いか塩辛熟成過程中の化学的特性に及ぼす肝臓、
表皮および墨の影響^{*1}

高井 典子, 山崎 浩司, 川合 祐史,
猪上 徳雄, 信濃 晴雄

(1993 年 4 月 20 日受付)

Effect of Squid Liver, Skin, and Ink on Chemical Characteristics
of "Ika-Shiokara" during Ripening Process

Michiko Takai,^{*2} Koji Yamazaki,^{*2} Yuji Kawai^{*2}
Norio Inoue,^{*2} and Haruo Shinano^{*2}

Four kinds of "ika-shiokara", namely "akazukuri", "kurozukuri", "shirozukuri" and "kurozukuri (hakuhi)" were prepared with a combination of squid liver and/or ink and skinning treatment. Changes in chemical properties, VB-N, TMAO-N, TMA-N, free amino acids, water activity, and pH were compared among them during the ripening process. The addition of squid liver and ink and the skinning treatment played an important role in each "ika-shiokara". The VB-N, water activity, and pH values decreased with each treatment. The amount of free amino acids was increased by the addition of liver at an early stage of ripening stage. The extent of the increase was noticeably accelerated in the absence of the skinning treatment. At that time, the amount of amino acids contributing to "umami" was also increased in the "akazukuri". The above findings support the explanation that the "akazukuri" is flavored and the "kurozukuri" can be stored for a longer period.

いか塩辛には赤作り, 白作り, 黒作りの3種類が一般に知られている。赤作りは最も一般的な塩辛で皮付きのイカ胴肉を使用し, 白作りは剥皮した胴肉を使用して製造したもの, 黒作りはイカ墨を加えて製造したものである。これら3種類は風味および貯蔵性においてそれぞれ異なると言われており, 赤作りと黒作りについては前報¹⁾で比較を行い, 化学的および微生物学的に相違がみられることを報告した。本研究では, これら2種類の他に白作り, 剥皮処理した黒作り, 対照としての塩漬け(食塩 10% のみ添加)および墨漬け(食塩 10% およびイカ墨 3% 添加)について熟成過程における各種化学成分の変動や水分活性の変化を調べて比較を行ったところ, 各種いか塩辛の間に明らかな相違が認められたのでその結果について報告する。

実験方法

供試いか塩辛の製法 各いか塩辛は西村ら²⁾と同様の赤作りの製法をもとに, Table 1 に示した原材料により

Table 1. Materials added to squid meat in 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke"

	NaCl (%)	Liver (%)	Ink (%)	Skin*
Akazukuri	10	5	0	+
Kurozukuri	10	5	3	+
Shirozukuri	10	5	0	—
Kurozukuri (Hakuhi)	10	5	3	—
Shiozuke	10	0	0	+
Sumizuke	10	0	3	+

* +, Not skinned; —, skinned.

作製した。なお黒作りは表皮付きの胴肉を用いたものを「黒作り」, 剥皮処理を行った胴肉を用いたものを「黒作り(剥皮)」とし, 胴肉に食塩 10% のみ添加のものは「塩漬け」, 食塩 10% および墨 3% 添加のものは「墨漬け」と呼称した。

官能的観察 前報¹⁾と同様の方法で行った。

^{*1} いか塩辛の熟成過程における特性-I (Characteristics of "Ika-Shiokara" during Ripening Process-I).

^{*2} 北海道大学水産学部食品製造学講座 (Laboratory of Marine Food Technology, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Minato, Hakodate, Hokkaido 041, Japan).

