アルコール系発酵調味料の滓原因 タンパク質のセラミックスによる除去

料理酒やみりん風調味料などのアルコール系発酵調味料の保存、流通過程で製品中に残存しているたんばく質が凝集して発生する二次滓の生成防止対策は、製品の品質安定化を図る上で大変重要な課題である。本稿では、大がかりな設備投資が不要で製造現場への導入が容易なセラミック処理によるたんばく質吸着除去技術を用いたアルコール系発酵調味料の製造法について解説いただいた。

近藤徹弥¹・石原那美¹・福原 徹¹・児島雅博¹・

加藤丈雄¹・伊藤智之²・寺尾啓吾²

1. はじめに

醤油や清酒などの液状醸造食品では、もろみを圧搾後、火入れ（加熱）が行われる。火入れにより熱変性したタンパク質は、不溶化・凝集し、滓下げ剤添加による滓下げ工程を経て、火入れ滓として除去される。しかし、タンパク質の凝集や除去が不十分であると、製品に残存しているタンパク質が保存・流通中に次第に凝集して二次滓となる^{1,2)}。二次滓の発生防止は、製品品質の安定化を図る上で極めて重要な課題である。これは、料理酒やみりん風調味料などのアルコール含有発酵調味料（以下、発酵調味料）においても同様である。

発酵調味料は、和食に欠かすことのできない調味料の一つであり、酵素液化した米に米麴と酵母を添加して日本酒のもろみを醸造し、塩を加えた後に圧搾して製造される（第1図）。発酵調味料は、うまみ付与、塩味・酸味緩和作用、異味・異臭に対するマスキング効果などの働きのあるアミノ酸やペプチドを多く含む製品が良いとされる。このため、これらの起源となるタンパク質を多く含む低精白米（米糠を含む）が原料米として用いられる。しかし低精白米を原料とした場

合、一般清酒や醤油の製造工程で用いられる火入れ・滓下げ工程では製品中のタンパク質を除去しきれないため、瓶詰め前の加熱殺菌時に滓が発生することがある。発生した滓は、製品に混入したり、配管に残存し

第1図 発酵調味料の製造工程

Removal of Sediment-Forming Protein in Alcohol-Fermented Rice Seasoning Using Ceramics.

¹ Tetsuya KONDO, Nami ISHIHARA, Tohru FUKUHARA, Masahiro KOJIMA, Takeo KATO (Aichi Center for Industry and Science Technology)

² Tomoyuki ITOH, Keigo TERAOKA (Morita Co., Ltd.)

て他の製品に混入するなどして問題となる。また、流通中にタンパク質由来の滓や濁りが出ることがあり、クレームの対象となる。

解決法としてプロテアーゼ処理や限外ろ過によるタンパク質の除去が提案され、一部では用いられている³⁻⁹⁾。しかし、プロテアーゼ製剤は高価であり、プロテアーゼ処理に長時間を要するため作業効率が悪い。また、限外ろ過はコストがかかるため、発酵調味料に対してはあまり用いられていない。このため、滓や濁りの出ない品質の安定した発酵調味料を、コストを増加させずに製造する技術が強く望まれていた。

これまでに我々は、様々なセラミックスを用いて液状食品中のタンパク質を吸着除去する技術の開発に取り組み、果汁のアレルゲンタンパク質や清酒、みりん、醤油類の品質劣化に関わる酵素や滓原因タンパク質を効果的に除去できることを示してきた¹⁰⁻¹⁴⁾。本稿では、現行の滓生成防止法に代わる方法としてセラミックスによるタンパク質吸着除去技術を活用して、二次滓の出ない高品質な発酵調味料を製造することができたので紹介する。

