

# 新蛋白食品とそのフレーバリング

不二製油株式会社 橋 田 度

## I まえがき

ここ数年前から、食品業界には「新蛋白食品」と呼ばれる食品が姿を現わしている。これは大豆あるいは小麦の蛋白質を主成分とした食品群で、成形されたものには、肉類によく似たテクスチャーと風味を持つ肉類似物 (meat analogues, simulated meats) という意味もある。まず食肉の代替品として登場したが、すぐれた物性上の特性や、広い用途にむけられる加工適性のあることから、代替品としてよりも、むしろ新しい食品素材としての役割を期待したいものである。

勿論、食品としてまず美味であることが必須条件であり、調味の方向として、食肉類の風味とテクスチャーに simulate することに努力が払われている。本文では主として風味の面から検討するが、それには、調味料を用いて味を増強することと、植物蛋白質特有の好ましくない香りを抑え、食肉様芳香の豊かなものにする操作が主眼となっている。植物蛋白食品の製造ならびに風味付けに関しては、案外奥深い問題点があり、食品化学、食品工学ならびに香料化学の分野で努力がつづけられているに拘らず、まだまだ満足には解決されていない。

欧米においても、植物蛋白食品の風味向上についての関心が高まり、本年9月には、ロンドンにおいて、IFT 英国支部主催のシンポジウムが開催された。本文はそこで講演した内容を主体にまとめたものである。なかでもトップレベルにある、日本の新蛋白食品業界と調味料業界の現況の紹介に重点をおき、さらに調味料ならびに食肉様芳香について食品化学的な考察を加えた。

## II 新しい植物蛋白食品の出現

食品成分のうちで、蛋白質は身体の構成成分として、また生活活動を行なうエネルギー源として、極めて重要なものである。脂肪と糖質は互に補ってカロリー価を満足させるが、蛋白質はほかの成分では代替出来ない。

蛋白質の栄養価は、それを構成するアミノ酸の組成のバランスによって左右される。適当なバランスを保っている蛋白は、乳、卵、動物肉に多いので、これ迄は動物蛋白の摂取量の増加が栄養政策の目標にされて来た。一方、米、小麦などに含まれる植物性蛋白は、そのアミノ酸バランスは必ずしも満足なものではないが、伝統的に人間の嗜好に適し、主食として常用されている。

世界の先進国では、蛋白食品が不足する場合は輸入するなどして、とにかく必要な蛋白量は充足されている。ただ宗教的、保健的な理由から動物性食品を避け、植物性蛋白食品を摂取しようとする人達も可成りの数に上っている。

開発途上国においては問題が深刻である。栄養不良といえ、大部分が蛋白の不足に起因しており、しかも人口は急激に増加している。近い将来食用蛋白質の絶対量不足から飢餓の大量発生が憂慮されている。国際連合を中心にして、蛋白食品の増産について真剣な対策が講ぜられている次第である。

最近になって、植物性蛋白を主原料とする新しい蛋白食品が出現した背景には、「人工肉」あるいは「人造肉」という言葉に象徴されるように、食肉に代わるべき食品を植物性材料から作り出そうとする悲願がひめられている。これ迄国際的な危機には必ずといってよい程、蛋白

食糧の問題が取り上げられてきた。第1次大戦でドイツ国は、木材を酸で分解して糖分を作り、それで酵母を培養し、それに澱粉などを混和し整形乾燥して Kunst Fleisch(人工肉)を製造した。第2次大戦ではドイツ国は大豆の蛋白質に注目し、占領した欧州で大豆栽培に成功し、大豆油を抽出した残りの大豆粉を加工して、約3cm立方に圧搾、成形した食品を作り出した。

食べられる様な蛋白質をという目標で、これ迄に種々の蛋白質材が開発されている。樹葉から抽出される蛋白、魚類から溶解、濃縮される蛋白、クロレラ蛋白、廃液処理に伴う微生物蛋白、石油醗酵による単細胞蛋白などは、まず飼料化を目的にしながらも、将来は食用にもという望みを持たれているのである。

しかしながら大豆と小麦は、既に伝統的な人間の常食であるので、これを加工してその蛋白含量を高めた形の新しい蛋白食品は、最も安全でありかつ普及性もある食品素材であるといえよう。

(1) 日本における生産の現況

大豆、小麦を原料とする植物性蛋白食品が登場してから、早くも4年余の歳月が流れている。世界では米国と日本が主要生産国である。日本の生産業者21社の中では、大手企業が大勢を占めており、中小企業は少い。業種別にみれば、製油7社、製粉4社と原料を自給出来る企業が過半数を占め、主業種の副産物を利用するという姿勢である。

農林省の調査(岡<sup>1)</sup>)によれば、植物性蛋白を主原料(使用原料が無水で55%以上)とする蛋白食品の生産量は表1のようである。表1には原料別、形態別にわけて示してある。

