

南極産オキアミのトリメチルアミンオキサイド の加熱調味による分解*

中 川 禎 人・前 重 静 彦

Decomposition of Trimethylamine Oxide in Antarctic Krill (*Euphausia superba*) cooked in Seasoning Solutions

Sadato NAKAGAWA and Shizuhiko MAESHIGE

The thermal decomposition of trimethylamine oxide (TMAO) in Antarctic krill (*Euphausia superba*) cooked in seasoning solution was investigated.

Antarctic krill was cooked at 100°C for 30 minutes in soy sauce, hydrolyzed egg white preparation (HAP) and hydrolyzed soybean protein preparation (HVP) to which sugar or sugar alcohol (5, 10%) had been added.

TMAO decomposed to mainly trimethylamine (TMA) and small amounts of dimethylamine (DMA). The ratio of TMA nitrogen to total nitrogen of TMAO and thermal decomposition products of TMAO were as follows: for samples of 5% sugar or sugar alcohol concentration, 0.74 (xylose)~0.25 (maltose), and samples of 10% sugar or sugar alcohol concentration, 0.77 (xylose)~0.33 (sorbitol), 0.18 (HAP)~0.09 (HVP).

The ratio of TMA nitrogen to total nitrogen of TMAO and thermal decomposition products of TMAO were approximately proportional to the reducing power and degree of browning of prepared samples. This was not observed in the case of DMA.

The effects of sugar or sugar alcohol, HAP and HVP on the formation of TMA by the thermal decomposition of TMAO were in the order of xylose>glucose>fructose>sucrose>maltose≒xylitol≒sorbitol; soy sauce>HAP>HVP.

緒 言

南極産オキアミ (*Euphausia superba*) は豊富なタンパク資源¹⁾として注目され、資源量、漁獲技術、理化学的性状、栄養価、安全性、加工上の問題点等が検討されてきた²⁾³⁾。また、その用途開発のため、水産庁による食用化技術開発研究⁴⁾などが実施された。しかし、食品加工への需要はあまり拡大しなかった⁵⁾。この理由として、日本の食品企業の大多数を占める中小企業に適した用途開発研究あるいは加工上の問題点等の研究がほとんど行

われていないことが大きいと考えられる。著者らは、このような動向をふまえて、中小食品企業に適したオキアミの用途拡大を図るため、食品加工上の問題点を取り上げて検討している。

オキアミは多量のトリメチルアミンオキサイド (TMAO) を含有している⁶⁾。これは、魚類と比較してもかなり多い⁷⁾。TMAOは、酵素による還元作用や加熱によってトリメチルアミン (TMA) やジメチルアミン (DMA) を生じる⁸⁾。魚介類を加熱する場合、糖を添加するとTMAやDMAの生成が促進されるが、これは糖の還元力によるものと推察されている⁹⁾。

*南極産オキアミの利用加工に関する研究 (第2報) Studies on Processing of Antarctic Krill (*Euphausia superba*) (Part 2) 前報: 中川禎人・前重静彦: 広島食工技研報19, 1 (1989).

オキアミの煮熟調味品（時雨煮佃煮，煮熟調味乾燥品など）を製造する場合，主調味料として糖および醤油が用いられる。加熱中，糖と醤油中のアミノ酸とのアミノ・カルボニル反応が起こるため，その生成物は，還元糖よりかなり強い還元力を示すようになる¹⁰⁾。そのため，還元糖自体の還元力によるよりもさらにTMAやDMAの生成が促進されることが考えられる。これらの不快なアミン臭の発生はオフフレーバーの原因となるばかりでなく，缶詰にした場合には，缶が腐食される¹¹⁾ことなどが考えられる。オキアミのようにTMAOが多いものでは，このデメリットが大きいのと思われる。

そこで，オキアミの煮熟調味品を製造する場合にTMAやDMAの生成を少なくするために適した調味条件を知るため，煮熟調味に使用した糖類と調味液の混合液がTMAやDMAの生成に及ぼす影響について検討した。

