魚味噌製造に關する研究 (第3報) 魚味噌製造時に於ける添加食塩量と熟成 速度並にアンモニア生成量に就いて

Studies on the Manufacture of Gyomiso (Fermented Fish Paste).

III. The Relation between the Amount of Salt Added and Ripening Velocity and the Creation of Ammonia during the Ripening of Gyomiso.

谷川英一・秋場稔・秋場進・元廣輝重

E. TANIKAWA, M. AKIBA, S. AKIBA and T. MOTOHIRO

(函館水産専門学校・水産科学研究所)

(1) We have observed the ripening velocity of Gyomiso by various amounts of salt added.

(2) The ripening velocity was observed by the amount of swelling of the mixture of raw materials. If the amount of salt added was small (less than 10 %), the ripening velocity was too high and the mixture was apt to spoil.

(3) The quantity of the amino acid nitrogen created from the mixture was larger the smaller the amount of salt added (less than 10 % of salt for the mixture) in the earlier time of ripening, but it rapidly became ammonia. If we use salt more than 13 % of the mixture, the quantity of the amino acid nitrogen was small in the earlier period of ripening, but became larger in the latter part of the ripening.

(4) Volatile base, ammonia, is created in large amount in the case of adding a small amount of salt in the mixture. The creation of ammonia from Gyomiso is clearly detected from the beginning of the ripening. This phenomenon is different from the other salted marine products. This is probably due to enzymes of *Aspergillus oryzae* inoculated to the wheat bran, which decompose amino acid to ammonia. Spoilage is determined when 90 or more mg of ammonia are present per each 100 g of Gyomiso.

(5) The change of hydrogen ion concentration of the mixture during the ripening is the same as Part IX of this study. The phenomenon of the spoilage begins at pH 6.0.

(6) The amount of salt added to the mixture of raw materials should be above 13 %.

(1) 緒言

第9報に於て著者等は魚味噌熟成中に於ける蛋白質の変化を明らかにした。即ち熟成中には相當の蛋白質の分解が行われ其の末期に於ては塩基性アンモニアの生成をも認められた。こゝで著者等は本試験に於ては魚味噌製造時に於ける添加食塩量と熟成速度並にアンモニア生成量の關係について研究を行った。

(2) 実験法

昭和22年9月9日函館沖にて漁獲された鮮度良好なるイカを試料とした。処理方法は第9報と同様にしてイカ胴肉のみを水洗後「チョツパー」にて摺身とした。仕込割合は第1表の如くである。

次表の如き魚味噌を第4回同様硝子バットに入れ室温 20°~17 °C にて熟成せしめ水素イオン濃度、アミノ酸態窒素、揮発性塩基窒素、外視的醗酵状況について調べた。測定法は前回同様である。

(昭和24年8月1日受理)

第1表 仕込割合

試料	摺身	穀類	食塩	対摺身百分率	
				穀類	食塩
No. 1.	1500 g.	300 g.	120	% 20	% 8
No. 2.	1500	300	150	20	10
No. 3.	1500	300	195	20	13
No. 4.	1500	300	225	20	15
No. 5.	1500	300	270	20	18

(3) 実験結果

実験結果を表示すれば次の第2表～第3表及び第1図～第3図の如くである。

試料が異なり、最適温度を得る事が出来なかつたので第9報の結果とは多少異なる点も見られた。

第3表第1図で明らかな様にアミノ酸態窒素は10日目前後迄はやや急激に増加して居る。而して添加食塩量の少い程アミノ酸の生成量が多い。表中 No. 1. No. 2. は仕込後、22日目に於て最高を示めし其の後やや減少して居るのは第9報に於いて示した結果と同じ経過であつた。斯様にアミノ

酸が減少して行く事は醗酵食品製造に於ては誠に芳しからぬ現象であつて明らかに腐敗の過程に進んでいるものである。No. 3.～No. 5. に於ては30日以後に於ても猶徐々に増加して居り、10月24日(仕込後37日目)に至るも僅かではあるが増加の状態にある。斯る状態こそ醗酵食品である魚味増には好ましい状態なのである。以上の観点から考えると魚味増の食塩量としては12%以下では少な過ぎ腐敗の恐れがあると思われる。

揮発性塩基窒素の生成量は第3表第2図の如く仕込当日に於ては殆ど同一であつたと推定されるのであるが仕込後3日目に於ては No. 1. 55.6 mgr, No. 2. 17.7 mgr, No. 3. 13.5 mgr, No. 4. 9.3 mgr, No. 5. 5.8 mgr, となつて居る。即ち食塩量の多いもの程揮発性塩基窒素の含量は少いのである。然して最も食塩量の少い No. 1, (NaCl...8%) は揮発性塩基窒素量が急激に増加しているが、此の点は注目を要する。揮発性塩基物質はアミノ酸が更に低級なるアンモニア態窒素, アミン態窒素等に

