

-緩衝能から見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	任,惠峰 林,哲仁 遠藤,英明 渡辺,悦生
発行元	日本水産學會
巻/号	59巻11号
掲載ページ	p. 1937-1943
発行年月	1993年11月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



β -緩衝能から見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴

任 恵峰, 林 哲仁, 遠藤英明, 渡辺悦生

(1993年7月12日受付)

Characteristics of Chinese and Korean Soy and Fish Sauces on the Basis of Their β -Buffer Capacity*^{1,2}

Huifeng Ren,*^{3,4} Tetsuhito Hayashi,*³ Hideaki Endo,*³
and Etsuo Watanabe*³

Organic acid and mineral concentrations were analyzed along with β -buffer capacity measurement to characterize Chinese and Korean soy and fish sauce. The organic acid composition of Chinese products resembled that of Japanese ordinary soy sauce (Koikuchi) and lactic and succinic acids formed about 70% of total organic acid. However, these two organic acids occupied less than half of the total amount in Korean products and volatile acids such as formic acid accounted for a considerable part. In Chinese soy sauce, the magnitude of the β -buffer capacity was parallel with sweetness and Umami, although saltiness and bitterness showed a counter correlation with the β -buffer capacity. Korean soy sauces showed almost the same curve as each other and no clear feature was observed with reference to their flavor. Small but distinct peaks, resulting from the presence of fish extractive constituents, were observed in the case of the fish sauce-buffer curve.

近年国境を越えた文化圏の役割についての見直しが盛んであるが、日本海を通じてもたらされた大陸の文化に関連して『日本海文化を考えるシンポジウム』が1981年以来、継続的に開催されてきている。周囲を海に囲まれた日本では、隣接諸民族との交流が有史以来連綿と続いてきているが、中でも日本海（東海）に面した中国および韓国との交流には、食品科学の立場¹⁾からも極めて深い意義を見いだすことができる。本研究ではこれらの諸国で広く使われている調味料の諸特性と、そこに住む人間とのかかわりを調べることにより、日本海の持つ文化人類学的意義を明らかにすることを最終的な目的としている。そのために前報²⁾ではまず、これら三か国で市販され、国民の食生活に密着している醤油および魚醤油、計37種を収集し、一般成分と遊離アミノ酸のプロファイルを日本産濃口醤油を一つの尺度として比較検討した。その結果、産地、原料、製法と化学組成および味の特性について、三か国産製品のそれぞれの特徴を明らかにすることができた。一方、醤油類には遊離アミノ酸の他にも乳酸を初めとする有機酸や、無機成分のリソ酸

など、緩衝能を有する成分が多種類分布し、しかもそれらの濃度は製品によってかなり異なる^{3,4)}ので、緩衝能を測定することにより各国製品の特徴を把握できるのではないかと思われた。 β -緩衝能は試料液中の緩衝能の大きさを、単位時間あたりのpH変化量の逆数で表したもので、pKa値の分布度数と考えることもできる。これまでも、伝統的調味料⁵⁾や天然エキス⁶⁾、水産物⁷⁾など各種の食品のほか、フィッシュミールなど⁸⁾の品質評価への適用が試みられている。 β -値は酸と共役塩基の種類と量に依存している変数で、醤油の場合、曲線のパターンから原料配合の差異や、それに伴う製品中の成分構成比の傾向など、品質に関する一定の情報が得られるのではないかと思われた。

そこで今回は、まず醤油類の味に深い関連を持つ有機酸および無機成分の組成を詳細に調べ、次にそれらのうち緩衝能を有する化合物の標準品溶液と、希釈したすべての醤油試料について β -緩衝能を測定した。最後に、前報で報告したアミノ酸プロファイルに関する情報も併せて検討し、緩衝能曲線における各ピークが与える情報に

*¹ 環日本海諸国の調味料に関する研究-II (Studies on seasonings manufactured in pan-Japan Sea areas-II).

*² 本論文の内容は平成5年度日本水産学会秋季大会でその概要を発表した。

*³ 東京水産大学食品生産学科 (Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, Minato, Tokyo 108, Japan).

*⁴ 黒龍江商学院 (Heilongjiang Commercial College, Harbin 150076, People's Republic of China).

