

9357 貯蔵条件の異なるうに原料から製造したうに塩辛の熟成について

助成研究者：島田 和子(山口女子大学 家政学部)

1. 研究目的 うに塩辛はバフンウニに食塩を添加し熟成させたもので、山口県では更にエタノールを添加した製品が一般的である。うに塩辛は調製後、室温にて1カ月以上熟成させてから食する。熟成期間中に、うにの成分は酵素的に変化を受け、主に低分子化して塩辛の呈味成分となる。熟成中の成分変化は添加された食塩とエタノール量によって大きく影響される。塩辛原料のバフンウニは採取される時期が短いために、採取時期以外においては、うに加工業者は生うにの冷凍貯蔵したものを塩辛原料としている。しかし、冷凍貯蔵したうにを用いて調製した塩辛は味、テクスチャーが劣る。従って、生うにを塩辛製造まで劣化させずに貯蔵する方法の確立が望まれる。本研究では、生うにが劣化しない長期貯蔵法の確立と、貯蔵したうに(-3℃貯蔵、-20℃貯蔵)から製造した塩辛の熟成について検討した。

2. 研究方法 バフンウニ生殖巣を-3℃と-20℃の条件下で貯蔵した。-3℃貯蔵では0~150日間、-20℃貯蔵では90日間貯蔵したうにを用いて、食塩(終濃度7%)とエタノール(終濃度9%)を添加して塩辛を調製した。90日間の塩辛熟成中、経日的にサンプリングし、テクスチャー(硬さ)測定、各種成分分析(エキス中の全糖、還元糖、VBN、脂質画分の量比分析、構成脂質分析)、官能検査を行った。

3. 研究結果と考察 生うにを-3℃で貯蔵すると、30日目以降より生菌数が増加し始めたため、あらかじめうにに対して2%重量のエタノールを表面に噴霧したうにを-3℃で貯蔵した。この条件下では、生菌数は150日の貯蔵期間中減少し、うにを安全に長期間貯蔵出来た。そこで、エタノール存在下で-3℃貯蔵したうにから製造した塩辛(-3℃貯蔵うに塩辛)と、-20℃で凍結貯蔵したうにから製造した塩辛(-20℃貯蔵うに塩辛)を各々90日間室温にて熟成させ、それらの熟成程度について次に調べた。-3℃貯蔵うに塩辛は熟成により硬さが低下し、官能検査でも“なめらかな舌触り”となった。120日以上-3℃で貯蔵したうにから製造した塩辛は熟成中かなり軟化した。一方、-20℃貯蔵うに塩辛は熟成期間を通して硬く、舌触りはボソボソしてなめらかさがなかった。塩辛の甘味に関与するエキス中の全糖、還元糖量は-3℃貯蔵うに塩辛で熟成中増加したが、-20℃貯蔵うに塩辛では増加程度は低かった。塩辛特有の風味に寄与しているVBNも-3℃貯蔵うに塩辛において十分増加したが、-20℃貯蔵うに塩辛では増加程度は低かった。官能検査をしてみると、30~90日間-3℃で貯蔵したうにから製造した各塩辛を熟成させると、各塩辛ともになめらかで塩辛らしい風味を呈していた。一方、-20℃貯蔵うに塩辛は塩辛特有の甘味、風味に欠けていた。塩辛脂質成分の熟成中の変化は、貯蔵法(-3℃、-20℃)の違いよりも貯蔵期間に依存していた。

以上のことから、塩辛の原料うにの長期貯蔵法として、エタノール存在下での-3℃貯蔵は十分に実用的であると思われる。-3℃貯蔵期間が90日までのうにを原料とした場合、添加食塩、エタノールはここで試験した標準量が適当であった。しかし、120日以上-3℃で貯蔵したうにを原料として塩辛を製造する場合、熟成中の過度の軟化を防ぐために添加食塩、エタノール量を変える必要がある。この点については今後検討する予定である。

9357 貯蔵条件の異なるうに原料から製造したうに塩辛の熟成について

助成研究者:島田 和子(山口女子大学 家政学部)

1. 研究目的

エタノール添加うに塩辛は山口県の特産品として知られている。塩辛類の中ではイカの塩辛に次いで生産量が多い。うに塩辛はバフンウニ生殖巣に食塩を添加し熟成させたもので、山口県では更にエタノールを加えた製品が一般的である。うに塩辛は調製後、室温にて1カ月以上熟成させてから食する。この熟成期間中に、うに生殖巣成分は酵素的に変化を受け、各種成分は主に低分子化して塩辛の呈味成分となる¹⁻²⁾。熟成中の成分変化は添加された食塩とエタノール量によって大きく影響される³⁾。

