

マサバへしこ製造工程中の一般成分ならびにエキス成分の変化

伊藤光史, 赤羽義章

(2000年1月31日受付, 2000年7月12日受理)

Changes in Proximate Composition and Extractive Components of Rice-Bran-Fermented Mackerel *Heshiko* during Processing

Kouji Itou* and Yoshiaki Akahane*

To determine proximate composition and extractive components, a kind of fermented seafood, *heshiko*, was produced from fresh mackerel by salting for one week and subsequent pickling in rice-bran mixture for seven months. During salting period, fish were strongly dehydrated and decreased their body weights by the penetration of NaCl. During this period, lipid was mostly retained in the dehydrated fish meat, although a small amount of protein eluted out from them. During fermentation period in rice-bran mixture, as sugars permeated from rice-bran into fish, amounts of ash and lipid of the meat slightly decreased and that of protein did not vary. Throughout salting and fermentation, most of free amino acids and peptides markedly increased, although the His content extremely decreased. The increase of amounts of Glu, Asp, Gly, Ala, Val, Ile, and Leu, and low molecular peptides suggested that these components might contribute to the characteristic taste of *heshiko*. Nucleotides, such as IMP known as excellently taste active, decreased to trace amounts at the early stage of fermentation. Organic acids such as lactic, acetic, succinic, and malic acids increased remarkably during fermentation and fish meat pH decreased from 6.6 to 5.2.

キーワード：マサバ, へしこ, 発酵食品, 一般成分, エキス成分, 有機酸, ペプチド, ATP 関連物質

福井県小浜湾とその周辺地域では、さばへしこ（以下へしこと呼ぶ）と呼ばれるマサバの糠漬発酵食品が多く生産されている。著者らは前報¹⁾において、市販および自家製のへしことマサバの一般成分およびエキス成分を比較し、へしこ成分の特徴について検討した。その結果、一般成分やエキス成分の含量はへしこの試料によって若干異なっていたが、へしこはマサバに比べて水分および粗タンパク質が少なく、脂質が多いことから、製造工程において、魚肉の脱水に伴って粗タンパク質の一部は魚肉から流失するが、脂質は大部分が保持されるものと推定した。エキス成分の中では、特に遊離アミノ酸、ペプチドおよび有機酸がマサバよりも極めて多く含まれていた。また、へしこはマサバに比べて塩味が強いが、旨味も非常に強く濃厚なものであり、マサバの呈味とは著しく異なるものであることから、これらの成分が総合的にへしこの特有な呈味に関与していることが考えられた。これまでに水産発酵食品のさば馴れずし²⁾やいわし糠漬³⁻⁵⁾、他の発酵食品⁶⁻⁸⁾では製造工程中の魚肉成

分の変化について報告がある。へしこはマサバを約1週間塩漬した後、半年以上糠漬するという長期間にわたる二つの工程を経てつくられるが、これらの工程におけるマサバの一般成分に起こる変化やへしこに特徴的なエキス成分の生成については、詳細な報告がない。

そこで本研究では、マサバからへしこを製造し、工程における魚肉の一般成分およびエキス成分分析ならびに官能検査を実施することにより、魚類発酵食品へしこのエキス成分の消長を明らかにし、品質制御への手がかりを得ることを目的とした。

試料および方法

原料 1997年3月末に若狭湾で漁獲され小浜漁港に入荷したマサバ *Scomber japonicus* 100尾を用いた。それら6尾の平均体長は約35 cm、平均重量は約690 gであった。

マサバの塩漬 マサバから内臓、エラを除去し、さらに魚体に付着した血液などを水洗して除去した。次い

* 福井県立大学生物資源学部 (Department of Marine Bioscience, Fukui Prefectural University, Gakuencho, Obama, Fukui 917-0003, Japan).

で、この魚体に対して重量比 23% の食塩を用い、その一部を魚体の全面に擦り込み、残りの食塩を均一に振りかけながら、これらを 100 l のプラスチック製の容器になるべく隙間のないように並べて敷き詰めた。ふたをして密封した後 40 kg の重石を乗せて 1 週間塩漬した。

マサバの糠漬 塩漬したマサバを容器から取り出し、魚体の表面に付着している過剰の食塩を、容器にたまつた「せ」と呼ばれる液体ですすぎ落とした。塩漬した魚体重量の 45% の糠を用い、塩漬した魚体腹腔部にこれを詰め込み、さらに魚体の表面にも糠をまぶした後、容器に隙間のないように敷き詰めた。その上に糠を加えて魚体を覆い、魚体と糠の層が交互に重なるようにして容器に漬け込んだ。糠の層には「せ」と少量の米麹および唐辛子を均等になるように加えた。最後にふたをして重石を乗せ、塩漬後に容器中に残っていた食塩を少量の水に溶かし飽和食塩水として容器の上面に注ぎ、さらに 7 ヶ月間糠漬にした。

魚体重量の測定 原料魚、塩漬したマサバおよび糠漬中のマサバを 1 ヶ月おきに抜き出して分析用試料とした。塩漬したマサバと糠漬中のマサバについてはあらかじめ原料魚の尾部にタコ糸を結んで目印とした。魚体に付着している糠があればこれを除去して電子天秤 (Chyo MJ-6000) により重量を測定し、原料魚に対する重量比を算出した。

一般成分の分析 マサバを 3 枚におろした後、血合肉を除いた背側普通筋肉部分を採取し、以下の分析に供した。水分は約 1 g の魚肉を 105°C で恒量になるまで常圧加熱乾燥させ、重量の減少量から求めた。灰分は約 1 g の魚肉を 105°C で 5 時間乾燥させた後、600°C で灰化し、その残渣に少量の蒸留水を加えて 105°C で乾燥させた後、600°C でさらに白色になるまで灰化し、残渣重量から算出した。粗タンパク質は魚肉 0.4~1.0 g を用いてセミミクロケルダール法により測定した。魚肉約 4 g を用いてクロロホルム-メタノール法⁹⁾により脂質を抽出し、クロロホルム層を分取した後、これをロータリーエバポレーターを用いて揮発させ、残存物重量から脂質を算出した。炭水化物はこれらの結果から差分法により求めた。

