◇◇◇◇ 技術論文 ◇◇◇◇

ナノ濾過膜を用いた醤油色素濃縮法の開発

古川俊夫^{1,†}, 渡部寛之¹, 榎坂 淳²

¹ キッコーマン株式会社 設備技術部設備開発 G, ² キッコーマン株式会社 生産管理部生産推進 2G

Development in Concentration Method of Soy Sauce Color Components by Nano-filtration Membrane

Toshio FURUKAWA^{1,†}, Hiroyuki WATABE¹, Atsushi ESAKA²

¹ *Research and development of engineering department, Kikkoman Corporation, 2470 Imagami, Noda, Chiba 278-0025, Japan*

² *Production administration department, Kikkoman Corporation, 110 Noda, Noda, Chiba 278-0037, Japan*

Naturally brewed soy sauce has been used in flavoring not only Japanese but also international foods. The harmony of aroma, taste and color in the cuisine is important and soy sauce has been playing a big role. Especially the color tone in the processed food is an important standard of quality evaluation. The pigment enrichment method of naturally brewed soy sauce was initially developed by NF membrane filtration system in order to adjust the color tone. Two types of NF membrane elements were selected by considering pressure drop and rejection of color components. The color index was defined to measure the capability to dye foodstuff. Brix concentration was found to be in strong correlation relationship with the color index. Continuous measurement of brix concentration was indispensable in the NF membrane system to adjust the color index of *super-dark-color soy sauce*. This product was evaluated by ordinary analysis, gas chromatography and sensory evaluation to compare with the dark color soy sauce heated with some sugar and acids. *Super dark color soy sauce* was admitted to be useful as a pigment to regulate the color of many kinds of foodstuff.

Keywords: soy sauce, nano-filtration membrane, color index, brix concentration, pigment

1. 緒 言

食品の品質や嗜好を高める技術開発は、加工食品の普及伸張により益々要望されている。本醸造醤油を用いた加工食品においても、素材の色沢を活かすためにうす色醤油を使用して色沢変化の低減化や適度な色沢調整をして品質の安定化や嗜好の向上を目指すことが行われている。この加工用醤油として、ナノ濾過膜（NF膜）による醤油色素成分の分離濃縮法で製造される淡色醤油および濃色醤油が普及してきた。NF膜透過側の淡色醤油は魚卵や漬物の素材の自然な色沢を生かした加工製品製造に使われている。一方、NF膜濃縮側の濃色醤油は呈味成分が濃縮され、また色素成分が濃縮されることから色沢調整用のカラメルに代替する用途として加工食品や調味料製造に使用されている。近年、加工食品における原料、添加物表示に対する消費者の

関心は高まっており、食品の色沢調整用原料においてもトレーサビリティと安全性の面から新たな製法、製品開発が求められている。

本醸造醤油は食塩、アミノ酸、ペプチド、有機酸、糖類、アルコール、各種エステル類などの300種類以上のフレーバを含む多成分で構成[1-4]されている。このような多成分系でのNF膜利用に関し種々の報告がなされている。NF膜の荷電[5-8]を利用し各種アミノ酸等電位点のpH依存性に着目したアミノ酸の分離や醤油の脱色[9]、アミノ酸と同様にペプチドの分離がpH調整で可能であること[10]、さらに牛乳カゼインの酵素分解液のNF膜処理で風味の改善が可能なこと[11]、などの報告がある。

一方、食塩とMSG（グルタミン酸ナトリウム）のNF膜分離における操作条件は、分離特性と複雑な関係を示すことから、分離機構を定量的に解明することは困難であるとされているなど、多成分系でのNF膜分離における定量的解析が難しいとされている[12]。色素の濃縮に関しては、ウースターソースや醤油、大豆のHVP調味液[13,14]の脱色用途にNF膜が利用され

