醤油の香気成分(第1報)

中性部について

後 藤 シゲミ

お茶の水女子大学家政学部食物学科

Constituents and Composition of Aroma Concentrate from Soy Sauce (Part 1)

On Neutral Fraction

Shigemi Goto

Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo

J. Jap. Soc. Food and Nutr., 26 (2), 135~138 (1973)

The aroma concentrate obtained from soy sauce by distillation at reduced pressure was separated into basic, acidic, phenolic and neutral fractions by routine procedure. The neutral fraction which contained the most important and good aroma of soy sauce was investigated by GLC, IR and GC-MS. As a result this fraction consisted of at least thirty-three components. Among these, the following compounds were identified: *n*-butyl formate, 2-ethoxyethanol, *trans*-2-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, furylmethylketone and pyrrolmethylketone.

Furthermore the synthetic mixture of the nine components (ethanol, *n*-butyl formate, 2-methylpropanol, 1-butanol, 3-methylbutanol, furfuryl alcohol, ethyl succinate, 2-phenylethanol, pyrrolmethylketone) based on the quantitative data in Table 1 was prepared. The mixture had somewhat characteristic aroma of neutral fraction of soy sauce.

(Received October 27, 1972)

醤油の香気については、醤油が東洋の特産品であるため、日本での研究が多く、現在までに約120種あまりの物質がその香気成分として報告され¹⁾²⁾、また醤油類似の香気物質が合成的に研究されているが³⁾、決定的な香気の主体については、いまなお不明である。しかも、これらの香気成分は水蒸気蒸留法または溶媒抽出法等により分離されており、前法は加熱による香気の変化が、後法は不揮発性成分の混入という欠点が考えられる。またガスクロマトグラフィー（以下GLCと書く）による醤油香気の研究も少ない³⁾⁴⁾。

著者は市販上質醤油をほとんど加熱することなく減圧にて原料醤油の強い香りを有する香気成分を分離し、ガスクロマトグラフィー直結マススペクトロメトリー法（以下GC-MSと書く）、および赤外分光光度計（以下IRと書く）を使い分析を行ない、各成分の同定と同時

に量比も求め、その結果に基づき醤油香気の調査も試みた。

実験方法

1. 醤油試料

市販用特撰濃厚醤油を製造後約1カ月室温、以後低温（2~5°C）に貯蔵したものを総量8lもちいた。

2. 香気濃縮物の調製

上記試料醤油をもちい毎回処理量0.5lをロータリーエバポレーターで（15~20 mmHg, 35~40°C, 5時間）減圧蒸留し、溜出物をトラップ1（氷冷部）およびトラップ2（アセトンドライアイス冷部）に捕集し、それぞれ常法によりエーテル抽出し香気濃縮物を得た。トラップ1については収量0.067%で特徴的醤油香を有し、またトラップ2については収量0.115%でもろみ臭を有す

醤油香であった。さらにトラップ1については常法により塩基性部、酸性部、弱酸性部、中性部に分画したところ、塩基性部(3%)、酸性部(3%)、弱酸性部(18%)、中性部(39%)で、中性部が最も多量でかつ醤油の特徴的芳香部が存在したので、今回は中性部について研究を行った。

3. 香気物質の同定

香気濃縮物より常法に従い中性部を得、さらに Fig. 1 に付記した実施条件で GLC を行ないガスクロマトグラム上の各ピークを捕集し、IR を測定し、GC の保持時間(以下 tR と書く)、ガスクロカラムからのにおいおよび IR のパターンより化合物を推定し、標準物質との一致により同定した。さらに中性部の他の一部は Fig. 1 におけるピーク 3~13 およびピーク 14~33 の2画分に捕集しそれぞれ GC-MS で分析同定した。分析条件は次のとおりである。

IR: 日本分光 IR-S 型、塩化ナトリウムセル

GC-MS: 日立 K53 型 GC と RMS 4 型の連結、分析条件は Table 2 に付記した。

4. 醤油香気の調査

GLC の tR, IR および GC-MS によって同定されたおもなピークをガスクロマトグラム上の各面積より算出した割合に標準物質を混合し、香気の熟成期間を考慮し、2 日後および 1 カ月後にその香気を調べた。また従来、横塚ら⁵⁾によって醤油香気成分として重要視されている 4-ethylguaiacol と上記混合液の混合もし、あわせてその香気を調べた。

