

県産醤油の香気成分の調査

Investigation of aroma components of soy sauce produced in Fukushima prefecture

会津若松技術支援センター 醸造・食品科 菊地伸広 松本大志 齋藤啓太 渋川幸恵

県産醤油の香気成分の特徴を把握し、品質改善や特徴付けによる差別化に向けた基礎的知見を得ることを目的に、香気成分を中心とした品質の調査を行った。色調は、審査や官能評価のような短時間のうちに変化していることが確認できた。また、カラメルのような甘い香ばしい香りに寄与する HEMF や HDMF を測定し、製品への影響を確認した。におい嗅ぎ-GC/MS により生揚の特徴香や火入れによる火香や焦げ臭に影響を与える香気成分を推定した結果、香りの強度や特徴香はそれぞれ異なり、県産醤油に個性を与えていることが分かった。

Key words: 醤油、HEMF、香気成分

1. 緒言

福島県では、醤油の製造技術研鑽を目的として、福島県醤油醸造協同組合が発起人となり、福島県味噌醤油工業協同組合の協力の下、平成23年から評価会を定期的実施している。この評価会は県内醤油製造業者が集まり、持ち寄った醤油をきき味(色・香・味を評価)し、製造者間で意見交換・情報共有を図るもので、令和5年度の第50回全国醤油品評会で10点が優秀賞以上に入賞するなど着実に成果が表れている。

この評価会はきき味が中心であり、分析機器を必要とする客観的な評価は限定的であり、香気成分の分析などの要望があった。ハイテクプラザにおいては、これまでの研究で一定の知見¹⁾を得られたものの、県産醤油の香りに関する情報は少ない。

そこで、県産醤油の香気成分の特徴を把握し、品質改善や特徴付けによる差別化に向けた基礎的知見を得ることを目的に、香気成分を中心とした品質の調査を行った。

2. 実験

2. 1. 供試試料

供試試料は県内で製造数量の最も多い濃口を対象とし、県内醤油製造業者13社から33点(再仕込み2点含む)の試料を供試した。製造方法及び製品 JAS 認証の有無は区別しなかった。試料の内訳を表1に示す。原料は11点が丸大豆を使用していた。

表1 供試試料の内訳

	製造方法	浜通り	中通り	会津	計
生揚	本醸造	0	5	2	7
	製品	1	5	10	16
	混合	0	5	5	10

2. 2. 一般成分分析

醤油試験法²⁾により、食塩分、無塩可溶性固形分、

アルコール分を測定した。また、測色色差計(ZE-7700、日本電色工業(株))で色調を測定した。

また、製品4点をビーカーに分注し、遮光や密栓をせずに、室温 20±0.5[°C]の環境に放置し、色調の経時変化を測定した。

2. 3. 香気成分

醤油の甘く香ばしい香りの成分である 4-Hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3(2H)-furanone (HEMF) 及び 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HDMF) は既報¹⁾により抽出し、高速液体クロマトグラフ(Agilent Technologies 製, 1260 infinity II)で分離し、質量分析により定量した。

ねじ口試験管に生揚 20[mL]を採取し、蓋を閉めたまま 85[°C] 30分間の加熱殺菌を行い、冷却した。冷却後、既報¹⁾により抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS、Agilent Technologies 製, GC7890B/5977BMSD)及び加熱脱着装置(Gestel 社製, TDU/CIS4)を使用して大容量注入して香気成分を測定した。また、化合物の推定には n-アルカンを用いたリテンションインデックス(RI)とライブラリとして NIST14(アメリカ国立標準技術研究所)及び AromaOffice(西川計測(株)、Ver. 6.02)を使用した。併せて、におい嗅ぎ装置(Gestel 社製, ODP3)を用いたにおい嗅ぎ-GC/MSを行い、特徴香気成分の絞り込みを行った。

3. 結果及び考察

3. 1. 一般成分分析

一般成分分析の結果を表2に示す。

生揚のアルコール分はばらつきが大きく、酵母の添加の有無や蔵付き酵母の性質に大きく影響を受けていた。このことから、生揚製造場により香気成分は大きく異なり、県産醤油に個性を与えていると考えられた。

図1に生揚及び製品の色調を示す。

丸大豆が原料のものや再仕込み醤油は L*値、a*値、b*値が低い傾向があった。製品においては製品規格に合わせるために色調を調整しているものも見られた。

表2 一般成分分析結果

	食塩分 [w/v%]		無塩可溶性固形分 [w/v%]		アルコール分 [w/v%]	
	生揚	製品	生揚	製品	生揚	製品
平均	18.4	16.4	19.3	18.3	1.2	1.9
標準偏差	1.79	1.24	0.85	2.70	0.92	1.14
最大値	22.6	20.4	20.9	24.3	2.4	4.2
最小値	17.0	13.5	18.4	13.8		