揮発性塩基窒素 (VB-N), トリメチルアミン (TMA), トリメチルアミノオキシド (TMAO) の定量および pH の測定 山崎ら⁸⁾と同様の方法で行った。

水分活性の測定 供試いか塩辛の肉および液汁を5日間毎に採取し, Conway Unit を用いた図式内挿法⁴⁾によって測定した。

遊離アミノ酸の定量 前報¹⁾と同様の方法で行い, (A) 増加速度の大きいアミノ酸, (B) 増加速度の小さいアミノ酸, (C) 変化の少ないアミノ酸, (D) 変化の不規則なアミノ酸の4グループに分類した。

原材料中タンパク質のアミノ酸分析 原材料のイカ胴肉(剥皮), 肝臓, 墨および表皮をそれぞれ80% エタノールとともにホモジナイズ後, 遠心分離し, 沈殿物をエーテルによって脱脂した後乾燥させ調製粉末とした。この粉末を4M メタンサルホン酸で加水分解後, アミノ酸自動分析計(日立 L-8500 型)により分析を行った。

結 果

官能的観察 Fig. 1 に示したように, 赤作りでは, 熟成5日目には仕込み後に感じられた生臭みが消失して細切肉も柔らかくなり, 食用に適した状態となった。その後イカ塩辛特有の香味が増し17日目まで食用に適した状態を維持したが(熟成期), それ以後は異臭が感じられ(過熟成期), 23日目からは刺激臭が強く感じられるようになった(変敗期)。

黒作りでは, 2種類ともに仕込み直後から墨の臭いが強くそれは熟成全期間を通して感じられたが, 6日目から薄れはじめて塩辛特有の香味も感じられ, その後30日

目でも食用に適した状態であった(熟成期)。黒作りは表皮の有無に関係なく, 2種ともに食用最適期間は赤作りの2倍以上となった。

白作りでは, 赤作りと同様に5日目以降17日目まで食用に適した状態を維持したが(熟成期), その後赤作りでは感じられなかった油焼け臭が強くなった。また熟成期においては赤作りに比較して甘味が少なく, 塩辛さが強く感じられた。

塩漬けおよび墨漬けでは, 全期間を通して塩辛特有の香味は感じられず, 肉質の軟化もおこらなかった。塩漬けでは, 3日目には生臭みが消失してわずかに発酵臭が感じられたが, 10日目以降はアンモニア臭が日増しに強くなり食用不可能となった。また6日目から液汁の粘稠性が強くなり, 15日目には液汁採取が不可能な程となった。墨漬けでは, 仕込み直後から他の黒作りよりも更に墨の臭いが強く, 15日目からはわずかに発酵臭が感じられたが, 食用に慢した状態ではなかった。

VB-N 量および pH の変化 VB-N 量 (Fig. 2 (A)) は塩漬けでは5日目以降赤作りよりも更に著しく増加し, 30日目には730 mg/100 ml にまで達した。赤作りでの増加が段階的であるのに対して塩漬けでは直線的であり, 15日目から20日目の間に特に差が大きく広がった。これに対し墨漬けでは, 15日目まではやや増加したがその後増加はみられず, 30日目においても125 mg/100 ml と塩漬けの約1/6の値であった。また肝臓添加条件下では, 前報¹⁾と同様に赤作りでは20日目以降(過熟成期および変敗期)に著しい増加がみられたが, 黒作り, 白作りおよび黒作り(剥皮)では5日目以降も緩やかな

Fig. 1. Organoleptic evaluation of 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke" during the ripening process.

Fig. 2. Changes in the amount of VB-N (A) and pH (B) of 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke" during the ripening process.

○, akazukuri; △, shiozuke; ●, kurozuke; ▲, kurozuke (hakuhi); □, shiozuke; ■, sumizuke.

増加を示し、30日目においてそれぞれ 290, 340 および 260 mg/100 ml であり、赤作りの 520 mg/100 ml との間に大きな差が認められた。

このように、肝臓あるいは表皮の有無にかかわらず墨添加によって VB-N 量の増加は抑制されることが認められた。また白作りおよび黒作り（剥皮）ではそれぞれ赤作りおよび黒作りよりも常に低い値を示したことから、剥皮処理が VB-N 量増加の抑制に関与していることも考えられた。また、赤作りに対する墨添加および剥皮処理による VB-N 抑制効果は同程度であった。

pH (Fig. 2 (B)) は、全種類ともに仕込み当初は 6.0 であったが、塩漬けおよび赤作りではその後上昇し、塩漬けでは特に 15 日目から 20 日目の間に著しく上昇して 7.3 となった。これは官能的観察でも塩漬けでアンモニア臭が強くなったことに一致している。墨漬けでは他の墨添加塩辛でみられた 15 日目までの下降傾向は認められず、全期間を通して 6.2 付近とほぼ一定の値であ

Fig. 3. Changes in the amount of TMAO-N (A) and TMA-N (B) of 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke" during the ripening process.

