

ウニの塩辛に関する研究—Ⅱ.

ウニ塩辛の貯蔵中における成分変化に
およぼす食塩およびアルコールの濃度の影響について※

河内正通・畠 幸彦

Studies on "Uni-Shiokara" —Ⅱ.

Influences of Salt and Alcohol upon the Changes in
Chemical Composition of "Uni-Shiokara" During the Storage※

By

Masayuki KŌCHI and Yoshihiko HATA

The authors have previously reported that changes in chemical composition of "UniShiokara" during the storage were remarkably retarded as compared with those of "Fish-Shiokara" during the ripening process. This may be due to the inhibitory effect of alcohol contained in the former "Shiokara" on the autolytic and microbial decomposition of the constituents.

The present paper is concerned with the influences of the concentrations of salt and alcohol upon the changes in chemical composition of "Uni-Shiokara" during the storage at room temperature in relation to its commercial quality.

The results obtained are shown in Tables 1—3 and Figs. 1—6, and may be summarized as follows :

- 1) During the storage the amounts of low molecular nitrogen compounds and reducing sugars more or less increased, whereas the pH value considerably decreased.
- 2) The higher the concentration of salt and alcohol added to "Uni-Shiokara", the slower the changes in chemical composition of it occurred.
- 3) The commercial quality (color, texture and taste) of "Uni-Shiokara" was markedly influenced by the concentrations of salt and alcohol in it.

緒 言

前報¹⁾において、著者らはウニ塩辛の貯蔵中における成分変化は比較的微弱であることを明らかにしたが、

※ 水産講習所研究業績 第307号, 1960年2月11日 受理.
Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 307.
Received Feb. 11, 1960.

これは下関地方で普通に行なわれているような、かなり多量の食塩およびアルコールを添加したものについてであった。一般に、自家消化酵素作用および微生物による分解作用はともに食塩ならびにアルコールによって大きな影響を受け、また蛋白質の溶解性あるいは凝固性もこれらの濃度に大きく左右される²⁾。したがって、ウニ塩辛に加えられる食塩およびアルコールの量は、この成分変化ならびに物理的性質に対して重大な影響を与えることが予想される。

本報ではこれらの点を明確にするため、食塩およびアルコールを種々の濃度に加えてウニ塩辛を製造し、貯蔵中の諸変化におよぼすこれらの濃度の影響について検討した結果を報告する。

実 験

試 料：北浦産の新鮮原料（バフンウニ、70% : ムラサキウニ、30%）を用い、第1表に示す量の食塩およびアルコールを加えて各種試料を調製し、密栓して室温に放置した（1958年7月29日調製）。

Table 1 The preparation of "Uni-Shiokara." The gonad of sea urchin (*Strongylocentrotus pulcherrimus*, 70% : *Heliocidaris crassispina*, 30%) freshly caught at Kitaura were used as raw materials. The experiments were started on Jul. 29, 1958.

| Sample number | Concentrations of additions | |
|---------------|-------------------------------|--|
| | NaCl(g/100g of raw materials) | Absolute ethanol (ml/100 g of raw materials) |
| 1 | 5 | 14 |
| 2 | 10 | 14 |
| 3 | 15 | 14 |
| 4 | 10 | 7 |
| 5 | 10 | 20 |
| 6 | 5 | 7 |
| 7 | 15 | 20 |

測 定：前報と同様の方法で、経時的に各種化学成分および微生物の消長を測定した。なお今回は、製造後約1カ月および6カ月において色調、硬さおよび香味などについての官能的検査もあわせ行なった。

結 果：測定の結果は第1～6図および第2ならびに3表に示す通りである。

すなわち、水溶性*、非蛋白態*ならびにアミノ態窒素量の変化については、アルコール添加量の等しい（14 ml/原料100g）1, 2および3の各sampleの間では概して食塩濃度に反比例して増加量が大きく、一方食塩濃度の等しい（10g/原料100g）sample2, 4および5ではアルコール添加量に反比例してこれらの増加が著しかった。また、食塩、アルコールがともに少ないsample6ではこれらの低級窒素化合物の生成がはなはだ大きかったのに対して、両者の添加量がともに大きいsample7ではこれらが極めて低い値に止まった。また揮発性塩基窒素については甚だ錯綜した結果があらわれたが、概して上と同様の傾向がみられた。そして揮発性塩基窒素を除くその他の窒素成分の変化は、初期1～2カ月位の間に比較的著しくその後ははなはだ緩慢であったが、揮発性塩基窒素の生成はその後も進行し、ことにアルコール添加量の少ないsample4および6では約1カ年後には極めて高い値となり、明らかに腐敗と認められた。還元糖の変化については食塩、アルコールの添加量がともに多いsample7を最低とし、これらがともに少ないsample6を最高として、この間に食塩、アルコールの濃度に応じた増加がみられた。この変化も概して初期1～2カ月位でほぼ平衡となったが、食塩、アルコールがともに少ないsample6およびこれらのいずれかが少な

