

4. 発 酵 工 業 部

4.1 丸大豆と脱脂大豆によるしょうゆの比較醸造

日高 修[※], 中村照志[※], 水元弘二, 松久保好太朗 (※ 鹿児島県醤油醸造協同組合)

Comparative Brewing of Shoyu using Whole and Defatted Soybeans.

Osamu HIDAKA[※], Terushi NAKAMURA[※], Kōji MIZUMOTO and Kōtarō MATUKUBO (※Kagoshima Shoyu Brewing Cooperation)

丸大豆諸味と脱脂大豆諸味の比較試験を行ない、次のことが明らかになった。

- (1) 製麹工程中の水分の低下速度, pHの挙動が, 丸大豆で特に顕著であり, また一般細菌数の汚染が丸大豆において1オーダー低く抑えられた。
- (2) 丸大豆諸味はT-N, L-グルタミン酸が少ない反面, 残糖, アルコール及びグリセロールが多かった。pHとR-S ($r = -0.863$), アルコールとグリセロール ($r = 0.953$), アルコールとL-乳酸 ($r = -0.959$), グリセロールとL-乳酸 ($r = -0.973$) 間に高い相関関係が認められた。
- (3) 有機酸ではクエン酸, リンゴ酸, コハク酸, ピログルタミン酸が多く, 乳酸, 酢酸が少なかった。乳酸と酢酸間に正の相関 ($r = 0.957$) があり, 酢酸とクエン酸 ($r = -0.956$), 乳酸とクエン酸 ($r = -0.901$) 間に逆相関が認められ, また, L-グルタミン酸とピログルタミン酸の間に $r = -0.971$ の逆相関が認められた。
- (4) 培養微生物の添加による影響を調査し, 丸大豆諸味では乳酸菌の生育及び作用ともに抑制される現象が観察され, Candida 属酵母の生育, 作用もやや抑制される傾向にあったが, Zygosaccharomyces rouxii 等の主発酵酵母の生育は促進された。
- (5) 丸大豆諸味では成分間に各ロットのバラツキが少なく, より均一な品質の諸味が製造されやすい傾向にあり, また官能的にも, 軽快でまろやかなすっきりした特徴をもち好ましいと評価された。
- (6) T-N溶解利用率は脱脂大豆諸味に比較してわずかに劣る程度で問題はなかったが, 圧搾に関して, 実利用率が76.04%となり, 脱脂大豆諸味(90.40%)に比べ, 極めて低い値となった。

1 はじめに

現在, しょうゆの生産は大部分が脱脂大豆に負っているのであるが, 当組合では60年度事業計画の一つとして丸大豆を用いた生揚げしょうゆの製造を実施した。今回はその試験結果について, 脱脂大豆を用いた生揚げしょうゆとの官能的, 成分的品質の違いについて比較し, 特に一般成分と有機酸の相互関係, 培養微生物の添加効果等について興味ある知見を得たので報告する。

2 分析方法

(1)一般成分は基準分析法に準じておこない, (2)有機酸は日本分光社製HPLC-TRIROTAR-V型により定量した。(3)L-乳酸及びL-グルタミン酸はベーリンガー・マンハイム社のFキットを用い酵素法で定量し,^{1) 2)}(4)揮発性フェノール成分は野田らの方法³⁾によりガスクロマトグラフにて定量した。(5)グリセロールは酵素法と過ヨウ素酸化法⁴⁾を併用して分析した。

3 実験及び結果

3.1 原料及び原料処理

丸大豆、小麦は米国産、脱脂大豆はニッコー(株)製加工ミールを使用した。原料の成分を表1に示す。

表1 原料分析

		T-N	転化糖	水分
丸大豆 (n=8) (カリフォルニア産)	$\bar{x}$	5.77	17.3	12.6
	Max	5.95	18.1	13.6
	Min	5.51	16.5	11.7
	σ_n	0.187	0.551	0.785
脱脂大豆 (n=14)	$\bar{x}$	7.91	22.1	9.5
	Max	8.06	22.6	10.4
	Min	7.80	21.7	8.8
	σ_n	0.081	0.319	0.542

