

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^{*1}

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

(1999 年 12 月 24 日受付, 2000 年 7 月 5 日受理)

Extractive Components of Fish Sauce from the Waste of Frigate Mackerel Surimi Processing and a Comparison with those of Several Asian Fish Sauces

Yasuhiro Funatsu,^{*2} Shiro Konagaya,^{*3,*4} Ichiro Katoh,^{*2}
Fumio Takeshima,^{*2} Ken-ichi Kawasaki,^{*2} and Shingo Ino^{*5}

A fish sauce (WS) prepared from wastes of processing frigate mackerel into frozen surimi was compared in the extractive components with a fish sauce (MMS) prepared by the same manner from the minced meat of frigate mackerel, and several Asian fish sauces. Free amino acids and amino acids composing peptides including oligopeptides were different in the composition with different samples. None of adenosine 5'-monophosphate, inosine 5'-monophosphate, and guanosine 5'-monophosphate was detected. Most of acids in WS and MMS were lactic acid and that in yui (yui.) was acetic acid. WS and MMS contained relatively large amounts of phosphorus and smaller amounts of magnesium. As individual components, erythritol, arabitol, and mannitol were detected in WS and MMS and sucrose in nampla and nuoc man (nuoc.). The result of a taste-panel test showed that the elemental taste factors of WS as well as those of MMS and nuoc. were well harmonized making up a mellow taste; on the other hand, yui. had a straight saltish and peculiar taste.

キーワード: マルソウダ, 魚醤油, 残滓, 醤油麹, 呈味成分, 官能検査

近年, 水産資源の有効利用の目的で, その加工残滓や未利用資源の魚醤油への利用が試みられている。例えば三宅ら,¹⁾ 任ら,²⁾ 酒井³⁾は, グチやアジの頭, 内臓, 尾, 鰭および骨, カニやエビの殻, サケ・マスの中骨に付着している肉等から味の良い魚醤油や調味料の調製を試みられている。また, 最近, わが国では, そばやうどん等に調製済みの“つゆ”の需用が高まり, これにいわゆる“かくし味”として添加するため魚醤油の輸入が増加している。⁴⁾ また, タイやベトナム料理等の人気が高まっている状況もあり, 今後, 魚醤油の需用は続くものと思われる。⁵⁾

これまでに様々な魚醤油が調製されてきたが, 味や臭

いの改良のために原料に食塩を添加して発酵させるだけでなく, 調製時に醤油麹を用いた例がいくつか見られる。⁶⁻¹¹⁾ 例えば, 阿部ら⁶⁾は, ナンキョクオキアミを原料として醤油麹を用いて魚醤油を試作し, 良い香味が得られたと報告している。中村ら⁷⁾も凍結粉碎ナンキョクオキアミに醤油麹を用いて魚醤油を調製したところ, 臭みがなく, うま味成分が増加したことを報告している。

大石ら⁸⁾もカツオ頭部ペーストに醤油麹を用いて熟成させ, 液体調味料を調製した。この製品は, 官能評価で, 色が淡く, 魚臭が抑制され, 味も醤油に似ているとの評価を得たと報告された。Chae ら^{9,10)}はマアジの落し身を原料とし, 醤油麹添加あるいは醤油麹無添加, お

^{*1} 本研究は平成 10 年度日本水産学会春季大会で一部発表した。

^{*2} 富山県食品研究所 (Toyama Prefectural Food Research Institute, Yoshioka, Toyama 939-8153, Japan).

^{*3} 元東南アジア漁業開発局調査部局 (Formerly, Marine Fisheries Research Department Southeast Asian Fisheries Development Center, Changi Fisheries Complex, Nicoll Drive, Singapore 498989).

^{*4} 国学院大学栃木短期大学 (Kokugakuin University, Tochigi College, Hirai-cho, Tochigi 328-8588, Japan).

^{*5} 富山県水産試験場 (Toyama Prefectural Fisheries Experimental Station, Takatsuka, Namerikawa, Toyama 936-8536 Japan).

Abbreviations: ATP, adenosine 5'-triphosphate; ADP, adenosine 5'-diphosphate; AMP, adenosine 5'-monophosphate; IMP, inosine 5'-monophosphate; GMP, guanosine 5'-monophosphate; HxR, inosine; Hx, hypoxanthine; Urd, uridine; Ura, uracil; Xn, xanthine. The amino acids were mentioned by three-letter symbols.

よびプロテアーゼ（プロナーゼ E）を添加し、調製した魚醤油のそれぞれを比較したところ、醤油麴を添加した製品は、全窒素分、アミノ態窒素等が多く、さらに香りと味は、ともに他の 2 つに比べて優れていることを報告した。

竹島ら^{*1}は B および C ランクのブナザケの落し身を原料とし、醤油麴を用いて魚醤油を調製した。彼らはその性状をナンブラおよび魚露のそれと比較したところ、その製品の全窒素分、無塩可溶性固形分および遊離アミノ酸総量はナンブラや魚露よりも多く、さらに香りがより好ましかったと報告した。一般に、天然発酵させた魚醤油は、プロテアーゼや内臓消化酵素を利用した速醸魚醤油とは、苦味やうま味が異なると報告されている。^{12,13)}

富山湾で 10 月から 12 月にかけて定置網や敷網等で大量に漁獲されるマルソウダ¹⁴⁾は、現在、一部すり身として利用されているが、頭、骨、皮、内臓、表層肉^{*2}および晒し液^{*2}等の加工残滓は廃棄されている。また、マルソウダは、この魚自体も食用としての利用は少なく、漁獲物の大部分は養魚用飼料として利用されているのが現状である。^{*2}川崎ら^{*3,4}は、マルソウダ落し身をねり製品だけでなく、魚醤油原料に用いる新しい利用方法を考案した。また、得られる魚醤油は、大豆こいくち醤油よりも、遊離アミノ酸の種類と量が多く、濃厚で臭みのないカツオ風味をもつと報告した。

これまでに醤油麴を用いた魚醤油調製の研究例⁶⁻¹¹⁾はあるが、加工残滓からの魚醤油の調製やその呈味成分について検討した例はほとんどない。そこで、本研究ではマルソウダを用いた冷凍すり身に生じる加工残滓の有効利用を図る目的で、醤油麴を使用した魚醤油の製造を試み、その性状と呈味成分の特徴を、マルソウダ落し身から同様に醤油麴を用いて製造した魚醤油およびアジア産魚醤油と比較した。

