煉乳の凝固防止に関する研究

I EDTAの使用に就て

前野 正久・斎藤 善一・荒 館 文・田 中 清一¹⁾²⁾

(¹⁾ 北海道大学農学部, ²⁾ 森永乳業技術研究所)

Studies on the anticoagulation of condensed milk.

I Application of EDTA.

MASAHISA MAENO, ZENICHI SAITO, FUMI ARADATE¹⁾

and SEIICHI TANAKA²⁾

(¹⁾ Faculty of Agriculture, Hokkaido University ²⁾ Laboratory of Morinaga Milk Company)

結 言

加糖煉乳の濃化現象防止, 並びに無糖煉乳のカード生成の抑制は重要な問題であり, 従来, 泡立てが前者の防止に重要な役割を演ずる事は前野の実験して来た処である¹⁾。

今回は煉乳製造過程に無害の物質を添加して凝固防止を行う目的を以て, 金属イオン固定剤としてEDTAを使用して実験を試みたのである。このEDTA即ち Ethylenediamine tetraacetic acid

は硬水の軟化等金属イオンの除去及び難溶性金属化合物の除去等に利用され, 更に負触媒の効果としてビタミンCの銅による接触酸化分解を妨げ²⁾, 油脂の Rancid 防止にも役立つ等, 近年応用の途が急速に開かれて来たものである³⁾。我々はEDTAが石灰と安定な錯塩を作るのでこれを原料乳に添加し, 遊離の石灰イオンの減少を計り以て濃縮後の増粘又は凝固を抑制しようとしたのである。

尚使用したEDTAの曹達塩は普通使用する薬物適用量の範囲に於ては毒性のない事が証明されて居る⁴⁾。

実験の部

先ず北大第二農場生産の脱脂乳 500cc に16%の蔗糖を加え, 1 立の丸底フラスコを用い 85°C 5 分の加熱後消泡剤 (Dow corning silicone) を1白金耳加え50~55°C でポンプで吸引しつつ濃縮した。然し空気を吹込み乍ら行つた為粘度の増加甚しく水分30%以下のものを得る事は困難だった。次いで東京近郊で生産された全乳 2kg を16%加糖荒煮後小型真空釜により真空度 25 吋で濃縮した。いづれの場合も濃縮前にEDTAの4曹達塩 (EDTA-Na₄ と略記) 又は2曹達塩 (EDTA-Na₂) を加

へたものと無添加のものを100°C加熱試験及び40°C保存試験を行い夫々凝固迄の時間又は粘度増加の様子を比較した。更に試験後 30g を蒸留水に溶解し 100cc. として分析に供し, 全石灰, 燐, 枸橼酸を定量, 更に限外濾過を行い濾液に就て, 可溶性石灰, 燐, 枸橼酸を定量した。石灰は蔭酸石灰として硫酸に溶解, 第二硫酸セリウムを還元させ残余の第二硫酸セリウムを沃度法で定量し石灰量を算出した。燐はブルフリツヒ光度計を使用する URBACH⁵⁾ の比色法により又枸橼酸は KOMETIANI⁶⁾ 法に依つた。

実験結果は第1~5表に示した表中 () 内は全石灰 (燐) に対する可溶性石灰 (燐) の割合 (%) である。EDTA-Na₂ を添加したものは40°C保存試験では原料乳酸度が高い場合を除いては比較的良好結果が得られたが100°C加熱の場合は反つて凝固を早めた。これはEDTA-Na₂ は酸性が強い為と思われる (第1, 2表)。EDTA-Na₄ の添加は明かに効果があり100°C加熱に依る凝固時間が添加量の増加と共に著しく延長され, 又40°C保存試験に於ては無添加のものは21日目に完全に凝固して了つたが添加したものは凝固しなかつた (第3, 4表)。

