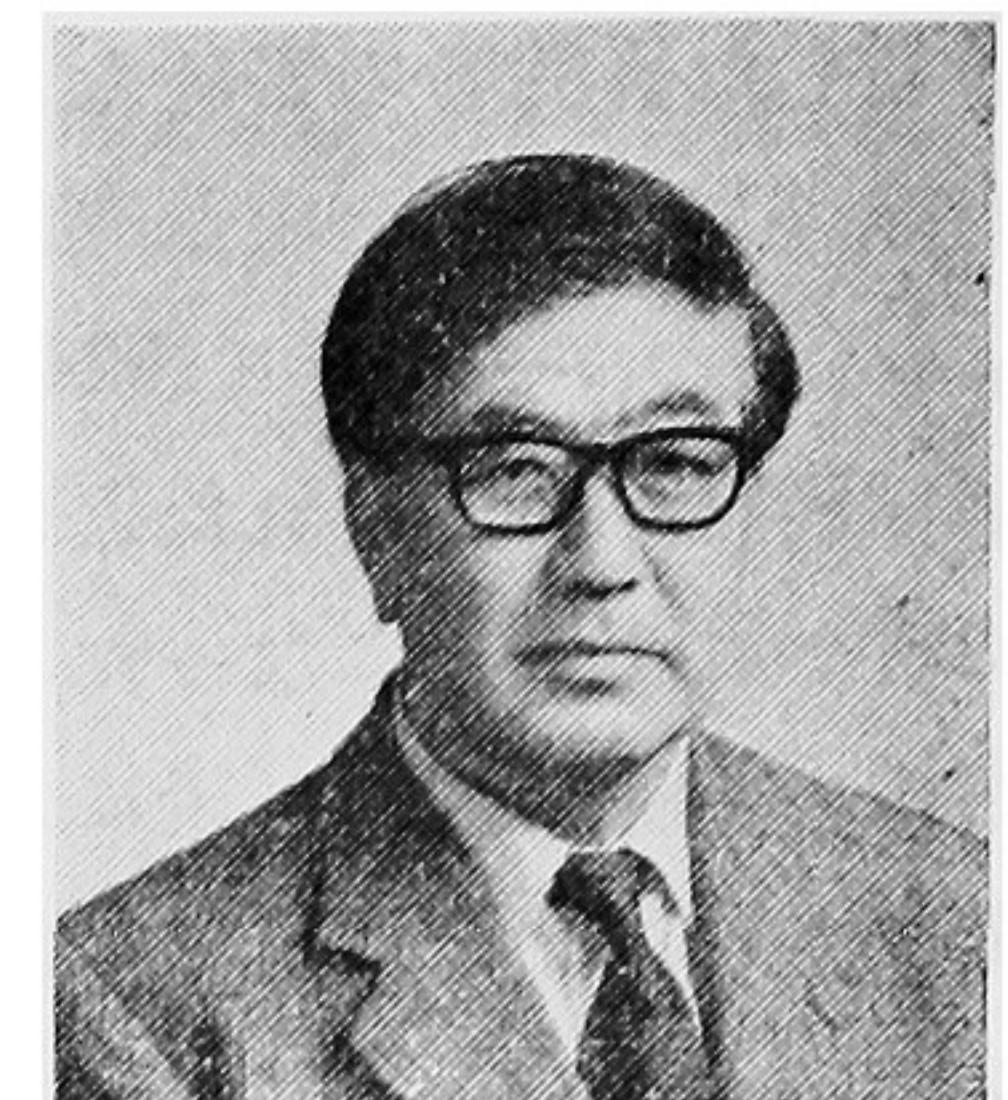


日本の醤油



横塚 保
キッコーマン(株)顧問
前常務取締役・中央研究所長
日本農芸化学会元副会長

大豆を主原料とし、これを麹菌で分解した醤や豉の技術は約2,000年前に中国で始まったが、これを受け継いだ日本では約300年前に味噌と醤油工業に分化し、醤油では、(1) 原料として大豆にほぼ同量の小麦を加え、(2) 良い麹造りにより原料を十分に分解し、(3) もろみに十分な乳酸発酵と酵母発酵を加え、(4) 生醤油の加熱で生ずる褐変フレーバーを重視して、日本独特の醤油製造の基礎工程を完成し、その後の技術改良を加えて今日に及んだ。さて醤油の中心をなす香味成分の研究は1887年に田原良純氏が始めて以来、著名な多くの先生方が一度は手がけられたテーマであったが、ジカルボニル化合物、含硫化合物、あるいはフェノール化合物などが、醤油の主香成分として模索されていた。赤堀四郎先生がメチオノールを昇汞複塩として単離されたのは1936年であった。私は醤油の中心香気が弱酸性部にあることを認め、そのなかから4エチルグアセコール(4EG)をフェニールウレタンとして単離し、この物質が日本市場で醤油の消費者嗜好を決定している重要な成分であり、その適値は0.5~1.0 ppmと考えた(1953)。またこれは醤油の後熟酵母の *Torulopsis (Candida)* 系で生産され、主発酵酵母の *S. rouxii* では生産されないと共同研究者の浅尾保夫氏とともに見出したが、同じ頃、北大の佐々木酉二先生らの北海道産の良い醤油もろみには *T. versatilis* や *T. etchellsii* が多いとの報告に接し、われわれの研究との符合を喜んだ。このことから醤油や味噌のもろみに対する *T* 酵母添加が一つの技術問題となつたが、その結果は必ずしも良い製品が得られるとは限らず、*T* 酵母でも種類により代謝成分の構成が異なり、さらに何よりも醤油の嗜好を決定する4EGの適量があり、ことに多すぎるとかえって商品価値を下げるのでこれを直線的に論ずることはできないことがわかつた。近年、森修三氏はわれわれの共同研究者らとともに、すでに判明している300余の醤油の香味成分のう

