

## 資 料

# アナゴ残渣および脱脂粉乳を利用した調味料の試作

土佐 典照\*

## 1. 目 的

総務省の家計支出統計によると、家庭における醤油や味噌などの伝統的発酵調味料の支出金額は漸減傾向にある。これは食生活の多様化などの影響によるものと考えられ、県内の味噌、醤油業界においては、和食以外の料理にも適応する新たな調味料の開発が望まれている。このような状況の中、近年エスニックブームの影響によりラーメンやうどんなどの隠し味として魚醤油の需用が増加し、新たな資源を利用した研究開発も数多く行われている<sup>1)~4)</sup>。本県でも、未利用魚であるキュウリエソを用いた魚醤油や味噌<sup>5),6)</sup>の製造が検討されてきた。一方、国内の酪農業界においても新たな調味料を求める動きがあり、牛乳の消費促進施策に伴って脱脂粉乳を利用した味噌の開発<sup>7)</sup>が試みられ、本県では脱脂粉乳や粉チーズを用いた醤油様調味料の開発<sup>8)</sup>が行われた経緯がある。

さて本県西部の浜田港は、アナゴ類の水揚げ量が全国のトップクラスの順位にあり、近隣にはアナゴ加工業が集積している。アナゴ加工場からは、加工残渣のアナゴ頭部が大量に廃棄物として排出され、有効利用が要望されている。そこで廃棄物の有効利用の観点からこのアナゴ残渣、豆腐工場から出るオカラ、さらに、安価なタンパク原料である脱脂粉乳を原料として麴を作った。そして、この麴を用いた発酵調味料と、前述した廃棄物を原料に醤油麴を添加した2種類の調味料を試作したので、その結果について報告する。

## 2. 方 法

### 2.1 原料

アナゴ頭部は浜田市内の水産加工業者から入手し、ミートチョッパーで碎いて試験に供した。この頭部は、蒲焼き加工時に発生したもので、直ちに凍結したもの(以下、生アナゴと記す)と過熱蒸気処理後に凍結したもの(以下、過熱蒸気処理アナゴと記す)の2種類である。おからと醤油麴はそれぞれ浜田市内の豆腐工場と醤油工場から、また割碎焙煎麦は益田市内の醤油工場、そして脱脂粉乳は市販製品(雪印乳業製)を用いた。

### 2.2 製麴

各原料を混合して、以下のA-1～A-4の4試験区の麴を製造した。なお、それぞれの原料の水分値を基に、製麴開始時の水分濃度が42%となるように調整した。A-1はコントロールである。

A-1, 割碎焙煎麦+おから

A-2, 脱脂粉乳+割碎焙煎麦+おから

A-3, 生アナゴ+割碎焙煎麦+おから

A-4, 過熱蒸気処理アナゴ+割碎焙煎麦+おから

種麴は、ビオック社製の「醤油用良い種麴」を用い、原料重量の0.05%添加した。種付けした原料は、2枚重ねのガーゼに包んで密閉容器に入れ、インキュベータで30℃、72時間製麴した。

### 2.3 調味料の製造

2.2で製造した4種類の麴を使用し、調味料を試作した。それぞれ水分濃度42%、食塩濃度17%になるように水、食塩を配合した<sup>8)</sup>。そして各試験区に、耐塩性酵母(*Zygosaccharomyces rouxii*)を添加し、総重量1500gの仕込みを行った。こうして仕込んだ後は、暗室で室温下、時々攪拌しながら6月間(4月～9月)静置発酵させた。その後ガーゼでろ過して、4種類の調味料を製造した。

同様に2.1の醤油麴を用いた調味料の製造を行った。仕込みの総重量を1800gに設定し、以下に示すB-1～B-9の9試験区の仕込みを行った。なおカッコ内は、その重量比を示している。B-1はコントロールである。

B-1, 醤油麴 = (10)

B-2, 脱脂粉乳+醤油麴 = (1:9)

B-3, 脱脂粉乳+醤油麴 = (3:7)

B-4, 脱脂粉乳+醤油麴 = (5:5)

B-5, 生アナゴ = (10)

B-6, 生アナゴ+醤油麴 = (9:1)

B-7, 生アナゴ+醤油麴 = (5:5)

B-8, 過熱蒸気処理アナゴ+醤油麴 = (9:1)

B-9, 過熱蒸気処理アナゴ+醤油麴 = (5:5)

