

道産小麦の有効利用に関する研究（第1報）～十勝発白醤油の検討～（平成18年度）

研究開発課 川原美香、四宮紀之、大庭 潔、永草 淳

1. 研究の目的と概要

十勝は国内で最大の小麦生産地であり、収穫された小麦は主にめん用の原料として本州方面に出荷されている。小麦は米とともに主食原料としての役割を果たすと同時に輪作作物として欠かすことのできない重要な作物となっている。また、近年、地産地消に向けた取り組みが活発化し、十勝地域における小麦の有効利用が期待されている。小麦の用途としてはパン、めん、菓子が主体になっているが、地域の特産品として PR するために新たな用途開発が求められている。そのような状況のもと、地域の食品会社から北海道では製造例がない地域産小麦を用いた白醤油の提案があり、色調が薄く、なおかつ香り豊かな白醤油の製造を目的として試験に取り組むこととなった。本報では十勝産小麦を原料として醤油製造試験を行い、特に乳酸菌を利用した色調低下の検討を行ったので報告する。

2. 試験方法

(1) 醤油麹

白醤油の原料としては一般的には小麦が主体になり、普通醤油の原料に使用される大豆は着色しやすいため少量もしくは使用しないことが多い。本試験では製造時に機械的な脱色工程を行わないことを想定し、着色をなるべく抑えるために農産原料を小麦のみで検討することとした。また、比較対照として通常の醤油製造に用いられている醤油麹もあわせて発酵試験を行った。試験に用いた麹は以下のとおりである。

- ① 小麦麹（ホクシン、精白品）～白醤油用
- ② 小麦+大豆麹（ホクシン：トヨマサリ=6：5）～通常の醤油用



図1 試験に用いた麹
(左：①、右：②)

(2) 醤油の醸造試験

以下の配合で醤油の醸造試験を行った。

- ・ 麹 800 g
- ・ 塩 320 g
- ・ 水 1,280 g

原料を 2L ボトルに入れ、醤油用酵母：*Z. rouxii* 5.8×10^4 / ml を添加
30°C で保管し、1 日 1 回攪拌

(3) 乳酸菌の添加試験

醤油の着色は糖とアミノ酸のメイラード反応によるところが大きい。特にペントースは加熱がかからなくてもメイラード反応を進行しやすく、白醤油の着色に影響を与える。そこで、醤油の発酵過程で生成するペントースを資化するような乳酸菌 (*P. pentosaceus*) を (2) の試験条件で別途添加し、添加していないものとの着色の度合いを比較した。なお、*P. pentosaceus* はあらかじめ、乳酸菌培養用の GYP 培地（グルコースをキシロース、アラビノースに代替することで改変）にて培養し、それぞれの糖を資化し減少させることを確認した。

各試験区とも、発酵過程における pH、可溶性窒素、遊離アミノ酸、有機酸、糖の測定を行った。

3. 試験結果と考察

(1) 麴の比較

小麦麴と小麦+大豆麴を用いた醤油試作品の1ヶ月発酵後の状態を図2に、発酵過程におけるpHと可溶性窒素の推移をそれぞれ図3、4に示した。

小麦麴だけの試作品は通常の大豆麴入りのものと比較して色調が薄くなった。また、小麦麴の場合、通常の大豆麴よりもpHの低下が早く、うま味の指標となるたんぱく分解物が少なかった。たんぱく質の含量は小麦よりも大豆が高いために、結果的にうま味成分が低くなることが考えられ、白醤油のPR点としては独自のフレーバー成分に着目する等の検討の余地があると考えられた。



図2 麴別醤油試作品の比較
(右：小麦麴、左：小麦+大豆)