3.2 原料処理

丸大豆は浸漬14時間(at 12℃)，連続蒸煮缶を用い1.8kg/cm²にて3.5分間蒸煮し，脱脂大豆は撒水140%(at 70℃)，1.8kg/cm²にて3.5分間蒸煮した。相方の蒸煮直後の水分含量とT-N消化率を表2に示す。丸大豆の水分が脱脂大豆に比べ約4%程度少なく，T-N消化率も1%弱大豆が劣った。

表2 原料処理

		蒸煮豆水分	T-N消化率
丸大豆 (n=8) 1.8 kg/cm ²	$\bar{x}$	58.5	91.63
	Max	59.3	91.96
	Min	57.7	91.35
	σ_n	0.487	0.279
脱脂大豆 (n=14) 1.8 kg/cm ²	$\bar{x}$	62.6	92.49
	Max	63.1	92.87
	Min	61.8	91.92
	σ_n	0.375	0.315

3.3 製麴

図1及び表3に製麴工程中における麴の水分とpHの変化と出麴の品質について示した。ここで両者間に水分，pH，一般細菌数に著しい差が観察された。特に一番手入れから2番手入れ時期のpH

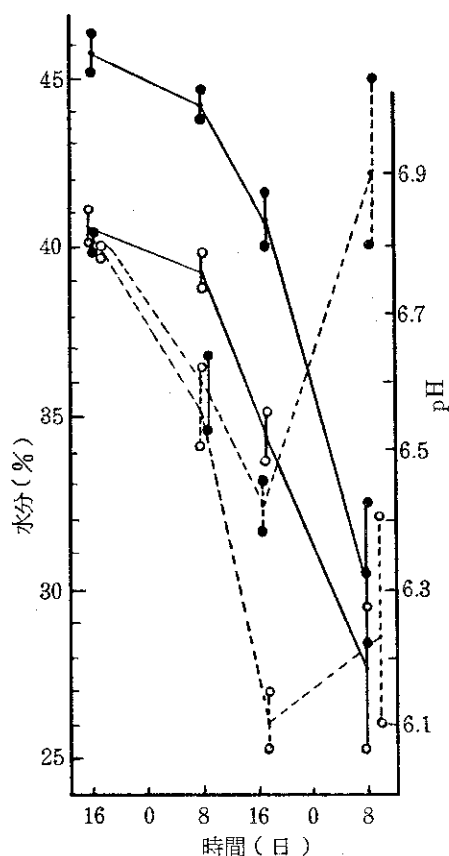


図1 製麴中の pH, 水分の変化

○丸大豆 ●脱脂大豆
——: 水分 % ----: pH

の低下が丸大豆において顕著であり，2番手入れ以後のpHの上昇もにぶく出麴のpH値が極端に低かった。この現象は低水分下における微生物によるクエン酸の資化抑制と生成の活性化が原因の一つとも考えられ，現在調査中である。また，出麴のpHが低いことに依り諸味中でのマイクロローの挙動や，T-N溶解率をはじめとする各成分の溶出作用への影響も問題になるであろうと考える。

3.4 諸味(仕込み)

原料の配合比(N/C)は，丸大豆諸味で50.9:49.1，脱脂大豆諸味で56.8:43.2，汲水12水とした。2-3月仕込みの丸大豆諸味12本と同時期の脱脂大豆諸味16本について調査比較した。培養微生物の添加効果も併せて検討

表3 麴の分析

		盛り込み時		2番手入れ		出麴		出麴		プロテ α-アミ 糖化ア		T-N 消化率 (%)	分解率 (%)
		水分	(pH)	水分	(pH)	水分	(pH)	細菌数	ア-ゼラ	ーゼ	ミラーゼ		
丸大豆	$\bar{x}$	40.7	6.79	34.4	6.11	27.6	6.23	4.6×10^7	0.21	4.9×10^4	5.6	87.3	55.5
	Max	41.2	6.81	35.1	6.15	29.5	6.40	6.4×10^7	0.25	5.7×10^4	6.3	90.6	56.2
	Min	40.3	6.77	33.6	6.06	25.3	6.09	2.1×10^7	0.16	4.1×10^4	4.5	85.1	54.9
	σ_n	0.274	0.014	0.425	0.025	1.114	0.105	1.56×10^7	0.021	0.431×10^4	0.691	1.570	0.493
脱脂大豆	$\bar{x}$	45.6	6.81	40.9	6.42	30.5	6.91	1.3×10^8	0.26	5.2×10^4	6.9	87.9	55.0
	Max	46.3	6.83	41.9	6.46	32.6	7.15	2.1×10^8	0.34	6.5×10^4	8.0	88.9	55.7
	Min	45.2	6.79	39.8	6.38	28.3	6.81	7.6×10^7	0.17	3.5×10^4	6.2	87.1	53.2
	σ_n	0.324	0.014	0.750	0.025	1.312	0.089	0.49×10^8	0.058	1.255×10^4	0.699	0.645	0.892