第 2 表 熟成度並に PH

No. 1. 試料に於ける場合

試験月日	熟成日数	膨 脹 差	気 泡	PH	品 温	備 考
		cm.			°C	
9/12	4	1.2	多	6.1	21	醗酵盛ん、気泡多く膨脹差著し
13	5	1.2	多	6.1	20.5	" 液量増加す
15	7	3.0	多	6.0	20.0	醗酵盛ん、芳香を發す
16	8	0.5	少	6.0	20.0	気泡減少、醗酵稍衰える、味良好、火入時期と思われる
17	9	0.1	僅 少	6.0	18.8	気泡僅少となり、膨脹差程無し
18	10	0	無	6.0	19.0	気泡全然なし
19	11	0.7	多	6.0	19.0	醗酵再び盛となる
22	14	1.0	多	6.0	20.0	醗酵盛
23	15	2.0	多	6.1	19.0	PH 上昇す、幽かに腐敗臭を感じる
26	18	1.3	多	6.2	19.0	表面 NH ₃ 臭あり、尙白色微様物少々発生す
30	22	0.5	少	6.2	17.5	表面腐敗の感あり
10/5	27	0	無	6.2	17.0	完全に腐敗す、黒褐色を帯びる
10	32	0	無	6.2	17.0	腐敗臭著しい

No. 2. 試料に於ける場合

試験月日	熟成日数	膨 脹 差	気 泡	PH	品 温	備 考
		cm.			°C	
9/12	4	1.0	稍多	6.0	21.0	醗酵稍盛
13	5	0.7	多	5.9	20.5	前日より醗酵して来る
15	7	3.0	多	5.9	20.0	醗酵盛となる
16	8	0.9	多	5.9	20.0	火入時期に近く成る、芳香あり
17	9	0.2	少	5.8	18.8	気泡減少す
18	10	0.2	僅 少	5.8	19.0	火入時期と思われる
19	11	0.3	少	5.8	19.0	醗酵稍前日より盛となる
22	14	0.3	多	5.8	20.0	醗酵再び盛となる
23	15	1.7	多	6.0	19.0	PH 上昇す、醗酵盛
26	18	1.2	多	6.2	19.0	"
30	22	0.7	少	6.2	17.5	醗酵稍衰える
10/5	27	0	無	6.2	17.0	醗酵なし
10	32	0	無	6.2	17.0	NH ₃ 臭あり、腐敗初期と思われる

No. 3. 試料に於る場合

試験月日	熟成日数	膨脹差	氣泡	FH	品温	備考
		cm.			°C	
9/12	4	0	無	6.0	21.0	変化無し
13	5	0.5	僅少	5.9	20.5	特に認めるべき変化なし
15	7	0.5	少	5.8	20.0	"
16	8	0.8	稍多	5.8	20.0	醗酵初期に入る
17	9	0.7	多	5.8	18.8	醗酵盛となる様である
18	10	0.7	多	5.8	19.0	醗酵盛
19	11	0.7	多	5.8	19.0	醗酵盛
22	14	1.2	稍多	5.8	20.0	"
23	15	1.5	多	5.7	19.0	"
26	18	1.4	多	5.8	19.0	"
30	22	1.2	多	6.0	17.5	PH 上昇す, 火入時期と思われる
10/5	27	0	無	6.0	17.0	醗酵衰える
10	32	0	無	6.0	17.0	"

No. 4. 試料に於ける場合

試験月日	熟成日数	膨脹差	氣泡	PH	品温	備考
		cm.			°C	
9/12	4	0	無	5.9	21.0	変化無し
13	5	0	無	5.9	20.5	"
15	7	0	無	5.8	20.0	PH 減少する
16	8	0.4	僅少	5.8	20.0	醗酵初期
17	9	0.2	僅少	5.8	18.8	"
18	10	0.2	少	5.8	19.0	認めるべき変化無し
19	11	0.3	稍多	5.8	19.0	醗酵稍盛となる
22	14	0.6	多	5.8	20.0	醗酵盛
23	15	1.1	多	5.8	19.0	"
26	18	1.6	多	5.8	19.0	"
30	22	1.6	多	5.8	17.5	"
10/5	27	0.8	多	5.8	17.0	"
10	32	0.3	稍多	6.0	17.0	火入時期に近し PH 上昇し醗酵稍衰える

