

いしる仕込み時における塩濃度が品質に及ぼす影響

石川県水産総合センター

森 真由美

目的

石川県では能登地方を中心にいしると呼ばれる魚醤油が製造されている。従来、いしるは家庭用の調味料としての利用が主な用途であったが、近年のエスニックブームやいしるに対する地元での関心の高まり、業務用としての需要の増大などを受け、最近では生産量、生産件数ともにわずかながら増加傾向にある。いしるの原料はスルメイカの肝臓およびイワシ、アジ、サバなどの魚で、原料に対し20%程度の塩と混合した後熟成させて作られるが、高塩濃度環境下での自然熟成によるため、製造には1~2年程度と長い時間を要するのが現状である。これまでに、いしるの製造期間の短縮を目的として、加温による速醸法の検討がなされてきた結果¹⁾、実験室レベルでの醸造期間の短縮が可能であることが示された。しかし、実生産規模での加温速醸法はまだ確立されていない。一般的に、食品における微生物の挙動は温度や食塩濃度、pH、酸素濃度、水分活性など、いくつかの要因によって影響を受けることが知られており、いしるの製造で重要な要因と考えられるものに温度と食塩濃度が挙げられる。いしるの加温速醸では、微生物の増殖が進みやすい温度条件下にあるため、食塩を用いた微生物の増殖をコントロールすることがもっとも有効で簡便な方法と考えられる。しかし、いしるの製造はほとんどを手作業で行うため、実生産規模での仕込み時には原料と食塩の攪拌が不十分でもろみに塩濃度の不均一化を生じさせる場合が想定される。そこで、本研究は仕込み初期のもろみ塩濃度が製品に及ぼす影響について検討を行った。

方法

1. 試料

原料は、2009年9月に石川県輪島市沖で中型巻き網によって漁獲された小型サワラ（平均尾叉長は40.3cm、平均体重は503.5g）を用いた。小型サワラは漁獲後-30℃で凍結し、1ヶ月後に解凍して原料とした。小型サワラを丸のままチョッパーにより粉碎して得た小型サワラミンチを用いてもろみを調製した。

2. もろみの調製

実際のいしる製造では、一度にタンク内の塩濃度を均一化することが困難なため、仕込み後1週間程度毎日攪拌作業が行われている。この場合、塩濃度が均一になるまでの数日間はタンク内の塩濃度が不均一で、極端に塩濃度が低い箇所、十分に塩が行き渡っている箇所など、さまざまな塩濃度の箇所が存在する可能性が考えられる。本研究では、そのような場合を想定し、仕込みから3日間のもろみ塩濃度についていくつかの異なる条件を設定して実験を行った。

もろみの調製フローを図1に示した。小型サワラミンチをポリプロピレン製ボトル（容量2L）に1.5kgずつ入れ、原料に対し食塩を10%および20%添加し、全体の塩濃度が均一になるようによく攪拌した。また、仕込み時に全く塩を添加せず、小型サワラミンチのみを入れたボトルも調製した。それぞれのボトルは30℃の恒温庫内で3日間静置した。仕込み後3日目に一旦ボトルを取り出し、それぞれのボトル

に最終添加量が原料に対して 20%になるように食塩を添加した。すなわち、仕込み時に食塩を全く添加しなかった試験区（0%添加区）には 300g、10%添加した試験区（10%添加区）には 150g の食塩を添加し、また、仕込み時に食塩を 20%添加した試験区（20%添加区）には食塩を添加せずによく撹拌した。その後、再度ボトルを恒温庫内に戻し、計 91 日間醸造した。各試験区とも 2 本ずつ調製し、仕込みから 0、3、10、13、28、62、91 日目にボトル内を無菌的によく撹拌してからサンプルを採取し、微生物フローラの解析および化学成分分析に供した。

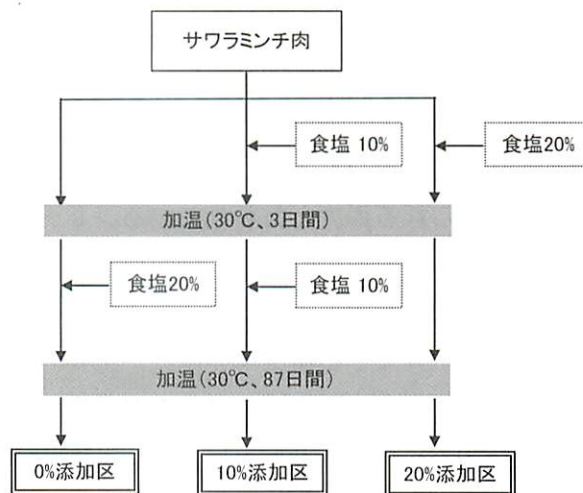


図1 もろみ調製フロー

3. 微生物フローラの解析

微生物フローラの解析は Kuda らの方法に準じた²⁾。もろみを滅菌リン酸緩衝生理食塩水（0.1%寒天含）で段階的に希釈し、トリプトソーヤ寒天培地（TSA、日水製薬）、クロラムフェニコール加ポテトデキストロース寒天培地（PDA、日水製薬）、GAM 寒天培地（GAM、日水製薬）、de Man, Rogosa, Shape 寒天培地（MRS、Oxoid）に塗抹した。また、好（耐）塩性菌数計測用として、それぞれに塩化ナトリウムを 10%添加した培地にも塗抹を行った。菌液を塗抹した TSA 培地および PDA 培地は好気条件下で、また GAM 培地および MRS 培地はアネロパック嫌気ジャーを用いた嫌気条件下にて 30 で 14 日間培養し、培地上に生育したコロニー数を計測した。出現したコロニーについて、グラム染色、細胞形態の観察、カタラーゼ試験を行い、簡易的な微生物フローラの検索を行った。なお、微生物フローラの解析は、各試験区 2 本ずつ調製したボトルのうち、それぞれ 1 本について行った。

4. 化学成分分析

pH は、pH メーター（HORIBA）を用いて測定した。揮発性塩基窒素（VBN）は、採取したもろみを過塩素酸によって抽出し、Conway の微量核酸法により測定した。ヒスタミンは、採取したもろみを遠心分離（10,000rpm、30 分）して得られた上清を蒸留水で 200 倍希釈し、ヒスタミン測定キット（キッコーマン（株））を用いて測定した。分析は各試験区 2 本ずつ調製したボトルの両方について行った。

結果と考察

1. 微生物フローラの解析

微生物フローラの経時変化を図 2 に示した。仕込み 0 日目の優勢菌群はグラム陽性好気性菌であり、 10^6 cfu/ml であった。その後、0%添加区では、仕込みから 3 日目にグラム陽性好気性菌が 10^{16} cfu/ml にまで大幅に増加した。もろみに食塩を添加した仕込み 3 日目以降は、それまで優勢菌群であったグラム陽性好気性菌が減少、死滅し、変わってグラム陰性嫌気性菌および乳酸菌が優勢菌群となった。その数は仕込み 91 日目まで $10^3 \sim 10^7$ cfu/ml レベルで推移した。一方、20%添加区は、仕込み直後から徐々に生菌数が減少し、7 日目以降はいずれの菌群も検出されなかった。10%添加区では、仕込み後 3 日目以降グラム陽性好気性菌、乳酸菌、好（耐）塩性グラム陽性好気性菌、好（耐）塩性乳酸菌が優勢菌群となった。生菌数は $10^3 \sim 10^7$ cfu/ml レベルで推移し、熟成期間中の微生物フローラが大きく変わるこ

はなかった。これについては、原料由来の耐塩性菌の生育限界塩濃度が関与していると考えられる。好塩性菌でもはじめから高塩濃度に耐えられる菌は少なく、多くは10%程度の塩濃度に耐えられる程度と言われている。しかし、耐塩性の乳酸菌や酵母は、増殖環境の塩濃度を徐々に高くすることによってその環境に馴化し、生育できる塩濃度の限界が上昇することが知られている³⁾。このことから推察すると、20%添加区においては、仕込み後の塩濃度が原料由来の微生物の生育限界を超えていたため、菌が死滅したものと考えられる。0%添加区については、仕込み直後の本条件環境下では原料由来の菌が増殖したものの、仕込み後3日目に食塩を添加したことでそれまで優勢菌群であったグラム陽性好気性菌の生育が抑えられたと考えられた。その後優勢菌群になったグラム陰性嫌気性菌および乳酸菌は、高塩濃度および嫌気的な環境下での生育能を持つものと考えられるが、これについてはさらなる検討が必要である。これに

対して、食塩10%添加区では、耐塩性菌が本塩濃度環境下に馴化し、その後の食塩追加による高塩濃度下でも生育できるようになったと考えられる。以上の結果から、仕込み初期の塩濃度が異なる場合、熟成中の微生物フローラの変遷に違いが見られることが明らかになり、微生物によって生成される様々な物質によって品質に差が生じる可能性が示唆された。なお、10%添加区の仕込み後28日目については培地上に菌は検出されなかったが、これについては原因は不明であった。

