福井県若狭地方の“サバなれずし”の特徴

漬け床およびすしの化学組成の変化と揮発成分の生成

荻谷 泰弘*, 木内 律子*, 三上 尚美*

土井下 仁美*, 小玉 健吉**

* 福井大学教育学部家政科

** 小玉醸造株式会社

Characteristics of *Saba-narezushi* (Mackerel and Pickles) Produced in the Wakasa Region of Fukui Prefecture

Chemical Changes in the Fermentation Medium and Mackerel Meat during Fermentation and the Production of Volatile Components

Yasuhiro KARIYA,* Ritsuko KIUCHI,* Naomi MIKAMI,*

Hitomi DOISHITA* and Kenkichi KODAMA**

* Department of Home Economics, Faculty of Education, Fukui University, Fukui 910

** Kodama Brewing Co. Ltd., Iitagawa, Akita 018-15

Nippon Eiyō Shokuryō Gakkishi (*J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*) 43, 43~48 (1990)

Saba-narezushi (mackerel and pickles), a fermented fish product from the Wakasa bay area of Fukui Prefecture, was prepared in the laboratory using desalted *heshiko* (salted mackerel cured with rice bran), *koji* (rice malt), and boiled rice according to the traditional process, and analyzed for its contents of reducing sugar, organic acids, amino acids, alcohols and esters. After fermentation, reducing sugar accounted for about 4.2% by weight of the fermentation medium, and organic acids for about 1%, and amino acids about 0.95%. Lactic acid and citric acid were found as the major acids and acetic acid as a minor volatile acid. Major volatile compounds found by gas chromatography in the fermentation medium were ethanol and ethyl acetate.

Key Words *heshiko*, ethyl acetate, acid protease, neutral protease, acetic acid.

(Received July 7, 1989)

福井県小浜市に属す若狭湾沿岸の漁村に伝わる“サバのなれずし”は、古くから作られてきた正月用の“晴れの食べ物”の一つである。この“なれずし”は、海岸部から遠く離れた農山村に運ばれて普及して、重宝されるばかりでなく、漁民にとっても冬期海荒れの時期における収入源であるとともに、貴重な動物性タンパク供給源でもあった。

“なれずし”は、本来魚に恵まれない地域での魚の貯蔵法から生まれたもので¹⁾、塩漬けた魚を脱塩して、飯とともに漬け込んで、乳酸醗酵、アルコール醗酵、酢酸醗酵あるいは酪酸醗酵などの混合醗酵による漬け込み

床の酸性化によって熟成させたものである。

“なれずし”は、製造される地域によって、魚の種類が異なり、副原料として野菜類や米コウジなども用いられる。たとえば、秋田県から北海道にかけての“ハタハタの飯鮓(イズシ)”や“サンマの飯鮓”にはコウジが用いられるし、滋賀県琵琶湖沿岸地域で作られる鮓鮓は、“鮓”を使った“なれずし”の代表的なものである¹⁾。

サバを原料とする“なれずし”は、本報のもの以外に京都府北部の美山町のものや、富山県城端町や井波町のものがあり、和歌山県伊都、海草、有田、日高の各郡や熊野地方の“生成れ”も有名である。

これらの“なれずし”のなかには、産地による製法上の特徴があって、その特徴が製品の香味に微妙に作用し

* 〒910 福井市文京 3-9-1

** 〒018 秋田県南秋田郡飯田川町

Photo. 1. Materials for mackerel and pickles production.

1, Vessel for fermentation; 2, Saline extract of mackerel; 3, Salted fish; 4, Rice bran; 5, Salted fish covered with rice bran (2 to 5 are materials for making *Heshiko*); 6, *Heshiko* desalting; 7, Boiled rice; 8, *Koji*; 9, Mixture of boiled rice and *Koji*; 10, Desalted fish packed with materials for fermentation; 11, Packing in the fermentation vessel; 12, Surface of the vessel covered with leaves of low striped bamboo; 13, Mackerel and pickles in and out of the fermentation medium; 14, Edible mackerel and pickles.

