

醤油有機酸に関する研究

(第11報) 諸味中の有機酸の消長*

(その5) 温度および諸味添加の影響

上田隆蔵*・藤原耕三・田中恵隆*・蒲原一隆*・寺本四郎*

Studies on the Organic Acid in soy Sauce.

(XI) Changes in the Amounts of Organic Acids
during Mash Process.

(Part V) Effects of Fermentation Temperature
and the Addition of the Fermented
Moromi Mash,

Ryuzo Ueda, Kozo Fujiwara, Shigetaka Tanaka,
Kazutaka Kamohara, Shiro Teramoto

緒 言

著者らは数年前より醤油諸味の熟成機構を知る目的にて成分的な面主として有機酸、無機成分およびアミノ酸の面より探究してきた^{1~9)}。すなわち、秋仕込と春仕込諸味における有機酸と無機成分の変化を1ケ年間に亘って検討したが、両成分ともに、量的な差異は認められるけれども、それぞれの成分の増加および減少の順序はほぼ一定であることおよびその変化が極めて複雑であることを認めた。この結果より、各種微生物の動態はほぼ一定の順序によって推移することを推察した。しかしながら、夏仕込諸味ではほとんどすべての有機酸は仕込当初より急激に増加し、また醋酸およびコハク酸の消長は前2者の諸味にく

* 大阪大学工学部醸酵工学教室

らべて相当異なることを認めた。このことより、仕込当初品温の高い夏仕込では微生物の動態が春、秋両仕込にくらべて相当異なることを推察した。夏仕込諸味では明らかに春・秋両仕込よりも遊離グルタミン酸は低い値を示した。

以上のように、著者らは温度条件が諸味の熟成に大きな役割を演じていることが判ったので更に明確にする目的で本実験を行なった。測定は主として一般分析、遊離グルタミン酸および菌数について行なった。実際の温度条件としては部屋（恒温室）の温度を常温とし28°Cと34°Cを選んだ。34°Cの室温を採用した理由は、この温度が乳酸菌、酵母の適温以上であることから、それ以外の微生物の影響が明瞭にあらわれるのではないかと考えたからである。諸味添加も同様な目的により行なったものであり、実際には仕込当初1ヶ月経過の諸味をまず添加し、醗酵の途中より更に7ヶ月経過の諸味を添加してその影響をしらべた。なお本実験は72ℓ容量の小仕込試験の結果であり、また実際大容量の工場仕込とも操作条件は異なるが、反面温度の影響および諸味添加の効果を明確に把握することができた。

実 験 の 部

〔I〕 実 験 方 法

(1) 仕込配合および諸味管理条件

原料配合割合は鐘淵化学K.K.製の脱脂大豆120kgと内地産小麦120kgであった。大豆は撒水120~125%，13ポンド40分間加熱した後、真空冷却（650mm Hg）を30分間行なったものである。

実験装置としては40cm×40cm×60cm（高さ）の珉瑯バットに同一条件の諸味72ℓを入れて後、所要の温度に調整した恒温室に静置した。麴を塩水にて混合した諸味は5日後に各バットに分注した。諸味を珉瑯バットに分注する以前の操作は龍野醤油K.K.にて行なったものである。

温度管理条件としては常温，28°C，34°C→28°C（最初の30日間34°C以後28°C）の部屋の温度を選んだ。温度誤差は±1°Cである。それ故諸味の温度は異なっ

* 第一報より第10報までは醗酵工学雑誌に記載済。

ている。

諸味添加の場合は、まず1ヶ月経過の諸味を10%添加後、所要の恒温室に入れ、更に45日経過した後7ヶ月経過の諸味を添加した。1ヶ月経過諸味の原料配合は前述の組成のものであるが、7ヶ月経過諸味は脱脂大豆130kg、内地小麦70kg、蕎麦40kgであった。

以上のように、実験は常温（略称A）、28°C（B）、34°C→28°C（C）、および常温+諸味添加（A'）28°C+諸味添加（B'）34°C→28°C+諸味添加（C'）の6系列である。実験開始日は5月12日である。

試料採取は充分攪拌後、一定量を取り、その中の200gを温水にて抽出して500mlとなし所要の分析に供した。測定は初期においては15日毎に、後期では20日ないし25日後に測定し、185日間の経過を調べた。したがって結果は諸味100gに対する値である。

(ロ) 分析 方 法

試料は上記抽出液を用いた。

全窒素はケールダール法、アミノ態窒素はバンスライク法によった。直接還元糖はベルトランド法、アルコールは重クロム酸加里酸化法によった。食塩は常法により行なった。全固形分は100°Cの恒温器にて加熱して恒量となったときの値であり、灰分は灰化法により求めた。純エキスは全固形分と灰分の差より求めた。全有機酸量はエーテル抽出（ H_2SO_4 にてpHを2.0とした後）アルカリにて滴定して乳酸としてあらわした。

有機酸の定量法はシリカゲルによる分配クロマトグラフィーによった。シリカゲルは Malinkrodt 製品を用いた¹⁰⁾。有機酸試料調整法は、試料を pH2.0 とした後、エーテル抽出を90時間行ない、エーテルを除去後、水にて一定容量とした。

遊離グルタミン酸の定量はバイオアッセイにより行なった¹²⁾。

(ハ) 生菌数の測定法

試料を殺菌試料瓶にとり、可及的無菌的に殺菌秤量瓶に試料10gを秤量し殺

菌食塩水にて洗いながら殺菌した 100mℓ メスフラスコに流し込みよく振盪し物料に附着した微生物を均一に懸濁させ、これを試料原液とした。

生菌数の測定は殺菌食塩水にて適当に稀釈しそれぞれの選択的培地を用いて、酵母、好気性細菌については平板法により嫌気性細菌については毛細管法により行なった。

〔Ⅱ〕 結果 及び 考 察

(イ) 温度変化および一般分析結果

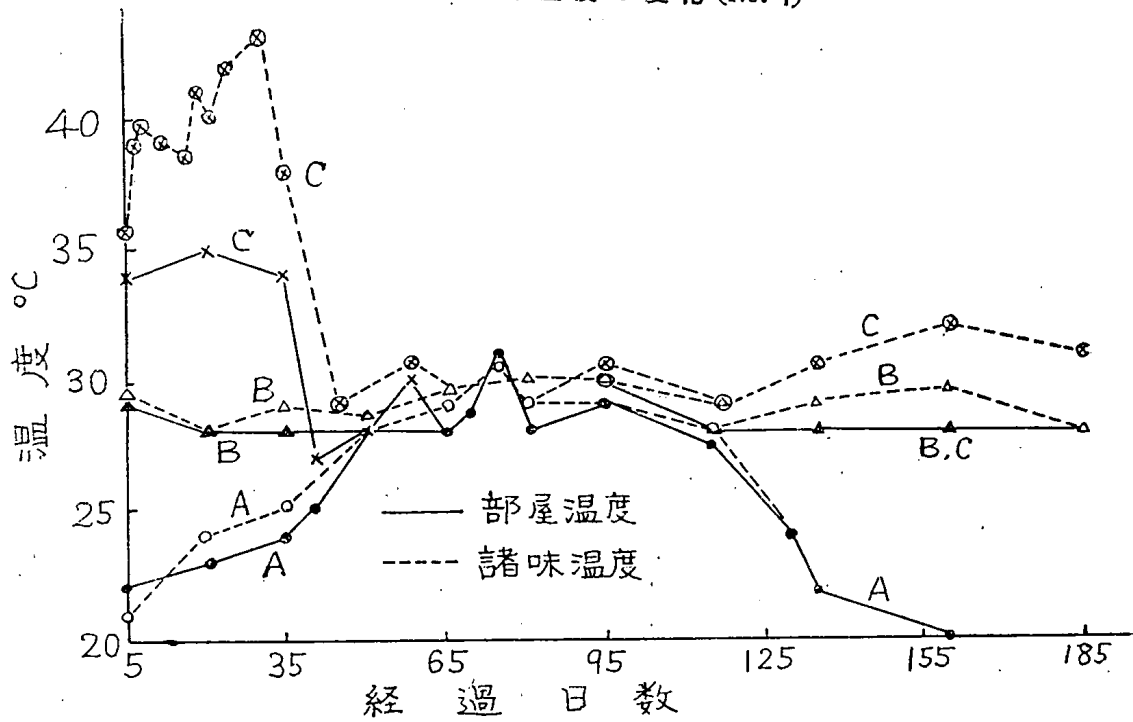
6系列の諸味の培養室の温度及び諸味品温の変化を示すと第1—1図及び第1—2図のようである。また一般分析結果を示すと第1表～第6表のようである。アルコールの変化を示すと第2—1図及び第2—2図のようである。

第1—1図と第1—2図に示すように、常温と室温28℃の場合には、諸味添加の有無に関係なく、室温と諸味温度はほとんど差異なく約1℃の差が認められたに過ぎなかった。仕込開始が5月17日で比較的気温が高く、60日後より110日後までは常温と28℃はほぼ同じ温度経過を示した。室温34℃の場合では、室温よりも諸味温度の方が相当高い値を示し、その程度は諸味無添加Cの方が添加したC'よりも大きかった。

