低塩分の米糠中で脱塩されたへしこの水分活性と NaCl 濃度の制御

松川 雅仁,* 宮田 舞子

(2019 年 8 月 29 日受付, 2019 年 12 月 25 日受理, 2020 年 5 月 28 日 J-STAGE 早期公開)

福井県立大学海洋生物資源学部

Control of water activity and NaCl concentration of *heshiko* desalted in rice bran with lower salinity

MASAHITO MATSUKAWA* AND MAIKO MIYATA

Fukui Prefectural University, Obama, Fukui 917-0003, Japan

Heshiko packed in rice bran containing 3% NaCl with different weight ratios was stored at 1–2°C for one month for desalting. Changes in water activity (a_w), NaCl concentration and moisture content of the *heshiko* and rice bran were investigated during the desalting. During the desalting with little movement of moisture, a_w and NaCl concentration were equilibrated between *heshiko* and rice bran packaged in a bag. It was possible to predict the equilibrium a_w from the a_w s and moisture contents in *heshiko* and rice bran prior to desalting. On the other hand, when the a_w decreasing coefficients, the magnitude of the a_w -lowering effect of 1 g of two different dry solid matters (*heshiko* and rice bran in this work) working against 100 g of water inside these materials, became equivalent during desalting, the moisture contents of *heshiko* and rice bran also became equilibrated. These results may be useful technical information for the quality control of desalted *heshiko*.

キーワード：塩分, 米糠, 水分活性, 脱塩, へしこ

へしこは、塩漬けされたサバを 15–20% の食塩を含む米糠とともに長期間発酵・熟成させた魚介類の糠漬け製品である。¹⁾ そのためへしこは極めて塩辛いことを特徴とする。一方、近年の消費者の減塩化志向に伴い、へしこの低塩化に関する報告がいくつか見られる。それらの報告は、塩漬けされたサバを糠漬けする最初の段階から減塩する方法²⁾と完成したへしこを脱塩する方法³⁾(Web : <http://chiiki.ad.u-fukui.ac.jp/themes/chiiki/local/money/data/201708.pdf>, 平成 28 年度 福井大学地域貢献事業「嶺南地域の特産品の開発」, 2019 年 8 月 22 日)に分けられ、いずれの方法も腐敗を伴わずにへしこを低塩化できたとしている。しかしながら、これらの報告では、へしこの低塩化に伴う水分活性 (a_w とする)の変化についてはまったく検討されていない。それ故に、低塩へしこの微生物的安全性を保障するための科学的根拠は明らかではない。

このような背景の中で、先に著者らはへしこの a_w に及ぼす NaCl の効果について報告した。⁴⁾ その報告の中で、水 100 g に対して NaCl を 1 g ずつ溶かした時の

NaCl 溶液の a_w は、飽和濃度に達するまで 6.906×10^{-3} ずつ規則的に低下するように書き表され、その一次関数の傾きの絶対値 (6.906×10^{-3}) を a_w 低下係数と定義した。以上のような規則的な関係は、へしこやそれから採取した米糠の他にも、高塩分食品として良く知られる塩辛、味噌、醤油、梅干しおよび海苔の佃煮に蒸留水を均一に混合して a_w を上昇させた場合にも成立することを報告した。⁵⁾ このような先行研究の結果は、乾燥や加水による高塩分食品中の水分含量の変化あるいは減塩や加塩による同食品中の NaCl 濃度の増減に伴う a_w の変化の予測に役立つ基礎的知見となり、先に述べた低塩へしこの製造における a_w の予測あるいはその調節にも活用できると期待される。

そこで本研究では、以上の先行研究で得られた基礎的知見に基づいて、完成したへしこを低塩分の米糠に再度漬け込むことにより脱塩したへしこの a_w と NaCl 濃度 (%) および水分含量 (%) の制御法について検討した。

材料と方法

材料 生鮮マサバ *Scomber japonicas* を背開きとし、鰓と内臓を取り除いたマサバの重量に対して 20% の食塩（公益財団法人塩事業センター）を全体に行き渡るように撒布し、20 g/cm² 程度の一定加重において 4–5°C の冷蔵庫内で 1 週間塩漬けた。続いて、塩漬マサバと「せ」と呼ばれる魚体からの滲出液および不溶の食塩を分離した後、塩漬マサバとその重量に対して 45% の米糠を一つの樽の中に重層した。さらに、同じ樽に「せ」を加え、20 g/cm² 程度の一定加重において 3–10 月の 7 か月間常温で貯蔵した。貯蔵期間中樽表面の乾燥を防ぐために定期的に飽和食塩水を加えた。脱塩に用いた米糠は、上記のへしこから分離された米糠に新しい米糠と水道水を所定量混合して調整した。以上の脱塩に用いたへしこと米糠の a_w と各種成分濃度および pH を Table 1 に示す。

脱塩へしこの調製 7 か月間の発酵・熟成を経て調製されたへしこから骨と表皮を取り除き、その背肉部位から約 9–10 g（約 2 cm × 約 4.5 cm × 約 1 cm）の肉片を切り出した。その肉片を異なる重量の米糠中に漬け込むようにラミネート包材（BA タイプ、材質バリアー Ny15 μ m//LLD70 μ m、(株)メイワパック）を用いて真空包装した。それら試料を 1–2°C の恒温器内で 1 か月間貯蔵して脱塩した。脱塩に用いた米糠の重量は、へしこと米糠の合計重量に対して 41.0, 55.7, 71.2 および 86.2% の米糠の重量比率（以下米糠比率とする）になるように調整した。