実験方法

原料およびアジア産魚醤油 1996 年 8 月、富山湾で漁獲したマルソウダ *Auxis rochei* を魚醤油の原料とした。市販の「ナンブラ」（タイ産）、「ニョクマム」（ベトナム産）、「パティス」（フィリピン産）および「魚露」（中国産）も分析試料とした。

ナンブラはカタクチイワシ *Engraulis japonica*、パティスはマサバ *Scomber japonicus* が原料であるが、ニョ

クマムおよび魚露の原料は不明であった。ナンブラ、パティスおよびニョクマムは、塩と共に発酵させた製品で、魚露は、魚と塩の混合物に水を加えて発酵させた製品であった。

マルソウダすり身加工残滓の回収 漁獲後約 5 時間のマルソウダ約 7.5 kg をマルソウダすり身製造工程*にしたがって処理し、魚肉処理で排出する頭、骨、皮および内臓を残滓として集めた。フィレーから採取した落し身の一部はそのまま魚醤油の調製に供し、残りはいわゆる微粒化晒し¹⁵⁾に付し、遠心脱水した。この時の晒し廃液（上清）と遠心残滓の表層の脂質を多く含む肉細片も残滓として合した。これら残滓すべてを合一し、加工残滓として以下の魚醤油調製に供した。

魚醤油の調製 加工残滓（以下残滓と記す）に含まれる脂質は煮取法によって除去し、残りを室温まで放冷した。これに醤油麴 25% (w/w) を加えて混合し、この総量に終濃度 20% (w/w) の食塩を加えて混合した。この混合物を 1 年間常温で発酵させた。食塩は純度 95% のものを使用した（並塩、日本たばこ）。醤油麴には、*Aspergillus oryzae*（ビオック）を菌株として、蒸し脱脂大豆と炒ごう小麦の混合物（1:1）に添加して調製したものを用いた。発酵後のもろみを 10,000 × g で 30 分間遠心分離に付し、得られた上清を 90℃ で約 30 分間加熱して火入れして浮上した脂質とあくをクッキングシートで除去し、さらにろ紙（No. 5A, アドバンテック東洋）でろ過したろ液を最終製品の残滓魚醤油とした。一方、脂質を除去せず、上記の醤油麴と食塩を混合し、残滓魚醤油と同様な方法で落し身魚醤油を調製した。ただし、もろみの量が少なかったため、火入れの条件を 90℃、約 10 分間とした。^{*2}

色調と化学成分の検討 残滓および落し身魚醤油の色調は、色差計（島津分光色差計 CLR-7100F）を用い、透過法（液層：10 mm）により測定し、L*, a*, b* 値を求めた。比重は 20℃ で重量法で行った。pH は pH メータを用いて測定した。食塩分はフォルファルト法¹⁶⁾によって測定した。また、無塩可溶性固形分は、糖用屈折計により得られる糖度から食塩分を減じることにより求めた。¹⁷⁾ 全窒素分はケルダール法¹⁸⁾で測定した。ホルモール窒素、酸度 I、酸度 II はしょうゆ試験法¹⁷⁾によって、それぞれ測定した。脂質量は Folch 法¹⁹⁾により測定した。

*1 竹島文雄，鍋島裕佳子，松津保浩，川崎賢一：平成 9 年度水産加工新原料開発事業報告書，水産庁，東京，1998，pp. 61-69.

*2 松津保浩，鍋島裕佳子，加藤一郎，竹島文雄，川崎賢一：ソウダガツオを用いた新規食品素材の開発。「低・未利用水産物を用いた新規食品素材の開発」中間報告書，水産庁，東京，1999，pp. 58-73.

*3 川崎賢一，松津保浩，鍋島裕佳子，竹島文雄，加藤一郎，松永明信：ソウダガツオを用いた新規食品素材の開発 I. 落し身からの魚醤油の調製。水産物利用に関する共同研究，1999，pp. 16-20.

*4 川崎賢一，松津保浩，鍋島裕佳子，竹島文雄，加藤一郎，松永明信：平成 9 年度日本水産学会春季大会講演要旨集，p. 185.

遊離アミノ酸およびオリゴペプチドを含む結合型アミノ酸の定量 少量の魚醤油を正確に水で200または300倍に希釈し、セルロースアセテートフィルター(0.45 μm)でろ過し調製した。遊離アミノ酸はこのろ液をアミノ酸分析計(日立L8500A)で測定した。²⁰⁾オリゴペプチドを含む結合型アミノ酸(以下、オリゴペプチド態アミノ酸と略す)は、吉田らの方法²¹⁾に準じて定量した。すなわち、少量の魚醤油を限外ろ過膜(ミリポア Urtofree-mc 分画分子量5000)でろ過後、この0.5 mlに対して6N HClを6 mlを混合して110°Cで24時間加水分解した。加水分解液は0.02N HClで定容とした。この液を前記のセルロースアセテートフィルターでろ過し、このろ液をアミノ酸分析計に供し、得られたアミノ酸量から遊離アミノ酸量を差し引いてオリゴペプチド態アミノ酸量を算出した。なお、ペプチド中のCys, Met および Trp の分析は、Moore²²⁾ および Lui²³⁾の方法に従った。

有機酸の分析 各魚醤油を水で10倍に希釈し、上記のセルロースアセテートフィルターでろ過した試料液を高速液体クロマトグラフ HPLC に供した(島津 HPLC 有機酸分析システム)。分析に用いたカラムは Shim-pack SCR-102H (8 mm I.D. $\times$ 300 mm L.), 移動相は5 mM p-トルエンスルホン酸, 流量は0.8 ml/min, カラム温度は40°Cとした。

核酸関連物質の分析 各魚醤油5 mlを7.5%の過塩素酸で処理し、6N KOHで中和後、100 mlに定容し、核酸関連物質をHPLCで分析した。^{20,25)}ただし、IMP および GMP については移動相のみを、それぞれ200 mM リン酸緩衝液(pH 2.6):アセトニトリル:水(100:1:100)および200 mM リン酸緩衝液(pH 2.6):アセトニトリル:水(100:1:300)に変えて分析した。また、Urd, Ura および Xn については上記の条件で移動相のみを200 mM リン酸緩衝液(pH 3.0)に変えた。

無機質の分析 カルシウム, マグネシウム, 鉄の分析のための試料液は、灰化した試料を1% HCl 定容し、ナトリウム, カリウムのそれは灰化せずに1% HCl で定容して調製した。これらの試料を用いて原子吸光分析計(島津 AA-7500)で、各無機質を定量した。²⁶⁾また、リンはバナドモリブデン酸吸光度法²⁷⁾によって定量した。

