

## 味噌に関する研究(第6報)

### 溜麴の有機酸組成

豊島 治 男

#### 諸言：

味噌はわが国において、古くより副食兼調味料として発達して来た。味噌の品質決定には、アミノ酸や糖と共に、有機酸もその味、香りに密接なる関係を有する重要な一成分である。すでに味噌中の有機酸について桜井<sup>1)</sup><sup>2)</sup>ほか多数の研究があり著者らも各種の味噌の有機酸組成を報告した。<sup>3)</sup><sup>4)</sup>また味噌・醤油麴の製麴過程の *microflora* の動態については好井<sup>5)</sup>が報告し、味噌熟成中の微生物の動態について好井、<sup>6)</sup>茂木<sup>7)</sup>の報告がある。一方味噌醸造中の有機酸の変化は、熟成中における各種微生物と関連して重要な問題で、著者らはすでに信州味噌、<sup>8)</sup>白味噌<sup>9)</sup>について熟成中の有機組成の変化について検討した。その結果各時期において、量的に多い酸として酢酸、乳酸、クエン酸、琥珀酸、ピログルタミン酸を確認した。

さて大豆のみを主原料とする豆味噌或は溜の醸造には、米・麦等の炭水化物原料を併用する味噌とは、かなりの相異があるものと考えられる。井

1) 桜井芳人：農化9, 1326(1933)

” 農化10, 486(1934)

” 農化11, 349(1935)

2) 桜井芳人：糧食81, 191(1933)

3) 豊島治男，上田隆蔵：醸工37, 431(1959)

4) 豊島治男，上田隆蔵：醸工37, 436(1959)

5) 好井久雄，中野政弘：醸工34, 348, 365(1956)

6) 好井久雄：味噌技術 No.9 No.10 (1954)

7) 茂木正利，中島茂次：醸学20, 107, 159, 259, (1942)

8) 豊島治男，上田隆蔵，望月務：信州味噌研究所研究報告 No.3, 1, (1961)

9) 豊島治男，上田隆蔵：味噌技術 No.104 (1962)

上, 10)川岸ら<sup>11)</sup>は味噌玉麴中の有機酸について, また好井ら<sup>12)</sup>は豆味噌醸造中の有機酸の動きについて報告している。

溜醸造の原料である溜麴の製麴中における変化は, 一般の味噌醸造における場合とは異なり, 食塩もなく味噌玉も微生物群にとっては好適培地であり, かなり激しい動きを示すものと思はれる。このようなことから著者は溜麴, すなわち味噌玉の製麴中に起る有機酸組成の変化を追求したので報告する。

### 実験之部:

1. 試料 三重県下の工場より試料を得た。その味噌玉は5分玉(径14mm~16mm)を用いた。その試料は次の4つの時期のものである。

- ① 蒸煮掘出(製麴開始の時期とみなす)
- ② 2番手入(製麴開始後 約28時間)
- ③ 出 麴( " " 47 " )
- ④ 1日枯し( " " 71 " )

以上の試料を2系列実験に供し, 各々試料1, 試料2とする。製麴に用いた原料大豆は米国産丸大豆で, 浸漬後常圧蒸煮し翌日まで留釜したものである。その他の原料処理は第1表に示す。

第 1 表

(試料1)

原 料	米 国 産 丸 大 豆	1,760kg
浸 漬	水 温 13~15°C	100分
蒸 煮	常 圧 9 時 間 (9.00時→18.00時)	翌日まで留釜
出麴重量		2,037kg
種 麴	樋口橋本菌, 糶屋特殊培養菌混合 3日麴, 1日枯し	

10) 井上昂: 醸工36, 458(1958)

11) 川岸舜朗, 平野進, 好井久雄: 農化35, 347(1961)

12) 好井久雄, 川岸舜朗, 平野進: 農化35, 351(1961)

(試料2)

原料	米 国 産 丸 大 豆	1,600kg
浸漬	水 温 13~15°C	90分
蒸煮	常 圧 9 時間 (9.00時→18.00時)	翌日まで留釜
出麴重量		1,881kg
種麴	樋口橋本菌, 糀屋特殊培養菌混合 3日麴, 1日枯し	