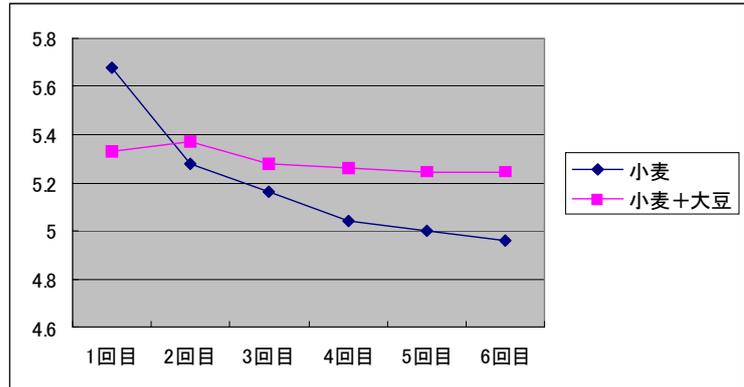
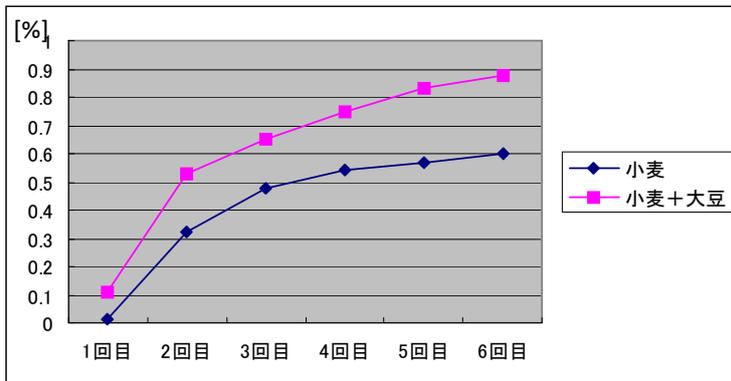


図3 麴別醤油試作品のpHの推移図



グルタミン酸 [mg/100ml]	
小麦	57
小麦+大豆	538

図4 麴別醤油試作品の可溶性窒素の推移 (右表はそのうちのグルタミン酸含量)

(2) 乳酸菌の添加試験

小麦麴で *P. pentosaceus* を添加したものとしいないもので試作試験を行い、発酵1ヶ月目に醤油の品質に影響すると考えられるpH、全窒素、グルタミン酸、アスパラギン酸、乳酸、酢酸、ピログルタミン酸の分析を行った。各分析値について表1に示した。また、試作品について発酵3ヶ月後の色について図5に示した。

乳酸菌添加をしない小麦麴の白醤油試作品は市販品と比較してpH、全窒素の数値から同等以上の発酵が進んだと考えられたが、乳酸、酢酸の生成は少なかった。乳酸菌を添加した試作品はpH低下とともに最も発酵が進んでいたと考えられ、さらに図5に見られるように褐変が著しく抑制された。このことは発酵中のpHも影響している可能性が考えられた。ただし、酸味が増しすぎることが懸念されるために、乳酸菌の添加条件について更に検討する余地があると考えられた。

表 1 白醤油試作品および市販品の比較

	pH	全窒素 (%)	グルタミン酸 (mg/100ml)	アスパラギン酸 (mg/100ml)
小麦麴	4.96	0.60	57	42
小麦麴(乳酸菌添加)	4.31	0.65	140	52
市販白醤油	4.97	0.53		

	乳酸 (mg/100ml)	酢酸 (mg/100ml)	ヒログルタミン酸 (mg/100ml)
小麦麴	n.d.	16	739
小麦麴(乳酸菌添加)	763	n.d.	224
市販白醤油	480	44	621

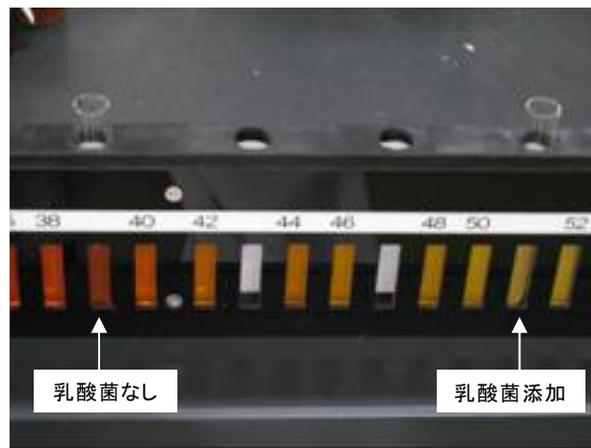


図 5 白醤油試作品の比較

4. まとめ

白醤油の着色を抑えるためには乳酸菌を用いて前発酵を行い、pH 低下を早期に促進させることが有効と考えられた。白醤油は原料を小麦だけ用いることでも製造可能であったがうま味成分は通常の醤油より低く、保存中の着色も進行した。白醤油独特の香りを増強させるためにフレーバーを付与するような発酵菌の検討を今後行うことが特色ある製品づくりに有効であると考えられた。

