

# 県産醤油の香気成分の調査

醸造・食品科

主任研究員           ○菊地伸広  
副主任研究員       松本大志  
研究員                齋藤啓太  
会計年度職員        渋川幸恵

協力機関

福島県味噌醤油工業協同組合  
福島県醤油醸造協同組合 及び 組合員企業

# 発酵王国ふくしま

## ご存じですか？日本酒だけじゃないんです。

- ・全国新酒鑑評会金賞数日本一9連覇はいわずもがな
- ・全国味噌鑑評会2023 3社3点入賞（312点中、福島県16点出品）
- ・**全国醤油品評会2023 福島県7社10点入賞（321点出品、上位50点が入賞）**  
最高賞である農林水産大臣賞1点、農林水産省大臣官房長賞1点  
2022年は農林水産大臣賞2点含む4点入賞

### 発酵食品関連の研究・技術支援

- ・オリジナル清酒製造技術の開発
- ・輸入大豆の特性と味噌への加工適正評価
- ・県産醸造製品の品質向上に向けた高品質製造技術の開発

等

### 福島県醤油醸造協同組合の取組

- ・高品質な生揚の製造
- ・**出品醤油の評価会**

醤油の特に香りに関する知見が少ない

官能評価と情報交換が中心



### 研究目標

県産醤油品質向上のための基礎的知見の獲得

- ・**香気成分を中心とした品質の調査**
- ・**県内醤油製造場の製造状況調査**

### 波及効果

- ・福島県産醤油の品質を数値化・可視化
- ・分析型官能評価の普及

# 企業訪問・サンプリング

## ○各社の製造状況を調査 13社訪問(県醤油醸造協同組合員58社)

県味噌醤油組合、県醬協に協力を頂き、訪問企業リストを作成  
サンプリングに承諾を得られた企業へ訪問

## ○サンプリング

- ・対象は濃口（再仕込み2点含む）
- ・JAS認証（特級・上級等の規格）の有無、原料の種類（脱脂加工大豆・丸大豆）、製造方法（本醸造・混合）は区別しない

	製造方法	浜通り	中通り	会津	計	
生揚	本醸造	0	5	2	7	→生揚7点、市販製品26点 丸大豆使用11点、脱脂加工大豆使用22点 JAS特級8点、上級6点 木桶仕込み 4社
製品	本醸造	1	5	10	16	
	混合	0	5	5	10	

会津地方6社、中通り6社（県北2社、県中2社、県南2社）、浜通り1社  
自社で生揚製造5社

# 一般分析

○食塩分、無塩可溶性固形分、アルコール分

	食塩分 [w/v%]		無塩可溶性固形分 [w/v%]		アルコール分[w/v%]	
	生揚	製品	生揚	製品	生揚	製品
平均	18.4	16.4	19.3	18.3	1.2	1.9
標準偏差	1.79	1.24	0.85	2.70	0.92	1.14
最大値	22.6	20.4	20.9	24.3	2.4	4.2
最小値	17.0	13.5	18.4	13.8		