塩辛原料のバフンウニは夏の約2カ月間(山口県および近県の場合)にのみしか採取されない。また、最近では韓国産のバフンウニが輸入されているが、採取時期は秋の約1カ月間であり原料の入手時期が限られている。このように原料の供給が通年でないことから、採取時期以外においては、うに加工業者は生うにの冷凍貯蔵したものを塩辛原料としている。しかしながら、冷凍貯蔵したうにを用いて調製した塩辛は貯蔵しないうにを原料とした塩辛と比べて、味、テクスチャーがかなり劣る製品となる。加工業者は添加食塩、エタノール量を少なくすることでこれらの欠点を補うことを試みているが、それでも冷凍貯蔵しないうにから製造した塩辛と比べて味、テクスチャー等が劣る製品となる。従って、生うにを塩辛製造まで劣化させずに貯蔵する方法の確立が望まれる。近年、生鮮食品の鮮度保持に効果があるパーシャルフリージング貯蔵が注目されている。このパーシャルフリージング貯蔵とは、半凍結状態の保存方法で、一般に-3℃付近に温度が設定されている。そこで、生うにの長期保存にパーシャルフリージング貯蔵が応用できるかどうか検討した。

本研究では、生うにが劣化しない長期貯蔵法(-3℃貯蔵)の確立と、貯蔵したうに(-3℃貯蔵、-20℃貯蔵)から製造した塩辛の熟成ならびに品質について検討を行った。さらに貯蔵条件の異なるうにから製造した塩辛の熟成と添加食塩量についても考察した。

2. 研究方法

2. 1 試料及び塩辛の調製

愛媛県八幡浜産バフンウニ生殖巣（生うに）を -3°C （パーシャルフリージング）と -20°C （冷凍）の条件下で貯蔵した。 -3°C 貯蔵は、①生うにをそのまま貯蔵、②生うにに対して2%重量にあたるエタノールを表面に噴霧した生うにの貯蔵、の2条件で行った。 -3°C 貯蔵では0~150日間、 -20°C 貯蔵では90日間貯蔵したうにを用いて、食塩（終濃度7%）とエタノール（終濃度9%）を添加して塩辛を調製した。調製した塩辛は暗所、室温にて0~90日間熟成させた。90日間の熟成中、経日的にサンプリングし、各種成分分析、官能検査を行った。

2.2 生うに中の生菌数測定

生菌数の測定は標準寒天培地を用いて行った。

2.3 塩辛のテクスチャー測定ならびに各種の成分分析

塩辛の硬さはテクスチュロメーターを用いて測定した²⁾。うに塩辛からエキス成分の抽出は小俣ら⁴⁾の方法で行った。塩辛エキス中の全糖はフェノール硫酸法⁵⁾、還元糖はソモギー・ネルソン法⁶⁾、揮発性塩基窒素量はコンウェイの微量拡散法⁷⁾により定量した。うに塩辛から総脂質の抽出はBligh-Dyer法⁸⁾で行った。総脂質中の中性脂質、糖脂質、リン脂質画分の量比分析はケイ酸クロマトグラフィー⁹⁾で、中性脂質とリン脂質画分の構成脂質分析はイアトロスキャンで行った¹⁰⁾。

2.4 塩辛の官能検査

6人のパネラーにより各塩辛の官能検査を行った。舌触り（食感）、塩味、うま味（塩味らしい味）、えぐ味、エタノール臭などに注目して、総合的に塩辛の質について評価した。

3. 研究結果

3.1 生うにの貯蔵法と生菌数

生うにを -3°C で貯蔵し、貯蔵中30日ごとにうに中の生菌数を測定した（Fig. 1）。生菌数は貯蔵30日目までは 10^3 個程度であったが、以降急激に生菌数が増加し、90日を過ぎると、うにの表面に白いカビのようなものも見られた。従って、このような条件下では -3°C パーシャルフリージング貯蔵による生うにの長期貯蔵は不可能と判断された。そこで次に、あらかじめうにに対して2%重量のエタノールを表面に噴霧したうにを -3°C で貯蔵することを試みた。この条件下では、生菌数は貯蔵期間中緩やかに減少し、貯蔵150日後でも菌の増加もカビの生育も認められなかった（Fig. 2）。この結果から、生うにを -3°C 貯蔵する際、表面にエタノールを噴霧することは、微生物の増殖を阻止し貯蔵期間の延長に有効であることが認められた。そこで、エタノール存在下で -3°C 貯蔵