熱水抽出エキスの調製 魚肉約 10 g に対して蒸留水 100 ml を加え、氷冷しながらブレンダー（日本精機 DX-3）により 10,000 rpm で 1 分間破碎した後、攪拌しながら 100°C で 5 分間加熱した。室温で冷却後、冷却遠心分離機 (EYELA CX-210) により 2°C, 10,000 × g で 30 分間遠心分離して上清 a を得た。沈殿に蒸留水を 50 ml 加えて攪拌した後、同条件で遠心分離を行い上清 b を得た。上清 a および b を合わせた後、ポアサイズ 3 μm のセルロースアセテートメンブレン（アドバ

ンテック東洋）を用いて濾過し、蒸留水で 250 ml に定容して熱水抽出エキスを調製した。

PCA エキスの調製 热水抽出エキス 5 ml に対して終濃度 5% になるように 60% 過塩素酸 (PCA) を加えて攪拌した後、室温で 1 時間静置した。2°C, 10,000 × g で 30 分間遠心分離を行い上清 c を取り分けた後、沈殿に蒸留水を 2 ml 加えて攪拌し、同条件で遠心分離を行い上清 d を得た。上清 c および d を合わせた後、30% 水酸化カリウム溶液を用いて pH 7.0 ± 0.1 に調整し、さらに遠心分離を行い上清 e を得た。沈殿には 1 ml の蒸留水を加えて攪拌し、同条件で遠心分離を行い上清 f を得た。上清 e および f を合わせて 10 ml に定容し、これを PCA エキスとした。

食塩の定量 热水抽出エキスを用い、Na 濃度計（積水化学工業 SS-31）により Na⁺ 濃度を測定し、食塩濃度に換算した。

pH の測定 热水抽出エキスを用い、pH をガラス電極 pH メーター（日立-堀場製作所 F-12）により測定した。

遊離アミノ酸の分析 PCA エキス 1.5 ml を、遠心乾燥機 (EYELA CVE-200D) により 10°C, 4,000 rpm で 12 時間乾燥させ粉末にした後、0.02N 塩酸 1.5 ml に再溶解させ、ポアサイズ 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンにて濾過した後、20 μl を自動アミノ酸分析計（日立製作所 L-8500A）に供し、遊離アミノ酸を定量した。

ペプチドの定量 热水抽出エキスおよび PCA エキスをそれぞれポアサイズ 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンにて濾過した後、Lowry 法¹⁰⁾によりペプチドの定量を行った。標品にはウシ血清 γ グロブリン（バイオラッド）を用いた。

ATP 関連物質の分析 PCA エキス 10 μl に含まれる ATP 関連物質（アデノシン三リン酸、ATP；アデノシン二リン酸、ADP；アデノシン一リン酸、AMP；イノシン酸、IMP；イノシン、HxR；ヒポキサンチン、Hx）を高速液体クロマトグラフィー（島津製作所 HPLC LC-10A システム）により定量した。HPLC カラムにはポリマー系 GPC カラム（Asahipak GS-320HQ, 4.6 × 300 mm 昭和電工）を用いた。200 mM リン酸二水素一ナトリウム溶液（硫酸にて pH 3.0 に調整）を移動相とし、0.6 ml/min で分離し、260 nm の吸光度から ATP 関連物質を算出した。カラム温度は 30°C とした。

有機酸の分析 热水抽出エキスをポアサイズ 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンを用いて濾過した後、細管式等速電気泳動装置（島津製作所 IP-3A）により有機酸を定量した。すなわち電気泳動管には内径

0.2 mm の細管を使用し、リーディング液には 20 mM β -アラニン、0.1% Triton X-100 を含む 10 mM 塩酸、ターミナル液には 10 mM カブロン酸ナトリウム溶液を用いて、熱水抽出エキス 5 μ l を供試し、15 μ A にて定電流泳動を行った。

官能検査 試料として原料、塩漬後、糠漬 1, 4 および 6 ヶ月のマサバを選び、それぞれのマサバの熱水抽出エキスを、遊離アミノ酸総量が 0.2 mg/ml になるように希釈し、食塩濃度を 4.0 mg/ml に調整して官能検査用試料とした。官能検査は約 25°C の室温条件下で、15 人のパネルによる 2 点比較法¹¹⁾によって、マサバとへしこのエキスの組み合わせから呈味の強い方を選択させ、t 検定により有意差検定を行った。なお、呈味の強さの判断は、エキスを口に含んだときの舌全体に感じる総合的な味の強さによることを、パネルに周知させておいた。

結果および考察

食塩の浸透と魚体重量の変化 前報¹⁾でへしこはマサバに比較して水分が少なく、食塩が多いことから、製造工程において、食塩の浸透に伴って魚肉が強く脱水されることが予想された。この脱水が工程中のどの段階で起こるかについて調べた結果が Fig. 1 である。