分析試料の前処理 一定期間毎に 1–2°C の恒温器から脱塩試料を取り出し、へしこと米糠を丁寧に分離した後、それらの重量を測定した。分離されたへしこの全量を包丁で細切肉とした後、その全量をラップに包み手で良く揉んで均一化した。また分離された米糠の全量をビーカーに入れてスパーテルで良く攪拌して均一化した。このようにして均一化した試料を以下の各種分析に供した。

a_w の測定 約 4 g のへしこまたは米糠を専用カップに採取し、その試料の 25°C における a_w を a_w 計（Lab-Master-aw, Novasina AG, Lachen, Switzerland）を用いて測定した。測定は同じ試料について 3 回行い、それら実測値の平均値を求めた。

水分含量の測定 約 4 g のへしこまたは米糠を恒量化しておいたアルミ皿に測り取り、105°C で 20–24 時間常圧乾燥した後、デシケーター内で恒量化した。乾燥前の重量に対する乾燥前後の重量変化の割合を水分含量 (%) とした。

塩酸抽出液の調製 約 4 g のへしこあるいは米糠を蓋つきの遠沈管に採取し、さらにその遠沈管に 20 mL の

蒸留水を加えた。振幅攪拌粉碎機（FastPrep-24 version4.0, フナコシ(株)）を用いて 4,000 rpm, 30 秒間およびジルコニアビーズ（直径 5 mm）3 個の条件で遠沈管中の試料を懸濁液とした。さらに、6.0 mL の 20% 塩酸溶液（精密分析用 和光純薬(株)）を懸濁液に加え、2,380 × g, 20 分の条件で遠心分離した。その上清を濾過（No 5C, 直径 55 mm, ADVANTEC）し、塩酸抽出液とした。

NaCl 濃度の測定 塩酸抽出液中の Na イオン濃度を原子吸光光度計（(株)日立ハイテクサイエンス, ZA3300）により定量した。測定は同じ抽出液について 3 回行い、平均値を求めた。標準物質には 1,000 ppm Na 標準液（関東化学(株)）を用いた。Na イオン濃度の測定に際しては、吸光値が Na イオン濃度に対して直線関係を示す濃度範囲（4 ppm 以下）になるように塩酸抽出液を 1% 塩酸溶液で希釈した。このようにして分析した平均値に塩酸抽出液調製時と原子吸光分析時の希釈率および 2.54 を乗じて NaCl 濃度 (%) とした。

総遊離アミノ酸濃度の測定 塩酸抽出液中の総遊離アミノ酸濃度をトリニトロベンゼンスルサン酸法により定量した。⁶⁾ 測定は同じ抽出液について 3 回行い、平均値を求めた。標準物質には L-グリシン溶液（特級試薬 和光純薬(株)）を用いた。このようにして分析した平均値に塩酸抽出液調製時とその定量分析時の希釈倍率を乗じて総遊離アミノ酸濃度 (%) とした。

酸可溶性糖質濃度の測定 塩酸抽出液調製直後に NaOH で中和しておいた試料液中の糖濃度をフェノール硫酸法により測定した。⁷⁾ 測定は同じ抽出液について 3 回行い、平均値を求めた。標準物質には D-グルコース（特級試薬 和光純薬(株)）を用いた。このようにして分析した平均値に塩酸抽出液調製時と NaOH による中和時およびフェノール硫酸法による分析時の希釈倍率を乗じて酸可溶性糖質濃度 (%) とした。

pH の測定 pH は、均一にされたへしこまたは米糠に pH 電極（(株)堀場製作所, pH 電極 9680S-10D）を直接突き刺し、3 分後の値を計測値とした。

結 果

脱塩に用いたへしこと米糠の a_w と各種成分濃度および pH 本研究は、高塩分濃度の米糠の中で長期間発酵・熟成させたへしこをそれより低塩分の米糠に再度漬け込み、その後 1–2°C の低温下で貯蔵することにより脱塩しようとした内容からなる。Table 1 にその脱塩に用いられたへしこと米糠の a_w , 水分含量 (%), NaCl 濃度 (%), 総遊離アミノ酸濃度 (%), 酸可溶性糖質濃度 (%) および pH を示す。へしこと米糠の a_w はそれぞれ 0.790 と 0.940 であり、1 から a_w を差し引いたその低下度は両者間で 3.5 倍も違った。へしこの水分含量

Table 1 Contents of component parts in *heshiko* and rice bran used for desalting

Contents of component parts	<i>Heshiko</i>	Rice bran
a_w	0.790 ± 0.053	0.940 ± 0.001
Moisture (%)	48.8 ± 0.5	50.8 ± 0.1
NaCl concentration (%)	13.4 ± 0.2	3.0 ± 0.1
Total free amino acids (%)	2.21 ± 0.10	0.59 ± 0.02
Acid soluble carbohydrates (%)	3.63 ± 0.08	5.49 ± 0.09
pH	5.3 ± 0.0	5.5 ± 0.0
a_w -Decreasing coefficient ($\times 10^{-3}$)	2.004	0.620

Values are mean $\pm$ standard deviation ($n=3$).