醤油麴を用いていないB-5は、一般的な魚醤油の製造工程を参考<sup>9)</sup>に食塩をアナゴ重量に対して35%混入して製造した。B-5を除く試験区は全て食塩濃度が16%になるよう水分を調整した。そしてA-1～A-4と同様の環境条件で製造した。

\*研究開発グループ

## 2.4 分析

原料と麴の一般成分および中性プロテアーゼ活性は「しょうゆ試験法」<sup>10)</sup>により分析した。試作した調味料の遊離アミノ酸はアミノ酸分析システム(島津製作所製：LC-10AT, カラム：Shim-Pack Amino-Na)で、有機酸は有機酸分析システム(島津製作所製：LC-10AD, カラム：Shim-Pack SCR-102H)でそれぞれ分析した。色調は、L\*, a\*, b\*を分光色差計(日本電色工業製：NF333)で測定した。

## 3. 結果

### 3.1 各種原料で製造した麴を用いた調味料

脱脂粉乳もしくは粉末チーズを穀類粉末に混合した製麴方法による調味料製造の特許<sup>8)</sup>を、当センターの技術指導により県内企業が取得している。その調味料は、洋風料理に合う新規な風味でアミノ酸バランスが優れカルシウム量が多いという特徴を有している。製麴の培地として、脱脂粉乳や粉末チーズを白糖、水と混合し、蒸煮して製造されているが、この方法は培地が団子状になり、種付けされた麴菌の生育が悪くなるという短所がある。そこで白糖の代わりに割砕焙煎麦とおからを用い、培地に空隙をすることで麴菌の生育阻害の防止および製麴作業の平易化を試みた。表1に麴製造に用いた各原料の一般成分値、表2に製造し

た各麴の原料配合割合と一般成分値ならびに中性プロテアーゼ活性を示した。製麴開始時(以下、盛込時と記す)約42%であった水分は、製麴終了時(以下、出麴時と記す)にA-1, A-3, A-4で30%前後となり、脱脂粉乳を添加したA-2は35%となった。A-2は、外観の観察で麴菌の生育が悪いと判断され、中性プロテアーゼ活性も他の試験区と比較して著しく低い値となった。一般的に醤油麴の盛込時の水分は40~50%、出麴時の水分は25~35%である。ここでは、盛込時の水分を約42%に調整したが、A-2は脱脂粉乳の影響で製麴用培地の混合物が粘調性のあるベトベトした状態であった。通常、麴菌の繁殖には、培地を手で攪拌すると手に培地が付着しにくい状態が好ましいとされている。従ってA-2の状況から、脱脂粉乳は製麴用原料には適さないものと思われる。

アナゴを使用したA-3, A-4は、生あるいは過熱蒸気処理にかかわらず中性プロテアーゼ活性がコントロールであるA-1と同等値であり、また製麴作業も手に付着しにくい状態であった。よってアナゴに関しては、42%程度の水分であれば製麴を行うのに支障がないと考えられた。

次にA-1~A-4の各種麴を用いて調味料を製造し、それぞれの調味料をa-1, a-2, a-3, a-4とし、その成分値を表3に示した。全ての調味料の食塩濃度が21%程度と高くなった原因は、2Lの広口瓶に仕込み、蓋はせずアルミホイルを被せた状態で室温下6ヶ月間静置したので、もろみから水分が蒸発したためと考えられた。食塩以外の成分は、a-1のコントロールが文献の白醤油<sup>9)</sup>と同程度の値であった。一方、a-2の脱脂粉乳を使用したものは、全窒素、アミノ酸が特許<sup>8)</sup>に示されている値とほぼ同じとなった。またアナゴを用いたa-3, a-4の調味料は、市販「しょつつる」<sup>9)</sup>と比較して、全窒素が若干低かったが、グルタミン酸などのアミノ酸はほぼ同じで、有機酸はピログルタミン酸が約1.5倍と全体的に高い値を示した。ピログルタミン酸は、グルタミン酸およびグルタミンから非酵素的に生成されるグルタミン酸と異なり全く呈味性が無い有機酸である。もろみ

表1 製麴原料の一般成分

		(g/100g)				
		脱脂粉乳	おから	割砕小麦	アナゴ(頭部)	
					生	過熱
水分	4.3	77.5	10.7	74.6	71.6	
タンパク質	36.3	5.5	8.0	15.3	17.1	
脂質	0.6	3.0	1.9	7.8	8.4	
炭水化物	51.5	13.5	77.4	0.0	0.0	
灰分	7.3	0.9	2.0	2.3	2.9	