て異臭とさえ感じられるものを放つものがある。この臭気は、食べ馴れない者にとっては、およそ食欲の対象とはならない特異的なものでもある。

本報では、若狭の“サバなれずし”の製造時における魚肉および漬け床の化学組成の変化と、香気成分の生成とその組成について検討した結果を報告する。

材料および実験方法

1. “なれずし” 漬け込み材料

主原料のサバは、産卵期直前の春サバ（4月下旬から5月上旬に獲られたもの）を背開きにして、内臓とエラを除き、10日間ほど十分な重石をして塩漬ける。魚と

塩魚汁を分けて、魚には米糠と塩をまぶして別の容器に詰め、魚と魚の間隙には適当に塩と米糠を詰めて平らにし、塩魚汁を戻して押し蓋の上に重石をして数カ月間漬けて“へしこ”を調製する²⁾。この“へしこ”を流水中で脱塩して、水切り後“なれずし”の原料として使用した。“なれずし”の漬け込み材料およびできあがり製品を Photo. 1 に示し、漬け込み配合の例を Table 1 に示した。

2. 分析方法

“なれずし”製造期間中の魚肉および漬け床中の含窒素化合物量、還元糖、有機酸等の測定方法は、前報²⁾³⁾に準じた。遊離型アミノ酸 (free form) とは、試料溶液 1

Table 1. Materials for mackerel and pickles production.

Heshiko (desalted)	57 heads
Boiled rice	5.55 kg (as polished rice)
Koji*	3.0 kg (as polished rice)
1/2 diluted Sho-chu	500 ml

* Amylase activity, 0.15 unit/g; neutral protease activity 17.09 units/g.

部に対し、0.3 N Ba(OH)₂、0.5 部と、5% ZnSO₄、0.5 部を加えてよく攪拌し、生じた沈殿を東洋ろ紙 No. 5 C で自然ろ過して得られたろ液中に存在するアミノ酸である。ペプチド型アミノ酸 (peptide form) は、試料溶液に等量の 4 N HCl を加えて沸騰湯浴中で 2 時間加水分解したのち、2 N NaOH で中和したものを、前述の 0.3 N Ba(OH)₂ と 5% ZnSO₄ で除タンパクしたろ液中に存在する全アミノ酸量から遊離型アミノ酸量を差し引きしたものである。タンパク型アミノ酸 (protein form) は次のようにして求めた。試料を 6 N HCl 濃度で沸騰湯浴中で 24 時間加水分解後、湯浴上で蒸発乾固させたのち、固型 KOH を乾燥剤として減圧デシケーター中で減圧して乾燥と同時に塩化水素を除いた。この標品を一定量の蒸留水に溶解してろ過して、アミノ酸を定量し、定量値から遊離型とペプチド型アミノ酸量を差し引きした残りをタンパク型アミノ酸量とした。

コウジの α-アミラーゼ活性は、コウジ 100 g に M/5 Na-リン酸緩衝液 (pH 6.0)、150 ml を加え、氷冷下で 3 分間ホモジナイズしたものを、0°C、15,000 rpm、20 分間遠心分離して得られた上清液 10 ml を粗酵素液とし、等量の 10% 可溶性デンプン溶液を基質として加えて、30°C で 30、60、90 および 120 分間反応させて、生成する還元糖をベルトラン法で定量し、1 時間当たり 1 mmol のグルコースを生成する活性を 1 単位とした。中性プロテアーゼ活性は M/5 Na-リン酸緩衝液 (pH 6.0) に 0.6% 濃度に溶解したカゼイン 4 ml を試験管に採り 1 ml の上記粗酵素液を加えて 30°C で反応させ、遊離するチロシンを Anson の荻原変法⁵⁾で測定し、1 時間に 1 μg のチロシン当量を遊離する活性を 1 単位として示した。漬け床液の中性プロテアーゼ活性は上記と同様にして測定した。酸性プロテアーゼ活性は、1 M 酢酸緩衝液 (pH 3.5)、10 ml、5% セラチン溶液 25 ml に粗酵素液 15 ml およびトルオール 0.5 ml を加えた反応液を 40°C で 3 時間反応させて、生成するアミノ態窒素をホルモール滴定法で定量して、1 時間当たり 1 mg のアミノ態窒素を遊離する活性を 1 単位とした。

香氣成分は、“なれずし”の漬け床約 500 g を、2 l の枝付丸底フラスコに採り、水蒸気蒸留して得られる初留

Fig. 1. Chemical changes in fermentation medium.

