うに塩辛の熟成におよぼす食塩とエタノール濃度の影響

島田和子*・上村敦子*・田部和美*・菅 昭人**

Effects of Sodium Chloride and Ethanol Concentrations on Ripening of Salted Sea Urchin Gonads

Kazuko SHIMADA*, Atsuko KAMIMURA*, Kazumi TABE*
and Akihito SUGA**

* Yamaguchi Women's University, 3-2-1, Sakurabatake, Yamaguchi-shi 753

** Yamaguchi Prefectural Open Sea Fisheries Experimental Station,
2861-3, Senzaki, Nagato-shi, Yamaguchi 759-41

The effects of sodium chloride (4~10%) and ethanol (8~12%) concentrations on ripening of salted sea urchin gonads were investigated. The viable cell count of salted gonads decreased to a level of below 10^3 per g from 4.9×10^4 of fresh gonads during 1 month of ripening and did not change during storage of 12 months. It was suggested that the changes in components of salted gonads during ripening may be attributable to enzymes of sea urchin gonads rather than to those of microorganisms. The salted gonads softened gradually with ripening. The pH of salted gonads was in the range of 6.0 to 6.5 throughout ripening. The changes in the firmness of salted gonads and pH were independent of sodium chloride and ethanol concentrations. The total and reducing sugars in the extracts increased with lowering of the concentrations of sodium chloride and ethanol added throughout ripening. The total and amino nitrogen contents in the extracts increased slowly during 12 months of ripening. The amount of volatile base nitrogen (VBN) in the extracts increased with lowering of the sodium chloride and ethanol concentrations. The VBN of good-tasting salted gonads was determined to be in the range of 20 to 50 mg/100 g.

(Received Aug. 24, 1988)

エタノール添加粒うに塩辛は山口県の特産品であり、食塩8~12%、エタノール12~15%の割合で添加された製品が一般に市販されている¹⁾²⁾。粒うに塩辛は製造直後よりも、ある程度日時を経たもののほうが好まれる。この熟成期間中に、添加された食塩、エタノールが原料生殖巣によく浸透するとともに、生殖巣成分の分解が進行し、塩味の直接的な刺激がなくなり(塩なれ現象)、適度な硬さと塩辛い香味を呈するようになる。

熟成中における成分変化は、食塩とエタノール濃度によって大きく影響されると報告されている³⁾。最近の減塩嗜好を満たし、なおかつ保存性と食味を損なうことな

く、食塩をどの程度まで低減できるかは、うに塩辛製造において重要な課題である。そこで、著者らは、食塩ならびにエタノール濃度と熟成中のうに塩辛の成分変化との関係について検討した。また、適度に熟成した塩辛と成分変化の関係についても検索したので報告する。

試料および実験方法

1. うに塩辛の製造方法

エタノール添加粒うに塩辛の製造は、実際に山口県で製造されている小規模な製法(いわゆる浜詰法)に従って行った。山口県大島郡東和町産バフンウニ, *Hemi-*

* 山口女子大学(〒753 山口市桜島3-2-1)

** 山口県外海水産試験場(〒759-41 山口県長門市仙崎2861-3)

centrotus pulcherrimus (1984 年 8 月 6 日採取) の生殖巣を摘出後、海水で静かに洗浄、十分に水切りする。この生殖巣 (生ウニ) に対し、4%、6%、8% あるいは 10% の精製食塩を平均に散布、静かにかき混ぜ、しばらく放置後、軽く脱水してから、所定のエタノール (塩うにに対して 8%、10% あるいは 12% となるようにガラスびんに注入しておいた) を入れたガラスびんの中へ入れ、生殖巣を壊さないように混合し、食塩とエタノール濃度の異なる 12 種類のびん詰試料を調製した。それぞれ内蓋をして密栓後、室温、暗所で熟成させた。経時的に採取した試料は、分析まで -40°C で保存した。なお、各試料は、例えば、4% 食塩添加および 8% エタノール添加うにに塩辛を 4 NaCl-8 EtOH のように表示した。

