

コロイダルシリカによる醸造食品の清澄化（第2報）

コロイダルシリカによる醤油の清澄効果試験

細川信男・吉田政次

前報¹⁾においては、コロイダルシリカとゼラチン（ゼラチン添加量はコロイダルシリカの10%）の併用によって醸造食品（清酒，食酢，白醤油，醤油）の清澄化度を検討した。

その結果，清酒についてはコロイダルシリカを0.025～0.050%，柿酢，白醤油は0.025%，アルコール酢，醤油は0.050%添加することによって，清澄化に有効であることを報告した。

本報では，2種のコロイダルシリカ（A社：コポロールSA，B社：バイキゾル30）にゼラチンを併用せず，単独使用によって白醤油，淡口醤油，濃口醤油，溜醤油について清澄化試験を行い，色調，可視・紫外外部吸収，珪の重量などの測定値から，清澄効果を検討した。

実 験 方 法

1. 試料の調整

1.1 コロイダルシリカの調整方法 A社製，B社製とも，それぞれ原液を水で10倍希釈して試験に供した。

1.2 各種醤油の試料調整 白醤油（生引）は，少量の生珪を含んでいたため，ハイフロスーパーセルで濾過処理後，試験に供した。淡口醤油（生揚），濃口醤油（生揚）並びに溜（生引）は，JAS 特級規格に適合するように，18%食塩水を用いて濃度調整を行い，試験に供した。4種類の醤油の成分分析値を第1表に示した。

第1表 醤油の成分分析値

品 名	白 醤 油	淡 口 醤 油	濃 口 醤 油	溜
比 重 （ボーマ度/15℃）	26.27	19.67	20.18	20.29
全 窒 素 分 （g/100 ml）	0.48	1.31	1.61	1.77
食 塩 分 （g/100 ml）	18.5	18.1	17.4	16.7
無塩可溶性固形分（g/100 ml）	25.9	15.1	18.2	17.9
pH	4.77	4.76	4.92	4.84
色 度 （標準色Na）	52	25	11	7

1. 3 醤油の火入れ 4種類の醤油について、それぞれを沸騰水浴中で85℃達温まで火入れ処理を行い火入れ醤油区の試料とした。

2. 逕下げ

生醤油区：4種類の生醤油を500ml容三角フラスコに500gずつ正確に秤取し、コロイダルシリカを原液として0.05, 0.10% (V/W) になるように添加した。その後、軽く攪拌を行い、室温に3日間放置して逕下げを行った。

火入れ醤油区：4種類の醤油について、火入れ処理を行い、熱時に生醤油と同様の操作を行った後、直ちに、60℃恒温器に移して、約18時間放置し、その後は室温で2日間放置して逕下げを行った。

3. 測定方法

3. 1 逕の沈澱重量測定 コロイダルシリカによって逕下げ処理を行った4種類の醤油について、久保田機製KR-20,000T高速冷却遠心機を使用して、予め重量を予測しておいた500ml容ポリカーボネート製遠沈管に全試料を移し、8,000rpmで20分間遠心分離を行った。

その後、上澄液を完全に除去し、遠沈管に付着した余剰の醤油を拭き取り、沈澱(湿潤状態)の重量測定を行った。また、上澄液を採取して、色調、可視・紫外部の吸光度測定用の試料とした。

3. 2 色調の測定 日本電色工業機製Σ80型測色計を用いて、4種類の醤油について遠心分離後の上澄液を第2表に示したように希釈して、透過光の測色を行い、接続コンピュータでL%, a, b値を算出した。

第2表 色調および、可視・紫外部吸光度測定に使用した各試料の希釈率

試料	色調	可視部	紫外部
白醤油	原液	原液	100倍
淡口醤油	25倍	25倍	500倍
濃口醤油	25倍	25倍	500倍
溜	25倍	25倍	500倍

3. 3 可視・紫外部吸光度の測定 (株)日立製作所製U-2,000型分光光度計を用いて、4種類の醤油の上澄液を第2表に示したように希釈して、可視部は420, 500, 550, 650nm, 紫外部は265nmの透過光の吸光度を測定した。

実験結果および考察

1. 白醤油

白醤油の色調を第3表、可視・紫外部吸光度および沈澱重量を第4表に示した。

第3表 白醬油の色調

添加量		L%	a	b	
生	無添加区%	7.74	-0.18	0.14	
	A区	0.050	7.81	-0.18	0.00
		0.100	7.81	-0.18	0.00
	B区	0.050	7.81	-0.41	0.07
		0.100	7.74	-0.18	-0.01
	火 入 れ	無添加区%	3.87	0.13	2.09
A区		0.050	4.24	-0.27	1.85
		0.100	4.24	-0.27	1.85
B区		0.050	4.24	-0.27	1.85
		0.100	4.24	-0.27	1.85

