

## 卵殻膜蛋白分解液の食品特性の改善と風味調味液の開発

竹内徳男, 稲荷妙子, 森本仁美

家政学部家政学科食物栄養学専攻

(2001年9月10日受理)

### Making of Savory Seasoning by Improving Smell of Hydrolyzed Shell Membrane Protein

Department of Nutrition and Food Science, Faculty of Home Economics,  
Gifu Women's University, 80 Taromaru Gifu, Japan(〒501 - 2592)

TAKEUCHI Tokuo, INARI Taeko and MORIMOTO Hitomi

(Received September 10, 2001)

#### 緒 言

さきに、卵殻膜の食糧資源化を目的として、その加水分解液(卵醬と仮称する)の有する食品特性を味噌・醤油などの発酵食品と比較した。即ち、卵醬はアミノ酸組成からも分かる様に、旨味が乏しく、ゆで卵、卵豆腐様の特徴香がみられ、また緩衝能やラジカル捕捉活性が極めて弱いなど、醸造醤油と比較して異質であることを報告<sup>1)</sup>した。

本報では、上記の、の改善を目的に、アミノカルボニル反応を施すことにより、醤油香類似成分の生成を促すと共に、ラジカル捕捉活性を高める等の卵醬の特性改善を行った。また特性改善した卵醬をベースに風味調味液を試作したが、そのねらいは、うす塩の卓上用で、付け、掛け、吸い物など多目的使用の簡便性であり、同時に卵醬に付加したラジカル捕捉能が風味素材の酸化安定性にどの程度寄与しているかを知ることが目的とした。

#### 実験方法

##### 1. 実験材料

卵醬(卵醬 M, Lot No. 111224)はキューピー(株)から、醸造醤油は生揚げ品で佐藤醸造(株)からそれぞれ提供を受けた。糖類は特級の試薬品を用いた。風味調味材料ならびに各種の調味液はいずれも百貨店や量販店で購入した。

##### 2. 緩衝価の測定

予め強酸でpHを2.0に調整した希釈液(試料1ml相当量)をN/10 NaOHで滴定した滴定曲線から、Lehmann Gの式  $\beta = b \cdot n / \Delta pH \cdot a$  (a:試料 ml, b:NaOH 滴定 ml, n:NaOHの規定度 = 0.1)より求めた。

##### 3. アミノカルボニル反応

5%濃度に糖類を加えた卵醬を沸騰水浴中で加熱した。試験管の場合はシリコン製の綿栓を施し、三角フラスコの場合は蛇管冷却器を用いて蒸発損耗を防いだ。また、反応液の着色は430nmのOD値で示した。

4. ラジカル捕捉活性測定法

DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl) を用いる Blois の方法<sup>2)</sup>に準じた。本報では、その活性を RS50および RSΔOD 値で示した。

RS50: 数段階に希釈した試料の 2 ml を試験管にとり、ついで 0.5M-AcOH buffer (pH 5.5) 0.4ml, 99%EtOH 1.6ml, 0.5mM-DPPH・エタノール溶液 1 ml を混合、常温・暗所で 30分 静置後、520nm (λmax 517nm) の OD 値をそれぞれ測定し、Blank OD 値の 50% を消去するに要した試料の μl 数で示した。即ち、RS50値は 0.25μM の DPPH ラジカルを消去する試料 (卵醬) の μl 数である。

RSΔOD: ゲルろ過フラクションチューブから 1 ml を採取、水 1 ml を加えた後、上記と同様に測定した OD 値を Blank OD 値から控除した値、即ちフラクションによる DPPH 退色量を RSΔOD 活性として示した。

5. Sephadex G 15 gelfiltration と RSΔOD 活性クロマトグラム

Column (3.1 × 106 ~ 107cm, bed volume 813 ml) に、全窒素 45mgN 相当量の試料を charge、H<sub>2</sub>O で 60ml/min の流速で展開、5 ml/tube で fractionate した。フラクションの必要部分 (40 ~ 180本まで) の Cu-Folin 呈色値、ニンヒドリン呈色値、色度 (フラクションの 430nm OD 値) をそれぞれプロットしてクロマトグラムを得た。NaCl は流出のピーク位置 ( ) を示す。同時に各フラクションの RSΔOD 活性値を測定した

6. ゲルろ過成分の分子量別 4 区分分画

上記 5 の chromatogram から、流出順に着色物質の流出が完了する tube までを Melanoidin 区分または高分子区分 (M)、ニンヒドリン呈色で peptide からアミノ酸の流出に移る bottom までを中~低分子 peptide 区分 (P)、アミノ酸の流出が完了し、Cu-Folin 呈色に移る bottom までをアミノ酸区分

