

火入れ^{おり}難ろ過性の要因について（速報）

日高修*, 水元弘二

Study on Hard Filtration Rate of Sediments of Shoyu formed by Heating (Prompt report)

Osamu HIDAKA* and Koji MIZUMOTO

業者より依頼のあったしょうゆ試料及びタイプの異なるしょうゆ試料を用い、火入れ^{おり}の難ろ過性と火入れ^{おり}生成に関与する要因について試験を行い、次のことが明らかになった。

- (1) 依頼のあった試料のいずれも、かなりの量の火入れ^{おり}前駆体物質（以下SPMと略す）が含まれることから、火入れ操作が不十分であり、そのために^{おり}ろ過除去操作を困難にしていること。
- (2) 火入れ^{おり}の生成に影響を及ぼす要因として、pH、NaCl濃度が低い程^{おり}の生成は抑制され、またアミノ酸液と生揚しょうゆとの混合火入れにおいて、生揚しょうゆの配合比率が低くなる程^{おり}の生成が抑制される。
- (3) 生揚しょうゆ中に含まれるSPM及び火入れ^{おり}生成促進物質（以下SFPと略す）の含有量と、火入れ条件の如何によって、^{おり}の生成量が決定される。
- (4) 生揚しょうゆの配合比率によっては、火入れ操作上の条件如何により火入れ^{おり}を全く生成しない火入れ方法の可能性が示唆された。

1. はじめに

しょうゆ製造工程において、火入れ^{おり}の発生と^{おり}ろ過除去操作は、2次^{おり}発生防止における重要な課題の一つである。特に淡口しょうゆでは、製品の濁りは外観上の商品の価値を著しく低下させるので、高い清澄性が要求される。今回、たまたま、新式淡口しょうゆ製造において、火入れ^{おり}ろ過除去操作の難易性に関して、原因と対策について業者からの依頼があり、調査検討した結果について、又、火入れ^{おり}生成に関与する要因等について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試試料

業者より依頼の製造ロットの異なる新式しょう

* 鹿児島県醤油醸造協同組合

* Kagoshima Shoyu Brening Cooperation

ゆ（ろ過操作前後の8検体）と、対照としてアミノ酸分解液（味液）、生揚しょうゆ、火入れ済しょうゆ、及びSFP（Sediment Forming Promoter）を含まない生揚しょうゆ等を用いた。

2.2 火入れ方法

一部を除いて各検体50mlを試験管に採り、湯浴中で65℃・2時間さらに85℃・1時間の2段火入れ方法と、85℃・2時間の1段火入れ方法を併用した。

2.3 火入れ^{おり}量の測定

火入れ^{おり}沈降^{おり}量は、火入れ後4日目の全液量に対する火入れ^{おり}の量を高さの比率により表わし、総合^{おり}量は、火入れ^{おり}懸濁液の0.45 μ ろ過前後の溶液の660nmの吸光度の差で表示した。

2.4 火入れ^{おり}生成促進物質の測定

橋本¹⁾らの方法を一部改変して測定した。すな

わち40℃にて反応させ、700nmにおける吸光度が0.5に達する時間を求め、1時間あたりの吸光度に換算して表示した。

2. 5 火入れ近前駆体物質の測定

3 MTCA溶液 5 mlと検体 5 mlを混合し、50℃にて2時間保持して生じた濁度を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 成分分析及び再火入れ試験

依頼されたしょうゆ4検体は、T・N, pH, NaClエキス等の成分にはほとんど違いのないJAS上級クラスの製品である。濁度(火入れ近の生成量)はロット間A~Dにおいて違いが認められ、また、ろ過操作での近の除去効果においても違いが認められる。ろ過工程における近の除去率はA~Dで各々65.2, 73.3, 50.0, 69.0%となりCは最も難ろ過性を有するが、全般的に近の除去率が小さい。これは、火入れにおいて近のフロック形成が不充分であるために、通常のセライトによるろ過操作では除去できないためと考える。(表1)