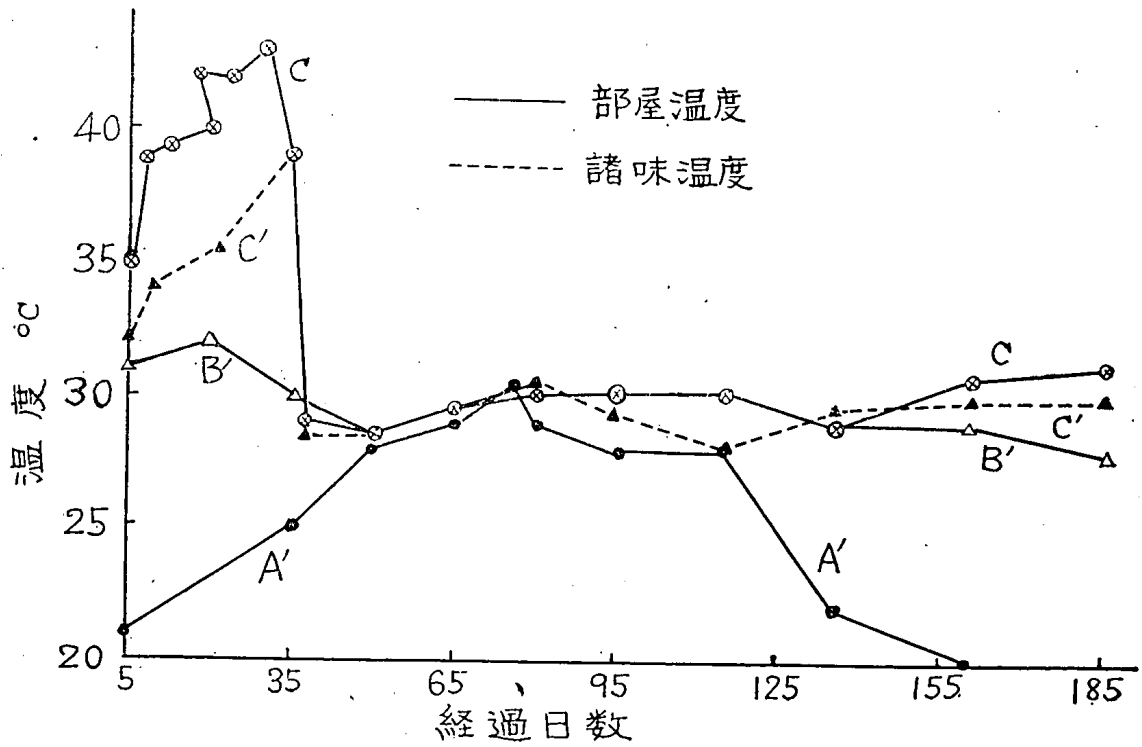
諸味の醗酵状態は常温および28℃の場合では諸味添加の有無に関係なく顕著な差異は認められなかった。34℃の場合には相当前2者の場合と異なり、仕込当初より15日までの間相当旺盛なガスの生成を認めた。諸味無添加Cの場合には1ヶ月後に上澄を生じた。それ故、室温を1ヶ月後より28℃に保った結果、45日後より再醗酵し、以後155日後までは他の諸味と大きな差はないようであるが、180日後に再び上澄となった。一方諸味添加C'の場合にはCにくらべてガスの生成の程度も少なく、上澄も生じなかった。このように、諸味添加は諸味温度の上昇を防ぎ若干の保護効果があるものと考えられる。

糖の変化：直糖は諸味添加の有無にあまり関係なく、むしろ温度による影響が大きかった。常温、28℃では顕著な差は認められず15日後までは糖は増加して6%を示し、以後殆んど変化せず45日後より急激に減少した。一方34℃の場

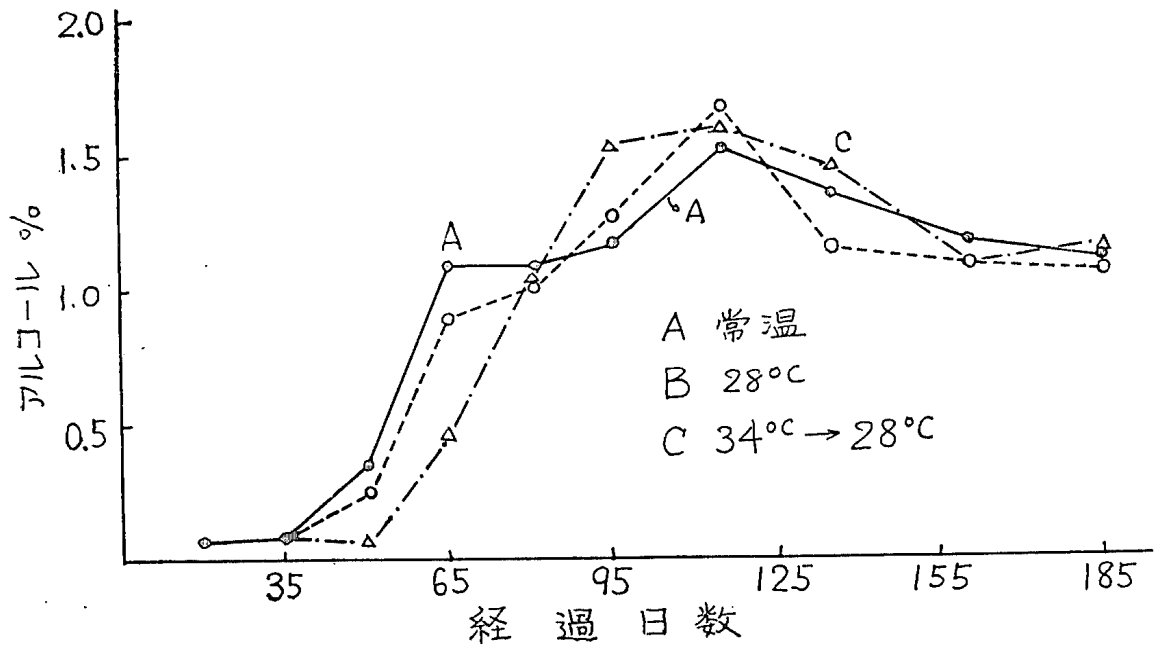
第1-1図 諸味温度の変化 (No. 1)



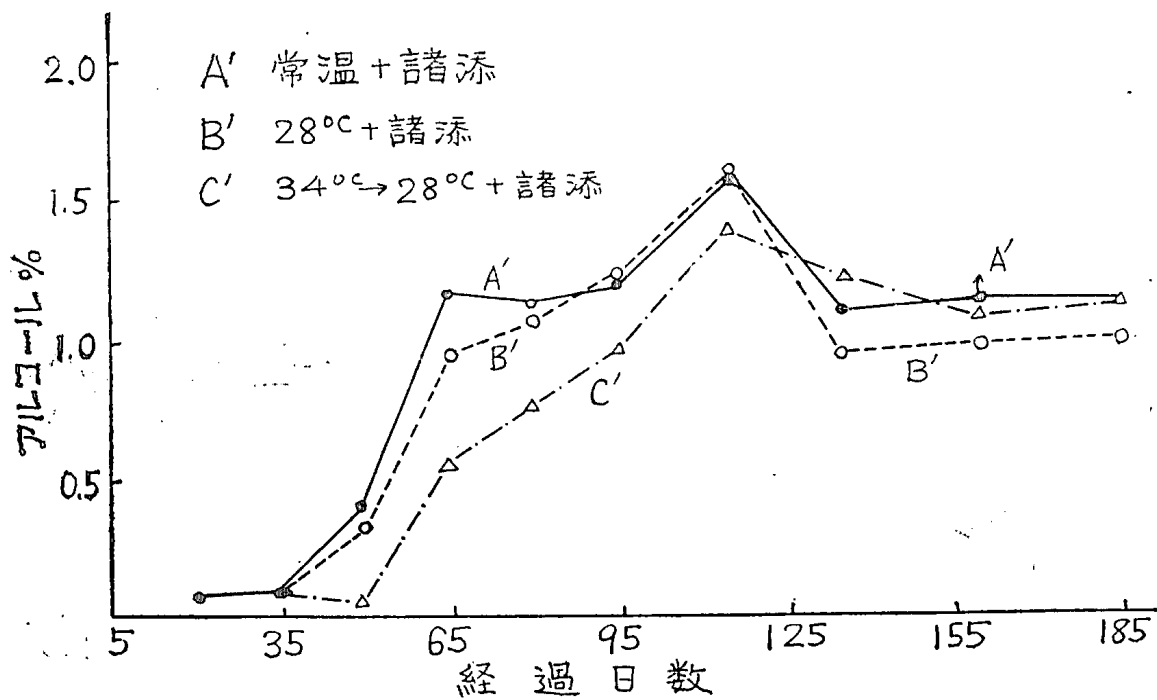
第1-2図 諸味温度の変化 (No. 2)



第2-1図 アルコールの変化 (No. 1)



第2-2図 アルコールの変化 (No. 2)



第1表 室温静置の一般分析結果(%)

(常温諸味(A))

