

難分解性素材を用いた醤油系調味料製造技術についての検討

—植物性素材を用いた醤油系調味料の開発—

山本展久・水江智子・江藤 勸

食品産業担当

Study on a Sauce Using the Digestion-resistant Materials

—The Development of Vegetable or Fungi Sauce —

Nobuhisa YAMAMOTO, Satoko MIZUE, Susumu ETO

Food Industry Section

要 旨

酵素利用技術の応用研究の一環として、大分県産乾燥しいたけや白菜、白ねぎをそれぞれ原料とした醤油系調味料製造技術の検討を行った。セルラーゼ、マンナーゼなどを使用することで、効率よくきのこ類や野菜類を分解することができ、それぞれの特徴を有した醤油系調味料を得ることができた。

1. はじめに

醤油の起源について定説はないが、醬（ひしお）がその原形で、中国から日本に伝わったというのが有力である⁽¹⁾。一般に醬とは固形物と液体が混ざった状態を指し、油とは上に浮かぶものであることから醬を濾して液体だけにしたものが醤油であると考えられる。以下に記述する醬は原料が何であれ、蛋白質を分解酵素によってアミノ酸にまで分解して得られる旨味調味料である。

このように中国からの伝播により、日本では縄文時代末頃には醬（ひしお）の類いがあったといわれており、果物・野菜・海藻などを材料とした草醬（くさびしお）、魚や獣肉による魚醬（ししびしお）、穀物による穀醬（こくびしお）の3種が起源である。後に草醬は漬物に、魚醬は塩辛に、穀醬は味噌醤油に発展した⁽²⁾。

近年になって、魚醬は珍味としての塩辛から調味料としての魚醤油（ぎょしょうゆ）へ広がりを見せ、国内各地でも様々な魚を用いた製造が活発になってきた。これに伴い魚醤油製造技術に関する支援要請も増加しており、製造および品質向上におけるノウハウの蓄積が欠かせないものとなった。そこで、これまでの各種魚醤油での取り組みをとおして、原料魚種に応じた効率的な製造条件を探索し、魚醤油製造技術を蓄積してきた。

一方、調味料の多様化に伴い、現代の草醬なる新規の調味料開発に対する要望もあり、これまでにない地域資源を活用した草醬の開発に着手した。特に本年度は大分

県産乾燥しいたけ、白菜、白ねぎを材料に調味料化を検討した。

2. 試験内容

2.1 草醬の仕込み試験

2.1.1 乾燥しいたけを用いた草醬の仕込み試験

乾燥しいたけを水戻しし、フードプロセッサーを用いてミンチ状に細断した。このしいたけミンチに塩を対水塩分で20%となるように添加した。この混合物をよく攪拌し、塩をミンチに充分なじませた。これに各種分解酵素（工業用酵素として市販品）を添加し、パッキン付きのガラスポットに入れ、40℃および50℃の恒温槽に保存し、時々攪拌しながら分解反応を行わせた。

50℃での分解後、粗めのガーゼ状の布を用い、一昼夜かけて粗濾過を行った。濾紙を用いて濾過した後、火入れ殺菌を行った。殺菌条件は85℃15分間とし、品温到達からの経過時間とした。火入れ後再度濾紙濾過を行い、濾液をしいたけ醤油（草醬）とした。

2.1.2 白菜および白ねぎを用いた草醬の仕込み試験

白菜および白ねぎを20分間蒸煮し、冷却後ロボクーブでペースト状にした。このペーストを2.1.1と同様な操作によって醤油（草醬）とした。

2.2 しいたけ醤油の製品分析

2.2.1 全窒素（TN）

醤油サンプルを蒸留水で希釈し、ケルダール法⁽³⁾に従

って分析した。

2.2.2 食塩分

醤油サンプルを蒸留水で希釈してモール法⁽³⁾に従って分析した。

2.2.3 アンモニア態窒素 (AN)