総生産量は昭和43年に1万2000トンであった

表1 新蛋白食品の生産量(単位:トン)

項目 年	総量	主原料別		形態別		
		大豆	小麦	繊維状	組織状	粉状
昭和43	12,141	6,536	5,605	4,327	4,148	7,814
44	19,344	11,173	8,171	6,092	4,943	13,252
45	24,217	14,401	9,816	8,504	7,585	15,713
46	27,309	15,895	11,414	9,591	8,200	17,718

ものが、45年には2倍量の2万4000トンとなり、順調な伸びをみせて来た。しかし46年には2万7000トンと伸び率は鈍化している。原料別では大豆系と小麦系の比率は大凡6:4である。形態別では65%が粉状、35%が繊維状・組織状であり、後者の8割以上は冷凍品である。

大豆蛋白を例にとると、これらは色々な形態で販売されている。粉末状では脱脂大豆粉、濃縮蛋白、分離蛋白が主要なもので、その乾物量当りの蛋白含量は、それぞれ50%、60~70%、および90%以上である。(太田・青木<sup>2)</sup>)勿論、蛋白粉末そのものは、天然の食肉のような、テクスチャー、香り、味、色などはなく、加工に際して、目標の食品にふさわしい特性を保有させるような操作が加えられる。

また分離蛋白を材料として糸状に紡いだ繊維状蛋白と、分離蛋白、脱脂大豆粉などを材料とし、熱時押出し成形(extrusion)した組織状蛋白(textured protein)がある。これら2者は成形品であって、近年はそのテクスチャーがかなり食肉に類似したものが得られるようになった。

これらは製造業者によって、調味されあるいは調理され、脱水食品、缶詰食品あるいは冷凍食品として市販されている。

粉末状の蛋白食品は幅広い用途を持ち、畜肉・魚肉加工品(ソーセージ)、水産ねり製品(かまぼこ、ちくわ)、麺類に、その物理的機能例えば結着性、保水性、乳化性を生かして利用され、また製パン、製菓、飲料などへの利用も検討されている。

繊維状と組織状の蛋白食品は、そのすぐれたゲル形成能や触感を生かしてハンバーグ、シューマイなど惣菜に、また副原料、調味料、色素を加えて、外観、食感、食味など食肉に似たものに仕上げ一般料理用に市販している。

(2) 大豆蛋白食品の風味上の問題点とその改良

大豆蛋白には、往々にして大豆臭と呼ばれる好ましくない臭を伴うことがある。これには、原料からそのままたらされる場合と、脱脂されてもなお極微量残っている油脂が酸化され、

異臭が生成する場合とがある。(藤巻<sup>9)</sup>, 荒井<sup>4)</sup>)

生大豆には生臭い臭があるが、その主成分はアルコール類及びカルボニル化合物である。その中でも n-hexanal と n-hexanol は、質的にも量的にも重要である。蛋白含量が高く、精製された分離蛋白においても、極微量混在する油脂がリポキシダーゼにより酸化されて、n-hexanal が生成される。n-hexanal と n-hexanol は蛋白と結合し易く、また減圧蒸溜などでは除かれにくい。従ってこれら異臭成分は完全には除かれなと考えられていた<sup>5)</sup>。

ずい分前に、大豆臭の1成分として methyl-nonyl-ketone が検出されていた<sup>6)</sup> が、最近になって Mattick, Hand<sup>7)</sup> は ethyl-vinyl-ketone が大豆臭の主成分であることを見出した。これはリノレン酸の酸化生成物であり、リポキシダーゼの極短時間の作用により作られる。ひとたびこの異臭がみとめられると、これを除くか、マスクすることは大変にむづかしい。

これらの大豆臭を除くために多くの研究が行われたが、それらは方法によって大体2つに分けられる。

1つは大豆の加工操作の初期に加熱処理することで、原料大豆に含まれる酵素を不活性化して、後続の操作における酵素作用を妨げると共に、望ましくない臭気成分を追い出す意義がある。Mustakas<sup>8)</sup> はもしリポキシダーゼをこのように不活性化するならば、丸大豆(即ち脂肪を含有する原料大豆)からでも、異臭異味のない製品が得られることを示唆している。

もう1つの方法は、酵素あるいは微生物の働きを利用することである。日本や中国における伝統的な大豆食品は、大部分が醸造食品であり、この場合大豆臭は殆ど問題にされない。これは関与する微生物や生成される酵素のはたつきによって、異臭が除去されたり、また新しく作られる芳香により異臭がマスクされると考えるのが妥当であろう。

藤巻<sup>9)</sup>, 野口<sup>10)</sup> らは n-hexanal, n-hexanol と蛋白との結合をモルシン (*Asp.saitoi* から作られる aspergillo-peptidase A) で切断することにより、これら異臭成分を遊離させ、追い出し

