

かつおだし及びその原材料等の抗酸化能発現に関する研究

根 來 宗 孝¹⁾, 香 西 彩 加²⁾, 澤 村 弘 美³⁾,榎 原 周 平¹⁾, 渡 邊 敏 明^{1, 2, 3)}, 前 川 隆 嗣²⁾¹⁾大阪青山大学健康科学部健康栄養学科*, ²⁾マエカワテイスト(株)前川TSH研究所**, ³⁾兵庫県立大学環境人間学部***)

(受付 2020年8月31日, 受理 2020年10月8日)

Studies on activity of bonito bouillon (Katsuo-Dashi) and their raw materials

Munetaka NEGORO¹⁾, Ayaka KOUZAI²⁾, Hiromi SAWAMURA³⁾,Shuhei EBARA¹⁾, Toshiaki WATANABE^{1, 2, 3)}, Takatsugu MAEKAWA²⁾¹⁾Department of Health and Nutrition Science, Osaka Aoyama University Faculty of Health Science²⁾Maekawa Taste, Safety and Health Laboratory³⁾Department of Food Science and Nutrition, School of Human Science and Environment, University of Hyogo

Summary

There are only a few reports on the antioxidative activity of bonito bouillon (Katsuo-Dashi soup stock), a traditional Japanese seasoning, and their raw materials. The Dashi packs (powder-type soup stock) and evaporated Dashi (liquid type soup stock) are popular and are often used in Japanese meals, in which raw materials comprising dried bonito (Katsuo-bushi), dried kelp (Kombu), and dried shiitake mushroom (*Lentinula edodes*) are mixed. However, how much each raw material contributes to the antioxidative activity of the final products is unknown. So, we evaluated the antioxidative activity by 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging capacity. In addition, dried bonito (Katsuo-bushi) are classified into the sub-groups of sun-dried bonito (Tempi-bushi), smoke-dried bonito (Ara-bushi) and smoke- and mold-dried bonito (Kare-bushi). There have been several reports of antioxidative effects of phenolic compounds absorbed by Katsuo-bushi during the smoking processes of fresh bonito (making Katsuo-bushi). Several phenolic compounds with methoxy or acetyl groups have been identified as aromatic components that increase during the production of Ara-bushi and Kare-bushi. Here, we also report the relationship between the chemical structure of hydroxy methoxy acetophenone and the expression of its antioxidative activity by the 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) method. These results indicate that Dashi Packs and evaporated Dashi including a lot of Katsuo-bushi have a high antioxidative activity, which may originate from phenolic compounds that increased in volume during the smoking process.

はじめに

日本の伝統的な調味料であるかつおだしをはじめその原料等が寄与する抗酸化能に関する報告は限られている。今回私たちはだしパックの粉末および液体だしを使用して、原料であるかつおの削り節やこんぶ、しいたけ等が混合した場合にそれぞれの原料がどの程度最終製品の抗酸化能に寄与するのか1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカル消去活性による検討を試みた。またかつおの削り節は、大別してかつお天日節、かつお荒節およびかつお枯節

があるが、製造過程において付着するフェノール系化合物に関して抗酸化作用の報告が複数なされている^{1, 2)}。これまでにかつお荒節やかつお枯節の製造過程で増加する香気成分にはメトキシ基やアセチル基を有するフェノール化合物が複数同定されている²⁾。今回ヒドロキシメトキシキアセトフェンの化学構造と抗酸化作用の発現についても1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) 法による検討を行ったので報告する。

*所在地：大阪府箕面市新稲2-11-1 (〒562-8580)

**所在地：兵庫県姫路市土山6-4-1 (〒670-0996)

***所在地：兵庫県姫路市新在家本町1-1-12 (〒670-0092)

Table 1 List of raw materials included in Dashi Packs (powder-type soup stock) and concentrated Dashi (liquid type soup stock)

だし原料	だしパック			液体だし				
				濃縮つゆ		濃縮白だし		
	A	B	C	D	E	F	G	H
かつお節	○	○	○	○	○	○		○
そうだかつお節 (かつお荒節)			○	○	○	○		○
こんぶ ¹	○	○	○	○ ²	○ ²	○ ³	○ ²	
いわし節 (まいわし)		○	○				○	○
うるめ節 (うるめいわし)		○	○	○	○	○		○
いわし煮干 (まいわし)		○	○		○	○	○	
いわし煮干 (かたくちいわし)			○	○	○			
しいたけ			○	○	○	○	○	
とびうお煮干			○				○	
さば節				○	○	○		
さば煮干				○	○	○		
干しえび			○			○		
むろあじ節			○					
まぐろ節			○					
みりん				○	○			
しょうゆ				○	○			
砂糖				○	○	○	○	
食塩				○	○	○	○	○