2, 実験方法 試料の一般分析は固体試料と浸出液試料とに分け, 各々分析法<sup>13)</sup>によって実験試料を調製して実験に供した。有機酸の定量に供する実験試料は, 前記工場より得た試料50g. 中の有機酸区分を集め, 直にエーテル連続抽出に移し90時間抽出を行なう。こゝに得られたエーテル可溶性有機酸試料を実験に供する。有機酸の分離定量は MARVEL<sup>14)</sup> BULLEN<sup>15)</sup> の方法に準じて, すでに著者<sup>16)</sup>らが確立した豊島一上田, の方法によって行なう。すなわち Silica gel column による Partition chromatography である。

## 実験結果および考察:

(試料1) 第2表 一般分析 g/100g

	全窒素	アミノ態窒素	還元糖	総酸	食塩	水分
蒸煮抽出	1.81	0.13	0.62	0.71	コン跡	47.04
2番手入	1.94	0.31	2.22	1.50	—	44.15
出 麴	2.27	0.35	1.27	1.90	—	37.43
一日枯し	2.32	0.37	0.50	1.05	—	29.35

13) 日本薬学会: 衛生試験法注解 P.135

14) MARVEL, RANDS: J. Am. Chem. Soc. 72, 2642(1950)

15) W. A. BULLEN, J. E. VARNER: Anal. Chem. 24, 187(1952)

16) 豊島治男, 上田隆蔵: 醸工 38, 230(1960)

(試料2)

蒸煮掘出	1.84	0.11	0.95	0.59	コン跡	47.44
2番手入	1.94	0.26	2.47	1.86	—	45.86
出 麴	2.27	0.33	0.77	1.42	—	37.37
一日枯し	2.30	0.39	0.70	1.35	—	30.76

一般分析の結果は第2表に示す通りである。

有機酸分離定量の結果は第3表・第4表・第5表に示す通りである。その結果、麴に含まれる有機酸の種類は一般の味噌中に含まれるものと大差なかった。(第6表参照)

実験に供した試料について、その製麴中における有機酸組成の変化は第3表の通りである。

(試料1) 第3表 溜麴の有機酸組成 mg/100g

	カ プ ロ ン 酸	酪 酸	プロ ン 酸	酢 酸	ピ ル ビ ン 酸	α ・ ケ ル グ 酸	琥 珀 酸	乳 酸	ピ タ ミ ン グ ル 酸	グ コ ー ラ ル イ 酸	リ ン ゴ 酸	ク エ ン 酸	合 計
蒸煮掘出 (0)	1.0	2.7	2.0	63.0	12.8	5.2	5.9	20.6	44.9	12.1	55.6	203.9	429.8
2番手入 (28)	4.0	5.7	8.9	63.0	18.1	17.6	30.7	265.0	57.6	9.6	71.5	175.1	726.6
出 麴 (47)	0.3	1.8	5.7	83.1	27.9	18.3	40.3	240.7	59.2	14.0	95.0	166.8	753.0
一日枯し (71)	0.5	3.2	3.4	52.2	38.6	7.1	25.0	104.3	33.2	38.9	87.8	123.5	517.8

(試料2)

蒸煮掘出 (0)	3.2	3.7	3.3	39.8	15.8	16.5	9.0	18.7	57.8	33.6	67.8	330.0	598.9
2番手入 (28)	1.3	2.0	2.4	39.8	5.5	6.1	30.9	59.1	27.7	7.2	35.0	162.5	379.4
出 麴 (47)	0.4	1.9	6.1	54.1	24.3	16.7	80.5	327.7	44.0	11.5	71.0	191.8	829.9
一日枯し (71)	0.4	3.8	6.8	98.6	50.7	15.1	53.1	271.0	34.7	30.1	31.7	185.2	781.2

(試料1) 第4表 溜麴の有機酸組成比 %

	カ プ ロ ン 酸	酪 酸	ブ オ ン ビ 酸	酢 酸	ピ ル ビ ン 酸	α ・ ケ ト グ 酸	琥 珀 酸	乳 酸	ピ タ ミ ン グ ル 酸	グ コ ー ラ イ 酸	リ ン ゴ 酸	ク エ ン 酸
蒸煮掘出 (0)	0.24	0.62	0.45	14.67	2.98	1.22	1.38	4.79	10.45	2.82	12.93	47.45
2番手入 (28)	0.55	0.78	1.22	8.67	2.48	2.41	4.22	36.47	7.92	1.33	9.83	24.10
出 (47)	0.04	0.22	0.75	11.12	3.71	2.43	5.35	31.96	7.86	1.86	12.61	22.15
一日枯し (71)	0.10	0.62	0.66	10.08	7.46	1.38	4.83	20.14	6.42	7.51	16.96	23.85