経過日数	直糖	T-N	NH ₂ -N	全有機酸量	アルコール	全固形分	NaCl	灰分	純エキス	備考
5	4.43	0.551	0.338	0.212		20.72	13.52	13.68	7.07	
20	5.77	0.813	0.455	0.345	0.067	25.00	13.42	14.11	10.89	
35	5.32	0.862	0.609	0.820	0.096	26.50	13.66	14.13	12.37	
50	4.81	0.936	0.621	1.298	0.344	26.50	13.52	14.66	11.84	
65	1.89	0.981	0.633	1.396	1.086	25.60	14.03	14.66	10.94	68.8ℓ
80	1.33	1.014	0.639	1.205	1.080	25.50	13.90	14.44	11.07	
95	1.32	0.982	0.624	1.121	1.177	25.40	13.91	14.33	11.07	68.0ℓ
115	1.43	0.993	0.633	1.278	1.516	25.75	13.83	14.46	11.29	67.2ℓ
135	0.78	1.023	0.640	1.121	1.349	25.50	14.08	14.68	10.82	63.2ℓ
160	—	0.997	0.628	1.008	1.174	25.20	13.05	14.26	10.94	
185	0.71	1.014	0.639	1.117	1.176	25.65	14.06	—	—	

第2表 28°C静置の一般分析結果(%)

(28°C諸味(B))

経過日数	直糖	T-N	NH ₂ -N	全有機酸量	アルコール	全固形分	NaCl	灰分	純エキス	備考
5	4.43	0.540	0.540	0.345	0.194	—	11.38	13.64	14.02	7.36
20	5.95	0.869	0.497	0.394	0.073	26.00	14.02	14.36	11.64	
35	5.38	0.873	0.574	0.782	0.084	27.00	13.90	14.27	12.73	
50	5.48	0.980	0.612	1.148	0.252	28.15	14.24	14.94	13.21	
65	3.28	0.976	0.609	0.968	0.889	26.30	14.41	14.94	11.36	68.8ℓ
80	2.22	0.992	0.621	0.932	1.105	26.10	14.25	14.82	11.28	
95	2.08	0.972	0.622	0.962	1.263	27.85	14.25	14.72	13.13	68.8ℓ
115	2.32	0.995	0.625	0.959	1.671	25.10	14.32	14.79	10.31	66.4ℓ
135	1.61	1.024	0.634	0.831	1.148	25.05	14.18	14.68	10.37	64.0ℓ
160	1.62	0.992	0.623	0.871	1.090	24.95	14.05	14.46	10.49	
185	1.67	1.025	0.658	0.886	1.176	26.16	14.35	—	—	

第3表 34°C→28°Cの一般分析結果(%)

(34°C+28°C 諸味(C))

経過日数	直糖	T-N	NH ₂ -N	全有機酸量	アルコール	全固形分	NaCl	灰分	純エキス	備考
5	4.97	0.621	0.365	—	—	20.63	12.95	13.43	7.20	
20	5.97	0.953	0.567	0.377	0.074	28.35	14.94	15.63	12.74	上澄 28°Cと する
35	5.85	0.923	0.568	0.353	0.092	27.70	14.19	14.59	13.11	
50	5.39	0.939	0.579	—	0.062	27.50	14.59	15.48	12.02	通常の諸 味の状態
65	5.13	0.981	0.581	0.410	0.459	26.75	15.03	15.48	11.27	
80	2.63	0.962	0.579	0.530	1.045	25.20	14.61	15.18	10.02	
95	2.31	0.959	0.573	0.387	1.521	27.50	14.68	15.17	12.33	65.4ℓ
115	1.89	0.953	0.575	0.389	1.591	25.21	14.56	15.00	10.21	64.8ℓ
135	1.41	1.023	0.564	0.249	10440	26.10	14.85	15.58	15.52	
160	—	—	0.552	0.332	1.120	26.08	14.71	15.42	10.66	
185	1.67	1.016	0.561	0.403	1.148	26.40	14.69	—	—	上澄

第4表 常温+諸味添加の一般分析結果(%)

(A')

経過日数	直糖	T-N	NH ₂ -N	全有機酸量	アルコール	全固形分	NaCl	灰分	純エキス	備考
5	4.04	0.558	0.318	0.171	—	19.89	13.50	12.29	7.60	1ヶ月经過 諸味
20	5.12	0.780	0.462	0.947	0.074	24.50	13.71	14.14	10.36	
35	5.32	0.833	0.622	1.209	0.092	26.60	13.83	14.33	12.27	諸添 6.4ℓ 7ヶ月经過 69.6ℓ
50	3.42	0.912	0.625	1.369	0.405	26.80	13.90	14.99	11.81	
65	2.08	0.973	0.634	1.651	1.176	24.75	14.22	14.99	9.76	
80	1.11	0.987	0.629	1.295	1.133	25.00	14.11	14.66	10.34	
95	0.71	0.968	0.625	1.309	1.205	24.95	13.98	14.42	10.53	70.4ℓ
115	1.30	0.978	0.620	1.423	1.591	25.40	14.46	15.02	10.38	68.0ℓ
135	0.91	1.015	0.633	1.191	1.119	24.90	14.02	14.73	10.17	65.6ℓ
160	0.79	0.989	0.624	1.355	1.148	24.20	13.95	14.50	9.70	
185	0.76	1.016	0.633	1.335	1.148	25.35	14.26	—	—	

第 5 表 28°C+諸味添加の一般分析結果(%)

(B')

経過 日数	直糖	T-N	NH ₂ -N	全 有 機酸量	ア ル コ ー ル	全 固 形 分	NaCl	灰分	純 エキス	備 考
5	4.38	0.631	0.401	0.339	—	21.75	13.33	13.74	8.01	1ヶ月 諸味添加
20	5.65	0.919	0.581	1.074	0.071	26.70	14.08	14.78	11.92	
35	5.38	0.898	0.609	1.096	0.093	27.40	13.90	14.39	13.01	7ヶ月経過 諸味添加 69.5ℓ
50	5.01	0.981	0.624	0.949	0.332	28.60	13.84	14.83	13.77	
65	2.58	1.021	0.632	1.133	0.947	25.05	14.28	14.83	10.22	
80	2.22	0.984	0.615	1.184	1.085	24.70	13.96	14.42	10.28	69.9ℓ
95	2.18	0.979	0.621	1.104	1.234	24.90	13.80	14.07	10.83	
115	1.92	0.985	0.629	0.998	1.608	24.50	13.96	14.24	10.28	67.2ℓ
135	1.50	1.025	0.631	0.968	0.976	25.10	13.95	14.47	10.63	65.6ℓ
160	—	0.992	0.614	0.991	1.005	24.45	13.89	14.01	10.44	
185	1.51	1.032	0.643	1.049	1.033	25.65	14.19	—	—	

第 6 表 34°C→28°C+諸味添加の一般分析結果(%)

(C')

経過 日数	直糖	T-N	NH ₂ -N	全 有 機酸量	ア ル コ ー ル	全 固 形 分	NaCl	灰分	純 エキス	備 考
5	4.24	0.574	0.365	0.307		20.75	12.71	13.39	7.36	1ヶ月経過 諸味添加
20	5.97	0.953	0.602	0.744	0.087	27.30	14.31	14.89	12.41	
35	5.68	0.938	0.598	0.755	0.078	27.50	13.83	14.33	13.17	28°Cと する 7ヶ月経過 諸味添加 68.0ℓ
50	5.83	0.986	0.595	0.976	0.063	28.50	14.03	14.94	13.56	
65	4.14	1.025	0.614	0.993	0.573	26.75	14.41	14.94	11.81	
80	3.06	0.995	0.620	—	0.777	25.40	13.97	14.57	10.83	65.5ℓ
95	2.79	0.989	0.615	0.939	0.976	25.85	13.77	14.27	11.58	
115	2.23	0.970	0.603	1.027	1.413	25.80	14.04	14.75	11.05	64.8ℓ
135	1.74	1.024	0.624	0.985	1.234	25.10	13.80	14.56	10.54	64.0ℓ
160	1.69	0.984	0.621	0.908	1.033	24.90	13.88	14.02	10.88	
185	1.67	1.053	0.636	0.842	1.148	25.60	14.25	—	—	

合には急激な糖の減少は60日後から行なわれ、約15日間のずれが認められた。

アルコールの変化：第2—1図および第2—2図に示すように、糖の消長と逆の変化を示した。常温，28℃の場合，1ヶ月後までは0.1%以下で，それ以後徐々に，45日後より急激に増加し110日後に最高となり以後若干減少した。一方34℃の場合には，60日後より急激にアルコールが生成され，糖の変化と同様前2者にくらべて15日間のずれが認められた。このことより室温34℃ではアルコール醗酵は行なわれにくいことを示している。諸味添加の有無もあまり関係がないようである。

窒素成分の変化に関してはグルタミン酸の所にて述べる。

一般分析結果を総合して，常温および28℃では傾向として28℃の方が諸成分の溶出，醗酵の進行が速いが大きな差は認められなかった。これは温度差が比較的少ないためであろう。34℃の場合，前2者にくらべて明らかな差が認められた。

(ロ) 有機酸の変化

6系列の有機酸の変化は第7表から第12表までに示した。また，醋酸，コハク酸および乳酸の変化は第3図，第4図および第5図にそれぞれ示した。第6図にはアルコールとコハク酸の消長の比較をAの諸味について行なった。

諸味管理の不備のため，仕込当初は均一であった液量が経過の進行とともにそれぞれの諸味によって減少率が異なったけれども，各有機酸の変化の大略を充分把握しうるものと思われる。

総有機酸量は，諸味温度の高いものほど低く，また諸味の添加によって，酸量の増加が認められた。

次に各有機酸の変化を示すと次のようである。

3-カルボン酸サイクルに属するフマル酸，クエン酸およびリンゴ酸は15日後に相当量認められたが，それ以後減少してほとんど認められない。これは天然諸味とほぼ同じ傾向である。