次に試料中の火入れ近母体物質の含有量と、火入れ近生成促進物質を含む精製酵素剤を添加して火入れした時の火入れ近の生成量を表2に示した。ロットA~Dのすべてにおいて、近生成促進物質を添加した際に火入れ近が再度生成された。無添加のものに近の生成がみられないのは、A~Dはすべて一度火入れ済みのしょうゆであるために近生成促進物質が失活しているためである。また、火入れ済しょうゆにおいては、近生成促進物質を添加しても火入れ近は生成されず、近生成促進物質(SFP)を含まない生揚において同様な性

表1 依頼試料の性状と成分

試料	外 観		濁度 (660nm)		pH	NaCl エキス	
	ろ過前	ろ過後	ろ過前	ろ過後			
A	混濁強	清澄	0.089	0.031	4.87	16.4	13.0
B	〃弱	清澄	0.045	0.012	4.88	16.5	12.9
C	〃強	混濁	0.064	0.032	4.86	16.4	12.4
D	〃弱	清澄	0.029	0.009	4.88	16.4	12.4

表2 火入れ近母体物質含有量及び精製酵素剤添加による火入れ・発生量 (O.D660nm)

	火入れ近母体物質	精製酵素剤添加量			
		NON	10pu	100pu	
A	ろ過後	0.050	0	0.065	0.077
B	〃	0.049	0	0.052	0.065
C	〃	0.025	0	0.035	0.044
D	〃	0.030	0	0.046	0.057
アミノ酸分解液		0.001	0	0	0
通常の生揚しょうゆ		0.316	0.130	0.141	0.140
火入れ済しょうゆ		0.003	0	0	0
SFPを含まない生揚		0.243	0	0.196	0.170
アミノ酸混合しょうゆ (生揚20%含有)		0.084	0	0.058	0.061

質をもっている事等から判断するに、試料A~Dは火入れ操作がまず不充分であったと指適できる。

3. 2 火入れ近生成に及ぼす諸要因について

3. 2. 1 pHとNaClについて

問題の試料について難ろ過性の原因が火入れ操作の不充分なことに依り、近の生成と凝集性が不

表3 pHの違いによる火入れ近の生成

pH調整	65℃・2時間火入れ		65℃・2時間 85℃・1時間 2段火入れ		85℃・2時間 1段火入れ	
	A	B	A	B	A	B
	5.50	++	+	##	##	##
5.30	++	+	##	##	##	+
5.10	+	+	##	##	+	++
4.90	+	+	+	+	±	+
4.80	±	+	+	+	-	±
4.70	±	+	+	+	-	-
4.60	-	±	+	-	-	-
4.50	-	-	-	-	-	-

注 試料AはpH4.82の生揚しょうゆを各々にpH調整したものの試料BはpH5.08の生揚しょうゆを各々にpH調整したものの火入れ近の生成量は-:なし、±微量、+3%前後、++:7%前後、##10%以上とする。

完全であったためであろうと推察したが、若干異なる火入れ遅延生成量とその遅の除去率、フロック形式の違いについては言及できない。そこで、火入れ遅生成に及ぼす要因について検討した。

性質の異なる淡口生揚しょうゆA (pH4.82)とB (PH5.08) (熟成温度経過及び仕込み期間はほぼ同じもの) について各々pHを4.5~5.5に調整したものを火入れした。火入れ操作 (1段火入れと2段火入れ) の違いにより、遅の生成量に多少の違いが認められるが、pHが高いと火入れ遅の生成量は増加し、逆にpHが低いと減少する傾向にあることがわかった。また、pH4.7~4.5の域を境界にして、それ以下だと火入れ遅の生成を抑制することができた。さらに、アミノ酸混合しょうゆの場合においては、アミノ酸分解液の混合比率が増えるに従い火入れ遅の発生しないpH域も高くなることを付記しておく。

表4 食塩濃度の違いによる火入れ遅生成量

食塩濃度	65℃・90分 洗降遅	85℃・60分二段火入れ O. D. 660nm
10 %	—	0.010
12	—	0.010
14	—	0.011
16	±	0.030
18	+	0.049
20	+	0.055
22	+	0.058
24	+	0.058

