ルーズ RO 膜による醤油の 脱色について

原液醤油の香味の特性を相当程度残しながら、極めて淡色な醤油をつくることを目的に、逆浸透膜 (RO 膜) による淡色試験を行った。

鈴木隆幸・森 文彦

はじめに

消費者嗜好の高級化や多様化、加工商品の増加などから醤油に求められる要求も多い。特に色に関しては、業務、加工向け醤油を中心に淡色化された醤油が好まれる傾向にある。これらの中には極めて淡色で、かつ、芳醇な香りと味わいを持った醤油が求められている。

従来、醤油を脱色する方法として、色素成分を吸着させる活性炭やイオン交換樹脂が用いられてきた。しかし、この方法では醤油本来の風味に変化を及ぼすという点で問題を残している。

一方、食品産業においては 1980 年代を中心に膜技術の利用に関する研究が行われてきた。醤油業界においても製造工程への応用、もしくは品質改良を目的とした報告がいくつかなされている¹⁻⁹⁾。そこで、従来の醤油の風味を失うことなく、極めて淡色な醤油をつくることを目的に逆浸透膜によるうすくち醤油の淡色化試験を行った。すでに、脱色に関連した限外ろ過膜や逆浸透膜処理についてもいくつか報告されている¹⁰⁻¹⁴⁾。ここでは我々が行った実験結果をもとに簡単な膜特性と淡色化された醤油の性状や褐変の進行について検討を加えたので紹介したい。

1. 膜 の 選 択

膜処理によって原液醤油の風味を残し極めて淡色な醤油の製造を考えた場合、醤油のうまみ成分である低分子のアミノ酸などは透過し、褐変反応などで生じた比較的大きな褐変物質¹⁵⁾は阻止される膜を選択する必要がある。第 1 表に膜分離法と代表的な分離対象物の孔径及び醤油工程への応用例を示した。分離対象物と分離膜との関係から分画分子量の小さい限外ろ過膜を用いても褐変

物質の一部が除去される。これにより、脱色効果が認められている^{9,11,12)}。しかし、こいくち醤油から白醤油のような淡色醤油が得られるほど大きな脱色効果は期待できない。そこで、より低分子の物質が分離できる膜の中で、ルーズ RO 膜と呼ばれる膜が有効であると考えられた。この膜は逆浸透膜でありながら、限外ろ過膜の性質を有している。その中でも、我々は同一素材でアニオン荷電性を有している 2 種のルーズ RO 膜¹⁰⁾を選択した。第 2 表に、公称されている膜の特性を示す。

膜処理をする場合、目的により膜の評価も異なってくる。したがって、単純に膜の公称値やある一つのデータだけを持って検討することは難しい。そこで、実用化を考える前に平膜試験機を用いて実際の醤油を処理し検討した。工場規模で考える際にはさらにサニタリー性やコスト面^{17,18)}などの検討が必要になる。

ここでは膜の評価をするにあたり、その分離特性と処理能力について検討することとした。分離特性とは膜処理によって得られる透過液の性状である。これは各成分の阻止率などで評価できる。また、処理能力とは得られる透過液量であり、透過流束として評価できる。これら 2 点は、第 3 表に示す諸要因によって変化するものと考えられた。そこで、操作条件の変化に対してどのような影響を受けるのか検討した。

2. 透過流束への影響

膜を通過する物質の現象は透過理論に基づき解析されている¹⁹⁾。これらから導き出された輸送方程式や濃度分極式^{19,20)}などから温度は高く、膜面線束は速く、圧力は高いほど、また、低濃縮率で、単位膜面積にかかる負荷が低いほど透過流束は増加するものと推察される。しかし、醤油などの複雑な多成分系溶液では溶質の挙動や膜

Decolorization of Soy Sauce by Loose Reverse Osmosis Membranes
Takayuki SUZUKI and Fumihiko MORI (Industrial Research Institute of Chiba Prefecture)