実験方法

1. 供試オキアミ

南極海域で捕獲後，船上で煮熟後凍結されたオキアミを用いた。なお，オキアミを入手後は -30°C で貯蔵し，

適宜試験に供した。

2. 供試糖類および調味液

糖は，キシロース (Xyl) (エーザイ㈱製)，グルコース (Glc)，フルクトース (Fru)，スクロース (Suc) およびマルトース (Mal) (和光純業工業㈱製，特級)，糖アルコールは，キシリトール (Xylit) (エーザイ㈱製) およびソルビトール (Sorbit) (和光純業工業㈱製，特級) を用いた。調味液は，濃口醤油 (キッコーマン㈱製，特級)，卵白酸加水分解調味料 (エーザイ㈱製，HAPと略記)，濃口アミノ酸液，淡口アミノ酸液 (味の素㈱製) を用いた。

3. 加熱調味オキアミの調製法

原料配合を表1に示した。濃口醤油，水，糖類（加熱調味後のオキアミ中における濃度が5および10%になる量）を配合した液およびHAP，濃口アミノ酸液，または淡口アミノ酸液に水，Suc（加熱調味後のオキアミ中における濃度が10%になる量）を配合した液に供試オキアミを投入して30分間煮熟して打ち上げた後，送風冷却したものを試料とした。取量は約320gであった。

表1 加熱調味オキアミの原料配合 (g)

糖，糖アルコール	濃度 (%)	調味液	試料												
			煮熟凍結 オキアミ	水	Xyl	Glc	Fru	Suc	Mal	Xylit	Sorbit	濃口 醤油	HAP	濃口アミノ酸液	淡口アミノ酸液
Xyl	5 %	濃口醤油	400	300	16	—	—	—	—	—	—	150	—	—	—
Glc	"	"	400	300	—	16	—	—	—	—	—	150	—	—	—
Fru	"	"	400	300	—	—	16	—	—	—	—	150	—	—	—
I Suc	"	"	400	300	—	—	—	16	—	—	—	150	—	—	—
Mal	"	"	400	300	—	—	—	—	16	—	—	150	—	—	—
Xylit	"	"	400	300	—	—	—	—	—	16	—	150	—	—	—
Sorbit	"	"	400	300	—	—	—	—	—	—	16	150	—	—	—
Xyl	10 %	"	400	300	32	—	—	—	—	—	—	150	—	—	—
Glc	"	"	400	300	—	32	—	—	—	—	—	150	—	—	—
Fru	"	"	400	300	—	—	32	—	—	—	—	150	—	—	—
II Suc	"	"	400	300	—	—	—	32	—	—	—	150	—	—	—
Mal	"	"	400	300	—	—	—	—	32	—	—	150	—	—	—
Xylit	"	"	400	300	—	—	—	—	—	32	—	150	—	—	—
Sorbit	"	"	400	300	—	—	—	—	—	—	32	150	—	—	—
Suc	"	HAP	400	300	—	—	—	32	—	—	—	—	150	—	—
III "	"	濃口アミノ酸液	400	300	—	—	—	32	—	—	—	—	—	150	—
"	"	淡口アミノ酸液	400	300	—	—	—	32	—	—	—	—	—	—	150

4. 加熱調味オキアミの性状分析

(1) 水分, 塩分, pH

水分は常圧105℃乾燥法, 塩分はモール法, pHは試料に10倍量の蒸留水を加えてガラス電極pHメーターで測定した。

(2) 褐変度

試料の50%エタノール抽出液について, 430nmにおける吸光度を測定し, その値で示した。

(3) 還元力

試料2gに25mlの水を加えて50℃で3回抽出し, 遠心分離して得た上澄液を合して100mlに定容した。これを検液としてフェリシアナイド法¹²⁾で測定し, 700nmにおける吸光度の値で示した。

