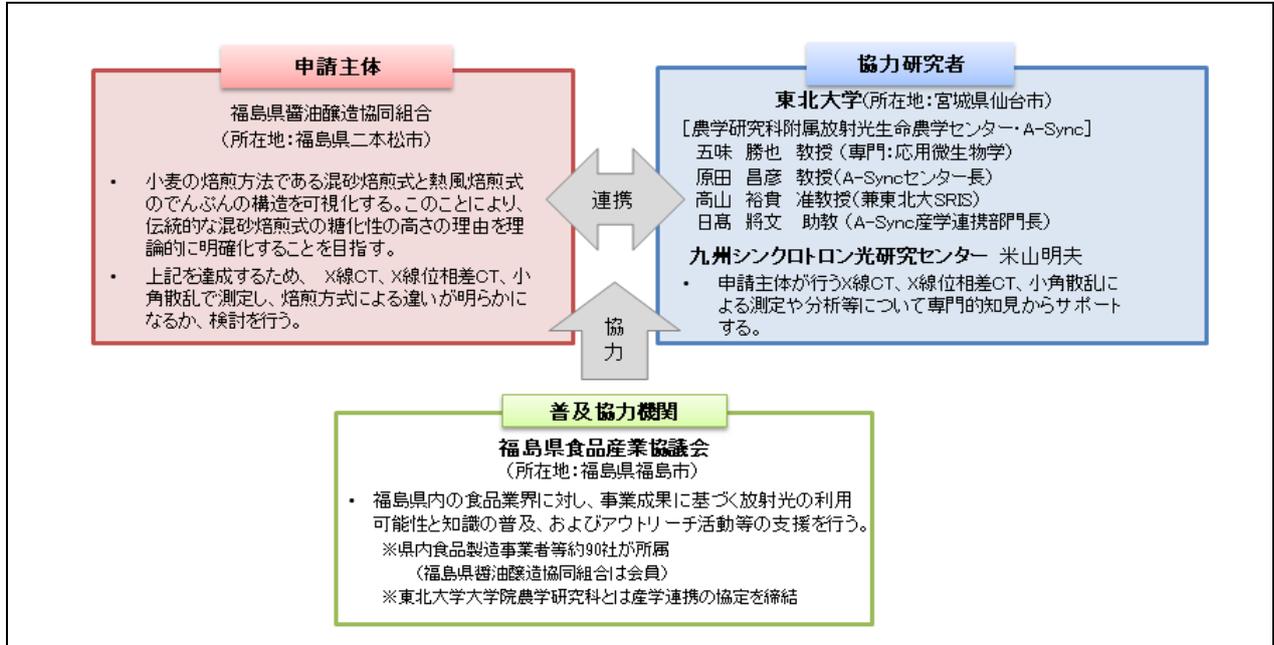


令和4年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

放射光測定法による醤油醸造工程（特に麴造り）の可視化と伝統技法の評価

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



3 背景と測定目的

○背景

醤油の製造工程

一般的には醤油は①原料処理→②製麴→③諸味管理→④搾り→⑤火入れ→⑥充填の工程で作られる。特に①原料処理→②製麴の段階は醤油の品質を決定づける重要な工程であり、この工程は正確にかつ様々な手法で確認と管理をしたい。そのためには、この工程で起こっていることをつぶさに可視化したいというのが醤油製造現場の願いであるが、これまでの手法では十分ではない。



図1 ①原料処理→②製麴の工程

①原料処理→②製麴の段階は、蒸煮した大豆と焙煎した小麦と種麴を合わせて麴を作る。大豆のタンパク質や小麦のでんぷん質が麴菌酵素によって可溶化し、それぞれ旨味や甘味に変換していく。

混砂焙煎式:伝統的な小麦焙煎方法

醤油醸造業は近代産業化されて数百年の歴史があるが、いくつかの工程は伝統的な技法が近代的な簡略化された技法に置き換わってしまっている。例えば、小麦焙煎法の現在の主流は熱風を当てる「熱風焙煎式」である。一方で、伝統的な手法では「**混砂焙煎式**」がある。混砂焙煎式で製造した方が味わいのある醤油ができることから、当工場では混砂焙煎式を採用している。

