

醤油膜ろ過残液処理法の検討(第2報) —カルシウムイオンによる醤油多糖類の不溶化・除去—

川口 友彰*1 植木 達朗*2 野田 義治*2

Study on Processing Method of the Shoyu Cross-flow Filtration Retentate - A Method for Separation of the Shoyu-polysaccharides Insolubilized by Calcium Ions from the Filtration Retentate -

Tomoaki Kawaguchi, Tatsuro Ueki and Yoshiharu Noda

醤油の清澄化および無菌化のためクロスフロー膜ろ過処理が行われているが、発生する高粘性・高濁度の濃縮残液(膜ろ過残液)による歩留り低下や処理困難性が問題となっている。膜ろ過残液の主成分で粘性に寄与する多糖類を不溶化し除去することができれば、これらの問題を解決できる可能性がある。そこで本研究では、2価金属イオン添加による膜濾過残液中多糖類の不溶化・除去および醤油分回収を試みた。その結果、pH 13.5条件下でCaCl₂を添加することで不溶物が生じることがわかった。固液分離により不溶物を除去することで、高分子量多糖類と低濁度・低粘性の醤油分に分離することができた。得られた回収醤油分については、オフフレーバーがみられ、直接の調味料利用には適さないことがわかった。

1 はじめに

近年、醤油製造においてクロスフロー方式の膜ろ過が普及している。クロスフロー膜ろ過は、醤油もろみを圧搾して得た生揚醤油の清澄化、無菌化、火入れ澱処理不要化等といった利点を有する。一方、膜を通してしない多糖類や菌体を含む高粘性・高濁度の難分解性濃縮残液が処理生揚醤油の5~10%程度発生し、歩留まり低下、排水処理、廃棄コスト等が問題となっている¹⁾。特に、膜ろ過残液中には多量の醤油を含むため、何らかの醤油回収方法が求められている。

膜ろ過残液からの醤油分回収方法としては、野田らによる希釈・加熱処理法、希釈・酵素処理法が報告されている¹⁾。これらは、膜ろ過残液を2倍希釈し85℃1時間加熱あるいはペクチナーゼ剤処理後にセラミック膜で再ろ過することにより80%の醤油分を回収可能とする技術である。また、特別な処理を必要としない、膜ろ過残液を直接もろみに5%程度返送する技術¹⁾は実用化されているものの処理量に限界があるため、さらなる有効処理法確立による膜ろ過残液の併用処理化が期待されている。

膜ろ過残液中の主成分は粘性に寄与する酸性多糖類である¹⁾ことから、有効処理法として酸性多糖類除去

が考えられる。菊地らは、醤油粕中に含まれる醤油酸性多糖類のカルシウムイオンによる沈殿形成能を評価し、0.1 M CaCl₂条件下で沈殿形成しないことを報告している²⁾。杉浦らは、酸性多糖類がpH 10以上・2価以上の金属塩存在下で沈殿することを見出した³⁾。これは、高pHにより酸性多糖類中カルボキシル基の平衡が解離状態に偏り、2価以上の陽イオンとの架橋反応が起こることによるものと推察される。したがって、酸性下でカルシウムとの低反応性をしめす醤油酸性多糖類²⁾に対しても、高pHで架橋が可能となる程度の解離状態を実現できれば、醤油多糖類を沈殿・除去できる可能性がある。そこで本研究では、2価金属イオンによる醤油多糖類の不溶化・除去および醤油分の回収について調べ、膜ろ過残液処理法としての有効性を検討した。

2 研究, 実験方法

2-1 試料

醤油膜ろ過残液は福岡県醤油醸造協同組合より提供されたものを使用した。

2-2 不溶化反応

2-2-1 条件検討

不溶化後の固液分離が容易と思われる膜ろ過残液3倍希釈条件で不溶化条件を検討した。膜ろ過残液に10

*1 生物食品研究所

*2 福岡県醤油醸造協同組合

N NaOHを加えpHを調整 (pH 10.8~13.5) した。膜ろ過残液500 μ L相当量のpH調整済み膜ろ過残液に、2 M CaCl_2 または2 M MgCl_2 を10~375 μ Lを加え、超純水で全量1500 μ Lとした。混合後、遠心分離により上清を回収した。0.45 μ mシリンジフィルターでろ過し分子量分布測定用試料とした。