第1表 膜分離法と分離対象物の孔径

孔径	1Å	2	5	10Å	20	50	100Å	200	500	1000Å	2000	5000Å (0.5μm)	1μm	2	5	10μm
分離対象		H ₂ O ₂ CO H ₂ O	Cl ⁻ OH ⁻ H ⁺ Na ⁺ Ca ⁺	アミノ酸 糖類 酵素 糖変物質	卵白 白蛋白 ミソ ン					コロイド イシ ドリ カ	油 エマ ル ジ オン	ラテックス ス	コレラ菌	大腸菌	酵母 ブドウ球菌 状球菌	
膜分離法	<div> <div>逆浸透 (RO)</div> <div>限外ろ過 (UF)</div> <div>精密ろ過 (MF)</div> </div>															
醤油工程への応用例	RO膜 ・ 淡色化 (脱色) ・ 廃液中の窒素分の回収					UF膜 ・ おりの除去 ・ 清澄化 ・ 淡色化 ・ 除菌 ・ 酵素分離					MF膜 ・ おりの除去 ・ 清澄化 ・ 除菌 ・ 珪藻土ろ過の代替					

第2表 膜 の 特 性

	NTR-7410	NTR-7450
食塩阻止率(%)	10	20
固定荷電密度 ($\times 10^{-3}$ mol/l)	-0.24	-0.33
膜 素 材	荷電性合成高分子系複合膜 (スルホン化ポリエーテルフォン系)	

第3表 膜分離上の諸要因

1. 装 置	・膜 種 ・膜の形状とろ過法
2. 操 作 条 件	・圧 力 ・温 度 ・膜 面 線 束 ・容量減少率（濃縮率） ・膜 の 負 荷 量
3. 供 給 液	・成 分 ・pH

との相互作用をとらえることが難しく¹⁷⁾、すべての条件を含んだ方程式によって透過流束を推測することは難しい。そこで膜処理技術にあっては実際の測定に基づいて実用条件を推測する。また、透過流束に影響を及ぼすこれらの操作条件は装置や供給液、または目的の違いによって適正值が異なるものと考えられた。

このような前提に立ち、透過流速の変化について検討した。各試験は操作圧力を除き、第4表に示す条件で固定した。透過流速は処理時間（濃縮）が進むにつれて段階的に低下した。はじめに、処理直後に急激な低下がみられたのち、直線的に低下した。さらに、濃縮が進むと透過流速は小さく、透過液がほとんど得られない状態が

第4表 固定操作条件

供給液	県内産うすくち醤油
装置	C-70 B 型 (日東電工製)
操作温度	25(°C)
攪拌回転数	1,000(rpm)
初期供給液量	300(mL)
容量減少率*	1.4
膜面積	32(ϕ 75 mm ²)

* 容量減少率(RF)=初期供給液量(g)/濃縮液量(g)

第1図 透過流束の経時変化

膜種：NTR-7410，操作圧力：20(kgf/cm²)
操作条件は第4表に示すとおり。

続く(第1図)。これは、透過液の収率を高めるために処理時間を必要以上にかけると、操作効率が著しく低下することを示している。また、膜の劣化を早める要因の一つとして考えられた。

第2図 操作圧力と透過流束の関係

○: NTR-7410, △: NTR-7450
操作条件は第4表のとおり。

操作圧力との関係は同じ圧力ならば、食塩阻止率が低いと言われる膜ほどその平均透過流束は高く、2種のルーズ RO 膜はともに圧力 15 kgf/cm² において大きい値を示していた。しかし、圧力に対する流束の変化の割合はそれぞれに異なっていた(第2図)。これは、膜により圧力特性が存在し、膜の劣化を考えると透過流束に対して適性圧力でろ過することが望まれる。

透過流束の低下をもたらす主たる要因は濃度分極と目詰まりによる膜孔の閉塞や付着層の形成による膜機能の低下(ファウリング)²¹⁾にあると考えられる。さらに、上記の理由のほかに濃縮による原液醬油の浸透圧の増加、圧力下で起こる膜の圧密化など、物理的な劣化も考慮に入れる必要がある。

