マサバとマサバへしこの一般成分ならびに エキス成分の比較*1

伊藤 光史, 赤羽 義章

(1998年11月26日受付)

Comparison of Proximate and Water Extractive Components in Raw Mackerel with Those in a Fermented Mackerel Food *Heshiko*

Kouji Itou*2 and Yoshiaki Akahane*2

Proximate composition and several water extractive components in *heshiko*, a kind of rice-bran-fermented mackerel food, and raw mackerel muscle were determined and compared with each other.

Fish muscle was dehydrated to decrease the moisture content markedly, with the permeation of sodium chloride and sugars from the rice-bran mixture. Although partial amounts of lipids eluted from fish bodies, most of them were retained and concentrated in fish muscle owing to the decrease of moisture. As the outflow or the loss of proteins from fish muscle was faster than that of lipids, the protein content in several *heshiko* samples consequently became lower than that of raw mackerel. *Heshiko*, on the other hand, contained large amounts of peptides and such free amino acids as Glu, Asp, Gly, Ala, Val, Ile and Leu, suggesting that remarkable proteolysis took place during processing. Organic acids considerably increased in *heshiko*, whereas nucleotides, which existed abundantly in raw mackerel, decreased to trace levels. Sensory evaluation indicates that free amino acids with peptides principally and organic acids supplementally are expected to contribute to the intensive taste of *heshiko*.

キーワード：マサバ，サバ発酵食品，一般成分，遊離アミノ酸，ペプチド，有機酸，ATP 関連物質，官能検査

日本海側の多くの地域でサバ、イワシ、ニシンなどの魚介類の糠漬が伝統的に製造されているが、福井県小浜湾とその周辺地域ではさばへしこ（以下単にへしこ）と呼ばれるマサバの糠漬が多く生産されている。へしこは、内臓、エラを除去したマサバを約1週間塩漬した後、米麴を含む糠床に漬けて半年から1年間発酵熟成させて作る。発酵期間中に盛夏を経ることが重要であるといわれている。

水産発酵食品については遊離アミノ酸¹⁻⁶⁾や有機酸¹⁻⁶⁾などのほか、脂質^{2,5,6)}やアミン類^{2,3,6-14)}香気成分¹⁵⁾さらには関与する微生物^{1,4,7,8,13,14)}についてなど、多くの研究がなされている。マサバと同じく赤身魚であるイワシの糠漬については、遊離アミノ酸^{1,5,6)}や有機酸^{1,5,6)}アミン類^{6,10,11,13,14)}などの分析研究がなされた結果、発酵中に種々の微生物あるいは内因性酵素などの働

きにより、有機酸、アミノ酸、ペプチドなどが魚体内に生成され、独特の呈味が醸成することが明らかにされている。また、かなり多量のヒスタミンが糠床に漬込中の魚体に生成するが、漬込時間と共に激減すること¹¹⁾が報告されている。しかし、マサバについては、さば馴れずしの製造に関連して中間原材料としてのへしこが分析されているが、¹⁶⁾詳細は報告されていない。

著者らはマサバをへしこに加工する間に魚体に起こる成分変化を詳細に調べるとともに、生成成分の食品機能的意義を明らかにして行きたいと考えている。本研究では、マサバとへしこの一般成分および呈味エキス成分の分析ならびに官能検査を実施し、それらの結果を比較することにより、魚類発酵食品としてのへしこの特徴を明らかにすることを目的とした。

*1 本研究の要旨は平成9年度日本水産学会春季大会（東京）において発表した。

*2 福井県立大学生物資源学部（Department of Marine Bioscience, Fukui Prefectural University, Gakuencho 1-1, Obama, Fukui 917-0003, Japan）。

試料および方法

試料 マサバ *Scomber japonicus* は 1996 年 12 月に九州沿岸の日本海で漁獲され福井県小浜漁港に入荷したものをを用いた。マサバ 6 尾についての平均体長は 34.2 cm, 平均重量は 526.6 g であった。へしこは小浜市内で市販されているもの (Sample A, B, C) および市内の家庭で作られた自家製のもの (Sample D, E, F) それぞれ 3 種類を入手した。それぞれのへしこ 6 尾についての平均体長は 35.5 cm, 平均重量は 422.7 g であった。

