醬 油 の 褐 変

奥 原 章 Akira OKUHARA

キッコーマン醤油株式会社中央研究所

醤油の褐変色素は主としてメラノイデン系に属するといわれ、この色素を生成する反応をメイラード反応という。メイラード反応は、空気中の酸素による酸化を伴った酸化褐変と、空気中の酸素が関与しない非酸化褐変とに分けられ、醤油の褐変にはこの両者が関与する。メイラード反応の初期と中期の段階についてはかなり明らかにされている(図1)が、実際に醤油中で起きている褐変反応はかなり複雑多岐にわたっているので、研究者により知見の相異も生じている。醸造物の褐変については、古くは黒野ら⁽¹⁾の研究があり、醤油の色はメラノイデン色素であるとし、大亦ら⁽²⁾はこのメラノイデン色素は糖とアミノ酸の反応により生成したものであること、さらに、酸化褐変はレダクトン類の酸化物(デヒドロアスコルビン酸のような化合物)がアミノ-カルボニル反応を起こすためであること、エーテル可溶性カルボニル化合物が関与している反応によって起こること、を報告している。森口ら⁽³⁾は、丸大豆(普通の大豆)と脱脂大豆を原料として用いた醤油の色沢の濃淡および褐変速度を検討し、丸大豆を使用

した醤油のほうが色沢が淡く、色沢の淡いほうが褐変速度も小さいとし、鎌田ら⁽⁴⁾は、味噌の無酸素状態の褐変はペントースのみに関し、グルコースは関係ないと報

図1 メイラード反応

図2 ストレッカー分解

告している。加藤ら⁽⁵⁾は、醤油の褐変の中間体として3-デオキシグルコソンを認めており、岡ら⁽⁶⁾は、清酒の褐変で3-デオキシグルコソンは全褐変量の10~20%しか関与していないと報告している。

以上のように、褐変に関する見解は研究者によりかなりの相異があり、グルコース（ヘキソース）もペントースも関与する、ヘキソースは関与せずペントースのみが関与する、ヘキソースもペントースもわずかししか関与せずほとんどが不明のものである、という3つの意見にわかれている。酸化褐変については、レダクトン類の酸化物がアミノ・カルボニル反応をすること、およびエーテル可溶性カルボニルが原因であるとする2つの推論があるのみである。糖とアミノ酸のモデル系の褐変に関しては、加藤らによりグルコソソン類を通る経路が明らかにされており、非酸化褐変に比較して褐変速度が速いことが知られている。

このほかに、やや高い温度（60℃以上）で反応がよく進行するストレッカー分解がある。すなわち、メイラード反応で生成したジケトン類とアミノ酸が反応し、アミノ酸は脱炭酸と酸化を受けて炭素数の1つ少ないアルデヒドとなる。これが醤油の火香（加熱殺菌工程で生ずる香）の成分であるといわれている。一方、糖の誘導体は還元されてレダクトン類になる（図2）。ここでいうレダクトン類は次のようなもので、2,6-dichlorophenolindophenol 還元性の物質である。

酸化褐変は、その前駆物質以上に酸素吸収力強い（還元性の強い）物質を添加すればある期間抑制できるが、非酸化褐変を抑制できる化合物は亜硫酸系化合物と、メルカプト系化合物ぐらいしか知られていない。両者とも、糖や糖の誘導体と反応して安定な化合物を作るためといわれている。

アミノ化合物の褐変速度は、一般にアミン>α-アミノ酸>ペプチドおよび蛋白の順であるといわれていたが、これを明確に検討した報告はないようである。糖類の褐変速度は、リボース>キシロース>アラビノース>ガラクトース>グルコースの順といわれている。筆者らは、従来の定説（研究者により相違する点も多いが）が醤油の褐変にどの程度当てはまるかを検討してみたので、以下に紹介してみよう。

