

53

助成番号 0053

醤油調味における最適調味条件の数量化—呈色、呈味、香物質の移動速度と官能的強度尺度に関する研究—

助成研究者：小竹 佐知子（山梨県立女子短期大学 生活科学科）

調味過程で欠かすことができない日本の伝統的な多成分系調味料である醤油に含まれる、食塩および色素成分の食品内部への拡散現象を把握することを目的とした。

食品試料として、白色系のダイコン、ジャガイモ、卵アルブミンゲル、ハンペンを使用し、それぞれを1.5cm角の立方体に成形したものを供試した。醤油希釈水溶液は（濃口醤油、キッコーマン(株)製）醤油体積分率が20、50 および 100%となるように調製した。醤油希釈水溶液の食塩濃度を硝酸銀滴定法により測定した結果、醤油体積分率 20%の希釈水溶液では 3.4%、50%では 8.6%、100%では 17.0%であった。各食品試料を各醤油希釈水溶液に 0～168 時間（7 日間）、5℃の冷蔵庫内にて漬浸し、食塩含量および水分含量を測定して、コンピューターによるベストフィット法により拡散係数を算出した。また、立方体の表面 6 面の色調を測色色差形により測定した。

色調変化と、食塩濃度の増加傾向は似ており、浸漬初期の 3 時間で、平衡値にほぼ到達していた。しかしながら、ダイコン試料を割断して食品内部への醤油色素の拡散程度を観察すると、表面部分の着色は早い段階で進むが、内部まで着色が終了するには 8 時間以上を要した。これらの傾向は、ダイコン以外の他の試料でも、同様の傾向が認められていた。いずれの試料においても漬浸した食塩濃度に関わらず、最も食塩濃度が高かったのはハンペンであり、次いで卵アルブミンゲル、ダイコンと続き、最も食塩濃度が低かったのはジャガイモであった。求めた拡散係数は $0.046 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s} \sim 0.572 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ の間であった。これらの値は食塩の水中での自由拡散係数の値に比べると、3.1%～37.0%に相当した。食塩濃度が高くなるにしたがって、拡散係数は高くなる傾向が認められ、これは食塩の自己拡散係数自体が、食塩濃度 3.4%、8.6%、17.0%と増加するにしたがって、高くなっていることに呼応していると考えられる。浸漬 0 時間における水分含量は、ダイコンが 94.35%、ジャガイモが 83.43%、卵アルブミンゲルが 91.32%、ハンペンが 69.43%であった。食塩濃度 3.4%においては、食品試料の水分含量が高くなるにしたがって、食塩の拡散係数が増加する傾向にあった。食塩濃度 8.6%および 17.0%においては、ハンペン試料における拡散係数値が、水分含量が低い割に高い値となっていた。一方、ハンペンでは、この傾向は当てはまらず、特に、食塩濃度が高くなるにしたがって、拡散係数値は水分含量に比べて高い値を示していた。電子顕微鏡観察の結果、ハンペン試料に多くの気泡が含包されており、多孔性が拡散係数を増加させている一つの原因と考えられた。

1 8

助成番号 0053

醤油調味における最適調味条件の数量化—呈色、呈味、香物質の移動速度と官能的強度尺度に関する研究—

助成研究者：小竹 佐知子（山梨県立女子短期大学 生活科学科）

1. 研究目的

醤油は日本独特の調味料であり、調味過程で欠かすことができない。醤油を用いて調味した食品の最終的な“おいしさ”は、醤油に含まれる各種成分による味、色、香によって決まる。すなわち、味は約18%含まれる食塩を主としながら（Holland, 1991b）、各種アミノ酸、有機酸、糖などの影響が加味される。色は醤油に含まれる色素によって、微茶色～濃茶色までの着色が可能である。香は揮発成分による。このように多種の成分を含む醤油による調味操作は、複雑な様相を呈している。これらの多種多様な成分の中でも最も醤油調味において重要と考えられる食塩の食品内での拡散係数を算出し、最適な調味条件を把握することを目的とした。

