

[J. Ferment. Technol., Vol. 48, No. 8, p. 501~505, 1970]

醤油の歪に関する研究

(第2報) キレート剤, 界面活性剤などによる
醤油の二次歪防止について

橋本 彦堯・吉田 広務・横塚 保

(キッコーマン醤油株式会社中央研究所)

Studies on Sediment of Shoyu

(II) Effect of Chelating Agents and Surfactants on the
Prevention of Secondary Sediment of Shoyu

Hikotaka Hashimoto, Hiromu Yoshida and Tamotsu Yokotsuka

(Central Research Laboratories of Kikkoman Shoyu Co., Ltd., Noda, Chiba)

The sediment that was produced during storage of a marketing shoyu was defined as "secondary sediment" of shoyu.

In the present paper, prevention of the secondary sediment using chelating agents, surfactants or colloidal substances was investigated.

Chelating agents such as polyphosphate and hydroxycarbonic acid had little effect, but those such as EDTA, DTPA, HEDTA completely inhibited the formation of secondary sediment of shoyu even with a final concentration as low as 0.1%. And these agents did not affect the organoleptic quality of the shoyu. But DEG and NTA were not effective.

The time required for the flocculation was a little prolonged by the addition of surfactants such as Emanone 3199 and colloidal substances such as Duckroid PF159, LF122, but these agents affected the organoleptic quality.

On the other hand, the time required for the flocculation in commercial types of shoyu was measured at 40°C.

The results suggested that the secondary sediment would be seen in a considerably large number of commercial types of shoyu in market after a long period of storage at a comparatively high temperature.

緒 言

前報¹⁾において、醤油の二次歪発生に関する諸因子を検討し、火入れ条件や醤油成分および貯蔵温度などが複雑に関与していることを認めた。また二次歪発生の過程は、生醤油中に溶存している二次歪生成母体物質が、火入れにより熱変性をうける第一段階と、火入れ後、熱変性した二次歪生成母体物質が相互に、凝

集、会合して混濁を起こし二次歪に到る第二段階にわけて考えることが出来た。これらの知見より、二次歪の防止方法としては、(1)第一段階の二次歪生成母体物質の熱変性を抑制し、二次歪生成母体物質の溶解度が減じないようにする、(2)火入れを行なっても、濾過直後は全く透明な状態であるから、これ以後の変性の進行を抑制し、二次歪生成母体物質の凝集、会合を防止して長期間、濾過直後のような透明な状態を持続させ

るようにする, (3)二次歪生成母体物質だけを特異的に除去する, などの大きく異なった方向が考えられる。

本報では, 以上のような二次歪発生の機構の各過程について, 主として(1), (2)に関する防止方法の検索を行なった。さらに, 全国各地の主要市販醤油について, 二次歪発生の難易を測定し, 二次歪の観点より見た, 市販醤油の品質の安定性につき検討した。

実験方法

1. 試料醤油 本社の調製生醤油, およびこれを二次歪の観察しやすい色沢になるように, 淡口規格(T.N 1.17, NaCl 19.0, pH 4.80)に再調製した醤油を用いた。また市販醤油の二次歪の測定は, 昭和41年, 42年の2年間にわたり, 年1回全国各地より集めた主要銘柄の市販醤油について行なった, 試料数は昭和41年度では, 濃口醤油59, 淡口醤油10, 昭和42年度では, 濃口醤油58, 淡口醤油12であった。
2. 火入れ方法 前報¹⁾と同様に85°Cで30分間火入れし, 流水で冷却後, セライト(スタンダードスーパーセル)濾過して製品とした。
3. キレート剤, 界面活性剤の添加方法 溶解度におうじて1~10%水溶液とし, 火入れ前または火入れ後に添加した。
4. 二次歪発生の測定 前報¹⁾と同様に, 淡口醤油では1.5×16 cm, 濃口醤油では1.0×15 cmの試験管にそれぞれ20 ml, 10 mlを入れ, 30°C~55°Cの恒温器に貯蔵して歪が発生するまでの時間を測定する方法によった。