2. 発酵調味料の滓原因タンパク質

清酒の場合、残存しているタンパク質が滓や濁りを引き起こす原因の一つと考えられている²¹⁵¹⁶⁾。滓原因タンパク質はマンノース、ガラクトース、グルコースを含む糖タンパク質（糖含量約30%）であり、その主体は麹菌由来のグルコアミラーゼであるといわれている¹⁷⁾。発酵調味料の場合も、原料である米、米麴、市販酵素製剤（ α -アミラーゼやグルコアミラーゼ）や酵母に由来するタンパク質が滓の潜在的な原因物質である。しかし、チロシンやフィチン由来の滓の報告¹⁸¹⁹⁾はあるものの、タンパク質に起因する滓については不明な点が多い。そこで発酵調味料の滓原因タンパク質について検討した。

第2図に発酵調味料の各工程後のSDS-PAGEを示す。発酵調味料の原酒には、6～188 kDa間に10個以上のタンパク質バンドが確認された。火入れ、滓下げろ過工程を経ると20 kDa以上のタンパク質のバンドは薄くなるが、14 kDa付近のタンパク質は大量に残存したままであった。この14 kDa付近のタンパク質が、加熱殺菌時の二次加熱滓や保存・流通時の二次滓の原因タンパク質であると考えられた。加熱殺菌後

第2図 発酵調味料の火入れ、滓下げ工程後のSDS-PAGE

Lane 1：原酒，2：火入れ後，3：滓下げ・ろ過後，4：加熱殺菌後，5：加熱殺菌時に発生した二次加熱滓。

の上清の電気泳動パターンは滓下げろ過後とほとんど同じであったが、加熱殺菌時に生成した二次加熱滓には滓下げ後（加熱殺菌前）の上清とは異なる複数のタンパク質が認められた。このことは、加熱によるタンパク質の断片化や重合化の可能性を示唆している。

滓原因タンパク質と考えられる14 kDa付近のタンパク質の由来を明らかにするため、液化から滓下げまでの各工程におけるタンパク質の分子量分布についてSDS-PAGEにより検討した（結果は図示せず）。その結果、米粉の液化工程前後では14 kDa付近のタンパク質が主に検出されたのに対し、米麴投入以降のろみには、14 kDa付近のタンパク質に加えて30 kDa以上の高分子量のタンパク質が複数検出された。このことから、高分子量タンパク質は主として麹菌由来であり、滓下げろ過後や加熱殺菌後にも残存する14 kDa付近のタンパク質は原料米由来の可能性が高いと考えられた。この14 kDa付近のタンパク質は発酵調味料の原酒では大量に存在するのに対し、清酒の原酒ではほとんど認められなかった¹⁴⁾。これは、発酵調味料がタンパク質含量の高い低精白米を原料としていることによるものと考えられた。

米の貯蔵タンパク質は、グルテリン、アルブミン、グロブリンの順に多いが、分布は均一でなく、外層部に多いアルブミンやグロブリンは精米することにより急速に減少する。このため、清酒醸造に関係するタンパク質は、米胚乳中に存在する protein body (PB) と呼ばれる顆粒中の貯蔵タンパク質と考えられている。2種類あるPBのうち、PB-Iはプロラミンを主に蓄積し、PB-IIはグルテリンやグロブリンを蓄積している。清酒麴の製麴工程中において、PB-IIは麴菌の酵素によって分解されるが、PB-Iは分解され難く、もろみ発酵末期まで残存する²⁰⁾ことから、発酵調味料においても同様にPB-Iがもろみ末期まで残存すると予想される。グルテリンはもろみ中で容易に分解されると考えられているが、米の中で最も大量に存在するタンパク質であることから、その一部が部分分解の状態が存在して滓生成に関与する可能性がある。さらに、発酵調味料では精米歩合の高い原料米を使用することから、米外層部のタンパク質（アルブミンやグロブリン）が滓生成に関与していることも考えられる。今後、特異抗体や質量分析などを用いて滓原因タンパク質の同定を行う予定である。