濃口醤油の食塩分は15～17%が一般的

無塩可溶性固形分は食塩以外に醤油に溶け込んでいる物質の総量を示す

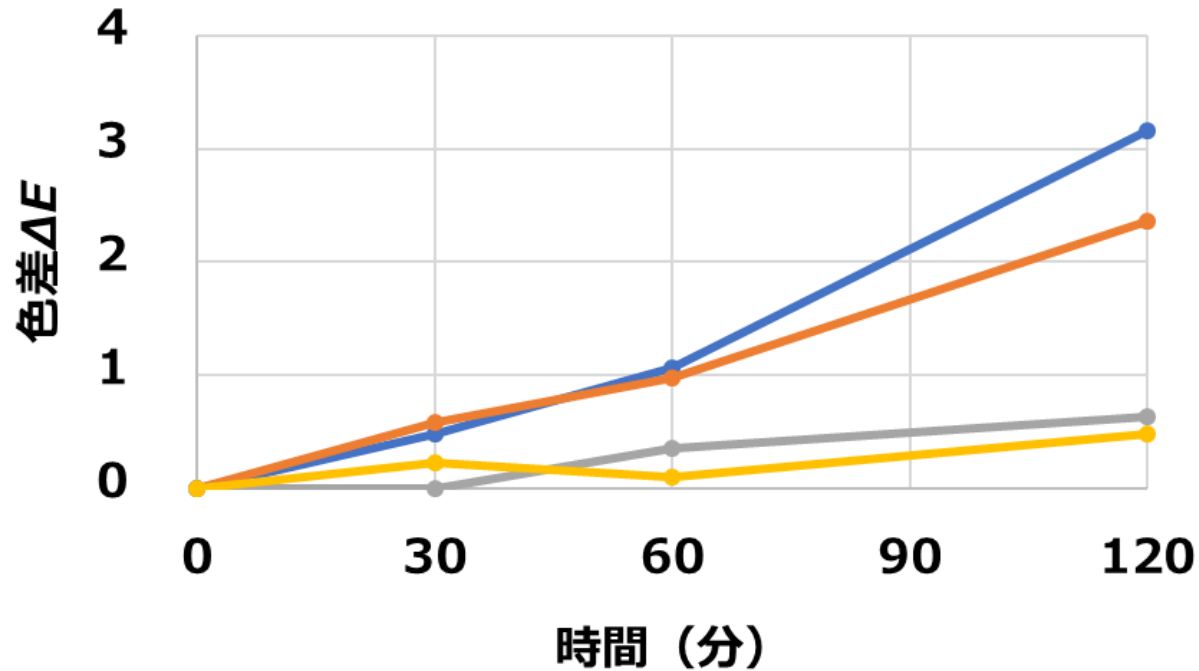
生揚のアルコール分はばらつきが大きい

→酵母添加の有無や蔵付き酵母の性質に大きく影響を受けている

**製造場により香気成分は大きく異なり、県産醤油に個性を与えている可能性**

# 色調の経時変化

○製品4点の色調変化を測定



● A社本醸造 ● A社混合 ● B社本醸造 ● B社混合

ビーカーに分注し、遮光や密栓をせずに、  
室温 $20 \pm 0.5$  [°C] の環境に放置

混合は色調変化が少なかった  
→混合は生揚にアミノ酸液を混合  
しているので生揚の褐変の影響を  
受けにくい

60分以降に変化が大きくなる  
→評価会では、きき味中の短時間での  
色調の変化にも注目している  
**劣化しにくい製造技術が必要**

参考

製品26点を冷蔵庫で55日間  
保存した際の色差

$\Delta E$   $8.8 \pm 2.9$

# 香気成分 (HEMF、HDMF)

○カラメル様の甘く香ばしい香り

HEMF (4-Hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3(2H)-furanone)

HDMF (4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone)

	HEMF[ppm]		HDMF[ppm]	
	生揚	製品	生揚	製品
平均	18.8	11.8	1.5	2.7
標準偏差	6.2	6.1	0.4	2.9
最大値	30.5	28.2	2.0	14.8

※製品には、生揚にアミノ酸液を混合した混合醤油も含まれる

HEMF

火入れによる損失は少ない

HDMF

火入れにより増加、  
最大値の製品は焦げ臭強い  
火入れ条件が強く、その他の  
焦げ臭に影響する成分も増加  
(醤油せんべいみたいな  
香ばしさでした)

# 香気成分(におい嗅ぎ)

○におい嗅ぎ-GC/MSで生揚の香気成分推定(甘い香り、果実のような香り)

成分名	におい嗅ぎコメント	成分名	におい嗅ぎコメント
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	さわやか、甘い、青りんご	Benzeneacetaldehyde	花
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	フルーティ、エステル、グリーン	Acetophenone	ピーナツ味噌
Hexanal		Methionol	肉、硫黄
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	さわやか、かんきつ、花	Benzeneacetic acid, ethyl ester	花的
1-Butanol, 3-methyl-	酢イソとかイソアミルアルコール	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	草、花
3-Octanone	きのこ	guaiacol	病院
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	穀物、ごはん	Phenylethyl Alcohol	花、甘いバラ
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	穀物、ポップコーン	2-Methyl-3-methoxy-4H-pyran-4-one	カラメル?
Dimethyl trisulfide(DMTS)	つけもの	Maltol	甘い焦げ
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	フルーティ、香ばしい	2-acetylpyrrole	ナッツ、焦げた
Octanoic acid, ethyl ester	桃? → 穀物臭に変化	4-ethylguaiacol(4EG)	フェノール
1-Octen-3-ol	甘酒っぽい、甘焦げ、麴	2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-	桃
Methional	甘焦げ	4-ethylphenol(4EP)	旨み、薬品
3-Furaldehyde	プラ、こげ	2-Methoxy-4-vinylphenol(4VG)	燻製、正露丸
Benzaldehyde	草		

