

コンブの揮発性ヨウ素化合物の同定とその香調

高橋 英史, 隅谷 栄伸, 稲田有美子, 森 大蔵

Identification of Volatile Compounds of Kombu (*Laminaria* spp.) and Their Odor Description

Hidehito Takahashi, Hidenobu Sumitani
Yumiko Inada and Daizo Mori

Kombu (edible Japanese kelp) is a well-known dietary source of iodine and minerals. This is the first report to our knowledge on the identification of the volatile iodine compounds of kombu. The materials for this experiment were three kinds of dried kelp: 'Ma kombu' (*Laminaria japonica* Areschoug), 'Rishiri kombu' (*Laminaria ochotensis* Miyabe) and 'Mitsuishi kombu' (*Laminaria angustata* Kjellman). Each kombu was wild and harvested in Hokkaido in 1999, dried in the sun on the ground. Volatiles of kombu were collected using dynamic headspace sampling (DHS) method. In addition, volatiles were isolated by the method of simultaneous distillation and extraction under reduced pressure (SDE). Volatiles were identified by a capillary GC-MS. Four iodides (2-iodopropane, 1-iodopropane, 1-iodopentane and 1-iodooctane) were isolated from each sample by DHS. In DHS, the total number of identified volatile compounds of 'Ma kombu', 'Rishiri kombu' and 'Mitsuishi kombu' were 49, 47 and 41, respectively. The odor description of volatile compounds was investigated using GC equipped with a headspace sampler and a sniffing port. Only 1-iodooctane had the odor in the four kinds of iodides. The odor description of 1-iodooctane was 'like dried kombu with laver' by GC-sniffing. The odor description of some compounds of dried 'Ma kombu' were (*E*)-2-heptenal (almond-like), nonanal (like dried outer peel of *Citrus Unshiu*), (*E*)-2-octenal (like dried kombu with soy sauce), (*E*)-2-nonenal (like kombu with sour), (*E*)-2-decenal (like stock made from kombu), 1-octen-3-ol (like dried kombu), (*E*)-2-octen-1-ol (like mushroom with citrus), (*E*)-2-nonen-1-ol (like salt-sweet preserve made of kombu). On the other hand, both of 1-iodopropane and 2-iodopropane of all samples were not isolated by SDE. In the SDE extracts, the total number of identified volatile compounds of 'Ma kombu', 'Rishiri kombu' and 'Mitsuishi kombu' were 53, 53 and 48, respectively. The Log odor unit value was calculated from the concentration and the odor threshold value. The following volatile compounds showed the Log odor unit larger than 2 in the 'Ma kombu': 1-iodooctane, nonanal, (*E*)-2-nonenal, (*E,Z*)-2,6-nonadienal, 1-octen-3-ol, (*E*)-2-nonen-1-ol, (*E,Z*)-2,6-nonadien-1-ol, diacetyl and β -ionone. It is supposed that the aroma of 1-iodooctane is one of the most important components of kombu aroma.

Key words : kombu, Ma kombu (*Laminaria japonica* Areschoug), Rishiri kombu (*Laminaria ochotensis* Miyabe), Mitsuishi kombu (*Laminaria angustata* Kjellman), iodine, volatile compounds, GC-MS, GC-sniffing, odor description.

コンブが容器詰食品の香気に及ぼす影響について検討していたところ、コンブよりヨウ素化合物が揮発するのを確認した。若干の知見を得たので報告する。

コンブ中のヨウ素含量は24~28mg/kg¹⁾と報告されている。海水中のヨウ素含量は0.008mg/l²⁾のため、コンブによるヨウ素の濃縮係数は約3,000である。日本の成人は、都会の日常家庭食の場合、ヨウ素を0.36~1.02mg/日摂取しているが、その約80%はコンブとワカメ由来である³⁾。日本ではコンブはヨウ素のよき供給源であるが、世界でヨウ素欠乏の危険にさらされているのは8億人、甲状腺腫患者は2億人とされている⁴⁾。アメリカでのヨウ素の推奨所要量は0.15mg/日⁵⁾である。ヨウ素はコンブ内では iodotyrosine 等の低分子量の有機化合物として存在するとされるが、葉体中での生理機序は未だ不明な点が多い⁶⁾。

ヨウ素は海浜の香りの一成因とされる。それは、藻類に含まれる有機態のヨウ素化合物が、細菌等の働きにより酸素的分解を受けてヨウ素が遊離⁷⁾されたり、褐藻類が生時、気温の高い時、または降雨などにより海水塩分が薄まってくるような時、しばしばヨウ素を海水中に遊離するため⁸⁾と考えられている。しかし、海浜の大気から揮発性ヨウ素化合物を捕集した報告は見当たらない。

海藻の揮発性成分については、片山⁹⁾の乾燥アナアオサ、藤原⁷⁾の総説、杉沢⁸⁾の総説、Kajiwara ら¹⁰⁾の生コンブ、田村ら¹¹⁾のアナアオサ、その他^{12)~14)}の報告があるが、海藻からヨウ素が揮発しているとの報告は見られない。