●, reducing sugar; ●, nitrogen as amino acid; ○, lactic acid; ◐, acetic acid.

画分約 30 ml を氷冷下で採取して、ガスクロマトグラフィーで分析した。

結果および考察

1. “サバなれずし”の漬け床液の化学組成と香氣の変化

Table 1 に示した材料で漬け込み、容器を室内の冷所に静置すれば、4～5 日後に仕込み材料の上面に透明な液体が滲出した。この液量は時日の経過とともに増加し、12～13 日後には液の表面に産膜酵母 (*Hansenula anomala* およびその近縁種)⁶⁾が、乾燥性白色の皮膜を形成して増殖した。この酵母の皮膜は、漬け込み 3 週間後には約 0.5 cm の厚さを示した。漬け床は、漬け込み当初、米コウジ臭を放つが、しだいに芳香を発するようになり、産膜酵母の皮膜を形成する時期には清酒モロミ様の芳香となった。さらに日数を経過すると、芳香は酢酸エチル臭となった。

上清液中の還元糖量、アミノ態窒素量、および酸度の経時的变化を Fig. 1 に示した。

還元糖量は、試料採取が可能となった漬け込み 7 日後には 145 mg/ml 存在した。その後は時間の経過とともに減少して、10 日後には 92 mg/ml、14 日後には 75 mg/ml、22 日後には 55 mg/ml となり、28 日後には 42 mg/ml となった。漬け床液中の還元糖量は、使用したコウジの量に応じて変化するものであって、コウジの量が多ければ当初の還元糖量は多く、熟成の終了する時期にもなおかなりの量が存在して、“なれずし”に甘味を与えるものである²⁾³⁾。還元糖量の減少は、漬け床に増殖する微生物による醗酵の結果であって、有機酸や香氣成分となるアルコール類の生成は、これらの微生物によって行われる。

全酸度は、漬け込み 7 日後には乳酸として約 0.5% で

Table 2. Changes in amino acid compounds in the fermentation medium.

Days after fermentation	Amino acid found (mg/100 ml)		
	Peptide-form (A)	Free-form (B)	(A) + (B)
12	210.42	878.04	1,088.46
18	470.16	880.92	1,351.08
23	439.56	996.12	1,435.68
28	282.24	1,212.30	1,494.54

Table 3. Chemical changes in mackerel meat during fermentation.

	Water content (%)	total N	amino-N	ammonia-N	amide-N
		(mg per 100 g dried sample)			
Raw fish	65.30	6,962	105.50	5.50	4.00
Heshiko	44.00	6,622	143.40	18.90	7.20
Days after fermentation					
0 day	56.20	6,383	36.70	3.70	5.30
14 days	54.70	7,132	215.40	7.60	8.40
28 days	53.20	6,832	238.00	15.70	62.90

Fig.2. Changes in proteolytic activity of the fermentation medium.

O, acid protease; ●, neutral protease.
The reaction was carried out at 30°C.

あったが、14日後では0.75%、28日後には0.95%となった。全酸度の約10%は揮発性酸であって、酢酸と同定した⁹⁾。不揮発性酸の大部分は、クエン酸と乳酸であった⁶⁾。

漬け床液中のアミノ酸窒素量は、漬け込み7日後0.45%であったが、10日後には0.75%、14日後には0.85%、21日後に約1%となり、28日後には1.1%となった。このように漬け床液には、還元糖、揮発性酸、不揮発性酸およびアミノ酸窒素の増加という一般の漬け物類の製造に必要な調味成分の蓄積が認められた。