* これらの窒素は、食塩ならびにアルコールの濃度によって直接影響されるから、試料の調製直後においてもすでに大きな差異がみられた。

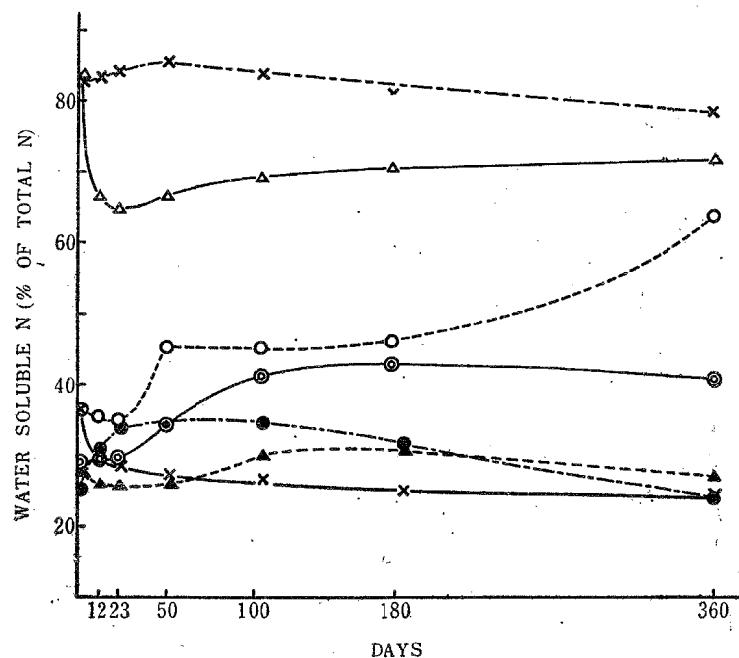


Fig. 1. Change of the amount of water soluble nitrogen in "Uni-Shiokara" during storage at room temperature.

--○--, Sample 1; --◎--, Sample 2; --●--, Sample 3; —△—, Sample 4;
---▲---, Sample 5; ---×---, Sample 6; —×—, Sample 7.

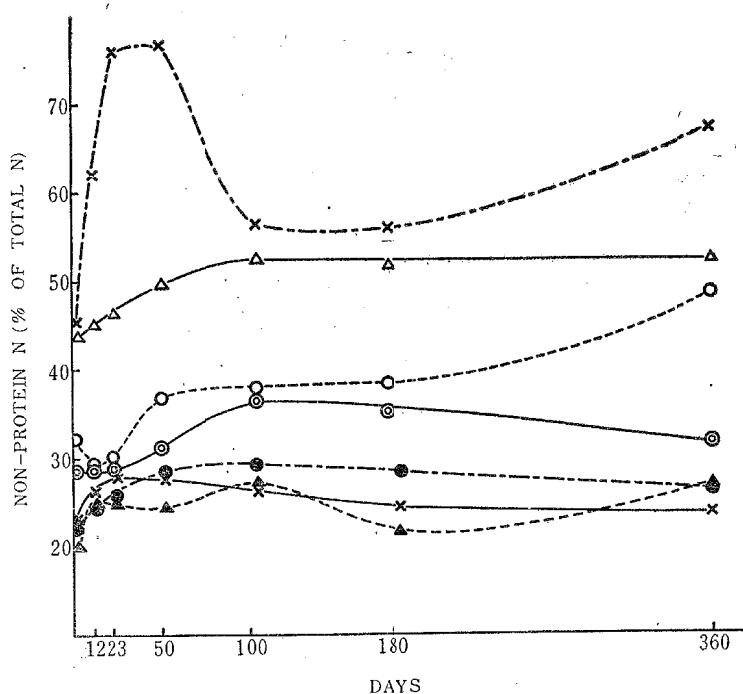


Fig. 2. Change of the amount of non-protein nitrogen in "Uni-Shiokara" during storage at room temperature. Marks were the same as those employed in Fig. 1.