製造場によって強度は異なり、特徴のある香気成分も検出 → 個性

# 香気成分(におい嗅ぎ)

○におい嗅ぎ-GC/MSで生揚の香気成分推定(醤油を連想するような香り)

成分名	におい嗅ぎコメント	成分名	におい嗅ぎコメント
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	さわやか、甘い、青りんご	Benzeneacetaldehyde	花
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	フルーティ、エステル、グリーン	Acetophenone	ピーナツ味噌
Hexanal		Methionol	肉、硫黄
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	さわやか、かんきつ、花	Benzeneacetic acid, ethyl ester	花的
1-Butanol, 3-methyl-	酢イソとかイソアミルアルコール	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	草、花
3-Octanone	きのこ	guaiacol	病院
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	穀物、ごはん	Phenylethyl Alcohol	花、甘いバラ
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	穀物、ポップコーン	2-Methyl-3-methoxy-4H-pyran-4-one	カラメル?
Dimethyl trisulfide(DMTS)	つけもの	Maltol	甘い焦げ
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	フルーティ、香ばしい	2-acetylpyrrole	ナッツ、焦げた
Octanoic acid, ethyl ester	桃?→穀物臭に変化	4-ethylguaiacol(4EG)	フェノール
1-Octen-3-ol	甘酒っぽい、甘焦げ、麴	2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-	桃
Methional	甘焦げ	4-ethylphenol(4EP)	旨み、薬品
3-Furaldehyde	プラ、こげ	2-Methoxy-4-vinylphenol(4VG)	燻製、正露丸
Benzaldehyde	草		



# 香気成分(におい嗅ぎ)

○におい嗅ぎ-GC/MSで生揚の香気成分推定(気になる香り)

成分名	におい嗅ぎコメント	成分名	におい嗅ぎコメント
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	さわやか、甘い、青りんご	Benzeneacetaldehyde	花
Butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	フルーティ、エステル、グリーン	Acetophenone	ピーナツ味噌
Hexanal		Methionol	肉、硫黄
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	さわやか、かんきつ、花	Benzeneacetic acid, ethyl ester	花的
1-Butanol, 3-methyl-	酢イソとかイソアミルアルコール	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	草、花
3-Octanone	きのこ	guaiacol	病院
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	穀物、ごはん	Phenylethyl Alcohol	花、甘いバラ
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	穀物、ポップコーン	2-Methyl-3-methoxy-4H-pyran-4-one	キャラメル?
Dimethyl trisulfide(DMTS)	つけもの	Maltol	甘い焦げ
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	フルーティ、香ばしい	2-acetylpyrrole	ナツツ、焦げた
Octanoic acid, ethyl ester	桃? → 穀物臭に変化	4-ethylguaiacol(4EG)	フェノール
1-Octen-3-ol	甘酒っぽい、甘焦げ、麴	2(3H)-Furanone, dihydro-5-pentyl-	桃
Methional	甘焦げ	4-ethylphenol(4EP)	旨み、薬品
3-Furaldehyde	プラ、こげ	2-Methoxy-4-vinylphenol(4VG)	燻製、正露丸
Benzaldehyde	草		