実験結果および考察

1. キレート剤の二次歪防止効果 近年食品分野において, キレート剤が金属イオンに由来する種々の弊害の防止, 特に果汁²⁾やブドウ酒³⁾の清澄化や, 水産物のストラバイト⁴⁾の防止に効果があるといわれている。先に本誌⁵⁾で報告したように, 醤油中の鉄や銅を除いても, 二次歪を完全には防止出来なかつたが, 本報では, キレート剤を添加して, 鉄や銅, その他の金属を封鎖した場合の効果を調べた。無機キレート剤として, 縮合リン酸剤を, 有機キレート剤としては, EDTAなどのアミノカルボン酸および乳酸などのヒドロキシカルボン酸などを用いた。縮合リン酸剤の添加量は, 0.01~0.5% (W/V)であり, えられた結果は, Table 1に示した。

30°Cに貯蔵した場合の結果を示したが, いずれも効果がなく, 0.5%と多量添加した場合には, トリポ

Table 1. Effect of polyphosphates on the prevention of the secondary sediment.

Chelating agents	Final concentration (W/V%)	Day required for the formation of the secondary sediment (at 30°C)
None	0	5
Sodium tripolyphosphate	0.01—0.5	3—5
Sodium hexametaphosphate	"	5
Polygon A	"	5
Polygon FH-10	"	3—5
Takeda 1F	"	5
Takeda 2B	"	5
Adekarin 4	"	5
Adekarin 5	"	5
Meeton SM	"	3—5
Tarinsan E	"	5

リン酸ソーダ, ポリゴン FH-10, ミートン SM など, 逆に沈殿物が生じた。

アミノカルボン酸類の効果を, Table 2に示した。Table 2より, EDTA, HEDTA, DTPAは顕著な二次歪防止効果を持ち, これらの二次歪防止効果は, 添加濃度に比例して強くなり, 0.1%添加したものは, 30°Cで6ヶ月貯蔵後も全く透明であった。また, これらの化合物は増色を抑制し, 喇味結果も良好であっ

Table 2. Effect of amino carbonic acid on the prevention of the secondary sediment.

Chelating agents	Final concentration (W/V %)	Day required for the formation of the secondary sediment (at 30°C)
None	0	5
Na ₂ Ca-EDTA	0.1	—
Na ₂ -EDTA	0.08	—
HEDTA	0.07—0.08	—
DTPA	0.04—0.05	—
DEG	0.001—0.5	5
Na ₂ -NTA	0.001—0.5	5

*The secondary sediment was not observed during storage of 3 months at 30°C.

Abbreviations used: EDTA for ethylene diamine tetraacetate, HEDTA for hydroxy ethyl-ethylene diamine triacetate, DTPA for diethylene triamine pentaacetate, DEG for dihydroxy ethylglycine, NTA for nitrilo triacetate.

た。一方, dihydroxy ethylglycine (DEG), disodium nitrilo triacetate ($\text{Na}_2\text{-NTA}$) には効果が認められなかった。

これらのアミノカルボン酸の顕著な二次歪防止効果は, 醤油中での安定した強力な, キレート化合物の形成によると思われる。すなわち, 熱変性をうけた二次歪生成母体物質が, 相互に会合凝集する反応 (または, 歪生成母体物質自体の変性の増大) には, 金属イオンが関与しており, この金属イオンをキレートすることにより, 結果的に歪生成母体物質が flocculation を起こしにくくなるものと考えられる。しかし, EDTA などは, 乳化, 可溶化, 分散などの作用を持つ界面活性剤のビルダー⁶⁾としても用いられており, それ自身にも, 界面活性剤的な作用があるといわれているので, これらの諸作用が総合的に関与して, 二次歪生成母体分子を, 一次的な変性のまま, 醤油中に溶解させているものとも考えられる。

ヒドロキシカルボン酸類の効果を Table 3 に示した。

Table 3. Effect of hydroxycarbonic acid on the prevention of the secondary sediment.

