

醤油の香気成分とくに揮発性カルボニル化合物について

上 田 隆 蔵

≡醤油の独特の香りがどのような化合物または化合物群によって構成され、さらに、どのような機構によって生成されるか≡という素朴な疑問を解くことが、本研究の目的である。

醸造食品の香りはアルコール類、エステル類、揮発性カルボニル化合物（ケトン、アルデヒド）、含硫化合物および脂肪酸類などにより構成されている。それらのうちで、とくにカルボニル化合物をとりあげた理由は次のようである。第1はカルボニル化合物が含硫化合物とともに非常に強い香りをもっていることである。Saloらは合成ウイスキーを用いて高級アルコール、エステル、カルボニル化合物および脂肪酸の香りの強さに対する貢献度を調べた結果、カルボニル含量は全化合物含量の2.2%を占めるに過ぎないが、香りの強さでは全体の香りの58%を占めたといっている。第2は個々のカルボニル化合物の香りの性質がそれぞれ非常に異なることである。第3はカルボニル化合物の生因の多様性（微生物の代謝作用、糖とアミノ酸の反応、ストレッカー分解および油脂の酸化）である。

醤油の製造面の特徴は酒類と異なって、原料中に脂質および窒素化合物が多量含まれること、原料処理温度、諸味の醗酵温度、火入れ温度が高いこと、醗酵期間が長いことおよび空気攪拌が諸味で行われることなどである。これらの諸因子は化学変化を促進することにつながり、カルボニル化合物の量および質を豊富にする。著者らが行った醤油のエーテル・ペンタン抽出液を用いたガスクロマトグラフィーの結果では、カルボニル化合物含量が高級アルコールとほぼ等しい値を示し、しかも酒類に共通して存在するカルボニル化合物以外のものも相当数

存在することを見出した。この結果はカルボニル化合物の生因が複雑であり、また Saloの結果より推察されるように、醤油の香りに対するカルボニル化合物の重要性を示唆している。

このような背景より、醤油のカルボニル化合物に関しては古くより研究され、現在までに23種類が同定（一部推定）されている。それらのうち興味あるものを2、3紹介する。小玉および黒野らは飽和、不飽和のジカルボニルが醤油特有の香気をもたらしているのではないかと報告し、赤堀らはメチオノールの存在よりメチオナルの存在を推定し、これらが醤油の香りに貢献しているとしている。小幡らは合成した種々のカルボニル化合物、含硫化合物のなかに、醤油香気に類似の香りをもつカルボニル化合物を見出しているが、実際醤油中に存在するという証明は行っていない。これら先人の研究との関連において、醤油独特の香りに対して、カルボニル化合物がどの程度貢献しているのかを知るのが第一の目標であり、その第1段階として醤油中に存在するカルボニル化合物の分離、同定を行った。

醤油中のカルボニル化合物をできるだけ完全に、かつ操作中の変化がなく捕集するために、窒素通気法とエーテル・ペンタン抽出法を用いて、昔から行われている2,4-dinitrophenylhydrazine誘導体(2,4-DNPH's)とカルボニル化合物を誘導した。油脂の酸化によって生成したカルボニルの2,4-DNPH'sを単離する方法として、セライトーマグネシアカラムによるclass separation後、得られた各画分について薄層クロマトグラフィーによって単離する方法が一般に用いられている。したがって、分離しうるclassは飽和のケトンとアルデヒド、2-エ

ナル、2,4-ジエナルであり、芳香族カルボニルおよび醤油の香りに重要と考えられるジカルボニルなどの2,4-DNPH'sは分離できなかった。著者らはクロロフォルム・エタノール・水よりなる展開剤を用いることにより、飽和アルデヒド、ケトン、2-エナルを始め、芳香族アルデヒド、ジケトン、ケトアルデヒドおよびジアルデヒドの各クラスに分離しうることを認めた。

この方法を用いて、2,4-DNPH'sを各クラスに分画しTLCを繰り返して、2,4-DNPH'sを単離した。同定はセライトマグネシアカラムの呈色、流出位置、 R_f 値(TLC)、紫外部吸収および質量分析によって決定した。従来までに同定された23種類の化合物のうち、5種類は同定できなかった。新たに同定した化合物は10種類(クロトンアルデヒド、シナムアルデヒド、ジケトン2、ケトアルデヒド2およびジアルデヒド2)であった。量が少なく質量分析を行うことができない場合および標準試料が得られなかった場合には推定化合物とした。推定化合物は21種類で、それらの中には含硫および含窒素カルボニル、不飽和のジケトンおよびジアルデヒドまたはケトアルデヒドが含まれた。従来の研究では炭素数が6までのものしか見出されていないが、炭素数7~9のものも存在した。

各クラス別の含量では飽和アルデヒドが最も多く、ジカルボニルはその25%を占めた。ジカルボニルのうちでは2,3-ジケトンが最も多く、不飽和ジカルボニル、ケトアルデヒドがついで多く、グリオキザル、フェニルグリオキザルはごく少量であった。芳香族アルデヒドは期待したほど多くなかった。個々のカルボニルではアセトアルデヒドが最も多く、ついでイソブチルとイソパレルアルデヒド、ジアセチルが多く、アセトン、メチルグリオキザル、ベンツアルデヒドはジアセチルよりも若干少なかった。

次にカルボニルの生成と温度の関係を知らするために火入れ中の変化をしらべた。火入れの大きな目的の1つは着色と火入れ香の付与である。

醤油諸味を压榨、ろ過して得られた生汁は特有の油臭をもっているが、80°Cに加熱すると醤油独特の香りとなる。火入れにより、その含量は1.35倍に増加したが、実際には減少するもの(アセトとフォルムアルデヒド、アセトン)、増減のないもの(2-エナル、芳香族アルデヒド)および増加するもの(C₄、C₅の飽和アルデヒド、ジカルボニル)に分けられる。この結果より、生汁中には火入れ醤油とほぼ同じ種類のカルボニル化合物が存在すること、カルボニル化合物は主に微生物の作用および糖とアミノ酸によるアミノカルボニル反応によって生成されること、ならびに香氣成分の量および組成が香りの性質を支配することなどが示唆された。低級カルボニルの減少は青くさい臭いまたは未熟臭の除去に役立っている。ジカルボニルの増加は香りの変化に貢献しているものと考えている。香りは温度および時間によって大きく変化するから厳密な火入れ条件の設定が重要である。

原料(脱脂大豆の使用)、原料処理、压榨などの各工程において改良され、原料利用率と品質向上および省力化に役立っている。諸味工程においても加温速醸法が行われ、従来増量剤としての意味しかもたなかった速醸醤油も天然醸造醤油に近い品質のものが得られるようになった。熟成期間を支配している主要因は香りであり、短期間においていかに醤油の香りをつけるかが今後に残された問題である。諸味中では微生物の作用と化学変化が併行して進行すから、この両者によって生成するカルボニル化合物は熟成の完了または最適な速醸型式を示す指標になりうるものと考えている。現在、諸味のカルボニル化合物の変化について検討中である。

醸造食品の生命は香りであると言っても過言ではない。香氣成分の生因を知り、熟成の機構を解明することは、分析機器の発達した現在においても至難の業であるけれども、一步一步その目的に向って前進し、良い品質でしかも安価な製品を社会に送りたいと思っている。