（受付2006年5月15日、受理2006年7月24日）

1 〒278-0025 千葉県野田市今上2470

2 〒278-0037 千葉県野田市野田110

† FAX: 04-7123-5863, E-mail: tfurukawa@mail.kikkoman.co.jp

ている。

本報は、調味料である本醸造醤油の色沢調整機能を生かした製品開発を目指し、カラメルなどの色沢調整剤に代替する超濃色醤油の製造法を検討した。原料として使用する規格調整後のこいくち醤油においても一般成分のロット間差異は僅かにあることから、色沢のロット間差異に左右されない一定品質の色素濃縮法の確立はNF膜濃縮法では必須技術である。そこで、NF膜を用いる回分膜濃縮操作において色素濃度を連続測定する方法として連続測定可能なインライン Brix 計に着目し、Brix と色素濃度に高い相関があることを見出した。さらに膜濃縮に伴う粘度上昇に対応できるシステムを考案した。

また、色沢調整用の醤油を加工食品に添加することで著しい品質影響を及ぼすことは避けねばならない。この点を考慮した品質検討を行った。こいくち醤油中の代表成分である食塩、エタノール、TN（総窒素）、RS（還元糖）の4成分のNF膜濃縮における挙動およびNF膜による篩い効果で色素成分が濃縮される挙動について定性的な考察を行った。また、超濃色醤油の品質について機器分析および官能検査で評価し、超濃色醤油の適用性を述べた。

2. 実験および実験装置

2.1 原液試料の調整と色力測定法

試料として用いた本醸造こいくち醤油の一般成分表を Table 1 に示す。ここで色番は JAS により決められており [15]、こいくち醤油の色番は 18 番未満である。しかし、加工食品などの色沢調整性能に関しては別な尺度を決める必要がある。醤油の色沢調整能を表す単位を色力とよび、以下の測定法で数値化した。常温下で醤油試料 0.8 ml をマイクロピペットで採取し、100 ml メスシリンダで蒸留水により 125 倍希釈後、550 nm

における吸光度を色力とした。吸光度計として SHIMADZU UV-2200 を使用した。

こいくち醤油の色力（約 0.03）では色沢調整用としての用途に制約があることから、その色力としては 0.3 以上が必要と考えた。この色力を得るにはこいくち醤油を NF 膜で 10 数倍まで濃縮する必要がある。また、Table 1 に示すように、本醸造こいくち醤油の 1 つの特徴とされる高 RS 濃度に起因して、膜濃縮時の粘度上昇の問題がある。その対応策として原液をおよそ 2 倍濃縮する予備濃縮により最終濃縮に使用する濃縮液量の削減化を図った。予備濃縮の意義は、低粘度領域での濃縮速度の向上および濃縮液量の削減化で、高粘度領域での低 Flux 問題を解消することである。この予備濃縮段階で得られた膜濃縮液を濃色醤油と呼びその一般成分と色力を Table 1 に示した。

2.2 NF 膜濃縮試験（回分濃縮）

Fig. 1 は NF 膜を用いた 2 段膜濃縮プロセスで、前段の予備濃縮および後段の最終調整濃縮装置フローである。前段の予備濃縮および後段の最終調整濃縮での膜エレメントの選定はプロセス構築で重要な要素である。Table 2 は予備濃縮および最終調整濃縮試験で用いた日東電工社製 NF 膜エレメントの仕様である。前段および後段試験では、各 0.65 mm、1.2 mm スペーサを有する膜エレメント各 1 本を高圧用ステンレスハウジング内に装着し、原液温度 35℃、循環流量 20 L/min、操作圧力 3.0 MPa の同一条件で運転した。前段の原液仕込み量は 100 L 一定とし 2 倍濃縮で予備濃縮運転を停止し、膜エレメントを後段用に切り替えた。NF 膜濃縮試験は 26 回行い、透過液および濃縮液の双方の物性値を測定した。濃縮倍率は配管およびハウジングの容量を考慮して透過液量を基準にして決めた。

Table 1 General component concentration and color strength of Koikuchi- and dark color- soy sauce

	TN	NaCl	RS	Alc.	Color strength
	[w/v %]	[w/v %]	[w/v %]	[w/v %]	[-]
Koikuchi soy sauce	1.602	16.15	3.1	2.65	0.03
Dark color soy sauce	1.967	15.4	4.6	2.44	0.05

Table 2 Specification of Nano-filtration membrane element

	First stage concentration	Final stage concentration
Spacer thickness[mm]	0.65	1.2
Membrane area[m2]	6.5	4.5