2. 化学成分

(1) pH

pHの経時変化を図3に示した。0%添加区では、仕込み直後の6.35から3日目には7.23および7.37まで大幅に上昇した。その後一旦低下するものの、仕込み後10日目以降は緩やかに上昇傾向を示し、仕込み後91日目のpHは7.43および7.36であった。0%添加区におけるpHの上昇は、後述のVBNなど微生物によって産生されたものによると考えられる。一方、10%添加区、20%添加区では、pHは仕込み後28日目まで大幅に低下し、その後緩やかに上昇する傾向が見られた。20%添加区については、調製した2本のボトルとも発酵期間中のpHの変化に大きな違いは見られず、仕

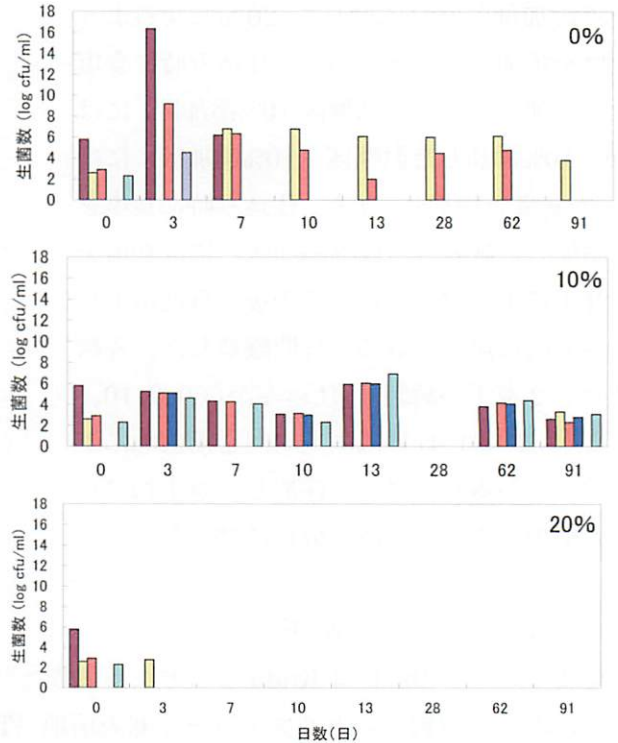


図2 微生物フローラの経時変化

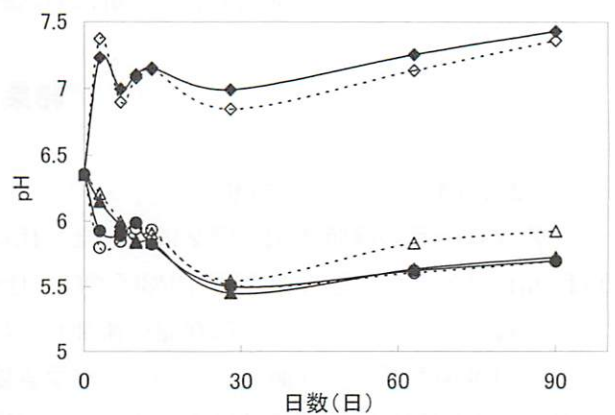
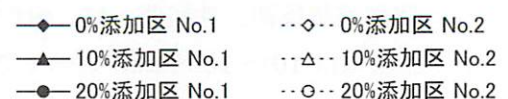


図3 pHの経時変化



込み後 91 日目の pH はいずれも 5.70 であった。10%添加区においては、仕込み後 28 日目以降 2 本のボトルのもろみ間でわずかながら値に差が生じ、仕込み後 91 日目の pH はそれぞれ 5.73 および 5.93 であった。道島ら⁴⁾は、石川県内で製造販売されているいしるの pH は 5.16~6.53 であったと報告しているが、10%添加区および 20%添加区の仕込み後 91 日目の pH は市販いしるの pH と同等であった。一方、0%添加区の仕込み後 91 日目の pH はこの範囲を大きく逸脱しており、市販されているいしるの品質とは異なることが示された。

(2) 揮発性塩基窒素 (VBN)

揮発性塩基窒素 (VBN) は腐敗細菌などの微生物によって産生され、魚介類の鮮度判定の指標とされるほか、異臭の原因物質としても知られている。この VBN の経時変化を図 4 に示した。仕込み直後の VBN は 22.3mg/100ml であったが、0%添加区では仕込み後 3 日目に 1,000mg/100ml 前後にまで大幅に増加した。VBN は菌によって産生される物質であることから、VBN の増加は生菌数の増加に伴うものであると考えられる。その後、900mg/100ml 程度に減少して以降、仕込み後 91 日目まで同じレベルで推移した。このことから、食塩添加により生菌数は大きく減少したが、菌により生成された VBN はもろみ中に残存することが明らかになった。VBN は腐敗の際に生産される

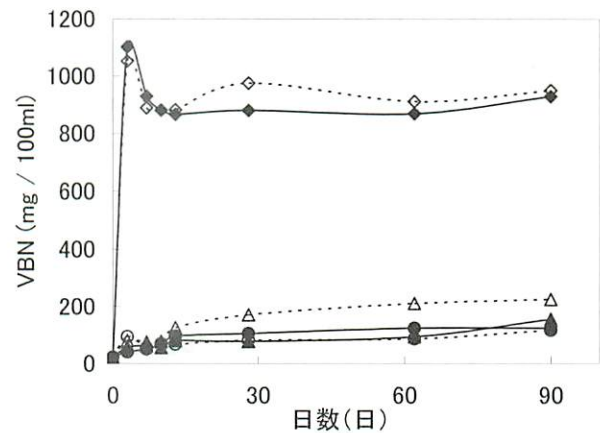


図4 VBN の経時変化

◆—0%添加区 No.1 ◇---0%添加区 No.2
 ▲—10%添加区 No.1 △---10%添加区 No.2
 ●—20%添加区 No.1 ○---20%添加区 No.2

異臭物質の代表的なものであるが、仕込み後 91 日目のもろみからは強い刺激臭が感じられ、食用には適さないと判断された。これに対し、10%添加区および 20%添加区では、仕込み後熟成期間を通じて緩やかに増加する傾向が見られた。20%添加区では仕込み後 91 日目の VBN が 124.2 mg/100ml および 117.3 mg/100ml と同程度の値であった。10%添加区では仕込み後 91 日目の VBN が 155.8 mg/100ml および 225.5mg/100ml であり、pH と同様 2 本のボトルのもろみ間で差が見られた。これは、10%添加区の 2 本のボトルのもろみ間の微生物フローラに違いがあった可能性が考えられる。本実験では微生物フローラの解析は各試験区 2 本ずつ調製したボトルのうち、それぞれ 1 本についてしか行っておらず、ボトル間での微生物フローラの違いについて言及することはできない。先にも述べたとおり、10%添加区では環境馴化により様々な微生物が生育できる可能性があり、今後、微生物フローラについてより詳細な検討を行う必要がある。10%添加区および 20%添加区の VBN は、いしると同じく魚醤油として知られているしよつつる、ナンプラーおよびニョクマムの VBN と同程度、あるいは低い値であり⁵⁾、もろみから強い刺激臭は感じられなかった。

(3) ヒスタミン

ヒスタミン量の経時変化を図 5 に示した。仕込み後 91 日目のヒスタミン量は 10%添加区で 7.7ppm および 15.2ppm、20%添加区では 2.9ppm および 7.1ppm であった。これに対し、0%添加区では 135.9ppm および 123.3ppm と、10%添加区および 20%添加の約 10 倍のヒスタミンが蓄積されていることが明らかになった。魚醤油において、熟成中に好塩性ヒスタミン生成菌によってヒスタミンが生成される例が報告されているが⁶⁾、0%添加区におけるヒスタミン量は仕込み後 3 日目に大幅に増加して

いたことから、食塩が添加されるまでに原料由来のヒスタミン生成菌によって生成されたものであると考えられた。

以上の結果から、仕込み初期におけるもろみ塩濃度が不十分な場合、腐敗、異臭、品質のばらつきを生じる可能性が示唆された。これらは不可逆的なもので、最終的な塩濃度が同一であっても一旦生じた品質の違いは元に戻らないことが明らかとなった。これは加温速醸による製造に限らず、従来法の場合でも共通すると思われる。製品の腐敗を防止し、品質を安定化させるためには、仕込み時に攪拌を十分に行うか、塩濃度が均一になるまで低温で保持することが有効である可能性が示唆される。今後、本研究で得られた結果をもとに、実生産規模での加温速醸法の確立を進める予定である。