表2 製麴配合割合と成分値

試験区	A-1		A-2		A-3		A-4	
配合率(%)	おから	50	おから	30	おから	25	おから	25
	割砕小麦	50	割砕小麦	52	割砕小麦	25	割砕小麦	25
			脱脂粉乳	18	生アナゴ	50	過熱アナゴ	50
成分(g/100g)								
水分(盛込時)	42.8		42.5		44.3		42.6	
水分(出麴時)	31.0		35.3		30.7		29.6	
タンパク質	10.0		17.4		13.0		12.3	
脂質	2.5		0.8		2.8		2.3	
炭水化物	56.4		42.5		50.9		53.6	
灰分	1.9		4.0		2.6		2.2	
中性プロテアーゼ(units/g-麴)	180		84		174		155	

表3 各種原料を用いた麴で製造した調味料の成分

	a-1	a-2	a-3	a-4
pH	4.7	5.7	4.7	4.9
食塩(g/100ml)	21.2	21.4	21.8	20.9
全窒素(g/100ml)	0.49	0.92	0.55	0.60
アミノ酸(mg/100ml)				
タウリン	-	-	3	3
アスパラギン酸	255	529	342	356
スレオニン	106	203	130	142
セリン	157	279	193	207
グルタミン酸	547	982	709	775
プロリン	142	305	165	176
グリシン	146	176	151	205
アラニン	212	287	240	275
システイン	-	-	-	-
バリン	153	297	191	201
メチオニン	27	85	40	44
イソロイシン	105	201	127	134
ロイシン	191	432	250	258
チロシン	57	34	66	46
フェニルアラニン	74	141	93	97
GABA	79	15	72	74
ヒスチジン	44	96	53	65
リジン	106	263	137	149
アルギニン	10	16	7	10
有機酸(mg/100ml)				
ピログルタミン酸	117	902	109	113
乳酸	78	204	57	57
酢酸	936	532	895	910
リンゴ酸	602	289	318	308
クエン酸	203	461	309	292
コハク酸	179	186	191	183

a-1:コントロール, a-2:粉乳麴の調味料 a-3:生アナゴ麴の調味料, a-4:過熱蒸気処理アナゴ麴の調味料

後期の温度上昇や、必要以上の長期熟成が原因でグルタミン酸のピロ化が進む傾向にあるが<sup>11)</sup>、本試験ではもろみの発酵が夏期に行われ、空調の無い暗室において比較的高温条件で熟成させたことからピロ化が進んだものと思われた。

### 3.2 醤油麴を用いた調味料

調味料は、2Lの広口瓶に仕込み、蒸発が起こらないように蓋をした状態で暗室、室温下で6ヶ月間静置して製造した。また、もろみ温度が上昇してグルタミン酸のピロ化が進まないように、1週間ごとに攪拌作業を行った。醤油麴の成分を表4に、製造した醤油麴を用いた調味料の成分を表5に示した。もろみ温度を管理した効果のためか、表5のとおりピログルタミン酸の生成量は低くなった。食塩含

表4 醤油麴の一般成分

	(g/100g)
水分	30.8
タンパク質(全窒素)	22.8(3.9)
脂質	4.0
炭水化物	39.1
灰分	3.3
中性プロテアーゼ(units/g-麴)	112

有量は、B-1のコントロールおよび脱脂粉乳を使用したB-2、B-3、B-4が、ほぼ設定とおりの16%となり、アナゴを使用したB-5～B-8は、設定した値より約1%低くなった。

B-1は、全窒素、グルタミン酸などのアミノ酸が文献<sup>9)</sup>の淡口醤油とほぼ同じ値を示したが、有機酸の一つである乳酸は文献値<sup>9)</sup>539mg/100mlに対して12mg/100mlと極めて低い値となった。