¹ Dounan (southern part of Hokkaido) product, ² Rishiri (Rishiri island) product, ³ Rishiri and China products

実験方法

材料

今回測定に使用したのはM社(姫路市)の製品であるだしパック3種類(A, B, C), 液体だし5種類, およびだしの原料であるかつおの削りぶし(以下, かつお天日節, かつお荒節, かつお枯節), しいたけ, こんぶ等である。だしパックには, すべての製品にかつお荒節が含まれているほか, こんぶ, いわし節, とびうお煮干しや干しえび等の原料も使用されている(Table 1)。

液体だしは, 2種類の濃縮つゆ(D, E)および3種類の濃縮白だし(F, G, H)を測定に供した。基本的な原料としては, かつお荒節, こんぶ, うるめ節, しいたけ, さば節, 砂糖, 食塩等が使用され, 濃縮つゆではみりんとしょうゆが製造過程で配合されている。

だしパックおよび液体だしの原料であるかつお節およびそうだかつお節は, かつお荒節(煮熟・焙乾)を使用している。だしパック原料のこんぶは道南こんぶ, 液体だし原料のこんぶは主に利尻こんぶ(一部中国産こんぶ)をそれぞれ使用している。いわし原料として, いわし節は, まいわしを煮熟・焙乾したもの, うるめ節は, うるめいわしを煮熟・焙乾したもの, いわし煮干は, かたくちいわしあるいはまいわしを煮熟・乾燥したもので構成されている。

だしの抽出

だしパックからのだしの抽出: それぞれの製品のパッケージに記載されている抽出方法でだし汁(抽出液)を得た。だしパックAは, 水300 mLにだしパック1個(8 g)

を入れ加熱して, 沸騰後5分間煮出した。だしパックBおよびCは, 水400 mLにだしパック1個(10 g)を入れ加熱して, 沸騰後5分間煮出した。

かつおの削り節からのだしの抽出: かつお荒(本)節およびかつお枯(本)節(うす削り)を粉碎し, だし原料(50 g)を水1 L(95 ~ 100°C)で10, 20, 40分間煮出し, 最後にだし袋で濾した。だし汁は, 10, 20, 40分毎に上澄みを約1 mL採取し, だしがらと共に冷凍保管した。なお, だしがらの一部は約3倍量の蒸留水で3回洗浄して絞った。3回洗浄後のだしがらは, 冷凍保管した。

抗酸化能の測定

だしパック3種類および液体だし(原液)5種類およびこれらの原料等について抗酸化能を測定した。だしパックについては0.1 gまたは0.2 g相当量の粉末各々に50%エタノール1 mLを加え室温・暗所下一晩攪拌した。液体試料には100%エタノールを等量添加し, いずれも遠心分離(4°C, 15,000 rpm, 10分)で上清を回収し, 抗酸化能測定試料とした。

抗酸化能の香気成分の代替化合物として, ヒドロキシメトキシキアセトフェン(東京化成(株))を使用し, 最終濃度が50%ジメチルスルホキシドとなるように調整し測定試料とした。1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)溶液を用いて, サンプルのラジカル消去活性の測定を既報に準じて行った³⁾。抗酸化能の評価にはTroloxを用いた。測定試料は既報に準じて96穴マイクロプレート法で測定し, その活性をトロロックス相当量(TE)として算出した。

Table 2 Comparison of the antioxidative activity of raw materials for Dashi

だし原料	抗酸化能 ¹ μmol/100 g
かつお節 (かつお荒節)	4.00
そうだかつお節	1.65
こんぶ (道南産)	3.79
こんぶ (道南産) (粉末)	9.50
利尻こんぶ	2.04
いわし節 (まいわし)	1.41
うるめ節 (うるめいわし)	1.61
いわし煮干 (まいわし)	0.75
いりこ (かたくちいわし)	0.69
しいたけ (乾しいたけ) (国産)	5.56
しいたけ粉 (国産)	4.00
むろあじ節	0.53
とびうお煮干 (あご煮干)	0.97
むろあじ節	1.24
まぐろ節	2.12