原料マサバの魚体重量率を 100% としたとき、塩漬工程終了後には重量は 88% へと大きく減少し、糠漬工

程では約 80% にまで減少した後は大きく変化しなかった。この間に魚体重量の 61% を占めた水分は、塩漬工程終了時には減少して 36% になり、糠漬工程では大きな変化は起こらなかった。塩漬工程では、マサバの初期腐敗を防ぐため、魚体に対して 23% と多量の食塩を用いたが、このことによって原料マサバで 1% 未満であった食塩は 10% にまで増加した。外観的には容器の上部には「せ」と呼ばれる塩水が貯まつたが、底部にはかなりの量の食塩が沈殿していた。食塩の浸透に伴つて魚体から多量の水分が流出したが、塩漬工程においてマサバは終始飽和食塩水の中に保持されていたことが示された。この「せ」と呼ばれる塩水は、糠漬工程ですべて容器に戻されるが、糠漬工程では食塩はやや減少して 7% になり、大きく変化しなかった。イワシの糠漬においても、塩漬工程で魚体は大きく脱水されるが、糠漬工程では水分と塩分には大きな変化がないことが報告されている。⁴⁾ したがつて、へしこにおいても同様に、塩漬工程において魚肉が強い脱水を受けるが、糠漬工程では魚肉と糠床の間での水分移動が平衡状態にあり、見かけの上の水分の変化が小さかったと考えられる。なお、塩漬工程で増加した魚肉の食塩が糠漬工程の初期でやや減少した原因には、魚肉に浸透した食塩の一部が糠に移動したことと、糠の糖質の魚肉への浸入による相対的低下のためと考えている。

へしこ製造工程におけるマサバの魚体重量変化に対して水分と食塩の寄与は大きいが、重量変化はこれらの成分以外の魚肉から流出した成分や、糠床から魚体に浸透した成分も寄与しているはずである。この点に関しては後述する。

魚肉一般成分の変化 へしこの製造工程の進行とともに、マサバは魚体重量を変化させつつ、一般成分を変化させていく。工程中のマサバの一般成分を調べた結果が Fig. 2 である。Fig. 2(A) は水分を含んだ湿重量ベース、Fig. 2(B) は水分を除去した乾物重量ベースでの分析結果である。(A)において、マサバの水分が塩漬工程で大きく減少し、糠漬工程で大きく変化しないことは Fig. 1 の結果と同様の傾向である。

水分以外の成分の変化をより明瞭に知るために、(A) と (B) を比較しつつ検討を行つた。原料マサバのタンパク質は (A) では 20.1% であり、塩漬工程後で 19.4% となり、湿重量ではわずかに減少した。(B) の乾燥重量では 52 から 33% と大きく減少した。しかし、糠漬工程においては (A), (B) ともにタンパク質の大きな増減は見られなかつた。マサバのタンパク質は塩漬によって魚肉からかなり多く流出し、糠漬工程では見掛けの上ではほとんど変化しないと思われる。前報¹⁾において、著者らは原料マサバと市販へしことのタンパク質、ペプチ

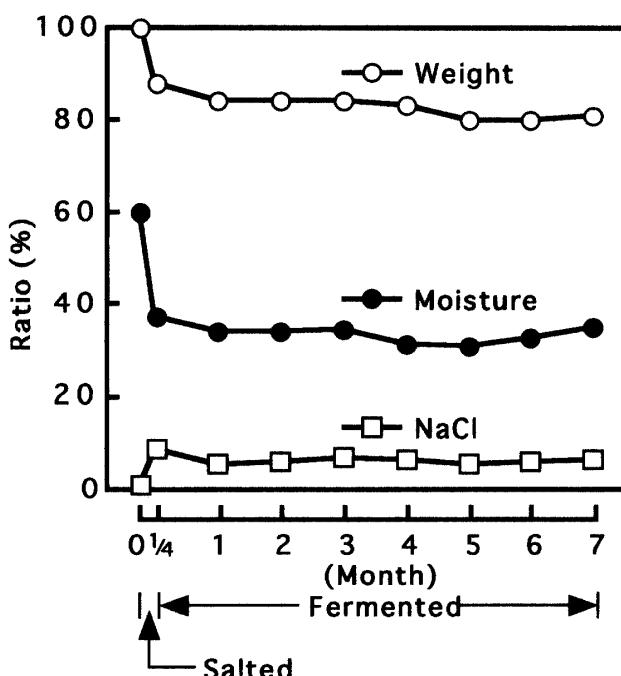


Fig. 1. Changes in mackerel body weight, moisture and NaCl contents during salting and fermenting.

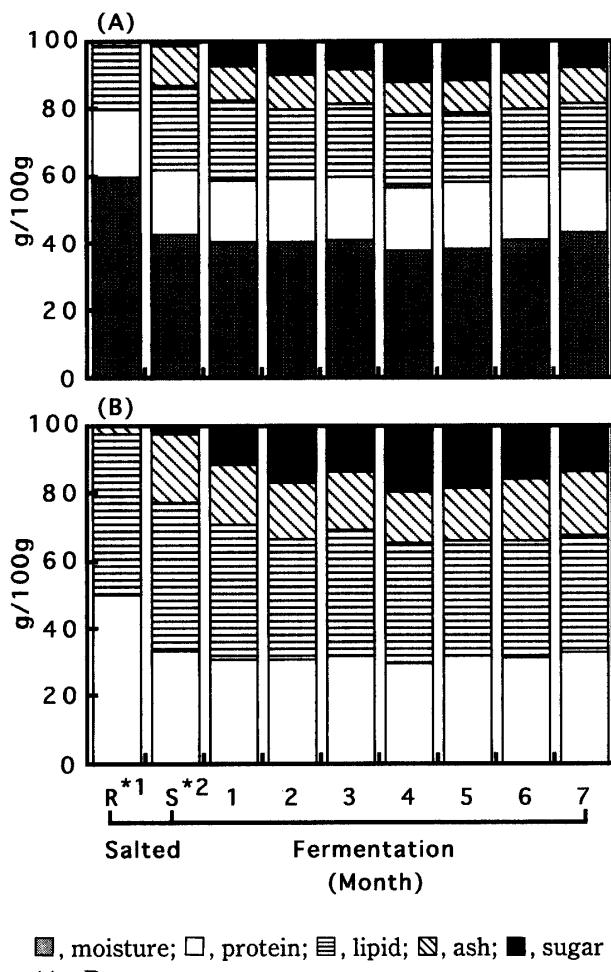


Fig. 2. Changes in proximate composition of mackerel during salting and fermenting, on wet basis (A) and dry basis (B).