マサバおよび糠を除去したへしこを 3 枚におろした後, 背側普通筋肉部分を試料として採取し, 以下の分析に供した。

一般成分分析 水分は約 1 g の魚肉を 105°C で恒量になるまで常圧加熱乾燥して, 重量を測定し, 前後の重量の減少量から求めた。灰分は約 1 g の魚肉を 105°C で 5 時間乾燥させた後, 600°C で灰化し冷却した後, 残存物に少量の蒸留水を加えて 105°C で乾燥させた後, 600°C でさらに白色になるまで灰化し, 残存物重量から算出した。粗タンパク質含量は魚肉 0.4~1.0 g を用いてケルダール法により, 全窒素量を測定し, 定数 6.25 を乗じて算出した。粗脂質含量は魚肉約 4 g を用いてクロロホルム-メタノール法¹⁷⁾により脂質を抽出し, クロロホルム層を分取したのち, クロロホルムを揮発させて残存物重量から算出した。炭水化物含量はこれらの結果から差分法により求めた。

熱水抽出エキスの調製 魚肉約 10 g に対して蒸留水 100 ml を加え, 氷冷しながらワーリングブレンダー (日本精機 DX-3) により 10000 rpm で 1 分間破碎した後, 攪拌しながら 100°C で 5 分間加熱した。室温で冷却後, 冷却遠心分離機 (EYELA CX-210) により 2°C, 10000×g で 30 分間遠心分離して上清 a を得た。沈殿に蒸留水を 50 ml 加えて攪拌した後, 同条件で遠心分離を行い上清 b を得た。上清 a および b を合わせた後, ポアサイズ 3 μm のセルロースアセテートメンブレン (東洋濾紙) を用いて濾過し, 蒸留水で 250 ml に定容して熱水抽出エキスを調製した。

熱水抽出エキスの除タンパク処理 熱水抽出エキス 5 ml に対して終濃度 5 % になるように 60 % 過塩素酸 (PCA) 溶液を加えて攪拌した後, 室温で 1 時間静置した。2°C, 10000×g で 30 分間遠心分離を行い上清 c を取り分けた後, 沈殿に蒸留水を 2 ml 加えて攪拌し, 同条件で遠心分離を行い上清 d を得た。上清 c および d を合わせた後, 30 % 水酸化カリウム溶液を用いて pH 7.0±0.1 に調整し, 同様に遠心分離を行い上清 e を得た。沈殿には 1 ml の蒸留水を加えて攪拌し, 同条件で遠心分離を行い上清 f を得た。上清 e および f を合わせ

て 10 ml に定容し, これを PCA エキスとした。

食塩の測定 熱水抽出エキスをを用いて, 食塩濃度を Na 濃度計 (積水化学工業 SS-31) により測定した。

pH の測定 熱水抽出エキスをを用いて, pH をガラス電極 pH メーター (日立-堀場製作所 F-12) により測定した。

遊離アミノ酸分析 PCA エキス 1.5 ml を, 遠心乾燥機 (EYELA CVE-200D) により 10°C, 4000 rpm で 12 時間乾燥させ粉末にした後, 0.02 N 塩酸 1.5 ml に再溶解させ, ポアサイズ 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンにて濾過した後, 20 μl を自動アミノ酸分析計 (日立製作所 L-8500A) に供し, 遊離アミノ酸含量を測定した。

ペプチドの定量 熱水抽出エキス及び PCA エキスをそれぞれポアサイズ 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンにて濾過した後, Lowry 法¹⁸⁾によりペプチドの定量を行った。標準試料にはウシ血清 γ グロブリンを用いた。

ATP 関連物質分析 PCA エキス 10 μl に含まれる ATP 関連物質 (ATP, アデノシン三リン酸; ADP, アデノシン二リン酸; AMP, アデノシン一リン酸; IMP, イノシン酸; HxR, イノシン; Hx, ヒポキサンチン) を高速液体クロマトグラフィー (島津製作所 HPLC LC-10A システム) により定量した。HPLC カラムには Asahipak GS-320HQ, 4.6×300 mm (旭化成) を用い, 200 mM リン酸二水素一ナトリウム溶液 (硫酸にて pH 3.0 に調整) を移動相として, 0.6 ml/min で分離し, 260 nm の吸光度から ATP 関連物質含量を算出した。カラム温度は 30°C とした。

有機酸分析 熱水抽出エキスをポアサイズ 0.45 μm のセルロースアセテートメンブレンを用いて濾過した後, 細管式等速電気泳動装置 (島津製作所 IP-3A) により有機酸を定量した。すなわち電気泳動管には内径 0.2 mm の細管を使用し, リーディング液には 20 mM β-アラニン, 0.1 % Triton X-100 を含む 10 mM 塩酸, ターミナル液には 10 mM カブロン酸ナトリウム溶液を用いて, 熱水抽出エキス 5 μl を供試し, 15 μA にて定電流泳動を行った。

官能検査 サバおよびへしこの熱水抽出エキスのそれぞれを, 遊離アミノ酸総量で 200 μmol/ml, 食塩濃度 70 μmol/ml になるように調整して官能検査試料とした。官能検査は約 25°C の室温条件下で行い, 15 人のパネルによる 2 点比較法¹⁹⁾によって, マサバとへしこのエキスの組み合わせから呈味の強い方を選択させ, t 検定により有意差検定を行った。なお, 呈味の強さの判断はエキスを口に含んだときの舌全体に感じる総合的な味の強さによることと, 検査前にパネルに周知させた。