伝統的な手法にこだわる価値があるのか？我々は混砂焙煎式と言う伝統的手法に、醤油の数値に表すことができない何かを生み出す効果があると感じているが、科学的な証明ができれば、伝統技法を守っていく大きなモチベーションとなる。

混砂焙煎式の長所①:糖化性がよい

当方の調査では、焙煎の段階でより膨らんだ小麦ほど糖化性が高く、グルコースが多く出て来ることが分かっている。糖化性が良いものは→甘味が多い→発酵基質が多い→発酵して香りが良い傾向になると考えられる。なぜ膨らんだ小麦の糖化性がよいのか？我々の仮説では、でんぷん質が膨潤した構造になっているためと考えられるが、直接的な証明方法がないため伝統的な「混砂焙煎式」の優位性を示すことには至っていない。

混砂焙煎式の長所②:大豆を隙間なく覆うことができる(経験的な知見)

蒸煮した大豆を焙煎した小麦と種麴と共に混ぜる場合、大豆の表面は隙間なく覆われた方が余計な水分を吸収し、雑菌の繁殖を抑えられるので良い。混砂焙煎式の小麦の方が膨化度は高くなる傾向にあり、結果的にその体積が増えることから、隙間なく大豆表面を覆うことで雑菌汚染をより低くできる。ただし、これは長年の経験でそのように感じているものであり、この点について科学的な証明ができるとよい。

○目的

伝統的な混砂焙煎式は、現在主流の熱風焙煎式と比べ熱効果が高く小麦を強く炒ることができ、より膨らんだ小麦となる。その一方で砂を混ぜながら炒るため、異物混入防止の観点から今日の醤油工場では益々使われない傾向にある。経験的には、混砂焙煎式で作製した麴の方が、

- ・ 表面が覆われることで雑菌が繁殖しにくく
- ・ 大豆や小麦の分解が進んで香りや味が良い傾向がある

ことが分かっているが、理論的・科学的に調べることができれば、伝統的方法の良さの再発見にもつなげることができる。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

測定①:小角 X 線散乱

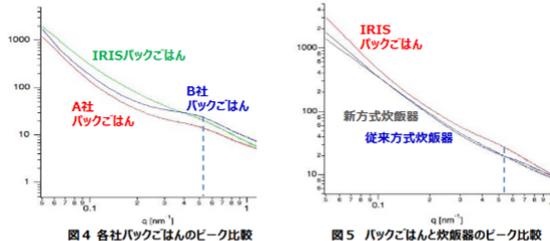
混砂焙煎式と熱風焙煎式の小麦でんぷんの構造を可視化し比較することができれば、糖化性の高さの理由を理論的・科学的に知ることができる。また伝統的方法の良さの再発見にもつなげることができる。そこで、熱風焙煎と混砂焙煎した小麦の各部位について、小角 X 線散乱を測定することででんぷんの構造をグラフ化し、でんぷん構造に違いがあるのか直接的な手法で確かめたい。

仙台市トライアルユース事業の測定事例から検討した測定の可能性

結果及び考察【SAXS】

自社バックごはんは他社よりも水と親和してしっかりα化している可能性あり炊飯器とも同程度の結果が得られている

※0.5~0.6(1/nm) 付近のピークがデンプンのα化を示す



上記の内容を組み合わせれば、焙煎小麦のデンプン構造の変化を部位特異的に検出できるのでは？
→ 小角散乱のマッピングが可能なSPring-8 BL24XUを利用

考察
低温製法による安定した米の品質、製造方法の違いによるものと推察

デンプン構造の測定（令和元年度・アイリスオーヤマ様）

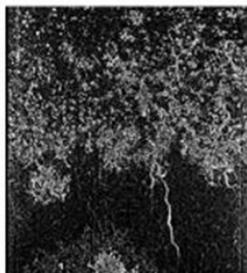
仙台市のトライアルユース事業をヒントにした測定計画。

デンプンは小角 X 線散乱で構造を比較することができる。

すなわち、焙煎小麦を小角 X 線散乱でマッピングできれば、小麦の中のデンプンの構造を表面や内部など場所ごとにつぶさに調べることができるのではないかと期待している。