香氣成分は、揮発性成分中のごく微量成分のため、どのようにして自然な姿の香氣を取り出すか、すなわち分析に供する香氣濃縮物の調製方法が重要な課題となる¹⁵⁾。コンブは、乾燥状態で室温にて長期間保存されても香氣を保持し、常時、香氣を揮発させている。コンブを乾燥状態で食することは通常なく、漬物等に添加、出汁、塩昆布等の加工食品として食するが、その場合は、水分の共存下でコンブの香氣は揮発される。本研究では、コンブの香氣の特徴をより知るために、2つの方法で揮発性成分を分離・濃縮した。

ダイナミックヘッドスペースサンプリング法 (DHS 法) は、試料を破壊することなく、試料と平衡関係にある気相にパージガスを吹き込み、試料中の揮発性成分の気化を促し、試料から漂う揮発性成分を捕集する分析方法で、低沸点成分、および他の手法では抽出されにくい成分の分析に有効である¹⁶⁾。乾燥コンブから立ち昇る香氣成分の特徴把握のために DHS 法を用いた。DHS 法は試料を構成する化合物の特定には向かない。一方、減圧連続蒸留抽出法 (減圧 SDE 法) は、減圧下で蒸留することにより低い温度で揮発性成分の抽出を行え、ほぼ閉鎖されたガラス容器内で一連の操作を行うので、外部からの異物の混入や揮発性成分の揮散を最小限に抑えられ、揮発性成分の濃縮が容易である¹⁶⁾。水分共存下におけるコンブの香氣成分の特徴把握のため、減圧 SDE 法を行った。それぞれの分離濃縮物は、キャピラリー GC-MS で同定・定量を行った。

さらに、乾燥コンブから立ち昇る香氣成分の香調を調べるため、におい嗅ぎ (GC-sniffing) を行った。減圧 SDE 法で同定された成分においては、オダーユニットの対数 (Log odor unit)¹⁷⁾を算出し、コンブの香氣に寄与している成分を推定した。

実験方法

1. 実験材料および試薬

日本沿岸に分布するコンブ科・コンブ属（13種類）のうち¹⁸⁾、食品素材としてよく使われる3種類のコンブ、すなわち、極く上品な甘味¹⁹⁾や風味²⁰⁾を持ち、出汁用のみならず塩昆布の材料²¹⁾にもなるマコンブ (*Laminaria japonica* Areschoug), 甘味はマコンブより薄い¹⁹⁾が塩味があり¹⁹⁾, 液は澄み癖のない¹⁸⁾特有のkokのある²⁰⁾出汁が出るので出汁昆布によく使うリシリコンブ (*Laminaria ochotensis* Miyabe), リシリコンブより甘味が薄く¹⁸⁾やや濁った出汁²⁰⁾がよく出るのが、煮上がりが早い¹⁸⁾ため煮昆布によく使われるミツイシコンブ (*Laminaria angustata* Kjellman) を試料に選んだ。マコンブは北海道南茅部郡の尾札産 (白口浜) の2等, リシリコンブはその中でも特に香りが良いとされる礼文島の香深産の3等, ミツイシコンブはえりも町の笛舞産の1等を用いた。いずれも平成11年産の天然物で収穫後約1年間倉庫保管されたものである。

和光純薬工業 (株) 製特級ジクロロメタンを抽出溶媒として用いた。住友精化 (株) 高純度ヘリウムガス (Zero-U) をダイナミックヘッドスペース成分の捕集およびGC-MS測定に用いた。水は超純水製造装置 ELGASTAT UHQ (Elga Ltd., Lane End, U.K.) によって処理したものをを用いた。

2. DHS 法による揮発性成分の捕集とGC-MSへの導入

試料をコンブ葉体から均一に採取するため、熊谷ら²²⁾の方法に従い鋭利なナイフで各部分を切り取った後、さらに幅3mm・長さ3cm程に細刻した。Tatsukaら²³⁾の方法にならい、細刻試料30gを内容積約1,000mlのヘッドスペース採取容器に入れ、40℃の恒温水浴中に30分間放置後、高純度ヘリウムを50ml/minで1.5時間流し、あらかじめ内部標準としてシクロヘキサノール (1mg/mlジクロロメタン溶液) を2μg添加した Tenax TA 管 (内径5mm, 長さ90mm, Tenax TA 0.5g充填) に揮発性成分を捕集した。捕集後水分除去のため Tenax TA 管に同じ流速でヘリウムを15分間流した。Tenax TA 管をGC-MSの注入口に装着した加熱導入装置に入れ、GC-MS流路に接続し、流路中の空気除去のため約30分間ヘリウムを流した後、GC-MSのスタートと同時に加熱炉の温度を1分間で200℃まで昇温して捕集成分をGC-MSに導入した。加熱導入装置は (株) 島津製作所製 FLS-3型を用いた。

