

# 南極産オキアミ塩辛の熟成に及ぼす食塩、添加物、 温度およびpHの影響

中川 禎 人・前 重 静 彦

## Effects of Salt, Additives, Temperature, and pH on the Ripening of Salted Antarctic Krill (*Euphausia superba*)

Sadato NAKAGAWA and Shizuhiko MAESHIGE

A study was made on the effects of salt, additives, pH, and temperature on ripening of salted Antarctic Krill (*Euphausia superba*) so called "Shiokara" and the following results were obtained.

(1) Salt significantly inhibited ripening of salted Krill samples. The ratios of the ripening rate constants (calculated from the liberation rate of nonprotein nitrogen) of samples prepared by adding 10, 20, and 30% salt by weight were 100, 52, and 39, respectively.

(2) The sample prepared by adding 10% salt and 0.01M additives such as ferric chloride, L-cystein, citric acid, tartaric acid, and EDTA showed almost the same degree of ripening as the sample without any additive.

(3) Optimum temperature for ripening of the sample (10% salt) was 40°C. Coefficient of temperature  $Q_{10}$  was 1.7 at 20~40°C and 0.8 at 40~50°C.

(4) The ratios of the ripening rate constants of the samples whose pH was adjusted to either 5.1 or 6.4 with citric acid were 71 or 100, respectively, when compared to 100 of the sample without pH adjustment (pH 7.7).

### 緒 言

南氷洋に生息するオキアミの推定量は10~20億トンで、漁獲許容量は7000万トンといわれている<sup>1)</sup>。非常に豊富な未利用タンパク資源として注目され、資源量、漁獲技術、理化学的性状、栄養価、安全性、加工上の問題点などが検討された(これらについては、衣巻<sup>2)</sup>、田村<sup>3)</sup>らによって概説されている)。しかしこのように豊富な資源でありながら、オキアミの食品加工への需要はあまり拡大せず、製品生産量(1982年度で2万1000トン)は停滞している。これを改善するため、水産庁によってオキアミ食用化技術開発研究が実施された<sup>4)5)</sup>。著者らは、

このような動向をふまえて、オキアミの食品加工への利用をとりあげた。

オキアミを利用加工する場合には、有姿のままに利用する方法と、有価成分を抽出利用する方法に大別できる。著者らは、前者の観点から生凍結オキアミの利用加工について試験研究を行うこととし、このたびは塩辛をとりあげた。

生凍結オキアミを有姿のままに利用加工する場合、内在するプロテアーゼによって急速に体タンパク質が分解し、身崩れを起こすことが指摘されている<sup>6)</sup>。適当な条件下では、短時間で殻以外のタンパク質が全て分解される<sup>2)</sup>。オキアミ塩辛の場合、熟成によって肉組織が

適度に柔軟になることが重要であり、形状をとどめなくなるまで熟成が進行すると商品価値を失う。熟成については、自己消化酵素の作用が主体とされているが、微生物の作用も無視できない<sup>7)</sup> ことがいか塩辛について報告されている。しかし、肉組織内部に微生物が認められるのは、外皮部に比べてかなり遅い時期である<sup>8)</sup>。このことから類推して、オキアミ塩辛の場合には、熟成初期の主体をなすと思われるオキアミに内在するプロテアーゼの強い自己消化作用<sup>9)~11)</sup>を制御することが肉組織の崩壊を防止するのに重要と考えられる。そこで、オキアミプロテアーゼの活性を制御して、適度な熟成を行うための指針を得るため、食塩、添加物、熟成温度、pHの影響について検討した。

## 実験方法

### 1. 供試オキアミ

南極海域で、捕獲後、船上で生凍結されたオキアミ (*Euphausia superba*) を用いた。なお、オキアミを入手後は-30℃で貯蔵し、適宜試験に供した。

### 2. 供試添加物類

食塩は、精製塩を用いた。その他の添加物は和光純薬

工業株式会社製の次のものを用いた。すなわち、クエン酸(特級)、酒石酸(特級)、システイン、塩化第二鉄(特級)、およびエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(特級、以下EDTAと略す)である。なお、EDTAは、塩辛への使用を許可されていないが、酵素阻害剤として用いた他の添加物の効果と比較するために用いた。

### 3. 供試オキアミ塩辛の調製

原料配合は表1に示した。試料番号1~3の配合では、食塩の影響を調べるため、用塩量を10, 20, 30% (オキアミ重量に対する濃度) とした。試料番号4~8の配合では、添加物の影響を調べるため、用塩量を10%, 添加物の配合量をオキアミ重量に対して0.01M濃度とした。試料番号9~12の配合では、温度の影響を調べるため、用塩量をいずれも10%とした。試料番号13~14の配合では、pHの影響を調べるため、用塩量を10%とし、塩辛のpHがそれぞれ5.1, 6.4になるようにクエン酸を添加した (pH調整前の塩辛のpHは7.7)。

塩辛の調製は次のように行った。すなわち、生凍結オキアミを未解凍の状態ですくってポリエチレン袋に入れ、これに、食塩あるいは食塩と添加物を加えた。常温で放置してときどき袋の外から手でもみほぐしてオキアミの解凍と添加物類との混和をはかった。オキアミが解

表1 供試オキアミ塩辛の原料配合

試料番号	塩		辛		配合原料(g)		
	用塩量(%)	添加物	貯蔵温度(℃)	始発 pH	オキアミ	食塩	添加物
1	10	—	25	7.7	400	40	—
2	20	—	25	7.6	400	80	—
3	30	—	25	7.7	400	120	—
4	10	クエン酸 0.01M	25	7.4	400	40	0.84
5	10	酒石酸 0.01M	25	7.4	400	40	0.64
6	10	システイン0.01M	25	7.6	400	40	0.48
7	10	塩化第二鉄0.01M	25	7.5	400	40	1.08
8	10	EDTA 0.01M	25	7.6	400	40	1.49
9	10	—	20	7.7	400	40	—
10	10	—	30	7.6	400	40	—
11	10	—	40	7.6	400	40	—
12	10	—	50	7.7	400	40	—
13	10	—	25	5.1	400	40	—
14	10	—	25	6.4	400	40	—

表2 供試オキアミ塩辛の水分、塩分

試料番号*	水分(%)	塩分(%)
1	68.3	9.9
2	56.6	16.9
3	49.0	22.6
4	71.1	9.6
5	69.9	10.2
6	70.4	10.0
7	68.5	10.0
8	70.8	10.0
9	71.5	9.8
10	71.2	9.8
11	70.1	10.0
12	70.0	9.4
13	67.6	9.4
14	66.9	9.7

