味噌・醤油の特有香気成分 HEMF の酵母による生成

味噌や醤油はわが国独特の発酵調味料から世界的に広く知られる調味料として飛躍している。その旨味成分や呈味機構についての研究が多く成されてきたが、近年では特有香気成分 HEMF に関する研究が進んでいる。本解説では、味噌、醤油の特徴香成分としての HEMF の生成メカニズムについて、これまでの研究成果をとりまとめてわかりやすく解説していただいた。本解説の著者は、味噌における HEMF の発見者であり、生成メカニズム解明の生化学的研究を進めていられ、今後求められる未解明の研究領域、HEMF の生理機能研究や味噌・醤油に含まれる未知の微量香気成分の可能性についても言及していただいている。わが国の発酵調味食品の製造において、品質向上の面から大変に興味の持たれる研究分野であり、同時に応用面にも寄与する研究である。

菅 原 悦 子

1. 味噌・醤油は「香りの調味料」

味噌・醤油は日本で独自に発展した大豆発酵食品であり、日本の食文化にとって欠くことのできない調味料である。近年、その品質の高さから世界の人々にも愛される調味料へと進化している。調味料は食品の持ち味を生かし、さらにおいしく食べられるよう味や香りを整えるために用いられる。特に、味噌・醤油は、塩味に加え、旨味、甘味、酸味などが調和した複雑な味と、特有な芳香を付与することができる。さらに、各種の加熱調理等に用いることによって、より複雑で豊かな香りが生成される。味噌・醤油は香りの調味料であると私は考える。

味噌の香りは 200 種以上の成分から構成され、発酵食品である味噌や醤油は、特に酵母などの微生物によって生成される香気成分が重要な役割をもつ¹⁾。1991 年、著者は赤系辛口米味噌から 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone(HEMF) (第 1 図) を初めて同定した²³⁾。HEMF 濃度の低い味噌懸濁液に HEMF を添加し、味噌様の香気が強くなること²⁾、全国味噌鑑評会に出品された米味噌を試料と

し、HEMF 濃度が高いと検査員による官能検査スコアも高いという結果を得ており⁴⁾、HEMF は味噌と醤油に共通する特有で重要な香気成分であることを確認した。一方、醤油では、HEMF は主発酵酵母である *Zygosaccharomyces rouxii* によって生産されることが示されていた⁵⁻⁷⁾が、詳細な形成経路は不明なままであった。そこで、味噌の発酵熟成過程における HEMF 生成への酵母の役割を明らかにするため、純粋培養された主発酵酵母 *Z. rouxii* を添加した味噌と添加しないものを仕込み、味噌での HEMF 生成も酵母の増殖と関連するが、原料の米や大豆の麹かびによる分解がある程度進行し、HEMF の前駆物質となりうる成分が一定量形成された時に開始すること⁸⁾を明らかにし、これらについてはすでに本誌⁹⁻¹¹⁾でも紹介

第 1 図 Chemical Structure of HEMF

The Formation Mechanism by Yeast of the 4-Hydroxy-2(or 5)-Ethyl-5(or 2)-Methyl-3(2H)-Furanone Aroma Component Specific to Miso and Soy Sauce

Etsuko SUGAWARA (Faculty of Education, Iwate University, 3-18-33 Ueda, Morioka-city 020-8550)

した。

HEMFは甘いカaramel様の強烈な香りを持ち、濃度によっては醤油様の芳香を強く感じ、水溶液中の閾値は20ppb以下と非常に低い¹²⁾。近年、HEMFはチーズ¹³⁾やビール¹⁴⁾、ワイン¹⁵⁾からも少量検出されており、広範囲の発酵食品に含まれることが明らかとなっている。その他、香りのマスキング効果や、塩味緩

和効果も確認されている¹⁶⁾。また、近年、HEMFは抗腫瘍性機能を持ち、抗酸化物質としても有効な成分であり、胃がん発生の抑制や放射線被害の予防など、優れた生理作用のあることも報告されている¹⁷⁻²⁰⁾。また、抗白内障効果についても検討され、有意に眼球の白濁を減少させるという報告もある²¹⁾。このように、HEMFはフレーバー成分としての役割以外でも注目