プロピオン酸量は諸味100g中7mg以下であり，その変化はA，B，Cでは

第7表 常温静置Aの有機酸の変化 (mg/100g)

日数	プロピオン酸	レヴリン酸	醋酸	ピルビン酸	フマル酸	蟻酸	α-ケトグル酸	コハク酸	乳酸	ピログルタミン酸	グライコール	リンゴ酸	クエン酸	合計
5	0.4	1.4	34.3	1.1	7.9	0.5	—	11.8	26.9	24.3	0.9	37.7	12.0	159.2
20	4.2	9.4	90.7	14.5	6.9	3.0	3.8	*	75.9	35.1	1.9	42.0	23.4	310.0
35	3.3	140.6	11.9	—	5.9	0.1	8.5	0.1	448.1	42.7	4.5	—	—	669.2
50	2.8	6.0	218.3	15.8	—	2.6	—	40.9	829.0	45.8	6.5	—	—	1167.7
65	5.1	9.4	207.6	9.5	—	2.6	—	27.9	968.4	47.0	7.8	—	—	1285.3
80	1.3	4.1	186.9	5.8	—	1.0	—	16.4	902.2	21.9	1.4	—	—	1141.0
95	1.2	4.2	169.2	3.5	—	0.9	—	13.8	891.8	33.5	2.2	—	—	1120.3
115	3.8	6.5	177.1	9.9	—	2.8	—	26.4	917.8	36.3	3.6	—	—	1184.2
135	2.7	5.4	148.9	14.0	—	2.8	—	33.8	900.4	18.0	2.1	—	—	1128.1
160	3.8	6.6	146.5	9.0	—	2.3	—	42.0	880.2	20.4	2.3	—	—	1113.1
185	3.6	6.0	140.7	9.3	—	3.3	—	58.7	840.5	9.8	0.2	—	—	1071.5

* 乳酸・コハク酸を乳酸としてあらわす

第8表 28°C静置(B)の有機酸の変化 (mg/100g)

日数	プロピオン酸	レヴリン酸	醋酸	ピルビン酸	フマル酸	蟻酸	α-ケトグル酸	コハク酸	乳酸	ピログルタミン酸	グライコール	リンゴ酸	クエン酸	合計
5	0.9	4.4	34.3	6.9	1.7	0.9	1.4	8.7	37.8	17.7	1.2	33.0	9.1	158.0
20	0.6	4.5	95.7	8.2	11.8	0.9	1.9	11.6	103.3	30.0	2.0	33.1	19.2	322.8
35	2.4	2.7	144.6	8.5	—	0.8	—	8.0	433.9	49.4	—	—	—	650.3
50	1.7	11.0	180.4	14.3	—	5.3	0.5	14.8	730.5	100.5	12.4	—	—	1071.4
65	1.2	5.5	173.3	4.2	—	2.4	—	27.1	707.6	36.9	3.6	—	—	958.6
80	2.7	4.3	192.2	10.3	—	1.9	—	10.6	623.5	28.6	0.9	—	—	875.5
95	2.6	4.3	179.7	11.9	—	2.3	—	6.7	665.8	29.9	—	—	—	903.5
115	4.1	8.1	199.3	12.5	—	5.3	—	*	699.6	27.6	2.9	—	—	959.4
135	2.1	6.6	146.8	8.3	—	3.0	—	46.1	562.8	29.5	4.0	—	—	809.2
160	2.7	3.6	137.5	8.5	—	3.1	—	35.1	579.7	28.3	4.1	—	—	802.6
185	1.0	0.5	136.9	8.4	—	1.0	—	27.3	508.0	21.2	1.0	—	—	705.3

* 乳酸・コハク酸を乳酸としてあらわす

第 9 表 34°C→28°C静置(C)の有機酸の変化 (mg/100g)

日数	プロピオン酸	レヴリン酸	醋酸	ピルビン酸	フマル酸	蟻酸	α-ケトグルタル酸	コハク酸	乳酸	ピログルタミン酸	グリコール酸	リンゴ酸	クエン酸	合計
20	0.3	8.1	155.2	3.5	4.7	4.4	0.6	4.4	67.8	25.8	—	16.8	5.6	294.2
35	1.3	4.6	156.7	0.5	2.2	—	—	59.7	47.0	—	—	—	—	272.0
65	0.6	4.6	144.2	—	—	6.0	0.8	37.8	59.8	43.4	3.0	—	—	300.2
80	2.9	8.4	198.7	7.9	—	7.0	1.3	—	*141.7	64.1	8.0	—	—	440.0
95	2.1	4.0	154.4	4.5	—	3.7	2.2	—	*147.4	35.0	5.2	—	—	358.5
115	6.2	8.0	113.6	3.0	—	4.4	0.4	42.5	65.4	58.0	0.6	—	—	302.1
135	5.4	5.3	102.6	14.9	—	3.9	—	52.4	42.1	35.4	—	—	—	262.0
160	5.7	6.5	98.2	9.5	—	5.2	—	50.8	41.0	30.6	1.9	—	—	249.4
185	4.6	5.6	152.7	16.5	—	1.0	1.0	45.6	45.8	32.6	2.5	—	—	307.9

* 乳酸・コハク酸を乳酸としてあらわす

第 10 表 常温諸味添加 (A') の有機酸の変化 (mg/100g)

日数	プロピオン酸	レヴリン酸	醋酸	ピルビン酸	フマル酸	蟻酸	α-ケトグルタル酸	コハク酸	乳酸	ピログルタミン酸	グリコール酸	リンゴ酸	クエン酸	合計
5	0.9	2.0	23.3	1.0	5.1	0.3	—	18.2	27.7	19.2	1.2	23.7	15.8	134.4
20	2.0	3.5	137.9	9.4	2.7	0.9	1.8	2.3	689.6	29.4	3.9	0.6	1.1	885.1
35	2.9	3.5	114.8	12.8	—	1.4	0.7	11.6	962.5	41.5	3.9	—	—	1155.6
50	3.1	6.4	150.5	19.7	—	2.2	0.5	14.0	1,047.0	55.2	5.0	—	—	1303.6
65	5.4	10.7	146.6	13.1	—	2.9	—	26.1	1,234.3	31.1	1.2	—	—	1471.4
80	3.3	4.7	120.6	8.7	—	1.0	—	20.2	1,110.7	21.9	0.4	—	—	1291.5
115	3.3	6.5	142.9	13.5	—	1.8	—	26.4	1,112.2	30.2	4.8	—	—	1341.6
135	5.2	3.6	144.9	24.2	—	2.3	0.2	34.4	1,040.9	20.1	1.9	—	—	1277.6
160	2.7	3.6	137.5	13.8	—	2.4	—	35.1	1,038.4	25.3	3.4	—	—	1262.1
185	3.7	4.2	121.3	17.1	—	2.3	—	43.3	1,034.9	27.2	1.6	—	—	1256.1

第 11 表 28°C+諸味添加 (B') の有機酸の変化 (mg/100g)

日数	プロピオン酸	レヴリン酸	醋酸	ピルビン酸	フマル酸	蟻酸	α-ケトグルタル酸	コハク酸	乳酸	ピログルタミン酸	グライコール酸	リンゴ酸	クエン酸	合計
5	1.7	3.1	56.6	4.4	8.2	0.8	0.1	22.9	93.9	23.2	4.9	40.2	12.7	272.7
20	5.7	9.5	157.9	13.1	1.4	0.4	2.3	11.3	769.2	25.3	—	—	—	996.1
35	1.7	3.8	176.6	19.5	—	2.7	—	14.1	747.0	35.1	3.4	—	—	1003.9
50	3.2	8.2	96.8	19.9	—	4.2	—	—	* 923.6	144.8	11.9	—	—	1212.6
65	3.2	6.6	127.0	7.0	—	1.3	—	25.2	890.6	34.2	2.3	—	—	1097.5
80	2.0	5.1	153.6	7.2	—	1.5	—	18.2	897.9	32.2	1.3	—	—	1119.0
95	5.4	10.9	170.9	8.2	—	0.8	—	29.7	808.8	35.5	—	—	—	1070.2
115	3.4	6.3	104.4	5.8	—	1.3	—	27.9	776.5	22.5	3.3	—	—	951.4
135	2.9	5.1	110.1	6.3	—	1.8	—	23.6	746.2	20.7	1.2	—	—	917.9
160	2.6	3.7	131.3	4.7	—	2.3	—	—	* 763.3	20.1	1.0	—	—	929.4
185	1.1	0.9	158.0	10.9	—	3.2	—	50.6	694.0	24.2	3.2	—	—	946.1

