大豆, 小麦原料の醤油の色生成に対する寄与

茂田井 宏*・井 上 進*・花岡嘉夫*

The Contribution of Soybean and Wheat on the Color Formation of Shoyu

HIROSHI MOTAI, SUSUMU INOUE and YOSHIO HANAOKA

When Shoyu was brewed with varying the ratio of the concentration of soybean and wheat, the amount of browning of shoyu increased with increasing ratio of the soybean concentration. The color tone of these Shoyu formed by heating became lighter with increasing ratio of the soybean concentration, whereas the color tone of Shoyu produced only by wheat exhibited the darkest of all. Therefore, the favorable color for Shoyu, namely, light-reddish color which is represented as "Murasaki (purple)" was greatly due to the presence of soybean.

Contribution of soybean and wheat to the color formation of Shoyu by heating was approximately 75%, 25% in the amino fraction and 44%, 56% in the sugar fraction, respectively. Each ratio of the contribution was in accord with the ratio of the concentration of amino compound or total nitrogen in amino fraction and that of pentose in sugar fraction. From these data, the contribution of soybean and wheat on the color formation of Shoyu was suggested to be 60% and 40%, respectively.

The equation, $E = k \times M^\alpha$ (E : $\frac{1\%}{1\text{cm}} E_{450}$, M : molecular weight, k , α : constant), exhibiting color intensity and molecular weight of color components from the melanoidin from the xylose-amino compounds of the hydrolysate of soybean and wheat by Koji enzymes were calculated to be $E = 7.4 \times 10^{-3} \times M^{0.74}$ and $E = 0.15 \times M^{0.68}$, respectively. These k and α values differed from those of Shoyu. On the other hand, k and α value from xylose-amino compound of soybean agreed with that of Shoyu brewed for 35 days, in which the materials taking part in the color formation of Shoyu were considered to be sufficiently produced. These results demonstrated the significant contribution of soybean to the color formation of Shoyu.

(Received Apr., 2, 1975)

モデル系メラノイジンの色¹⁾, 醤油の色²⁾ 及び米味噌の色³⁾ を DEAE-cellulose により 8 つのメラノイジン色素に分画し, 酸化褐変中, これらの原色素の重合により, 新に生成された色素の分子量 (M) と色の強さ (E) の間に (1) 式が成立することを認めた。

$$E = k \times M^\alpha \quad \text{--- (1) } (k, \alpha: \text{定数})$$

(1) 式における α 値は褐変反応に関与する糖の種類により殆んど変化が認められず, アミノ化合物の分子の大きさによって著しく変化するので, α 値の測定によって, メラノイジンの特徴及びメイラード反応によるメラノイジン生成に関与するアミノ化合物の種類が推定されることを示唆した。

一方, 醤油(原料: 大豆, 小麦) 及び米味噌(原料: 大豆, 米) の色はほぼ同じ α 値を示すことより, 両者の色生成における大豆原料の重要性を推定した³⁾。

火入工程を含めた醤油醸造中の色生成は主にアミノ基とカルボニル基の化学反応(メイラード反応)すなわち加熱褐変によって行われ, 酸化褐変の影響は非常に少ないと思われる。本報告においては, 醤油醸造中の色生成の主体を占める加熱褐変反応に対する脱脂大豆(以下, 大豆と略記), 小麦の影響を検討するため, まず原料配合を種々変えて色の変化を測定し, 次に麴酵素による大豆, 小麦の分解物より分離した糖・アミノ区分の加熱褐変への寄与を検討し, 更に, 大豆, 小麦より調製したメ

* キッコーマン醤油株式会社, 関西工場, 研究課(兵庫県高砂市)。

Research Laboratory, Kansai Plant, Kikkoman Shoyu Co. Ltd. Takasago-shi, Hyogo, Japan.

ラノイジンの α 値の測定により、両原料の色生成への寄与の確認を行った。

実験方法

1. 色調のパラメーター、 ΔA の測定

既報⁴⁾の方法によった。

2. 醤油醸造

炒熟割砕小麦と130% 撒水後、 2 kg/cm^2 、6分蒸煮した大豆を、図2に示すような原料配合に混合し、 30°C 、約4日間の製麴を行った。仕込は常法に従って行い、約6か月で熟成とした。