清酒では火入れ・滓下げにより、製品中のタンパク質はほぼ消失する¹⁴⁾。一方、発酵調味料では、プロテアーゼ製剤を併用せずに火入れ・滓下げ工程のみでタンパク質を除去することは難しい。清酒と発酵調味料における滓下げ効果の差について、(1) 清酒では高度に精白した米（タンパク質含量が低い）を用いるのに対し、発酵調味料では精白度の低い米（タンパク質含量の高い糠層を含む）を用いるため、発酵調味料中のタンパク質量は清酒に比べて多くなる、(2) 発酵調味料では液化、糖化のための酵素剤（ α -アミラーゼ、グルコアミラーゼ）を使用する、(3) 発酵調味料では麴歩合が低いことにより、もろみのプロテアーゼ力価が低いため、タンパク質分解力が低くなる、(4) 発酵調味料では、食塩の存在により塩溶性タンパク質が可溶化して滓下げが効きにくい、などの理由が考えられた。これらの中で、タンパク質量の多さや食塩の存在が発酵調味料の滓下げを効きにくくしている可能性が高い。今後その検証を行ってきたいと考えている。

3. 限外ろ過膜による発酵調味料中のタンパク質除去

滓下げ工程を経ても残存する 14 kDa 付近のタンパク質を除去するために、清酒や醤油などで行われている限外ろ過法について検討した。実験室スケールで、分画分子量 5 kDa の限外ろ過膜を用いて発酵調味料の原酒を処理した。処理前後の発酵調味料の SDS-PAGE を第 3 図に示す。限外ろ過により、50 kDa 付近の α -アミラーゼや 60-90 kDa 付近のグルコアミラーゼを含む高分子量のタンパク質はほぼ完全に除去されたが、14 kDa 付近のタンパク質の大半は残存したままであった。Bradford 法により定量されたタンパク質濃度からタンパク質除去率を求めると、除去率は約 60% に留まっていた。滓原因タンパク質の可能性のあるプロラミンは 10 kDa、13 kDa、16 kDa のポリペプチドが S-S 結合によって強固な結合を形成し、互いに疎水結合を形成し、緻密で強固な構造をとっていると考えられている²¹⁾。このような密な構造をとっているため、分画分子量 5 kDa の限外ろ過膜であっても素通りしてしまうのかもしれない。いずれにしろ、限外ろ過法単独で火入れ滓原因タンパク質を除去する

第 3 図 限外ろ過処理した発酵調味料の SDS-PAGE
Lane 1：原酒，2：分画分子量 5 kDa の限外ろ過膜通過液。

ことは難しいと結論づけられた。

4. セラミックスによる発酵調味料中のタンパク質除去

我々は、清酒やみりんに含まれる滓原因タンパク質を非加熱で効果的に除去できるリン酸カルシウム (CAP) を開発し²²⁾、清酒やみりんから滓の原因タン

パク質や、甘だれの原因となるグルコアミラーゼを除去できることを報告した¹⁴⁾。発酵調味料に対しても同様のことが期待されたが、CAP では満足のいく結果は得られなかった。これは、約 3% の食塩を含む発酵調味料に対し、イオン交換的な吸着原理を持つ CAP ではタンパク質を吸着できないためと考えられた。そこで、第 1 表に示したような二酸化ケイ素、モ