3. 分離特性への影響

膜による分離特性の違いは膜孔のサイズやその状態以外にも、阻止または、透過される分子と膜との親和性によっても変化する。多くの高分子膜はアルコールより水をよく透過するが、パーベイレーション(有機液体混合物の分離に応用される膜分離法)などに用いられる膜は非常に疎水性が強く、水よりもアルコールをよく透過させる。また、荷電膜はその荷電状態により溶質の挙動に変化を及ぼし特異的な分離特性を示す。例えば、カチオン荷電膜はアニオン性物質を強く吸着し、著しい透過液量の低下を起こす。また、低濃度の電解質を含む溶液ではカチオン、アニオン両イオンの阻止率に違いを生じる(ドナン効果)²²⁾。

そこで、分離特性について検討するために条件を変えて得られた透過液の各成分含有量を調べたところ以下のような結果が得られた。変化させた分離条件を第5表に

第5表 分離条件

条 件	膜	操 作 圧 力
A	NTR-7410	10(kgf/cm ²)
B	NTR-7410	20
C	NTR-7450	10
D	NTR-7450	20

第6表 成分分析値

成 分	原 液	A*	B	C	D
全窒素 (wt%)	1.32	1.18 (10.6)	1.60 (19.7)	1.09 (17.4)	1.01 (23.5)
食 塩 (wt%)	15.8	16.1	16.4	16.5	16.5
還元糖 (wt%)	1.20	0.94	0.80	0.74	0.68
アルコール(wt%)	2.94	2.61	2.71	2.67	2.85
pH	4.81	4.75	4.76	4.74	4.75
ピログルタミン酸 (mg/100g)	579	493	450	463	406
乳酸 (mg/100g)	853	824	782	824	769
酢酸 (mg/100g)	174	170	169	178	168

* A, B, C, D は第4表, 第5表による条件によって得られた透過液

** () 内は阻止率 (%)

第7表 アミノ酸分析値

Sample*	アミノ酸含有量 (mg/100g) () 内は阻止率 (%)						
	GUL	ASP	LEU	ALA	LYS	SER	VAL
原 液	1,360	702	779	636	583	544	539
A	1,190 (12.5)	638 (9.1)	773 (0.8)	612 (3.8)	516 (11.5)	520 (4.4)	521 (3.3)
C	872 (35.9)	525 (25.2)	776 (0.4)	603 (5.2)	486 (16.6)	499 (8.3)	537 (0.4)
D	867 (36.3)	480 (31.6)	753 (3.3)	607 (4.6)	456 (21.8)	512 (5.9)	513 (4.8)
分 子 量	147	133	131	89	146	105	117
等 電 点	3.22	2.77	5.98	6.00	9.74	5.68	5.96

* Sample A, C, D は第4表, 第5表による条件によって得られた透過液

示す。各成分阻止率は成分物質及び条件により異なっていた。その中で、全窒素分の阻止率が 10.6~23.5% にあり、原液醬油の風味をある程度保持していた(第6表)。しかし、条件によってはうまみ成分であるアミノ酸のうち、等電点の低いグルタミン酸などが 30% を越えて阻止された(第7表)。このことは原液醬油の風味を残して淡色化を行うという観点からは問題があると考えられた。

阻止率は濃度分極の影響を補正しないみかけの阻止率で示し、次式より求めた。

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100 (\%)$$

R: 阻止率

C_p: 透過液の濃度

C_f : 供給液の濃度

成分物質はおおむね、食塩阻止率が高いと言われる膜で、圧力が高いときほど阻止される傾向にあったが、食塩（塩素イオン）などのようにこれとは逆の場合も存在した。これらの現象は膜の孔径による分子選択性と、膜が荷電していることによる荷電溶質分子の選択性及び濃度分極によって生じるゲル層の影響、溶液から膜を通して通過する各成分分子の拡散移動の差などによるものと考えている^{19,20)}。