遊離型糖および糖アルコールの分析 遊離型糖および糖アルコールの分析は安井ら^{28,29)}の方法に準じて行った。すなわち、試料2.5 mlを熱エタノール法²⁴⁾で抽出した試料を50 mlに定容した。そのうちの0.5 mlを約65°Cで減圧乾固した。デシケータ中で放冷後、この乾固物に内部標準物質である10% β -D-グルコシド溶液

10 μl と TMSI 試薬(TMSI-H タイプ)を1 ml加えて攪拌混合した。この混合物を常温で3時間攪拌して溶解させ、10,000 g $\times$ 10 min で遠心分離し、上清を分析用試料とした。この遊離型糖および糖アルコールをガスクロマトグラフ(hewlett packard 社製, G188A)を用いて定量した。ガスクロマトグラフの分析条件は下記のとおりである。カラム: HP-5 (hewlett packard 社製), 直径: 0.25 mm, 長さ: 30 m, カラム温度: 70–300°C, 昇温速度: 20°C/分。

官能評価 富山県食品研究所職員、富山県水産試験場職員および富山県の水産加工業者40名で構成されたパネルによって、残滓魚醤油、落し身魚醤油、ナンブラ、ニョクマム、パティスおよび魚露の色と味について官能評価を行った。パネルの男女別構成は、男が24人、女が16人で、年齢別構成は、20代が10人、30代が8人、40代が12人、50代が8人、60代が2人であった。評価方法はSD法³⁰⁾を用いた。すなわち、濃い色–薄い色、濃厚な味–淡泊な味、塩辛い味–塩辛くない味、苦い味–苦くない味、酸っぱい味–酸っぱくない味、バランスの良い味–いやな味のような色と味に関する反対語を両端に位置づけた6段階(–3, –2, –1, 0, 1, 2, 3)の評価尺度を並べて、試料に対する印象をそれぞれの尺度上に評定してもらった。採点基準の0はどちらとも言えないという評価で、これに等しければ0とし、上回ればプラス点で、下回ればマイナス点のように評定した。各パネルが記入したデータは、母平均値とその信頼区間で解析した。³⁴⁾

結果と考察

色および化学成分 色および化学成分の特徴をTable 1に示す。まず、色については明度(L*)と色度(a*, b*)より、残滓魚醤油は濃い灰色、落し身魚醤油は暗い黒、ナンブラはにぶい黄赤色、ニョクマムは灰色をおびた黄赤色、パティスと魚露は灰み山吹色と判断された。比重は落し身魚醤油、ナンブラおよびニョクマムが1.2を超えて比較的大きく、パティスや魚露は約1.16と比較的小さかった。pHは残滓魚醤油と落し身魚醤油で約4.9、ナンブラ、ニョクマムおよびパティスで約5.5、魚露で6.4だった。食塩分は残滓魚醤油と落し身魚醤油でそれぞれ23, 22%で、アジア産魚醤油のそれ(25–29%)より明らかに低かった。無塩可溶性固形分は残滓魚醤油、ナンブラおよびニョクマムで約18%、落し身魚醤油は23%、パティスと魚露は約8%であった。全窒素分は落し身魚醤油が最も大きく3.78%で、ナンブラとニョクマムは同じで2.08%、残滓魚醤油は1.77%、パティスは1.35%および魚露は1.25%であった。

Table 1. The color and chemical components of fish sauces

	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
L*	9.76	0.09	48.87	51.73	66.83	60.39
a*	31.58	0.01	23.95	22.00	9.61	13.42
b*	16.70	0.02	74.40	75.67	68.07	69.50
Specific gravity†	1.197	1.244	1.219	1.222	1.159	1.156
pH	4.9	5.0	5.5	5.5	5.4	6.4
Salt(%)	23.5	21.7	24.7	24.5	29.2	28.2
Soluble solids excluding salt(%)	18	23	19	19	7	8
Total-N(%)	1.77	3.78	2.08	2.09	1.35	1.25
Formol-N(%)	1.13	1.69	1.32	1.45	1.03	0.55
Lipid(%)	0.01	0.04	0.03	0.03	0.01	0.04
Acidity-I(ml)	12.0	31.4	4.70	4.90	4.38	0.86
Acidity-II(ml)	12.6	26.2	10.50	10.85	7.37	5.66

† measured at 20°C.

Soluble solids excluding salt: Brix¹⁷⁾-Salt.

Waste sauce: a fish sauce prepared from the waste of frigate mackerel surimi processing.

Minced meat sauce: a fish sauce from minced meat of frigate mackerel.

日本農林規格品質基準³²⁾によれば、大豆こいくち醤油の特級は、全窒素分が1.5%(w/w)以上と規定されている。落し身魚醤油では、この基準の2倍以上多く、残滓魚醤油、ナンブラおよびニョクマムの全窒素分はこの基準を大きく上回るが、パティスや魚露ではやや低かった。ホルモール窒素は、落し身魚醤油が非常に高く、パティスや魚露で低かった。いずれの魚醤油にも脂質はほとんど含まれておらず0.1%未満であった。醤油試験法¹⁷⁾によれば、酸度Iは口に含んだ際に先味として感じる酸味(押味)を表し、大豆こいくち醤油では8-13 mlが標準であるとされているが、落し身魚醤油で、酸度Iがかなり高く、ナンブラ、ニョクマムおよびパティスはやや低く、魚露はかなり低かった。また、酸度IIは、口に含んだ際に後味として感じる酸味(ゴク味)を表し、大豆こいくち醤油では8-15 mlが標準であるとされているが、落し身魚醤油はかなり大きかった。¹⁷⁾したがって、残滓魚醤油では酸度IおよびIIは、大豆こいくち醤油の特級の基準に近いことが分かった。

遊離アミノ酸とオリゴペプチド態アミノ酸 遊離アミノ酸組成の分析結果をTable 2に示す。いずれの魚醤油にも比較的多くのTauが含まれ、魚醤油の遊離アミノ酸組成の特徴であると思われる。遊離アミノ酸の総量では、落し身魚醤油が非常に多く、パティスや魚露で少なかった。遊離アミノ酸としては、魚露以外の魚醤油には、Gluが多い。魚露にはLeu, Ala, IleおよびValがGluより比較的多い。藤井ら³³⁾は、パティスには、Glu, Lys, Val, LeuおよびAspなどが多いことを報告している。Table 2にあげた結果もほぼ同様である。残滓魚醤油