(A)、Cu-Folin 呈色のピークを過ぎ、その呈色が最低値となるまでを Y 区分 (味噌、醤油では column 内移動中黄色のバンドとして認められることから Yellow band と仮称)、また卵醬のアミノカルボニル反応で生成する未知の RS 活性区分を U とした。実験結果では、それぞれ M,P,A,Y,U として示した。

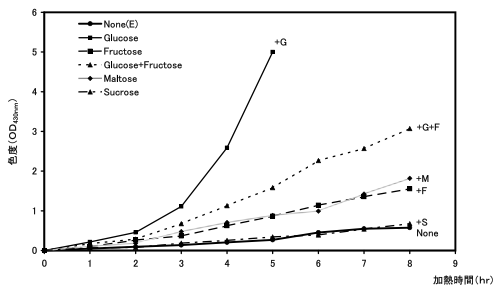
7. 官能検査

本学女子学生 (21~22歳) による嗜好テストで、順位法により、有意差検定した。

実験結果および考察

1. アミノカルボニル反応による卵醬の着色と RS 活性

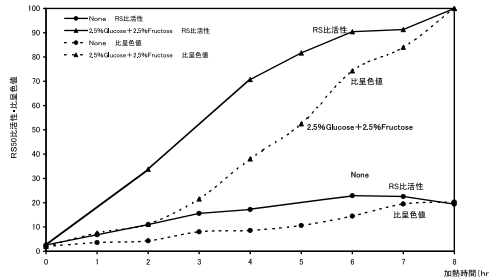
各種糖類を 5% 濃度に添加した卵醬を沸騰水浴中で加熱した時の着色経過を第 1 図に示



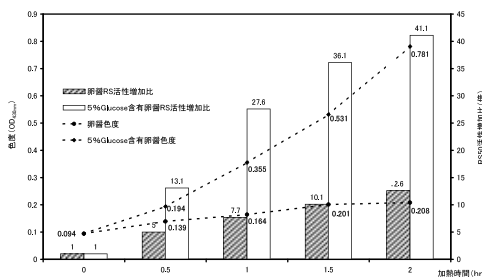
第 1 図 卵醬の加熱による色度 (430nm) OD 値  
色度: 5 倍希釈液 OD

した。図のように、糖無添加 (none) とカルボニル基を持たない Sucrose の場合はほとんど着色しないが、カルボニル基を持つ糖類では着色度に差がみられた。4 時間加熱時の Glucose の着色度を 100 として比較すると、Glucose (100) > 各 2.5% Glucose+Fructose (45) > Maltose (28.9) > Fructose (25.9) > Sucrose (11.9) > None (10.2) の順となった。

同時に 2.5% Glucose と 2.5% Fructose を含む加熱卵醬の RS50 活性値を測定し、8 時間加熱時の RS50 9.4μl、色度 3.134 を 100 とし、それぞれの変化比を比較した (第 2 図)。図のように、RS 活性と着色度は比例関係に



第2図 加熱卵醬の着色とRS活性  
G+F 添加卵醬の色度 (3.134), RS50活性 (9.4 μl) を100とした



第3図 加熱による色度変化とRS50活性増加比  
色度: 5倍希釈液 OD

あるが, RS 活性は概して反応の初期・中期に高まり, 着色は初期が少なく, 中・後期の増加が顕著であった。

改めて, 5%Glucose を添加して, 第1図と同条件で加熱した卵醬の着色変化とRS50活性の増加比(倍数)の関係を第3図に示した。図のように, 着色増加とRS活性は相関関係にあるが, 第2図の結果と同様に, RS活性は概してconvex(凸)形の増加を示し, 色度の増加はconcave(凹)形の増加傾向がみられることから, 卵醬のRS活性の増強には, Glucose添加による1時間程度の加熱が適当と考えられた。

## 2. アミノカルボニル反応による卵醬の香気変化

第3図に示した5%Glucose添加加熱卵醬および卵醬をそのまま加熱した卵醬をそれぞれ女子学生37名(21~22歳)で香りに対する

嗜好性を順位法で評価した(第1, 2表)。両表から, 非加熱卵醬は臭いがやや気になるものの全体として希薄な香りであるが, それを加熱すると甘いcaramel香からやや焦げ臭, 醤油臭へと変化する傾向がみられ, その変化はGlucose添加で加速されるようである。また全体的には, 非加熱卵醬よりも加熱卵醬の香りを好むものと考えられる。しかし, 卵醬固有の香りが消去される訳ではないことから, その加熱は5%Glucose添加で, 1時間が妥当と考えられる。