\* 表1の試料番号に対応

凍した時点で、袋中の内容物を500ml容のビーカーに移して封をした。なお、調製直後の各塩辛の水分、塩分を表2に示した。

#### 4. 供試オキアミ塩辛の熟成

温度の影響を調べるための塩辛は20, 30, 40および50℃, その他の塩辛は25℃で貯蔵して熟成させた。貯蔵中は熟成の均一化をはかるため、毎日撈拌した。

#### 5. 供試オキアミ塩辛の性状分析

##### (1) 一般成分

水分は常圧105℃乾燥法、タンパク質はケルダール分解法、脂質はクロロホルム・メタノール混液抽出法<sup>12)</sup>、灰分は550℃灰化法、塩分はモール法で行なった。なお、タンパク質量は、全窒素量からキチン窒素量を差し引いた値から求めた。

##### (2) pH

試料に10倍量の蒸留水を加えてガラス電極pHメーターで測定した。

##### (3) キチン

森らの方法<sup>13)</sup>で行った。

##### (4) 窒素成分

試料に5%トリクロロ酢酸を加えて3回抽出し<sup>14)</sup>、各成分の測定に供した。

アミノ態窒素(A-N)はホルモル滴定法、非タンパク態窒素(NP-N)はケルダール分解法、揮発性塩基態窒素(VB-N)はコンウェイの微量拡散法<sup>15)</sup>、トリメチルアミン(TMA)は改良ピクレート法<sup>16)</sup>、トリメチルアミノオキド(TMAO)は1%トリクロロチタンを加えて還元後、改良ピクレート法で測定した。

##### (5) 残存プロテアーゼ活性

試料を乳鉢で磨砕したのち、磨砕物に0.1Mホウ酸緩衝液(pH8)を加え約15時間放置した。次いで、遠心分離して得られた上澄液について、カゼイン-280nm法<sup>17)</sup>で測定した。

##### (6) 生菌数

試料の生理食塩水ふり出し液について、10%食塩加標準寒天培地で混積平板培養(37℃, 48時間)し、生じたコロニー数から求めた。

## 実験結果

### 1. 熟成中のオキアミ塩辛におけるA-N量およびNP-N量の変動

#### 1.1 食塩の影響

図1-(a)に示したように、用塩量が10%の塩辛(これを対照区とする)では、A-N量は、熟成開始時はおおよそ230mg%であったが、熟成5日間で急増し、以降30日目までゆるやかに増加し、1190mg%に達した。用塩量を多くすると、A-N量の増加ははだいに緩慢になった。30日後のA-N量は、対照区のそれを100とすると、用塩量20%区は75、用塩量30%区は60であった。図2-(a)に示したように、対照区では、熟成開始時のNP-N量はおよそ70mg%であったが、熟成5日間で急増し、以降ゆるやかに増加して20日後に2070mg%と最大に達した。用塩量20%区では、NP-N量は対照区よりもゆるやかに増加し、20日後に平衡に達した。20日目のNP-N量1750mg%は、対照区のその83%にあたる。用塩量30%区では、NP-N量の増加は、用塩量20%区よりさらにゆるやかになり、しかも30日目まで一定の割合で増加した。ちなみに、30日後のおおよそ1470mg%は、対照区のその71%にあたる。

#### 1.2 添加物の影響

用塩量10%の対照区をベースとして、これに各種添加物を0.01M濃度に添加した塩辛の熟成中におけるA-N量およびNP-N量の経時的变化を図1-(b)および図2

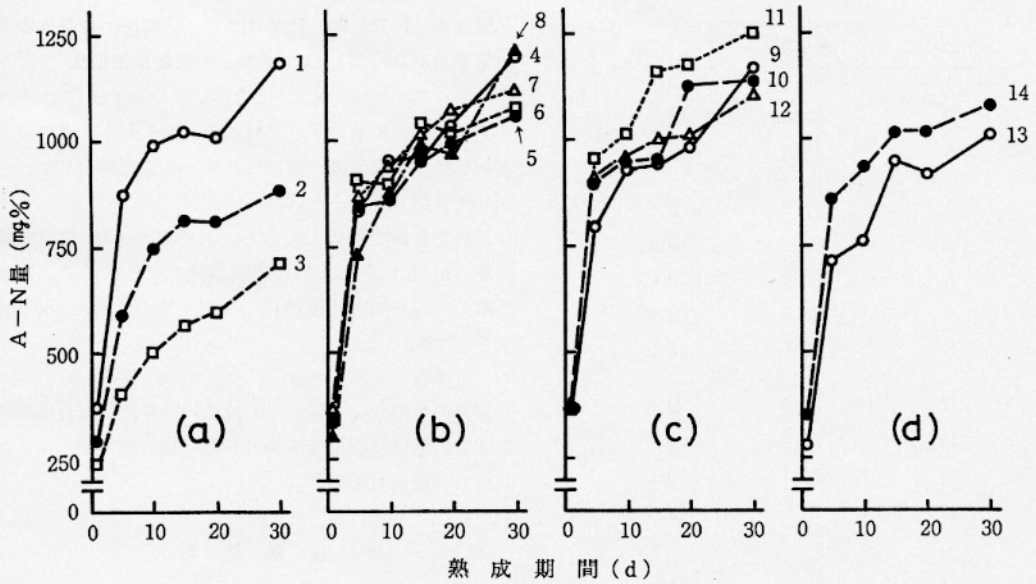


図1 熟成中のオキアミ塩辛におけるA-N量の変動

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a): 食塩の影響, (b): 添加物の影響, (c): 温度の影響, (d): pHの影響