表4 諸味液汁成分(I)

		T-N	NaCl	pH	P.E.	R-OH	R-S	グリセ ロール	L-乳酸	L-グルタ ミン酸	T-N溶解 利用率(%)
		(g/dl)	(g/dl)	(g/dl)	(w/w)	(g/dl)	(g/dl)	(g/dl)	(mg/dl)	(mg/T-N)	
丸大豆	$\bar{x}$	1.625	17.43	4.78	2.10	3.05	4.74	2.48	149	589	89.35
	Max	1.686	17.68	4.86	2.20	3.19	5.88	2.61	294	614	90.9
	Min	1.576	16.91	4.71	1.98	2.81	3.19	2.41	39	573	85.7
	σ_n	0.544	5.815	1.593	7.044	1.023	1.808	0.830	82.77	196.8	29.80
脱脂大豆	$\bar{x}$	1.845	17.08	4.85	2.14	2.18	3.51	1.84	1030	713	90.48
	Max	1.917	17.54	4.91	2.22	2.58	4.43	2.15	1602	848	91.7
	Min	1.765	16.78	4.79	2.04	1.89	2.27	1.42	562	593	89.4
	σ_n	0.514	4.741	1.346	5.955	0.469	1.176	0.551	426.5	211.6	25.10

するために、両方について無添加区、乳酸菌(P), *Candida* 属酵母(T), *Zygosaccharomyces rouxii*(S)の各組合せ添加区をもうけ試験した。

3.5 熟成諸味液汁成分

表4に熟成12カ月諸味液汁の分析値を示す。丸大豆諸味は脱脂大豆諸味に比較してT-N, L-乳酸, L-グルタミン酸が少ない反面, 残糖, アルコール, グリセロールが多かった。各成分間の10項目について相関係数を計算すると, pHとR-S($r=-0.863$), R-OHとグリセロール($r=0.953$), R-OHとL-乳酸($r=-0.959$), グリセロールとL-乳酸($r=-0.973$)間に高い相関が認められた。その結果を図2～図5に示す。図3～5より観察されることは, グリセロール, L

