

地域資源を活用した新規調味料に関する調査研究

水江智子・樋田宣英・山本展久・後藤優治
食品産業担当

The Research of New-type Fish Sauces

Satoko MIZUE ・ Nobuhide HIDA ・ Nobuhisa YAMAMOTO ・ Yuji GOTO
Foods Industry Group

要 旨

国内外の魚醤油 50 点について、一般成分（色度、窒素成分、可溶性固形分、アルコール分、pH）、呈味成分（アミノ酸、有機酸）、香気成分、その他の成分（揮発性塩基窒素、無機成分、沈殿物・浮遊物）、微生物検査等を山口県、長崎県、熊本県、宮崎県、鹿児島県、大分県の 6 県で分担して分析し、6 県合同で官能評価を実施した。

その結果、揮発性塩基窒素の全窒素に対する比率、水分活性値との関連から原料処理や製造工程の問題点が把握でき、品質管理や目的とする商品設計のための指標として有効であることが指摘できた。

また、無機元素成分の結果から、使用塩類の影響や使用原料により、国内外の製品で顕著な差が認められた。

沈殿物・浮遊物については、保存中に発生した 18 検体の沈殿物・浮遊物を類別化するため、分離分析方法の検討を行い、5 種類のタイプを特定して、おり発生の原因と対策を提案することができた。

1. はじめに

近年、九州・山口地域においては、地域の魚介類を素材として開発された多くの魚醤が存在するが、日本の伝統的魚醤油である「しよつつる（秋田県）」や「いしる（石川県）」に比べると、歴史が浅く認知度が低い。また、製品の品質管理や工程改善についての情報やノウハウの蓄積も少ない。

そこで本調査では、現在市販されている魚醤油や、未利用資源を用いて新しく開発された調味料等について品質特性を明らかにして、その製法・成分組成等の問題点を把握し、企業における製造及び流通上の問題解決を目的とした。

本県では、揮発性塩基窒素、無機成分、沈殿物・浮遊物の分析を担当して、収集した国内外の魚醤油 50 点を分析し、それらの結果と他の成分との関連について検討を行い、魚醤油の品質を左右する因子について解析を加えた。

2. 調査方法

2.1 揮発性塩基窒素

2.1.1 揮発性塩基窒素とは

魚醤油の製造において、原料の魚貝類由来の酵素、微生物や二次的な微生物汚染、熟成工程における関連微生物

物により、タンパク質が酵素分解される。これにより、生成した低分子のペプチドやアミノ酸が更に酵素により脱炭酸されるとヒスタミンなどの不揮発性塩基窒素や、揮発性塩基窒素（以下、VBN）いわゆるトリメチルアミン（以下、TMA）やジメチルアミン（以下、DMA）、アンモニア（以下、NH₃）などが生成する。

適度な濃度の VBN は、魚醤油の香りを特徴付ける成分でもあるが、過剰に含まれると、香味の欠点として指摘される。またマグネシウムやりんと結合することで、沈殿の原因となる可能性がある。ちなみに鮮魚の匂いの変化では、VBN は腐敗臭の一因であることが知られている。