3. 減圧 SDE 法による揮発性成分の抽出と濃縮

細刻試料20gを1,500mlの超純水と共に2口の2ℓ容丸底フラスコに入れ、Schultzら²⁴⁾の文献通りの寸法に製作した減圧連続蒸留抽出装置に取り付けた。2ℓ容丸底フラスコ的一方の口には温度計を取り付けた。抽出溶媒は100ml容のナス型フラスコに注入したジクロロメタン50mlを使用した。冷却管には-10℃の冷媒を循環させた。蒸留フラスコの温度が65℃となったときに減圧コックを閉じ、定圧状態で2時間蒸留抽出した。抽出溶液に内部標準としてシクロヘキサノール (1mg/1mlジクロロメタン溶液) を200μg添加後、無水硫酸ナトリウムを加え振とう、脱水した。グデルナダニッシュ濃縮装置を用い約500μlまで濃縮後、さらに、寒剤 (氷+食塩) 中で、窒素をシリンジ針から吹き込んで約100μlまで濃縮した。その3μlをGC-MSに注入した。

4. 揮発性成分の分離、同定および定量

揮発性成分の分離・同定は以下のシステムで行った。GC-MS: Hewlett Packard 6890シリーズ GC/MSD システム。カラム: DB-Wax (J&W Scientific), 長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.25μm, 溶融シリカキャピラリーカラム。キャリアーガス: ヘリウム, 線速度25cm/sec。スプ

リット比：20：1. 注入口温度：260℃. カラム温度：40℃, 5分間保持後, 3℃/minで200℃まで昇温. トランスファーライン温度：250℃. イオン化 EI：70eV. 走査：m/z10-300, 1秒間1.58回.

データ解析およびライブラリーサーチは Hewlett Packard Chemstation System により行った. 同定作業は, マスペクトルと Kováts の保持指標が標準物質と一致するかどうかで判断した.

定量は, DHS 法では, あらかじめ内部標準のシクロヘキサノールを Tenax TA 管に添加しておき, 高純度ヘリウムを50ml/minで1.5時間通気し, Tenax TA に吸着された量を感度補正なしで求め, サンプル重量で除して含有量とした. 減圧 SDE 法ではシクロヘキサノールを内部標準として, 感度補正なしで (補正係数 = 1), 各成分の含有量を求めた. 2成分同時溶出ピークはマスタクロマトグラフィーにより各成分の定量を行った.

5. 閾値の測定および Log Odor Unit の算出

減圧 SDE 法で同定された成分の中で, コンプの香気に寄与している成分を推定する方法として, Log Odor Unit を用いた. においの閾値は測定者によって若干差はあるがほぼ一定といわれている²⁵⁾ ので, 従来報告されているにおいの閾値を用いて Log Odor Unit を求めた. 1以上のものが食品の香りへの寄与率が高いとされる. 報告の見られない成分については, 田村ら¹¹⁾の方法に従い, においの閾値を測定した.

6. GC-sniffing

スタティックなヘッドスペース法において, 諸条件の最適化を行い, 香気が弱い食品中の香气成分を従来の溶媒抽出や濃縮法に近いレベルで測定可能となるよう高感度化が達成された²⁶⁾ Agilent 社製ヘッドスペースサンプラーと GC を組み合わせ, さらに, におい嗅ぎアダプタを取り付けた装置を用い GC-sniffing を行った. 20mlのヘッドスペースサンプラー用の試料瓶に, 岩谷産業 (株) IFM-300DG ミルサーで粉碎したコンプを5g充填して, セプタムとキャップをはめクリンパで固定後, ヘッドスペースサンプラーに装着した. 装置は次のように設定した. ヘッドスペースサンプラー：Agilent 7694, オープン温度：80℃, ループ温度：180℃, トランスファーライン温度：200℃, 温度平衡時間：15分. GC：Agilent 6890. 検出器：水素炎イオン化検出器. カラム：DB-Wax (J&W Scientific), 長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.25μm, 溶融シリカキャピラリーカラム. キャリアーガス：ヘリウム, 流速1.0ml/min. 注入口温度：200℃ (パルスドスプリットレス). カラム温度：40℃, 5分間保持後, 3℃/minで200℃まで昇温. キャピラリーカラムの出口をオープン内で2股に分岐し, 一方は水素炎イオン化検出器に, もう一方はジーエルサイエンス (株) 製におい嗅ぎアダプター-ODO-1 (エアフローコントローラー付) に接続し, 揮発性成分の検出およびにおい嗅ぎが同時に行えるようにした.

実験結果および考察

1. DHS 法によるコンプの揮発性成分

DHS 法で捕集した揮発性成分の同定結果を Table 1に示した. 3種類のコンプいずれからも4種類のヨウ素化合物が捕集された. すなわち, 2-iodopropane, 1-iodopropane, 1-iodopentane, 1-iodooctane が試料とした乾燥コンプから揮発していることを確認した.

マコンプでは, 4種類のヨウ素化合物, 12種類のアルデヒド, 13種類のアルコール, 7種類の

Table 1 Volatile compounds collected from dried Ma kombu (*Laminaria japonica* Areschoug), dried Rishiri kombu (*Laminaria ochotensis* Miyabe) and dried Mitsuishi kombu (*Laminaria angustata* Kjellman) by DHS

