

# 醤油速醸法並に其副産物に関する化學的研究(第一報) : 大豆粕の濃鹽酸常温水解物竝に其醤油化に就て

市川, 春二  
九州帝國大學農學部

<https://doi.org/10.15017/20971>

---

出版情報 : 九州帝國大學農學部學藝雜誌. 10 (1), pp.1-17, 1942-07. 九州帝國大學農學部  
バージョン :  
権利関係 :

原 著

醬油速醸法並に其副産物に關する  
化學的研究 (第一報)大豆粕の濃鹽酸常溫水解物並に  
其醬油化に就て

市 川 春 二

(昭和十七年四月三日受理)

## I. 緒 言

大豆粕の如き蛋白質原料を濃鹽酸と煮沸分解してアミノ酸を生成せしめ、曹達にて中和せる所謂合成醬油(4)、或は之を醗酵中の醬油諸味に加へ製出せる速醸醬油等は何れも特有の分解臭を放ち、在來の醬油に比すれば不満足の點尠からず。

著者は大豆粕を醬油化せしむる一方法として、大豆粕に濃鹽酸を常溫にて作用せしめ、蛋白質並に炭水化物を液化するに止めたる後、曹達にて中和せるものを主原料とし、之に醬油諸味又は醬油麴を加へ醗酵せしめて製出する方法(5)を考案せり。此方法の利點とする所を列擧すれば次の如し。

(1) アミノ酸溶液の分解臭は畢竟蛋白質の高溫處理に起因するものなるが故、高溫處理を避け低温處理によるときは分解臭の發生を防止し得べく、本法の如き常溫水解物には分解臭は全くなし。

(2) 醬油中にはプロテオース、ペプトン、サブペプトン等(10)が存在し、アミノ態窒素は全窒素の40%内外を示し、醬油に濃鹽酸を加へ煮沸分解せば其アミノ態窒素の20%内外の増加を見る。故に醬油速醸上煮沸分解により必ずしも蛋白質を完全にアミノ酸級にまで變化せしむるの要なく、之をプロテオース、ペプトン等の形態に變化せしむるも可なるものにして、本法の如き處理法によるときは蛋白質は容易にプロテオース、ペプトン及びそれ以下の形態のものに變化せらる。

(3) 大豆粕中の炭水化物は本法の如き處理に際しては殆ど定量的に糖化され、之を直接醗酵に利用し得べく、且其間醗酵を阻害すべきフルフロール等の副生微少にして、その處理物は醬油醗酵に好適なり。

(4) 常溫處理は煮沸分解と異り加熱を要せず、従つて之を工業的に實施せんには簡單なる耐酸容器のみにて足り、其工業化は容易なり。

即ち著者は斯かる常溫處理法により、大豆粕より簡易且經濟的に何等の惡臭を帯びず、風味良好にして、在來の一ケ年内外を要せし醸造醬油に比し遜色尠き製品を3~4ヶ月の期間内にて製出し得たり。

著者は斯くの如き速醸法も將來一工業として成立すべきものと信じ、之が工業化の一助として大豆粕の濃鹽酸常溫水解物を醬油速醸目的の立場より考察すべく、本研究に着手せり。

## II. 炭水化物の變化

## (1) 試料大豆粕の分析

(i) 一般分析 試料大豆粕はペンデン抽出大豆粕にして其一般分析値は次の如し。

	水分	全窒素	粗蛋白質	粗脂肪	無窒素物	粗纖維	灰分
大豆粕 100 分中	9.85	7.47	46.69	2.12	30.81	4.55	5.98

(ii) 稀鹽酸加熱糖化性炭水化物 大豆粕 5 瓦に 25% 鹽酸 20 匁及び水 200 匁を加へ湯煎上にて 2.5 時間加熱し生成せる還元糖をペルトラン氏法により定量せる結果はグルコースとして 1.168 瓦にして、大豆粕の 23.36% に相當す。

## (2) 常溫水解物中の還元糖

(i) 酸濃度と還元糖 大豆粕 5 瓦に 18%, 22%, 26%, 30%, 34% 及び 38% 鹽酸 10 匁を夫々加へ 25°C にて 6 時間作用せしめ生成せる還元糖を定量し大豆粕の%として現はせる結果は次の如し。

酸濃度(%)	18	22	26	30	34	38
還元糖(%)	13.90	14.52	14.93	15.50	17.35	19.15

表に明らかなる如く酸濃度と平行的に還元糖は増加す。

(ii) 酸量と還元糖 大豆粕 5 瓦に 38% 鹽酸 2.5 匁, 5 匁, 10 匁, 20 匁, 30 匁, 40 匁 及び 50 匁を夫々加へ 25°C にて 6 時間作用せしめたる場合の結果は次の如し。

酸量(容積)	1/2量	等量	2倍量	4 "	6 "	8 "	10 "
還元糖 (%)	12.79	16.52	19.15	21.09	22.53	23.27	23.63

酸量を増加せしむることにより還元糖は逐次増加し、稀鹽酸加熱糖化による値に近接せる値が得らる。尙此 38% 鹽酸等量使用による値は前記 30% 及び 34% 鹽酸倍量使用による値の中間に位し、酸使用量少量なるも濃厚なるときは有利なることを示す。

(iii) 處理時間と還元糖 大豆粕 5 瓦に 38% 鹽酸 10 匁を加へ 25°C にて種々なる時間作用せしめたる場合の結果は次の如し。

時間	0.5	1	2	4	6	8	24
還元糖(%)	16.26	16.82	17.38	18.31	19.15	19.25	19.25

還元糖は比較的短時間内に増加し、6 時間處理による値は 30 分處理による値に比し 2.89% の増加に過ぎず、又 8 時間にて既に最大値に達し、それ以上 24 時間處理による値も同一なり。

(iv) 溫度の影響 大豆粕 5 瓦に 38% 鹽酸 10 匁を 20°C, 25°C, 30°C, 35°C 及び 40°C にて 6 時間作用せしめたる場合の結果は次の如し。