4. 脱色効果

醤油の色や褐変物質の表示法としては色度、C.I.E. 法^{23,24)}、100 nm 当たりの吸光度の対数変化 (ΔA) と 450 nm の吸光度で表現する方法^{15,25)} など幾つかの方法がある。その中で我々は JIS Z 8730 に基づき $L^*a^*b^*$ 表色系で表現することとした。この方法は醤油の色及び色の变化をイメージしやすい数値で表現できると言われている²⁶⁾。

$L^*a^*b^*$ 表色系で示される L^* 値は明度(明るさ)を表わし、色相と彩度を a^* 値、 b^* 値で表わしている。 $+a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向の色を示し、 $+b^*$ は黄色方向、 $-b^*$ は青方向の色であることを示している。 a^* 、 b^* 値は絶対値が大きくなるにしたがって鮮やかな色であることを示し、逆が小さくなるほどくすんだ色であることを示している。これを第3図に示すような色度図上にプロットすると外にいくほど鮮やかで、中心にいくほどくすんだ色であることを示している。

第3図 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図による座標位置

□: 原液醤油,
○: NTR-7410 で操作圧力 10(kgf/cm²),
◎: NTR-7410 で操作圧力 20(kgf/cm²),
△: NTR-7450 で操作圧力 10(kgf/cm²),
▽: NTR-7450 で操作圧力 20(kgf/cm²)
操作条件は第4表のとおり。

第8表 原液及び透過液の測色値

	原 液	A*	B	C	D
色 度	26	45	49	56	56以上
L^*	33.84	76.56	84.13	90.51	94.59
a^*	41.44	12.79	2.24	-2.09	-2.64
b^*	58.03	89.46	72.12	34.78	22.74

* A, B, C, D は第4表、第5表による条件によって得られた透過液

脱色効果を検討するため、原液と透過液の測色値を第8表に示し、このときの a^* 、 b^* 値を $L^*a^*b^*$ 表色系色度図にプロットした(第3図)。膜を透過した醤油は L^* 値が高い値となり、清澄感のある明るい醤油になったことを示した。また、 a^* 、 b^* 値の座標位置により、色相の方向が b^* 軸に近づいたことから、赤みが除かれたことを示した。さらに、色相は操作条件に関係なく類似していた。条件により違いがあるものの、肉眼的に脱色効果は非常に高いものであることが確認された。条件による脱色効果の差は、阻止率が高いと言われる膜で、操作圧力が高いときほどより強く脱色される傾向にあり、彩度が低下して、明度が高い値を示していた(第8表)。これは膜を選択する以外にも操作条件を変えることにより、褐変物質の阻止率に影響を与え、脱色の度合の調整が可能であることを示している。

5. 褐 変

限外ろ過膜や逆浸透膜でろ過した場合、褐変物質の除去により醤油は脱色される。また、褐変に関与する成分(前駆体物質やペプチド、褐変を促進する物質など)が除去されるため、加熱や酸化褐変に対して安定性が増大すると言われている^{10,13)}。そこで、膜処理した醤油の加熱による褐変と酸化による褐変について検討した。褐変反応によって生じる褐変物質の絶対量は原液醤油に比べ脱色醤油の方が少なくなると推測された。しかし、視覚的には色の变化であり、増加した褐変物質の絶対量ではない。原液醤油と脱色醤油とでは初期値の色が異なり、同量の褐変物質が生じた場合、見た目にうすい脱色醤油の方が褐変を受けた印象を与える。そこで、より色彩感覚の差に近い値を数字としてとらえるために、この2つの物体色の色差(見た目に起こる色の变化)を JIS Z 8730 に基づき、 ΔE^*_{ab} 値をもって表示することとした。この色差(ΔE^*_{ab})は $L^*a^*b^*$ 表色系によって表示される2つの物体色を三次元の座標(L^* , a^* , b^*)で表わしたときの2点間の空間距離を表わし、次式によって求められる。

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

主に加熱褐変による色の变化^{15,23)}を検討するために原

第9表 加熱時間と褐変による色差

加熱時間	ΔE^*_{ab}				
	原液	A*	B	C	D
1 hr	25.29	48.37	54.34	74.17	75.31
2 hr	41.65	66.49	66.23	77.92	87.84
3 hr	54.66	79.60	79.05	79.28	85.31