第 1 表 タンパク質吸着試験に用いたセラミックス

番号	内容	番号	内容
TAP-001	SiO ₂ , 無処理	TAP-149	NK カオリン
TAP-002	SiO ₂ , アミノプロピル基	TAP-150	TAP-149 を 800℃ 仮焼
TAP-003	SiO ₂ , オクタデシル基	TAP-151	ケイ酸アルミニウム【日本薬局方】
TAP-004	SiO ₂ , フェニル基	TAP-152	ケイ酸アルミニウム【日本薬局方】
TAP-005	アルミナ架橋粘土	TAP-153	ケイ酸マグネシウム【日本薬局方】
TAP-101	ハイドロタルサイト粉末	TAP-154	ヒドロタルサイト【局外規】
TAP-102	TAP-101 を 600℃ 仮焼	TAP-155	二酸化ケイ素【局外規】
TAP-103	モンモリロナイト粉末	TAP-156	二酸化ケイ素【食品添加物】【局外規】
TAP-104	TAP-103 を 800℃ 仮焼	TAP-157	TAP-118 を 400℃ 仮焼
TAP-105	Mg・Al 共沈物	TAP-158	TAP-118 を 600℃ 仮焼
TAP-106	ケイ酸マグネシウム粉末 (非晶質)	TAP-159	TAP-120 を 600℃ 仮焼
TAP-107	ケイ酸アルミニウム粉末 (非晶質)	TAP-160	TAP-143 を 600℃ 仮焼
TAP-108	Mg・Al 酸化物	TAP-161	TAP-103 を 400℃ 仮焼
TAP-109	水酸化アルミニウム粉末 (非晶質)	TAP-162	TAP-103 を 600℃ 仮焼
TAP-110	酸化チタン粉末 (非晶質)	TAP-163	TAP-143 を 400℃ 仮焼
TAP-111	ハイドロタルサイト粉末	TAP-164	TAP-143 を 800℃ 仮焼
TAP-112	水酸化マグネシウム粉末	TAP-165	TAP-143 を 1000℃ 仮焼
TAP-113	水酸化マグネシウム粉末	TAP-166	TAP-156 を 400℃ 仮焼
TAP-114	ハロイサイト粉末	TAP-167	TAP-156 を 600℃ 仮焼
TAP-115	TAP-114 を 800℃ 仮焼	TAP-168	TAP-120 を 400℃ 仮焼
TAP-116	瓦シャモット微粉砕品	TAP-169	TAP-120 を 800℃ 仮焼
TAP-117	モンモリロナイト硫酸処理品	TAP-170	TAP-156 を 800℃ 仮焼
TAP-118	モンモリロナイト	TAP-171	TAP-103 を 500℃ 仮焼
TAP-119	モンモリロナイト活性化処理品	TAP-172	TAP-103 を 300℃ 仮焼
TAP-120	二酸化ケイ素	TAP-173	TAP-103 を 250℃ 仮焼
TAP-121	TAP-105 を 600℃ 仮焼	TAP-174	TAP-118 を 300℃ 仮焼
TAP-122	TAP-106 を 600℃ 仮焼	TAP-175	TAP-143 を 300℃ 仮焼
TAP-123	TAP-107 を 600℃ 仮焼	TAP-176	TAP-151 を 400℃ 仮焼
TAP-124	TAP-109 を 600℃ 仮焼	TAP-177	TAP-151 を 600℃ 仮焼
TAP-125	TAP-111 を 600℃ 仮焼	TAP-178	TAP-153 を 600℃ 仮焼
TAP-126	TAP-112 を 600℃ 仮焼	TAP-179	TAP-154 を 400℃ 仮焼
TAP-127	TAP-113 を 600℃ 仮焼	TAP-180	TAP-154 を 600℃ 仮焼
TAP-128	リン酸三カルシウム粉末	TAP-181	活性白土
TAP-129	リン酸三カルシウム 800℃ 仮焼	TAP-182	モンモリロナイト
TAP-130	TAP-118 を 800℃ 仮焼	TAP-183	ベントナイト粉末
TAP-131	活性アルミナ粉末	TAP-184	精製ベントナイト粉末 (モンモリロナイト)
TAP-132	活性アルミナ粉末	TAP-185	精製ベントナイト粉末 (モンモリロナイト)
TAP-133	活性アルミナ粉末	TAP-186	精製ベントナイト (アニオン系ポリマー複合)
TAP-134	活性アルミナ粉末	TAP-187	精製ベントナイト (プロピレンカーボネート複合)
TAP-135	リン酸一水素カルシウム 800℃ 仮焼	TAP-188	膨潤性雲母
TAP-136	リン酸一水素カルシウム 400℃ 仮焼	TAP-189	非膨潤性雲母
TAP-137	リン酸一水素カルシウム 300℃ 仮焼	TAP-190	乾燥水酸化アルミニウムゲル【日本薬局方】
TAP-138	リン酸水素マグネシウム 400℃ 仮焼	TAP-191	TAP-117 を 300℃ 仮焼
TAP-139	リン酸マグネシウム 400℃ 仮焼	TAP-192	TAP-117 を 400℃ 仮焼
TAP-140	リン酸亜鉛 400℃ 仮焼	TAP-193	TAP-181 を 300℃ 仮焼
TAP-141	ケイ酸 n 水和物	TAP-194	TAP-181 を 400℃ 仮焼
TAP-142	ケイ酸アルミニウム	TAP-195	TAP-182 を 300℃ 仮焼
TAP-143	セピオライト粉末	TAP-196	TAP-182 を 400℃ 仮焼
TAP-144	ゼオライト粉末	TAP-197	TAP-188 を 400℃ 仮焼
TAP-145	アロフェン顆粒	TAP-198	TAP-189 を 400℃ 仮焼
TAP-146	アロフェン粉末	TAP-199	ゲルタイプシリカ
TAP-147	EPK カオリン	TAP-200	サポナイト
TAP-148	TAP-147 を 800℃ 仮焼		