T-N 1.50, NaCl18.0%, pH4.92の淡口しょうゆを脱塩することなく食塩濃度を10~24%に調整したために、T-Nが0.90%と低くなった試料について火入れ試験した(表4)。食塩濃度10~24%においては、食塩濃度が高い程火入れ遅生成量が増加する傾向にあった。また、食塩濃度が10~14%域では火入れ遅の生成が認められないが、これは肉眼的に遅を検出できないということで、遅の生成作用は弱いながらも行われている。

3.2.2 生揚しょうゆの配合比率の違い

生揚しょうゆとアミノ酸分解液とを混合し、混合比率の異なるしょうゆ(T-N 1.25%, NaCl

17.0%のJAS上級クラス)に調整後火入れをおこなった(表5)。いかなる火入れ操作法においても、生揚しょうゆの配合比率が少なくなる程火入れ遅の生成量が減少する傾向にあった。これは、後で詳しく述べるが、生揚しょうゆ中に含まれる火入れ遅母体物質と火入れ遅生成促進物質の含有量が、加溶率に準じて変動するからである。火入れ遅の生成量は、加熱時間が長い程増加する傾向にあるが二次遅発生の問題まで考慮すると、生揚しょうゆの加溶率20~27%のしょうゆは火入れ操作の難しい配合比といえる。加溶率36%以上のしょうゆでは、二段火入れ方法により完全に遅を生成することができ、二次遅発生心配はないが、6~36%の加溶率のものは通常の二段火入れ方法では二次遅発生の問題が残る。これは85℃での加熱時間をさらに長くすることによってかなり解消できるが、着色の濃化はまぬがれない。このため、6~20%程度の生揚しょうゆの加溶率の低いしょうゆの場合、85℃・2時間以内の一段火入れを行うことにより、着色の抑制と同時に火入れ遅の生成を抑制し、ろ過操作をも省略する手段を考じたい。

表5 生揚配合比率の違いによる火入れ遅生成

生揚しょうゆのT-N比率	65℃・2時間	65℃・20時間	85℃・1時間	65℃・1時間	65℃・50時間
	85℃・1時間	85℃・3時間			
6 %	— (-)	— (-)	— (-)		— (-)
12	(+)	— (-)	— (-)	—	(+)
20	(+)	— (±)	— (-)	—	— (+)
27	— (+)	— (±)	— (+)	—	— (+)
36	— (+)	+	(+)	— (+)	— (+)
46	+	(+)	(+)	— (+)	— (+)
57	+	(+)	(+)	— (±)	— (+)
70	+	(+)	(+)	— (±)	— (+)
84	+	(+)	(+)	± (+)	— (+)
100	+	(+)	(+)	+	— (±)

注 ()内は火入れ済しょうゆを37℃にて2カ月間さらに保持した後の遅の生成量を示す。

3.2.3 生揚しょうゆ中のSPMとSFPの経時変化

以上、アミノ酸混合しょうゆにおいて、pH、NaClも、生揚配合比率の違いにより火入れ漚の生成量に差が生じることを明らかにしたが、問題の件についての説明はまだ充分になされていない。pH、NaCl濃度、アミノ酸分解液(SPM, SFPともに含まない)に問題がなければ、工場規模での火入れ方法との違い以外には、生揚しょうゆの性質の違いによる影響が関与しているものと考えられる。図1は、淡口諸味の熟成経過についての報告²⁾から夏仕込みと冬仕込みの例を記載したものである。諸味の品温の違いにより発酵速度に差はあるものの、相方ともにアルコールの生成量が増加し、また、pHの降下が著しくなってSFP(漚生成促進物質)が急激に減少することがわかる。

SFPの値は、火入れ漚の生成・凝集性に影響を及ぼし、SFPの高い若い生揚しょうゆを火入れした場合には清澄な上澄み液が得られず、混濁を生じるために、汲み出しに際しては、アルコールの生成量や色度とともに出荷基準の重要な指標の一つとしてとりあげている。ここで興味ある知見として、SFPの高い若い生揚しょうゆは、65℃火入れにおいて漚の生成が促進され、また沈降性もよく清澄なしょうゆが得られるが、これを85℃に加温すると沈降していた漚が分解・分散されて浮遊性の漚となって上澄み液を混濁させる。一方、ある程度充分に熟成した生揚は、85℃に加温保持することにより浮遊性の漚が凝集・沈降し清澄な上澄み液が得られる(図2)。これは、生揚しょうゆ中に65℃においては火入れ漚の生成を促進し、85℃においては逆に抑制する物質が存在しうる可能性