ついて考察したので以下に報告する。

実験方法

試料 中国, 韓国および日本の三か国で市販されている醤油類 37 品目を収集した。規格等を Table 1 に一括して示したが, 原料や一般組成などについては前報²⁾と同じである。供試した製品の内訳は醤油が中国産 9 種, 韓国産 8 種, 日本産 15 種の合計 32 種と, 魚醤油 5 種類 (日本産 3 種と中国産 2 種) である。試料はいずれも水で 500 倍に希釈した後, Waters 製の Sep-Pak PLUS tC₁₈ と東洋アドバンテック製メンブランフィルター (孔径 0.45 μm) をゆっくりと連続して通過させ, 脱脂, 除タンパクなどの前処理を行った。

試薬 標準試料のうち有機酸は和光純薬および東京化成工業製の試薬特級を水溶液とし, 無機イオンは和光純薬製イオンクロマト用標準液を希釈して用いた。その他の一般試薬はすべて, 和光純薬または国産化学工業製の特級以上の品を用いた。

有機酸分析 島津製作所製 LC-6A と紫外分光検出器 SPD-6A (210 nm) に試料自動注入装置 SIL-6A を組み合わせた HPLC に, Shim-pak SCR-101H カラム (3.8×300 mm) を接続し, 過塩素酸で pH を 2.10 に調整した酸性水を 50°C, 1.0 ml/min で送液し, 得られたデータはクロマトパック C-R6A を用い, 1 点絶対検量線を用いる外部標準法で定量した。

無機イオン分析 電気伝導度検出器 CDD-6A とプレヒーターを装備したオープン CTO-6AS および送液ポンプ LP-6A からなる島津製作所製ノンサプレッサー型イオンクロマト HIC-6A に, 陽イオン分析用カラム (IC-C2, 4.6×125 cm) と陰イオン分析用カラム (IC-A3, 4.6×150 mm) を組み合わせて用いた。溶離液は陽イオ

ン用が 5 mm 酒石酸+1 mm 2,6-ピリジンジカルボン酸, 陰イオン用が 10 mm *p*-ヒドロキソ安息酸+4 mm Bis-Tris をそれぞれ, いずれも 40°C で, 1.2 ml/min 送液した。なお本条件では陰イオン分析の場合, リン酸と酢酸がほぼ同じ位置に溶出するため, 有機酸分析から求めた酢酸の量を差し引いて, 補正した。

β-緩衝能測定 水で 20 倍希釈した試料 10 ml を塩酸で pH 2.00 に調整後, 東亜電波製ベータタイトレーター BETA-1 により, 0.5 M 水酸化カリウム溶液で自動滴定しながら, β-緩衝能曲線を描かせ, pH が 12 になったところで滴定を終了した。対照としては純水を用い, 同様に測定した。有機酸などの純品は, それぞれ適当な濃度の水溶液 (約 10-20 mM) として測定を行った。

官能評価 前報²⁾と同様に, 醤油類の研究に従事している 30-40 代の男女各 2 名で風味側描法により評価⁹⁾を行った。

結果および考察

有機酸組成 今回は Table 2 に掲げた有機酸を定量したが, 添加回収試験により同定ができなかったリンゴ酸とマロン酸は対象としなかった。また, 本分析条件ではコハク酸の溶出位置にはグリコール酸も溶出するが, ここでは両者を区別できなかったため, すべてコハク酸として計算した。測定値のうち中国産, 韓国産醤油については試料ごとに個々のデータを示した。比較の尺度とする日本産醤油については, 10 検体供試した濃口醤油のうち千葉県に本社を持つ大手 2 社の製品 (J/a) と, それ以外の各地の小規模生産者による製品 8 種 (J/b) とでは有機酸の構成に相当の差異があったので, これらを 2 群に分け平均値のみを示した。濃口以外の醤油と魚醤油は, いずれも検体数が少ないので個別の分析値を Table

