醤油の成分と機能

醤油は万能調味料である。近年、用途別に家庭用が約4割弱、業務・加工用が6割を超えている。業務・加工用の中でも用途により、加工適性の面でさまざまな要望がある。

本稿では、醤油の成分として本来有している高分子多糖成分の役割を加工の面から解明し、「醤油漬」に向く醤油の開発及び「ドレッシング」の乳化力の増減方法等、醤油の加工適性の面から研究成果を詳しく解説していただいた。

松 田 康

はじめに

醤油の成分に関しては今日まで多くの研究がなされ、それらは梶倉辰一郎先生が「醤油の科学と技術¹⁾」に詳しくまとめられている。

醤油中に高分子の多糖が存在することは、菊地らによる詳細な報告がある。これによれば大豆細胞壁を構成する多糖類は、アラビノガラクトタン、大豆ペクチン、セルロースであり、このうち、セルロースと大豆ペクチン由来の酸性多糖類の1/3は不溶部として醤油粕へ移行し、アラビノースとガラクトースにまで酵素分解されたアラビノガラクトタンと大豆ペクチン由来の酸性多糖類の2/3は可溶化して醤油中に移行する。醤油諸味中に存在している酸性多糖類は醤油の圧搾性に影響を及ぼし、この成分を分解させる手段を講じることで圧搾性が改善されることを報告している²⁾。また圧搾、ろ過の工程を経て醤油中に移行した酸性多糖類が、醤油の粘性に影響を及ぼすことも報告している³⁾。

第1表に濃口醤油から分離した高分子多糖の糖組成を示す。ガラクトースが構成糖の約半分を占め、ガラクトース、キシロース、ラムノースなど大豆ペクチンに由来する酸性多糖成分と、微生物に由来すると考えられる中性多糖類⁴⁾を構成するガラクトース、マンノース、グルコースの存在が確認された。これら高分子多糖の分

子量については酸性多糖類は16kDと320kD、中性多糖類のグルカンはおおよそ2,000kD以上^{4,5)}とされている。また、醤油中での多糖の含有量はおよそ0.7%であった⁶⁾。

筆者らは醤油を主体とした調味料により調理、加工を行うに際して、醤油中に存在しているこのような高分子多糖が重要な働きをし、製品の出来上がりに影響を与えることを見いだした。そこでこの高分子多糖を添加もしくは除去することで、醤油の加工特性を調理、加工目的にかなったものに調整する方法を考案したのでその内容を紹介する。

1. 醤油漬の復元性に及ぼす影響⁶⁾

漬物と醤油はその源を「醬^{ひしお}」に発し、歴史的には平安時代にまでさかのぼる。現在のような漬物になったのは江戸時代であるといわれ、さらに「醤油漬」と名が付くのは明治時代からである。いずれにしても野菜の醤油漬は、日本人の食生活に密着した食品であり、多くの家庭で賞味、愛好されている。醤油漬に用いる醤油としては、本醸造醤油が古来より用いられてきたのであるが、近年これにかわってアミノ酸液が用いられるようになってきた。第2表に本醸造醤油とアミノ酸液を用いた調味液で醤油漬を行うときの特徴を示した。本醸造醤油は香りや風味の点から醤油漬に適しているのであるが、反面材料の復元性に劣ることから歩留まりが悪く、加工日数が長

第1表 高分子多糖の糖組成

ガラクトース	47.3%
アラビノース	15.8%
キシロース	11.7%
マンノース	10.2%
グルコース	5.6%
ラムノース	5.4%
グルコース	3.9%

第2表 漬物に用いる醤油の特徴

種 類	本醸造醤油	アミノ酸液
メリット	香味良好	復元性良好 色彩良好
デメリット	復元性劣る	香味に劣る 非天然物含む

Studies on the Function of Soy Sauce Components on Food Processing
Yasushi MATSUDA (Kyoto Research Laboratory, Marukin Shoyu Co., Ltd.)