No. 5. 試料の場合

試験月日	熟成日数	膨脹差	氣泡	PH	品温	備考
		cm.			°C	
9/12	4	0	無	5.9	21.0	変化無し
13	5	0	無	5.9	20.5	"
15	7	0	無	5.8	20.0	PH 減少する
16	8	0	無	5.8	20.0	認めるべき変化無し
17	9	0.1	無	5.8	18.8	醗酵初期と思われる
18	10	0	僅少	5.8	19.0	特に認めるべき変化無し
19	11	0	無	5.8	19.0	"
22	14	0.1	無	5.8	20.0	"
23	15	0	無	5.8	19.0	"
26	18	0	少	5.8	19.0	"
30	22	0.8	少	5.8	17.5	醗酵稍々盛んとなる
10/5	27	0.8	多	5.8	17.0	醗酵盛ん
10	23	1.0	多	5.8	17.0	醗酵盛ん

第3表 アミノ酸態窒素並に揮発性塩基窒素

アミノ酸態窒素(%)						
月日	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	熟成日数
9/11	0.39	0.29	0.25	0.18	0.11	3
13	0.52	0.39	0.35	0.29	0.21	5
15	0.58	0.46	0.37	0.32	0.25	7
18	0.63	0.54	0.42	0.39	0.34	10
23	0.67	0.65	0.50	0.48	0.44	15
30	0.74	0.70	0.53	0.52	0.47	22
10/24	0.67	0.67	0.53	0.53	0.53	47

揮発性塩基窒素 (100 g 中の mg)

月日	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	熟成日数
9/11	55.6	17.7	13.5	9.3	5.8	3
13	59.1	21.9	17.9	13.5	12.0	5
15	60.1	24.0	21.9	19.1	16.3	7
18	76.1	25.4	24.0	20.5	17.9	10

月 日	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	熟成日数
23	78.9	46.6	41.0	34.0	31.2	15
30	99.0	73.3	54.8	38.2	34.0	22
10/24	129.7	85.5	73.5	62.3	58.8	47

分解される事に依り生産されるのであつて、食塩は明らかに此等有害な分解作用を阻止する事は明らかである。之れを各試料別に見ると No. 1, は其の後も急激に増加を続け、15 日目には攪拌時稍アンモニア臭を感じる様になり、(78.9 mg) 22 日目には完全に腐敗している、(99 mgr)。No. 2, は 11 日目頃より 22 日に至る間は急激なる増加を見、以後漸次増加し、10 月 6 日(29 日目)には稍アンモニア臭を感じる様になつた。47 日目の 10 月 24 日には相当アンモニア臭を感じる様になつた。(85.5 mgr) 一般に魚味噌の場合はアンモニア含量が 80 mgr. 前後になればアンモニア臭を感じ、食用となすには適さないとされる。従来魚肉の腐敗徴候としてアンモニア窒素の含量では 30 mgr~40 mgr が限度であるが、醗酵食品たる魚味噌に於ては少くも 90 mgr 迄は腐敗の徴候は全然見られないのである。No. 3 は稍急激にアンモニア窒素は増加しているが、47 日目の 10 月 24 日に於て 23.5 mgr で未だアンモニア臭は感ぜられなかつた。No. 4, 及び No. 5 は殆ど同一の曲線を取り 15 日目頃迄稍急激に増加し、34.0 mg, 31.2 mg. となり、それ以後は漸次増加し、47 日目には夫々 62.3 mg, 58.8 mg, となつてゐる。此の間アンモニア臭は勿論、異状醗酵の如き点は全然認められなかつた。

島田、馬場両氏¹⁾は食塩量 10%, 20%, 30%, のイカ塩辛熟成中の変化を見てゐるが、アンモニア窒素は何れも 10 日目頃迄増加しておらず、「アンモニア窒素は悪臭を發せざる内は殆ど増加せず」と述べてゐる。又奥田氏²⁾は鰯内臓中にアミノ酸類をアンモニアに分解する酵素を認めていないが清水氏³⁾大谷氏⁴⁾は魚肉の内臓並に自己消化に於てアンモニアの生成を認めている。又清水氏⁵⁾も食塩量の異なる鹽塩辛の熟成を実験しているが、それに依れば 20%の食塩量ではアンモニアの量は極めて少く、15%, 及び 10%の食塩の含量にてはアンモニア量は余りに多すぎる様であると述べて居る。魚味噌の場合は何れの食塩量の場合も仕込初期よりアンモニアの増加は見られるも、悪臭を發せず腐敗とは認められない。これは製造に用いた穀類の中にアンモニアを生成する或る種の酵素があるのではないかと考えられる。此の点については尙後日研究する積りである。