2. 官能試験

当研究室職員および学生 5 名からなるパネラーにより、各試料がうに塩辛い味、色、硬さを示しているかどうかを総合的に評価した。

3. pH および食塩量

試料 2.5 g に蒸留水 25 ml を加え、よく攪拌して固形物をよく分散させ 30 分放置後、懸濁液の pH をガラス電極 (Hitachi-Horiba M-7 pH メータ) で測定した。

pH 測定後の懸濁液全量に、0.15 g トリスヒドロキシメチルアミノメタンを加え、食塩濃度計 (Horiba SH-7) で食塩量を測定した。

4. エタノール含有水分の量

エタノールと水分の量は、 110°C で乾燥することによって測定した。以下の各分析値は、特に指摘しないかぎり、水分とエタノールを含むうに塩辛 100 g 当たり重量で表示した。

5. 一般生菌数

生菌数の計数は標準寒天培地 (日水製薬) および 7% 塩化ナトリウムを含む標準寒天培地を用い、 35°C 、48 時間培養法で行った。

6. 硬さの測定

うに塩辛をアルミニウムカップ (内径 24 mm、深さ 4 mm) に詰め、テクスチュロメータ (全研, GTX-2) により、クリアランス 2 mm の条件で円筒型プランジャー (ルサイト、直径 18 mm) で圧したときの応力を測定し、このときの応力を硬さとし、1 ボルト当たりのユニット (テクスチュロメータ・ユニット) として表示した。

7. エキスの抽出とその成分の分析

うに塩辛からのエキス成分の抽出は小俣ら⁴⁾の方法で行った。エキス中の全糖量はフェノール硫酸法⁵⁾、還元糖量はソモギー・ネルソン法⁶⁾、総窒素量はマイクロケルダール法⁷⁾、アミノ態窒素量はホルモール滴定法⁸⁾、揮発性塩基窒素量 (VBN) はコンウェイの微量拡散法⁹⁾によって、それぞれ測定した。

結果および考察

1. 官能試験の結果

熟成 1 か月の 4 NaCl-8 EtOH 試料は過度の熟成が認められ、軟化がひどく、褐色化していた。また、食塩濃度 10% の系は、口あたりが悪く、ざらざらした感触がし、塩味が強過ぎ、塩なれ不足で、その程度はエタノール濃度が高いほど強かった。貯蔵 1 か月のもので総合的评价が最もよい試料は、食塩濃度 6% の系の 3 試料と食塩濃度 8% の系のうちエタノール濃度 8% の 1 試料の計 4 試料であった。熟成 3 か月後のものでは、6 NaCl-10 EtOH、6 NaCl-12 EtOH、8 NaCl-8 EtOH、8 NaCl-

Fig. 1 Changes in pH of salted gonads during ripening

● : fresh gonads (before treatment),
○ : 8% ethanol, ▲ : 10% ethanol,
△ : 12% ethanol

10 EtOH の 4 試料が最も塩辛い味と評価された。熟成 6 か月後のものでは、食塩濃度 8% の系の 3 試料 (8NaCl-8EtOH, 8NaCl-10EtOH, 8NaCl-12EtOH) が総合的に最も塩辛い製品と評価され、食塩濃度 6% のものは熟成がやや過度、食塩濃度 10% の試料は塩なれ不足とそれぞれ評価された。熟成 12 か月では、8NaCl-12EtOH, 10NaCl-8EtOH, 10NaCl-10EtOH の 3 試料が塩辛い味と評価された。以上の結果から、熟成期間が長くなるにつれ、より高食塩濃度、より高エタノール濃度のものほど熟成が適度となることが確かめられた。

これらの結果と最近の低塩嗜好を考えあわせると、うに塩辛の添加食塩濃度を 6~8%, エタノール濃度を 8~12% とし、貯蔵 1 か月から 6 か月の間で消費してしまうようにするか、それ以降長期保存する場合は過度の熟成を防ぐため冷蔵貯蔵するのが望ましいと考えられる。

2. うに塩辛の pH の変化、食塩量および水分量

うに塩辛の pH 変化を Fig. 1 に示す。生ウニの pH は 6.23 であり、うに塩辛試料は pH 6.0 から pH 6.5 の範囲で熟成期間中変動していたが、食塩濃度およびエタノール濃度には依存しなかった。また、官能試験の結果とも相関がなかった。