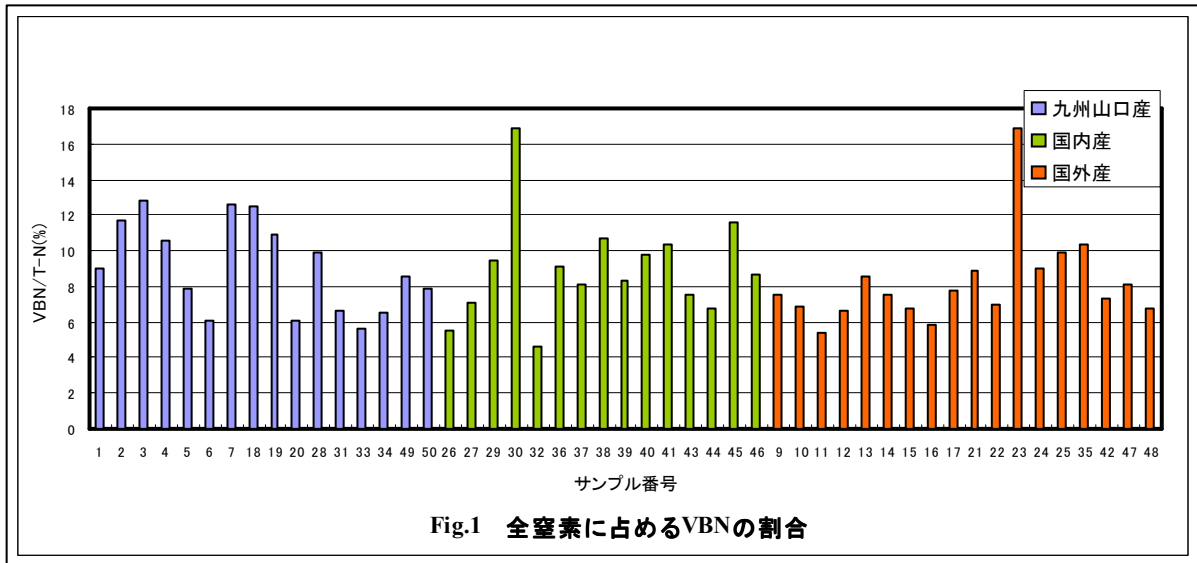
以上のことから VBN の管理は、原料処理の良否、製造工程や熟成工程における微生物の関与を推定する上で、大変重要な指標となる。また商品設計において、目的とする香りを設計するための主要成分の一つと言える。

2.1.2 分析方法

VBN 値は、TMA、DMA、NH₃ 中の窒素分(N)を定量して算出する。今回の VBN の分析には、衛生試験法注解¹⁾に従いコンウェイの微量拡散法を用いた。この方法は、複雑な機器や操作が不要で、現場での利用も可能な、簡便かつ多検体試料の分析にも適した方法である。

2.1.3 結果および考察

VBN 値は九州山口産で平均 163 mg/100ml、国内産で平均



169 mg/100ml, 国外産で平均 172 mg/100ml といずれも高い値を示した。

魚醤油の場合、製品中に魚体由来の窒素源がどれだけの割合で含まれているかによって VBN 値は大きく変わってくる。また、魚貝類と塩だけでなく、麴や醤油、糖などを原料として日本人の嗜好にあわせた商品設計をしている製品も多く、一概には製品の良否を VBN 値で判定することはできない。

けれども、同一製品の仕込み時期、ロット毎の品質の安定性を管理するためには、全窒素(T-N)に占める VBN の割合を把握することが大変有効となってくる。Fig. 1 に製品毎の全窒素 (T-N) に占める VBN の割合を示す。

例えば、塩分が高く、VBN 割合が低い製品は、原料保管や原料処理の工程で微生物管理が良好であったと言える。一方、同じ量の魚で仕込んで、VBN 割合の高いものは、初期段階で微生物の増殖による影響を受けていることが推定できる。(Fig. 2)

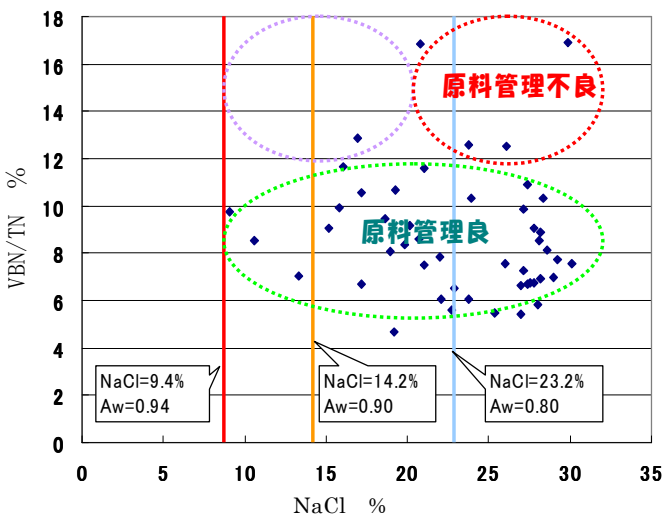


Fig.2 全窒素に占める VBN の割合と塩分の関係

つまり、塩分が低く、VBN 割合も低い製品を製造するためには、原料保管や原料処理時の微生物増殖を抑制することが重要となり、低温での管理やできる限り初期の段階での食塩添加が求められる。このように、製品の VBN を把握して、安心安全の第一歩に役立てていただきたい。

