

ウルメイワシ丸干し製造中におけるK値と呈味成分の変化^{*1}

国本正彦^{*2}・河内正通^{*2}・浜田盛承^{*2}・幡手英雄^{*2}
金庭正樹^{*2}・石崎松一郎^{*2}・藤本正克^{*3}・中村 誠^{*3}

Changes in K value and Taste Potentiating Components in the Kipper of Round Herring, *Etrumeus teres*, during Drying^{*1}

Masahiko Kunimoto^{*2}, Masayuki Kochi^{*2}, Moritsugu Hamada^{*2},
Hideo Hatate^{*2}, Masaki Kaneniwa^{*2},
Shoichiro Ishizaki^{*2}, Masakatsu Fujimoto^{*3} and Makoto Nakamura^{*3}

We examined the K value as one of the factors in the quality control of kipper. The K value of the muscle of round herring constantly increased with the lapse of time during drying, irrespective of the initial degree of the value. It was suggested that the K value reflects the history of the handling of the product. Inosine 5'-monophosphate slowly decreased and reached 48% of the starting fish material after drying for 48 hours. Furthermore, the amount of free amino acids in the muscle of the fish increased during drying. Especially, acidic amino acids increased 4.6 times as much as the starting material fish after drying for 48 hours.

The taste of kipper is enhanced by the presence of 5'-monophosphate and the accumulation of the free amino acids.

1 緒 言

ウルメイワシの丸干しは代表的な乾製品で鮮魚をそのまま塩漬けた後、乾燥するため、製造工程中に進行する生化学的变化が製品の品質に影響を及ぼしていると予想される¹⁻⁴。そこで、ウルメイワシ丸干し製造中の生化学的变化の程度を判定する手段として、K値を用いた。K値は魚

介類組織で起きる生化学的变化をATP関連物質の測定により判定するもので、魚介類の生鮮度を判定する有効な指標であり、定量的に品質を表現できる⁵。また、この生化学的变化の過程で生成するイノシン酸は旨味物質として重要であり、旨味物質であるアミノ酸とともに製品の呈味に関与すると考えられるので⁶、製造中のこれら成分の変化についても検討した。

水産大学校研究業績 第1451号, 1993年1月12日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 1451. Received Jan. 12, 1993.

* 1 魚類乾製品の乾燥工程管理に関する研究-II.

* 2 水産大学校製造学科水産製造学講座, 食品化学講座, 食品物理化学講座 (Laboratories of Food Processing Technology, Food Chemistry, and Physical Food Chemistry, Department of Food Science and Technology, Shimonoseki University of Fisheries).

* 3 山口県工業技術センター電子応用室 (Electrotechnology Laboratory, Industrial Technology Institute, Yamaguchi Prefectural Government).

2 実験方法

2.1 供試魚

ウルメイワシ *Etrumeus teres* (体長 14.6 ± 0.7 cm, 体重 25.5 ± 2.9 g または体長 16.5 ± 0.7 cm, 体重 35.8 ± 5.0 g) を水揚げ後, -20°C に冷凍保存し, 実験のつど解凍して用いた。

2.2 乾燥方法

解凍したウルメイワシ全魚体を4%食塩水中で3-6時間塩水漬けた後, 清水で洗浄し, 魚の目あるいは鰓に串を通して冷風乾燥機の棚枠に吊り下げて, 室温 $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$, 相対湿度(乾燥開始時)約70%, 風速 3.1m/s の条件で一定時間乾燥した。

2.3 水分含量の測定

常圧乾燥法により 105°C で乾燥し, 乾燥減量を水分含量とした。

2.4 K値の測定

丸干しの血合肉および皮を含まない背肉を試料として用い, 小林らのK値迅速判定法⁷⁾によって測定した。すなわち, 背肉に10%過塩素酸を加えて, 磨砕した後, 遠心分離して上澄液を集めた。残渣を5%過塩素酸で2回洗浄, 遠心分離して上澄液を集めて, 先の上澄液と合わせ, 10%, または1%水酸化カリウム溶液で中和してpH6.5に調整した。この過塩素酸抽出液の一定量を0.5Mアンモニア水でpH9.4に調整した後, Dowex 1 (x-4, 200-400メッシュ, Cl^- 型)のカラムに流した。このカラムをアンモニア水でpH9.4に調整した脱イオン水で洗浄した後, 0.001N塩酸(A)でイノシンとヒポキサンチンの画分を, 0.6M塩化ナトリウムを溶解した0.01N塩酸(B)でヌクレオチド画分を溶出した。各画分を一定容にした後, (A)液溶出画分の250nmの吸光度 $E_{250\text{nm}}$ (A)と(B)液溶出画分の250nmの吸光度 $E_{250\text{nm}}$ (B)を測定し, 次式によりK値を算出した。

$$K (\%) = \frac{E_{250\text{nm}}(A)}{E_{250\text{nm}}(A) - E_{250\text{nm}}(B)} \times 100$$