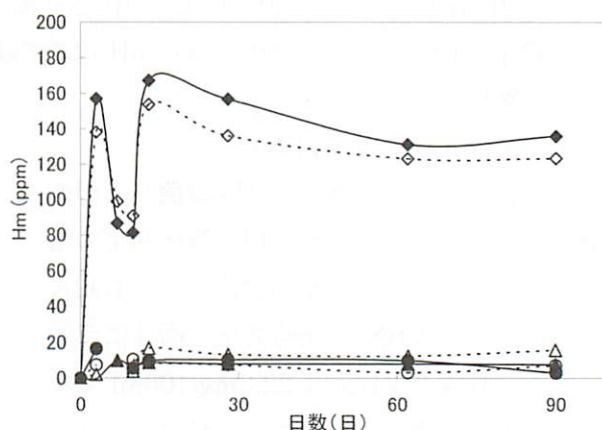


図5 ヒスタミン量の経時変化

—◆— 0%添加区 No.1 - -◇- - 0%添加区 No.2
 —▲— 10%添加区 No.1 - -△- - 10%添加区 No.2
 —●— 20%添加区 No.1 - -○- - 20%添加区 No.2

参考文献

- 1) 道島俊英、佐渡康夫、矢野俊博、榎本俊樹: 速醸法によるイシル (魚醤油) の調製とその醸造過程における成分の消長. 食科工, 369- 377 (2000)
- 2) Takashi Kuda, Reiko Tanibe, Mayumi Mori, Harumi Take, Toshihide Michihata, Toshihiro Yano, Hajime Takahashi, Bon Kimura: Microbial and chemical properties of aji-no-susu, a traditional fermented fish with rice product in the Noto Peninsula, Japan, Fisheries Science, 75, 1499-1506 (2009)
- 3) 柳田友道: 微生物科学., 439 (1984) 学会出版センター
- 4) 道島俊英、佐渡康夫、矢野俊博、榎本俊樹: イシル (魚醤油) の遊離アミノ酸、オリゴペプチド、有機酸、核酸関連物質. 食科工, 47, 241- 248 (2000)
- 5) 中里光男、小林千種、山嶋裕希子、立石恭也、川合由華、安田和男: 魚醤油中の揮発性塩基窒素及び不揮発性アミン類の分析. 東京衛研年報, 53, 95-100, (2002)
- 6) 佐藤常雄、木村凡、藤井建夫: 魚醤油諸味中のヒスタミン量とその関連細菌フローラ. 食衛誌, 36, 763-768 (1995)

水産物の利用に関する共同研究 第52集 平成24年3月

いしる加工残滓の化学成分および微生物叢の特性について

石川県水産総合センター

森 真由美

目 的

石川県では能登地方を中心にいしると呼ばれる魚醤油が製造されている。いしるの原料はスルメイカの肝臓およびイワシ、アジ、サバなどの魚で、原料に対し20%程度の塩と混合した後、1~2年程度熟成させる。熟成期間中にタンクの中のもろみは徐々に液層と固層に分かれ、この液層がいしるとして出荷される。残った固層（残滓）については、昭和50年代までは「二番いしる」と称して、塩汁と混合して20~30日間放置後に採取した液汁が製造、出荷されていた¹⁾。しかし、「二番いしる」は通常の製法で製造したいしるに比べ品質が悪く、その後需要が激減した。そのため、近年では全く製造されておらず、現在ではいしり残滓は産業廃棄物として処理されているが、零細企業がほとんどである石川県内のいしる製造業者にとって、この残滓の処理費用は大きな負担となっている。近年、エスニックブームや消費者の安全・安心志向の高まりからいしるの需要が伸びており、生産量も増加傾向にある。それに伴いしる残滓の排出量も増えており、いしる製造業者からは残滓の有効利用方法の開発が強く望まれている。大豆を原料とした醤油残滓の有効利用についてはさまざまな研究がなされており、実際に飼料・肥料へ利用されている²⁾。しかし、いしる残滓については未だ有効利用方法は確立されていない。そこで、本報では石川県内で製造されているいしるの加工残滓の有効利用方法の開発を目的とし、製造業者および原料の違いによるいしる残滓の特性の把握を行った。

方 法

1. 試料

試料は表1に記載した通り、石川県輪島市、鳳珠郡能登町、珠洲市のいしる製造業者および当センターが製造したいしるの加工残滓を用いた。いしる残滓はアジ、サバ、サゴシ（サワラ若齢魚）、カタクチイワシなどの魚を原料とした魚いしる残滓（F-1~F-3）およびスルメイカ肝臓を原料としたイカイしる残滓（S-1~S-4）の計7種類を供試試料とした。いしる製造業者が製造したいしる残滓は、2011年5~6月にサンプリングを行い、タンク内のいしるもろみから液層（いしる）を取り除いた部分をいしる残滓として採取し常温にて持ち帰った。また、当センターで製造したいしる残滓については、2010年7月~2011年6月に採取した後、分析時まで凍結保存したものをを用いた。

表1 試料について

試料名	原材料	製造者
F-1	アジ、サバ	A社(輪島市)
F-2	サゴシ	石川県水産総合センター
F-3	カタクチイワシ	石川県水産総合センター
S-1	イカ	B社(能登町)
S-2	イカ	C社(輪島市)
S-3	イカ	D社(珠洲市)
S-4	イカ	石川県水産総合センター

2. 化学成分分析

一般成分分析は定法にて行った。すなわち、水分は常圧加熱乾燥法、灰分は直接灰化法、粗脂肪はソ

ックスレー抽出法、全窒素はケルダール法、塩分はモール法を用いて分析を行った。pH は試料に 10 倍量の蒸留水を加え、pH メーター（堀場製作所）により測定した。

3. 微生物叢の解析

いしる製造業者より得た F-1、S-1、S-2、S-3 の 4 種について微生物叢の解析を行った。微生物フローラの解析は Kuda らの方法に準じた³⁾。いしる残滓を滅菌リン酸緩衝生理食塩水（0.1%寒天含）で段階的に希釈し、トリプトソーヤ寒天培地（TSA、日水製薬）、クロラムフェニコール加ポテトデキストロース寒天培地（PDA、日水製薬）、GAM 寒天培地（GAM、日水製薬）、de Man, Rogosa, Shape 寒天培地（MRS、Oxoid）に塗抹した。また、好（耐）塩性菌数計測用として、それぞれに塩化ナトリウムを 10%添加した培地にも塗抹を行った。菌液を塗抹した TSA 培地および PDA 培地は好気条件下で、また GAM 培地および MRS 培地はアネロパック嫌気ジャーを用いた嫌気条件下にて 30°C で 30 日間培養した。

結果と考察

1. 化学成分

魚いしる残滓の成分を表 2 に示した。魚いしる残滓は、水分 34.42~52.47%、灰分 19.17~46.52g/100g、粗脂肪 4.67~9.45g/100g、全窒素 2.06~2.95g/100g、塩分 13.08~42.08g/100g、pH6.04~6.33 であった。粗脂肪、全窒素および pH は試料間に大きな差は見られなかったが、水分、灰分、塩分はいしる製造業者の残滓（F-1）と当センターで製造したいしる残滓（F-2、F-3）で値に大きな差が見られた。分析に供した F-1、F-2、F-3 はすべて異なる種類の原料を用いており、今回分析に供した魚いしる残滓における成分の傾向は、いしる製造業者と当センターの製造方法や条件の相違が大きく影響している可能性が示唆される。いしる製造業者の製造したいしる残滓である F-1 は灰分が主な成分であり、そのほとんどは塩分であった。これに対し、当センターが製造したいしるの残滓である F-2 および F-3 は、水分が半分以上を占めており、灰分は F-1 と比較すると非常に低い値であった。

イカいしる残滓の成分を表 3 に示した。イカいしる残滓は、水分 36.67~58.03%、灰分 7.36~19.48g/100g、粗脂肪 10.60~46.72g/100g、全窒素 1.91~2.29g/100g、塩分 6.41~17.17g/100g、pH5.85~6.35 であった。全窒素、pH はサンプル間に大きな差は見られなかったが、水分、灰分、粗脂肪、塩分については S-2 とそれ以外のサンプル間で大きな違いが見られた。今回分析に供したイカいしる残滓試料のうち、S-2 以外は完全に液層部分が除去されたものであったのに対し、S-2 は、まだ十分に液層部分を除き切れていない状態であった。S-2 は他の試料と比較して水分が多く含まれており、他の試料との成分の違いは液層の除去が不十分であったためである可能性が示唆された。S-1、S-3、S-4 は製造者間で値のばらつきが少なく、製造方法や条件の相違に大きな影響を受けていないことが示唆された。S-1、S-3、S-4 の主要成分は粗脂肪であり、4 割以上を占めていた。

いしる残滓成分を市販いしる成分⁴⁾と比較すると、いずれのいしる残滓もいしるより水分が少なく、粗脂肪が多かった。これは、原料由来の水分はいしるに移行し、粗脂肪は残滓中に残留したことを示している。塩分については、F-1 がいしるより多く、S-2 がいしると同等であった他はすべていしるより少なかった。また、全窒素はすべてにおいていしると同程度含まれていた。