2.2 無機元素

2.2.1 含有量把握の重要性

魚醤油中のミネラル成分の測定は、人体への必要元素の供給や、原料履歴の把握上、必要な項目と考えられる。また食品の安全性の担保から、ヒ素、カドミウム、鉛、水銀の測定も重要な項目として指摘されている。

2.2.2 分析方法

魚醤油の分析においては、化学干渉、物理干渉の影響を考慮し、Table 1 に示す前処理法および測定方法を採用した。以下、分析元素名は Table 1 に示す表記とした。

2.2.3 結果および考察

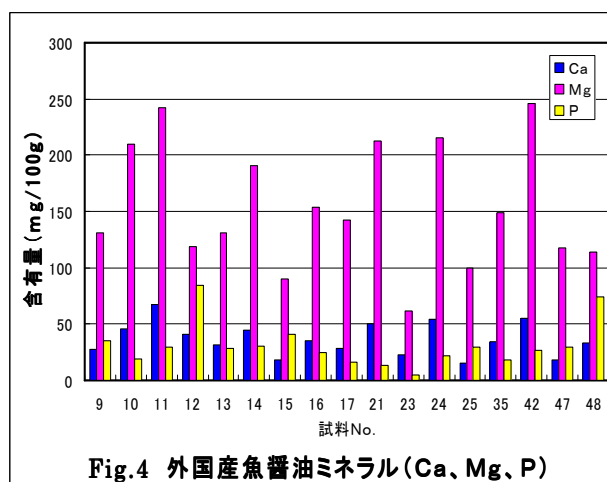
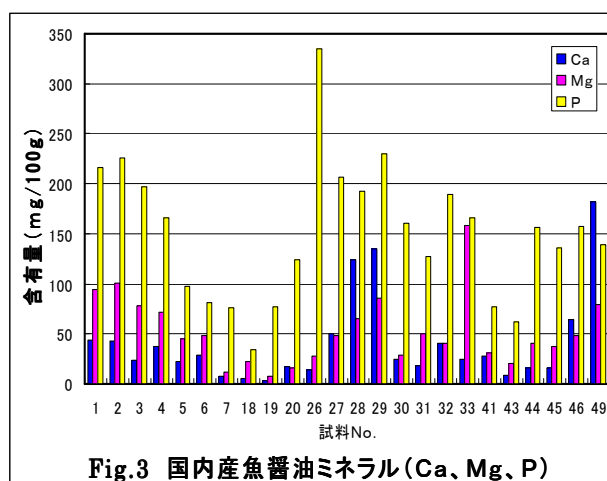
分析結果に基づき、Mg, Ca, P の含有量を比較した結果、国外産は使用した塩の成分に由来すると考えられる Mg が多く含まれているパターンが確認できた (Fig. 3~4)。Ca や P もその他の原料に由来して高含有のものが確認できた。また、Mg, P は、NH₃ と結合して、ストラバイトという沈殿を作る場合がある。

K が多く含まれる試料もあったが、これらのものは穀類由来(麴など)の原料が使用されているものであった。

Na は、平均 6.7% で食塩濃度に換算すると 17% となる。魚醤油の製造工程において塩は水分活性を低下させ、微生物による製品の劣化を抑制する。また呈味成分として不可欠である。低塩分の製品は、微生物による劣化が懸念されるため、添加タイミングや量など、製造上の注意が必要となる。したがって、食塩濃度に対する水分活性値により、最低でも約 14% 以上の塩分 (Aw 0.90 以下) が