では、Arg含量が低く、Orn (L-Ornithine) 含量が高いことが特徴であった。斉藤ら³⁴⁾は、大豆こいくち醤油では発酵中にArgが減少し、Ornが増加することを報告しており、魚醤油でも同様な現象が起こるとすれば、残滓魚醤油と落し身魚醤油のもらみとでは、ArgとOrnの間の変化に違いがあるのかもしれない。³⁷⁾

アミノ酸の味は濃度とpHによって変化することが知られているが、アミノ酸類の呈味への関与を検討するために、遊離アミノ酸をうま味系 (Glu+Asp)、苦味系 (Arg+Lys+His+Phe+Leu+Ile+Met+Val+Tyr) および甘味系 (Pro+Thr+Ala+Gly+Ser) に大別した。³⁶⁾ まず、遊離アミノ酸総量に対するうま味系遊離アミノ酸の割合は、残滓魚醤油、落し身魚醤油、ナンブラおよびニョクマムで約24-27% とほぼ同じであるが、パティスと魚露では約20% および約15% と低かった。また、遊離アミノ酸総量に対する苦味系遊離アミノ酸の割合は、残滓魚醤油、落し身魚醤油、ナンブラおよびパティスで約45-48% とほぼ同じであるが、ニョクマムでは約54% と高く、魚露では約61% とさらに高かった。さらに、遊離アミノ酸総量に対する甘味系遊離アミノ酸の割合は、残滓魚醤油、落し身魚醤油、ナンブラ、ニョクマムおよびパティスで約24-27% とほぼ同じであるが、魚露では約20% と低かった。したがって、魚露は、他の魚醤油よりも味のバランスへの遊離アミノ酸の関与が、その他の試料に比べて、かなり異なると考えられる。

次に、オリゴペプチド態アミノ酸組成の分析結果をTable 3に示す。いずれの魚醤油においても、ペプチド

Table 2. Free amino acids composition of fish sauces

(mg/100 ml)

	Taste	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
Tau	—	169.4	206.0	131.8	135.1	137.0	120.2
Asp	U	597.2	1174.8	906.4	903.2	337.7	215.8
Thr	S	309.8	563.2	525.8	562.8	310.8	70.4
Ser	S	319.0	547.4	254.4	224.1	138.8	26.5
Glu	U	855.0	1539.6	1321.2	1381.6	738.8	284.0
Gly	S	264.4	265.4	396.9	397.2	277.7	98.1
Ala	S	434.6	785.6	699.9	811.8	505.8	418.3
Val	B	396.8	685.2	627.4	666.4	419.3	351.6
Cys	—	ND	ND	28.5	32.9	9.6	ND
Met	B	118.8	134.0	235.4	249.0	184.5	98.8
Ile	B	341.6	358.8	387.4	408.3	326.7	331.8
Leu	B	542.6	416.8	479.5	501.7	491.9	555.9
Tyr	B	98.6	159.2	118.2	120.1	116.5	66.2
Phe	B	241.6	374.8	362.8	393.6	232.7	225.1
Trp	—	48.3	23.0	ND	77.1	35.2	13.4
Orn*	B	226.0	12.0	79.4	87.0	147.3	146.9
Lys	B	519.6	1068.6	1069.5	1168.5	735.5	239.3
His	B	326.2	727.4	376.3	390.4	316.8	9.1
Arg	B	50.4	663.6	8.4	25.7	31.8	3.0
Pro	S	321.1	624.4	132.2	55.2	24.5	33.9
Total		6181.0	10329.8	8141.4	8591.7	5518.9	3308.3

ND, not detected.

B, bitter; S, sweet; U, umami.

* L-Ornithine.

Amino acids were classified according to the proposal of Ninomiya *et al.*³⁶⁾ with slight modification.

は Glu, Asp, Gly などを含む。オリゴペプチド態アミノ酸の総量は落し身魚醤油が最も多いが、残滓魚醤油では、ニョクナム、ナンブラなどよりも少なく、パティスや魚露よりも多かった。残滓魚醤油は、落し身魚醤油よりも、Val, Ile, Leu および Phe が少なく、Tyr や Orn が多かった。ナンブラとニョクナムのオリゴペプチド態アミノ酸組成は、Phe, Ile および Cys が検出されないことを除いては、類似していた。藤巻³⁷⁾および岡井³⁸⁾は、ペプチドにはうま味、苦味、甘味の増強効果があり、それらは魚醤油の塩味の緩和にも作用していると推定している。したがって、落し身魚醤油は、その他の魚醤油に比べて、ペプチドの味への関与が大きいものと考えられる。さらに、藤巻³⁷⁾は、うま味を示すオリゴペプチドは Glu 残基を含むと報告している。残滓魚醤油、落し身魚醤油、ナンブラおよびニョクナム中のペプチドの構成アミノ酸に Glu が比較的多く、韓国産の蕃椒醬中のオリゴペプチドの構成アミノ酸組成として Glu が最も多いという報告³⁹⁾もあり、魚醤油には Glu 含有のペプチドが多いという傾向があるようで、今後の研

究で確認されるものと考えられる。

有機酸組成 有機酸組成の分析結果を Table 4 に示す。残滓魚醤油と落し身魚醤油の有機酸総量 (w/l) はほとんど等しく、その他の魚醤油よりも多かった。とくに、その 50% 以上が乳酸である。残滓魚醤油に乳酸が多い理由は、水晒し液中に多量に含まれる乳酸が加算されたためと考えられる。また、残滓魚醤油は、落し身魚醤油に比べて、クエン酸やピログルタミン酸が少なく、リンゴ酸が多かった。ナンブラとニョクナムの有機酸の総量および組成は類似していた。ニョクナムには、少量のビルビン酸が検出されたが、他では検出されなかった。パティスは、有機酸総量が最も少ないが、とくに、クエン酸やピログルタミン酸が他に比べて際だって少なかった。魚露は、クエン酸が検出されず、また、他の魚醤油に比べて乳酸が少なかったが、コハク酸が比較的多く、酢酸がかなり多かった。いずれの魚醤油も乳酸が多いが、魚露では酢酸が多かった。このことは、魚露の発酵は他の魚醤油のそれとは異なる可能性が考えられる。いずれの魚醤油にもフマル酸やレブリン酸は検出されな

Table 3. Amino acid composition of peptides including oligopeptides in fish sauces (mg/100 ml)