1. 色彩（色知覚）上からみた醤油の色沢

醤油の色沢は、すでに知られているように短波長側の光の吸収が大きく長波長側で吸収が小さい。したがって、色がうすい場合には淡黄色であるが、濃くなるに従って橙色から暗赤褐色へと変化する。生醤油、火入醤油、および火入醤油を空気で酸化した醤油に食塩水を加えて希釈し（たとえば濃度0.1は10mlの醤油を100mlに食塩水で定容したものをさす）、色沢をXYZ系で色表示すると、表1~3のようになる。生醤油の濃度0.4（ $x=0.568$, $y=0.419$ ）、火入醤油の濃度0.2（ $x=0.569$, $y=0.416$ ）、および酸化した醤油の濃度0.2（ $x=0.572$, $y=0.416$ ）を比較すると、 x, y の値は3者とも近いが、 Y （明度）の値は火入醤油（31.6%）>生醤油（28.3%）>酸化した醤油（24.1%）の順になった。醤油の色沢は火入直後が一番良いとされているから、同じ x, y の値のときは Y が大きいほど良いということになる。

醤油の変色には、このほかに酸化褪色（色が淡くなる）という現象があり、これは醤油が希釈され、空気に触れたときに起こる。この場合、色調は赤味が消え、 P_e （刺激純度）が小さくなり、無彩色化してゆく。実際問題としては調理後に変色が起こり、色彩が悪くなる。調理直後は赤味のある淡い黄色に煮上っても、時間とともにしだいに赤味が消え、極端にいうと青っぽい淡黄色になって、ついには無彩色化してゆく。この酸化による褪色

表 1 生 醬 油 の 色

醤油濃度	Y	x	y	mμ
0.1	66.9	0.453	0.434	583
0.2	49.6	0.505	0.450	583
0.3	36.8	0.547	0.428	588.3
0.4	28.3	0.568	0.419	590.7
0.5	23.5	0.586	0.402	593.8
0.6	18.6	0.615	0.372	600
0.7	15.7	0.617	0.374	599.5
0.8	12.6	0.639	0.353	604.9
0.9	11.3	0.647	0.350	605.5
1.0	10.4	0.649	0.348	606

表 2 火 入 醬 油 の 色

醤油濃度	Y	x	y
0.1	53.3	0.489	0.415
0.2	31.6	0.569	0.416
0.3	21.3	0.596	0.396
0.4	15.1	0.629	0.365
0.5	10.8	0.648	0.336

表 3 酸化した醤油の色

醤油濃度	Y	x	y
0.1	45.3	0.521	0.442
0.2	24.1	0.572	0.416
0.3	13.0	0.630	0.366
0.4	6.8	0.678	0.303

醤油を表記の濃度に希釈し、CIE (国際照明委員会) の XYZ 系であらわした。

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, m\mu \text{ は主波長. 詳しくは, 色彩科学ハンドブック, 色彩科学協会編, p.89を参照されたい.}$$

現象は、食塩濃度を上げて、また冷蔵庫中 (5°C) に置いても漸次進行し、防ぐことはできなかった。この現象はアミノ酸液では少ないようであるが、この場合は初めから赤味が少なく嗜好上良くない。結局、調理後の食品を保存するには空気と触れないように手早く包装することがよい。

2. 醤油の非酸化褐変

——空気中の酸素が関与しない褐変——

初期のアミノカルボニル反応生成物 (図1参照) に、フェリシヤナイド還元力を持っていることが知られている。醤油にグルコースを添加し加熱すると、フェリシヤナイド還元力は増大するが、褐変速度にはほとんど変化がない。つまり、初期のアミノカルボニル反応はある程度起こるが、その先へに進行しないことを示している。

醤油にキシロースを添加すると褐変速度は大きくなるが、醤油褐変にペントースが関与している割合をペントース (キシロース) 消費量当りの褐变量から算出すると、全褐变量の 10~20% である。醤油をイオン交換樹脂で処理してイオン化している物質を除き、これに糖類やポリオール類を含む中性区分を調製して醤油に加えても、醤油の褐変速度は少ししか速くならない。これは、一見図1の反応に反するように見えるが、醤油の褐変は一定温度では等速度であり、糖-アミノ酸のモデル系の褐変速度は反応時間とともに速くなるので、両者は反応の内容が異なることを示している (糖-アミノ酸のモデル系