2. 研究方法

2. 1. 食品試料調製方法

食品試料として、白色系のダイコン、ジャガイモ、卵アルブミンゲル、ハンペンを使用した。ダイコン（千葉県産、青首）およびジャガイモ（北海道産、男爵）は、甲府市内のスーパーマーケットで購入した。それぞれを1.5cm角の立方体に成形し、15分間蒸し加熱処理を施し、すぐに冷水で急冷し、5℃冷蔵庫にて2時間置いたものを試料とした。卵アルブミンゲルは、卵アルブミン粉末（Fタイプ、キューピー（株）製）を、10%濃度の固形分となるように脱イオン水に24時間漬浸し、型に流し込んだ後、30分間蒸し加熱処理を施し、放冷後5℃冷蔵庫にて24時間置いて1.5cm角の立方体に成形したものを試料とした。ハンペンは甲府市内のスーパーマーケットにて購入し（紀文（株）製）、パッケージより取り出して5℃冷蔵庫にて2時間置いて、1.5cm角の立方体に成形したものを試料とした。

2. 2. 醤油希釈水溶液調製方法

醤油（濃口醤油、キッコーマン（株）製）を甲府市内のスーパーマーケットで購入した。醤油体積分率20、50および100%の醤油希釈水溶液を脱イオン水を用いて調製し、5℃の冷蔵庫にて24時間放置したものを実験に供試した。調製した醤油希釈水溶液の食塩濃度を硝酸銀滴定法により測定した結果、醤油体積分率20%の希釈水溶液では3.4%、醤油体積分率50%の希釈水溶液では8.6%、醤油体積分率100%の希釈水溶液では17.0%であった。

2. 3. 食塩水溶液調製方法

前項2. 2. で調製した醤油希釈水溶液の食塩濃度、すなわち、3.4%、8.6%および17.0%と同じ食塩水溶液を調製した。

2. 4. 食塩濃度測定方法

各食品試料10個を5リットルの各醤油希釈水溶液あるいは食塩水溶液に0~168時間(7日間)、5°Cの冷蔵庫内にて漬浸した。浸漬終了後、食品試料を取りだし、半数の試料で食塩含量を、残りの半数の試料で水分含量を測定した。食塩含量は、食品試料をホモジナイズし(日立産業(株)、バイオミキサー、5000rpm、10分間)、遠心分離器で遠沈後(日立(株)、himac SCR18B、10,000rpm、10分間)、上澄み液中の食塩含量を硝酸銀滴定法により行った。また、水分含量は、減圧定時乾燥法により測定して求めた。以上のようにして求めた食塩含量と水分含量から、食品試料中の水分における食塩濃度を算出した。実験は全て3回繰返し、平均値を求めた。

2. 5. 拡散係数算出方法

求めた食品試料中の食塩濃度を、以下に示す境界条件(方程式(1))および初期条件(方程式(2))のもと、直角座標系における立方体に関するフィック拡散方程式の解(方程式(3))に代入して、コンピューターによるベストフィット法により拡散係数を算出した(Bird, 1960)。

$$\text{Boundary conditions, } C(x, y, z, t) = C_1 \quad x = \pm L, y = \pm L, z = \pm L, \quad t > 0 \quad (1)$$

$$\text{Initial conditions, } C(x, y, z, t) = C_0 \quad -L < x < L, -L < y < L, -L < z < L \quad t = 0 \quad (2)$$

$$C_1 - C_m(t) / C_1 - C_0 = 8 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \{ 1 / [(m+0.5)^2 (n+0.5)^2 (p+0.5)^2 \pi^6] \} \\ \times \exp \{ -[(m+0.5)^2 + (n+0.5)^2 + (p+0.5)^2] \pi^2 D t / L^2 \} \quad (3)$$

ここで、 $C_m(t)$ (mol/ml) は食品試料水分中の食塩濃度、 t (sec) は浸漬時間、 C_1 (mol/ml) および C_0 (mol/ml) はそれぞれ境界濃度および初期濃度、 L (cm) は立方体の一辺の1/2の長さ、 D (cm²/s) は拡散係数を示している。

2. 6. 色調測定

前項2. 4. と同様、各食品試料10個を5リットルの各醤油希釈水溶液に0~168時間(7日間)、5°Cの冷蔵庫内にて漬浸した。浸漬終了後、食品試料を取りだし、立方体の表面6面の色調を測色色差形(日本電色工業(株)、ZE-2000)により測定しL値、a値、b値を求めた。色調の変化として、浸漬0時間の試料のL₀値、a₀値、b₀値との色差(ΔE)

