

タチウオを原料とした魚醤油の開発

— 味に関する評価 —

Development of Fish Sauce from *Trichiurus japonicus* - Evaluation about the Taste -

吉本 亮子*¹, 末松 智子*², 三野 幸人*²
Ryoko Yoshimoto, Tomoko Suematsu, Yukihiro Mino

抄 録

タチウオを原料とする魚醤油製造において、酵素剤を用いることによる呈味性への影響について評価を行った。その結果、数種の酵素剤を使用することにより、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシンといった旨味や甘味を呈する遊離アミノ酸が増加し、さらに麴を使用することにより糖や有機酸の増加も確認された。味に関して他社製品との比較を行った結果、魚醤油の欠点として敬遠されがちなトリメチルアミン含有量が非常に少ないこと、旨味の先味が強いこと、国外産より旨味コクが弱いことが明らかとなり、あっさりとした旨味のある魚醤油として差別化できることを確認した。

1 はじめに

近年、国内で独自に魚醤を製造・販売するメーカーが増えてきている。これらは、様々な地域資源を活用して開発され、ブランド化を図ろうとするものであるが、未利用水産資源や水産加工副産物の有効利用の観点からも注目されている。

魚醤油は、東南アジアやヨーロッパ、日本においても古くから使われてきた調味料である。一般的には、魚と塩を共に漬け込み、自己消化酵素・好気性細菌などの作用で発酵・熟成させる。動物性タンパク由来のアミノ酸等を豊富に含み濃厚なうま味を有するのが特徴であるが、別の特徴でもある魚臭により敬遠されることも少なくない。

そこで、徳島県において比較的漁獲量の多いタチウオを原料とし、あっさりとした日本人の口に合う魚醤油を目標に開発に着手した。

本報では、タチウオ魚醤油の製造工程において、市販の酵素剤が呈味性に与える影響について検討し、市販製品との味に関する差別化について評価を行ったので報告する。

2 実験

2・1 試料

試料は、平成 24 年および 27 年に徳島県で水揚げ

されたタチウオを用いた。魚体は水揚げ後直ちに内臓を除去した。

2・2 分析方法

(1) 遊離アミノ酸の定量

試料 1ml に等量の 2% スルホサリチル酸を混合し、室温で 30 分間静置後 3000rpm で 15 分間遠心分離し、その上澄み液を遊離アミノ酸分析用緩衝液（クエン酸リチウム緩衝液 pH2.98, JEOL）で適宜希釈し、0.45 μ m シリンジフィルターでろ過したものを、分析用試料とした。分析には、全自動アミノ酸分析計（JLC-500/V2, 日本電子(株)）を用いた。分析条件は装置の設定条件に準じた。

(2) 有機酸の定量

10 倍希釈した試料を銀カラムで脱塩した後、等量の 0.3% トリクロロ酢酸を加え室温で 10 分間静置した。その後上澄み液を等量の 80% アセトニトリル/水で希釈し、0.2 μ m シリンジフィルターでろ過し、分析用試料とした。乳酸、ピログルタミン酸、コハク酸等の標準溶液および分析用試料を、LC/MS (SQD, (株)日本ウォーターズ) を用いて分析した。分析条件は表 1 のとおりである。移動相 B の比率は、2 分から 8 分まで 0% から 100% のグラジエント溶出で行い、その後 0% におとして溶出し、トータル 15 分間のクロマトグラムとした。定量は、各糖標準溶液のピーク面積で作成した検量線を用いて行った。

*1 食品・応用生物担当, *2 (株)マリン大王

定性はカラム保持時間および m/z により行った。

表 1 有機酸分析条件

項目	条件
UPLC	
カラム	BEHAmide 2.1×150mm, 1.7μm
移動相 A	80%アセトニトリル/5%メタノール/水, 5mM 酢酸アンモニウム (pH9)
移動相 B	50%アセトニトリル/5%メタノール/水, 5mM 酢酸アンモニウム (pH9)
流速	0.3ml/min.
注入量	1.0μl
カラム温度	50℃
MS	
イオン化	ES-
キャピラリー電圧	3.0kV
コーン電圧	25V
ソース温度	130℃

(3) 糖および糖アルコールの定量

分析用試料は 2・2 (2) と同じものを用いた。ブドウ糖, 乳糖, マルトース, マンニトール等の標準溶液および分析用試料を LC/MS を用いて分析した。分析条件は表 2 のとおりである。