て、結局大豆臭を除去することに成功した。小嶋<sup>11)</sup> らは脱脂大豆乳を撰ばれた微生物(例えば *Lactobacillus brevis*) により醗酵し、その後遊離された有臭成分を透析或いは吸着により除くことにより、無味無臭に近い大豆蛋白を得た。

### III 調味料について

新しい蛋白食品を味付けするには、砂糖、食塩、醤油、食酢など基本的な調味料のほかに、化学調味料や天然調味料が使用される。

動植物の抽出成分(エキス分)や加水分解物から天然調味料が調製されているが、化学調味料も含めて、その配合を工夫することにより、牛肉、豚肉、鶏肉など特定の食肉の風味を醸成することが可能であるといわれている。天然調味料については紙面の都合もあるので省略し、文献<sup>12)~17)</sup>を挙げるに止めたい。

グルタミン酸ソーダ(MSGと略す)と、5'-リボヌクレオチド類の5'-イノシン酸ソーダ(IMPと略す)、5'-グァニル酸ソーダ(GMPと略す)は、その構造が化学的に確かめられており、化学調味料と呼ばれる。その生産は、日本がトップを切って進めているものであり、それに関する研究業績も多いので、その生産の現

表2 グルタミン酸ソーダの年次別需給  
(株)日刊経済通信社調

年次別	生産		国内消費		国民一人当りの消費量(g)
	数量(t)	指数	数量(t)	指数	
40年	61,253	100	45,887	100	466.9
41	67,674	110	49,598	108	500.6
42	86,852	141	67,534	147	673.7
43	96,493	158	75,499	165	744.5
44	101,483	166	79,740	174	781.0
45	90,576	148	72,721	158	705.5
46(見込)	99,500	162	80,000	174	767.8
47(予想)	99,000	162	79,000	173	750.6

(注) ①年度は4~3月 ②46年度見込は1~12月の実績から推定 ③47年度の予想は生産力、需要動向などを勘定し推定 ④国内消費量は(生産量-輸出品) ⑤国民一人当りの消費量は(国内消費量÷総人口)で算出 ⑥総人口は総理府の「人口推計月報」による。47年度は増加率を1.0%とみた。

〔酒類食品統計月報(昭和47年3月号)〕

況、呈味性、ならびに食品中での含量と変化に関する研究結果、および食品加工への応用について紹介したい。

(1) 日本における生産の現況

MSG は、池田<sup>18)</sup>により 1908 年に昆布の中に存在が見出され、著しい旨味がみとめられた。その工業生産は 50 数年の実績を持ち、表 2 に示すように、年間約 10 万トンの MSG が生産され、その 80% は国内で消費されている。

IMP は 1913 年に、鰹節の旨味成分として、ヒスチジン塩が分離された<sup>19)</sup>。GMP は近年になって乾シイタケ中に旨味成分として存在することが見出された<sup>20)</sup>。IMP と GMP はそれぞれ強い旨味をもっているが、さらに MSG が存在するときには強い相乗効果を示すことが認められている。その性質を利用して、MSG と 5'-ヌクレオチド類との混合物は複合調味料として食品加工ならびに家庭用に汎用されている。5'-ヌクレオチド類の単体(純品)及び複合調味料の生産額は表 3 に示すようである。

昭和 46 年の推算では、月間 250 トンに達するリボヌクレオチド類と、1,370~1,380 トンの高核酸複合調味料(5'-ヌクレオチドの含量が 8~12%) および 1,780 トンの低核酸複合調味料(5'-ヌクレオチドの含量が 1.5~2.0%) が生産されている。

表 3 核酸系調味料(5'-ヌクレオチド類純品及び複合)の生産量  
(財)日刊経済通信社調(45.8月末)

年次別	純品の生産会社数	純品の月産能力(t)	純品の月産量(t)	複合製品の月産量	
				高核酸もの(t)	低核酸もの(t)
昭和38年	3	37	13	130~133	—
39	3	42~43	25~28	290~300	—
40	3	68	65	590~600	1,370
41	4	155	130	770~790	1,500
42	5	220	180	930~950	1,600
43	5	285	210	1,069~1,190	1,650
44	5	330	225	1,250~1,290	1,700
45	5	350	235	1,310~1,320	1,730
46(見込)	5	350	250	1,370~1,380	1,780

(注) ①純品の生産力、量ともに I G 換算。  
②複合の生産量は倍散を除く。  
〔酒類食品統計月報(昭和 46 年 9 月号)〕

(2) 調味料の効果(呈味性)

MSG などアミノ酸の呈味性の本質については、多くの研究があるが、桐村ら<sup>21)</sup>は MSG は甘、酸、鹹、苦の 4 原味と、さらに MSG 独特の旨味を持っていると結論している。Hac<sup>22)</sup>らは、フレーバーとは味の感じと香り(臭い)の感じが複合されたものであるが、MSG の場合はそれらを促進し、いわば満足感を与えるような第 3 の感じを口と喉の神経に与えるものであると説明している。