は米糠のそれより2% 低いだけなので、その差が両者間の a_w の大きな違いの主原因ではないと考えられた。一方、NaCl 濃度はへしこの方が米糠より約10% も高いことから、この差が両者間の a_w の大きな差に起因すると考えられた。NaCl と同様に a_w 低下作用をもつ遊離アミノ酸は、へしこの原材料であるサバと米糠の両方に含まれる。またへしこの製造における米糠中での長期発酵・熟成中にも生成される成分である。⁸⁾ そこで脱塩に用いられたへしこ米糠中の総遊離アミノ酸濃度を比較した結果、その濃度はへしこの方が米糠より高かった。次に、へしこ米糠中の糖質成分も a_w 低下に寄与する成分として考えられたため、その糖質中で a_w 低下への寄与の大きい低分子量の糖質として想定される酸可溶性糖質濃度をへしこ米糠間で比較した。その結果、米糠中の酸可溶性糖質濃度はへしこのそれより高かった。原料サバに含まれる糖質は極めて少なく、またへしこの長期発酵・熟成中に米糠中の糖質の一部がへしこ側へと移行することが知られていることから、⁸⁾ へしこ米糠中の酸可溶性糖質は元来米糠に由来すると考えられる。その米糠中の糖質は玄米外層の果種皮と糊粉層に含まれるペクチン性多糖とヘミセルロースおよびセルロースとされる。⁹⁾ それらの糖質の中で水溶性のペクチン性多糖に由来する単糖とオリゴ糖がこの酸可溶性糖質の主体ではないかと推察される。ただし、米胚乳に由来するでん粉の一部が米糠にも含まれる可能性や、高塩分濃度の長期発酵・熟成中に起こる米糠中の糖質成分の質的变化についての報告を未だ見ないため、上記の推察に対する検討が必要と思われる。いずれにしてもこれらの結果から、へしこ米糠間の遊離アミノ酸や酸可溶性糖質濃度の差も両者間の a_w の差に影響していると考えられた。また、へしこの pH は米糠のそれより僅かに低いだけだった。

前報⁴⁾において、マサバ魚肉と米糠あるいは完成したへしこそれから採取した米糠の乾燥あるいは加水に伴う a_w の変化は、各試料に含まれる 100 g 水分量当たりの乾燥重量濃度 (g/100 g 水分) に対して、切片を 1 と

する一次関数で書き表されることを示した。そこで、本研究の脱塩に用いたへしこの細切肉あるいは米糠に種々重量の蒸留水を均一に混合した各試料の a_w の上昇も、前報の結果と同様に切片を 1 とする一次関数に従うかどうかを調べた。その結果、各試料に含まれる 100 g 水分量当たりの乾燥重量濃度 (g/100 g 水分) を x とすると、へしこでは、 $a_w = -2.004 \times 10^{-3}x + 1.008$, (相関係数 0.998, $n=9$), 米糠では、 $a_w = -0.620 \times 10^{-3}x + 0.998$ (相関係数 0.998, $n=8$) の一次関数で書き表された (図示しない)。それらの一次関数の傾き (絶対値) に相当する a_w 低下係数を同 Table に示す。 a_w 低下係数は、乾燥固形物 1 g がもたらす水 100 g に対する a_w 低下作用の大きさを表しており、へしこ米糠間の差は約 3.2 倍だった。これらの結果は、脱塩に用いられたへしこ米糠の a_w の差は、両者間の乾燥固形物がもたらす a_w 低下作用の大きさの差に起因することを示しており、特に両者の乾燥固形物に占める NaCl 濃度の差に強く依存していることを示唆している。

脱塩に伴うへしこ米糠の重量比率の変化 本研究では、へしこを漬け込む米糠の重量を変えることによって、へしこの脱塩加減を調節しようと考えた。具体的には、へしこ米糠の合計重量を 100% とすると、その重量に占める米糠比率を 41.0, 55.7, 71.2 および 86.2 % の 4 種類に変えて脱塩を開始し、その後 1-2°C で 1 か月間貯蔵した。一定期間毎に計測したへしこ米糠の重量に基づくへしこ米糠の重量比率の変化を Fig. 1 に示す。米糠比率 41.0% (a) と 55.7% (b) の条件で脱塩したへしこまたは米糠の重量比率は、脱塩開始 1 日目にそれぞれ僅かに低下あるいは増加したが、その後は一定だった。また、米糠比率 71.2% (c) と 86.2% (d) の条件で脱塩したへしこ米糠の重量比率も、脱塩開始から 1 か月間一定だった。

脱塩に伴うへしこ米糠の水分含量の変化 異なる米糠比率の下で脱塩したへしこ米糠の水分含量の変化を Fig. 2 に示す。両者の水分含量は全体的に見れば大きく変化しなかったが、その変化は脱塩時の米糠比率毎に異なっていた。具体的には、米糠比率 71.2% 以下 (a-c) の脱塩初期にへしこの水分含量は上昇し、逆に米糠のそれは低下して、両者の水分含量の高低は脱塩前の米糠 > へしこから米糠 < へしこに変わり、それ以降も同関係を保持したまま一定だった。一方、米糠比率 86.2% (d) の条件で脱塩したへしこ米糠の水分含量は、脱塩 5 日以降に等しい値となり、その後一定だった。

以上のへしこあるいは米糠の水分含量の経時変化は、水分含量以外の成分濃度の変化にも影響される値なので、Fig. 1 に示したへしこの重量比率の変化も考慮して、へしこ中の水分の量的変化について解析した結果を Fig. 3 に示す。この Fig. 3 の縦軸は脱塩前のへしこの水分量

Fig. 1 Transitions of the weight ratio of *heshiko* and rice bran during desalting of *heshiko* in different weight ratios of rice bran. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran containing 3% NaCl. Weight ratios of rice bran to whole weight of content in a bag were adjusted to 41.0%(a), 55.7%(b), 71.2%(c) and 86.2%(d). During the desalting process, the samples were stored in the thermostatic chamber for one month at 1–2°C. Each sample bag was taken out of the thermostatic chamber at appropriate intervals to weigh both the piece of *heshiko* and rice bran separately. The weight ratio of *heshiko* (closed circles) or rice bran (open circles) was expressed as a percentage of the whole weight of content in the bag.