第1表 5%Glucose添加加熱卵醬の香気評価

	加熱時間 (hr)				
	0	0.5	1	1.5	2
順位合計	169	121	106	89	70
平均嗜好度	4.6	3.3	2.9	2.4	1.9
順位	5	4	3	2	1
有意差検定	生卵醬は他の加熱時間との間に1%もしくは5%有意差あり				
	1時間加熱卵醬は, 他の加熱卵醬との間に有意差なし				
香気的感觉特徴	香気薄い	甘い香り	やや焦げ臭	香りが強い	焦げ臭が気になる
	臭い		を伴う甘い強い香り	焦げ臭	強い醤油臭
	n = 37, t = 5, 5%有意差: 38, 1%有意差: 45				

第2表 加熱卵醬の香気評価

	加熱時間 (hr)				
	0	0.5	1	1.5	2
順位合計	168	125	70	102	90
平均嗜好度	4.5	3.4	1.9	2.8	2.4
順位	5	4	1	3	2
有意差検定	生卵醬は他の加熱時間との間に1%もしくは5%有意差あり				
	1時間加熱卵醬は0.5時間との間に1%の有意差あり, 他はなし				
香気的感觉特徴	香気薄い	香気薄い	甘い香り	香ばしい	香ばしい
	酸っぱい香り			強い	醤油臭
	n = 37, t = 5, 5%有意差: 38, 1%有意差: 45				

## 3. Glucose添加アミノカルボニル反応卵醬の食品特性

本項では, 300ml三角フラスコにGlucose無添加および5%Glucoseを添加した卵醬を250ml採り, それぞれ蛇管冷却器を付して沸騰水浴中で1時間加熱して, それぞれ加熱卵醬とGlucose添加加熱卵醬を調製し, 卵醬(生卵醬と仮称)の有する食品特性と比較した。本実験の場合も, 加熱により高まるRS活性

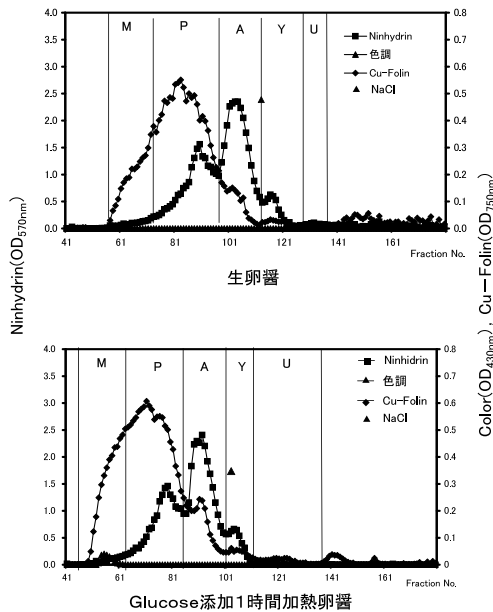
第3表 卵醬の加熱による特性変化

	色度 <sup>1)</sup>	RS50	エーテル抽	緩衝液 (Σβ × 10 <sup>3</sup> ) <sup>2)</sup>		
	OD <sub>430nm</sub>	μl(活性増)	出酸度 <sup>3)</sup>	酸性域	アルカリ性域	全領域
			(ml)			
卵醬(非加熱)	0.47(1)	37(1)	1.51	17.1 (44.4)	21.4 (55.6)	38.5 (100)
加熱卵醬 <sup>4)</sup>	3.38(7.2)	58(6.4)	1.65	17.5 (45.4)	21.0 (54.5)	38.5 (100)
5% Glucose 添加加熱卵醬	6.68(14.2)	20(18.5)	1.79	18.4 (49.2)	19.0 (50.8)	37.4 (100)

1) 測定値 × 希釈率 2) 尿液10ml相当量を中和するに要する N/10 NaOH ml  
3) 酸性域:pH3以上~7まで, アルカリ性域:pH7以上~10まで, 全領域:pH3以上~10まで,  
4) 卵醬そのものを加熱(糖無添加)