脱脂粉乳を使用したB-2、B-3、B-4は、全窒素、アミノ酸とも文献<sup>9)</sup>の濃口醤油とほぼ同じ値を示した。原料の全窒素、搾汁率および調味料の全窒素から、原料に含まれる窒素の利用率を表5より算出すると、B-2は73.3%、B-3は85.4%、B-4は85.7%であり、コントロールB-1の69.3%に比較して高い値となった。これは脱脂粉乳が水溶性が大きく、混合率に比例してタンパク質等の利用率も大きくなるためと考えられた。脱脂粉乳調味料の有機酸は、乳酸がB-2、B-3、B-4の3試験区とも痕跡程度で、クエン酸、リンゴ酸は高い値を示した。通常の醤油もろみでは乳酸菌の生育と共に、主に麴に由来するクエン酸、リンゴ酸が減少し、乳酸、酢酸が増加する<sup>11)</sup>。このことから、本試験のB-1～B-4では乳酸菌の繁殖は小さいと判断した。また3.1の脱脂粉乳を麴にして仕込んだ調味料(以下、粉乳麴調味料と記す)のタンパク質の量を、表2の成分値を基にして計算で求めると、100g中4.6gとなる。同様に表1と表4からタンパク質の量を求めるとB-2は6.4g、B-3は7.5g、B-4は8.3gとなり、粉乳麴調味料に対する倍率はそれぞれ1.4、1.6、1.8倍であった。しかし出来上がった調味料の全窒素を比較すると、B-2は粉乳麴調味料の1.3倍、B-3は1.5倍、B-4は1.6倍であり、仕込み時よりも倍率が低下していた。またグルタミン酸とピログルタミン酸の合計量を比較すると、B-2は粉乳麴調味料の1.2倍、B-3は1.3倍、B-4は1.4倍と同じく倍率が低下しており、脱脂粉乳を麴化した方が窒素の利用率は高くなる傾向にあった。

また脱脂粉乳を麴抽出液で処理すると、ACE阻害活性を示す新規ペプチドが生成する可能性が示されており<sup>5)</sup>、脱脂粉乳を培地成分として麴を製造することは意義深いと考えられる。なお脱脂粉乳を用いると製麴用培地が粘調性を示す問題はあがあるが、調味料の風味上差は無いので、製造方法の改善を今後検討していく必要がある。

生アナゴを食塩で仕込んだB-5はpH、全窒素、食塩そしてグルタミン酸などのアミノ酸さらに乳酸などの有機酸が

表5 醤油麴を用いた調味料の各種成分

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
pH	4.8	4.8	5.0	5.0	5.6	6.1	4.9	5.1	4.8
食塩(g/100ml)	15.6	15.4	15.4	15.8	28.4	14.6	14.5	14.4	14.7
全窒素(g/100ml)	1.18	1.24	1.39	1.52	0.62	0.67	0.83	0.92	1.02
色調(L*)	0.05	0.05	0.08	0.10	18.01	11.65	2.37	10.45	2.19
アルコール(g/100ml)	2.1	0.7	0.5	0.3	1.3	0.5	0.3	0.8	1.0
搾汁量(g/100g)	63.9	67.4	76.8	76.3	33.1	83.4	76.4	80.5	73.3
リン酸	520	609	652	612	106	152	436	231	408
アミノ酸(mg/100ml)									
タウリン	14	19	16	14	193	53	36	64	45
アスパラギン酸	745	763	782	804	51	273	441	368	552
スレオニン	238	243	267	287	53	86	129	179	189
セリン	385	405	427	435	64	0	203	13	278
グルタミン酸	1223	1381	1532	1652	184	298	723	593	894
プロリン	302	341	411	485	35	105	186	169	230
グリシン	214	201	173	148	43	157	159	276	258
アラニン	357	345	341	353	118	238	280	392	391
バリン	380	407	470	540	67	172	243	236	295
メチオニン	52	59	75	99	11	61	57	89	72
イソロイシン	345	343	381	447	0	0	204	190	234
ロイシン	681	768	930	1128	181	559	443	384	500
チロシン	88	75	64	61	25	48	85	53	57
フェニルアラニン	305	305	322	345	26	140	211	193	244
GABA	31	27	39	44	93	7	23	5	20
ヒスチジン	113	110	112	117	67	53	96	92	102
リジン	371	391	426	459	235	418	308	367	353
アルギニン	89	79	68	58	12	239	0	0	0
有機酸(mg/100ml)									
クエン酸	198	257	199	175	21	3	5	3	3
ピルビン酸	16	tr	tr	20	tr	5	15	3	10
リンゴ酸	70	64	49	37	9	6	11	4	11
コハク酸	21	24	22	18	2	12	18	9	17
乳酸	12	11	11	10	406	880	1315	1447	1776
ギ酸	11	8	8	9	16	10	4	70	12
酢酸	159	166	150	94	22	147	96	145	52
ピログルタミン酸	340	335	364	402	31	92	223	174	245