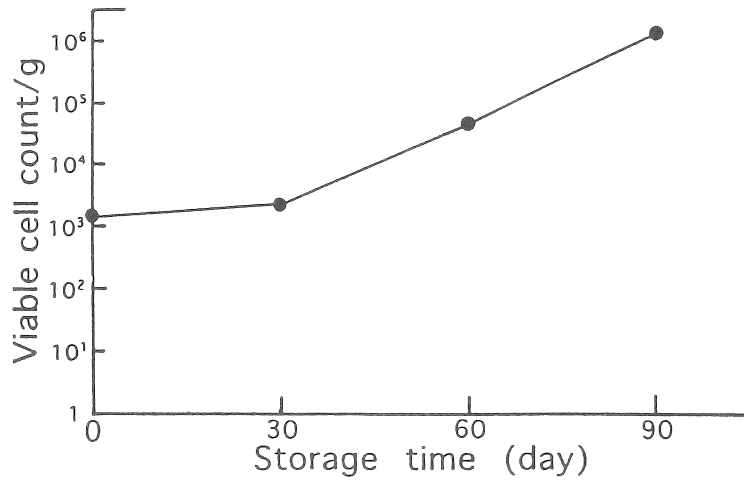


Fig. 1 Change of viable cell count in gonads preserved at -3 °C.

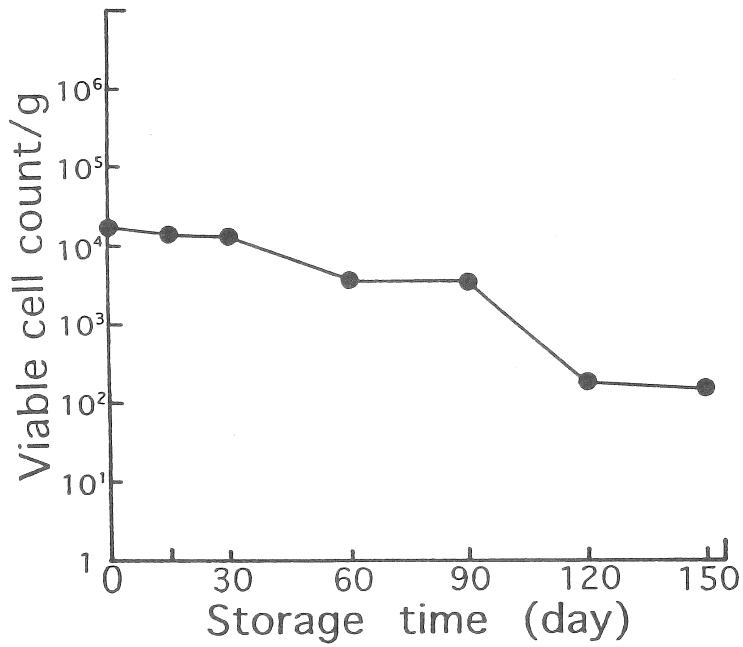


Fig. 2 Change of viable cell count in gonads containing 2% ethyl alcohol preserved at -3 °C.

したうにから製造した塩辛（-3℃貯蔵うに塩辛）と、-20℃で凍結貯蔵したうにから製造した塩辛（-20℃貯蔵うに塩辛）を各々0～90日間室温にて熟成させ、これらの熟成中のテクスチャー、成分変化、味について次に検討した。なお塩辛製造時に添加する食塩（7%）とエタノール（9%）の量は通常の添加量を用いた。

3. 2. 塩辛熟成中におけるテクスチャー（硬さ）の変化

-3℃貯蔵うに塩辛、-20℃貯蔵うに塩辛の熟成中の硬さをFig. 3に示した。うに塩辛は、熟成初期に硬くなり、すべての試料で15日目に硬さの最大値を示した。これは、エタノール添加による一時的なタンパク質の凝集とタンパク質の高分子化²⁾によるものと思われる。また-3℃貯蔵うに塩辛の各試料を比較すると0日貯蔵、30日貯蔵、60日貯蔵うに塩辛は、熟成15日目の値がほとんど同値であった。しかし、90日貯蔵、120日貯蔵、150日貯蔵うに塩辛は、-3℃での貯蔵日数が長くなるにつれて、熟成15日目の最大値が低くなった。これは貯蔵期間が長くなるとウニの細胞がある程度破壊されたために自己消化による熟成が早まり、15日以前に硬さのピークが現れて熟成15日目にはある程度軟化したためと、熟成反応の程度が著しくなったためと思われる。熟成15日目以降、150日貯蔵うに塩辛以外の塩辛は硬さの減少が見られ、熟成90日目ではすべての-3℃貯蔵うに塩辛においてほぼ同じ硬さとなった。