表 2 糖分析条件

項目	条件
UPLC	
カラム	BEHAmide 2.1×150mm, 1.7μm
移動相 A	80%アセトニトリル/水, 0.1%アンモニア
B	40%アセトニトリル/水, 0.1%アンモニア
流速	0.17ml/min
注入量	1.3μl
カラム温度	35℃
MS	
イオン化	ES-
キャピラリー電圧	2.8kV
コーン電圧	25V
ソース温度	120℃

移動相 B の比率は 0 分から 10 分まで 0% から 60% のグラジエント, その後 0% で溶出しトータル 35 分間のクロマトグラムとした。定量は, 各糖標準溶液のピーク面積で作成した検量線を用いて行った。定性はカラム保持時間および m/z により行った。

(4) 揮発性塩基窒素 (VBN)

キャピラリー電気泳動システム (P/ACE システム MDQ, エービー・サイエックス社) を用い, 糖分析と同様に調整した分析用試料中のトリメチルアミン (TMA), ジメチルアミン (DMA), アンモニア (NH₃) を測定した。分析にはカチオン分析キット (エービ

ー・サイエックス社) を用い, 分析条件は添付のカチオン分析ユーザーガイドに従った。比較の市販品 6 種も同様に測定した。

(5) 味覚センサーによる味の数値化

発酵液を蒸留水で 10 倍希釈し分析用試料とした。分析には, (株)インテリジェントセンサーテクノロジー SA402B を用いた。測定方法及び解析方法は装置付属の分析マニュアルに従った。比較の市販比として国内産魚醤油 23 点, 国外産魚醤油 8 点を測定した。

(6) 全窒素量

採取した発酵液についてケルダール法により行った。

2・3 魚醤油の調製

(1) 酵素剤の検討 (ベースタイプの試作)

原料タチウオ重量に対し 20% 食塩および市販酵素剤を添加した製造方法を確立しこれを対照とした。今回は, さらにエキソ型ペプチダーゼ 2 種 (以下酵素 A, B と略す) を用い, 酵素剤の組み合わせによる影響を, 全窒素および遊離アミノ酸で検討した。2 週間ごとに採取した発酵液を分析用試料とした。

(2) 米麴添加効果の検討 (醸造タイプの試作)

2・3 (1) の原料配合に対し 12.5% の米麴と, スターターとして (株) マリン大王所有の乳酸菌および酵母を加え発酵熟成した。10 週間経過後の発酵液を採取し, 遊離アミノ酸, 糖, 有機酸の測定を行った。

3 実験結果

3・1 酵素添加と熟成期間

酵素 A および B 添加試験区では 6 週間から対照試験区に比べ全窒素量が多くなりそれ以降はほぼ一定して推移した。対照試験区とは 10 週で同程度と

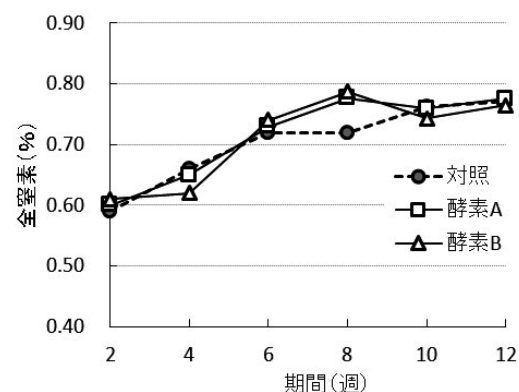


図 1 全窒素量の推移

なり、酵素添加による発酵促進効果が見られた(図1)。遊離アミノ酸分析の結果を図2に示す。甘味や旨味の呈味性を示すアミノ酸として、アラニン(a)、アスパラギン酸(b)、グルタミン酸(c)、グリシン(d)を示した。酵素A添加試験区は、2週目で