Table 1. Locations where samples were manufactured

No.	Country	City	No.	Country	City	No.	Country	City
<i>Soy sauce</i>								
C-1	China	Fujian	K-1	Korea	Pusan	J/a* ¹	Japan	(Koikuchi)* ²
C-2	China	Taiwan	K-2	Korea	Seoul	J/b* ¹	Japan	(Koikuchi)
C-3	China	Dairen	K-3	Korea	Masan	J-1	Japan	(Usukuchi)
C-4	China	Qingdao	K-4	Korea	Pusan	J-2	Japan	(Tamari)
C-5	China	Guangdong	K-5	Korea	Yeongcheon	J-3	Japan	(Saishikomi)
C-6	China	Harbin	K-6	Korea	Daejeon	J-4	Japan	(Shiro)
C-7	China	Guangdong	K-7	Korea	Incheon	HVP	Japan	—
C-8	China	Harbin	K-8	Korea	Yeongcheon			
C-9	China	Dalian						
<i>Fish sauce</i>								
CF-1	China	Xiamen				JF-1	Japan	Ishikawa
CF-2	China	Shantou				JF-2	Japan	Niigata
						JF-3	Japan	Ishikawa

*¹ J/a and J/b; average values for samples manufactured by 2 major companies and 8 minor companies, respectively.

*² Names in parentheses show types of Japanese soy sauce.

Table 2. Organic acid inorganic ion compositions of ordinary type soy sauce manufactured in China, Korea, and Japan (mg/100 g)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	J/a*	J/b*
<i>Organic acid</i>																			
Oxalic	47	0	20	29	0	0	0	0	0	0	0	11	1	0	1	0	0	0	0
Citric	544	275	548	588	131	119	167	229	357	308	321	94	248	131	264	200	209	308	761
Tartaric	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	89	0	0	0	0	22	0	33
Pyruvic	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27	67
Succinic	1026	1417	1117	1833	383	545	199	588	806	346	403	145	292	278	526	526	453	910	1115
Lactic	1967	899	723	898	1605	372	2423	791	601	319	432	1031	490	233	461	389	1158	1078	1049
Formic	110	237	45	409	145	0	78	0	0	489	338	0	389	348	198	158	0	121	156
Fumaric	0	2	1	4	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	5
Acetic	104	82	0	0	122	0	81	93	123	70	0	1320	109	0	206	0	0	0	69
Levulinic	198	0	0	0	0	0	0	0	0	329	230	172	234	214	208	271	0	0	0
Pyroglutamic	626	415	410	615	496	193	380	283	383	215	252	288	304	148	502	205	369	275	524
Total	4622	3387	2864	4376	2882	1229	3328	1984	2271	2077	1975	3150	2067	1352	2366	1749	2211	2719	3779
<i>Inorganic ion</i>																			
Na ⁺	8764	6974	7991	9473	9631	5972	8480	7114	9047	6018	7951	7196	9972	6710	7430	6180	7115	7973	7724
K ⁺	2039	398	176	188	269	1662	241	418	157	374	412	263	384	204	299	316	365	401	1128
Ca ²⁺	223	79	386	440	85	130	93	58	354	54	60	64	131	64	78	61	48	65	110
Mg ²⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0	0	0	8
Cl ⁻	10915	7316	8465	10169	10290	7460	9653	7319	9333	6829	8464	7082	11721	8020	7618	7095	6913	8392	8392
PO ₄ ³⁻	691	567	801	263	819	407	1393	397	555	689	1269	701	553	948	964	670	640	824	1133
Total (g/100 g)	22.6	15.3	17.8	20.5	21.1	15.6	19.9	15.3	19.4	14.0	18.2	15.3	22.8	15.9	16.4	14.3	15.1	17.7	18.5

* Abbreviations used: J/a and J/b; average values for samples manufactured by 2 major companies and 8 minor companies, respectively.

Table 3. Organic acid and inorganic ion compositions of various types of soy and fish sauces manufactured in Japan and China (mg/100 g)