結果および考察

一般成分分析及び食塩濃度 マサバおよびへしこの一般成分分析の結果を Table 1 に示した。括弧のない分析値は試料として採取した魚肉湿重量あたりの値を示し、括弧のある分析値は魚肉乾重量あたりの値を示している。なお、日本食品標準成分表²⁰⁾によれば、生サバの一般成分は水分 62.5%, タンパク質 19.8%, 脂質 16.5%, 糖質 0.1%, 灰分 1.1% とされている。これらが脂質の多い腹部筋肉を含めた、3 枚おろしの分析値であることを考慮すれば、本報におけるマサバの背側普通筋肉部分の分析値はほぼ標準的なものであると考えられる。

これらのへしこは市販あるいは自家製としてすでに製品となったものであるため、これらの原料となったマサバを入手して成分分析を実施することはできなかった。しかし、これらのへしこの原料マサバはいずれも同じ年の 3~4 月に日本海で漁獲され、体長においてほとんど差のないものであるため、一般成分においても大きな差のなかったものと推測できる。そこで、今回分析した生マサバについても、へしこの原料マサバとの一般成分の差をなるべく小さくすることが必要であるとの考えに基づき、日本海で漁獲されたほぼ同一サイズのものを入手して試験に供したものである。

マサバの水分含量が 63.7% であるのに対し、へしこでは 34.4~46.5% (平均 41%) と大幅に低く、また製品によって水分にかなりの差があることがわかった。これまで、イワシ糠漬においては魚体は塩漬工程で大きく脱水されるが、糠漬工程では水分は大きく変化しない⁶⁾ことや、イワシ糠漬の水分は原料イワシの水分よりも低いことが報告されている。⁵⁾ このことから、マサバにおいても、イワシと同様に塩漬工程中の強い脱水によって水分の低下が起こったものと判断される。

マサバの炭水化物含量が 0.1% であるのに対して、へしこでは 1.2~10.9% と、高い値を示した。これは糠漬工程中に糠床に用いた糠や米麴から魚体に浸透してきた糖質によるものであり、米麴の使用量の多い製品ではより高い値を示すものではないかと考えられる。

灰分はマサバでは 1.0% 含まれるのに対しへしこでは 8.7~13.4% ときわめて多く含まれていた。また、へしこの灰分の多くが食塩であると考えられるので、食塩含量を定量したところ、マサバでは 0.6% であるのに対して、へしこでは 7.2~10.5% と多かった (Table 2)。灰分と食塩含量の差、すなわち食塩以外の灰分量は、へしこ A, B を除いてへしこマサバの間に大きな差が認められなかった。したがって、へしこの灰分のほとんどは塩漬工程中に魚体内に浸透した食塩に由来するものである。へしこ A, B は市販品であるが、マサバや他のへしこに比べてこの差がやや大きかった。糠や麴以外に使用した副原料からの灰分に由来する可能性もあるが、詳細は不明である。

へしこの粗脂質含量は 16.1~24.9% であり、A~F のいずれもマサバの 13.9% よりも高かった。一般に、へしこの製造工程において、特に糠漬工程中には脂質が「せ」と呼ばれる液体と共に容器の上面にたまることが観察されることから、脂質は魚体から一部が流出して失われると考えられる。また、糠床など外部からの食塩や炭水化物の魚体への浸透は、へしこの粗脂質含量を相対的に低下させる方向にある。マサバとへしこを乾重量あたりで比較すると、粗脂質含量はマサバの方が高いことがこれらのことを示している。糠床など外部から魚体に食塩や炭水化物が浸透はするものの、脱水が迅速かつ大きいために、結果的に脂質の多くが魚体内に留まり、濃

Table 1. Proximate composition of raw and rice-bran-fermented mackerel*¹ (g/100 g)

	Raw mackerel	Rice-bran-fermented mackerel* ²					
		A	B	C	D	E	F
Moisture	63.7	39.2	42.8	34.4	43.7	46.5	37.0
Protein	21.3 (58.5)	24.4 (40.1)	24.9 (43.5)	22.4 (34.1)	27.9 (49.6)	19.8 (37.0)	18.4 (29.2)
Lipid	13.9 (38.3)	20.2 (33.2)	17.6 (30.8)	24.9 (38.0)	16.4 (29.1)	16.1 (30.1)	22.0 (34.9)
Ash	1.0 (2.8)	12.3 (20.2)	13.4 (23.4)	8.7 (13.3)	10.8 (19.2)	11.2 (20.9)	11.7 (18.6)
Sugar	0.1 (0.4)	3.9 (6.5)	1.4 (2.3)	9.6 (14.6)	1.2 (2.1)	6.4 (12.0)	10.9 (17.3)
Total	100	100	100	100	100	100	100

*¹ Figures with or without parentheses indicate a dry or wet basis, respectively.