溫度 (°C)	20	25	30	35	40
還元糖 (%)	18.03	19.15	18.88	18.72	17.77

温度上昇により還元糖は増加するも、25°C 以上にては反つて多少減少する傾向あり。

### (3) 色

(i) 常温水解物の色 大豆粕5瓦に例へば38% 鹽酸10瓦を加へ室温に放置するときの色調の變化は次の如し。

時 間	1 分	6 "	10 "	1 時 間	24 "
色	褐色	赤黒色	紫黒色	黒紫色	黒色

斯く黒色化せるものを水にて稀釋すれば墨汁の如き色調を呈するも、之を中和する場合には褐色現はれ、例へば其中和物を40瓦とし濾過せるものは黒褐色にして一見醤油類似の色調を呈す。之を白色磁器に薄く流し能く觀察すれば、一等醤油に比し黒色濃厚にして赤色に缺如し、二等醤油の色調には類似す。尙之を更にアルカリ性ならしむれば赤色を帯ぶるに至るも、中性に戻すときは赤色は消失す。

(ii) 常温水解物の色と炭水化物 大豆粕より精製により炭水化物を除去せる大豆蛋白質<sup>1)</sup> 或は精製カゼイン<sup>2)</sup> を濃鹽酸常温水解するときは、大豆粕の場合と異り濃厚なる着色を呈せず、稀薄なる黒色乃至は紫色を呈するのみなり。

従來單糖類としてペントースがヘキゾースに比し遙かにヒューミン生成力強きは黒野氏(7)が醤油醱酵の場合に認めたる所なるも、此場合にも例へばカゼイン5瓦にペントースとしてキシロース及びアラビノースを、ヘキゾースとしてグルコース及びガラクトースを夫々1瓦宛添加し、38% 鹽酸10瓦にて處理し次の如き同様なる結果を見たり。

添加せる糖分	キシロース	アラビノース	グルコース	ガラクトース	添加せず
色調の變化	褐色より濃黒褐色	"	赤色より濃黒紫色	" -	薄紫

尙此場合24時間處理後還元糖を定量して消失せる還元性を算出し全還元性の%として現はせる結果は次の如し。

添加せる糖分	キシロース	アラビノース	グルコース	ガラクトース
消失せる還元性(%)	17.91	18.18	19.12	18.25

斯く添加せられし糖分は何れも全還元性の20% 近くを消失す。

尙蛋白質のみならず蛋白質の部分的加水分解物たるペプトンに此等糖分を添加し常溫處理する場合にも同様なる着色物を生ず。

然るにアミノ酸類例へばヒューミン生成力強しとせらるるトリプトファン、チロシン、シスチン、リジン等(6)に此等糖分を添加し常溫處理するも斯かる着色物を得る能はず、又一般の他のアミノ酸類の場合にも同様に然りなり。

蓋し醤油類似の濃厚色素は蛋白質の部分的加水分解物と糖分のアルデハイド基とが、常溫にて濃鹽酸存在に於て反應し生成せらるるものなるべし。

次に炭水化物としては此等單糖類のみならず、澱粉の如き多糖類を加ふる場合にも同様なる着色物を生ず。併してセルロース、鋸屑の如き纖維質の場合には着色不充分なり。是れ勿論加水分解に

より生じ来る單糖類の多少によるものと考へらる。即ち此場合此等炭水化物よりの還元糖生成量は次の如し。

添加せる炭水化物	澱粉	セルロース	鋸屑
還元糖 (%)	77.78	0.71	1.47

一般に魚肉、蛹の如き動物性蛋白質物は炭水化物含量僅少にして、之を濃鹽酸常溫處理する場合には糖分に缺如し着色不充分なり。故に此等蛋白質物には乾甘藷、馬鈴薯の如き澱粉質を添加し處理せば、着色と同時に糖分を補給し得べく、敢てカラメルの如き高價なる着色劑を使用するの要なく此等蛋白質物を有効に醬油材料たらしめ得るなり。

1) 大豆蛋白質 大豆粕1瓦を0.1%苛性曹達1立に1時間浸漬して抽出せる蛋白質を、常法に随ひ5%醋酸及び稀薄アルカリにて精製を再三繰り返し、後アルコール、エーテルにて處理し眞空乾燥せるもの、窒素含量15.69%、收量222瓦なり。

2) カゼイン 市販の純牛乳カゼインをハンマーステン氏法により更に精製せるもの、窒素含量14.02%なり。

(iii) 常溫水解物と煮沸分解物との色の比較 大豆粕を濃鹽酸煮沸分解せるものも、其色調は醬油に比し黑色濃厚にして赤色不充分なり。同一量の大豆粕例へば5瓦に38%鹽酸10瓦及び水10瓦を加へ12時間煮沸分解せるものと、38%鹽酸10瓦を加へ空溫にて24時間放置せるものとを、兩者中和し40瓦とし濾過し色調を比較すれば、常溫水解物は2.5倍程度濃厚なり。

(iv) 煮沸分解物の色と炭水化物蛋白質を濃鹽酸と煮沸分解する際のヒューミン生成に對する炭水化物の影響に就てはGORTNER, HART, 柳川, 富山氏等(1, 2, 12, 11)の研究あり。著者は茲に炭水化物, 酸不溶性ヒューミン及び分解生成液の色調との關係を吟味せり。

大豆粕の如き炭水化物含量大なる蛋白質物と精製蛋白質例へば大豆蛋白質或はカゼインの如きものとを、等しく濃鹽酸煮沸分解して其生成液の色調を比較すれば、精製蛋白質の分解液は著しく黑色濃厚なり。此場合此等蛋白質物より生成する酸不溶性ヒューミンの量を示さば次の如し。

原 料	大豆粕	大豆蛋白質	カゼイン
酸不溶性ヒューミン(%)	15.56	1.51	0.78

斯く蛋白質性原料と精製蛋白質よりのヒューミン生成量は著しく異り、大豆粕よりの生成量は大豆蛋白質及びカゼインよりの量に比し10~20倍の大きさを示す。

然るに例へばカゼイン5瓦にグルコース, 澱粉, セルロース, 鋸屑等の炭水化物源を1瓦宛添加し加水分解するときの酸不溶性ヒューミン生成量は次の如し。

添加せる炭水化物	グルコース	澱粉	セルロース	鋸屑	添加せず
酸不溶性ヒューミン生成量(%)	4.02	4.29	5.44	9.20	0.78

炭水化物の添加によりヒューミン生成量は添加せざる場合に比し5~12倍の増加を來し、同時に其分解生成液の色調は黑色除去せられて著しく優良となる。蓋し炭水化物を添加せざる場合に生成すべき濃厚可溶性メラニン性色素が炭水化物の添加により酸不溶性ヒューミンの状態に移行

せられて除去せらるるに起由すべし。

尙此場合酸不溶性ヒューミンに移行する窒素量を測定せる結果は次の如し。

添加せる炭水化物	グルコース	澱粉	セルロース	鋸屑	添加せず
全 N 100 分中酸不溶性ヒューミンに移行する N	0.99	1.01	1.07	1.24	0.25