を以下(方程式(4))にしたがって算出した。

$$\Delta E = \{(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2\}^{0.5} \quad (4)$$

実験は全て3回繰返し、平均値を求めた。色調測定の後、立方体状試料の中央部をナイフで割断し、醤油色素の内部染着の状態を写真撮影した。

3. 研究結果

3. 1. 食品試料における食塩濃度および色調の経時変化

ダイコン試料を醤油希釈水溶液(食塩濃度 17.0%)に漬浸した際の、ダイコン試料表面における色調およびダイコン試料水分中の食塩濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。

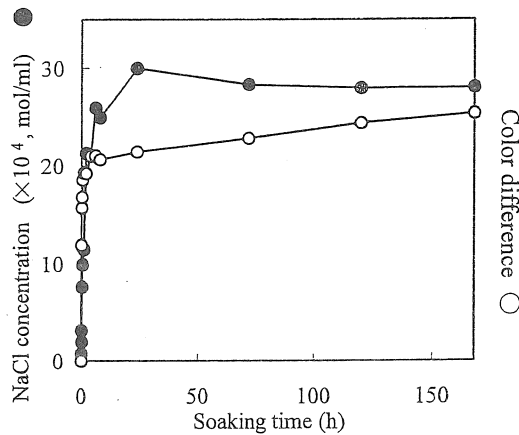


Fig.1 Changes in NaCl concentration and colour difference

色調変化と、食塩濃度の増加傾向は似ており、浸漬初期の3時間で、平衡値にほぼ到達していた。しかしながら、ダイコン試料を割断して食品内部への醤油色素の拡散程度を観察すると、表面部分の着色は早い段階で進むが、内部まで着色が終了するには8時間以上を要した。これらの傾向は、ダイコン以外の他の試料でも、同様の傾向が認められていた。一例としてジャガイモ試料割断面の写真を Fig. 2 に示す。