3. 一般分析

全窒素 (T.N.)、フォルモール態窒素 (F.N.)、食塩、還元糖 (R.S.) はそれぞれしょうゆ分析法⁵⁾により、またアミノ酸、ペントース量は既報⁴⁾の方法に従って測定した。A.P.L. (Average Peptide Length, 平均ペプチド鎖長) は24 hr、 6 N 塩酸で加水分解後のアミノ酸量と分解前のアミノ酸量の比率で示した。着色度は450 nmの吸光度で示した。

4. k , α の値の測定

既報¹⁾の方法で種々のメラノイジン色素を分離し、その分子量および $\frac{1}{\text{cm}} E_{450}$ 値より、(1)式を誘導し、 k , α 値を測定した。分子量はSephadex G-25, G-50によるゲル濾過法で推定した¹⁾。

5. 麹酵素標品の調製

醤油麴3 kgを9 lの水で 5°C で1夜抽出、抽出液に冷エタノールを2倍量加え、 -30°C に3時間放置後、沈澱物を遠心分離により集め、1夜、pH 6.0の0.05 M 磷酸緩衝液に対して透析し、凍結乾燥した。pH 7.0のプロテアーゼ活性の回収率は約70%であった。

6. 大豆、小麦原料の麹酵素による分解

撒水、蒸煮後、粉碎した大豆および炒熟割砕小麦、各々500 g、1000 gに麹酵素標品 $[(650,000\text{ (PU)}_{\text{Tyr}}^{\text{Cass-275nm}})]$ を各々18% 食塩水1.5 lおよび2 lに溶解して添加し、よく混合した後、着色を防ぐため、 37°C で静置下に作用させた。両者の初発pHは約7.0であった。

7. アミノ区分、糖区分の分画

大豆または小麦の麹酵素による分解物をAmberlite IR-120 (H⁺型、 $3 \times 100\text{ cm}$)に適当量ずつ通し、非吸着区分を糖区分とし、吸着後5 Nアンモニア水で溶出する区分をアミノ区分と称した(図1)。また大豆、小麦の糖区分およびアミノ区分をSs, Ws, およびSa, Waと略称した。これらの区分を加熱褐変させる場合は蒸発乾固して、塩酸、アンモニアを除去してから用いた。

Fig. 1. Isolation of amino and sugar fraction from soybean and wheat

Fig. 2. Amount of color and color tone of Shoyu mashed by varying the ratio of soybean and wheat concentration

Shoyu was brewed for 6 months at $20-30^\circ\text{C}$.

8. 褐変反応の条件

生醤油(諸味液汁)及び糖区分・アミノ区分の加熱褐変は既報⁴⁾の無酸素条件下で、 100°C 、2時間、pH 5.0で行った。また上述のアミノ区分に等モルのキシロースを加え、0.2 M 酢酸緩衝液 (pH 5.0) に溶解後、空気存在下で 100°C 、2時間反応させてメラノイジンを調製した。

実験結果

1. 原料配合と醸造醤油の色

大豆及び小麦の原料配合を変えて醸造した生醤油の色及び加熱処理(火入)後の醤油の色を図2に示す。生醤油の着色度(E_{450})は小麦単独の場合が最も小さく、大豆の割合が増加するに従って大きくなった。一方、 ΔA 値

よりみて小麦単独で醸造した醤油の色調は最も暗く、大豆を使用した場合はこれに比べより明るい色調を示したが、大豆の量比にかかわらず、色調は一定であった。

生醤油を無酸素状態で加熱した場合、着色度は大豆原料の増加と共に増加し、醤油醸造の正常な原料配合に近い大豆 50% (v/v) 以上では、着色度の増加は認められずほぼ一定になった。小麦単独の場合、醤油の色調は最も暗く、大豆原料の増加につれて明るくなるのが、 ΔA 値から明確に分かる。すなわち“むらさき”で代表される醤油として好ましい色、赤味の濃い明るい色調の度合は大豆配合の割合の増加と共に増大した。

2. 大豆、小麦原料のアミノ区分および糖区分の色生

Fig. 3. Hydrolysis of soybean and wheat by Koji enzymes at 37°C

Soybean cake (—); 500 g in 1.5 l of 18% NaCl. Wheat (---); 1 kg in 2.0 l of 18% NaCl. Enzyme Activity; 650,000 (PU)^{cas, 275nm}_{Yr.}

成への寄与

大豆、小麦原料のアミノ区分および糖区分の加熱褐変への影響をみるため、まず各原料の麹酵素による分解を行わせた(図3)。窒素溶解率、ペントース、アミノ酸、A.P.L.とも14日目で一定になったが、ペントースのみは色の増加及び原料蛋白質の分解がすすむに従って減少の傾向を示した。概して、小麦が大豆に比べ、窒素溶解率は良好であった。すなわち35日目で窒素溶解率は小麦97%、大豆93%であった。またA.P.L.は小麦が大豆よりやや低かったが、14日以降の分解液は両者ともに醤油のA.P.L.に近い値を示した。