くかかるという欠点がある。一方、アミノ酸液は材料の復元性と経済性に優れ、歩留まり良く、安価に漬物が製造できる。しかしながら今日、自然、安全、健康志向の食スタイルが望まれるようになってきたことから、レブリン酸、蟻酸といった非天然物を含むアミノ酸液に代り、それに匹敵する加工適性を有する本醸造醤油を開発する研究を始めた。

第1図に野菜の醤油漬の製造フローを、第2図に本醸造醤油とアミノ酸液を用いた調味液で醤油漬を行ったときの復元速度の違いを示した。本醸造醤油とアミノ酸液では大きな復元速度の差が見られたが、この復元速度の違いをもたらす原因となる成分は、先に示した醤油中に含まれる高分子多糖ではないかと考えられた。醤油と異なりアミノ酸液は、原料を塩酸で旨味成分のアミノ酸にまで分解しているが、この工程で高分子多糖も完全に分

第1図 醤油漬の製造フロー

第2図 醤油漬の復元速度

—大根漬(本醸造醤油)
〃(アミノ酸液)
 —キュウリ漬(本醸造醤油)
〃(アミノ酸液)

第3図 限外ろ過醤油の復元速度(キュウリ)

.....1万膜ろ過
5千〃
1千〃
 —本醸造醤油

解されてしまい、全く含まれなくなる。第3図に示したように限外ろ過し、高分子多糖を除去した本醸造醤油を用いた醤油漬の復元速度は大幅に改善され、アミノ酸液と同等になることから高分子多糖の関与が理解できる。

次に、高分子多糖によって復元性が妨げられるメカニズムについて検討した結果⁷⁾を紹介する。第4図に本醸造醤油を用いた調味液で野菜を漬け込んだときの、食塩と高分子多糖の挙動を示す。調味液中の食塩量は材料に吸収された調味液の液量低下と同様の速度で減少しており、水分とともに材料に取り込まれている様子がわかる。一方の多糖は、食塩と比べるとほとんど減少しておらず、野菜に吸収されにくいことがわかった。このように吸収されにくい高分子多糖が野菜の表面に沈着し、マスクしてしまうことで調味液の吸収速度を低下させてしまい、結果的に復元性を悪化させてしまうというメカニズムと考察した。つまり、材料表面において限外ろ過レベルのろ過が行われているものと考えられ、調味液中の高分子多糖成分がファウリング物質となっておりろ過速度の低下をもたらしていると考えればよりわかりやすいと思う。

また第5図に示すように、漬け込み中に調味液を多糖を含まないものに交換することで復元速度は上昇することから、高分子多糖による吸収速度の低下はこの成分の材料表面への化学的な結合によるものではなく、物理的な目詰まり現象であると思われる。

2. 漬物用醤油の製造

以上の知見をふまえ、現在のニーズに合った漬物用醤油の調製法を検討した。近年、漬物業界にあっては淡色化傾向は著しく、醤油漬といえどもその例外ではない。

第4図 調味液中の食塩および多糖量の変化
液量、食塩・多糖量は、測定時に材料野菜を取り除いて測定した。それぞれ初発時の液量、含有量（濃度×液量）に対する割合を表わした。

第5図 調味液中の多糖の除去による還元性の回復
—— 多糖を含む調味液
---- 多糖を含まない調味液

アミノ酸液が好んで用いられてきた理由の大きな要因のひとつは、淡口アミノ酸液の色が淡口醤油に比べて格段に淡色であるためである。こうした現実を考慮して、当社の漬物用醤油は淡口アミノ酸液に匹敵する淡色の製品とすることを目指し、醤油の脱色を試みた。醤油の脱色方法については様々な方法が講じられ、すでに製造現場でも使用されている。例えば、樹脂による方法、活性炭による方法、限外ろ過、逆浸透などの膜ろ過による方法などである。当社の漬物用醤油を開発するにあたって徴の特のひとつは、高分子多糖を除去することにあつたので、高分子多糖の除去性能と脱色性能を兼ね備えた膜ろ過法を用いることがもっとも目的にかなった方法であると考えた。ろ過膜の選定に当たっては、脱色性能が期待される荷電膜が市販されていたので、当社でも本膜を検討した。第3表に荷電膜を用いた場合と、荷電膜と同等の阻止能を持つ非荷電膜を用いた場合の脱色性能の比較を示した。同程度の高分子多糖阻止能の膜であってもそ

第3表 ルーズ RO 膜ろ過醤油の成分値

成分	原液	荷電膜*			非荷電膜*
		NTR-7410	NTR-7450	NTR-7250	
比重 (Be)	22.88	20.95	20.50		21.38
塩分 (g/dl)	16.86	16.78	18.27		17.47
全窒素 (g/dl)	1.95	1.62	1.36		1.53
ホルモル窒素 (g/dl)	1.96	0.98	0.93		0.96
pH	4.93	4.91	4.79		4.76
色度 (標準色)	12	45	51		27
高分子多糖 (g/dl)	0.75	0.01	0.01		0.01