Peak No.	Compounds	KI ^a (DB-Wax)	Concentration, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1b}$		
			Ma kombu	Rishiri kombu	Mitsuishi kombu
Iodides					
2	2-Iodopropane	900	15.2	8.8	1.3
4	1-Iodopropane	961	6.8	8.0	1.4
7	1-Iodopentane	1160	1.5	0.6	1.8
24	1-Iodooctane	1485	4.0	1.4	1.1
			27.5	18.8	5.6
Aldehydes					
1	2-Methylpropanal	810	Tr	3.9	5.3
3	3-Methylbutanal	918	13.2	9.6	19.4
5	Hexanal	1083	12.8	17.8	5.4
9	Heptanal	1187	3.1	2.0	—
16	(<i>E</i>)-2-Heptenal	1327	21.8	60.5	3.6
19	Nonanal	1398	18.3	25.4	4.6
21	(<i>E</i>)-2-Octenal	1434	4.2	6.1	3.7
28	Benzaldehyde	1530	18.4	18.0	15.0
29	(<i>E</i>)-2-Nonenal	1543	11.1	9.8	—
33	(<i>E</i> , <i>Z</i>)-2, 6-Nonadienal	1594	4.1	1.1	—
36	β -Cyclocitral	1634	5.4	5.9	5.8
38	(<i>E</i>)-2-Decenal	1650	1.4	5.2	—
			113.8	165.3	62.8
Alcohols					
6	Butanol	1148	1.7	1.2	2.2
8	1-Penten-3-ol	1163	9.2	7.6	6.7
12	Pentanol	1255	2.5	3.4	0.8
18	Hexanol	1357	3.7	1.6	—
20	2-Butoxyethanol	1408	5.7	9.5	40.2
23	1-Octen-3-ol	1455	281.0	149.4	39.1
25	2-Ethyl-1-hexanol	1495	2.9	3.6	4.2
31	Octanol	1564	3.8	14.8	0.9
35	(<i>E</i>)-2-Octenol	1620	24.6	7.6	4.2
40	Nonanol	1667	15.3	—	—
44	(<i>E</i>)-2-Nonen-1-ol	1722	179.3	1.4	—
46	(<i>E</i> , <i>Z</i>)-2, 6-Nonadien-1-ol	1776	8.0	—	—
49	Benzyl alcohol	1888	2.8	1.0	1.7
			540.5	201.1	100.0
Acids					
22	Acetic acid	1445	534.2	334.6	402.6
30	Propanoic acid	1545	18.9	17.1	18.8
32	Isobutyric acid	1577	3.2	14.2	8.7

Table 1 continued

Peak No.	Compounds	KI ^a (DB-Wax)	Concentration, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1b}$		
			Ma kombu	Rishiri kombu	Mitsuishi kombu
41	Isovaleric acid	1674	6.4	50.6	23.3
42	2-Methylbutyric acid	1675	2.9	10.2	6.6
45	Pentanoic acid	1750	2.5	1.0	1.6
47	Hexanoic acid	1853	7.7	6.8	6.2
			575.8	434.5	467.8
Ketones					
13	3-Octanone	1258	32.9	8.3	7.1
14	Acetoin	1289	6.3	7.0	4.2
15	Acetol	1303	39.8	36.8	26.2
17	2-Methyl-2-hepten-6-one	1340	6.1	2.6	4.3
39	Acetophenone	1662	6.6	3.8	11.6
48	(<i>E</i>)-Geranyl acetone	1863	2.7	0.8	2.0
50	β -Ionone	1954	6.4	5.8	7.2
			100.8	65.1	62.6
Lactones					
37	γ -Butyrolactone	1640	11.7	5.0	4.2
52	γ -Nonalactone	2044	8.8	Tr	1.5
			20.5	5.0	5.7
Hydrocarbons					
10	Limonene	1200	0.7	0.5	0.4
26	Pentadecane	1502	155.3	82.6	80.1
			156.0	83.1	80.5
Miscellaneous					
11	2-Pentylfuran	1234	6.2	4.0	12.8
51	Phenol	2015	2.7	2.8	3.5
			8.9	6.8	16.3
Unknowns					
27	UK	1511	3.6	1.0	—
34	UK	1614	18.5	8.2	4.8
43	UK	1692	17.1	1.8	1.1
			39.2	11.0	5.9
Total			1583.0	990.7	807.2

^aExperimental Kováts indices. ^bConcentrations were calculated from absorbed weight of each compound on Tenax TA (He 50 ml/min, 1.5 h) and sample weight (30 g). Tr trace. — Not detected.

酸, 7種類のケトン, その他6成分の合計49成分が同定できた。リシリコンブでは合計47成分が, ミツイシコンブでは合計41成分が同定できた。いずれのコンブも acetic acid 濃度が最も高かった。マコンブでは acetic acid に次いで 1-octen-3-ol, (*E*)-2-nonen-1-ol の濃度が高かった。

DHS 法でのみ捕集でき, 減圧 SDE 法で捕集できなかった成分は, 2-iodopropane, 1-iodopropane を含む延べ17成分だった。DHS 法は試料から漂う揮発性成分を対象とし, 減圧 SDE 法は試料全体からの水蒸気蒸留による揮発性成分を対象とするため, 同一成分であっても捕集される濃度は, 2つの方法で異なった。

2. 減圧 SDE 法によるコンブの揮発性成分

減圧 SDE 法で抽出した揮発性成分の同定結果および Log odor unit を Table 2 に示した。Log odor unit は, 感覚の強度と濃度は直線の関係にあるとの前提に立っており, あくまでも目安にすぎない²⁷⁾ が, 本報ではこれにてコンブの香気に寄与している成分の推定を行った。