B-1:醤油麴10(コントロール), B-2:粉乳1:醤油麴9, B-3:粉乳3:醤油麴7, B-4:粉乳5:醤油麴5

B-5:生アナゴ10, B-6:生アナゴ9:醤油麴1, B-7:生アナゴ5:醤油麴5

B-8:過熱蒸気処理アナゴ9:醤油麴1, B-9:過熱蒸気処理アナゴ5:醤油麴5

市販の「しょつつる」<sup>9)</sup>や「ナム・プラ」<sup>11)</sup>と同程度であった。  
B-5～B-9の窒素成分は、醤油麴の使用量が多いものが全

窒素、グルタミン酸、ピログルタミン酸が高く、逆にタウリンは低下した。また色調は、アナゴの使用量が多いもの

ほど褐色が薄く明るくなる傾向があり、色の明度指数を表すL\*値は高くなった。有機酸については、乳酸値が高く、クエン酸、リンゴ酸が低くなったことから、乳酸発酵が生じたものと推察された。同時に仕込んだB-1～B-4のもろみでは乳酸発酵の兆候がみられない事から、乳酸菌は原料のアナゴ由来と思われる。醤油もろみにおいては、適度な乳酸発酵により、醤油の風味が味わい深いものになる<sup>11)</sup>。本試験では乳酸発酵の過度の進行に伴う酢酸生成量が少なく、pH低下や漬物臭等の異臭も生じなかったため、乳酸発酵は適度なレベルであると判断した。生アナゴを用いたB-6、B-7と、過熱蒸気処理アナゴを用いたB-8、B-9を比較すると、B-8、B-9の方が原料アナゴの水分が低くタンパク質の量も高いことから、調味料として全窒素やアミノ酸も高い値となった。調味料の香りについては、B-6、B-7は煮魚臭が感じられ、B-8、B-9は香ばしい焼き魚の臭いを有していた。香りの評価が良い原因としては、アナゴ原料に脂肪分が少なく、鮮度が良いためと思われた。

B-5～B-9の調味料を浜田市内の醤油製造メーカーで官能評価を行ったが、醤油麴の割合が高いB-7、B-9は出汁様の風味との評価を受け、原魚の特徴を強調するには、麴の割合を低くすることが有効と思われた。

## 文 献

- 1) 船津保浩. 醤油麴を用いて製造した魚醤油の風味. 日本食品科学工学会誌. 2002, vol.49, no.1, p.1-11.
- 2) 吉川修司, 田中彰, 錦織孝史, 太田智樹. 大麦麴と耐塩性微生物を用いて調整したシロサケ魚醤油の開発. 日本食品科学工学会誌. 2006, vol.53, no.5, p.281-286.
- 3) 加藤愛, 小谷幸敏. マグロ内臓を原料とした魚醤油の開発. 島根県産業技術センター研究報告. 2009, no.11, p.50-53.
- 4) 高野隆司, 船津保浩. 低利用水産資源を活用した魚醤油の開発. 食品工業. 2009, vol.52, no.5, p.42-52.
- 5) 島根県しまねの味開発指導センター, 島根県水産試験場, 島根県保健環境科学研究所, 島根県産業技術センター. 県内食品素材の機能性成分の解析と高付加価値化食品の開発研究報告書. 2002, p.137-140.
- 6) 永瀬光俊. 未利用魚キュウリエソを用いた味噌の試醸. 島根県産業技術センター研究報告. 2004, vol.41, p.10-12.
- 7) 久寿米木一裕, 中村豊朗, 菱沼毅, 六車三治男. 脱脂粉乳を利用した新規機能性味噌の開発. 日本醸造協会誌, 2005, vol.100, no.4, p.216-223.
- 8) 佐藤忠吉, 木次乳業. 調味素材の製造法. 特公平6-14849. 1994-03-02.
- 9) 野白喜久雄編. 醸造の事典. 東京, 朝倉書店, 1995, p.490-509.
- 10) しょうゆ試験法. 東京, 日本醤油研究所, 1985.
- 11) 柄倉辰六郎編. 増補醤油の科学と技術. 東京, 日本醸造協会, 1994, p.133-151.