第2図 Hypothetical Formation Pathway of HEMF by Yeast
*, ●, or ■, ^{13}C atom

されている。

2. 味噌・醤油の特有香気成分 HEMF の酵母による生成機構

HEMF と同族体である、4-hydroxy-2,5-dimethyl-3 (2*H*)-furanone (HDMF) や 4-hydroxy-5-methyl-3 (2*H*)-furanone (HMF) が、代表的なアミノカルボニル反応生成物であるのに対し、HEMF は醤油の熟成中に酵母により生産される化合物であり、生産量が酵母の生育環境に依存すると報告された²²⁻²⁴⁾。そこで、炭素源や窒素源の種類をかえた液体培地で酵母 *Z. rouxii* を培養し、グリシンとリボースのアミノカルボニル反応生成物を含む培地で酵母を培養した際に、HEMF が多量に生成することを確認し^{25,26)}、以下に述べるような酵母による HEMF 生成機構の解明研究を行った。その成果として、第 2 図に示した経路を提案²⁷⁾したので、その経過を報告する。

1) グルコースや食塩濃度の生育環境や酵母の種類の HEMF 生成への影響²⁶⁾

1996 年、Blank ら²⁸⁾はアミノ酸のアラニンとペントースを加熱した際のアミノカルボニル反応による HEMF の生成機構を提案し、アミノカルボニル反応初期に生成したペントース由来の炭素数 5 個の 1-デオキシジケトースと、アラニンのストレッカー分解によって生成したアセトアルデヒドが結合し、環化、還元されて HEMF が生成すると報告している。しかし

ながら、このような加熱による HEMF の形成量は極めて少なく、味噌・醤油で検出されるレベルには達しない。

著者らは酵母による HEMF の生成機構を解明する目的で炭素源や窒素源の種類をかえた液体培地で酵母 *Z. rouxii* を 3 週間培養し、これら成分の HEMF 生成に及ぼす影響を検討した。酵母による HEMF 生成には培地中に炭素源としてペントースが必要で、窒素源としてはアミノ酸、特にアラニンやセリンが有効であった。しかし、ペントースとアミノ酸は同時に加熱殺菌される必要があり、このような培地では約 75ppm の HEMF が生成されることが明らかとなった。さらに、第 1 表に示した培地で同様に酵母 *Z. rouxii* を培養し、HEMF はグリシンとリボースのアミノカルボニル反応生成物を含む培地で 130ppm 以上生成されることを確認した (第 3 図)。

本研究で用いる酵母培養の基本的培地 (第 1 表) には、糖類としてグルコースとリボースの 2 種類が添加されている。リボースはグリシンとのアミノカルボニル反応に直接関与してアミノカルボニル反応生成物 (C₅ precursor) を生成していると考えられ、グルコースは酵母の生育のための重要な栄養源として最も欠くことができないが、HEMF の形成にどのような影響を与えているのかは明らかではなかった。そこで、酵母培養培地へ添加するグルコース濃度を変化させ、形成される HEMF 量の違いから、培地中のグルコー

第 1 表 Composition of Media Used in HEMF Production

	I-1, II, III, IV, V	I-2	I-3	I-4	I-A	I-B
Ribose (g)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Glycine (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Glucose (g)	7.5	7.5	7.5	7.5	3.0	0
NaCl (g)	10	0	5	15	10	10
KH ₂ PO ₄ (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
MgSO ₄ ·7H ₂ O (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Yeast extract (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Water (ml)	100	100	100	100	100	100

Media of types I-1, I-2, I-3, I-4, I-A, and I-B: A solution containing ribose, glycine and the other constituents was autoclaved in one flask. Medium type II: A 50-ml water solution containing ribose and glucose and that containing the other constituents were separately autoclaved and mixed. Medium type III: A 50-ml water solution containing only glucose and that containing the other constituents were separately autoclaved and mixed. Medium type IV: A 50-ml water solution containing ribose and glycine and that containing the other constituents were separately autoclaved and mixed. Medium type V: A 50-ml water solution containing ribose, glycine, KH₂PO₄ and MgSO₄·7H₂O and that containing the other constituents were separately autoclaved and mixed.

第 3 図 Effect of Medium Preparation on the Formation of HEMF by *Z. rouxii* 061.

The compositions and preparation methods for the media are shown in Table 1.