次に、14日目、35日目の分解物について、アミノ区分、糖区分の分画を行い、大豆、小麦原料の加熱褐変への寄与を検討した。本実験において、一般的な原料配合(ほぼ55:45 v/v)で醸造された生醤油のT.N.は約1.9%であったが、計算値では小麦より0.5%、大豆より1.4%のT.N.への寄与が考えられる。この醤油のT.N.の各区分の寄与に基づき、各区分を醤油中で占める濃度の4倍に調製した。表1は各区分の醤油中で占める濃度を示している。実際褐変反応に使用した濃度はこの4倍の値である。小麦、大豆のT.N.を0.5、1.4%とすると、これらの割合はアミノ酸の割合と一致した。一方、還元糖(R.S.)とペントース量は一致せず、大豆の還元糖は小麦のそれに比べて1/4であるにもかかわらず、ペントース量はほぼ同じであった。35日目の各糖区分のペントース量は溶解利用率の増加に伴う液汁量の増加および着色度の増加のため減少した。

これら4区分を種々の組合せで添加し、100°Cで2時間pH5.0において無酸素下で加熱処理を行って着色度及び色調を調べた(表2)。アミノ区分、糖区分の両者が存在した場合、 $W_a + S_s$ 以外は醤油($\Delta A = 0.68$)とほぼ同じ色調を示したが、各区分単独の場合は各々醤油よりも暗い色調を示した。一方、着色度は全区分添加を100とすると、分解14日目には、大豆、小麦の各アミノ区分の寄与率は85%、21%、35日目には72%、30%で

Table 1. Chemical analysis of amino and sugar fraction of soybean and wheat

Incubation time	14 days				35 days			
Fraction	Sa	Wa	Ss	Ws	Sa	Wa	Ss	Ws
Total nitrogen (%)	1.40	0.50	0	0	1.40	0.50	0	0
Amino acids (mg/ml)	3.98	13.8	0	0	45.1	15.5	0	0
Reducing sugar (%)	0	0	2.6	10.8	0	0	1.7	5.5
Pentose (mg/ml)	0	0	10.4	10.0	0	0	5.5	7.9

Table 2. Contributions of soybean and wheat to color formation of Shoyu

Incubation time	14 days			35 days		
Material	E ₄₅₀	%	ΔA	E ₄₅₀	%	ΔA
Sa+Ss+Wa+Ws	34.25	100.0	0.68	33.20	100.0	0.68
Sa+Ss+Ws	29.25	85.5	0.68	23.24	72.3	0.68
Wa+Ss+Ws	7.34	21.4	0.68	9.65	30.0	0.66
Sa+Wa+Ws	20.70	60.5	0.68	19.35	60.2	0.68
Sa+Wa+Ss	15.30	44.7	0.68	15.30	47.6	0.68
Sa+Ss	10.54	30.8	0.68	5.52	17.1	0.68
Sa+Ws	16.75	49.0	0.68	13.60	42.2	0.68
Wa+Ws	3.26	9.5	0.68	4.83	15.0	0.68
Wa+Ss	2.52	7.4	0.66	2.21	6.9	0.60
Ss+Ws	3.00	8.8	0.64	3.12	9.7	0.63
Sa+Wa	1.27	3.7	0.62	1.93	6.0	0.62
Sa	1.05	3.1	—	0.95	3.0	—
Wa	0.36	1.1	—	0.75	2.3	—
Ss	0.91	2.7	0.64	1.07	3.3	0.63
Ws	1.34	3.9	0.60	0.83	2.6	0.62

0.5 ml of each materials in 0.2 M acetate buffer (pH 5.0) was added to test tube and filled up to 2 ml with the same buffer. Tubes were sealed under vacuum and heated at 100°C for 2 hr.

Fig. 4. Plot of $\log. \frac{1}{1\text{cm}} E_{450}(E)$ against $\log$ molecular weight (M) of color components of melanoidin from amino compounds of soybean flour and wheat hydrolysate by Koji enzymes-xylose system

Melanoidin was prepared from mixtures of equal molar of amino compounds and xylose in 0.2 M acetate buffer (pH 5.0) by heating at 100°C for 2 hr.
 (●). melanoidin from soybean: $E=0.074 \times M^{0.74}$.
 (■). melanoidin from wheat: $E=0.15 \times M^{0.66}$.

