ベトナムの魚醬油と小エビ塩辛ペーストの 化学分析について

小泉幸道・村 清司*・田中秀夫**・岡本章子・柳田藤治
＜東京農業大学農学部醸造学科・*東京農業大学農学部栄養学科・**(財)日本醬油研究所＞

平成8年4月16日受理

Chemical Analysis of Fish Sauce and Salted Shrimp Paste Preserve Made in Viet Nam

Yukimichi KOIZUMI, Kiyoshi MURA*, Hideo TANAKA**, Akiko
OKAMOTO and Fujiharu YANAGIDA

(Department of Brewing and Fermentation, *Department of Nutrition, Tokyo University
of Agriculture, 1-1-1, Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156 Japan and

**The Japan Soy Sauce Research Institute, 3-11, Nihonbashi
Koami-cho, chuo-ku, Tokyo 103 Japan)

Fish sauces *nuoc mam* and salted shrimp paste preserves *mam tom* were obtained in Socialist Republic of Viet Nam and brought to Japan for the study. Free amino acid, organic acid and nucleic acid contents and molecular weight distribution of peptides were determined by HPLC model LC-6A analytical systems of Shimadzu Co. Five kinds of fish sauce contained 2.0~11.9% by weight per weight percentage amino acid, 0.7~2.3% organic acid and 0.1~0.5% nucleic acid whereas 6 kinds of salted shrimp paste preserves did 1.4~3.1%, 1.2~3.5% and 0.1~0.4%, respectively, though the distribution of the contents was not uniform within the seasonings. The significant difference was observed in the ratio of amino acid content to organic acid content: amino acid content being greater for individual fish sauce samples and organic acid content being greater for individual salted shrimp paste preserve ones, while the significant similarities were found in the amino acid and the organic acid compositions: glutamic acid being the highest of the total amino acid content and acetic acid and lactic acid constituting up to 90% of the total organic acid content. Both seasonings contained high levels of guanine, hypoxanthine, and inosine but trace of ATP. In 5 out of 6 salted shrimp paste preserves, AMP ranging from 14.6 to 51.9 mg per 100 g was noted without detectable amount of ATP. On the other hand, most peptides of both seasonings had molecular weight lower than 5,000, suggesting that dipeptides and tripeptides were involved.

Key words: 魚醬油・小エビ塩辛ペースト, ベトナム

緒 言

魚醬油は魚介類の筋肉または内臓を原料とし、飽和に近い食塩濃度の下で、数ヵ月から数年を経過させて製造される。この間に、魚介類に含まれるたん白質分解酵素を中心に、自己消化酵素や増殖した耐塩性微生物の産生する酵素群の作用により、魚介類のたん白質が分解されるとともに、アミノ酸、有機酸等が生成されて、濃厚な

旨味と独特な香りが醸成された発酵調味料となる。東南アジア諸国においては各国固有の魚醬油が広く用いられており、ベトナムではニョクマムと(*nuoc mam*)¹⁾いう。

一方、ベトナムにはこの他に小エビに重量比 20~30%の食塩を加えて混合し、数ヵ月の熟成を経過して作る小エビ塩辛ペーストがある。これは液体だけを利用するものではなく、固形状の物を調味料として、また、そのまま「おかず」として食べるエビ独特の臭気を持つ塩辛

Table 1 Sources of fish sauce *nuoc man* and salted shrimp paste preserve *mam tom*

Sample code	Source**	City
Fish sauce :		
F-1 9*	DONG BA market	HUE
F-2 10	DONG BA market	HUE
F-3 11	DONG BA market	HUE
F-4 14	Market	HAI PHONG
F-5 15	Market	HAI PHONG
Salted shrimp paste preserve :		
S-1	Home made	HUE
S-2	Home made	HUE
S-3	Home made	HUE
S-4	DONG XUAN market	HANOI
S-5	DONG BA market	HANOI
S-6	DONG XUAN market	HANOI

* Sample code corresponds to those of the previous report²⁾.