炭水化物の添加により酸不溶性ヒューミンに移行する窒素量も添加せざる場合に比し 4~5 倍の増加を來す。

一般に炭水化物含量微少なる魚肉、蛹の如き動物性蛋白質物を濃鹽酸煮沸分解して得らるるアミノ酸溶液は旨味に富むも、色調不良にして一見墨汁の如し。此場合此等蛋白質物に鋸屑の如き安價なる炭水化物源を 2 割内外添加し加水分解せば容易に色調の改良をなし得るなり。

#### (4) フルフロール反應

(i) 大豆粕の 12 % 鹽酸煮沸によるフルフロール溜出量 大豆粕 5 瓦を常法に隨ひ 12 % 鹽酸 100 匁と煮沸しフルフロールを溜出せしめてフロログルシンにより定量せる結果は 0.1136 瓦にして、大豆粕の 2.27 % に相當す。

(ii) 常溫水解物のフルフロール反應 大豆粕 5 瓦に 38 % 鹽酸 10 匁を加へ室溫に 24 時間放置せるものに就き醋酸アエリンによりフルフロール反應を検すれば微弱なる紅色を呈す。又前記の大豆粕の稀鹽酸加熱糖化液にも同様な微弱なフルフロール反應あり。兩者のフルフロール反應の強度は相類似す。

フルフロールは元來惡臭強く且醗酵を阻害する性質を有するものなるが故に、常溫水解物にフルフロール反應微弱なることは、之を醬油醗酵原料たらしむるに頗る便とする所なり。

(iii) 煮沸分解の場合のフルフロール反應 大豆粕を濃鹽酸と煮沸する際に蒸發する部分を凝縮せしむれば、凝縮液は顯著なるフルフロール反應を呈し嫌惡すべき惡臭を放つ。之にフロログルシン溶液を加へフルフロールを沈澱せしむれば惡臭は消失する故、惡臭の主體はフルフロールなり。

フルフロール生成量の例としては大豆粕 5 瓦に 20 % 及び 38 % 鹽酸 100 匁を夫々加へ煮沸して 12 % 鹽酸の場合と比較すれば次の如し。

酸濃度 (%)	12	20	38
フルフロール溜出量 (%)	0.1136	0.0761	0.0285

20 % 鹽酸によるフルフロール溜出量は 12 % 鹽酸による値の 66.99 % に相當し、又 38 % 鹽酸による値は 12 % 鹽酸による値の 25.09 % に低下す。

一般のアミノ酸溶液にはフルフロール反應は無きも、フルフロール臭の變質せる類似の惡臭あり。フルフロールもアミノ酸惡臭の一因をなすものと考へらる。故に大豆粕の如きペントザン含有蛋白質原料を先づ 12 % 鹽酸と煮沸しフルフロールを定量的に溜出せしめたる後、殘渣の酸濃度を濃厚ならしめて加水分解を繼續しアミノ酸を生成せしむれば、惡臭勤き製品が得らる。アミノ酸溶液惡臭改良の一方法なり。

但し斯かる操作にも拘らず、アミノ酸溶液には尙別個の惡臭あり、又カゼインの如き鹽酸と煮沸

しフルフロール 反應を呈せざる蛋白質を加水分解せるものにも特有の分解臭あり。故にアミノ酸溶液の分解臭は畢竟蛋白質の濃鹽酸高温處理に起因する必須的のものにして、高温處理を避け低温處理によるときは分解臭の發生を防止し得べく、本法の如き常温水解物には分解臭全くなし。

### III. 窒素形態の變化

#### (1) 大豆粕中の窒素の形態 (8, 9)

大豆粕 10 瓦を 0.1 % 苛性曹達にて反復抽出し抽出液を 500 珎とし、之に就き窒素分析をワストネイス氏法 (15) に準じて蛋白質態窒素を三鹽素醋酸により、プロテオース態窒素を硫酸曹達飽和により、ペプトン態窒素をタンニン酸により沈澱せしめて定量せる結果は次の如し。

窒素の形態	蛋白質-N	プロテオース-N	ペプトン-N	殘餘-N
全窒素(%)	90.36	2.11	0.81	6.72

#### (2) 種々なる條件に於ける蛋白質の分解

(i) 酸濃度と蛋白質分解量 大豆粕 5 瓦に 18 %, 22 %, 26 %, 30 %, 34 % 及び 38 % 鹽酸を 10 珎夫々加へ 25°C にて 10 時間作用せしめて稀釋、濾過、洗滌し、其濾液を稀薄アルカリにて中和し 250 珎とし、其 40 珎中の蛋白質量を上記三鹽素醋酸法により定量し、分解せる蛋白質量を算出して全蛋白質量の % として現はせる結果は次の如し。

酸濃度 (%)	18	22	26	30	34	38
蛋白質分解量(%)	18.23	26.76	37.10	45.59	48.71	50.06

斯く酸濃度を高むることにより蛋白質分解量は著しく増加し、26 % 鹽酸による値は 18 % 鹽酸による値の 2.04 倍に相當し、更に 38 % 鹽酸による値は 18 % 鹽酸による値の 2.75 倍の 50.06 % を示す。

(ii) 酸量と蛋白質分解量 大豆粕 5 瓦に 38 % 鹽酸 2.5 珎, 5 珎, 10 珎, 20 珎, 30 珎, 40 珎 及び 50 珎を夫々加へ 25°C にて 10 時間作用せしめたる場合の結果は次の如し。

酸量 (容積)	1/2 量	等量	2 倍量	4 "	6 "	8 "	10 "
蛋白質分解量(%)	25.57	38.22	50.06	52.03	53.21	56.17	59.89

即ち蛋白質分解量は酸使用量 2 倍量までは能く増加し、2 倍量鹽酸による値は 1/2 量鹽酸による値の 1.96 倍の大を示す。併して酸量を 2 倍量以上に増加せしむるも分解量の増加は比較的著しくなく、10 倍量鹽酸による値は 2 倍量鹽酸による値に比し 9.83 % の増加に過ぎず。

(iii) 温度の影響 大豆粕 5 瓦に 38 % 鹽酸 10 珎を 20°C, 25°C, 30°C, 35°C 及び 40°C にて 10 時間作用せしめたる場合の結果は次の如し。