図 3 諸味液汁の褐変とペントース消費の関係(相対値)
 <諸味の経過日数> +: 1 週間, x: 2 週間, O: 1 カ月,
 ◎: 2 カ月, ●: 4 カ月, ●: 6 カ月, ⊖: 8 カ月, ⊙:
 10 カ月

の褐変速度は、醤油に比較して極度に遅いため比較にならない。この理由は後述する)。若い諸味液汁は褐変速度が反応時間とともに大きくなるが、仕込後3カ月以上を経ると、熟成するに従ってしだいに醤油特有の等速度形式になる。ペントースの消費を伴わない褐变量を図3から外挿法で求めると、仕込後2カ月目から急に増大し、以後は熟成とともに漸次増加した。諸味液汁中のペントース含量は、仕込後2カ月くらいの間に 10 mg/ml 以上減少するが、ペントースは諸味中で微生物に利用されずに褐変の中間体になっているのではないかと考えら

れる。また、ペントースより生成した褐変の中間体が多量に存在するため、褐変の反応形式や速度がモデル系と著しく異なると推測される。

非酸化褐変を賦活エネルギー(E_A)から検討すると、60℃以上では $E_A=27.9\text{ kcal}$ 、50℃以下では $E_A=16.9\text{ kcal}$ であり、反応が多少異なることがわかる。60℃以上になると火香がつき、ストレッカー分解がさかんになることから以上ことが想像できる。

よく熟成した諸味液汁のうちで、残糖（諸味工程中に発酵に利用されず残ってしまった糖）の諸味液汁は、色沢が濃厚で褐変しやすい。生醤油の残糖と褐変速度の一次相関は $r=0.688$ （1% 有意）であり、また生醤油の残糖と色沢との間には $r=0.795$ （1% 有意）で一次相関がある。このことから、残糖の主成分であるグルコースが褐変の主要因であるようにも考えられるが、正の一次相関があるからといってただちに直接関係があるとはいえない。むしろ前述のように、グルコースは褐変にほとんど関与せず、したがって発酵のよくない諸味（以下、諸味中でアルコールを多く生成し、残糖の少ないことを発酵がよいと表現し、その反対を発酵がよくないまたは発酵が悪いと表現する）、ないしは発酵を悪くする要因を持つ諸味からの生醤油は、褐変速度が速いと解釈すべきである。それでは、発酵のよい諸味はなぜ色沢が淡く褐変速度が小さいのであろうか。

3. 還元による褐変色素の脱色と褐変の抑制

諸味中では、酵母の作用によりグルコースがマンニトールやエタノールに還元されることなどから、巨視的にみればきわめて還元的な状態にあるといえる。この間にその他の物質も還元されるから、褐変の中間体も直接あるいは間接的に酵母の作用で還元され、褐変しない物質に変化するのではないかと考えられる。

亜硫酸、メルカプト化合物（システイン、メルカプト酢酸など）はアミノ-カルボニル反応を阻止するが、いずれも強い還元力を持っており、とくに亜硫酸塩は醤油中の糖のモル濃度より少し低い濃度で醤油の褐変を完全に阻止する。このほか、アスコルビン酸を醤油に添加すると、ただちにその8割以上が消失し、しかも非酸化褐変は著しく抑制される。褐変速度は1%の添加で対照の約0.65になるが、それ以上添加量を増加すると、対照の0.5近くに漸近した。しかも、アスコルビン酸により還元さ

れた醤油の褐変形式は醤油独特の等速度形式であった。

以上のデータは、非酸化褐変も還元により抑制されることを示している。醤油にアルミニウム、亜鉛などの金属粉を添加すると醤油は徐々に脱色され、この現象は醤油ばかりでなく pH が酸性の他の食品においても認められた。これは、金属が溶解するときに放出する電子によって、褐変物質が還元され脱色されるためである。金属による還元の前後では褐変速度に変化はなく、脱色はされても褐変速度は抑制されなかった。