Fig. 2 Transitions of the moisture content of *heshiko* and rice bran during desalting of *heshiko* in different weight ratios of rice bran. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran at weight ratios of 41.0%(a), 55.7%(b), 71.2%(c) and 86.2%(d), and then was stored in the same manner as in Fig. 1. After the separated *heshiko* (closed circles) and rice bran (open circles) were made uniform by thoroughly churning each ingredient, the moisture content of the samples was determined by measuring the weight loss after drying at 105°C for 20–24 h.

(g) を 100% とした脱塩期間毎のへしこ中の水分割合%を表わしている。そのへしこの水分割合は、米糠比率 41.0% の 5 日以内において 85% 前後まで一旦低下したことを除けば、米糠比率にかかわらず脱塩中はほぼ 95–105% の範囲で推移した。したがって、Fig. 2 に認めたへしこまたは米糠の水分含量の増減は、主に水分以外の成分濃度の変化に付随した相対的なものであり、へしこと米糠相互間での水分移動は脱塩中あまり起こっていないことが示唆された。

脱塩に伴うへしこ米糠の NaCl 濃度の変化 脱塩中にへしこ米糠相互間での水分移動があまり起こっていない中で、へしこ米糠の NaCl 濃度がどのように変化したかを、米糠比率毎に Fig. 4 に示す。米糠比率 41.0% (a) の条件で脱塩したへしこの NaCl 濃度が、貯蔵の初期に一旦大きく低下した後再びやや増加したことを除けば、いずれの米糠比率においても脱塩初期にへしこの NaCl 濃度は大きく低下し、逆に米糠のそれは大きく増

加して一定値となり、両者の NaCl 濃度は最終的にはほぼ一致するように動的に変化した。グラフから読み取られたその一致した NaCl 濃度は、米糠比率の低い順に 9.8, 8.0, 6.3 および 4.3% となり、米糠比率が高いほど低くなった。

以上の結果も水分含量と同様に相対的な NaCl 濃度の変化を表わしているので、Fig. 1 に示した脱塩期間毎に計測したへしこの重量比率の変化を考慮して、へしこ中の NaCl の量的変化について解析した結果を Fig. 5 に示す。Figure 5 の縦軸は、脱塩前のへしこに含まれる NaCl 量 (g) を 100 (%) とした脱塩期間毎のへしこ中の NaCl 割合%を表わしている。その NaCl 割合は、米糠比率にかかわらず脱塩初期に大きく低下した後一定となり、その一定値は米糠比率が高いほど低くなった。このようなへしこ中の NaCl 割合の変化は Fig. 4 に示した NaCl 濃度の変化と良く対応した。以上の結果は、へしこに含まれる多量の NaCl が米糠側へと脱塩中に移動し

たこと, またその移動した NaCl 量は米糠比率が高いほど多かったこと, さらにへしこ米糠の NaCl 濃度は脱塩中にほぼ同じになることを示している。

脱塩に伴うへしこ米糠の総遊離アミノ酸と酸可溶性糖質濃度の変化 へしこ米糠の両方に含まれる総遊離アミノ酸と酸可溶性糖質濃度の脱塩中の変化を検討した。その結果, 総遊離アミノ酸と酸可溶性糖質濃度は, NaCl 濃度と同様にへしこ米糠間で近似するように動的に変化し, 脱塩 10 日間以降はそれぞれの値で一定に

なった。そこで, 脱塩 10 日から 30 日間の 5 つの試料 (10, 13, 20, 26 および 30 日間) における, へしこまたは米糠中の総遊離アミノ酸濃度の平均値と標準偏差を米糠比率毎にそれぞれ算出した。また先と同じ脱塩期間内の 5 つの試料における, へしこまたは米糠中の酸可溶性糖質濃度の平均値と標準偏差を米糠比率毎にそれぞれ算出した。Table 2 にそれらの結果をまとめて示す。同 Table 中の小さい標準偏差の値が, 脱塩 10 日から 30 日

Fig. 3 Transitions of the moisture ratio of *heshiko* desalted in rice bran with different weight ratios. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran weight ratios of 41.0% (circles), 55.7% (triangles), 71.2% (squares) and 86.2% (diamonds). *Heshiko* was stored in the same manner as in Fig. 1. The ratios of moisture to the amount of moisture of *heshiko* prior to desalting were calculated from the data shown in Figs. 1 and 2.

Fig. 5 Changes in the NaCl ratio of *heshiko* desalted in rice bran with different weight ratios. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran weight ratios of 41.0% (circles), 55.7% (triangles), 71.2% (squares) and 86.2% (diamonds), and then was stored in the same manner as in Fig. 1. The NaCl ratio of *heshiko* was expressed as a percentage of the amount of NaCl in *heshiko* prior to desalting by calculation from the data shown in Figs. 1 and 4.

Fig. 4 Transitions of the NaCl concentration of *heshiko* and rice bran in different desalting periods. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran weight ratios of 41.0% (a), 55.7% (b), 71.2% (c) and 86.2% (d), and then was stored in the same manner as in Fig. 1. Separated and respectively churned *heshiko* (closed circles) and rice bran (open circles) were homogenized with about 5 volumes of distilled water. Those homogenates were subjected to centrifugation at 2,380 g for 10 min after addition of HCl at the final concentration of 4%. The filtrated supernatants were collected as HCl extracts. Na ion concentration in the HCl extracts was determined by atomic absorption spectrometry. NaCl concentration in *heshiko* or rice bran was calculated by multiplying the Na ion concentration in the HCl extracts by dilution ratios on HCl extraction and Na ion measurement, then multiplying by 2.54.