	J-1	J-2	J-3	J-4	HVP	JF-1	JF-2	JF-3	CF-1	CF-2
<i>Organic acid</i>										
Oxalic	0	0	70	0	0	0	0	0	0	4
Citric	114	2034	3360	0	0	0	0	0	132	0
Tartaric	0	0	0	0	0	0	0	0	59	0
Pyruvic	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0
Succinic	1840	1849	2427	421	0	0	0	769	0	369
Lactic	808	1939	1348	466	0	949	1738	833	147	377
Formic	84	481	143	0	211	65	0	91	0	0
Fumaric	0	133	2	0	0	0	0	0	0	0
Acetic	0	0	0	0	0	86	127	0	438	0
Levulinic	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyroglutamic	297	571	919	218	207	438	444	300	257	437
Total	3143	7057	8269	1105	449	1538	2309	1993	1033	1187
<i>Inorganic ion</i>										
Na ⁺	8793	6997	10016	6978	9000	13590	11363	10769	12198	12953
K ⁺	283	1687	179	93	70	254	265	267	193	244
Ca ²⁺	47	143	433	15	44	63	60	82	55	59
Mg ²⁺	45	0	30	0	35	0	0	0	0	0
Cl ⁻	9359	8440	10165	8586	11129	12670	9997	14832	14183	16160
PO ₄ ³⁻	841	1240	758	1263	410	805	985	437	166	492
Total (g/100 g)	19.4	18.5	21.6	16.9	20.7	27.4	22.6	26.4	26.8	30.0

3 に示した。

有機酸から見た中国産醤油の特徴 全有機酸量は最も高いものでは 4622 mg (/100 g, 以下同様) にもなり, 低いものの 4 倍近くにも及んだが, 平均値で見ると J/a と J/b のほぼ中間の値を示していた。量的に多かったものは乳酸 (372-2423 mg), コハク酸 (199-1833 mg), ピログルタミン酸 (193-626 mg), クエン酸 (119-588 mg) の 4 種類で, 比較の対象とした J/a, J/b の場合と同じであった。これらが全有機酸中に占める割合を各国別の平均値で見ると, 中国産では 37, 29, 14 および 11% となり, これら 4 種で全有機酸の 91% を占めていたのに対し, 日本産 J/a では 40, 33, 10 および 11% (計 94%), J/b では 27, 13 および 20% (計 87%) であった。中国産醤油中の乳酸とコハク酸は J/a と J/b のほぼ中間程度の割合を示し, ピログルタミン酸は J/b, クエン酸は J/a とほぼ同じ割合であった。低含量の有機酸について詳細に検討すると, 中国産醤油では 1 検体だけからレブリン酸が検出されているが, この酸は醤油製造の主原料の一つとして用いられる脱脂大豆に含まれる糖類から分解されて生じることが多く, レブリン酸反応試験 (検出限界 50-100 ppm) では本醸造醤油からは検出されてはならない¹⁰⁾ ことになっている物質である。なお, 日本産本醸造 (特級) の J/a, J/b からは当然のことながら全く見いだされなかったが, 溜り醤油からは添加しているカラメル由来と思われるレブリン酸が検出された。また, 揮発性

酸のギ酸 (4%) と酢酸 (1-2%) の分布割合は中日両国の間ではほぼ同じであった。

有機酸から見た韓国産醤油の特徴 合計量で比較すると 3000 mg を越えていたのは 1 品目だけで, 2000 mg 前後のものが多かった。これは J/a より 21% 低く, 個性的な製品の多い J/b と比べると 45% 少ない値であった。組成比で上位 2 種の酸は, 中国および日本製品と同様に乳酸 (26%), コハク酸 (17%) であったが, この両者を合わせても 43% にしかならず, 代りに揮発性酸が多く, 中国産 (66%), J/a (73%) とは有機酸プロファイルが相当に異なる製品であることがわかった。ピログルタミン酸の割合は三か国のいずれもほぼ同じ (10-14%) であったが, 韓国産醤油ではレブリン酸 (11%) がこれに次いで多く, しかも供試した 8 品目のうち 1 検体を除くすべての検体に 172-329 mg (平均 237 mg) 分布していたのは, 極めて特徴的であった。これは容器に記載された表示によれば, 不検出の 1 検体を除く残りの 7 検体が配合比こそ異なるものの, アミノ酸混合醤油であることによるものであろう。また, 揮発性酸は必ずしも醤油の味に良い影響を及ぼさないと考えられる¹¹⁾ が, 韓国産ではギ酸と酢酸が合わせて 21% にも達し, 特に酢酸量の多い K-3 では, 僅かではあるが刺激的な匂いも認められた。この値は中国産 (6%), 日本産 (4-6%) 醤油と比べかなり高い値であったことも考えると, 今後改善されるべき課題の一つといえよう。