Chelating agents	Final concentration (W/V %)	Day required for the formation of the secondary sediment (at 30°C)
None	0	5
Sodium lactate	0.005—1.0	5
Sodium citrate	"	"
Sodium gluconate	"	"
Sodium tartrate	"	"
Sodium galactonate	"	"
Sodium arabonate	"	"
Potassium sodium gluconate	"	"
Sodium muthinate	"	"

Table 3 より, ヒドロキシカルボン酸類には, 二次歪防止効果を有するものはなかった。これらのヒドロキシカルボン酸⁷⁾の金属イオン封鎖力は, アルカリ側において顕著に発揮され, 酸性側では弱いので, 醤油中 (pH 4.80) では二次歪を防止出来るほどの封鎖力は示さなかったものと考えられる。

次に効果の強かった, EDTA, HEDTA, DTPA, を生汙過した醤油の, 規格調製水に溶解して添加後, 85°C で30分火入れし, 急冷する火入れ試験を行なった。その結果いずれの場合も火入れ中にも歪は発生せず, 汙過を行なわない場合でも, 比較的長期間にわたって

清澄な状態を保ち, 二次歪は防止出来た。以上の結果より, 長期間安定なキレート力を示すキレート剤を使用すれば, 醤油の二次歪の生成をきわめて長期間防止できたことは, 二次歪発生の機構を解明する上にも興味ある現象であると思われる。

2. 界面活性剤, およびコロイド性附与剤による二次歪防止効果 Luck ら⁸⁾によれば, 血清アルブミンの熱変性が, 脂肪酸塩により強く抑制されるという。また, 清酒の白ぼけ⁹⁾防止に界面活性剤の利用が検討されている。この界面活性剤の効果は蛋白質の分散, 可溶化, 乳化などの作用を持つためと考えられる。それゆえ, 醤油の二次歪生成に及ぼす界面活性剤の効果を試験した。界面活性剤には, 曇点を持つものもあるので, 火入れ後に添加した。また, ダックロイド, アラビアゴム, C.M.C. は火入れ前に添加して溶解させた。この結果は, Table 4 に示した。

Table 4 よりすると, ポリエチレングリコールモノステアレート成分とするエマノーン3199に効果が認められた。この他, 蔗糖脂肪酸エステルとアルギン酸の混合物であるサンナイス, SM-316A, ラウリルベタインのアンヒトール 24B もわずか効果があった。また, ダックロイド PF 159, ダックロイド LF 122 などのコロイド性附与剤 (増粘剤) もわずか効果があるようであるが, これらは醤油の粘度を高くした。界面活性剤も風味を害するものが多かった。

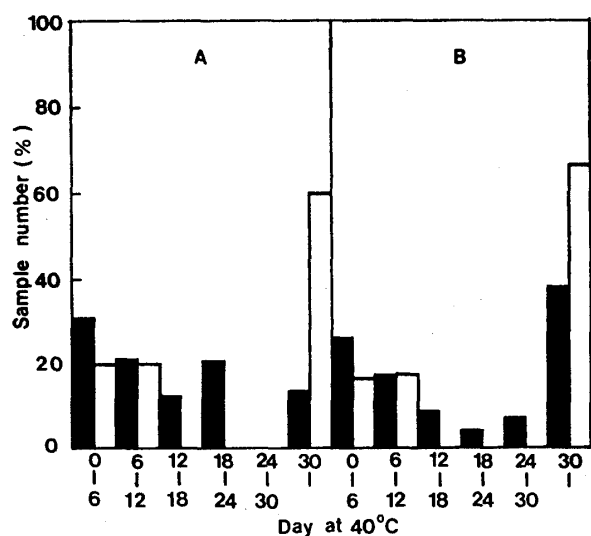
3. 市販醤油の二次歪発生 昭和41年, 42年の2年間にわたり, 年1回全国各地の主要銘柄の市販醤油を集め二次歪発生の現状を 30°C, 37°C, 40°C, 50°C, 55°C の各温度に貯蔵して調べた。これらのうち, 40°C の測定結果を, 歪発生に要した日数ごとにまとめ供試サンプル全体に占める%で示したのが, Fig. 1 である。