近年 5'-ヌクレオチド類もまた風味を modify する、あるいは enhance する作用があるとみとめられた。国中<sup>23)</sup>、国中ら<sup>24)</sup>、本庄ら<sup>25)</sup>によって、それらの呈味性について詳細に検討された。5'-ヌクレオチド類の呈味性の強さは、その化学構造に左右される。GMP が最も強く、IMP、キサンチル酸の順になる。GMP と IMP は、MSG と共に調味料として利用されている。

MSG や 5'-ヌクレオチド類の呈味性は、動物を使った電気生理学的試験でもたしかめられている。佐藤ら<sup>26)</sup>は、アルビノ種ラットの舌の鼓索神経束について試験した。神経束は極微量の刺戟にも応答し、その強さはやはり 5'-GMP や 5'-IMP が強く、ほかの 5'-ヌクレオチド類は弱かった。また前述のように、MSG と 5'-ヌクレオチド類を混合して与えるときには、強い相乗効果がみとめられた。河村ら<sup>27)</sup>は猫の舌の神経繊維を取り出し、個々の繊維に対する刺戟と応答をしらべた。蔗糖あるいは食塩の溶液に反応する神経繊維が MSG あるいは IMP に反応することが見出された。特に興味深いのは、人間における味の感じ方が猫におけるこの実験と傾向がよく似ていることである。

(3) 食品中のグルタミン酸と

5'-リボヌクレオチド

グルタミン酸(GA と略)が植物や動物の代謝経路に含まれていることはよく知られている。GA はいろいろな蛋白質の天然構成成分であるだけでなく、食品中の抽出性区分に遊離の状態で見出される。遊離の GA は、一般の食品中には 0.005~0.23% の範囲で含まれている<sup>22)</sup>。

GA は大変安定で、普通食品の pH 4~7 の範囲で、100°C に加熱された場合は殆ど分解しない。しかし pH 8.5 以上ではラセミ化され、非常に低い pH ではピロリドンカルボン酸に転換される。一般の食品加工では分解の心配は殆どないと言えよう。

食品中の 5'-ヌクレオチド類については、イ

表4 煮出し汁及び魚肉、畜肉中の 5'-ヌクレオチド含量 (使用した材料当りの含量に換算, mg/100g)

食品(原料)	5'-CMP	5'-UMP	5'-AMP	5'-IMP	5'-GMP
花かつを	—	—	58	632	—
煮干し	—	—	26	304	—
乾しいたけ	114	135	132	—	157
まぐろ	—	—	5	188	—
あじ	—	—	7	265	—
牛肉	1	2	7	107	2
鯨肉	—	2	2	214	4

表5 農産食品及び水産食品(煮熟肉)の 5'-ヌクレオチド含量 (mg/100g)

食品(原料)	5'-CMP	5'-UMP	5'-AMP	5'-IMP	5'-GMP
アスパラガス	2	2	4	—	—
トマト	1	2	10	—	—
生しいたけ(4例)	9~15	13~25	22~30	—	19~45
生マッシュルーム	—	7	11	—	—
ずわいがに	—	11	18	—	—
するめいか	—	5	4	—	—
あさり	—	5	43	—	—

表6 食品中のヌクレオチドの分布型式

肉型	主として ATP から生じたヌクレオチド IMP型: 獣肉, 鳥肉, 魚肉 AMP型: 甲殻類, 貝, いかなど (水中無脊椎動物)
植物型	主としてウリジン誘導体, ATP およびその他のヌクレオチド誘導体から生じたヌクレオチド 野菜およびきのこ類
乳型	オロチン酸またはあまり一般的に見られないヌクレオチド
自己消化型	主としてリボ核酸の酵素的分解から生じたヌクレオチド きのこの自己消化物または熱水抽出液

オン交換樹脂を使うカラムクロマトグラフィにより分析が行われている。その数例を示すと表 4<sup>20)</sup>, 表 5<sup>28)29)</sup> のようである。

島菌<sup>30),31)</sup> は各種食品のヌクレオチド含量のパターンを大別して、表 6 のように分類している。肉型—IMP型は 5'-IMP が主体で、他のヌクレオチドは微量、肉型—AMP型は 5'-AMP が主体で、他のヌクレオチドは微量である。植物型は 5'-UMP 及び 5'-AMP が主体であるが、量的には少く、また 5'-IMP は見出されない。キノコの場合、煮出しを行うと自己消化型の傾向を示し、自己 RNA の分解によって、5'-AMP 5'-GMP, 5'-CMP, 5'-UMP を生成するが、5'-IMP は生成しない。このように食品の種類によって、そのヌクレオチド・パターンには著しい特徴が見出される。

5'-ヌクレオチドは通常の食品の pH 範囲で、100°C 以下の加熱では安定である。100°C 以上になると、pH が酸性に傾き、加熱温度が上昇するに伴って不安定になる。