有機酸から見たその他の醤油の特徴 結果を Table 3 に示す。薄口では濃口と比べてコハク酸の割合が高く、逆に乳酸の割合が低かった。また、溜りと再仕込み醤油ではコハク酸のほかにクエン酸含量が非常に高いという特徴が見られた。当然のことであるが、発酵工程を含まない HAP は、有機酸含量が今回分析した全検体中で最も低く、500 mg に満たなかった。

有機酸から見た魚醤油の特徴 分析値は Table 3 に示した。魚醤油のうち伝統的な製品では中国産、石川県産とも乳酸とピログルタミン酸のほかに酢酸が多かった。本研究で供試した。これらの製品ではクエン酸は極めて低いものが多く、しょつつる¹²⁾の場合とはいくぶん異なる傾向を示した。同じイワシを原料とした魚醤油でも工業的製品 JF-2 では、乳酸含量が極めて高く、代わりにコハク酸が全く検出されないという特徴があった。このことから、全魚体を用いる自己消化法によるものと、特定の酵素(群)を固定化して用いる場合とでは、製品中に含まれる遊離アミノ酸ばかりでなく有機酸などの構成にもかなりの影響を与えるものと考えられた。

無機成分から見た三か国産醤油の特徴 分析結果は Table 2 に示した。まず全無機成分の合計量についてみると、中国産の平均は 18.7 g で J/b とほぼ同じ値を示したが、韓国産では 16.6 g で中国産より 11% 以上低く、J/a は両者のちょうど中間程度であった。次に各成分ごとに詳細に組成を検討すると、ナトリウムは中国産醤油が最も高く(平均 8.2 g, 以下同様)製品間のばらつきも大きかったが、韓国産(7.3 g)は 1 検体を除き安定した値を示していた。組成比で見ると中国・韓国・J/a のいずれも 44-45% で一定であったが、J/b ではカリウムの割合が他より高かったため、相対的にナトリウムの比率は低くなった。カリウム濃度はすべての醤油について 200-400 mg と 1600-2000 mg の 2 群に大別することができ、韓国産と J/a は供試したすべての検体が低含量グループに属していたが、中国産 9 検体のうちの 2 検体と、J/b に属する 8 検体のうち半数は高含量であるという特徴があった。これは諸味を仕込む時に使う塩の種類の違いよりは、K/Na 比が圧倒的に高い大豆¹³⁾の使用割合に依存しているものと考えられた。カルシウムは数十 mg 前後と 150-400 mg の範囲の 2 群に大別された。韓国産と J/a はほぼすべてが前者に属し、中国産と J/b は両者のタイプが約半数ずつであった。また、水道水中のカルシウム含量は日本の水質基準では 300 mg/l と定められているが、中国の場合は醤油製造に用いる原料水は飲用に適するものであれば含有無機成分に関して特に制限はない^{14,15)}。しかし、製品中に含まれてくるミネラル類の産地別の特徴は、用水よりも原料穀物中の成分組成の影響が大きい¹⁵⁾と思われる。塩素イオンは全無

機成分に占める割合が、いずれの製品でもほぼ 45-48% と一定で、その多寡は個々の製品ごとに見るとナトリウム含有量とほぼ比例関係にあった。塩素イオンはヒトが舌で味を認識するために不可欠である¹⁶⁾が、醤油のように高濃度で存在する場合の味覚生理学的作用については研究例がなく、今後の課題である。リン酸イオンはいずれの試料でもミネラル合計量のおよそ 4-6% であったが、個々の試料間におけるばらつきはかなり大きかった。中国産で大豆、小麦と共に穀を主原料の一つとして用いていた 3 検体は、他のすべての醤油よりリン酸含量が低かったことから、原料組成に由来する中国産醤油の特徴の一つといえよう。

無機成分から見たその他の醤油の特徴 今回比較のため分析した濃口以外の醤油の組成は Table 3 に示したが、これらはすべて 1 検体ずつであるので必ずしも代表的な値とは限らない。薄口は色沢の濃化を抑制する目的で濃口より食塩使用を 1 割程度高くする¹⁷⁾ので当然のことながら、ナトリウムおよび塩素の含有量が濃口よりも 13% ほど高かった。次に、溜り醤油は大豆を、白醤油は小麦をそれぞれ主原料としているため、カリウム含量は相対的に他の種類よりも前者では高く、後者では低いという特徴が見られた。