Fig. 1 より, 41年, 42年とも1週間以内に歪が発生するグループと, 10日前後のもの, および30日以上発生しないグループの三つに大別された。41年より, 42年度の方が, 二次歪はいくぶん発生しにくい醤油が多くなっていることがわかった。また, 淡口醤油は, 濃口醤油にくらべて二次歪が出にくいものが多かった。濃口醤油の清澄度合や, 二次歪の発生は色沢が濃厚なために淡口醤油ほどには, 品質の良悪を左右するファクターとはならないと思われるが, 市場で二次歪発生の危険性を有するものも多いことが明らかとなった。しかしながら, 当研究所の研究パネルにより, 香味を主体に行なった官能検査による品質評価との直接的な相関は見い出せなかった。

Table 4. Effect of surfactants and colloidal substances on the prevention of the secondary sediment.

Sorts of surfactant and colloidal substances	Final concentration (W/V %)	Solubility*	Day required for the formation of the secondary sediment (at 30°C)	Observation
None	0	S	5	Control
Emal 0	0.001—0.5	D	5	Anionic
Neopelex No. 2	"	D	5	"
Demol N	"	S	5	"
Demol P	"	S	5	"
Emulgen A60	"	S	5	Nonionic
Emulgen A120	"	S	5	"
Emasol 1130	"	S	5	"
Emanone 3199	"	S	70	"
Protex S	"	S D—D	5	"
Sortex	"	S D—D	5	"
New-Kol	"	S	5	"
Homogen B	"	D S	5	"
Homogen BC	"	D S	5	"
San Nice	"	S—S D	7	"
SM-316A	"	S	7	"
Homogen DM	"	D	5	"
Monolite SS	"	S D	5	"
Monolite hypa	"	D	5	"
Quartamin 86P	"	S	5	Cationic
Amphitol 24B	"	S	10	Amphoteric
Duckroid	"	S	23	Colloid
Gum arabic	"	S	5	"
C. M. C.	"	S	5	"

* S: clear SD: slightly cloud D: cloud



- A. 41 years of Showa: 59 samples of dark colored shoyu and 10 samples of light colored shoyu were tested
- B. 42 years of Showa: 58 samples of dark colored shoyu and 12 samples of light colored shoyu were tested.

■ Dark colored shoyu

□ Light colored shoyu

Fig. 1. Time required for the formation of the secondary sediment of commercial shoyu stood at 40°C.

要 約

1. 醤油の二次歪の発生を防止するために、縮合リン酸などの、無機キレート剤を検討したが、効果のあるものは見い出せなかった。
2. 有機キレート剤では、ヒドロキシカルボン酸類、および DEG, NTA には効果がなかったが、EDTA, HEDTA, DTPA などのアミノカルボン酸は、きわめて顕著な二次歪防止効果を持っていた。
3. 界面活性剤、コロイド性附与剤の中には二、三効果の認められるものがあったが、風味を害するものが多かった。
4. 全国各地の主要銘柄の市販醤油について二次歪発生状況を調べた結果、二次歪発生の危険性のあるものが、かなり存在することを認めた。

本報告を終了するにあたり、界面活性剤などを分与いただいた、花王アトラス、三栄化学、ミヨシ油脂、日本乳化剤の各社、分析の一部を担当された長堀隆氏ならびに本報

告の発表を許可された、本社役員の各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 橋本, 吉田, 横塚: 本誌, **48**, 493 (1970).
- 2) 福村: *New Food Industry*, **1**, No. 3, 13 (1959).
- 3) Krum, J.K., Fellers, C.R.: *Food Technology*, **6**, 103 (1952).
- 4) Mcfee, E.P., Peters, J.A.: *U.S.P.* 2554625.
- 5) 橋本, 吉田, 横塚: 本誌, **48**, 50 (1970).
- 6) 槇書店: 界面活性剤と其応用
幸書房: 界面活性剤研究 1 (1961), 界面活性剤研究 2 (1963).
- 7) 梅田, 福村: *New Food Industry*, **5**, No. 7, 21 (1963).
- 8) Duggan, E.L., Luck, J.M.: *J. Biol. Chem.*, **172**, 205 (1948).
- 9) 蛋白混濁研究会編: 清酒の白ぼけについて (1962).

(昭 45.3.16 受付)