漬け床液中のアミノ酸窒素量を遊離型とペプチド型に分別すると、Table 2に示すように、遊離型は漬け込み

の期間を通して増加しているが、ペプチド型は一時的に増加したのち減少するパターンを示した。このペプチド型アミノ酸窒素量の量的変化は、漬け床材料および漬け込み物質のタンパク質分解の着実な進行を示唆するものである。漬け床液のタンパク質分解活性を代表する酸性および中性プロテアーゼ活性は、Fig.2に示すように、時間の経過とともに増加している。この増加は、漬け床液中に増殖する微生物由来の活性が、コウジ由来の活性に加味された結果と考えられる。

2. “なれずし”の含窒素化合物量の変化

原料および加工の段階で、サバの含窒素化合物量の変化を比較すると、Table 3に示すように、アミノ酸窒素量は鮮魚から“へしこ”への加工時に増加している。しかしながら、このアミノ酸窒素は、“なれずし”の漬け込みに先立って行われる脱塩操作でほとんど流失していることがわかる。したがって、“なれずし”の熟成は魚肉タンパク質の可溶性、ペプチド化および遊離型アミノ酸への加水分解反応によってもたらされと考えられる。したがって、熟成の進行過程では、魚肉から漬け床へとアミノ酸が遊離していく可能性を考慮しなければならない。しかしながら、魚肉中の遊離型アミノ酸量と漬け床液中に蓄積された遊離型アミノ酸量をTable 3とFig.1の結果から比較すると、漬け床液中のアミノ酸量は魚肉中に認められる量の3～4倍多い。この結果か

Fig. 3. Forms of amino-N found in the water-soluble fraction of mackerel and pickles before and after fermentation.

■, free form; ▨, peptide form; □, total.
I, before fermentation; II, after fermentation.

Fig. 4. Changes in amino acid compositions in the water-soluble fraction of mackerel and pickles by fermentation for 28 days.

■, free form; □, peptide form; ▨, protein form.

ら, “なれずし”の熟成の進行中には, 魚肉から漬け床へのアミノ酸の滲出よりは, むしろ漬け床液中に生成したアミノ酸やその他の糖や有機酸などが魚肉中に侵入する可能性が高いと考えられる。

28 日間の漬け込みを行った“なれずし”の水溶性画分中のアミノ酸を, 遊離型およびペプチド型アミノ酸と全構成アミノ酸に分別して Fig. 3 に示した。

漬け込みによって, 水溶性画分中の全構成アミノ酸量は約 2 倍に増加しており, ペプチド型アミノ酸も 2.2 倍に増加した。同様に, 遊離型アミノ酸は, ほぼ 11 倍に増加した。

それぞれの画分を構成するアミノ酸を分別定量して, 漬け込みの前後での各アミノ酸の増減量を比較した。

Fig. 4 に示すように, 漬け込みによって減少した遊離型アミノ酸は, アルギニン (Arg) と ヒスチジン (His) である。ペプチド型アミノ酸では, Arg と スレオニン (Thr) が減少したが, その他のアミノ酸は漬け込みによ

Fig. 5. Gas-chromatogram of aroma components in fermentation medium of mackerel and pickles.

(A), authentic ethyl acetate; (B), sample; (C), sample+ethyl acetate; (D), authentic ethanol; (E), sample; (F), sample+ethanol; (G), sample. Peak No. 1 corresponds to ethyl acetate; peak No. 2 corresponds to ethanol; peaks No. 3 to 9 are not identified yet. Column; PEG 20M, 20%; column temp. 50°C; injection temp. 130°C; N₂ gas flow rate, 50 ml/min; FID detector; Chart speed 5 mm/min.