¹ TE: Trolox equivalent

結果と考察

Table 2 は、だしパックおよび液体だしに使用されているだし原料の抗酸化能を測定した結果である。大型魚であるかつおやまぐろの節において、抗酸化能は2 μmol TE/100 g 以上であったが、小型魚であるうるめおよびあじの節では、2 μmol TE/100 g 以下であった。またいわしやとびうお等の煮干しにおいてはいずれも1 μmol TE/100 g 以下であった。これらの差異は加工方法や魚肉のたんぱく質成分(クレアチニン⁴⁾など)含有量の違いによるものと推測された。

煮干しは、熱水で長時間煮てタンパク質を完全に熱凝固させたもので焙乾をしていない。一般に大型魚は、小型魚と比較して、切り身を乾燥させるために長時間燻煙に暴露させ焙乾させる必要がある。焙乾は、カシ、ナラ、クヌギ等の煙と熱で燻し、表面の水分を飛ばして寝かせる作業を6回~15回繰り返したものである。つまり燻煙の中に含まれている抗酸化化合物が焙乾の際に付着すると共に、燻すことによって菌の増殖も抑えることができ抗酸化能の向上に寄与すると考えられた。

植物性のだし原料であるこんぶ3種類およびしいたけ2種類は平均して約5 μmol TE/100 g と高い値を示した。採取地によるこんぶの抗酸化力の違いは、採取から加工される過程で生じている可能性が考えられた。こんぶやしいたけの抗酸化能を扱った藤原ら⁵⁾のおよび拓殖ら⁶⁾の報告においても同様な傾向が認められている。

Table 3 は、M社(姫路市)から市販されているだしパック3種類の抗酸化能を比較したものである。だしパックの原材料の割合から算出した抗酸化能とだしパックの抗酸化能は近い値を示し、大きな差異は認められなかった。しかしながら原材料の種類の違いによる差を認めた。特に、だしパックCでは、原料積算の抗酸化能およびだしがら

Table 3 Comparison of the antioxidative activity of Dashi packs on the market

製品 ¹	抗酸化能 ² μmol/pack		
	原料 ²	だしパック	だしがら ³
だしパック A (10 g)	15.4	8.7	n.d.
だしパック B (10 g)	16.1	24.6	n.d.
だしパック C (8 g)	31.7	26.0	8.6

¹ Products on the market

(): weight per Dashi pack

² TE: Trolox equivalent

³ Calculation based on the ratio of raw materials included in Dashi packs
n.d.: Not detected

Table 4 Comparison of the antioxidative activity of concentrated Dashi (liquid type soup stock)

製品	希釈倍率 ¹	抗酸化能 ² μmol/100 mL
濃縮つゆ D	4	0.90
濃縮つゆ E	9	0.77
濃縮だし F	21	0.37
濃縮だし G	20	0.66
濃縮だし H	21	1.00

¹ Dilution rate for general recipe

² TE: Trolox equivalent

の抗酸化能が高い値を示した。これはかつお節の配合割合が80.2%と高いこととの関連性が示唆された。また、だしパックを標準的な抽出方法で抽出した場合、だし(抽出液)に抗酸化能がみられると共に、1種類のだしがらのみならず抗酸化能が残存していた。これは抗酸化成分が水分のみでは抽出されなかったことを意味し、実際の調理過程で酒などが添加されるとほぼ完全に抗酸化成分が抽出されるのか今後検討する余地がある。

Table 4 は、液体だしの抗酸化能について、濃縮つゆと濃縮白だしで比較したものである。濃縮つゆにはしょうゆとみりんが含まれている。希釈率は、これらの製品を使用するときの一般的な値であり、液体だしの濃縮の程度を表している。濃縮つゆと濃縮白だしにおいては、濃縮の程度が2倍以上異なっていたが、抗酸化能との関連は認められなかった。むしろ製品の種類によって大きな差異を認めた。その一つの要因として、だし原料に含まれるかつお節の配合割合を比較すると、濃縮つゆD 51.2%、濃縮つゆE 50.7%、濃縮白だしH 40.6%と、他の製品に比べて高値を示した。これらの製品では、抗酸化能も高い値であった。

なお、濃縮白だしFおよびGのかつお節の配合割合はおおよそ10%以下であったが、こんぶの配合割合がそれぞれ26.1%および7.7%と高値であったため抗酸化能との関わりがあることが示唆された。

Table 5 は、かつおの削り節の加工工程の違いによる抗酸化能を比較したものである。かつお天日節は、いわゆる煮干しであり、煮熟した節を天日で乾燥したものであるが、最近では天日と併せて機械で乾燥している。かつお荒節は、