スの役割と酵母の関与について検討することとした。

酵母 *Z. rouxii* を 5 週間培養した際の HEMF 濃度の変動を第 4 図に示した。グルコース無添加においては、HEMF 形成量は極めて少量であった。一方、グルコースを 3% または 7.5% 添加した培地では、1 週目から 2 週目にかけて急激に HEMF が形成され、3 週目でそれぞれ 90.1ppm 及び 108.7ppm と最も高い値を示し、その後減少する傾向であった。最高値である 3 週目において、3% 培地での HEMF 形成量は 7.5% 培地の約 80% であった。両培地での酵母の菌数はほぼ同程度であったが、HEMF 形成量に差が認められたことから、代謝に用いられるグルコース量が形成される HEMF 量に影響すると考えられた。

さらに、培地中の食塩濃度を 5%, 10%, 15% と変化させて同様に酵母 *Z. rouxii* を 5 週間培養したところ、最終的に生成した HEMF 濃度に大きな差はなかったが、食塩無添加培地では明らかに低かった。食塩無添加培地での *Z. rouxii* の生育はよいが、HEMF 生成能力は低いことが示された。10% 食塩濃度の培地と食塩無添加培地で醤油の醸造に用いられる耐塩性の *C. versatilis* を同様に培養した場合と、食塩無添加培地で *S. cerevisiae* を培養した場合にも HEMF は生成されることが確認されたが、生成量は *Z. rouxii* より少なかった。これらの結果から、培地中のグルコース濃度

第 4 図 Effect of Glucose Concentration and NaCl Concentration in the Medium on the Formation of HEMF by *Z. rouxii* 061, *C. versatilis* and *S. cerevisiae*.

Symbols: ○, medium type I-1 (7.5% glucose and 10% NaCl); △, medium type I-A (3% glucose and 10% NaCl); □, medium type I-B (no glucose and 10% NaCl); ●, medium type I-2 (7.5% glucose and no NaCl); ▲, medium type I-3 (7.5% glucose and 5% NaCl); ■, medium type I-4 (7.5% glucose and 15% NaCl).

や食塩濃度の生育環境や酵母の種類が C_2 precursor の生成速度や生成量に影響を与えることが推測された。

2) リボース, グリシン, グルコースの安定同位体を用いた酵母による HEMF 形成経路の解明²⁷⁾

HEMF 形成機構における酵母の役割として、グル

コースからの C_2 precursor の形成と、リボースとグリシンのアミノカルボニル反応生成物である C_5 precursor と C_2 precursor の結合反応への関与を想定した。そこで、炭素の安定同位体 (^{13}C) で構成された $[U-^{13}C]$ -グルコースあるいは $[6-^{13}C]$ -グルコースを用いて、HEMF の炭素骨格への ^{13}C 原子の取り込みを観察し、HEMF 形成に対するグルコースの役割と、同様に安定同位体 $[U-^{13}C]$ -リボースおよび $[U-^{13}C]$ -グリシンを用いて培地構成成分であるリボースとグリシンの役割を明確にすることとした。安定同位体を用いた実験では、第1表に示した培養液のスケールを同じ組成で3mlに縮小し、洗浄酵母 *Z. rouxii* を添加し72時間インキュベーションした培養液から香氣濃縮物を調製して、GC-MS 分析によりHEMF炭素骨格を解析し、 ^{13}C の取り込みを明らかにした。

2) - 1 リボースとグリシンの酵母によるHEMF形成への関与

ラベルされていないグルコース、リボース、グリシンを含む培地での酵母培養で形成されたHEMFをコントロールとし、そのマスペクトルを第5図-Aに示した。HEMFは、 m/z 142(M^+)、 m/z 127($M-CH_3$) $^+$ 、 m/z 114($M-CH_3CH_2$) $^+$ 、 m/z 99($M-COCH_3$) $^+$ 、 m/z 85($M-COCH_2CH_3$) $^+$ 、 m/z 71($M-CH_3COCHO$) $^+$ 、 m/z 57(CH_3CH_2CO) $^+$ 、 m/z 43(CH_3CO) $^+$ の8つの主要なフラグメントイオンが確認された。 $[U-^{13}C]$ -リボースを含む培地で形成されたHEMF(第5図-B)では、 m/z 147で分子イオン M^+ が観察され、HEMFの炭素骨格にリボース由来の ^{13}C が5個含まれていることが示された。フラグメントイオン m/z 132($M-CH_3$) $^+$ 、 m/z 119($M-CH_3CH_2$) $^+$ が検出され、側鎖のエチル基には ^{13}C が含まれていないことが判明した。従って、HEMFの五員環および側鎖メチル基はリボース由来の ^{13}C 原子で構成されていることが確認された。次に、 $[U-^{13}C]$ -グリシンを含む培地で形成されたHEMFのマスパターン(第5図-C)はコントロールと同じであり、HEMFの炭素骨格にグリシンの炭素原子は関与しないことが示された。以上の結果から、HEMFの五員環および側鎖メチル基はリボース由来であり、側鎖エチル基にはリボースおよびグリシンは関与しないことが明らかとなった。