加熱試験は 95°C の水浴で行う。

* A, B, C, D は第4表, 第5表による条件によって得られた透過液

液と透過液を 95°C にて密閉加熱し, 時間ごとに測色した。また, それぞれ加熱前の色と比較して色の変化を色差で表わした。原液及び透過液は加熱時間とともに赤みが増し, さらに黒色化された。また, ΔE^*_{ab} 値だけを持って色の安定性を述べることはできない²⁶⁾。しかし, 原液に対して透過液でその値が大きく, 色が大きく変化したことを示していた (第9表)。

これは, 膜処理によって褐変物質は除去されるが, 加熱褐変に関与するアミノ酸や糖, 前駆体物質の一部は除去されず, 視覚が色の変化を意識させないほど, メイラード反応を抑制する効果はないものと考えられる。また, 加熱をはじめてから1時間後の色差の変化をみると原液に比べ透過液でその差が大きい。これは褐変物質が除去された透過液での加熱によって起こる色の変化は初期段階で比較的速く進むことを示している (第9表)。

主に酸化褐変による色の変化^{15,23)}を検討するために, 原液及び透過液を 5°C, 15°C, 25°C それぞれの温度で保存し, 10日おきに測色した。このとき, 保存試験初日と30日目における液色を比較して色の変化を色差で表わした。

ΔE^*_{ab} 値と人の視覚表現の相関はその値が 6.0~12.0 で「極めて著しく異なる (much)」に対応するとされている²⁶⁾。保存 30 日目にはどの透過液においても ΔE^*_{ab} 値は 6.0 以上か, それに近い値を示し, 褐変による色の変化が肉眼においても判別できることを示した (第10表)。実際に, 直視してもその色の違いは明らかであった。また, 褐変を促進する要因の1つとして温度があげられる²⁴⁾。透過液においても, 保存温度が増加するにしたがい色の変化が著しかった。さらに, 同一温度で保存したときの透過液の色差を原液と比べると, その差は少なかった (第10表)。これは, 見た目に起こる色の変化を膜処理によって, 抑制できなかったことを示している。

また, 褐変によって起こる脱色醤油の色の変化の方向性は膜の分離条件に関係なく原液醤油と同等の色合いに収束した¹⁴⁾。

第10表 30日保存後の褐変による色差

Sample	ΔE^*_{ab}		
	5°C	15°C	25°C
原液	7.95	16.86	33.99
A*	7.52	13.97	29.40
B	6.67	13.39	29.95
C	5.93	16.79	38.07
D	6.85	16.41	34.42

* Sample A, B, C, D は第4表, 第5表による条件によって得られた透過液

第11表 官能評価の基準

評点	1	2	3	4	5
	良い	少し良い	普通	少し悪い	悪い

6. 官能検査

県内鑑評会審査員 11 名により, 第5表, 条件Aで膜処理した醤油を原液醤油と比較して官能試験を行った。官能試験の評価は第11表に示した5点法により, 色, 香り, 味の総合評価として行った。実際には透過液を原液醤油と同じレベルで評価することは難しいので, 透過液は極めて淡色な醤油として評価している。審査員の評価は1~2であり, 「悪い」という意見はなく, 総合的に評価は高い。特に味に関しては膜処理によってペプチドやたんぱく質が除去されたり, 一部のアミノ酸が特異的に除去されるなど, 味覚に大きな変化を及ぼすものと思われる。しかし, 官能的には塩角が立つものの淡白な味で全体的にまろやかになったという意見が多く, 醤油の風味を残していた。このように味に関して極端に悪い評価はなかったが, 品質向上のためには塩分量の増加を考慮した処理など, いずれにしても味の調整は必要になるものと考えられる。色に関しては脱色効果は明らかで, 淡く, きれいな色合いになっているという意見が多く, 香りにおいては原液醤油より弱くなるもののすっきりとした香りで, 淡色醤油としては香気が高いなど, 良い評価が得られた。このように官能試験では大きな問題はなく, 目的とする脱色醤油をしっかりとらえた上で, 濃縮液の利用やコスト面がクリアできれば十分商品化に対応できるものと考えられる。