あり，平均すると 75%，25% と計算され，ほぼアミノ区分の T.N. またはアミノ化合物の濃度の割合と一致した。また大豆，小麦の各糖区分の着色度への寄与は分解 14 日目で 61%，45%，35 日目で 60%，48%，平均

44%，56% で，各糖区分中の還元糖とは一致せず，ほぼペントース濃度の割合と一致した。

3. α 値による醤油の色への大豆，小麦の影響の推定

小麦，大豆のアミノ化合物からメラノイジンを調製した後，酸化褐変中，メラノイジンの重合により新たに生成される色素区分を分離し， k ， α 値の測定を行った。大豆，小麦の両メラノイジンともに，各色素区分の $\frac{1}{1\text{cm}} E_{450}$ の対数 ($\log E$) とゲル濾過法により推定された分子量の対数 ($\log M$) の間に直線関係が成立した (図 4)。図 4 より，小麦のアミノ化合物から調製したメラノイジンの E と M の関係は

$$E=0.15 \times M^{0.66} \quad \text{---(2)}$$

大豆のそれは

$$E=0.074 \times M^{0.74} \quad \text{---(3)}$$

と計算された。大豆から調製したメラノイジンの α 値は小麦のそれに比べ，やや高いが，両者ともに醤油の α 値 (1.30)²⁾ に比べ，かなり低かった。

大豆，小麦のアミノ化合物から調製したメラノイジンの α 値が醤油の色のそれよりも低いのは，褐変条件が異なるためと思われる。すなわち，アミノ化合物，糖の種類，濃度比，メイラード反応の中間体の有無等の違いが考えられるので，同一条件でメラノイジンの α 値を比較するため，未だ着色が少なく，褐変に参与するアミノ化合物，糖がほぼ熟成諸味液汁と同量に含まれ，加熱によ

Fig. 5. Change of color and chemical components affecting on color formation of Shoyu

(▲). heating for 2 hr, 100°C. (●). Before heating. Consumption of amino acids and pentose was determined after heating of Shoyu for 2 hr, at 100°C.

Fig. 6. Plot $\log_{1\%} E_{450}(E)$ against log. molecular weight of color components of Shoyu (aged for 35 days) and melanoidin from its amino compound-xylose system

Melanoidin was prepared from the mixtures of equal molar of amino compounds and xylose or Shoyu by heating for 2 hr, at 100°C.

(■): heated Shoyu (aged for 35 days), $E = 4.17 \times 10^{-4} \times M^{1.84}$.

(●): melanoidin from amino compounds of Shoyu-xylose system, $E = 0.077 \times M^{0.75}$.

って熟成した火入醤油の色の特徴を示す醤油諸味の熟成時期の検討を行った(図5)。醤油諸味の熟成過程において、液汁を経時的に採取し、pH 5.0 に調整後、無酸素条件下で 100°C、2 時間加熱した場合、着色度は約 1 か月の諸味でほぼピークに達し、その後は一定になることが認められた。アミノ化合物は加熱による着色度の増加に伴って減少し、着色度が一定になると消費されなくなるが、ペントースは仕込後 1 か月頃までほぼ一定量消費され、以後、消費量は減少した。また加熱による諸味液汁の着色度が一定になる時期とほぼ一致して、諸味液汁中のメイラード反応に関与するアミノ化合物及びペントースの量はピークに達し、その後一定になる傾向がみられた。以上の結果より、少くとも仕込後ほぼ 1 か月で醤油の色生成に関与する化学成分は充分に生成されていると思われる。

図 6 に示すように、醤油の色生成に関与するアミノ化合物、ペントースが充分に生成していると考えられる仕込後 35 日目の着色の少ない諸味液汁を加熱褐変させて調製したメラノイジンのとの関係式は、

$$E = (4.17 \times 10^{-4}) \times M^{1.84} \quad (4)$$

35 日目の諸味液汁のアミノ化合物とキシロースを加熱褐変させて調製したメラノイジンの関係は、

$$E = 0.077 \times M^{0.75} \quad (5)$$

と計算された。

本実験で測定された各種メラノイジンの k , α 値及び熟成火入醤油、米味噌の k , α 値²⁾³⁾を表 3 に示す。仕込後 35 日目の諸味液汁の加熱後の k , α 値は米味噌、火入熟成のそれとほぼ一致したが、大豆、小麦のアミノ化合物から調製したメラノイジンの k , α 値とは異なった。そこで褐変条件を同一にしてメラノイジンを調製したところ、大豆のアミノ化合物から調製したメラノイジンの k , α 値は仕込後 35 日目の諸味液汁のアミノ化合

