市販しょっつの化学成分と腐敗性

藤井建夫*・新国佐幸**

飯田 遙***

Chemical Composition and Putrescible Potential of Commercial "Shottsuru", Japanese Fish Sauce

Tateo FUJII*, Sayuki NIKKUNI**
and Haruka IIDA****Department of Food Science and Technology,
Tokyo University of Fisheries, 4-5-7,
Konan, Minato-ku, Tokyo 108.**National Food Research Institute, Ministry of
Agriculture, Forestry and Fisheries, 2-1-2,
Kan-nondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305.***National Research Institute of Fisheries
Science, Ministry of Agriculture,
Forestry and Fisheries, 5-5-1,
Kachidoki, Chuo-ku,
Tokyo 104.

Chemical compositions and putrescible potential of four commercial *shottsuru* (Japanese fish sauce) samples produced by different manufacturers were examined. The compositions of fresh samples were as follows; pH 4.54-5.56, NaCl 26.2-30.4%, total nitrogen 301-1598 mg/100 ml, volatile basic nitrogen 36.2-170 mg/100 ml, trimethylamine 16.2-44.2 mg-N/100 ml, glutamic acid 378-1081 mg/100 ml, acetic acid 33.2-179 mg/100 ml, inosinic acid 4.5-9.7 mg/100 ml, tyramine 0.18-13.1 mg/100 ml, histamine 0.20-16.6 mg/100 ml, and viable bacterial count less than 10^{-5} /ml. After storage at 30°C for one month, only one sample whose pH was highest among the samples was putrefied. In contrast, bacteria were not detected after the storage in the other two samples which contained high levels of levulinic acid and showed low pHs of 4.54 and 5.02.

(Received Feb. 12, 1992)

しょっつるは一般に高濃度の食塩を含んでいるため腐敗しにくい、製品によっては比較的短期間の間に白濁して悪臭を生じ明らかに腐敗の様相を呈することがある。このような高塩分食品の腐敗現象は食品保蔵学的にも重要な問題と考えられたので、著者らはこれまでに正常品と腐敗品の化学組成および微生物相¹⁾²⁾や腐敗原因細菌³⁾について調べ、さらにその防止法について検討するために、製造工程における細菌群の消長⁴⁾、腐敗に及ぼす pH や貯蔵温度の影響⁵⁾、しょっつるより分離された細菌の耐熱性⁶⁾などについて調べた。しかし以上の検討はいずれも同一加工場の製品について行ったものである。本報ではこのような腐敗が他の加工場で造られた製品でも生じるかどうかについて調べ、併せてそれら市販しょっつるの化学成分についても調べた。

1. 実験材料と方法

(1) 試料

秋田市内の小売店で1982年2月に入手した4試料(いずれも360 ml 容びん詰め、F, H, I, J)をそれぞれ二分し、一方を市販品試料として分析に用い、他方を30°Cで1ヶ月間貯蔵し、貯蔵後の試料として用いた。市販品試料については食塩濃度、pH、揮発性塩基窒素(VBN)量、トリメチルアミン(TMA)量、総窒素量、生菌数、遊離アミノ酸組成、有機酸組成、ATP関連物質組成、不揮発性アミン組成を調べ、貯蔵後の試料については腐敗の有無、VBN、TMA、生菌数を調べた。

(2) 測定法

食塩濃度、pH、VBN、TMA、総窒素、生菌数の測定は前報⁷⁾と同様に行った。遊離アミノ酸は試料のトリクロル酢酸(TCA)抽出液をエチルエーテルでTCA除去したのち0.02 N HClで50~100倍に希釈し、アミノ酸自動分析機(日立835型)を用いて測定した。ATP関連物質についてはFUJIIら⁸⁾の酵素法を用いてイノシン酸、イノシン、ヒポキサンチンを定量した。有機酸は神戸ら⁹⁾の方法によりカルボン酸分析計(盛進製薬S-700型)を用い、また不揮発性アミンは山中・松本¹⁰⁾の方法により高速液体クロマトグラフ(島津LC-6A, SCL-6A, RF-530ほかで構成)を用いて測定した。

2. 結果と考察

市販しょっつる4試料の化学成分と生菌数(Table 1)は、食塩濃度26.2~30.4%、pH4.54-5.56、総窒素

* 東京水産大学食品生産学科(〒108 東京都港区港南4-5-7)

