報 文

乳腐の一般成分, アミノ酸および揮発酸に関する研究

岡田 千代子*, 片岡 栄子*, 梶野 豊明*

田村 真八郎**, 鈴木 忠直**

* 東京農業大学栄養学科 ** 農林省食品総合研究所

Analysis of Some Components, Amino Acids and Volatile Acids of Nyufu Fermented Soybean Curd

Chiyoko OKADA*, Eiko KATAOKA*, Toyooki TOGANO*

Shimpachiro TAMURA**, Tadanao SUZUKI**

* Department of Nutrition, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo

** National Food Research Institute, Koto-ku, Tokyo

Various kinds of foods are made from soybeans in Japan. Nyufu is one of these foods and it is produced through the following process. Soy milk is coagulated by the addition of magnesium chloride around 70°C. The resultant soybean curd, called as tōfu, is dehydrated and mold spores are inoculated. After the mold was grown, the culture solid is soaked in a moromi mash of soy sauce for aging.

As the result, the moisture was decreased through the aging process, whereas the salt, reducing sugar and amino nitrogen increased markedly. Other components were almost kept constant. Amino acid analysis was carried out using one column amino acid autoanalyzer.

Only small amounts of L-lysine and γ -amino butyric acid were found in the soy milk and the dried soybean-curd, but twenty-one kinds of amino acids were found in nyufu.

With regard to L-proline, L-arginine and L-ornithine contents, the large differences were recognized among the samples.

The volatile acid contents during nyufu making process were detected by the gas chromatography.

Seven kinds of volatile acids were detected as a whole. Formic and acetic acids were found on every steps during the making process of nyufu, while propionic and isobutyric acids were showed in moromi and in nyufu after having been soaked.

Acetoin was found in the one which was soaked in the salt solution. Isovaleric acid was found in nyufu after having been soaked. *n*-Butyric acid was found in the soybean curd covered with the mold, in the one which was soaked in the salt solution, in nyufu after having been soaked and in a moromi.

(Received February 15, 1974)

乳腐¹⁾²⁾は古くから中国で作られている豆腐の漬物で、大豆の発酵食品の一つである。一般に塩味が強く、組織がなめらかで、適当な粘弾性を持ち、チーズに似た風味がある。日本の味噌、しょう油、納豆と同様に中国や台湾では庶民の生活に密着した大衆的な食品として発達してきたが、日本ではあまり知られていない。そこでわれわれは乳腐を作り、乳腐熟成上重要と思われる一般成分変化およびアミノ酸、さらに品質に影響すると思われる香氣成分のうち、とくに揮発性有機酸の消長について

検討したのでその結果を報告する。

実 験 方 法

1. 乳腐の製造法

乳腐の製造法の大要は、図1に示したとおりである。まず大豆から豆乳を作り、できるだけ水分の少ない豆腐を作った。それを3cm×5cm くらいの大きさに切って熱風乾燥器に入れ、約90°Cで表面がやや黄色になるまで乾燥をした。これを乾燥豆腐と名づけた。乾燥豆腐にたん白質分解酵素力が弱く菌蓋の組織が稠密で強靱であるカビ *Actinomyces repens* IAM 6160 を接種し、白い

* 〒156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1

** 〒110 東京都江東区深川 1-4-12

図 1. 乳腐の製造工程図

菌糸が全面に2~3cm くらいおおうようにした。これは菌糸で豆腐の表面を被覆し、諸味中で熟成させる間に形がくずれるのを防ぐためである。これをカビ豆腐と名づけた。次にカビ豆腐を25~30%の食塩水に浸漬し、これを塩漬豆腐と名づけた。次に塩漬豆腐を諸味に漬け込んで熟成させたが、今回使用したしょう油諸味は、東京農業大学醸造学科で作った仕込み後18カ月のものである。豆腐1g 対諸味4gの割合で漬け込み、15°Cで1~3カ月間熟成を行なった。1カ月間しょう油諸味に漬け込んで熟成したものを1カ月乳腐と名づけ、3カ月間しょう油諸味に漬け込んで熟成したものを3カ月乳腐と名づけた。なお本論文において乳腐と称するものは、塩漬豆腐をしょう油諸味漬けにして熟成させたものである。