以上の結果から、魚いしる残滓、イカいしる残滓とも全窒素分が多く残存していることが明らかになった。この全窒素分は、飼料、肥料のタンパク源や調味料の補完原料として利用可能であると考えられる。また、イカいしる残滓には粗脂肪が多く含まれていることが明らかになった。イカいしる残滓を加工原料として利用するためにはこの脂質が障害となる可能性があり、除去方法について検討が必要であ

る。道畠ら⁵⁾によると、いしる残滓にはDHA、オレイン酸、EPAなどの多価高度不飽和脂肪酸が多く含まれていることが明らかになっている。これらの成分にはさまざまな健康機能が報告されていることから、除去した脂質についても有効利用を検討したい。また、加工原料として考えた場合、魚いしる残滓、イカイしる残滓とも塩濃度が高く、今後、塩分についてもさらに検討する予定である。

表2 魚いしる残滓の一般成分

	F-1	F-2	F-3	(参考)市販イワシいしる ⁴⁾
水分 (%)	34.42	50.66	52.47	63.75 - 71.50
灰分 (g/100g)	46.52	19.17	19.89	25.25 - 28.90
粗脂肪 (g/100g)	4.67	7.90	9.45	0.08 - 0.22
全窒素 (g/100g)	2.06	2.94	2.95	1.42 - 2.16
塩分 (g/100g)	42.08	13.08	13.88	25.74 - 27.33
pH	6.11	6.33	6.04	5.16 - 6.53

表3 イカイしる残滓の一般成分

	S-1	S-2	S-3	S-4	(参考)市販イカイしる ⁴⁾
水分 (%)	36.94	58.03	36.67	41.09	63.73 - 73.35
灰分 (g/100g)	8.88	19.48	9.13	7.36	15.87 - 26.61
粗脂肪 (g/100g)	46.72	10.60	40.40	44.27	0.08 - 0.33
全窒素 (g/100g)	1.91	2.02	2.29	2.18	1.73 - 2.49
塩分 (g/100g)	7.57	17.17	7.73	6.41	14.81 - 26.54
pH	6.28	5.85	5.98	6.35	4.77 - 6.25

2. 微生物叢の解析

各いしる残滓の生菌数測定を行った結果、いずれのいしる残滓も生菌数は検出限界以下であった。発酵中の魚醤油もろみには数種の微生物が存在しており⁶⁾、いしる製造時の発酵最盛期には $10^7 \sim 10^8$ cfu/mlの菌が生育している⁷⁾。しかし、今回の分析によりいしる残滓にはほとんど菌が生存していないことが明らかになった。一般的に、いしるの製造は、仕込み時に魚やスルメイカ肝臓と食塩を混合した後は液層採取時まで新たに原料を追加しない。そのため、いしる醸造中のタンク内のもろみは、菌の増殖により次第に栄養が枯渇していくと考えられる。栄養分の枯渇に伴い菌の増殖は減速、停止、やがて死滅に至っているものと推察され、その結果としていしる残滓中から生菌が検出されなかった可能性が考えられる。また、成分分析の結果より、いしる残滓は塩分が高く水分が少ないことが明らかになり、微生物が生育するにはきわめて過酷な環境であることも原因の一つであると考えられる。発酵食品には製造時に麹や乳酸菌などの発酵スターターを添加するものも多く、いしる残滓に有用菌が残存していればスターターとしての利用の可能性も考えられたが、今回分析に供したいしる残滓は発酵スターターとしての役割を果たすことは困難であることが明らかになった。一方で、有害な食中毒菌や腐敗菌なども生存していないことが明らかになり、有害菌の混入源としての危険性もないと考えられた。

ま と め

本研究では、いしる製造業者および原料の違いによるいしる残滓の特性を把握するため、化学成分の分析と微生物叢の解析を行った。その結果、魚いしる残滓、イカイしる残滓とも全窒素分、塩分が多く残存していること、イカイしる残滓には粗脂肪が多く含まれていることが明らかになった。また、分析

に供したいずれのいしる残滓も生菌数は検出限界以下であり、これはもろみ中の栄養分の枯渇や、いしる残滓が微生物が成育しにくい高塩分環境下であることが関与していると考えられた。以上の結果を踏まえ、今後、いしる残滓に残存している全窒素分、粗脂肪および塩分を有効利用するための方法について研究を重ねていく予定である。

参考文献

- 1) 山瀬登：水産加工品総覧. 三輪勝利編, 光琳 (東京), 395. (1983)
- 2) キッコーマングループ：環境保全活動事例集, 21-31 (2010)
- 3) Takashi Kuda, Reiko Tanibe, Mayumi Mori, Harumi Take, Toshihide Michihata, Toshihiro Yano, Hajime Takahashi, Bon Kimura: Microbial and chemical properties of aji-no-susu, a traditional fermented fish with rice product in the Noto Peninsula, Japan, *Fisheries Science*, **75**, 1499-1506 (2009)
- 4) 道嶋俊英、佐渡康夫、矢野俊博、榎本俊樹：イシル（魚醤油）の遊離アミノ酸、オリゴペプチド、有機酸、核酸関連物質. *食科工*, **47**, 241-248 (2000)
- 5) 道嶋俊英、佐渡康夫、守田弥栄、榎本俊樹、超臨界二酸化炭素によるイカイシル（魚醬）粕からの脂質の抽出. *食工誌*, **44**, 795-800 (1997)
- 6) 福井洋平：魚醤油もろみ中の細菌叢の変遷と化学成分の相関解析. 平成 22 年度日本水産学会秋季大会要旨
- 7) 森真由美:高機能性いしりの発酵条件の検討. 平成 21 年度地域イノベーション創出研究開発事業「高機能性いしり（魚醤油）を用いた天然型サプリメントの研究開発」成果報告書. 10-33. (2010)

いしる残滓を原料としたエキス調味料製造法についての検討

石川県水産総合センター

森 真由美、西田 剛

目 的

石川県で製造されているいしるは、近年のエスニックブームや消費者の安全・安心志向の高まりから需要が伸びており、県内のいしる生産量も増加傾向にある。これに伴い、いしる採取後に排出される残滓量も増えているが、このようないしる残滓は大部分が産業廃棄物として処理されているのが現状である。零細企業がほとんどである石川県内のいしる製造業者にとって、残滓の処理費用は大きな負担となっており、いしる製造業者からは残滓の有効利用方法の開発が強く望まれている。そこで、いしる残滓の有効利用方法の開発を目的とし、これまでに製造業者および原料の違いによるいしる残滓の特性について分析を行った。その結果、いしる製造業者や原料の違いに関わらずいしる残滓には全窒素分が多く残存していることが明らかになった¹⁾。この全窒素分を有効利用することができないかと考え、我々はいしる残滓を原料としたエキス調味料の製造技術開発に取り組むこととした。一般的に、エキスの製造には熱水やアルコールによる抽出、酵素や酸による分解などの方法が用いられている。今回はいしる残滓を原料とした酵素分解によるエキス製造法について検討した結果について報告する。

方 法

1. 試料

試料は、鳳珠郡能登町のいしる製造業者が製造したイカいしるの加工残滓を用いた。

2. 酵素分解

酵素分解試験には、メーカーより提供を受けた表 1 に示す 10 種の市販酵素製剤を用いた。試料に対しそれぞれ 0.1%、0.2%、および 3% の市販酵素製剤を添加した後、試料に対し等量の蒸留水を加えよく混合した。その後、50℃ のインキュベータ内で 72 時間反応させた。反応後、沸騰水中にて 10 分間加熱し、遠心分離 (10,000rpm、10 分間) にて得られた上澄みを 5A の濾紙を用いて濾過したものをエキスとして分析に供した。なお、酵素反応時の pH 調整は特に行わなかった。

表 1 使用した酵素製剤

酵素	由来	至適		
		pH	温度(℃)	
1	<i>Aspergillus oryzae</i>	6.0	50	
2	<i>Aspergillus niger</i>	5.0 - 6.0	45	
3	<i>Rhizopus niveus</i>	プロテアーゼとして	3.0	45
		リパーゼとして	7.0	40
4	<i>Aspergillus oryzae</i>	4.0 - 10	45 - 60	
5	<i>Carica papaya</i>	8.0	70 - 85	
6	<i>Streptomyces griseus</i>	7.0 - 9.0	40 - 60	
7	<i>Aspergillus niger</i>	2.5	55	
8	<i>Bacillus subtilis</i>	10.5	65	
9	<i>Bacillus subtilis</i>	7.2	55	
10	<i>Aspergillus oryzae</i>	7.0	45 - 50	

3. 化学成分分析

得られたエキスについて、全窒素量、ホルモール窒素量、遊離アミノ酸量を測定した。全窒素はケルダール法、ホルモール窒素はしょうゆ試験法²⁾に準じて、遊離アミノ酸量はアミノ酸分析計（日立製作所）によって分析を行った。