測定②:X 線位相差 CT

小麦や麴の構造を見ることができる方法として X 線位相差 CT によるイメージングに挑戦。

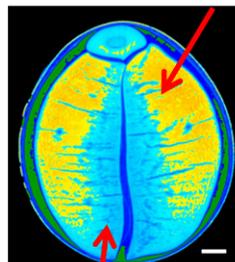


吟のいろは

X線CTによる米麴の内部構造の可視化例
宮城大学・金内先生の報告書から

米に入った割れの部分を菌糸が伸びた部分として解析。米自体の変化は評価することができていないようだ。

外側：密度が高い（硬い）



東北大学農学研究科が発表した枝豆の内部の密度を可視化した X 線位相差 CT。

麴をこの方法で評価できれば、内部の分解による構造の変化がわかせるのではないかと期待している。

内側：密度が低い（軟らかい）

顕微鏡観察や従来の X 線 CT では、内部の構造物を見ることは困難。

期待

X 線位相差 CT では、密度の差に基づく麴の評価が可能になるのでは？

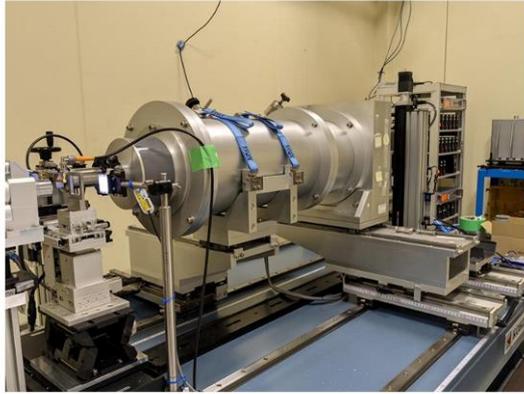


X 線位相差 CT は空気があると測定できないそうなので、東北大学が枝豆を測定した時のように、麴をアガロースのようなものに包埋して測定したい。

図 2 X 線位相差 CT。密度を見ることで、麴の性質の違いを評価できるのでは？
内部成分の分解による密度分布の違いとして見られないだろうか。

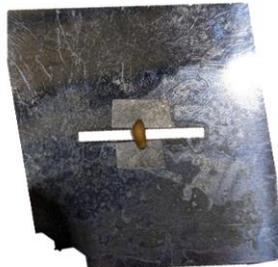
5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