	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
Asp	195.6	617.2	312.0	267.8	167.8	65.4
Thr	16.9	214.6	77.0	68.2	44.8	33.0
Ser	50.7	247.6	58.1	76.1	43.6	21.1
Glu	458.5	1465.6	467.8	550.2	371.2	162.2
Gly	231.1	493.3	254.4	474.4	298.7	107.1
Ala	22.1	182.6	46.7	24.2	26.7	63.7
Val	0.0	100.6	49.2	51.6	11.7	59.7
Cys	3.7	28.5	11.1	0.0	4.3	0.0
Met	16.9	39.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Ile	0.0	71.5	14.2	0.0	0.0	25.4
Leu	0.0	80.5	23.3	10.3	0.0	44.1
Tyr	99.6	60.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Phe	0.0	53.2	22.5	0.0	0.0	30.6
Trp	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Orn*	36.3	23.9	192.2	116.2	40.1	40.1
Lys	58.4	360.4	125.0	72.3	18.0	42.9
His	50.1	270.3	82.2	63.4	39.9	5.2
Arg	32.9	122.1	30.0	25.1	12.3	19.6
Pro	113.2	156.1	130.0	119.3	110.9	65.6
Total	1386.0	4587.9	1895.7	1919.1	1190.0	785.7

* L-Ornithine.

かった。とくにレブリン酸が検出されていないことから、本研究で用いたアジア産魚醤油にはアミノ酸液は添加されていないものと思われる。⁴⁰⁾ 大豆醤油では、醤油の製造中や貯蔵中に、Glu がうま味を示さないピログルタミン酸に変化することが知られている。⁴¹⁾ 残滓魚醤油、落し身魚醤油および比較のための試料のいずれもピログルタミン酸が検出されるのは、発酵中に Glu の一部がピログルタミン酸に変化した可能性が考えられる。

核酸関連物質 核酸関連物質の分析結果を Table 5 に示す。ATP, ADP, AMP, IMP, GMP および HxR はいずれの魚醤油にも検出されなかった。Hx が魚醤油に共通して検出され、その量はナンブラの 27.1 mg/100 ml から魚露の 2.9 mg/100 ml の範囲であった。Ura がナンブラ、ニョクマムおよび魚露で 1–8 mg/100 ml 程度認められたが、パティスでは検出されなかった。Xn も魚露以外の全てに 5–10 mg/100 ml 程度認められた。Urd は残滓魚醤油で検出されず、その他の魚醤油では 1–3 mg/100 ml の範囲であった。残滓魚醤油、落し身魚醤油およびアジア産魚醤油では、うま味に關与する核酸関連物質はほとんどないと考えられる。

無機質 無機質の分析結果を Table 6 に示す。ナトリウムは、いずれの魚醤油も 11–15 g/100 ml で、食塩相当量で 28–38 g/100 ml の範囲であった。食塩濃度は、

Table 4. Organic acids composition in fish sauces (mg/100 ml)

	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
Citric acid	17.3	308.9	118.2	97.1	2.3	ND
Pyruvic acid	ND	ND	ND	2.4	ND	ND
Malic acid	21.9	ND	2.6	22.8	ND	21.2
Succinic acid	39.4	45.5	51.9	61.4	91.2	115.1
Lactic acid	1691.9	1255.7	460.9	305.3	423.6	60.0
Formic acid	26.0	34.2	23.6	18.4	24.4	19.6
Fumalic acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetic acid	70.1	80.5	109.0	154.2	103.6	747.2
Levulic acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyroglutamic acid	129.1	259.5	149.6	207.8	34.0	90.8
Total	1995.7	1984.3	915.8	869.4	679.1	1053.9

ND, not detected.

Table 5. Purine bases, nucleosides and nucleotides in fish sauces (mg/100 ml)

	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
ATP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ADP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AMP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IMP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
GMP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HxR	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hx	9.9	16.2	27.1	19.7	12.7	2.9
Ura	4.5	7.6	1.2	1.2	ND	0.7
Xn	4.5	9.6	3.8	4.9	8.3	ND
Urd	ND	1.6	2.5	2.8	1.2	3.1

ND, not detected.

ATP, ADP, AMP, IMP, GMP, HxR, Hx, Ura, Xn and Urd: See abbreviation list.

Table 6. Minerals in fish sauces (mg/100 ml)

	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
Na	12000	11000	13000	13000	15000	15000
K	470	900	390	530	250	200
Ca	45	26	35	55	48	59
Mg	72	160	270	280	240	200
P	164	270	17	18	16	10
Fe	0.5	1.0	1.2	0.4	0.5	0.3

残滓魚醤油および落し身魚醤油が最も薄く、パティスおよび魚露が最も濃く、ナンブラが中間であった。カリウムは、落し身で最も多く、パティスや魚露で少なかった。カルシウムはいずれの試料でも 26–59 mg/100 ml の範囲であった。マグネシウムは残滓魚醤油が少なく、アジア産魚醤油で比較的多い傾向が見られた。リンは、残滓魚醤油および落し身魚醤油で、アジア産魚醤油よりも著しく多かった。

残滓魚醤油や落し身魚醤油でリンの量が多い理由は次のように考えられる。醤油麹には、フィチン酸を含む脱脂大豆と小麦が使用されており、このフィチン酸が発酵中にリン酸に分解され、結果として、残滓魚醤油と落し身魚醤油にリンが多く検出されたと考えられる。古田ら⁴²⁾は、 $MgCl_2$ 濃度が 0.05% 以上の溶液は苦味を感じさせるが、 $MgCl_2$ が食塩、グルタミン酸ソーダ、乳酸等の混合系になると、 $MgCl_2$ が 0.5% でも、苦味を感じさせないと報告している。

いずれの試料も鉄は、0.3–1.2 mg/100 ml の範囲にあった。上野ら⁴³⁾は、醤油中の鉄が 60–70 $\mu g/ml$ 以上では、風味、色調に悪影響が出るが、30 $\mu g/ml$ 前後では問題にならないと報告している。したがって、いずれの魚醤油でもマグネシウムと鉄はそれぞれ 0.5% 未満と 30 $\mu g/ml$ 未満であるため、これらの風味や色調への悪影響も顕在化しないと考えられる。