2) - 2 グルコースの酵母によるHEMF形成への関与

HEMFの側鎖エチル基の炭素原子の由来は不明なままであり、グルコースの関与が推定されたので、 $[U-^{13}C]$ -グルコースを含む培地で酵母を培養した。形成されたHEMFのマスペクトル(第6図-A)の分子イオンは m/z 144であり、HEMFにふたつの ^{13}C 原子の取り込みが示された。さらに、フラグメントイオン m/z 128($M-CH_3$) $^+$ と m/z 114($M-CH_3CH_2$) $^+$ が得られ、側鎖エチル基にふたつの ^{13}C 原子があることが明らかとなった。

さらに、 $[6-^{13}C]$ -グルコースを含む培地で酵母の培養した際に得られたマスペクトル(第6図-B)では、分子イオン m/z 142 と m/z 143 はほぼ1対1の強度で検出され、1か所ラベルされたHEMFとノーマルなHEMFが約1対1の割合で形成されたと考えられる。フラグメントイオンを解析すると、1か所ラベルされたフラグメント m/z 58, 72, 100 に対して、ラベルされていないHEMFのフラグメントとして m/z 57, 71, 99 が相当すると考えられ、これらのイオンはそれぞれほぼ等しい強度で検出された。これらの結果から、 $[6-^{13}C]$ -グルコース1分子から、ラベルされた C_2 precursor とラベルされない C_2 precursor が同量形成され、等しく C_5 precursor と反応したことが示された。

以上の結果から、HEMFの五員環および側鎖メチル基は、リボースとグリシンのアミノカルボニル反応によって生成された炭素数5個の化合物(C_5 precursor)から、HEMFの側鎖エチル基は、酵母のグルコース代謝によって生成された炭素数2個の化合物(C_2 precursor)から形成されることが明らかとなった。

2) - 3 HEMFの C_2 precursorとしてのアセトアルデヒドの効果と、酵母粗酵素抽出液による C_5 precursor と C_2 precursor の結合

C_2 precursor として、酵母のグルコース代謝およびアルコール発酵において重要な中間生成物であるアセトアルデヒドに着目した。第1表に示した基本培地に、グルコースのかわりに0.05%のアセトアルデヒドを添加し、洗浄酵母を用いて72時間培養した。第7図に示したように、24時間後のアセトアルデヒド添加培地でのHEMF濃度は16.5ppmで、7.5%グルコース添加培地での25.5ppmに近い値となった。一方、グルコースもアセトアルデヒドも添加しない場合は検出限界以下であり、 C_2 precursor としてアセトアルデヒド

第5図 GC-MS data for HEMF Obtained by Incubation of Yeast with Normal Glucose, [U-¹³C]-Ribose, or [U-¹³C]-Glycine

A, normal glucose(control); B, [U-¹³C]-ribose; C, [U-¹³C]-glycine; *, ¹³C atom

の効果が示された。

また, C₅ precursor およびアセトアルデヒドの両前

駆体が存在する培地においても, 酵母が存在しない場
合には HEMF は形成されなかった。これは, C₅ pre-

第6図 GC-MS data for HEMF Obtained by Incubation of Yeast with [U-¹³C]-Glucose or [6-¹³C]-Glucose
A, [U-¹³C]-glucose; B, [6-¹³C]-glucose; *, ¹³C atom

cursor とアセトアルデヒドの結合に酵母が関与し、この結合反応は酵素反応である可能性が高いと考えられた。そこで、酵母細胞を破碎して調製した粗酵素抽出液とアセトアルデヒドを培地に同時添加したところ、HEMF 形成が確認され、C₅ precursor とアセトアルデヒド (C₂ precursor) の結合反応には酵母の酵素が関与することを確認した。今後、ふたつの HEMF 前駆体の結合反応に関与する酵素が特定できれば、さらに HEMF 形成機構が明らかになるであろう。