試料2

蒸煮掘出 (0)	0.53	0.61	0.55	6.64	2.63	2.75	1.49	3.12	9.65	5.61	11.32	55.10
2番手入 (28)	0.35	0.51	0.62	10.48	1.46	1.62	8.14	15.57	7.29	1.90	9.22	48.82
出 (47)	0.05	0.22	0.73	6.52	2.92	2.01	9.70	39.49	5.29	1.39	8.55	23.11
一日枯し (71)	0.05	0.49	0.85	12.63	6.50	1.94	6.80	34.68	4.38	3.85	4.05	23.71

(試料1) 第5表

mg/100g

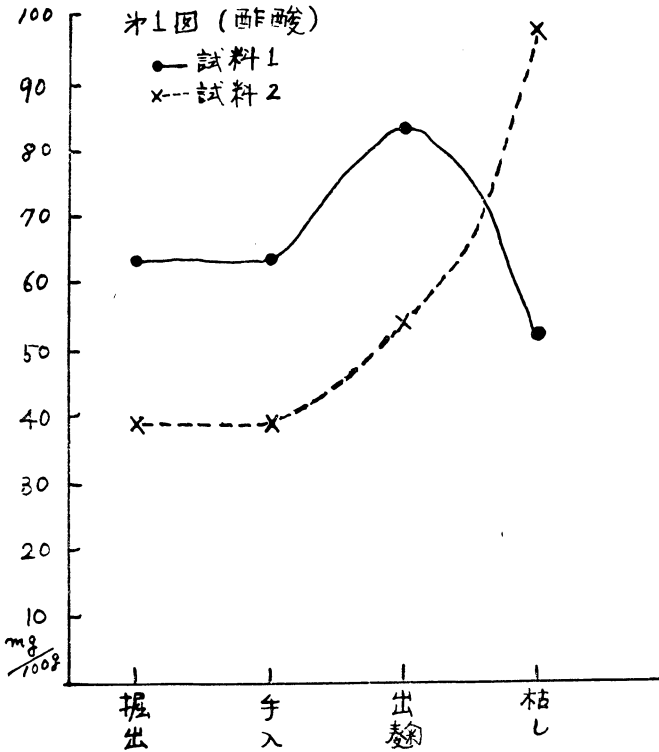
	酢 酸	琥 珀 酸	乳 酸	ク エ ン 酸	合 計
蒸煮掘出 (0)	63.0	5.9	20.6	203.9	429.8
2番手入 (28)	63.0	30.7	265.0	175.1	726.6
出 (47)	83.1	40.3	240.7	166.8	753.0
一日枯し (71)	52.2	25.0	104.3	123.5	517.8

(試料2)

蒸煮掘出 (0)	39.8	9.0	18.7	330.0	598.9
2番手入 (28)	39.8	30.9	59.1	162.5	379.4
出 (47)	54.1	80.5	327.7	191.8	829.9
一日枯し (71)	98.6	53.1	271.0	185.2	781.2

これらの結果より

①全有機酸量の変化 試料2系列ともに出麴の時期が最高を示し、枯しの期間に多少減少した。この有機酸の量は、森口ら<sup>17)</sup>も大豆中に著量の有機酸が存在することを指摘している如く、原料である大豆に相当影響される。



②酢酸の変化 試料1と試料2では必ずしも同じ傾向を示さなかったが、2番手入までの変化は比較的少なく、以後出麴まで増加する傾向を認めた。枯し期間中には試料1で相当減少し、試料2で相当増加した。(第1図)