(4) TMAO, TMA, DMA

試料に5%トリクロロ酢酸を加えて3回抽出し¹³⁾, 測定に供した。TMAOは1%トリクロロチタンを加えて還元後, 改良ピクレート法¹⁴⁾, TMAは改良ピクレート法, DMAは改良銅-ジチオカルバメート法¹⁵⁾で測定した。

結果と考察

1. 加熱調味オキアミの水分, 塩分, pH

加熱調味オキアミの水分, 塩分, pHの分析結果を表2に示した。糖類を濃口醤油に添加した試料については, 5%区(Iと略記)では, 水分は46~52%, 塩分は9~10%, pHは6.3~7.0, 10%区(IIと略記)では, 水分は43~49%, 塩分は8~9%, pHは6.0~7.0であった。SucをHAP, 濃口アミノ酸液, 淡口アミノ酸液に添加した試料(IIIと略記)では, 水分は39~41%, 塩分は9~10%, pHは6.8~6.9であった。

水分, 塩分はI, II, IIIともバラツキがみられたが, 水分は概ね, 5%前後の差でI>II>III, 塩分は概ね, I≒III, IIは, I, IIIより1%少なかった。

pHは, Xyl区が特に低く, Iにおいて6.3, IIにおいて6.0と他の区より1程度低くなった。他の区では6.8~7.0の範囲であった。

2. 加熱調味オキアミの褐変度

加熱調味オキアミの褐変度の測定結果を図1に示した。

表2 加熱調味オキアミの水分, 塩分, pH

試料			水分 (%)	塩分 (%)	pH	
糖, 糖アルコール	濃度 (%)	調味液				
I	Xyl	5%	濃口醤油	51.2	10.1	6.3
	Glc	"	"	52.2	9.5	6.9
	Fru	"	"	52.4	10.0	6.9
	Suc	"	"	46.6	9.3	7.0
	Mal	"	"	48.0	10.0	6.9
	Xylit	"	"	46.4	9.8	7.0
	Sorbit	"	"	48.2	9.5	7.0
II	Xyl	10%	"	47.2	9.2	6.0
	Glc	"	"	49.0	8.5	6.8
	Fru	"	"	48.8	8.6	6.9
	Suc	"	"	44.8	8.7	6.9
	Mal	"	"	49.2	8.3	7.0
	Xylit	"	"	42.6	8.7	7.0
	Sorbit	"	"	43.4	9.2	7.0
III	Suc	"	HAP	38.8	10.1	6.9
	"	"	濃口アミノ酸液	41.2	9.3	6.8
	"	"	淡口アミノ酸液	40.2	9.5	6.8

糖類を濃口醤油に添加した試料では、Iにおいては、Xyl区の褐変度が大きく、他の糖類の1.2~1.5倍であった。Glc, Mal, Xylit区は同程度でXyl区の約80%であり、次いでFru区>Suc区>Sorbit区の順に小さくなった。IIにおいては、Xyl区の褐変度が特に大きく、他の糖類の2.5~2.8倍であった。Glc, Fru区は同程度でXyl区の40%であり、次いでMal区≒Suc区≒Xylit区>Sorbit区の順に小さくなった。IIIにおいては、HAP区の褐変度はIのXyl区と同程度であった。濃口アミノ酸液区はHAP区の27%、淡口アミノ酸液区はHAP区の7%であり、これらはI, IIと比べてかなり小さかった。

一般にアミノ・カルボニル反応に伴う褐変では、糖類の反応性は、ペントース>ヘキソース>二糖類>糖アルコールの順である¹⁶⁾。また、生成する着色色素は酸性物質であるため¹⁷⁾、褐変活性が強い糖を使った場合やこの反応が進行するとpHの低下が著しくなる。そこで、褐変度と表2のpHとの関連性について調べた。Iでは、Xyl区のpH低下が他の区に比べて著しく、かつ、褐変度