第4表 白醬油の可視・紫外部吸光度および沈殿重量

		可 視 部				紫 外 部	沈 殿 重 量 g	
		650nm	550nm	500nm	420nm	265nm		
生	無添加区	0.062	0.140	0.243	0.831	0.550	0.5897	
	A区	0.050%	0.059	0.135	0.237	0.815	0.549	1.6127
		0.100%	0.058	0.133	0.234	0.805	0.545	2.2954
	B区	0.050%	0.058	0.135	0.236	0.816	0.547	1.8096
		0.100%	0.058	0.134	0.234	0.807	0.545	2.0936
	火 入 れ	無添加区	0.109	0.276	0.531	1.645	0.627	0.3221
A区		0.050%	0.109	0.257	0.474	1.453	0.610	1.0749
		0.100%	0.123	0.281	0.513	1.525	0.616	2.0593
B区		0.050%	0.111	0.261	0.482	1.473	0.619	0.3840
		0.100%	0.127	0.288	0.517	1.538	0.625	1.0170

色調は生醬油，火入れ醬油のL値（明度），a値（色相），b値（色相）から検討した。

試験したコロイダルシリカのA，B間では生醬油，火入れ醬油および添加量（0.05，0.10%）において殆ど差がなかった。

一方，生醬油と火入れ醬油についてコロイダルシリカの添加区と無添加区を比較すると，添加区が無添加区よりL値が僅かに上昇し，色相はやや低下する傾向を示した。このことは，堇下げ剤を使用する

ことによって、明るさが若干増加すると共に、赤色が減少し、黄色もやや減少することを示している。

本実験では各種醤油を同一条件のもとに試験することを目標としたために、白醤油については過酷な火入れ条件となり着色が進んだ結果となった。

可視・紫外部吸光度は試験したコロイダルシリカのA、B間では生醤油、火入れ醤油および添加量(0.05, 0.10%)において殆ど差がなかった。また、白醤油の火入れ処理は色調と同様に品質に良くない影響を及ぼすことがうかがえた。

歪の重量は生醤油が火入れ醤油よりも多く、また、コロイダルシリカの添加量が増加することによって、生醤油、火入れ醤油とも歪の重量が増加した。試験したコロイダルシリカA、B間では、生醤油においては殆ど差がなかったが、火入れ醤油ではAがBより歪をやや多く生成した。

以上の結果からコロイダルシリカにより白醤油の清澄化を実施する場合、生醤油にコロイダルシリカ(A、B)を0.05%添加すれば有効で、火入れ処理は淡白色調を生命とする白醤油においては、その着色と品質の劣化をきたすと共に、歪の生成も生醤油より少なかった。

2. 淡口醤油

淡口醤油の色調を第5表、可視・紫外部吸光度および沈澱重量を第6表に示した。

色調の変化については、試験したコロイダルシリカのA、B間では生醤油、火入れ醤油および添加量(0.05, 0.10%)の間に殆ど差が認められなかった。すなわち、無添加区と添加区では、火入れ醤油においては全く差がなかったが、生醤油においては、a値は添加区がやや上昇(赤色域に)し、b値はやや低下(青色域に)した。また、火入れ処理によってL値は殆ど変化せず、a値はマイナス(-)値からプラス(+)値にやや上昇して、緑色域からやや赤色域の方に色相が移行した。b値ではマイナス

第5表 淡口醤油の色調

		添 加 量	L %	a	b
生	無 添 加 区 %		8.12	-0.59	-0.15
	A 区	0.050	8.12	-0.15	-0.37
		0.100	8.12	-0.37	-0.37
	B 区	0.050	8.12	-0.37	-0.37
		0.100	8.06	-0.16	-0.46
	火 入 れ	無 添 加 区 %		7.93	0.05
A 区		0.050	7.93	0.05	-0.41
		0.100	7.93	0.05	-0.41
B 区		0.050	7.93	0.05	-0.41
		0.100	7.93	0.05	-0.41

第6表 淡口醤油の可視・紫外部吸光度および沈殿重量

		可 視 部				紫 外 部	沈 殿 重 量 g	
		650nm	550nm	500nm	420nm	265nm		
生	無 添 加 区	0.020	0.046	0.086	0.232	0.299	0.1403	
	A 区	0.050%	0.017	0.041	0.080	0.221	0.293	1.1644
		0.100%	0.016	0.039	0.077	0.216	0.286	1.7595
	B 区	0.050%	0.018	0.042	0.081	0.220	0.286	1.0706
		0.100%	0.018	0.041	0.081	0.218	0.284	1.5831
	火 入 れ	無 添 加 区	0.026	0.061	0.111	0.297	0.319	1.8426
A 区		0.050%	0.021	0.052	0.102	0.283	0.317	6.7230
		0.100%	0.019	0.051	0.099	0.281	0.317	7.1018
B 区		0.050%	0.021	0.054	0.103	0.289	0.320	7.7852
		0.100%	0.020	0.052	0.100	0.282	0.313	7.7752