一方、-20℃貯蔵うに塩辛の硬さは、-3℃貯蔵うに塩辛に比べて値が高く、熟成期間中ある程度低下したが硬いという結果が得られた。このことは後で示す官能検査において、-20℃貯蔵うに塩辛は舌触りが悪くボソボソとし、なめらかさがないという結果を反映していると思われた。

3. 3. 塩辛熟成中におけるエキス成分の変化

3. 3. 1 炭水化物成分

塩辛熟成中におけるエキス中の全糖量、還元糖量の変化をFig. 4に示した。-3℃貯蔵うに塩辛において、全糖は90日間の熟成中増加し続け、その増加の程度は30日間-3℃貯蔵したうにから調製した塩辛で最も大きいことが認められた。還元糖も熟成中増加し、熟成90日目には、各-3℃貯蔵うに塩辛ともにほぼ同じ値となった。その増加速度は、30日間と60日間-3℃で貯蔵したうにから製造した塩辛で速いことが認められた。すなわち、30～60日間-3℃で貯蔵したうにから製造した塩辛において、グリコーゲンの加水分解反応が促進されたことが認められた。

一方、-20℃貯蔵うに塩辛は、全糖、還元糖ともに増加したが、その増加程度は熟成期間中-3℃貯蔵うに塩辛に比べて低かった。これは、うにを-20℃で貯蔵している間にグリコーゲン加水分解酵素の一部が失活したためと考えられた。-20℃貯蔵うに塩辛は、後で示すように官能検査の結果で塩辛らしい甘味を感じないと判断されたことから、

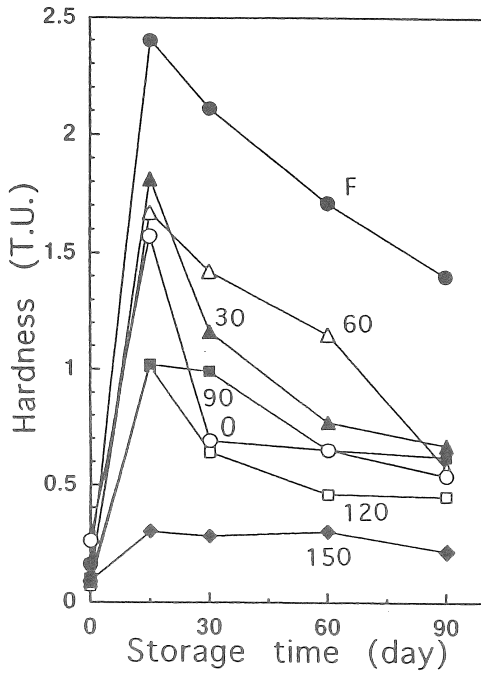


Fig. 3 Change in hardness of salted gonads during storage.

T.U. : texture unit.

○ : Salted gonads made from fresh gonads.

▲ : Salted gonads made from gonads preserved at -3 °C for 30 days.

△ : Salted gonads made from gonads preserved at -3 °C for 60 days.

■ : Salted gonads made from gonads preserved at -3 °C for 90 days.

□ : Salted gonads made from gonads preserved at -3 °C for 120 days.

◆ : Salted gonads made from gonads preserved at -3 °C for 150 days.

● : Salted gonads made from gonads preserved at -20 °C for 90 days.