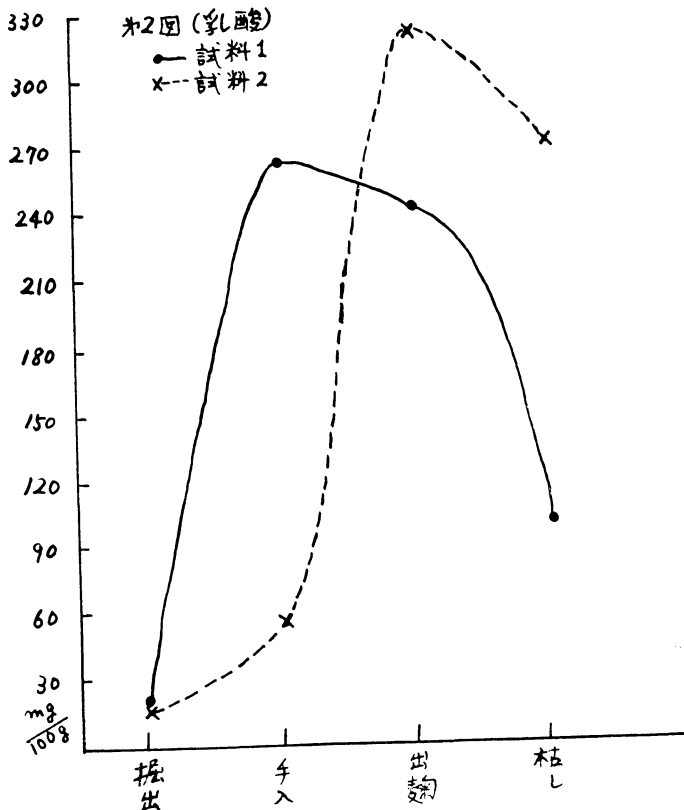
③乳酸の変化 乳酸は初期にはあまり存在しないが、経過の進行とともに

17) 森口繁弘ら：日農化大会講演会(1960)

に著量生成され、出麴時期では240~330mgを示した。枯し期間中には減少する傾向が認められる。試料1と試料2ではその生成速度は相当異なっていることを認めた。(第2図)

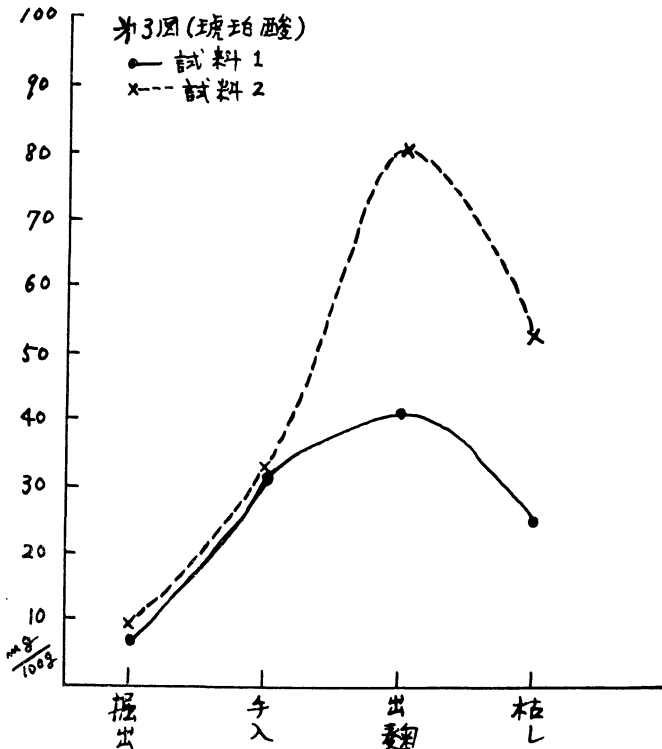
④琥珀酸の変化 乳酸とほぼ同じ消長を示す。すなわち製麴中に漸増して出麴の時期に最高値を示し、枯し期間に減少している。乳酸にくらべてその生成量および枯し期間の減少は比較的少ない。(第3図)

⑤クエン酸およびリンゴ酸の変化 この両酸は製麴中にあまり著しい動きを示さず、クエン酸は漸減の傾向にあり、リンゴ酸は出麴までは増加の傾向にある。(第4図, 第5図)