*² Sample A, B, C, on the market; sample D, E, F, homemade.

Table 2. Ash and NaCl contents of raw and rice-bran-fermented mackerel*¹ (g/100 g)

	Raw mackerel	Rice-bran-fermented mackerel* ²					
		A	B	C	D	E	F
Ash	1.0 (2.8)	12.3 (20.2)	13.4 (23.4)	8.7 (13.3)	10.8 (19.2)	11.2 (20.9)	11.7 (18.6)
NaCl	0.6 (1.7)	9.4 (15.4)	9.5 (16.6)	7.2 (11.0)	9.9 (17.6)	10.2 (19.0)	10.5 (16.7)
Difference* ³	0.4	2.9	3.9	1.5	0.9	1.0	1.2

*¹ Refer to Table 1 for notes on figures with or without parentheses.

*² Refer to Table 1 for samples A-F.

*³ Subtraction of NaCl from ash.

縮されて、湿重量あたりではへしこの粗脂質含量がマサバより高い値を示すものと考えられる。

マサバの粗タンパク質含量が21.3%であるのに対して、へしこでは18.4~27.9%と製品によって差が大きく、A, B, C, Dではマサバよりも高く、E, Fでは低かった。粗タンパク質含量も粗脂質と同様に魚体への食塩、炭水化物の浸透および魚体の脱水の影響を受けていると思われる。Table 1の中からタンパク質と脂質の分析値のみを取りだして両者の比率を求めたものがTable 3である。マサバに比較して、へしこではDを除くすべてにおいて脂質に対するタンパク質の比率が低い。このことはへしこ製造中の魚体からのタンパク質の損失は脂質のそれより起こりやすいことを意味している。すなわち、へしこ製造中にタンパク質が分解して生成する水溶性の低分子成分の一部が魚体から失われ、その結果としてマサバに比較して湿重量あたりでもへしこE, Fの、乾重量あたりではすべてのへしこの粗タンパク質含量が低い原因となっていると考えられる。へしこDの湿重量あたりのタンパク質含量がマサバよりもかなり高かったことについては、後述するように、Dでは水溶性の低分子成分である遊離アミノ酸およびペプチド含量が他のへしこに比べて最も低かったことから、糠漬工程中のタンパク質の分解があまり進んでおらず、その結果として粗タンパク質の流失量が少なく、魚体内に留まる量が多かったためではないかと考えられる。

遊離アミノ酸およびペプチド含量 マサバおよびへしこの魚肉100gあたりの遊離アミノ酸総量とペプチド含量をFig. 1に示した。マサバでは遊離アミノ酸総量が959mgであったのに対してへしこでは1277~1999mgであり、平均してマサバの1.8倍多く含まれており、ペプチドはマサバでは1483mgであったのに対してへしこでは3415~5578mgであり平均3.1倍多く含まれていた。へしこDでは遊離アミノ酸やペプチド含量が他のへしこに比べて低く、製造中のタンパク質分解にともなう遊離アミノ酸およびペプチドなど水溶性の低分子成分の生成の程度が小さいと考えられた。遊離アミノ酸を多く含むへしこはペプチドも多く含む傾向（相関係数 $r=0.85$ ）がみられ、ペプチドをPCA可溶性低

分子画分とPCA不溶性高分子画分に2分すると、マサバ、へしこ共におよそ60%が不溶性高分子画分であった。マサバの遊離アミノ酸やペプチドは、塩漬工程中の脱水にともなって一部は魚体外へ流出して減少するが、その後の糠漬工程において内因性や微生物由来のプロテアーゼによる魚肉タンパク質の分解にともなって多量に生成すると考えられる。一方、糠漬工程中にも一部の遊離アミノ酸やペプチドは魚体から流失し、さらに一部の遊離アミノ酸は脱アミノ反応や脱炭酸反応などによって有機酸やアミンなどの他の物質へと変化し減少すると考えられる。しかし、これらの製造工程を通じての損失量よりも生成量の方が大きいいため、結果としてへしこはマサバよりも多量の遊離アミノ酸、ペプチドを含むものと考えられる。

遊離アミノ酸組成 マサバおよびへしこの魚肉100gあたりの遊離アミノ酸組成をTable 4に示した。へしこにはHis, Tauを除くほとんどの遊離アミノ酸がマサバよりも多く含まれており、その中でもとくにGlu (118~544mg), Asp (52~165mg), Ala (80~283mg), Gly (24~57mg)などの呈味性アミノ酸や, Val (60~128mg), Ile (116~229mg), Leu (54~119mg)などの苦味性アミノ酸の含量が高かった。