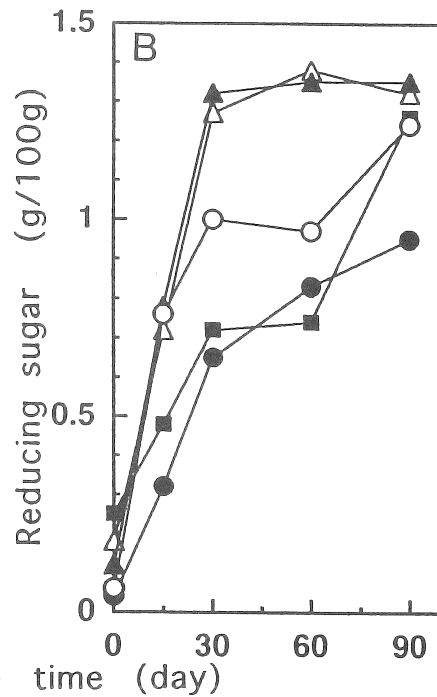
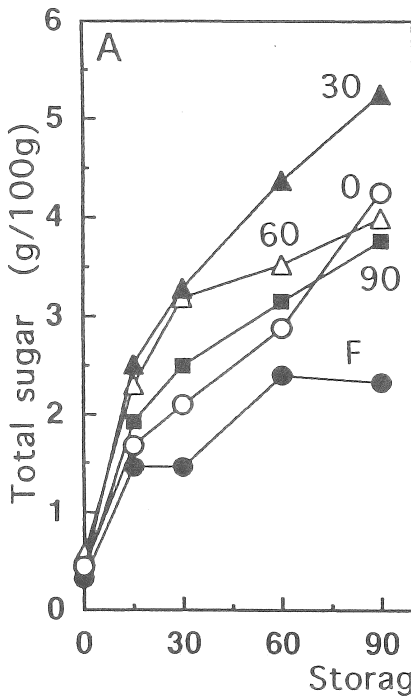


Fig. 4 Change of total sugar (A) and reducing sugar (B) contents in extract during storage.

The symbols are the same as in Fig. 3.

エキス中の糖成分が塩辛の味、特に甘味に寄与していることが確認された。

3. 3. 2 揮発性塩基窒素量

各塩辛エキス中に含まれる揮発性塩基窒素(以下VBNとする)量の熟成中における変化をFig.5に示した。熟成15日目にはどの試料も10mg/100g前後とほぼ同じ値を示した。以降、各塩辛ともにVBN値は増加し、熟成90日目の値は-3℃での貯蔵期間が長くなるほど、すなわち0日貯蔵、30日貯蔵、60日貯蔵、90日貯蔵の順で低くなっており、-20℃貯蔵うに塩辛ではさらに低い値を示した。-20℃貯蔵うに塩辛が-3℃貯蔵うに塩辛に比べて値が低いのは、VBN生成に関するうに酵素の一部が-20℃貯蔵中に失活し自己消化反応等がおこりにくくなったためと考えられた。

VBNはうに塩辛特有の風味に関与しており、風味のよいうに塩辛のVBN量は100gあたり20~50mgとされている²⁾。この実験において、熟成90日後でも20mg/100gに達した塩辛はなかったが、VBN値が高いうに塩辛は後で示す官能検査の結果でも塩辛い味がしておいしいと判断されていた。一方、10mg/100g以下と値が低かった-20℃貯蔵うに塩辛は、特有の風味に欠けていた。

3. 4 塩辛熟成中における脂質成分の変化

3. 4. 1 中性脂質(NL)、糖脂質(GL)、リン脂質(PL)画分の量比変化

各塩辛の熟成中におけるNL、GL、PL画分の量比変化をFig.6に示した。すべての塩辛において熟成期間中NLが増加し、一方PLは減少した。GLは熟成期間を通してほぼ一定の値を保っていた。このNLの増加、PLの減少はPLからホスホリパーゼにより脂肪酸が遊離し、この遊離してきた脂肪酸がNL画分に移行したためと考えられた¹⁰⁾。

各画分の増減の程度については、-3℃での貯蔵期間が長くなるにつれて大きくなり、NLの量がPLの量を上回るまでの期間が短くなっていた。また-3℃で90日間うにを貯蔵している間にNLが増加することが、製造直後の塩辛の結果より認められた。

-20℃貯蔵うに塩辛の各画分の量比変化は、90日間-3℃で貯蔵したうにから製造した塩辛の場合と同様に熟成中変化が著しかった。

3. 4. 2 NL、PLの構成脂質の変化

熟成前のNL画分には主としてトリグリセリド(TG)とコレステロール(C)+ジグリセリド(DG)が含まれており、TG、C+DG量は各塩辛の熟成中大きな変動は認められなかった。各試料とも塩辛が熟成するのに伴って、遊離脂肪酸(FFA)、脂肪酸エチルエステル(FAEE)、モノグリセリド(MG)が生成し増加することが認められた。増加の割合は、貯蔵日数が長い-3℃貯蔵うに塩辛と-20℃貯蔵うに塩辛で大きかった。熟成中に生成増加したFFA、FAEE、MGは、この間TG量の大きな減少が認め