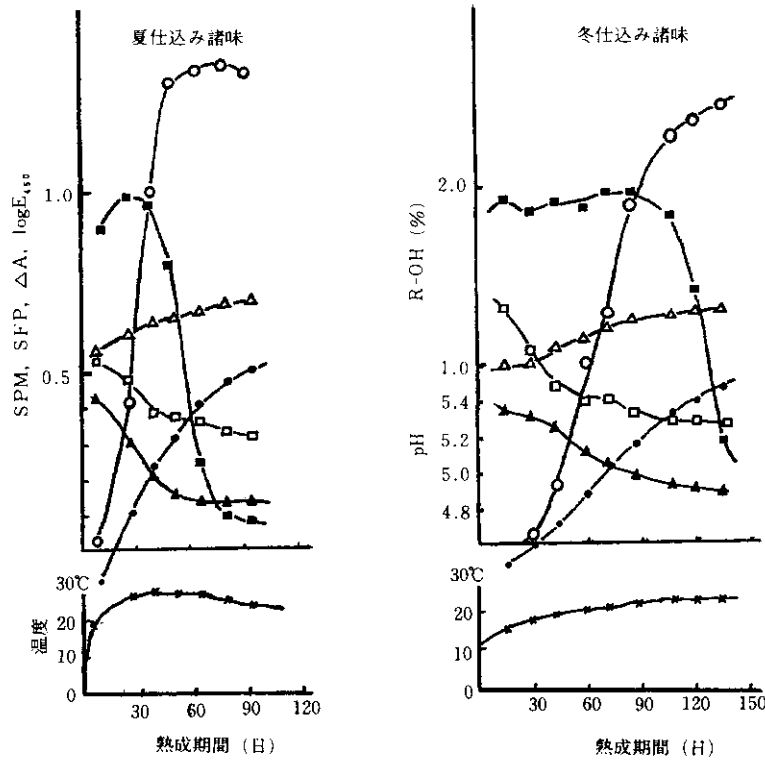


図1 諸味中における各成分の経時変化
 記号○：R-OH, □：SPM, ■：SFP, △：ΔA, ●：logE₄₅₀,
 ▲：pH, ×：諸味品温

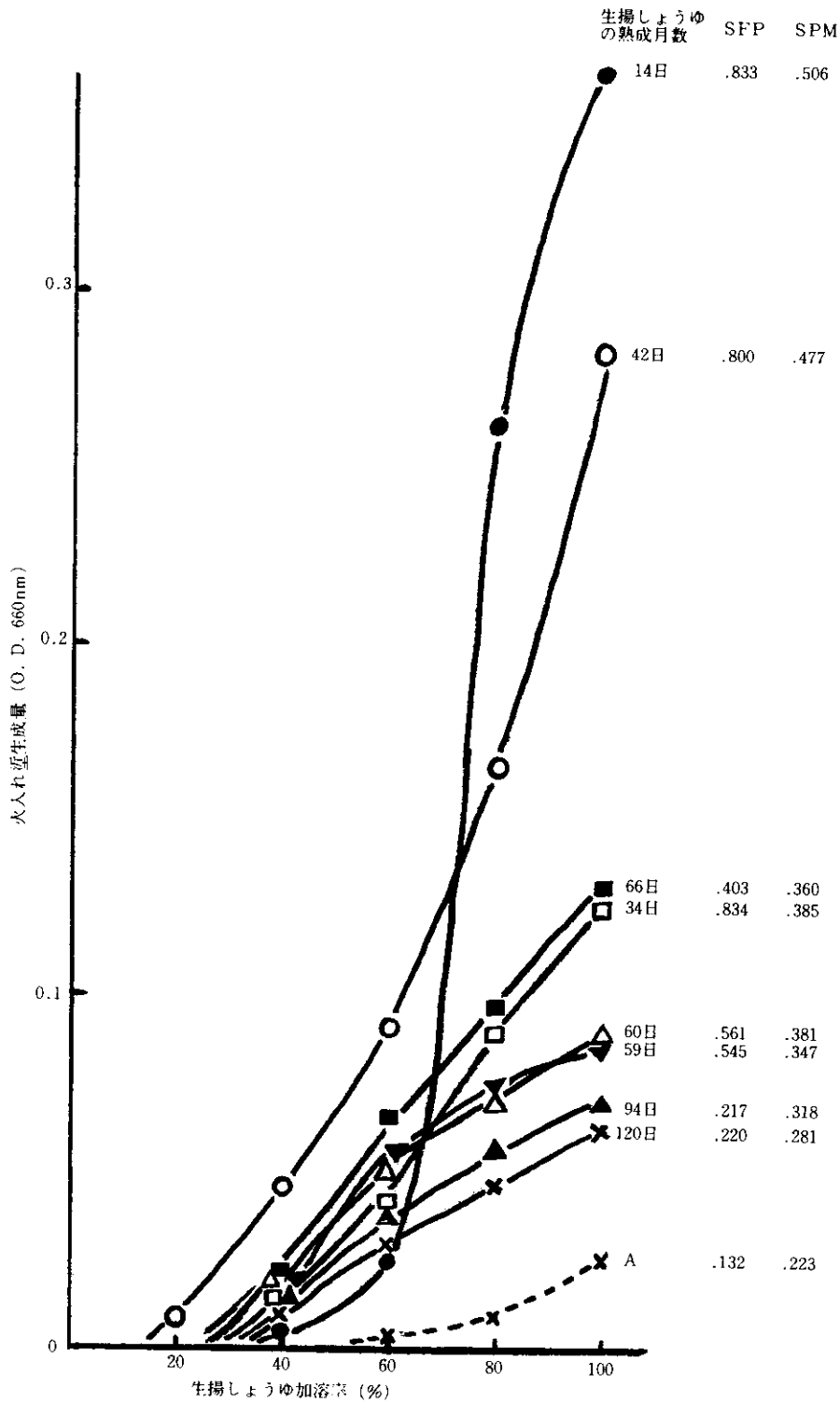


図3 SFPとSPM含有量の異なる生揚しょうゆを用いた
アミノ酸混合しょうゆの火入れ遅生成

をも示唆していると考えますが、その物質についてはここでは言及しない。

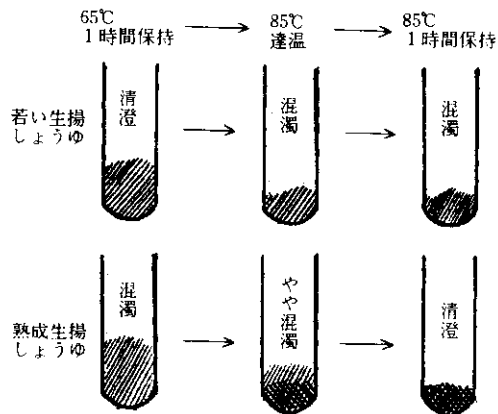


図2 熟成期間の極端に異なる生揚しょうゆについての火入れ醸生成

3.2.4 SFPとSPM含量の異なる生揚しょうゆにおける火入れ醸生成

夏仕込みと冬仕込みの生揚の性質の違いは、諸味の品温により影響される面が大きい。冬仕込みはアルコールの生成速度もより緩慢で、pHもやや高く、またSFPも若干多めに残存している。また、同時期の仕込み諸味であっても、乳酸発酵とアルコール発酵とのバランス如何によってはSFP値が変動しているのが現状である。そこでSFPの含有量の異なる生揚しょうゆとアミノ酸分解液を用い再度火入れ試験を行った(図3)。供試した試料は、熟成期間の異なる生揚しょうゆ12検体を用いて、T-N 1.30, NaCl 18%に調整し、同様に調整したアミノ酸分解液と混合火入れした。火入れ醸の生成量は、仕込み直後14日目の生揚しょうゆの場合を除いては、ほぼSFP及びSPMの含有量が低いもの程少ない傾向にあり、また、生揚しょうゆの加溶率が小さくなるに従い同様に火入れ醸の生成量は減少した。ここで、SFP及びSPMの含有量の異なる生揚しょうゆが、火入れ醸生成の作用に及ぼす影響は、生揚しょうゆの配合比率が少ないしょうゆ程小さいという結果になった。しかし、加溶率20~40%のしょうゆにおいては、グラフから