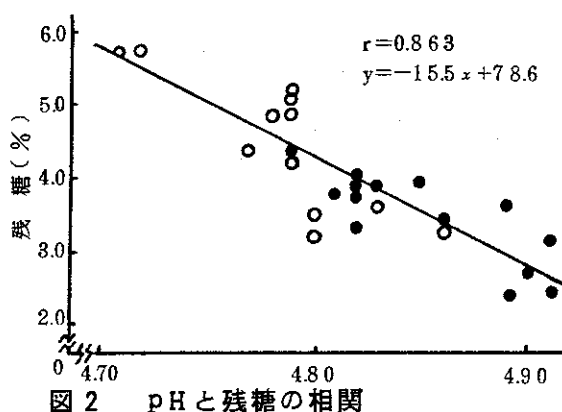


図2 pHと残糖の相関

○：丸大豆諸味，●：脱脂大豆諸味
一乳酸及びR-OHの生成量が、脱脂大豆では広域に分布しているのに対し、丸大豆諸味では狭い範囲内に限られているということである。

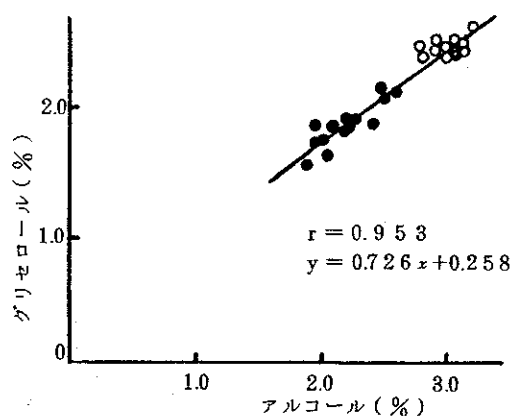


図3 アルコールとグリセロールの相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

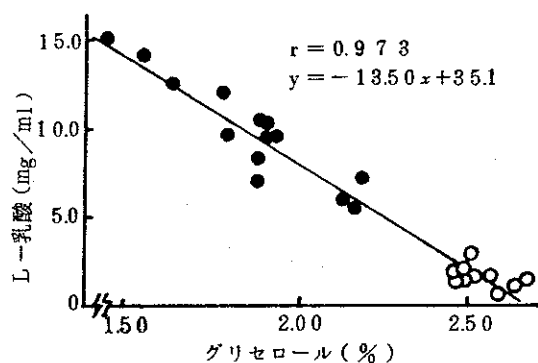


図5 グリセロールとL-乳酸の相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

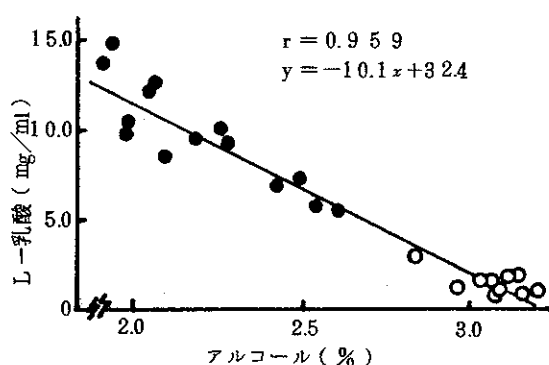


図4 アルコールとL-乳酸の相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

表5に有機酸の分析値を示す。丸大豆諸味は、脱脂大豆諸味に比較して、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸及びピログルタミン酸が多く、乳酸と酢

酸が少ない値であった。有機酸6項目の成分間の相関係数を計算すると、図6～8に示すように、乳酸と酢酸に正の相関($r=0.957$)が、酢酸とクエン酸($r=-0.956$)、乳酸とクエン酸($r=-0.901$)に逆相関が認められた。また、ここでも丸大豆諸味の成分分布が狭い範囲内に限定している現象が観察された。図9にL-グルタミン酸とピログルタミン酸の相関図を示すが、 $r=-0.971$ で逆相関が認められた。さらに丸大豆諸味中にL-グルタミン酸の少ない原因の一つとしては、pHの早期低下によるピログルタミン酸の生成が促がされるためと考えられる。

3.6 培養微生物添加による影響

丸大豆及び脱脂大豆諸味に培養微生物(P.T.S.)を添加し、諸味中での生成物の違いについて検討

表5 諸味液汁成分(Ⅰ)

		クエン酸 (mg/dl)	リンゴ酸 (mg/dl)	コハク酸 (mg/dl)	乳 酸 (mg/dl)	酢 酸 (mg/dl)	ピログルタミン酸 (mg/dl)
丸 大 豆	$\bar{x}$	280	75.5	72	201	86	633
	Max	318	115	91	403	104	688
	Min	241	21	63	72	70	592
	σ_n	88.09	34.5	23.77	107.8	27.47	193.1
脱 脂 大 豆	$\bar{x}$	48	19.3	55	1,124	209	447
	Max	205	74	68	1,911	248	604
	Min	10以下	0	45	622	153	166
	σ_n	69.63	28.6	17.32	491.8	67.21	188.5