遊離型糖および糖アルコール 遊離型糖および糖アルコールの分析結果を Table 7 に示す。いずれの魚醤油にも、大豆こいくち醤油に含まれているアラビノース、キシロース、マンノースおよびガラクトースは検出されなかった。³⁷⁾ グリセロールとイノシトールが共通して検出される理由には、発酵の進行とともにグルコースがグリセロールに変わること、および数種の魚種の筋肉中にはイノシトールが 2–9 mg/100 g 程度含まれていることなどが考えられる。^{35,44,45)} また、グリセロールは、原料や醤油麹中の脂質からも由来する可能性が考えられる。残滓魚醤油と落し身魚醤油は、グルコース含量が極めて高く、かなり多量のエリスリトール、アラビトールおよびマンニトールを含むことが、他の魚醤油と著しく異なると思われる。これらの遊離型糖アルコールは、醤油麹に由来するものと考えられる。

ナンブラやニョクマムは特徴的に多量のスクロースを含む。このスクロースの大部分は、発酵中に生成したものではなく、添加されたものと考えられる。パティスや魚露では、グリセロールとイノシトールしか検出されないことから、他の製品に比べて甘味は弱いと考えられる。また、遊離型糖および糖アルコールの総量から見て、ニョクマムはナンブラよりも、また落し身魚醤油は残滓魚醤油よりも甘味は強いと考えられる。

Table 7. Free sugars and free sugar alcohols in fish sauces (mg/100 ml)

	Waste sauce	Minced meat sauce	Nampla	Nuoc mam	Patis	Yuiru
Glucose	560	1200	32	26	ND	ND
Arabinose	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Xylose	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mannose	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Galactose	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sucrose	ND	ND	5900	7300	ND	ND
Glycerol	340	960	130	170	160	18
Erythritol	220	360	ND	ND	ND	ND
Arabitol	110	250	ND	ND	ND	ND
Mannitol	180	500	ND	ND	ND	ND
Inositol	38	53	8	11	8	20
Total	1558	3323	6070	7507	168	38

ND, not detected.

官能評価 SD 法を用いて色および味について官能評価を行った。結果を Fig. 1 に示す。色は落し身魚醤油ではがかなり濃く、残滓魚醤油では中程度、ニョクマムではやや薄く、ナンブラ、パティスおよび魚露ではかなり薄いと評価された。

味は、落し身魚醤油がその他の魚醤油よりもやや味の全体像が濃厚と評価された。また、魚露はかなり塩辛く、パティスも塩辛いと評価された。これは、魚露とパティスの食塩分が 28–29% と非常に高いためであると考えられる。また、スクロース量の多いニョクマムやオリゴペプチドの多い落し身魚醤油では、塩辛い味がやや抑制されているような評価が得られた。いずれの試料も、苦味、酸味は感じられ、魚露はいやな味（塩味のみが強く感じられ、不快な味）として感じられるが、残滓魚醤油、落し身魚醤油およびニョクマムは他の魚醤油よりも全体的な味のバランスがとれていると評価され、調味料としての利用も充分に可能と思われた。

呈味成分の分析値と官能評価との関係 魚醤油の各成分を塩味、酸味、甘味、苦味、うま味に分類して、各分析値をレーダーチャートとしてプロットした (Fig. 2)。とくに、遊離アミノ酸は二宮ら³⁷⁾の分類に準じた。チャートの形状は、ナンブラ (C) とニョクマム (D)、パティス (E) と魚露 (F) はそれぞれ酷似しているが、残滓魚醤油のそれ (A)、落し身魚醤油のそれ (B) はそれぞれ異なり、さらにナンブラ (C)、ニョクマム (D) およびパティス (E)、魚露 (F) と異なる。しかし、残滓魚醤油 (A) と落し身魚醤油 (B) では、残滓魚醤油 (A) で遊離型糖および糖アルコール量が落し身魚醤油 (B) のそれよりかなり多いという点以外は、むしろ成分的には類似していると言える。残滓魚醤油

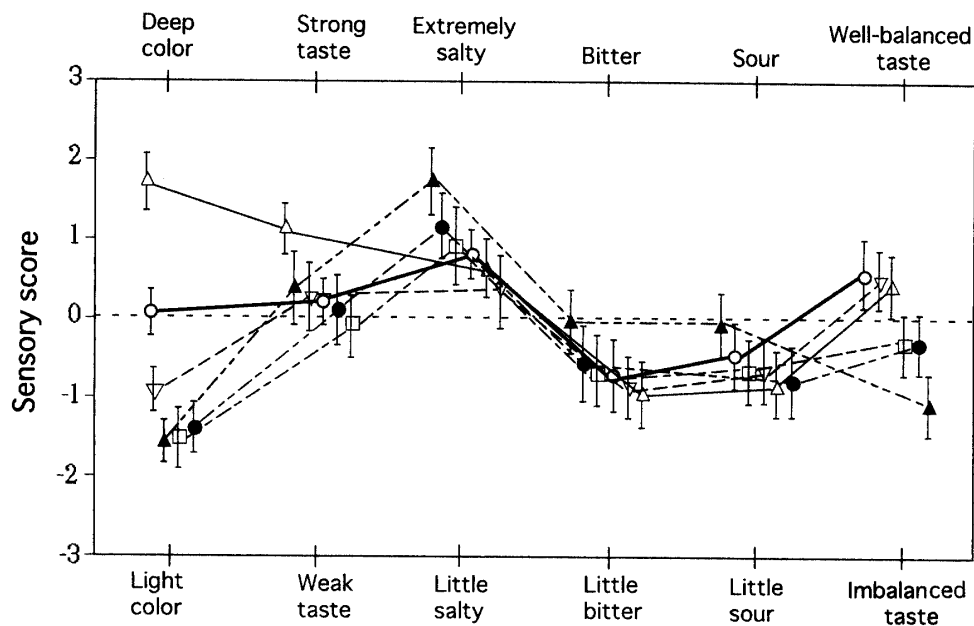


Fig. 1. The results of sensory evaluation of the properties of fish sauces.

—○—, Waste sauce; —△—, Minced meat sauce; —□—, Nampla; —▽—, Nuoc mam; —●—, Patis; —▲—, Yuiru

The data were analyzed for $\text{mean} \pm (V/n)^{0.5} \times t(\alpha, n-1)$; V, variance; n, number of panelists ($n=40$); α : significance level ($\alpha=0.05$)³¹⁾.