(一) 値がわずかに増大し、青色をやや強める結果となった。

可視・紫外部吸光度はコロイダルシリカのA、B間では生醤油、火入れ醤油および添加量（0.05、0.10%）において殆ど差がなかった。

淡口醤油の火入れ処理は、色調と同様に、生醤油より可視・紫外部の吸収値がやや大きくなった。このことは、火入れ処理によって着色がやや進行したためと思われる。また、添加区と無添加区を比較した場合、生醤油、火入れ醤油とも、添加区において数値が低くなり、僅かではあるがコロイダルシリカによる清澄効果が認められた。

逕の重量は生醤油、火入れ醤油について無添加区、添加区を比較すると、コロイダルシリカを添加することによって両醤油とも清澄効果があった。特に火入れ醤油において効果が顕著であった。生醤油ではコロイダルシリカの添加量を増加することによって逕の重量が僅かに増加した。火入れ醤油では添加量を増加しても殆ど差がなく、コロイダルシリカの添加量は0.05%で十分に効果があると思われた。また、試験したコロイダルシリカA、B間では、生醤油、火入れ醤油とも殆ど差がなかった。

以上の結果からコロイダルシリカによる清澄化を実験する場合、火入れ処理によって、生醤油より着色は僅かに進行するが、逕の生成が非常によいことから、火入れ醤油に対してコロイダルシリカを0.05%使用することによって清澄効果が充分にあると思われた。

3. 濃口醤油

濃口醤油の色調を第7表、可視・紫外部吸光度および沈殿重量を第8表に示した。

色調の変化については、試験したコロイダルシリカのA、B間では、生醤油においては全く差がな

第7表 濃口醤油の色調

添加量		L%	a	b	
生	無添加区 %	7.81	-0.18	0.00	
	A 区	0.050	7.81	-0.18	0.00
		0.100	7.81	-0.18	0.00
	B 区	0.050	7.81	-0.18	0.00
		0.100	7.81	-0.18	0.00
	火 入 れ	無添加区 %	4.79	-0.20	1.50
A 区		0.050	4.89	-0.19	1.49
		0.100	4.89	0.17	1.25
B 区		0.050	5.00	0.17	1.24
		0.100	5.00	0.17	1.24

第8表 濃口醤油の可視・紫外部吸光度および沈殿重量

		可 視 部				紫 外 部	沈 殿 重 量 g	
		650nm	550nm	500nm	420nm	265nm		
生	無 添 加 区	0.032	0.099	0.198	0.569	0.458	0.4391	
	A 区	0.050%	0.031	0.098	0.196	0.562	0.452	1.3068
		0.100%	0.031	0.097	0.194	0.559	0.453	2.3502
	B 区	0.050%	0.031	0.099	0.197	0.564	0.452	0.9581
		0.100%	0.033	0.100	0.198	0.563	0.450	1.4236
	火 入 れ	無 添 加 区	0.033	0.113	0.228	0.665	0.496	7.8487
A 区		0.050%	0.031	0.110	0.223	0.652	0.487	11.5750
		0.100%	0.032	0.113	0.228	0.667	0.500	11.5062
B 区		0.050%	0.033	0.115	0.232	0.679	0.504	12.8017
		0.100%	0.033	0.115	0.230	0.672	0.501	10.9846

かったが、火入れ醤油ではBがL値においてやや高い値を示した。

火入れ処理によって濃口醤油は白醤油、淡口醤油と同様L値が低くなり、着色が進行した。添加区と無添加区を比較した場合添加区がL値においてやや高い値となり清澄効果が僅かではあるが認められた。

可視・紫外部吸光度は試験したコロイダルシリカのA、B間では生醤油、火入れ醤油および添加量(0.05, 0.10%)において殆ど差がなかった。火入れ醤油は生醤油より可視・紫外部吸光度が僅かに大

きくなった。

逕の重量は生醤油、火入れ醤油について無添加区、添加区を比較すると、コロイダルシリカを添加することによって清澄効果があったが、特に火入れ醤油において効果が顕著であった。また、生醤油ではコロイダルシリカの添加量を増加することによって、逕の重量は増加したが、火入れ醤油では添加量を増加しても殆ど効果がなく、コロイダルシリカの添加量は0.05%で充分であった。