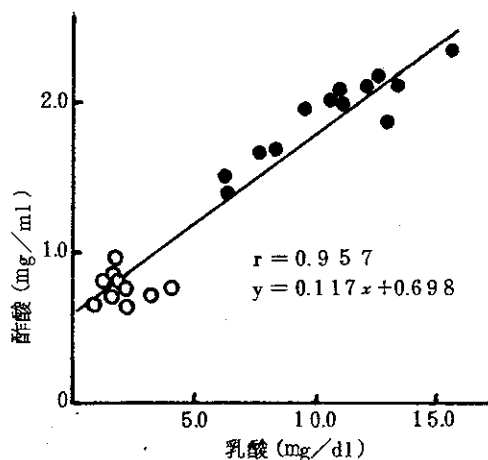


図6 乳酸と酢酸の相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

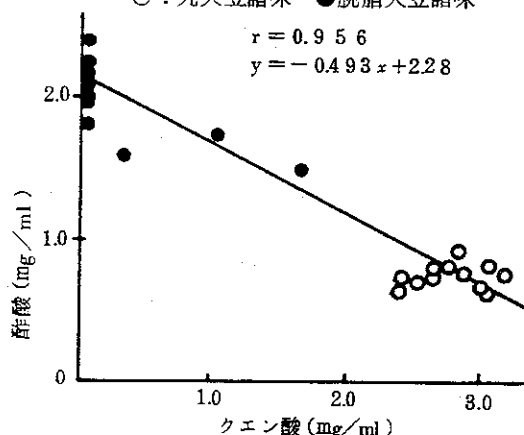


図7 クエン酸と酢酸の相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

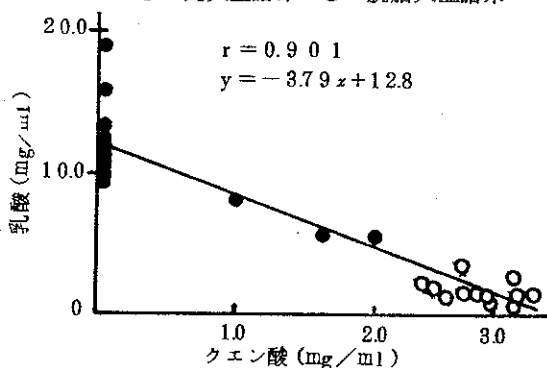


図8 クエン酸と乳酸の相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

した。添加時期の選択として、乳酸菌は仕込みと同時に、Candida 属酵母は15～30日目に、Zygosaccharomyces rouxii は15～45日間にpHが5.2～5.4付近まで下がった時点

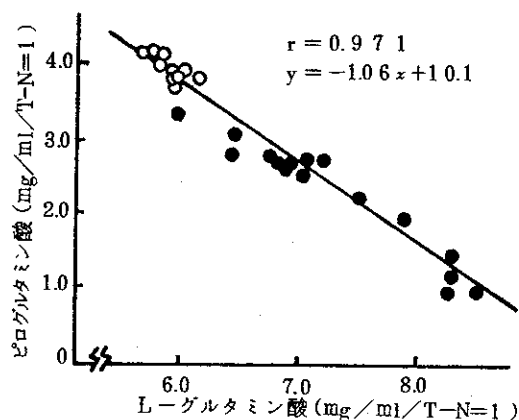


図9 L-グルタミン酸とピログルタミン酸の相関

○：丸大豆諸味 ●：脱脂大豆諸味

で添加した。培養微生物の添加効果を調査するために、指標生成物として、各ロットの乳酸量、R-OH、グリセロール及び4-エチルグアヤコールの分析値を表6に示した。乳酸の生成では脱脂大豆諸味で、乳酸菌添加区(P)と無添加区を比較するとやや添加区の方が多い傾向にあるが、

Zygosaccharomyces rouxii 添加区(S)で乳酸の生成はさらに抑制される。全体的に乳酸の生成量が多いのは仕込み時期が2～3月にかけての比較的低温経過が原因であるが、一方丸大豆諸味では、そのような乳酸菌の生育に最適環境下でも、乳酸の生成量が極めて少ない。これは丸大豆諸味中の乳酸菌の最大生育量が $1 \sim 5 \times 10^1$ オーダー低いことと、仕込み初期のpHが5.2～5.3と低いために酵母の生育が先行して乳酸菌の増殖を抑制する結果と考えられる。丸大豆諸味への乳酸菌の添加効果は期待できない。

T酵母(Candida 属酵母)の添加効果については、中性揮発性フェノールの4-EGの生成量を比較した。丸大豆、脱脂大豆ともにT-酵母の添加により4-EGの生成が促されるが、丸大豆諸味がより緩慢であった。相方ともにT-酵母の添加如何によりフェノール物質の生成を抑制できる。

S酵母(Zygosaccharomyces rouxii)の

表 6 諸味液汁分析(Ⅱ)