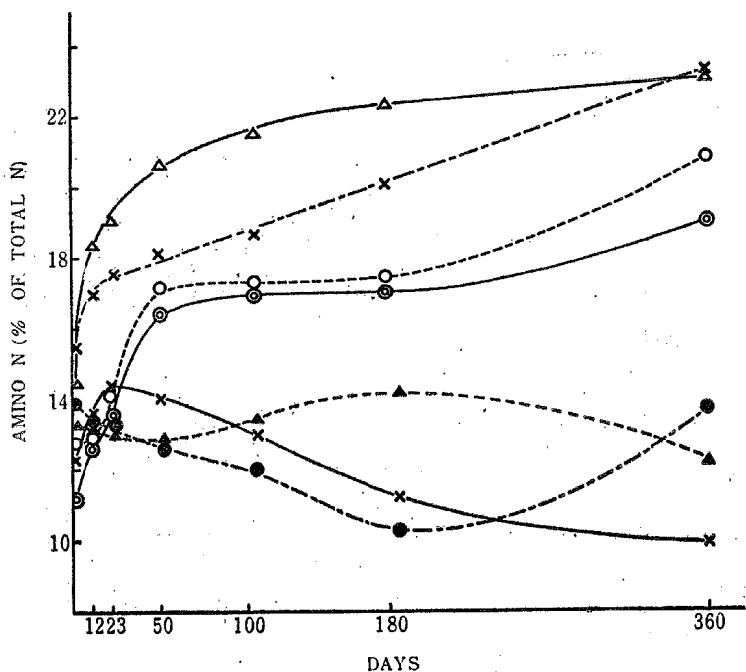


Fig. 3. Change of the amount of amino nitrogen in “Uni-Shokara” during storage at room temperature. Marks were the same as those employed in Fig. 1.

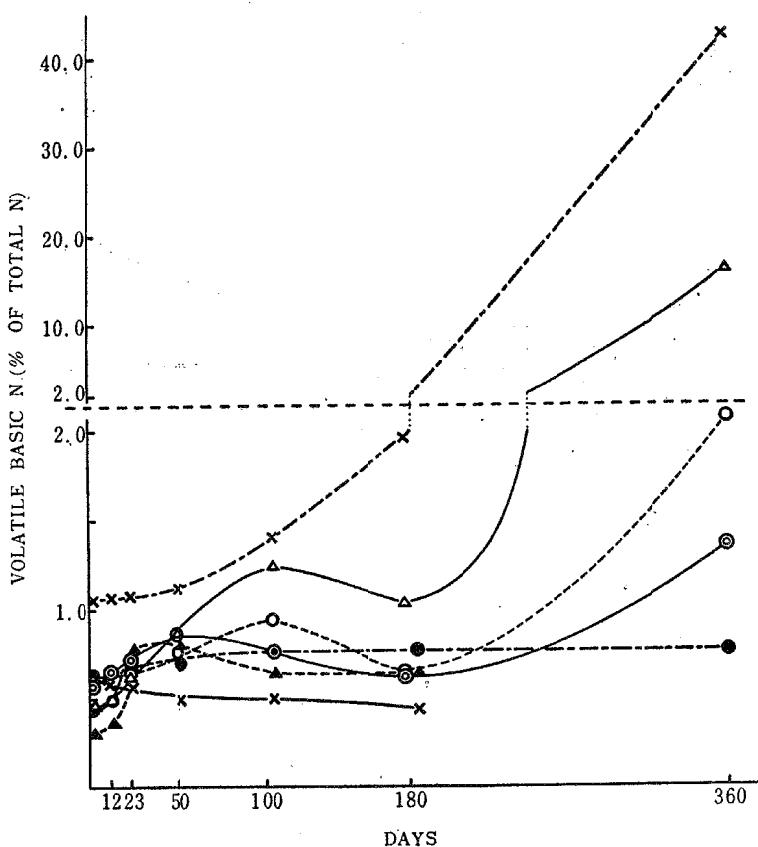


Fig. 4. Change of the amount of volatile basic nitrogen in “Uni-Shiokara” during storage at room temperature. Marks were the same as those employed in Fig. 1.