測定：SPring-8 BL24XU



X線のエネルギー (波長) : 10 keV (1.24 Å)
カメラ長 : 1.12 m
露光時間 : 10秒

測定サンプル



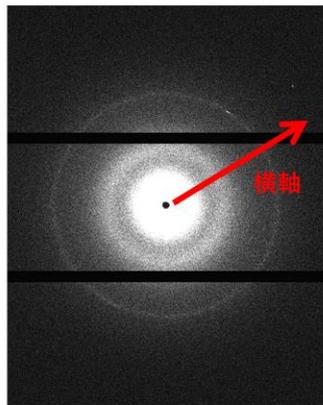
金属板に両面テープで固定



裏から見た図

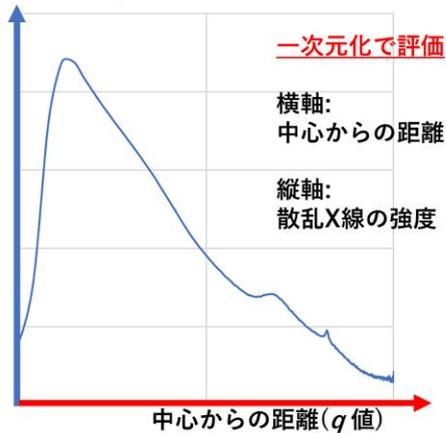
この隙間から
麦にX線を照射

測定データ

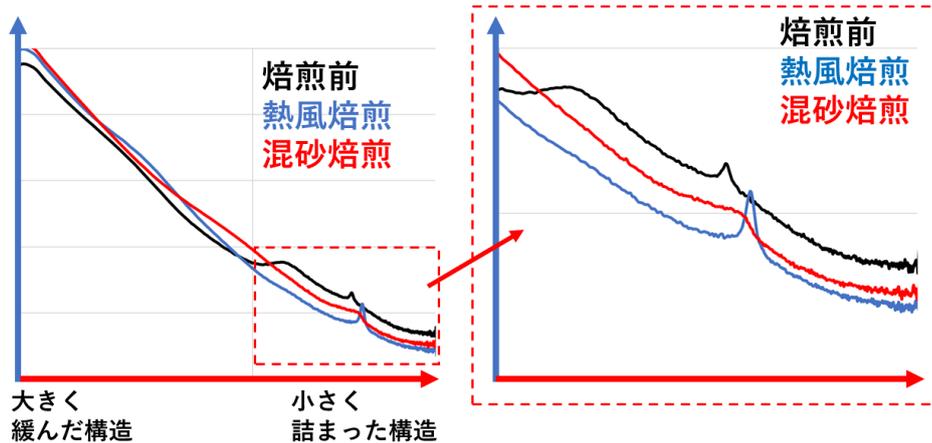


測定データは画像として得られる
明るいところが散乱光

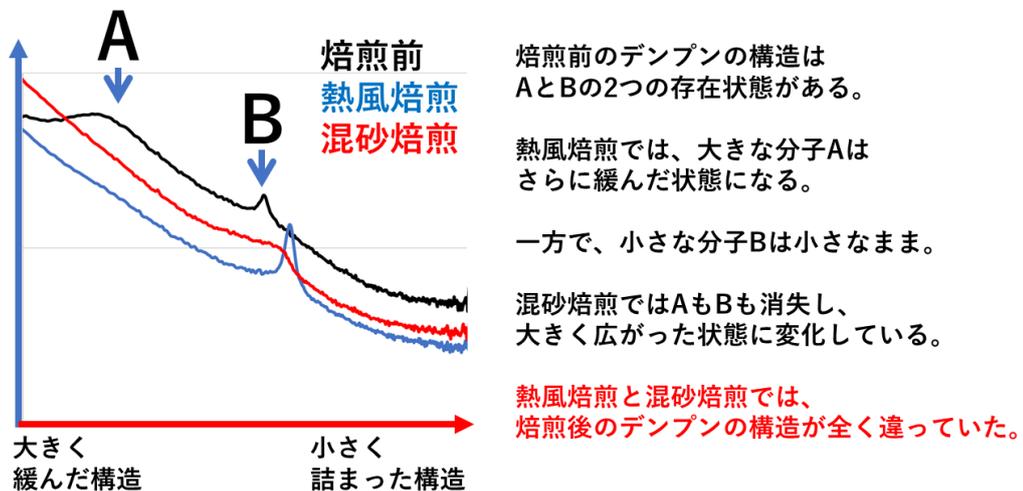
散乱X線の強度
(画像の明るさ)



麦の小角散乱測定結果 (SPring-8 BL24XU)



熱風焙煎と混砂焙煎の違い



テーマ① 『小麦焙煎方法の違いと醤油の風味』 の成果と考察

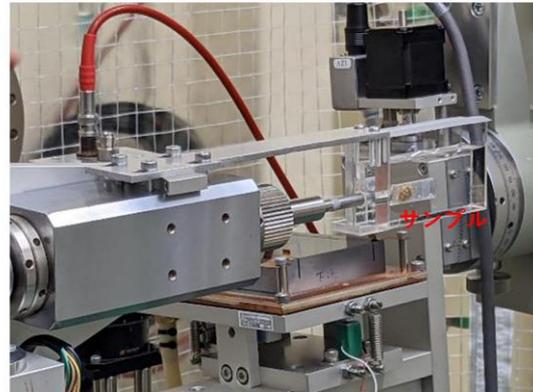
- ・小麦焙煎前後の小角散乱測定を初めて試みた。成果として焙煎方法の違いとでんぷん構造の変化を初めて可視化した。
- ・経験的に小麦焙煎度合が高いと、でんぷんの高可溶化に直結する。特に高アルコール発酵に繋がる原料処理の可視化は大変興味深くかつ重要であった。
- ・特に変化の違いがみられた箇所が小麦粒子の外側だったことから、伝統的な「混砂焙煎方法」は小麦外皮までより強く焙煎している方法であると考えられた。

X線位相差CT (SAGA-LS BL07)

BL07 (SAGA-LS)



全景 (試料台は外されています)