ド、遊離アミノ酸含量の比較から、タンパク質の低分子化による魚肉からの流出がへしこのタンパク質の減少をもたらすのではないかと推測した。しかし、本研究においてタンパク質の低分子化が進行するであろう糠漬工程において、タンパク質に大きな増減が起こらなかったことから、先の市販へしこで見られたタンパク質含量の差の原因を解明するにはいたらなかった。

(A)で原料マサバの脂質は17.6%であったが塩漬工程で25.1%にまで増加した。(B)の乾燥重量で比較すると、原料マサバで45.4%の脂質は塩漬工程後も45.8%と大差はなかった。このことは塩漬工程における強い脱水の際に脂質の一部は魚肉から流出するものの、その多くは魚肉に留まることを示している。糠漬工程において、(A)では脂質はあまり大きな増減ではなかったものの約20%まで低下し、(B)の乾燥重量においてもややバラツキはあるが、40~34%とやや減少傾向であった。外観的にも、糠漬工程中に脂質が「せ」の

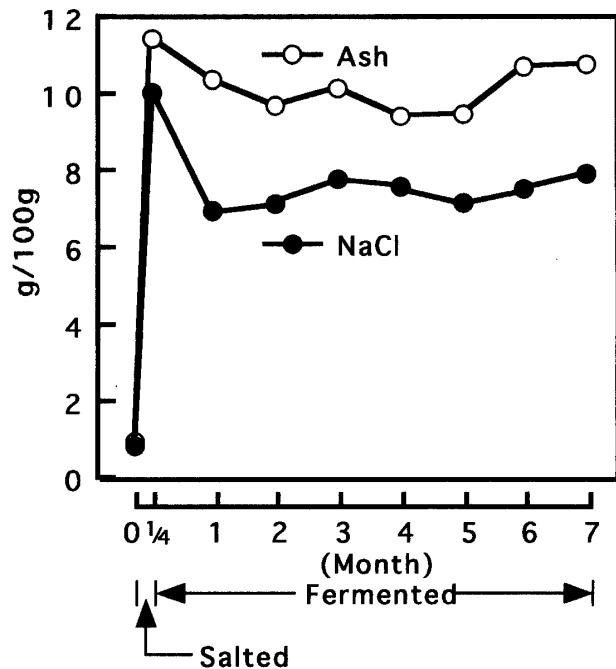


Fig. 3. Changes of ash and NaCl contents in mackerel during salting and fermenting.

上部に浮上してくることから、この工程中にも若干量の脂質が魚肉から遊離したものと考えられる。

(A)における原料マサバの糖質は0.1%と微量であったが、塩漬工程で1.1%とわずかに増加した。これは強い脱水によって魚肉の水分が大きく減少したために、濃縮効果によって糖質が増加したものと思われる。これに対して、糠漬工程で糖質は約10%にまで増加した。糠漬工程では魚肉の水分に大きな増減が起きなかったことより、この糖質の増加は魚体外部からの浸入、すなわち糠床に用いた米糠や米麹に由来するものと判断される。

(A)における原料マサバの灰分は1.0%であったが、塩漬工程で11.4%まで大きく増加し、糠漬工程の初期でやや減少し、その後はあまり変化しなかった。

Fig. 3は工程におけるマサバ魚肉の灰分と食塩の変化を示したものである。灰分と食塩の挙動は一致しており、へしこの灰分のはほとんどは食塩であり、塩漬工程における灰分の増加は食塩が魚肉に浸透したためであることが示された。また、糠漬工程の初期に灰分および食塩が低下しているが、これは魚肉に浸透した食塩の一部が魚肉と糠床との浸透圧差によって糠床に移動したことのほか、糠などに由来する糖質が魚肉に浸透した結果、灰分が相対的に減少したのではないかと考えられる。また、塩漬工程での灰分と食塩の差は1.4%あり、糠漬工程では2~3%であった。すなわち、製品へしこの食塩が8%であるのに対して灰分は11%となった。

遊離アミノ酸およびペプチド総量の変化 へしこには

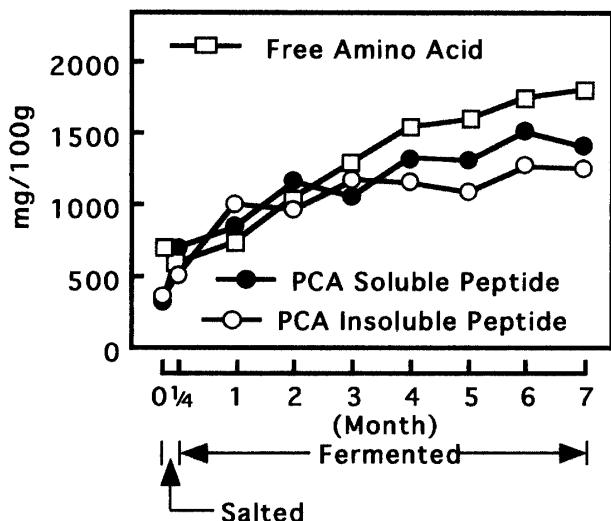


Fig. 4. Changes of peptide and total free amino acid contents in mackerel during salting and fermenting.