2-2-2 不溶化・醤油分回収試験

膜ろ過残液20 mLを10 N NaOHでpH 13.5に調整した。2 M CaCl_2 を2.8~4 mL加え混合・不溶化した。不織布で固液分離後、12 N HClにより中和した。中和液を粘度・濁度・色度・アミノ酸分析に供した。

2-3 分析

HPLC(Waters Alliance HPLCシステム)により分子量分布を測定した。カラムは東ソー(株)製TSKgel guardcolumn G3000PW_{XL}, G6000PW_{XL}, G3000PW_{XL}を連結して使用した。分析は溶離液20 mM Na-acetate(pH 5.0), 流速0.6 mL/min, カラム温度25 $^{\circ}$ C, 内部ヒーター30 $^{\circ}$ C, 検出は示差屈折率で行った。

粘度は東機産業(株)TVB10形粘度計を用いて25 $^{\circ}$ Cで測定した。濁度・色度は紫外可視分光光度計 (Thermo Fisher Scientific(株)Evolution220) により, それぞれ430 nm, 660 nmで測定した。アミノ酸は全自動アミノ酸分析機 (日本電子(株)JLC-500/V2) により分析した。

3 結果と考察

3-1 不溶化条件の検討

はじめに、2価金属イオン添加により膜ろ過残液に不溶物が生じる条件を調べた。膜ろ過残液500 μ L相当量のpH調整済み膜ろ過残液 (pH 10.8~13.5) に2 M CaCl_2 あるいは2 M MgCl_2 を100~375 μ L添加したところ、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2$ いずれの場合も不溶物が生じ、遠心分離により固液分離可能であった。一方、固液分離で得られた上清の分子量分布には、以下に示すような顕著な差が見られた (データ未掲載)。 CaCl_2 の場合、pH 13.5以上で膜ろ過残液中の多糖類を含む高分子成分のほとんどが消失した。pH 12.9では2 M CaCl_2 添加量200 μ L以上で高分子成分の減少が認められた。pH 10.8~12.5ではこれら高分子成分の減少は認められなかった。 MgCl_2 では、いずれのpH条件においても高分子成分の減少は少なかった。

そこで、膜ろ過残液中多糖類を除去できたpH 13.5

条件下で詳細に検討することとした。前述の多糖類を除去できた CaCl_2 添加量 (100 μ L ; 400 μ mol/mL-膜ろ過残液) 以下の添加量を中心に不溶化反応を行い、醤油分回収率および多糖類を含む高分子成分の挙動を調べた。

CaCl_2 添加量の増加に伴い、不溶化物が多く生じ、固液分離で回収できる醤油分が減少したが、いずれの条件でも7割程度回収できることがわかった (表1)。

表1 CaCl_2 添加量による醤油分回収率

醤油分回収率 (%)	CaCl_2 添加量 (μ mol/mL-膜ろ過残液)						
	200	240	280	320	360	400	600
	91	87	83	80	73	73	67

各醤油分の分子量分布 (除去対象の醤油多糖類等を含む高分子量部分) 測定結果を図1に示す。 CaCl_2 添加量増加に伴い、pH 13.5調整済み膜ろ過残液のクロマトグラムと比較し、いずれの添加量においても減少・低分子側 (分子量が大きい順に溶出するため溶出時間が長い方) へのシフトがみられた。280 μ mol/mL-膜ろ過残液でピーク高さが半分程度に減少し、>320 μ mol/mL-膜ろ過残液で、特に分子量の大きい成分 (溶出時間23~25分付近) が減少することがわかった。

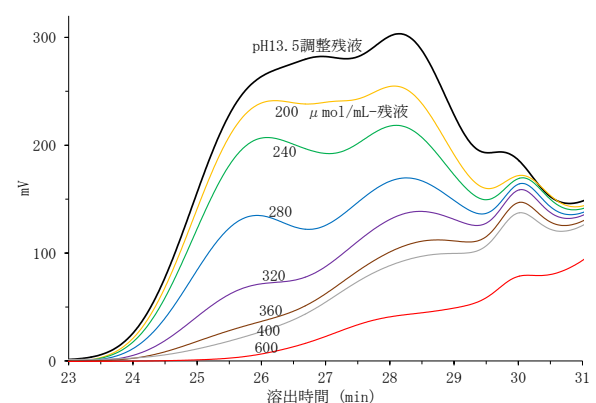


図1 異なる添加量の CaCl_2 処理 (pH 13.5) によって得られた醤油分の分子量分布

3-2 不溶化・醤油分回収試験

不溶化条件検討の結果、pH 13.5条件下で>280 μ mol/mL-膜ろ過残液の CaCl_2 を添加することで約7~8割程度の醤油分および沈殿した多糖類等を回収できることがわかった。しかし上記結果は、膜ろ過残液として3倍希釈条件で行っており、実用上は醤油の希釈お