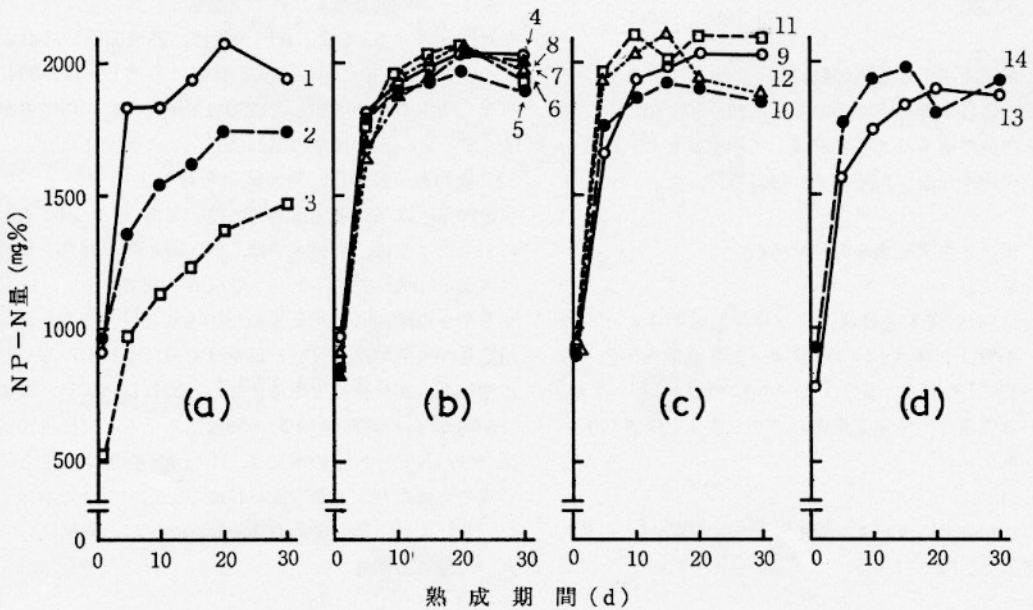


図2 熟成中のオキアミ塩辛におけるNP-N量の変動

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a): 食塩の影響, (b): 添加物の影響, (c): 温度の影響, (d): pHの影響

一(b)に示した。図1一(b)に示したように、A-N量はどの添加物区も概ね、熟成5日間で急増し、それ以降は比較的ゆるやかに増加した。各区のA-N量の増加の度合いを対照区と比べると、酒石酸区では熟成の全期間を通してある程度小さくなった。クエン酸区、およびEDTA区では、20日目まではある程度小さくなったが、30日後には対照区とほぼ等しくなった。一方、システイン区および塩化第二鉄区では、20日目までは対照区とほぼ同様であったが、それ以降は対照区よりやや小さくなった。図2一(b)に示したように、各添加物区のNP-N量は対照区と同様に熟成5日間で急増し、以降比較的ゆるやかに増加しながら20日後に最大に達したのち、ゆるやかに減少した。各区のNP-N量の増加の度合いを対照区と比べると明確な差は認められなかった。

1.3 温度の影響

用塩量10%に相当する塩辛を20, 30, 40および50℃で熟成させた場合のA-N量およびNP-N量の経時的变化を図1一(c)および図2一(c)に示した。図1一(c)に示したように、20℃区では、A-N量は熟成5日後に対照区

(貯蔵温度25℃)の90%まで急増し、30日後に対照区とほぼ等しくなった。30および50℃区では、A-N量の変化は対照区とほぼ同様であった。40℃区では、A-N量の増加の度合いは、熟成の全期間を通して対照区よりかなり大きかった。各区間でのA-N量の増加の度合いを比べると、概ね、20℃区<30℃区≒50℃区≒対照区<40℃区であった。図2一(c)に示したように、20℃区では、熟成5日目までは対照区ほどではないがNP-N量は急増し、20日後に最大に達し、以降変化しなかった。30℃区では、NP-N量は、熟成5日目までは急増し、それ以降はゆるやかに増加して15日後に最大(対照区とほぼ同量)に達したのち、わずかに減少した。40℃区では、NP-N量は熟成5日目までは対照区よりさらに急増(2090mg%は対照区の110%にあたる)し、10日後に最大に達し以降変化しなかった。50℃区では熟成5日目までは40℃区と同じ経過をたどり、15日目に最大に達したのち、ゆるやかに減少した。

1.4 pHの影響

用塩量10%の対照区(pH7.7)にクエン酸を添加して

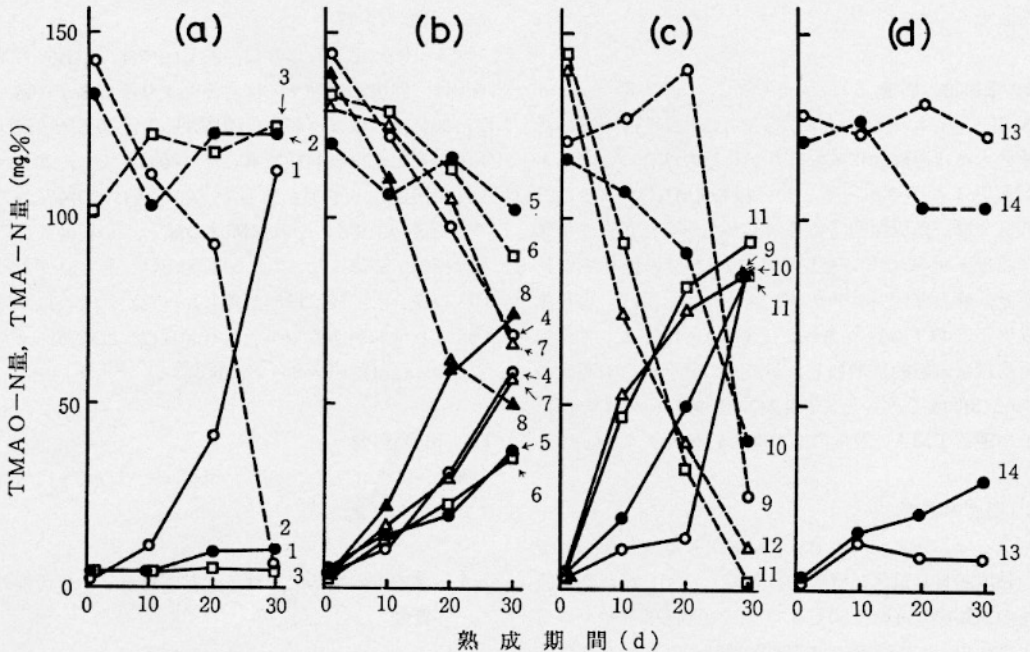


図3 熟成中のオキアミ塩辛におけるTMAO-N量およびTMA-N量の変動

----, TMAO-N量; ——, TMA-N量

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a): 食塩の影響, (b): 添加物の影響, (c): 温度の影響, (d): pHの影響

pHを5.1および6.4に調整した塩辛のA-N量およびNP-N量の経時変化を図1-(d)および図2-(d)に示した。図1-(d)に示したように、pH5.1区では、A-N量は5日目までは急増した。しかし、その度合いは対照区よりかなり小さいもので、5日目の710mg%は対照区の82%にあたる。それ以降も対照区より小さい度合いで増加した。pH6.4区のNP-N量の変化は対照区とほぼおなじ傾向であった。

## 2. 熟成中の塩辛におけるTMAO-N量およびTMA-N量の変動

### 2.1 食塩の影響

図3-(a)に示したように、対照区(用塩量10%)では、熟成開始時140mg%であったTMAO-N量は、ほぼ直線的に減少し、30日後には10mg%以下になった。用塩量20および30%区では減少しなかった。

TMA-N量の変化は、対照区では、熟成開始時2mg%であったが、ほぼ直線的に増加し、30日後には110mg%以上になった。用塩量20%区では30日後でもわずかに増加しただけであった。用塩量30%区では全く増加が認められなかった。