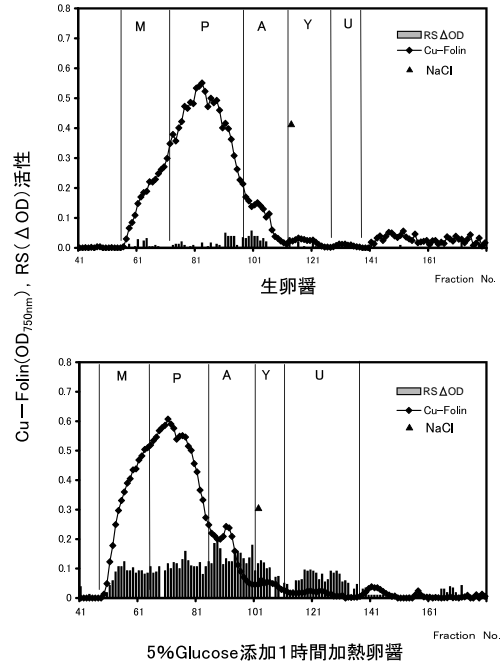
の増加比は着色の増加比よりも高かった(第3表)。

(1) Sephadex G 15クロマトグラムの比較  
生卵醬と Glucose 添加加熱卵醬の45mgN 相当量(2.7ml, 卵醬 TN=1.68%)をチャージして得たクロマトグラムを第4図に示した。図のように, 両者は極似たクロマトグラムを示したが, 生卵醬との比較で Glucose 添加加熱卵醬では, M 区分に若干の着色物質の溶出がみられ, 同時に Cu-Folin 呈色物質が若干ながら高分子側にシフトする。両者の Ninhydrin 呈色値に殆んど差異は認め



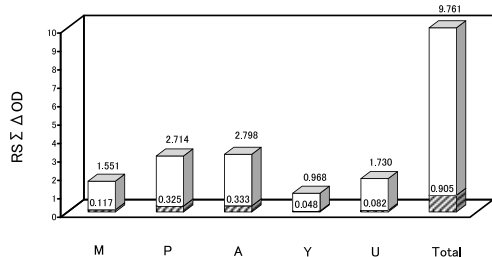
第4図 生卵醬・5%Glucose添加1時間加熱卵醬のゲルクロマトグラム

られないが, Cu-Folin 呈色値はいずれのフラクションも生卵醬より高値となった。即ち, 卵醬 グルコースのアミノカルボニル反応で Cu-Folin 呈色性の物質が M,P,A,Y の幅広い分子区分に生成した。



第5図 生卵醬・5%Glucose添加1時間加熱卵醬の Cu-Folin 呈色と RS(ΔOD) 活性

(2) RS 活性クロマトグラムの比較  
第5図のように, 生卵醬では, 低分子区分(A)の極微弱な活性以外はみられなかった。この結果は, 前報<sup>1)</sup>卵醬(卵醬 M, Lot No. LS 9018, OD<sub>430nm</sub>=4.8)のメラノイジンを主体とする活性パターンとは異なっていた。一方, Glucose 添加加熱卵醬では, M~Uに亘る幅広い分子篩区分に顕著な活性が示され, Cu-Folin 呈色増との関連性がみられる。特に U 区分の2つの活性の山は溜や濃口醤油にも認められる。これらのことから, 卵醬 グルコースのアミノカルボニル反応で生成する RS 活性物質は, 溜や濃口醤油と類似の物質であり, 多様な分子量を持つメラノイジンや



第6図 加熱によるRS活性増加

▨: 生卵醬, □: 5%Glucose添加加熱卵醬

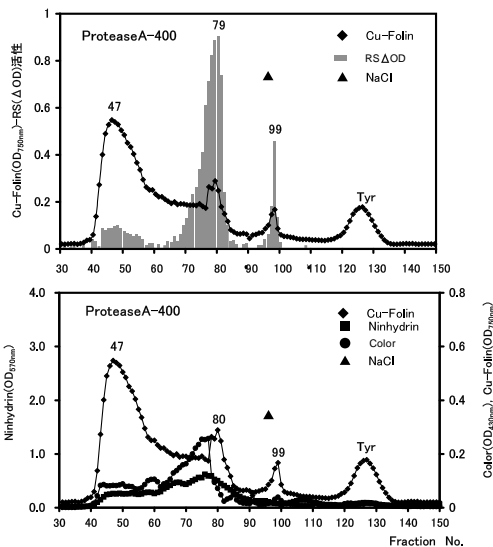
レダクトン類などから成ると考えられた。それらの構成を分子量別で比較すると、高分子区分(M)15.9%, 中分子区分(P)27.8%, 低分子区分(A)28.7%, またゲルと吸着反応を示すY,U区分は, 9.9%と17.7%であった(第6図)。勿論, 長時間の加熱で濃色化させれば, 高分子区分(Melanoidine)のRS活性率が高まると考えられる。