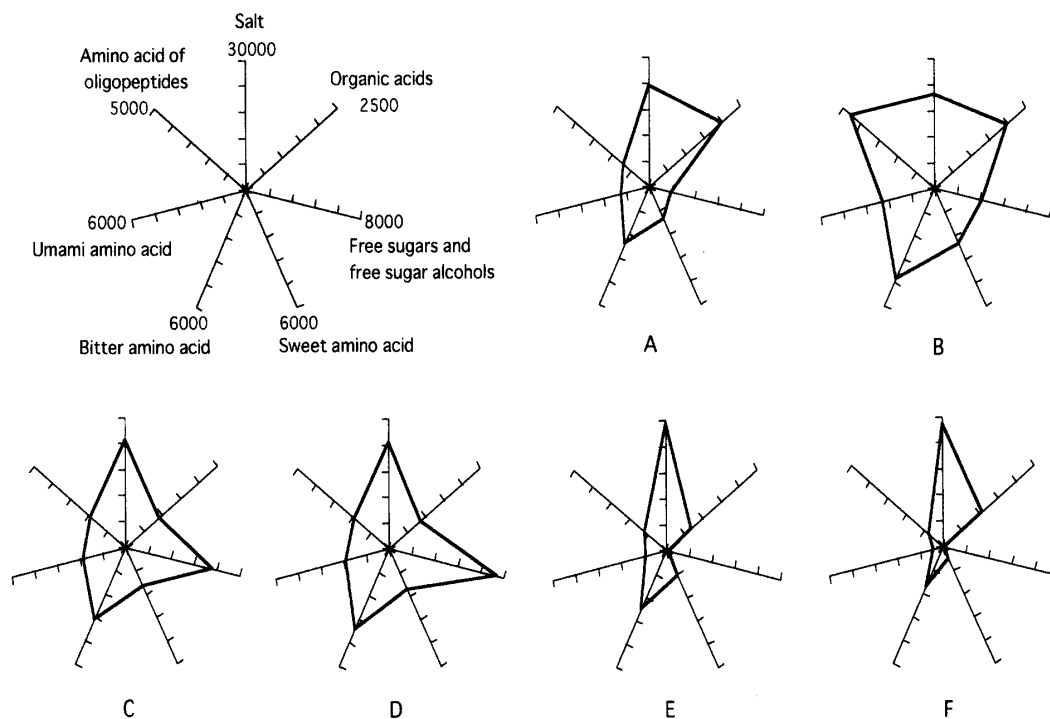


Fig. 2. The proportion of extractive components in fish sauces.

A, Waste sauce; B, Minced meat sauce; C, Nampla; D, Nuoc mam; E, Patis; F, Yuiru.

Unit, mg/100 ml.

As to the classification of free amino acids into bitter, sweet, and umami amino acids, see Table 2.

(A) は他の魚醤油に比べて有機酸量が多いが、醤油麹から由来する成分が含まれるために塩味はやや感じるものの、うま味、酸味、甘味および苦味などの味のバランスはやや良いものと思われる。落し身魚醤油 (B) は、その他よりも、うま味系、苦味系、甘味系の遊離アミノ酸やオリゴペプチド態アミノ酸がかなり多く、味全体が濃厚として感じられる。ナンブラ (C) とニョクマム (D) は、オリゴペプチド態アミノ酸が比較的多く、スクロース量が多いことが特徴であるが、官能的にニョクマムの方がナンブラに比べて塩味がやや弱く、全体的な味のバランスがやや良いと感じられた。これは、ニョクマムの方がナンブラよりもスクロース量とオリゴペプチド態アミノ酸量が多いためと考えられる。パティス (E) と魚露 (F) は、他の製品に比べてアミノ酸の量が少なく、塩味が強い点でよく似ている。しかし、魚露の方がパティスに比べ、有機酸量はやや多いものの、うま味系、苦味系および甘味系の遊離アミノ酸量やオリゴペプチド態アミノ酸量が少ないために塩味が強く感じられたと考えられる。

このように醤油麹を添加して調製した残滓魚醤油や落し身魚醤油は、呈味成分組成が主としてオリゴペプチド態アミノ酸や有機酸が多い点でアジア産魚醤油と異なるが、ナンブラ、パティスおよび魚露より官能的に全体的な味のバランスが好ましいと評価された。また、図示しないが、同じパネルにより、残滓魚醤油、落し身魚醤油およびナンブラを用いて順位法⁴⁶⁾による嗜好試験を試したところ、色、味、香りともに好ましさは、残滓、落し身、ナンブラの順となり、残滓魚醤油および落し身魚醤油はナンブラよりも日本人好みの製品であると思われる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たりマルソウダに関する情報を提供していただいた氷見漁協の小境氏に厚く感謝する。本研究は水産庁特定研究開発促進事業（低・未利用水産物を用いた新規食品素材の開発）の一環として行われたものである。