2. 分析に使用した試料

分析に供した試料は次のもので、豆乳、乾燥豆腐、カビ豆腐、塩漬豆腐、1カ月乳腐、3カ月乳腐、仕込み前の諸味、仕込み1カ月後の諸味、仕込み3カ月後の諸味、市販乳腐（赤）（紅色をしたもので *Monascus anka* を蒸米に繁殖させた紅麹を加えた諸味に漬け込んだもの）市販乳腐（白）等であった。

3. 試料の調製法

1) アミノ酸分析用の試料調製法 試料の調製法は図2に示したとおりで、図2の①の方法で遊離アミノ酸を分析したが、この方法だとグルタミン、アスパラギンがスレオニンとセリンのピークの位置に重なるのでグルタミン、アスパラギンをグルタミン酸、アスパラギン酸として測定するために図2の②の2N塩酸加水分解法を併用した。

2) 揮発酸測定用の試料の調製法 Guillaume³⁾の方法により試料30gを丸底フラスコにとり水20ml、10%タングステン酸ナトリウム15ml、50%硫酸マグネシウム水溶液15ml、濃硫酸5mlを加え（pH2.0以下）水蒸気蒸留を行なった。この液を蒸留中に50mlまで加熱濃縮し、容積を一定に保つように蒸留をつづけて留液をとり定容し、その一部をガスクロマトグラフに注入した。

図 2. アミノ酸分析用の試料調製法

4. 定量法

1) 一般成分の定量法 一般成分は八つの項目について定量を行ない、定量方法は下記に示したとおり常法により行なった。

水分は減圧乾燥法⁴⁾、灰分は直接灰化法⁵⁾、塩分はモール法⁶⁾、総窒素はケルダール法、アミノ態窒素はバンズライク法、脂質はソックスレー抽出法、直接還元糖はソモギー変法⁷⁾、水素イオン濃度は Hitachi-Horiba M-5 型の pH メーターにより測定を行なった。

2) アミノ酸の定量法 アミノ酸の分析には KLA-3 B型日立アミノ酸分析計を使用し、ワンカラム溶出法⁸⁾によりオートサンプラーおよび積分計を用いて定量を行なった。

3) 揮発酸の定量法

i) ガスクロマトグラフ 本実験に使用したガスクロマトグラフは日本電子製ガスクロマトグラフ JGC-20 KFP で揮発酸の測定条件は表1に示した。

ii) ガスクロマトグラフによる揮発酸の同定 揮発酸の標準物質を水で希釈し、これらをガスクロマトグラフに注入して保持時間を求め、表2に示したように酢酸を1.00として相対保持時間を求めた。次に各試料から抽出した揮発酸の相対保持時間を求め、標準物質の揮発酸の相対保持時間と一致するものを同定した。

iii) 揮発酸の定量 揮発酸の標準物質を水で希釈し、ガスクロマトグラフに注入して、記録されたピークの面積計算法により算出し、それぞれの標準物質の標準曲線

表 1. 揮発酸のガスクロマトグラフィーの測定条件

Column	Porapak Q 50—80 mesh Glass tube (2 m×2 mm)
Column temp.	210°C
Carrier gas	N ₂ 60 ml/min
H ₂ flow-rate	45 ml/min
Air flow-rate	2.0 kg/cm ²
Injection temp.	230°C
Detector temp.	210°C
Range	10 ⁻¹¹
日本電子 Gas chromatography	
Type JGC-20 KFP	
Hydrogen flame ionization detector	

表 2. 標準揮発酸の保持時間

有機酸	保持時間(分)	相対保持時間
ギ 酸	0.64	0.63
酢 酸	1.02	1.00
プロピオン酸	2.00	1.96
イ ソ 酪 酸	3.45	3.38
ア セ ト イ ン	3.59	3.51
n-酪 酸	3.99	3.91
ク ロ ト ン 酸	4.79	4.69
乳 酸	5.99	5.87
イソバレリアン酸	6.59	6.46
カ ブ ロ ン 酸	15.09	14.79