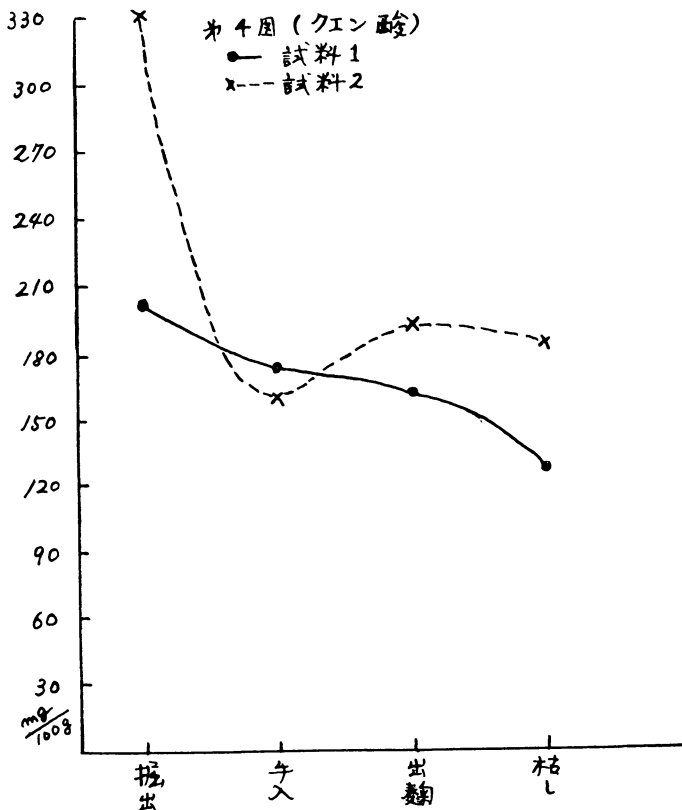
⑥ピルビン酸の変化 この酸は経過全般を通じて増加の傾向にあり、枯し後では約3～4倍に増加している。(第6図)

以上のように主要有機酸はそれぞれ特徴ある変化を示している。試料2では必ずしも同一の経過を示さなかったが、これは試料採取などの影響も考えられるが、むしろ製麴中に関与する微生物群が相当異なるためと考える方が妥当のようである。例えば、乳酸の生成は乳酸菌などの酸生成菌によると考えられるが、試料1では2番手入の28時間後では59mgを示すにすぎず、酸生成菌の増殖、生酸の速度が相当異なることを示している。本結果では、麴菌の作用は明瞭には推察されない。リンゴ酸、琥珀酸が若干増加する傾向にあるのは、麴菌の作用とも考えられる。もっとも明瞭な点は枯し期間中に





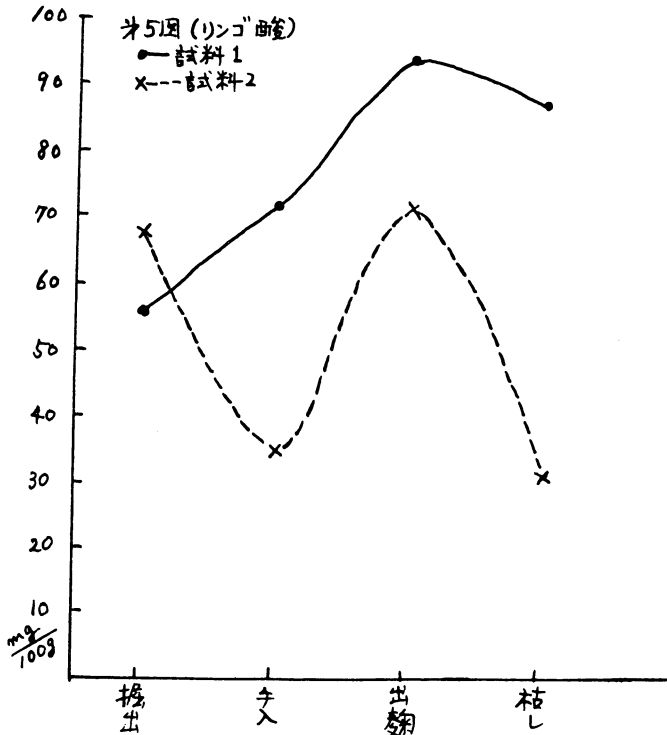
ほとんどすべての有機酸が相当量減少していることである。すなわち豆麴では一般に炭水化物が少なく、この傾向は製麴の後半においてとくに著しいため、有機酸が炭素源として、麴菌によって資化されたのではないと思われる。第6表に著者らが報告した信州味噌、白味噌の熟成期間中の変化を示すが、これらの結果と本結果を比較すると次のようである。味噌の方が、麴にくらべて醗酵日数のはるかに長いにもかかわらず、総有機酸および個々の有機酸とも変化は比較的少なく、微生物の挙動が極めて緩慢なことを示している。一方、豆麴の製造過程では僅か3日間の醗酵であるが味噌にくらべて変



化が大きく、とくに酢酸、乳酸、琥珀酸、クエン酸などの変化が大きかった。また製麴中の変化は必ずしも同じ傾向を示さなかったが、これは製麴中の微生物の多様性を示すとともに、その動態が必ずしも一様でないことを示唆している。豆麴製造中は味噌熟成中におけるごとく食塩および製造条件による微生物の淘汰も比較的少なく、また味噌玉は微生物の発育好適培地であることから考えて、上記の結果は当然といえるが、今更ながら製麴中の管理が、味噌の品質におよぼす影響の大きいことを再認識するものである。