減圧 SDE 法では, 1-iodopentane と 1-iodooctane の2つのヨウ素化合物を同定した。2-iodopropane と 1-iodopropane は確認されなかった。減圧 SDE 法で 1-iodopentane と 1-iodooctane が同定されたことから, 水分共存下においても, 3種類のコンブいずれからもヨウ素化合物が揮発することが明らかとなった。

マコンブでは, 2種類のヨウ素化合物, 15種類のアルデヒド, 18種類のアルコール, 2種類の酸, 7種類のケトン, その他9成分の合計53成分が同定できた。マコンブで, Log odor unit が1以上のものは, ヨウ素化合物では 1-iodooctane (2.2) の1成分, アルデヒド類では hexanal (1.8), heptanal (1.2), (*E*)-2-heptenal (1.3), nonanal (2.1), (*E*)-2-octenal (1.9), (*E*)-2-nonenal (3.4), (*E, Z*)-2,6-nonadienal (3.1), β -cyclocitral (1.3), (*E*)-2-decenal (1.7), (*E, E*)-2,4-decadienal (1.3) の10成分, アルコール類では 1-octen-3-ol (3.6), (*E*)-2-octen-1-ol (1.5), (*E*)-2-nonen-1-ol (2.3), (*E, Z*)-2,6-nonadien-1-ol (2.4) の4成分, ケトン類では diacetyl (8.1), β -ionone (4.6) の2成分, テルペン系炭化水素では limonene (1.5) の1成分の合計18成分であった。

リシリコンブでも 1-iodopentane と 1-iodooctane の2種類のヨウ素化合物を同定した。それ以外の揮発性成分は51成分が同定できた。Log odor unit が1以上のものは, 1-iodooctane (2.0), hexanal (2.2), heptanal (1.3), (*E*)-2-heptenal (1.7), nonanal (2.3), (*E*)-2-octenal (2.2), (*E*)-2-nonenal (2.4), (*E, Z*)-2,6-nonadienal (2.5), β -cyclocitral (1.4), (*E*)-2-decenal (2.2), (*E, E*)-2,4-nonadienal (3.0), (*E, E*)-2,4-decadienal (1.6), 1-octen-3-ol (3.2), (*E*)-2-octen-1-ol (1.1), diacetyl (6.9), β -ionone (4.7), limonene (1.1) の17成分だった。

ミツイシコンブでも 1-iodopentane と 1-iodooctane の2種類のヨウ素化合物を同定した。それ以外の揮発性成分は46成分が同定できた。Log odor unit が1以上のものは, hexanal (1.7), (*E*)-2-heptenal (1.2), nonanal (1.4), (*E*)-2-octenal (1.5), (*E*)-2-nonenal (1.9), β -cyclocitral (1.4), (*E*)-2-decenal (1.1), (*E, E*)-2,4-decadienal (1.2), 1-octen-3-ol (2.7), diacetyl (6.9), β -ionone (5.0), limonene (1.3) の合計12成分であった。

マコンブとリシリコンブでは 1-iodooctane の Log odor unit が2以上であることから, コンブの香気に対して 1-iodooctane は寄与しているものと推察される。

マコンブとリシリコンブの香りの違いを Log odor unit で比較すると, (*E*)-2-nonenal と (*E, Z*)-2,6-nonadienal ではマコンブの方がリシリコンブより約1大きかった。(*E*)-2-decenal ではリシリコンブの方が約0.5大きかった。(*E, E*)-2,4-nonadienal は, リシリコンブで3.0だったがマコンブでは確認されなかった。これらは, リシリコンブがマコンブに比べ特有のkokuのある出

Table 2 Volatile compounds extracted from dried Ma kombu (*Laminaria japonica* Areschoug), dried Rishiri kombu (*Laminaria ochotensis* Miyabe), and dried Mitsuishi kombu (*Laminaria angustata* Kjellman) by SDE