### 2.2 添加物の影響

図3-(b)に示したように、TMAO-N量は、どの添加物区もほぼ直線的に減少したが、その度合いは各区とも対照区より小さかった。30日後のTMAO-N量は、対照区では、熟成開始時の数%しかなかったが、添加物区では35~85%であった。TMAO-N量の残存率を比べると、酒石酸区>システイン区>クエン酸区≒塩化第二鉄区>EDTA区であった。TMA-N量は、各添加物ともほぼ直線的に増加したが、その度合いは対照区の1/3~2/3程度であった。TMAO-N量の減少度合いに応じて逆にTMA-N量の増加度合いが大きくなった。

### 2.3 温度の影響

図3-(c)に示したように、TMAO-N量は、20℃区では、熟成20日目以降に直線的に急減し、30日後に熟成開始時の20%になった。30℃区では、対照区よりややゆるやかに減少し、30日後には熟成開始時の35%になった。40および50℃区では、対照区よりもさらに急減し、30日後には熟成開始時の数%しかなかった。TMA-N量は、熟成20日目ごろまでは20℃区<対照区<30℃区<40℃区≒50℃区の順で増大する傾向を示したが、30日後には各

区とも対照区より低TMA-N量値に収束した。

### 2.4 pHの影響

図3-(d)に示したように、TMAO-N量は、pH6.4区でわずかな減少が認められただけであった。TMA-N量は、pH6.4区でわずかな増加が認められただけであった。

## 3. 熟成中の塩辛におけるVB-N量の変動

### 3.1 食塩の影響

図4-(a)に示したように、対照区では、熟成開始時のVB-N量はおよそ20mg%であったが、ほぼ直線的に増加し、30日後に320mg%に達した。用塩量20および30%区では、わずかに増加しただけであった。

### 3.2 添加物の影響

図4-(b)に示したように、各添加物区ともほぼ直線的に急増した。30日後のVB-N量は、酒石酸区>クエン酸区>システイン区≒対照区>塩化第二鉄区であった。

### 3.3 温度の影響

図4-(c)に示したように、20℃区では、VB-N量の増加は、熟成20日目までは対照区よりゆるやかであったが、30日後にはほぼ等しい値になった。30℃区では、対照区の変化とはほぼ同様であった。40℃区では、20日目までは対照区より増加が著しく(20日後に350mg%、これは対照区の2.3倍)それ以降は漸減し、30日後に対照区とほぼ等しい値になった。50℃区では、5日目までは40℃区の場合と同様に増加が著しかったが、それ以降は対照区より増加がゆるやかとなり30日後には対照区より少なくなった(対照区のその60%)。

### 3.4 pHの影響

図4-(d)に示したように、pH6.4区でわずかに増加しただけであった。

## 4. 熟成中の塩辛における残存プロテアーゼ活性の変動

### 4.1 食塩の影響

図5-(a)に示したように、各区とも、やや下降曲線を描いて活性が減少した。熟成開始時の活性を100とすると、25日後の活性は、対照区で90、用塩量20%区で80、

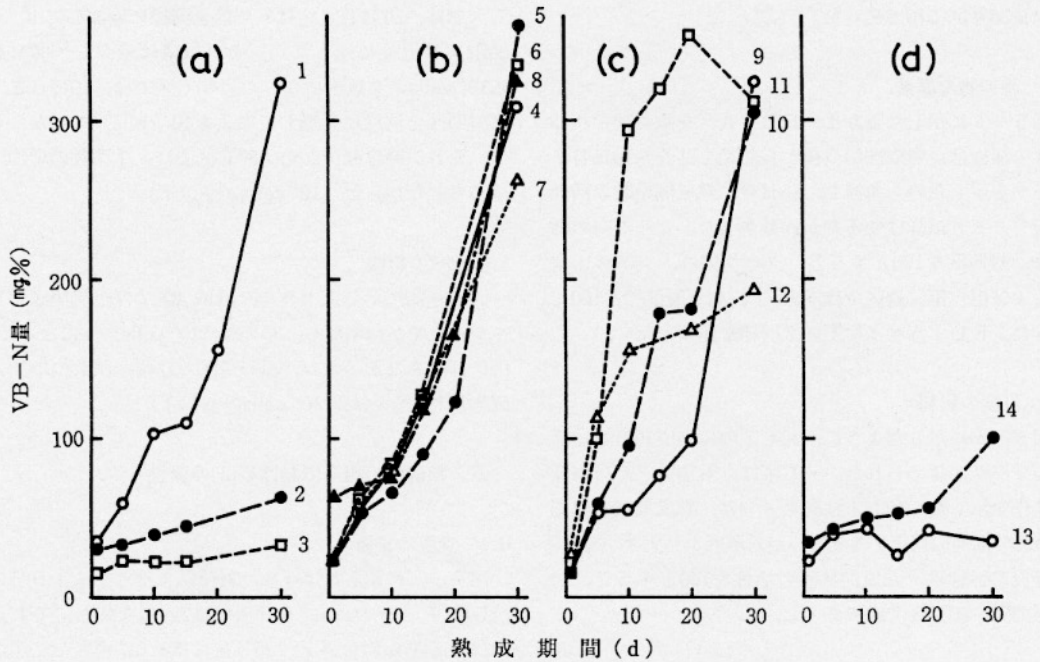


図4 熟成中のオキアミ塩辛におけるVB-N量の変動

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a)：食塩の影響, (b)：添加物の影響, (c)：温度の影響, (d)：pHの影響

