味液仕込しょう油に偶発したストラバイト よう物質について

児玉雅信*・別所康守*・高橋 慧*

Struvite-like Substance separated from Soysauce prepared from Mieki

MASANOBU KODAMA, YASUMORI BESSHO and SATORU TAKAHASHI

The struvite-like crystal substances were separated from soysauce prepared from mieki.

The crystals were identified as struvite seen occasionally in tuna can as the results of components analyses and infrared absorption spectrometry. The magnesium and phosphorus contents of mieki and soysauce were determined and struvite formation at some pH values were discussed.

Contents of these components were enough for crystallization of struvite in soysauce, but the most important factor was the pH value of the soysauce. It was necessary to prevent the struvite formation, to keep the pH value of soysauce under 6.0. (Received Jun. 25, 1973)

大豆の酸加水分解液である味液とこうじとを混合してしょう油を醸造するいわゆる味液仕込しょう油は“味なれ”が悪い傾向がある。この欠点を改良するために種々の試みがなされているが、小麦の酵素糖化液を添加して“味なれ”をよくすることも行なわれる。ところが、このようにして調製したしょう油で製品化後ビン底にガラス状の透明な結晶が析出してクレームの対象となる事故が偶発した。この結晶物質について検討した結果、マグロ缶詰などの水産物缶詰類に偶発するストラバイト¹⁾²⁾と同一物質であることを確認し、これがしょう油中に偶発した原因についても検討した。これらの結果について報告する。

(1)の方法で調製したしょう油を3ヵ月室温に放置したときにビン底部に析出した結晶を K-1 とした。K-1 をこし分けたしょう油をさらに3ヵ月放置して析出した結晶を K-2 とした。(第1図および第2図)

実験材料および方法

1. 実験材料

(1) 結晶が析出した味液仕込しょう油

濃口諸味 (12 水, 味液仕込), 2700 l に糖化液 (しょうせん後割砕した小麦 500 kg に水 2300 l と糖化酵素を加え 83°C で8時間放置, 60°C に冷却後糖化酵素を追加して3時間反応させたもので, pH 6.4, Bx 9° の液) 2300 l を加え熟成させたもの全窒素を 1.35% になるように調製したしょう油。

(2) ストラバイトよう結晶物質

Fig. 1. Micrograph of K-1 (×100)

Fig. 2. Micrograph of K-2 (×100)

* 愛媛県工業試験場 (松山市宮西1丁目5番11号)

Ehime Prefectural Institute of Chemical Technology. 5-11. Miyanishi 1-chōme, Matsuyama-shi, Ehime.

Fig. 3. Micrograph of recrystallized K-1 ($\times 100$)

Fig. 4. Color intensities at some sample size of K-1 or K-2

Fig. 5. Color intensities at some sample size of K-1 or K-2

(3) 精製したストラバイトよう結晶物質

(2)で得た結晶 K-1, K-2 を塩酸 (1+100) に溶解して不溶解物をろ紙 No. 6 でこし分け, ろ液にアンモニア水 (1+10) を加えて pH を 6.4~6.6 として室温に数時間放置した。析出した白色結晶を遠心分離後数回水で洗浄したのち, シリカゲルを入れたデシケーター中で1夜乾燥した。これをそれぞれ精製 K-1, 精製 K-2 とした。(第3図)

2. 分析法

(1) アンモニア態窒素の定量

マイクロケルダール法によった。結晶物質の一定量を希塩酸にとかし, その一定量をマイクロケルダール蒸溜器にとり, アルカリ側で蒸溜して発生するアンモニアを常法に従って定量した。

(2) リンの定量

モリブドバナデート法³⁾によった。ストラバイトよう結晶物質を希硝酸に溶解後 100°C で 30 分加熱して放冷したもの的一定量を取り, モリブドバナデート試薬を加え1時間放置後, 470 nm における吸光度を測定した。

本試料の場合は第4図に示すように試料量が多すぎると比例関係がなくなるので, 第5図のように吸光度が 0.2 以下となるように試料量を調整して測定した。

(3) マグネシウムの定量

原子吸光法によった。試料の一定量を 1N 塩酸に溶解した液を噴霧し, 2852 Å における吸光度から求めた。リン酸による障害はほとんど無視できた。

(4) 結晶中の水分の定量

結晶水として含まれる水分は 97°C~100°C, 10 時間加熱乾燥後の重量減少から求めた。105°C の一般法では一部分解した。

実験結果

1. 結晶物質 (K-1, K-2) の性質

(1) 溶解性

水, 熱水, アルコール, 希アルカリに難溶, 希塩酸, 希硝酸, 濃塩酸, 濃硝酸などに易溶。希酸溶液に希アンモニア水を加えると pH 6.3 付近から白色の結晶が析出しはじめる。