温度 (°C)	20	25	30	35	40
蛋白質分解量(%)	42.84	53.21	69.37	87.11	100

斯くの如く温度の影響は大にして 40°C の場合には全蛋白質が分解せらるるに至る。

## (3) 處理時間と窒素形態

(i) 温度 25°C の場合 大豆粕 5 瓦に 38 % 鹽酸 10 耗を加へ 25°C にて種々なる時間作用せしめ、其水解物に就き蛋白質態窒素、プロテオース態窒素及びペプトン態窒素を前記ワストネイス氏法により、又アンモニア態窒素を酸化苦土真空蒸溜法により、アミノ態窒素をセレンゼン氏のフォルモール法により定量して全窒素の%として現はせる結果は次の如し。

	大豆粕	6 時間	12 "	24 "	48 "	72 "	96 "	120 "	煮沸分解
蛋白質-N	90.36	55.37	40.04	18.04	0	0	0	0	0
プロテオース-N	2.11	23.77	30.00	37.72	42.39	35.05	29.58	25.73	0
ペプトン-N	0.81	8.40	11.79	17.20	20.23	21.91	20.89	19.99	0
殘餘-N	6.72	12.46	18.17	27.04	37.38	43.04	48.73	54.28	10.00
アミノ-N	0	3.21	5.25	7.14	8.67	9.61	10.53	11.12	61.74
アンモニア-N	0	0.93	1.82	2.76	3.90	4.46	4.92	5.21	9.47

上表に見る如く蛋白質態窒素は速に減少し、24 時間處理後は最初の値の 19.96 % に低下し、又 48 時間以後の水解物には蛋白質反應なし。

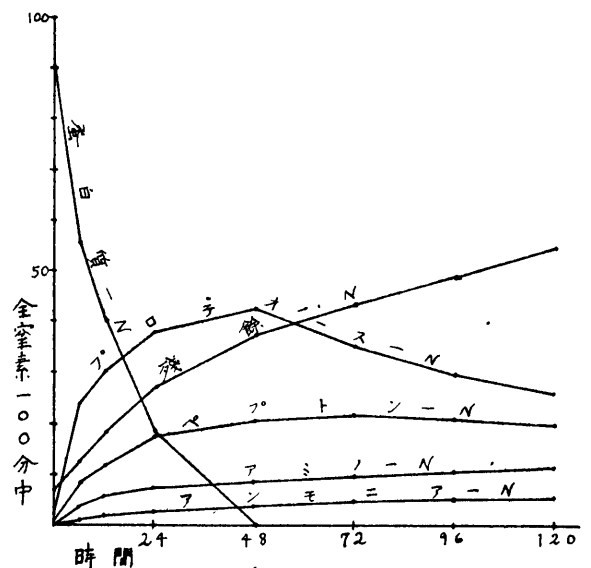
プロテオース態窒素は水解前は全窒素の 2.11 % に過ぎざるも、48 時間處理により最大値たる 42.39 % に達し、其後は減少し 120 時間の値は 25.73 % なり。

ペプトン態窒素もプロテオース態窒素と同様に一旦増加し後減少するも、其増加減少の状態は著しく緩慢なり。即ち最初の 0.81 % は 48 時間處理により 20.23 % に増加するも、此値はプロテオース態窒素の 48 時間の値の半ばにも充たず、又其後の増加も僅少にして 72 時間の値 21.91 % が最大値にして、後些か減少し 120 時間の値は 19.99 % なり。

ペプトン以下の殘餘窒素は逐次増大し、120 時間の値は 54.28 % の大を示す。

アミノ態窒素及びアンモニア態窒素は共に遞増し、兩者の 120 時間の値を、大豆粕 5 瓦に 38 % 鹽酸 10 耗及び水 10 耗を加へ 12 時間煮沸分解せる場合の兩者の値 61.74 % 及び 9.47 % に比すれば、アミノ態窒素は煮沸分解による値の 18.01 %、アンモニア態窒素は其 55.86 % に相當す。アンモニア態窒素はアミノ態窒素に比し比較的容易に生成す。

尙以上の結果を圖示すれば第一圖の如し。



第一圖



(ii) 温度 35°C の場合 温度を上昇せしめ 35°C にて行へる結果は次の如し。

	6 時間	12 "	24 "	48 "	72 "	96 "	120 "
蛋白質-N	24.33	4.47	0	0	0	0	0
プロテオース-N	29.48	34.32	24.55	-16.37	11.59	7.79	6.64
ペプトン-N	17.38	21.45	21.53	21.02	19.88	19.25	18.91
残 餘-N	28.81	39.76	53.92	62.61	68.53	72.96	74.45
アミノ-N	5.13	7.50	10.71	12.77	14.25	15.34	16.02
アンモニア-N	2.87	3.95	5.83	6.82	7.80	8.22	8.41

即ち蛋白態窒素は急速に減少し、12 時間水解物中には既に 4.47 % の如く少量にして、又 24 時間水解物には蛋白質反応なし。

プロテオース態窒素の最大値は 12 時間の値にして、此値及び 120 時間の値は 25°C の場合の最大値及び 120 時間の値に比し 8.07 % 及び 19.09 % 夫々低し。

ペプトン態窒素の最大値は 24 時間の値にして、此値及び 120 時間の値は共に 25°C の場合の最大値及び 120 時間の値に比し只些か低き程度なり。

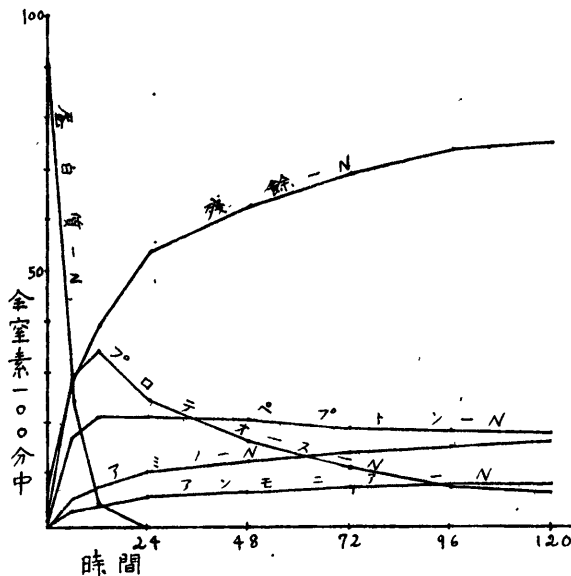
残餘窒素の 120 時間の値は 25°C の場合に比し 20.17 % の増加を示す。