2.5 イノシン酸の定量

K値の測定に用いた背肉の過塩素酸抽出液を試料として用い, 中島らの方法⁵⁾によって定量した。すなわち, Dowex-1 (X-3, 200-400メッシュ, HCOO^- 型)を用いて

イオン交換クロマトグラフィーを行い, 溶出位置ならびにpH6あるいは7における260nmの吸光度と250nmおよび280nmの吸光度との比, E_{250}/E_{260} , E_{280}/E_{260} によって同定し, pH6における248nmのモル吸光係数 12.2×10^3 を用いて定量した⁹⁾。

2.6 アミノ酸の定量

アミノ酸の抽出とグループ分けは柿本の方法¹⁰⁾によった。すなわち, 丸干しの背肉から5%トリクロル酢酸で遊離アミノ酸を抽出し, 抽出液をAmberlite IR-120 (100-200メッシュ, H^+ 型)に通し, 水洗した後, 3Nアンモニア水でアミノ酸を溶出した。このアミノ酸画分を, さらに, Dowex-1 (x-4, 100-200メッシュ, CH_3COO^- 型)に通した後, 水洗し, 樹脂に吸着されないアミノ酸を非酸性アミノ酸画分とした。一方, 樹脂に吸着され, 2N酢酸で溶出される画分を酸性アミノ酸画分とした。それぞれのアミノ酸画分はヒドリンダンチン法¹¹⁾によって定量した。

Table 1. Changes in moisture contents of round herring *Etrumeus teres* during drying

Drying time (h)	Moisture (%)	
	Experiment 1 *1	Experiment 2 *2
0	71.8	70.8
1	72.2	
2	71.8	
3	71.5	
4		71.2
5	70.4	
7	71.1	
10	70.3	
12		68.7
16	68.9	
19		69.0
22	66.5	
26		63.6
33		64.4
48		56.0

*1 and *2: Drying time, 22 and 48 hours, respectively. Drying conditions were as follows: temperature; $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$, relative humidity; approximately 70%, and wind velocity; 3.8m/s . Moisture was measured by the weighing method after heating at 105°C .