多量の遊離アミノ酸とペプチドが含まれ、それらがへしこの呈味に強く寄与しているものと考えられた。¹⁾そこで、これらの成分がへしこ製造工程においてどのように生成するかについて検討した。Fig. 4 はへしこ製造工程中のマサバ 100 gあたりの、PCA 不溶性高分子ペプチド、PCA 可溶性低分子ペプチドおよび遊離アミノ酸総量の変化を示している。塩漬工程においてマサバのペプチド総量は 650 から 1,170 mg に増加し、このうち特に PCA 可溶性ペプチドの増加が著しい。遊離アミノ酸総量は 695 から 584 mg に減少しているが、後述するようにマサバの遊離アミノ酸の約 70% を占める His が激減したことによるものであり、その他のほとんどのアミノ酸は増加している。約 10% という微生物の作用しにくい高食塩濃度のもと、7 日間の塩漬中に、ペプチドおよび遊離アミノ酸においてすでにかなり大きく増加している点は興味深い。糠漬工程において、日数とともにペプチド総量は増加し、7 ヶ月後には 2,630 mg に達した。PCA 不溶性ペプチドが糠漬の初期に著しく増加した後はきわめて緩やかに増加するのに対して、PCA 可溶性ペプチドは糠漬工程中常に増加しており、4 ヶ月以後は PCA 不溶性ペプチドより量的に多くなり、高分子ペプチドの生成よりもペプチドの低分子化がより大きく起こることが示唆された。

遊離アミノ酸組成の変化 Table 1 にへしこ製造工程中の遊離アミノ酸組成の変化を示した。最も特徴的なことは原料マサバの遊離アミノ酸総量の約 73% を占める多量の His が激減したことである。原料魚では 485 mg/100 g であった His は、塩漬工程で 254 mg/100 g にまで減少した。さらに糠漬工程にかけても減少し、7

ヶ月後のへしこでは 12.2 mg/100 g となり、他の遊離アミノ酸の中で量的に最も少なくなった。市販へしこを分析した結果からも His の大幅な減少が見られた¹⁾ことから、へしこ製造工程における His の減少は一般的に起こる現象であると考えられる。これまでにいわし糠漬から食塩を 15% 含む培地で発育するヒスタミン生成菌が分離¹²⁾されており、いわし糠漬製造工程中にヒスタミンがいったん急増した後急減する⁵⁾ことが知られている。へしこを食することにより、通常はヒスタミン中毒を起こすことはないが、製造工程中にも His が有機酸やヒスタミンを経て他の物質へと変化していくなかでヒスタミンが残存する可能性も残されているので、His の挙動についてはさらに詳細な検討が必要と考えた。

His 以外の遊離アミノ酸については、Tau のように増減の小さいものもあるが、いずれも大きく増加し、特に増加の著しいものは、Glu, Ile, Lys, Asp, Ala で、Phe, Val, Leu, Tyr, Gly などもかなり増加した。前報¹⁾において、Glu, Asp, Ala, Ile, Lys, Leu が多かったことや、いわし糠漬において Glu, Asp, Ala, Ile, Leu が多いこと³⁾と一致している。また、糠漬工程において遊離アミノ酸総量の増加が特に著しかったが、遊離アミノ酸は短期間の塩漬工程を経て、長期の糠漬工程を経る間に内因性や微生物由来のプロテアーゼの作用によってペプチドが分解されて多量に生成されるものと考えられる。これら多量の遊離アミノ酸、特に Glu などの呈味アミノ酸はへしこの呈味に大きく寄与しているものと思われる。また、生成した遊離アミノ酸の一部は有機酸やアミンなどの他の物質へと変化するものと考えられるが、糠漬工程中のペプチドやアミノ酸の生成量が損失量よりも大きいことと、糠漬工程での魚肉外への流失が小さいため、へしこ製造中に魚肉内の遊離アミノ酸やペプチドが大きく増加するものであろう。なお、His については工程中に大きく減少したことから、生成量を上回る強い分解が起きることが示唆される。

ATP 関連物質含量の変化 へしこ製造工程中の魚肉 100 g 中に含まれる主な ATP 関連物質の変化を Fig. 5 に示した。塩漬工程では原料魚においてすでに低含量であった ATP, ADP, AMP はほとんど消失し、高含量であった IMP も急速に減少した。それに伴い、HxR が急増し、Hx も若干増加した。糠漬工程においては IMP は消失し、HxR の減少に伴い、Hx が増加した。HxR および Hx は魚肉の有効な呈味成分とされておらず、¹³⁻¹⁵⁾ 苦味物質であるとの報告¹⁶⁻¹⁸⁾もある。また塩漬工程以降の魚肉には IMP はほとんど含まれていないことから、IMP は塩漬終了後のマサバにおいて呈味効果をほとんど失い、従ってへしこにおける呈味有効成分ではないと判断された。

Table 1. Changes in free amino acids content of mackerel during salting and fermenting

(mg/100 g)