結果と考察

全窒素の測定結果を表 2 に示した。酵素を添加していない対照区的全窒素は 0.99%であった。酵素添加量が 0.1%の場合、対照区と比較して全窒素量に大きな差は見られなかった。酵素添加量を倍の 0.2%にしても、全窒素量の増加は見られなかった。酵素添加量を 3.0%に増加した場合、全窒素は No.9 以外の試験区で対照区や 0.1%、0.2%酵素添加区より多く含まれていた。しかし、酵素自体に含まれる全窒素量を勘案すると顕著に増加しているとは言い難い値であった。3%という酵素添加量は一般的な酵素の使用方法ではかなり多いと考えられるが、全窒素量の大幅な増加という効果は本実験からは確認できなかった。

ホルモール窒素の測定結果を表 3 に示した。対照区のホルモール窒素は 0.73%であった。酵素添加量が 0.1%、0.2%の場合、対照区と比較してホルモール窒素量に大きな差は見られず、全窒素量の測定結果と同じ傾向を示した。しかし、酵素添加量が 3.0%の場合、酵素 No.1 および 7 で 0.1%以上の増加が見られた。ホルモール窒素はタンパク質が分解されてできるアミノ酸やペプチドを構成する窒素であるが、本実験の結果から、酵素 No.1 および No.7 では 3%添加することによってタンパク質が分解されたものと考えられた。

表 2 全窒素量 (%)

酵素添加量 (%)	対照区 (酵素添加なし)	酵素No.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.1%		0.98	0.98	0.99	0.99	0.97	0.96	0.97	0.99	0.97	0.99
0.2%	0.99	0.98	0.95	0.99	0.99	0.96	0.95	0.97	0.97	0.96	0.95
3.0%		1.09	1.04	1.09	1.02	1.12	1.08	1.04	1.02	0.97	0.99

表 3 ホルモール窒素量 (%)

酵素添加量 (%)	対照区 (酵素添加なし)	酵素No.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.1%		0.74	0.74	0.74	0.73	0.74	0.75	0.75	0.75	0.74	0.75
0.2%	0.73	0.74	0.73	0.74	0.75	0.76	0.75	0.75	0.68	0.74	0.74
3.0%		0.87	0.77	0.79	0.77	0.76	0.75	0.82	0.75	0.75	0.75

酵素を 0.2%および 3%添加した場合の遊離アミノ酸量を表 4 に示した。対照区の総遊離アミノ酸量は 4,939mg/100ml であった。これに対し、酵素を 0.2%添加した試験区の総遊離アミノ酸量は 3,806~4,931mg/100ml であり、対照区と大きな差は見られなかった。酵素を 3%添加した試験区の総遊離アミノ酸量は 3,321~5,197mg/100ml で、酵素 No.2、10 で対照区および 0.2%添加区より増加していた。しかし、その他の試験区では対照区および 0.2%添加区と同等、またはそれより少ないという結果となった。3%の酵素添加によりホルモール窒素が増加した酵素 No.1 および No.7 に関しても、遊離アミノ酸量の増加は見られなかったことから、ホルモール窒素の増加はタンパク質の分解により生成したペプチドに

よるものではないかと考えられた。

対照区、酵素を添加した試験区とも主な遊離アミノ酸はロイシン、イソロイシン、アラニン、リジン、バリンであった。各アミノ酸を甘味系（グリシン、アラニン、スレオニン、セリン、プロリン、リジン、ヒドロキシプロリン、グルタミン）、苦味系（フェニルアラニン、ヒスチジン、アルギニン、イソロイシン、バリン、ロイシン、メチオニン、トリプトファン）、旨味系（アスパラギン酸、グルタミン酸）、その他に分類して示した遊離アミノ酸量のグラフを図 1 に示した。比較として、残滓の提供を受けた業者によって製造された市販イカいしるの遊離アミノ酸量を併せて示した。本実験で得られたエキスは、市販イカいしると比較すると苦味系やその他のアミノ酸量には大きな差はないが、甘味系、旨味系のアミノ酸量が少ないという特徴があった。また、イカを原料としたいしるに特徴的に多く含まれているタウリンも大幅に少ないことが分かった。このことより、本実験で得られたエキスは、いしるとは異なるアミノ酸組成であることが明らかになった。

本実験で得られたエキスの遊離アミノ酸量を日本、タイ、カンボジア、ベトナム、フィリピンおよび中国で製造されている魚醤油^{3) 4)}、イカを原料として調製したエキス^{5) 6)}の遊離アミノ酸量と比較すると、もっとも遊離アミノ酸量が少なかった酵素 No.5 を 3% 添加した試験区でも、タイやカンボジアで製造されている数種の魚醤油の総遊離アミノ酸量と同程度あるいはやや上回っていた。酵素を添加していない対照区の総遊離アミノ酸量もこれらの値を上回っており、酵素を添加しなくてもある程度の遊離アミノ酸が含まれるエキスを調製できる可能性が考えられた。しかし、アスパラギン酸やグルタミン酸などの旨味系アミノ酸量はいずれの魚醤油およびエキスよりも少なく、これらのアミノ酸を増加させ、総遊離アミノ酸量の底上げを図ることが今後の課題であると考えられた。

以上の結果より、いしる残滓を原料としたエキス製造において、本研究で行った条件では酵素を使用するメリットを見いだすことが困難であり、酵素分解に適した酵素を選定するには至らなかった。前年度までの結果から、いしる残滓には脂質と塩分が多く含まれていることが明らかになっており、これらが酵素活性を阻害する一因である可能性が考えられる。エキスの製造において、酵素分解は一般的に行われている方法であり、塩分が多く含まれている魚醤油製造にも応用されている⁷⁾。今後、さらに条件検討を重ね、さまざまな条件を組み合わせる試験を行う予定である。併せて、熱水やエタノールによる抽出、酸分解や微生物による発酵など、酵素分解以外の方法でもエキス製造方法を検討していきたい。

表4 遊離アミノ酸

		(mg/100ml)									
アミノ酸	対照区	酵素No.(下段:酵素添加量)									
		1		2		3		4		5	
		0.2%	3%	0.2%	3%	0.2%	3%	0.2%	3%	0.2%	3%
Asp	54	59	93	49	83	53	51	57	75	53	44
Thr	49	54	69	41	56	50	42	51	47	55	30
Ser	22	26	53	21	39	22	30	24	34	22	18
Glu	258	256	222	227	264	250	172	250	222	250	171
Pro	205	205	173	183	197	193	136	189	165	190	127
Gly	209	208	189	184	210	203	139	204	181	205	143
Ala	540	536	468	472	523	526	358	526	454	529	345
Val	325	324	288	284	310	316	222	307	271	307	209
Cys	n.d.	n.d.	130	n.d.	143	n.d.	106	144	122	143	99
Met	257	249	201	230	226	244	165	214	204	203	160
Ile	647	642	540	563	614	628	426	605	529	607	410
Leu	1025	1014	837	889	958	991	656	944	824	950	637
Tyr	140	143	154	122	159	137	125	155	136	153	112
Phe	253	252	232	225	250	246	187	246	222	242	171
Trp	39	35	38	37	37	32	42	33	n.d.	32	n.d.
Lys	334	329	294	293	331	324	236	325	288	323	221
His	n.d.	n.d.	13	n.d.	10	n.d.	11	n.d.	9	n.d.	n.d.
Arg	11	12	26	9	23	13	18	13	18	13	13
Tau	137	134	109	120	129	132	88	131	110	132	86
Cit	16	16	15	15	16	15	18	15	15	n.d.	13
a-ABA	168	165	137	146	161	162	110	169	139	173	107
g-ABA	13	15	10	9	9	15	14	14	9	16	10
Orn	70	69	59	62	68	70	68	69	61	69	63
total	4939	4931	4533	4328	5111	4729	3534	4927	4336	4898	3321

n.d.=0.01mmol/100ml以下

表4 遊離アミノ酸量 (続き)