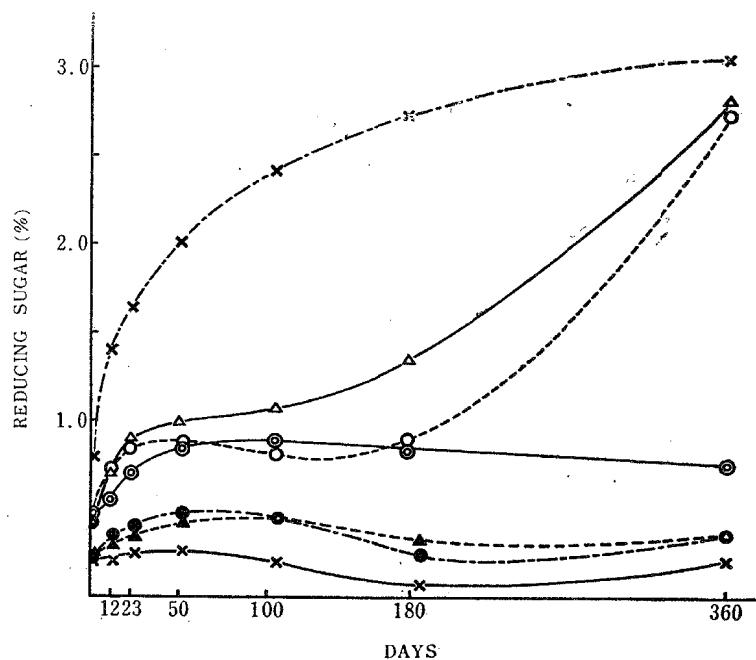


Fig. 5. Change of the amount of reducing sugar in “Uni-Shiokara” during storage at room temperature. Marks were the same as those employed in Fig. 1.

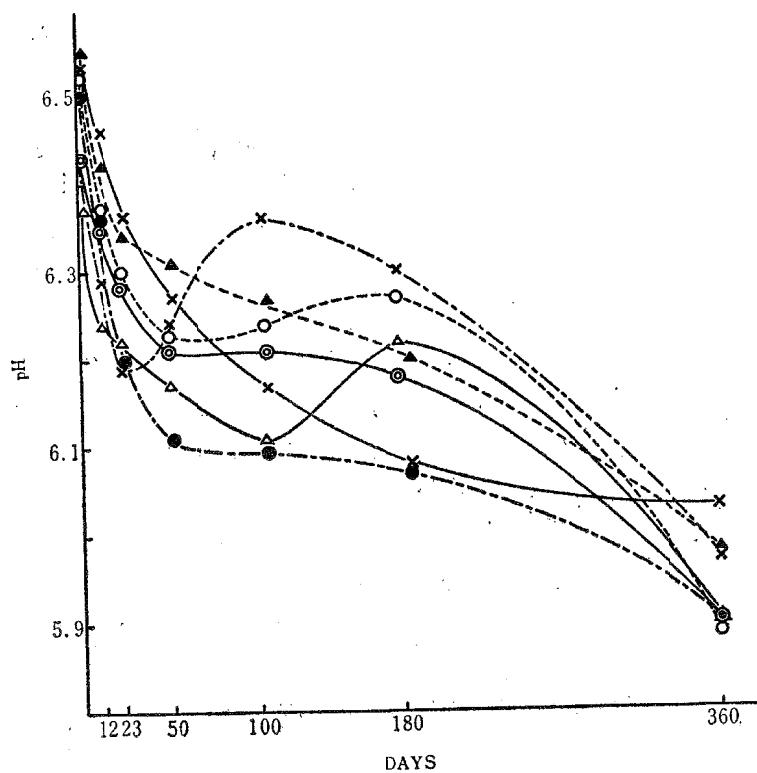


Fig. 6. Change of pH value in “Uni-Shiokara” during storage at room temperature. Marks were the same as those employed in Fig. 1.