を画き、この検量曲線により定量した。

実験結果および考察

1. 乳腐製造工程中における一般成分について

一般成分の定量結果は表 3 に示し、また無水物換算値は表 4 に示したとおりである。

表 3 によると水分は乾燥豆腐 75%, 塩漬豆腐 65%, 乳腐 61~62% に減少し市販乳腐も本実験に使用した乳腐とはほぼ同様の値を示した。しょう油諸味の水分は 60~63% であった。乳腐製造工程において、しょう油諸味を使用するので水分は参考程度に示したものである。脂質は 6~8% の範囲にあり、ほとんど変化は認められなかった。市販乳腐のほうが多少脂質の量が多く認められた。塩分および灰分についてみると塩分は乾燥豆腐、カビ豆腐ではわずかに認められなかったが、塩漬豆腐で急激にふえ、乳腐ではさらに増加した。乳腐において増加したのは、諸味の塩分が高いために、諸味から乳腐に

移行したものである。灰分はそのほとんどが塩分に相当するので、塩分と同様の傾向を示した。総窒素およびアミノ態窒素についてみると、総窒素は乾燥豆腐において 4.37% のものが塩漬豆腐では少し減少していた。これは塩漬けの汁の中に窒素が流出したためと思われる。アミノ態窒素は全般的に乾燥豆腐、カビ豆腐、塩漬豆腐、乳腐となるにしたがって、0.2% から 0.8% に増加した。その要因として豆腐のたん白質が微生物および諸味中に存在するたん白質分解酵素によって切断され、アミノ酸およびペプチドが増加するためにアミノ態窒素がふえたのか、あるいはたんに浸透圧の関係で諸味中に含まれるアミノ態窒素が乳腐中に浸透したのか二つの原因が推測される。直接還元糖は、豆腐にはごく少量しか認められなかったが乳腐では急に増加していた。この原因として、諸味中に存在している糖が乳腐に移行したものである。この値は市販乳腐と比較するとかなり高い。水素イオン濃度は pH 6 くらいでほとんど変化な

表 3. 乳腐製造工程中の一般成分 (%)

試 料	成 分	水 分	糖 分	総窒素	灰 分	塩 分	脂 質	アミノ 態窒素	pH
乾 燥 豆 腐		74.95	0.63	4.37	1.39	0.03	6.71	0.19	5.91
カ ビ 豆 腐		70.33	2.11	3.24	1.47	0.03	7.64	0.29	5.72
塩 漬 豆 腐		66.44	2.04	1.93	11.56	11.30	6.79	0.27	6.30
1 カ 月 乳 腐		57.28	15.47	4.58	14.16	12.35	8.17	0.77	5.72
3 カ 月 乳 腐		56.37	17.44	5.12	14.30	12.69	7.10	0.85	5.52
諸 味 仕 込 前		60.96	25.06	4.38	16.26	14.34	1.82	0.91	6.79
諸味仕込み後 1 カ月		61.80	22.13	4.42	16.09	13.37	1.71	0.86	6.72
諸味仕込み後 3 カ月		62.99	17.58	4.70	15.26	12.44	2.33	0.76	5.49
市販乳腐 (赤)		62.06	13.23	4.28	14.39	13.28	7.92	0.75	5.70
市販乳腐 (白)		66.25	3.98	4.62	7.94	7.29	10.24	0.64	6.15

表 4. 乳腐製造工程中の一般成分無水物換算値 (%)

試料	成分	糖 分	総窒素	灰 分	塩 分	脂 質	アミノ 態窒素
乾 燥 豆 腐		2.52	17.48	5.55	0.12	26.79	0.76
カ ビ 豆 腐		7.11	10.92	4.95	0.10	25.75	0.97
塩 漬 豆 腐		6.08	5.75	34.45	36.67	20.23	0.85
1 カ 月 乳 腐		39.14	11.62	35.86	31.31	20.71	1.77
3 カ 月 乳 腐		43.07	11.74	35.40	31.44	17.57	2.10
諸味仕込み前		63.75	11.14	41.36	36.48	4.63	2.31
諸味仕込み後 1 カ月		57.93	14.19	42.12	35.00	4.48	2.25
諸味仕込み後 3 カ月		47.50	12.70	41.23	33.61	6.30	2.03
市販乳腐 (赤)		34.87	11.28	37.93	35.00	20.88	1.98
市販乳腐 (白)		11.79	13.69	23.53	21.60	30.34	1.90