	Raw	Salted	Fermented (month)						
			1	2	3	4	5	6	7
Tau	49.9	73.5	54.9	58.7	62.3	54.0	53.3	52.2	58.6
Asp	0.5	6.9	32.8	68.9	87.5	126.1	124.4	144.1	145.7
Thr	4.6	7.9	18.2	34.0	41.6	52.6	55.3	61.4	61.6
Ser	3.2	7.4	20.2	34.6	46.4	55.1	58.6	60.5	65.2
Glu	27.9	28.0	56.3	91.6	130.7	171.9	171.1	185.8	211.5
Sar	1.3	2.4	5.6	11.3	8.2	14.2	13.2	12.0	22.5
α -AAA*	2.1	2.0	5.0	9.8	14.9	24.5	23.3	26.7	26.3
Gly	9.2	13.4	16.1	24.7	32.8	38.1	40.4	41.6	44.9
Ala	14.9	26.3	41.9	70.3	89.5	107.2	113.0	118.0	127.9
Cit	0.0	0.7	3.3	5.7	5.7	11.0	17.1	21.9	19.0
α -ABA*	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.7	0.5	0.1	0.1
Val	4.2	9.0	24.3	41.1	59.8	73.5	81.1	89.0	93.9
Met	1.0	5.0	12.9	12.2	28.2	26.7	40.3	47.5	47.9
Cysthi*	0.0	0.9	2.0	3.0	3.9	5.5	5.9	6.0	6.3
Ile	4.8	18.0	43.1	69.5	109.1	143.8	162.0	174.3	184.8
Leu	2.6	8.2	19.9	32.3	35.7	63.8	72.7	83.6	85.3
Tyr	4.3	10.0	18.8	31.8	44.3	60.2	66.9	77.4	78.7
Phe	2.4	11.9	23.5	36.9	55.2	72.1	85.2	91.9	99.5
β -Ala	2.3	5.4	8.1	10.5	12.4	12.7	14.0	17.7	14.6
β -AiBA*	3.0	2.7	3.5	7.1	12.3	17.6	13.5	9.2	11.0
γ -ABA*	0.5	1.0	3.6	14.0	5.8	7.9	7.4	9.5	8.7
Orn	2.7	3.0	3.3	5.4	46.1	67.6	54.7	75.4	60.8
Lys	38.4	41.5	57.8	96.5	137.9	169.4	174.2	192.9	200.3
1-Mehis*	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.9
His	484.5	253.9	153.7	146.2	117.2	34.4	30.9	34.4	12.3
3-Mehis*	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ans	14.1	17.3	30.5	32.3	31.2	51.6	45.5	24.4	36.6
Car	6.8	12.7	12.9	0.0	2.6	7.8	5.6	5.2	4.8
Arg	3.3	10.5	36.5	66.8	28.2	25.7	16.6	35.8	21.6
Pro	6.3	4.9	13.3	21.5	27.0	36.1	41.4	38.4	41.5
Total	695.0	584.4	722.4	1036.7	1276.5	1531.9	1588.4	1738.5	1792.9

*; α -AAA, α -amino adipic acid; $\alpha(\gamma)$ -ABA, $\alpha(\gamma)$ -aminobutyric acid; Cysthi, cystathione; β -AiBA, β -aminoisobutyric acid; Mehis, methylhistidine.

有機酸含量の変化 Fig. 6(A)はへしこ製造工程中の魚肉のpHの変化を示している。原料魚肉のpHは6.6であったが、塩漬工程では6.5になり、糠漬2ヶ月で6.2とわずかに低下した後、その後は5ヶ月で5.0となり大きく低下したが、それ以後は7ヶ月で5.2とあまり変化しなかった。Fig. 6(B)および(C)には工程中の有機酸の量の変化を魚肉100gあたりのmgで示し、(B)は乳酸、(C)は酢酸、コハク酸、リンゴ酸、シュウ酸の変化である。塩漬工程ではいずれの有機酸も減少し、さらに糠漬2ヶ月までは、乳酸は直線的に減少したが、

その他の有機酸は増加した。有機酸が減少したにもかかわらず、この期間に魚肉のpHがわずかではあるが低下したことには遊離アミノ酸の中でHisが大きく減少し、AspやGluなどの酸性アミノ酸が増加したことなども関係していると考えられる。糠漬3ヶ月以後に有機酸は大きく増加し、特に乳酸の増加が著しく、酢酸とコハク酸の増加も大きかった。なお、クエン酸はイワシ糠漬には比較的多く含まれると報告されている³⁾が、へしこの全工程を通じて検出されなかった。いわし糠漬では、熟成に関与する主要微生物は *Pediococcus* 属や *Lac-*

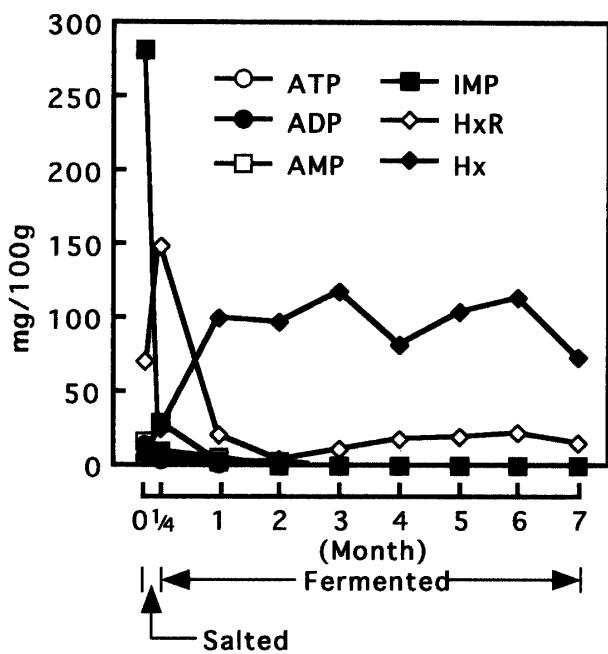


Fig. 5. Changes of ATP related compound contents in mackerel during salting and fermenting.

tobacillus 属などの乳酸菌であり、また乳酸発酵のほかにアルコール発酵、コハク酸発酵なども関与していると報告されている。³⁾ へしこにおいても糠漬工程で乳酸以外にも複数の有機酸が増加することから、乳酸発酵を主体とする複数の発酵経路が関与していると考えられる。そして、糠漬工程において生成した有機酸は、へしこの複雑な味の一部を形成しているだけではなく、魚肉の pH を低下させ、高濃度の食塩とともに魚肉を腐敗しにくくしているものと思われる。