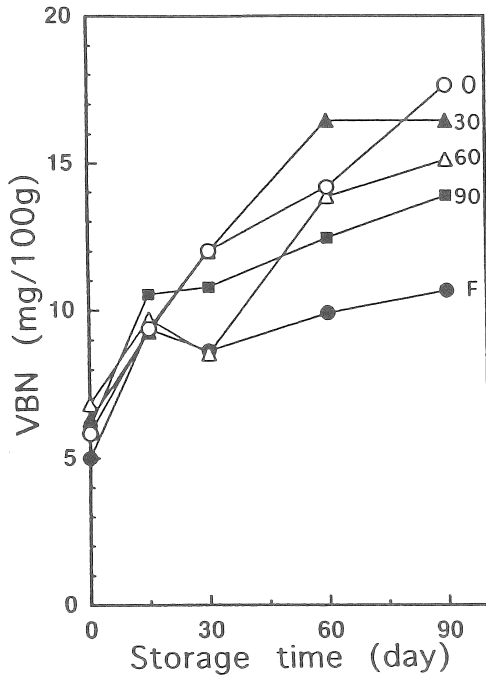


Fig. 5 Change of VBN in extract during storage.
The symbols are the same as in Fig. 3.

Table 1 Sensory test of salted gonads stored for 0 ~ 90 days.

Preservation time (days)	Storage time (days)			
	15	30	60	90
-3℃ 0	×	○	◎	◎
30	×	△	○	◎
60	△	△	○	◎
90	△	△	○	◎
-20℃ 90	×	×	×	×

◎ : special favorable taste. ○ : very favorable taste.
△ : favorable taste. × : unfavorable taste.