かったが諸味の pH は高いように思われた。

2. 乳腐製造工程中におけるアミノ酸について

乳腐製造工程中におけるアミノ酸のパターンの変化および市販乳腐との比較は表 5 に示したとおりであり、さらに無水物換算値を表 6 に示したが、個々の工程別のアミノ酸の挙動に関しては次のような考察を行なった。

豆乳においては遊離アミノ酸がわずかしき認められなかった。乾燥豆腐ではバリン, γ -amino butyric acid とリジンが痕跡程度認められた。カビ豆腐においては通常のとたん白質を形成するアミノ酸のうちプロリン, アルギニンを除いた種類のアミノ酸が認められた。これは、乾燥豆腐のアミノ酸パターンから比較すると多量の遊離ア

表 5. 乳腐製造工程中のアミノ酸 (mg/100 g)

試料 アミノ酸	豆乳	乾豆	乾燥 腐	カビ 腐	塩 漬 豆 腐	1ヵ月 乳腐	3ヵ月 乳腐	諸味仕 込前	諸味仕 込後 1ヵ月	諸味仕 込後 3ヵ月	市販乳 腐(赤)	市販乳 腐(白)
Asp-NH ₂	3.86	—	36.6	51.2	130.5	153.1	178.3	128.4	300.8	93.9	96.6	
Glu-NH ₂	+	—	31.6	44.2	207.2	284.7	261.1	296.4	304.5	137.5	139.8	
Asp	3.86	—	20.0	14.3	392.0	428.6	410.7	414.7	323.5	308.8	223.6	
Thr	+	—	15.0	17.8	197.3	240.6	236.2	231.2	263.4	132.8	113.4	
Ser	+	—	20.0	27.3	265.4	318.4	335.3	297.4	358.9	195.5	114.0	
Glu	7.14	—	75.8	55.9	779.1	819.5	776.9	766.6	919.6	603.3	587.8	
Pro	—	—	—	—	275.2	275.8	281.5	237.8	352.3	300.5	221.7	
Gly	—	—	7.5	8.3	158.4	180.6	180.9	161.0	191.1	135.5	140.8	
Ala	—	—	45.0	18.7	225.0	238.3	250.4	230.8	260.6	199.1	344.4	
Val	—	+	22.3	22.9	312.8	341.5	225.5	307.0	172.2	130.1	254.8	
Met	+	—	6.0	+	94.8	103.0	97.8	91.0	106.0	47.0	64.9	
Ile	+	—	11.2	13.1	261.1	192.5	280.7	255.2	300.4	189.6	238.8	
Leu	+	—	29.5	37.4	443.4	477.5	457.2	423.0	497.2	297.1	370.6	
Tyr	+	—	29.0	33.5	115.8	109.6	253.7	267.3	319.8	63.4	83.4	
Phe	+	—	36.4	42.1	337.0	342.0	317.2	299.8	365.1	173.5	235.4	
γ-A.B.A.	4.12	+	51.6	8.8	50.0	28.9	51.6	51.1	33.0	13.4	13.9	
Orn	—	—	13.9	11.3	9.9	13.9	—	6.0	13.9	135.5	178.4	
Lys	+	+	19.0	18.3	296.1	318.7	289.5	298.3	340.6	271.2	237.4	
Amm	1.38	—	42.0	28.7	148.6	154.0	150.4	142.4	169.1	158.2	191.1	
His	+	—	11.7	+	105.5	115.6	97.8	107.9	123.4	73.0	88.5	
Arg	12.72	—	—	—	290.1	305.8	354.5	339.7	331.9	20.1	7.9	

表 6. 乳腐製造工程中のアミノ酸無水物換算値 (mg/100 g)