い sample 1 および 4 では、その後も増加が続き約 1 カ年後には著しく増大した。つぎに pH 値の変化については、いずれの sample でも初期 1 ～ 2 カ月の間にかなり急激に降下した。一般にその後も徐々に降下したが、sample 6 では約 3 カ月後に、sample 1 および 4 では約 6 カ月後に一旦かなりの上昇がみられた。そして、約 1 カ年後には各 sample 間に多少の差異はあるがすべてほとんど 6.0 付近となった。

Table 2. Number of micro-organisms contained in "Uni-Shikara" during the storage at room temperature (Viable cells in 1 g of sample).

| Sample number | Medium* employed for plate counts | Time after preparation of samples | | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 3 hrs. | 1 | 5 | 12 | 23 | 50 | 104 | 181 | 387 days |
| 1 | A | 2×10^4 | — | 8.4×10^3 | 1.4×10^4 | 4×10^3 | 5×10^3 | 8×10^2 | 2×10^2 | 1.4×10^3 |
| | B | 1×10^3 | — | 2.6×10^2 | ** | 4×10 | 6×10^2 | 1.4×10^2 | 2×10 | 2.7×10^2 |
| | N | — | — | — | — | — | — | 4×10 | ** | 3.5×10 |
| | P | 1.8×10^2 | — | 1×10^2 | 6.2×10^2 | 1×10 | 2×10^2 | ** | 2×10 | — |
| 2 | A | 8×10^3 | — | 1.8×10^3 | 1.4×10^3 | 1×10^3 | 5×10^2 | 1.4×10^2 | 6×10 | 1.5×10^2 |
| | B | 1.8×10^3 | — | 1×10^2 | 4.8×10^2 | 1×10^2 | 5.2×10^2 | 2×10 | 2×10 | 1.5×10^2 |
| | N | — | — | — | — | — | — | 2×10 | 2×10 | 2.5×10^2 |
| | P | 1.6×10^3 | — | 2×10 | 3.4×10^2 | 7×10 | 2×10^2 | 1×10^2 | ** | 4.7×10^2 |
| 3 | A | — | 5.2×10^2 | 2.6×10^3 | 8×10^2 | 2×10^2 | 8×10^2 | 2.2×10^2 | 1.2×10^2 | 1.8×10^2 |
| | B | — | 3.6×10^3 | 6×10^2 | 4×10^2 | 2×10 | 3.8×10^2 | 8×10 | 2×10 | 2.3×10^2 |
| | N | — | — | — | — | — | — | 4×10^2 | 4×10 | 3.5×10^2 |
| | P | — | 4.4×10^2 | 4×10^2 | 4×10^2 | 8×10 | 2.4×10^2 | 6×10 | 4×10 | 9×10 |
| 4 | A | 5.6×10^4 | — | 2.4×10^3 | 1.2×10^4 | 1×10^4 | 1.6×10^2 | 6×10 | 1×10^2 | 4.3×10^2 |
| | B | 1×10^4 | — | 2.6×10^2 | 2×10 | 4×10 | 4.2×10^2 | 4×10 | 2×10 | 2×10 |
| | N | — | — | — | — | — | — | 2×10 | 4×10 | 1.9×10 |
| | P | 4.6×10^3 | — | 6×10 | 4.8×10^2 | 6×10 | 1.2×10^2 | 8×10 | ** | 5×10 |
| 5 | A | — | 8×10^2 | 2.8×10^3 | 6×10^3 | 2×10^2 | 1.0×10^3 | 8×10^2 | 4×10^2 | 9×10 |
| | B | — | 1.8×10^3 | 4×10^2 | 1.2×10^2 | 6×10^2 | 4×10^2 | 1×10^2 | 2×10 | 1.8×10^2 |
| | N | — | — | — | — | — | — | 4×10^2 | 1.8×10^2 | — |
| | P | — | 6×10^2 | 8×10^2 | 6×10 | 8×10 | 1.2×10^2 | 4×10 | 4×10 | 1.9×10^2 |
| 6 | A | 8.3×10^4 | — | 4.8×10^3 | 8×10^2 | 6×10^2 | 4.4×10^3 | 6×10^2 | 6×10 | 4.4×10^2 |
| | B | 4.8×10^3 | — | 6.8×10^2 | 1×10^2 | 8×10 | 4×10^2 | 1×10^2 | 1×10 | 2.5×10 |
| | N | — | — | — | — | — | — | ** | 4×10 | — |
| | P | 1.1×10^3 | — | 3×10^2 | 1.8×10^2 | 1×10 | 6×10 | ** | 8×10 | 4×10 |
| 7 | A | — | 1.4×10^3 | 6×10^2 | ** | 6×10^2 | 3.2×10^2 | 6×10 | 4×10 | 2×10 |
| | B | — | 2.4×10^2 | 1.6×10^3 | 6×10 | 2×10 | 1.8×10^2 | 1.3×10^3 | ** | 1.6×10 |
| | N | — | — | — | — | — | — | 8×10 | 4×10 | — |
| | P | — | 6.8×10^2 | 2×10^2 | 3×10^2 | 4×10 | 3.0×10^2 | 1×10^2 | 4×10 | — |

* Medium A : Nutrient broth agar.