Symbols are the same as in Fig. 2.

たが、墨添加によって pH 上昇が抑制されていることは明らかであった。白作りでは黒作りおよび黒作り（剥皮）と同様に 15 日目までわずかに下降傾向を示し、赤作りのような上昇は認められなかった。その後白作りおよび黒作り（剥皮）では緩やかに上昇していき、30 日目にはそれぞれ 6.6 および 6.4 となった。このように VB-N 量とともに pH 上昇抑制にも剥皮処理が関与していると考えられた。

なお原材料中の VB-N 量および pH は、それぞれイカ肉が 13 mg/100 g および 6.5、肝臓が 60 mg/100 g および 6.1、墨が 90 mg/100 g および 6.0 であった。

TMA-N および TMAO-N 量の変化 塩漬けの TMAO-N 量 (Fig. 3 (A)) は、全期間を通して 105~120 mg/100 ml とほぼ一定の値を維持し、赤作りのような減少は認められなかった。また、TMA-N 量 (Fig. 3 (B)) は 15 日目まではほとんど増加しなかったがその後急増し、30 日目には 45 mg/100 ml となった。この場合、TMAO-N の減少が認められなかったにもかかわらず TMA-N の増加が認められたことから、TMAO の還元による過程以外からの生成を考慮しなければならないが、現在の

Fig. 4. Changes in the A_w of 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke" during the ripening process.

Symbols are the same as in Fig. 2.

ところ詳細については不明である。墨漬けでは、TMAO-N量は全期間を通して緩やかに減少したが、30日目において80 mg/100 mlと黒作りとはほぼ同量であった。TMA-N量は10日目以降増加し20日目に20 mg/100 mlと黒作りよりもやや高い値を示したがその後減少傾向がみられた。赤作りと黒作りを比較すると、前報¹⁾と同様に黒作りの方がTMAO-Nの減少およびTMA-Nの増加ともに緩やかであった。

また、白作りのTMAO-N量は赤作りよりも減少は緩やかであったが、20日目には60 mg/100 mlとなり赤作りと同量に達した。両者のTMA-N量は仕込み直後から著しく増加し、違いは明確でなかった。墨添加の場合にも表皮の有無による明確な差は認められず、TMAO-NおよびTMA-N量の変化には表皮の有無はほとんど関係しないと推定された。

TMA-Nの増加程度を赤作りと剥皮処理で比較すると、前者による抑制効果が顕著であった。なお原材料中のTMAO-NおよびTMA-Nは、それぞれイカ肉で0 mg/100 gおよび114 mg/100 g、肝臓で2 mg/100 gおよび0 mg/100 g、墨で2 mg/100 gおよび12 mg/100 gであった。

水分活性の変化 仕込み直後は塩漬けで0.93、墨漬けで0.92と肝臓無添加ではやや高い値を示したが、他のものでは0.90~0.91であった (Fig. 4)。赤作りでは15日目まで0.90以上を保ち、30日目で0.89となった。一方、黒作りでは、減少を続け20日目には0.87まで低下したが、その後やや上昇し、30日目には赤作りとほぼ同じとなった。白作りおよび塩漬けにおいても10~20日目に水分活性が低下する同様の傾向を示した。墨漬けでは10日目で0.90に低下し、20日目以後さらに減少し、

Fig. 5. Changes in the amount of amino-N of 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke" during the ripening process.

Symbols are the same as in Fig. 2.