これまでにイワシ糠漬においてもGlu, Asp, Ala, Ile, Leuなどが多く含まれている^{1,5)}ことや、これらのアミノ酸以外にも、多くのアミノ酸が製造工程中、とくに糠漬工程中に増加する⁶⁾ことが報告されている。遊離アミノ酸の含量と組成はマサバとへしこの間に大きな違いが見られ、へしこについても製品により異なっていたが、

Fig. 1. Contents of free amino acid and peptide in raw and rice-bran-fermented mackerel

*1 R. M., Raw mackerel.

*2 Refer sample A-F to Table 1.

▨, PCA insoluble peptide; □, PCA soluble peptide; ▨, Free amino acid.

Table 3. Content ratio of protein and lipid in raw and rice-bran-fermented mackerel (%)

	Raw mackerel	Rice-bran-fermented mackerel*1					
		A	B	C	D	E	F
Protein	60.4	54.7	58.5	47.3	63.0	55.1	45.6
Lipid	39.6	45.3	41.5	52.7	37.0	44.9	54.4

*1 Refer to Table 1 for samples A-F.

Table 4. Free amino acids content in raw and rice-bran-fermented mackerel

(mg/100 g)

	Raw mackerel	Rice-bran-fermented mackerel*1					
		A	B	C	D	E	F
Asp	0.0	150.6	165.3	52.3	89.2	140.6	94.4
Glu	14.8	169.1	543.5	217.9	118.1	204.4	125.4
Ser	5.5	64.0	63.7	84.7	48.5	73.7	42.4
Gly	12.0	41.6	42.0	56.5	30.5	44.6	24.0
His	658.9	71.0	186.3	6.5	213.8	211.8	139.4
Arg	9.6	117.2	130.7	30.3	90.6	10.3	121.0
Thr	6.4	57.0	58.7	87.2	42.7	64.8	40.2
Ala	15.3	114.4	130.2	282.7	97.6	136.7	80.4
Pro	3.4	40.9	36.5	42.3	11.3	41.4	11.6
Tyr	3.5	68.2	55.2	67.4	49.1	68.7	55.7
Val	4.0	89.7	73.8	128.3	66.4	102.2	59.6
Met	2.2	43.4	30.0	59.6	35.7	47.2	34.9
Ile	3.5	173.4	125.0	229.4	115.7	180.4	128.7
Leu	1.9	82.3	62.9	119.2	54.4	91.9	59.8
Phe	1.4	78.9	59.5	108.0	55.6	93.5	60.9
Lys	89.2	192.0	142.2	244.7	136.5	192.0	142.5
Orn	3.3	21.6	0.0	129.6	21.5	110.5	7.8
Tau	124.0	43.6	56.6	52.6	72.1	66.9	47.9
Total	959.0	1618.7	1962.1	1999.1	1349.2	1881.8	1276.5

*1 Refer to Table 1 for samples A-F.

いずれのへしこにも Glu, Asp, Gly, Ala, Val, Ile, Leu が多く含まれる傾向にあることが明らかとなった。イワシ糠漬の製造中に遊離アミノ酸が増加するのは、自己消化や微生物の活動に伴うアミノ酸の生成と分解によるものである⁶⁾とされている。マサバへしこについても先述したように製造工程中の生成量が損失量よりも大きいため、へしこはこれらの遊離アミノ酸を多く含むと考えられる。

His はマサバで最も多く含まれるアミノ酸であり、その含量は 659 mg であったが、へしこの His 含量は 7~214 mg であった。Tau はマサバでは 124 mg 含まれるのに対してへしこでは 44~72 mg であり、この 2 つのアミノ酸はへしこよりもマサバに多く含まれており、へしこ製造工程中に減少が起きたことを示していた。

サバを氷蔵すると His, Tau が減少し、²¹⁾ カツオやマグロなどの赤身魚を様々な温度で貯蔵すると、5°C で貯蔵しても微生物の増加と共に His が減少し、ヒスタミンが大きく増加する^{22,23)}とされている。また、イワシ糠漬では製造工程中に His が減少し、ヒスタミンがいったん増加して、その後激減する¹¹⁾と報告されている。マサバを 5°C あるいは 30°C で貯蔵したときに優勢株となる *Pseudomonas* 属や *Corynebacterium* 属などの微生物

物はヒスタミン分解能を有する²⁴⁾との報告もある。へしこの中にはへしこ C のようにマサバに比べて His 含量が極めて低いものがある。この原因として His の脱炭酸反応により生成されたヒスタミンがさらに分解されたことや、脱アミノ反応により His が有機酸などへ変化したことなどが考えられるが、それらの詳細については今後検討が必要である。