ンモリロナイト、ケイ酸アルミニウム、ベントナイトなどの市販品もしくは市販品を仮焼したセラミックス（105 種類）を対象に、発酵調味料中のタンパク質を除去できるセラミックスの探索を行った。

まず各種セラミックスと発酵調味料を数 mL スケールで 25℃ で 16 時間接触させ、遠心分離後の上清をタンパク質濃度の測定に供した。結果の一例を第 4 図に示すが、発酵調味料中のタンパク質を良好に吸着できるセラミックスを複数見出すことができた。評価したセラミックスの中から、タンパク質を顕著に除去できたモンモリロナイト（TAP-118）やセピオライト（TAP-143）、サボナイト（TAP-200）を一次選別し、接触条件の検討を行った。その結果、いずれのセラミックスにおいても 1% 以下の使用量で、常温下、4 時間の接触により、90% 以上のタンパク質を除去することがわかった。しかし、SDS-PAGE 解析や酵素活性測定の結果、これらのセラミックスでは 14 kDa 付近のタンパク質は除去できるが、甘だれや着色の原因となるグルコアミラーゼは数 % しか除去できないことが分かった。このため、セラミック接触前あるいは後に、加熱してグルコアミラーゼを失活させることが必要であると考えられた。

5. セラミック処理の成分への影響及び滓生成防止

TAP-118、TAP-143、TAP-200 を発酵調味料と接触させると、滓の原因タンパク質を効果的に除去することがわかった。そこで、第 5 図に示した方法によ

り、数百 mL のスケールでセラミック処理を行い、セラミック処理の品質への影響並びに滓生成防止効果を検討した。従来の火入れ・滓下げ処理、及びセラミック処理後の各試料の SDS-PAGE の結果を第 6 図に、成分分析の結果を第 2 表に示す。TAP free（セラミックスを添加せずにセラミック処理と同様の処理をしたもの）では、タンパク質はほとんど除去されなかった。火入れ後、清酒で用いられるシリカゾル系の滓下げ剤を添加した場合でも約 40% しかタンパク質を除去できなかった。セラミック処理では、加熱せずに常温で数時間セラミックスと接触させるだけで、14 kDa 付近のタンパク質はほぼ完全に除去され、タン

第 5 図 火入れ・滓下げ処理とセラミック処理

第 4 図 各種セラミックスによる発酵調味料中のタンパク質除去
0.5% 若しくは 1% のセラミックスを発酵調味料と 25℃ で 16 時間接触

パク質濃度も90%以上低下した。副次的な効果として、褐色度(OD₄₃₀)も低下した。白醤油と同じく発酵調味料も色の薄い方が好まれるので、セラミックスによる脱色効果は製品の品質向上にとって有用であると考えられた。また、有機酸組成やアミノ酸組成も含めて、タンパク質以外の成分の濃度はセラミック処理前とほぼ同等であり、官能評価の結果も問題なかった。各種処理をした発酵調味料を50℃で約20日間の保存試験をしたところ、未処理、火入れ・滓下げ処理、TAP free では滓が発生したが、セラミック処理をしたものはいずれも滓が認められなかった(第7図)。これらのことから、セラミック処理により、発酵調味料の品質を変化させずにタンパク質のみを選択的に除

