析型パネル：6人)で行った。マルトール添加豆腐と無添加豆腐の官能評価は評点法(嗜好型パネル：20歳代女性24人)で行った。異なる製造条件(9条件)で調製した豆腐の官能評価は各々基準豆腐(常法で調製した豆腐)との比較で評点法(分析型パネル：20歳代女性9～13人)にて行った。

## 4. 研究成果

(1) 浸漬大豆をホモジナイザーにて磨砕すると、普通大豆フクユタカでは大部分のDDMPサポニンはグループBサポニンへと分解されるが、LOX欠失大豆エルスターではかなり残存した。LOX欠失大豆の磨砕時にラジカル発生剤AAPHを添加するとDDMPサポニンは分解され、一方、普通大豆の磨砕時にラジカル捕捉剤ノルジヒドロログアイヤレチン酸を添加すると分解が抑制された(図1)。

浸漬大豆を磨砕、圧搾して調製した生豆乳には、普通大豆、LOX欠失大豆ともにマルトールが検出されなかった。次に生豆乳を加熱すると、浸漬大豆磨砕後のDDMPサポニン残存量が多いLOX欠失大豆エルスターで加熱時

間とともにDDMPサポニンの減少とグループBサポニンの増加が認められ、新たにマルトールが生成・増加した(図2)。一方、DDMPサポニンが存在しないフクユタカ生豆乳を加熱しても、新たにグループBサポニンとマルトールは生成しなかった。

普通大豆フクユタカの浸漬大豆を窒素下で嫌氣的磨砕した後、常法により生呉汁(生豆乳)と豆腐を調製した。また、比較のためにフクユタカとエルスターの浸漬大豆を好氣的磨砕(通常の磨砕法)して調製した生豆乳と豆腐も調製した。その結果、フクユタカの嫌氣的磨砕は好氣的磨砕よりDDMPサポニンからグループBサポニンへの分解が抑えられた(図3)。これは酸素濃度が低くなったことで浸漬大豆磨砕中のLOX反応が抑えられ、ラジカル反応によるDDMPサポニンの分解が抑制されたと考えられた。生呉汁(生豆乳)を加熱して調製した豆腐のDDMPサポニン量は生豆乳より減少、グループBサポニン量は増加し、新たにマルトールが生成したことから、DDMPサポニンは熱分解によりグループBサポニンとマルトールへと変換することが認められた(図4)。

以上より、浸漬大豆の磨砕によりDDMPサポニンはLOX反応下でラジカル反応によりグループBサポニンへと分解されるがマルトールは生成されなかった。一方、磨砕後の残存したDDMPサポニンの熱分解でマルトールは生成し、豆腐に保持されることが明らかとなった。