Table 2 Average and standard deviation (SD) of total free amino acids (%) and acid soluble carbohydrates (%) in *heshiko* and rice bran during desalting of *heshiko* in rice bran at different weight ratios for 10–30 days

Rice bran ratio		41.0		55.7		71.2		86.2	
<i>Heshiko</i> /rice bran		<i>Heshiko</i>	Rice bran	<i>Heshiko</i>	Rice bran	<i>Heshiko</i>	Rice bran	<i>Heshiko</i>	Rice bran
Total free amino acids (%)	Average	1.68	1.53	1.32	1.24	1.25	1.22	0.96	1.02
	SD	0.11	0.03	0.09	0.06	0.06	0.11	0.05	0.11
Acid soluble carbohydrates (%)	Average	4.83	4.58	4.80	4.73	5.20	5.23	5.06	5.43
	SD	0.09	0.19	0.22	0.12	0.30	0.13	0.36	0.28

Measurements from 5 samples desalted for 10, 13, 20, 26 and 30 days were used to calculate the averages and standard deviations at each rice bran weight ratio.

Fig. 6 Transitions of a_w of *heshiko* and rice bran during the desalting process with different rice bran ratios. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran weight ratios of 41.0%(a), 55.7%(b), 71.2%(c) and 86.2%(d), and then was stored in the same manner as in Fig. 1. Separated and thoroughly churned *heshiko* (closed circles) and rice bran (open circles) were subjected to measurement of a_w at 25°C by using a device for measuring a_w (LabMaster-aw, Novasina AG, Lachen, Switzerland).

間の各試料の測定値に差がなかったことを示している。

Table 1 に示した通り、脱塩前のへしこの総遊離アミノ酸濃度 (2.21%) は米糠のその濃度 (0.59%) よりも高かったが、米糠比率にかかわらず脱塩 10–30 日間のへしこの総遊離アミノ酸濃度の平均値は低下し、米糠のその平均値は増加して、脱塩 10–30 日間の両者の同濃度の平均値は同じ米糠比率において近似した。また、両者間で近似した米糠比率毎の脱塩 10–30 日間の総遊離アミノ酸濃度の平均値は、米糠の比率の増加とともに低下する傾向を示した。これは脱塩に用いた米糠の総遊離アミノ酸濃度がへしこのそれよりも低いことによると推察される。

次に、Table 1 に示した通り、脱塩前のへしこの酸可溶性糖質濃度 (3.63%) は米糠のその濃度 (5.49%) よりも低かったが、米糠比率にかかわらず脱塩 10–30 日間のへしこの酸可溶性糖質濃度の平均値は増加し、米糠のその平均値は低下して、脱塩 10–30 日間の両者の同濃度の平均値は同じ米糠比率において近似した。また、両者間で近似した米糠比率毎の酸可溶性糖質濃度の平均値は、米糠比率の増加とともに大きくなる傾向を示した。これは脱塩に用いた米糠の酸可溶性糖質濃度がへしこのそれよりも高いことによると推察される。

以上の結果からは、遊離アミノ酸あるいは酸可溶性糖質成分の個々の成分濃度の変化については明らかではないが、それらの総濃度として見れば遊離アミノ酸はへしこから米糠へと移動し、逆に酸可溶性糖質は米糠からへしこへと移動したことが推察された。さらに、Table 1 に示した通り、脱塩前のへしこと米糠の pH の差は僅かだったが、両者の pH は米糠比率にかかわらず脱塩中に約 5.4 で平衡化するように変化した (図示しない)。

脱塩に伴うへしこと米糠の a_w の動的変化 以上述べた各種成分の移動に伴ってへしこと米糠の a_w がどのように変化したかを米糠比率毎に Fig. 6 に示す。へしこの a_w は、米糠比率にかかわらず脱塩の初期に大きく増加し、逆に米糠 a_w は大きく低下して、両者の a_w は脱塩中に一致するように動的に変化した。グラフから読み取られたその一致した a_w は、米糠比率の低い順に 0.852, 0.877, 0.896 および 0.917 となり、米糠比率の増加とともに上昇した。

へしこと米糠間で平衡化した a_w の予測 脱塩に伴う各種成分の移動は、へしこと米糠相互間だけでなくへしこあるいは米糠中でも動的に進行していると考えられる。したがって、脱塩に伴うへしこと米糠間の a_w の一致は、一定期間毎にへしこと米糠を分離し、それぞれ全

量を均一化した試料の評価に基づく結果として解釈される。ただし、米糠比率にかかわらずへしこと米糠の a_w は脱塩の10日間前後に一致し、その後30日に亘って一定に推移したことから、米糠比率毎の脱塩中に一致した a_w を実際の平衡 a_w と判断し、それらの実際の平衡 a_w の予測について次に検討を加えた。その場合、先に述べた通り一連の分析前処理の定量操作が前提条件となるため、まずはその点を再確認することにした。すなわち、一連の分析前処理操作が定量的に行われたとすれば、Fig. 4 から読み取られた両者間ではほぼ一致した NaCl 濃度（実際の平衡 NaCl 濃度とする）は、一つの袋の中に密閉包装されたへしこと米糠を混ぜ合わせた全体の NaCl 濃度（%）と理論上一致するはずである。そこで、米糠比率毎の理論上の全体の NaCl 濃度を以下の(1)式から算出した。

$$\text{理論上の全体の NaCl 濃度 (\%)} = \frac{a \cdot x + b \cdot y}{100} \quad (1)$$

(1)式の a と b は、Table 1 に示した脱塩に用いたへしこと米糠それぞれの NaCl 濃度（%）である。また、 x と y は、それぞれ脱塩開始時点のへしこと米糠の重量比率（%）である。

