ちりめん煮汁を利用した天然エキスの開発*

小玉 誠*¹・江口 洋*¹

Development of Natural Flavoring using Chirimen Broth

Makoto KODAMA and Hiroshi EGUCHI

本県の特産品である「ちりめんじゃこ」の製造時には大量の煮汁が生じるが、その多くは廃棄されており、有効利用が望まれている。既往研究より、煮汁にはグルタミン酸等の遊離アミノ酸が多く含まれていることが確認されており、エキスとしての利用価値が見出されていた。

本研究において、ちりめん煮汁中の不溶性物質の主成分をタンパク質と特定し、その処理に最適なプロテアーゼを決定した。プロテアーゼを用いてタンパク質を処理し、遊離アミノ酸に変換することにより、 呈味性の向上につながるという結果を得た。また、酵素処理は、煮汁の清澄化や濃縮時の発泡、ろ過時の 目詰まりの抑制につながることを確認した。

キーワード: ちりめん、エキス、酵素処理

1 はじめに

本県のちりめんじゃこは色、味等の品質が良いことから全国的に高い評価を得ている。一方、製造時に漁獲量の約2倍量(平成11年では推定約8,000トン)生じる大量の煮汁は現在、一部は利用されているが大部分は廃棄され、その有効利用が望まれている。

平成2年度の研究において、煮汁中にはグルタミン酸等の呈味性を示す遊離アミノ酸を多く含まれていることが確認された。

しかし、煮汁は、煮沸時に加える塩により塩分 濃度が高くなっており、また、多くの不溶性の物 質を含むため懸濁している。原液のままでは呈味 性が低く、保存性も悪い。このような問題点から 食品への利用へは至らなかった。

本研究では、これらの問題を解決し、ちりめん 煮汁を用いた特徴ある天然調味料を開発すること を目的とする。

本研究により、酵素処理による不溶性物質の処理等、新たな知見および方向性を見出したので報告する。

2 実験方法

2 - 1 成分分析等

一般栄養成分の分析は、日本食品標準成分表分析マニュアルにしたがった。

遊離アミノ酸および核酸は、試料にアルコール 濃度が80%となるようにエタノールを加え、遠心 分離することにより除タンパクを行い、上澄液を 減圧乾固させた。遊離アミノ酸の場合は0.02N HCIで定容後、0.20µmのフィルターでろ過し、 アミノ酸分析に供した。高速アミノ酸分析装置は、 L-8800形(日立計測器サービス㈱製)を使用し た。核酸の場合は蒸留水で定容後、0.20µmのフィル ターでろ過し、核酸分析に供した。装置は、 LC-10A(㈱島津製作所製)を使用し、紫外分光 光度計検出器(SPD-10AV)により検出した。

有機酸については、試料を蒸留水で10倍希釈し、0.45µmのフィルターでろ過後、有機酸分析に供した。装置は、LC-10A有機酸分析システム(㈱島津製作所製)を使用し、イオン抑制逆相クロマト法により分離し、電気伝導度検出器(CDD-6A)で検出した。