Table 3. Summarized data of k , α values of melanoidins

Melanoidin	k	α
Refined Shoyu	4.47×10^{-4}	1.30
Miso	4.57×10^{-4}	1.32
Shoyu aged for 35 days ^{a)}	4.17×10^{-4}	1.34
Xylose-Amino compounds from Shoyu aged for 35 days ^{a)}	0.077	0.75
Xylose-Amino compounds from Soybean hydrolysate ^{a)}	0.074	0.74
Xylose-Amino compounds from wheat hydrolysate ^{a)}	0.15	0.66

^{a)} Heating: 100°C for 2 hr at pH 5.0.

物からのメラノイジンのそれと一致した。

考 察

麴酵素による原料分解物から醤油醸造中の加熱褐変による色生成に対する大豆、小麦の寄与はアミノ区分では75%、25%、糖区分で44%、56%であることが推定された。この寄与の割合は糖区分ではペントースの濃度の割合と殆んど一致したが、還元糖の濃度比とは全く一致しなかった。鎌田ら⁶⁾は味噌の加熱褐変には主にペントースのみが関与し、グルコースは関与しないと報告し、奥原ら^{7,8)}は醤油中のグルコースの加熱褐変への寄与を否定し、更にペントースの影響も少ないと報告しているが、本実験の結果は奥原らの報告とは逆に、また鎌田らの味噌からの知見と同様に、ペントースの加熱褐変への重要性を示唆し、更に醤油中の糖の加熱褐変への寄与はペントースがヘキソースより著しく大きいと考えられる。麴酵素による原料分解物は実際の醸造醤油と異なり、微生物による醗酵が行われていないため、ヘキソースが大量に存在するが、醗酵に関与する微生物の多くはヘキソース、ペントースが共存する場合、ヘキソースを主に資化するので、醸造中微生物によるペントースの資化は殆んどないと考えられる。熟成に伴うペントースの減少は褐変反応にのみ消費されていると考え、本実験でえられた大豆、小麦原料のアミノ区分、糖区分の寄与の割合に基づく、大豆、小麦の加熱褐変への寄与はほぼ60%、40%と推定される。

醤油中には約0.7%のポリサッカライドが存在し、その50%はガラクトロン酸からなることが知られている⁹⁾。このガラクトロン酸は種々の食品の褐変に関与することが報告されているが^{10,11)}、本実験においては、麴酵素標品中にポリサッカライドの加水分解に関与するベクチナーゼの存在にもかかわらず、大豆の糖区分自体は殆んど褐変しないことから、醤油の色生成にガラクトロン酸は寄与していないものと思われる。

醤油醸造中、(1)色生成に関与するアミノ化合物およびペントースの生成がほぼ1か月で終了する、(2)無酸素下での加熱により、諸味液汁はほぼ1か月で着色度が最大になり、以後は変化は認められない、(3)加熱による着色度が一定になるのに伴って、加熱褐変の際、アミノ化合物の消費は認められなくなる、(4)仕込後35日目の諸味液汁の加熱によって生成した色の k 、 α 値は熟成火入醤油の色のそれとよく一致する。これらの点から、醤油の色生成に関与する化学成分は仕込後1か月で生成するものと推定される。

本実験において、同一の褐変条件で、大豆のアミノ化合物と醤油の色生成に関与する化学成分の生成がほぼ完了したと思われる仕込後35日目の醤油のそれから調製したメラノイジンの k 、 α 値はほぼ一致したが、小麦から調製したメラノイジンは異なる k 、 α 値を示した。味噌と醤油の色の α 値の比較から示唆されたように⁸⁾、この結果からも、醤油の色生成への大豆の大きな寄与が推定され、醤油の色の特徴は主に大豆の色として表わされ、小麦の影響は非常に少ないと思われる。更に“むらさき”で代表される醤油として好ましい色調は大豆の寄与によると思われること、また麴酵素による原料分解物において、大豆のアミノ区分の色生成への寄与は約75%であること等より、この推定の妥当性が確認されたと思われる。