Peak No.	Compounds	KI ^a (DB-Wax)	Odor threshold (ppb in water)	Ma kombu		Rishiri kombu		Mitsuishi kombu	
				Extract Conc. ^b ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Log odor unit ^c	Extract Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Log odor unit	Extract Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Log odor unit
Iodides									
10	1-Iodopentane	1 160	1 000	58.7	-1.2	36.3	-1.4	95.6	-1.0
30	1-Iodoctane	1 485	0.2	35.4	2.2	19.4	2.0	Tr	
				94.1		55.7		95.6	
Aldehydes									
2	Pentanal	977		94.3		110.1		48.2	
6	Crotonaldehyde	1 038		43.0		148.5		35.2	
7	Hexanal	1 082	4.5 ^d	305.2	1.8	712.5	2.2	217.9	1.7
13	Heptanal	1 185	3 ^e	48.6	1.2	66.5	1.3	6.9	0.4
15	(E)-2-Hexenal	1 219	17 ^f	20.0	0.1	43.4	0.4	31.4	0.3
22	(E)-2-Heptenal	1 328	13 ^f	272.9	1.3	633.4	1.7	214.6	1.2
25	Nonanal	1 399	1 ^f	112.4	2.1	211.5	2.3	22.5	1.4
26	(E)-2-Octenal	1 436	3 ^f	248.2	1.9	435.7	2.2	104.8	1.5
29	(E, E)-2, 4-Heptadienal	1 471	780 ^g	19.3	-1.6	174.1	-0.7	25.5	-1.5
35	Benzaldehyde	1 529	350 ^d	82.9	-0.6	79.7	-0.6	50.5	-0.8
36	(E)-2-Nonenal	1 542	1.3 ^g	3 292.8	3.4	292.8	2.4	93.1	1.9
38	(E, Z)-2, 6-Nonadienal	1 592	0.1 ^g	123.9	3.1	34.5	2.5	Tr	
43	β -Cyclocitral	1 634	5 ^f	109.3	1.3	121.9	1.4	123.6	1.4
44	(E)-2-Decenal	1 650	17 ^g	937.5	1.7	2 694.7	2.2	198.7	1.1
47	(E, E)-2,4-Nonadienal	1 708	0.1	—		102.6	3.0	—	
52	(E, E)-2,4-Decadienal	1 820	10 ^g	204.2	1.3	437.6	1.6	146.0	1.2
				5 914.5		6 299.5		1 318.9	
Alcohols									
3	<i>tert</i> -Amyl alcohol	1 017		43.0		72.5		188.4	
9	Butanol	1 148	500 ^e	Tr		Tr		Tr	
11	1-Penten-3-ol	1 162	400 ^e	57.9	-0.8	77.0	-0.7	86.0	-0.7
12	3-Penten-2-ol	1 181		154.5		82.7		210.2	
17	Pentanol	1 255	4 000 ^e	33.1	-2.1	77.0	-1.7	17.4	-2.4
23	Hexanol	1 355	2 500 ^e	58.0	-1.6	32.2	-1.9	—	
28	1-Octen-3-ol	1 454	1 ^e	3 928.3	3.6	1 552.6	3.2	545.2	2.7
32	2-Ethyl-1-hexanol	1 495	300	39.8	-0.9	44.5	-0.8	43.8	-0.8
37	Octanol	1 563	110 ^e	73.6	-0.2	307.0	0.4	37.4	-0.5
41	(E)-2-Octen-1-ol	1 619	20	620.4	1.5	230.8	1.1	116.6	0.8
45	Nonanol	1 666	34 ^h	240.7	0.8	—		—	
48	(E)-2-Nonen-1-ol	1 722	30	5 652.9	2.3	34.9	0.1	—	
49	(E, Z)-2, 6-Nonadien-1-ol	1 774	1	239.7	2.4	—		—	
61	Dodecanol	1 973		292.3		245.2		165.8	
63	Tridecanol	2 077		243.0		134.5		105.2	
65	Tetradecanol	2 178		173.2		104.8		104.2	
66	Hexadecanol	2 383		207.2		102.2		167.6	
67	Octadecanol	2 590		152.8		49.9		89.8	
				12 210.4		3 147.8		1 877.6	
Acids									
54	Hexanoic acid	1 853	3 000 ^e	135.6	-1.3	111.5	-1.4	82.1	-1.6
64	Nonanoic acid	2 175		133.3		124.1		150.9	
				268.9		235.6		233.0	

Table 2 continued

Peak No.	Compounds	KI ^a (DB-Wax)	Odor threshold (ppb in water)	Ma kombu		Rishiri kombu		Mitsuishi kombu	
				Extract Conc. ^b ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Log odor unit ^c	Extract Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Log odor unit	Extract Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Log odor unit
Ether									
42	Diethylene glycol monoethyl ether	1 629		883.4		815.5		679.1	
				883.4		815.5		679.1	
Ketones									
1	Diacetyl	975	0.00002 ^f	254.8	8.1	168.7	6.9	159.3	6.9
8	2,3-Hexanedione	1 128		54.7		123.8		80.2	
18	3-Octanone	1 258	70	439.7	0.8	44.2	-0.2	37.2	-0.3
19	Acetoin	1 289	800 ^f	105.6	-0.9	322.6	-0.4	152.1	-0.7
20	Acetol	1 305	10 000	380.2	-1.4	307.8	-1.5	167.9	-1.8
55	(<i>E</i>)-Geranylacetone	1 862	60 ^e	66.1	0.0	37.3	-0.2	52.4	-0.1
58	β -Ionone	1 952	0.007 ^e	254.6	4.6	390.2	4.7	664.3	5.0
				1 555.7		1 394.6		1 313.4	
Lactone									
62	γ -Nonalactone	2 042		272.5		29.6		25.3	
				272.5		29.6		25.3	
Hydrocarbons									
14	Limonene	1 199	10 ^f	289.6	1.5	121.5	1.1	206.0	1.3
33	Pentadecane	1 500		673.9		352.9		340.0	
				963.5		474.4		546.0	
Miscellaneous									
4	Trichloromethane	1 018		327.9		306.1		319.2	
5	1-Chloro-3-methyl-2-butene	1 036		—		33.7		—	
16	2-Pentylfuran	1 232		86.2		44.8		89.8	
24	2,4,6-Trimethyl pyridine	1 381		—		20.9		—	
27	Tribromomethane	1 447		101.6		—		—	
51	N, N-Dibutylformamide	1 789		259.9		178.0		146.0	
59	Quinoline	1 956		127.9		223.2		85.2	
				903.5		806.7		640.2	
Unknowns									
21	UK	1 314		21.3		21.2		67.2	
31	UK	1 491		186.2		138.5		—	
34	UK	1 515		67.6		94.8		76.1	
39	UK	1 611		232.5		379.9		275.2	
40	UK	1 615		319.0		104.6		29.1	
46	UK	1 692		421.4		45.5		44.9	
50	UK	1 780		177.1		215.5		188.6	
53	UK	1 841		224.2		39.9		88.9	
56	UK	1 874		639.4		497.6		396.1	
57	UK	1 893		532.2		379.4		318.4	
60	UK	1 962		464.6		423.3		268.5	
				3 285.5		2 340.2		1 753.0	
Total				26 352.0		15 599.6		8 482.1	