2 - 2 使用酵素剤

成分分析の結果から、煮汁の不溶性物質の多く

^{*} 農林畜水産物を用いる食品開発に関する研究

^{*1} 食品開発センター食品開発部

表 1 使用酵素剤一覧

プロテアーゼA「アマノ」G プロテアーゼP「アマノ」3C ペプチダーゼR 大和化成㈱ プロチンFN プロチンFA プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ		27.543.237.13
プロテアーゼM「アマノ」G プロテアーゼA「アマノ」G プロテアーゼP「アマノ」3C ペプチダーゼR 大和化成㈱ プロチンFN プロチンFA プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ	企 業	酵素
プロテアーゼA「アマノ」G プロテアーゼP「アマノ」3C ペプチダーゼR 大和化成㈱ プロチンFN プロチンFA プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ	天野製薬(株)	ウマミザイム
プロテアーゼP「アマノ」3C ペプチダーゼR 大和化成㈱ プロチンFN プロチンFA プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ		プロテアーゼM「アマノ」G
ペプチダーゼR		プロテアーゼA「アマノ」G
大和化成㈱ プロチンFN プロチンFA プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ		プロテアーゼP「アマノ」3G
プロチンFA プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ		ペプチダーゼR
プロチンAC10F プロチンPC10F サーモアーゼ	大和化成(株)	プロチンFN
プロチンPC10F サーモアーゼ		プロチンFA
サーモアーゼ		プロチンAC10F
		プロチンPC10F
ガルカンナ ギ		サーモアーゼ
グルダミナーゼ		グルタミナーゼ
ナガセ生化学工業㈱ デナチームAP	ナガセ生化学工業㈱	デナチームΑΡ
パパインW-40		パパインW-40
新日本化学工業㈱ スミチームFP	新日本化学工業(株)	スミチームFP
スミチームMP		スミチームMP
スミチームLP50D		スミチームLP50D
ヤクルト薬品工業㈱ パンチダーゼNP-2	ヤクルト薬品工業(株)	パンチダーゼNP-2

がタンパク質であることを確認した。このため、 煮汁の清澄化には、不溶化している高分子のタン パク質を低分子化することにより水溶化すれば良 いという考えから、プロテアーゼが有効と判断し、 酵素剤の選定を行った。

試験に用いた酵素を表 1 に示す。これらの酵素 剤は、実用時を考慮し、最適pHが中性域で、最 適温度が50 付近にある17種のプロテアーゼを主 体とする酵素剤を使用した。これらの酵素剤を用 いて煮汁中のタンパク質を主成分とする不溶性物 質の処理試験を行った。

2 - 3 酵素処理

各酵素の最適pH下で、処理温度を50 一定とし、酵素剤濃度を0.001%から0.20%まで変化させ、酵素処理を行った。

煮汁の清澄化を検討するために、各酵素剤により処理した煮汁の透過上昇率を比較した。処理前の煮汁の濁度(A。)と処理後の煮汁の濁度(A)を測定し、式(1)により透過上昇率(T)を算出す

$$T = \frac{10^{-A} - 10^{-A_0}}{10^{-A_0}} \times 100 \tag{1}$$

ることによりそれを求めた。濁度は660nmにおける吸光度とした。紫外可視分光光度計はUV-2100 (㈱島津製作所製)を使用した。

また、呈味性を検討するために遊離アミノ酸分析を行った。酵素処理前の煮汁と処理後の煮汁の遊離アミノ酸量を測定し、同定された37種のアミノ酸について、苦味、甘味、旨味を呈するアミノ酸に分類し、それらの総量を求めた。

以上の2試験から煮汁の不溶性タンパク質の処理に適当な酵素剤を選定した。

3 結果及び考察

3-1 煮汁の成分分析

煮汁の一般栄養成分を表 2 に示す。塩分(モール法により測定)は2.3g/100g前後含まれていた。この塩分のほとんどは、ちりめんじゃこ煮沸時に沸騰水中に添加されるものである。しかし、無機成分においてCaが25.5mg/100g、Pが0.8mg/100g検出されており、これらはちりめんじゃこから溶出したものと考えられる。炭水化物や脂質はともにほとんど含まれていなかった。そのほか、0.4g/100gのタンパク質を含んでいた。煮汁を塩酸加水分解後、タンパク質構成アミノ酸を分析したところ、ヒドロキシプロリン、プロリンがそれぞれ約 3 mg/100g、約10mg/100g含まれていることが分かった。このことから、およそ50mg/100gのゼラチンを含むことが推測できる。これは全タンパク質の15%を占めることになる。

遊離アミノ酸、有機酸および核酸の分析結果は表3のとおりである。遊離アミノ酸については、機能性アミノ酸として挙げられるタウリンを約40mg/100gと多く含んでおり、旨味成分としてもグルタミン酸を4mg/100g程度含んでいた。カツオだしに多く含まれるアンセリン、カルノシンの

表 2 ちりめん煮汁の一般栄養成分組成

ちりめん煮汁100gあたり

水分	たんぱく質	炭水化物	脂質	灰分	塩分	Na	K	Ca	Mg	P
g	g	g	g	g	g	mg	mg	mg	mg	mg
97.3	0.4	0	0	2.3	2.3	7,027	1,590	25.5	89.7	0.8