文 献

- 1) 三宅義章：魚類加工残滓の酵素処理による可溶化（加工残滓からの調味料の製造 第一報）。日食工誌, **29**, 117-122 (1982)。
- 2) 任 恵峰, 劉 徳広, 王 亜軍, 遠藤英明, 渡辺悦生, 林 哲仁：水産加工廃棄物を原料とした熱水抽出エキス調製の試み。日水誌, **63**, 985-991 (1997)。
- 3) 酒井 昇：鮭、鱒の加工残滓を原料とした調味料の製造方法並びに製品の特性。Tohoku Bio Industry Networks, **10**, 763-771 (1993)。
- 4) 藤原耕三：有名店のめん類のだしの組成について。調理科学, **1**, 131-135 (1968)。
- 5) 太田静行：魚醤油。New Food Industry, **31**, 36-48 (1989)。
- 6) 阿部憲治, 鈴木建治, 橋本周久：南極オキアミ魚醤油の試作。日水誌, **45**, 1013-1017 (1979)。
- 7) 中村秀之, 毛利義治, 村岡一郎, 伊東 克：オキアミ醸造食品に関する研究—I。凍結粉碎オキアミによる醤油の製造。日水誌, **45**, 1389-1393 (1979)。
- 8) 大石一男, 鈴木敏博 (敏), 鈴木敏博 (博), 土肥慎吾, 元杉正字：鰹頭部の有効利用 (第4報) —液体調味料化—。静岡工試報告, **26**, 115-120 (1982)。
- 9) S. K. Chae, H. Itoh, and S. Nikkuni: Effects of soy sauce and commercial proteolytic enzyme on the acceleration of fish sauce production. Korean J. Food Sci. Tech., **21**, 639-648 (1989)。
- 10) S. K. Chae, H. Itoh, and S. Nikkuni: The color measurement and sensory evaluation for the accelerated fish sauce productions. Korean J. Food Sci. Tech., **21**, 649-654 (1989)。
- 11) 浅野元一：秋田県特産食品の研究 V。しょっつるの加温醸造およびしょっつる中のペプチド。秋田大学教育学部研究紀要 (自然科学), **23**, 103-120 (1973)。
- 12) 吉中禮二, 佐藤 守, 土谷 望, 池田静徳：内臓酵素を利用したマイワシ魚醤油の試作。日水誌, **49**, 463-469 (1983)。
- 13) 藤井建夫：塩辛・くさや・かつお節, 第1版, 恒星社厚生閣, 東京, 1992, pp. 53-70。
- 14) 北陸農政局富山統計事務局：魚種別月別漁獲量, 富山県漁業の動き, なかたに印刷, 富山, 1998, pp. 50-51。
- 15) 岡田 稔：かまぼこの科学, 第1版, 成山堂書店, 東京, 1999, pp. 135-136。
- 16) 高坂和尚：ハム・ベーコンの品質, 「実際食肉加工シリーズ」(高坂和尚編), 地球社, 東京, 1972, pp. 175-178。
- 17) 広瀬義成：しょうゆ分析法, 「しょうゆ試験法」(しょうゆ試験法編集委員会編), 勸日本醤油研究所, 東京, 1985, pp. 1-22。
- 18) 安井 健：タンパク質, 「食品分析法」(日本食品工業学会食品分析法編集委員会編), 光琳, 東京, 1982, pp. 111-113。
- 19) J. Folch, M. Lee, and G. H. Sloane-Staley: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J. Biol. Chem., **226**, 497-509 (1957)。
- 20) 川崎賢一, 船津保浩, 伊藤裕佳子, 本江 薫, 鍋島弘明：スケトウダラ調味乾製品の呈味成分含量に及ぼす調味液中のソルビトールとスクロースの影響。日食工誌, **44**, 192-198 (1997)。
- 21) 吉田美佳, 畑江敬子, 吉松藤子：鰹節の水だしに関する研究。低温エイジングの効果について。家政誌, **35**, 529-537 (1984)。
- 22) S. Moore: On the determination of cysteine as cysteic acid. J. Biol. Chem., **238**, 235-237 (1963)。
- 23) T. Y. Lui and S. Moore: "Chemistry and biology of peptides", ed. J. Meinhofer, Ann Arber Science, Ann Arber, 1972, p. 629。
- 24) 田島 真：遊離アミノ酸, 「食品分析法」(日本食品工業学会食品分析法編集委員会編), 光琳, 東京, 1982, p. 494。
- 25) M. Matsumoto and H. Yamanaka: Post-mortem biochemical changes in the muscle of kuruma prawn during storage and evaluation of the freshness. Nippon Suisan Gakkaishi., **56**, 1145-1149 (1990)。
- 26) 安井明美, 堤 忠一：金属元素, 「食品分析法」(日本食品工業学会食品分析法編集委員会編), 光琳, 東京, 1982, pp. 257-287。
- 27) 堤 忠一：リン, 「食品分析法」(日本食品工業学会食品分析法編集委員会編), 光琳, 東京, 1982, pp. 359-363。
- 28) 安井 健, 竹中麗子, 長谷 幸：食品中の糖類のガスクロマトグラフィーによる定量 (第一報) 単糖類, 二糖類の

- トリメチルシリル誘導体による糖類の分離. 食総研報, **34**, 105-109 (1979).
- 29) 安井 健, 新国郁美, 長谷 幸: 食品中の糖類のガスクロマトグラフィーによる定量(第二報)ジャム, ようかん, チューイングガム, ビスケット, クラッカー, りんご清澄果汁中の糖類の定量. 食総研報, **34**, 110-115 (1979).
- 30) 野中敏雄, 山口静子: SD 法, 「調理科学実験ハンドブック」(福場博保, 宮川金二郎編), 建帛社, 東京, 1986, pp. 387-393.
- 31) JIS Z 9051 信頼区間の推定 (1963).
- 32) 農林水産省食品流通局品質課: 日本農林規格品質表示基準食品編, 第2版, 中央法規出版, 1987, 東京, pp. 1951-2092.
- 33) 藤井建夫, S. B. Basuki, 戸沢晴巳: フィリピン産魚醤油の化学組成および微生物相. 日水誌, **46**, 1235-1240 (1980).
- 34) 斉藤善太郎, 君塚明光: 醤油成分に関する最近の進歩. 醸協誌, **23**, 316-319 (1964).
- 35) 太田静行: 魚醤油の知識, 第1版, 幸書房, 東京, 1996, pp. 68-90.
- 36) 二宮祐三: アミノ酸の味. 「美味しさと味の科学」(小俣靖編), 丸井工文社, 東京, 1986, pp. 178-184.
- 37) 藤巻正生: 食品のうま味. 醸協誌, **75**, 873-877 (1980).
- 38) 岡井秀雄: 新しい呈味性ペプチドに向けて. 塩味, うま味, 甘味, 苦味ペプチドの構造と呈味性の解明. 食品と開発, **23**, 28-33 (1988).
- 39) 辻 匡子, 金子憲太郎, 金 天浩, 乙黒親男, 金田尚志: 蕃椒醬の有機酸, 遊離糖, 遊離アミノ酸, オリゴペプチド. 日食工誌, **41**, 568-573 (1994).
- 40) 進士栄一郎: フィリピンの醤油について. 醬研, **7**, 27-29 (1981).
- 41) 藤原耕三: しょうゆ, 「新調理科学講座6」(下田吉人ほか編), 朝倉書店, 東京, 1972, pp. 78-90.
- 42) 古田忠夫, 大原一義: 醤油醸造中に就ける Mg の消長と其の苦味に就いて. 調味科学, **9**, 1-5 (1955).
- 43) 上野喬宏, 倉持 平: 醤油中の鉄に就て. 調理科学, **21**, 8-17 (1958).
- 44) 鴻巣章二: 無窒素成分, 「水産食品学」(須山三千三編), 恒星社恒星閣, 東京, 1987, pp. 59-60.
- 45) 山中英明: 糖と有機酸, 「魚介類のエキス成分」(坂口守彦編), 恒星社厚生閣, 東京, 1988, pp. 44-55.
- 46) 野中敏雄, 山口静子: 順位法, 「調理科学実験ハンドブック」(福場博保, 宮川金二郎編), 建帛社, 東京, 1986, pp. 376-381.