3 結果と考察

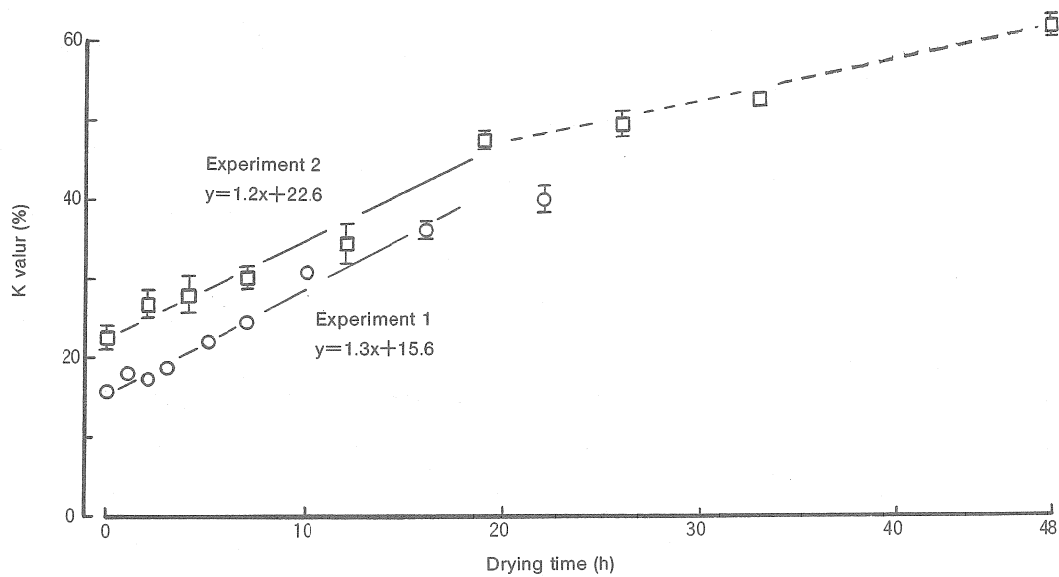
3.1 乾燥中の水分含量の変化

乾燥中における背肉の水分含量の変化を表1に示す。実験1では22時間乾燥を行った。この程度乾燥した製品は“生干し”と呼ばれるものに相当する。実験2では48時間乾燥を行った。この程度乾燥した製品は“かた干し”に相当する。ここで用いた乾燥条件は市販品製造業者のそれと同じである。いずれの実験においても、乾燥初期(3-4時間)には水分含量の低下は、ほとんど見られず、10時間の乾燥でも水分含量の低下はわずか1.5%であった。22時間と48時間の乾燥後でも、それぞれ5.3%、14.8%の低下であった。このようにウルメイワシ丸干し製造中における水分含

量の低下は予期に反して小さかった。

3.2 乾燥中のK値の変化

原料ウルメイワシのK値は7.0%で、非常に生鮮度の良い原料であった。しかし、乾燥開始時には実験1では15.9%、実験2では22.3%にまで高くなっていった。これは解凍および塩水漬け中の変化によるものと考えられる。このような前処理工程でのATP関連物質の変化はサンマの醤油干しの加工中にも認められており、調味液に1℃、2日間浸漬後のサンマフィレー中のATP関連物質の総量に対するイノシン酸の割合が16%低下することが報告されている¹²⁾。一方、本実験における乾燥工程中のK値の変化は図1に示す通りで、乾燥時間の経過とともにK値は高くなり、K値と乾燥時間の間には強い正の相関が認められた。しか



Legend of figures

Fig. 1. Changes in K value of round herring during drying.

The K value of dosal muscle from round herring was measured according to the method published by Kobayashi et al.⁷⁾ Namely, nucleotide and their derivatives were extracted with 10% perchloric acid and then the residue was washed with 5% perchloric acid. After combining of the both extracts, the pH was controlled to pH 6.5 with KOH solution. A certain volume of the solution, whose pH was controlled to 9.4, was applied onto Dowex 1 (×4, chloride form) and then eluted successively with 0.001N HCl (A) and 0.6M KCl-0.01N HCl (B). Absorbance at 250 nm of the every eluate was measured after dilution to constant volume. The K value was calculated by the equation.

$$K(\%) = \frac{E_{250\text{nm}}(A)}{E_{250\text{nm}}(A) + E_{250\text{nm}}(B)} \times 100$$

where $E_{250\text{nm}}(A)$ and $E_{250\text{nm}}(B)$ were absorbance of eluates (A) and (B), respectively.

し、乾燥48時間後においてもK値は61.6%と比較的低かった。また、K値の上昇速度は、実験1では1.3%/時間、実験2では19時間までは1.2%/時間で乾燥前のK値が異なってもほぼ一定だった。K値の上昇速度は魚種固有の性質に起因することが知られており¹³⁾、乾燥条件が同じ場合は魚種により一定のK値上昇速度があると推測される。乾燥19時間以後のK値の上昇速度は0.5%/時間と小さくなり、その後、時間の経過とともに、この速度でK値は高くなった。乾燥48時間後のK値61.6%は水揚げ直後の鮮魚でもみられる値であり¹⁴⁾、加熱調理用の原料魚として利用されるものの生鮮度に相当する。一般に、丸干しと呼ばれる乾製品は、小型で、新鮮なウルメイワシ、カタクチイワシ *Engaulis japonica*、マイワシ *Sardinops melanostictus* を原料として、内臓を除かないで乾燥される特異な製品である。特に、ウルメイワシの丸干しは品質の良さから、高価で取り引きされる製品である。この製品は科学的知見の蓄積される以前から、製造者の経験にもとづいて製造されていたものであり¹⁾、K値の変化からも、この製造法の合理性が認められた。これらのことから、一定の乾燥条件のもとでは、K値は製品の生化学的変化の程度を反映する指標となるとともに、使用した原料魚や製造条件の適否を判断する指標としても利用できる可能性が示唆された。