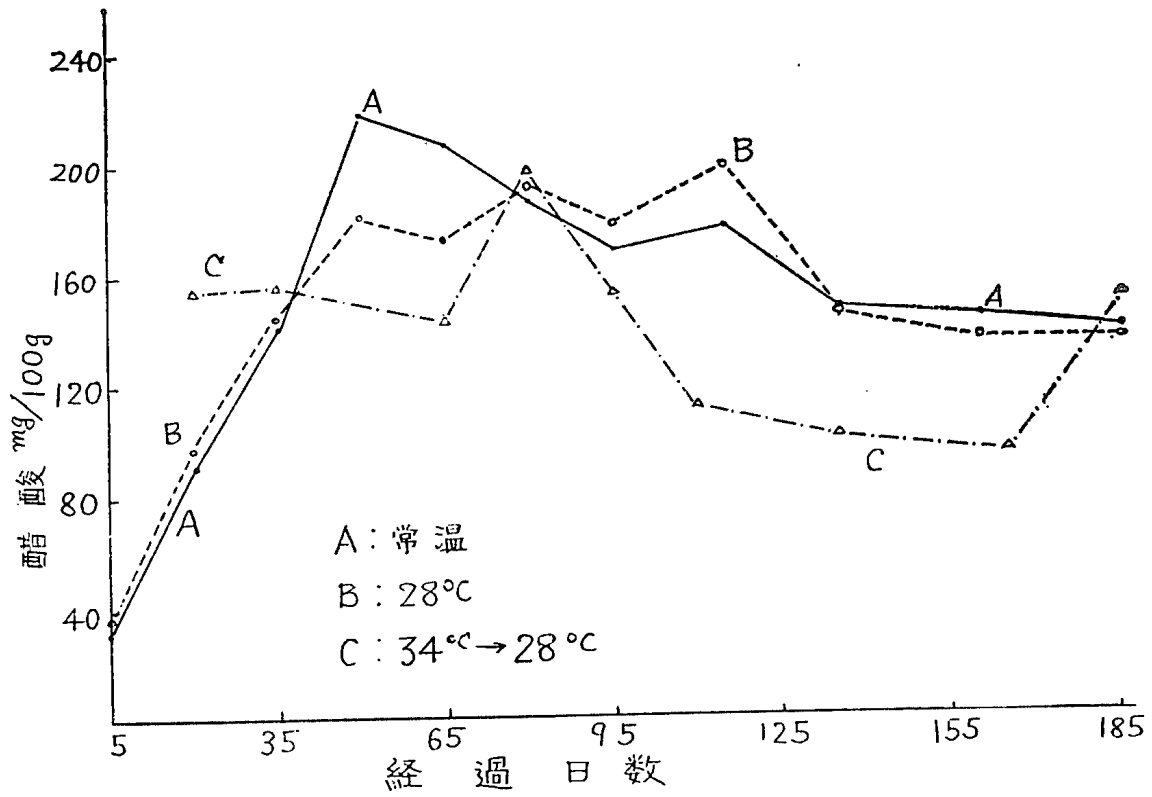
* 乳酸・コハク酸を乳酸としてあらわす

第 12 表 34°C→28°C+諸味添加 (C') の有機酸の変化 (mg/100g)

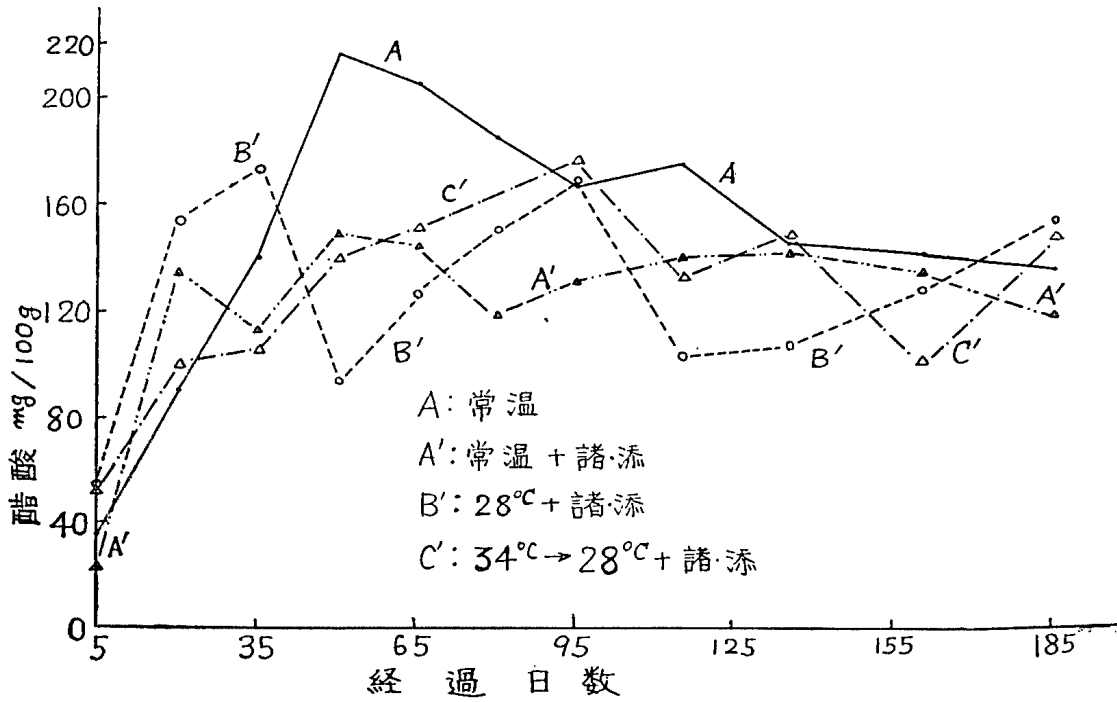
日数	プロピオン酸	レヴリン酸	醋酸	ピルビン酸	フマル酸	蟻酸	α-ケトグルタル酸	コハク酸	乳酸	ピログルタミン酸	グライコール酸	リンゴ酸	クエン酸	合計
5	0.7	3.0	51.5	3.6	7.4	—	0.9	4.0	134.2	27.4	3.4	24.9	8.0	269.7
20	5.1	6.6	101.4	7.6	4.5	2.3	2.8	2.0	535.4	27.2	6.4	—	—	701.3
35	4.9	4.9	108.7	—	—	—	—	11.4	559.9	71.1	2.9	—	—	763.8
50	4.9	10.9	143.0	16.0	—	5.6	0.8	—	* 632.1	102.3	12.4	—	—	928.0
65	1.9	4.7	152.0	4.8	—	1.9	0.2	24.9	639.1	39.6	3.0	—	—	872.1
95	1.2	4.2	182.2	8.9	—	0.3	—	25.5	609.1	49.5	—	—	—	880.9
115	5.1	7.6	137.8	14.9	—	2.8	—	48.6	682.6	34.9	4.6	—	—	938.9
135	6.0	6.4	153.5	14.5	—	5.2	—	50.9	609.4	35.2	5.0	—	—	886.1
160	4.7	6.3	107.8	7.0	—	2.5	—	48.9	622.8	29.6	3.5	—	—	833.1
185	4.5	3.7	155.5	9.3	—	1.2	—	31.6	582.2	12.3	2.0	—	—	802.3

* 乳酸・コハク酸を乳酸としてあらわす

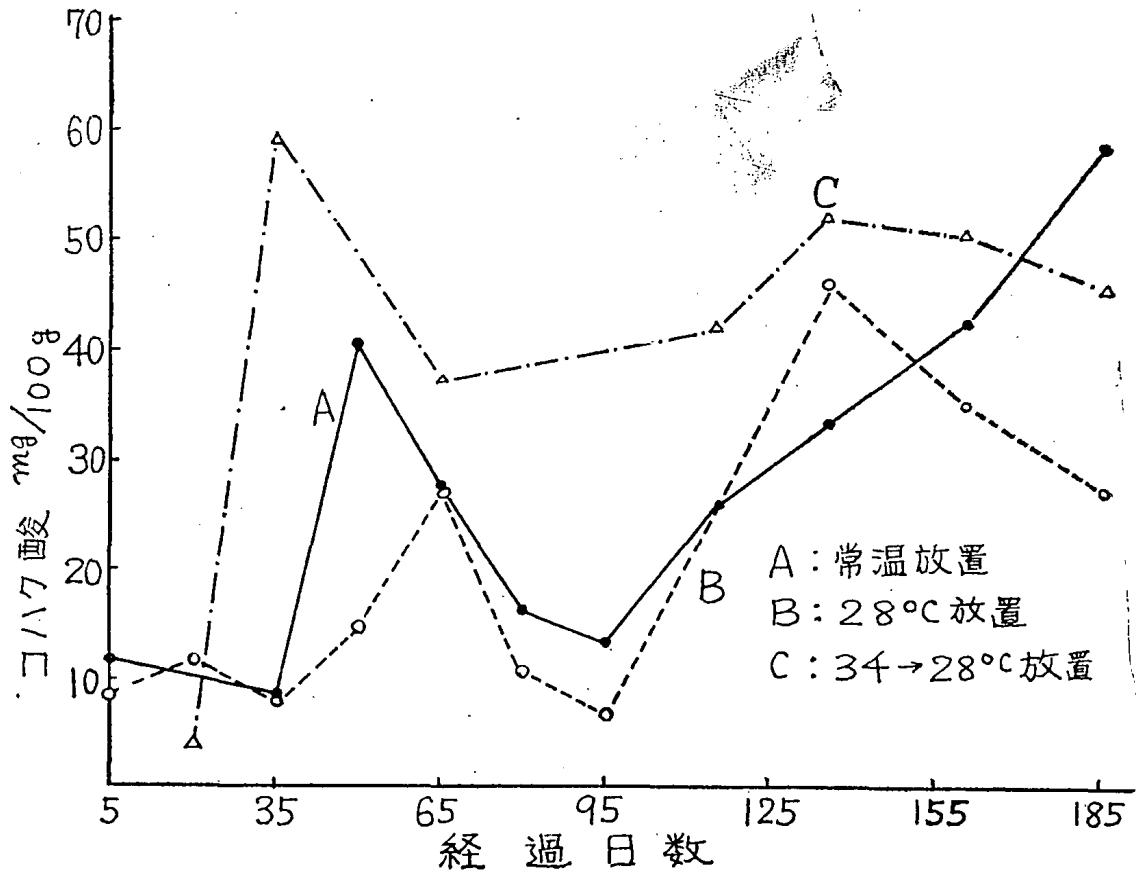
第3-1図 醋酸の変化 (No. 1)