** 農林水産省食品総合研究所(〒305 つくば市観音台2-1-2)

*** 農林水産省中央水産研究所(〒104 東京都中央区勝どき5-5-1)

Table 1 Chemical compositions, viable bacterial counts and organoleptic inspection of *shottsuru* before/after storage at 30°C for one month

	Before storage				After storage			
	F	H	I	J	F	H	I	J
pH	5.56	5.02	5.35	4.54	NT*	NT	NT	NT
NaCl concentration (%)	26.2	28.9	28.8	30.4	NT	NT	NT	NT
Total nitrogen (mg-N/100 ml)	301	406	1598	406	NT	NT	NT	NT
Volatile basic nitrogen (mg-N/100 ml)	36.2	40.0	170.3	77.4	57.5	39.2	173.0	73.9
Trimethylamine (mg-N/100 ml)	16.5	16.2	44.2	19.7	24.7	12.6	36.5	21.1
Viable bacterial count (cells/ml)								
2.5% NaCl BPG medium	1.3×10^5	1.5×10^3	8.3×10^4	<10	3.1×10^6	2.0×10	1.5×10^4	<10
20% NaCl BPG medium	5.9×10^5	9.6×10^3	2.0×10^3	<10	2.7×10^7	<10	1.0×10^3	<10
Organoleptic inspection	normal	normal	normal	normal	putrefied	normal	normal	normal

* NT, not tested.

301~1598 mg/100 ml, VBN 36.2~170 mg/100 ml, 2.5% 食塩加 BPG 培地での生菌数は不検出 (10/ml 以下)~ 1.3×10^5 /ml, 20% 食塩加 BPG 培地での生菌数は不検出~ 5.9×10^5 /ml で、これらの品質にはかなりの差がみられた。これらの試料を 30°C に 1 ヶ月間貯蔵した際の VBN, TMA および生菌数 (Table 1) は、試料 F のみに著しい増加がみられ、逆に試料 H では生菌数は減少した。また官能的にも腐敗が認められたのは試料 F のみであった。なお、試料 F は前報²⁾での腐敗品と同じ加工場で製造されたものである。

Table 2~4 には市販しょつつのアミノ酸、有機酸、不揮発性アミンの各組成を示した。これらの含量は試料によって大きく異なり、全体的に試料 I で著しく高い傾向がみられた。

まず遊離アミノ酸組成についてみると、試料 F, H, J の各アミノ酸組成および含量は類似しているのに対し、試料 I ではそれらと著しく異なった。とくにアスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、リジンなどのアミノ酸含量が試料 I では他の 3 試料に比べて顕著に高く、それらの値は大野・浅野¹¹⁾が数値の魚類を用いて試験したしょつつについて調べた値に比べても著しく高かった。ロイシンおよびリジンが多い点はハタハタを原料とした試験品¹¹⁾に似ていると考えられるが、全体的に試料 I の含量および組成はしょつつよりもむしろ醤油の分析例¹²⁾に類似していると考えられた。

有機酸含量も全般に試料 I が高く、とくにピログル

タミン酸および乳酸が著量認められた。また、試料 H と J ではレブリン酸が検出された。

食品衛生の面で問題となり得る不揮発性アミン含量も試料 I で高く、とくにヒスタミンとチラミンが他の試料に比べ多量検出された。これまでしょつつ中の不揮発性アミンの報告例は見当たらないようであるが、醤油について調べた例¹²⁾では、とくにチラミンおよびヒスタミンが高含量検出され、それぞれ平均 35.6 および 23.2 mg/100 ml であった。試料 I は不揮発性アミンの組成でも醤油と類似した傾向を示した。また試料 H ではヒスタミンが 6.06 mg/100 ml 検出されたが、試料 F と J の不揮発性アミンは 1.2 mg/100 ml 以下であった。

表には示していないが、アミノ酸とともに呈味に重要と考えられるイノシン酸はいずれの試料とも 4.5~9.7 mg/100 ml であった。またイノシンは 4 試料とも 0.13~3.2 mg/100 g であったが、試料 I ではヒポキサンチンが高含量 (69.4 mg/100 ml) 検出された。