水素イオン濃度は今回の実験に於て第 2 表第 3 図の如くであつた。即ち大体の経過を見ると仕込当初に於ては PH 6.0 前後であつたものが、熟成が進むに従い PH 値は減少し、火入時期の頃より増加して行くのは第 9 報と同様である。然して食塩量の少い程 PH 値は常に大なる値を示めしている。PH 値の大小は蛋白質の分解に依り生成された。アミノ酸の多少に原因するものと考えられるのであるが、アミノ酸の含量と PH 値を比較して見るとアミノ酸の最も多い No. 1, が却つて PH は大となつてゐる。これはアミノ酸が更に分解されて低級の塩基性物質を生成する事が食塩量の少いもの程激しい事に起因するものと思われる。No. 1, の腐敗時に於ける PH は 6.2 であつた。それ故熟成完成後 PH が 6.0 附近になる時は注意を要する。又外觀的醗酵状況は第 2 表に示めす如く、用塩量の少いもの程熟成は速かであつて火入時期に到達する期間は短い。然して腐敗する事も速く、No. 1, は仕込後 22 日目に完全に腐敗し、No. 2, では 15 日目にアンモニア臭を感じる様になつた。即ち No. 1, No. 2, 程度では食塩量は少なすぎる様である。No. 2 を火入時期に於て火入した所その味は魚味噌としては稍々甘味の感じであつた。醗酵は用塩量に依り遅速の差はあるが、何れも同じ過程を通つてゐる。即ち膨脹差(再熟成中容器内にての攪拌直前と直後との味噌表面迄の高さの差で表す)でも分る様に仕込後膨脹差は或る時期に極点に達し、其の後漸次減少し始める。(此の時期が所謂火入時期と考えられる)而して

膨脹差は一度全く、或は殆ど無くなり、其の後再び醗酵盛んとなり膨脹差は大となる。(此の時は異狀酸臭即ち腐敗の前徴と思われる)。然して其の後次第に膨脹差は減少し遂には全く膨脹差は無くなり此の時には腐敗若しくは腐敗に近いものとなつてゐる。然し No. 3, 以上の用塩量のものは此の時期になるも全然腐敗と云う事は考えられず、アンモニア臭も感じなかつた。要するに外観的考察よりしても食塩量は 13 % 以上必要であると考えられる。即ち No. 3, を火入したる魚味噌は味も良好であつた。

(4) 要 約

- 1) 用塩量を種々にかえて魚味噌の熟成速度を見た。
 - 2) 用塩量の異なる魚味噌の熟成度は膨脹差を以て外観的より観察した。それに依れば仕込後膨脹差は大となり、其の後差は無くなり、其の後再度膨脹差は大となり、8 %, 10 %, の用塩量では良製品は得られなかつた。
 - 3) アミノ酸は用塩量の少いもの程其の生成量が大であり、食塩量の少い 8 %, 10 %, では終期に於てアミノ酸量は減少を示めし、13 %, 15 %, 18 %, では終期に於てもアミノ酸量は稍々増加を示めていた。
 - 4) 塩基性アンモニアは用塩量の少いもの程明らかに其の生成量も大にして、其の増加も急激である。一般に魚味噌のアンモニアの生成量は他の醃醬品とは異なり、初期より認められる。これは使用黴菌の麹菌中にアミノ酸を更に低級な塩基性窒素に分解する或る種類の酵素の作用と思われる。魚味噌の腐敗限度に於けるアンモニアの生成量は 90 mgr であつた。
 - 5) PH 値も大体第 9 報の結果同様の経過にして腐敗現象は PH 6.0 附近で起る故此の点は注意すべきである。
 - 6) 魚味噌製造の際に於ける食塩添加量は 13 % 以上にすべきである。
- 本研究は文部省科学研究費及び函館市よりの研究補助費によつて遂行した。こゝに深甚の謝意を表す。

文 献

- (1) 島田清, 馬場良助, : 日本水産学雑誌, 第 1 卷, 第 6 号, 昭和 8,
- (2) 奥田讓, : 農学会報, 115, 11, 明治 45,
- (3) 清水亘, : 水産製造会誌, 第 2 卷, 第 2 号, 昭和 9,
- (4) 大谷武夫, 角英悦, 島田清, : 水産証習所試験報告, 21, 171, 大正 15,
- (5) 清水亘, : 水産製造会誌, 第 2 卷, 第 3 号, 昭和 9,