アミノ態窒素の 120 時間の値は 25°C の場合に比し 4.90 % の増加にして、煮沸分解による値の 25.95 % に相當す。又アンモニア態窒素の 120 時間の値は 25°C の場合に比し 3.12 % の増加にして、煮沸分解による値の 88.81 % にまで達す。

尚以上の結果を 圖示すれば 第二圖 の如し。

(3) 常温水解物と醬油麴並に醬油諸味との窒素形態の比較

(i) 醬油麴と常温水解物 大豆 50 疋及び小麦 50 疋より常法に随ひ製出せる醬油



第 二 圖

麴中の各種形態の窒素を前記の如くして定量し全窒素の % として現はし、常温水解物と比較すれば次の如し。但し全窒素は 100 瓦麴中 4.465 瓦なり。

上表に見の如く醬油麴中の蛋白質態窒素は全窒素の 81.12 % に相當し、全窒素の大部分が尙蛋白質態窒

	醬油麴	25°C 6時間 酸水解物	35°C 6時間 酸水解物
蛋白質-N	81.12	55.37	24.33
プロテオース-N	4.12	23.77	29.48
ペプトン-N	2.27	8.40	17.38
残 餘-N	12.49	12.48	28.81
アミノ-N	3.17	3.21	5.13
アンモニア-N	3.06	0.93	2.87

素の形態に止まり居ること明らかなり。併して酸水解の場合には 25°C, 6 時間水解物中の値が既に著しく之に比し小なり。

然るに醤油麴中の残餘窒素, アミノ態窒素及びアンモニア態窒素の値は 35°C, 6 時間酸水解物中の其等の値には及ばざるも, 25°C, 6 時間酸水解物中の其等の値には著しく相類似す。

即ち麴菌による分解の場合には蛋白質そのものの分解は著しく少きにも拘らず, 分解の質から云へばアミノ態窒素, アンモニア態窒素等は比較的によく, 之に反し酸水解の場合には蛋白質そのものの分解は著しく大なるも, アミノ態窒素等の値は比較的によく, 後述する如く尚無味の状態にあり。故に斯かる酸水解物に醤油麴を添加せば, 麴菌また酵母, 細菌等の作用により容易にアミノ態窒素の増加を來し, 好適なる呈味状態に至るべく, 著者は斯くの如き推定のもとに實驗を進め果して好結果を得たるものなり。

(ii) 醤油諸味と常温水解物 醤油諸味例へば十水仕込 20 石諸味の 8 ケ月及び 10 ケ月諸味を選び, 其搾汁液中の各種形態の窒素を定量して全窒素の % として現はし, 常温水解物と比較すれば次の如し。但し 8 ケ月諸味中の全窒素は 100 匁中 1.116 瓦, 10 ケ月諸味中の全窒素は 100 匁中 1.114 瓦なり。

	8 ケ月諸味	10 ケ月諸味	35°C 72 時間 酸水解物	35°C 120 時間 酸水解物
蛋白質-N	4.40	0	0	0
プロテオース-N	2.33	0	11.59	6.64
ペプトン-N	25.27	22.84	19.88	18.91
残餘-N	68.00	77.16	68.53	74.45
アミノ-N	39.21	42.82	14.25	16.02
アンモニア-N	11.63	11.89	7.80	8.41

即ち 8 ケ月諸味にも蛋白質態窒素及びプロテオース態窒素共に存在するも, 兩者の値は何れも全窒素の 5 % 以下の小なる値を示し, 主分としてはペプトン態窒素及び残餘窒素にして, 此等の値は

35°C, 72 時間水解物中の兩者の値に相類似す。

次に 10 ケ月諸味に於ては, 蛋白質態窒素及びプロテオース態窒素共に消失するも, 其ペプトン態窒素及び残餘窒素の値は 35°C, 120 時間酸水解物中の兩者の値に相類似す。

然るに此等醤油諸味と酸水化物との著しき窒素形態の相異は, 後者のアミノ態窒素の値が著しく低く; 前者の値の半ばにも充たざることなり。

即ち濃鹽酸常温水解の場合には蛋白質は容易に非蛋白質態に變化され, 其ペプトン態窒素及び残餘窒素の値は 8~10 ケ月諸味の其等の値に近接するも, アミノ態窒素の増加は期し難く, 其値は著しく低し。

#### IV. 味

##### (1) 常温水解物の味

上記の如く, 常温水解物の窒素の形態はペプトン態窒素及び残餘窒素の値から考ふるならば, 在來の醤油諸味の 8~10 ケ月諸味に近接するも, 常温水解物には此等諸味の旨味に類似せる味は全くなし。

又 35°C, 120 時間酸水解せるもののアミノ態窒素は全窒素の 16.02 % に達し, 煮沸分解による値

の25.95%に相當するも、アミノ酸溶液の旨味は全く認め得ず。即ち常溫水解物を中和せるものは鹹味のみ強く他の味は感ぜられず。

(2) 一般醬油の味に關する考察

(i) 粘度と味 池田博士(4)は昆布の味を研究し旨味の主體としてグルタミン酸を分離し、"味の素"を發明せられ、其際更に醬油の旨味にもグルタミン酸が干與するものなるべしと豫見せり。其後有働氏(13, 14)は醬油中よりグルタミン酸をバリウム鹽として分離し、又同氏はグルタミン酸と有機鹽基との鹽類も醬油の味の有効成分となせり。

蛋白質原料特に植物性蛋白質原料を鑛酸にて加水分解して得らるるアミノ酸溶液は多量のグルタミン酸を含有し、そのため強き旨味を呈するも、一面頗る淡白にして醬油の味とはまた別個のものなり。

從來醬油の品質を鑑定するに當り「粘り」が云はる、粘度の如き物理的性質も味の効果と密接なる關係を有するものと考へらる。

著者は次の15種の醬油に就き比重を同一の1.167(25°C)とし、其20㊳をオストワルド氏粘度計に採り、25°Cにて流下時間(秒)を測定して比粘度を算出せる結果は次の如し。