アルカリ条件下で揮発する揮発性塩基物質を測定することでアンモニア態窒素量とした。すなわち、醤油サンプル2mlに蒸留水100mlを加えて蒸留器にセットし、閉鎖系で40%NaOH 20mlを添加して蒸留した。留液について0.1N H₂SO₄で滴定して揮発性塩基物質（アンモニア態窒素）を定量した。

2.2.4 アンモニア態窒素 (AN) /全窒素 (TN)

アンモニア態窒素の値を全窒素の値で除して算出した。もともと魚醤油開発時に設定したもので、全窒素分の中でアンモニア態窒素の占める比が大きくなると特有の臭みを感じるようになることから、臭みを軽減した製品開発の指標とした。

3. 結果及び考察

3.1 しいたけ醤油について

しいたけのようなきのこ類の細胞壁はセルロース、ヘミセルロース、リグニンなど様々な多糖類が複雑に絡み合った構造をしており、その中にはグルカンやマンナン、キシランなども含まれている。今回のしいたけを材料とした草醤を開発するにあたり、細胞壁を崩壊させ、たんぱく質などの旨味の抽出を効率よく行うことが必要であった。そこで、しいたけにセルラーゼなどの酵素を作用させ、細胞壁を分解させることを検討した。

この考えに基づき、平成27年度には予備的にセルラーゼとマンナーゼを添加することでしいたけ醤油を試作した。この方法で調製した試作品は各方面で好評を得られたため、今年度はそのレシピをもとに、さらなる高品質化・高効率化を目指して、以下の酵素添加について検討を行った。

3.1.1 キシラナーゼの添加について

セルラーゼおよびマンナーゼに加え、キシラナーゼ2種（AおよびB）を添加し、試作した。結果をTable Iに示す。H27試作は平成27年度に予備的に行ったセルラ

Table I 乾燥しいたけの仕込み試験（キシラナーゼについて）

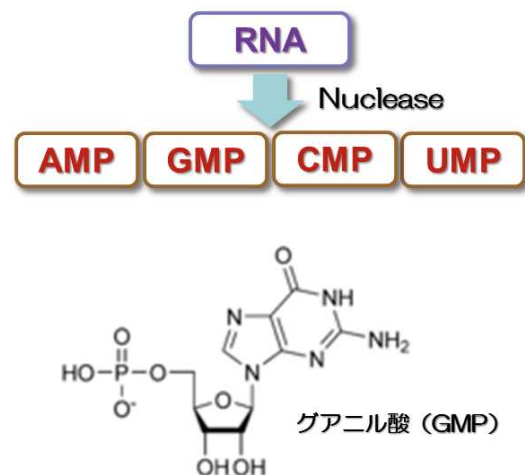
	H27試作	Xylanase		
		Ctrl	A	B
全窒素 (g/100ml)	0.41	0.40	0.39	0.39
アンモニア態窒素 (g/100ml)	0.11	0.06	0.06	0.06
塩分 (g/100ml)	20.2	23.5	23.2	23.0

ーゼとマンナーゼでの試作品で、コントロール (Ctrl) はセルラーゼとマンナーゼの添加区（基本的にH27試作と同レシピ）、さらにそれらに加え、キシラナーゼAおよびBをそれぞれ添加した区を設けた。旨味の指標である全窒素はいずれも0.4g/100ml前後となっており、一般的な醤油のそれ（およそ1.0~1.5）に比べて、かなり低くなっている。しかしながら、官能的にはいずれもかなり旨味を感じるものであった。これは後述するようにアミノ酸のような含窒素成分の旨味以外にも、核酸系のものが含まれているからではないかと考察した。もともとしいたけ、特に乾燥しいたけはグアニル酸のような核酸系旨味成分が豊富であると言われており、しいたけ醤油の旨味もそれらの相乗効果によるものと考えられる。

数値的には大きな差はなかったものの、複数人による官能評価によってキシラナーゼAの試作区が最も評価が高く、今後の試作および製造にはキシラナーゼAを用いることとした。