Table 1 分析元素の測定手法

| 元素名 | 前処理 | 測定方法(機種名) | 測定波長(nm) |
|-------------|---------------------------|---------------------------|----------|
| ナトリウム (Na) | 乾式灰化 | 炎光分光分析 | 589 |
| カリウム (K) | | (原子吸光分析装置) | 766 |
| マグネシウム (Mg) | 乾式灰化 | 発光分光分析 | 279 |
| カルシウム (Ca) | | (ICP 発光分光分析装置) | 393 |
| リン (P) | | 220 | |
| 亜鉛 (Zn) | | 213 | |
| 鉄 (Fe) | | | 259 |
| 銅 (Cu) | | | 224 |
| カドミウム (Cd) | 湿式分解-DDTC 抽出 (硝酸・過塩素酸) | 発光分光分析 | 226 |
| マンガン (Mn) | | (ICP 発光分光分析装置) | 257 |
| 鉛 (Pb) | | | 220 |
| ヒ素 (As) | 湿式分解-DDTC 抽出 (硝酸・過塩素酸) | 水素化物発生-発光分光分析 | 193 |
| | | (ICP 発光分光分析装置) | |
| 水銀 (Hg) | 蒸留水 20 倍希釈液 | 金アマルガム吸着フレーム法 (水銀分析装置) | 253 |



必要となる。一方、過剰な塩分は、食塩の沈殿により、商品価値を低下させる要因となる事がある。

Cu は、ヘモシアニン系色素を含む原料(イカ)を使用したものが他の原料に比べ高い傾向が認められた。Pb については全ての試料で検出されなかった。As, Cd, Hg についても原料からの移行が推定される製品で、微量検出されるものもあったが、特に問題となる量ではなかった。

以上、無機元素の含有量の把握は、原料の選別や製品の品質向上、商品設計において重要であると言える。

2.3 沈殿物・浮遊物

2.3.1 沈殿物・浮遊物の同定

近年、消費者や流通分野から要求される商品に対する品質管理は、より迅速で客観的なデータの裏付けが求められる。

今回、魚醤油の保存中に沈殿物や浮遊物の発生が認められたことから、それらの発生に対する原因と対策に寄与する目的で、成分分析の手法を提案、実施した。

収集した試料を 10℃ 冷蔵庫で、約 1 年保管した結果、沈殿物、浮遊物が認められた製品を試料とした。

沈殿物の成分推定手法の流れを Fig.5 に示す。外観観察や検鏡によるおりの観察は、より迅速で製造現場での実施も可能な有力な手法である。また機器による理化学分析では、その成分が推定でき、発生の原因や対策に寄与するとともに、クレーム対策にも必要な知見を短時間で得ることができる²⁾。