タンク番号	添加微生物	乳 酸 (mg/dl)	アルコール (%)	グリセロール (%)	4-EG (mg/l)
No 69	blank	294	2.81	2.45	1.25
70	T	152	3.01	2.50	1.49
71	P. T. S	147	3.05	2.43	1.94
72	P. T	125	3.06	2.44	1.92
73	T. S	146	3.19	2.61	1.61
74	S	39	3.06	2.53	0.72
75	P S	197	3.13	2.43	0.84
76	P	119	3.15	2.42	0.92
60	blank	102	2.94	2.58	0.42
63	blank	168	3.10	2.41	0.51
77	S	62	2.91	2.50	0.68
81	blank	381	2.83	2.51	0.88
No 119	blank	1329	2.05	1.61	0.63
120	P	1602	1.92	1.42	0.77
123	P	1490	1.89	1.54	0.58
124	blank	1305	2.03	1.76	0.61
127	S	707	2.40	1.85	0.77
128	P. T	999	1.95	1.77	3.03
117	P. T. S	1078	1.96	1.88	3.03
121	S	868	2.07	1.85	0.78
38	P	1086	2.24	1.87	1.84
39	S	999	2.26	1.89	1.92
40	T. S	1012	2.18	1.90	3.69
41	blank	768	2.48	2.15	1.80
42	T	562	2.58	2.12	3.78

P: *Pediococcus. halophilus* 添加T: *Candida versatilis* 添加S: *Zygosaccharomyces rouxii* 添加

添加効果については、わずかに乳酸発酵の抑制と、R-OHとグリセロールの生成を促すような傾向にあるが、確定的でない。R-OHの生成量の増加を図ると言うよりは、官能的に酸臭、フェノール臭を抑え、軽いタイプの香気の付与に貢献して

いるものとする。

3.6 圧搾の問題

丸大豆諸味のT-N溶解利用率は脱脂大豆諸味に比較して1%弱程度しか劣っていない結果であったが、油分や粘性による難ろ過性の問題があっ

たので、実利用率を測定した。諸味37,000 l を
圧搾して、油分離後の丸大豆生揚げが29,800 l
(T-N 1.65) 得られ、実利用率76.04%と
なった。この値は脱脂大豆諸味の90.4%に比べ
ると極度に低い値であった。

$$\text{実利用率} = \frac{1.65(T-N) \times 29800(l)}{(5.77 \times 4050 + 2.20 \times 4074) \times 2 \text{本}} \\ \frac{(T-N) \quad (\text{kg}) \quad (T-N) \quad (\text{kg})}{=} \\ = 76.04\%$$

4 まとめ

丸大豆諸味は脱脂大豆諸味に比較して、仕込み
初期のpHが低いことにより、酵母の生育が先行
し、乳酸菌の生育が抑制されるために、乳酸、酢
酸の生成量が少ない。また、低pH状態で、グル
タミン酸の生成が抑制されるとピロ化が促進す
るためにグルタミン酸の生成量も少ない。それに
原料タンパク濃度に依るところのT-N濃度も低
く、数字上、酸味と旨味に欠け、良好な品質とは
言い難いし、また経営上不利である。しかし、ア
ルコールの生成、熟成後期中でのアルコールの飛
散防止能力(固液分離性の保持)と醗酵の持続性
が良好であるためにアルコールの残存量が高いこ
と、また、旨味に関与している残糖分と多価アル
コール(グリセロール他)が多いことが特徴であ
った。以上、総括的には一長一短あり優劣つけ難
いが、官能的評価のサイドからは、軽快でまろや
かな、すっきりした特徴をもつ丸大豆諸味が好ま
しいという結論になった。

今回は、熟成諸味の成分分析結果からの丸大豆
と脱脂大豆諸味との比較という程度の調査となっ
たが、現在、製麴及び諸味中での成分の経時的変
化と微生物の挙動及び制御について検討中である。

参考文献

- 1) 日高 修, 水元弘二, 中村照志, 東 邦雄,
鹿工試年報, **28**, 88(1982)
- 2) 日高 修, 中村照志, 水元弘二, 東 邦雄,
同上, **28**, 93(1982)
- 3) 野田義治, 中野正路, 醬研, **5**, 299
(1979)
- 4) A. C. Neish "Analytical Methods
for Bacterial Fermentations,"
National Research Council
of Canada(1952)