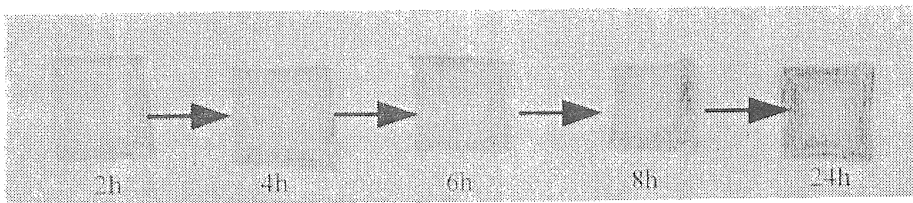


Fig.2 Section of potato after soaking soy sauce

3. 2. 醤油希釈水溶液および食塩水溶液浸漬中の食塩濃度の変化

醤油希釈水溶液および食塩水溶液に各食品試料を0~60分間浸漬した際の、食品試料水分中の食塩濃度の変化を Fig. 3 に示す。

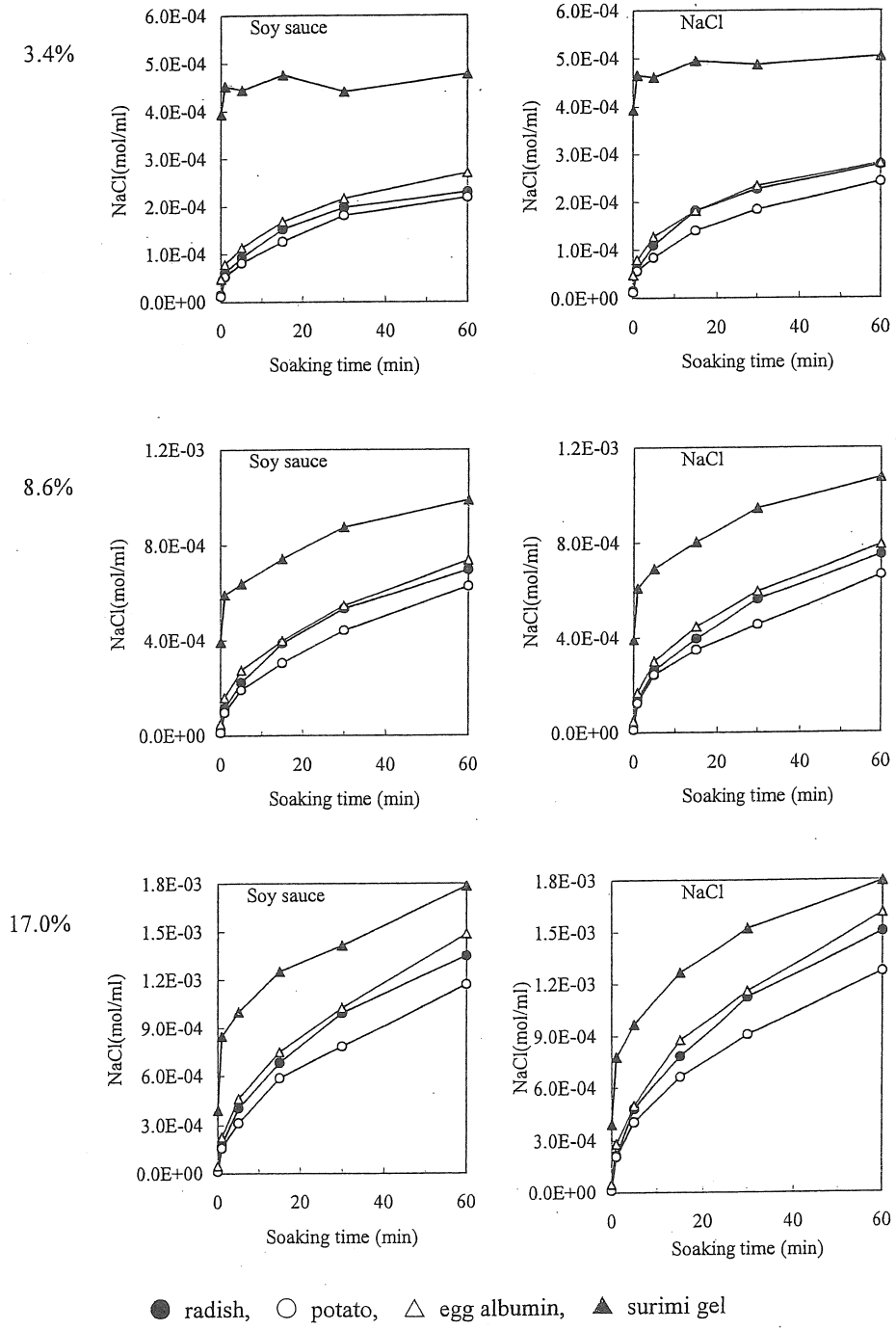


Fig.3 Changes in NaCl concentration after soaking 0 - 60 min

いずれの食品試料においても、食塩水溶液浸漬に比べて醤油希釈水溶液浸漬の方が、食塩濃度は小さい傾向であった。また、いずれの試料においても浸漬した食塩濃度に関わらず、最も食塩濃度が高かったのはハンペンであり、次いで卵アルブミンゲル、ダイコンと続き、最も食塩濃度が低かったのはジャガイモであった。