も大きかった。他の区のpHは大差はなく(pH6.9~7.0)、pHと一般の褐変度には明瞭な関係は認められなかった。IIでは、Iと同様にXyl区のpH低下が著しく、かつ、褐変度が大きかった。他の区においてはIと同様にpHは大差なかったが、糖類の反応性の強さの順序に従って、pHが低いほど褐変度が大きい傾向であった。IIIでは、IIのSuc10%・濃口醤油区と比べてHAP区は、pHは同じであったが、褐変度は大きく(IIのSuc10%・濃口醤油区の1.4倍)、また、濃口アミノ酸液区、淡口アミノ酸液区は、pHはほぼ同じであったにもかかわらず、褐変度はかなり小さかった(それぞれIIのSuc10%・濃口醤油区の38%、10%)。

3. 加熱調味オキアミの還元力

加熱調味オキアミの還元力を図2に示した。吸光度が大きいほど、還元力が大きいことを意味する。糖類を濃口醤油に添加した試料間で還元力を比較すると(糖類の種類と濃度で表示)、Xyl, 10%>Xyl, 5%>Glc,

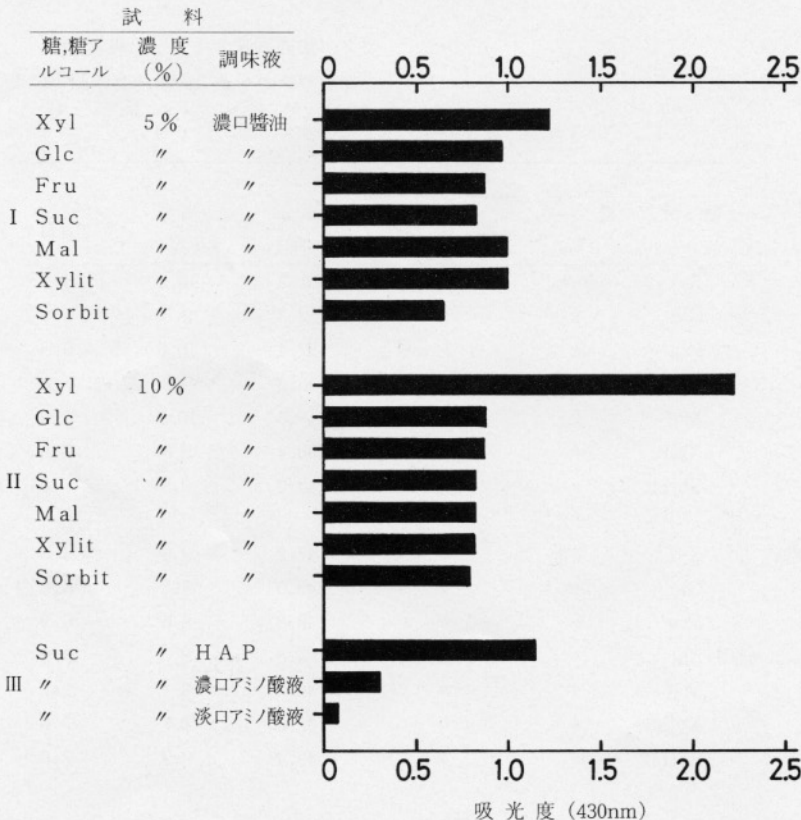


図1 加熱調味オキアミの褐変度

10% > Glc, 5% > Fru, 10% ≒ Fru, 5% ≒ Mal, 5% > Suc, 5% ≒ Mal, 10% ≒ Xylit, 5% ≒ Sorbit, 5% > Sorbit, 10%であった。SucをHAP, 濃口アミノ酸液, 淡口アミノ酸液に添加した試料の還元力は, 他のどの試料よりも小さかった。還元力の大きさ(調味液の種類で表示)は, HAP > 濃口アミノ酸液 > 淡口アミノ酸液の順であった。

Xyl区の還元力の大きさを基準にすると, I, IIとも, Glc区は1/2, Fru区は1/3, その他の糖類区は約1/3~1/4であり, IIIでは, 1/4~1/18であった。図1に示した褐変度と対比すると, ほぼ一般的な糖類の反応性の強さの順に従っていた。