* 日東電工(株)製ルーズ RO 膜を使用した。

の脱色性能は大きく異なり、荷電膜の優位性が確認できた（このルーズ RO 膜の脱色性能と得られるろ過醤油の成分値については本誌⁹⁾に鈴木らが詳細に述べている）。ろ過の最適条件を検討することで、全窒素 1.5%、標準色 46 番以上の「漬物用醤油」を調製することができた。成分的には本醸造濃口醤油特級クラスの窒素分を含み、香味も良好である。また色は、白醤油並みのうすさであり、淡口アミノ酸液と同程度であるため、淡口醤油を用いた醤油漬に比べ格段にうすく仕上がりが、素材の色がおおいに活かされる。昨今「調味浅漬」が、醤油漬を駆逐する勢いで市場に出回っている。これらは醤油漬の新しい形であるともいえ、より明るく、健康的なものが求められている⁹⁾。この「漬物用醤油」は新しい「調味浅漬」に適合した醤油であると考えている。

3. 醤油の乳化力¹⁰⁾

醤油と油が共存した調味液として、セパレートタイプやセミセパレートタイプの醤油風味ドレッシングが各種販売されている。筆者らもこの用途に適した醤油を供給

するため、製造現場より採取した醤油の乳化力を測定するうち、その程度は試料によってまちまちであり、また含まれる高分子多糖の量と必ずしも相関しないことを見いだした。しかし、一連の研究を行う過程で、乳化にかかわる原因物質はやはり高分子多糖であること、高分子多糖の除去、添加で乳化力の調整が可能であること、また、醤油の加熱温度を調整することで高分子多糖を含んだまま乳化力の調整が可能であることも見いだした。これらの技術を用いることで、通常は乳化力を付与するために添加する乳化剤もしくは増粘剤が不要になる場合もあることが明らかとなった。

筆者らが行った乳化力の測定方法は、醤油と油を1対1の割合で混ぜ合わせ、5分間振盪して乳化処理を行った後メスシリンダーに移して静置し、5分後に残存して

写真1 醤油の乳化力測定試験

第6図 乳化力に及ぼす加熱温度の影響

第4表 火入れによる乳化力の変化

試料	乳化力(%)	色度
濃口生揚げ*1	65	20
90℃達温	15	18
85℃2時間	80	1
淡口生揚げ*2	74	33
90℃達温	9	30
85℃2時間	70	2
成分 *1:窒素 1.95 塩分 16.7		
*2:窒素 1.62 塩分 17.0		

いる乳化層の液層比を測定し、その液層比をもって試料の乳化力(%)とする方法で調べた(写真1)。

まず、当社製造現場より採取した醤油の火入れ前後での乳化力の変化を第4表に示す。乳化力は生醤油の状態では強いのであるが、火入れを行うことで一旦失われ、さらに加熱を続けることで再び強くなる。第6図は濃口醤油の火入れ後の温度を調整し、標準色で10番程度になるまで加熱しつづけたときの乳化力の変化を示したものである。高温で保持するほど乳化力の増加は大きく、低温で保持するほど小さい状態で維持されることがわかる。このとき、各試料間で高分子多糖量に差は認められなかったことから、高分子多糖の乳化への関与は疑わしく、他の成分によるものかと思われた。一方、火入醤油とその限外ろ過処理醤油、アミノ酸液(写真左から)の乳化力を調べると、第5表に示すように高分子多糖を含む通常の火入醤油は70%以上の強い乳化力を示すのに反し、同じ醤油を限外ろ過したものの乳化力は10%以下となった。また、最初から高分子多糖を含まないアミ

第5表 各種醬油の乳化力

試料	乳化力(%)	全窒素(g/dl)	塩分(g/dl)	色度	高分子多糖(g/dl)
火入醬油	74	1.73	18.2	8	0.66
限外ろ過醬油					
20万分画	5	1.71	18.2	10	0.19
5万分画	6	1.71	18.2	9	0.19
2万分画	5	1.69	18.5	13	0.12
1万分画	7	1.69	18.3	17	0.04
アミノ酸液					
濃口	8	2.42	18.5	16	0
淡口	4	2.02	18.3	53	0