去し、二次滓の生成を抑制できることがわかった。

次に、製造現場での作業性を考慮した製造法の検討を行った。現行の製造現場では、グルコアミラーゼ失活の為、圧搾後の原酒を75℃で火入れする。その後、滓下げタンクに移し、60℃前後の品温で活性炭と滓下げ剤を添加して滓下げ後、ろ過を行っている。設備投資などのコストをできるだけかけず、従来と同程度の作業性を確保することに配慮した結果、活性炭の投入と同時にセラミックスを添加して接触させ、セラミックス沈降後に上清をろ過するのが作業上適当であると考えられた。この際、ろ過効率を高める為には、セラミック処理後にセラミックスが速やかに沈降することが重要である。そこで、タンパク質除去率とセラミックスの沈降性を評価項目として、セラミックスの接触時間や添加量、活性炭や滓下げ剤の併用効果などについて検討した。

圧搾後の原酒を75℃で火入れ後、セラミックス

第6図 火入れ・滓下げ処理やセラミック処理をした発酵調味料のSDS-PAGE

第7図 火入れ・滓下げ処理やセラミック処理をした発酵調味料の保存試験(50℃, 22日間) 矢印は滓を示している。

第2表 火入れ・滓下げ処理やセラミック処理をした発酵調味料の成分分析

	OD ₄₃₀	pH	アルコール (%)	全 N (%)	ホルモール N (%)	直糖 (%)	NaCl (g/100g)	Brix (%)	タンパク質* (μg/mL)
未処理	0.244	4.29	17.60	0.20	0.09	0.26	3.11	14.2	337.8 (0)
火入れ滓下げ	0.222	4.26	17.55	0.21	0.09	0.27	3.12	14.2	214.4 (36.5)
TAP free	0.206	4.24	17.50	0.21	0.09	0.25	3.08	14.3	318.5 (5.7)
TAP-118 (1%)	0.153	4.24	17.40	0.18	0.08	0.25	3.19	14.0	30.2 (91.1)
TAP-143 (1%)	0.147	4.31	17.35	0.19	0.09	0.27	3.18	14.2	9.6 (97.2)
TAP-200(0.5%)	0.149	4.36	17.50	0.19	0.08	0.25	3.14	14.2	21.3 (93.7)

*Bradford 法にて測定, () 内はタンパク質除去率 (%)

第3表 様々なセラミック処理条件

	セラミックス添 加量 (%)	接触温度 (℃)	処理時間 (h)	活性炭, 滓下げ 剤の有無	OD ₄₃₀	タンパク質除 去率 (%)
1. 火入れ後	—	—	—	無	0.66	0.0
2. 火入れ滓下げ	—	—	—	炭+滓下げ	0.51	11.0
3. TAP-143	0.2	20	1	無	0.60	48.5
4. TAP-143	0.3	20	1	無	0.59	64.9
5. TAP-143	0.4	20	1	無	0.58	78.1
6. TAP-143	0.5	20	1	無	0.55	90.0
7. TAP-143	0.5	20	4	無	0.57	90.0
8. TAP-143	0.5	60	1	無	0.60	87.5
9. TAP-143	0.5	20	1	炭	0.46	86.1
10. TAP-143	0.5	20	1	炭+滓下げ	0.49	90.6