ってすべて増加した。遊離型では, アラニン (Ala), アスパラギン (Asp), ロイシン (Leu), フェニルアラニン (Phe), Thr, バリン (Val) などが顕著な増加を示し, ペプチド型では, Asp, グルタミン (Glu), Leu, Phe, プロリン (Pro) などが増加した。漬け込みによって, 遊離型でもペプチド型でもない高分子量の水溶性タンパク画分が増加しており, この画分を構成するアミノ酸は, Glu, イソロイシン (Ile), Leu, リジン (Lys), Phe, Thr, Val などが量的に多いことがわかった。

以上の結果から, “サバなれずし”の熟成は, 魚肉タンパク質が完全に遊離型アミノ酸に分解されるのみではなくて, 魚肉タンパク質の水溶性化をも伴うものといえる。

3. 香気成分

漬け床の揮発性成分のうち, 酸性物質は酢酸として同定したが³⁾, 漬け床をそのまま水蒸気蒸留して得られた留出画分のガスクロマトグラフィーの結果から, Fig. 5 に示すように香気の主成分としてエチルアルコールと酢酸エチルを同定した。留出液中にはその他に極く微量の未同定の高級アルコール, あるいはそのエステル様物質が含まれていた。

富山県城端町善徳寺の“サバなれずし”の漬け床からは酪酸エチルや低級アミン類を検出したが²⁾, 若狭のものからは, それらは検出されなかった。

善徳寺の“なれずし”と若狭の“なれずし”の香気の

違いは、原料と漬け込み時期の違いによるものと考えられる。すなわち、前者では塩漬けサバを用いるのに対し、後者では“へしこ”を用いており、前者では5月下旬から7月下旬の高温の時期に漬け込むのに対して、後者では晩秋から初冬の低温の時期に漬け込む。

塩漬けのみのサバを使った“なれずし”は、“鮓鮓”や“生成れ”のような独特の魚臭を有しているが、“へしこ”を使うと魚臭は感じられない。

漬け込みの時期が高温の時期では、安定した乳酸醗酵やアルコール醗酵を維持することは非常に困難で、少なからず異常醗酵が関与する。その結果、酪酸など異常な臭気と感じられる物質の副生が可能である。これに対して、低温の時期には、漬け床の安定した醗酵を維持しやすいので、日本酒醸造における吟醸香⁷⁾ 類似の香気を形成させることが可能である。また、この香気の形成は、皮膜形成菌の増殖と密接に関連しており、皮膜形成後から強く感じられるようになる。

以上の結果から、同じ原料を使っても製造プロセス上の違いが製品を大きく変えるといえるし、古来からの伝統的な食品は、それが伝えられた地域以外の者にとっては嗜好品として利用されるにすぎない物であるといえる。

要 約

若狭の“サバなれずし”は、他地域で作られるものとは異なり、“へしこ”を原料とするもので、清酒モロミ様の芳香を有するものである。この“なれずし”製造過程における各種成分の変化を調べて以下の結論を得た。

製品の香気の主成分はエチルアルコールと酢酸エチルであり、漬け込み床液の表面に増殖する皮膜形成酵母の増殖とともに増加するものである。

“なれずし”の熟成は、漬け床の還元糖量が減少し、アミノ態窒素の増加、有機酸量の増加によってもたらされるもので、魚肉では遊離型アミノ酸、ペプチド型アミノ酸量の増加はもとより、水溶性タンパク質画分の増加によってなされるものである。

香気成分のガスクロマト分析のご指導、ご便宜を賜りました京都大学農学部食品工学科農業分析学講座 小清水弘一教授、大東 肇助教授に心からの謝意を表します。

本報は第41回日本栄養食糧学会大会：昭和62年5月22～24日（女子栄養大学）と昭和63年度日本農芸化学会大会：昭和63年4月1～4日（名城大学）で発表したものである。

文 献

- 1) 篠田 統：すしの本，8（1966），柴田書店（東京）
- 2) 苅谷泰弘，木内律子：福井大学教育学部紀要，20，1（1986）
- 3) 苅谷泰弘，三上尚美：福井大学教育学部紀要，21，1（1987）
- 4) 芝田喜三代：酒造総典，100（1955），高陽書店（東京）
- 5) 山口良夫，山口辰良：最新応用微生物学入門，262（1966），技報堂（東京）
- 6) 苅谷泰弘：未発表
- 7) 栗山一秀：醗酵工学，67，105（1989）

（1989年7月7日受理）