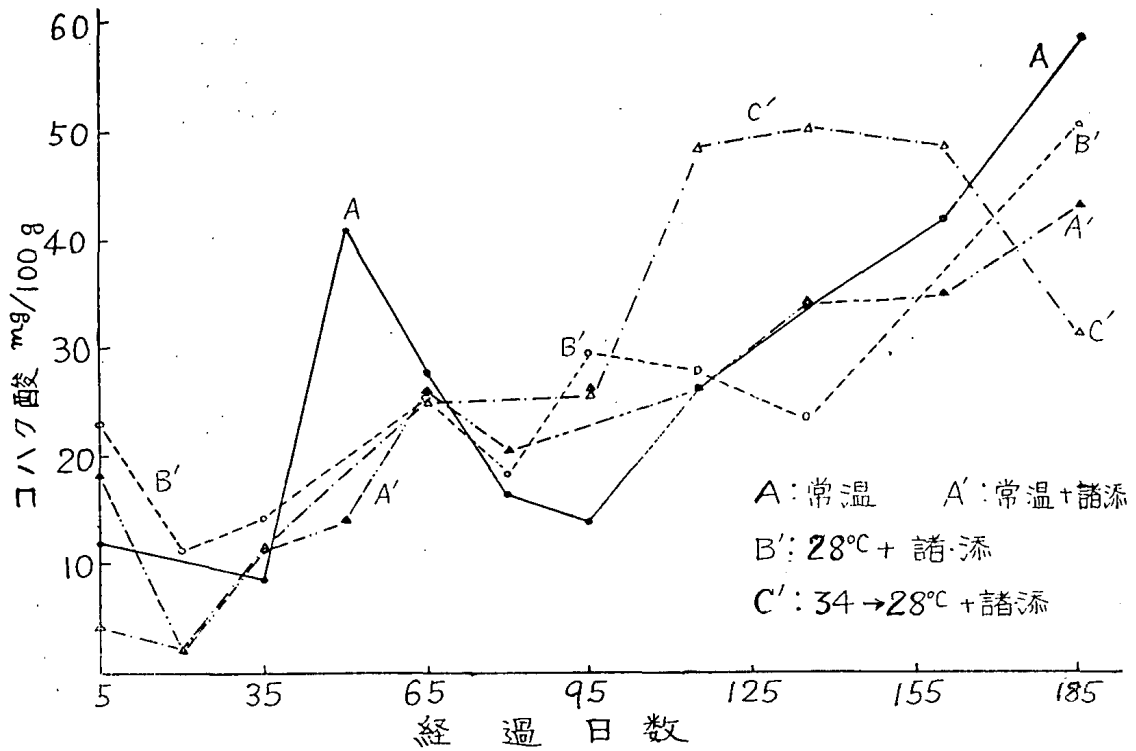
第3-2図 醋酸の変化 (No. 2)

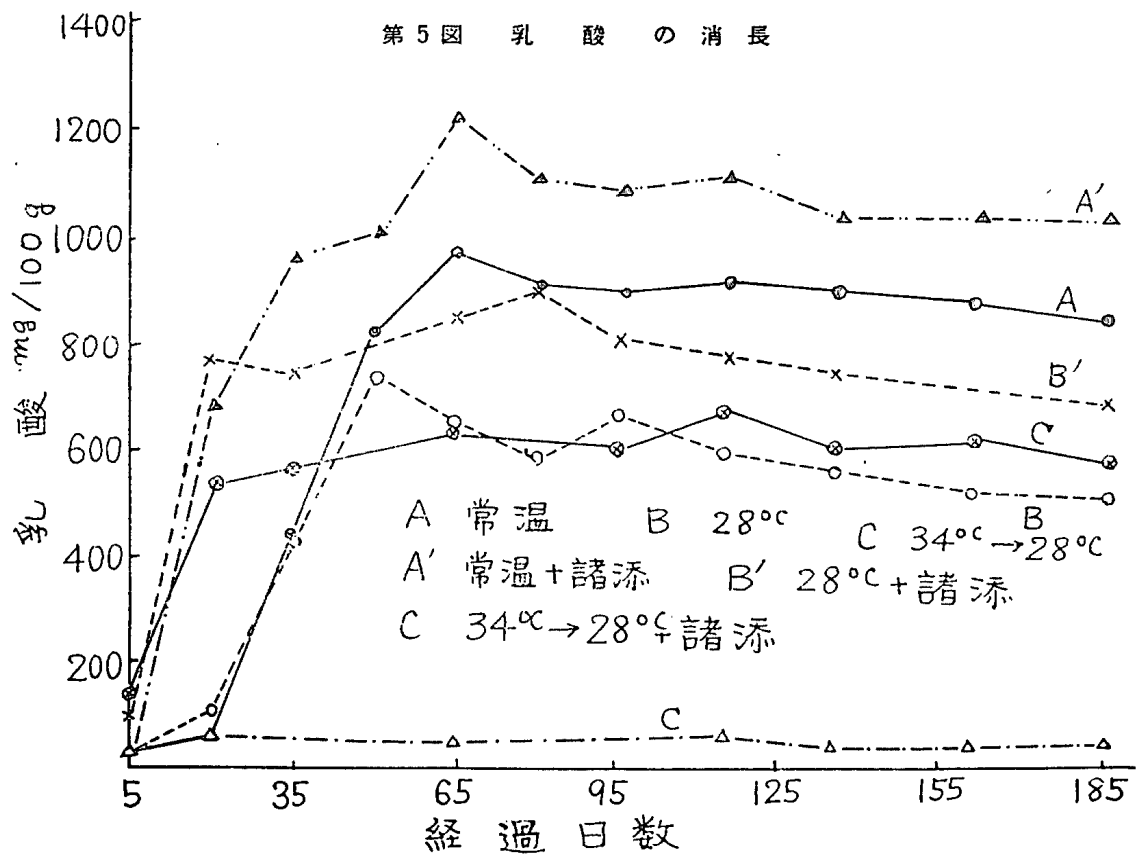


第4-1図 コハク酸の変化 (No. 1)

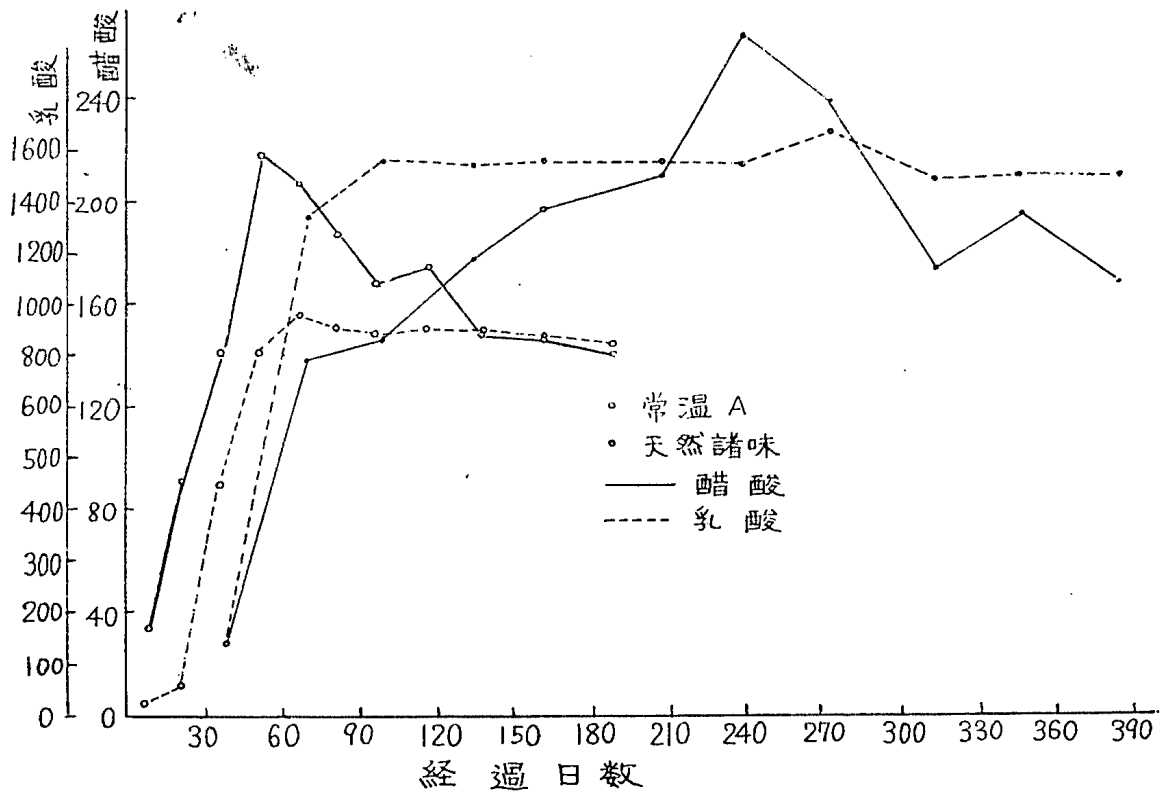


第4-1図 コハク酸の変化 (No. 2)