ち重要と思われる27種を選び、その個々について醤油の嗜好に対する相関係数を求めたところ、最高のものでも約0.3で、単独では有意のものはなかった。しかしぬるにそれぞれ2種の組合せの寄与を求めた結果、メチオノールと4EGの組合せが最も顕著に嗜好を左右することを見出し、さらにそれらの適量を3.9 ppmと0.8 ppmと報告した。これらの含量はもちろん、時代による嗜好の変遷と地域差が見られるが、市場製品のなかには上記の適値を上限で越しているものが散見される。

しかし醤油の香気を官能基で分け、香気の最も強い弱酸性溜分から含硫化合物と4EGを除いてもまだ醤油らしい強い香気が残るので、浅尾保夫氏とともに試料のクロロフォルム抽出物の3%炭酸ソーダ可溶部をリン酸ソーダでpH7.2としてエーテルに移る強い芳香の溜分から不安定な $C_7H_{12}O_5$ なる2-フラノン推定構造の結晶を分離し、これを芳香の主体と考えたが、どうも結晶化に伴い芳香が弱まるような一抹の不安が残った(1961)。その後共同研究者となった佐々木正興、布村伸武らは(1976)、780lの醤油からガスクロマトにより芳香性油状物質176mgを得て、この構造を $4(OH)2(or\ 5)Me\ 5(or\ 2)Et\ 3(2H)\ furanone$ (HEMF) と決定し、さらに先の $C_7H_{12}O_5$ を3-フラノン構造に訂正し、これはこれにアルカリ性で空気酸化されやすいHEMFが変化したものであることを証明するに至った。HEMFの醤油中の含量は100~300 ppmに達し、キャラメル様芳香を有し、これこそ醤油の特香成分と結論した。しかし本成分は、日本の高品質の本醸造特級醤油の普遍的芳香成分であるため市場における消費者の醤油の嗜好差の原因とはなりにくい。HEMFは醤油の主発酵酵母 *S. rouxii* でも後熟酵母の *Torulopsis versatilis* や *T. etchellsii* でも生産されるので、日本の醤油の酵母発酵度合の多い順から、こいくち、うすくち、たまりの香氣の差異の主因をなし、同時に日本以外のアジア諸国の酵母発酵度合の

非常に少ない醤油や、塩酸分解型アミノ酸液（HVP, HAP）との差異の一因となっている。このことは、中国や韓国から伝えられた酵母非発酵型の醤油を、官能中心に品質を追求しながら日本人が原料に多量の小麦を加え酵母発酵型に変えた約 300 年前の技術発展の内容を香味成分的に説明するものといえる。