道産小麦の有効利用に関する研究（第2報）～十勝発白醤油の検討～（平成19年度）

研究開発課 川原美香、野口 環、四宮紀之

1. 研究の目的と概要

十勝は国内で最大の小麦生産地であり、収穫された小麦は主にめん用の原料として本州方面に出荷されている。小麦は米とともに主食原料としての役割を果たすとともに輪作作物として欠かすことのできない重要な作物となっている。また、近年、地産地消に向けた取り組みが活発化し、十勝地域における小麦の有効利用が期待されている。小麦の用途としてはパン、めん、菓子が主体になっているが、地域の特産品としてPRするために新たな用途開発が求められている。そのような状況のもと、地域の食品会社から北海道では製造例がない地域産小麦を用いた白醤油の提案があり、色調が薄く、なおかつ香り豊かな白醤油の製造を目的として試験に取り組むこととなった。前年度の試験で、発酵初期の乳酸菌によるpH低下が白度保持に有効であったことから、今年度は発酵時に良い香りを生成するような発酵菌の検討を主に行った。

2. 試験方法

(1) 小麦と大豆の前処理

白醤油の原料は一般的に小麦が主体になり、普通醤油の原料に使用される大豆は着色しやすいために少量使用もしくは使用しないことが多い。前年度の試験では100%小麦の麴で検討したが、旨味の少ないものとなったため、今年度は小麦：大豆（9：1）の混合麴で試作することとした。

① 小麦の前処理

原料には醸造用として用いられているタクネコムギを用いた。製麴前に小麦を精白処理する効果について調べた。小麦の表面を削って精白した小麦と未処理の小麦各20gに水200mlを添加し、加熱した際の熱水抽出液の色調を比較した。

② 大豆の前処理

原料にはトヨマサリ（流通名）を用いた。製麴前には通常、大豆の焙煎工程を入れるが、剥皮を焙煎前後のどちらに行った方が良いかを調べた。小麦と同様の条件で熱水抽出液の外観と香りを比較した。

(2) 発酵菌の選択試験

以下の配合で醤油の醸造試験を行った。

・麴（小麦：大豆=9：1）	800 g
・塩	320 g
・水	1,280 g

原料を2Lボトルに入れ、醤油用酵母：*Z. rouxii* (1.7×10^4 / ml) を添加した。発酵は30℃で行い、1日1回攪拌した。2週間ごとにサンプリングを行い、発酵推移を調べた。

① 酵母の選択

発酵菌メーカー3社から6種類の酵母を入手して、同一もろみ液に添加し (2.6×10^5 / ml) 30℃、4日間発酵させた後の香りの良さを比較して最も良いと思われる酵母を選択した。以下の発酵試験については全て、選択した酵母を使用することとした。

② 麴菌の選択

発酵菌メーカー3社から白醤油用の麴菌を1種類ずつ（合計3種：A、B、C）入手して発酵状態の推移についてpHおよび可溶性窒素を測定し比較を行った。各麴の α -アミラーゼ活性、酸性カルボキシペプチダーゼ活性および試作最終品3点、市販の白醤油1点のpH、グルコース、乳酸、エタノール、グルタミン酸、アスパラギン酸含量を測定した。

③ GC-MSによるフレーバー分析

試作最終品および市販白醤油のフレーバー成分をGC-MS分析して比較した。バイアル管に密閉した各サンプルのヘッドスペース中の揮発成分をSUPELCO社のSPME (PDMS/DVB、Carboxen/PDMS 併用) によって捕集し、GC-MS分析を行った。GC-MSの分析条件を以下に示した。

機器：島津ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010
カラム：TC-WAX (60m×0.25mm i.d.膜厚 0.5 μ m シーエールイェンス)
キャリアガス：He、ガス圧 200kPa
インジェクション温度：250℃
オープン温度：45℃(2min)→220℃(10℃/min、10min hold)→250℃(20℃/min)
インターフェイス温度：250℃