30日目には0.87となった。黒作り (剥皮) では、10日目以降0.86~0.87を示し、貯蔵期間を通し黒作りよりも低い値であった。このように肝臓を添加した塩辛では、墨添加および剥皮処理によって水分活性は低下することが認められた。

アミノ態-N量の変化 赤作りおよび黒作りでは、熟成初期に著しく増加した後一旦一定となり、20日目以降には前報¹⁾と同様に赤作りで再び急増したが、黒作りでは増加が抑えられていた (Fig. 5)。塩漬けおよび墨漬けでは、20日目以降液汁の採取ができず測定不可能であったが、15日目まではともに液汁中のアミノ態-N量の増加は全くみられなかった。これより、熟成初期におけるアミノ態-N量の増加は、主に肝臓中のタンパク質分解酵素の作用によると考えられる。また、白作りおよび黒作り (剥皮) では、熟成初期における著しい増加は認められず全期間を通して徐々に増加し、特に白作りは15日目まで、黒作り (剥皮) は20日目までの期間で、それぞれ赤作り、黒作りとの間に差が認められた (Fig. 5)。

このように、肝臓の存在下では、墨の有無にかかわらず熟成初期では剥皮処理によってアミノ態-N量の増加が抑制された。墨の影響は、赤作りと黒作りでは変敗期に、また白作りと黒作り (剥皮) では熟成中期から後期にかけてアミノ態-N量の増加抑制として認められた。

原材料 (イカ肉、表皮、肝臓、墨) のアミノ酸組成 原材料各部 (イカ肉、表皮、肝臓、墨) の遊離アミノ酸およびタンパク質の構成アミノ酸をTable 2およびTable 3に示した。遊離アミノ酸では、イカ肉から26成分が、表皮からは30成分が、イカ肝臓からは33成分が、またイカ墨からは34成分が検出された。各遊離アミノ酸の構成比をみると、イカ肉および表皮ではProとTau

Table 2. Free amino acid composition of squid meat, squid skin, squid liver, and squid ink

Amino acid	Squid meat	Squid skin	Squid liver	Squid ink
(mg/100 g)				
Phosphoserine	4	2	9	2
Taurine	219	152	292	75
Aspartic acid	2	3	55	8
Asparagine	—	Tr	45	1
Threonine	8	5	51	11
Serine	6	4	34	8
Glutamic acid	8	8	117	14
Glutamine	12	5	29	4
Sarcosine	2	1	—	Tr
α -Amino adipic acid	—	Tr	7	1
Glycine	32	22	47	5
Alanine	39	36	109	20
Citrulline	—	Tr	6	19
α -Amino- <i>n</i> -butyric acid	4	3	10	1
Valine	8	5	65	16
Cysteine	157	34	54	5
Methionine	8	4	46	Tr
Cystathione	2	Tr	9	1
Isoleucine	5	3	79	18
Leucine	11	7	137	36
Tyrosine	2	3	49	15
Phenylalanine	2	3	65	19
β -Alanine	1	Tr	4	1
β -Amino-isobutyric acid	2	Tr	2	Tr
γ -Aminobutyric acid	—	—	1	Tr
Tryptophan	—	—	8	1
Ethanolamine	—	—	1	1
Ornithine	—	2	11	5
Lysine	5	6	83	13
1-Methylhistidine	—	—	3	Tr
Histidine	121	30	18	2
3-Methylhistidine	2	Tr	—	—
Carnosine	—	—	5	3
Arginine	36	23	52	12
Proline	646	236	89	34
Total	1700	732	1591	349

—, Not detected; Tr, trace amount below 1 mg/100 g.

の合計が約 50% を占め、その他に Cys, His, Ala, Arg が多く、これら 6 種類で全体の 70% 以上を占めていた。イカ肝臓では Tau は最も多いが Pro はそれ程でもなく、Leu, Glu, Ala など多数のアミノ酸が均等に含有されていた。またイカ墨においても Tau は最も多いがその他多数のアミノ酸が微量ずつ含有されていた。

次に各部位のタンパク質を構成するアミノ酸量をみると (Table 3), Glu, Asp など 18 種類のアミノ酸がいく

Table 3. Amino acid composition of proteins of squid meat, squid skin, squid liver, and squid ink