無機成分から見た魚醤油の特徴 魚醤油では腐敗細菌の活動を抑えながら常温で自己消化を進めるため、塩分濃度が一般の穀醬よりかなり高くなるように食塩を添加するが、今回の分析値でもナトリウム量は濃口醤油の平均値の 1.5 倍以上もあった。原料の全魚体中のカリウム濃度は不明であるが、体重の半分を占める可食部のデータ¹⁸⁾によると、小麦に含まれる濃度の約五分の一しかないことから、魚醤油中のカリウム値が 200 mg 前後であったのは当然といえよう。魚醤油 JF-2 は、海水中より単離したタンパク分解酵素活性が極めて高い好塩性細菌の酵素を用いて、工業的に生産した新タイプの魚醤油であるために伝統的魚醤油とは異なり、塩素イオン濃度が低くリン酸イオン濃度が高いという、独特のプロファイルを示したものと思われる。

β -緩衝能曲線から見た中国産醤油の特徴 9 検体供試した中国産醤油の β -緩衝能曲線を、形状から分類すると 4 つのグループに分けられた。緩衝能曲線より得られたピーク面積の大きさに従って並べたとき、第 3-8 位までの 6 検体 (C-2~C-6 と C-8) は pH 3.5-3.7 付近の緩やかなふくらみと、pH 9.7-9.8 の明瞭なピークの他に、pH 6.9-7.1 にも小さなピークを持っていた。これらの 6 試料に共通したパターンは Fig. 1-a に示したが、Fig. 1-c に示した日本産の J/a, J/b の平均のパターンとよく似ていた。1 位 (C-1), 2 位 (C-7), 9 位 (C-9) の緩衝能曲線は Fig. 1-a から分かるようにそれぞれ独特の形状を

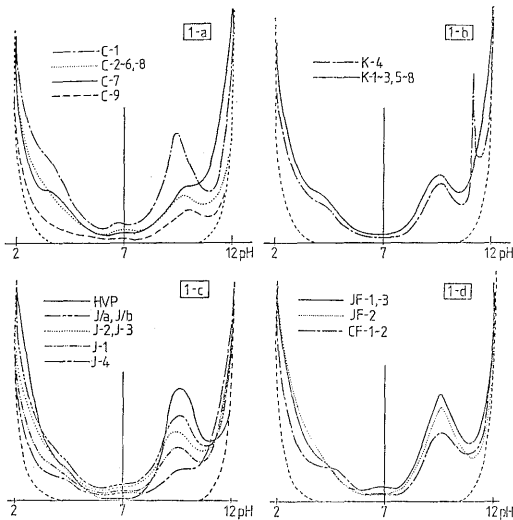


Fig. 1. β -Buffer capacity curves for soy and fish sauces. Line numbers correspond to the sample names given in Table 1.

The broken line at the bottom of each figure indicates the control curve (pure water). 1-a, Chinese soy sauce; 1-b, Korean soy sauce; 1-c, various types of Japanese soy sauce and hydrolyzed vegetable protein; 1-d, Japanese and Chinese fish sauce.

示していた。C-1 では緩衝能が酸性側の全範囲で万遍なく大きかった。純品の各種有機酸およびリン酸の緩衝曲線において極大値を与える pH を Table 4 に示したが、これと既報の amino 酸、ヌクレオチドに関するデータ⁹⁾を参考に観察すると C-1 は、乳酸やコハク酸などの有機酸含量が極めて高いという結果を支持していた。また、C-1 は中国産醤油の遊離 amino 酸合計量の平均値より 60% 以上も高かったが、amino 酸が与える塩基性側の大きなピークが pH 0.2-0.3 程度中性側へシフトしていた。これは pH 9.3-9.5 付近に緩衝能のピークを示す Arg, Thr, Ser⁹⁾ などの amino 酸が、他の試料と比べて最も多かったことによると思われる。また、pH 6.7 付近のピークがはっきりとしたふくらみを示しているという特徴があったが、これはリン酸の他、今回は測定を行っていないが核酸関連物質⁹⁾も影響しているのではないかと