おわりに

醤油の淡色化にルーズ RO 膜を用いた方法を紹介してきた。この方法によれば, 原液醤油の風味をある程度残して醤油の淡色化を行うことができる。しかし, 褐変によって, 見た目に起こる色の変化を抑制するための決定的な手段とは言い難い。

また、ここでの結果は特定膜の特定条件において同一サンプルで行ったものである。この数字が他の条件において必ずしも一致するとは限らない。それぞれの条件を変えてやれば、その得られる結果もおのずと変化してくる。それは逆に条件を選択することによって、目的とする物質の分離、もしくは濃縮を可能にする場合があることを意味する。

今後、濃縮液の利用やコスト面での対応が進めば、醤油の淡色化に膜分離技術を利用しても十分に実用性があるものと考えている。

終わりに臨み、本試験に御協力をいただいた方々に深甚な謝意を表します。 <千葉県工業試験場>

文 献

- 1) 松下幸之助, 板倉郁夫, 兼国伸彦, 野垣 久, 須藤宏之, 渡辺敦夫: 醬研, 20, 125 (1994)
- 2) 佐々木正治, 西部政彦, 野口勝美, 稲森和夫: 醬研, 19, 9 (1993)
- 3) 野口 誠, 小谷幸敏: 鳥取県食品加工研究所報告, 31, 106 (1990)
- 4) 奥沢洋平, 江口卯三夫: 昭和 61 年度埼玉県食品工業試験場業務報告, p. 103 (1987)
- 5) 後藤和三, 鈴木直美: 平成 2 年度千葉県技術パイオニア養成事業研修論文集, p. 1 (1991)
- 6) 古川俊夫: 食品と開発, 29, (10) 8 (1994)
- 7) 大村晴樹: フードケミカル, 7, (10) 52 (1991)
- 8) 中台忠信: 醸協, 82, (2) 95 (1987)
- 9) 板倉辰六郎編著: 醤油の科学と技術, p. 474 日本醸造協会 (1988)
- 10) 橋場弘長: 農化, 47, 289 (1973)
- 11) 西田祐二, 地蔵真一, 品川雅一: 日東技報, 31, 11 (1993)
- 12) 湯之上雅子, 松田茂樹, 石田清和: 熊本県工業技術センター研究報告, 27, 65 (1989)
- 13) 石渡康幸, 宮城 淳, 松本 隆: 千葉県工業試験場研究報告, 7, 9 (1993)
- 14) 鈴木隆幸, 森 文彦, 松本 隆: 千葉県工業試験場研究報告, 8, 11 (1994)
- 15) 茂田井宏: 日食工誌, 23, 372 (1976)
- 16) 神山義康: 日東技報, 31, 1 (1993)
- 17) 田村吉隆: MRC News No. 9, p. 155, 食品膜技術懇談会 (1992)
- 18) 兼松善範: 醸協, 82, (1) 11 (1987)
- 19) 日本膜学会編: 膜技術の基礎, p. 1, 喜多見書房 (1983)
- 20) 萩原文二, 橋本光一編: 膜による分離法, p. 76, 講談社 (1989)
- 21) 神武正信: MRC News No. 9, p. 171, 食品膜技術懇談会 (1992)
- 22) H. K. LONSDALE, W. PUSH, A. WALCH: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 71, 501 (1975)
- 23) 奥原 章, 中島 隆, 田中輝男, 斉藤伸生, 横塚保: 醸工, 47, 57 (1969)
- 24) 大亦正次郎, 上野照雄: 農化, 27, 575 (1953)
- 25) 田中秀夫: 醸協, 87, (12) 880 (1992)
- 26) 中野宗徳, 阪上将司, 藤井三治: 醬研, 19, 167 (1993)