表3 酵素処理前後の煮汁およびカツオ節だし の遊離アミノ酸、有機酸および核酸

Amino acids	ちりめん煮汁			
(mg/100g)	処理前	処理後	カツオ節	
Taurine	37.70	35.83	18.23	
Aspartic acid	0.72	4.92	0.46	
Threonine	1.31	5.75	0.78	
Serine	2.12	5.86	0.59	
Glutamic acid	4.17	10.77	1.83	
Glycine	2.11	5.50	1.08	
Alanine	4.20	11.12	3.89	
Valine	1.72	6.86	1.42	
Methionine	1.06	4.30	0.84	
Cysthine	0.44	1.14	0.35	
Isoleucine	1.05	5.27	0.88	
Leucine	1.70	11.69	1.95	
Tyrosine	1.29	6.21	0.90	
Phenylalanine	1.36	6.28	1.22	
Ornithine	0.34	0.52	0.58	
Lysine	2.22	11.72	2.55	
Histidine	7.39	8.76	50.55	
Anserine	0.00	1.56	31.45	
Carnosine	0.77	0.40	3.18	
Arginine	1.31	7.81	0.00	
Proline	0.00	1.28	0.01	
Organic acids (mg/100g)	処理前	処理後	カツオ節	
Mailic acid	0.85	1.64	1.11	
Succinic acid	0.85	1.35	0.82	
Lactic acid	25.63	25.25	24.73	
Fumaric acid	0.00	0.00	0.11	
Acetic acid	2.59	2.69	2.61	
Pyroglutamic acid	1.10	1.16	1.12	
Nucleic acid (mg/100g)	処理前	処理後	カツオ節	
IMP	14.33	3.74	17.91	

機能性アミノ酸については、ほとんど含まれていなかった。有機酸については、カツオだし同様、乳酸や酢酸が多く含まれていた。核酸については、旨味成分としてイノシン酸を14.3mg/100g含み、全体としては、カツオだしに劣らない結果が得られた。

3 - 2 酵素剤の選定

透過上昇率測定の結果を表4に示す。酵素剤濃度0.005、0.01%において効果は得られなかった。0.05%以上の酵素剤濃度より濁度の減少がみられ、0.20%では、多くの酵素剤において10%以上の透過上昇率が得られ、最も大きいものでは、20%弱の透過上昇率が得られた。

この結果から透過上昇率が10%以下のものを除いて、遊離アミノ酸の分析を行った。結果を図1に示す。処理前の煮汁の呈味性遊離アミノ酸量が約32mg/100mlであったのに対し、酵素処理後の

表 4 酵素剤濃度に対する透過上昇率の変化

	酵素剤濃度					
四条刖	0.01%	0.05%	0.10%	0.20%		
ウマミザイム	-0.30	6.04	11.23	12.89		
プロテアーゼMG	-1.43	0.92	10.23	14.52		
プロテアーゼAG	-5.00	-1.87	5.91	11.15		
プロテアーゼP 3G	-0.95	-2.27	1.06	3.82		
ペプチダーゼR	-4.62	1.20	10.88	14.52		
プロチンFN	-5.79	8.50	5.62	14.58		
プロチンFA	-5.01	2.02	4.33	11.84		
プロチンAC10F	0.84	10.71	11.38	12.62		
プロチンPC10F	-4.79	3.20	6.15	10.72		
サモアーゼ	2.34	2.46	11.31	13.69		
グルタミナーゼ	-3.58	1.44	9.83	16.57		
デナチーム	-8.95	-3.85	2.84	17.00		
パパインW40	-0.47	0.45	2.79	4.52		
スミチームFP	-1.19	5.14	6.34	18.78		
スミチームMP	8.15	3.40	5.65	13.58		
スミチームLP-50D	-0.77	6.01	4.99	5.02		
パンチダーゼNP-2	0.77	1.76	6.48	6.48		

