

カツオ塩辛に関する研究-II

— 熟成中における化学的变化について —

大城善太郎・是枝 登

Studies on "Katsuo-Shiokara"-II

On the Changes of Nitrogenous Component and pH Values During the Ripening of Katsuo-Shiokara

Zentaro OOSHIRO and Noboru KOREEDA

The authors studied on the several components and pH values in Katsuo-Shiokara during ripening process.

- 1) The generation of amino acid is the most active until the 10 th day after mixing the raw materials.
- 2) The volatile acid increased in the earlier period and showed the maximum values at the 15 th day.
- 3) The hydrogen ion concentration of the Katsuo-Shiokara decreased in the earlier period but increased slowly at the latter period of the ripening.
- 4) The volatile basic nitrogen increased very slowly during the ripening period. Therefore, the Katsuo-Shiokara (19% NaCl contained) was stable against the bacterial spoilage.

緒 言

カツオ塩辛の旨味は長期間の熟成中に蛋白質の分解によつて生成されるアミノ酸の増加に負うところが大きであると認められている。熟成中には色々な物理化学的、膠質学的な変化もあると思われるが、最も大きな変化は自己消化酵素の作用によつて起る化学的变化であらう。

而して熟成中自己消化作用¹⁾は可成りの速さで進行して行くものと考えられていた。然し筆者等が前報²⁾で特に指摘した様に原料組織(幽門垂、胃、腸等)中の酵素中、少くとも熟成の主役を演ずると考えられる proteolytic enzyme は高濃度の食塩によつて作用の阻害と酵素の変性失活を受けるため、実際に熟成作用に与かる酵素力は甚だ微々たるものであることを実証した。

酵素作用力の激減のため塩辛の製造にはかなり長期間の熟成が必要になるのであらう。筆者等は塩辛の熟成期間の短縮をはかる目的で研究を進めているが、今回は塩辛熟成中におけるアミノ酸、揮発酸、アンモニア、pH の変化を調べ若干の検討を加えたので、その大要を報告する。

実 験 方 法

1. 試料

昭和33年6月鹿児島県山川漁港に水揚げされた新鮮なカツオの幽門垂及び胃腸を調理して配合し、その2kgに食塩460gr(19% NaCl Soln. に相当)を加えてよく混和し、熟成させ試料に供した。

2. アミノ酸の定量

塩辛の 10 倍水抽出液に等容の 0.4M トリクロール酢酸を加えて除蛋白し、その濾液を用いてニンヒドリン反応による遊離アミノ酸を比色定量した。その方法³⁾⁴⁾には種々あるが次のように行つた。

即ち上記濾液（試料の 20 倍抽出液に相当）を更に 50 倍に蒸留水で稀釈し（試料の 1000 倍稀釈液に相当）して測定に供した。この稀釈試料液 0.5ml に pH 5.0 の 4N-酢酸緩衝液（氷酢酸 18gr, 無水酢酸ソーダ 57.5gr を蒸留水にとかして 250ml とする）0.5ml（之によつて反応液の pH を 5.0 に保つことが出来る）とメチルセロソルブにとかしたニンヒドリン液（2% w/V）2ml を順次加えてよく混和し、更に 1% SnCl_2 0.1ml を加えて混和し、蒸発を防ぐためアルミ製キャップをして沸騰水浴中で 20 分加熱して発色せしめる。加熱が終つたら水道水で冷却し、之に稀釈液（50% エタノール）5ml 加えてよく混和して（呈色が濃すぎるときは 10ml, 15ml……）570m μ で比色し、盲験値との差をとる。

3. 揮発酸の定量

揮発酸の定量法としては色々な提案があるが、筆者等は浅川⁵⁾の方法に準拠した。即ち供試塩辛 5gr に 5% H_2SO_4 50ml を加えて 500ml 容のナス型フラスコに流し込み、水蒸気を通じて蒸溜し、その溜出液 150ml を採り、之に 0.1% フェノールフタレン 1ml を加えて、0.01N NaOH で滴定し、その滴定値を以て揮発酸量を比較した。

4. 揮発性塩基の定量

WEBER-WILSON の改良減圧法⁶⁾により定量した。又腐敗の型式をみるため、ネスラー試薬によるアンモニア-N の測定も併せて行なつた。

5. pH の測定

カツオ塩辛に 10 倍容の再蒸留水を加えてよく攪拌抽出し、その抽出液の pH 値を三田村製ガラス電極 pH メーターで計測した。

実験結果並びに考察

1. アミノ酸の消長

塩辛の熟成中におけるアミノ酸量の酸量の変化は Fig 1 の通りである。

即ちカツオ塩辛はその主原料たる幽門垂が新鮮なものを選んだにかかわらず、その中に既に 784mg%-N のアミノ酸を含有していた。仕込後は比較的速かにアミノ酸を生成し、20~30 日位で最高の生成量（1680mg%-N）となり、その後は徐々に減少して行くことが認められた。最高値に達した後減少率は緩慢である。このことに関しては長崎⁷⁾のイカ塩辛についての研究がある。即ち長崎はイカ塩辛