〃 B : Nutrient broth agar added with 10 % NaCl.

〃 N : Potato glucose agar.

〃 P : Potato glucose agar added with 10 % NaCl.

** Less than 10 cells.

微生物の消長については各 sample 間に大差はみられなかった。そして、いずれの sample でも貯蔵中にはげしい変動はなく発育を抑制された環境下で漸次減少する傾向が示され、約 6 カ月後にはほぼ最低となった。しかし約 1 カ年後にはいく分増加の様子がみられたが、これは室温の変化* とある程度関連があるのでなかろうか。

一方、官能的検査の結果についてみると、アルコール添加量の等しい sample 1, 2 および 3 においては食塩濃度の少ないほど色調は暗色を帯び、原料の軟化がはなはだしかった。また、食塩濃度の等しい sample 2, 4 および 5 においては、アルコール添加量の少ないものが概して暗色化し軟化の程度が大きかった。食塩、アルコールとともに少ない sample 6 では暗色化と軟化が特に著しく、これらがともに多い

* 実験の開始が 7 月末であったから、181 日後は冬季であり 387 日後は夏季に当る。

Table 3. The results of organoleptic observations on "Uni-Shiokara" stored at room temperature.

| Sample number | Time after preparation of sample (days) | | | | | | |
|---------------|---|---------------------|----------------------------------|---------------------|-------------|----------------------------------|-----------------------------|
| | 23 | | | 181 | | | Order on commercial quality |
| | Color | Texture | Flavor and taste | Color | Texture | Flavor and taste | |
| 1 | reddish orange | soft | sweet ; savoury | dark reddish orange | soft, pasty | sweet ; savoury | 2 |
| 2 | bright reddish orange | moderate | sweet ; savoury | reddish orange | moderate | sweet ; savoury | 1 |
| 3 | bright reddish orange | moderate | salty | reddish orange | moderate | salty | 4 |
| 4 | dark reddish orange | soft | sweet, fishy | dark reddish orange | soft, pasty | sweet, slightly fishy | 3 |
| 5 | reddish orange | soft | salty, alcoholic odor | dark reddish orange | soft | salty and bitter, alcoholic odor | 5 |
| 6 | dark orange | partially liquefied | sweet, fishy | dark orange | liquefied | sweet, fishy | 7 |
| 7 | bright reddish orange | hard | salty and bitter, alcoholic odor | partially faded | hard | salty and bitter, alcoholic odor | 6 |

sample 7では最初色調は鮮かであったが、貯蔵中にかえって褪色し、また粒状が極端に保存されて硬すぎた。呈味については、食塩およびアルコールの少ないものではアマ味が強く、これらが多いものではカラ味が強くさらにニガ味が感じられた。

考 察

以上の結果、ウニ塩辛の貯蔵中における成分変化は食塩およびアルコールの添加量の影響をともに受け、これらの濃度の大きいものほど抑制されることが明らかになった。そして、アルコールが 14 ml / 原料 100 g * の濃度に加えられたときには、食塩 15 g / 原料 100 g では変化ははなはだ微弱であって、このような高濃度下では微生物のみならず自家消化酵素の作用も著しく阻害されることがわかった。また食塩 5 ~ 10 g / 原料 100 g ではかなり分解が進んだが、このように比較的の食塩が低濃度の場合でも、ことに初期約 6 カ月位までは揮発性塩基窒素の増加が極めて僅かであったことから、14 ml / 100 g 程度のアルコールを加えれば、自家消化はいく分進むが防腐の目的はほとんど達せられると思われる。しかし、ことに食塩 5 g / 原料 100 g のものでは約 6 カ月を過ぎると揮発性塩基窒素の増加は急激となった。

一方、食塩が 10 g / 原料 100 g * 存在するときには、アルコール 20 ml / 原料 100 g では変化がはなはだ小さかったが 14 ml / 原料 100 g ではかなり分解が進み、7 ml / 原料 100 g では極めて変化が大きく 6 カ月から 1 カ年の間に腐敗した。