4. 加熱調味オキアミのTMAO-N, TMA-N, DMA-N量

加熱調味オキアミのTMAO-N, TMA-N, DMA-N量の合計は, 57~109mg/100gであった。試料間でバラツキがあるため, TMAOの分解によるTMAとDMAの

生成量に及ぼす加熱調味条件の影響を考察する場合には, これらの成分量で比較するのは適当でない。そこで, TMAO-N, TMA-N, DMA-Nの合計量に対する各成分の比率を求めた(図3)。TMAOの比率は, Iでは13~69%, IIでは12~61%, IIIでは78~89%であった。この比率が小さいほどTMAOの減少率が大きいことになる。そこで, I, II, IIIにおけるTMAOの加熱調味条件の違いによる減少率の大きさを比較してみると, Iでは, Xyl > Glc > Fru > Suc ≒ Mal ≒ Xylit ≒ Sorbit, IIでは, Xyl > Glc ≒ Suc > Fru > Xylit ≒ Sorbit > Mal(糖類の種類で表示)であり, IIIでは, HAP > 濃口アミノ酸液 ≒ 淡口アミノ酸液(調味液の種類で表示)であった。

I, IIにおいて, 添加した糖類の濃度が5%から10%になるとTMAOの減少率が大きくなる傾向が認められた。IIIのTMAOの減少率はI, IIのどの試料よりも小さかった。