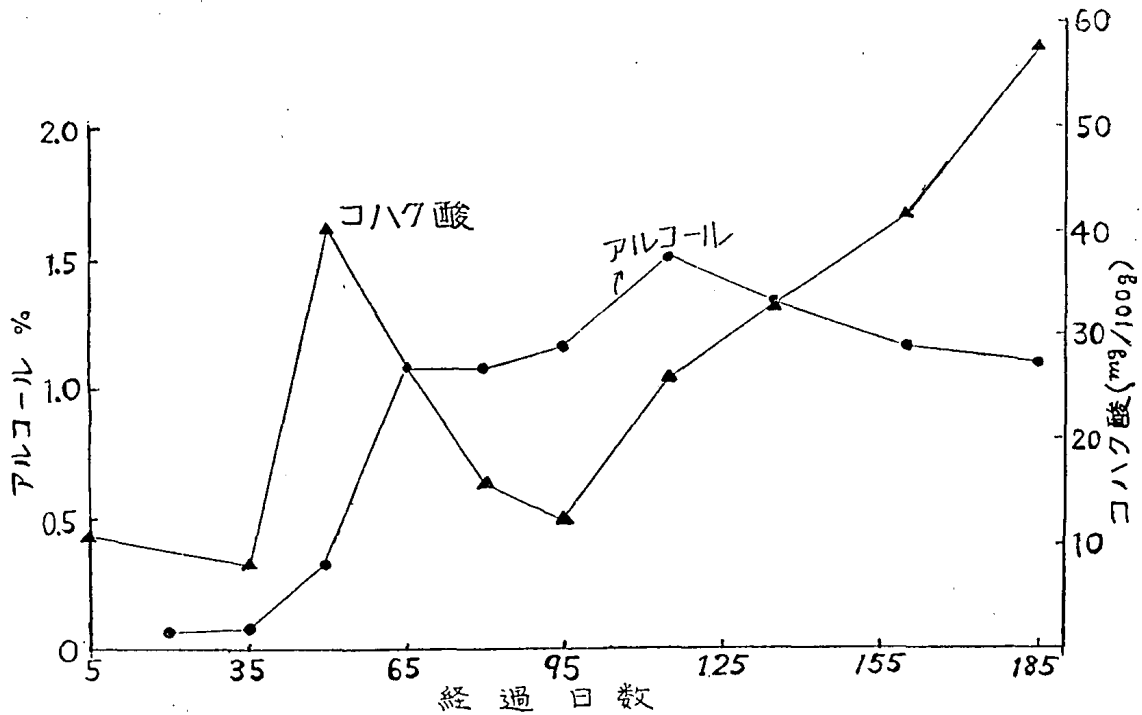




第6図 天然諸味と常温(A) 諸味の比較 (乳酸・醋酸 mg/100g)



第6図 コハク酸とアルコールの関係（常温A諸味）



ほぼ同じ傾向を示した。諸味添加の場合もほぼ同じ傾向を示したが、その増減の時期が若干ずれていた。

醋酸は常温，諸味無添加のAの場合，仕込開始より急激に増加し，45日後に最高値（220mg/100g）を示し以後漸減して180日後では140mgとなった。28°Cの諸味Bおよび34°CのCの場合，180日後では140～150mgを示してAと同じ値であるが，それまでの変化はそれぞれ特徴的な変化を示した。とくにCの場合，15日後150mgを示して，仕込当初にくらべて相当急激に醋酸は生成されたがそれ以後65日130mg，80日190mg，135日で100mgを示し，醋酸の変化は極めて激しかった。一方，諸味添加の場合には180日後の醋酸の値は諸味無添加の場合とくらべて大きな差はないが，仕込開始時期の生成速度は諸味添加の場合にくらべて大きく，また醋酸の最高値も低く，更にその増加減少の程度も著しかった。諸味中においては，醋酸の生成および資化が同時に行なわれ，測定値は醋酸の生成の方が資化よりも多い場合は増加，その逆の時には減少としてあらわれる。一般的にこの両作用は常温Aの場合が最も緩やかで，温度

が高くなると順次激しくなり、また諸味添加により促進されるものと推察される。

蟻酸は諸味添加、無添加に関係なく大体 100g 当り 7 mg 以下であった。常温 A および B の諸味の場合は、ほぼ同じ経過を示したが C の場合には若干異っていた。諸味添加の場合も常温の場合とあまり差は認められなかった。

コハク酸の変化はそれぞれの条件によって異なる。すなわち A, B の諸味は、35 日まではあまり変化なくそれ以後急激に増加して 50~65 日ごろ最高となり以後漸減して 90 日後に最低となり再び増加した。34℃ の場合、35 日後より急激に増加して A, B 両諸味に認められた減少の段階は認められなかった。一方諸味添加の場合、A', B', はほぼ同じ傾向を示した。

乳酸の消長も、醗酵条件によってそれぞれ異った形を示した。常温 A, 28℃ の B 諸味においては 15 日まではあまり乳酸は生成されないがそれ以後急激に増加して 45 日後に最大となり以後漸減した。しかしながら、34℃ の C の場合には、乳酸は仕込当初より 180 日までほとんど変化なく、乳酸の生成は行なわれなかった。一方諸味添加の場合には A B において見られた乳酸生成の lag は認められず、A' では 30 日、B' および C' では 15 日後に最高値となり以後漸減した。C の諸味を除いて、乳酸生成量は温度の高い方が低く、また諸味添加の方が高い値を示した。

第 13 表 微生物の動態 (諸味 1g)

	日 数	常 温 A	28°C B	34°C→28°C C	常温+諸 A'	28°C+諸 B'	34°C→28°C+諸 C'
好細 気 性菌	40	9.3×10^8	5.7×10^8	0.4×10^8	8.7×10^8	3.7×10^8	1.7×10^8
	65	3.1×10^8	4.7×10^8	2.3×10^8	9.6×10^8	3.3×10^8	1.2×10^8
嫌細 気 性菌	40	8.6×10^6	9.0×10^6	0.3×10^6	6.0×10^6	0.9×10^6	0.6×10^6
	65	10 ⁵ 以下	10 ⁵ 以下	10 ⁵ 以下	10 ⁵ 以下	10 ⁵ 以下	10 ⁵ 以下
酵 母	40	2.0×10^4	4.0×10^4	10 ⁴ 以下	6.0×10^4	7.4×10^4	10 ⁴ 以下
	65	4.0×10^5	0.5×10^5	0.9×10^5	0.8×10^5	2.2×10^5	3.3×10^4

第 14 表 遊離グルタミン酸の消長の比較 (g/100g)

経過 日 数	常 温 A			2 8 °C B			34 → 28 °C C			常 温 + 諸 添 A'			28°C + 諸 添 B'			34 → 28°C + 諸 添 C'		
	T.N.		G.A.	T.N.		G.A.	T.N.		G.A.	T.N.		G.A.	T.N.		G.A.	T.N.		G.A.
	A.N.	G.A.	T.N.	A.N.	G.A.	T.N.	A.N.	G.A.	T.N.	A.N.	G.A.	T.N.	A.N.	G.A.	T.N.	A.N.	G.A.	
50	0.551	0.338	0.740	0.540	0.345	0.632	—	—	0.558	0.318	—	0.631	0.401	—	0.574	0.365	—	
20	0.813	0.455	0.770	0.869	0.497	0.768	—	—	0.780	0.462	—	0.919	0.581	0.760	0.953	0.602	0.760	
35	0.862	0.609	0.876	0.873	0.574	0.796	0.704	0.704	0.833	0.622	0.720	0.898	0.609	0.804	0.938	0.568	—	
50	0.936	0.621	0.856	0.980	0.612	0.800	0.640	0.640	0.912	0.625	0.800	0.981	0.624	0.788	0.986	0.595	0.740	
65	0.981	0.633	0.952	0.976	0.609	0.824	0.652	0.652	0.973	0.634	0.848	1.021	0.632	0.832	1.025	0.614	0.791	
80	1.014	0.639	0.940	0.992	0.621	0.808	0.614	0.614	0.987	0.629	0.812	0.984	0.615	0.790	0.995	0.620	0.752	
95	0.982	0.624	0.926	0.972	0.622	0.840	0.644	0.644	0.968	0.625	0.804	0.979	0.621	0.812	0.989	0.615	—	
115	0.993	0.633	0.922	0.995	0.625	0.790	0.636	0.636	0.978	0.620	0.868	0.985	0.629	0.792	0.970	0.603	0.752	
135	1.023	0.640	0.924	1.024	0.634	0.778	0.644	0.644	1.015	0.633	0.822	1.025	0.631	0.778	1.024	0.624	0.734	
160	0.997	0.628	0.878	0.992	0.623	0.768	0.632	0.632	0.989	0.624	0.848	0.992	0.614	0.780	0.984	0.621	0.752	
180	1.014	0.639	0.874	1.025	0.658	0.788	0.700	0.700	1.016	0.633	0.862	1.032	0.643	0.832	1.053	0.636	0.790	