粘 度 高 位 の も の			粘 度 中 位 の も の			粘 度 低 位 の も の		
種 類	流下時間	比粘度	種 類	流下時間	比粘度	種 類	流下時間	比粘度
ヒゲタ	44.8	3.197	丸 金	37.4	2.669	フジ加	32.8	2.341
丸 醸	43.2	3.083	イリヤマサン	37.2	2.655	正 司	32.1	2.291
ヤマサ	42.2	3.012	日 産	36.4	2.598	キツコー藤	32.0	2.284
フジホヤ	41.3	2.947	キツコー朝	35.2	2.512	東 京	31.1	2.148
キツコーマン	40.8	2.912	寶 山	34.2	2.441	キツコー玉	29.2	2.084
平 均	42.46	3.030	平 均	36.08	2.575	平 均	31.24	2.230
蒸 溜 水	16.4							

即ち醬油の種類により明らかに粘度の差あり、之を粘度高位のもの、中位のもの、低位のもの三者に分ち平均値を採れば、其間比粘度として0.455及び0.345の差あり。從來廣く使用せられ優秀品と目せらるものは大體高位の粘度を示す。

(ii) 粘度と成分との關係 粘度を測定せると同一比重に於ける上記醬油の各種成分の分析値は第一表の如し。

第 一 表 醬 油 の 粘 度 と 成 分 と の 關 係

粘 度 高 位 の も の		全窒素	全 窒 素 100 分 中			デキストリン	糖 分	總 酸	食 鹽
種 類	比粘度	g/100cc	ペプトン-N	アミノ-N	アンモニア-N	g/100cc	g/100cc	g/100cc	g/100cc
ヒゲタ	3.197	1.125	16.95	37.49	10.95	0.093	3.832	2.332	17.84
丸 醸	3.083	1.200	14.51	42.18	10.63	0.021	3.159	1.680	17.99
ヤマサ	3.012	1.096	16.72	39.22	10.54	0.580	3.720	2.058	17.84

フジホヤ	2.947	1.317	6.30	37.37	11.77	0.842	1.308	3.786	17.84
キツコマン	2.912	1.149	13.95	35.59	9.94	0.280	4.080	1.886	17.70
平均	3.030	1.177	13.69	38.37	10.77	0.363	3.220	2.348	17.84

## 粘度中位のもの

丸金	2.669	1.021	9.97	50.91	11.62	0.757	1.851	1.886	18.99
イリヤマサン	2.655	1.096	10.77	33.87	12.32	0.143	2.589	2.229	18.27
日産	2.598	1.080	14.81	44.94	11.39	0.286	4.280	1.715	18.13
キツコ朝	2.512	0.920	15.65	36.17	8.37	1.533	0.598	1.852	18.34
寶山	2.441	0.808	7.30	37.46	14.98	0.732	2.916	1.743	18.71
平均	2.575	0.985	11.70	40.67	11.74	0.690	2.447	1.885	18.49

## 粘度低位のもの

フジ加	2.341	0.893	9.07	49.67	12.43	0.269	2.056	1.612	19.86
正司	2.291	0.904	13.88	46.02	7.41	0.692	0.112	1.372	21.15
キツコ藤	2.284	0.805	15.23	45.63	10.81	0.012	2.075	1.337	19.86
東京	2.148	0.515	17.62	43.11	11.26	0.824	1.533	1.166	21.58
キツコ玉	2.084	0.456	15.35	45.61	11.40	1.178	0.654	0.720	22.01
平均	2.230	0.715	14.23	46.01	10.66	0.595	1.286	1.241	20.89

表に見る如く、個々の醤油に就き粘度と成分との関係を導き出すは困難なるも、只粘度高位のもの、中位のもの、低位のものに就き各種成分の平均値を並列して見れば次の如し。

	粘度高位	粘度中位	粘度下位
全窒素	1.177	0.985	0.715
ペプトン-N	13.69	11.70	14.23
アミノ-N	38.37	40.67	46.01
アンモニア-N	10.77	11.74	10.66
デキストリン	0.363	0.690	0.595
糖分	3.220	2.447	1.286
總酸	2.348	1.885	1.241
食鹽	17.84	18.85	20.89

要するに品質優秀にして粘度高位の醤油は全窒素含量大なること、其窒素の形態もアミノ態窒素に進み過ぎざること、糖分、總酸は大なるが良く、食鹽含量は高きに失せざること等なり。

此結果より歸納して、逆に、簡単に醤油の比重を同一とし、粘度、全窒素及び食鹽含量を測定すれば略其醤油の品質を鑑定し得べし。

(ii) 醤油の濃鹽酸煮沸分解 醤油に10%三窒素醋酸を加ふるも亦硫酸曹達を飽和せしむるも沈澱を生ぜず、20%タンニン酸により初めて沈澱を生じ、其ペプトン態窒素の値は全窒素の14%内外を示し（第一表）、醤油中にアミノ酸以上の窒素物の存在すること明らかなるも、更に次の5種の醤油25匁に38%鹽酸25匁を加へ5時間煮沸せる場合のアミノ態窒素及びアンモニア態窒素の増加を示さば次の如し。

	アミノ-N(全N%)	煮沸分解後の アミノ-N	アンモニア-N(全N%)	煮沸分解後の アンモニア-N
ヒゲタ	37.49	47.13	10.95	13.51
丸醸	42.18	49.96	10.63	13.11
ヤマサ	39.22	47.82	10.54	12.99
フジホヤ	37.37	44.48	11.77	12.70
キツコーマン	35.59	43.68	9.94	12.60
平均	38.37	46.61	10.77	12.98

即ち平均値を見ればアミノ態窒素の増加率は元のものとの21.48%に相当し、又アンモニア態窒素の増加率は20.58%なり。

此結果より考ふるも、醤油速醸上分解臭を附與せしむべき操作たる煮沸分解により蛋白質を必ずしも完全にアミノ酸級にまで變化せしむるの要なく、之をプロテオース、ペプトン等の形態に變化せしむるも能く其目的を達し得べきものなり。

(v) スツツアー法による蛋白質定量法 上記實驗に於て醤油中には蛋白質及びプロテオース共に存在せず、其窒素の形態はペプトン及びそれ以下のものの如き結果を得たるも、從來の醤油分析結果(3)によれば次の如く醤油中に蛋白質が定量せらる。

	分析數	極大	極小	平均
全窒素	122	2.746	0.53	1.223
蛋白質態窒素	212	0.427	0.03	0.109

此平均値を見れば蛋白質態窒素は全窒素の8.91%に相当し、此際蛋白質定量法としては水酸化銅によるスツツアー法が用ひらる。

著者も次の5種の醤油に就きスツツアー法を試みたる結果は次の如し。

	全窒素 (g/100cc)	スツツアー法窒素 (g/100cc)
キツコーマン	1.285	0.042
ヤマサ	1.241	0.066
ヒゲタ	1.295	0.053
丸醸	1.277	0.060
丸金	1.172	0.044
平均	1.254	0.053