金属を用いて液体食品の酸化や褐変を防止するには、金属と液体食品を接触させるのみでよく、しかも効果の持続時間が長いので、ビン詰、罐詰などのいわゆる包装食品の酸化や褐変の防止に有効である。とくに、アルミニウムがこの目的に適している。プラスチック容器は、微量ではあるがガス透過性があるので効果が強く現われる（表 4）。

還元剤による還元では、醤油中に溶存した還元剤の酸化物を除去することが難しい。たとえば、アスコルビン酸で還元したときは、デヒドロアスコルビン酸の影響を無視できない。そこで、陰極から電子を供給して還元する電解還元法で実験を行ない、還元剤の酸化物の影響を除いた。装置は図 4 に示したものをを用いた。醤油を酸性（pH 4~6）で電解還元すると、脱色はされるが、褐変速度はわずかしき小さくならない。また、脱色と同時に数10μg/ml（アスコルビン酸換算）のレダクトン類が生成する。これは、おそらくレダクトンの酸化型が一部還元されてレダクトンに再生するのであろう。生醤油の場合、約1/2の吸光度にまで脱色することができる。醤油にアルカリを加えて pH を中性ないしアルカリ性で電解

表 4 アルミニウムによる褐変防止

ポリスチレン濃度 (%)	吸光度 (500 mμ)	色 沢 番 号
0.1	0.770	6
0.2	0.774	6
0.4	0.790	6
0.8	0.796	6
1.5	0.802	6
2.0	0.812	6
対 照	0.864	3

ポリビニルクロライド 500 ml 容器の内面にアルミニウム塗料（表に示した濃度のポリスチレン酢酸エチル溶液中にアルミニウム粉末を2%に懸濁した）0.5 ml を塗装し、火入醤油を詰め 30℃に 40 日静置した。
火入醤油の初発色沢濃度は 0.784

図4 電解還元槽

① 陰極、アルミニウム網または鉛アマルガム。② 陽極室容器、素焼パイプ。③ 陽極、カーボン棒。④ 電解槽容器、2リットルビーカー。

還元すると、褐変速度は元の醤油の80%くらいに減少するが、糖類は還元されなかった。つまり、諸味工程中では、発酵により還元状態に保たれているので褐変速度が小さくなるのである。前述のように、醤油にアスコルビン酸を添加するとほとんどが消失するが、消失したアスコルビン酸は中性ないしアルカリ性で電解還元しても再生しないので、電解還元はアスコルビン酸の還元より弱いと考えられる。

電解還元した醤油を加熱すると、レダクトン類はいったん減少してから増加する。アスコルビン酸を添加し、さらに電解還元を中性ないしアルカリ性で行なった醤油は、80℃に加熱するとレダクトン類は初めの1時間くらいは急速に減少し、その後はほぼ一定になってしまう。対照の醤油でも、加熱の初期（80℃加熱の場合は2時間くらいまで）はレダクトン類の増加が遅かったり、あるいは少し減少してから増加する。そして、加熱中に褐変速度の遅い醤油は初期のレダクトン類の減少が大きく、その後の生成量も少ない（図5）。筆者の想像では、レダクトン類は2つのグループ、すなわち、加熱により減少するグループと、加熱（褐変）により生成するグループ

図5 醤油の加熱とレダクトン類の消長

(1) 対照醤油、(2) 中性～アルカリ性で電解還元した醤油、(3) アスコルビン酸1%添加後、中性～アルカリ性で電解還元した醤油

とにわけられ、加熱で減少するレダクトン類が多いほど褐変速度が遅いのではなかろうか。

醤油のpH(4.8)でも、電解還元中は褐変反応が抑制されていると思われる。70℃に加温しながら電解還元すると、色沢から見た褐変量が少ないばかりでなく、レダクトン類の生成も少ない（電解還元で脱色されるとレダクトン類は少量増加しても減少はしない）。還元で褐変速度を遅くした試料も、対照と同様に加熱によりペントースが減少する。したがって、還元により初期のアミノカルボニル反応は抑制されず、褐変の中間体が還元されることにより褐変色素にならないと考えられる。電解還元法では、メラノイジン色素は脱色できるが、カラメリゼーションによる色素の脱色は難しい。また、脱色速度はおおむね電流に比例的である。