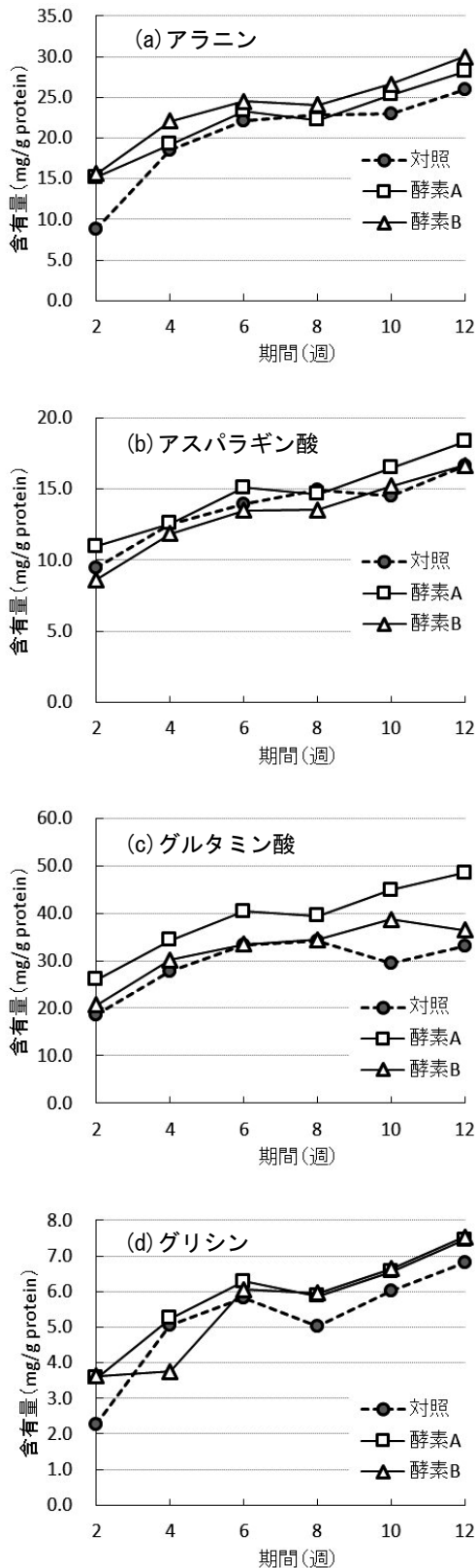


図2 遊離アミノ酸の推移

既に4種のアミノ酸量が対照よりも高く、発酵熟成期間をとおしてほぼ高い割合で推移した。特に、グルタミン酸は顕著であった。酵素B試験区では、アラニンとグリシンが2週目で高い値を示し、グリシンの4週目を除いて高い割合で推移した。アラニンについては酵素Aよりも高く推移した。この結果より、発酵熟成期間は12週間、酵素剤はAを使用したものをベースタイプとした。

3・2 麴による風味の改善

(1) 遊離アミノ酸

分析結果を図3に示した。呈味性を示す主要な遊離アミノ酸4種については、米麴等を使った醸造タイプは対照区および酵素使用試験区に比べ含有量がさらに高くなった。

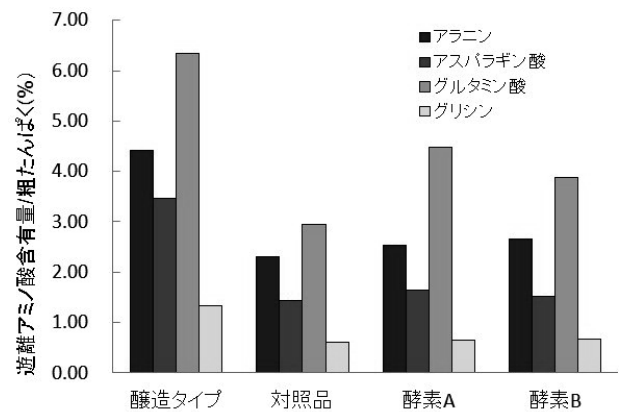


図3 米麴利用による遊離アミノ酸量への影響

(2) 有機酸および糖

分析結果を表3に示した。有機酸については、乳酸、ピログルタミン酸が増加した。糖および糖アルコールは対照試験区では検出されなかったが醸造タイプでは検出された。特にグルコース含有量が高かった。

表3 糖および有機酸含有量

成分	対照	醸造タイプ
有機酸[μg/ml]		
乳酸	154	1,500
ピログルタミン酸	120	307
コハク酸	142	146
糖[μg/ml]		
マンニトール	ND	243
グルコース	ND	16,400
ラクトース	ND	6720