以下に示すように、実測した食塩量は添加した食塩量より低く、これは製造時の脱水による損失とエタノール添加による希釈の結果と考えられる。同じ食塩量を添加

したグループは、エタノール濃度が異なっても、それらうに塩辛中の食塩量に差がなかった。また、12 か月間の貯蔵中、食塩量には変化がみられなかった。生ウニに対して 4%, 6%, 8% あるいは 10% 食塩を添加して製造したエタノール添加うに塩辛の食塩量の実測値 (平均 $\pm$ 標準偏差, $n=12$) はそれぞれ $3.3 \pm 0.3\%$, $4.8 \pm 0.5\%$, $6.2 \pm 0.5\%$ および $7.9 \pm 0.8\%$ であった。

各試料とも水分量は約 60% とほぼ一定で、熟成 12 か月間大きな変動はみられなかった (Table 1)。

3. 熟成中の生菌数の変化

生ウニの生菌数は、標準寒天培地では 1 g 当たり 4.9×10^4 個、7% 塩化ナトリウムを含む寒天培地では 5.3×10^4 個であった。標準寒天培地で測定した生菌数は製造 1 か月後、すべての試料で 10^3 個以下に減少し、その後、熟成 12 か月まで、増加しなかった (Fig. 2)。また、同図には示していないが、7% 塩化ナトリウムを含む寒天培地での計数結果も同様に、熟成中、好塩細菌の増殖傾向も認められなかった。山本ら¹⁰⁾は、エタノールの MIC (minimum growth inhibitory concentration) はグラム陽性菌に対しては 8~11%, グラム陰性菌に対しては 9% 以下であったと報告し、また、山口¹¹⁾は、エタノール濃度が 4% 程度でも、食塩が共存すると、微生物の増殖がかなり阻止されると述べている。ここで試験したエタノールと食塩濃度の範囲では、微生物の増殖は認められなかったため、うに塩辛の熟成中における

Table 1 Changes in the moisture content of salted sea urchin gonads during ripening (%)

Sample Added NaCl-Added ethanol (%)	ripening period			
	1	3	6	12
(month)				
4-8	60.2	61.8	62.2	60.9
4-10	61.2	61.5	62.3	60.6
4-12	60.7	61.5	62.1	61.4
6-8	61.2	60.5	60.4	62.4
6-10	61.0	59.0	61.4	59.9
6-12	62.5	60.5	62.7	61.6
8-8	60.2	59.7	60.4	60.0
8-10	60.6	59.7	60.8	58.8
8-12	58.6	60.7	58.3	60.8
10-8	58.2	57.7	58.6	56.2
10-10	62.5	59.2	58.8	58.4
10-12	61.1	59.5	59.2	58.9

Moisture content of fresh gonads : 60.2%

Fig. 2 Changes in the viable cell count of salted gonads during ripening

● : fresh gonads (before treatment),
○ : 8% ethanol, ▲ : 10% ethanol,
△ : 12% ethanol

成分変化は、微生物の酵素作用にあまり依存するものではないと考えられた。

4. うに塩辛の硬さの変化

うに塩辛の硬さを測定した結果を Fig. 3 に示す。熟成1か月の4 NaCl-8 EtOH 試料はとくに軟らかいことが認められたが、他の試料では硬さと食塩ならびにエタノール濃度の間にとくに一定の傾向は認められなかった。熟成3か月後では、4%および6%食塩添加の系で4 NaCl-12 EtOH を除いて、他はすべて軟らかくなっていた。8%および10%食塩添加の系では、いくらか硬さを増している傾向がみられた。熟成6か月ならびに12か月後では、すべての試料で硬さが明らかに低下していた。3か月までの熟成初期では、とくに高食塩、高エタノール添加試料はウニ生殖巣がまだ大きな塊として存在し、試料全体が不均一な状態であった。熟成後期の6か月以降になると、次第に塩辛はペースト状を呈するようになった。官能試験の結果とうに塩辛の硬さとの相関は認められなかった。

5. エキス中の全糖量と還元糖量の変化

エキス中の全糖量の変化を Fig. 4 に示す。全糖量は生ウニの0.22%から、1か月熟成後すべての試料で著しく増加し、多少の例外はあるものの、低食塩、低エタ

Fig. 3 Changes in firmness of salted gonads during ripening
T.U.: texturometer unit