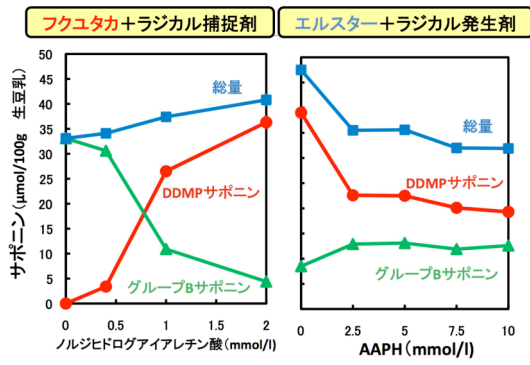


図1 ラジカル反応とDDMPサポニンの関係

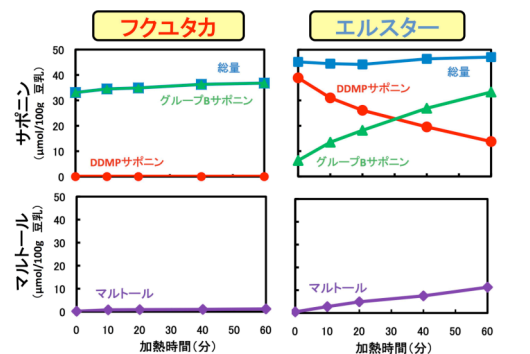


図2 生豆乳の加熱による変化

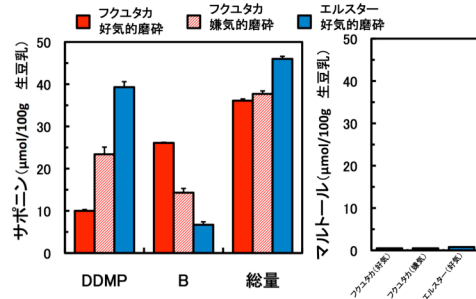


図3 生呉汁(生豆乳)のサポニンとマルトール量

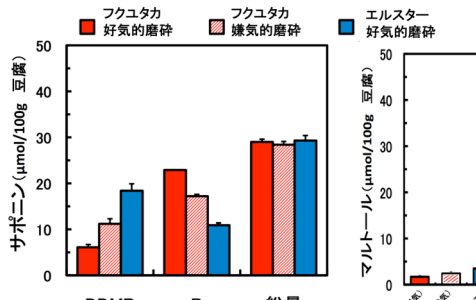


図4 豆腐のサポニンとマルトール量

(2) エルスター生豆乳を閉鎖系にて熱処理[温度(80、85、90、95、100、105℃)、時間(10、30、60分)]して各豆乳を調製し、それらのサポニン量とマルトール量をHPLCにて測定したところ、加熱温度が高い程、また加熱時間が長い程DDMPサポニンは分解され、グループBサポニンとマルトールの生成量は多くなった(図5)。生成したマルトール量は、加熱により増加したグループBサポニン量の約30%(モル比率)であった。開放系加熱は閉鎖系加熱よりもマルトール量が少なかったことから、マルトールの揮発や酸化等による変化が生じたと推察された。

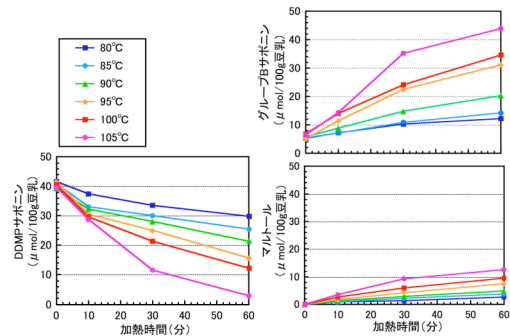


図5 加熱温度・時間によるマルトールの生成とサポニン量の変化

(3) 試料豆腐は加熱絞り豆腐(4社12品目)の市販品を用いた。連続式加熱で製造された

加熱絞り豆腐(木綿、絹)のグループBサポニンとマルトール量は製造会社間で大きな差がなかった。開放型のバッチ式加熱釜で製造された豆腐の比較では、グループBサポニン量に大きな差はなかったが、マルトール量は加熱時間の長い方が木綿、絹ともに少なかった。開放型のバッチ釜では、生豆の加熱時間が長いほど加熱中にマルトールが揮発し、豆腐中のマルトール量が少なくなると推察した。以上の結果より、豆腐のマルトール量は、1つの要因ではなく、加熱方式や加熱温度・時間、水さらしなどの製造条件及び流通中の溶出など様々な要因が影響することを明らかにした。

市販豆腐の官能評価では、マルトール量が多いほど不快味が弱く感じられる傾向が認められた(図6)。一方、豆腐の甘味やこく味にマルトールは寄与しないと推察された。

研究室レベルで調製したマルトール添加豆腐と無添加豆腐の官能評価の結果、豆臭、甘味、こく味、不快味、おいしさにおいて有意差はなかったが、マルトール添加豆腐は無添加豆腐に比べ、豆臭、不快味が感じにくく、味がマイルドになる傾向が認められた。

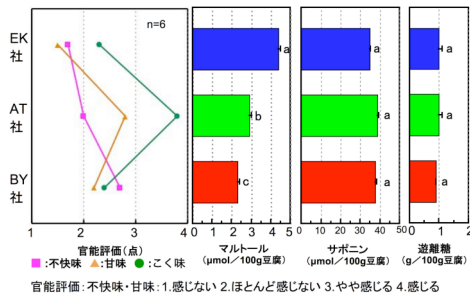


図6 市販豆腐のマルトール量と味との関係

(4) 異なる製造条件(10条件)で調製した豆腐の香气成分の生成量(組成及び量)が豆腐風味に及ぼす影響について検討を行った。各豆腐の官能評価結果を主成分分析した結果、第一主成分(PC1)は大豆風味(こく味)、第二主成分(PC2)は不快味、第三主成分(PC3)は甘味を示すことが認められた。各官能評価項目と各香气成分の重回帰分析を行い、有意性が得られた評価項目と香气成分のベクトルを主成分分析の散布図に付置した。その結果、「こく味、ミルク様の風味、大豆の味」の各ベクトルはPC1のプラス軸方向(大豆風味が強くなる)、「金属臭、酢酸臭、不快味」の各ベクトルはPC2のプラス軸方向(不快味が強くなる)、「甘味」のベクトルはPC3のプラス軸方向(甘味が強くなる)に付置された(図7、図8)。香气成分の1-pentanol, 1-penten-3-ol, 2-penten-1-ol, 1-hexanolの各ベク