5'-ヌクレオチドの化学構造の弱点は、磷酸の結合部位であり、これがフォスファターゼにより分解されると呈味性を失う。フォスファターゼは広く動物や植物の組織に分布しているので、食品加工においては加熱によりこの酵素を不活性化するか、または低温において酵素の作用を抑えることが望ましい。

#### (4) 食品加工への応用

天然食品は元来種々の呈味成分を含有しているものである。化学調味料の添加に当たって、その成分が元来食品中に含まれているか否かによっていろいろの影響がある。元来含まれていない成分を添加するときは、その調味料が天然の味に対し、どんな影響があるかを検討すべきである。一方、元来含まれている場合には、その成分のはたらきを補うとか、その味を強調するなどの効果があって、その調味料は受け容れ易いものである。

島菌<sup>32)</sup> は広範囲の食品に対して、どの程度の 5'-リボヌクレオチドを添加すればよいかを示唆している。勿論適量とは、それらが添加される食品の性質に左右されるが、一般の使用量と

表7 核酸系調味料\*の標準添加量：住田

食 品 名	製品10kg(10l)に対する 添加量(g)
醬 油	0.5~5
味 噌	1~5
液 体 調 味 料	5~12
ソース・ケチャップ	1~10
食 酢	2~10
合 成 清 酒	0.1~0.3
即席ラーメン(調味料に対して)	4~15
即席ラーメン用別添スープ	20~40
ス ー プ の 素	1~10
即 席 カ レ ー	2~10
珍 味	1~5
佃 煮	1~5
ふ り か け	5~50
水産ねり製品	1~5
水 産 缶 詰	1~10
農 産 缶 詰	1~5
畜 肉 加 工 品	1~10
米菓(調味液に対して)	5~15

注：\*5'-IMPNa<sub>2</sub>+5'-GMPNa<sub>2</sub> 99%以上，両者の含量比1：1

しては0.005~0.03%が挙げられている。その実例として適当と思われるリボヌクレオチド調味料(5'-IMPと5'-GMPそれぞれのソーダ塩の1：1混合物)の使用量を示すと表7のようである。

現在は食品へのMSGの添加量については、適量を保つように望まれている。昭和45年にWHO(世界保健機構)は摂取してもよいMSG量として、1日につき体重1kg当り120mg以下に抑えるのがよいとすすめている。

#### IV 天然の食肉のフレーバー

次に植物蛋白食品に、天然の食肉によく類似した芳香を与えられないだろうかという事が問題になる。しからば天然の食肉フレーバー

(meat flavour)とはどんなものかということにつき、既往の研究を紹介する。

牛肉のような生の食品では、それが調理加熱された時の芳香と生の香りとは明らかに異っている。我々が目標とするのは、調理加熱された時の芳香であるが、その生成の機構を探ること

もまた意義のあることである。現在では、フレーバーの前駆体といったものが生の食品には存在し、これが加熱処理されると芳香成分に変化するのだろうと考えられている。

Hornsteinら<sup>33)</sup>は牛肉フレーバーの前駆体が生肉の抽出液の凍結乾燥物中にあることを見出した。これを加熱すると調理した牛肉と同様な芳香が生成された。彼らはこれがアミノ酸と炭水化物との間の反応により生成されると結論した。

Batzerら<sup>34)</sup>は生牛肉をいくつかの水溶性ならびに非水溶性の区分に分割した。これらと脂肪を一緒に加熱すると煮熟したステーキと同様な芳香が生成された。この区分には比較的分子量のペプチド、炭水化物及び磷酸塩を含んでいた。

このような現象は豚肉や羊肉でも確かめられた。結局生肉中の非揮発性成分に由来する、例えばアミノ-カルボニル反応のような、アミノ酸と炭水化物の反応が基本になり、それに脂肪なども関与して、夫々の食肉特有の芳香を生成するのであろう<sup>35),36),37)</sup>。

加熱された食肉類の個々の芳香成分については、ガスクロマトグラフィなどにより、アルデヒド、ケトン、アルコール、有機酸、硫黄化合物、アンモニアなどに属する多くの化学物質が検出されている。また特殊な成分として Tonsbeekら<sup>38)</sup>により2種のfuranone類、Changら<sup>39)</sup>によりoxazolineとtrithiolaneが存在することが確認された。一覧表として示すと表8のようになる。

表8 食肉の芳香に関する揮発成分

Aldehydes:	methanal, ethanal, propanal, 2-methylpropanal, butanal, 2-methylbutanal
Ketones:	propanone, butanone, butane-2, 3-dione
Alcohols:	methanol, ethanol, methanethiol, ethanethiol
Organic acids:	formic, acetic, propionic, isobutyric, butyric
Others:	hydrogen sulfide, dimethyl sulfide, ammonia, methylamine
	4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone
	4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone
	2, 4, 5-trimethyl-3-oxazoline
	3, 5-dimethyl-1, 2, 4-trithiolane

