天然および養殖アユの品質に関する化学的研究—III

含窒素エキスの成分の季節変化

平野 敏行・須山 三千三

(1979年9月10日受理)

Quality of Wild and Cultured Ayu—III

Seasonal Variation of Nitrogenous Constituents in the Extracts

Toshiyuki HIRANO* and Michizo SUYAMA*

A seasonal variation of the content of nitrogenous constituents in the extracts from wild and cultured ayu (sweet smelt), caught monthly from May to November, was studied. The amount of nonprotein nitrogen in the muscle of the wild ayu increased in August and that of the cultured ayu, in September. Of the free amino acids and related compounds determined, high levels of glycine, alanine, histidine, lysine, taurine, and anserine were found in the muscles of both types of ayu: the amounts of glycine, proline, and histidine of the wild ayu decreased gradually during the growth from summer to autumn, while the level of taurine of the cultured ayu showed a marked change in the above period. The creatine content in the muscles of both types of ayu increased with the growth of the fish, and that in the viscera varied considerably in the autumn. The seasonal variation of these nitrogenous constituents differed with different tissues and sex, and the variation in wild ayu seemed to be greater than that of the cultured one. There was a discussion on the taste of the ayu in relation to the distribution of nitrogenous constituents.

著者らは、天然および養殖アユの食品化学的な特徴を明らかにしたいと考え、筋肉と内臓の一般成分、筋肉の含窒素エキス成分などの差異¹⁾や、一般成分の季節変化²⁾について検討してきた。その際に、天然および養殖アユの食味の差について述べ、アユの食味が脂肪含量によつて影響されることを示唆するとともに、天然アユと養殖アユとでは遊離アミノ酸および関連化合物の分布に差があることを示した。一般にエキス成分の季節変化を明らかにすることは、食品化学の見地ばかりでなく、生化学の見地からも大いに関心をもたれるところであるが、アユのエキス成分の季節変化については研究がほとんど見当たらない。

本報は、前報²⁾と同じ試料について主として筋肉における遊離アミノ酸、核酸関連化合物、有機塩基等を分析し、これらの季節変化を検討したものである。以下その結果を報告する。

実験方法

試料 前報²⁾と同じ試料を使用した。

抽出液の調製 アユの背肉、腹肉および内臓について

三塩化酢酸を除タンパク剤として抽出液を調製した¹⁾。なおこのほか筋肉について過塩素酸抽出液を調製した³⁾。

非タンパク態窒素の定量 アユの背肉、腹肉および内臓の三塩化酢酸抽出液について、ケルダール法により、非タンパク態窒素を定量した。

遊離アミノ酸の定量 アユ背肉の三塩化酢酸抽出液について、前報¹⁾に準拠して遊離アミノ酸を定量した。本報では、特にグルタミン酸、グルタミン、アスパラギンなどの分離をよくするため、リチウム塩緩衝液のpHを2.96~10.66に、リチウム濃度を0.25~0.80N(星野忠夫:1974年、第18回液体クロマトグラフ研究会において配布した講演要旨による)に改めた。

核酸関連化合物の定量 背肉の過塩素酸抽出液について、連続濃度勾配カラムクロマトグラフ法³⁾により、アデニンヌクレオチドおよび関連化合物を定量した。

クレアチン・クレアチニンの定量 背肉、腹肉および内臓の三塩化酢酸抽出液について、総クレアチニンおよび遊離クレアチニンを定量し¹⁾、両者の差からクレアチン量を算出した⁴⁾。

* 東京水産大学 (Tokyo University of Fisheries, 5-7, Konan 4, Minato-ku, Tokyo 108).