Table 5 Comparison of the antioxidative activity of dried bonito (Ktsuo-bushi) flakes

かつおの削り節	抗酸化能 ¹ μmol/100 g
かつお天日節 ²	1.37
かつお荒節 ³	2.02
かつお枯節 ⁴	2.23

¹ TE: Trolox equivalent

² Sun- (and/or machine-) dried bonito (Tempi-bushi)

³ Smoke-dried bonito (Ara-bushi)

⁴ Smoke- and mold-dried bonito (Kare-bushi)

燻煙で焙乾したもので、かつお枯節はさらにカビ付けをして節の水分を除いたものである。これらのかつおの削り節の抗酸化能は、かつお天日節に比べて、かつお荒節およびかつお枯節で高い値を示した。この要因には、かつお荒節に含まれる約 320 種類の香気成分の関与することが考えられている。またかつお荒節のみならず、かつお枯節にもフェノール類や不飽和高級アルコール等が同定されている。さらに同定された燻煙中のフェノール成分の中には抗酸化能を有するものも含まれている。これらの焙乾中の抗酸化力については、焙乾中期まで増加するが中期以降は変化がないことも報告されている²⁾。

本研究において、かつお荒節に比べて、かつお枯節では 11% 程度高い抗酸化能を示した。この値は、燻煙およびカビ付けによって、抗酸化化合物が付着あるいは生成されたことやカビ付けによる香気成分の変化によることが示唆されている^{2,13)}。あるいはかつお荒節の水分量は、約 20% 以下であるが、かつお枯節はカビ付けによって水分量がさらに約 15% 以下になる。この水分量の低下が抗酸化能の相対的な上昇に關与する可能性も否定できない。なお、山田ら^{4,14)}は、1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカル消去活性は抽出温度の上昇と共に高くなるが、かつお荒節の方がかつお枯節より常に高い値であることを示している。本研究結果との違いについては、製造工程の違いが一因と考えられる。本研究においては、だしがらを洗浄した 3 回目の洗浄水の Brix は、かつお荒節 0.03%、かつお枯節 0.02%、塩分は両方とも 0.00% と、だしがらにだしはほとんど残っていなかった。

鈴木・本杉の報告²⁾では、焙乾したかつお節の香気成分のケトン類として 2', 6'-Dihydroxy-4'-methoxyacetophenone が見出されている。Hydroxyacetophenone および Methoxyphenol のみの抗酸化能に関する報告はなされているものの、ベンゼン環にメトキシ基、アセチル基および水酸基が存在する Hydroxymethoxyacetophenone の異性体で抗酸化能に違いがあるのか、本研究において検証を行った。その結果、調査した異性体では、メトキシ基とアセチル基が *m*- 位に配されると抗酸化作用が強い傾向があるものの、メトキシ基とアセチル基が *p*- 位に配されたペオノールの抗酸化力は著減することが確認された (Table 6)。抗酸化力の発現における、メトキシ基とアセチル基の位置関係は、新規に抗酸化剤をデザインするには今後検

Table 6 Comparison of the antioxidative activity of phenolic compounds included in concentrated Dashi (liquid type soup stock)

化合物	抗酸化能 ¹ μmol/g
2'-Hydroxy-4'-methoxyacetophenone (ペオノール)	0.80
2'-Hydroxy-5'-methoxyacetophenone	58.7
4'-Hydroxy-3'-methoxyacetophenone (アボシニン)	31.3

¹ TE: Trolox equivalent

討する必要があると思われる。

近年、社会生活の複雑な変化は、われわれの精神的なストレスの増加を招いている。精神的ストレスは、喫煙や大気汚染などと共に生体内での活性酸素の発生と関連している。活性酸素の発生と消去のバランスが崩れ、過剰な状態になると生活習慣病の発症や老化の促進になることが知られている。日常生活において、活性酸素の発生を抑制することが、疾病予防や健康の維持・増進において重要である。このようなことから、栄養不足や偏った食生活を回避すると共に、活性酸素を除去する抗酸化能を有する成分やそれを含む食品を毎日の食事に取り入れることが疾病予防や老化防止に期待されている。