## V 蛋白食品のフレーバリング

植物蛋白食品の機能の1つとして、食肉類に代替するということが表に出るときには、まず食肉の風味によく似るように風味付けすることが目的となってくる。究極の理想が、それ自身十分に美味で独立の風味やテクスチャーを持つ食品を製造することにあるのは当然ではあるが、現在では食品技術者や香料化学者の努力は「肉らしい」風味を作り出すことに集中されている。

植物蛋白食品のうちでは、繊維状のものと組織状のものが、テクスチャーの面で、食肉に類似した特徴がある。

繊維状食品を製造する工程においては、大豆分離蛋白の高い pH の粘り溶液が、径何ミクロンという小さい孔を通して、酸性浴の中に押し出され、繊維状に凝固される。これは束ねられ、水洗されて、調味料、香料、粘結剤色素などを含む溶液内を通り、食肉状に成形される。その過程で風味付けが行われる。

また組織状食品では、大豆分離蛋白ならびに、より安価の濃縮蛋白や脱脂大豆粉が水と共に混合され、加熱されながら、extruderによりダイを通して押出される。この過程は100°C以上の高温で、圧力も高く、押出された蛋白は膨張すると共に、方向性のある組織状を呈するようになる。調味料、香料、色素、脂肪、粘結剤を加熱前の蛋白混合物に加えておくか、あるいは押出された蛋白食品を、2次的にこれらの調味料で風味付けすることも出来る。

これら蛋白食品の風味付けに関して、既に公表された特許公告を紹介すると共に、香りの点ではアミノカルボニル反応の応用が有望と思われるので、それについても2, 3の考察を加えたい。

### (1) 味付けの方法

食肉の味は、その水溶性区分に含まれている呈味成分によって代表される。従って、呈味成分を詳細に分析し、既存の調味料の組合わせによって、合成的な方法で食肉の呈味性に近づけることが考えられる。その場合、前述のMSG

ならびに5'-リボヌクレオチド類の化学調味料は基本的な味を構成し、一方酵母エキス、蛋白加水分解物など天然調味料は、独特のプロファイルを与える点で重視されている。さらにこれら呈味成分の相乗効果も考慮しなければならない。MSGと5'-リボヌクレオチドの相乗効果はその1例であるが、さらに5'-リボヌクレオチドはFlavor enhancerと呼ばれるように、食品の持ち味を改良し、風味を強調し、悪風味を除く効果もある<sup>40)</sup>。

味付けをした植物蛋白食品の実例として、大熊ら<sup>41)</sup>は乾燥組織状大豆蛋白100gに約60°Cのスープ液200mlを吸収させている。その組成は蛋白加水分解物3.0g、食塩3.4g、上白糖0.3g、MSG0.475g、5'-IMP0.0125g、5'-GMP0.0125g、純製ラード0.5g、ペッパー0.005g、ガーリック0.01gを200mlの温湯にとかしたものである。

また荒井<sup>42)</sup>は組織状蛋白食品を酢豚処方で味付けするのに、調味液の組成として、植物蛋白加水分解物35%、MSG15%、IMP1%、食塩18%、砂糖15%、オニオンパウダー6%、セロリー2%、ゼラチン8%を提唱している。

このように味付けした場合、外部から添加された風味剤は、蛋白材料に強固には結合することが出来なくて、遊離して流れ出てしまうという欠点が残っている。風味成分を蛋白のマトリックスの中に固着させておくために、水溶性ではあるが加熱によって凝固するような材料に、風味成分を混合し溶液状にしておき、組織状蛋白の中に浸み込ませ、加熱凝固に伴って固定する方法が試みられている。

### (2) アミノカルボニル反応の応用

食肉類の芳香成分に関する研究が進むと共に、多種多様の食肉様風味をもつ香料が調合されて、市販されており、これらは植物蛋白食品の風味付けに使用されている。

一方、前項で述べたように、調理加熱した食肉類の芳香は生肉中に存在する溶液成分の加熱反応に由来するという観点にたてば、植物蛋白食品においても、この反応を利用して食肉様の風味付けが出来るのではないかと考えられる。

即ち Heath<sup>43)</sup> は生肉中のフレーバー前駆体を解明し、天然の食肉の調理中に起るような条件で、これら成分が反応するようにすれば、天然のものと同様の芳香が生成するだろうと提唱している。Rohan<sup>44)</sup> によって指摘されたように、アミノ酸と還元糖の相互反応（アミノカルボニル反応）を主体とする反応が人工の食肉様芳香形成に有用であろうと考えられる。

これ迄、アミノカルボニル反応は褐色化を増進するなど、食品にとってはむしろ避けるべき反応と考えられて来た。しかし現在では、反応条件によっては芳香を形成することが認められ<sup>45)~47)</sup>、食品香料業界において、「反応フレーバー」としてその応用が進められている。