ATP 関連物質含量 サバおよびへしこの魚肉 100 g あたりの ATP 関連物質の含量を Table 5 に示した。ADP, AMP および IMP などのヌクレオチドはマサバではそれぞれ 7.2 mg, 11.6 mg および 287.8 mg 含まれていたのに対し、へしこではいずれのヌクレオチドもほとんど検出されなかった。ヌクレオチドの分解産物としての HxR および Hx はサバではほとんど検出されなかったが、HxR がへしこ B および F から検出され、Hx はいずれのへしこからも検出されており、その量は 53.9~117.5 mg であった。HxR および Hx は有効な呈味成分としては挙げられておらず、²⁵⁻²⁷⁾ また Hx は苦味の原因となるとの報告²⁸⁻³⁰⁾があるが、その含量が比較的小さいことなどから、へしこの呈味には ATP 関連物質は大きくは関与していないものと推察される。

有機酸含量 サバおよびへしこの魚肉 100 g あたりに

含まれる主な有機酸含量を Table 6 に示した。マサバ、へしこともに最も多く含まれる有機酸は乳酸であり、マサバでは乳酸が約 1600 mg と極めて多く含まれていた。へしこでは、C, E ではマサバを越える 1600 mg 以上の乳酸が含まれていたが、D では約 1000 mg, A, B, F では 700 mg 以下であり、製品による差が大きかった。

マサバではコハク酸は少量であったが、へしこでは含量の高いものと、マサバと同程度あるいは低いものがあり、比較的乳酸が多く含まれる C, D, E では、コハク酸は少量であったが、乳酸の少ない A, B, F では多量に含まれていた。しかし、この関係が普遍的なものか否かについては現段階では不明である。

リンゴ酸はマサバでは少量であったが、へしこにはマサバより多く含まれていた。酢酸はマサバでは検出されなかったが、へしこにはいずれも多量に含まれていた。さらに自家製へしこである D, E, F には微量のシュウ酸が検出された。また、イワシ糠漬では比較多く含まれると報告されているクエン酸¹⁾はマサバ、へしこともに検

出されなかった。

イワシ糠漬では、熟成に関与する微生物は *Pediococcus* 属や *Lactobacillus* 属などの乳酸菌であるが、乳酸発酵のほかに、アルコール発酵、コハク酸発酵なども関与していると報告されており、¹⁾イワシ糠漬に含まれる乳酸が原料イワシより減少しているとの報告もある。⁶⁾へしこがマサバより多様な有機酸を含むことについても、このような複数の発酵経路が関与しているものと考えられる。

また、マサバおよびへしこの魚肉から調製した熱水抽出エキスの pH を測定したところ、マサバの pH 6.1 に対してへしこでは pH 5.1~5.6 と低かった。リンゴ酸や酢酸などの有機酸はマサバよりもへしこの方に多く含まれるが、へしこ C, E を除いて乳酸はへしこよりもマサバに多く含まれており、有機酸総量もまたマサバの方が多量である。しかし、へしこにはマサバよりも Glu, Asp などの酸性アミノ酸が多く、塩基性アミノ酸である His が少ない。したがって、マサバよりもへしこの方が熱水抽出エキスの pH が低いことには、有機酸だけでなく、遊離アミノ酸なども総合的に関与していると考えられる。

官能検査 マサバとへしこを用いた官能検査の結果を Table 7 に示した。今回の官能検査ではマサバおよびへしこエキスを希釈して遊離アミノ酸総量を 200 $\mu\text{mol}/\text{ml}$ に統一して用いた。その結果、すべてのへしこエキ스가マサバエキスよりも濃厚な呈味を有すると判断された。へしこエキスには有効な呈味成分である IMP, AMP, ADP などがほとんど含まれていないことから、ATP 関連物質がエキスの呈味に与える影響は小さいと考えられる。また、有機酸についても、希釈した結果へしこエキスとマサバエキスの官能検査用試料の有機酸濃度に大きな差がなくなり、乳酸についてはへしこエキスの方が低濃度となり、呈味に対する影響は小さいと思わ

Table 5. ATP-related compounds content of raw and rice-bran-fermented mackerel (mg/100 g)

	Raw mackerel	Rice-bran-fermented mackerel ^{*1}					
		A	B	C	D	E	F
ATP	— ^{*2}	—	—	—	—	—	—
ADP	7.2	—	—	—	—	—	—
AMP	11.6	—	—	—	—	—	—
IMP	287.8	—	—	—	—	—	—
HxR	—	—	156.5	—	—	—	8.9
Hx	—	53.9	117.5	56.5	69.7	65.7	57.7

^{*1} Refer to Table 1 for samples A-F.