ノ酸液の乳化力もやはり10%以下であり、ほとんど乳化力をもたないことから、醬油中に存在する高分子多糖が乳化原因物質であることが裏付けられた。一般に用いられる乳化、増粘剤には多糖類を主成分としたものがあるが、醬油中の高分子多糖もこれらと同様の働きをすることが示唆された。醬油由来の高分子多糖を添加し、濃度を増加させることで乳化力はさらに向上した。また添加によらず、限外ろ過、逆浸透などの方法で高分子多糖濃度を調整することも可能であり、ろ液側、濃縮液側のいずれかを用いることで、乳化力をもたないセパレートタイプから、乳化力のある程度もたせたセミセパレートタイプまで任意に調整可能であった。以上の知見から、醬油の乳化原因物質は高分子多糖がその主役であることがわかったが、火入れの強弱でなぜ乳化力が変化するのは明確にできなかった。一方、菊地ら⁸⁾は高分子多糖が醬油の粘性に及ぼす影響はおおよそ20%であり、アミノ酸、食塩等が大きく関与していることを報告している。筆者らは高分子多糖以外の成分は、全窒素、塩分、pH、アルコール分を統一して実験系を組んでおり、個々については検討は行わなかった。また、高分子成分としてタンパク質も一部含まれており(醬油より調製した高分子粉末の約2%)、微量であり無視したが、この成分の関与も否定できない。高分子多糖が乳化の主原因であると考えれば、加熱による物性変化によりその乳化力が失われることがあるのではないかと。また、醬油ベースのたれ類を調合する際に、増粘剤の添加方法によって付与される粘度が著しく異なることはよく経験されることであるが、この現象との関連性も考えられる。

第6表に市販されている醬油風味ドレッシングの乳化力を調べた結果を示す。A社品のみラベルにセミセパレートと表示されており、もっとも強い乳化力を示した。

第6表 市販分離液状ドレッシング(醬油タイプ)の乳化力

試料	乳化力(%)	備考
A社 1	94	セミセパレート
B社 2	68	セパレート
3	23	ク
C社 4	15.5	ク
5	9	ク
D社 6	9	ク

他はセパレートと表示されており、その乳化力はさまざまであった。なお、試料1~4には原材料として乳化剤が使用されていた。もちろんこれらの調味液は醬油がすべてではなく、他の調味成分が多く含まれているのであるが、筆者らの方法で醬油の乳化力を調整することで、今まで添加していた乳化剤、増粘剤の量を減少、もしくは無添加にできる可能性もある。

おわりに

以上述べたように、筆者らは醬油に含まれる成分の一つである高分子多糖に着目し、その成分の調理、加工に及ぼす影響を調べてきた。筆者は、主に醬油の製成工程を担当してきた関係上、生醬油以降の高分子多糖の機能について検討をお行ってきた。今後はさらに工程をさかのぼった醬油の成分と機能について、また、高分子多糖以外の成分と機能、加工特性の研究がなされることを期待して稿を終える。

<マルキン醬油(株)京都研究所>

文 献

- 1) 柄倉辰六郎：醬油の科学と技術、(財)日本醸造協会(1988)
- 2) 菊地忠昭：醬研, 5, 71 (1979)
- 3) 菊地忠昭：農化, 49, 231 (1975)
- 4) 菊地忠昭：農化, 49, 597 (1975)
- 5) T. KIKUCHI and T. YOKOTSUKA: *Agr. Biol. Chem.*, 36, 544 (1972)
- 6) 松田 康, 佐伯典男, 上瀬弘和, 塚田陽二：醬研, 15, 133 (1989)
- 7) 松田 康, 佐伯典男, 上瀬弘和, 塚田陽二：醬研, 16, 34 (1990)
- 8) 鈴木隆幸, 森 文彦：醸協, 90(3), 198 (1995)
- 9) 前田安彦：新つけもの考, 岩波新書(1987)
- 10) 松田 康, 上瀬弘和, 佐藤正美, 塚田陽二：醬研, 16, 195 (1990)

「本誌91巻2号97頁に掲載された「酵母の凍結損傷による味噌の保藏性の向上」は以下の文献に準拠しています。安平仁美, 武田 茂：食品産業センター技研報, No. 21, 21 (1995)」