第8図 セラミックスの沈降試験
番号は, 第3表と同じ。

(TAP-143) を添加し, 所定温度で1時間攪拌処理を行った。一晩静置後, 上清をフィルターろ過 (孔径 3 μm) した。活性炭を併用する場合はセラミックスと同時に添加した。滓下げ剤 (シリカゾル, 及びコラーゲン製剤) を併用する場合は, セラミックスや活性炭添加後に添加した。火入れ後, 活性炭及び滓下げ剤を添加し, 一晩静置後, ろ過したものを対照試験区とした。処理条件及び結果を第3表に示す。タンパク質の除去率は, 対照試験区で 11% に過ぎなかったが, セラミックス添加区では TAP-143 の添加量とともに高くなり, 0.5% 以上の添加で 90% 以上であった。セラミックスとの接触時間は 1 時間で十分であった。接触温度が 20℃ でも 60℃ でも, 除去率の差はほとんど認められなかった。第8図に, 発酵調味料にセラミックスなどを添加, 攪拌後, 16 時間静置したときの様子を示した。活性炭と滓下げ剤を併用することでセラミックスの沈降性が向上し, 上清の清澄度が増すことがわかった (第8図の 6, 9, 10 の比較)。また, 接触時の温度が 20℃ より 60℃ の方が上清の清澄度は増した。

6. セラミック処理のスケールアップ試験

以上の検討により, 製造工程を第9図のように決定し, 200L スケールの中間規模試験を行い, 実規模 (20 kL) 製造時に想定される作業上の問題やセラミック処理の有用性を検証した。セラミックスとして TAP-118 を用いた。処理の結果, 通常の製造工程である対照区 (火入滓下げ) ではタンパク質除去率は 10% であったのに対し, セラミック処理ではタンパク質除去率は 93% であった。SDS-PAGE 解析からも, セラミック処理をした発酵調味料では分子量 14kDa 付近の滓原因タンパク質がほとんど除去されていることがわかり (結果は図示せず), スケールアップしてもタンパク質除去率 90% 以上を確保できることが示された。また, タンパク質以外の成分は, 火入れ前の発酵調味料と同等であり, 官能検査でも問題はなかった。攪拌後のセラミックスの沈降性 (上清の清澄度) は良好であり, 上清を実現場で使用しているろ過機に通しても圧力は上昇することはなかったことから, ろ過性も問題ないと判断された。作業性に関しても特段の問題は

第9図 発酵調味料のセラミック処理工程

第10図 セラミック処理による二次滓の発生防止

認められなかった。セラミックス無添加の対照区とセラミック処理区の発酵調味料を 50℃ で 30 日間保存したところ、対照区はタンパク質滓と思われる沈殿物が大量に発生したのに対し、セラミック処理区では沈殿物は全く認められなかった（第10図）。以上のことから、実規模を想定した中間規模試験においても、製造上のトラブルもなく、セラミック処理が二次滓の生成防止に有効であることを実証することができた。

7. おわりに

メーカーによっては、低精白米でなく精白米を使用して原酒中のタンパク質濃度が低くなるようにしたり、原料処理時（液化時）にプロテアーゼ製剤を併用することにより米由来のタンパク質を分解して、発酵調味料の二次滓を防止している。しかし、酵素剤は1kg

あたり数万円のコストがかかり、低精白米より精白米の方が高価であり、いずれも製造コスト増につながっている。プロテアーゼ製剤を併用しない場合、火入れ・滓下げ剤のみで除去できるタンパク質はせいぜい10%であり、実現場で滓下げ剤が使われるのは、脱色目的で添加した活性炭を沈降させるためというのが現状である。

液状食品中のタンパク質を除去する方法として、プロテアーゼ製剤以外に、限外ろ過法⁶⁻⁹⁾やタンパク質吸着剤を用いる方法²²⁻²⁵⁾がある。限外濾過装置は数千万円以上のイニシャルコストがかかるのに対し、タンパク質吸着剤を用いる方法は、吸着剤を原酒に添加後、分離するだけであるので、大がかりな設備投資を必要とせず、製造現場への導入が容易であると考えられる。