以上はフラスコ中で製造したものであるが真空釜を用いて製造してみても同様な結果が得られた (第5表)。即無添加のものは3日目で凝固して居るがEDTA-Na₂ を添加したものは7日目でも増粘はして居るが凝固はして居なかつた。EDTA-Na₂ 及び-Na₄ を同量 (0.025% づつ) 添加したのもも効果はなかつた。次に以上に示した可溶性石灰, 燐について比較する為生乳及びレンネットカゼインのアルカリ性溶液に EDTA-Na₄ を加えその全石灰, 燐枸橼酸並びに可溶性石灰, 燐枸橼酸を定量した (第6表)。

第6表に就てみると全石灰は EDTA-Na₄ 添加量の増加と共に減少して居るが, EDTA-Na₄ と結合した石灰はもはや蔭酸石灰とはならない為, 我々の用いた定量

第1表 EDTA-Na₂添加煉乳40°C保存試験

試料番号	原料乳 酸度%	EDTA 添加量%	製 品 水 分 %	40°C 保存 日数	凝 固 状 態	石灰mg%		磷 mg%		枸橼酸mg%	
						全	可溶性	全	可溶性	全	可溶性
1	0.144	—	43.79	5	卅	73.71	(26.1) 19.27	75.49	(24.4) 18.42	60.9	28.1
		0.1	45.43	10	卅	68.80	(33.8) 23.24	68.74	(41.4) 28.46	57.8	14.6
2	0.153	—	45.08	4	卅	67.34	(32.1) 21.62	69.94	(12.6) 8.78	—	29.6
		0.1	42.89	15	—	60.99	(47.6) 29.02	60.36	(19.4) 11.68	54.1	14.1
3	0.144	—	37.65	8	卅	89.72	(41.1) 36.89	93.87	(17.2) 16.17	78.6	44.8
		0.1	30.75	6	卅	81.36	(41.9) 34.04	100.58	(17.2) 17.26	101.2	42.5
4	0.207	—	42.90	5	±	86.29	(37.1) 32.02	79.93	(23.5) 18.81	71.5	53.1
		0.1	43.20	5	卅	108.05	(39.1) 42.29	87.08	(32.4) 28.19	66.3	24.2

備考 No 3 濃縮中 2 回中断, No 4 酒精試験 + 高酸度乳

第2表 EDTA-Na₂添加煉乳100°C加熱試験

試料番号	原料乳 酸度%	EDTA 添加量%	製 品 水 分 %	100°C 加熱 時間 分	凝 固 状 態	石灰mg%		磷 mg%		枸橼酸mg%	
						全	可溶性	全	可溶性	全	可溶性
1	0.144	—	43.79	60	+	73.7	(54.3) 44.1	—	(25.0) 10.2	70.2	57.6
		0.1	45.43	〃	卅	68.8	(57.8) 44.5	—	—	68.4	64.5
5	0.144	—	37.64	15	—	95.4	(49.1) 46.8	—	(21.3) 12.2	76.4	58.3
		0.1	42.94	〃	卅	80.0	(53.8) 43.0	—	—	75.6	83.2
6	0.189	—	40.02	25	±	80.0	(62.6) 52.1	—	(26.7) 10.2	264.6	208.5
		0.1	37.64	〃	±	74.6	(51.9) 38.7	—	—	299.3	230.8

酸度は乳酸換算 備考 No. 6 は枸橼酸ソーダを添加した。凝固日数を延引するが製品は稍褐色を帯ぶ

第3表 EDTA-Na₄添加煉乳100°C加熱試験

試料番号	EDTA 添加量 %	100°C 加熱時間 分	製 品 水 分 %	石灰mg%		磷 mg%		枸橼酸mg%	
				全	可溶性	全	可溶性	全	可溶性
1	—	110	0.254	91.2	(33.0) 30.1	111.7	(9.0) 10.1	113.6	95.2
2	0.02	145	0.162	97.0	(21.5) 20.9	124.1	(20.8) 25.9	105.0	108.2
3	0.05	410	0.261	114.0	(24.6) 28.1	134.3	(24.6) 33.0	103.2	69.4
4	0.10	430	〃	115.4	(26.6) 30.7	149.8	(23.7) 35.5	102.1	98.1