前報⁵⁾でしょつつの腐敗は pH 5.5 以上でみられ、pH 5.0 以下ではしょつつ中の細菌はむしろ減少することを報告しているが、本報の結果でも腐敗の認められたのは pH 5.56 の試料 F のみで、この製品では貯蔵前の生菌数が多いことも腐敗の要因と考えられる。一方、貯蔵中に腐敗の進行の認められなかった 3 試料について、それらの微生物抑制に関与すると考えられる要因を上記の分析結果と関連づけて整理すると、まず試料 H では乳酸、クエン酸が高含量検出され、pH が 5.0 と低いこ

Table 2 Free amino acid composition of *shottsuru* (mg/100 ml)

	F	H	I	J
Taurine	23.3	55.8	214.1	36.9
Aspartic acid	89.1	159.3	767.0	179.4
Hydroxyproline	1.7	3.3	23.4	6.6
Threonine	51.0	76.0	434.1	96.5
Serine	43.9	82.0	377.6	87.1
Glutamic acid	377.5	436.2	1081.1	572.0
Proline	41.9	56.4	321.5	69.6
Glycine	37.3	65.9	376.1	74.6
Alanine	80.0	114.6	645.5	128.4
Valine	65.4	84.9	482.1	103.5
Cystine	0.5	2.0	6.4	1.3
Methionine	25.1	33.4	49.7	10.8
Isoleucine	57.4	70.6	301.2	78.4
Leucine	95.7	126.1	411.5	103.6
Tyrosine	35.6	41.4	27.6	5.6
Phenylalanine	43.3	74.6	136.6	14.8
Ornithine	15.8	21.2	45.1	8.5
Tryptophan	3.0	3.8	43.4	2.2
Lysine	99.4	160.4	677.0	136.9
Histidine	37.4	73.3	319.1	54.9
Carnosine	56.2	66.5	134.0	29.6
Arginine	29.7	91.1	33.0	66.0

Table 3 The amount of organic acids of *shottsuru* (mg/100 ml)

	F	H	I	J
Pyroglutamic acid	51.5	26.8	300.8	50.5
Lactic acid	87.6	160.1 ^a	460.7	66.8
Acetic acid	33.2	+ [*]	79.5	178.9 ^b
Levulinic acid	— ^{**}	102.4	—	+
Pyruvic acid	—	—	—	—
Formic acid	2.8	17.9	17.1	10.4
Malic acid	trace	5.7	12.6	1.5
Propionic acid	—	—	5.2	1.3
Citric acid	3.8	32.6	14.2	17.6
Succinic acid	2.0	3.6	10.1	6.8
Butyric acid	1.3	—	13.2	2.5
α -Ketoglutaric acid	—	—	—	—
Isovaleric acid	1.4	—	8.4	13.8
Valeric acid	—	—	—	—

^{*}+, detected as a shoulder of the former peak (a or b).

^{**}—, not detected.

Table 4 Non-volatile amine composition of *shottsuru* (mg/100 ml)

	F	H	I	J
Tyramine	0.18	1.11	13.10	0.19
Putrescine	—*	—	6.00	—
Cadaverine	—	0.84	4.87	—
Histamine	0.94	6.06	16.57	0.20
Agmatine	1.19	3.12	5.41	0.58
Tryptamine	0.25	0.48	2.01	0.08
Spermidine	0.14	0.13	1.17	0.32

*—, not detected.

と、また、試料 J では酢酸が著量含まれ、pH が 4.5 と低いことがあげられる。さらに、試料 H と J ではレブリン酸が検出されたが、レブリン酸は魚肉を消化した魚醬油や本醸造醬油には含まれないことから、これらの試料には植物タンパクを酸分解したアミノ酸液が混合されていると考えられ¹³⁾¹⁴⁾、これらレブリン酸も微生物抑制の一因であることが考えられる。pH が 4.5 付近の分析例は吉中ら¹⁵⁾の報告にもみられるが、大野・浅野¹¹⁾および池見・小笠原¹⁶⁾の試醸品の pH が 5.12~5.88 であったことから考えて、このような低 pH は伝統的製法によるものとは考えにくい。また、試料 I では乳酸が高含量認められるが pH は 5.35 で両試料に比べて高いため、貯蔵中の生菌数の減少は少なかったものと思われる。