^a Experimental Kováts indices. ^b Concentrations were calculated from total ion intensity by internal standard method (IS=cyclohexanol) without response correction. ^c Log of concentration divided by odor threshold in water solution. ^d BUTTERY *et al.* (1969).²⁸⁾ ^e BUTTERY *et al.* (1988).²⁹⁾ ^f BUTTERY *et al.* (1990).²⁴⁾ ^g TAMURA *et al.* (1995).¹²⁾ ^h NAGY *et al.* (1990).³⁰⁾ ⁱ PAULASTLO *et al.* (1972).³¹⁾ ^j BUTTERY *et al.* (1972).³²⁾ Tr trace. — Not detected.

汁を出すということに関係あるかもしれない。マコンブでは2.3の (*E*)-2-nonen-1-ol はリシリコンブでは0.1で、同じく2.4の (*E, Z*)-2,6-nonadien-1-ol はリシリコンブでは確認されなかった。

3. GC-sniffing による乾燥コンブの香気に寄与している成分の香調

乾燥コンブを試料として GC-sniffing を実施した。その結果は Table 3 に示した。香調が確認された成分は、マコンブ16成分、リシリコンブ14成分、ミツイシコンブ9成分であった。

1-iodooctane は、マコンブ、リシリコンブ、ミツイシコンブのいずれのコンブにおいても、乾燥コンブと海苔をあわせたような香調であった。

(*E*)-2-octenal は乾燥コンブと醤油をあわせたような香調で、(*E*)-2-nonenal は酸味を帯びたコンブ様の香調で、(*E*)-2-decenal はコンブ出汁のような香調であった。1-octen-3-ol は乾燥コンブ様の香調であった。(*E*)-2-nonen-1-ol はコンブの佃煮様の香調であった。

花びら様の香調の nonanol とキュウリ様の香調の (*E, Z*)-2,6-nonadien-1-ol はマコンブのみで確認された。マコンブやリシリコンブと異なり、ミツイシコンブでは、酸味を帯びたコンブの香調の (*E*)-2-nonenal、小麦粉様の香調の (*E, Z*)-2,6-nonadienal、コンブの佃煮様香調の (*E*)-2-nonen-1-ol が確認されなかった。

実験結果より、1-iodooctane はコンブの香気に対する寄与成分の一つと推察される。

Table 3 Potent aroma compounds and the odor description from GC-sniffing of dried kombu

Peak No. ^a	Compounds	Odor description
	Iodide	
24	1-Iodooctane	Dried kombu with laver
	Aldehydes	
16	(<i>E</i>)-2-Heptenal	Almond, Sweet
19	Nonanal	Dried outer peel of <i>Citrus Unshiu</i>
21	(<i>E</i>)-2-Octenal	Dried kombu with soy sauce
29	(<i>E</i>)-2-Nonenal	Kombu with sour
33	(<i>E, Z</i>)-2,6-Nonadienal	Powdered flour
36	β -Cyclocitral	Hey
38	(<i>E</i>)-2-Decenal	Stock made from kombu, Rice cracker
	Alcohols	
23	1-Octen-3-ol	Dried kombu
31	Octanol	Orange-like
35	(<i>E</i>)-2-Octen-1-ol	Mushroom with citrus
40	Nonanol	Petal-like
44	(<i>E</i>)-2-Nonen-1-ol	Salt-sweet preserve made of kombu
46	(<i>E, Z</i>)-2,6-Nonadien-1-ol	<i>Cucumis sativus</i> , Seaweed
	Acid	
22	Acetic acid	Sour, Vinegar
	Ketone	
50	β -Ionone	Sweet

^aThe peak numbers correspond to the numbers in Table 1.