** Samples obtained in the above markets are commercial products manufactured in food industries.

ペーストであり、マムトム (*mam tom*)¹⁾ とよばれている。筆者らはベトナムで収集した魚醬油と塩辛ペーストの一般分析を行い、前報²⁾で報告した。今回はこれらの試料の遊離アミノ酸、有機酸、核酸成分およびペプチドの分子量分布を検討し、各成分の特徴を明らかにしたので以下に報告する。

実験方法

1. 供試試料

魚醬油については、前報²⁾で報告した試料のうち、ベトナムの国営工場及び民間工場で収集した未完成製品については本実験では省略し、市場で購入した魚醬油5点を供試試料とした。従って試料 No. については、前報²⁾で供試した試料 9～11 を本報では F-1～3、さらに試料 14・15 を F-4・5 とした。また、小エビ塩辛ペーストの試料については、前報²⁾と同一試料であるが、6点の内3点は実際にベトナムの家庭で作製されたものであり、残り3点は市場で購入したものである。試料 No. については、前報²⁾で供試した試料 1～6 を本報ではそのまま S-1～6 とした。供試試料について Table 1 に示した。

2. 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸の分析は、試料をアミノ酸分析用希釈液で希釈後、フィルター (pore size 0.45 μm) で濾過し、島津 LC-6A アミノ酸分析システムにより行った。

3. 有機酸

有機酸の分析は、試料を移動相で希釈後、フィルター (pore size 0.45 μm) で濾過し、島津 LC-6A 有機酸分析システムにより行った。

4. 核酸成分

核酸成分は、試料を移動相で希釈後、フィルター (pore size 0.45 μm) で濾過し、島津 LC-6A システムにより、Asahipak GS-320H のカラムを用いて分析・定量した。

5. ペプチドの分子量分布

ペプチドの分子量分布は、試料を移動相で希釈後、フィルター (pore size 0.45 μm) で濾過した。標準物質として、インシュリン B (MW : 3500)、アプロチニン (MW : 6500)、チトクロム C (MW : 12500)、ラクトアルブミン (MW : 14000)、オボアルブミン (MW : 45000) を供試して、島津 LC-6A システムにより、Asahi-pak GS-320H のカラムを用いて分析し、区画面積測定法により百分率を求めて示した。

実験結果及び考察

1. 遊離アミノ酸

魚醬油と小エビ塩辛ペーストの遊離アミノ酸と必須アミノ酸含量を、Table 2 に示した。参考までに前報²⁾で報告した総窒素とホルモール態窒素の含量も、同表に示した。まず魚醬油については、総アミノ酸量は 2.0～11.9% とその幅は大きく、特に F-2 の試料は他の平均的な試料よりも 5 倍近くも多かった。含量の多いアミノ酸はグルタミン酸で、19～27% の割合で含まれていた。イソロイシン、ロイシン、リジン、アスパラギン酸、グリシン、アラニン等も多く含まれていた。全アミノ酸中の必須アミノ酸の割合は 34～47% と高く含まれていた。市販魚醬油5点の遊離アミノ酸を分析したが、F-2 と

Table 2 Free amino acid composition of fish sauces and salted shrimp paste preserves made in Vietnam (mg/100 g).

Sample code	Fish sauce					Salted shrimp paste preserve						
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	
T. N (%)	0.66	1.88	1.59	2.11	1.82	2.87	2.22	2.26	2.54	1.93	2.53	
F. N (%)	0.44	0.92	0.86	1.20	1.02	1.32	1.04	1.24	0.98	1.04	1.04	
Amino acid	Thr	85	648	403	114	99	10	2	1	117	28	75
	Vla	170	2222	1376	170	137	240	180	156	127	91	128
	Met	87	164	104	72	71	135	53	54	76	28	88
	Ile	177	942	635	97	91	199	158	139	113	83	131
	Leu	260	654	456	140	142	356	142	212	209	140	243
	Phe	131	1	1	108	94	129	60	90	95	68	127
	Lys	233	980	543	120	99	153	30	98	126	88	153
	Asp	123	641	264	279	231	27	22	27	186	101	267
	Ser	47	516	310	40	24	1	ND	ND	86	1	9
	Glu	713	2316	1580	571	449	556	234	142	349	316	565
	Pro	27	280	159	51	43	73	87	77	45	15	61
	Gly	90	496	320	165	119	217	2	243	89	97	199
	Ala	329	623	373	334	274	510	551	97	247	199	278
	Cys	22	ND	5	73	34	357	247	ND	13	36	87
	Tyr	32	949	631	27	21	44	21	23	60	59	159
	His	99	461	299	41	55	94	25	7	63	7	46
	Arg	1	6	20	ND	ND	1	1	ND	75	2	14
Total	2626	11899	7479	2403	1983	3066	1815	1366	2076	1359	2630	
E. ¹⁾	1143	5611	3518	822	733	1186	625	750	863	526	945	
E./T. A ²⁾ (%)	43.5	47.2	47.0	34.2	37.0	38.7	34.4	54.9	41.6	38.7	35.9	