即ち平均値を見ればスツツアー法窒素は全窒素の4.23%に相当し、醤油中にスツツアー法により定量せらるる窒素の存在するは確實なり。

尙醤油と異り蛋白質及びプロテオースの存在する試

料例へば前記大豆粕5瓦を38%鹽酸10吨にて25°C, 12時間及び24時間水解せるものに就きスツツアー法を試み、前記三鹽素醋酸による定量値と比較すれば次の如し。

即ちスツツアー法による定量値は三鹽素醋酸法による定量値に比し10%内外の大を示す。斯くの如く三鹽素醋酸法とスツツアー法とによる定量値には著しき差あり。本研究に於ける蛋白質定量値はすべて三鹽素醋酸によるものなり。

蛋白質の定量法	12時間酸水解物	24時間酸水解物
三窒素醋酸法	40.04	18.04
スツツアー法	50.37	27.31
差	10.33	9.27

## V. 酸 酵 試 験

### (1) 仕 込

半工業的試験の一例として、大豆粕100斤を磁性瓶に採り發煙鹽酸200斤を加へ密封して5日間放置せり。水解中の温度は31~33°Cを示せり。此水解物を水にて稀釋したる後、30%苛性曹達を徐々に注加して中和し、總液量を3.5石とす。此中和物中の各種成分の分析値(g/100cc)は次の如し。

全窒素	蛋白質-N	プロテオース-N	ペプトン-N	殘餘-N	アミノ-N	アンモニア-N	全炭水化物	糖分	食鹽
1.027	0	0.093	0.243	0.691	0.160	0.079	3.501	2.821	18.28

次に此中和物に醤油麴18斤を加へ、能く攪拌し、放置し、熟成せしむ。但し醤油麴中の全炭水化物は33.27%，糖分は1.43%，窒素分析値は「醤油麴と常温水解物」の項に記載せり。

### (2) 熟成中の變化

斯くの如く仕込まれたる諸味熟成中の物理的及び化學的變化は次の如し（第二表、第三圖）

即ち粘度は徐々に少量ながら増加し、90日諸味の比粘度の値は「粘度と味」の項に記載せる粘度中位のものに屬す。

蛋白質態窒素は3日諸味に少量、プロテオース態窒素は3日及び10日諸味に少量定量せらるるも其後は検出せられず、熟成中の形態の變化は主としてペプトン及びそれ以下の形態の窒素の消長なり。此中最も著しき増加を示すはアミノ態窒素にして、例へば40日諸味中の値は最初の酸水解物中の値の略2.6倍の大を示す。此アミノ態窒素の増加と共に味にも著しき變化が見られ、最初の酸水解物は鹹味のみ強く無味の状態にありしも、此40日諸味ともなれば、食鹽味は尙調熟に達せざるも、能く醤油類似の味を呈す。但し醤油特有の香氣並に酸水解物に缺如せる赤色は未だ此諸味には認め得ず。

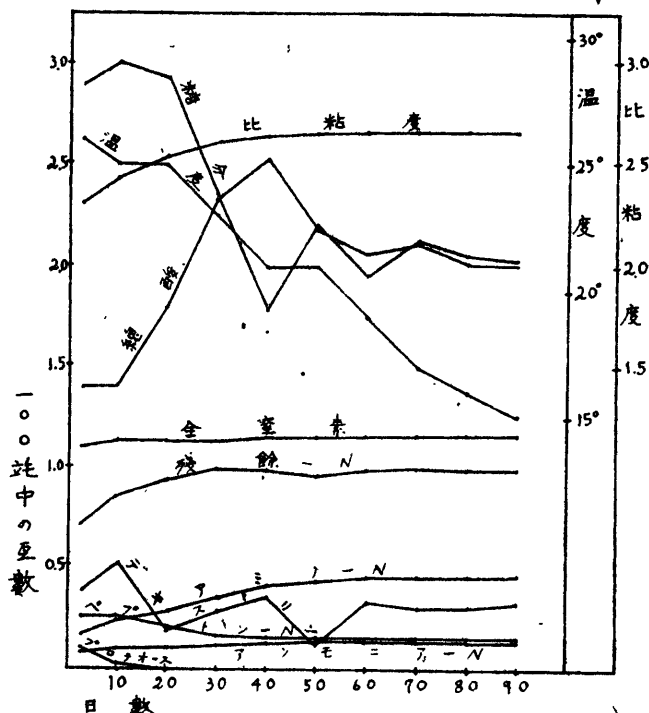
主醸酵の行はるるは20~50日の期間内にして、90日諸味ともなれば味、色調、香氣共に満足すべきものとなる。

此90日諸味中の各種成分の分析値を在來の醤油の分析値（第一表）と比較すれば其優秀品と格別の差を認め得ず。更に之を90°Cにて30分間火入れせる製品の全窒素、エツキス分、食鹽含量及び比重を測定し比較すれば、次の如く何れも近接せる値を示す。

	キツコーマン	ヤマサ	ヒゲタ	丸 醸	丸 金	平 均	速醸醤油
比重(25°C)	1.183	1.182	1.181	1.185	1.176	1.182	1.179
全 窒 素	1.285	1.241	1.295	1.277	1.172	1.254	1.260
エツキス分	30.02	38.11	34.23	39.65	34.07	36.42	34.35
食 鹽	19.75	19.51	19.19	19.47	20.58	19.70	19.12

