

## 各種味噌の香気成分組成の比較

菅原悦子\*・米倉裕一\*\*

## Comparison of Aroma Components in Five Types of Miso

Etsuko SUGAWARA\* and Yuichi YONEKURA\*\*

\* Faculty of Education, Iwate University, 3-18-33, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-0066

\*\* Iwate Industrial Research Insititute, 35-2, Yamori, 3, Iiokashinden, Morioka-shi, Iwate 020-0852

The compositions of aroma components were compared in three types of rice miso, red salty rice miso (sekishoku-karakuchikei komemiso), thin-colored salty rice miso (tanshoku-karakuchikei komemiso), and weak-salty rice miso (komeamamiso) which were produced from soybeans and rice, barley miso (mugimiso) produced from soybeans and barley, and soy miso (mamemiso) produced from soybeans only. In addition, the influences of difference in the materials and the manufacturing process of miso on the formation of aroma in 5 types of miso were discussed. Eight samples in each type of miso were collected from products highly evaluated at the 34th National Miso Competition, and their aroma concentrates were prepared. Aroma components concentrated on a porous polymer were eluted with ether, and analyzed by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The similarities among GC patterns obtained from 5 types of miso were evaluated using the concentrations of their 107 compounds detected. The results showed that the GC patterns of red salty rice miso were almost similar to those of thin-colored salty rice miso and barley miso, but not to those of both weak-salty rice miso and soy miso. 4-Hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2 H)-furanone (HEMF), a character impact compound of red salty rice miso and shoyu, was identified in thin-colored salty rice miso and barley miso which are usually aged after fermentation process. However, no HEMF was detected in weak-salty rice miso and soy miso. 4-Ethylguaiaicol, which was one of the characteristic aroma components in shoyu, was found in barley miso and soy miso as an important aroma component, but was not detected in miso produced from rice and soybeans.

(Received Jun. 20, 1997 ; Accepted Jan. 12, 1998)

味噌にとって香りは醤油同様、その品質を左右する重要な因子であるにも拘わらず、醤油に比較して解明がなかなか進まなかった。そこで、各種の香気濃縮物調製方法を比較し、味噌の香気研究には香気の再現性がよく、味噌の香気にとって重要と考えられる成分が検出できるカラム濃縮法が最も優れていることを報告した<sup>1)</sup>。次に、この方法を用い、最も一般的な赤色辛口系米味噌の香気成分を分析し、統計的な解析方法も利用して、官能評価と香気成分の関係について考察した<sup>2)3)</sup>。さらに蒸煮大豆が発酵熟成を経て味噌になる過程で、特有の香気成分が形成されることを明らかにした。これら一連の研究か

ら、赤色辛口系米味噌の重要な香気成分として HEMF (4-hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2 H)-furanone) を特定し、この香気成分の形成に関わる酵母の役割についても報告した<sup>4)~6)</sup>。

一方、味噌は原料として用いる麴の種類によって、米味噌、麦味噌および豆味噌に分類される。さらに米味噌は味によって、甘・甘口・辛、色の濃淡によって白・淡色・赤色に区別される。これらの味噌はそれぞれ特徴的な香気を持っているが、その香気特性を明確にする成分は判明していない。そこで、本研究では、各種味噌の複数の試料から香気濃縮物を調製し、それを分析して各香

\* 岩手大学教育学部 (〒020-0066 岩手県盛岡市上田 3-18-33)

\*\* 岩手県工業技術センター (〒020-0852 岩手県飯岡新田 3 地割矢盛 35-2)

気成分の濃度を算出した。次に求めた濃度を変数として、統計的に処理し、各種味噌の香気特性に影響を与える重要な香気成分の特定を試みた。さらに、これらの結果から、共通で用いられる大豆の加熱処理条件や麴の原料、仕込後の温度管理や熟成期間等の製造工程が各種味噌の香気形成へ及ぼす影響について明らかにした。また、味噌と醤油は原料や製造工程が類似しており、前報<sup>1)~5)</sup>までに多数の共通する香気成分が同定された。そこで、醤油の特徴的な香気成分として報告されているHEMF, methionol, 4-ethylguaiacolの各種味噌における濃度を特定し、これらの成分と各種味噌香気の関係についても検討した。