1. Membrane element: Nitto Denko 4-inch spiral element, 2. Element type: NTR-7450HG,
3. Membrane material: Polysulfone, 4. Rejection ratio of NaCl: 50% at 0.2% salt water,
5. Molecular weight cut size: approximately 1 kDa

Fig. 1 NF membrane system for concentration of soy sauce

2.3 NF 膜連続運転時の品質測定および分析方法

後段の最終調整 NF 膜濃縮で得られた超濃縮醤油の品質を一定にするための予備試験を行った。高濃縮時の吸光度の連続測定法がないことから NF 膜濃縮装置での色度の連続測定は不可能である。そこで、インライン Brix 計を用いた連続モニタリングを試みた。色度と Brix % の相関を測定した。膜濃縮時に、一般成分分析、Brix 濃度測定および色力測定用試料として 100 ml 採取した。NF 膜濃縮運転は Flux の低下と膜の洗浄回復性を考慮しておよそ 55Brix % で停止した。また、超濃色醤油および原液のこいくち醤油のアミノ酸組成をアミノ酸分析計（日立アミノ酸分析計：L-8500）で、香り成分をガスクロマトグラム（前処理：酢酸メチルによる溶媒抽出法、機器：Agilent 社製 HP6850）で比較検討した。各試料の分析法を Table 3 に示す。Brix 計は ATAGO 社製デジタル糖度計（パレット 100 PR-100）、インライン型 Brix 計は K-PATENT 社製高精度プロセス屈折率計（PR-03-A）を使用した。

で試作したものである。5 種類の試作サンプルの色沢調整用に、コントロールとして加熱濃色醤油を使用し、本法の超濃色醤油と比較した。超濃色醤油と加熱濃色醤油を添加した各種試作サンプルについて香りと味の官能検査を行なった。味については 10 倍希釈液を使用した。ただし、双方の規格の再調整は行なわなかった。

Fig. 2 Production method of dark color soy sauce processed by the thermal treatment

Table 3 Analysis methods of samples

Analysis item	Symbol	Analysis Method
Sodium chloride	NaCl	Mohr method
Total nitrogen	TN	Semi-micro Kieldahl method
Reducing sugar	Rs	Fehling-Lehmann-Shawl method
Ethanol	Alc.	Gas chromatography
Amino acid		Liquid chromatography
Aroma		Gas chromatography

These analysis was based on "Analysis method of soy sauce" published by Japan Soy Sauce Research Center

2.4 試作サンプルと官能評価

色沢調整剤として加熱濃色醤油と本法の超濃色醤油を用意した。ここで、コントロールとして用いた加熱濃色醤油は、橋場ら [16] の製法に準拠し Fig. 2 の方法

3. 試験結果および考察

3.1 濃縮倍率と色力の変化

Fig. 3 は NF 膜濃縮での濃縮倍率と色力の関係である。ここで相関係数 R^2 は最小二乗近似曲線との相関値である。前段の NF 膜予備濃縮で、こいくち醤油を 2 倍濃縮した段階で濃縮倍率と色力の関係にすでに若干の差異がある。これは、醸造醤油の 1 つの弱点であるが、食塩濃度、エタノール、TN、RS、pH、色番の規格調整を許容範囲内にした場合でも色番調整が最も難しいことに起因している。さらに後段の NF 膜最終濃縮では、濃縮倍率と色力の関係が乖離することがわかる。このことから色力を一定にする方法としては、NF 膜濃縮での原液の濃縮倍率基準を用いることはできないことがわかる。

Fig. 3 Relationship between color strength and concentration factor

3.2 Brix 濃度と色力の変化

Fig. 4 は NF 膜濃縮での Brix 濃度と色力の関係である。Brix 濃度は色力と極めて良好な相関を示すことがわかる。超濃色醤油の色力を 0.3 近傍に収斂する場合、連続的にモニタリングすることが重要となる。この理由は、NF 膜濃縮液量が少なくなった場合、濃縮倍率が短時間で大きく変化する場合、濃縮倍率と色力の関係には物理的な因果関係は知られていないが、最小二乗近似曲線に対する高い相関係数が示すように色力測定に Brix 濃度の測定が代替可能と考えられた。Fig. 5 は、超濃色醤油を水希釈した場合の Brix 濃度変