3.3 乾燥中のイノシン酸含量の変化

K値の測定に用いた背肉の過塩素酸抽出液のイオン交換クロマトグラフィーの結果を図2に示した。ウルメイワシのATP関連物質の主成分は0.005Nギ酸と0.1Nギ酸-0.05Mギ酸ナトリウムで溶出する画分だった。0.005Nギ酸で溶出する画分は標準物質の溶出位置との比較、ペーパークロマトグラフィーによるRfの比較の結果、およびウルメイワシはイノシン酸の分解物としてイノシンとヒポキサンチンを生成する魚種であることが知られていることから¹³⁾、この画分はイノシンとヒポキサンチンの混合物と推定された。0.1Nギ酸-0.05Mギ酸ナトリウムで溶出する画分は標準物質の溶出位置との比較、さらに、この画分のE₂₅₀/E₂₆₀とE₂₈₀/E₂₆₀Eが標準物質の5'-イノシン酸のそれと一致することから、5'-イノシン酸と同定した。中島らは、この方法により数種の魚の核酸関連物質を分離、定量し、魚類の主な核酸関連物質はヒポキサンチン、イノシン、5'-イノシン酸であり、ポリホスフェートはほとんど検出されないこと¹⁵⁾、また、Dowex-1のHCOO⁻型樹脂を使うイオン交換クロマトグラフィーによっては2'-、3'-ウリジル酸は5'-イノシン酸と完全に重なり分離できないため、高

子のリボ核酸が化学的あるいは酵素的に分解される場合には注意が必要であるが、花かつお、煮干しおよび乾しいたけには2'-、3'-ウリジル酸はほとんど検出されないこと⁸⁾を報告している。さらに、江平はヒラメ *Paralichthys olivaceus*、カツオ *Katsuwonus palamis* の筋肉リボ核酸は氷蔵中に低分子化するが、モノヌクレオチドにまで分解する可能性はほとんど無視し得る¹³⁾と報告している。これらのことから、ウルメイワシのK値の変化に関係する主な成分はイノシン酸、イノシンおよびヒポキサンチンで、K値の上昇はイノシン酸のイノシン、ヒポキサンチンへの分解によるものと推定された。イノシン酸は旨味物質であることから、イノシン酸の減少は製品の旨味の低下につながる。そのため、乾燥中におけるイノシン酸含量の変化について検討した。得られた結果を表2に示す。乾燥中にイノシン酸の分解は徐々に進行しており、さらに、乾燥時間の経過とともにイノシン酸含量は低くなるが、減少量は小さかった。48時間乾燥後における筋肉1g中には1.5mgのイノシン酸が残存しており、この残存量は乾燥前のイノシン酸含量の72%に相当する。K値の上昇から推測すると、48時間乾燥でイノシン酸の約半分がイノシン、ヒポキサンチンに分解しているものと考えられる。このように乾燥肉中のイノシン酸含量が高いのは乾燥により筋肉の水分が除かれ、イノシン酸が濃縮されたためであり、筋肉の無水物1g当たりのイノシン酸含量は乾燥開始時には7.2mgであったが、乾燥48時間では3.4mgに減少していた。

3.4 乾燥中の遊離アミノ酸含量の変化

魚類の自己消化の過程でアミノ酸が生成することはサバ *Scomber japonicus*、コイ *Cyprinus carpio*、ヒラメとカツオですでに報告されている^{3, 4, 13)}。アミノ酸は魚介類の呈味に関与しており¹⁶⁾、特に、酸性アミノ酸は旨味を示し、さらに、イノシン酸と相乗作用を示すため¹⁷⁾、製品の呈味に関与していることが予想される。そこで、丸干し乾燥中におけるアミノ酸含量の変化を酸性アミノ酸と非酸性アミノ酸に分けて検討した。得られた結果を表3に示す。この結果から、48時間乾燥後には酸性アミノ酸が筋肉1g中に4.1mg、非酸性アミノ酸は筋肉1g中に24.1mg含まれており、乾燥前に比べて酸性アミノ酸は4.6倍に、非酸性アミノ酸は2.5倍に増加していた。酸性アミノ酸は乾燥16時間で1.5倍、乾燥19時間で1.9倍、乾燥33時間で3.1倍、乾燥48時間で4.6倍に増加しており、乾燥時間の経過とともに酸性アミノ酸の増加量が大きくなった。Manitaら³⁾はサバ筋肉の自己消化の過程でアミノ酸が生成し、自己消化48時間で酸性アミノ