## 実験方法

### 1. 試料

実験試料には第34回全国味噌鑑評会(1992年, 11月)に出品された味噌を使用した。出品された味噌は色, 香り, 味, 組成, 総合評価について全国味噌鑑評会で従来から行われている格付け法<sup>7)</sup>で審査されている。そこで、この方法で品質上位にランクされた赤色辛口系米味噌・淡色辛口系米味噌・米甘味噌・麦味噌・豆味噌の5種類から、8点ずつ選択した。従って試料数は合計40点である。

### 2. 香気濃縮物の調製及び香気成分の分離・同定

香気濃縮物は前報<sup>4)~6)</sup>と同様にポーラスポリマーを用いたカラム濃縮法で調製した。同種の味噌について3回同様の実験を繰り返して行った。

得られた香気濃縮物はガスクロマトグラフ(GC), およびGCに直結したマススペクトロメーター(GC-MS)を用いて分析した。分析条件は前報<sup>2)~6)</sup>と同様である。各香気成分の濃度は内部標準物質(*n*-decylalcohol)とのピーク面積の比を基に、味噌の重量に対するppmで計算した。

### 3. カラム濃縮法による醤油特有香気成分の回収率

醤油の香気成分として重要性が指摘されているHEMF, methionol, 4-ethylguaiacol<sup>8)</sup>の3成分について、30ppmのモデル水溶液を調製し、以下味噌の香気濃縮物調製方法と同様に処理し分析して、カラム濃縮法によるこれら成分の回収率を算出した。

### 4. 統計的手法

5種類の味噌, それぞれ8試料の香気濃縮物をGC分析したところ, あわせて107ピークが検出された。そこで、これら107成分の平均濃度を数値群とし、各種味噌間のガスクロマトグラムのパターン類似率を求めた<sup>9)</sup>。

また、2種類ずつ味噌を組み合わせ、それぞれの味噌の香気成分濃度についてt検定を行い、有意差のある香気成分を検索した。

## 実験結果および考察

### 1. 各種味噌香気成分のGCパターン類似率

試料とした赤色辛口系米味噌と淡色辛口系米味噌, 麦味噌の香気質的特徴はかなり類似していた。また、香気の強度は赤色辛口系米味噌と麦味噌は同程度で、淡色辛口系は幾分弱く、米甘味噌は最も弱かった。さらに豆味噌は上記3種とはかなり異質な香気を感じられた。そこで、各種味噌香気の全体的な特徴を把握するために、各香気成分の種類とその濃度からパターン類似率を求め、Table 1に示した。

最も高いパターン類似率は赤色辛口系米味噌と麦味噌間の0.969であった。ついで淡色辛口系米味噌と麦味噌が0.907, 赤色辛口系米味噌と淡色辛口系米味噌が0.875となり、赤色辛口系米味噌, 淡色辛口系米味噌, 麦味噌の3種は全体的な香気組成が類似していることが判明した。しかし、これら3種類の味噌と豆味噌との類似率は0.272~0.165, 米甘味噌との類似率は0.064~0.035と極めて低く、香気組成がかなり異なることが示唆された。

### 2. 米味噌における製造条件と香気成分の関係

米味噌は原料として蒸煮大豆と米麴を用いる。しかし、大豆に対する米麴や食塩の割合、さらには仕込後の温度管理や発酵期間によって多種類の米味噌が製造される。ところで、味噌の熟成パターンは分解型, 発酵型およびそれらの中間型の大きく3つに分かれている。赤色辛口系米味噌では麴かびの酵素による加水分解と酵母による発酵の両方によって熟成が進められており、発酵型熟成である。米甘味噌は麴の量を多くし、酵素の分解作用を主にして発酵は行わない分解型熟成である。淡色辛口系は仕込の温度が幾分高く、仕込後の酵母の活動は発酵型に比較して、微弱なので分解型と発酵型の中間になる。また、味噌の着色をさけるために大豆の加熱条件は赤色系より軽い。

初めに赤色辛口系米味噌と淡色辛口系米味噌の香気成分の濃度についてt検定を行うことによって、大豆の加熱条件と発酵条件の香気成分への影響を考察した。Table 2に0.1%レベルで有意差のある成分の平均濃度を示した。赤色系と淡色系で有意差が認められた成分はmethionolのみで、GCパターン類似率の結果もあわせると、両者の香気組成は極めて類似していることが判明した。methionolは閾値も1ppbといわれ、やや香ばし

Table 1 The similarities in gas chromatographic patterns of aroma components among five different types of miso

$S_{(A,B)}$	KOME 1	KOME 2	AMA	MUGI
KOME 2	0.875			
AMA	0.064	0.035		
MUGI	0.969	0.907	0.060	
MAME	0.165	0.219	0.015	0.272

KOME 1, red salty rice miso (sekishoku-karakuchikei komemiso).