4. ペプチドの褐変

醤油の褐変速度が速いのは、長い醸造期間を経ているために褐変の中間体が十分に存在するという理由はある。糖とアミノ酸のモデル系に比較してあまりにも速い。筆者らは、多くのデータから、非アミノ態窒素の多い生醤油は、色も濃く褐変速度も速いように考えていたが、他の要因もあってきわめてあいまいであった。非アミノ態窒素(TN-FN)*の多い醤油はほとんどの場合に発酵が悪く、非アミノ態窒素が発酵を阻害するために褐

* 総窒素(TN)からフォルモール窒素(FN)を差し引いた値。

変速度が速くなるのか、非アミノ態窒素が褐変しやすいのか、まったく判断しかねた。とくに、蛋白やペプチドはアミノ酸に比較して褐変速度がきわめて遅いかのようにいわれているため、いっそう発酵阻害物としてのみ作用すると思われた。文献を参照してもペプチドとアミノ酸の褐変速度を明確に比較した例は見あたらなかったの
で、非アミノ態窒素区分の検討を行なった。

醤油中には非アミノ態窒素区分以外に多くの成分が存在し、これらを分離することは非常に難しい。そこで、大豆蛋白を麹菌 (*Aspergillus sojae*) の酵素 (プロテアーゼ) で加水分解し、非アミノ態窒素区分の多い蛋白分解液を調製し、これにキシロースを1%添加して加熱したところ、急速に褐変した。同様にして酵素剤の褐変も測定したが、微量であったため、蛋白が酵素により分解されることにより褐変速度の速い物質が生成すると判断された。この蛋白分解液に三塩化酢酸を10%加えて蛋白を除いたペプチド液 (FN/TN=0.28) は、前述の条件でよりいっそう褐変速度が速くなった。Sephadex G-25を用いペプチド液より FN の一部を吸着除去した液 (FN/TN=0.24) は、同一の条件でいっそう急速に褐変した (すべての試料には食塩を20%加え、濾過した後 TN=1, 13%, pH 4.8 に調整した液を80℃に加熱して褐変させて比較した)。以上のデータは、ペプチド区分が濃縮されるほど褐変速度が増大することを示している。そこで、ペプチド標品と1%のキシロースを含む液 (pH 4.8) を80℃に加熱して褐変速度を比較した (表5)。ペプチド標品はモル比で示すと、それぞれのアミノ酸の実に約20倍から50倍強の速さで褐変した。ペプチド液も非アミノ態窒素換算で、アミノ酸の20倍以上の速さで褐変し、ペプチド類がアミノ酸に比較して桁はずれに褐変速度の速いことが明らかになった。

しかしながら、ここに調製したペプチドが醤油中にも存在することが明確にならなければ、醤油の褐変速度がペプチドによると判断するわけにはゆかないので、次にその点について検討した。

まず、醤油のペプチドとペプチド液のペプチドとの分子量分布を Sephadex G-25 カラム (長さ150 cm) によるゲル濾過法で比較した。溶出は0.2 M 酢酸緩衝液 pH 4.8 で行ない、溶出液はアルカリ分解後ニンヒドリン発色を行なった。醤油とペプチド液の溶出パターンは近似しており、ペプチド分布の中心は、アラニンのペプチド

表 5 ペプチドの褐変

ペプチドまたはアミノ酸	吸光度 (500 mμ)
Glycine	0.0166
Glycylglycine	0.459
Glycylglycylglycine	0.658
Glycylglycylglycylglycine	0.854
α-Alanine	0.0166
α-Alanylalanine	0.2798