熱水抽出エキスの官能検査 前述のようにへしこの製造工程において、遊離アミノ酸、ペプチド、ATP 関連物質、有機酸、糖質などのエキス成分はかなり特徴的な挙動を示した。そこで、原料、塩漬、糠漬 1, 4 および 6 ヶ月のマサバの熱水抽出エキスを用い、それぞれを遊離アミノ酸総量が 0.2 mg/ml になるように希釈し、食塩濃度を 4.0 mg/ml に調整して官能検査用試料とした。これら 5 種の官能検査試料は食塩濃度を同一に調製したため、マサバおよび製造工程中のへしこそのものの呈味をそのまま再現するものではないが、これらの熱水抽出エキスは魚肉の呈味の強さを比較するためには有効なものと考えた。これらの試料を組み合わせて、総合的な呈味の強さについて 2 点比較法による官能検査をパネル 15 名で実施した。Table 2 はそれらの結果を取りまとめたものである。

原料マサバに対して、塩漬マサバおよび糠漬 1, 4, 6 ヶ月のいずれの糠漬マサバも明らかにエキスの呈味が強

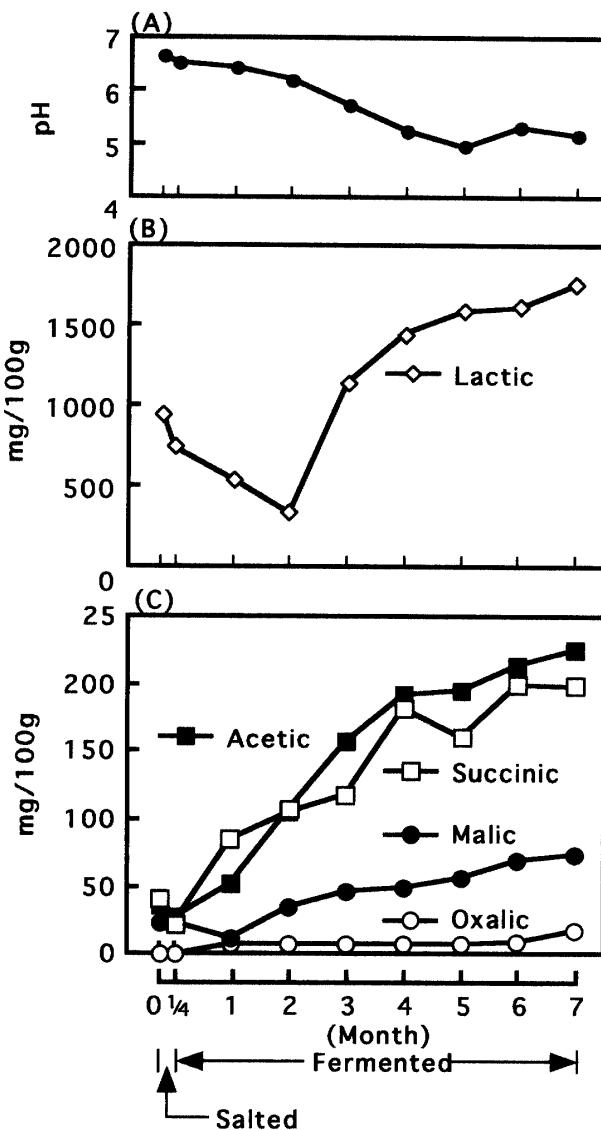


Fig. 6. Changes of pH (A) and major organic acid contents (B, C) in mackerel during salting and fermenting.

Table 2. Comparison of taste intensity of hot-water extract from raw, salted, and fermented mackerel by sensory evaluation^{*1,2}

	Raw	Salted (1 week)	Fermented		
			(1 month)	(4 months)	(6 months)
Raw	—	—	—	—	—
Salted (1 week)	15-0 ^{††}	—	—	—	—
Fermented (1 month)	15-0 ^{††}	10-5	—	—	—
Fermented (4 months)	15-0 ^{††}	15-0 ^{††}	11-4	—	—
Fermented (6 months)	15-0 ^{††}	15-0 ^{††}	12-3 [†]	12-3 [†]	—

[†]: $p < 0.05$, ^{††}: $p < 0.01$, ^{†††}: $p < 0.001$.

*1 Hot-water extract from raw, salted, and fermented (for 1, 4, and 6 months respectively) mackerel which were adjusted to concentrations of total amount of free amino acids and NaCl to 0.2 and 4.0 mg/ml respectively.

*2 Sensory evaluation was accomplished by 15 panelists.

かった。これらの中で原料マサバと塩漬マサバの比較では、原料マサバの熱水抽出エキスには呈味有効成分としてIMPが多量に含まれているが、塩漬マサバの熱水抽出エキスにはほとんど含まれていない。有機酸含量については両者にほとんど差がない。また、アミノ酸組成においてHisに差があるものの、両者のアミノ酸総量は同一にしてある。それにもかかわらず、塩漬マサバエキスの方が明らかに呈味が強かったことから、遊離アミノ酸組成およびペプチド含量の差が塩漬マサバエキスの呈味の強さに寄与しているのではないかと推察された。糠漬マサバではペプチド、有機酸、糖質なども増加しているが、遊離アミノ酸、特に旨味を有するGluの他、AspやAlaなどのアミノ酸が著しく増加したことは、糠漬4および6ヶ月のマサバが原料マサバはもとより、塩漬マサバよりも呈味が強くなったことに関係しているのではないかと考えられる。糠漬6ヶ月のマサバが同1ヶ月のマサバよりも呈味が強いことも同様の理由によると思われる。一方、糠漬4ヶ月と同6ヶ月のマサバの間には遊離アミノ酸含量だけではなくアミノ酸組成にも大きな差がないにもかかわらず、呈味においては有意差が認められた。これらのペプチド特にPCA可溶性低分子ペプチドは糠漬6ヶ月の方が多いことから、低分子ペプチドが呈味発現の強さに関与している可能性もある。ペプチドは糠漬期間に伴い遊離アミノ酸とともに増加し、糠漬期間の後半では低分子ペプチドの比率が高くなる。これまでに低分子ペプチドの中にはデリシャスペプチド¹⁹⁻²¹⁾のように呈味効果を有するものの存在が報告されている。へしこの呈味に対しても、ペプチドの量だけでなく、ペプチドの組成も関与していると推察されるので、ペプチドを分画するなど、さらなる検討が必要である。前述のように、本報における官能検査は熱水抽出エキスの呈味の強さを総合的に比較したものである。その理由の一つには、原料、塩漬、糠漬のマサバの熱水抽出エキスの呈味が強さにおいて差があるだけではなく、質においても差が見られたためである。呈味の質的な違いについての官能検査を実施してはいないが、原料マサバの呈味は塩漬によって質的にかなり変化し、その変化は糠漬によってさらに明瞭となった。その結果、糠漬1ヶ月で原料マサバとしての呈味はほぼ消失し、4ヶ月以後は発酵臭を伴うへしことしての呈味が生成した。