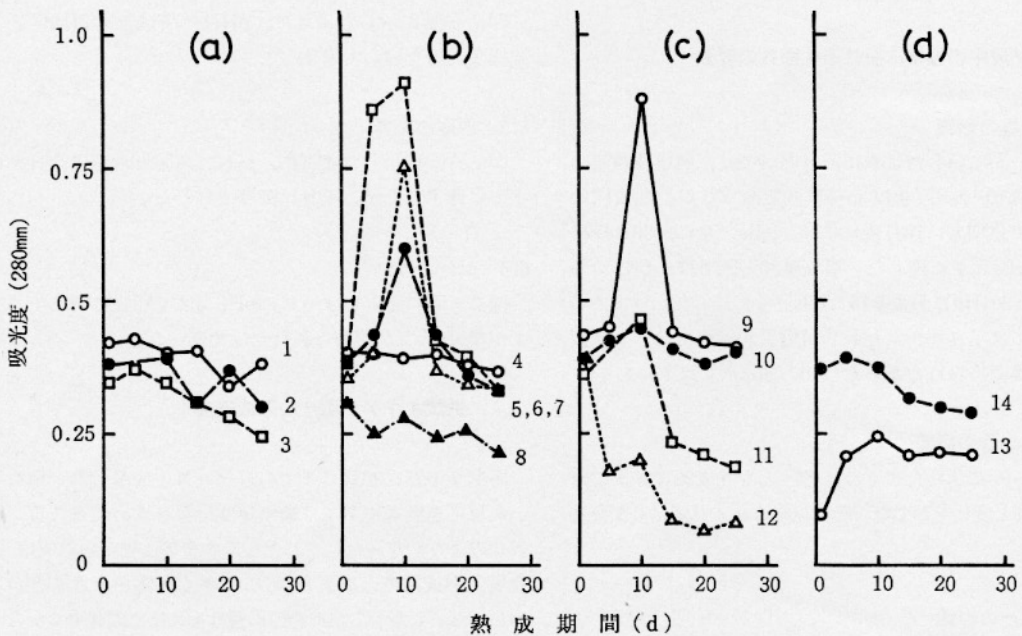


図5 熟成中のオキアミ塩辛における残存プロテアーゼ活性の変動

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a)：食塩の影響, (b)：添加物の影響, (c)：温度の影響, (d)：pHの影響

用塩量30%区で70であった。

#### 4.2 添加物の影響

図5-(b)に示したように、EDTA区を除く他の添加物区の活性は、熟成開始直後から急増し、5~10日目にピークを示したのち急減し、15日目に熟成開始時の活性に戻り、それ以降はゆるやかに減少した。ピーク時の活性は、対照区を100とすると、クエン酸区、システイン区および塩化第二鉄区では200以上、酒石酸区では160であった。EDTA区は対照区と同様に漸減した。

#### 4.3 温度の影響

図5-(c)に示したように、20℃区のみ熟成10日目に活性のピークが認められた。30℃区は、対照区とほぼ同様な変化を示した。40および50℃区では、熟成期間の経過につれて活性の低下する度合いが対照区より大きかった。25日後の活性は、熟成開始時の活性を100とすると、40℃区で50、50℃区で20であった。

#### 4.4 pHの影響

図5-(d)に示したように、pH5.1区では、ほとんど変化しなかった。pH6.4区では対照区とほぼ同様な変化を示した。

### 5. 熟成中の塩辛における生菌数の変動

#### 5.1 食塩の影響

図6-(a)に示したように、対照区では、熟成開始時の生菌数は $10^3$  cells/gにオーダーであったが、熟成開始とともに急増し、10日後には $10^7$  cells/gに、30日後には $10^9$  cells/gに達した。用塩量20%区では、ゆるやかに増加し30日後におよそ $10^4$  cells/gに達しただけであった。図には示さなかったが、用塩量30%区では、生菌数の増加は認められなかった( $10^3$  cells/g以下)。

#### 5.2 添加物の影響

図6-(b)に示したように、各区とも熟成20日目まで対照区と同じ変化を示した。それ以降はあまり変化しなかった。

#### 5.3 温度の影響

図6-(c)に示したように、20℃区では、生菌数の増加が、対照区と比べてゆるやかであった。しかし、増加傾向は30日目まで持続し、 $10^9$  cells/gに達した。30

℃区では、20日目までは対照区と同様に増加して $10^8$  cells/g近くに達したが、それ以降は減少し、30日後に $10^6$  cells/g以下になった。40℃区では、10日目までは対照区と同様に急増しておよそ $10^7$  cells/gになったが、それ以降は減少した。50℃区では、生菌数の増加は認められなかった( $10^3$  cells/g以下)。

#### 5.4 pHの影響

図6-(d)に示したように、pH6.4区では、対照区よりややゆるやかに増加し、30日後に $10^8$  cells/gになった。図には示さなかったが、pH5.1区では、生菌数の増加は認められなかった( $10^3$  cells/g以下)。

### 6. 熟成中の塩辛におけるpHの変動

#### 6.1 食塩の影響

図7-(a)に示したように、対照区では、熟成1日目のpHは7.7であったが、5日後には7.4になった。それ以降はゆるやかに上昇し、25日後には8.0に達した。用塩量20および30%区では、対照区と同様な曲線を描いて変化するが、対照区より常に低いpH値で推移した。

#### 6.2 添加物の影響

図7-(b)に示したように、pHは、各区とも対照区と同様な曲線を描いて変化した。

#### 6.3 温度の影響

図7-(c)に示したように、pHは、各区とも熟成5日目までは低下したが、それ以降は上昇した。

#### 6.4 pHの影響

図7-(d)に示したように、pH6.4区で15日目頃までわずかなpH低下が認められただけであった。

### 7. 供試オキアミ塩辛の熟成速度

各塩辛の熟成20日目までのNP-N生成量の測定値を一次反応速度式にあてはめて速度恒数を求めたところ、表3のようになった。これから、オキアミ塩辛の熟成は、食塩、熟成温度、およびpHに大きく影響されることがわかった。しかし、添加物の影響はそれほど顕著でなかった。

熟成速度と温度との関係を見るため、Arrheniusプロットを行なったところ、図8のようになった。直線の



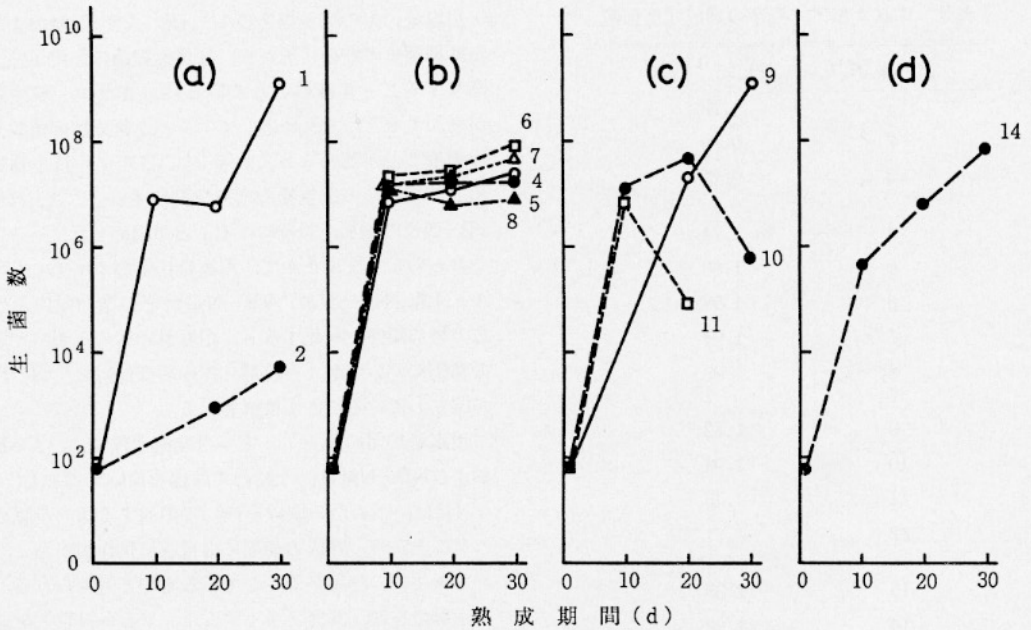


図6 熟成中のオキアミ塩辛における生菌数の変動

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a)：食塩の影響、(b)：添加物の影響、(c)：温度の影響、(d)：pHの影響