ペプチドやアミノ酸を、キシロース1%を含む0.2 M 酢酸緩衝液 pH 4.8 に0.1 M濃度に溶解し、80℃に5時間加熱した。

に換算してアミノ酸残基 3~4 くらいのペプチドのようである。

次に、CM Sephadex C-25, 160 ml のカラムにより、醤油とペプチド液のクロマトを行なった。溶出液は0.2 M 酢酸緩衝液 pH 4~8 で、前述のようにニンヒドリン発色をしたところ、醤油のクロマトグラムとペプチド液のそれは近似していて、3つの区分にわかれた。溶出の早い区分から I, II および III とすると、区分 I は褐変色素であり、区分 II と III はニンヒドリン発色が強く、褐変していない。これら区分 I, II および III を別々に G-25 カラムでゲル濾過すると、区分 I は他の2つの区分に比較して分子量が大きく、区分 II と III は同じ分子量分布であった。つまり、区分 II と III は酸性の強さは異なるが、分子量的には同じ範囲に入るペプチド区分である。以上のように、醤油のペプチドとペプチド液のそれは、分子量的にも酸性の程度からも同じであることが認められ、ペプチド液での実験の結果は醤油にあてはめても良いことが確かめられた。

さらに、前述の CM Sephadex C-25 カラムによるクロマトの区分 I, II および III は、キシロースを1%添加して加熱すると、いずれもペプチドが褐変 (褐変色素区分はわずかししか褐変しなかったが) していることを確認した。

以上のデータから、醤油の褐変が糖-アミノ酸のモデル系に比較して非常に速い理由の1つとして、醤油中には多くのペプチドが存在し、これらの褐変速度が非常に速いためと結論される。また、味淋、酒からも区分 II および III のペプチドが少量検出されたので、酒類の褐変のいくらかはペプチドによるのかもしれない。

なお、ペプチド区分 II および III は単一なペプチドではなく、Dowex カラムで分画すれば、さらに多くのペプチドに分画される。しかし、特定のペプチドのみが褐変しやすいのではなく、多くのペプチドについていえる

が急速に進み、しだいに速度が減少し、ついには等速度になってしまふ。酸化褐変はきわめて急速に起こるので、初めのうちは非酸化褐変などで生成し蓄積した前駆物質が反応して急速に褐変し、その後は非酸化褐変などにより生成する前駆物質をそのつど酸化褐変するので、等速度になるのであろう。酸化褐変の初期の反応をみても、やはりごく初期は急速であり、酸素吸収速度も大きいが、短時間のうちに褐変速度は小さくなる。そして、褐変がほとんど進まなくなっても（1時間おきの吸光度の増加がきわめて小さくなっても）、酸素吸収はごく初期を除いてはほぼ等速度で行なわれた。火入醬油の容量に対する空氣の容量比を変えて試験管中に封入し、30℃で24時間振盪すると、空氣量に正確に比例してレダクトン類は減少したが、酸化褐变量は空氣量の少ないほう（容量比で0.4以下）では空氣量の増加とともに褐变量も増大した。しかし、それ以上空氣量を多くしても褐変は進まなかった。

また、大亦らにより、レダクトン類の酸化物がアミノカルボニル反応を起こすのが酸化褐変ではなかろうかと提唱されているので、火入醤油 (80°C, 5 時間) に室温で空気を吹込んだのち、60°C に加熱したが、空気を吹込んだものは対照より褐変速度が小さかった。したがって、前述の酸化しても褐変しなかったレダクトン類があとになつて褐変することはない。つまり、褐変に関係のないレダクトン類も多く存在することになる。しかしながら、醤油中のレダクトン類の量と酸化褐変量とは比例的である。したがって、非酸化褐変により酸化褐変するレダクトン類が、全レダクトン類中の何%かの一定の比率で生成するのであろう。そして、空気に触れると顕著に褐変するレダクトンから先に酸化されると考えられる。

次に、火入醬油のエーテル可溶性の中性部について、エーテル可溶性カルボニルの酸化褐変への影響を検討したが、筆者らの方法では影響はなかった。酸化褐変は、食塩濃度が 20, 15, 10, 5% と低くなるに従って速くなる傾向がある。レダクトン類の 1 つであるアスコルビン酸は、 Cl^- 濃度が高くなると酸化が防止される傾向のあることが知られており⁽⁷⁾、おそらくこの場合も Cl^- の影響であろう。