3.1.2 ヌクレアーゼの添加について

乾燥しいたけの旨味はグアニル酸 (GMP) が主体であると言われている。グアニル酸とはイノシン酸などと共に核酸系旨味成分のひとつで、DNAやRNAのような核酸が酵素的（ヌクレアーゼ等）に分解され、産生されるものである（下図）。



本来、乾燥しいたけにはグアニル酸が含まれ、旨味を呈しているが、今回はさらにグアニル酸の増強を狙って酵素添加による仕込みを検討した。しいたけ醤油を仕込む際、セルラーゼやマンナーゼに加え、キシラナーゼを併用することでしいたけの細胞壁を効率よく分解し、溶出した核酸にさらにヌクレアーゼを作用させることでグアニル酸が蓄積するように設計した。

3.1.1の実験系に、さらにヌクレアーゼ添加・無添加の区を設け、調製したしいたけ醤油のグアニル酸濃度を測定した。結果をTable IIに示す。コントロール、キシ

Table II 乾燥しいたけの仕込み試験（ヌクレアーゼについて）

Xylanase	Ctrl		A		B	
	-	+	-	+	-	+
Nuclease	-	+	-	+	-	+
グアニル酸 (mg/100ml)	31.0	33.3	29.6	35.3	31.9	34.6

ラナーゼ A および B のいずれにおいても、ヌクレアーゼを添加することでグアニル酸濃度が上昇した。ここでも複数人による官能評価を行ったところ、キシラナーゼ A のヌクレアーゼ添加区が最も評価が高かった。

3.2 白菜および白ねぎ醤油について

基本的な考えは 3.1 と同様で、白菜や白ねぎのような野菜系素材の分解には細胞壁の構成要素であるセルラーゼの崩壊が必須である。そこで、白菜および白ねぎを材料に醤油を仕込むにあたって、2 種類のセルラーゼで比較した。結果を Table III に示す。旨味の指標である全窒素はいずれも 0.14g/100ml 前後となっており、一般的な醤油はもちろん、しいたけ醤油よりもかなり低い値となっていた。グアニル酸濃度は白ねぎで白菜よりも高濃度となっていたが、セルラーゼの種類による差はなく、いずれもしいたけ醤油の半分ほどの濃度であった。官能的には白菜や白ねぎの特徴を備えた調味料となっていた。

Table III 白菜・白ねぎの仕込み試験（セルラーゼについて）

	白菜		ねぎ	
	A	B	A	B
全窒素 (g/100ml)	0.15	0.14	0.13	0.13
アンモニウム窒素 (g/100ml)	0.03	0.02	0.02	0.02
塩分 (g/100ml)	23.9	24.3	23.7	23.9
グアニル酸 (mg/100ml)	6.4	4.9	15.8	15.6

4. まとめ

1. 大分県の特産である乾燥しいたけを原料として草醤を開発した。
2. 植物性（きのこ類）素材を効率よく分解する酵素を選定した。
3. しいたけ醤油では核酸系呈味性成分の増強も試み、ヌクレアーゼを追加することでグアニル酸が増加した。
4. 白菜・ねぎをそれぞれ原料に草醤を試作し、それぞれの特徴を有した調味料となった。

しいたけ醤油については、県内企業から商品化され、発売予定となっている。白菜および白ねぎ醤油については、しいたけ醤油に続く新商品として、さらなる開発を行っていききたい。

今後も引き続き、他の素材についても草醤油への可能性を検討していきたい。

参考文献

- 1) 海老根英雄, 千葉秀雄: 「味噌・醤油入門」, (1985), p161-167, 日本食糧新聞社
- 2) キッコマン株式会社: しょうゆの歴史を紐解く (<http://www.kikkoman.co.jp/soyworld/museum/history.html>)
- 3) 前田安彦: 「初学者のための食品分析法」, (1990), p79-81, 弘学出版