この反応の機構は大変複雑であって、関与する化学成分も多数に上っている。その反応生成物のうちで、芳香として我々の感覚に受容れられるものがある。最少限必要な成分はアミノ酸と炭水化物であるが、これにはそれぞれ十数種もあって、その組合わせと、反応液のpH、温度、時間によって、多種多様のフレーバーが形成されるのである。アミノ酸の種類を変えた場

合に、生成する香りは種々の変化があるが、例示すると表9のようである。

アミノ酸、炭水化物の組合わせに加えて、硫黄を含んでいるシステイン・シスチンあるいは含硫化合物を関与させると食肉様芳香が形成される。さらにそれぞれの生体種に特有の脂肪が関与すると、生体種独特の芳香が生成する。即ち生の牛肉、豚肉、羊肉について、そのエキス（水溶性成分）をしらべると組成はあまり変わらないが、牛肉、豚肉、羊肉それぞれ加熱によって特徴ある芳香を生成する。その芳香の差異はそれぞれの脂肪の差異に由来すると考えられている。

アミノカルボニル反応を基本反応として、既に多数のフレーバー組成物の考案が特許公告されている。それぞれの成分の組合わせを表示すると表10のようになる。前述のように、含硫化合物が食肉様芳香の形成に関与することが推定されるが、その中間体として、硫化水素の存在が考えられる。Pippenら<sup>48)</sup> は鶏肉を調理加熱する間に硫化水素が生成することを見出し、これとアセトアルデヒド及び油脂を反応させると、新しく芳香が生成されることを認めている。

食品におけるニトロソアミンの生成は、食品衛生上重要な問題であるが、アミノカルボニル反応においては、ニトロソアミンは生成しないことが、既に確かめられている<sup>49)</sup>。

## VI むすび

天然物を目標にして、それに類似した外観や機能を持つ人工物を製造しようという人間の願望は、単に食品だけでなく広範囲の産業界に、科学を導入する大きな動機となっている。繊維や薬品の分野では、めざましい成果をあげているといえるが、食品の分野での成功にはまだまだ道が遠いことを認めねばならない。食べ物というように、人間に最も近い間柄にあっても、その科学的解明のむつかしさが改めて痛感される。食品化学と共に、食品の製造、加工に関連する食品工学の発展を期待する所以である。

表9 アミノ酸とグルコースを加熱  
褐変させたときに生じる香り

アミノ酸の種類	180°Cに加熱した時の香り	100°Cに加熱した時の香り
グリシン	カラメル	
アラニン	カラメル	
バリン	刺戟性の強いチョコレート	ライ麦パンの香り
ロイシン	チーズを焼いた香り	甘いチョコレート
イソロイシン	チーズを焼いた香り	
フェニルアラニン	スマイレの花	甘い花
チロシン	カラメル	
メチオニン	馬鈴薯	馬鈴薯
ヒスチジン	トウモロコシパン	
スレオニン	焦げくさい	チョコレート
アスパラギン酸	カラメル	氷砂糖
グルタミン酸	バターボール	チョコレート
アルギニン	焦げた砂糖	ポップコーン
リジン	パン	
プロリン	パン屋	蛋白質の焦げた



表10 アミノ-カルボニル反応による食肉様芳香の形成 (日本特許公告の一覧)

特許公告		反応に関与する主要な成分		
		Amino compds	Carbonyl compds	Others
22194/'67	Maggi AG	cysteine amino acids	Monosaccharides	
11737/'68	International Flav. & Frag.	S-containing amino acids amino acid mix.		S-containing compds
28471/'69	International Flav. & Frag.			thiamine fatty carboxylic acid S-containing compds
31751/'69	Chas. Pfizer	cystein hydrolysed protein	hexoses pentoses	ribonucleotides
31752/'69	Kyowa Hakko	amino acid mixture	ribose phosphate	
8628/'70	Kyowa Hakko	amino acids	sugars	fatty acids phosphate thiamine
9219/'70	International Flav. & Frag.	S-containing peptides		thiamine
20942/'70	Kyowa Hakko	amino acids	sugars	S-containing compds
26057/'70	Com Products	amino acids hydrolysed protein	reducing sugar	taurine
5787/'71	Ajinomoto	glutamic acid aspartic acid	xylose xylane	
16144/'71	Ajinomoto	amino acids	reducing sugar	
42590/'71	Hasegawa Perfumery	amino acids proteins	monosaccharides	mercapto carboxylic acid
42591/'71	Hasegawa Perfumery	amino acids hydrolysed protein	monosaccharides	mercapto carboxylic acid
2538/'72	Hasegawa Perfumery	amino acids	monosaccharides	thio-dicarboxylic acid
31628/'72	Fritzsche Brothers		pentoses	inorganic sulfide
33152/'72	Hasegawa Perfumery	cysteine cysteine der.		sorbitan fatty acid esters