(1)式から計算された理論上の全体の NaCl 濃度を脱塩開始時点の米糠比率に対してプロットし、Fig. 4 から読み取られた実際の平衡 NaCl 濃度と比較して Fig. 7 に示す。(1)式から計算した理論上の全体の NaCl 濃度は、米糠比率にかかわらず実際の平衡 NaCl 濃度上にほぼプロットされた。また、脱塩開始以降のへしこと米糠の NaCl 濃度（Fig. 4）とそれらの重量比率（Fig. 1）からも、理論上の全体の NaCl 濃度を計算し Fig. 7 に示す。結果として、米糠比率 41.0% における点がややばらついたことを除けば、脱塩開始以降のへしこと米糠の NaCl 濃度とそれらの重量比率から計算した理論上の全体の NaCl 濃度は、実際の平衡 NaCl 濃度あるいは脱塩開始時点の値から計算された理論上の全体の NaCl 濃度の上にほぼプロットされた。これらのことは一連の分析前処理操作が、ほぼ定量的に行われたことを裏付けている。

以上の再確認を行った上で、平衡 a_w の予測法について以下に検討を加えた。我々は前報⁹⁾において、 a_w の異なる2つの食品素材 X ($a_w : A$, 水分含量: a % とする) と Y ($a_w : B$, 水分含量: b % とする) をそれぞれ x と y (g) 配合した混合素材の a_w は、以下の(2)式から予測できることを示した。

$$\text{予測 } a_w = \frac{(A \cdot a \cdot x + B \cdot b \cdot y)}{(x \cdot a + y \cdot b)} \quad (2)$$

本研究では、へしこと米糠を混合しているわけではないため、この(2)式がそのまま脱塩に伴うへしこと米糠間の平衡 a_w の予測に利用できるかどうかを検討した。す

Fig. 7 Comparison of theoretical whole NaCl concentration and actual equilibrium NaCl concentration for *heshiko* desalted in rice bran with different weight ratios. The theoretical whole NaCl concentration of *heshiko* and rice bran packed in a bag was estimated from the following equation: theoretical whole NaCl concentration (%) = $(a \cdot x + b \cdot y) / 100$; where a and b are NaCl concentrations (%) of *heshiko* and rice bran, respectively, and x and y are weight ratios of *heshiko* and rice bran, respectively. The data shown in Fig. 4 (measured NaCl concentration of *heshiko* or rice bran) and Fig. 1 (measured weight ratio of *heshiko* or rice bran) were used to calculate the theoretical whole NaCl concentration. The theoretical whole NaCl concentrations calculated from measurements prior to desalting (closed circles) or after desalting (open triangles), and actual equilibrium NaCl concentrations (open circles) from Fig. 4 were plotted against the initial weight ratios of rice bran.

なわち、(2)式の食品素材 X と Y をそれぞれへしこと米糠と見なし、(2)式に Table 1 に示した脱塩に用いられたへしこと米糠のそれぞれの水分含量とへしこと米糠の重量比率を代入した。このようにして計算した予測 a_w を米糠比率に対してプロットした結果を Fig. 8 に示す。また、脱塩開始以降のへしこと米糠の a_w (Fig. 6) とそれらの重量比率 (Fig. 1) を(2)式に代入して計算した予測 a_w も同図中にプロットし、Fig. 6 から読み取られた実際の米糠比率毎の平衡 a_w と比較した。それらの結果、脱塩前あるいは脱塩開始以降にかかわらず(2)式による予測 a_w は、Fig. 6 から読み取られた実際の平衡 a_w 上にほぼプロットされた。

以上の結果は、脱塩へしこの平衡 a_w が脱塩開始前あるいは脱塩中の平衡を待たずに(2)式から予測できること、また脱塩へしこが想定通りの a_w に仕上がるよう

Fig. 8 Comparison of predicted equilibrium a_w and actual equilibrium a_w for *heshiko* desalted in rice bran with different weight ratios. The predicted equilibrium a_w between *heshiko* and rice bran packed in a bag was calculated from the equation: predicted equilibrium $a_w = (A \cdot a \cdot x + B \cdot b \cdot y) / (a \cdot x + b \cdot y)$; where A or B , a or b and x or y are a_w , moisture content and weight ratio of *heshiko* or rice bran, respectively. The data shown in Fig. 6 (measured a_w of *heshiko* or rice bran), Fig. 2 (measured moisture content of *heshiko* or rice bran) and Fig. 1 (measured weight ratio of *heshiko* or rice bran) were used to calculate the predicted equilibrium a_w . The predicted equilibrium a_w calculated from measurements prior to desalting (closed circles) or after desalting (open triangles), and actual equilibrium a_w (open circles) from Fig. 6 were plotted against the initial weight ratios of rice bran.

に、脱塩に用いる米糠比率を(2)式から予め設定できることを示している。

脱塩中に起こるへしこと米糠の a_w 低下係数の変化へしこと米糠の a_w と NaCl 濃度は、米糠比率にかかわらず脱塩中に平衡化した、両者の水分含量は必ずしも一致しなかった。そこで、その点について、へしこまたは米糠に含まれる乾燥固形物 1 g がもたらす水 100 g に対する a_w 低下作用の大きさを表わす a_w 低下係数の脱塩中の変化からさらに調べた。その a_w 低下係数を脱塩期間毎の実測 a_w (Fig. 6) と水分含量 (%) (Fig. 2) を用いて以下の(3)式から計算し、⁴⁾ 脱塩期間に対してプロットした結果を米糠比率毎に Fig. 9 に示す。

$$a_w \text{ 低下係数} = (1 - a_w) \times \frac{a}{(100 - a)} \times \frac{1}{100} \quad (3)$$

(a : へしこまたは米糠の水分含量, %)