Amino acid	Squid meat	Squid skin	Squid liver	Squid ink
(g/100 g protein)				
Aspartic acid	10.92	8.00	10.80	8.19
Threonine	4.45	3.00	4.49	3.34
Serine	4.09	3.29	3.46	3.27
Glutamic acid	15.63	10.05	13.39	9.25
Glycine	3.77	7.31	4.87	4.20
Alanine	5.75	4.13	5.77	4.27
Valine	4.86	3.36	6.27	3.36
Cysteine	0.38	1.32	2.95	1.76
Methionine	3.18	2.70	2.43	1.67
Isoleucine	5.20	3.28	5.56	3.24
Leucine	8.51	5.28	7.83	4.94
Tyrosine	3.63	3.04	3.61	3.24
Phenylalanine	4.44	3.80	4.81	3.37
Tryptophan	1.11	0.96	0.85	0.69
Lysine	8.60	4.90	9.23	4.80
Histidine	2.49	1.99	3.12	2.05
Arginine	6.99	5.96	6.32	5.52
Proline	3.75	4.31	3.53	3.44
Hydroxylysine	—	1.88	—	—
Hydroxyproline	—	0.82	—	—

—, Not detected.

れの部位においても検出されたが、表皮ではその他に Hydroxy-Pro および Hydroxy-Lys が検出された。また各部位の主なタンパク質構成アミノ酸組成をみると、Glu, Asp, Leu, Lys, Arg, Ala および Val はいずれの部位においても高い割合を示したが、表皮ではその他に Gly および Pro の割合が高いことが特徴的であった。

遊離アミノ酸量の変化 各いか塩辛熟成中における遊離アミノ酸量の変化から、前報¹⁾と同様に (A)~(D) の 4 グループに分類し、Fig. 6 (I)~(IV) に示した。Pro および Tau は変化が少なかったため、(C) 変化の少ないアミノ酸としたが、その他のアミノ酸については前報¹⁾と同様に分類された。いずれの塩辛においても各グループに含まれるアミノ酸の種類は同一であり、(A) のアミノ酸は 4 種類とも原材料中タンパク質で構成比の高いアミノ酸であることから、熟成とともにタンパク質が分解され増加してきたことがわかる。また (C) の Pro, Tau はイカ肉、表皮およびイカ肝臓中の遊離アミノ酸において含有量の多いアミノ酸であるため、仕込み直後から高い含量を示したと考えられる。さらに (D) の Arg, Orn はいずれの塩辛においても Arg が減少すると Orn が増加するという対照的な動きが認められ、Arg から Orn への代謝が示されていると考えられる。(A) と (B) に分類されるアミノ酸量の変化が赤作りでは仕込み直後と 20

Fig. 6. Changes in the amount of free amino acids of 4 kinds of "ika-shiokara", "shiozuke", and "sumizuke" during the ripening process.

日目を降の2段階で、黒作りでは仕込み直後のみに急増し、さらに白作りおよび黒作り（剥皮）では全期間を通してほぼ直線的に増加したことから、これがアミノ態-N 量の変化 (Fig. 5) に強く反映しており、剥皮処理や墨の影響についても同様の傾向を示していることが確認された。

考 察

以上の結果から、いか塩辛は種類によって熟成過程における化学的变化に違いがあり、各塩辛の特色には原材料である肝臓、表皮および墨が強く係わっていることが明らかとなった。

まず、肝臓添加塩辛と無添加の塩漬け、墨漬けを比較すると、肝臓添加では、(1) 塩辛特有の風味の発現、(2) VB-N 量の急増および pH 上昇の抑制、(3) 熟成初期からの TMA-N およびアミノ態-N の増加と TMAO-N の減少、(4) 水分活性の低下などの相違点が挙げられた。肝臓無添加試料では官能的観察から、いか塩辛とはいき難い品質であり、特に (1) や (3) に対しての寄与

が大きいと考えられる肝臓のもつ酵素作用は、いか塩辛には不可欠であることが再確認された。

次に墨添加塩辛を墨無添加のものと比較すると、(1) 食用最適期間の延長 (2 倍以上)、(2) VB-N 量の増加および pH 上昇の抑制 (特に 20 日目を降)、(3) 20 日目を降のアミノ態-N 増加の抑制、(4) TMA-N 増加および TMAO-N 減少の緩和、(5) 水分活性の低下などが認められた。(2) および (3) の事実から、イカ墨が墨無添加塩辛でみられる過熟成期から変敗期にかけてのタンパク質、アミノ酸などの分解を強く抑制していることが示された。