第二表 速醸醬油熟成中の變化

日數	3	10	20	30	40	50	60	70	80	90
醬油の溫度	26°C	25°C	25°C	23°C	21°C	21°C	19°C	17°C	16°C	15°C
比重 (25°C)	1.156	1.164	1.165	1.163	1.165	1.166	1.165	1.165	1.165	1.165
比 粘 度	2.303	2.427	2.536	2.603	2.636	2.653	2.644	2.644	2.672	2.657
全窒素 (g/100cc)	1.116	1.141	1.147	1.147	1.163	1.163	1.165	1.165	1.165	1.165
蛋白質-N (%)	0.035									
プロテオース-N (%)	0.101	0.027								
ペプトン-N (%)	0.257	0.260	0.214	0.168	0.169	0.168	0.168	0.166	0.168	0.168
殘 餘-N (%)	0.723	0.854	0.933	0.979	0.994	0.955	0.997	0.999	0.997	0.997
アミノ-N (%)	0.174	0.234	0.282	0.351	0.420	0.441	0.457	0.455	0.453	0.453
アンモニア-N (%)	0.082	0.104	0.113	0.121	0.130	0.137	0.139	0.136	0.137	0.137
ペプトン-N	23.03	22.79	18.84	14.65	14.53	14.45	14.42	14.25	14.42	14.42
殘 餘-N	65.23	74.85	81.16	85.35	85.47	85.55	85.58	85.75	85.58	85.58
アミノ-N	15.59	20.51	24.58	29.91	36.11	37.83	39.23	39.05	38.88	38.88
アンモニア-N	7.35	9.10	9.85	10.55	11.18	11.78	11.94	11.67	11.76	11.76
デキスリン (g/100cc)	0.380	0.528	0.198	0.298	0.361	0.128	0.342	0.311	0.313	0.323
糖 分 (%)	2.910	3.012	2.940	2.365	1.789	2.231	1.954	2.159	2.058	2.033
總 酸 (%)	1.401	1.401	1.800	2.342	2.538	2.211	2.058	2.126	2.012	2.015
食 鹽 (%)	12.28				18.35					18.35



第三圖

(3) 速醸醬油の收量

上記の試験に於て速醸醬油 2.5 石を得たり、之を大豆粕噸當りに換算し在來の醬油の收量と比較すれば次の如し。

	在來の醬油	速醸醬油
大豆粕	—	1 噸
大豆	1 噸	0.1噸
小麥	1 噸	0.01噸
收 量	22石	25石

但し表中の大豆 0.1 噸 及び小麥 0.1 噸は醬油麴 0.18 噸に相當す。

(4) 速醸醬油の品質

以上の方法による速醸醬油の特徴は分解臭の全くなきことなり。其香氣は在來のものに比し低く、

其色調及び味は在來のものと同様にし、調味料としての實用上在來の醤油と區別し得ず。

近來外國に於て醤油がソース代用として歡迎せられ、相當輸出せらるるも、やゝもすれば特有の醤油香氣が嫌はるる場合あり。此速醸醤油は香氣の低き點より將來輸出向きとして此方面にも發展性があるものと考へる。

## VI. 總 括

大豆粕を濃鹽酸により常溫に於て加水分解する際の分解過程に就き、之を醤油速醸目的の立場より考究し、且其水解物の醱酵を試みたり。結果を大約すれば次の如し。

(1) 大豆粕中の炭水化物は殆ど定量的に糖化され、其間醱酵を阻害すべきフルフロール等の副生微少なり。

(2) 水解物は醤油の色調に比し黒色濃厚にして醤油特有の赤色に缺如す。

(3) 大豆粕中の蛋白質は容易に非蛋白質態に變化され、35°C 水解の場合には 24 時間後には蛋白質反應を呈せず。又 35°C、72~120 時間水解物中の ペプトン 態窒素及び殘餘窒素の値は 8~10 ヶ月醤油諸味中の其等の値に近接するも、アミノ態窒素の値は著しく低く、此等醤油諸味中のアミノ態窒素量の半ばにも充たず、又煮沸分解による値の 25% 程度のものなり。

(4) 水解物は殆ど無味の狀態にあり、又無臭に近く、煮沸分解に常に伴ふ分解臭は全くなし。

(5) 此水解物を主原料とし、之に少量の醤油麴を添加し 90 日程度醱酵せしむることにより、之を醤油化せしめ得たり。

本研究は山崎教授、奥田教授の御懇篤なる御指導の下に行ひたり、茲に謹みて兩先生に感謝を捧ぐ、又本實驗に對し種々御便宜を與へられし鈴木食料工業株式會社鈴木社長、工務部長鈴木六郎氏に謝意を表す。



## 文 獻

1. GORTNER and BLISH: J. Amer. Chem. Soc., **37**, 1630, 1915.
  2. HART and SURE: J. Biol. Chem., **28**, 241, 1916.
  3. 深井: 醤油速醸論 217.
  4. 池田: 新調味料に就て, 東化 30, 820.
  5. 市川, 藤: 特許 130300 號 (鈴木忠治)
  6. KESTNER: Chemie der Eiweisskörper 44.
  7. 黒野, 勝目: 醸造試験所報告第九五號.
  8. 村松: 東化 41, 311.
  9. OSBORNE and CLAPP: J. Amer. Chem. Soc. **20**, 419, 1818.
  10. 高田: 醸造學雜誌第十一卷第九號.
  11. 富山, 栢田, 片井: 農化第十卷第三册 217.
  12. 柳川, 西川: 大阪工試報告第八回第十四號.
  13. 有働: 農化第七卷第四册 322.
  14. 有働: 農化第七卷第四册 322.
  15. WASTENEYS and BORSOOK: J. Biol Chem. **62**, 1, 1924.
-

CHEMICAL STUDIES ON METHODS FOR RAPID-BREWING  
OF SHOYU AND THEIR BY-PRODUCTS

1. ON HYDROLYSATE OF THE SOY BEAN CAKE BY CONCENTRATED  
HYDROCHLORIC ACID AT ORDINARY TEMPERATURE  
AND ITS SHOYU-FERMENTATION

(Résumé)

Haruji ICHIKAWA

Chemical changes in hydrolysing soy bean cake by concentrated hydrochloric acid at ordinary temperature have been studied in order to obtain a suitable material for the rapid brewing of shoyu. Attempt has also been made to ferment the hydrolysate by the addition of shoyu-koji. The results are following.

are following.

1) Carbohydrate part of soy bean cake is almost quantitatively hydrolysed. Furfural which hinders the following fermentation forms slightly during the hydrolysis.

2) The hydrolysate is rich in black colour, but poor in reddish colour characteristic to the best grade of shoyu.

3) The soy bean cake if hydrolysed at 35°C liquefies very readily and gives no protein test after 24 hours' hydrolysis. The hydrolysate obtained by 72—120 hours' hydrolysis contains quantities of pepton and residual nitrogen quite analogous to that of shoyu-moromi fermented for 8 or 10 months, while contains quantity of amino nitrogen only half that of shoyu-moromi aforementioned, corresponding only 25% of amino nitrogen of complete hydrolysate.

4) The hydrolysate is almost tasteless, and does not give unpleasant odor which is always perceptible in acid hydrolysate obtained at higher temperature.

5) The fermentation of the hydrolysate has been tried by adding a small amount of shoyu-koji. About 90 days' fermentation gives rise to a product quite similar to the ordinary fermented shoyu.