その結果、へしこの a_w 低下係数は、米糠比率 41.0% (a) において脱塩初期に一旦大きく低下した後やや増加する場合も見られたが、それを除けば米糠比率にかかわらず脱塩初期に大きく低下して一定になった。また、その一定値は高い米糠比率ほど低かった。これは、へしこ側から米糠へと移動した NaCl 量が高い米糠比率ほど多かったことと良く対応する (Fig. 5)。一方、米糠の a_w 低下係数は米糠比率にかかわらず脱塩初期に増加して一定になった。この米糠の a_w 低下係数の増加も主にへしこ側から米糠へと移動した NaCl によるものと考えられるが、その移動した NaCl 量が高い米糠比率ほど多かったにもかかわらず、米糠の a_w 低下係数の増加は高い米糠比率ほど小さかった。これはへしこ側から移動した NaCl による米糠の a_w (NaCl 濃度) の上昇が、米糠の重量が多い分だけ相対的に小さいためと推察される。

以上のように、両者間の a_w 低下係数の差は脱塩開始

Fig. 9 Transitions of a_w decreasing coefficient in *heshiko* and rice bran during the desalting process of *heshiko* in rice bran with different weight ratios. A piece of *heshiko* was packed in a bag with rice bran weight ratios of 41.0% (a), 55.7% (b), 71.2% (c) and 86.2% (d), and then was stored in the same manner as in Fig. 1. The a_w decreasing coefficients in *heshiko* (closed circles) and rice bran (open circles) were calculated from the equation: a_w decreasing coefficient = $(1 - a_w) \times a / (100 - a) \times 1 / 100$; where a is moisture content of *heshiko* or rice bran. The data shown in Fig. 6 (measured a_w of *heshiko* or rice bran) and Fig. 2 (measured moisture content of *heshiko* or rice bran) were used to calculate the a_w decreasing coefficient.

時点で3.2倍もあったが、その差は脱塩中に縮小した。しかしながら、へしこと米糠の a_w 低下係数は a_w とは異なり脱塩中に必ずしも一致せず、米糠比率86.2%(d)の脱塩条件においてのみ一致するように動的に変化し、米糠比率71.2%以下(a-c)においてへしこ>米糠の関係を保持して一定した。一方、このような米糠比率による違いは、水分含量にも同様に認められた。すなわち、米糠比率86.2%の条件では、へしこと米糠の水分含量と a_w 低下係数は共に一致するように脱塩中に動的に変化し、米糠比率71.2%以下では、両者の水分含量と a_w 低下係数は共にへしこ>米糠の関係で一定した。

考 察

脱塩へしこの安全性に対する実績評価を繰り返し行うことは、商品化に向けて非常に重要となるため、本研究とは別に2015-2019年の毎年2-3月に、丸のままのへしこを用いて本研究とほぼ同じ仕様(米糠比率約75%)において脱塩へしこの試作を計4回繰り返し実施してきた。³⁾それら試作品の細菌検査の結果は、一般細菌数300以下/g、大腸菌群、黄色ブドウ球菌および腸炎ビブリオ(いずれの定性試験)陰性であった。以上のように脱塩に伴うへしこの腐敗は今のところ認められていない。

緒言でも述べたように、これまで報告されたへしこの低塩化の方法は大きく2つに分けられ、本研究は完成したへしこを脱塩する内容からなる。完成したへしこの細菌叢の主体は、15-20%の高塩分濃度の米糠中での長期間発酵・熟成により高塩性乳酸菌になると報じられている。¹¹⁾そのため、完成したへしこを脱塩する方が、糠漬けする段階から食塩使用量を控える低塩法よりも腐敗の確率は低いと推察される。また、本研究において脱塩に用いた米糠の a_w と脱塩温度は、それぞれ0.94と1-2℃とした。その理由は、常温あるいはチルド流通食品において最も危惧すべきボツリヌス菌の最低発育 a_w (0.94)と最低発育温度(3.3℃)を考慮したことによる。¹²⁾

以上を背景とした中で、本研究では最初に、脱塩に伴うへしこと米糠の重量と水分含量(%)の変化を調べた。当初我々は、へしこと米糠間のNaCl濃度の差が減縮するように、へしこよりも低いNaCl濃度の米糠中の水分がへしこ側に移動するのではないかと予想していた。しかしながら、へしこと米糠間の水分移動は米糠比率にかかわらず実際にはあまり起こっていなかった(Fig. 3)。その中で、NaClはへしこ側から米糠へと移動した。また、遊離アミノ酸はNaCl同様にへしこ側から米糠へ、一方可溶性糖質は米糠側からへしこへと移動したと推察された。この推察に関連して、小坂らは、¹⁰⁾通常より低い10℃設定下での7か月間のへしこの発酵・熟成中には、遊離アミノ酸の増加や遊離アミノ酸と糖質との反応

(メイラード反応)に起因するへしこの着色はほとんど進行しなかったとしている。これに加えて、本研究で設定した脱塩温度は10℃よりもさらに低い1-2℃であり、その脱塩期間も1か月間と短いこと、またへしこと米糠中の総遊離アミノ酸または酸可溶性糖質の各合計絶対量は脱塩期間中はほぼ一定だった。以上のことを考慮すると、へしこと米糠に含まれるタンパク質あるいは糖質の分解に伴う遊離アミノ酸あるいは酸可溶性糖質の生成や遊離アミノ酸と酸可溶性糖質の分解または反応等は脱塩中にはほぼ起こっていないと推察される。これらのことから、へしこと米糠の総遊離アミノ酸あるいは酸可溶性糖質濃度の脱塩中の変化は、脱塩開始前のへしこと米糠間の濃度勾配に従った成分移動によるものと推察された。ただし、本研究で検討した成分以外の濃度変化については明らかではない。

以上のように、へしこと米糠相互間でのNaClを初めとする各種成分の移動を伴いながら、へしこと米糠の a_w は平衡化した(Fig. 6)。また、その平衡 a_w の予測が(2)式から可能なことを実証した点は(Fig. 8)、脱塩へしこの安全性を管理する上で非常に役立つ成果となった。