よび処理規模を可能な限り抑える必要がある。また、操作の簡便性も重要であることから、必要最低限の添加 (NaOH, CaCl₂, HCl) による不溶化・回収試験を、膜ろ過残液処理量を20 mLにスケールアップして実施した。膜ろ過残液1 mLに対するCaCl₂添加量は280~400 μmolとした。試験の結果、いずれの条件においても不溶物が生じた。不溶物は不織布手搾りで固液分離できるものであった。得られた醤油分は塩酸中和後の希釈率が1.5倍以内で、実用上の許容範囲におさまることがわかった (データ未掲載)。ただし、表2にしめすように回収率は遠心分離時 (表1) よりも低く、圧搾機等での追加検討が必要と思われる。醤油分の物性としては、処理前の膜ろ過残液と比較し、いずれの添加量によっても粘度・濁度低下が見られた。

表2 不溶化・醤油分回収試験 (pH 13.5)

	粘度 (mPa・s)	色度*	濁度*	回収率 (%)
膜ろ過残液 (原液)	48			-
膜ろ過残液 (最終希釈率1.5倍) 中和済	12.7	1.70	0.16	-
280 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	10	1.52	0.11	70
320 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	9.37	1.41	0.09	-
360 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	6.16	1.28	0.07	-
400 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	3.82	1.20	0.07	55
市販醤油 (原液)	3.6			-

*10倍希釈液を測定

処理前後の成分変化を調べるため、遊離アミノ酸分析を行った (図2)。その結果、アミノ酸に関してはHis, Argに減少が見られるものの大きな変化はないことがわかった。

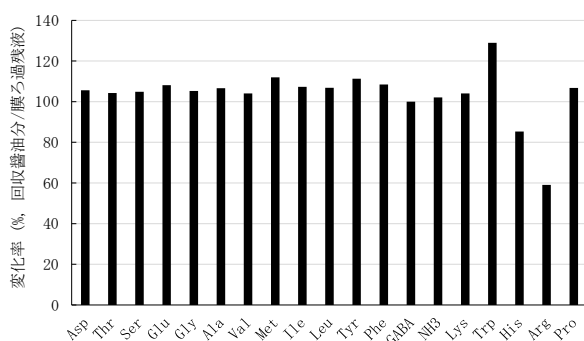


図2 膜ろ過残液と回収醤油分のアミノ酸組成比較

(回収醤油分の処理条件はpH 13.5, 280 μmol-CaCl₂/mL-膜ろ過残液処理)

回収醤油分の官能評価を行ったところ、処理前の膜ろ過残液に比べ「薬品臭」・「刺激臭」・「苦味」が感じら

れることがわかった。

以上の結果から本法は、膜ろ過残液からの多糖類分離方法として有効であると思われる。一方、回収醤油分は直接調味料として利用するには適さず、さらなる検討が必要であることがわかった。

4 まとめ

醤油膜ろ過残液処理法としての有効性を評価するため、2価金属イオンによる膜濾過残液中多糖類不溶化・除去および醤油分の回収を試みた。その結果、pH 13.5以上で一定量以上のCaCl₂を添加することにより多糖除去可能で、粘度・濁度ともに低減した醤油分を得ることができた (MgCl₂では多糖除去はできなかった)。オフフレーバーがみられたため回収醤油分の調味料利用には課題があるが、膜ろ過残液あるいは醤油加工品からの醤油多糖類分離方法として活用できる可能性がある。

5 参考文献

- 1) 野田義治, 植木達朗, 大場和徳, 脇山元気: 醤油の研究と技術, 37巻(6号), pp. 365-369(2011)
- 2) 菊地忠昭, 杉本洋, 横塚保: 日本農芸化学会誌, 50巻(6号), pp. 279-286(1976)
- 3) 花王株式会社: 特開2005-179495(2005)