第4表 EDTA-Na₄添加煉乳

(第3表に示した煉乳の試験前の定量結果である)

試料番号	酸 度 %		EDTA 添加量 %	製品水分 %	石灰mg%		磷 mg%		枸橼酸mg%	
	原料乳	製品			全	可溶性	全	可溶性	全	可溶性
1	0.162	0.117	—	36.69	91.2	(38.4) 35.0	111.7	(27.2) 30.4	110.4	82.7
2	〃	〃	0.02	35.81	97.0	(34.0) 33.0	124.4	(32.6) 40.6	118.6	87.7
3	〃	〃	0.05	34.63	114.0	(25.9) 29.5	134.3	(35.9) 48.2	112.5	82.7
4	〃	〃	0.10	33.53	115.4	(20.7) 23.9	149.8	(37.2) 55.8	119.3	108.9

法では見掛け上減少するのである。全石灰は大体計算通り減少して居るが可溶性石灰は比較的減少せず逆に増加する例(これに就ては尚検討中である)もあつた、即限外溶液中で蓚酸と化合し得る石灰は全石灰の場合程減少しない。これは可溶性石灰が EDTA-Na₄ と結合するばかりでなくカゼインと結合して居る石灰も同時に EDTA-Na₄ と結合しカゼインより離れて行く事を示す、しかし次の様にも考えられる。即 EDTA-Na₄ は先づ可溶性石灰と結合するがその為遊離の石灰イオンの減少を来たしカゼインに吸着して居た石灰が遊離となる事である。いづれにせよ EDTA-Na₄ とカゼインミセル中の石灰とが結合する事が推察される。勿論 EDTA-Na₂ を用いた場合も同様であろうが前述の如く EDTA-Na₂ は酸性であるので煉乳の凝固防止には不適である。煉乳の場合 EDTA-Na₄ を 0.05% 添加する事によつて錯塩となる石灰は全石灰量の数%に過ぎないが顕著な効果のある事は興味深い。但し煉乳を水で稀釈したものに就き可溶性石灰を測定して居るのでこの値は煉乳中の可溶性石灰を正確に示すものではない。第1~4表の可溶性石灰の全石灰に対する割合()内)をみると EDTA-Na₂ 添加の場合はいづれも増加して居るが、EDTA-Na₄ 添加の場合、第3表についてみると無添加のものよりは少いが添加量の増加に伴つて増加して居り、第4表では添加量の増加に従つて減少して居る。結局 EDTA-Na₄ による安定作用はカゼインより石灰が離れてゆく事と石灰イオンの減少によると思われる。磷に就ては第6表の脱脂乳の場合可溶性磷と可溶性石灰の増減が或程度並行して居る様である。又煉乳では EDTA-

第5表 EDTA-Na₄添加及び無添加
煉乳40°C保存試験

EDTA-Na ₄ 添加量%	保存 日数	粘 度	酸 度 %	石灰mg%		枸橼酸mg%	
				全	可溶性	全	可溶性
—	0	120	—	97.4	28.1	230.3	150.0
	1	230	—	—	31.0	—	150.0
	3	+	—	—	22.3	—	156.9
	+	—	—	—	18.9	—	114.4
	5	+	—	—	—	—	—
0.05	0	500.12	100.1	28.4	226.3	164.0	—
	1	55	—	25.4	—	156.9	—
	3	70	—	19.7	—	142.5	—
	5	160	—	18.6	—	119.0	—
	7	180	—	13.3	—	79.0	—
0.05	0	400.13	92.5	20.0	212.5	142.5	—
	1	65	—	20.0	—	125.0	—
	3	190	—	15.7	—	95.6	—
	5	230	—	14.2	—	61.2	—
	7	270	—	13.5	—	59.2	—
0.10	0	500.11	84.4	31.3	225.0	151.9	—
	1	80	—	30.9	—	146.3	—
	3	90	—	22.0	—	99.4	—
	5	135	—	17.5	—	90.0	—
	7	150	—	15.2	—	81.4	—
EDTA-Na ₄	0	400.14	90.5	20.9	216.2	135.6	—
0.025	1	110	—	19.1	—	130.0	—
EDTA-Na ₂	3	325	—	13.9	—	71.3	—
0.025	5	+	—	13.1	—	60.6	—