また、剥皮処理塩辛を非処理のものと比較すると、(1) VB-N 量の増加および pH 上昇の抑制、(2) 熟成初期から熟成期でのアミノ態-N 増加の抑制、(3) 水分活性の低下などの点が相違していた。(2) のようにアミノ態-N が少なかったのは、剥皮処理が肝臓の酵素活性を抑制しているとは考え難く、むしろ表皮のタンパク質が肝臓酵素で分解され易いために、表皮共存下で塩辛を熟成したときに、熟成初期から熟成期にアミノ態-N が急増する

と考えられる。剥皮処理を行った白作りでは熟成中期まで風味が劣るが、その理由として表皮中に多く含有される遊離アミノ酸の Pro や Ala, タンパク質構成アミノ酸の Glu, Gly, Pro など、甘味や旨味の強いとされるアミノ酸⁶⁾ が十分存在しなかったことが推察される。さらに剥皮処理によって VB-N および pH の抑制が認められたことは、首藤ら⁸⁾ によっても同様の現象が報告されている。その理由を森ら⁷⁾ の報告から推察すると、いか塩辛熟成中にはイカ筋肉組織よりも外皮組織で球菌が顕著に増殖し、外皮組織のほうが分解されやすいことに起因するタンパク質分解が欠如するためと考えられる。

このように各いか塩辛では各原材料自体に含まれている遊離アミノ酸およびタンパク構成アミノ酸の種類や量が異なること、さらに熟成中のタンパク質分解によって増加するアミノ酸の増加量に差が認められ、この差が各塩辛の風味の違いに影響を及ぼしているのではないかと考えられる。さらに上述した肝臓、墨、表皮の影響から考えると、肝臓および墨を添加し剥皮処理を行った塩辛では、VB-N 増加が抑制され、pH も低く推移し、また水分活性が最も低くなることから、官能的にも貯蔵期間が最も長くなると推察されるが、このような傾向は黒作り（剥皮）における結果と一致し、これら原材料が各塩辛の特色に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

肝臓および表皮の存在状態ではイカ墨の有無に関係なく、熟成初期（貯蔵 0~5 日目）での急激なアミノ態-N 量増加が認められ、これはイカ肝臓の酵素作用による影響が大きいものと推察された。また肝臓、墨の添加および表皮の除去による水分活性低下は、各塩辛中の微生物にも影響を及ぼすと考えられ、さらに熟成過程における微生物の役割も無視できないと推察されるため、各原材料が微生物に及ぼす影響についても検討する必要があると思われる。

文 献

- 1) 高井典子, 川合祐史, 猪上徳雄, 信濃晴雄: 赤作りと黒作りいか塩辛の微生物学的および化学的特性の比較, 日水誌, **58**, 2373-2378 (1992).
- 2) 西村昌彦, 信濃晴雄: スルメイカ塩辛に菌相特性に及ぼすトリメチルアミンオキシドの影響, 日水誌, **57**, 1141-1145 (1991).
- 3) 山崎浩司, 北村史恵, 猪上徳雄, 信濃晴雄: いか塩辛の菌相特性に及ぼすイカ肝臓の影響, 日水誌, **58**, 1971-1976 (1992).
- 4) 秋場 稔: 水分活性の測定, 「水産生物学・食品学実験書」(斉藤恒行, 内山 均, 梅本 滋, 河端俊治編), 恒星社厚生閣, 東京, 1974, pp. 341-351.
- 5) 鴻巣章二: 魚介類の味一呈味成分を中心にして, 日水誌, **20**, 432-439 (1973).
- 6) 首藤勝夫, 石川宣次, 北林邦次: いか塩辛に関する研究 1, 北水研報, **32**, 99-104, (1966).
- 7) 森勝 美, 信濃晴雄, 秋場 稔: 熟成過程におけるいか塩辛の組織学的変化, 日水誌, **46**, 1287-1292, (1980).