(イ) 微生物の動態

仕込開始後35日と60日経過の諸味について測定した。結果は第13表のようである。

以上の結果より好気性細菌では35日、60日共に 10^8 order であった。6型式のうち5では、 $34^\circ\text{C} \rightarrow 28^\circ\text{C}$ のC、C'諸味は他の諸味にくらべてやや低いようである。好井¹¹⁾らは普通の諸味中には $10^4 \sim 10^6$ order の好気性細菌が存在すると報告しているが本結果はやや高いようである。次に嫌気性細菌は35日後では 10^6 order であるが、60日後では 10^5 以下の値であった。

次に酵母ではA、B、A'、B'の4諸味は35日後においてはどれも 10^4 order であったが、C、C'の諸味では 10^4 以下の値であった。60日後ではどれも 10^5 order の値であった。

以上の結果より、常温、 28°C の温度条件ではそれほどの差はないが $34^\circ\text{C} \rightarrow 28^\circ\text{C}$ の場合にはやや異っていることを認めた。

(ニ) 遊離グルタミン酸の変化

遊離グルタミン酸の変化を示すと第14表のようである。

まずT.Nでは仕込当初では温度の高い方が大きい⁸⁾が、80日後では却って温度の低い方が良好であった。A.Nも同様な傾向を示した。遊離グルタミン酸量では一層この傾向が大きくなり、常温Aの場合が最もよく、B、Cとなるにしたがって低くなる。一方諸味添加では、常温の場合には無添加の方が遊離グルタミン酸量は大きく、 28°C の場合にはあまり差がなく、 34°C の場合には諸味添加の方が良好であった。したがって、諸味添加は窒素利用率および遊離グルタミン酸の点よりすれば却って不利となる。このような温度による影響はすでに前報^{8・9)}において指摘した。

考 察

著者らは春秋両仕込^{1,2)}と夏仕込^{3,4)}では有機酸およびグルタミン酸^{7,8,9)}の変化が相当異なることを認めた。すなわち、有機酸では1ヶ月間有機酸の変化はほとんど認

められなかったが、夏仕込では急激に仕込当初より行なわれることを認めた。また醋酸は春秋仕込では漸増して270日ごろに最高値を示しそれ以後醱酵終了まで漸減するが夏仕込では、醋酸の生成は急速であり、最高値は低く、またそのパターンが相当異なった。グルタミン酸は夏仕込の方が相当低いことを認めた。本実験結果から、この関係をさらに明瞭に知ることができた。

常温 A は仕込当初21°C位であり、春仕込よりも20日間遅れて仕込まれている。この両者を比較すると、第6図に示すように乳酸の生成の開始は A の方が春仕込より早く、最高値に到達する時間は短い、その生成量は春仕込の3分の2に過ぎなかった。一方、醋酸は A では仕込当初より相当急激に増加し春仕込にみられた醋酸生成の lag を認めなかった。醋酸の消長のパターンはほぼ等しいが、Aの方が最高値に到達する時間は相当短くなりまた最高値は低かった。その他コハク酸、リンゴ酸、蟻酸などの有機酸の変化は両者ともほぼ同じパターンを示したが、その生成速度あるいは減少速度は A の方が相当急速であり、アルコールの変化は同じ傾向を示した。このような相異は攪拌などの管理条件、仕込月日のずれ、使用原料、製麴経過、仕込場所の相異ならびに No. 1 諸味では28石容量であるが本結果では72ℓ（4斗）という容量的な差異など種々の要因が考えられる。これらの因子のうちで比較的大きいものは、仕込月日のずれと容量的な差異が考えられる。Aの方がNo. 1よりも外気温による影響を受け易く、また液深が少なくなることによって好氣的条件となるためにこのような差異をもたらしたものと思われる。したがって、諸味容量とくに液深は諸味の熟成に大きな影響をもっているものと推察せられる。

緒言において述べたように、有機酸および遊離グルタミン酸の消長は春・秋両仕込と夏仕込の間において相当の相違を認めたが、室温放置と28°Cの場合においても同様な傾向を示した。すなわち、28°Cでは乳酸生成の lag を認めず、醋酸の最高値は28°Cの方が低く、そのパターンも若干くずれていた。いま一つ明らかなことは乳酸生成量が28°Cの方が相当低いことである。34°C→28°Cの場合では、仕込当初相当激しいガス発生が認められ、乳酸、アルコールはほと

んど生成されず、その生産物では醋酸以外に主要なものを見出すことはできなかった。28°Cにもどすことによって、アルコールは生成されたが、ついに乳酸は生成されなかった。その他の有機酸の変化も前2者と異なり、生菌数測定結果より明らかなように、微生物の分布あるいは動態は28°Cまたは室温放置の場合と全く異なることを認めた。一方全窒素および遊離グルタミン酸は温度の低い方が醗酵終了時では高い値を示した。この結果は前報^{8,9)}および後安¹³⁾の結果と一致している。

次に諸味添加によって、乳酸の生成速度は相当促進せられ、また乳酸生成量も同じ温度条件下では高い値を示した。一方、醋酸の変化は、増加、減少の程度著しくて複雑なパターンを示し、またその最高値も常温の場合にくらべて相当低かった。コハク酸を初めその他の有機酸の変化も相当複雑であった。同一温度条件の諸味の比較で、最も明瞭な相違を示したのは34°C→28°Cの諸味の場合である。すなわち、仕込当初1ヶ月経過の諸味添加によって、温度および着色の程度も少なく、乳酸もある程度生成され、その他の有機酸の変化も他の場合と比較的近似したパターンを示した。ただ45日後の第2次諸味添加ではどれだけの効果があったかを正確に判断することは困難であった。アルコールの生成に関してはほとんど相違を認めることができなかったことより酵母の増殖あるいは代謝にはそれほど効果はないといえよう。

醋酸、コハク酸の消長は乳酸、アルコールの消長とは全く異なり相関性は認められなかった。醋酸は乳酸、アルコールが生成されなくても相当量蓄積されることを認めた。一般に、コハク酸は酵母によって生成される主要有機酸であり、著者らの清酒醗酵¹⁴⁾についての結果ではコハク酸は減少する傾向はいずれの時期でも認められず、またアルコールと相関性を認めた。このようなことより、醋酸、コハク酸の消長は乳酸菌、酵母の作用によってもある程度営まれているが、それ以外の微生物の作用も無視できないであろう。この微生物が単一であるか、あるいはどのような菌種に属するかという点に関しては本結果より判断することは困難であるが、ガスを生成し、比較的高温でも増殖可能で、好

気性の微生物であるようである。

要 約

小仕込試験（72ℓ容量）により、温度（恒温室の温度：常温，28°C，34°C→28°C）の効果と諸味添加（常温＋諸味添加，28°C＋諸味添加，34°C→28°C＋諸味添加）の影響を一般分析，有機酸，遊離グルタミン酸および生菌数についてしらべ，春秋および夏仕込諸味との比較を行なった。

常温および28°Cの比較では，醋酸および乳酸の生成速度は後者の方が急速であるが，その最高値は低かった。しかし，アルコールの消長は大きな差異を示さなかった。34°C→28°Cでは仕込当初顕著なガス発生と醋酸の生成をみたが，乳酸，アルコールは生成されなかった。28°Cにもどすことによってアルコールの生成を認めたが乳酸は生成されなかった。温度の高いほど遊離グルタミン酸量は低い値を示した。

諸味添加によって，乳酸の生成は促進され生成量も高かった。醋酸では仕込当初の生成速度は急速であり，それ以後の増加減少の程度は著しかった。しかし，アルコールではそれほど明らかな相違を見出しえなかった。遊離グルタミン酸に対してはあまり効果がないようであった。

春秋両仕込と常温諸味との比較から，温度の影響とともに諸味容量が熟成に大きな役割を演じているものと推察される。温度の上昇，諸味添加によって，種々の成分とくに有機酸では夏仕込の諸味のパターンに近くなる。また，上記実験結果から，酵母および乳酸菌以外の他の微生物の諸味中での活動が示唆される。

最後に，種々御援助いただいたヒガシマル醤油 K.K. および研究所の皆様にご礼申し上げます。

文 献

- 1) 上田，永井，蒲原，森口：醸工 **42**, 88 (1964)
- 2) 上田，永井，蒲原，森口：醸工 **42**, 93 (1964)
- 3) 石上，石川，森口，上田：醸工 **43**, 110 (1965)

- 4) 石上, 石川, 森口, 上田: 醸工 **43**, 115 (1956)
- 5) 田中, 上田: 本誌 **8** 16 (1961)
- 6) 田中, 上田: 本誌 **8** 23 (1961)
- 7) 藤原, 徳田, 難波: 醸工 **40** 327 (1962)
- 8) 藤原, 石川, 難波: 醸工 **40** 385 (1962)
- 9) 石上, 石川, 藤原, 上田: 醸工 **43** 128 (1965)
- 10) 上田, 永井, 森口: 醸工 **37** 94 (1959)
- 11) 好井, 中野: 醸工 **34** 361 (1956)
- 12) 藤原, 田中, 藤田: 醸工 **40** 321 (1962)
- 13) 後安: 調味科学 **7** No.1 7 (1959)
- 14) 林田, 上田, 寺本: 日本醸酵工学会 昭38年講演会にて発表