上記の研究結果が、実際問題とよく当てはまるかどうか

醬油の酸化褐変量は、酸化する前の初発色沢濃度に比例的であった。火入温度が変わっても、また同一の原料配合で作った多くの醤油 (TN 濃度を調整して、非酸化褐変速度の速いものは短時間、遅いものは長時間加熱して同一色沢濃度に調整した) も、酸化褐変量は等しかった。しかし、非酸化褐変で生成した褐変色素が酸化されて、吸光度が大きくなっているのではない。すなわち、醤油を 80°C に 1, 2, ……5 時間加熱した試料 (対照) 群と、5 時間加熱の試料に活性炭を 0.5, 1.0, ……2.0% 加えて脱色し初発色沢濃度を調整した試料群とを酸化褐変させると、両試料群とも初発色沢濃度に比例的に酸化褐変量は増大するが、活性炭脱色の試料は対照に比較して初発色沢濃度よりも酸化褐変量が大きかった。同様の実験をくりかえして、初発色沢濃度 (x) と酸化褐変速度 (y) との関係を求めると、 $y=ax+b$ の一次式で表わされる。この式から、対照は $a=0.028$ 、活性炭処理は 0.023 となり、 x と関係が少なくなった。また、1 つの生醤油を加熱して種々の色沢濃度に調整した試料は、初発色沢濃度と酸化褐変量との関係が正確に一直線上にあるが、TN 濃度の異なる多くの醤油を非酸化褐変させ、初発色沢濃度と酸化褐変量との関係を求めると、相関係数は 0.439 と小さくなる。したがって、非酸化褐変で生成した褐変色素の吸光度が変化するのではなく、非酸化褐変と比例的に生成する未知物質が空気に触れると、酸素で酸化されて黒っぽい色を生成すると解釈される。非酸化褐変と異なり、発酵やペプチドとは直接的には関係ない。

Vol. 10, No. 6

かを統計的に検討する目的で重回帰分析を行なった。表6に褐変と関係のある成分または要因を掲げた。

一次相関が有意な成分は多いが、偏相関が有意な成分は少ない。生醬油の色沢濃度や非酸化褐変には、非アミノ態窒素 (TN-FN) 区分と RS (RSが多いのは発酵が悪いことを意味する) が大きく関与している。酸化褐変にはレダクトン類の酸化量と Bê が関与しているが、Bê は特定の成分ではなく可溶性固形物濃度が高くなると、酸化褐変も大きくなると解釈される。また、レダクトン類は同時に酸化褐変を抑制しているが、酸素を吸収し抗酸化的にも働くためであろう。食塩の酸化褐変抑制効果は少し現われているが、酸化褪色と成分との関係は不明であった。以上のことから、今までのべた § 1~5 の推論や結論は実際の現象とよく合うことがわかる。