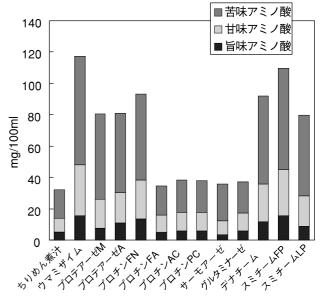


図1 酵素処理後の呈味性遊離アミノ酸

煮汁においては、多いものでは、約120mg/100ml と4倍近い増加量を示した。遊離アミノ酸量が著しく増加した酵素剤には、ウマミザイム、スミチームFP、プロチンFN、デナチーム等があったが、この結果と、透過上昇率の結果とを検討した上で、煮汁の不溶性タンパク質の処理に適当な酵素剤をスミチームFPおよびウマミザイムに決定した。

スミチームFP、ウマミザイムはともに酵素濃度は0.05%、処理時間は比較的短時間の30分で充分な効果が得られた。

3-3 煮汁の酵素処理

酵素処理前と酵素処理後の煮汁およびカツオだし(かつお節50gを水1Lに抽出したもの)の遊離アミノ酸、有機酸および核酸の分析結果は表3のとおりである。

処理後の遊離アミノ酸は、総量が約2倍になり、総タンパク質量の半分以上を遊離アミノ酸が占める結果となった。旨味成分であるグルタミン酸については、処理前に比べ2倍以上に増加しており、カツオだしと比較しても約6倍になることが分かった。有機酸については処理後に変化がなかったが、核酸は処理後に減少した。核酸は減圧濃縮時にも減少したため、フォスファターゼによる酵素的な分解によるものではなく、熱により分解がおこったものと推測される。

酵素処理により、煮汁には酵素剤による若干の 着色がみられるものの、液は清澄化しており、官 能検査からは、処理後の煮汁に旨味の向上がみら れるという結果が得られた。

酵素処理は清澄化や呈味性の向上のほかに、濃縮時の発泡やろ過時の目詰まりを抑制できるなど、高分子のタンパク質が起因していたとみられる加工上の問題解決につながり、煮汁の加工適性の向上という面からも、酵素処理の有効性が示された。3 - 4 官能検査

酵素処理後の煮汁、と昆布の合わせだし、 昆布とかつおの合わせだし、以上3種のだしを

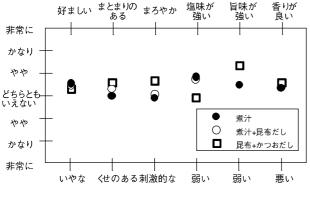


図2 官能検査

調製し、そうめんのつゆとして官能検査を行った。結果を図2に示す。ほとんどの項目について、が他に比べ良い結果を得ているが、「調味液として好ましいか」といった設問に対しては に劣らない結果が得られた。つまり、カツオ節のような洗練された風味ではないにしても、ちりめん由来の特徴的な風味が受け入れられていることが確認できた。また、有意差は得られなかったが、煮汁に昆布だしを合わせることにより、味にまとまりが出る傾向もあるようである。

4 まとめ

- (1) ちりめん煮汁は、機能性成分であるタウリン や旨味成分であるグルタミン酸やイノシン酸等 を多く含んでおり、魚介風味の新規調味料原料 となり得る可能性が示唆された。
- (2) 煮汁の懸濁物質のほとんどが不溶性のタンパク質であることを確認し、その処理に最適なプロテアーゼを決定した。
- (3) 酵素剤を用いることにより、濁度の減少および呈味性の向上が得られた。また、濃縮時の発泡やろ化時の目詰まりを抑制するなど、酵素処理は加工性の向上の面からも有効性が示された。

以上のような結果を得ることができたができたが、ちりめん煮汁の原液のままでは呈味性も弱く、保存性の低さもあるため、濃縮の必要がある。濃縮すると含有する塩分を高濃度にしてしまうため、脱塩の必要性も出てくる。今後は、これらの問題を解決するため、濃縮、脱塩の方法を検討していかなければならない。

5 参考文献

- 1)柚木崎千鶴子.平成2年度研究成果発表会要旨集.宮崎県工業試験場,1990.
- 2) たとえば越智宏倫.天然調味料.光琳,1993,126-132.