一般的に食品に含まれる抗酸化物質としては、ニンジンのβ-カロテン、いちごのビタミンC、赤ワインのアントシアニン、緑茶のカテキンが知られている。最近、抗酸化能を高める洋食献立、和食献立や中国料理献立が提案されている^{7,8,11,12)}。これらの献立の特徴としては、料理の嗜好性や栄養価を損なうことなく、抗酸化能の高い食材を組み合わせている。例えば、洋食においては、無添加パンに比べて、嗜好性にも優れた副材料であるクルミを添加することによって、高い抗酸化能が認められている⁴⁾。和食においては、副菜のきんぴらごぼうは、アク抜き処理なしのごぼうを用いることで高い抗酸化能が得られている⁸⁾。

本研究では、だしパックや液体だしに抗酸化能があることが明らかになった。特にだし原料であるかつお節 (かつお荒節)、こんぶ (道南)、しいたけ (乾しいたけ) には既に報告されているような抗酸化能が認められた。これらは和食の 3 大だしの原料であり、それぞれイノシン酸、グアニル酸、グルタミン酸が含まれている。例えば、かつおだしを用いて畜肉やまいわしを調理すると過酸化物質の生成が、10% 以上かつおだしで抑制されることが報告されている^{9,10)}。そこで、これらのだし原料を、だしパックや液体だしという形にすることによって、だしをお茶として飲む「ダシ茶」、塩分が少なくコクのある液体だしを「だししょうゆ」、濃縮つゆを「だしドレッシング」などとして活用することができ、その結果、日々の暮らしの中で生体内の抗酸化能を比較的容易に高めることが期待される。

利益相反

本論文発表に関連して、共著者全員に申告すべきCOI状態はない。

参考文献

- 1) 鈴木敏博, 本杉正義 (1991) かつお節エキスの抗酸化性. 日本食品工業会誌 38, 675-680.
- 2) 鈴木敏博, 本杉正義 (1996) かつお節香気成分ならびに付着フェノール類による抗酸化力の焙乾工程中の変化. 日本食品工業会誌 43, 29-35.
- 3) 沖智之 (2008) DPPH ラジカル消去活性評価法. 「食品機能性評価マニュアル集第Ⅱ集」(食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会編), 食品科学工学会, 71-78.
- 4) 山田潤, 松田秀喜 (2009) 鰹だしの抗酸化活性成分の同定. 日本醸造協会誌, 56, 866-873.
- 5) 藤原孝之, 栗田修, 苔庵泰志 (2008) 地域天然資源の有効成分データベース (第2報). 三重科学技術振興センター工業研究部研究報告, 138-145.
- 6) 柘植圭介, 岩元彬, 鶴田裕美, 山内良子 (2018) 藻類の産業利用に関する可能性研究 (第1報). 平成29年度 佐賀県工業技術センター研究報告書, 35-46.
- 7) 栗津原理恵, 石谷 (佐藤) 久美, 原田和樹, 遠藤伸之, 長尾慶子 (2012) 抗酸化能を高める洋食献立の食事設計法の提案. 日本調理科学会誌 45, 393-402.
- 8) 佐藤久美, 栗津原理恵, 原田和樹, 長尾慶子 (2011) 抗酸化能を高める和食献立の食事設計法の提案. 日本調理科学会誌 44, 323-330.
- 9) 梨本亜希, 稲森美奈子, 高木三姿郎, 松田秀喜 (2008) 調理における鰹だしの抗酸化効果. 日本調理科学会誌 41, 184-188.
- 10) 山田潤, 稲森美奈子, 梨本亜希, 松田秀喜 (2010) 調理における鰹だしの抗酸化効果 第二報: 畜肉の加熱調理及び鰯の冷蔵・冷凍保存について. 日本調理科学会誌 43, 106-112.
- 11) 長尾慶子, 久松裕子, 栗津原理恵, 遠藤伸之, 原田和樹 (2013) 抗酸化能を高める中国料理献立の食事設計法の提案. 日本調理科学会誌 46, 324-334.
- 12) 長尾慶子, 久松裕子, 栗津原理恵, 遠藤伸之, 原田和樹 (2013) 酸化ストレスに対応する一次予防のための食事設計法の提案: 中国料理献立についての検討——. 一般社団法人日本家政学会研究発表要旨集 65, 27.
- 13) 藤原佳史 (2016) かつお枯節製造中の香気成分の変化: ~乾燥方法の違いが香気成分に及ぼす影響~. 日本醸造協会誌 111, 516-520.
- 14) 山田潤, 五十嵐圭里, 松田秀喜 (2008) 荒節だしと枯節だしのラジカル消去活性に関する検証. 日本調理科学会誌, 41, 134-137.