### (3) 緩衝価の比較

本項で供試した生卵醬, 加熱卵醬, 5%Glucose添加加熱卵醬のエーテル抽出酸度(pH 2.0, 60時間抽出)および緩衝価の測定結果を第3表に示した。表のように, 卵醬とグルコースとのアミノカルボニル反応でエーテル抽出酸度が高まるに伴って酸性域での緩衝価の上昇がみられた。逆にアルカリ域での緩衝価が10%程度減少した。この減少は, 図示はしていないが, 緩衝価曲線の比較でグルコース添加加熱卵醬のpH 9~10に亘る緩衝価が低下することから, 酸性アミノ酸の分解に基づくと考えられた。

### 4. 卵殻膜プロテアーゼ消化液のRS活性物質

卵殻膜はプロテアーゼによる被分解性が極めて悪く, 酵素分解による調味液化は困難であるが, 実用性とは別にRS活性物質を把握することはそれなりの意義がある。前報<sup>1)</sup>で得た卵殻膜のプロテアーゼA(*Aspergillus oryzae* 中性プロテアーゼ, 天野製薬(株)製)消化液(SN/TN = 4.7%, FN/TN = 1.6%)のRS



第7図 卵殻膜 ProteaseA 消化液のゲルクロマトグラム

Protease A 400unit / g 卵殻膜, 35℃, 24hs 消化液  
sephadex G 15 column: 3.1 × 107cm (B.V. 815ml)  
展開液: H<sub>2</sub>O  
Fraction volume: 6.21ml/tube, Flow rate: 61.0ml/hr, 図中の数値はピーク fraction No., Sample charge: 45mgN (6.4g 卵殻膜相当量)  
Tube fraction の分析: Ninhydrin (0.05ml) Cu-Folin (0.2ml) color (そのまま)

活性物質を解析したクロマトグラムとRSΔOD活性分布の関係を示した。

図のように, 主要なRS活性物質はアミノ酸の流出区分に認められた。そこで, 20種のアミノ酸について, 10<sup>-2</sup>M濃度におけるRSΔOD値を測定し(第4表), Cysteine, Tryptophane, Tyrosineにその活性を認めた。しかし, 流出位置から, Tyrosineではなく主要なRS活性物質は卵殻膜蛋白質のアミノ酸組成<sup>3)</sup>からCysteineと考えるのが妥当である。

### 5. 風味調味液の開発

多様化した食生活の中, 消費者ニーズに合わせた多様な加工調味液が市販されている。本項では市販調味液を収集し, その風味の嗜好度調査を基に, 卵醬をベースとした風味調味液を試作した。

第4表 アミノ酸\*のRSΔOD活性

	RSΔOD*
Gly	0.00
Ala	0.00
Val	0.00
Leu	0.00
Ile	0.00
Phe	0.00
Tyr	0.092
Trp	0.171
Ser	0.00
Thr	0.00
Cysteine	0.915
Met	0.00
Asn	0.036
Gln	0.00
Pro	0.00
Asp	0.00
Glu	0.00
Arg	0.010
Lys	0.020
His	0.00

\* 10<sup>-2</sup>M アミノ酸溶液

(1) 市販加工調味液の嗜好調査

収集した市販加工調味液(21点)の食塩測定結果と嗜好評価結果を第5表に示した。目的商品別の食塩濃度は、湯豆腐のだし11.5%，

第5表 市販調味液の嗜好度

市販つゆ	NaCl(%)	使用風味料	嗜好度ランク*	
			香り	味
追いがつお 昆布・白だし	7.9	鰹節, 昆布, 椎茸	7	14
寄せ鍋つゆ	4.1	鰹節, 昆布, はまぐりエキス	5	1
キムチ鍋つゆ	4.3	コチュジャン, にんにく	4	1
地鶏だし・鍋つゆ	4.4	地鶏だし, 鰹節エキス, 野菜エキス	3	2
献立いろいろつゆ	14.0	鰹節, さば節, 昆布, 椎茸	3	1
ごまみそ ちゃんこ鍋つゆ	4.4	ごま, 鰹エキス, ビーフエキス	2	1
かにすきつゆ	5.6	昆布, カニエキス	1	5
中華火鍋つゆ	4.2	生姜エキス, にんにく 鶏がらエキス,	1	1
その他つゆ 13点	3.0~17.9	鰹, 昆布, 椎茸, ぼたて, さば節, にんにく, 生姜, ポークエキス, 肉エキス, 魚介エキス, 野菜エキス		