^{*2} —, Less than 5 mg/100 g.

Table 6. Principal organic acids content and pH value of raw and rice-bran-fermented mackerel (mg/100 g)

	Raw mackerel	Rice-bran-fermented mackerel ^{*1}					
		A	B	C	D	E	F
Oxalic	ND ^{*2}	ND	ND	ND	51.0	18.1	18.9
Malic	30.0	104.6	46.7	74.0	55.7	60.3	72.7
Lactic	1596.6	681.8	585.2	1738.0	1046.6	1678.1	415.5
Succinic	41.2	201.6	240.3	44.3	23.9	43.8	121.0
Acetic	ND	99.4	74.4	119.5	71.7	121.9	53.7
pH ^{*3}	6.13	5.56	5.28	5.14	5.50	5.23	5.43

^{*1} Refer to Table 1 for samples A-F.

^{*2} ND, not detected.

^{*3} pH, measured using hot-water extraction of raw and rice-bran-fermented mackerel.

Table 7. Comparison of taste intensity of raw mackerel extract with that of rice-bran-fermented mackerel^{*1}

Combination ^{*2}	Panel (n=15)
Raw mackerel : A	2 : 13 ^{††}
Raw mackerel : B	1 : 14 ^{†††}
Raw mackerel : C	1 : 14 ^{†††}
Raw mackerel : D	1 : 14 ^{†††}
Raw mackerel : E	3 : 12 [†]
Raw mackerel : F	2 : 13 ^{††}

†: p<0.05, ††: p<0.01, †††: p<0.001.

^{*1} Hot-water-extraction from raw and rice-bran-fermented mackerel which is adjusted to contain 200 µmol/ml of total free amino acid and 70 µmol/ml of NaCl.^{*2} Refer to Table 1 for samples A-F.

れる。しかし、官能検査試料としたへしこエキスにはマサバエキスに比べて、遊離アミノ酸のうち呈味性アミノ酸である Glu, Asp, Gly, Alaなどは平均4.5倍多く含まれている。これらの呈味性アミノ酸の遊離アミノ酸組成における大きな差はへしこエキスがマサバエキスに比べて強い呈味を有する原因の一つとなり得るものと考えられる。また、へしこの官能検査試料にはマサバエキスよりペプチドも1.7倍多く含まれている。今回はペプチドの分画を行っていないため、その分子量など詳細は不明であるが、ペプチドのうち低分子成分にはデリシャスペプチド³¹⁻³³⁾のように呈味効果を有するものが存在すると報告されており、へしこにおける多くのペプチドも味に寄与している可能性が高い。

以上のことから、へしこがマサバと比較して極めて強い呈味を有する主な原因として、エキス成分の面からは、遊離アミノ酸含量が高く、遊離アミノ酸組成において呈味性アミノ酸の割合が大きいこと、およびペプチド含量が高いことが挙げられる。また加工中に魚体に侵入した糖質、生成した有機酸その他の水溶性成分も関係しているものと考えられる。さらにこれらエキス成分だけではなく、加工中の脱水により、魚体中に濃縮された脂質や、発酵により生成した香氣成分もへしこの総合的な味に関与している可能性があり、これらの点については今後の検討が必要である。