ノール濃度試料ほど、熟成期間の長期化に伴って、増加傾向が著しかった。還元糖量にも同様な傾向が認められたが、生ウニでは還元糖は検出されなかった。3か月熟成で、さらに全糖と還元糖量は増し、同じ食塩濃度の系内では、いずれもエタノール濃度のより低い方が高い値を示した。全糖量の変化は、各試料とも多少増減はあるものの、3か月から12か月の熟成の間ほぼ一定であった。6か月後の還元糖量は4%と6%食塩添加のうち8%エタノールを添加した試料では増加したが、他は概して減少した。12か月熟成後、還元糖量はほとんどの試料で6か月より増加がみられ、全糖量中に占める割合が大きくなった。12か月の熟成期間を通じて、食塩添加量が少なく、アルコール添加量も少ないものほどエキス中の全糖と還元糖量が増加する傾向がみられた。全糖量、還元糖量ともに官能試験の結果と関連していなかった。

比較的低塩、低アルコール添加試料における全糖ならびに還元糖の増加は、グリコーゲンがウニ生殖巣に存在

Fig. 4 Changes in the total and reducing sugar contents of the extracts from salted gonads during ripening

F : fresh gonads (before treatment),
 □ : total sugar, ■ : reducing sugar

していた加水分解酵素によってオリゴ糖やグルコースにまで分解され、高食塩、高エタノール濃度条件では、その酵素作用が阻害されるためと考えられる。エキス中の全糖ならびに還元糖の消長は、酵素作用による生成とアミノ・カルボニル反応等による消費の結果を反映しているものとする。その低分子の糖類は塩辛の塩なれ現象に一役かっていると思われる。塩なれに要する低分子成分量は添加食塩量にも影響されると考えられ、例えば、添加食塩量が多いほど、低分子成分もより多く塩なれに必要となる。このことは、エキス中の糖量と官能試験の結果は相関がないことの一つの原因かもしれない。

6. エキス中の総窒素とアミノ態窒素量の変化

うに塩辛中の総窒素とアミノ態窒素量の変化を Fig. 5 に示す。生ウニのエキス中の総窒素量とアミノ態窒素量はそれぞれ 0.59% と 0.45% で、熟成 1 か月後でも、すべての試料の総窒素とアミノ態窒素は生ウニのそれとほぼ同値であった。3 か月熟成後には、総窒素量とアミノ態窒素量ともほとんどの試料において増加したが、

Fig. 5 Changes in the total and amino nitrogen contents of the extracts from salted gonads during ripening

F : fresh gonads (before treatment),
 □ : total nitrogen, ■ : amino nitrogen

食塩とエタノール濃度とは関連しないようであった。熟成 6 か月まではあまり変化が認められなかったが、12 か月後には、食塩、エタノール量の多い 8 NaCl-12 EtOH, 10 NaCl-10 EtOH, 10 NaCl-12 EtOH 以外の試料で総窒素量が増した。アミノ態窒素は、6 か月と比べ 10% 食塩の系以外の試料でやや増加した。総窒素、アミノ態窒素量とも官能試験の結果と相関がみられなかった。

森¹²⁾ は、いか塩辛の熟成初期に急増する遊離アミノ酸がその塩辛の呈味の主成分であると報告している。また、ウニ生殖巣には遊離アミノ酸が多量に存在し、とくにグリシン、アラニン、バリン、グルタミン酸、メチオニンが生ウニの呈味に寄与していると報告されている¹³⁾。したがって、遊離アミノ酸はうに塩辛の味には重要であるけれども、官能試験の結果を考え合わせれば、その熟成による増加は食味上とくに効果的であるとは考えられない。

Fig. 6 Changes in the volatile base nitrogen (VBN) content of the extracts from salted gonads during ripening

F: fresh gonads (before treatment)

7. エキス中の揮発性塩基窒素量 (VBN) の変化

熟成中の VBN の変化を Fig. 6 に示す。生ウニのエキス中の VBN 量は 3.5 mg/100 g であった。1 か月熟成後、すべての試料で VBN 値は上昇した。食塩濃度の低い系さらにその中でエタノール濃度が低いほど VBN は増加した。3 か月の熟成後には、全体的にさらに増加がみられた。6 か月後、4% と 6% 食塩濃度の系ではさらに増加したが、8% と 10% 食塩濃度の系では 3 か月と比べて大きな変化はなかった。12 か月後には、すべての試料で VBN 値が上昇した。