		(mg/100ml)									
アミノ酸		酵素No.(下段:酵素添加量)									
		6		7		8		9		10	
		0.2%	3%	0.2%	3%	0.2%	3%	0.2%	3%	0.2%	3%
Asp		46	62	48	59	42	58	52	37	57	86
Thr		49	48	55	57	52	45	65	31	58	53
Ser		18	28	21	47	18	31	20	16	23	35
Glu		210	215	223	189	198	248	246	167	247	262
Pro		161	169	173	154	154	192	193	131	191	198
Gly		171	177	182	161	160	200	198	137	199	214
Ala		446	456	476	408	423	518	526	354	527	541
Val		258	276	274	251	245	310	302	211	307	320
Cys		120	129	121	108	110	138	125	107	138	145
Met		166	206	170	174	146	231	175	160	202	239
Ile		503	535	534	461	472	603	592	424	616	631
Leu		789	835	835	724	737	943	925	660	967	982
Tyr		127	148	134	146	126	161	147	109	152	165
Phe		201	224	213	210	189	251	229	171	235	262
Trp		n.d.	38	n.d.	38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34
Lys		270	286	288	258	253	321	313	222	320	338
His		n.d.	9	n.d.	11	n.d.	9	n.d.	n.d.	8	9
Arg		11	20	13	15	10	17	11	11	13	19
Tau		110	112	117	95	105	126	130	87	128	133
Cit		14	15	13	14	11	18	13	12	14	18
a-ABA		141	141	147	120	130	159	166	111	163	166
g-ABA		6	9	11	16	7	9	9	9	13	14
Orn		59	60	64	53	56	68	67	63	69	70
total		4029	4412	4276	3929	3806	4861	4731	3350	4863	5197

n.d.=0.01mmol/100ml以下

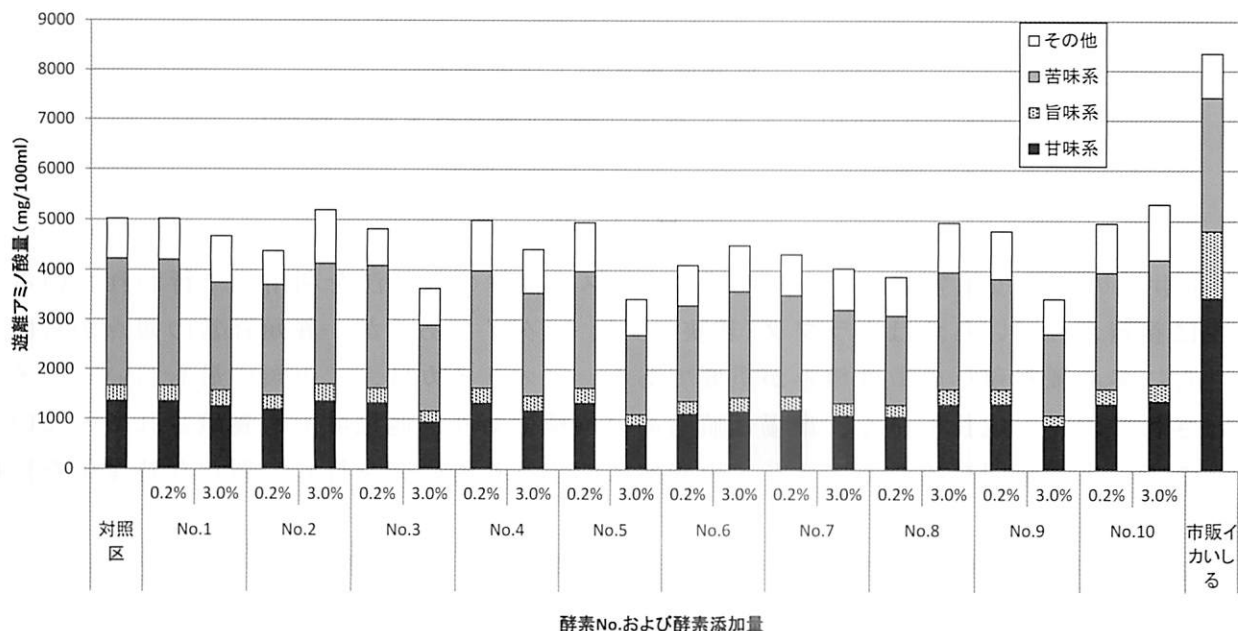


図1 調製したエキスおよび市販イカいしるの氨基酸組成

参考文献

- 1) 森真由美:いしる加工残滓の化学成分および微生物叢の特性について. 水産物の利用に関する共同研究 第52集、42-45 (2012)
- 2) しょうゆ試験法:財団法人日本醤油研究所、p19-20 (1985)
- 3) 船津保浩、小長谷史郎、加藤一郎、竹島文雄、川崎賢一、井野慎吾:マルソウダ加工残滓から調製した魚醤油と数種アジア産魚醤油との呈味成分の比較. 日水誌、66、1026-1035 (2000)
- 4) 三枝弘行:タイ、ベトナム、カンボジアおよび日本で製造された魚醤油の成分比較. 東京都立食品技術センター研究報告、9、33-44 (2000)
- 5) 重田有仁、青山康司、岡崎尚、松井利郎、難波憲二:静水圧による微生物制御を利用したイカ肝臓の食塩無添加自己消化分解エキスの製造. 55、117-120 (2008)
- 6) 栗波哲、池田華子、小林恭一、西川清文:スルメイカ・キダイ残滓を原料とする低塩調味料の開発. 平成12年度食品加工に関する試験成績、福井県食品加工研究所、1-2 (2000)
- 7) 塚本研一:6. サワラしょっつる. サワラ加工マニュアル、10-12 (2012)

いしる残滓を原料とした麴添加調味料製造方法の検討

石川県水産総合センター

森 真由美、西田 剛

目 的

石川県で製造されているいしるは、近年のエスニックブームや消費者の安全・安心志向の高まりから需要が伸びており、県内のいしる生産量も増加傾向にある。これに伴い、いしる製造後に排出される残滓量も増えているが、このようないしる残滓は大部分が産業廃棄物として処理されているのが現状である。これまでに、いしる残滓の有効利用方法の開発を目的とし、製造業者および原料の違いによるいしる残滓の特性について分析を行った。その結果、いしる製造業者や原料の違いに関わらずいしる残滓には全窒素分が多く残存していることが明らかになった¹⁾。我々はこの全窒素分を有効利用することができないかと考え、いしる残滓を原料とした調味料の製造技術について検討を行った。昨年度はいしる残滓を原料とした酵素分解によるエキス製造を試みたが、検討したいずれの酵素でも全窒素分はほとんど分解されず、新たな方法について検討する必要が示唆された²⁾。そこで、今年度は麴を添加した調味料の製造方法について検討した。

方 法

1. 原材料

いしる残滓は、いしる製造業者によって製造されたスルメイカの肝臓を原料としたいしるの加工残滓（以下、イカいしる残滓）を用いた。麴は醤油用の醤油3号菌で製麴された米麴および脱脂大豆麴を用いた。用いた麴はいずれも秋田今野商店より購入した。

2. 仕込み

500ml容のガラス製試料びんにイカいしる残滓500g、蒸留水500ml、麴を原料に対し20% (w/w) および30% (w/w)、および食塩を終濃度20%および15%になるように入れ、よく混合した。その後、40℃のインキュベータに入れ、2か月間醸造した。醸造期間中は1~2日に一度攪拌を行った。仕込みから1か月、2か月経過後にサンプリングし、遠心分離（10,000rpm、10分間）にて得られた上澄みを5Aの濾紙で濾過したものを試料として分析に供した。

3. 化学成分分析

得られた試料について、全窒素量 (T-N)、ホルモール窒素量 (F-N)、タンパク分解率、遊離アミノ酸量を測定した。全窒素はケルダール法、ホルモール窒素はしょうゆ試験法³⁾ に準じて、タンパク分解率は、

$$\text{タンパク分解率 (\%)} = (\text{T-N}) / (\text{F-N}) \times 100$$

の計算式によって算出した。遊離アミノ酸量はアミノ酸分析計（日立製作所）によって分析を行った。

結果と考察

全窒素量の結果を表1に示した。得られた試料の全窒素量は、0.74~1.55 g/100mlであった。米麴を添加した試験区に関しては、麴を添加していない試験区と値にほとんど差は見られず、塩濃度や麴の添加量による違いも見られなかった。一方、脱脂大豆麴を添加した試験区は、麴を添加していない試験区および米麴を添加した試験区と比べて全窒素量が多い傾向が見られた。脱脂大豆麴を添加した場合は、塩濃度が20%の場合より15%の場合の方が全窒素量が多いことが分かった。塩濃度が20%の場合および30%の場合のいずれも、麴を20%添加した場合より30%添加した場合の方が多く含まれていることが明らかになった。すべての試験区において、仕込み30日後と60日後の全窒素量には顕著な違いは見られなかった。

表1 全窒素量

経過日数(日)	(g/100ml)									
	麴添加無し	塩濃度20%				塩濃度15%				
		麴20%		麴30%		麴20%		麴30%		
	米	脱脂大豆	米	脱脂大豆	麴添加無し	米	脱脂大豆	米	脱脂大豆	
30	0.91	0.90	1.13	0.81	1.44	0.92	0.95	1.34	0.84	1.55
60	0.90	0.85	1.28	0.74	1.26	0.85	0.87	1.33	0.81	1.43

次に、ホルモール窒素量の結果を表2に示した。得られた試料のホルモール窒素量は、0.59~0.93g/100mlであった。ホルモール窒素量も窒素量と同様、米麴を添加した試験区に関しては、麴の添加が無い試験区と値にほとんど差は見られず、塩濃度や麴の添加量による違いも見られなかった。これに対し、脱脂大豆麴を添加した試験区は、麴を添加していない試験区および米麴を添加した試験区より多い傾向が見られた。脱脂大豆麴を添加した場合、塩濃度が20%の場合には麴を30%添加した場合の方が20%添加の場合よりホルモール窒素量が多かったのに対し、塩濃度が15%の場合には麴の添加割合による大きな差は見られなかった。仕込み30日後と60日後のホルモール窒素量は、塩濃度20%の麴添加が無い試験区、米麴20%の試験区および塩濃度15%の米麴30%添加区以外でわずかに増加していたが、その増加量は大きなものではなかった。