結果および考察

中性部のガスクロマトグラムは Fig. 1 に示すごとく 33 のピークに分かれた。ガスクロカラム出口からのに

おいおよびトラップしたものにおいよりピーク 28, 30, 32 の高沸点部に醤油の特徴香が感じられた。なかでもピーク 32 は最も醤油らしいにおいを含んでいた。その IR は $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近の幅広いピロールの吸収、 $1,640, 1,400, 1,360\text{ cm}^{-1}$ 付近のアセチル基の吸収などより 2-acetyl pyrrole が推定され、Table 2 の MS パターンおよび GLC の tR が一致したため 2-acetyl pyrrole と同定した。この物質は醤油香気成分としては初めてみつけられたものであるが、常温におけるにおいはきわめて弱いにおいの物質で、醤油的ではなかった。このことからピーク 32 は他の極微量で強烈な醤油香を持つ物質が含まれていることが推定される。ピーク 28 は MS パターンよりアルコールではないかと推定され、ピーク 30 は SE 30 カラムで 2 成分であったがいずれも同定には至らなかった。今回中性部より同定されたものを Table 1 に一覧した。このうち新しく本研究で醤油香気成分として同定されたものは、*n*-butyl formate (エーテル、ラム酒様香気)⁶⁾、2-ethoxyethanol (ちょっと土っぽいマッシュルーム様香気)⁶⁾、*trans*-2-hexen-1-ol (キャラメルっぽい果物様芳香)⁶⁾、1-octen-3-ol (マッシュルーム様香気)⁶⁾、2-acetyl furan (タバコ臭のある強い芳香)⁶⁾、2-acetyl pyrrole (弱い少しスーとするにおい)の 6 物質であり、これらの物質はいずれもそれ自体では醤油的とはいえないが、*n*-butyl formate、*trans*-2-hexen-1-ol とくに 2-acetyl furan は特徴香を有する未知物質に芳香を増す働きがあると思われる。また Fig. 1 のガスクロマトグラムから明らかとなり、ピーク 4 ethylalcohol、ピーク 6 *n*-butyl formate、ピーク 10 2-methylpropanol、ピーク 12 1-butanol、ピーク 13 3-methylbutanol、ピーク 25 furfurylalcohol、ピーク 26 ethylsuccinate、ピーク 31 2-phenylethanol、ピーク 32 2-acetyl pyrrole

Fig. 1. Gas chromatogram of neutral fraction of aroma concentrate obtained from soy sauce. Conditions: column; 23% carbowax 6,000 on Shimalite W 60~80 mesh 3 mm ϕ $\times$ 3 m temp 50°C (20') $\rightarrow$ 180°C (2°C/min); detector; TCD 220°C; injection; 200°C, carrier gas; He 30 ml/min, sample size; 50 μ l.

Table 1. Components of neutral fraction of soy sauce.

Carbowax 6,000			Compound	Aroma of peak	Method of identification
Peak No.	rTf ^a	Area % ^b			
1	0.012		acetaldehyde		MS GLC
2	0.024	—	ether		MS GLC
3	0.108	0.04	acetamide like		MS
4	0.126	3.84	ethanol	sweet aroma	MS GLC
5	0.204	0.27		sweet aroma	
6	0.269	5.12	<i>n</i> -butyl formate	sweet alcoholic aroma	MS GLC
7	0.407	0.03		sour sweet aroma	
8	0.419	0.07	isoamyl propionate like	somewhat medicine like aroma	MS
9	0.437	2.88		very sweet and esteric aroma	
10	0.491	11.46	2-methylpropanol	incentive and alcoholic aroma	MS GLC IR
11	0.515	0.03		burnt of orange	
12	0.545	3.70	1-butanol	butanol like aroma	MS GLC IR
13	0.623	27.12	3-methylbutanol	incentive and alcoholic aroma	MS GLC IR
14	0.659	0.10	2-ethoxyethanol	sweet and medicine like aroma	MS GLC
15	0.701	0.07		sweet aroma	
16	0.725	0.10	1-hexanol+trace contamination	sweet aroma	MS GLC
17	0.749	0.31		sweet and acidic aroma	
18	0.790	0.03	<i>trans</i> -2-hexen-1-ol	sweet aroma	MS GLC
19	0.808	0.07	1-octen-3-ol+trace contamination	sticky, incentive and sweet aroma	MS GLC
20	0.826	0.14	furfural+trace contamination	musky and sweet aroma	MS GLC
21	0.868	0.07	2-acetyl furan+trace contamination	powerful, balsamic and sweet aroma	MS GLC
22	0.904	0.10		ferric aroma	
23	0.922	0.03		red pepper like aroma	
24	0.964	0.07		sweet and somewhat soy sauce like aroma	
25	1.000	1.86	furfurylalcohol	sweet and burnt aroma	MS GLC IR
26	1.018	1.59	ethyl succinate	grassy, sweet and medicine like aroma	MS GLC
27	1.038	0.16		sticky, incentive and very sweet aroma	
28	1.054	0.09		somewhat salty soy sauce like aroma	
29	1.108	2.20		somewhat uncooked fish like aroma	
30	1.174	3.07		sweet, flowery and salty soy sauce like aroma	
31	1.257	20.78	2-phenylethanol	flowery fragrance	MS GLC IR
32	1.347	10.61	2-acetyl pyrrole+trace contamination	medicine and soy sauce like aroma	MS GLC IR
33	1.450	5.19		sweet aroma	