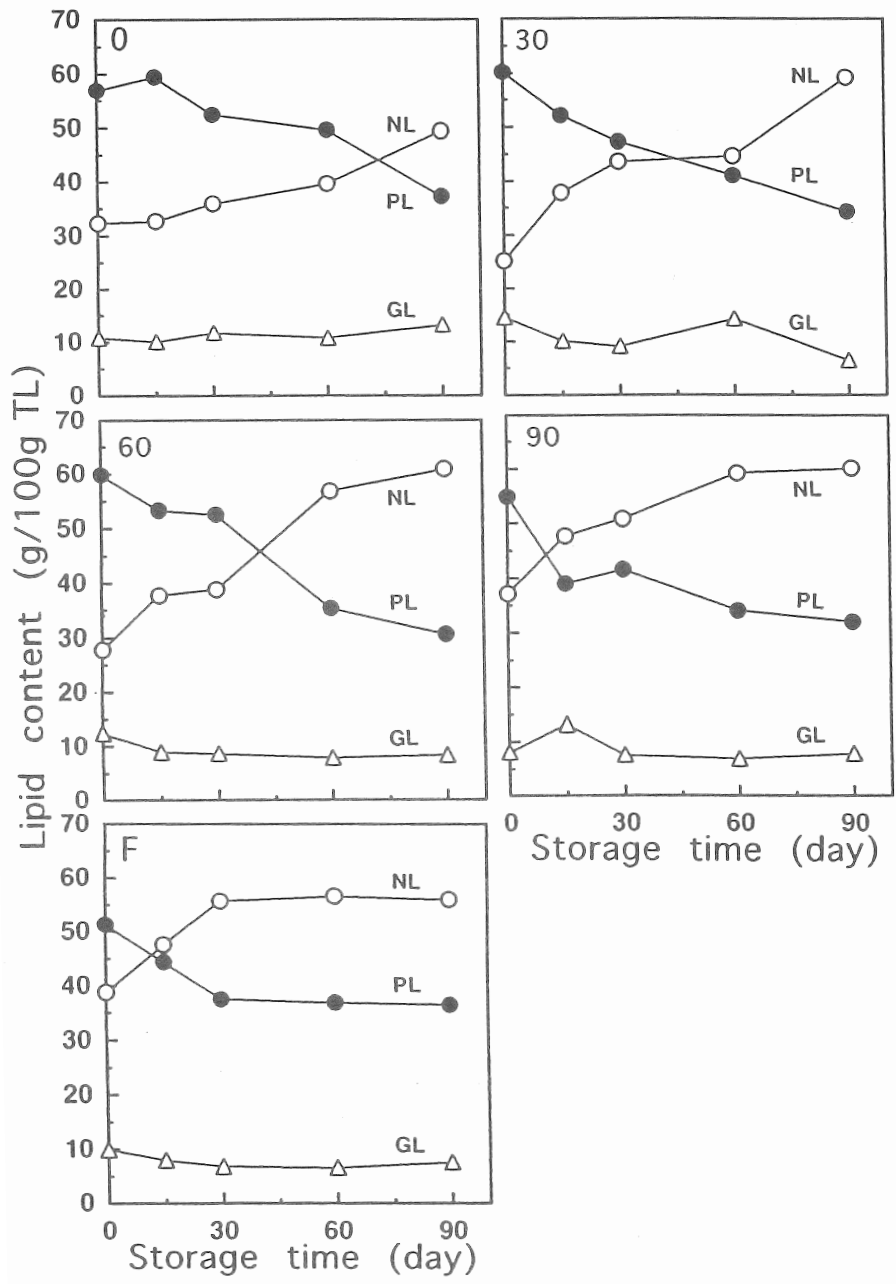


Fig. 6 Change in neutral lipid (NL), glycolipid (GL) and phospholipid (PL) fractions during storage.
 O : NL, Δ : GL, ● : PL.
 The numbers and F in Figure are the same as in Fig. 3.

られなかったため、主にPL画分から遊離してきたものと考えられた。またFAEEは酵素的に遊離してきた脂肪酸が添加されたエタノールと酵素的に反応して生じたものと報告されている¹⁰⁾。

熟成前のPL画分にはホスファチジルコリン（PC）、ホスファチジルエタノールアミン（PE）と若干のリゾホスファチジルコリン（LPC）が含まれており、各塩辛試料とも熟成に伴いPC、PEが減少し、LPCがわずかに増加することが認められた。減少の割合は、貯蔵日数が長い-3℃貯蔵うに塩辛と-20℃貯蔵うに塩辛で大きかった。このPC、PEの減少は、ホスホリパーゼにより加水分解されたためと考えられた。

以上の塩辛熟成中における脂質成分の変化は、エキス成分（全糖、還元糖、VBN）の変化と異なり、生うにを-3℃、-20℃貯蔵しても脂質関連酵素は失活せず、室温下での塩辛の熟成中において酵素反応は十分に進行することを示した。

3.5 塩辛の官能検査

熟成15日から90日までの各うに塩辛の官能検査の結果をTable 1に示した。-20℃貯蔵うに塩辛は90日間熟成してもなめらかさがなくボソボソした感じで、甘味、うま味も感じられなかった。これは、テクスチャーが硬く、エキス中の糖成分の生成が抑えられていたことと対応していた。冷凍貯蔵中にタンパク質の変性、凝集が起こったため塩辛の舌触りが悪く、また各種酵素が失活し自己消化反応が起こりにくくなったため糖成分値、VBN値が低かったと思われる。以上のことから-20℃貯蔵うに塩辛は、製品として好ましくない味、テクスチャーであることが認められた。

一方、-3℃貯蔵うに塩辛は、各貯蔵期間のうにから塩辛を調製しても、熟成させるとテクスチャー、風味のよい製品となった。90日間-3℃貯蔵したうにから塩辛を製造しても、90日熟成後には自己消化により、貯蔵していないうにから調製した塩辛と同様に塩辛らしい風味となっていた。また貯蔵期間（60日、90日）が長いうにから製造した塩辛は、熟成15日目でも軟らかく塩なれし、ある程度食べられる状態になっていた。

4. 考察

生うにをエタノール存在下で150日間-3℃で貯蔵しても、生菌数の増加は認められなかった。150日貯蔵後のうにの色と形状は貯蔵前と比べて多少軟化していたが大きな変化はなかった。一方、エタノールを噴霧しないで-3℃でうにを貯蔵した場合は貯蔵30日以降生菌数が増加し、カビの発生も認められ、この条件下では長期間の貯蔵は不可能であることが明らかとなった。そこでエタノール存在下で-3℃貯蔵（0～150日間）したうにを原料として製造した塩辛の熟成について検討した。-3℃貯蔵うに塩辛は対照の-20℃貯蔵うに塩辛に比べて良質であることが認められた。-20℃でうにを貯蔵すると塩辛の熟成反応に寄与している酵素が冷凍中に失活することが明らかとなった。