KOME 2, thin-colored salty rice miso (tanshoku-karakuchikei komemiso).

AMA, weak-salty rice miso (komeamamiso).

MUGI, barley miso (mugimiso).

MAME, soy miso (mamemiso).

$S_{(A,B)}$ , the similarity between gas chromatogram A and gas chromatogram B.

$$S_{(A,B)} = \frac{\sum_{i=1}^{107} a_i b_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{107} a_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{107} b_i^2}}$$

$a_i$ , concentration of peak  $i$  on GC A.

$b_i$ , concentration of peak  $i$  on GC B.

く濃度によっては醤油様の香気を有し、酵母のメチオン代謝により生成すると報告され、多くの醸造食品中に検出されている<sup>9)</sup>。

methionol は赤色辛口系味噌のように低温で長期発酵させる味噌で多く形成され、赤色辛口系と淡色辛口系米味噌を区別する重要な香気成分であることが判明した。また、仕込前的大豆の加熱条件は味噌の色には大きな影響を及ぼすが香気形成には影響が少ないと推察された。

米甘味噌と赤色辛口系味噌の香気成分の濃度について同様に  $t$  検定を行い、有意差のある香気成分を検索して麴の割合や発酵の有無の香気形成への影響を考察した (Table 2)。赤色系と甘味噌とでは 12 種の成分で有意差が認められた。これら成分のうち 8 種は赤色系でのみ検出され、他の 4 種の濃度も赤色系が甘味噌より高かった。また、これら有意差の認められた成分はほとんどが酵母による発酵過程で形成される成分であった<sup>10)</sup>。特に、私達の一連の研究において赤色辛口系米味噌の香気成分として極めて重要であることが判明している HEMF<sup>4)</sup> は甘味噌では検出されなかった。HEMF は味噌中の重要な酵母である、*Zygosaccharomyces rouxii* によって生成されることは既に報告しており<sup>6)</sup>、米甘味噌は分解型熟成で発酵は行われなため酵母 *Z. rouxii* の増殖はほとんど無く、HEMF は生成されなかったと考

えられた。

甘味噌では他の 2 種の米味噌より検出された香気成分数が明らかに少なく、その濃度も低かった。甘味噌では酵母による発酵工程がないことから、この過程で形成される香気成分が検出されず、香気が弱くなり、全体として異なった香気を持つ味噌となることが判明した。以上より、米麴を用いて製造される味噌では、特に発酵過程の有無が味噌香気の特徴を大きく左右することが示唆された。

### 3. 原料麴と香気組成の関係

原料とした麴の種類による香気組成の差異を明らかにするために、代表的な米味噌である赤色辛口系と麦味噌、豆味噌の 3 種類を比較した。赤色辛口系米味噌と麦味噌、赤色辛口系米味噌と豆味噌、麦味噌と豆味噌を組み合わせ、それぞれで濃度に有意差のある香気成分を  $t$  検定を行うことによって検索した。Table 2 には 0.1% の危険率で有意差が認められた成分の平均濃度を示した。

赤色辛口系米味噌と麦味噌で有意差の認められた成分はフェノール化合物 2 種 (4-ethylphenol, 2-methoxy-4-vinylphenol) とピラジン化合物 2 種 (2,5-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine), HMF (4-hydroxy-5-methyl-3 (2H)-furanone) の 5 種であった。有意差が認められた 5 種類の香気成分の濃度はすべて麦味噌で有

Table 2 Statistically significant compounds which characterize the aroma in five different types of miso