一般に、塩辛類が、その特有の風味を呈するようになるには、ある程度の VBN の増加が必要であるとの報告がある¹²⁾。しかし、VBN 値が高すぎるとアンモニア臭や不快臭を生ずるとも考えられる。官能試験の結果と VBN 値を比較すると、最も塩辛いと判断された試料の VBN 値はうに塩辛 100 g あたり 20~50 mg の範囲にあった。この範囲以下の試料は塩なれが感じられず、

塩辛い味に乏しかった。一方、VBN 値がこの範囲より高くなるほど塩辛は嫌な味が現れ、熟成が進み過ぎた感じを与えるようになった。VBN は熟成中の成分変化の最終産物を含んでいると考えられるため、うに塩辛の熟成度を判断するのによい指標となるものと思われる。

以上の結果を総合して考察すると、風味の良いエタノール添加うに塩辛は、食塩とエタノール濃度の量比と熟成期間の長短に大きく依存するものと考えられる。食塩、エタノール濃度が低すぎると、ウニの酵素による加水分解反応が速やかに進行し、短期間で食品として適さなくなり、両濃度が高すぎると、酵素活性が抑えられるため熟成が十分に進まず、エキス中の全糖、還元糖、遊離アミノ酸、揮発性塩基成分などの香味成分の生成もゆるやかで、塩なれ速度が遅くなるものと推察された。うに塩辛の熟成程度の判断は、従来、官能試験による経験的方法によっていた。ここでの結果から、うに塩辛の熟成程度を判断する方法として、VBN 値の利用の可能性があることが示唆された。

要 約

粒うに塩辛の熟成中の成分変化と食塩 (4~10%) ならびにエタノール濃度 (8~12%) の関係について検討した。

(1) うに塩辛の熟成中の pH 変化は食塩、アルコール濃度に依存しなかった。

(2) 熟成中、生菌数は増加しないことから、塩辛の成分変化は微生物にはほとんど依存しないものと考えられた。

(3) 塩辛は、熟成期間が長いほど軟らかくなった。低食塩、低アルコール添加の試料で熟成初期に軟化がみられた以外には、熟成期間 6 か月以降、硬さの変化に食塩、アルコール濃度の影響は認められなかった。

(4) エキス中の全糖ならびに還元糖量は熟成期間中増加し、増加傾向は低食塩かつ低エタノール濃度の試料ほど著しかった。

(5) エキス中の総窒素ならびにアミノ態窒素量は熟成期間中ゆるやかに増加した。熟成初期では、食塩とエタノール濃度の影響は認められなかった。

(6) エキス中の VBN は熟成中増加し、低食塩濃度かつ低エタノール濃度試料ほどその傾向が大であった。塩辛い味と判断された試料の VBN 値は 20~50 mg/100 g の範囲にあった。

文 献

- 1) 菅 昭人：水産名産品総覧，野口栄三郎編（光琳，東京），p. 254（1968）.
- 2) 松森 茂：水産加工品総覧，三輪勝利監修（光琳，東京），p. 271（1983）.
- 3) 河内正通・畑 幸彦：水大研報，**9**，383（1960）.
- 4) 小俣 靖・小杉直輝・伊藤 武：日水誌，**28**，623（1962）.
- 5) DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS P.A. and SMITH, F.: *Anal. Chem.*, **28**, 350（1956）.
- 6) SOMOGYI, M.: *J. Biol. Chem.*, **195**, 19（1952）.
- 7) KJELDAHL, J.: *Z. Anal. Chem.*, **22**, 366（1883）.
- 8) SØRENSEN, S.P.L.: *Z. Physiol. Chem.*, **64**, 120（1910）.
- 9) CONWAY, E.J. and O'MALLEY, E.: *Biochem. J.*, **36**, 655（1942）.
- 10) 山本 泰・東 和男・好井久雄：日食工誌，**31**，531（1984）.
- 11) 山口直彦：*New Food Industry*, **27**（4），1（1985）.
- 12) 森 勝美：食品の熟成，佐藤 信監修（光琳，東京），p. 631（1984）.
- 13) 小俣 靖：日水誌，**30**，749（1964）.

（昭和63年8月24日受理）