ND: not detected, 1) Essential amino acid, 2) Total amino acid

F-3 は他の 3 点よりもはるかに高い含量であった。前報²⁾において、魚醬油の原料魚について説明したが、筆者らが案内された国営工場では、サバとカタクチイワシを 80% と 20% の割合で混合して製造し、この他に、ハタハタやアジなども使用しているとのことである。供試試料の原料魚やその配合割合などについては分からないが、F-2 と F-3 の遊離アミノ酸量が高く検出されたことは、原料魚や製造法に基づく差だけとは考えられない。試料数が少ないので、明確なことは言えないが、恐らく何らかの形でアミノ酸液などを添加したとも考えられる含量である。官能試験は前報²⁾で行っているが、この F-2 と F-3 は他の試料に比べて、総合評価は一段と良かった。

次に小エビ塩辛ペーストについては、総アミノ酸量は 1.4~3.1% で、試料によって含量の差がみられた。これは試料 S-1~3 は家庭の壺から収集したもので、S-1 と 2 は仕込み 6 ヶ月、S-3 は仕込み 2 週間で、仕込日数が異なっている。また、S-4~6 は市場で購入したもので仕込日数などはわからないが、試料の違いからこのような含量の差がでたものと思われる。含量の多いアミノ

酸はグルタミン酸で、10~23% の割合で含まれていた。この他に多いアミノ酸は、魚醬油とほぼ同じであった。また、必須アミノ酸の割合は 34~55% であった。

魚醬油と小エビ塩辛ペーストに共通してみられたことは、グルタミン酸含量が高く、さらにアミノ酸含量が高いことで、これらは濃厚な旨味調味料としての役割に寄与していると考えられるが、個々のアミノ酸量については製品間に差がみられた。

2. 有機酸

魚醬油と小エビ塩辛ペーストの有機酸含量を、Table 3 に示した。まず魚醬油の総有機酸量は 0.7~2.3% であった。含量の多い有機酸は酢酸と乳酸で、全体の 80~90% を占めていた。ビログルタミン酸は 7~11% の割合であった。逆に含量が少ないか、あるいは検出されない有機酸は、 α -ケトグルタル酸、クエン酸、ビルビン酸、リンゴ酸、ギ酸、フマル酸、レブリン酸であった。酢酸と乳酸の含量が高いが、これらは原料から由来する以外に、微生物の作用により、生じる成分^{3,4)}である。コハク酸については、その呈味は独特な貝類様の旨味⁵⁾を持っており、コク味に関与していると思われる。

Table 3 Organic acid content of fish sauces and salted shrimp paste preserves made in Vietnam (mg/100 g).

Sample code Organic acid	Fish sauce					Salted shrimp paste preserve					
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
α -Ketoglutaric	ND	5	3	ND	ND	11	27	26	13	17	16
Citric	2	ND	ND	ND	ND	3	2	5	ND	ND	3
Pyruvic	ND	2	ND	ND	3	1	ND	ND	1	ND	8
Malic	ND	2	2	1	5	2	4	4	1	2	14
Succinic	52	20	159	12	141	573	196	309	118	114	143
Lactic	164	470	1246	333	232	881	418	662	353	445	268
Formic	19	ND	ND	8	ND	19	3	1	ND	2	6
Fumaric	ND	ND	2	ND	18	7	6	2	1	4	1
Acetic	374	551	659	525	755	1312	1664	2210	551	1197	694
Levulinic	ND	ND	ND	ND	ND	ND	21	8	ND	ND	ND
Pyroglutamic	55	131	179	70	109	477	248	301	143	120	265
Total	666	1181	2250	949	1263	3285	2589	3528	1181	1901	1418

ND : not detected

次に小エビ塩辛ペーストの総有機酸量は 1.2~3.5% であった。含量の多い有機酸は酢酸で、全有機酸の 40~64%, 次いで乳酸が 16~30%, ピログルタミン酸とコハク酸は 15% 前後を占めていた。含量の少ない有機酸は、魚醤油と同様であった。供試試料の内、試料 S-1~3 は家庭の壺から収集したものであるが、特に S-3 は他の試料に比べて有機酸量が高く、なかでも酢酸含量が高かった。魚醤油と同様に微生物の作用によるものと考えられる。これらは市場で購入した S-4~6 に比べ有機酸量が多いが、これは各家庭の独特な手法によるものなのか、あるいは家庭での製造のため微生物が繁殖しやすいことによるものなのかは、興味あるところである。また、アミノ酸含量と有機酸含量を比較すると、魚醤油は全製品がアミノ酸 > 有機酸に対して、小エビ塩辛ペーストでは、6 試料中 4 点においてアミノ酸 < 有機酸となっており、その内の 3 点 S-1~3 は全て家庭の壺より収