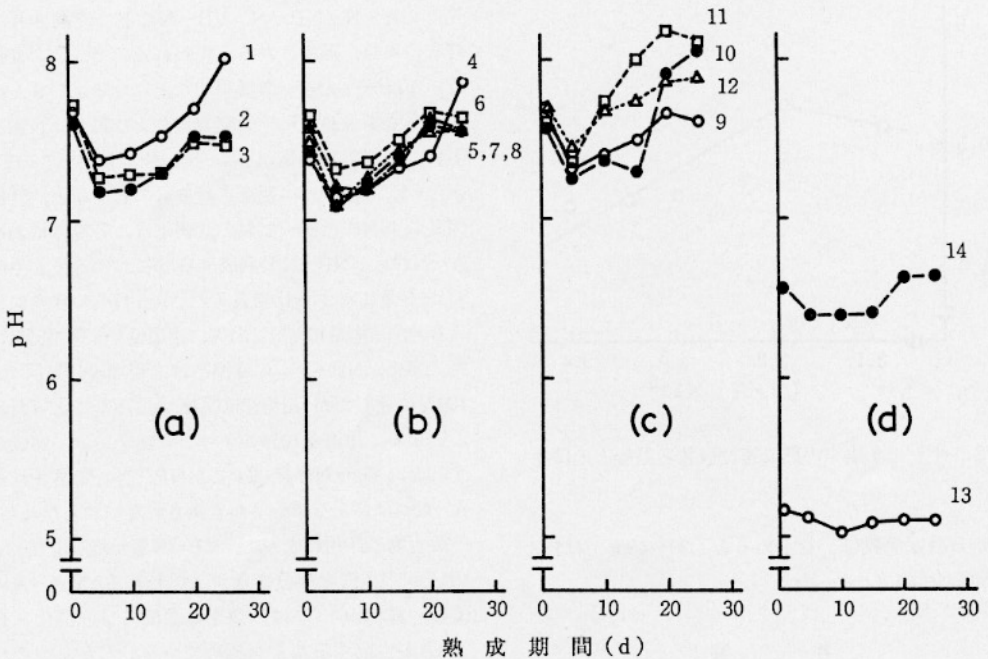


図7 熟成中のオキアミ塩辛のpHの変動

図中の数字は表1の試料番号に対応

(a)：食塩の影響、(b)：添加物の影響、(c)：温度の影響、(d)：pHの影響

表3 供試オキアミ塩辛の熟成速度恒数

試料番号*	$k (d^{-1}) \times 10$
1	1.92
2	0.99
3	0.75
4	1.74
5	1.63
6	1.98
7	1.94
8	1.93
9	1.82
10	1.94
11	4.45
12	3.71
13	1.37
14	1.92

\* 表1の試料番号に対応

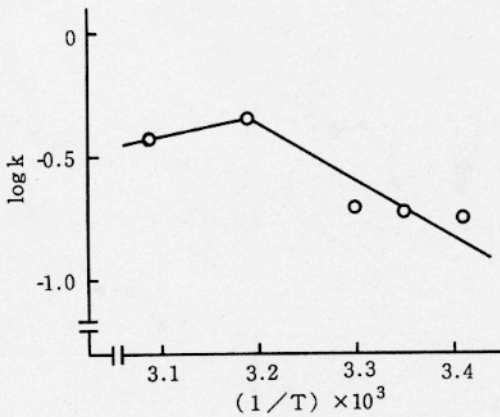


図8 オキアミ塩辛の熟成速度恒数と温度との関係

傾きから温度係数  $Q_{10}$  を求めると、20~40℃では1.7、40~50℃では0.8となった。

## 考 察

### 1. 食塩の影響

用塩量10%のいか塩辛のA-N量、VB-N量および好気性細菌数の推移状況から、好気性細菌の作用が熟成に関与することが推察されている<sup>7)</sup>。また、一般生菌数が増加すると、それに応じてタンパク質分解細菌数も増加することが認められている<sup>18)</sup>。さらに、抗生物質を添加して塩辛の微生物の増殖を抑制すると、A-N量やVB-N量の増加が緩慢になることが認められている<sup>19)</sup>。これらのことをふまえて、用塩量10%のオキアミ塩辛のA-N量、NP-N量、VB-N量などの増加傾向と生菌数の増加傾向を対比すると、用塩量10%のオキアミ塩辛の熟成についても、自己消化作用のほか微生物の作用が関与していることが推察される。

用塩量10%のオキアミ塩辛の熟成過程では、A-N量およびNP-N量は、上に凸の曲線を描いて増加し、VB-N量は、下に凸の曲線を描いて増加する傾向が認められたことから、熟成の初期には自己消化作用が強く、遅れて微生物の作用が関与してくるものと考えられる。

用塩量を20、30%と多くすると、VB-N量と生菌数の増加がほとんど認められなくなる(図4-(a)、図6-(a))ことから、これらの塩辛の熟成には、ほぼ自己消化作用だけが関与しているものと思われる。

オキアミ塩辛の組織タンパク質が熟成中に分解・可溶化してA-N、NP-N、VB-Nなどに変換され、塩辛特有の風味が形成されると思われるので、この変換の度合いが風味へ大きく影響することになる。いま、オキアミの全窒素量からキチン窒素量およびNP-N量を差し引いた値を組織窒素(Tis-N)量とした。このTis-NがA-N、NP-Nに変換されるものとする、変換率は図9のようになる。なお、変換率は、各塩辛におけるA-NおよびNP-Nの熟成30日間における最大生成量のTis-N量に対する比で表した。A-Nへの変換についてみると、用塩量10%区で51%、用塩量30%区で33%であった。また、NP-Nへの変換率は、用塩量10%区ではほぼ100%に達したが、用塩量30%区では78%であった。このことから、用塩量10%のオキアミ塩辛では、熟成が進行すると、Tis-Nはほぼ全てがNP-Nに変換されるが、A-Nへはおよそ半分しか変換されないことがわかった。