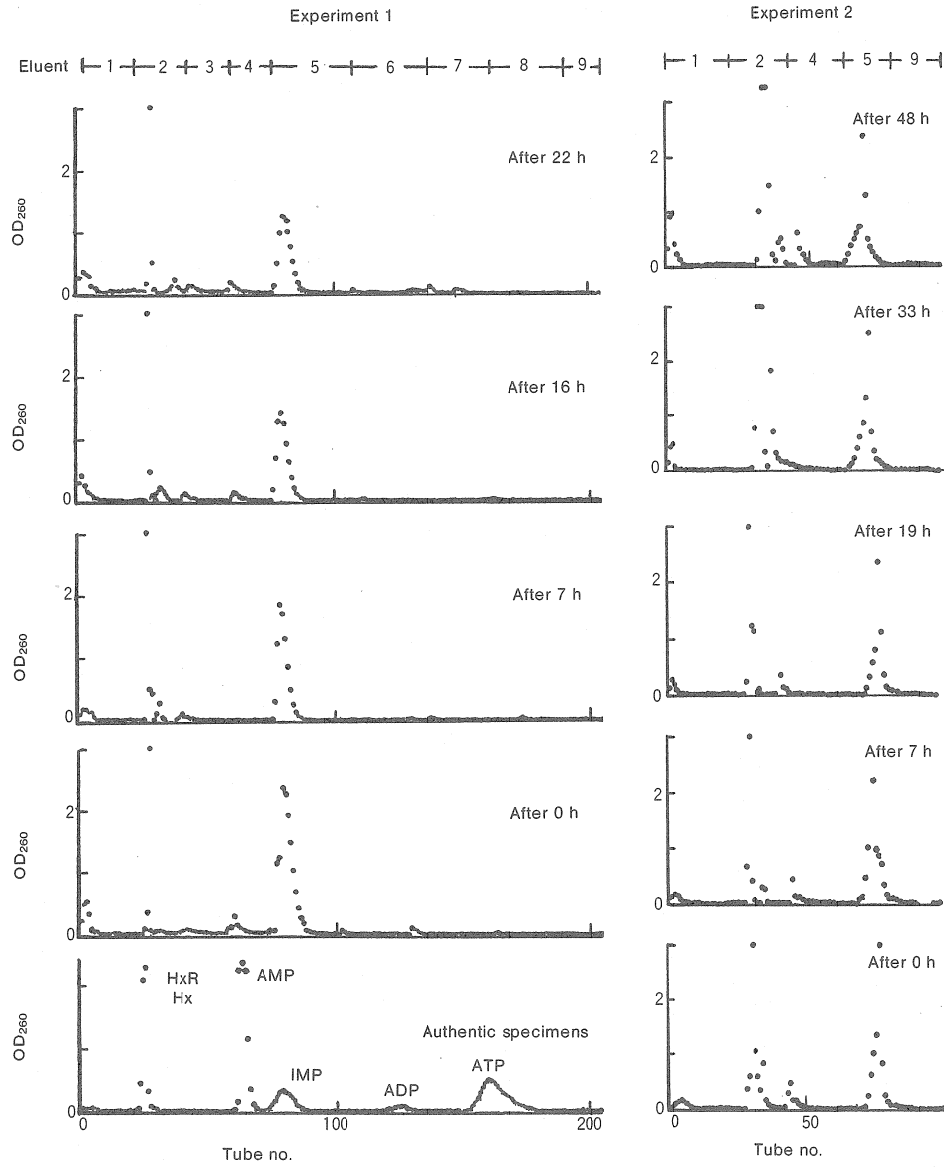


Fig. 2. Ion exchange chromatograms of nucleotides and their derivatives from round herring at various drying stages.

Extracts of round herring with perchloric acid, prepared for the measurement of the K value were applied onto Dowex-1 (x-8, formate form) and developed with the following eluents : 1; H₂O, 2 ; 0.005N formic acid, 3 ; 0.02N formic acid, 4 ; 0.1N formic acid, 5 ; 0.1N formic acid-0.05M sodium formate, 6 ; 0.1N formic acid -0.1M sodium formate, 7 ; 0.1N formic acid-0.3M sodium formate, 8 ; 0.1N formic acid-0.6M sodium formate, and 9 ; 0.1N formic acid-0.8M sodium formate. The following abbreviations were used: Hx; hypoxanthine, HxR; inosine, IMP; inosine 5'-monophosphate, AMP, ADP, and ATP; abenosine 5'-mono-, di-, and triphosphate, respectively.