2.3.2 結果および考察

沈殿物・浮遊物については、塩(塩化ナトリウム)、ストラバイト、チロシン、タンパク系、油分の 5 種類が確認された。

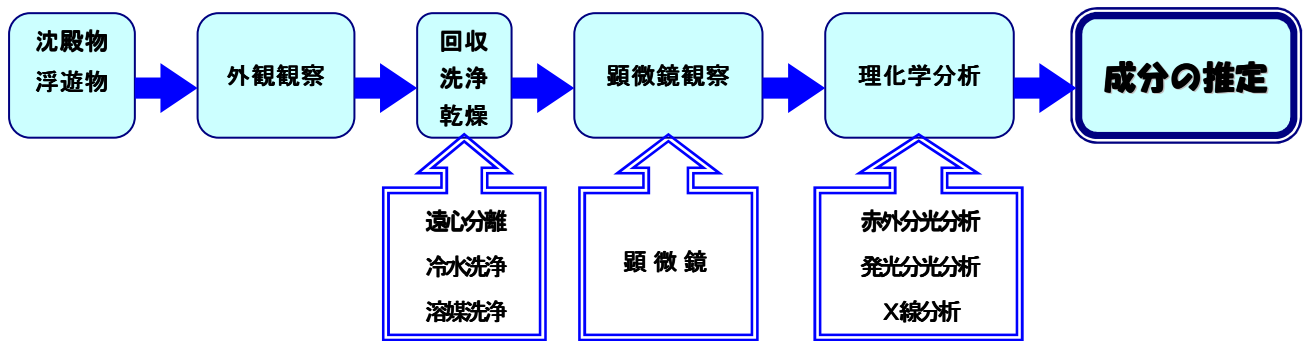


Fig.5 沈殿・浮遊物の分析手法の流れ

塩は、低温から高温にかけてほとんど溶解度が一定であり食品加工に適した素材である。魚醤油製造において、塩は水分活性を低下させ、腐敗微生物や、食中毒関連の微生物を抑制し保存性を確保する。また調味料として味を調えるために必要不可欠である。塩の沈殿の発生は、塩の溶解度（濃度）によるものと考えられる。製造過程で多くなる水溶性のアミノ酸やペプチド、核酸、無機塩類などにより相対塩分濃度が高くなり、沈殿するものと考えられる。

今回塩の結晶が発生した魚醤油から推定すると、塩分濃度 26 g/100ml 以上の製品で保存中に塩の結晶が出やすいことが考えられる。以上のことから、熟成工程の成分変化を考慮して添加量を設定するか、熟成期間を確保し沈殿を発生させた後、ろ過することなどが有効となる。

ストラバイトは、鮭やカニの水煮缶詰などで生じることがある白色または透明結晶であり、リン酸アンモニウムマグネシウムが構成成分である。したがって沈殿の発生は、アンモニア等の VBN の増加、マグネシウム、リン、pH などの成分変化と塩の濃度などが影響するものと考えられる。VBN の抑制は、原料の鮮度保持や製造工程の微生物管理、温度管理などに左右される。また、マグネシウム濃度も影響することが予想されるので、塩の種類や原料の組み合わせについて検討する必要がある。

チロシンは、タケノコ水煮や味噌など、さまざまな食品で経験する白色の物質であり、疎水性の強い芳香族アミノ酸である。チロシンの発生は、原料中の構成アミノ酸のチロシン含量、使用する酵素および酵素起源により発生の多寡があるものと考えられる。また物理的な刺激（温度履歴の変化・振動）が多いほど発生しやすいことが経験則として指摘できる。今回、チロシンが確認された製品では、チロシン含有量が 100 mg/100ml 以上あり、他の製品に比べ多いことが確認された。塩の析出と同様、熟成期間の確保、ろ過助剤の併用、ろ過の手法や回数などにより改善が期待される。

タンパク系沈殿物は、未分解の溶解性のタンパクやペプチドなどの凝集、火入れおりのろ過時のリークが原因

と考えられる。製造、熟成工程でのタンパクの分解率を高めることや醤油の火入れ同様、酵素の失活、溶解性タンパクの沈殿、香味の調整を目的に 85℃、30 分程度の加熱が必要と考えられる。またおり下げ剤の併用も効果が期待できる。

油分は、原料魚の脂肪含量が影響すると考えられる。脂肪の含量が高いと、温度の低下により油膜や油滴となる。これは、常圧蒸留の本格焼酎などで経験する現象である。脂肪の少ない魚種や部位を原料とすることや、脂肪の季節変動が大きい魚種では脂肪分の少ない時期の選択、冷却による油分除去、ろ過などの対策が必要となる。

製造直後は、清澄で香味の調和があって良好な製品でも、流通や保存状態で前述したような現象が発生し商品クレームとなり、商品価値を著しく低下させることがある。クレーム対策の基本は企業の製造責任であり、説明責任が求められることから、より迅速で客観的な対応が要求される。

クレームに対する消極的な対応としては、発生するおりや浮遊物に対応した説明をラベルなどで提示することがあげられる。一方、積極的な対応としては、沈殿物や浮遊物の成分を確認し、原料、製造工程、熟成工程の見直しを行い、保存試験を実施して、沈殿物や浮遊物の発生しにくい製品を設計することが望ましい。

3. おわりに

新商品開発において、商品の優位性を強調するあまりプロモーション的な項目の評価に陥りがちになる傾向がある。しかしながら、安定したより完成度の高い商品として流通させるには、本報告のように短所の見極め、克服が重要である。

参考文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，(2000)
- 2) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針理化学編 2005，日本食品衛生協会，780-788 (2005)