3. 3. 食塩の拡散係数

食品水分中の食塩濃度の変化より算出した食塩の拡散係数値を Fig. 4 に示す。

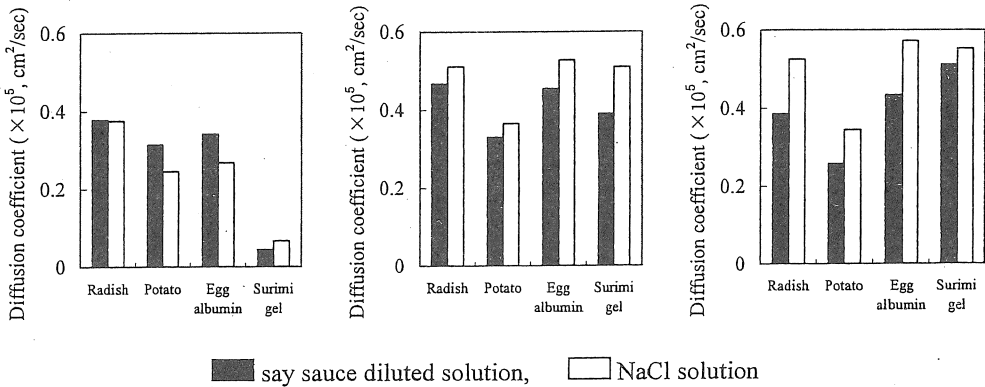


Fig. 4 Diffusion coefficient of NaCl

例として、ダイコン試料を 3.4%醤油希釈水溶液に浸漬した際の $C_1-C_m(t)/C_1-C_0$ と t/L^2 との関係を見ると、計算値が実測値とよく一致していることから、算出した拡散係数値は妥当なものと考えられる。

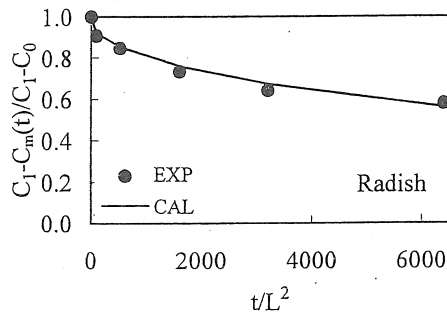


Fig.5 Relationship between $C_1-C_m(t)/C_1-C_0$ and t/L^2

求めた拡散係数は $0.046 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s} \sim 0.572 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ の間であった。食塩濃度 3.4%のハンペンを除く試料では、醤油希釈水溶液からの拡散の方が食塩水溶液からの拡散係数値に比べて大きな値であったが、その他の試料およびその他の食塩濃度においては醤油希釈水溶液からの拡散の方が食塩水溶液からの拡散に比べて小さな値であった。

3. 4. 食塩の拡散係数と水分含量の関係

算出した食塩の拡散係数と各食品試料の浸漬0時間における水分含量との関係を Fig. 6 に示す。

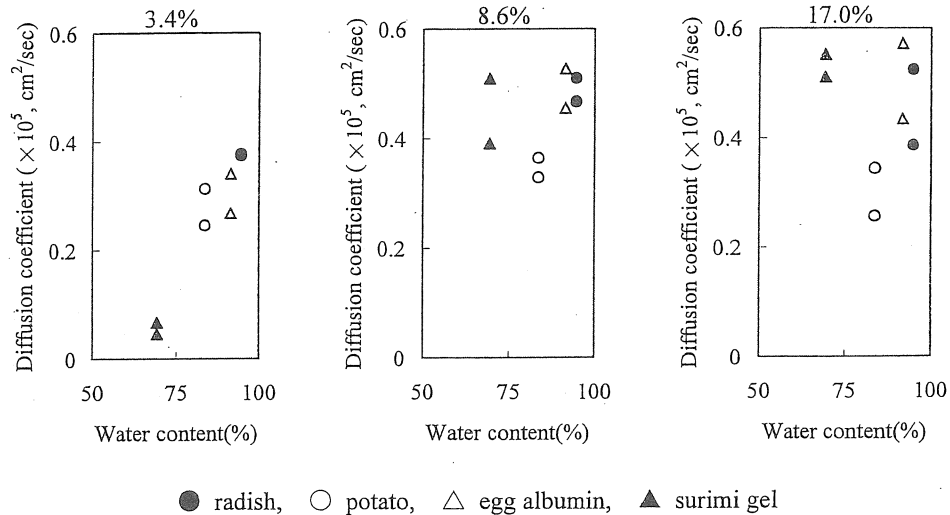


Fig.6 Relationship between diffusion coefficient and water content

浸漬0時間における水分含量は、ダイコンが94.35%、ジャガイモが83.43%、卵アルブミンゲルが91.32%、ハンペンが69.43%であった。食塩濃度3.4%においては、食品試料の水分含量が高くなるにしたがって、食塩の拡散係数が増加する傾向にあった。食塩濃度8.6%および17.0%においては、ハンペン試料における拡散係数値が、水分含量が低い割に高い値となっていた。