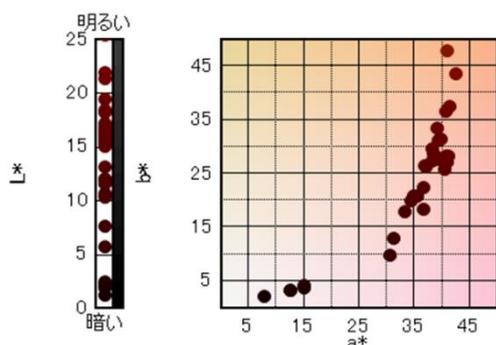


図1 生揚及び製品の色調

図2に製品4点の色調の経時変化を示す。

本醸造と比較して混合は色調の変化が少なかった。混合は生揚にアミノ酸液を混合しているため、生揚の褐変の影響を受けにくかったと考えられた。また、60分経過以降の変化の度合いが大きい傾向があった。評価会ではきき味を行っている最中に起こる色調の変化について議論があり、いかに変化しにくい製品を製造できるかが課題となっている。

なお、製品を55日間冷蔵した際の色調の変化 ΔE の平均は8.8だった。このことから、きき味実施中に起きる色調の変化は無視できないほど大きく、変化を抑制する技術を開発することは重要であると考えられた。

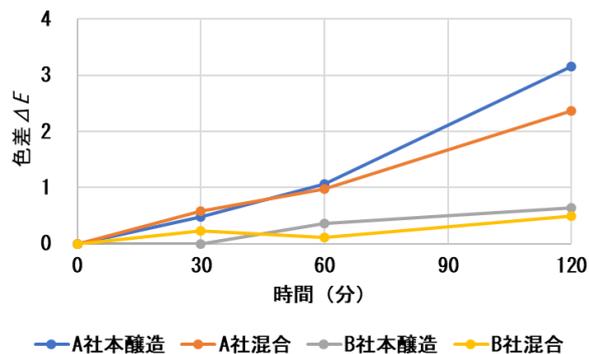


図2 製品の色調の経時変化

3. 2. 香気成分

HEMF 及び HDMF の測定結果を表3に示す。

HEMF 及び HDMF は醤油酵母により生産される³⁾ カラメルのような甘い香りの成分で味噌や醤油の特徴香である。製品は各社の製品規格に合わせるための調整を行っていることや混合製品ではアミノ酸液添加により希釈されることから、HEMF は生揚の平均値よりも少ない値になった。最大値は生揚も製品も同じ製造者のものであったが、値はわずかに減少しており、火入れなどの加工での損失は少なかったことが示唆された。その他の製造者の生揚と製品でも何点か同様の傾向が見られた(データ未掲載)。HDMF は火入れによって増加することが知られており⁴⁾、製品では増加していた。HDMF の最大値が 14.8 [ppm] となった製品試料を官能評価(当所職員5名で実施、香りに対するコメントを収集)すると香ばしいというコメントの他、焦げ臭が強いというコメントもあり、火入れの条件が他社よりも強く、焦げ臭に影響する他の成分も増加したと考えられた。

表3 HEMF 及び HDMF 濃度

	HEMF [ppm]		HDMF [ppm]	
	生揚	製品	生揚	製品
平均	18.8	11.8	1.5	2.7
標準偏差	6.2	6.1	0.4	2.9
最大値	30.5	28.2	2.0	14.8

生揚を用いてにおい嗅ぎ-GC/MS で検出された主な香気成分を表4に示す。

バラのような香りの Phenylethyl Alcohol や花や果実のような香りのエステル化合物、甘い焦げた香りの Maltol などの甘い香りの成分の他、醤油らしい香りとして Acetophenone、Methionol などが検出された。また、清酒においては長期間の熟成によって生じる老香の主成分である DMTS も検出された。DMTS は単独では漬物のような香りであり清酒でこの香りが目立つと熟成ではなく劣化臭として指摘される。醤油においても品質劣化に寄与する可能性が指摘されている⁵⁾。

火入れにより Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-(香ばしい)、Methional(甘焦げ)、3-Furaldehyde(焦げ)、guaiacol(病院、薬品)、Maltol(甘い焦げ)、2-acetylpyrrole(焦げ、ナッツ)が増加した。これらは火入れによる焦げた香りに寄与している。

醤油に含まれている量が多いほど高い評価を得やすい成分として、HEMF の他、Phenylethyl Alcohol や 4-ethylguaiacol (4EG) が、少ないほど高い評価を得やすい成分として 4-ethylphenol (4EP)、2-acetylpyrrole が報告⁶⁾ されている。本調査では試験管での火入れであり、実際の製造現場での分析値ではないが火入れにより 2-acetylpyrrole が増加しており、県産醤油の品