α 値は加熱褐変に関与するアミノ化合物の種類、分子の大きさにより固有の数値を示すので、大豆および諸味液汁（仕込後35日目）のアミノ化合物とキシロースより調製したメラノイジンの α 値より、醤油の色生成に関与するアミノ化合物を推定すると、ジペプチドよりなるメラノイジンの α 値¹⁾に相当した。先に醤油の色の α 値より、加熱褐変に関与するアミノ化合物はジペプチドおよびトリペプチドと推定したが²⁾、本実験ではメラノイジン調製の褐変条件が同一のため、より正確に推定できたと考えられる。この推定は醤油のペプチドが主にジペプチドからなっているという報告¹²⁻¹⁴⁾とよく一致している。

このように、メラノイジンの α 値を比較する場合、できるだけ同一の褐変条件でメラノイジンを調製した方が正しい推定が得られる。

以上の結果より、醤油の色生成には大豆の影響は小麦に比べて大きく、従来経験的に醤油の色の生成度合は小麦の炒熟度合によるといわれてきたことは本研究の結果否定され、また醤油の色の特徴は糖質原料の小麦には殆んど依存していないことが明らかにされた。

要 約

(1) 大豆、小麦の原料配合を種々変えた醤油を醸造し、大豆の割合の増加によって着色度の増加、加熱（火入）醤油の明るい色調が得られ、小麦のみの場合は最も暗い色調を示した。従って“むらさき”で代表される醤油として好ましい色即ち赤味の濃い色調を得るには大豆の存在が必須であった。

(2) 加熱褐変による醤油の色生成への大豆、小麦のアミノ区分および糖区分の寄与の割合はアミノ区分では約

75%, 25% であり, 糖区分では44%, 56% であり, その寄与の割合は全窒素またはアミノ化合物の濃度の割合と, 糖区分ではペントースの濃度の割合とほぼ一致した。各区分の寄与の割合より, 大豆, 小麦の色生成への寄与はほぼ60%, 40% と推定された。

(3) 小麦, 大豆の麴酵素による加水分解物から分離されたアミノ化合物と等モルのキシロースを加熱して調製したメラノイジンの $1\% E_{450}(E)$ と分子量 (M) の関係式は各々 $E=0.15 \times M^{0.66}$, $E=0.074 \times M^{0.74}$ で示され, 醤油の色の k, α 値とは異なった。

(4) 醤油の色生成に関与する化学成分が十分に生成されていることが推定される仕込後35日目の諸味液汁の加熱処理後の k, α 値は熟成火入醤油とほぼ一致し, また35日目の諸味液汁のアミノ化合物より調製したメラノイジンの k, α 値は大豆のアミノ化合物からのメラノイジンのそれと一致し, 小麦のアミノ化合物からのメラノイジンのそれとは異なる数値を示した。

(5) 以上の結果, 醤油の色生成には大豆原料の顕著な影響が認められ, 小麦の寄与はそれに比して少ないことが判明した。

終りにのぞみ, 本研究に種々のご助言, ご指導を賜った東北大学農学部, 柴崎一雄教授, 東京農工大学農学部, 小林恒夫, 一島英治教授および発表を許可されたキッコーマン醤油株式会社安藤貴夫取締役関西工場長に厚くお礼を申し上げます。また本研究の分析の一部を担当

された山内マサ子氏に深謝いたします。

本研究の一部は昭和49年4月, 日本農芸化学会大会において発表した。

文 献

- 1) MOTAI, H.: *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 2299 (1974).
- 2) 茂田井 宏, 井上 進: 農化, **48**, 329 (1974).
- 3) 茂田井 宏, 井上 進: 同上, **48**, 579 (1974).
- 4) 茂田井 宏, 井上 進, 西沢嘉彦: 同上, **46**, 631 (1972).
- 5) 日本醤油技術会編: しょうゆ分析法, 1966.
- 6) 鎌田栄基, 海老根英雄, 中野政弘: 食工誌, **9**, 233 (1962).
- 7) 奥原 章・田中輝雄・斉藤伸生・横塚 保: 醸工, **47**, 57 (1969).
- 8) 奥原 章・田中輝雄・斉藤伸生・横塚 保: 同上, **48**, 228 (1970).
- 9) 菊地忠昭・石井茂孝・福島男児・横塚 保: 農化, **45**, 235 (1971).
- 10) SEAVER, J.L. and KERTEZ, Z.I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2178 (1946).
- 11) MIKI, N.: *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 499 (1974).
- 12) OKA, O. and NAGATA, K.: *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 1185 (1974).
- 13) OKA, S. and NAGATA, K.: *Agr. Biol. Chem.* **38**, 1195 (1974).
- 14) 小沢 均: 生化学大会講演要旨, p. 379 (1973).
(昭和50年4月2日受理)