^a rTf means the relative retention time to furfurylalcohol.^b relative area % to total area except ether.

Table 2. Mass spectral data.

Peak No.	Compound name	<i>m/e</i> (%)					
9	<i>n</i> -butylformate	56 (100)	41 (47)	31 (37)	43 (20)	29 (16)	
14	2-ethoxyethanol	31 (100)	45 (86)	59 (84)	29 (44)	72 (32)	
18	<i>trans</i> -2-hexen-1-ol	57 (100)	41 (50)	55 (44)	82 (42)	67 (20)	
19	1-octen-3-ol	57 (100)	72 (20)	43 (19)	55 (17)	41 (17)	
21	2-acetyl furan	95 (100)	110 (40)	43 (30)	39 (21)	67 (11)	
32	2-acetyl pyrrole	109 (100)	94 (99)	66 (53)	39 (20)	43 (8)	

GC-MS conditions:

GC: column, 23% carbowax 20 M on Shimalite W 60~80 mesh 3 mm ϕ ×3 m

temp: peak 3→13 trap fraction, 30°C (2')→150°C (2°C/min)

peak 14→33 trap fraction, 100°C (4')→190°C (2°C/min)

injection. temp. 200°C

detector, total ion monitor

carrier gas, He 1 kg/cm²MS: sensitivity, X10, total emission, 80 μ A

separator, inletpipe and tubing heater temp. 200°C

で 86.1% を占め、とくにアルコール類が多いのが著しく、これらが中性部の醤油の芳香に強く影響していると思われる。上記の 9 標準物質を実験方法 4 に従って調査した香氣は、からさが不足しているが中性部の芳香を連想させられる香氣が得られ、またこの調査液に従来醤油の特有香として重要視されている 4-ethylguaiaicol を極少量加えたものは、醗酵食品を連想させる香氣となり、この調査液は醤油の特徴的芳香部のベースになると思われる。

要 約

醤油を減圧蒸留し、香氣濃縮物を得、常法により塩基性部、酸性部、弱酸性部、中性部に分離し醤油の特有香を有する中性部につき分析を行なった。新しく醤油香氣成分として同定された物質はアルコール類 3 種 (2-ethoxyethanol, *trans*-2-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol), カルボニル 2 種 (2-acetyl furan, 2-acetyl pyrrole) およびエステル 1 種 (*n*-butyl formate) の 6 物質であり、再確認された物質は 8 物質でさらにほかに少なくとも 20 物質の存在が推定された。また、ガスクロマトグラムからのピ

ーク面積に基づき 9 成分 (ethanol, *n*-butyl formate, 2-methylpropanol, 1-butanol, 3-methylbutanol, furfuryl-alcohol, ethyl succinate, 2-phenylethanol, 2-acetyl¹ pyrrole) を調査後熟成した香氣は醤油の中性部のものに類似していた。

終わりに臨み本研究にあたってご助言、ご指導をたまわった本学山西貞教授、また試料の便宜をはかっていただいたヤマサ醤油 K K に深謝いたします。

文 献

- 1) 横塚 保: 食の科学, 7, 68 (1972)
- 2) 浅尾保夫, 横塚 保: 醸協, 62, 1106 (1967)
- 3) 石津日出子: 調理科学, 2, 3 (1969)
- 4) 森本茂美, 村上充代: 醸工, 44, 379 (1966)
- 5) 横塚 保, 浅尾保夫, 逆井利夫: 農化, 41, 442 (1967)
- 6) Steffen, A.: Perfume and Flavor Chemicals (1969), Rutgers University Montclair, N.J., U.S.A.)

(昭和 47 年 10 月 27 日受理)