以上の結果からコロイダルシリカによる清澄化を実施する場合、火入れ処理によって、生醤油より着色は僅かに進行するが、逕の生成が非常によく、火入れ醤油に対してコロイダルシリカを0.05%使用すれば清澄効果が充分にあると思われた。

4. 溜

溜の色調を第9表、可視・紫外外部吸光度および沈澱重量を第10表に示した。

第9表 溜の色調

添加量		L%	a	b	
生	無添加区 %	7.81	-0.18	0.00	
	A 区	0.050	7.81	-0.18	0.00
		0.100	7.81	-0.18	0.00
	B 区	0.050	7.81	-0.18	0.00
		0.100	7.81	-0.18	0.00
	火 入 れ	無添加区 %	6.32	-0.06	0.58
A 区		0.050	6.92	-0.01	0.31
		0.100	7.28	0.00	0.12
B 区		0.050	7.68	0.03	0.05
		0.100	7.61	0.03	0.03

色調の変化については、生溜においては試験したコロイダルシリカのA、B間で、全く差がなく、添加区、無添加区間においても全く差が認められなかった。

生溜と火入れ溜を比較すると、火入れ溜は僅かにL値が低下（僅かに着色）したが、a値は僅かに上昇（赤色域に）、b値も僅かに上昇（黄色域に）して、赤黄色がやや増加する結果となった。溜の火入れ処理による着色現象は、試験した他の醤油と異なり、生溜の色調と殆ど差がなく、むしろ赤黄色がやや増加する結果となった。

可視・紫外外部吸光度は試験したコロイダルシリカのA、B間では、生溜、火入れ溜および添加量（0.05、0.10%）において殆ど差がなかったが、火入れ溜は火入れ処理によって生溜より可視・紫外外部吸光度が僅かに高い値を示した。

第10表 溜の可視・紫外部吸光度および沈殿重量

		可 視 部				紫 外 部	沈 殿 重 量 g	
		650nm	550nm	500nm	420nm	265nm		
生	無 添 加 区	0.039	0.127	0.251	0.687	0.436	0.4092	
	A 区	0.050%	0.038	0.126	0.248	0.682	0.432	1.0020
		0.100%	0.038	0.124	0.245	0.672	0.427	1.7479
	B 区	0.050%	0.038	0.125	0.247	0.679	0.430	0.6706
		0.100%	0.039	0.125	0.246	0.674	0.425	0.9011
	火 入 れ	無 添 加 区	0.044	0.145	0.284	0.788	0.470	2.6106
A 区		0.050%	0.044	0.148	0.292	0.813	0.478	4.2907
		0.100%	0.042	0.143	0.281	0.784	0.471	4.6625
B 区		0.050%	0.042	0.143	0.282	0.784	0.471	3.8065
		0.100%	0.042	0.142	0.281	0.781	0.467	3.8636

逕の重量はコロイダルシリカAが溜の沈殿量生成においては僅かに有効であった。生溜，火入れ溜については無添加区，添加区を比較すると，コロイダルシリカの添加は清澄化に有効で，添加量は0.05%で充分であった。また，火入れ溜の方が生溜より有効であった。

以上の結果からコロイダルシリカによる清澄化を実施する場合，火入れ処理によって，着色は僅かに進むが，逕の生成がよく，清澄化を重点に考える場合は火入れ処理後にコロイダルシリカを0.05%添加して逕下げ処理を行うことが有効であると思われた。

また，前報¹⁾においてコロイダルシリカとゼラチンの併用による清澄化試験の結果を報告したが，逕の沈降速度，上澄液と逕の分離性（逕の浮遊性）はコロイダルシリカの単独使用より優れていると思われた。

要 約

白醬油，淡口醬油，濃口醬油，溜について，コロイダルシリカ（A，B）の単独添加による清澄効果を試験した。

1. 白醬油については生醬油にコロイダルシリカ（A，B）を0.05%添加すれば有効で，火入れ処理は着色と品質の劣化をきたした。
2. 淡口醬油については火入れ処理を行い，コロイダルシリカ（A，B）を0.05%添加すれば有効であった。
3. 濃口醬油については火入れ処理を行い，コロイダルシリカ（A，B）を0.05%添加すれば有効で

あった。

4. 溜については火入れ処理後にコロイダルシリカを0.05%添加すれば有効で、沈澱重量の生成はコロイダルシリカAがBより僅かに優れていた。

5. コロイダルシリカの単独使用法とゼラチンとの併用法¹⁾を比較した場合、後者の方法が醤油類の清澄化には有効であると考えた。

文 献

- 1) 細川ら：愛知食品工技年報 29, 10 (1988)