思われた。C-7 は pH 3.5-4.0 にかけてのピークが中国産の中でははっきりしており、試料重量の 2.4% にも及ぶ乳酸の緩衝能の影響であると考えられた。この C-7 の pH 9.8 付近のピークは、その更に塩基性側で極小値を持たないという独特の形状を示していたが、これは pH 10 付近に極大を示す Ala, Asp, Pro などを多く含む amino 酸プロファイルによるためと考えられた。一方、C-9 は酸性側および中性付近ではごく小さな緩衝しか示さず、有機酸や Asp, Glu など側鎖にカルボキシル基を持つ酸性遊離 amino 酸が、低含量である⁹⁾ことを裏付けていた。また、塩基性領域でのピークの形は日本産濃口と似ているものの、極めて低い緩衝能しか示さず、遊離 amino 酸合計量が極めて低い結果であると理解できた。

β -緩衝能曲線から見た韓国産醤油の特徴 韓国産醤油の緩衝能曲線は Fig. 1-b に示したとおり互いに良く似ており、いずれも pH 4.0-4.2 付近に明瞭なふくらみを持っていた。これは構成遊離 amino 酸のうち占める Glu の割合が、相対的にかなり高い⁹⁾ことに由来しており、amino 酸混合醤油¹⁰⁾の一つの特徴と理解することができる。塩基性側ピークの形状は日本産濃口の中位のものとかなり類似していたが、ばらつきの幅が大きく、成分的には製品ごとの差が大きいことを示唆しているものと考えられた。なお、K-4 が pH 11.3 付近で示した鋭いピークは、出現した pH は異なるがフィッシュミール⁹⁾の場合にも報告されている。このピークは繰り返し測定しても再現性があったので、原因物質の追究を試みたが、残念ながら解明には至らなかった。この試料は穀醬の中では、ナトリウムと塩素イオンの量が最も高かった製品で、配合割合が 80% を占める HVP の製造工程に何らかの問題があったのではないかと推定され、今後更に検討を加えたいと考えている。

β -緩衝能曲線から見た各種日本産醤油の特徴 濃口、薄口、溜り、再仕込み、白醤油と HVP の β -緩衝能曲線を一括して Fig. 1-c に示した。今回の測定結果は、溜り醤油 J-2 と再仕込み醤油 J-3 の両曲線がほぼ同じであったことを別にして、その他の種類については全国醤油品評会で上位に入賞した各種の醤油の β -緩衝能曲線を調べた田中・辻の報告⁹⁾をほぼ支持していた。また HVP では相対的に構成比が高い Glu の影響で、酸性領域の

Table 4. The pH of the peak shown in β -buffer capacity curve for several organic acids

Compound	pH of the peak	Compound	pH of the peak	Compound	pH of the peak
Pyruvic	(2.5)*	Lactic	4.0	Levulinic	4.6
Pyroglutamic	3.0	Fumaric	4.0	Acetic	4.7
Formic	3.6	Oxalic	4.2	Succinic	5.0
Tartaric	4.0	Citric	4.5	Phosphoric	6.8

* Pyruvic acid did not show clear peak when measured from pH 2 to 12.

ふくらみがやや中性側にシフトしていること、pH 9.6付近のピークより更に塩基性側での極小値が、一般の穀醤より0.2-0.5程度高めにシフトしているという特徴が明らかになった。このうち、特に前者は酸分解アミノ酸液を配合した混合醤油の識別に役立つのではないかと考えられた。

β-緩衝能曲線から見た魚醤油の特徴 中日両国産の伝統的製品のβ-緩衝能曲線のうち典型的なパターンを一つづつと、工業的な方法で製造されたものの計3検体についてFig. 1-dに示した。このうちpH 6.8付近の、小さいが割合にはっきりしたピークは中国産醤油にも見られたが、魚醤油の場合は原料との関連から、本報では測定していないイノシン酸⁹⁾などによるものと考えられた。しかし、β-緩衝能曲線からだけでは、穀物を主原料とする醤油と魚醤油を識別するのは困難であると思われた。

β-緩衝能の大きさとフレーバーの関係 中国産醤油ではβ-緩衝能の大きいものほど酸味が強いというパネルの意見が多かったが、これは当然のことながら有機酸の含量とも比例関係にあった。韓国産醤油はどの検体も緩衝能の大きさがほぼ同程度でパターンもほぼ共通していたため、味や匂いとの間に一定の傾向は認められないとするパネルが多かった。日本産醤油では、緩衝能の強さと甘味の間には比例関係があるという意見が強かったが、酸味との間では必ずしもはっきりした傾向は見られなかった。魚醤油のうちイカイシるは全検体中で最も塩分が高かったにも拘らず、魚醤油の中では甘味が一番強く、塩味はむしろ他の検体より弱く感じられた。この製品のβ-緩衝能は37検体の中でも2-3番目に大きかったことから、多量に分布する遊離アミノ酸や有機酸、リン酸などの緩衝能によって、味のまろやかさが醸し出されているのではないかと考えられた。