3. 酵母による HEMF 形成機構の活用と新しい香気成分の探索

味噌や醤油においては、麹かびが生産する酵素で大

豆や麦のヘミセルロースなどが分解され生じたペントースとアミノ酸が発酵熟成中に穏やかなアミノカルボニル反応を起こし、生成した炭素数 5 個の化合物と、酵母のグルコース代謝産物のうち炭素数 2 個の化合物が、酵素反応によって結合し、HEMF が形成されと考えられた。従って、味噌熟成中の HEMF 生成には HEMF 前駆物質の主要成分となるキシロースなどのペントースを効率よく多量に生成させるために、麹かびが生産する細胞壁の分解酵素を積極的に供給すること、HEMF 前駆物質は HEMF に変換されないで減少するので、その生成量にあわせて酵母発酵をコントロールすること、特に HEMF は発酵熟成初期に多量生成させると味噌の適熟期には分解し濃度が低下する

第7図 Formation of HEMF by Yeast Using Acetaldehyde as the C2 Precursor, and Concentration of Acetaldehyde in Medium.

○—, HEMF concentration in the basic medium containing glucose; ●—, HEMF concentration in medium containing neither glucose nor acetaldehyde; △—, HEMF concentration in medium containing acetaldehyde but no glucose; ▲—, acetaldehyde concentration in medium.

ので、発酵熟成を緩慢になるように温度調節することが重要であると報告されている²⁹⁾。一方、醤油では味噌と比較して約10倍のHEMFが生成される。この要因には、醤油の原料では味噌よりヘミセルロースやたんぱく質が多く含まれていること、醸造工程では初期に低温下で麹かびの生産する酵素でHEMF前駆物質となる多量のペントースやアミノ酸を生成させること、その後、主発酵酵母を添加して旺盛に発酵させることにあると考えられる。

一方、味噌や醤油にはまだ未同定で、香りに大きく貢献する新しい香気成分が存在する可能性があると考え、さらに研究を継続している。現在、コーヒー豆から最初に単離され、“roast coffee”香を持ち、閾値は0.4ng/L(エタノール水溶液)と非常に低い³⁰⁾、2-Furanmethanethiol (2FM)に注目している。2FMなどのthiol化合物(—SH基を有する)は閾値が非常に低く、食品の香りに対して貢献度の高い化合物である。また、2FMはTominagaらが白ワインからはじめて同定・定量し、閾値をはるかに超える量で含まれていることを明らかにし、ワインでは酵母がアミノカルボニル反応生成物へ関与して形成されると報告されてい

る³¹⁾。

本研究室では、2FMを赤系辛口米味噌、淡色系辛口米味噌、米甘味噌、麦味噌、豆味噌の計5種すべての味噌から共通して初めて同定・定量した。2FMは閾値をはるかに超える量で存在し、官能評価においても貢献度の高い化合物であることを明らかにした³²⁾。また、醤油からも同定し、火入れ香に貢献することを報告した³³⁾。今後、味噌や醤油での酵母による形成メカニズムを解明したいと考えている。

4. 終わりに一味噌や醤油を用いた調理や味噌汁の魅力の発信

現在、味噌や醤油の魅力が多くの人に正確に知られていないことを残念に思う。特に味噌汁は食塩の取りすぎになると敬遠されているが、野菜や海草など実をたくさん入れることで食塩の害を軽減することも可能で、むしろ毎日継続して食べることによってがんの予防などの効果もある。主食をご飯にし、汁物を味噌汁にすることによって、主菜や副菜が和風になり、献立全体の栄養的なバランスもよくなる。また、味噌や醤油は豊かで多様な香りをもつ「香りの調味料」である。さらに加熱調理に用いると特有の食欲をそそる香ばしい香りが発生する。今後は、もっと多様な調理への利用が期待される。小学校の家庭科では、子どもたちが味噌汁を調理しておいしく味わう体験をし、日本の食文化の再認識と継承をめざしているが、各家庭でも家族そろってご飯といっしょにおいしい味噌汁を味わってほしい。おいしそうな味噌汁や、味噌や醤油の香りのする食卓が日本の豊かで健康的な食生活の基礎になると確信するからである。