集したものである。魚醤油と小エビ塩辛ペーストでは内容が異なるので同一比較はできないが、アミノ酸含量と有機酸含量の構成比の相違は、前述の通り製造法の違いや原料そのものの違いによるものと推察する。

小エビ塩辛ペーストの官能検査²⁾では、エビの香りが強く、エビの味が最後まで口に残り、ムレ臭も感じられ、全試料共、総合評価は悪かった。

3. 核 酸 成 分

水産動物筋肉中には、アデノシン 5'-三リン酸 (ATP) をはじめ、アデノシン 5'-二リン酸 (ADP), アデノシン 5'-一リン酸 (AMP), イノシン 5'-一リン酸 (IMP) 等のヌクレオチドが含まれている。魚醤油と小エビ塩辛ペーストの核酸含量を、Table 4 に示した。魚醤油の総核酸成分含量は 0.1~0.5% であった。含量の多い核酸はグアニンとヒポキサンチンで、次にイノシン、アデノシン、アデニンであった。ATP はほとんど検出されなか

Table 4 Nucleic acid composition of fish sauces and salted shrimp paste preserves made in Vietnam (mg/100 g).

Sample code Nucleic acid	Fish sauce					Salted shrimp paste preserve					
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
Adenosine	5.5	57.1	38.8	15.3	13.7	18.6	ND	5.2	25.9	12.1	4.5
AMP	4.6	6.7	3.6	17.8	17.5	27.3	51.9	14.6	24.4	33.3	35.0
ADP	3.1	15.1	10.1	14.5	26.9	20.2	ND	17.4	12.7	17.1	7.9
ATP	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10.4	ND	ND	ND
Adenine	9.6	12.9	12.1	30.2	34.4	18.1	8.7	12.5	19.0	15.9	14.1
Inosine	12.2	53.0	69.6	40.8	33.9	56.3	27.8	19.9	48.6	25.3	10.1
Guanine	35.6	222.6	193.2	73.5	97.6	19.0	ND	7.1	154.7	58.6	203.7
Hypoxanthine	27.9	126.1	108.8	94.6	86.5	98.2	4.2	1.6	79.9	36.5	93.1
Total	98.7	493.5	436.2	286.7	310.5	257.7	92.6	88.7	365.2	198.8	368.4

ND : not detected

Table 5 The molecular weight distribution of peptides in fish sauces and salted shrimp paste preserves made in Vietnam (mg/100 g).

Sample code Molecular weight	Fish sauce					Salted shrimp paste preserve					
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
lower than 5,000	99.8	99.8	99.9	97.3	98.7	92.3	84.4	88.6	74.2	82.4	85.5
5,000~10,000	0.1	0.2	0.1	1.4	0.7	7.7	11.4	8.8	20.4	13.8	12.1
10,000~15,000	0.1	ND	ND	0.8	0.4	ND	2.2	1.1	3.1	2.6	1.5
greater than 15,000	ND	ND	ND	0.5	0.2	ND	2.0	1.5	2.3	1.2	0.9

ND : not detected

った。呈味力が強く、旨味に富んでいるIMP は、ATP から ADP、AMP と分解し、さらに IMP からイノシン、ヒポキサンチンまで分解される⁶⁾。魚肉には多くのIMP⁷⁾が含まれているが、魚醬油には含まれていない。この原因は、魚や熟成中に混入する微生物のホスファターゼにより IMP が分解され、イノシンやヒポキサンチンになるためであり⁶⁾、本試料からも検出されなかった。また、これらの分解経路から推察すると、本来、魚肉中に少量しか存在していないAMP やADP が魚醬油の製造工程を通して、ホスファターゼの作用を免れて残存することは考えられないが、本実験で供試した5点には全て検出されている。この原因については特定できないが、ベトナム産の原料魚による影響か、あるいは魚醬油中に含まれる分解酵素が、ADP やAMP を分解しないで反応が進み、残存したことも考えられる。いずれにしても特徴的な結果なので、この点については本稿とは別に検討したいと考えている。