註 粘度はマデヨ=ヤ粘稠計を使用 +は凝固した事を示す。

枸橼酸は光電分光光度計を使用⁷⁾。

a₂, -Na₄の添加によりいづれも増加して居るが、未だ磷酸石灰に就て論ずるのは早計であらう。枸橼酸は蔗糖添加により値が低く出て居る(第6表)。これは過マンガン酸加里により五臭化アセトンに酸化する際、糖が存在すると終末点が判別し難い為で KOMETIANI 法では値が小さく出て絶対値を正確に得る事は難しい。第5表の枸橼酸は NATELSON 等⁷⁾の方法を用いたのであるが第1表と同様可溶性枸橼酸は明かに40°C保存により減少して居り、之は枸橼酸石灰の生成に依るものと思われる。

総 括

加糖煉乳の保存に及ぼすEDTAの効果について実験したが、EDTAの4曹達塩を原料乳に対し0.05%濃縮

第6表 生乳及びカゼイン溶液へのEDTA-Na₄の添加

試料	EDTA-Na ₄ 添加量 %	其他の 処 理	石灰mg%		磷mg%		枸橼酸mg%	
			全	可溶	全	可溶	全	可溶
生 乳	—	—	104.4	41.8	—	—	—	—
	0.2	なし	88.9	33.6	—	—	—	—
	0.5	—	63.8	31.9	—	—	—	—
脱脂乳	—	—	117.2	24.9	78.0	36.1	—	—
	0.05	なし	112.1	32.8	—	45.2	—	—
	0.10	—	111.2	29.3	—	47.4	—	—
	0.15	—	103.6	21.2	—	41.0	—	—
生 乳	—	なし	97.7	28.5	—	—	144.8	128.1
	0.05	なし	92.8	27.5	—	—	145.9	119.3
	0.05	蔗糖16%添加	85.7	28.7	—	—	89.1	68.3
	0.05	—	—	—	—	—	—	—
レンネ ットカ ゼイン 溶液 (1.68% pH6.8)	—	なし	59.5	19.6	39.1	4.6	0	—
	0.05	—	57.4	17.8	42.2	1.3	0	—
	0.10	—	53.1	17.5	—	2.4	0	—
	0.20	—	43.6	15.3	41.5	10.2	0	—
生 乳	—	なし	90.9	25.9	—	—	82.3	64.0
	—	85°C5分加熱	—	25.2	—	—	—	—

前に加えると凝固防止に可成の効果がある事を知つた。大型の真空釜を用いて製造する時は更に少量で充分の効果を得ると推察された。

EDTAはカゼインと結合して居る石灰と容易に結合し之が凝固防止上効果のある事が判明した。(1954.8.9 受付)

文 献

- (1) 前野正久(1948): 寒地農学, 2, (1); 1.
- (2) STALL & DAVIS (1954): J. of Dairy Sci., 37, (6); 641.
- (3) 妻木徳一(1953): 有機合成化学協会誌, 11, (12).
- (4) 山田肇(1954): 長瀬産業の毒性試験依頼に対する回答.
- (5) URBACH (1931): Biochem. Z., 28; 239.
- (6) KOMETIANI (1932): Z. Anal. Chem., 86; 359.
- (7) NATELSON, LUGOVY & PINCUS (1947): J. Biol. Chem., 170; 597.

Résumé

We experimented on the effect of EDTA on the storage of sweetened condensed milk. The addition of 4-sodium EDTA (0.05% for raw milk) before condensing has a checkening effect on thickening

of condensed milk.

It was found that EDTA combine with calcium in casein micelle and may be effective in anticoagulation of condensed milk.