Table 1. Seasonal variation of free amino acids, nucleotides, bases,

Components	Wild ayu							
	May	June	July	Aug.	Sept. Male	Sept. Female	Oct. Male	Oct. Female
Amino acids:								
Glycine	95	79	39	37	39	45	21	23
Alanine	15	14	19	15	21	17	20	32
β -Alanine	17	11	6	7	3	3	7	10
α -Aminobutyric acid	0	tr	tr	2	2	2	tr	1
γ -Aminobutyric acid	tr	1	tr	1	1	1	tr	1
Valine	7	7	4	6	6	5	2	3
Leucine	7	7	4	6	6	6	3	5
Isoleucine	4	4	2	3	3	3	tr	tr
Proline	26	19	15	13	3	5	5	2
Hydroxyproline	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Phenylalanine	3	3	2	2	3	3	2	3
Tyrosine	3	4	3	2	3	2	3	2
Serine	11	14	10	6	9	6	10	17
Threonine	15	11	16	8	10	8	7	9
Methionine	0	3	1	tr	tr	tr	tr	tr
Arginine	5	7	5	4	3	4	3	6
Ornithine	1	1	1	1	1	1	1	2
Histidine	35	37	23	26	15	10	33	31
Lysine	20	23	17	24	17	21	17	29
Ethanolamine	0	tr	tr	0	tr	tr	tr	tr
Aspartic acid	2	3	2	3	6	4	1	2
Asparagine	tr	tr	tr	0	tr	tr	0	0
Glutamic acid	18	11	21	20	17	17	7	9
Glutamine	8	6	6	15	11	19	7	6
Taurine	132	112	190	154	132	140	237	190
Carnosine	0	0	0	0	0	0	0	0
Anserine	117	105	98	104	134	115	102	108
Nucleotides:								
ATP	0	0	0	0	0	0	0	0
ADP	15	5	9	9	11	10	14	12
AMP	12	17	12	15	13	12	6	10
IMP	161	169	168	202	156	140	152	171
Inosine+Hypoxanthine*	29	33	23	28	31	34	33	23
Bases:								
Creatine	376	397	433	443	449	461	433	490
Creatinine	7	5	8	11	6	7	8	9
Ammonia	13	11	9	11	12	7	8	8
Total extractive nitrogen	321	303	321	345	339	326	325	350
Nitrogen recovered (%)	83.8	88.1	83.2	80.9	80.8	82.8	82.5	82.8

* Expressed as hypoxanthine

結果および考察

非タンパク態窒素 はじめに 5 月から 10 月にかけて採捕した天然アユおよび 6 月から 11 月にかけて採捕した養殖アユについて、非タンパク態窒素量を測定した結果を Fig. 1 に示す。これによると、筋肉中の非タンパク態窒素量は概して養殖アユよりも天然アユのほうが多く、また両者とも腹肉よりも背肉のほうが多い。成長に

伴って背肉中の非タンパク態窒素はいずれもやや増加し、天然アユでは 8 月に、養殖アユでは 9 月に最高値を示したが、養殖アユでは腹肉における増加が目立つ。一方、内臓の非タンパク態窒素量は季節変化が顕著で、特に天然アユでは初期の変動が大きい、これはおそらく食餌上の相違によるものと推察される。6 月以降は両者とも非タンパク態窒素は減少するが、生殖腺が発達する 9 月以降は増加する傾向にあった。また内臓の非タン

and their related compounds in the dorsal muscle of ayu

(mg/100 g muscle)

Cultured ayu								
* June	July	Aug.	Sept. Male	Sept. Female	Oct. Male	Oct. Female	Nov. Male	Nov. Female
20	33	20	40	20	33	48	45	35
26	19	25	40	30	24	36	34	26
0	2	tr	tr	1	0	tr	tr	tr
tr	5	tr	5	5	tr	2	1	2
tr	1	tr	1	tr	tr	tr	tr	tr
3	5	3	4	4	6	5	5	4
3	5	3	8	4	8	7	6	4
2	3	2	8	2	5	4	3	3
10	10	7	10	11	7	6	4	4
tr	tr	tr	10	7	2	tr	tr	tr
2	3	2	1	2	2	4	3	2
2	3	2	7	2	5	9	3	3
4	5	4	20	20	11	11	18	11
6	12	6	16	9	9	8	15	8
1	tr	tr	tr	tr	tr	2	0	0
3	14	4	10	5	7	7	3	2
1	1	1	5	5	2	2	1	2
38	30	64	70	49	22	16	26	15
14	14	23	20	14	21	24	12	11
tr	tr	tr	tr	tr	tr	1	tr	tr
1	2	2	4	2	2	2	2	1
0	tr	tr	tr	0	0	0	0	0
6	16	13	10	11	10	10	19	9
5	10	7	6	5	5	5	7	4
185	181	240	285	269	302	284	235	215
0	0	0	0	0	0	0	0	0
37	58	41	43	34	42	47	40	40
0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	7	4	9	13	11	3	6	3
9	11	6	8	11	9	8	10	12
156	179	156	200	187	148	141	205	180
13	15	15	23	22	25	15	40	17
430	400	422	451	436	435	455	433	423
10	9	10	9	9	6	7	5	6
14	7	8	10	11	10	9	15	12
283	302	303	340	333	327	318	329	305
85.9	80.8	83.5	87.4	81.4	80.4	83.3	83.9	80.3