一方、 -3°C でうにを貯蔵すると、塩辛の熟成反応に寄与している酵素は貯蔵中あまり失活しないことが認められた。この結果、 -3°C 貯蔵したうにから塩辛を製造しても、これら塩辛は採取直後の生うにから製造した塩辛と風味の点で変わらなく良質であった。生うにの長期貯蔵法として、エタノール存在下での -3°C 貯蔵は十分に実用的であると思われる。

5. 今後の課題

エタノール存在下での生うにの -3°C 貯蔵は長期間、安全に保存でき、この条件で貯蔵したうにから製造した塩辛は熟成が十分に生じ、テクスチャー、風味の点で良好であった。しかし、120日以上貯蔵したうにから製造した塩辛は軟化する傾向があった。軟化した塩辛を好まない人もいた。この実験では、各塩辛において食塩、エタノールの添加量を変えることなく一律に標準的な量を添加した。 -3°C 貯蔵期間が90日までのうにを原料とした場合、添加食塩、エタノールはここで試験した標準量が適当であった。しかし、120日以上貯蔵したうにを原料として塩辛を製造する場合、熟成中の軟化を防ぐために、添加食塩量、エタノール量を変える必要があると思われる。従って、熟成中の軟化反応を抑える条件を検索するために、 -3°C での貯蔵期間、添加食塩・エタノール量、熟成の程度(風味、テクスチャー)との関係を今後さらに検討する必要がある。

6. 文献

- 1) 畑幸彦・河内正道：水大研報、9、53 (1960)
- 2) K.Shimada, K.Ogura：Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 36, 664 (1989)
- 3) 島田和子・上村敦子・田部和美・菅昭人：日食工誌、36、495 (1989)
- 4) 小俣靖・小杉直輝・伊藤武：日水誌、28、623 (1962)
- 5) M.Dubois, K.A.Gilles, J.K.Hamilton, P.A.Rebers, F.Smith：Anal.Chem. 28, 350 (1956)
- 6) M.Somogyi：J.Biol.Chem. 195, 19 (1952)
- 7) E.J.Conway, E.O'Malley：Biochem.J. 36, 655 (1942)
- 8) E.G.Bligh, W.J.Dyer：Can.J.Biochem.Physiol. 37, 911 (1959)
- 9) G.Rouser, G.Kritchevsky, G.Simon, G.J.Nelson：Lipids, 2, 37 (1967)
- 10) K.Shimada, N.Ogura：J.Food Sci. 55, 967 (1990)

Ripening of salted sea urchin gonads manufactured from raw gonads preserved under different conditions.

Kazuko Shimada

Faculty of Home Economics, Yamaguchi Women's University

Summary

The salted sea urchin gonads (a traditional Japanese seafood called "uni-shiokara") are made by the addition of sodium chloride and ethyl alcohol to the gonads. The salted gonads require a period of ripening until it becomes palatable taste. Sea urchin, *Hemicentrotus pulcherrimus* is collected only for periods about 2 months in summer. The salted gonads made from the gonads preserved in freeze at -20°C are not so good products with respect to taste and texture. In the present study, the preservation method that did not impair the quality of raw gonads was investigated. The quality and changes in chemical compositions and firmness of salted gonads made from the preserved gonads were also investigated during ripening. When the raw gonads were preserved with 2% ethyl alcohol at -3°C , the viable cell count in gonads decreased throughout 150 days of the preservation. The salted gonads (7% sodium chloride, 9% ethyl alcohol) were manufactured from the gonads preserved at -3°C for 30–150 days (-3°C -preserved and salted gonads) and at -20°C for 90 days (-20°C -preserved and salted gonads), and were ripened at room temperature for 0–90 days. The firmness of the -3°C -preserved and salted gonads decreased with ripening time and corresponded to smoothness by sensory test. On the other hand, the -20°C -preserved and salted gonads were firmer compared with the -3°C -preserved and salted gonads and were evaluated as "rough" sensuously. In the extracts of the -3°C -preserved and salted gonads, the total and reducing sugars and VBN increased during ripening of 90 days. While, in the extracts of the -20°C preserved and salted gonads, the sugar components and VBN contents were less than those of the -3°C -preserved and salted gonads during ripening.

The salted gonads made from the gonads preserved with 2% ethyl alcohol at -3°C for 30–90 days were palatable and good products as to texture and taste. It was recognized that the -3°C -preservation in the presence of 2% ethyl alcohol was great practical for raw sea urchin gonads.