Fig. 4 Relationship between color index and brix concentration

Fig. 5 Relationship between color strength and brix concentration when the super dark color soy sauce was diluted with water

化と色力変化の関係で、NF 膜濃縮法で得られた超濃色醤油は水希釈に対して極めて安定した色沢変化を示すことがわかった。

3.3 インライン Brix 濃度による色力連続測定

インライン Brix 計の精度を確認すべく、Fig. 1 の試験装置のようにインライン Brix 計を NF 膜出口の循環ラインに設置し、19 回の濃縮試験を行った。そのうち 9 回はインライン Brix 計を使用せずオフラインの卓上 Brix 計を使用した。その結果、インライン濁度計を使用し一定の Brix 濃度（到達 Brix 濃度を 55.2% とした）に制御した場合、 0.32 ± 0.02 とほぼ一定の色力をもつ超濃縮醤油を得ることができた。以上のことから、インライン Brix 計の精度が高ければ一定色力の超濃色醤油の品質制御が可能と考えられた。

一方、オフライン卓上 Brix 計を用いた色力制御では測定時間が約 1 分間必要であることから、濃縮倍率から運転終了時期を予想し、Brix 濃度を随時測定しながら色力を予測し NF 膜運転の起動停止をすることから、測定値は 0.34 ± 0.04 と不安定で精度に欠けた。予備濃縮液（濃色醤油）および膜透過液、超濃色醤油の TN、食塩濃度、濃縮倍率は全体のロット間で大きく変化していたが、インライン Brix 計での制御により、色力が安定することがわかった。

3.4 原液および超濃色醤油、淡色醤油のアミノ酸組成、一般成分の変化

Table 4 は NF 膜を用いた予備濃縮液（濃縮原液）と最終調整濃縮した透過液と超濃色醤油の TN、食塩濃度、色番（JAS 基準）の比較である。また、Table 5 はこいくち醤油と超濃色醤油のアミノ酸組成の比較である。これらの比較で NF 膜濃縮により TN、食塩濃度および色番には大きな差異があるのに対し、アミノ酸組成の変化は少ないことがわかる。これに対して、濃縮倍率に対する一般成分の変化は Fig. 6 のように、低分子量の食塩とエタノールが低下するのに対し、TN と RS は増加し全体的に濃縮倍率に比例・反比例する傾向にある。NF 膜透過液である淡色醤油中の食塩とエタノール濃度が原液より上昇し、それとは逆に濃縮液は脱塩と脱アルコールされる現象が起きている。この現象は都留、柚木が示した NF 膜における食塩阻止率が負とな

Table 4 TN, NaCl concentration and color number of dark color-, super dark color-, light color- soy sauce

Type of soy sauce	TN [w/v%]	NaCl [w/v%]	Color No. [-]
Dark color	1.928	15.40	1
Super dark color	3.454	11.10	<1
Light color	1.534	16.55	49

Table 5 Amino acid concentration of Koikuchi- and super dark color- soy sauce

Amino acid	Unit: [mg/ml]	
	Koikuchi- soy sauce	Super dark color-
Aspartic acid	4.87	3.62
Threonine	3.11	2.77
Serine	4.29	3.79
Glutamic acid	13.38	16.91
Glycine	2.53	2.01
Alanine	5.57	5.63
Cystine	0	1.46
Valine	4.85	5.03
Methionine	1.16	1.82
Isoleucine	4.34	4.29
Leucine	4.47	6.30
Tyrosine	1.27	1.24
Phenylalanine	4.70	4.44
Ammonia	1.58	1.08
Ornithine	4.30	0.22
Lysine	2.44	4.47
Histidine	1.04	1.72
Arginine	2.98	4.08
Proline	4.62	2.76
Total	71.50	73.64

ること [6,7,12] と同様な現象である。また、低濃度水溶液での各種アルコールの NF 膜分離に関しては Wang の解析 [8] があるが、負の阻止率が明確に示されておらず、NF 膜による醤油濃縮時のエタノール阻止率が負となる現象の定量的評価は今後の課題である。また、Fig. 3 で示したように色力が濃縮倍率に比例しないことは、本醸造醤油中の各種成分変化のロット差が原因と考えられる。