トルは大豆風味が強くと、不快な風味が弱くなる方向、hexanoic acidとoctanoic acidの各ベクトルは不快味が強くなる方向、マルトールのベクトルは甘味が強く、大豆風味が弱くなる方向に付置された。このことから、香气成分の中で1-pentanol, 1-penten-3-ol, 2-penten-1-ol, 1-hexanolのアルコール類は豆腐に大豆風味を与えると同時に不快味が軽減させ、hexanoic acid, octanoic acidの酸類は不快味を付与し、マルトールは甘味を感じさせると同時に大豆風味を軽減させることが示された。

製造条件と豆腐風味との関係では、呉汁の沸騰保持時間が長い豆腐は大豆風味が弱く、甘味も弱くなった。一方、最終加熱保持温度が低い豆腐と豆乳段階の脱気無し豆腐は、大豆風味が強くなった。このことから、大豆風味を示す香气成分を豆腐に保持させるには、加熱工程中の揮発や他成分への変化を抑える必要があると示唆された。

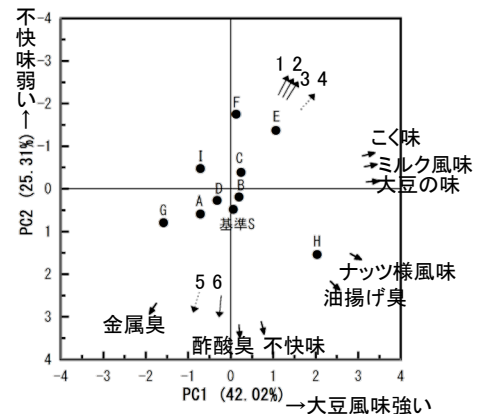


図7 豆腐の風味特性と官能評価項目及び香气成分の関係(PC1/PC2).

●アルファベットは異なる条件で調製した豆腐。  
1:1-pentanol, 2:1-penten-3-ol, 3:2-penten-1-ol,  
4:1-hexanol, 5:hexanoic acid, 6:octanoic acid.

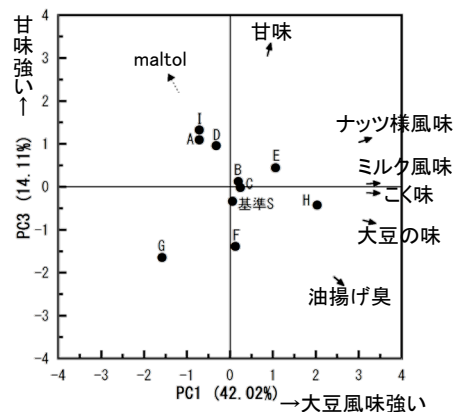


図8 豆腐の風味特性と官能評価項目及び香气成分の関係(PC1/PC3).

●アルファベットは異なる条件で調製した豆腐。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 藤野加奈子、石坂綾子、小川裕子、島田和子、市販豆腐における製造工程の違いと風味成分との関係、山口県立大学学術情報(大学院論集)、査読無、第5号、2012、131-136.
- ② Kenji Matsui, Saki Takaki, Kazuko Shimada and Makita Hajika, Effects of Anaerobic Processing of Soybean Seeds on the Properties of Tofu, Biosci. Biotechnol. Biochem., 査読有, 75(6), 2011, 1174-1176.

[学会発表] (計1件)

- ① Wanida Tawaruth, Mei Itabashi, Yukiko Takahashi, Yuya Takahashi, Kazuko Shimada, Warunee Varanyanond and Chigen Tsukamoto, Genetic Modification of Soybean Saponins Showing Health Beneficial and Undesirable Taste Characteristics: Changes of the Composition and Content in Soybean Processed Foods, 11<sup>th</sup> International Meeting on Biosynthesis, Function and Biotechnology of Isoprenoids in Terrestrial and Marine Organisms, June 5, 2013, Crete, Greece.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島田 和子 (SHIMADA KAZUKO)  
山口県立大学・看護栄養学部・教授  
研究者番号：70145936

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：