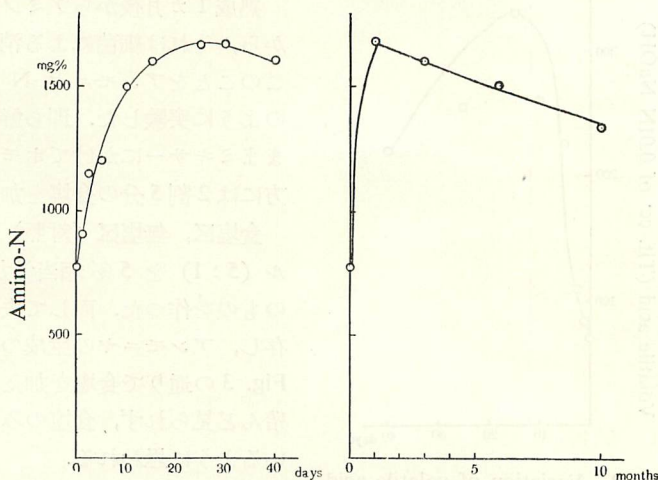


Fig. 1. Variation of amino acid in the course of ripening of "Katsuo-shiokara"

熟成時におけるアミノ酸-N、アンモニア-Nを測定して、食塩含量 20%, 30% にした何れのものも 20°C 位で製造可能であることを述べると同時に、アミノ酸の生成に触れ、熟成初期には蛋白分解酵素の作用が活発であるが、その後は所謂平衡状態を保ってアミノ-Nの増加は極めて徐々であると説明している。

而し乍ら該蛋白分解酵素の安定性即ち高濃度の食塩による作用の阻害や変性失活については充分考察されていない様である。

筆者等は前報でも指摘した通り、カツオ塩辛の熟成に關与する proteolytic enzyme が、食塩によつて著しくその作用の阻害を受け、且つ変性失活し易いことを実証した。

Fig. 1 から明かなように仕込後アミノ酸は急激に増加して、1 カ月で最高値に達して後減少していることは、前報で指摘した様に 2 割 5 分塩 (19% NaCl) の塩辛で 30 日で仕込時に示した酵素の 90% が変性失活していることとよく対応している。

熟成後 1 カ月を経過すると徐々にアミノ酸が減少して行くが、これはその頃から發育した細菌によるアミノ酸の消費量が残存する未変性の proteolytic enzyme によるアミノ酸の生成量を上廻る結果であろうと考えられる。従つてカツオ塩辛の熟成はアミノ酸の生成量から判断すれば、1 カ月で完成されるように思われる。

而し乍らその頃のものは未だ味に丸味がなく、多少腥臭を有している。したがつてカツオ塩辛は単に呈味成分の生成増加をはかるだけでなく、むしろ腥臭成分の分解消失を期待するために、数カ月もの長期間の熟成が必要となつてくるものと思われる。

2. 揮発酸量の変化

熟成初期に著しく揮発酸が増加し、仕込後 15 日目あたりに最高値を示し、その後は漸減して行く。この現象はアミノ酸生成量の消長とよく似ているが、生成量の山が幾分早目に見られるようである。このことについては直ちに結論を下せないが、アミノ酸と揮発酸の生成に關与する酵素作用の機構上の相異に基づくものと思う。

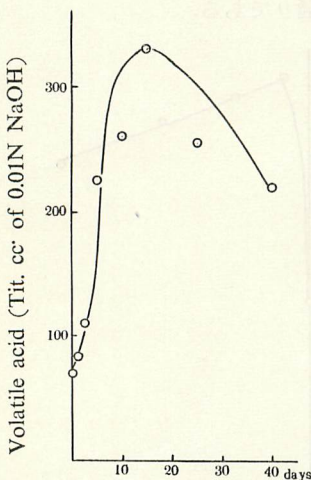


Fig. 2. Variation of volatile acid in the course of ripening of "Katsuo-shiokara"

3. アンモニア-Nの変化

熟成 1 カ月後からアミノ酸が徐々に減少していることから、それは細菌による消費であろうと述べた。そこでこのことをアンモニア-Nの変化から考察するために次のように実験した。即ち鮮度の良いカツオ幽門垂をそのままミキサーにかけてホモジネートを作つて折半し、一方には 2 割 5 分の食塩を加えた。