TMAOの減少率(図3)と還元力(図2)を対比すると, 概ね, 還元力が大きくなるほどTMAO減少率が

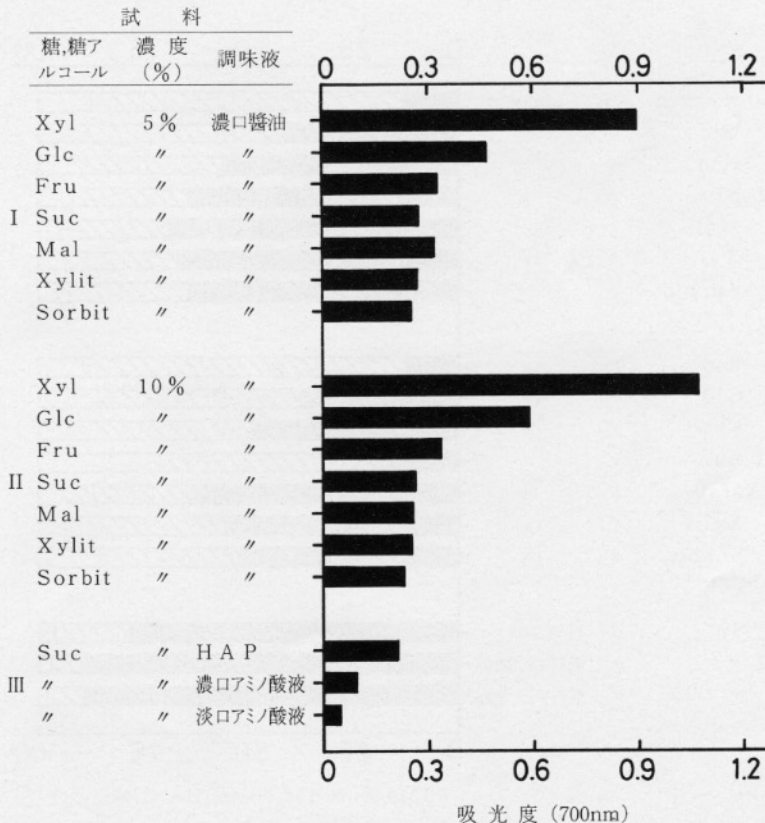


図2 加熱調味オキアミの還元力

大きくなることが認められた。ただし、IIのSuc区の場合のみ例外的な結果が得られた。原因については不明である。

図3において、TMAOの分解によって生成したと考えられるTMAおよびDMAの窒素量の、TMAO-N、TMA-N、DMA-Nの合計量に対する比率をみると、TMA-Nは、Iは25~74%、IIは33~77%、IIIは9~18%であった。Mal、Xylit、Sorbit区を除くIおよびII、IIIとも概ね、糖類の還元力が大きくなるほどTMA-Nの比率が大きくなることが認められた。DMA-Nの比率は、Iは6~13%、IIは5~29%、IIIは2~4%であった。Iでは、還元力の大きいXyl、Glc区ともIの他の糖類区よりもこの比率が大きかったが、糖類の還元力の強さとDMA-Nの比率との関係は認められなかった。IIでは、Suc>Glc≒Sorbit>Xyl>Fru≒Mal≒Xylitのように、Iと同様に還元力との相関は認められなかった。IIIでは、比率は小さかったが、還元力との相関が認められた。

糖類の還元力の増大に応じてTMAの生成が促進されることが認められているが、この場合、DMAの生成系はそれほど影響されない⁹⁾。したがって、アミン態窒素量の内のDMA-N量の比率は減ることになる。そこで、加熱調味オキアミのDMA-N比(DMA-N/TMA-N+DMA-N)を求めたところ、糖類を濃口醤油に添加した試料では、Iは0.14~0.23、IIは0.12~0.42、IIIは0.17~0.21であった。

Xyl区の場合には還元力に応じてDMA-N比の低下が認められた。他の区では、還元力の強さに応じてDMA-N比が低下するとは限らなかったもので、Xyl以外の糖類では、その還元力の大小は、DMAの生成に影響を及ぼすほどでなかった。

以上のことを総括すると、濃口醤油、HAP、濃ロアミノ酸液、淡ロアミノ酸液に各種糖類を添加した調味液でオキアミを加熱調味した場合、オキアミ中のTMAOは主としてTMAに変化するとともに少量のDMAが生成した。TMAの生成比率は、試料の還元力の増大とともに