既報の分析例^{11)12)~19)}と併せて考えると、しょつつの原料や製造法はかなり多様であり、その品質も加工場の違いによるだけでなく、同一メーカーであっても製造時期等によって異なるものと推察される。それらの違いが製品の貯蔵性に影響していると考えられるが、しょつつの製造法を公開している業者は少なく、本報で用いた 4 試料のうち調査できたのは試料 F の製造元のみであったことから、上記 4 試料の品質の違いがどのような理由によっているのかについては検討することができなかった。

3. 要 約

市販しょつつ 4 試料の化学成分とそれらを 30℃ に 1 ケ月間貯蔵した際の腐敗性について比較した。供試 4 試料は食塩濃度 26.2~30.4%，pH 4.54~5.56，総窒素 301~1598 mg/100 ml，VBN 36.2~170 mg/100 ml，生菌数不検出~ 5.9×10^5 /ml で品質にはかなりの差がみられた。これらのうち貯蔵中に腐敗がみられたのは 1

試料のみで、この製品の pH は 5.56 であった。腐敗を生じなかった 3 試料のうち 2 試料は pH 5.02 と 4.54 と低かった。またこれら 2 試料からはレブリン酸が検出された。残りの 1 試料のアミノ酸、有機酸等の含量は他に比べて著しく高く、それらの組成も大きく異なった。不揮発性アミンはこの 1 試料を除いては低含量であった。

文 献

- 1) 藤井建夫・酒井久夫：日水誌，50，1061 (1984).
- 2) 藤井建夫・酒井久夫：日水誌，50，1067 (1984).
- 3) 藤井建夫・酒井久夫：日水誌，50，1593 (1984).
- 4) 藤井建夫・酒井久夫：日水誌，50，1599 (1984).
- 5) 藤井建夫・酒井久夫：東海水研報，No. 119，9 (1986).
- 6) NAKAYAMA, A., FUJII, T. and NAKAO, M.: *Nippon Suisan Gakkaishi*, 56, 361 (1990).
- 7) 藤井建夫・BASUKI, S. Bambang・戸沢晴巳：日水誌，46，1235 (1980).
- 8) FUJII, Y., SHUDO, K., NAKAMURA, ISHIKAWA, S. and OKADA, M.: *Nippon Suisan Gakkaishi*, 39, 68 (1973).
- 9) 神戸千幸・小沢善徳・野田文雄・逆井利夫：醬研，1，142 (1975).
- 10) 山中英明・松本美鈴：食衛誌，30，396 (1989).
- 11) 大野悦子・浅野元一：秋大教育紀要，No. 20，27
- 12) 井部明広・田村行弘・上村 尚・田端節子・橋本秀樹・飯田真美・二島太一郎：衛生化学，37，379 (1991).
- 13) 進士栄一郎：醬研，7，27 (1981).
- 14) 伊藤 寛・新国佐幸・HADIOCTOMO, Ratna Siri：醬研，10，178 (1984).
- 15) 吉中禮二・佐藤 守・土谷 望・池田静徳：日水誌，49，463 (1983).
- 16) 池見元宏・小笠原泰：醸協，75，898 (1980).

- 17) 阿部輝雄・露木英男：日食工誌, 15, 535 (1968). 1013 (1979).
18) 阿部輝雄・露木英男：日食工誌, 16, 560 (1969). (平成 4 年 2 月 12 日受理)
19) 阿部憲治・鈴木健治・橋本周久：日水誌, 45,

新 刊 紹 介

Feeding and the Texture of Food

J.F.V. VINCENT and P.J. LILLFORD 編著

本書は人や動物が日常的摂取している食物や食餌のテクスチャーについて、動物学、材料科学並びに食品科学的立場からとりまとめたものである。内容としては、細胞及び繊維質食材の機械的破壊特性、植物と果実のテクスチャー、筋肉組織の計測と構造解析、コイ科の魚の咀嚼と処理機構、歯生と食事の量的関係、咀嚼機構の動力学、テクスチャー計量とその物性、加工食品のもろさ、軟弱食品のテクスチャーの生成と制御、人の食品のテクスチャーとし好性などが章ごとに記述されている。食品科学に従事する研究者はもとより、動物学や動物行動にたずさわる人にも参考となるであろう。なお、本書は Society for Experimental Biology のセミナーシリーズの 44 巻として刊行されたものである。

(K)

15.5 × 23.3 cm, 1992 年刊, 50 ポンド

Cambridge University Press

40 West 20th Street,

Cambridge CB2 1RP, UK