試料台が取り付けられたところ

X線位相差CT

測定条件

測定試料
混砂焙煎した小麦、種麴、大豆を混合した直後
および培養して完成した麴

X線のエネルギー 17.8 keV

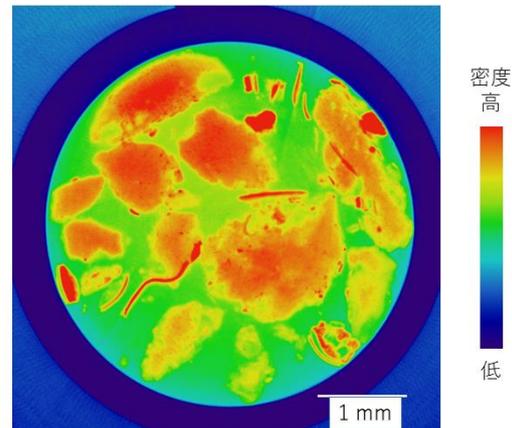
撮影枚数 360 x 15枚

試料を360度回転して測定
検出器の角度を変えて15セット測定し
位相の情報を取得

1枚あたりの照射時間 500 ミリ秒

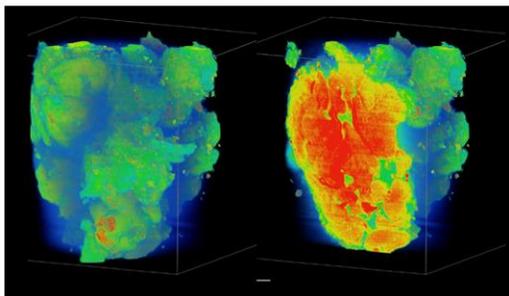
X線の照射時間 約80分
画像再構成 約20分
試料の交換 約20分

1試料当たりの
測定時間 約2時間



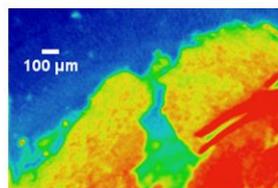
画像解像度 6.5 ミクロン/ピクセル
試料内部の密度に応じたコントラストが得られた

小麦、種麴、大豆を混合した直後



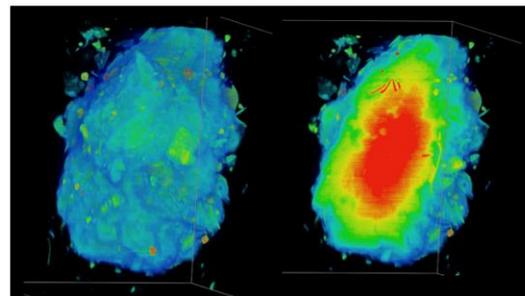
外観

内部



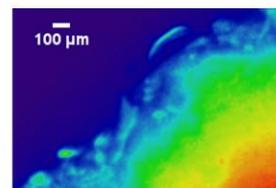
表層の拡大

培養して完成した麴



外観

内部



表層の拡大

テーマ② 『麴造りの観察への応用』 の成果と考察

- ・ アガロースに包埋した状態で、麴の培養前後を測定・観察することができた。

- ・ 培養前は外側まで密度が高いが、培養が進むと外側の密度が低下し、柔らかく変化している様子が観察された。この手法を使うと、麴の変化を追うことができそうである。

6 今後の課題

- 小角散乱による分析では、混砂焙煎方式と熱風焙煎方式の違いが明確に表れた。この違いがデンプン構造のどのような違いを表しているのかについて、解析が必要である。また、デンプン構造の違いが醤油となった時の風味の違いにどのように結びついているのかについても調べる必要がある。
- X線位相差CTを使うことで培養前後の密度変化を測定できることが示された。この手法を用いて、今後は様々な試料について測定を実施することで、麴の変化の可視化が期待できる。
- 一方で、表層の菌糸は観察することができなかった。今回の測定では解像度不足（6.5 ミクロン/ピクセル）と考えられるので、より高解像度のイメージングが望まれる。
- 上記の実験を実施したのは兵庫県、佐賀県のため、実際に麴を仕込んだ現場から物理的な距離があり、試料の運搬や保存方法などを検討する必要があった。また、麴を仕込んだ直後の試料など、測定したい試料のタイミング（状態）と測定できるタイミングが必ずしも一致しなかった。この点は、仙台にできるナノテラスの利用に期待したい。

7 参考文献

紅林孝幸、中川拓郎、山下秀行：醤油の研究と技術、40巻、6号、369p～376p（2014）