3.5 色力と一般成分変化の相関

Fig. 6 に示すように VRF=15 の超濃色醤油では、RS が原液のおよそ 2 倍強に、TN が原液のおよそ 2 倍弱に濃縮される。本報で用いた NF 膜（分画分子量：約 1 kDa）ではこれらの物質が部分濃縮されるものと考えられる。一方、色素成分は還元糖（RS）とアミノ酸、ペプチド、タンパク質とのメイラード反応で主に生成されたメラノイジンと考えられる [17]。こいくち醤油の品質管理には Brix 濃度測定が使われない理由は、各成分値が高い精度要求であること、また Brix 濃度は高い食塩濃度に影響される傾向にあることが挙げられる。Fig. 6 より、NF 膜濃縮時に食塩が NF 膜透過液側に移行し、膜濃縮液側で低濃度化する現象（負の阻止率）[13,14] で、超濃色醤油の Brix 濃度がメラノイジン濃度と高い相関を示したものと考えた。メラノイジン濃度と Brix 濃度に強い相関が得られている別の検証としては、Fig. 5 で示す超濃色醤油の水希釈の Brix 濃度と色力がリニアな関係になっていることである。このメラノイジンは高分子化合物であることから、本法の NF 膜で十分阻止され膜濃縮側に残存するものと考えた。以上のことから Brix 濃度は NF 膜で部分濃縮される

Fig. 6 Relationship between concentration of general component and concentration factor when soy sauce was filtrated by NF membrane

TN, RS, NaCl, Alc. などの影響よりもメラノイジンとより高い相関をもっているものと考えた。

3.6 原液および超濃色醤油の香りの変化

Table 6 は原液のこいくち醤油、超濃色醤油、淡色醤油の主たる香氣成分である。超濃色醤油では本醸造醤油の特徴香 [12,13] である HEMF が原液に比較し増強される。一方、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類が減少するが、こいくち醤油と比較して大きな差異がないことがわかる。淡色醤油の香氣成分は原液と大きな差異がなく部分的に減少するが、超濃色醤油の香氣成分は全体的に減少する傾向があるものの、本醸造醤油の特徴香とされる HEMF が強化された製品になる。これらのことと Fig. 6 のエタノールの挙動から、アルコール類の一部は NF 膜を通過し透過液側に移行することがわかる。この結果より、超濃色醤油を色沢調整用に使った場合、香氣成分に関して、こいくち醤油と大きな差異が現れないと予測された。

3.7 超濃色醤油の官能検査結果

色沢調整用醤油として Table 7 に示す 2 種類の醤油を用意した。加熱濃色醤油は橋場ら [16] の製法特許に準拠して試作した醤油であり、超濃色醤油は本報の試作醤油である。Table 7 に示すように総窒素、食塩濃度および色力に大きな差異はあるが、加熱濃色醤油の色力 (0.65) と超濃色醤油の色力 (0.32) の差異より、色沢調整には後者は前者に対し添加量がおおよそ 2 倍量必要であった。

これらの色沢調整醤油を用いて、色番 -1, 色番 -6,

色番-10, 色番-22, 色番-28のサンプルを試作した。このサンプルを26名の訓練されたパネラーにより香りと味の2点識別法による官能検査を行った。味については、いずれも識別されなかった。しかし、香りについては、色番-1および色番-28の2サンプルが、1%の有意差で識別された。そのほかは識別されなかった。次に、香りについて識別された色番-1及び色番-28について、3点識別嗜好法を行なった。Table 8はその結果である。色番-1のコントロールと試作品は、香りについて5%の有意差で識別され、かつ0.1%の有意差で試作品が好まれた。色番-28においては、有意差はな

かった。これらの結果は、色沢調整用の超濃色醤油の添加量が最も多い色番-1の品質差異が現れやすい状況下で、香りの嗜好性において試作品の特徴である非加熱処理製品の優位性が発現しているものと考えた。味においては、加熱の影響が現れにくいものと考えた。

濃い口醤油の製造工程では、原料処理および火入れ加熱殺菌工程以外で120℃以上の高温加熱処理が行われておらず、メラノイジン生成は極めて温和な仕込み条件下でゆっくりと進行していると言える。橋場ら[16]の加熱濃色醤油の製法は120℃-15 minの高温操作を行うことでメイラード反応を促進し、色素(メラノイジン)