以上より、へしこの製造工程中にマサバの呈味が著しく強くなることに対しては、遊離アミノ酸の量の増加ならびに組成の変化、ペプチド特に低分子ペプチドの増加、有機酸の増加、糖質の増加が総合的に関与しており、さらには一般成分としての脂質の多くが魚肉に保留されることなども複雑に関係しているものと考えられる。さらに、へしこには鮮魚肉の主要な呈味成分と考え

られている¹³⁻¹⁵⁾IMPなどの呈味ヌクレオチドは存在しておらず、へしこの旨味にはIMPは関与していないことから、へしこは生鮮マサバとは呈味の構成上かなり異なる食品であると結論づけられよう。

文 献

- 1) 伊藤光史、赤羽義章：マサバとマサバへしこの一般成分ならびにエキス成分の比較。日本誌、**65**, 878-885 (1999).
- 2) 張俊明、大島敏明、小泉千秋：サバ馴れずしの製造工程における脂質、遊離アミノ酸および有機酸組成の変化。日本誌、**58**, 1961-1969 (1992).
- 3) 山瀬登、神崎和豊、新名礼子：水産漬物の早期熟成に関する研究報告、水産物利用加工研究報告書、石川県水産試験場、金沢、1973, pp. 1-37.
- 4) C. M. Chang, T. Ohshima, and C. Koizumi: Changes in composition of lipids, free amino acids and organic acids in rice bran-fermented sardine (*Etrumeus teres*) during processing and subsequent storage. *J. Sci. Food Agric.*, **59**, 521-528 (1992).
- 5) 和田俊、小泉千秋：いわし糠漬け製造工程におけるヒスタミンの消長。日本誌、**52**, 1035-1038 (1986).
- 6) V. V. Yankah, T. Ohshima, and C. Koizumi: Effects of processing and storage on some chemical characteristics and lipid composition of a Ghanaian fermented fish product. *J. Sci. Food Agric.*, **63**, 227-235 (1993).
- 7) 藤井建夫、松原まゆみ、伊藤慶明、奥積昌世：いか塩辛熟成中のアミノ酸生成における微生物の関与について。日本誌、**60**, 265-270 (1994).
- 8) 伊東清枝、新井映子、福家真也：サワラの味噌漬けに関する研究—漬け込み期間中の含窒素成分の動態について—。家政誌、**38**, 267-273 (1987).
- 9) 吉中禮二、佐藤守：水産化学実験法、第一版、恒星社厚生閣、東京、1989, pp. 47-49.
- 10) 吉中禮二、佐藤守：水産化学実験法、第一版、恒星社厚生閣、東京、1989, pp. 55-57.
- 11) 佐藤信：統計的官能検査法、第一版、日科技連出版社、東京、1985, pp. 1-35.
- 12) 八並一寿、越後多嘉志：市販いわし糠漬けからの耐塩性ヒスタミン生成菌の分離。日本誌、**57**, 1723-1728 (1991).
- 13) 鴻巣章二、渡辺勝子、郡山剛、白井隆明、山口勝己：ホタテガイのエキス成分とオミッショントストによる呈味有効成分の同定。日食工誌、**35**, 252-258 (1988).
- 14) T. Hayashi, K. Yamaguchi, and S. Konosu: Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. *J. Food Sci.*, **46**, 479-483+493 (1981).
- 15) 小俣靖：ウニのエキス成分に関する研究—IV. エキス構成成分の呈味性。日本誌、**30**, 749-756 (1964).
- 16) 大羽和子、勝孝子、小野真知子：魚肉だんごの素材になるすり身の品質制御—低温貯蔵中の品質劣化に対する食塩の抑制効果—。家政誌、**42**, 435-440 (1991).
- 17) 鴻巣章二：魚貝類の味—呈味成分を中心にして—。日食工誌、**20**, 432-439 (1973).
- 18) J. Spinelli: Effect of hypoxanthine on the flavor of fresh and stored low-dose-irradiated petrale sole fillets. *J. Food Sci.*, **30**, 1063-1067 (1965).
- 19) Y. Yamasaki and K. Maekawa: A peptide with delicious taste. *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1761-1765 (1978).
- 20) P. D. van Wassenaar, A. H. H. Van den Oord, and W. M. M. Schaaper: Delicious beefy meaty peptide, revised. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2828-2832 (1995).
- 21) K. Wang, J. A. Maga, and P. J. Bechtel: Taste properties and synergisms of beefy meaty peptide. *J. Food Sci.*, **61**, 837-839 (1996).