本研究を共同で実施してくださった北里大学大畑素子博士に謝意を表します。

〈岩手大教育学部〉

引用文献

- 1) 山野善正編 おいしさの科学事典 pp.197-203 朝倉書店(2004)。
- 2) 菅原悦子, みそ香気成分としてのHEMF(4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone)の単離, 日本食品工業学会誌, **38**, 491-493 (1991)。

- 3) 菅原悦子, みそ熟成中の香氣成分の変化, 日本食品工業学会誌, **38**, 1093-1097 (1991).
- 4) E. Sugawara, S. Saiga and A. Kobayashi, Multiple regression analysis of aroma components and sensory evaluation of miso, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **11**, 844-846 (1994).
- 5) N. Nunomura, M. Sasaki, Y. Asano and T. Yokotsuka, Isolation and identification of 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone, as a flavor component in shoyu (soy sauce), *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 491-495 (1976).
- 6) 横塚 保, 佐々木正興, 布村伸武, 浅尾保夫, 醤油の香り (1) (2), 醸協, **75**, 516-522, 717-728 (1980).
- 7) 佐々木正興, 森 修三 (1991), 醤油の香り, 醸協, **86**, 913-922.
- 8) E. Sugawara, S. Hashimoto, Y. Sakurai and A. Kobayashi, Formation by yeast of the HEMF (4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone) aroma component in Miso with aging, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **58**, 1134-1135 (1994).
- 9) 菅原悦子, 味噌香氣成分の探索, 醸協, **86**, 411-416 (1991)
- 10) 菅原悦子, 味噌の香氣成分組成, 醸協, **94**, 435-441 (1999)
- 11) 菅原悦子, 賀来由夏, 赤色辛口系米味噌における大豆蒸塾と熟成温度が香氣成分形成に及ぼす影響, 醸協, **97**, 247-252 (2002).
- 12) U. A. Huber, Homofuraneol, A powerful tool to prepare and improve sophisticated high-quality flavors. *Perfum. Flavor.*, **17**, 15-19 (1992).
- 13) C. Milo and G.A.Reineccius, Identification and quantification of potent odorants in regular-fat and low-fat mild cheddar cheese. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3590-3594 (1997).
- 14) H. T. Freitsch and P. Schieberle, Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 7544-7551 (2005).
- 15) Y. Kotseridis, A. Razungles, A. Bertrand, and R. Baumes, Differentiation of the Aromas of Merlot and Cabernet Sauvignon Wines Using Sensory and Instrumental Analysis. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 5383-5388 (2000).
- 16) 横塚 保, 布村伸武, 佐々木正興, 浅尾保夫: 特開 昭 51-148072 (1976).
- 17) 長原 歩, 醤油の抗腫瘍性について, 醸協, **88**, 859-863 (1993).
- 18) 片岡 茂博, 長原 歩, 醤油香氣成分の抗腫瘍効果, 醸協, **95**, 336-340 (2000).
- 19) 海老根英雄, 味噌の生体調節機能, 味噌の科学と技術, **43**, 339-361 (1995).
- 20) T. Sasaki, J. Yamakoshi, M. Saito, K. Kasai, T. Matsudo, T. Koga and K. Mori, Antioxidative activities of 4-hydroxy-3(2H)-furanones and their anti-cataract effect on spontaneous cataract Rat (ICR/f). *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**, 1865-1869 (1998).
- 21) S. Kataoka, W. Liu, K. Albright, J. Storkson and M. Pariza, Inhibition of benzo [α] pyrene-induced mouse forestomach neoplasia and reduction of H₂O₂ concentration in human polymorphonuclear leucocytes by flavour components of japanese-style fermented soy sauce. *Food Chem. Toxic.*, **35**, 449-457 (1997).
- 22) M. Sasaki, Influence of sodium chloride on the levels of flavor compounds produced by shoyu yeast. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 3273-3275 (1996).
- 23) 榊沼淳夫, 布村伸武, 醤油酵母による香味成分 (HEMF) の生成とその環境因子, 醸協, **97**, 608-614 (2002).
- 24) T. Hauck, F. Bruhlmann and W. schwab, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone formation of *Zygosaccharomyces rouxii*; effect of the medium. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 4753-4756 (2003).
- 25) E. Sugawara and Y. Sakurai, Effect of media constituents on the formation by halophilic yeast of the 2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone aroma component specific to miso. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **63**, 749-752 (1999).
- 26) E. Sugawara, M. Ohata, T. Kanazawa, K. Kubota and Y. Sakurai, Effects of the amino-carbonyl reaction of ribose and glycine on the formation of the 2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone aroma component specific to miso by halo-tolerant yeast. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 1761-1763 (2007).