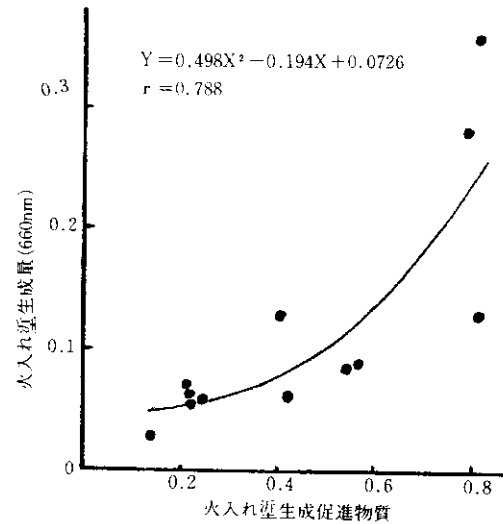


図4 火入れ醸生成促進物質と火入れ醸生成量との相関

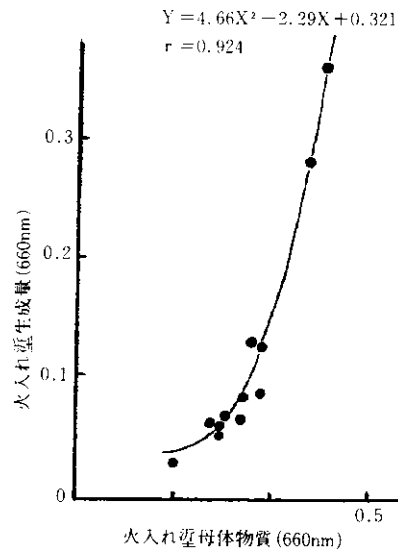


図5 火入れ醸母体物質と火入れ醸生成量との相関

も明らかなように、醸が生成されるか否かの接点域にある訳で、その影響が少ないがために、火入れ操作をより困難なものにしているともいえる。

図4、5は生揚しょうゆ単独(100%)における火入れ醸生成量とSFP及びSPM含有量との相関について示したもので、相関係数rはそれぞれ

0.788と0.924となり、火入れ澱生成量に及ぼす要因としては、SPMの方がより大きい傾向にあった。

4. おわりに

業者より依頼のあったしょうゆについての火入れ澱難ろ過性の原因と、火入れ澱の生成に関与する要因について検討した。その結果、依頼のしょうゆについては火入れ操作が不十分であり、火入れ澱の生成・凝集が不完全であるために澱の除去操作を困難にしていることがわかった。また、火入れ澱の生成に影響を及ぼす要因としては、pH、NaCl濃度や火入れ条件の外に、生揚中に含まれる火入れ澱母体物質 (SPM) と火入れ澱生成促進物質 (SFP) の含有量の違いによる影響がかなり大きいことを明らかにした。県内産の新式しょうゆやアミノ酸混合しょうゆにおいて、生揚しょうゆの占める加溶率は0~50%であるが、加溶率20

%前後のしょうゆの場合、火入れ澱の生成と澱の除去操作は通常の火入れ操作では難しい。火入れ条件をより酷にして、または凝集剤等の添加によって澱の生成を十分に促進させるか、あるいは火入れ条件をかなり緩和して澱の生成を抑制するかのいずれかの方法を選択する必要があると考える。あるいは、生揚しょうゆとアミノ酸分解液を個別火入れした後に両者を混合する方法が、火入れ澱の生成と除去において何ら問題もなく、また、品質面からも推奨する方法であることもつけ加えておきたい。

参 考 文 献

- 1) 橋本彦堯, 横塚保: J.Ferment. Technol. 51 661 (1973)
- 2) 日高修: 鹿児島県醤油醸造協同組合業務報告 No.16 (1979)