本研究で選別したセラミックスは0.5%以上の添加量であれば、発酵調味料中のタンパク質を1時間程度の短時間で90%以上除去することができる。さらに、これらのセラミックスの価格は1kgあたり数百円と非常に安価である。したがって、セラミック処理は、製造コストをほとんど増加させずに、滓原因タンパク質を効果的に除去して、二次滓の発生リスクを大幅に低減できるというメリットがある。また、設備投資も一切必要なく、作業上の問題点も対応可能な範囲である。現在、20kLの実規模試験を計画中であり、セラミック処理により二次滓の発生しない安定した品質の製品が市場に出る日も近いと期待される。

謝 辞

本研究の一部は、「中小企業 地域新生コンソーシアム研究開発事業」(平成18～19年度、経済産業省)、「共同研究推進事業」(平成22～23年度、(公財)科学技術交流財団)、及び「育成試験事業」(平成24年度、(公財)科学技術交流財団)の助成を受けて行われた。

(¹ あいち産業科学技術総合センター、² 盛田株式会社)

参考文献

- 橋本彦堯, 吉田広務, 横塚 保: 醗工 **48**, 628-634 (1970).
- 布川弥太郎, 山岸節夫: 醸協, **69**, 693-696 (1974).
- 関 文範, 広常正人, 濱地正昭, 熊谷知栄子: 清酒の清澄方法および装置, 特開平 11-169163.
- 橋本彦堯, 横塚保: 醗工 **51**, 661-669 (1973).
- 佐藤 信, 大場俊輝, 高橋康次郎, 梅原康夫: 醗工, **55**, 84-94 (1977).
- 近藤恭一, 大場俊輝, 中村欽一: 醸協, **79**, 267-270, 1984.
- 中西勘二: 醬研, **12**, 184-188 (1986).
- 佐々木正治, 西部政彦, 野口勝美, 稲森和夫: 醬研, **19**, 9-16 (1993).
- 足鹿利幸, 山崎大輔, 金森孝行, 古本五郎, 大野義春: 醬研, **37**, 243-246 (2011).
- 伊藤智之, 岩田浩明, 畑中英孝, 近藤徹弥, 児島雅博, 加藤丈雄: 日本食品科学工学会大会講演要旨集, p129 (2008).
- 近藤徹弥, 児島雅博, 加藤丈雄, 増田敬恵, 間瀬民生: 日本食品科学工学会大会講演要旨集, p93 (2009).
- 近藤徹弥, 花井理沙, 伊藤智之, 前田真則, 児島雅博, 加藤丈雄, 石原健吾, 松田 幹: 日本生物工学会大会講演要旨集, p96 (2010).
- 近藤徹弥, 石原那美, 福原 徹, 伊藤智之, 寺尾啓吾, 松田 幹: 日本生物工学会大会講演要旨集, p167 (2012).
- 近藤徹弥, 石原那美, 児島雅博, 福原 徹, 濱口裕昭, 加藤丈雄, 伊藤智之, 松田 幹: *New Food Industry*, **54**, 7-14 (2012).
- 杉田 脩, 蔭山公雄: 醗工, **36**, 331-335 (1958).
- 三上重明, 布川弥太郎: 醗工, **56**, 194-198 (1978).
- 秋山裕一: 農化, **36**, 830-834 (1962).
- 山下勝: 醸協, **86**, 794-800 (1991).
- 山下勝, 金蔵満次, 津田達志, 丹下達也: 醸協, **86**, 874-879 (1991).
- 木崎康造: 醸協, **94**, 48-50 (1999).
- 佐藤 光, 小川雅弘: 化学と生物, **29**, 463-471 (1991).
- 近藤徹弥, 加藤丈雄, 児島雅博, 伊藤智之, 岩田浩明, 徳永友博: 醸造酒用タンパク質除去剤, 特開 2010-154777.
- 布川弥太郎, 椎木 敏, 渡辺泰三: 醗工, **56**, 776-781 (1978).
- 西田淑男, 山下芳孝, 都築通男: たんぱく質除去用濾材, たんぱく質除去方法, 並びに滓下げ方法, 特開 2008-13865.
- M. Ito, K. Yamauchi, K. Matsuzawa: *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng. Aspects*, **74**, 107-113 (1993).