(2) 外観

無色または白色の結晶で顕微鏡写真 (第1図, 第2図) のような形状である。

(3) 定性試験

i) 加熱試験

a) 100°C 近くに加熱すると最初透明であった結晶が不透明となる。このことから結晶水を持つことが推定された。

b) 110°C 以上に加熱すると水でしめらせた BTB 試験紙を青変させ, アンモニア臭が感じられた。

ii) リンの試験

モリブドバナデート試薬により黄色を呈することからリン酸根の存在が推定された。

iii) 硫酸根の試験

試料の塩酸性溶液中に塩化バリウム液を加えても白色沈でんを生じない。

iv) ネスラー試薬に対する反応

ネスラー試薬に陽性でアンモニウムイオンが存在することがわかった。

v) マグネシウムの定性

原子吸光法により 2852 Å 付近に吸収を示すことからマグネシウムの存在が推定にれた。

Table 1. Compositions of K-1, K-2 and Struvite.

material component %	K-1	K-1 refined	K-2	K-2 refined	Struvite
Mg	9.78	9.80	9.38	10.30	9.908
NH ₄	7.16	6.72	6.93	7.65	7.356
PO ₄	38.26	37.32	36.60	40.30	38.695
H ₂ O	44.30	45.84	41.70	42.30	44.041
K	0.40				
Na	0.36				
Ca	0.40				
Pb	0.10		0.09		
Mn	trace		trace		
Cu	trace				
Zn	trace				
Total	99.76	99.68	94.70	100.55	100.000

Table 2. Phosphorus and Magnesium content in "Mieki" and Soy.

material component	P mg %	Mg mg %	Total nitrogen %	pH
Koikuchi Mieki	99.0	63.5	3.0	5.12
Usukuchi Mieki	72.5	89.8	3.0	5.15
Moromi+saccharized solution of wheat	55.4	54.2	1.0	4.86
Soy (separate crystal matter)	25.9	10.7	1.4	6.70

Table 3. Struvite formation in "Usukuchi Mieki" at some pH.

adjusted pH	pH after over night	amount of crystal (mg/dl)	remarks
5.15	5.15	0	
6.0	5.92	33.0	small amount of crystal
6.2	6.02	200.0	large crystal, large amount
6.3	6.08	262.3	" "
6.5	6.15	375.0	" "
6.7	6.25	350.0	fine crystal
7.0	6.48	—	

これらの結果から難溶性のリン酸塩が推定され、陽イオンとしてはマグネシウム、アンモニウムなどが予測された。

2. 結晶物質の成分分析結果

ストラバイトよう結晶 K-1, K-2 およびそれらの再結晶させたものについてそれぞれ分析した結果を第1表に示した。比較のためにストラバイト (リン酸マグネシウム・アンモニウム・6水塩) の文献値⁴⁾を示した。

アンモニウムについて K-1 で 97%, K-2 で 95% 純度のストラバイトに相当する分析値が得られた。マグネシウム以外の金属では K, Ca, Na が約 0.4% 程度、鉛が 0.1% 程度で Zn, Mn, Cu などはいくらかの程度であった。

精製した結晶ではマグネシウム以外の金属はほとんどいかなる程度にもなっていない。精製 K-1 では結晶の乾燥が不十分であったため、また精製 K-2 では乾燥過度となったためこのような値となった。これらの結果から K-1 および K-2 はマグロ缶詰などに偶発するストラバイトと同一物質であることが確認された。

3. ストラバイトがしょう油中に生成した原因について

(1) しょう油, 味液, 糖化液添加諸味液中のリン, マグネシウム含有量

第2表に示したように、リンは濃口味液で 100 mg% 近く含まれていた。ストラバイトが析出したしょう油ではマグネシウム、リン含有量ともに低い値を示し、これらの成分が結晶として析出し除去されたことが推察された。ストラバイトが析出したしょう油は pH が異常に高いことがわかった。この pH の高いことがストラバイト析出の原因ではないかと推定されたので、淡口味液についてストラバイトの生成試験を行なった。