④ 乳酸菌の選択

前年度の試験で乳酸菌を用いて発酵初期の pH を低下させることにより、醤油の白度を保つことが示唆されたことから、発酵菌メーカー3社から5種類の耐塩性乳酸菌を入手して、同一もろみ液に添加し、pH 低下を比較した。

3. 結果および考察

(1) 小麦と大豆の前処理

精白処理した小麦と未処理のものを比較したところ、明らかに精白処理した方が着色が少なかった(図1)。また、精白処理を行った場合でもたんぱく質含量にさほど損失はなかったことから、白醤油製造では精白処理を行うことが有効であると考えられた。

焙煎後剥皮した大豆と剥皮後焙煎したものを比較したところ、焙煎後剥皮の方が香りが良く、剥皮後焙煎では焦げやすく、液もくすんだものとなるため、焙煎後剥皮が前処理法として適していると考えられた(図2)。



図1 小麦の熱水抽出液
(左：精白処理、右：未処理)



図2 大豆の熱水抽出液
(左：焙煎後剥皮、右：剥皮後焙煎)

(2) 発酵菌の選択試験

発酵菌メーカー3社から入手した6種類の酵母のうち醤油発酵時の香りが最も良いと思われた酵母を選択して麹菌の選択試験を行った。

発酵菌メーカー3社から白醤油用の麹菌を1種類ずつ(合計3種：A、B、C)入手して発酵試験を行い、発酵の目安となる pH、可溶性窒素の推移を図3、図4に示した。また、それぞれの麹菌で調製した麹の酵素活性と最終試作品の代表的な成分の分析値を表1に示した。

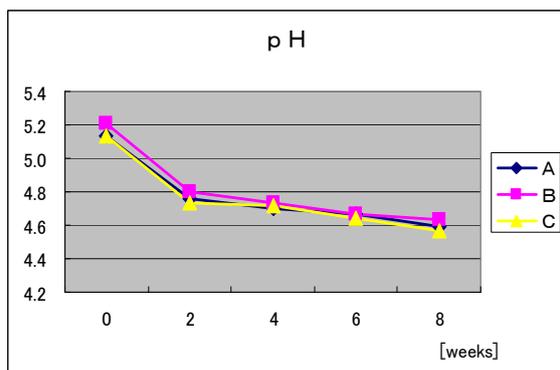


図3 麹別試作品の pH の推移

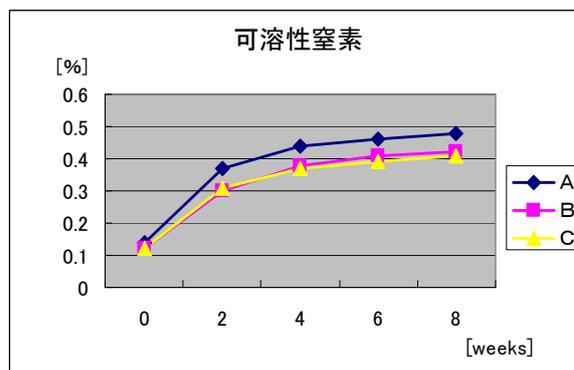


図4 麹別試作品の可溶性窒素の推移

表1 麹の酵素活性と最終試作品の成分分析値

	麹		白醤油					
	α -アミラーゼ活性 [U/g(DW)]	酸性カルボキシペプチダーゼ [U/g(DW)]	pH	グルコース [g/100ml]	乳酸 [mg/100ml]	エタノール [%]	グルタミン酸 [mg/100ml]	アスパラギン酸 [mg/100ml]
A	3764	78	4.6	10.8	1736	1.9	83	33
B	4474	59	4.6	8.7	1713	1.9	115	31
C	5530	73	4.6	8.0	1674	2.4	87	30
市販品			4.7	11.7	702	3.4	64	22