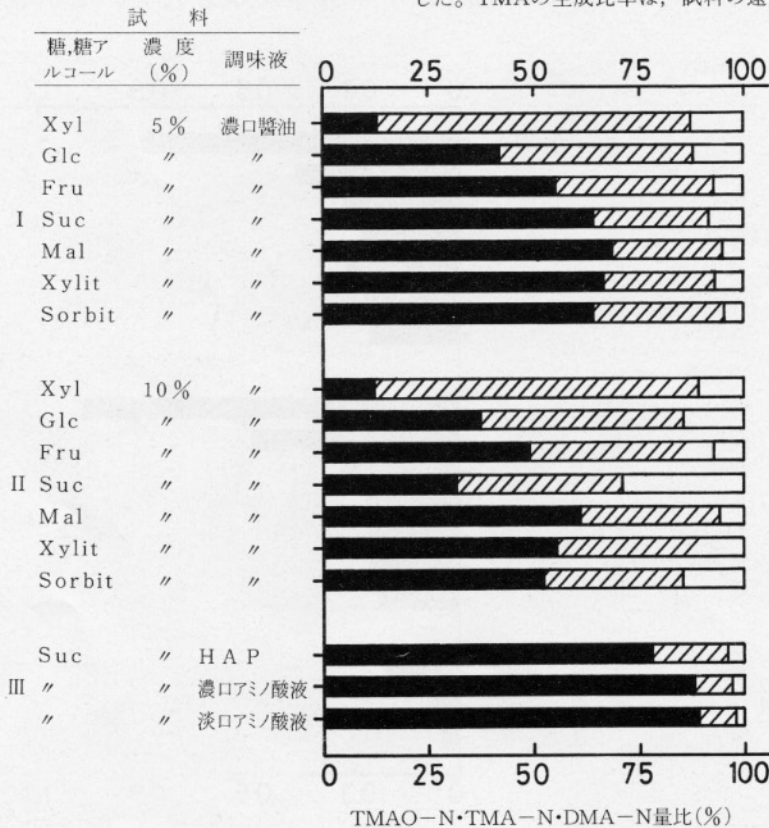


図3 加熱調味オキアミのTMAO-N・TMA-N・DMA-N量比
 ■, TMAO-N; ▨, TMA-N; □, DMA-N

に増えた。DMAの生成比率は還元力とは相関がなかった。加熱調味する時、TMA及びDMAの生成をできるだけ少なくするには、醤油を用いる場合には、使用する糖類はSuc, Mal, Xylit, Sorbitが有効であった。また、調味液については、HAP、濃口アミノ酸液、淡口アミノ酸液が醤油に比べて有効であった。

要 約

南極産オキアミのトリメチルアミノオキサライド (TMAO) の加熱調味 (100℃, 30分) による分解について検討した。

(1) TMAOの分解に及ぼす糖および糖アルコールの影響は、概ね、キシロース>グルコース>フルクトース>スクロース>マルトース=キシリトール=ソルビトール、また、濃度の影響は、10%>5%の順であった。

(2) 調味液の種類の影響は、醤油>卵白酸加水分解調味料 (HAP) >濃口アミノ酸液>淡口アミノ酸液の順であった。

(3) TMAOの熱分解物中に占めるトリメチルアミノ態窒素の比は、糖濃度5%区で0.74 (キシロース添加区) ~0.25 (マルトース添加区), 10%区で0.77 (キシロース添加区) ~0.33 (ソルビトール添加区), HAP・アミノ酸液区で0.09 (淡口アミノ酸液) ~0.18 (HAP添加区) であった。比の大小は試料の還元力, 褐変度の大小に概ね比例していた。

ジメチルアミノ態窒素の比は、糖濃度5%区で0.23 (スクロース添加区) ~0.14 (キシロース添加区), 10%区で0.42 (スクロース添加区) ~0.12 (キシロース添加区), HAP・アミノ酸液区で0.21 (濃口アミノ酸液) ~0.17 (HAP添加区, 淡口アミノ酸液) であった。

謝 辞

本実験を実施するにあたり、ご協力をいただいた社団

法人新食品研究協議会、また、実験の遂行に終始ご協力をいただいた光原智子氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 科学技術庁沖あみ資源プロジェクトチーム：沖あみ漁獲許容量の推定 (1978).
- 2) 衣巻豊輔：冷凍, 53, No. 611, 821 (1978).
- 3) 田村盈之輔：食品工業, 24 (24), 45 (1981).
- 4) 水産庁研究部研究課：オキアミ食用化技術開発研究成果の概要 (1982).
- 5) 藤井 豊：食品工業, 24 (24), 20 (1981).
- 6) 須山三千三・中島喜久一・野中順三九：日本誌, 31, 302 (1965).
- 7) 徳永俊夫：日本誌, 36, 502 (1970).
- 8) 山田金次郎：日本誌, 34, 541 (1968).
- 9) 徳永俊夫：日本誌, 41, 535 (1975).
- 10) 桜井芳人・満田久輝・柴崎一雄：食品保蔵 (朝倉書店, 東京), p. 300 (1971).
- 11) 大塚 滋・富永哲彦・長田博光・加藤育代：東洋食品工業短期大学・東洋食品研究所研究報告書, 8, 98 (1968).
- 12) 足立 進：農化, 32, 313 (1957).
- 13) 齊藤恒行・内山 均・梅本 滋・河端俊治：水産生物化学・食品学実験書 (恒星社厚生閣出版, 東京), p. 242 (1956).
- 14) 橋本芳郎・岡市友利：日本誌, 23, 269 (1957).
- 15) 河端俊治・石橋 亨・中村昌道：食衛誌, 14, 31 (1973).
- 16) 桜井芳人・満田久輝・柴崎一雄：食品保蔵 (朝倉書店, 東京), p. 287 (1971).
- 17) 桜井芳人・満田久輝・柴崎一雄：食品保蔵 (朝倉書店, 東京), p. 322 (1971).