微生物の作用によって、VB-N量が増加してくる。VB-Nの主要な成分をなすと思われるTMA-Nについては、真仁田<sup>20)</sup>は、魚を無菌的に自己消化させてもTMAが生成することを認めている。しかし、それは少量であり、また、オキアミ塩辛のTMA-N量の変化は、生菌数の推移状況とよく対応していることから、TMAのほとんどが微生物の作用によるTMAOの還元によ

て生成したものと考えられるので、オキアミ塩辛におけるVB-N量/NP-N量を指標として微生物作用の程度を推定比較した(図10)。なお、この比は、両成分の最大生成量の値を用いて求めた。用塩量10%の対照区では、およそ16%であったが、用塩量が多くなると急減し、用塩量20%区では4%、用塩量30%区では2%になった。これは微生物作用の抑制が強くなっていくことを意味するが、生菌数の推移状況からもこのことが推定できる。

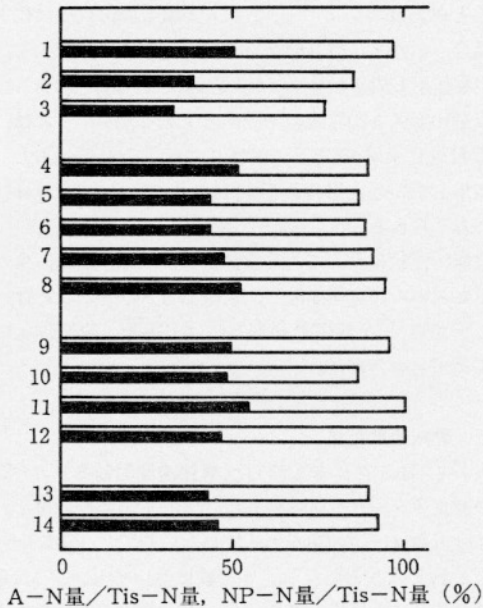


図9 オキアミ塩辛のA-N量/Tis-N量およびNP-N量/Tis-N量

■, A-N量/Tis-N量  
□, NP-N量/Tis-N量

図中の数字は表1の試料番号に対応

残存プロテアーゼ活性の変動(図5-(a))をみると、用塩量が多くなっても、活性にそれほど差はない。それにもかかわらず、各区間で熟成の進行度合いに顕著な差がみられるのは、供試した塩辛中では、食塩濃度が高くなるにつれてプロテアーゼ活性が強く抑制されてくることを示している。

以上のことから、用塩量10%の場合には、オキアミが強力なプロテアーゼ活性を有していても、微生物の作用が関与してくるため、熟成の制御には両者を考慮しなければならない。用塩量が多くなると、微生物は熟成に関与しなくなる。しかも、食塩によってオキアミの強力な

自己消化作用をかなり容易に制御できることがわかった。しかし、低食塩嗜好の現今では、食塩濃度20、30%の食品は受け入れられ難いので、熟成を制御するのに、食塩のみに依存することはできない。ほかに制御する方法を考慮する必要がある。

熟成30日後の塩辛の官能的観察結果では、用塩量10%の対照区は肉組織がスラリー状になり、殻が残った。用塩量20、30%区では、肉組織がかなり崩壊しないで残った。

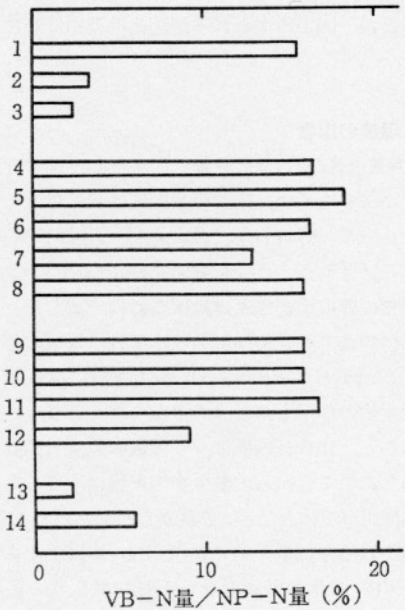


図10 オキアミ塩辛のVB-N量/NP-N量  
図中の数字は表1の試料番号に対応

## 2. 添加物の影響

供試添加物は、オキアミの自己消化作用を制御する目的で、塩辛に加えられたものであるが、熟成に対して期待したほどの効果を示さなかった。これらの添加物は、オキアミ粗酵素液中のプロテアーゼに対して阻害作用を示すことが認められている<sup>10)</sup>ものである。0.01M濃度で粗酵素液のプロテアーゼ活性を50%以上阻害するにもかかわらず、塩辛に利用した場合に、熟成阻害効果が認められなかった。この理由としては、オキアミ全魚体に対して0.01M濃度としたため、オキアミ酵素に対する濃度が相対的に低くなった<sup>10)</sup>こと、粗酵素液の場合は反応系が比較的単純なのに比べて、諸成分が共存し、かつ、

添加物が目的とする酵素と接触しにくかったことなどが考えられる。また、微生物の作用もかなり関与するため、オキアミプロテアーゼの抑制のみでは熟成を制御できなかった可能性もある。

残存プロテアーゼ活性の変動(図5-(b))をみると、クエン酸区とEDTA区は、対照区とほぼ同様な傾向を示したが、その他の区には活性の大きなピークが認められた。この結果は、各添加物区の熟成状況(A-N生成量、熟成速度恒数)とは対応していなかった。塩辛では、プロテアーゼの存在環境が活性を測定した条件とは全く異なることが一因と考えられるが、その理由は判然としない。

### 3. 温度の影響

A-N量とNP-N量の変動(図1-(c)、図2-(c))から、オキアミ塩辛の熟成の至適温度は40℃付近であることがわかった。野口ら<sup>9)</sup>、長久ら<sup>10)</sup>および松本ら<sup>21)</sup>はオキアミプロテアーゼの至適温度は40~45℃としている。本実験での熟成至適温度はほぼこれに一致した。

40℃区では、熟成初期におけるVB-N量の急増(図4-(c))、VB-N量/NP-N量(図10)から、この時期に微生物の作用もかなり大きかったことをうかがわせる。しかし、10日目以降は、生菌数の減少(図6-(c))が認められたことから、微生物の影響は小さくなり、自己消化作用が主体となって熟成が進行したと考えられる。50℃区では、生菌数が常に $10^3$  cells/g以下であったことと、VB-N量の増加度合いから、微生物の影響はそれ程大きくなく、熟成の全期間を通して自己消化作用が主体であったと考えられる。20℃区では、20日目までは熟成が対照区より緩慢になった。オキアミの自己消化と微生物の作用が抑制されたためと思われる。