Compounds	Concentration <sup>1)</sup>					K1:	K1:	K1:	K1:	MG:
	K1	K2	AM	MG	MM	K2	AM	MG	MM	MM
Aliphatic alcohols										
2-methyl-1-propanol	0.784	0.417	0.015	0.518	0.033		**		**	
3-methyl-1-butanol	6.452	4.631	0.088	3.609	0.086		**		**	
<i>meso</i> -2,3-butanediol	0.407	0.268	—	0.392	0.231		**			
L-2,3-butanediol	0.242	0.146	—	0.472	0.004					**
hexanol	0.022	0.026	0.002	0.010	+				**	**
1-octen-3-ol	0.033	0.049	0.026	0.076	0.020					**
Esters and acids										
ethyl propanoate	0.031	0.007	—	0.039	0.016		**			
methyl hexadecanoate	0.033	0.008	—	0.051	—		**		**	
pentanoic acid	0.039	0.124	0.033	0.197	0.261				**	
hexanoic acid	0.029	0.016	0.057	0.039	0.150				**	**
Aromatic compounds										
benzaldehyde	0.018	0.012	0.010	0.055	0.045				**	
2-phenyl-2-butenal	0.078	0.020	—	0.042	0.001		**		**	
benzenemethanol	0.017	0.016	—	0.015	0.032		**			
4-ethylphenol	—	—	—	0.024	0.137			**		
4-ethylguaiaacol	—	—	—	0.195	0.124				**	
2-methoxy-4-vinylphenol	0.099	0.240	0.058	0.902	0.171			**		
Furanones and pyrone										
3-methyl-2 (5H)-furanone	0.079	0.030	—	0.024	—		**		**	
HMF	—	—	—	0.035	0.030			**	**	
HDMF	0.091	0.054	—	0.089	0.032		**			
HEMF	3.890	1.654	—	1.864	—		**		**	**
maltol	2.009	1.058	0.317	1.676	1.887		**			
Other compounds										
methionol	0.287	0.074	0.015	0.179	—	**	**		**	
2,5-dimethylpyrazine	—	—	—	0.014	0.022			**	**	
trimethylpyrazine	—	—	—	0.021	0.020			**	**	
acetylpyrrole	0.033	0.021	0.010	0.028	1.061				**	**

<sup>1)</sup>, ppm.

K 1, red salty rice miso (sekishoku-karakuchikei komemiso) ;

K 2, thin-colored salty rice miso (tanshoku-karakuchikei komemiso) ;

AM, weak-salty rice miso (komeamamiso) ;

MG, barley miso (mugimiso) ;

MM, soy miso (mamemiso).

—, not detected ; +, &lt;0.001 ppm ; \*\*, p&lt;0.1%.

HMF, 4-hydroxy-5-methyl-3 (2H)-furanone ;

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

HEMF, 4-hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2H)-furanone.

意に高く、麦味噌は米味噌よりさらに複雑な香気組成になっていることが示唆された。

4-ethylphenol は 4-ethylguaiacol とともに醤油の特香成分の一つとされ、特徴的な燻煙臭を持っている。醤油においてはこれらのフェノール化合物は小麦のリグニンが製麴中に変化を受けて生じたフェノールカルボン酸である ferulic acid や *p*-hydroxycinnamic acid が前駆物質になり、*Candida* 属酵母 (*C. versatilis* と *C. etchellsii*) によってアルコール発酵と同時に形成されると報告されている<sup>11)</sup>。味噌にも *Candida* 属酵母菌 (*C. versatilis* と *C. etchellsii*) が存在する<sup>12)</sup>。麦味噌には麴として大麦が含まれており、醤油と同様の経路でこれらフェノール化合物が生成されたと推定された。また、ピラジン化合物と HMF は加熱香気の代表的な成分であり、これらの成分は原料の大麦や大豆が分解されて生成した糖やアミノ酸を前駆物質とし、発酵中の穏やかな条件下でのアミノカルボニル反応により形成されたと推察された。米麴を用いた味噌ではこれらの成分は検出されないことから、原料麴によって生成される香気成分の前駆物質が異なると考えられた。

赤色辛口系米味噌と豆味噌では有意差の認められた成分は 16 種と多く、香気組成がかなり異なることが判明した。赤色辛口系米味噌では発酵過程で形成される 4 種の成分 (2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, methionol, HEMF)<sup>5)</sup> の濃度が有意に高かった。豆味噌は蒸煮大豆全体を麴とし米や麦を用いないのでこれらのでんぷんから生成する糖がなく、糖を栄養源とする酵母による発酵が弱い。従って、発酵中に酵母によって形成

される香気成分の濃度が赤色辛口系米味噌より低くなったと考えられた。また、2種のピラジン化合物および HMF の濃度が豆味噌で有意に高かった。これらの成分は原料の大豆が分解され形成された糖やアミノ酸を前駆物質とし、発酵型熟成よりさらに長期の熟成をへる豆味噌特有の過程でアミノカルボニル反応により形成されたと推察された。また、4-ethylguaiacol は醤油の特香成分の一つとされ、閾値も 1.3 ppb と低く、醤油中に 1~3 ppm 含まれると品質的に明確な優位性があるといわれている。4-ethylguaiacol は麦味噌で赤色辛口系米味噌より有意に高かった 4-ethylphenol と同様の経路で、大豆表皮や胚軸に多く存在すると考えられているフェノールカルボン酸<sup>13)</sup> から形成されたと考えられた。