近代日本の農芸化学の輝かしい歴史は調味料の世界では MSG, IMP, GMP などを工業化し、世界中の食品のうまみを強化したといえよう。醤油においても約 1.5% 含量のグルタミン酸が水溶性呈味の中心として大正の初めに有島繁三氏により指摘され、今日では本醸造以外の醤油や醤油を用いた調味料などではグルタミン酸による呈味強化が一般化した。また戦後坂口謹一郎先生や国中明氏による核酸調味料の工業的製造とともにこれらにより呈味を強化した醤油が「これからの醤油」としてデビューした。日本市場の本醸造特級クラスの著名ブランドの醤油はそれぞれ個性があつて官能的に見分けられるが、それらをその pH 4.8 付近で低沸点溶剤により水溶区分と非水溶性区分に分けると、アミノ酸や糖分を含む水溶区分は官能的にはブランドの差がほとんど区別できないが、非水溶性の揮発性区分はまさにそのブランドの特徴を示し、醤油の嗜好を決める要因であることが理解される。明治以降の約 100 年間、なかんずく戦後 40 年間の醸造醤油の技術研究の主たる成果は、(1) 原料蛋白質の分解率を、主として原料の加熱方法と製麴方法の改良で、60% から 90% 以上に高め、(2) 密閉大型タンクにおけるもろみのエコロジカルな管理による品質の向上と均一化を行い、(3) 同時に 1~3 年の醸造期間を半年以下に短縮し、(4) 装置化による品質向上とコスト低減を行い、(5) 食品衛生的安全性の解明に努めた。また昭和 37 年より始まり 6 回の改訂を経た醤油の日本農林規格 (JAS) の貢献により今日では特級合格品が全体の 65% に達した。しかしこれらの管理方法は(5) を除いてはペーセントオーダーのマクロ的水溶成分の分析が主であつて、ppm 以下を論ずる香味成分についてはほとんど官能検査に依存せざるをえなかつた。しかし近年このように管理すべき主たる微量成分が順次に解明されてきたことは喜ばしい。

さて今日急速に世界中の関心を集めている日本の醤油のうまさと調理効果はなんと結論したらよいだろうか。近時、舌の味蕾で感知される甘酸苦塩の 4 原味に加え MSG や核酸呈味物質などを第 5 の原味としてのうまみ成分とする学会活動がみられる。しかし一方で食品のうまさは、160 年前すでにブリヤサバランが指摘したように、嗅覚の参加なしに味覚だけでは完全には味わうこと

はできない。さらに食品の香りこそその価値を決める最高裁との見方もある。私は 4 EG の希薄水溶液を初めて口にしたとき、そこに醤油の香りも味もあり、しかも著しく塩味を緩和する効果のあることなどを見出し、香気成分というそれまでの研究テーマを香味成分と改めた。これに対しある先輩から、日本には昔から風味という良い言葉があると指摘されたが、今日ではフレーバーを香味と訳すことがふつうに行われている。その後、HEMF についても醤油の香りも味も、また塩味緩和効果のあることがわかった。國中氏らは IMP や GMP が MSG の呈味を相乗的に増強することを発見したが、われわれは醤油成分のグリシンがこれらの 2 者の相乗効果を、さらに相乗的に増強することを認め、また同じく醤油香気成分であるバニリン、マルトール、シクロテンなどが MSG のうまみや、ブドウ糖の甘味を増強することも知られている。一方では HEMF と類似構造の醤油にも存在する HDMF (diMe) がスープその他食品の呈味強化剤となることをスイスの香料会社が見出している。すなわち從来単に香気成分といわれてきたもののかに新しい呈味増強剤が見出されてきたことは、食品のうまさが味覚と嗅覚の総合的感覚であることをより裏づけるものであるが、多成分間の相乗作用のなかには、化学反応も物理変化も起こっているものと推察される。これらのことから筆者は、醤油の香りこそ醤油のうまさの中心であると主張する。醤油や味噌のうまさの本質や調理効果がこのように認識されて今後いっそうの世界的発展をとげるとともに、また一方で食品のうまさが嗅覚と味覚の総合作用として研究されることを期待する。以上は日本の醤油の香味の特質を酵母発酵の代謝産物の面より見たものであるが、同時にそれは褐変フレーバーの宝庫としても考究されるべき多くの問題を含んでいる。

著者発表参考文献

- 醤油のにおい. 香料, 112, 57~71 (1975).
醤油の香り (1, 2). 佐々木, 布村, 渋尾共著, 酿協, 75, 516~522, 717~728 (1980).
日本の醤油. 日化大会. 日本の化学の伝統シンポジウム, 講演集, pp. 1738~1743 (1983).
Soy Sauce Biochemistry. Advances in Food Research. Vol. 30. pp. 195~329. Academic Press (1986).
Chemical and Microbiological Stability of Shoyu. Handbook of Food and Beverage Stability. Ed. G. Charalambous. pp. 517~619. Academic Press (1986).
Traditional Fermented Soybean Foods. Ed. M. Moo-Young. Comprehensive Biochemistry. Vol. 3. pp. 396~423. Pergamon Press (1986).

Risks in Mycotoxin in Fermented Foods. T. Yokotsuka and M. Sasaki. Indigenous Fermented Food of Non-Western Origin. Ed. C. W. Hesse-

ltine and Hwa1. Wang. J. Kramer. pp. 259~289 (1986).