また、原料 100 g に対して食塩 15 g、アルコール 20 ml が加えられたものでは成分変化がほとんど阻止されたのに対して、食塩 5 g、アルコール 7 ml のものでは変化が極めて急激で 6 カ月以後に明らかに腐敗した。

これらの成分変化と品質との関係については、品質が呈味成分のみならず物理的性質とも密接に関連する上、これを判定する個人の嗜好によっても大きく支配されるので一概には論じられない。しかし、本所製造学教室員による官能的検査の結果（第 3 表）をみると、一般には適度の硬さを保ち比較的カラ味が少なくアマ味の多いものが好まれるようであって、他の一般塩辛類の場合にいわれるようなアミノ酸量との直接的相

* これらの濃度は現在下関地方でつくられている製品についての標準のようである。

関はみられなかった。製品の硬さは食塩、アルコールの、原料に対する直接的作用と貯蔵中の変化によよばす間接的作用の両者によって支配されよう。

すなわち、食塩およびアルコールは濃度に応じて原料蛋白質の凝固、溶解あるいは溶出に複雑に関係するが、供試濃度付近では概してこれらが高濃度のときほど硬く、また成分の分解とともに粒状の崩壊、軟化は一般にこれらが高濃度のときほど小さかった。また製品のアマ味、カラ味あるいはニガ味は、添加物自体による呈味あるいは刺激によるとともに、上述の還元糖* 生成量の差異が大きく影響しているようであって、これら添加物の濃度が低いほどアマ味が強かった。それ故、官能的検査による総合的品質の第1順位は添加物量の最大と最小との間にみられた。

以上の結果を通じて、現在下関地方で行なわれている食塩およびアルコールの添加量は総合的品質に対しておそらく最適の濃度付近であると思われる**。そして、実験の濃度範囲内では、成分変化におよばす添加物量の影響は食塩よりも概してアルコールの方がより大きいようであって、アルコール量を約半分程度に減らすと、大量の食塩を加えるかまたはその他の補助的手段を用いない限り腐敗を防ぐことはできないし、また、官能的にも未だ蛋白凝固が不充分でなまぐさを感じさせて好ましくない。一方、食塩の量を半分程度に減らすと腐敗は避けられるにしても成分の分解、軟化および暗色化が進むので、短時日のうちに消費するかまたは冷蔵*** することが望ましい。

そして、冷蔵などの手段と併用してある程度これらの添加量を少なくした方が現在の嗜好の傾向からいって、より好ましいようである。

なお、以上の実験で成分変化の速度あるいは割合は調製初期1～2カ月および6カ月～1カ年の間に比較的大きかったが、これはおそらく気温の高低とも関連があるものと思われ、ことに貯蔵後期は気温上昇期に相当するから、この意味においても単なる時間的因素だけでなく季節的因素をも充分考慮に入れることが肝要であろう。

摘要

ウニ塩辛の貯蔵中における成分変化におよばす食塩およびアルコールの濃度の影響を検討して、つぎの結果を得た。

1. 貯蔵中、低級窒素化合物ならびに還元糖の量が多少とも増大し、pH 値がかなり低下した。
2. 成分変化の程度は食塩およびアルコールの添加量にはほぼ反比例した。
3. 食塩およびアルコールの添加量と色調、硬さおよび香味との間には密接な関連がみられた。

本研究の費用の一部は下関市水産振興に対する調査研究委託費によった。発表を許可せられた同市に対して謝意を表する。

文 献

- 1) 畠・河内: 1960. 本報告, 9, 53.
- 2) 福見・川合・島田: 1956. 北水試月報, 13, 307.
- 3) 左右田・江上: 1955. 多糖類化学. 共立出版, 東京.
- 4) 赤堀・水島: 1957. 蛋白質化学(3). 共立出版, 東京.

* この還元糖の母体は、主として、ウニ生殖巣をとりまく粘質物の主成分であるポリフコース硫酸エステルと蛋白質とが結合した一種の糖蛋白³⁾⁴⁾であると思われる。

** 下関地方の、ことに浜詰製品に用いられる原料は、あまり充分な脱水が行なわれていないが、地方によって原料の脱水程度に差があり、さらに製造法の詳細が異なるから、これをすべての製品に適用することは必ずしも妥当ではなかろう。

*** 別に行なった実験によると、成分変化におよばす貯蔵温度の影響は著しかった。