ND: 検出されず

3・3 揮発性塩基窒素

TMAは他社製品と比較して非常に少なかった。NH₃は同程度かそれよりも少なかった。DMAは、いずれの試料からも検出されなかった（検出限界 20μg/ml）（図3）。

コンウェイユニットを用いた微量拡散法により食品衛生検査指針理化学編¹⁾に準じてVBNを測定した結果、ベースタイプは83mg/100g、醸造タイプは80mg/100gの測定値が得られた（測定値のみ記載）。

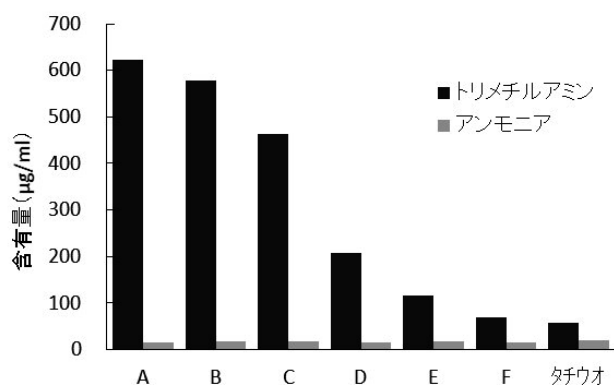


図3 揮発性塩基窒素の他社製品との比較

3・4 味覚センサーによる味のポジショニング

得られた8つの味のデータから、マニュアルに従って評価項目の選出を行った結果、分析した魚醤油のほとんどの評価項目は、苦味雑味、旨味、塩味、旨味コクとなった。今回は、この中から、魚醤油の官能評価と相関のある旨味と、味の持続性を表す旨味コクの2つの項目を用いて散布図を作成した。

国内産魚醤油のうち、表示に原料魚と食塩のみ記載されていた商品とベースタイプの散布図を図4に示す。ベースタイプは、口に入れてすぐに感じる旨味の先味は比較的高く、旨味の後味（コク）は分析サンプル中では中位であった。また、国内産魚醤油のうち、原料魚と食塩および麴の表記のあった商品と醸造タイプの散布図を図5に示す。醸造タイプも旨味の先味は比較的高く旨味コクは中位であった。一方、国外産魚醤油とベースタイプの散布図を図6に示した。国外産と比べ旨味コクは低いが、旨味の先味は高い位置にあった。

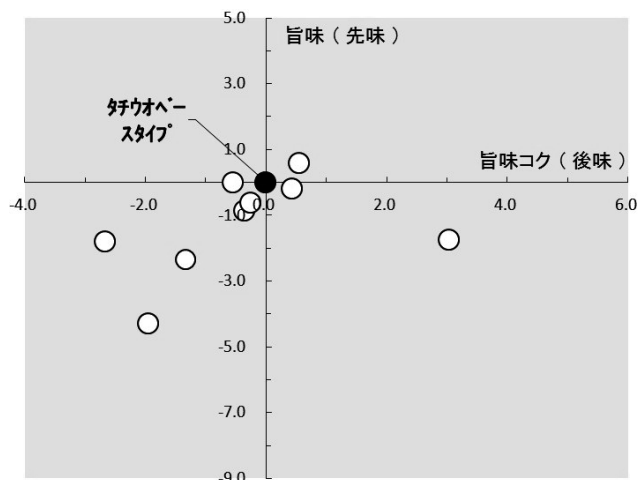


図4 ベースタイプのポジショニング
(国内産魚醤油との比較)

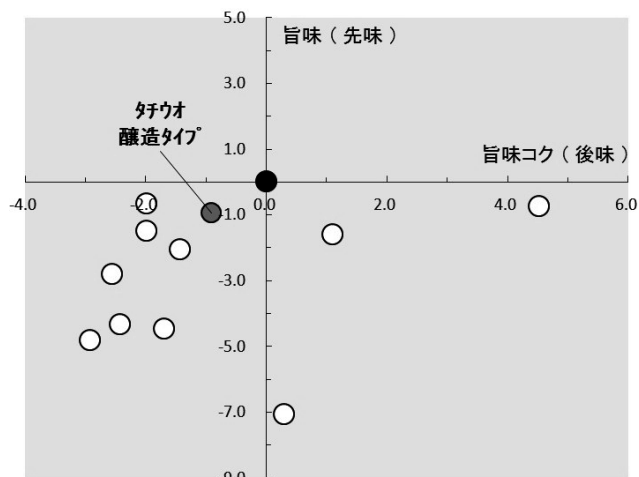


図5 醸造タイプのポジショニング
(国内産魚醤油との比較)