ク態窒素量は雌よりも雄に多く、特に養殖アユでは性による差が顕著であつた。

遊離アミノ酸 天然および養殖アユの背肉について遊離アミノ酸を分析したが、その結果を Table 1 に示す。先にも指摘したように¹⁾、天然および養殖アユの筋肉にはグリシン、アラニン、ヒスチジン、リジン、タウリン、アンセリンなどが多い。特に天然アユは養殖アユに比べてアンセリンが多くタウリンが少ないが、この点は

遊離アミノ酸のパターンからみた天然アユと養殖アユの最も著しい相違であろう。天然アユでは7月ごろにアンセリンがやや減少しタウリンがやや増加しているが、10月におけるタウリン量の増加が目立つ。これに対して養殖アユでは、アンセリン量はほとんど変化せず、タウリンが9~10月に著しく増加している。

一方、天然アユでは成長に伴つてグリシン、ヒスチジン、プロリンがしだいに減少するのに対し、養殖アユで

はグリシンの変動が少なく、ヒスチジン、リジン、プロリンが秋期に変動する傾向にあり、またセリンが9月にやや急増しているのがみられる。なお今回の研究によると、天然アユにはややβ-アラニンが多いものとみられる。

核酸関連化合物 アユの背肉におけるアデニンヌクレオチドおよび関連化合物の分析結果を Table 1 に示す。含量としては IMP が最も多く、筋肉 100 g 当たり 140~200 mg を示し、全ヌクレオチドの約 70% を占めるが、その他の成分は ATP を除きいずれも僅少であった。しかしこれらの成分は、死後の鮮度変化による影響を受けやすいため、いずれも季節変化としてとらえることが困難である。

クレアチン・クレアチニン Table 1 には、天然および養殖アユの筋肉のクレアチンおよびクレアチニン含量を示したが、この測定値を含めて、背肉、腹肉および内臓について測定したクレアチンおよびクレアチニンの季

節変化を示すと、Fig. 2 のとおりである。これによると、筋肉（背肉）中のクレアチンは含窒素エキス成分の中では最も多量に分布する成分で、その窒素量は非タンパク態窒素量に対し天然アユでは 37.6~45.4%、養殖アユでは 42.0~48.8% に相当する。天然および養殖アユともクレアチンは腹肉よりも背肉に多いが、背肉および腹肉ともほとんど同じレベルの水分を保有していること²⁾ を考えると興味深いものがある。天然アユでは成長に伴って背肉および腹肉中のクレアチンが急速に増加するが、養殖アユではその傾向が緩慢である。小島⁹⁾ は、クレアチンが魚類筋肉など急激に多量のエネルギーを消費する器官に多く存在すると指摘しているが、アユに見られる季節あるいは部位によるクレアチン含量の差は、成長や環境に伴う筋肉活動を考察するための一指針となるものと考えられる。

一方、内臓におけるクレアチンは、筋肉のそれに比べて少ないが、成長の初期には天然アユのほうが高いレベルにあること、いずれも産卵期に大きく変動することが目立つた。内臓のクレアチンは雌よりも雄に多く、特に養殖アユではその差が著しい。ちなみに天然アユ（10月）と養殖アユ（9月）から生殖腺を摘出して 100 g 当たりのクレアチン量を測定したところ、卵巣については天然アユで 167 mg、養殖アユで 71 mg を示したのに対し、精巣については天然アユで 216 mg、養殖アユで 167 mg を示した。なおクレアチニン含量は、いずれも僅少で、季節変化は認められなかった。