一方、品質的な観点からすると、脱塩へしこの歩留まりと食感および呈味の濃淡に影響を及ぼす水分含量の制御も重要となる。そこで、へしこと米糠の a_w 低下係数の脱塩中の変化から脱塩へしこの水分含量がどのようにして最終的に定まるのかを検討した(Fig. 9)。その結果、脱塩開始時点のへしこと米糠間の a_w 低下係数の差異は、脱塩に伴うへしこの同係数の低下と米糠のその上昇により縮小した。しかしながら、両者の a_w 低下係数は a_w のように必ずしも脱塩中に一致することはなかった。

藤井は、 a_w に関する記載の中で、「砂糖や食塩のような可溶性の物質が水に溶けると、水の一部はその物質に結びついて拘束されるので、何も溶けていないときに比べて水蒸気圧が低下する」と述べており、¹³⁾この場合、純水の水蒸気圧(P_0)、物質が溶けた水溶液の水蒸気圧(P)とすると、 a_w は P/P_0 で表される。このことから、上記の藤井の文章中の「拘束」を「 a_w (の)低下」と解釈すれば、「乾燥固形物1gがもたらす水100gに対する a_w 低下作用の大きさ」として表される a_w 低下係数は、「乾燥固形物1gがもたらす水100gに対する拘束作用の大きさ」と言い換えられる。このことから、米糠比率72.1%以下の脱塩条件において、両者の乾燥固形物がもたらす水に対する拘束作用の大きさは、脱塩に伴う各種成分の移動を経ても依然としてへしこ>米糠の関係にあり、それ故に水分含量もへしこ>米糠の状態が安定になったと考えられる。それに対して、米糠比率86.2%の脱塩条件では、乾燥固形物のもたらす水に対する拘束作用の大きさは、へしこと米糠間で等しい状態

になり、その結果として水分含量も両者間で等しい値で安定したものと考えられる。以上のことから、最終的な脱塩へしこの水分含量は、脱塩に伴う成分移動を通じたへしこ米糠間の最終的な a_w 低下係数のバランスに応じて定まると考察された。

本研究は、高塩分濃度のへしこの脱塩を取り上げて検討した内容からなるが、以上の研究から得られた成果は、一つの容器の中に複数の食品素材を接触させた状態で密閉して製造される多くの加工食品の設計にも応用できる基礎的知見を含むものと考えている。すなわち、一つの容器の中に密着密閉包装された複数の食品素材のうちで、水以外の移動可能な成分濃度や a_w もいずれは平衡に達すること、またそれらの平衡値が本研究で示した(1)や(2)のような計算式から予測可能であることが推察される。一方、複数の食品素材に由来する水が最終的に各食品素材にどのように分布するかは、先の a_w の予測と比べるとかなり難題と考えられる。しかしながら、各食品素材の最終的な水分含量が成分移動を遂げた各食品素材の a_w 低下係数のバランスに応じて定まるといふ本研究から得られた推定知見は、上記の難題を紐解く上で役立つものと思われる。

文 献

- 1) 梅本和宏, 向井 護. さばへしこ. 「全国水産加工品総覧」 福田 裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子監修. 光琳社, 東京. 2005; 391-394.
- 2) 松田真衣, 村上亜由美, 末 信一郎. 「低塩化サバ糠漬け「へしこ」製造方法の実用性」. 福井大学教育地域科学部紀要 V (応用科学 家政学編) 2009; 48: 41-47.
- 3) 松川雅仁. 雪室の低温貯蔵を利用したマサバへしこの脱塩化. 第64回日本海水産物利用担当者会議. 水産物の利用に関する共同研究 2017; 57: 13-17.
- 4) Matsukawa M, Miyata M, Banno H. Contribution ratio of NaCl to the water activity of *heshiko*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 2018; 84: 850-857 (in Japanese with English abstract).
- 5) 松川雅仁, 宮田舞子. 高塩分食品の水分活性の低下に寄与する NaCl の効果. 第 65 回日本海水産物利用担当者会議. 水産物の利用に関する共同研究 2018; 58: 18-22.
- 6) 菅原 潔, 福島正美. 「蛋白質の定量法・第 3 版」学会出版センター, 東京. 1990.
- 7) 福井作蔵. 「還元糖の定量法・第 2 版」学会出版センター, 東京. 1990.
- 8) Ito K, Akahane Y. Changes in proximate composition and extractive components of rice-bran-fermented-mackerel *heshiko* during processing. *Nippon Suisan Gakkaishi* 2000; 65: 1051-1058 (in Japanese with English abstract).
- 9) 渋谷直人. 米の細胞壁の化学構造と品質. 日本食品工業学会誌 1990; 37: 740-748.
- 10) Kosaka Y, Kinoshita Y, Ooizumi T, Akahane Y. Effect of temperature and NaCl content on production of taste-active components in *heshiko* during the aging process of salted mackerel with rice bran. *Nippon Suisan Gakkaishi* 2010; 76: 392-398 (in Japanese with English abstract).
- 11) Kosaka Y, Satomi M, Furutani A, Ooizumi T. Microfloral and chemical changes during the processing of *heshiko* produced by aging salted mackerel with rice bran through conventional practices in the Wakasa bay area, Fukui, Japan. *Fish. Sci.* 2012; 78: 463-469.
- 12) 山中英明, 藤井建夫, 塩見一雄. 食品衛生学 第二版. ㈱恒星社厚生閣, 東京. 2010.
- 13) 藤井建夫. 第 2 章 微生物の増殖と環境要因. 「微生物コントロールによる食品衛生管理」(美健クリエイティブセンター編) エス・ティ・エス, 東京. 2013; 115-128.