質向上には火入れ条件の検証が重要であると考えられた。

4. 結言

県産醤油の香り成分の特徴を把握し、品質改善や特徴付けによる差別化に向けた基礎的知見を得ることを目的に、香り成分を中心とした品質の調査を行った。

色調は、本醸造と比較して混合では色調の変化が少なかった。混合は生揚にアミノ酸液を混合しているため、生揚の褐変の影響を受けにくかったと考えられる。また、60分経過以降に色調の変化の度合いが大きい傾向があり、きき味実施中に起きる色調の変化は無視できないほど大きく、変化を抑制する技術を開発することは重要であると考えられる。

醤油のカラメルのような甘い香ばしい香りに寄与する HEMF や HDMF を測定し、製品への影響を確認したところ、火入れ工程による HEMF の損失は少なかった。また、火入れにより HDMF が増加した。

におい嗅ぎ-GC/MS で生揚の特徴香を推定したところ、Phenylethyl Alcohol やエステル化合物、Maltol、Acetophenone、Methionol などが検出された。これらの香り成分の強度や特徴香は生揚によって異なり、県産醤油に個性を与えている。

醤油に含まれている量が多いほど高い評価を得やすい成分として HEMF、HDMF の他、Phenylethyl Alcohol や 4EG が、少ないほど高い評価を得やすい成分として 4EP、2-acetylpyrrole が検出された。本調査では試験管での火入れであり、実際の製造現場での分析値ではないが火入れにより 2-acetylpyrrole が増加しており、県産醤油の品質向上には火入れ条件の検証が重要であると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、試料の選抜にご助言くださいました福島県醤油醸造協同組合及び福島県味噌醤油工業協同組合の皆様、試料ご提供に快く承諾していただきました組合員企業の皆様に感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 小野和広 他. 県産醸造製品の品質向上に向けた高品質製造技術の確立. 平成28年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, 2016, p68-70.
- 2) しょうゆ試験法編集委員会編. しょうゆ試験法, 1985, p6-12.
- 3) 菅原悦子 他. 味噌・醤油の特有香り成分 HEMF の酵母による生成. 日本醸造協会誌, 2013, 108, p863-872.
- 4) 金子秀. 生醤油の香り寄与成分の解明と加熱によ

る変化. 日本醸造協会誌, 2015, 110, p20-25.

- 5) 笹木哲也 他. 酸化防止容器で保存した醤油の香り成分変化. 日本食品科学工学会誌, 2021, 68, p306-318.

- 6) 北海道立総合研究機構. 醤油品質の客観的評価技術の開発.

https://www.hro.or.jp/upload/1172/25_seika_sangi_5.pdf

表 4 におい嗅ぎ-GC/MS で検出された主な香氣成分

成分名	におい嗅ぎコメント	火入れによる増減[%]						
		a	b	c	d	e	f	g
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	さわやか、甘い、青りんご	90	73	80	29	76	88	263
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	フルーティ、エステル、グリーン	215	80	79	28	74	91	78
Hexanal		80	274	172	26			
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	さわやか、かんきつ、花	84	87	471	26	86	17	
1-Butanol, 3-methyl-	酢イソとかイソアミルアルコール	89	52	221	66	156	63	94
3-Octanone	きのこ	89	93	98	125	89	62	75
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	穀物、ごはん			225		134		85
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	穀物、ポツポコン	110		225	22	146	126	68
Dimethyl trisulfide(DMTS)	つけもの	222		255	319	263	176	52
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	フルーティ、香ばしい	115	132	184	174	155	227	244
Octanoic acid, ethyl ester	桃?→穀物臭に変化	74	77	72	28	50	139	80
1-Octen-3-ol	甘酒っぽい、甘焦げ、麴	13	109	109	39	88	20	19
Methional	甘焦げ	97	476	414	127	475	163	430
3-Furaldehyde	ブドウ、こげ	14779	2549	3798	2219	507	171	1035
Benzaldehyde	草	93	129	196	105	137	82	163
Benzeneacetaldehyde	花	119	464	257	112	397	93	204
Acetophenone	ピーナツ味噌	94		124	86	60	1227	
Methional	肉、硫黄	89	114	189	117	135	97	160
Benzeneacetic acid, ethyl ester	花的	86	97	97	45	94	105	107
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	草、花	91	111	97	47	103	98	109
guaiacol	病院	86	171	201	186	209	119	245
Phenylethyl Alcohol	花、甘いバラ	86	117	197	60		137	98
2-Methyl-3-methoxy-4H-pyran-4-one	カラメル?	86		236	134	147	71	150
Maltol	甘い焦げ	71	970	307	105	169		
2-acetylpyrrole	ナッツ、焦げた	412	326	378	703	866	317	330
4-ethylguaiacol (4EG)	フェノール	95	121	109				
2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-	桃			114		116	103	123
4-ethylphenol (4EP)	旨み、薬品		160		67	118	99	149

得られたピーク面積を内部標準(3-Octanol)面積で補正し、火入れ前後で比較