(2) 淡口味液でのストラバイトの生成

第2表の淡口味液にアンモニア水 (1+10) を加えて

Fig. 6. IR spectra of crystal separated from "Usukuchi mieki" at some pH

Table 4. Struvite formation in Moromi liquid (saccharized solution of wheat was added) at some pH

adjusted pH	pH after over night	amount of crystal (mg/dl)	remarks
4.85	4.85	0.	clear solution
5.50	5.45	0.	amorphous ppt.
6.00	5.96	0.	,
6.20	6.17	0.	"
6.40	6.30	23.2	large crystal
6.60	6.30	32.6	"
6.80	6.40	12.0	fine crystal

pHをおのおの第3表のように調節して1夜室温に放置して結晶物質の析出の有無を観察した。その結果、pH 6.0付近から結晶の析出が認められ、pH 6.3~6.5付近では結晶形が大きく、量も多くなった。各区分ごとの結晶について赤外吸収スペクトルを測定した結果を第6図に示した。いずれの区の結晶も標品のストラバイトと同じ吸収を示しストラバイトであることが確認された。

(3) 糖化液を加えた諸味液でのストラバイトの生成

第2表の糖化液を加えた諸味液にアンモニア水(1+10)を滴加してpHを第4表のように調整し1夜室温に放置して結晶析出の有無をみた。pH 6.3~6.4付近から結晶物質が認められた。淡口味液に比べてやや高いpHで結晶が析出する傾向であることがわかった。pH 6.8に調整した区の結晶量が少ないのは、結晶が微細であったため沈降しにくく、傾斜法で結晶を洗浄したさいに流失したためである。各区分の結晶の赤外吸収スペクトルを測定した結果を第7図に示した。いずれの区の結晶もストラバイトであることが確認された。

Fig. 7. IR spectra of crystal separated from Moromi liquid at some pH

Fig. 8. IR spectra of crystals separated by addition of NaOH or Na₂CO₃

(4) 中和剤の種類と結晶の形質

(2)(3)の試験では中和にアンモニア水を用いたが、ストラバイトの構成々分を加えたために結晶が析出したとも考えられたので、アンモニア水の代りに水酸化ナトリウムおよび味液を製造するときに使用される無水炭酸ナトリウムを用いてpHを調整した場合の結晶の形質について検討した。水酸化ナトリウムおよび無水炭酸ナトリウムのそれぞれ5%液を用いて第2表の濃口味液のpHを6.4~6.5に調整して1夜放置した。析出した結晶を集め水で洗浄後風乾物についてそれぞれ赤外吸収スペクトルを測定した。結果を第8図に示した。いずれもストラバイトであることが確認され、中和剤が異なってもストラバイトが生成することがわかった。

考 察

しょう油および味液などのマグネシウムとリンの含有量は第2表に示したとおりである。アンモニウムイオンについては分析しなかったが、濃口味液の中和試験で中和剤として水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムを用いてもストラバイトが生成することから、味液中にはアンモニウムイオンも多量含有されているものと思われる。い

まかりに、第2表に示したリンの全部がリン酸根としてストラバイトを形成するとすれば、しょう油 1 l あたり 4.62 g ないし 7.65 g の結晶が析出することになる。

しょう油中にストラバイトが析出する原因は味液中にリン、マグネシウム含量が高いことも重要な因子であるが、pH 値が 6.3~6.4 以上になることが最大の原因であると思われる。第2表に示したように標準的に調製した糖化液添加諸味液の pH は 4.86 と低い値を示しているが、同様の操作で製造したストラバイトの析出したしょう油では pH が高くなっている。この高 pH の原因は醗酵の不良、または用いた味液の pH 調整不良であったことが考えられる。味液におけるストラバイトの生成は、室温で pH 6.3~6.4 にすれば比較的すみやかに起こり、結晶したストラバイトを除去後所定の pH にもどすことにより味液中のリン、マグネシウムなどの含有量を減少させることも可能と思われる。

要 約

味液仕込しょう油に偶発した難溶性結晶物質について検討した結果、これがマグロ缶詰などに偶発するストラバイト(リン酸マグネシウム・アンモニウム・6水塩)であることを確認した。ストラバイトがしょう油中に生成した原因は味液中にリン、マグネシウムが多量に含まれていることもさることながら、pH の調整ミスによると思われる pH 値の高すぎであると思われた。

文 献

- 1) CLARK, E. D. and CLOUGH, R. W.: National Cannery Assn. Pamphlet (1934).
- 2) PURCELL, C. S. and HICKEY, C. H.: *Analyst*, 47, 16 (1922).
- 3) 戸刈義次：作物試験法，農業技術協会，p. 343 (1963).
- 4) Merck Index, 7th. Ed. p. 625 (1960).

(昭和48年6月25日受理)