- 27) M. Ohata, K. Kohama, Y. Morimitsu, K. Kubota and E. Sugawara, The formation mechanism by yeast of 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone in miso. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 407-413 (2007).
- 28) I. Blank and L. B. Fay, Formation of 4-hydroxy-2, 5-dimethyl -3(2H)-furanone and 4-hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone through Maillard reaction based on pentose sugars, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 531-536 (1996).
- 29) 渡辺 聡, 太養寺真弓, 米辛口味噌の醸造における機能性香気成分 HEMF の増強法, 醸協, **101**, 161-170 (2006).
- 30) T. Reichstein and H. Staudinger, British Patent 260960 (Feb. 22, 1928).
- 31) T. Tominaga, L. Blanchard, P. Darriet and D. Dubourdieu, A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wine made from several vitis vinifera grape varieties. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1799-1802 (2000).
- 32) M. Ohata, T. Tominaga, D. Dubourdieu, K. Kubota, and E. Sugawara, Quantification and odor contribution of 2-furanmethanethiol in different types of fermented soybean paste Miso, *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 2481-2485 (2009).
- 33) Meng Qi, T. Kakuta and E. Sugawara, Quantification and odor contribution of volatile thiols in Japanese soy sauce, *Food Science and Technology Research*, **18**, 429-436 (2012).

執筆者紹介 (順不同・敬称略)

菅原悦子 < Etsuko SUGAWARA >

昭和 28 年 5 月 20 日生まれ<勤務先と所在地>岩手大学教育学部 〒020-0066 盛岡市上田 3-18-33 <略歴>昭和 51 年お茶の水女子大学家政学部食物学科卒, 昭和 53 年お茶の水女子大学大学院家政学研究科修了, 平成 6 年日本醸造協会技術賞, 平成 6 年博士 (学術) お茶の水女子大学人間文化研究科, 平成 11 年岩手大学教育学部教授, 平成 22 年岩手大学副学長。<抱負>みそ・しょうゆの調味料としてのすばらしさを世界に普及していきたい。<趣味>岩手県のおいしい食材を用いた料理を味わうこと。(食べに来て下さい。)

黄金井康巳 < Yasumi KOGANEI >

昭和 28 年 7 月 1 日生まれ<勤務先と所在地>黄金井酒造株式会社 〒243-0121 神奈川県厚木市七沢 769 <略歴>昭和 53 年北里大学医学部医学科卒, 医学博士, 昭和 61 年北里大学医学部形成外科学専任講師, 平成 2 年黄金井酒造株式会社常務取締役, 同年北里大学医学部形成外科学非常勤講師 (現職), 平成 13 年東京地ビール醸造者協議会会長, 平成 20 年黄金井酒造

株式会社代表取締役社長 (現職), 同年全国地ビール醸造者協議会会長 (現職), 同年神奈川県酒造組合監事, 平成 24 年神奈川県酒造組合理事 (現職), 現在に至る。<抱負>酒類製造の多様性の追求。日本の酒文化の口承。<趣味>中学・高校はラグビー部, 大学はアメリカンフットボール部で活躍した。現在は水泳, スキーを楽しむ。料理 (調理師免許を取得)。

中山俊一 < Shunichi NAKAYAMA >

昭和 54 年 2 月 5 日生まれ<勤務先と所在地>東京農業大学応用生物科学部醸造科学科 〒156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1 <略歴>平成 13 年九州大学農学部農芸化学科卒業, 平成 18 年九州大学大学院生物資源環境化学府生物機能科学専攻博士課程修了 (農学博士), 平成 17 年日本学術振興会特別研究員, 平成 19 年産業技術総合研究所特別研究員, 平成 20 年東京農業大学助教, 現在に至る。<抱負>様々な有用清酒酵母を育種開発していきたい。<趣味>テニス, 子供を寝かしつけつつ自分も寝てしまうこと。