アユの食味との関連について 前報²⁾ において、天然アユは養殖アユに比べて香気がよく、肉質が締まり、甘味に富むが、このような差異をもたらす要因の一つは脂肪の蓄積状態が相違するためであろうと述べた。本報では主要な呈味成分の季節変動を明らかにしたが、これとアユのしゅんとの関連についてふれてみたい。まず第一に筋肉中の非タンパク態窒素量であるが、アユのしゅんである夏から秋にかけてやや増加するが、天然アユと養殖アユとではそのレベルにほとんど差がない。次に遊離アミノ酸および関連化合物では、天然アユに甘味アミノ酸として知られるグリシン、プロリンが成長の初期に多いことが明らかにされたが、しゅんにおいては、その他のアミノ酸の分布を含めて、明確な差異は認められなかった。

天然アユと養殖アユを特徴づけるものにタウリンとアンセリンがある。タウリンは養殖アユに多く、しゅんに向って増加する傾向にあるが、カニ類の呈味成分に関する研究⁶⁾ によるとタウリンは味の発現にほとんど影響しないといわれる。一方、アンセリンは天然アユに多く、この差はきわめて顕著である。アンセリンは弱い甘味とわずかな苦味ないし収斂味をもつ物質で、これを多量に

Fig. 1. Seasonal variation of nonprotein nitrogen in the tissues of wild and cultured ayu. ●: Dorsal muscle, ○: Ventral muscle, ×: Viscera.

Fig. 2. Seasonal variation of creatine and creatinine in the tissues of wild and cultured ayu. ●: Dorsal muscle, ○: Ventral muscle, ×: Viscera.

含むエキスはこくに富むが⁷⁾、このアンセリンの呈味効果は天然アユの味に最も大きな影響を及ぼすものと考えられる。ヌクレオチドはうま味に直接影響する成分であるが、含量に差は認めがたい。アユは成長に伴って水分、タンパク質、脂肪、糖質などの分布が変わり、その分布は天然アユと養殖アユとでかなり相違するが、特にしゅんに向つての水分の減少や脂肪量の増加は、上記の遊離アミノ酸および関連化合物の呈味性に微妙に影響するものとみられる。

なおアユの食味は、たんに筋肉の食味だけにとどまらず、古くから内臓を含む食味が重要視され、たとえば最も美味といわれる塩焼きで感じられる特有の渋味と香気は、内臓を抜いてしまつてはその価値が半減するとさえいわれている⁸⁾。天然アユと養殖アユとでは飼餌料が異なり、当然ながら消化管の内容物も異なるであろうが、渋味と香気の本体については不明である。近年、クレアチンが食品の苦味および収斂味に関与しているといわれているが⁹⁾、アユの内臓にやや多量のクレアチンが見出されるものの、アユの食味にどのように影響しているかについては不明である。

本研究の実施に当たり、解禁前の天然アユの特別採捕を許可された栃木県知事、アユの採捕について種々協

力をいただいた那珂川南部漁業協同組合および烏山あゆ養殖漁業生産組合に感謝の意を表する。また本研究に要した費用の一部は、昭和 51 年度文部省科学研究費補助金（試験研究）によつて支弁されたことを付記し、併せて感謝する。

文 献

- 1) 須山三千三・平野敏行・岡田憲明・渋谷智晴：日水誌，**43**，535-540 (1977)。
- 2) 平野敏行・中村秀男・須山三千三：日水誌，**46**，75-78 (1980)。
- 3) S. EHIRA, H. UCHIYAMA, F. UDA, and H. MATSUMIYA: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **36**, 491-496 (1970)。
- 4) 佐藤徳郎・福山富太郎：生化学領域における光電比色法（各論 2），南江堂，東京，1958，pp. 102-108。
- 5) 小畠 渥・大平博己・志水 寛：高知大水産実験所報告，3 号，113-117 (1978)。
- 6) 林 哲二：カニ類の呈味成分に関する研究，学位論文（東京大学農学部），1979，p. 115。
- 7) 須山三千三：日水誌，**37**，771-776 (1971)。
- 8) 小林久雄：水産研究誌，**33**，281-284 (1938)。
- 9) M. S. RUSSELL and R. E. BALDWIN: *J. Food Sci.*, **40**，429-430 (1975)。