麦味噌と豆味噌において有意差が認められた成分は 6 種あった。特に発酵の過程で酵母により形成され、赤色辛口系米味噌の特徴的な香気成分である HEMF が豆味噌で有意に低かった。豆味噌は酵母による発酵が弱いことに起因すると考えられた。

以上より、原料とする麴の種類によって形成される香気成分の種類に差が生じ、香気の特徴に大きく影響することが示唆された。

#### 4. 醤油特有香気成分と各種味噌香気との関係

醤油の香気成分に関する研究は味噌香気に関する研究より進んでおり、Table 3 に示した HEMF, methionol, 4-ethylguaiacol が醤油の特有香気成分であることが明らかにされている<sup>8)</sup>。これらの成分はともに閾値も低く、それぞれ特徴的な香気を有している。一方、各種味噌の香気成分は醤油の香気成分と共通しており、これら 3 成

Table 3 The concentrations of compounds having a characteristic aroma in five different types of miso

Compounds	Concentration <sup>1)</sup>				
	KOME 1	KOME 2	AMA	MUGI	MAME
HEMF	18.178	7.729	—	8.710	—
methionol	1.386	0.357	0.072	0.865	—
4-ethylguaiacol	—	—	—	0.855	0.544

<sup>1)</sup>, ppm.

KOME 1, red salty rice miso (sekishoku-karakuchikei komemiso) ;

KOME 2, thin-colored salty rice miso (tanshoku-karakuchikei komemiso) ;

AMA, weak-salty rice miso (komeamamiso) ;

MUGI, barley miso (mugimiso) ;

MAME, soy miso (mamemiso).

—, not detected.

HEMF, 4-hydroxy-2 (or 5)-ethyl-5 (or 2)-methyl-3 (2H)-furanone.

分も同定された。また、Table 2においてt検定の結果、HEMFとmethionolは3種類の組み合わせで有意差が認められ、各種味噌香気の相違を明確にする化合物であることが示唆された。さらに、4-ethylguaiacolも赤色辛口系米味噌と豆味噌において有意差のある成分であった。従って、これら3成分の組み合わせと濃度が各種味噌の香気特性にも大きな影響を与えると推察された。そこで5種類の味噌でこれら3成分の濃度を比較し、各種味噌の香気の特徴をより明確にすることを試みた。

3種の香気成分のカラム濃縮法による回収率を求めたところ、HEMFでは21.4%、4-ethylguaiacolでは22.8%、methionolでは20.7%であった。Table 3に回収率をもとに換算した濃度を示した。これらの成分は香気成分の中ではともにかなり水溶性であり、試料は水溶液として調製したため回収率が低くなったと推察された。

HEMF、methionol、4-ethylguaiacolがすべて閾値を大きく上回って検出された味噌は麦味噌のみであった。麦味噌は醤油に最も近い香気成分を持つことが判明し、これは原料が最も醤油に近いことに起因すると推察された。

HEMFとmethionolの濃度は酵母による発酵過程を示す重要な成分であり、発酵型熟成の赤色辛口系米味噌ではこれら2成分の濃度が5種類中最も高かった。また、HEMFとmethionolの濃度はそれぞれ18.2 ppm、1.39 ppmと閾値を大きく上回って存在し、これら2成分は赤色辛口系米味噌香気の特徴を示すと判断された。淡色辛口系米味噌は中間型熟成のために赤色辛口系米味噌よりHEMFやmethionolの濃度も7.7 ppm、0.36 ppmと低く、赤色系より香気が弱いと判断された。また、麦味噌は赤色辛口系と淡色辛口系米味噌の両熟成パターンに属する試料が存在しており、HEMFとmethionolの濃度は中間型熟成の淡色辛口系米味噌と同レベルになったと考えられた。また、甘味噌は0.07 ppmのmethionolが検出されたのみであり、特徴的な香気が弱いと判断された。豆味噌からはHEMFとmethionolは検出されず、麦味噌、米味噌とはかなり異なった香気特性を持つことが示唆された。

4-ethylguaiacolは3種の米味噌からは検出されず、麦味噌で0.86 ppm、豆味噌で0.54 ppm検出された。4-ethylguaiacolは米麴を用いた味噌と、米麴を用いない麦味噌、豆味噌を区別する重要な香気成分であると考えられた。