試料 アミノ酸	乾豆	乾燥腐	カビ腐	塩漬腐	1カ月乳腐	3カ月乳腐	諸味仕込前	諸味仕込み後1カ月	諸味仕込み後3カ月	市販乳腐(赤)	市販乳腐(白)
ASP-NH ₂	—	123.4	152.6	282.1	350.9	453.6	327.6	812.6	247.5	286.2	
Glu-NH ₂	—	106.5	131.7	485.0	652.5	664.2	756.1	822.8	362.4	414.2	
Asp	—	67.4	42.6	917.6	982.4	1,044.8	1,057.9	874.1	813.9	662.5	
Thr	—	50.6	53.0	461.8	551.5	600.9	589.8	711.7	350.0	336.0	
Ser	—	67.4	81.4	621.3	729.8	853.0	758.7	969.7	515.3	337.8	
Glu	—	255.5	166.6	1,823.7	1,878.3	1,976.3	1,955.6	2,484.7	1,590.1	1,741.6	
Pro	—	—	—	644.2	632.1	716.1	606.6	952.0	792.0	656.9	
Gly	—	25.3	24.7	370.8	413.9	460.2	410.7	516.4	357.1	417.2	
Ala	—	151.7	55.7	526.7	546.2	637.0	588.8	704.1	524.8	1,020.4	
Val	+	75.2	68.2	732.2	782.7	573.7	783.2	465.3	342.9	755.0	
Met	—	20.2	+	221.9	236.1	248.8	232.1	286.4	123.9	192.3	
Ile	—	37.8	39.0	611.2	670.4	714.1	651.0	811.7	499.7	707.6	
Leu	—	99.4	111.4	1,037.9	1,094.4	1,163.1	1,079.1	1,316.4	783.1	1,098.1	
Tyr	—	97.7	99.8	271.1	251.2	645.4	681.9	864.1	167.1	247.1	
Phe	—	122.7	125.5	788.9	783.9	806.9	764.8	986.5	457.3	697.5	
γ-A.B.A.	+	173.9	26.2	117.0	66.2	131.3	130.4	89.2	35.3	41.2	
Orn	—	46.9	33.7	23.2	31.9	—	15.3	37.6	357.1	528.6	
Lys	+	64.0	54.5	693.1	730.5	736.5	761.0	920.3	714.8	703.4	
Amm	—	141.6	85.5	347.9	353.0	382.6	363.3	456.9	417.0	566.2	
His	—	39.4	+	247.0	265.0	248.8	275.3	333.4	192.4	262.2	
Arg	—	—	—	679.1	700.9	901.8	866.6	896.8	53.0	23.4	

ミノ酸が検出されているため接種したカビ *Actinomucor repens* IAM 6160 によって生成されたプロテアーゼが、これらの原料たん白質を分解して遊離アミノ酸を生成させたためか、あるいは豆腐に繁殖した *Bacteria* による分解のためとも考えられる。塩漬豆腐は総合的に見て大きな変化が認められないため、この操作によるたん白質の変化はないものと思われる。1カ月乳腐、3カ月乳腐は塩漬豆腐に比較してアミノ酸量が顕著に増大し、3カ月乳腐は1カ月乳腐よりさらにアミノ酸量が増加した。これらの事実からこのアミノ酸の増加は、あきらかに諸味中のアミノ酸が移行したものと考えられるが、これは仕込み3カ月後の諸味のアミノ酸量が乳腐のアミノ酸量よりも高いことから推測することができる。また諸味中には麹からのプロテアーゼが残存しているので、これらのプロテアーゼによる乳腐中のたん白質の分解によるアミノ酸の増加が考えられる。仕込み1カ月後の諸味については仕込み前の諸味と比較してアミノ酸の変化は認められないが、仕込み3カ月後の諸味にはアミノ酸量の増加が認められるので、乳腐の大豆たん白質がアミノ酸となって、諸味中にも移行したものと考えられる。したがって、諸味と乳腐との間でアミノ酸が相互に移行して

いると考えられる。市販乳腐と自製品についてアミノ酸量を比較すると、今回試作した乳腐はアミノ酸が多く約1.2倍であったが、とくに個々のアミノ酸について考察すると市販製品にオルニチンが10倍以上存在し、逆にアルギニンが1/30程度しか認められなかった。この原因について考察すると、一般的にしょう油諸味中ではアルギニンが脱アミノしてオルニチンに変化するといわれているが、乳腐の製造工程中のアルギニンとオルニチンとの相関関係については今後検討したいと考えている。

3. 乳腐製造工程における揮発酸について

1) 蒸留液と揮発酸の関係 Guillaumeの方法で硫酸酸性下において蒸留した留液を正確に測定し、留出液量と揮発酸の留出量の関係を調べるために留出液量を100 ml, 200 ml, 300 ml までそれぞれ蒸留し、これらの留出液中の酸との関係を図3に示した。この結果、揮発酸は100 ml ではほぼ留出されることが認められたので留液は100 ml とした。