Table 6 Aroma component peak hight of Koikuchi-, super dark color-and light color-soy sauce analyzed by gas chromatography

Component	Unit [ppm]		
	Koikuch-	Suoer dark color-	Light color-
Isobutyl alocohol	12.1	11.4	13.5
n-Butyl alcohol	16.2	11.9	13.2
Isoamyl alcohol	11.3	11.0	11.3
Acetoin	13.5	9.6	11.3
Acetol	11.2	11.1	11.2
Ethyl lactate	16.3	12.4	15.9
Acetic acid	1577.9	1494.7	1521.9
meso-2,3-Butanediol	91.1	78.8	83.4
Isobutyric acid	6.8	6.9	7.2
threo-2,3-butanediol	166.2	145.5	152.5
γ -valerolactone	3.1	2.3	2.5
γ -Butyrolactone	4.1	4.0	4.6
Furfuryl alcohol	7.8	6.6	6.9
Isovaleric acid	12.9	16.8	14.9
Metionol	4.3	4.1	4.8
2-Phenylethanol	7.1	7.6	6.4
Maltol metyl ether(MME)	1.2	0.9	1
Maltol	51.2	58.6	48.5
HDMF	17.2	17.4	16.9
HEMF	73.5	80.6	75.1
HMMF	104.6	98.4	103.1

Table 7 TN, NaCl concentration and color strength of color harmonized soy sauce

	TN [w/v %]	NaCl [w/v %]	Color strength [-]
Thermal treatment soy sauce	1.59	11.0	0.65
Super dark color soy sauce	3.27	12.4	0.32

Table 8 Sensory evaluation of two samples based on aroma by tertiary evaluation method

<Recognition>				<Inclination>		
	Panelists	Recognised	Judgment	Saples	Liking#	Judgment
Color No.1	25	14	*	Cotrol	2	* * *
				This work	12	
Color No.28	25	4	-	Control	2	-
				This work	2	

-: Non signification *: Significant diversity with 5% ***: Significant diversity with 0.1%
#: Recognised panelists

生成を増強している。この加熱操作で新たな香り成分が作られて、色番1の濃色醤油における香りにおいて、ナノ濾過膜製法の超濃色醤油添加区分の方が、加熱濃色醤油の使用量が2倍以上と多量であるにも拘らず嗜好性が高い評価となった要因と考えた。

4. 結 論

本醸造こいくち醤油の色沢成分をNF膜により濃縮するプロセス開発をめざし、原液のロット差に関わらず一定の色力を有する超濃縮醤油の製造方法を開発した。このNF膜濃縮プロセスにおける問題点を解決するために、濃縮液の物性変化に対応できる膜濃縮システムおよび連続濃縮時の色力を連続測定する手法を開発した。前者の課題に関しては2段階膜濃縮法の採用により対応し、後者に関しては色力に強い相関を示すBrix濃度の測定を考案した。このBrix濃度と色力の相関が極めて高いことの意味する点は、色素成分であるメラノイジン濃度をBrix濃度で間接的に測定可能であることを証明しているが、物理化学的因果関係を明確にはできなかった。しかし、この測定法は実用化プロセスとして有用であると考えている。

超濃色醤油の品質については、呈味成分分析としてアミノ酸組成を中心に、香氣成分分析としてはGC分析で醸造醤油の特徴香を比較したところ原液と一部の成分量に差異はみられたが、好ましい香りとされるHEMFなどが増加している結果と官能検査結果は一致した。さらに、超濃色醤油と新たに試作した加熱増色醤油を添加した醤油を用いて、各種本醸造醤油の規格調整をしたところ、添加量が増加する色番-1の濃色醤油においては、加熱濃色醤油を添加したコントロールに比較し、添加量が2倍以上ある超濃色醤油で造られた濃色醤油の香りが好ましいとされた。この点は、醤油の特徴香であるHEMFが増強されることの裏づけでもあると考えている。呈味の面では大きな差異はなかった。以上のことから、NF膜濃縮により得られた超濃色醤油は多くの加工食品の色沢調整用醤油として利用できる可能性があることがわかった。