残存プロテアーゼ活性の変動(図5-(d))をみると、温度が高くなるにつれて残存活性の低下度合いが大きくなっている。この結果は各塩辛の熟成状況とは対応していない。その理由の一つとして、活性測定条件下と、塩辛におけるプロテアーゼの存在環境が異なることが考えられるが、詳細は不明である。

図8のArrheniusプロットから、熟成速度恒数と温度との関係は、40℃を境として上に凸の折線になる。これは、今までの報告<sup>9)10)21)</sup>にみられるように、オキアミプロテアーゼ活性が40℃付近を境に、これより低・高温域で低下することから、十分に予想できる結果である。40℃~50℃における温度係数 $Q_{10}$ は、20℃~40℃の場合の1/2以下になった。

### 4. pHの影響

pH5.1区では、生菌数、VB-N量の推移(図4-(d))から、熟成は自己消化作用のみで進行し、pH6.4区では、微生物の作用もわずかに関与したと思われる。オキアミは、酸性、中性、アルカリ性のプロテアーゼを有している<sup>10)11)</sup>といわれている。オキアミ魚体のpHは弱アルカリ性であることから、pH未調整の状態では、自己消化作用に関与するのはアルカリ性プロテアーゼであるといわれている<sup>11)</sup>。オキアミ塩辛のpHを5.1にした場合、このアルカリ性プロテアーゼの活性は減少し、微生物作用も関与しなくなるとされる。熟成度合いは、用塩量10%区と20%区の間程度であったが、これは、pH5付近に至適pHをもつ酸性プロテアーゼが、主として作用したためと思われる。pH6.4区についてもほぼ同様と考えられる。

官能的性状についてみると、pH5.1区は、油臭、生ぐさ臭などの不快臭を発生し、肉組織もスラリー状になったことからpHを低下させる方法は、実際の塩辛加工には不相当と思われた。

### 5. 熟成速度恒数

大谷<sup>22)</sup>は、クロダイの自己消化速度恒数を、A-N量の測定値を一次反応速度式に代入して求めた。得られた速度恒数は一定の値をとっていないので、一次反応にしたがわないことになる。本実験においても、A-N量の測定値を一次反応速度式に代入して熟成速度恒数を求めたところ、一定の値にならなかった。合屋<sup>23)</sup>は、マイワシの自己消化速度は二次反応にしたがうことを示した。その理由として、自己消化中に酵素タンパク質自体も組織タンパク質と同じ確率で分解失活することをあげている。本実験においては、残存プロテアーゼ活性の推移はこれにあてはまらないことから、二次反応にも従わなかったと思われる。NP-N生成速度が概ね一次反応に従っていたことから、NP-N生成速度がオキアミ塩辛の熟成度合いの指標となり得ることがわかった。

以上のことを総括すると、オキアミ塩辛の熟成の制御には、食塩が最も効果的であった。オキアミには、数種のプロテアーゼが存在するため、食塩以外の単一の酵素阻害剤では、それらの活性を制御することは難しく、数種の阻害剤の併用、温度の調節などを組合せることが必要と思われる。

## 要 約

オキアミ塩辛の熟成に及ぼす食塩、プロテアーゼ阻害剤としての添加物、熟成温度およびpHの影響について検討した。

(1) 食塩は、オキアミ塩辛の熟成を著しく抑制した。用塩量を10, 20, 30%とした場合の熟成速度恒数(NP-N量を指標)の比は、100:52:39であった。用塩量が20%以上になると、微生物は熟成にはほとんど関与しなかった。

(2) オキアミプロテアーゼの阻害剤とされている添加物は、期待したほど塩辛の熟成を抑制しなかった。

(3) オキアミ塩辛の熟成至適温度は、40℃付近であった。熟成の温度係数 $Q_{10}$ は、20~40℃では1.7, 40~50℃では0.8であった。50℃で貯蔵した塩辛の熟成に対する微生物の関与はわずかであった。

(4) pH5.1および6.4の塩辛の熟成速度恒数(NP-N量を指標)は、対照区を100とするとそれぞれ71, 100であった。pH5.1の塩辛の熟成に対する微生物の関与はほとんどなかった。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、ご協力をいただいた社団法人新食品研究協議会、また、実験の遂行に終始ご協力を頂いた光原智子氏に感謝します。

## 文 献

- 1) 科学技術庁沖あみ資源プロジェクトチーム：沖あみ漁獲許容量の推定(1978)。
- 2) 衣巻豊輔：冷凍, 53, No.611, 821(1978)。
- 3) 田村盈之輔：食品工業, 24(24), 45(1981)。
- 4) 水産庁研究部研究課：オキアミ食用化技術開発研究成果の概要(1982)。
- 5) 水産庁研究部研究課：オキアミ食用化技術開発研究成果の概要(1982)。
- 6) 木村 進：化学と生物, 13, 432(1975)。
- 7) 森 勝美・信濃晴雄・秋場 稔：日水誌, 45, 771(1979)。
- 8) 森 勝美：日水誌, 46, 1287(1980)。
- 9) 野口明德・柳本正勝・梅田圭司・木村 進：農化, 50, 415(1976)。
- 10) 長久英三・西室祥子・森 幹男：日本水産株式会社中央研究所報告, No.11, 6(1976)。
- 11) 関 伸夫・酒谷博史・小野沢鉄彦：日水誌, 43, 955(1977)。
- 12) 農林水産技術会議事務局：食品分析研究会報告書, p.31(1974)。
- 13) 森 幹男・安田信一：日本水産株式会社中央研究所報告, No.11, 1(1976)。
- 14) 齊藤恒行・内山 均・梅本 滋・河端俊治編：水産生物化学・食品学実験書(恒星社厚生閣出版, 東京), p.2(1974)。
- 15) 齊藤恒行・内山 均・梅本 滋・河端俊治編：水産生物化学・食品学実験書(恒星社厚生閣出版, 東京), p.281(1974)。
- 16) 橋本芳郎・岡市友利：日水誌, 23, 269(1957)。
- 17) 赤堀四郎編：酵素研究法2(朝倉書店, 東京), p.242(1956)。
- 18) 森 勝美：食品の熟成, 佐藤 信監修(櫛光琳, 東京), p.631(1984)。
- 19) 森 勝美：日本醸造協会雑誌, 82, 489(1987)。
- 20) 真仁田英明・小泉千秋・野中順三九：日水誌, 35, 1027(1969)。
- 21) 松本恵子・一寸木宗一・浜倉大全・前川昭男・鈴木隆雄：栄養と食糧, 31, 129(1978)。
- 22) 大谷武夫：水産学会報, 5, 1(1928)。
- 23) 合屋晏秀：博士学位論文, 九州大学, p.83(1977)。(昭和63年11月30日受理)