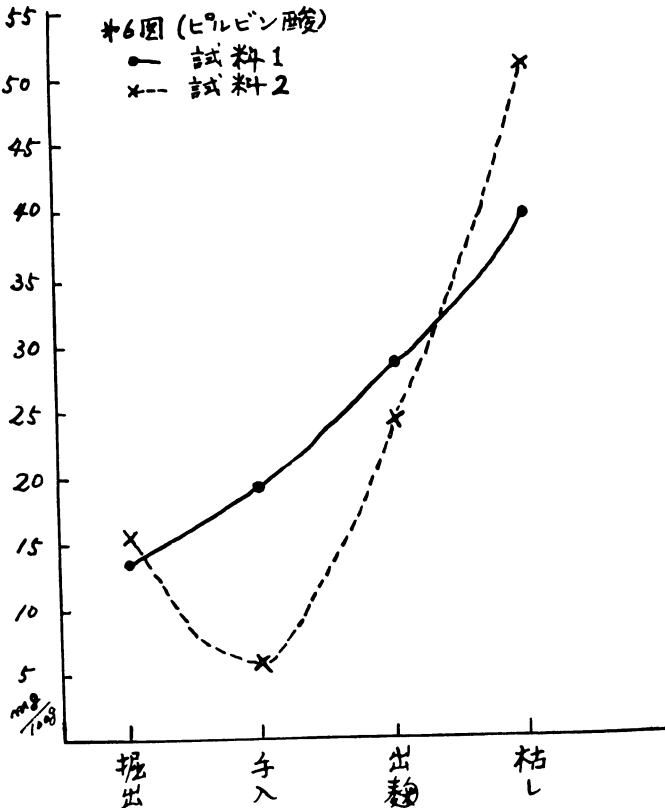
### 要約：

麴に含まれる有機酸の種類は一般の味噌に含まれるものと大差なかった。



製麴中に起る有機酸組成の変化は次の様であった。

- ①酢酸は出麴（製麴後約47時間）の時期に増加した。
- ②琥珀酸は漸増して出麴に最高値を示した。
- ③乳酸は漸増して二番手入（製麴後約28時間）或は出麴の時期に最高値を示した。
- ④クエン酸は漸減の傾向を示した。
- ⑤枯し期間（製麴後約47～71時間）において琥珀酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸等は減少した。



第 6 表 麴と味噌の有機酸比較 mg/100g

	カ プ ロ ン 酸	酪 酸	プ オ ン ピ 酸	酢 酸	ピ ル ビ ン 酸	α ・ ケ ト グ 酸	琥 珀 酸	乳 酸	ピ タ ミ ン グ ル 酸	グ コ ー ル 酸	リ ン ゴ 酸	ク エン 酸	合 計
溜蒸煮掘出	1.0	2.7	2.0	63.0	12.8	5.2	5.9	20.6	44.9	12.1	55.6	203.9	429.8
出麴(時間47)	0.3	1.8	5.7	83.1	27.9	18.3	40.3	240.7	59.2	14.0	95.0	166.8	753.0
信州味噌 仕込後2日	0.7	0.9	3.4	16.0	12.4	28.8	2.3	15.9	87.3	17.3	41.1	136.9	363.2
仕込後23日	0.3	1.1	1.6	20.2	9.4	15.8	2.7	17.7	83.2	15.4	23.8	128.2	319.5
白仕大豆 味噌込米麴	0.2	0.5	1.9	36.5	23.1	3.7	24.5	24.8	21.8	16.8	14.1	35.4	203.3
仕込後4日	0.6	0.7	2.4	50.7	31.7	5.3	25.3	45.6	26.5	26.6	7.9	32.2	255.4
仕込後8日	1.4	1.2	3.5	38.5	22.9	5.0	21.2	38.3	29.6	20.7	6.2	29.2	217.8

御懇篤なる御指導を賜った大阪大学寺本四郎教授に深甚の謝意を表します。

尚研究に御協力を賜った大阪大学上田隆蔵氏、試料採取に便宜を与えて下さった三重県味噌醤油協同組合研究室沢田寿々太郎氏に深謝致します。

本研究の概要は大阪醸造学会にて講演した。