5. 引 用 文 献

- [1] 横塚保, 佐々木正興, 布村伸武, 朝夫保夫; 醸造飲食品とニオイー醤油の香り(1), 日本醸造協会誌, **75**, 516-522 (1980)
- [2] 横塚保, 佐々木正興, 布村伸武, 朝夫保夫; 醸造飲食品とニオイー醤油の香り(2), 日本醸造協会誌, **75**, 717-728 (1980)
- [3] 佐々木正興, 森修三; 醤油の香り, 日本醸造協会誌, **86**, 913-922 (1980)

- [4] 中台忠信; 醤油の香りと味, 香料, **200**, 69-80 (1998)
- [5] T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura; Calculation of Ion Rejection by Extended Nernst-Planck Equation with Charged Reverse Osmosis Membranes for Single and Mixed Electrolyte Solutions, J. Chem. Eng. Japan, **24**, 511-517 (1991)
- [6] T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, S. Kimura; Bubble Behavior in Bubbling Fluidized Beds of Binary Particles, J. Chem. Eng. Japan, **24**, 518-524 (1991)
- [7] T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, S. Kimura; Negative Rejection of Anious in the Loose Reverse Osmosis Separation of Mono- and Divalent Ion mixtures, Desalination, **81**, 219-227 (1991)
- [8] X. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao, S. Kimura; Evaluation of Pore Structure and Electrical Properties of Nanofiltration Membranes, J. Chem. Eng. Japan, **28**, 186-192 (1995)
- [9] K. Ikeda, T. Nakano, H. Ito, T. Kubota, S. Yamamoto; New composite charged reverse osmosis membrane, Desalination, **68**, 109-119 (1988)
- [10] T. Tsuru, T. Shutou, S. Nakao, S. Kimura; Peptide and amino acid separation with nanofiltration membranes, Science and Technology, **29**, 971-984 (1994)
- [11] 中村哲郎, 宿野部幸孝, 富津章, 重松明典, 神武正信; 酵素分解によって調製した牛乳カゼインペプチドの低阻止率RO膜処理, 日本食品工業学会誌, **39**, 763-769 (1992)
- [12] H. Yunoki, K. Nagata, K. Kokubo, A. Ito, A. Watanabe; Effects of the Mixture Ratio of Amino Acid and Sodium Chloride on the Rejection of Nanofiltration Membranes under Various Operating Conditions, J.Chem.Eng. Japan, **35**, 76-82 (2002)
- [13] 神武正信; ナノフィルトレーションの食品産業への応用, 膜 (Membrane), **21**, 117-127 (1996)
- [14] 古川俊夫; 醸造業への膜分離技術の展開 (特集 膜による食品技術のイノベーション), 膜 (Membrane), **22**, 240-248 (1997)
- [15] しょうゆの日本農林規格: 日本農林規格 品質表示基準 食品編中央法規出版, 2004, pp. 1951-1962
- [16] 橋場弘長, 茂田井宏: 「濃色醤油の製造法」特許登録番号 1883561
- [17] 柄蔵辰一郎編著: 「増補 醤油の科学と技術」(財)日本醸造協会, 1994, pp. 294-325

要 旨

本研究は加工食品の品質評価において重要な役割を担っている色調の調整を左右する調味液の代表格である本醸造醤油の色番調整に関し、加熱および非加熱濃色醤油の製法および品質差異について評価した。本醸

造醤油のロット差に左右されない色素の濃縮法として、NF 膜による膜濃縮法に着目した。このとき、NF 膜による連続濃縮時の色素測定が課題であったが、Brix 濃度の連続モニタリングが新規分析法として利用できることを見出した。NF 膜エレメントの選定として色素の阻止率と濃縮時の醤油の粘度上昇を考慮して2種類のエレメントを用いる2段膜濃縮法を採用した。各種本

醸造醤油の色番調整用に2種類の濃色醤油を添加し、5種類のこいくち醤油の味と香りについて熟練パネルが評価した。NF 膜法の超濃色醤油は、加熱濃色醤油よりも試作した色番1のこいくち醤油で、香りの嗜好性が有意に評価された。この理由は、NF 膜によりこいくち醤油の特徴香である HEMF などの高沸点成分が濃縮強化されていることが考えられた。