文 献

1) 黒野勘六, 勝目英: 農化, 3, 594 (1927); 黒野勘六, 深井冬史, 飯野正淳: 農化, 3, 1193 (1927); 黒野勘六, 深井冬史: 農化, 3, 1291 (1927).
2) 大亦正次郎, 上野照雄: 農化, 27, 571, 575 (1956); 大亦正次郎, 上野照雄, 中川泰: 農化, 29, 165, 215, 251, 256 (1955); 大亦正次郎, 上野照雄, 中川泰: 醸工, 34, 166 (1956).
3) 森口繁, 石川浩: 醸工, 38, 271, 413, 418 (1960).
4) 鎌田栄基, 海老根英雄, 中野政弘: 食品工業学会誌, 9, 233 (1962); 鎌田栄基, 桜井芳人: 調味科学, 11, 21 (1964).
5) 加藤博通, 山田靖宙, 井坂健一, 桜井芳人: 農化, 35, 412 (1961); 加藤博通, 桜井芳人: 農化, 37, 423 (1963); 加藤博通, 桜井芳人: 醸工, 36, 131 (1961).
6) 岡 智: 醸工, 44, 628 (1966).
7) 松下雪郎, 岩見舒子, 新用ゆき: 農化, 41, 77 (1967); 一瀬義文: 栄養と食糧, 7, 221 (1950); 宮本貞一: 共立薬大報, 4, 7 (1958); 山名月中, 太田次作: 薬科学, 21, 32 (1961); 住木論介, 林広: 化学と生物, 23, 1 (1949).
＜その他の文献＞
奥原章, 原田倫夫, 斉藤伸生, 横塚保: 醸工, 47, 50 (1969); 奥原章, 中島隆, 田中輝男, 斉藤伸生, 横塚保: 醸工, 47, 57 (1969); 奥原章, 斉藤伸生: 醸工, 48, 177, 190 (1970); 奥原章, 田中輝男, 斉藤伸生, 横塚保: 醸工, 48, 228 (1970); 奥原章, 斉藤伸生, 横塚保: 醸工, 49, 272 (1971).

表 6 褐変に有意に相関する成分

	C(H-F)	C(OX-H)	C(H-N)	C(N)
変数 (成分)				
CK		**	**	**
WK	*	**	**	**
l		*	**	**
Bê		(++)		
TN-FN		*	**(++)	**(++)
FN-NH ₃ -N			(+)	*
NH ₃ -N		*	*	
TA	(-)	*	**(+)	**(+)
RS		*	**(++)	**(++)
Alcohol			-**	-**
Org-Acid		-**	-*	-**
pH				-**
R(N)			**	**
R(H-N)		-**	*	
Red(N)		* (+)		
Red(H-N)	*	-**(-)	**	
Red(H-OX)		** (++)		
NaCl		-**(-)		
C(N)		*	**	
C(H)		*		
C(H-N)		**		

* 一次相関が 5% 有意. ** 一次相関が 1% 有意. + 正の相関. - 負の相関. (+) または (-) は偏相関が 5% 有意. (++) または (--) は偏相関が 1% 有意.
CK: 吸水量, WK: 原料単位当りの麹重量, l: 原料単位当りの液汁 (生醬油) の量, TN-FN: 総窒素からフォルモール窒素を差し引いた値, FN-NH₃-N: フォルモール窒素よりアンモニア窒素を引いた値, NH₃-N: アンモニア態窒素, TA: 滴定酸度, RS: 残糖, Org-Acid: 有機酸量, pH: 生醬油の値, RN: 生醬油のフェリシアン化カリ還元力, R(H-N): 火入により増加したフェリシアン化カリ還元力, C(N): 生醬油の色沢濃度, C(H): 火入醬油の色沢濃度, C(H-N): 火入で増加した色沢濃度, C(OX-H): 酸化褐变量, C(H-F): 褪色量, Red(N): 生醬油のレダクトン類含量, Red(H-N): 火入で増加したレダクトン類量, Red (H-OX): 酸化で減少したレダクトン類量である.

第 4 回 生命科学パネル討論会

日 時: 1972年7月8日(土) 1:30~5:00 p.m
場 所: サンケイ国際ホール (サンケイビル5階)
千代田区大手町 1-7-2 (Tel) 231-7171
テーマ: 「生命科学と情報科学」
出席者: 伊 藤 貴 康 (三菱電機中研, 人工知能)
小 関 治 男 (京大・理, 分子遺伝)
北 川 敏 男 (九大・理, 情報科学)
桑原万寿太郎 (九大・理, 動物生理)
島 津 浩 (東大・脳研, 神経生理)
樋渡 潤 二 (NHK・技研, 感覚情報)
吉 田 夏 彦 (東工大, 哲学)
司 会: 南 雲 仁 一 (東工大・工, バイオニクス)
主 催: 三菱化成生命科学研究所
千代田区丸の内 2-3-1
(Tel) 212-6411 (内線 2110)
☆ 多数の方の御来聴を歓迎致します。(入場無料)