4. 考察

4. 1. 食塩および色素成分の食品内部への拡散移動

食品試料中における食塩濃度の変化と、食品試料表面の色調の変化の傾向は、浸漬初期の短い間で急激に変化し、その後24時間で平行に達しているという点で似ていた。しかしながら、試料全体における拡散物質（ここでは食塩と色素成分）の分布を考えると、食塩の場合は試料をホモジナイズして算出した平均値であるのに対し、色調変化は表面のみのデータである。実際、食品内部への色素成分の拡散は遅く、ダイコンの場合で、食品の中心部にまで色素成分が到達するには8時間以上、ジャガイモでは120時間（5日間）以上、卵アルブミンでは48時間（3日間）以上、ハンペンでは168時間（7日間）以上を要した。

食塩は、多成分系調味料である醤油の中で最も分子量(58.44)が小さな種類の成分であり、他の成分であるアミノ酸(分子量75~182)、有機酸(分子量46~192)、糖(分子量150~)類といった呈味に関わるこれらの物質の中でも、ギ酸(分子量46.03)に次いで、2番目となっている。また、色素成分であるメラノイジンは分子量分布が多分散となっており、示される分子量の値は多分散な広がり の平均値を表している。焦点電気泳動とゲル濾過高速液体クロマトグラフィーによって測定した報告では(李, 1999)、醤油メラノイジン分子量は6,600~36,000となっている。これらの分子量の違いが食品内部への拡散移動の際の違いとして表れていると考えられる。本研究では醤油色素成分であるメラノイジンの拡散係数を算出するには及ばなかったが、予備実験において、一旦食品内部にゆっくりと拡散していった色素成分を再度食品から分離する操作が困難であることが認められており、今後の研究を進める上での課題の一つと考えられる。

4. 2. 食塩の拡散係数

食塩の食品試料への拡散移動が浸漬開始より3時間で平衡に達していることが認められたので、拡散係数算出に当っては、浸漬0~60分のデータを用いて行った。いずれの食品試料においても、醤油希釈水溶液および食塩水溶液からの食塩の拡散移動は、時間とともに増加する傾向であった。しかし、食塩濃度3.4%および8.6%浸漬の場合のハンペンでは、食塩の濃度変化は小さかった。これは、ハンペンにもともと含まれている食塩の濃度が、漬浸液の外液濃度とあまり差の無いことによると考えられる(Holland, 1991a)。測定の結果、ハンペン試料由来の食塩濃度は2.6%(ハンペン試料水分中)であった。

求めた拡散係数は $0.046 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ~ $0.572 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ の間であり、これらの値は食塩の水中での自由拡散係数の値(日本化学会, 1984)に比べると、3.1%~37.0%に相当した。

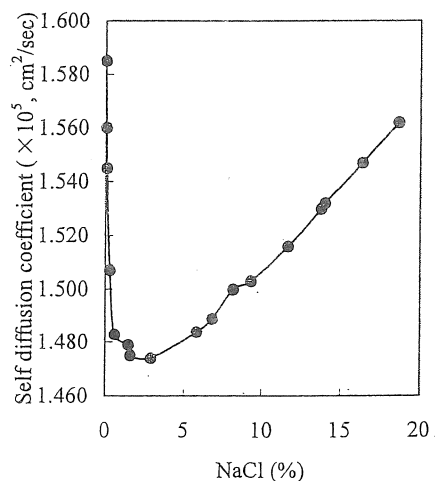


Fig.7 Self-diffusion coefficient of NaCl at 25°C

食塩濃度が高くなるにしたがって、拡散係数は高くなる傾向が認められ、これは食塩の自己拡散係数自体が、食塩濃度 3.4%、8.6%、17.0%と増加するにしたがって、高くなっていることに呼応していると考えられる。また、求めた拡散係数は、醤油希釈水溶液に漬浸した場合と食塩水溶液に漬浸した場合とで若干異なっていたが、どちらからの方が大きいといったはっきりとした傾向は認められなかった。

食品中の物質の拡散係数を決める要因の一つに食品の水分含量が挙げられる。ダイコン、ジャガイモ、卵アルブミンゲルにおいては、いずれの食塩濃度においても、水分含量が高いほど拡散係数値が大きいという傾向が認められていた。一方、ハンペンでは、この傾向は当てはまらず、特に、食塩濃度が高くなるにしたがって、拡散係数値は水分含量に比べて高い値を示していた。電子顕微鏡観察の結果、ハンペン試料に多くの気泡が含包されており、多孔性が拡散係数を増加させている一つの原因と考えられた。