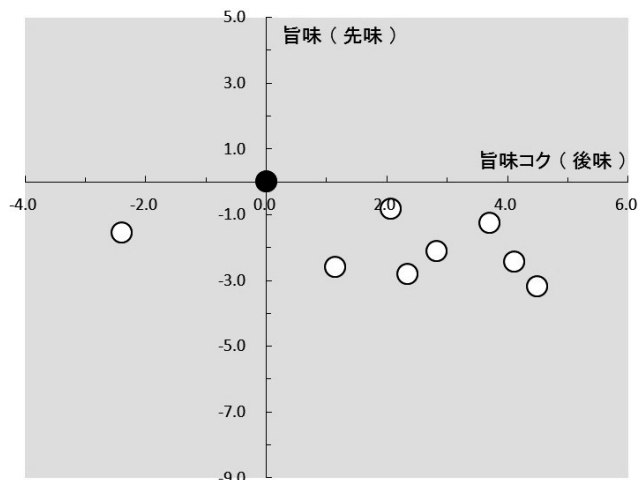


図6 ベースタイプのポジショニング
(国外産魚醤油との比較)

4 考察

今回検討した酵素剤による発酵熟成法によると、いくつかの酵素剤を組み合わせることにより、アミノ酸系の旨味や甘味の増強を図ることができた。伝統的な手法で作られた国内外の魚醤油の中には、酸味や塩味に偏りの感じられるものもあるが、酵素剤を使うことにより、味のバランスの良い魚醤油を作ることが可能になると思われる。さらに、発酵に有用な微生物群を使用することにより呈味性の向上が期待できる。

新鮮な魚肉には、トリメチルアミノオキシドが多く含まれているが、鮮度低下や細菌の働きにより、TMA, DMA, NH₃などに变化する。これらは腐敗臭の一因であることが知られているが、魚醤油においては、適度な濃度であれば香りを特徴付ける成分である。しかしながら過剰に含まれると欠点として指摘される。VBN 値としては、国内産魚醤油平均 169mg/100ml, 国外産平均 172mg/100ml の報告²⁾がある。今回開発した魚醤油は、他社の製品に比べこれらが非常に少ないことが分かった。これは地域で水揚げされた新鮮な魚体で、かつ内臓を除去したものを原料としたことが要因として考えられる。

味覚センサーを用いた分析では、様々な国内外の市販品との比較を行い、開発品の味の数値化およびポジショニングを行った。その結果、特徴として旨味の先味が強いということが明らかになった。特に国外産と比較するとコクが弱いので、言い換えればあっさりとした味わいの魚醤油であるとも言える。全体的な傾向を見ると、原料に麴を使ったものは、塩のみ表示されたものよりも旨味コクが低くなっている。魚醤油にはコク味を呈するペプチドが含まれており、微生物によって分解が進んだものと推察さ

れる。また、国外産は今回 8 種しか分析できなかったが、国内産とのポジショニングが明らかに異なり、日本産の魚醤油は、旨味コクという評価項目においては差別化可能と思われる。

5 まとめ

タチウオを原料した魚醤油製造において、酵素剤を利用することによる呈味性への影響と味の差別化に関する評価を行い、つぎの結果を得た。

(1) 酵素剤の組み合わせにより旨味や甘味を呈する遊離アミノ酸が増加し、さらに麴を使用することにより糖や有機酸の増加も確認された。

(2) 他社製品との比較により、トリメチルアミン (TMA) をはじめとする魚臭の成分が非常に少ないことが分かった。

(3) 味覚センサーを用いて国内産魚醤油と比較すると旨味の先味が強いことが分かった。

(4) 味覚センサーを用いて国外産魚醤油と比較すると、旨味コクが弱いことが分かった。

謝辞

本研究は平成 24 年度徳島県頑張る企業技術支援事業および平成 27 年度農商工連携分野における次世代技術者養成事業において実施しました。

参考文献

- 1) 食品衛生検査指針理化学編。2005, p. 219-222.
- 2) 水江智子ら。地域資源を活用した新規調味料に関する調査研究。大分県産業科学技術センター研究報告。2009, p. 31-34.