酸は2.7倍に増加したことを報告している。サバ筋肉の酸性アミノ酸の増加はウルメイワシ丸干しのその増加に比べ少ないが、これはウルメイワシ丸干しでは乾燥によりアミノ酸が濃縮されるためだと推測される。

Table 2. Changes in the amount of inosine 5'-monophosphate of round herring during drying

Drying time (h)	Inosine 5'-monophosphate (mg/g muscle)	
	Experiment 1 ^{*1}	Experiment 2 ^{*2}
0	2.1	2.1
7	2.0	2.0
16	1.9	
19		1.6
22	1.7	
33		1.5
48		1.5

^{*1} and ^{*2}: Drying time, 22 and 48 hours, respectively. Inosine 5'-monophosphate was determined by the absorption at 248 nm by using molar extinction coefficient (ϵ , 12.2×10^3) in the solution after the separation by ion exchange chromatography.

乾燥中に酸性アミノ酸が生成し、かつイノシン酸の減少が比較的少ないことは、ウルメイワシの丸干しが強い旨味を示す原因の一つであると考えられる。

最後に、本研究を行うにあたり、原料魚を同定していただくとともに、種々の御助言をいただいた水産大学校竹下貢二教授に深くお礼申し上げます。

4 要約

ウルメイワシ丸干し乾燥中におけるK値の変化について検討した結果、K値の上昇と乾燥時間の間には正の相関が認められた。また、イノシン酸は乾燥中に徐々に減少するが、48時間の乾燥後でも、乾燥前のイノシン酸量の48%が残存していた。一方、遊離アミノ酸は乾燥中に増加し、特に、酸性アミノ酸の増加が大きく、48時間の乾燥で乾燥前の4.6倍に増加した。

これらの結果から、K値は原料の生鮮度や乾燥条件を推測する指標になる可能性が示唆された。また、乾燥中にイノシン酸の減少が比較的少なく、アミノ酸の増加が大きいことは、丸干しが強い旨味を示す一因であると考えられた。

Table 3. Changes in the amount of free amino acids of round herring during drying

Drying time (h)	Non-acidic amino acid (mg leucine/g muscle)		Acidic amino acid (mg leucine/g muscle)	
	Experiment 1 ^{*1}	Experiment 2 ^{*2}	Experiment 1 ^{*1}	Experiment 2 ^{*2}
0	8.6	9.6	1.3	0.9
7	8.8	10.1	1.6	1.0
16	11.4		2.0	
19		12.1		1.7
22	12.1		2.3	
33		18.0		2.8
48		24.1		4.1

^{*1} and ^{*2}: Drying time, 22 and 48 hours, respectively.

Free amino acids were separated into acidic and non-acidic amino acids (amino acids other than acidic amino acids) by ion exchange chromatography and they were determined by hydrindantin method.

文 献

- 1) 河原田盛美：日本水産製品誌, 109-114, 農商務省水産局 (1910).
- 2) 真仁田英明・小泉千秋・野中順三九：日水誌, **35**, 1027-1033 (1969).
- 3) H. Manita, C. Koizumi, and J. Nonaka: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **36**, 963-971 (1970).
- 4) 牧之段保夫・広塚元彦・池田静徳：日水誌, **46**, 1507-1510 (1980).
- 5) 内山 均・江平重男・小林 宏・清水 亘：日水誌, **36**, 177-187 (1970).
- 6) 太田静行：食品調味論, 111-129, 幸書房 (1976).
- 7) 小林 宏・内山 均：日水誌, **36**, 21-26 (1970).
- 8) 中島宣郎・市川恒平・鎌田政喜・藤田栄一郎：農化, **35**, 797-803 (1961).
- 9) 日本生化学会編：生化学データブック (I), 1061, 東京化学同人 (1979).
- 10) 柿本泰男：生化学実験講座11, 25-30, 日本生化学会編, 東京化学同人 (1976).
- 11) 鏡山博行・関得一郎：生化学実験講座11, 31-38, 日本生化学会編, 東京化学同人 (1976).
- 12) 千葉県水産試験場：水産加工, 第90号, 713-718, (1991).
- 13) 江平重男：東海水研報, **88**, 1-132 (1976).
- 14) 江平重男・内山 均：東海水研報, **122**, 117-142 (1983).
- 15) 中島宣郎・市川恒平・鎌田政喜・藤田栄一郎：農化, **35**, 803-808 (1961).
- 16) 鴻巣章二：日食工誌, **20**, 432-439 (1973).
- 17) 小原正美・二宮恒彦・池田慎吾・山口静子・吉川知子：農化, **40**, 169-172 (1966).