Table 2において有意差が示された香気成分の中でも特に、特徴的な香気を持つHEMF、methionol、4-ethyl-

guaiacolの組み合わせと濃度が各種味噌の香気の特徴に影響を与えていると考えられた。

## 要 約

味噌は原料麴の種類や、味、色の濃淡によって区別され、それぞれ特徴的な香気を持っている。そこで、大豆と米から製造される3種類の米味噌、赤色辛口系米味噌・淡色辛口系米味噌・米甘味噌と、大豆と大麦から製造される麦味噌、大豆のみから製造される豆味噌の香気成分の組成を明らかにし、5種類の味噌の香気形成への原料や製造工程の影響について検討した。

香気濃縮物は5種類の味噌、それぞれ8点ずつ合計40点から調製し、ガスクロマトグラフとガスクロマトグラフ-マススペクトロメトリーを用いて分析し各香気成分の濃度を算出した。求めた濃度を変数として、統計的に処理した。

(1) 5種類の味噌間のガスクロマトグラムのパターン類似率は赤色辛口系米味噌、淡色辛口系米味噌、麦味噌の3種間では極めて高かった。しかし、これら3種類の味噌と豆味噌、米甘味噌の類似率は低かった。

(2) 赤色辛口系米味噌と淡色辛口系米味噌の比較では有意差が認められた香気成分は1種類のみで両者は極めて類似した香気組成をもつことが判明した。米甘味噌と赤色辛口系との比較では12種類の香気成分で有意差があった。米麴を用いて製造される味噌では、特に発酵過程の有無が香気の特徴を大きく左右することが示唆された。

(3) 赤色辛口系米味噌では麦味噌、豆味噌よりフェノール化合物とピラジン化合物の濃度が有意に低かった。豆味噌では赤色辛口系米味噌や麦味噌よりHEMFなどの酵母によって発酵過程で形成される香気成分の濃度が有意に低かった。原料とする麴の種類によって形成される香気成分の種類に差が生じることが示唆された。

(4) 4-ethylguaiacolは麴の違いによる、米味噌と豆味噌・麦味噌の香気を判別するのに重要な成分であり、HEMFとmethionolは酵母による発酵の過程を示す重要な成分であることが示唆された。それぞれ特徴的な香気を有するこれら3成分の組み合わせと濃度が各種味噌の香気特性に大きな影響を与えると判断された。

終わりに臨み、本研究にご協力下さいました長田由喜子氏に心から感謝いたします。また、試料をご提供下さいますとともに貴重なご助言を下さいました中央味噌研究所海老根英雄氏、藤波博子氏、本研究を行うにあたり

ご指導ご助言を賜りましたお茶の水女子大学小林彰夫教授、岩手大学櫻井米吉教授に謝意を表します。

文 献

- 1) 菅原悦子・伊東哲雄・小田切敏・久保田紀久枝・小林彰夫：農化，**64**，171 (1990).
- 2) 菅原悦子・雑賀 優・小林彰夫：日食工誌，**39**，1098 (1992).
- 3) SUGAWARA, E., SAIGA, S. and KOBAYASHI, A. : *Nippon Shokuhin Kgyo Gakkaishi*, **41**, 844 (1994).
- 4) 菅原悦子：日食工誌，**38**，491 (1991).
- 5) 菅原悦子：日食工誌，**38**，1093 (1991).
- 6) SUGAWARA, E., HASHIMOTO, S., SAKURAI, Y. and KOBAYASHI, A. : *Biosci. Biotec. Biochem.*, **58**, 1134 (1994).
- 7) 西島佳子・藤波博子・島崎寿賀子・綾部浩太郎・海老根英雄：味噌の科学と技術，**40**，385 (1992).
- 8) 佐々木正興・森 修三：醸協，**86**，913 (1991).
- 9) 相島鐵郎：ケモメトリックス第1版 (丸善，東京)，p. 84 (1992).
- 10) 本間伸夫：醸協，**82**，471, 547 (1987).
- 11) 横塚 保・佐々木正興・布村伸武・浅尾保夫：醸協，**75**，516, 717 (1980).
- 12) 今井誠一：新潟食品研究所研究報告特別号，p. 40 (1984).
- 13) ARAI, S. : *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 364 (1966).

(平成9年6月20日受付，平成10年1月12日受理)