5. 今後の課題

- ①醤油は多成分系調味料であることから、食塩以外の呈味成分であるアミノ酸、有機酸、糖類の食品への拡散現象を把握するため、各成分の食品中での拡散係数を求める。
- ②アミノ酸、有機酸、糖類の拡散に及ぼす食塩の影響を、普通の醤油と脱塩醤油とを用いて比較検討することにより、調味工程での多成分系調味料における食塩の役割を考察する。
- ③醤油調味食品の視覚的なおいしさを左右する色素成分の食品への拡散現象を把握する。その際、醤油色素成分は単一の成分ではないため、色素の分子量を段階毎に分離して測定を行う。
- ④醤油色素の拡散現象に及ぼす食塩の影響を、普通の醤油と脱塩醤油とを用いて比較検討する。

6. 文献

Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (1960), *Transport phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 373.

Holland, B., Welch, A. A., Unwin, I. D., Buss, D. H., Paul, A. A. and Southgate, D. A. T. (1991a), *The composition of foods*, The Royal Society of Chemistry & Ministry of Agriculture, Fisheries & Food, London, 218-221

Holland, B., Welch, A. A., Unwin, I. D., Buss, D. H., Paul, A. A. and Southgate, D. A. T. (1991b), *The composition of foods*, The Royal Society of Chemistry & Ministry of Agriculture, Fisheries & Food, London, 378-381

日本化学会 (1984)、化学便覧基礎編、丸善、p.66

李 (1999)、お茶の水女子大学学位論文、博乙第 107 号、p.141

Optimum Condition Expressed by Diffusion Coefficient during Soy Sauce Seasoning Process

-Transportation of Pigment, Taste and Aroma Substance and Sensory Evaluation -

Sachiko ODAKE

Yamanashi Women's Junior College

Summary

Soy sauce is one of the most famous Japanese traditional food products made from soybeans. In addition to soybeans, wheat, sodium chloride and *koji* (malted rice, e.g. *A. sojae* and *A. oryzae*) are essential ingredients. After fermentation, soy sauce generally contains 67.6% water, 15.4% ash, 8.7% protein and 8.3% carbohydrate. It consists of sodium chloride, amino acids, organic acids, saccharides and pigments whose molecular weight differs approximately from 60 to 100,000. This study was undertaken to understand how soy sauce components diffuse into foods, which is one of the most basic phenomena occurring during processing.

Japanese radish (*Raphanus sativus* L.), potatoes (*Solanum tuberosum* L.), egg albumin gel (Q. P. CORPORATION) and surimi-gel (KIBUN FOODS INC.) were used as food materials. Japanese radish and potatoes were heated for 15 minute at 100°C. Every sample was cut into cube of 1.5 × 1.5 × 1.5cm and kept at 5°C for 3 hours before soaking in soy sauce (Kikkoman Corporation, regular soy sauce). After soaking in soy sauce for 0-168 hours at 5°C and stirring using 50 rpm magnetic stirrer, water content, sodium chloride content and color (Hunter L, a and b by color meter) were measured. Diffusion coefficients of sodium chloride were calculated using computer best fitting.

The rate of change of the sodium chloride concentration and the surface color difference in Japanese radish were almost the same. They changed dynamically at the beginning of the soaking period, and after 24 hours the changes became slighter. The other samples (potato, egg albumin gel and surimi gel) showed the same results as Japanese radish. With regard to sodium chloride transportation, it reached equilibrium 24 hours after soaking in soy sauce in all samples. The surface color of all the samples also almost reached equilibrium after 24 hours' soaking. However when the section of the samples was investigated, the inside profiles were different in each sample. The pigments transportation in Japanese radish reached equilibrium after soaking for 24 hours. On the other hand, the intrinsic color of the center of the section of potato and surimi gel still remained even after soaking for 168 hours. It was suggested that diffusion coefficients of sodium chloride were influenced by water content of each food sample and also depended on sample porosity.