次に小エビ塩辛ペーストについては、総核酸成分含量は0.1~0.4% であった。含量の多い核酸は魚醬油と同様に、グアニン、ヒポキサンチン、イノシンであった。一般にエビ、カニ、タコ、イカ、貝類等の甲殻類や軟体動物では、IMP はほとんどなく、ADP やAMP が多く含まれる。この点が、魚肉と水産無脊椎動物のヌクレオチド組成の最も著しい相違点である⁷⁾。供試試料からはIMP は含まれていないが、魚醬油と同様にAMP とADP は含まれていた。このことは、甲殻類や軟体動物では、AMP デアミナーゼが欠けており、水揚げ後もAMP からIMP の反応が進まず、AMP のまま残存することが知られている⁷⁾。これらの点を考え合わせると、小エビ塩辛ペーストのSシリーズのAMP 含量が、概して魚醬油のFシリーズのAMP 含量を上回っていることは、この理由によるものと推察する。

ATP は6試料の内、S-3のみが10.4mg/100g 含まれていた。この試料は家庭の壺から収集したものであるが、ATP が分解されないで有意に残存していたことは、特異的なことであると思われる。

4. ペプチドの分子量分布

魚醬油と小エビ塩辛ペーストのペプチドの分子量分布を、Table 5 に示した。まず魚醬油については、分子量5,000 以下がほとんどで、わずかに5,000 以上が検出された。また、小エビ塩辛ペーストについては、分子量5,000 以下が72~92%、5,000~10,000 は8~20%、10,000 以上はわずかであった。鍛治⁹⁾は魚醬油中のT-N由来の成分として、遊離アミノ酸以外の含窒素成分が多く、特にグルタミン酸を含有するオリゴペプチドが多いと指摘している。この他にペプチド区分を構成するアミノ酸残基としては、グルタミン酸、アスパラギン酸、スレオニン、グリシン、バリン、セリンなどが多いといわれるが、特にグルタミン酸やアスパラギン酸などのオリゴペプチドは、酸味や旨味を呈するほか、苦味、酸味や塩味の緩衝作用があるといわれるので⁹⁾、これらはその他の呈味成分と相まって、魚醬油の持つコク味や深味に関与していると思われる。

魚醬油と小エビ塩辛ペーストの主要な成分の分子量が、5,000 以下の低級ペプチドであるので、これらの呈味のほとんどはアミノ酸の他、ジペプチド、トリペプチドによるものと思われる。現在、これらのペプチドの種類については検討中である。

要 約

ベトナムで収集した魚醬油と小エビ塩辛ペーストの遊離アミノ酸、有機酸、核酸成分の各含量およびペプチドの分子量分布を検討した。

(1) 遊離アミノ酸は、両試料共、グルタミン酸量が高く、さらにアミノ酸含量が高かったが、アミノ酸量は製品間に差が認められた。

(2) 有機酸は、両試料共、酢酸と乳酸量が高かったが、有機酸量については製品間に差が認められた。

(3) 核酸成分は、両試料共、グアニン、ヒポキサンチン、イノシンが多く、アデノシン5'-三リン酸はほとんど検出されなかった。

(4) ペプチドの分子量は、両試料共、分子量5,000 以下がほとんどであり、これらはジペプチド、トリペ

チドからなるものと考えられる。

文 献

- 1) 石毛直道, ケネス・ラドル: 魚醬とナレズシの研究, p.143~153, 岩波書店 (1990)
 - 2) 柳田藤治, 小泉幸道, 村 清司, 田中秀夫: 醸協, 89(9), 698-703 (1994)
 - 3) 野白喜久雄, 吉澤 淑, 鎌田耕造, 水沼武二, 蓼沼 誠: 醸造の事典, p.495, 朝倉書店 (1988)
 - 4) 藤井建夫, 酒井 久夫: 日 水 誌, 50, 1061-1066 (1984)
 - 5) 太田静行: 食品調味論, p.128, 幸書房 (1976)
 - 6) 野白喜久雄, 吉澤 淑, 鎌田耕造, 水沼武二, 蓼沼 誠: 醸造の事典, p.498, 朝倉書店 (1988)
 - 7) 小原正美: 食品の味, p.78, 光琳 (1966)
 - 8) 鍛治義延: 醸協, 90(11), 810-815 (1995)
 - 9) 太田静行: 食品調味論, p.155, 幸書房 (1976)
-