\*8試料から最も好ましいとして選択したパネル数であり、食塩濃度は1.5%とした

焼肉・てり焼き・炒め物用6.3~8.4%，つゆ(希釈用)4.2~5.6, 7.9, 14.0%，調味酢3.3, 3.4, 6.6%と多様であった。また商品に裏書きされた希釈倍数から飲食事の食塩濃度は、うどん(1.1, 1.4, 1.8)%，お吸物(0.7, 1.0, 1.05)%，おでん(1.3, 1.5)%，なべ物(1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5)%，茶碗蒸し(0.6, 0.9, 1.1, 1.3)%，炊き込み御飯1.3% ,だし巻き卵1.1% ,肉じゃが2.8% ,天つゆ2.0% ,湯豆腐7%と試算された。そこで、表の8種の加工調味液の食塩濃度を1.5%に調整して香りや味の嗜好度を調査したところ、鰹節, 昆布, 椎茸, はまぐりエキス等の香りや、味では鰹, 昆布, 椎茸, カニエキス等が好まれるなど、概して、和風で、癖がなく、落ち着いた風味材料が好まれた。

第6表 風味材料による加熱卵醬の香味改善 (嗜好評価)

評価項目	評価順位				備考
	1	2	3	4	
香	かつお 椎茸 ビーフ かに (22) (28) (32) (39)	n=12, *: 1位と4位間			
	かつお チキン カニ・エビ 昆布 (18) (29) (36) (37)	n=12, *: 1位と3,4位間			
	かつお 椎茸 チキン 加熱卵醬 (34) (50) (53) (63)	n=20, *: 1位と4位間			
	かつお 椎茸 加熱卵醬 生卵醬 (42) (49) (56) (63)	n=21, 有意差なし			
味	かつお 生卵醬 椎茸 加熱卵醬 (46) (49) (57) (58)	n=21, 有意差なし			

試料調製: 5%Glucose添加加熱(1時間)卵醬38ml, 風味材料2.5gと必要量の食塩を添加, また加熱卵醬, 生卵醬の場合は0.75gの複合調味料(グルタミン酸92%, 5'リボヌクレオチド8%)と必要量の食塩を添加, いずれも50mlに定容(NaCl=15%)  
n=パネル数, ( ): 4点順位法合計値, \*: 5%有意差あり 味の評価は10倍希釈液(NaCl=1.5%)で行う

(2) 風味材料による卵醬の風味改善

市販のエキスパウダー7種(エキスメイト・かつおP, エクスメイト・こんぶK, スペシャルビーフブイヨン, スペシャルチキンブイヨン, KR(カニ)「アメリッチ」, KE(カニ・エビ)「調味ベース」, しいたけエキスパウダー)を企業から入手し, それらを水に溶解したろ液を用い, 第6表の脚注により試料(風味材料5%添加)を調製し, 4点ずつの

組合わせで、順位法により嗜好評価した(第6表)。表のように、香りでは、かつおは明らかに、次いで椎茸が好まれたが、全体的には強い香りを持つ材料が好まれる傾向にあった。生、加熱卵醬は、そのままで、いずれも評価が低い、かつお、椎茸の添加で香りの改善が示唆される。

味については、かつお > 生卵醬 > 椎茸 > 加熱卵醬の順となった。生卵醬と加熱卵醬の比較で、加熱卵醬の評価が低くなった点から、アミノカルボニル反応によるグルタミン酸の損失が示唆される。また椎茸では酸味が強いとの指摘がみられた。

### (3) 風味調味液の試作

生卵醬、醸造醤油をベースとした風味調味液を第7表の配合で試作し、市販の加工品と比較した。即ち、本項(1)、(2)の結果を踏まえて、本醸造みりんと椎茸、鰹節を基本的に用いることとし、試作品の成分目標は全窒素1.0%、食塩11.3%、エタノール3.0%(v/v)、直糖6.0%とした。また、生卵醬つゆには砂糖カラメルを添加して、嗜好テストでの色による先入観を除いた。香りは試作品をそのまま、味は10倍希釈液で嗜好評価したが、3者間に大差はみられなかった。しかし、生卵醬つゆは加工つゆ(市販品)との比較で、やや扁平な味で、濃厚感が若干不足するとの指摘があった。

そこで、甘味と濃厚感を付与するために、砂糖と昆布を補足し、成分目標は全窒素1.0%、食塩11.3%、エタノール5%(v/v)、全糖15%として、第8表の配合で4種風味調味液を試作評価した。即ち、5%Glucose卵醬系、1時間加熱で生成するアミノカルボニル反応物による風味改善効果をさぐるため、加熱卵醬つゆと生卵醬つゆ、加熱卵醬(カラメル添加)つゆ(カラメルは色度調整の目的で添加)と醤油つゆの組合わせで、嗜好性