2) 乳腐製造工程における揮発酸について 乳腐製造工程における揮発酸の消長については表7に示したとおりであり、また図4に豆乳、塩漬豆腐、3カ月乳腐の揮発酸を示した。

表 7. 乳腐製造工程中の揮発酸 (mg/100 g)

試料	揮発酸	ギ酸	酢酸	プロピオン酸	i-酪酸	アセトイン	n-酪酸	i-バレリアン酸
豆乳		1.98	3.07	trace				
乾燥豆腐		1.98	5.70					
カビ豆腐		6.33	17.37				29.86	
塩漬豆腐		10.66	21.28	11.85	20.03	20.40	30.78	
1カ月乳腐		473.35	30.35	5.84	9.64		13.89	
3カ月乳腐		523.44	75.98	trace	6.71		9.51	76.79
諸味仕込み前		475.75	18.71	13.14			10.83	
諸味仕込み1カ月後		357.89	27.17		6.11		9.29	
諸味仕込み3カ月後		566.22	23.46				10.79	
市販乳腐(赤)		633.29	109.08	15.63				
市販乳腐(白)		604.70	88.11	trace				57.10

図 3. 蒸留液量と揮発酸の留出量

図 4. 乳腐製造工程中の揮発酸

- (1)ギ酸, (2)酢酸, (3)プロピオン酸, (4) i-酪酸,
(5)アセトイン, (6) n-酪酸, (7) i-バレリアン酸

豆乳はギ酸, 酢酸, プロピオン酸が検出され, 乾燥豆腐はプロピオン酸が検出されなかった。カビ豆腐はギ酸, 酢酸, n-酪酸が検出され, さらに塩漬豆腐はプロピオン酸, アセトインが検出され, 3カ月乳腐はアセトインが消失し, さらに i-酪酸, i-バレリアン酸が検出された。1カ月乳腐もほとんど同様な傾向を示した。仕込み前諸味はギ酸, 酢酸, プロピオン酸, n-酪酸が検出され, 仕込み1カ月後の諸味はプロピオン酸が消失し i-酪酸が検出された。仕込み3カ月後の諸味も同様な傾向を示した。市販乳腐(白)はギ酸, 酢酸, プロピオン酸, i-バレリアン酸が検出され, 市販乳腐(赤)は i-バレリアン酸が検出されなかった。

以上の結果をまとめるとギ酸, 酢酸は乳腐製造工程にすべて検出され, プロピオン酸, i-酪酸, アセトイン, n-酪酸, i-バレリアン酸等の炭素数が比較的多い揮発酸は塩漬豆腐以後のものに多いことが認められた。ギ酸, 酢酸は乳腐の製造工程が進むにつれて増加し, ギ酸

が1カ月乳腐から急激な増加を示している。これは, 本実験に使用した諸味が18カ月を経た古いものであったためとも考えられるし, また市販乳腐でも多量に存在していることから, 乳腐それ自体からの生成ということも考えられるので, ギ酸の少ない諸味を使用してギ酸生成の要因を追求する必要があると思われる。また酢酸についても1カ月乳腐, 3カ月乳腐, 市販乳腐から多く検出されたので乳腐内における酢酸の生成ということが考えられる。n-酪酸はカビ豆腐において初めて生成され, それ以後の工程において減少していることから, カビ豆腐を製造する際に使用した *Actinomucor repens* IAM 6180 により生成されたものか, または *Bacteria* により生成されたためのどちらかと考えられる。プロピオン酸, i-酪酸が塩漬豆腐で生成されているが, なぜ塩漬豆腐を作る工程中において生成されたかは, 興味ある事実として検討中である。i-バレリアン酸は3カ月乳腐において初

めて認められていることから、熟成中において徐々に生成されると思われるが市販乳腐（白）にはほぼ等量存在しているので、製造工程中に使用した糸状菌、もろみ等の差によるものと考えられる。

揮発酸の生成要因について考察すると、これらの揮発酸は *Actinomucor repens* IAM 6160 を接種したカビ豆腐および諸味つけ後の熟成中に生成されていることから揮発酸の生成は微生物によるものと思われるが、現在これらの工程中塩漬までの微生物の同定を行っており、また不揮発酸についても検討中なので、これらの実験結果をもとにして揮発酸の生成について、さらに相関性を検討してみたいと考えている。伊藤⁹⁾は *i*-酪酸、アセトイン、*i*-バレイアン酸を納豆中の揮発酸として多量に認めており大豆を原料とした発酵食品には、不変的に揮発酸が存在すると思われる。