文 献

- 山瀬 登, 神崎和豊, 新名礼子: 水産漬物の早期熟成に関する研究報告, 水産物利用加工研究報告書, 石川県水産試験場, 金沢, 1973, pp. 1-37.
- 張 俊明, 大島敏明, 小泉千秋: サバ馴れずしの製造工程における脂質, 遊離アミノ酸および有機酸組成の変化. 日水誌, **58**, 1961-1969 (1992).
- 藤井建夫, 新国佐幸, 飯田 遙: 市販しょっつろの化学成分と腐敗性. 日食工誌, **39**, 702-706 (1992).
- 藤井建夫, 酒井久夫: しょっつろの化学成分と微生物相. 日水誌, **50**, 1061-1066 (1984).
- 張 俊明, 大島敏明, 小泉千秋: イワシ糠漬けの脂質, 遊離アミノ酸および有機酸組成について. 日水誌, **57**, 1579-1585 (1991).
- C. M. Chang, T. Ohshima, and C. Koizumi: Changes in composition of lipids, free amino acids and organic acids in rice-bran-fermented sardine (*Etrumeus teres*) during processing and subsequent storage. *J. Sci. Food. Agric.*, **59**, 521-528 (1992).
- 佐藤常雄, 木村 凡, 藤井建夫: 魚醤油諸味中のヒスタミン量とその関連細菌フローラ. 食衛誌, **36**, 763-768 (1995).
- 佐藤常雄, 溝井理子, 木村 凡, 藤井建夫: くさや汁中のヒスタミン量と細菌フローラ. 食衛誌, **36**, 490-494 (1995).
- 中里光男, 齊藤和夫, 守安貴子, 石川ふさ子, 藤沼賢司, 二島太郎, 田村行弘, 佐藤穂積, 小川俊夫: くさやの加工品から検出された不揮発性アミン及び揮発性塩基窒素の由来について. 食衛誌, **36**, 393-399 (1995).
- 八並一寿, 越後多嘉志: 市販いわし糠漬けの不揮発性アミン含量. 食衛誌, **33**, 310-313 (1992).
- 和田 俊, 小泉千秋: いわし糠漬け製造工程におけるヒスタミンの消長. 日水誌, **52**, 1035-1038 (1986).
- 和田 俊, 高田 誠, 小泉千秋: 水産加工食品のヒスタミンのガスクロマトグラフィーによる定量法. 日水誌, **48**, 1657-1661 (1982).
- K. Yatsunami, T. Takenaka, and T. Echigo: Changes in the number of halotolerant histamine-forming bacteria and contents of non-volatile amines in meat during processing of fermented sardine with rice-bran. *Nippon Syokuhin Kagaku Gakkaishi*, **41**, 840-843 (1994).
- 八並一寿, 越後多嘉志: 市販いわし糠漬けからの耐塩性ヒスタミン生成菌の分離. 日水誌, **57**, 1723-1728 (1991).
- 笠原賀代子, 西堀幸吉: 糠漬イワシ香氣成分. 日水誌, **47**, 121-125 (1981).
- 刈谷泰弘, 木内律子, 三上尚美, 土井下仁美, 小玉健吉: 福井県若狭地方の“サバなれずし”の特徴. 栄食誌, **43**, 43-48 (1990).
- 吉中禮二, 佐藤 守: 水産化学実験法, 第一版, 恒星社厚生閣, 東京, 1989, pp. 47-49.
- 吉中禮二, 佐藤 守: 水産化学実験法, 第一版, 恒星社厚生閣, 東京, 1989, pp. 55-57.
- 佐藤 信: 統計的官能検査法, 第一版, 日科技連出版社, 東京, 1985, pp. 1-35.
- 科学技術庁資源調査会: 四訂 日本食品標準成分表, 第二版, 大蔵省印刷局, pp. 120-121.
- M. Sakaguchi, M. Murata, and A. Kawai: Changes in free amino acid contents in juvenile mackerel *Scomber japonicus* muscel during ice storage. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **50**, 323-329 (1984).
- M. Okuzumi, I. Fukumoto, and T. Fujii: Changes in bacterial flora and polyamines contents during storage of horse mackerel meat. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **56**, 1307-1312 (1990).
- 山中英明, 塩見一雄, 菊池武昭, 奥積昌世: 赤身魚類の貯蔵中におけるヒスタミンの消長. 日水誌, **50**, 695-701 (1984).
- T. Sato, M. Okuzumi, T. Masuda, and T. Fujii: Distribution and genus/species composition of histamine-decomposing bacteria during storage of common mackerel. *Fisheries Sci.*, **61**, 83-85 (1995).
- 鴻巣章二, 渡辺勝子, 郡山 剛, 白井隆明, 山口勝己: ホタテガイのエキス成分とオミッシンテストによる呈味有効成分の同定. 日食工誌, **35**, 252-258 (1988).

- 26) T. Hayashi, K. Yamaguchi, and S. Konosu: Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. *J. Food Sci.*, **46**, 479-483 (1981).
- 27) 小俣 靖: ウニのエキス成分に関する研究—Ⅳ. エキス構成成分の呈味性. 日本誌, **30**, 749-756 (1964).
- 28) 大羽和子, 勝 孝子, 小野真知子: 魚肉だんごの素材になるすり身の品質制御—低温貯蔵中の品質劣化に対する食塩の抑制効果—. 家政誌, **42**, 435-440 (1991).
- 29) 鴻巣章二: 魚貝類の味—呈味成分を中心にして—. 日食工誌, **20**, 432-439 (1973).
- 30) J. Spinelli: Effect of hypoxanthine on the flavor of fresh and stored low-dose-irradiated petrale sole fillets. *J. Food Sci.*, **30**, 1063-1067 (1965).
- 31) Y. Yamasaki and K. Maekawa: A peptide with delicious taste. *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1761-1765 (1978).
- 32) P. D. van Wassenaar, A. H. H. Van den Oord, and W. M. M. Schaaper: Delicious beefy meaty peptide, revised. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2828-2832 (1995).
- 33) K. Wang, J. A. Maga, and P. J. Bechtel: Taste properties and synergisms of beefy meaty peptide. *J. Food Sci.*, **61**, 837-839 (1996).