表2 ホルモール窒素量

経過日数(日)	(g/100ml)									
	麴添加無し	塩濃度20%				塩濃度15%				
		麴20%		麴30%		麴20%		麴30%		
	米	脱脂大豆	米	脱脂大豆	麴添加無し	米	脱脂大豆	米	脱脂大豆	
30	0.73	0.68	0.76	0.59	0.84	0.74	0.64	0.85	0.62	0.89
60	0.71	0.67	0.79	0.60	0.89	0.75	0.65	0.90	0.62	0.93

全窒素量およびホルモール窒素量より算出したタンパク分解率を表3に示した。これまでの結果から、全窒素量およびホルモール窒素量は脱脂大豆麴添加区で顕著に多いことが明らかになったが、タンパク分解率では麴添加が無い試験区および米麴添加区と比較し顕著に低いことが明らかになった。米麴においては麴の添加量が多いほどタンパク分解率が上昇していたが、脱脂大豆麴においては麴の添加量の増加によるタンパク分解率の上昇は見られなかった。このことから、脱脂大豆麴添加区で全窒素量およびホルモール窒素量が多かったのは、基質である脱脂大豆麴によるところが大きいと推測された。麴添加

がない試験区において、塩濃度 20% の場合はタンパク分解率の上昇が見られなかったのに対し、塩濃度 15% の場合はタンパク分解率が上昇していた。これについて、舊谷ら⁴⁾ は、魚醤油もろみの熟成中に起こるタンパク質の分解は、その食塩濃度に大きく影響を受け、塩濃度が低いほど分解度合いが大きい事を報告している。本実験においても、麴添加のない試験区においては、塩濃度が低いほどタンパク分解率が高く、いしる残滓中に残存しているタンパク分解酵素の活性が塩濃度に影響を受けていることが考えられた。米麴および脱脂大豆麴を添加した試験区においては、塩濃度がタンパク分解率に与える影響については見いだすことができなかった。

表3 タンパク分解率

経過日数(日)	塩濃度20%					塩濃度15%					(%)
	麴添加無し	麴20%		麴30%		麴添加無し	麴20%		麴30%		
		米	脱脂大豆	米	脱脂大豆		米	脱脂大豆	米	脱脂大豆	
30	79.8	76.0	67.5	71.9	58.8	80.6	67.6	63.9	74.3	57.6	
60	79.4	78.4	62.0	81.0	70.3	88.8	75.4	67.4	76.9	65.1	

次に、仕込み 60 日後の試料の遊離アミノ酸分析結果のうち主要な遊離アミノ酸量の結果を表 4 に示した。遊離アミノ酸量においてもホルモール窒素および全窒素量と同様、米麴を添加した試験区に関しては、麴の添加が無い試験区の値とほとんど差は見られず、麴の添加量による違いもほとんど見られなかった。これに対し、脱脂大豆麴を添加した試験区では、麴を添加していない試験区および米麴を添加した試験区より遊離アミノ酸量が多くなることが確認された。また、脱脂大豆麴を添加した場合、脱脂大豆麴 30% の試験区が 20% の試験区よりも遊離アミノ酸量が多くなることが確認された。さらに全試験区で塩濃度が 20% の試験区よりも 15% の試験区で遊離アミノ酸量が多くなる傾向にあり、タンパク分解酵素の活性が塩濃度に影響を受けていることを支持するものであると考えられた。

表4 遊離アミノ酸量

遊離アミノ酸	味系*	経過日数60日										mg/100ml
		塩濃度20%					塩濃度15%					
		麴添加無し	麴20%		麴30%		麴添加無し	麴20%		麴30%		
米	脱脂大豆		米	脱脂大豆	米	脱脂大豆		米	脱脂大豆			
アスパラギン酸	◎	31	135	97	81	141	40	136	159	81	224	
トレオニン	○	29	29	83	26	96	30	33	88	32	126	
セリン	○	14	20	75	22	105	17	23	105	28	151	
グルタミン酸	◎	227	218	307	216	346	257	224	334	238	406	
グリシン	○	201	185	220	186	237	234	188	234	202	262	
アラニン	○	560	528	611	520	632	621	543	601	556	654	
バリン	△	264	233	320	221	346	282	249	320	229	351	
メチオニン	△	156	136	141	124	166	171	148	167	132	181	
イソロイシン	△	428	362	453	320	462	443	411	434	337	485	
ロイシン	△	613	534	631	455	644	673	605	626	507	746	
チロシン	□	37	39	77	39	85	47	46	91	48	136	
フェニルアラニン	△	169	146	182	133	214	199	168	211	151	251	
リジン	○	309	266	390	250	434	349	271	405	265	475	
アルギニン	△	14	21	118	25	165	14	29	141	33	200	
プロリン	○	175	175	228	175	268	202	186	236	190	277	
ホスホセリン	□	39	85	50	119	55	32	91	43	116	57	
タウリン	□	157	163	160	125	162	168	164	152	173	174	
αアミノn酸	□	170	153	163	144	163	185	154	157	153	161	

* ◎:旨味系 ○:甘味系 △:苦味系 □:その他

以上の結果より、いしる残滓に麴を添加して調味料を製造する場合、脱脂大豆麴を用いることで麴を添加しない場合より全窒素およびホルモール窒素、遊離アミノ酸量が増加することが明らかになった。全窒素および遊離アミノ酸量は塩濃度が低く、脱脂大豆麴の添加量が多い場合に多い傾向が見られたが、ホルモール窒素量は塩濃度が低い場合、麴の添加量が 20% の場合も 30% の場合も大きな違いが見られなかった。以上のことを踏まえると、いしる残滓に対して 30% の脱脂大豆麴を添加し、塩濃度は 15% にすることで、全窒素量、ホルモール窒素量、遊離アミノ酸量を増加させることができると考えられた。今後、さらにいくつかの方法を組み合わせることで全窒素や遊離アミノ酸を豊富に含むエキス調味料を開発し、実用化に向けてさまざまな加工品への応用を試みる予定である。

参考文献

- 1) 森 真由美：いしる加工残滓の化学成分および微生物叢の特性について、水産物の利用に関する共同研究 第 52 集、42-45 (2012)
- 2) 森 真由美：いしる加工残滓を原料としたエキス調味料製造法についての検討、水産物の利用に関する共同研究 第 53 集、15-19 (2013)
- 3) しょうゆ試験法：財団法人日本醤油研究所、p19-20 (1985)
- 4) 舊谷 亜由美、里見正隆、森 真由美、矢野 豊：魚醤油もろみの熟成中に起こるタンパク質の分解に及ぼす食塩濃度の影響、平成 22 年度日本水産学会春期大会講演要旨集 (2010)

いしる残滓を原料としたエキス調味料の開発

石川県水産総合センター

森 真由美

目 的

石川県で製造されているいしるは、近年のエスニックブームや消費者の安全・安心志向の高まりから需要が伸びており、県内のいしる生産量も増加傾向にある。これに伴い、いしる採取後に排出される残滓量も増えているが、このようないしる残滓は大部分が産業廃棄物として処理されているのが現状である。これまでに、いしる残滓の有効利用方法の開発を目的とし、製造業者および原料の違いによるいしる残滓の特性について分析を行った。その結果、いしる製造業者や原料の違いに関わらずいしる残滓には全窒素分が多く残存していることが明らかになった¹⁾。我々はこの全窒素分を有効利用することができないかと考え、いしる残滓を原料とした調味料の製造技術について検討を行った。これまでに、酵素や麴を添加することによるエキス製造を試みたが、検討したいずれの方法でも全窒素分はほとんど分解されず、新たな方法について検討する必要性が示唆された²⁻³⁾。そこで、本研究ではいくつかの方法を組み合わせることによるエキス調味料の製造方法について検討した。

方 法

1. 製造方法の検討

(1) 熱水抽出液

いしる残滓は、当センターが製造したスルメイカの肝臓を原料としたいしるの加工残滓（以下、イカいしる残滓）を用いた。

イカいしる残滓に対し等量（w/w）の蒸留水を添加し、90～95℃で60分間加熱した。1晩常温で静置後、リードクッキングペーパーでろ過した。得られたろ液を熱水抽出液とし、酵素分解試験に供した。

(2) 酵素分解

酵素分解には、メーカーより提供を受けた表1に示す10種の市販酵素製剤を用いた。熱水抽出液に対しそれぞれ0.2%の市販酵素製剤を添加しよく混合した後、50℃のイ

ンキュベータ内で72時間反応させた。反応後、酵素を失活させるために沸騰水中にて10分間加熱し、遠心分離（10,000rpm、10分間）にて得られた上澄みを5Aの濾紙を用いて濾過した。得られた濾液を酵素分解液として実験に供した。なお、酵素反応時のpH調整は特に行わなかった。