第7表 3種風味調味液の官能評価

	生卵醬つゆ	醤油つゆ	加工つゆ
基本調味液	卵醬	醤油	加工品
	59.5 ml	55.5 ml	64.9 ml
	食塩	1.6 g	1.9 g
	みりん	10.5 ml	-
	配合 エタノール	0.42 ml	0.3 ml
	液糖	0.81 g	-
	ハイミー	0.81 g	-
	椎茸粉末	2.4 g	-
鰹出し汁	22.5 ml	-	
砂糖カラメル	0.6 g	-	
順位合計	44	45	49
香り 平均嗜好度	1.9	2.0	2.1
	いずれも有意差なし		
順位合計	44	53	41
味 平均嗜好度	1.9	2.3	1.8
	いずれも有意差なし		

成分目標:配合量を100mlに定容,TN=1.0%,NaCl=11.3%,EtOH=3.0%(v/v)

基本調味液の成分:卵醬(TN1.68,NaCl19.0,EtOH2.41),醤油(TN1.87,NaCl17.5,EtOH3.33),加工品(市販品)(TN1.54,NaCl14.5,EtOH4.63)

鰹出し汁:鰹削節10%抽出液,官能試験(n=23,t=3),5%有意水準:16

第8表 4種風味調味液の官能評価

	生卵醬つゆ	加熱卵醬つゆ	加熱卵醬つゆ(カラメル添加)	醤油つゆ	
基本調味液	卵醬	加熱卵醬	加熱卵醬	醤油	
	59.5 ml	59.5 ml	59.5 ml	55.5 ml	
	みりん	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
	エタノール	2.2 ml	2.2 ml	2.2 ml	1.75 ml
	液糖	5 g	2 g	2 g	4.3 g
	スクロース	8 g	8 g	8 g	8 g
	ハイミー	1.2 g	1.2 g	1.2 g	1.2 g
	椎茸粉末	3 g	3 g	3 g	3 g
	鰹出し汁 <sup>1)</sup>	17.5 ml	17.5 ml	17.5 ml	21.2 ml
	昆布出し汁 <sup>2)</sup>	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
	食塩	-	-	-	1.5 g
	砂糖カラメル	-	-	0.5 g	-
	順位合計 香	38	37	35	40
n=25					
t=2 味	37	38	41	34	

成分目標:配合量を100mlに定容,TN=1.0%,NaCl=11.3%,EtOH=5.0%(v/v),全糖=15%

1)鰹出し汁:鰹削節10%抽出液,2)昆布出し汁:根昆布・だし昆布(1:1)の20%抽出液

を比較評価した(第8表)が、いずれも両者間でほとんど差異はみられなかった。

### (4) 4種風味調味液の成分とRS活性

試作した4種風味調味液の分析結果を第9表に示した。表の分析成分値は目標とした成分値と若干異なった。それは目標成分を基本調味液の成分値のみから、配合を設定したためであるが、加熱卵醬つゆのFN(Formol ni-

第9表 4種風味調味液の成分とRS活性

	生卵醬 つゆ	加熱卵醬 つゆ	加熱卵醬つゆ (カラメル添加)	醤油 つゆ
TN (%)	1.14	1.2	1.21	1.21
FN (%)	0.61	0.55	0.53	0.69
NaCl (%)	10.6	10.4	10.3	10.9
EtOH (% , v/v)	4.95	4.22	4.1	3.46
TS (%)	16.29	15.33	15.46	16.57
DS (%)	6.2	6.39	6.53	7.05
pH	5.37	5.0	4.99	4.96
RS50 (μl)	307	45.5	28	11.8
RSΣAOD	M	0.005	0.916	1.749
	P	0.663	3.195	4.980
	A	0.151	1.288	1.800
	Y	0.291	0.762	1.157
	Total	1.11	6.161	9.686

trogen) は生卵醬つゆより10%程度低い値となった。これは5%Glucose 卵醬系のアミノカルボニル反応でアミノ化合物が分解したことを裏付け、第3表の緩衝価の減少結果と一致する。また、4種の風味調味液はうす塩で保存性がよく、簡便使用の卓上調味液とすることを企図して目標エタノール濃度を5%とした。しかし、いずれのエタノール濃度も低い値で、どの試作品も保存15日目以降で発酵(10<sup>5</sup>レベルで *Zyg. rouxii* を植菌, 30 保存) が観察された。