謝 辞

本研究の遂行に当たりお力添えを賜りました中国ハルビン市黒龍江商学院外事処・馬宝仁処長、同大学・王兆宏助教授、楊明鐸助教授、石長波講師に心から御礼申し上げます。試料の醤油ならびに現地での使用状況等に関

する資料の入手にあたりご尽力下さいました大韓民国釜山市高麗冷蔵株式会社・金 学均代表取締役、株式会社東京銀行中国大連支店・小川俊一郎支店長に深謝申し上げます。また、醤油製造技術の流れについて貴重な知見を賜りました日本醤油研究所広瀬義成専務理事、本むらさき株式会社に富隆雄代表取締役、中国醤油醸造協同組合壇上陸夫専務理事、ならびに醤油の製造に関して最新の資料をご提供下さいましたキッコーマン株式会社、佐佐長醸造合資会社、ヤマサ醤油株式会社の各位に対して厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 大村太良: 食文化の複眼的, 総合的考察「味噌・醤油・酒の来た道」, 小学館, 東京, 1987, pp. 34-53.
- 2) 任 惠峰, 林 哲仁, 遠藤英明, 渡辺悦生: 遊離アミノ酸組成から見た中国・韓国産醤油および魚醤油の特徴. 日本誌, 59, 1929-1935.
- 3) 包 啓安: 中国現代醤油醸造技術について(その二), 醬研誌, 14, 1-5 (1988).
- 4) 広瀬義成: しょうゆのJAS, この10年, 醸協誌, 81, 454-456 (1986).
- 5) 田中秀夫, 辻 啓一: しょうゆの官能評価と緩衝能曲線, 醸協誌, 78, 23-26 (1983).
- 6) 任 惠峰, 林 哲仁, 遠藤英明, 渡辺悦生: エキスの品質指標としての緩衝能とアミノ酸の役割, 日本誌, 59, 177-182 (1993).
- 7) 大熊恵美子, 阿部宏喜: かつお節および各種だし材料の緩衝能と寄与化合物, 食工誌, 39, 239-244 (1992).
- 8) 渡辺悦生, 最上和江, 林 哲仁, 外山健三: マイワシフィッシュミールの品質評価にその水抽出液の緩衝能を用いる試み, 日本誌, 57, 951-955 (1991).
- 9) 古川秀子: パネルの訓練と商品開発, 醸協誌, 79, 419-422 (1983).
- 10) 平野正章: しょうゆの知識「しょうゆの本」, 柴田書店, 東京, 1974, pp. 65-123.
- 11) 横塚 保: しょうゆの科学「しょうゆの本」, 柴田書店, 東京, 1974, pp. 167-191.
- 12) 池見元宏, 小笠原泰: しょうゆの味, 醸協誌, 75, 898-902 (1980).
- 13) 科学技術庁資源調査会: 調味料及び香辛料類「四訂日本食品標準成分表」, 大蔵省印刷局, 東京, 1982, pp. 36 & 280-281.
- 14) 上海市粮油工業公司技校, 上海市 醸造科学研究所: 「発酵調味品生産技術(下冊): 発酵調味品検験」, 輕工業出版社, 北京, 1984, pp. 140-145.
- 15) 広瀬義成: しょうゆ(その1), 醸協誌, 79, 101-105, (1984).
- 16) T. Ugawa, S. Konosu, and K. Kurihara: Enhancing effects of NaCl and Na phosphate on human gustatory responses to amino acids., *Chemical Senses*, 17, 811-815 (1992).
- 17) ヤマサ醤油: しょうゆ(基本編), 「しょうゆの本」, ヤマサ醤油(株), 銚子, 1990, pp. 7-36.
- 18) 科学技術庁資源調査会: 魚介類「四訂日本食品標準成分表」, 大蔵省印刷局, 東京, 1982, pp. 108-109.