表1 使用した酵素製剤

酵素No.	由来	至適		
		pH	温度(°C)	
1	<i>Aspergillus oryzae</i>	6.0	50	
2	<i>Aspergillus niger</i>	5.0 - 6.0	45	
3	<i>Rhizopus niveus</i>	プロテアーゼとして	3.0	45
		リパーゼとして	7.0	40
4	<i>Aspergillus oryzae</i>	4.0 - 10	45 - 60	
5	<i>Carica papaya</i>	8.0	70 - 85	
6	<i>Streptomyces griseus</i>	7.0 - 9.0	40 - 60	
7	<i>Aspergillus niger</i>	2.5	55	
8	<i>Bacillus subtilis</i>	10.5	65	
9	<i>Bacillus subtilis</i>	7.2	55	
10	<i>Aspergillus oryzae</i>	7.0	45 - 50	

2. 化学成分分析

得られた試料について、全窒素量 (T-N)、ホルモール窒素量 (F-N)、遊離アミノ酸量を測定した。全窒素はケルダール法、ホルモール窒素はしょうゆ試験法³⁾に準じて、遊離アミノ酸量はアミノ酸分析計 (日立製作所) によって分析した。また、全窒素量、ホルモール窒素量の値より以下の計算式によってタンパク分解率を算出した。

$$\text{タンパク分解率 (\%)} = (\text{T-N}) / (\text{F-N}) \times 100$$

3. 加工品試作

試作した酵素分解液のエキス調味料としての利用可能性を検討するため、酵素分解液を用いた干物を製造した。調味に用いた酵素分解液は、酵素分解試験でもっとも総遊離アミノ酸量が多いものを選択した。この酵素分解液の塩濃度は 7.6%であった。干物は、8%の塩濃度に調整した塩水、および等量の酵素分解液と水を混合した後、食塩を加えることで塩濃度を 8%に調整した調味液にニギス (解凍) をそれぞれ 30 分間浸漬し、冷風乾燥機で 3 時間乾燥した。

試作した干物について、当センター職員 17 名を対象に簡易的な試食アンケート調査を行った。試食アンケート調査は塩水に浸漬した干物 (以下、塩水漬け干物) と酵素分解液を用いて調整した調味液に浸漬した干物 (以下、酵素分解液漬け干物) をそれぞれガスコンロで焼いた後に試食してもらい、「どちらがおいしかったか」、「その理由 (うまみ、味の濃さ、香り、身の柔らかさについて自由記述式)」について回答を得た。

結果と考察

1. 製造方法の検討

熱水抽出液および酵素分解液の全窒素量 (T-N)、ホルモール窒素量 (F-N) とタンパク分解率の結果を表 1 に示した。熱水抽出液の全窒素量は 1.66g/100ml、ホルモール窒素量は 1.47g/100ml であった。これに対し、得られた酵素分解液の全窒素量は、1.49~1.73 g/100ml、ホルモール窒素量は、1.27~1.48g/100ml であった。醤油や味噌などの発酵食品において、全窒素やホルモール窒素は味に關与する重要な成分として知られているが、本実験で得られた熱水抽出液、酵素分解液の全窒素量およびホルモール窒素量は市販イカいしるや市販大豆こいくち醤油と同等であった⁵⁾。

酵素処理を行った試験区は、熱水抽出液と比較するといずれの試験区においても全窒素量、ホルモール窒素量とも大幅な増加は見られなかった。全窒素量、ホルモール窒素量から算出したタンパク分解率を見ると、73.93~99.27%であったことから、いしる残滓の熱水抽出液に含まれる窒素分は、大部分がアミノ酸やペプチドに分解された状態であると考えられた。

表 2 全窒素量、ホルモール窒素量とタンパク分解率

	熱水抽出液	酵素分解液									
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
T-N (g/100ml)	1.66	1.56	1.49	1.67	1.65	1.72	1.73	1.71	1.53	1.63	1.64
F-N (g/100ml)	1.47	1.49	1.48	1.41	1.42	1.28	1.28	1.29	1.27	1.28	1.27
タンパク分解率 (%)	89.04	95.28	99.27	84.54	86.32	74.67	73.93	75.72	82.92	78.82	77.37

遊離アミノ酸の分析結果を表 3 に示した。熱水抽出液の総遊離アミノ酸量は 6495mg/100ml であったのに対し、酵素分解液の総遊離アミノ酸量は 7073~8513mg/100ml と市販いしると同等にまで増加していた³⁾。酵素分解液の総遊離アミノ酸量は、すべての酵素処理区において熱水抽出液よりも増加していたことから、添加した酵素によって遊離アミノ酸への分解が進んだものと考えられた。熱水抽出液および酵素分解液の主な遊離アミノ酸は、ロイシン、イソロイシン、リジン、アスパラギン酸であった。市販いしるの主な遊離アミノ酸はアラニン、グルタミン酸、グリシン、リジン、バリンであり⁵⁾、今回試作した酵素分解液の遊離アミノ酸組成は市販いしるとは異なるものであった。

表 3 遊離アミノ酸

アミノ酸	熱水抽出液	酵素分解液 (mg/100ml)									
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
Asp	536	581	642	615	643	683	684	675	645	680	694
Thr	323	364	398	382	400	423	424	419	400	419	429
Ser	336	355	391	373	391	418	418	416	395	416	425
Glu	377	410	452	432	452	480	480	473	454	476	486
Pro	293	329	364	348	361	398	411	403	386	402	409
Gly	326	351	387	371	388	413	410	407	391	409	416
Ala	395	430	474	453	475	500	503	501	475	499	509
Val	394	461	507	483	507	528	548	542	509	542	554
Cys	71	88	97	92	99	100	107	106	97	106	108
Met	219	237	262	254	263	279	280	274	265	276	280
Ile	565	632	700	666	698	736	759	746	700	749	762
Leu	894	969	1066	1032	1072	1144	1151	1131	1088	1128	1149
Tyr	248	212	231	231	288	263	320	314	296	286	318
Phe	305	330	360	347	368	384	397	389	369	385	396
Trp	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR
Lys	540	584	644	615	647	681	683	679	645	676	691
His	94	101	111	107	113	116	117	117	111	117	120
Arg	13	18	20	18	21	13	19	22	17	18	20
P-Ser	50	55	61	56	60	65	71	70	63	69	73
Tau	197	226	247	237	251	260	258	255	247	256	263
Cit	26	29	32	30	33	34	35	34	33	34	35
a-ABA	2	3	2	2	2	2	2	3	3	2	3
g-ABA	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR	TR
Orn	290	310	343	331	344	369	370	365	350	368	372
total	6495	7073	7789	7477	7876	8289	8445	8341	7939	8309	8513

2. 酵素分解液を用いた加工品に対する評価

加工品の試作には、酵素分解液のうちもっとも遊離アミノ酸量が多かった No. 10 の酵素を用いて分解したものをを用いた。

製造した干物を食べてもらい、試食アンケート調査を行った結果、「どちらがおいしかったか」という設問に対しては、「酵素分解液漬けの干物の方がおいしい」と回答した人は 11 名で、「塩水漬けの干物の方がおいしい」と回答した 6 名を上回った。その理由として、「酵素分解液漬けの干物の方がおいしい」と回答した人は、「うま味が強い」、「味が濃い」など味についての良い印象が目立った。また、

香りについては「香ばしい」という意見が多く見られた。これに対し「塩水漬けの干物の方がおいしい」と回答した人は、酵素分解液漬けの干物について「クセが強い」、「生臭い」など香りについての悪い印象が多く見られた。これについて、今回用いた酵素分解液はいしる加工残滓を原料としているため、原料由来の香りが製品の特徴として感じられたものと考えられた。

以上の結果から、本研究によって試作した酵素分解液は、味に関与する成分である全窒素、ホルモール窒素、および遊離アミノ酸が豊富に含まれ、味や風味の付与を目的としたエキス調味料として十分利用可能であると考えられた。本研究で開発したエキス調味料が実用化されることで、これまで廃棄されていたいしる残滓の有効利用に繋がることを期待する。

参考文献

- 1) 森真由美：いしる加工残滓の化学成分および微生物叢の特性について. 水産物の利用に関する共同研究 第52集、42-45 (2012)
- 2) 森真由美：いしる加工残滓を原料としたエキス調味料製造法についての検討. 水産物の利用に関する共同研究 第53集、15-19 (2013)
- 3) 森真由美：いしる残滓を原料とした麴添加調味料製造法についての検討. 水産物の利用に関する共同研究 第54集、35-38 (2014)
- 4) しょうゆ試験法：財団法人日本醤油研究所、p19-20 (1985)
- 5) 船津保浩、砂子良治、小長谷史郎、今井徹、川崎賢一、竹島文雄：醤油麴を用いて製造したマルソウダ魚醤油と国内産魚醤油および大豆こいくち醤油との呈味成分の比較、日本水産学会誌、1036-1045 (2000)