## 文 献

- 岡：化学経済，(8)74(1972)
- 太田，青木：調理科学 **1** (1)34(1968)
- Fujimaki, M., Arai, S., Kirigaya, N. and Sakurai, Y.: Agric. Biol. Chem. Japan **29** 855(1965)
- Arai, S., Noguchi, M., Kaji, M., Kato, H. and Fujimaki, M.: Agric. Biol. Chem. Japan **34** 1420(1970)
- Fujimaki, M., Kato, H., Arai, S. and Yamashita, M.: J. APPL. Bact. **34**(1)119(1971)
- Schmalfuß, H. u. Treu, A.: Biochem. Z. **189** 49(1927)
- Mattick, L. R. and Hand, D. B.: J. Agric. and Food Chem. **17** (1) 15 (1969)
- Mustakas, G. & C., Albrecht, W.J., McGhee, J. E., Black L. T., Bookwalter, G. N. and Griffin, E. L. J.: Jr. J. Amer. Oil Chem. Soc. **46** 623 (1969)
- Fujimaki, M., Kato, H., Arai, S., Tamaki, E.: Food Technol. **22** 889 (1968)
- Noguchi, M., Arai, S., Kato, H. and Fujimaki, M. j. Food Sci. **35** 211 (1970)
- Koaze, Y., Nakajima, Y. and Eida, T. Intern. Symposium on conversion and Manufacture of Foodstuffs by Microorganisms I-3 (1971)
- 高塚：食品工業，**12**(6)44(1969)
- 池田：食品工業，**12**(6)52(1969)
- 二宮，松野：食品工業，**12**(6)17(1969)
- 住田：食品工業**12**(6)28(1969)
- 大石：New Food Industry **10**(12)1(1968)
- 住田，俱野：食品と科学**12** (増) 133(1970)
- 池田：東京化学会誌**30** 820(1908)

- 19) 小玉：東京化学会誌 **34** 951 (1913)
- 20) 中島，市川，鎌田，藤田：日農化， **35** 797 (1961)
- 21) Kirimura, J., Shimizu, A., Kimizuka A., Ninomiya, T. and Katsuya N. J.: Agric. Food Chem **17** 689 (1969)
- 22) Hac, L. R., Long, M. L. and Blish, M. J.: Food Technol. **3** 351(1949)
- 23) 国中：日農化 **34** 489(1960)
- 24) Kuninaka, A., Kibi, M. and Sakaguchi, K.: Food Technol. **18**(3) 29(1964)
- 25) 本庄，今井，古川，森山，今田，安松：農化講演会要旨集 P. 40(1963)
- 26) 佐藤，赤池，山下：Amino acids and Nucleic acid(Japan) (11)53 (1965)
- 27) 河村，足立，小原，池田：Amino acids and Nucleic acid (Japan) (10)168(1964)
- 28) 橋田，毛利，志賀，西川，寺本：醸酵工学**41** 420(1963)
- 29) 橋田，毛利，志賀，寺本：醸酵工学. **42** 434 (1964)
- 30) Shimazono, H.: Food Technol. **18** (3) 36 (1964)
- 31) 島菌：Amino acid and Nucleic acid(10) 179 (1964)
- 32) Shimazono, H. Food Manufacture Nov. 53 (1965)
- 33) Hornstein, I., Crowe, P. F. and Sulzbacher, W.L.:J. Agric. Food Chem. **8** 494(1960)
- 34) Batzer, O. F., Santoro, A. T., Tan, M. C., Landman, W. A. and Schweigert, B. S.:J. Agr. Food Chem. **10** 94 (1960)
- 35) Macy, R. L., Naumann, H. D. and Bailey, M.:E. J. Food Science **29** 142 (1964)
- 36) Wasserman, A. E. and Gray, N.: J. Food Sci., **30** 801 (1965)
- 37) Mabrouk, A. F., Jarboe, J. K. and O'connor, E. M. J. Agric. Food Chem. **17** 5 (1969)
- 38) Tonsbeek, H. T. et al: J. Agric. Food and Chem. **16** 1016 (1968)
- 39) Chang, S. S. et al Chemistry and Industry Nov. p.1639 (1968)
- 40) 住田：New Food Industry(Japan) **6** (1) 33 (1964)
- 41) 大熊，戸部，池本：日本特許公告(日本曹達) 昭47-22793
- 42) 荒井：食品開発**4**(8)16(1969)
- 43) Heath, H. B. Food Manufacture **47** (1) 21 (1972)
- 44) Rohan, T. A. Food Technol. **24** (11) 29 (1970)
- 45) Herz, W. J., Shallenberger, R. S. : Food Research **25** 491 (1960)
- 46) 藤巻：日本食品工業学会第14回大会シンポジウム講演集， P. 41(1967)
- 47) 藤巻：New Food Industry (Japan) **11**(4)31 (1969)
- 48) pippen, E. L. and Mecchi, E. P. : J. Food Science **34** 443 (1969)
- 49) Heyns, K. and Koch: H.:Z. Lebensmittel Unters. u. Forsch. **145** (2) 74 (1971)