**DMTS** 清酒の老香の主成分 醤油ではどんな影響があるのか?

# 火入れによる影響

○生揚を試験管で85[°C] 30分火入れし急冷

成分名	におい嗅ぎコメント	火入れによる増減[%]						
		a	b	c	d	e	f	g
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	穀物、ごはん			225		134		85
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	穀物、ポップコーン	110		225	22	146	126	68
Dimethyl trisulfide(DMTS)	つけもの	222		255	319	263	176	52
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	フルーティ、香ばしい	115	132	184	174	155	227	244
<b>Methional</b>	<b>甘焦げ</b>	<b>97</b>	<b>476</b>	<b>414</b>	<b>127</b>	<b>475</b>	<b>163</b>	<b>430</b>
<b>3-Furaldehyde</b>	<b>プラ、こげ</b>	<b>14779</b>	<b>2549</b>	<b>3798</b>	<b>2219</b>	<b>507</b>	<b>171</b>	<b>1035</b>
guaiacol	病院	86	171	201	186	209	119	245
Phenylethyl Alcohol	花、甘いバラ	86	117	197	60		137	98
<b>Maltol</b>	<b>甘い焦げ</b>	<b>71</b>	<b>970</b>	<b>307</b>	<b>105</b>	<b>169</b>		
<b>2-acetylpyrrole</b>	<b>ナッツ、焦げた</b>	<b>412</b>	<b>326</b>	<b>378</b>	<b>703</b>	<b>866</b>	<b>317</b>	<b>330</b>
4-ethylguaiacol(4EG)	フェノール	95	121	109				
4-ethylphenol(4EP)	旨み、薬品		160		67	118	99	149

火入れにより焦げたような香りが増える  
→食欲をそそられるような香り 火香

# 火入れによる影響

○生揚を試験管で85[°C] 30分火入れし急冷

成分名	におい嗅ぎコメント	火入れによる増減[%]						
		a	b	c	d	e	f	g
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	穀物、ごはん			225		134		85
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	穀物、ポップコーン	110		225	22	146	126	68
Dimethyl trisulfide(DMTS)	つけもの	222		255	319	263	176	52
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	フルーティ、香ばしい	115	132	184	174	155	227	244
Methional	甘焦げ	97	476	414	127	475	163	430
3-Furaldehyde	プラ、こげ	14779	2549	3798	2219	507	171	1035
guaiacol	病院	86	171	201	186	209	119	245
Phenylethyl Alcohol	花、甘いバラ	86	117	197	60		137	98
Maltol	甘い焦げ	71	970	307	105	169		
2-acetylpyrrole	ナッツ、焦げた	412	326	378	703	866	317	330
4-ethylguaiacol(4EG)	フェノール	95	121	109				
4-ethylphenol(4EP)	旨み、薬品		160		67	118	99	149

官能評価への影響があると報告のある成分をいかにコントロールするか

# 香気成分(予備試験)

○ヘッドスペース法で生揚の香気成分測定

	火入れによる 変化* [%]の平均	標準偏差
アセトアルデヒド	63.8	16.4
酢酸エチル	84.4	18.2
ノルマルプロピルアルコール	99.6	2.6
イソブチルアルコール	99.5	2.0
イソアミルアルコール	98.7	2.8

生揚を85℃で30分火入れし、急冷  
火入れ前後の香気成分を比較

沸点

アセトアルデヒド	20℃
酢酸エチル	77℃
イソアミルアルコール	131℃

\* 火入れ後の濃度/火入れ前の濃度×100

火入れの程度を簡易的に判別する手法にならないか？と考え、試行  
製造者によって設備や環境は全く異なる  
情報共有のツールにならないか？  
ご意見ください。

# まとめ

- 県産醤油品質向上のための基礎的知見の獲得  
分析型官能評価(きき味 (主観的評価) + 分析値(客観的評価))を普及することを目的に、品質を調査した
- 色差計を用いた色調の経時的変化を確認  
→評価会で活用することで数値化して情報を共有できる
- 火入れによる成分の増減  
→火入れにより2-acetylpyrroleが増加  
火入れ条件を検証する手段として有効だが、GC/MSを必要とするので日常的に取り入れるにはハードルが高い
- 火入れに関して情報共有できる簡易的な指標がないか？  
→成分の沸点の違いときき味を組み合わせ考えてみたい

# 今後の予定

○調査で得られた個々のデータは供試試料製造者に提供し、製品の差別化や品質改善などの技術支援に活用する予定

→数値の多寡で品質の良し悪しと判断されてしまわないように今回の発表や研究報告書には定量値を極力載せていません

○色調は保有機器を用いて簡便に測定できるので評価会などで紹介していきたい