コンブを提供して下さった段野昆布（株）殿に感謝申し上げます。

要 約

コンブは、ヨウ素のよき供給源であるが、その揮発性ヨウ素化合物を同定した報告は見られない。北海道産天然コンブの天日乾燥品であるマコンブ (*Laminaria japonica* Areschoug), リシリコンブ (*Laminaria ochotensis* Miyabe), ミツイシコンブ (*Laminaria angustata* Kjellman) を試料とし、それらから漂う揮発性成分はダイナミックヘッドスペースサンプリング法 (DHS 法) で、水分共存下で揮発する成分は減圧連続蒸留抽出法 (減圧 SDE 法) で捕集し、キャピラリー GC-MS で同定した。

DHS 法で、3種類のコンブいずれからも 1-iodopropane, 2-iodopropane, 1-iodopentane, 1-iodooctane が揮発していることを確認した。減圧 SDE 法では、3種類のコンブいずれからも 1-iodopentane と 1-iodooctane が揮発していることを確認した。乾燥コンブあるいは出汁のような水分共存下のコンブからもヨウ素化合物が揮発していることが明らかとなった。

乾燥コンブにおける GC-sniffing の結果、1-iodooctane のみ香調が確認された。3種類のコンブいずれにおいても 1-iodooctane は“乾燥コンブと海苔をあわせたような香調”であった。乾燥マコンブの GC-sniffing にて、nonanol は花びら様、(E)-2-octenal は乾燥コンブと醤油をあわせたような、(E)-2-nonenal は酸味を帯びたコンブ様、(E)-2-decenal はコンブ出汁様、1-octen-3-ol は乾燥コンブ様、(E)-2-nonen-1-ol はコンブの佃煮様、(E, Z)-2,6-nonadien-1-ol はキュウリ様の香調であった。

減圧 SDE 法で同定された、マコンブの揮発性成分のうち、オダーユニットの対数が2以上のものは、1-iodooctane, nonanal, (E)-2-nonenal, (E, Z)-2,6-nonadienal, 1-octen-3-ol, (E)-2-nonen-1-ol, (E, Z)-2,6-nonadien-1-ol, diacetyl, β -ionone であった。

1-iodooctane はコンブの香気に対する寄与成分の一つと推察される。

文 献

- 1) 山田信夫：海藻利用の科学 (成山堂), p.163 (2000).
- 2) 大石圭一：海藻の科学 (朝倉書店), p.168 (1993).
- 3) 和田昭允・池原森男・矢野俊正編：食とミネラル (学会センター関西), p.34 (2001).
- 4) 吉中禮二：魚・貝・海藻の栄養機能 (恒星社厚生閣), p.140 (1993).
- 5) 山田信夫：海藻利用の科学 (成山堂), p.155 (2000).
- 6) 日本水産学会編：海藻の生化学と利用 (恒星社厚生閣), p.28 (1983).
- 7) 藤原輝子：香料, No.92, 35 (1969).
- 8) 杉沢博：フレグランスジャーナル, 16, 25 (1988).
- 9) 片山輝久：日水誌, 21, 703 (1961).
- 10) Kajiwara, T., Hatanaka, A., Kawai, T., Masakazu, I. and Tsuneya, T.: *J. Food Sci.*, 53, 960 (1988).
- 11) 田村啓敏・中本英喜・楊 栄華・杉沢 博：食科工, 42, 887 (1995).
- 12) 新崎盛敏・新崎輝子：海藻の話 (東海大学出版), p.103 (1978).
- 13) 西澤一俊・村杉幸子：海藻の本 (研成社), p.100 (1988).
- 14) 梶原忠彦：香料, No.196, 61 (1997).
- 15) 川上美智子：茶の香り研究ノート (光生館), p.7 (2000).
- 16) 菅原龍幸・前川昭男編：新食品分析ハンドブック (建帛社), p.300 (2000).

- 17) Buttery, R., Teranishi, R., Ling, L.C. and Turnbaugh, J.G. : *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 336 (1990).
- 18) 川島昭二：日本産コンブ類図鑑（北日本海洋センター），p.19（1989）.
- 19) 中川一雄：昆布の生産から消費まで（北海水産新聞社），p.84（1953）.
- 20) 奥田弘枝：日本調理科学会誌，**28**，50（1995）.
- 21) 遠藤章弘：昆布売りでござる（こんぶぶんこ），p.33（1999）.
- 22) 熊谷昌士・福島雄二：日水誌，**47**，251（1981）.
- 23) Tatsuka, K. Suekane, S., Sakai, Y. and Sumitani, H. : *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 2176 (1990).
- 24) Schultz, T.H., Flath, R.A., Mon, T.R., Eggling, S.B. and Teranishi, R. : *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 446 (1977).
- 25) Ahmed, E.M., Dennison, R.A., Dougherty, R.H. and Shaw, P.E. : *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 188 (1978).
- 26) 佐久井徳弘・貝瀬光男・代島茂樹：BUNSEKIKAGAKU, **45**, 551 (1996).
- 27) 小林彰夫：食科工，**44**，169（1997）.
- 28) Buttery, R.G., Seifert, R.M., Guadagni, D.G. and Ling, L.C. : *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 1322 (1969).
- 29) Buttery, R.G., Turnbaugh, J.G. and Ling, L.C. : *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1006 (1988).
- 30) Nagy, S. and Shaw, P.E. : *Food Flavours Part C. The Flavour of Fruits*, ed. by Morton, I.D. and Macleod, A.J. (Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York), p.20 (1990).
- 31) Paula, S., Lalli, N. and Heikki, S. : *J. Food Sci.*, **37**, 394 (1972).
- 32) Buttery, R.G., Seifert, R.M., Guadagni, D.G. and Ling, L.C. : *J. Agric. Food Chem.* **19**, 524 (1971).