また、表の下段に、4種風味調味液のRS活性を、RS50値およびゲルろ過分子篩区分(M,P,A,Y)別のRS構成やTotal活性をRSΣAOD値で示した(生・加熱卵醬つゆのSephadex G 15ゲルろ過クロマトグラムで、いずれもP区分のニンヒドリン呈色値がA区分のニンヒドリン呈色値と同程度までに高まったが、それ以外は第4図のパターンと基本的に一致しているので図示は割愛する)。RS50値から、生卵醬つゆの比活性を1とした場合、加熱卵醬つゆ6.7倍、加熱卵醬(カラメル添加)つゆ11倍、醤油つゆ26倍となり、生卵醬の加熱により6.7倍、カラメル添加でさらに1.6倍とRS活性が高まった。同様に、RSΣAOD値から、Total活性は加熱により5.6倍、カラメル添加でさらに1.6倍に高まるが、いずれも醸造醤油をベースとした醤油つゆよ

りかなり弱い活性であった。

そこで、風味材料の酸化安定化に及ぼすラジカル捕捉能の作用を考察するため、その寄与度を試算してみた。即ち、RS50活性20μl(第3表)の加熱卵醬59.5mlを用いて100mlに調製した加熱卵醬つゆのRS50は33.6μl(計算値)、実測値は45.5μl(計算値の73.8%)であるので、RS活性物質の26.2%がつゆの安定化に寄与したと考えられる。同様に加熱卵醬のRSΣAOD値は8.031(第6図, M,P,A,Yの合計値)、加熱卵醬と同相当量から得た加熱卵醬つゆのRSΣAODのTotal値は6.161(加熱卵醬の76.7%)となるので、23.3%がつゆの安定化に寄与したと考察される。ともあれ、一般的にアミノカルボニル反応で生成するメラノイジンは空気に触れ酸化褐変し易く、品質に影響する点は留意すべきである。

### 要 約

卵殻膜の食糧資源化を目的に実験した。卵殻膜の加水分解液(卵醬と仮称)の食品特性は醸造醤油と比較して極めて異質であるので、Glucose 卵醬系による軽度なアミノカルボニル反応を施すことにより、醤油類似香の生成やラジカル捕捉活性(RS活性)の増強等の特性改善を行った。ついで、特性改善した卵醬をベースに風味調味液を開発した。

1) Glucose 卵醬系のアミノカルボニル反応で、RS活性は反応の初期・中期に高まるconvex(凸)形増加、着色は中・後期に高まるconcave(凹)形増加を示した。

2) 加熱卵醬(5%Glucose 卵醬を沸騰水浴中で1時間加熱した卵醬)のRS活性は卵醬の18.5倍(RS50 20μl)に高まり、弱い醤油臭を伴う甘いカラメル香に変化し、好まれた。ただし、10%程度のFN(Formol nitrogen)の減少がみられた。

3) 卵醬のSephadex G 15によるゲルろ



過クロマトグラムとの比較で, 加熱卵醬は高分子から低分子に亘る幅広い分子篩区分に Cu-Folin 呈色物質の増加がみられた。同時に幅広い領域で顕著な RS 活性の生成が認められた。そのパターンから, 加熱卵醬の RS 活性物質の大部分は溜や醬油と類似の物質であると考察された。

4) 加熱卵醬の緩衝価は酸性域で上昇がみられ, 逆にアルカリ性域で10%程度減少した。この減少は酸性アミノ酸の分解に基づくと考えられた。

5) 卵殻膜の *Asp. oryzae* 中性プロテアーゼ消化液中の RS 活性物質は Cysteine であると考察した。

6) 収集した市販加工調味液に対する嗜好は鰹節, 椎茸, 昆布を用いた概して和風で, 癖がなく, 落ち着いた風味調味液が好まれた。また市販の風味エキスパウダー7種を5%濃度に加用した卵醬の嗜好度も同様な結果で, 卵醬, 加熱卵醬はそのままではいずれも評価は低かった。

7) 卵醬, 加熱卵醬をベースに本醸造みりん, 鰹節, 椎茸, 複合調味料, 液糖を混用・調製した風味調味液はやや扁平な味で, 濃厚感が若干不足していた。さらに砂糖と昆布抽出液を追加した風味調味液は好評価され, 醸造醬油をベースに用いた風味調味液と遜色なかった。

8) 加熱卵醬とそれを用いた風味調味液の RS 活性変化を RS50値ならびにゲルろ過クロマトグラムにおける  $RS\Delta OD$  値で比較したところ, 加熱卵醬中の RS 活性物質が風味材料の酸化的劣化を防ぎ, つゆの安定化に寄与していることを認めた。

#### 文 献

1) 竹内徳男, 稲荷妙子, 森本仁美: 岐阜女子大学紀要, **30**, 19~26 (2001)

2) Marsden S. Blois: *Nature*, **181**, 1199~2000 (1958)

3) 中村 良編: 卵の科学, pp. 2~5, 朝倉書店 (1998)