一方これらの製品について味覚テストを市販乳腐を対照にして実施した結果、1カ月乳腐が3カ月乳腐および市販乳腐に比較して香気、食感ともに優れていた。これらの結果から揮発酸と製品の品質との相関性を検討してみると、ギ酸、酢酸が1カ月乳腐に比較して3カ月乳腐と市販乳腐に増加しており、諸味づけにしたあとの熟成期間が長くなると揮発酸が増大し、官能的にも好ましくない結果が生ずると思われるので、諸味につけて1カ月くらい熟成させるのが適当と思われる。伊藤⁹⁾、豊島¹⁰⁾らは熟成過度のみそや、香気の劣化したみそなどでは、ギ酸、プロピオン酸、酪酸が多く認められていると報告しているので、今回用いたしょう油諸味は熟成過度の諸味ではなかったかと思われる。

乳腐製造工程における一般成分、アミノ酸、揮発酸に関して検討した結果、植えつけるカビの種類、*Bacteria*、さらに仕込む諸味に著しく影響されるので、乳腐製造に関しては、つけ込む諸味の種類、品質、成分などを吟味し使用することが重要な点だと考えられる。

要 約

豆腐を作り、カビの菌糸で被覆し、しょう油諸味漬けにして乳腐を作り、その製造工程における一般成分変化、アミノ酸、および揮発性有機酸の消長を追求した。

一般成分は常法により水分、脂質、塩分、灰分、総窒素、アミノ態窒素、還元糖、水素イオン濃度の測定を行った結果、乳腐の熟成にともなって水分は減少し、還

元糖、アミノ態窒素は増加し顕著な差を示したが、他の成分についてはほとんど変化が認められなかった。

アミノ酸の定量は、アミノ酸アナライザーによるワンカラム溶出法により行なったところ 21 種類のアミノ酸が同定された。豆乳、乾燥豆腐ではリジン、 γ -amino butyric acid 等の数種類のアミノ酸がごくわずしか認められなかったが、諸味づけに熟成した乳腐ではアスパラギン酸、グルタミン酸等21種類が多量に検出された。アルギニンとオルチニンは市販乳腐に比べ顕著な差が認められた。

揮発性有機酸の定量は、ガスクロマトグラフを用いて行なった結果、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、アセトイン、*n*-酪酸、*i*-酪酸、および*i*-バレイアン酸の7種類が同定された。ギ酸、酢酸は製造工程中のすべてに検出されプロピオン酸、*i*-酪酸は乳腐および熟成中の諸味に、アセトインは塩漬豆腐に、*i*-バレイアン酸は乳腐に、*n*-酪酸はカビ豆腐、塩漬豆腐、乳腐および熟成中の諸味に認められた。

本実験を行なうにあたり、乳腐の製造について種々ご指導いただきました農林省食品総合研究所の太田先生、ならびに揮発酸の定量につきご指導いただきました食研の伊藤寛先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 太田輝夫：日本醸造協会誌，60，588（1965）
- 2) 太田輝夫：日本醸造協会誌，60，695（1965）
- 3) Guillaume, J., Beerens, H. and Osteux, R.: *Ann. Inst. Pasteur de Lille*, 8, 13（1956）
- 4) 全国味噌技術会：味噌分析法，2（1968），全国味噌技術会
- 5) 永原太郎，岩尾裕之，久保彰治：食品分析法，168（1966）
- 6) 全国味噌技術会：味噌分析法，11（1968），全国味噌技術会
- 7) 日本しょう油技術会：しょう油分析法，13（1968）
- 8) 田村真八郎，鈴木忠直：アミノ酸分析計の最近の進歩，*Hitachi Scientific Instrument News*, 15, 972（1972）
- 9) 伊藤 寛，海老根英雄，竹内康子：味噌の科学と技術，208，20（1971）
- 10) Yoshioka, M. Eitamura, M. and Tamura, Z.: *Japan J. Microbiol.*, 13, 87（1969）

（昭和49年2月15日受理）