食塩区、無塩区 (対照) には夫々トルオール・チモール (5:1) を 5% 相当量加えて防腐したものと同防腐のものを作つた。而して夫等 4 つの試料を 20°C にて保存し、アンモニアの生成の様相をしらべた。その結果は Fig. 3 の通りで食塩を加えた区分は防腐剤による影響が殆んど見られず、食塩のみで充分細菌の發育を阻害しているように思われる。

無塩区分では、防腐区でもかなりのアンモニア-Nが生成する。勿論対照の無防腐区は 2 日目で 600 mg にも達

し著しく腐敗していた。ここで注目したいのは、無塩防腐区、食塩含有区のアミノ酸-Nの生成速度の相異であろう。無塩防腐区では比較的速やかにアミノ酸を生成するが、食塩含有区ではアミノ酸の生成が著しく阻害されている。従つてアミノ酸生成自己消化酵素も前報 *proteolytic enzyme* と同様に食塩によつて著しく阻害作用を受けることが明らかとなつた。而してアミノ酸の増加曲線の勾配からも明かな様に2割5分塩の塩辛では腐敗によると思われるようなアミノ酸の増加は示さない。

4. pH の変化

水素イオン濃度は Table 1 の如くで、熟成が進むとその pH は低下する。仕込後5日目あたりから再び上昇しその後はあまり増加もなく40日で6.13程度を示した。前報でも pH と酵素作用との関係について述べたが、pH 5.80~6.13では *proteolytic enzyme* も充分作用しうるから、これ位の pH の変動では塩辛の熟成速度と成分変化に影響を与える程ではなく、従つて特に pH を調整するような措置は食味の点からも必要とは思われない。

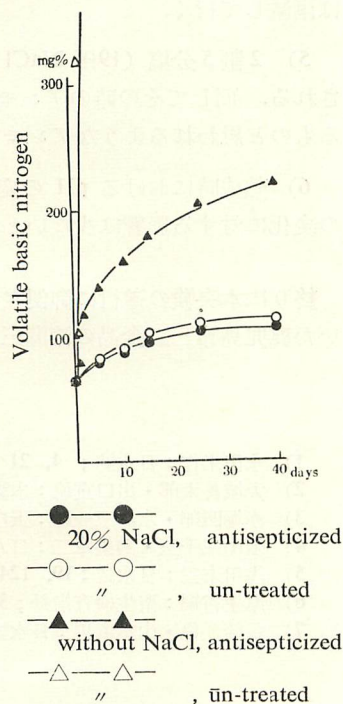


Fig. 3. Variation of the volatile basic nitrogen in the pyloric coeca of skipjack during the autolysis with or without NaCl.

Table 1. Variation of pH values in the course of ripening of "Katsuo-Shiokara"

Storage in days	0	1	2	3	5	10	15	25	40
pH	5.90	5.85	5.80	5.90	6.10	6.12	6.10	6.12	6.13

要 約

カツオ塩辛の熟成中の化学的変化をしらべて次のような事実を明らかにした。

- 1) アミノ酸生成量は仕込んでから、10日位は直線的に増加し、其の後は徐々に増加して25~30日目に最高値を示す。
- 2) 熟成1カ月目頃からアミノ酸が徐々に減少して行くが、これはその頃から発育した細菌によるアミノ酸の消費量が未変性の残存 *proteolytic enzyme* によるアミノ酸の生成量を凌ぐためと考えられる。
- 3) アミノ酸の生成量から判断すれば1カ月で熟成は完成されるように見受けられるが、その頃のものは未だ呈味に難点があり、多少腥臭を有する。

4) 熟成中に著しく揮発酸の生成が見られるが仕込後 15 日目位に最高値を示し、その後は漸減して行く。

5) 2 割 5 分塩 (19% NaCl 相当) の塩辛の熟成中にはアンモニヤは極めて徐々に生成される。而してその時のアンモニヤの増加曲線の勾配から熟成が長期に亘つても腐敗によるものと思われるようなアンモニヤの生成は認められない。

6) 熟成時における pH の変化はあまりなく、従つてそれによる塩辛の熟成速度と成分の変化に対する影響は少ないと考えられる。

終りに本実験の遂行に御便宜を賜つた越智教授に感謝致します。なお実験試料を提供頂いた鹿児島市三二食品の漆間三二氏にも深謝する。

文 献

- 1) 永田米作：日水誌；4, 21 (1935)
- 2) 大城善太郎・出口重遠：本誌 7, 181 (1958)
- 3) 赤堀四郎・水島三一郎：蛋白質化学 1, 201 (1953)
- 4) 須山三千三・鴻巣章二：日水誌；23, 555 (1958)
- 5) 浅川末三：日水誌；19, 124 (1953)
- 6) 厚生省編：衛生検査指針；39 (1951)
- 7) 長崎 亀・山本竜男：日水誌；20, 613, 617 (1954)