麴別試作品の発酵中の pH 推移は A~C で違いは見られなかった。可溶性窒素は A が B、C より高い数値で推移し、より発酵が進んでいると考えられた。各麴の酵素活性については違いが見られたが、発酵試験終了後の白醤油の代表的な成分含量にさほど影響は見られなかった。各試作品と市販の白醤油と比較すると試作品は乳酸含量が 2 倍以上と高かったが、うま味の指標成分も市販品以上に含まれ、十分な発酵が行われたものと判断された。なお、市販品はアルコール添加がされているのでエタノール含量が高くなっていると考えられた。その他の所見として、麴調製時に A の麴が他のものより生育が早く、発酵後の白醤油も最も良い香りが感じられた。

(3) GC-MS によるフレーバー分析

(2) の試験で試作品 A の香りが良いと思われたことから、フレーバー成分を GC-MS 分析して比較することとした。その結果、醤油の良い香りの指標になると考えられる成分に Phenethyl alcohol と 4-Hydroxy-2-ethyl-5-methyl-3(2H)-furanone(HEMF)が検出された。

Phenethyl alcohol は試作品 B が最も高く (図 5)、HEMF は試作品 A が最も高かった (図 6)。市販の白醤油についてはこれらの成分がほとんど検出されなかった。よって、今回の試作品はいずれも市販品よりも香り豊かなものと考えられ、実際にかいだ香りの良さから考えても試作品 A が最も目的に適したものと考えられた。

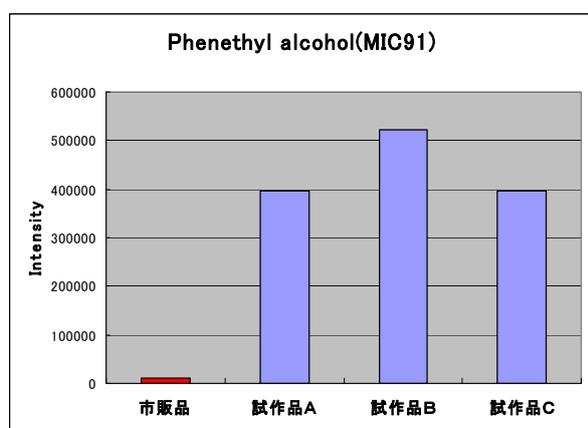


図 5 Phenethyl alcohol 量の比較

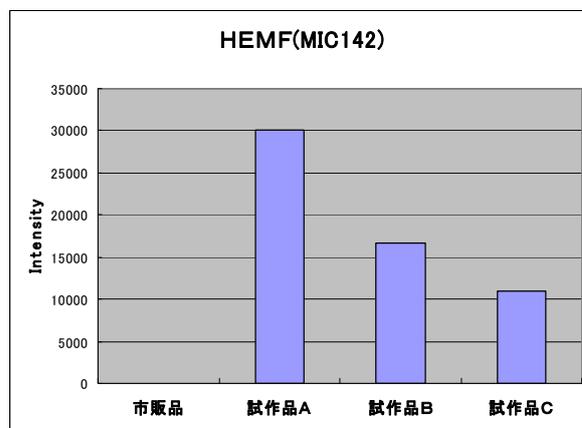


図 6 HEMF 量の比較

(4) 乳酸菌の選択

発酵菌メーカー3社から 5 種類の耐塩性乳酸菌を入手して、もろみ液に添加し、pH 低下を比較した結果、いずれの菌も発酵初期の乳酸生成が弱い傾向にあった。そこで、醤油工場に常在する乳酸菌から乳酸生成能が高い菌を分離し、オリジナル菌として発酵初期に添加することを検討した。サンプリングした中から最も可能性が高い乳酸菌として *L. mesenteroides* を分離、同定した。今後、工場レベルで製造を行った場合の菌相の推移と白醤油の品質がどのように関係してくるのかを検討し、より現実の製造に反映できるような条件補正を行うことが必要と考えられた。

4. まとめ

- ・ 風味の良い白醤油を製造するための条件を検討し、最適な発酵菌の選択を行った。
- ・ 本試験で確立した製造条件によってフェネチルアルコール、HEMF 等の香り成分が豊かな白醤油の製造が可能であった。
- ・ 白醤油の白度を保つために発酵初期の pH 低下を期待できるような乳酸菌の分離を行った。