

報 文

味認識装置および成分分析による「うるか」熟成度の評価

Evaluation of aging status of URUKA by the taste sensor and component analyses.

永田 善明*・上池 貴晃**・近重 克幸*・大渡 康夫*・土佐 典照***

うるかの熟成度を評価する目的で、仕込み年度の異なる試料について遊離アミノ酸、香気成分、味認識装置による味覚数値の分析を行った。その結果、仕込み後経過年数の長い試料ほど遊離アミノ酸が増加し、香気成分ではエステル類が増加した。味認識装置による分析では酸味、苦味雑味、渋味刺激が減少し、旨味が増加した。うるか生産者は「味がまろやかとなる3年熟成品を製品として出荷する」という基準を設けていたが、この基準が科学的に裏付けられた。

1. はじめに

感性数値化・食品等高付加価値化プロジェクトでは、味認識装置、におい識別装置等の人の香味感覚を模倣した分析機器を用いて島根県産品を分析し、その美味しさを科学的に裏付けることにより販売促進につなげることを目的に研究開発を行ってきた。平成25年度のプロジェクト開始より、生鮮品、加工品を問わず島根県産品を広く分析し、生産者にデータ提供を行ってきたが、その一例としてうるかの分析結果について報告する。うるかは鮎の塩辛で島根県内では高津川、江の川の流域において生産されており、高級珍味として知られている¹⁾。使用部位により苦うるか、子うるか、身うるか等があるが、今回分析を行ったのは苦うるかで、特に高津川漁業協同組合が生産しているものは生産者の経験と官能評価から「味がまろやかとなる」とされる3年熟成品を出荷対象としている。この3年熟成について科学的根拠を得る目的で、仕込み後経過年数の異なる試料について遊離アミノ酸、香気成分、味認識装置による分析を行い、品質評価を行った。

2. 試料および方法

2.1 試料

うるかは平成27年4月に高津川漁業協同組合より提供を受けた。仕込み年度は平成22, 23, 24, 25, 26年度の計5種である。生産者からの聞き取りによると、うるか原料である鮎内臓は消化管内の砂利等を取り除いた後、原料に対して約20%の食塩を加えて仕込み、3年間熟成させたものを出荷対象としている。4年以上の熟成品はうるかの液状化が進んで箸による採取が困難となる。本報告の分析では平成26年度のものが熟成0年で仕込み後約半年経過したものとなる。

*感性数値化・食品等高付加価値プロジェクトチーム
環境技術科, *浜田技術センター

2.2 試料の前処理

うるか試料20gに180gのイオン交換水を加え、ブレンダー(WARING社製モデルLB10BUJ)で中速、30秒間粉碎混合した。得られた懸濁液を遠心分離機(日立製作所製CF16RX)を用いて5000rpm、10分間遠心分離し、上清を回収した。この上清をろ紙No.5Cでろ過して分析用試料とした。

2.3 遊離アミノ酸

2.2項の試料をイオン交換水で50倍に希釈し、アミノ酸分析システム(島津製作所製LC-10)を用いてポストカラム誘導体化法²⁾により17種の遊離アミノ酸を分析した。

2.4 GCMS

2.2項の試料1 mLを20mLのヘッドスペースバイアルに封入し、SPME法³⁾を用いて90℃20分の抽出により揮発成分を濃縮した後GCMSに導入した。分析装置および分析条件を表1に示した。得られたデータについて、NIST11マスペクトルライブラリを用いてスペクトルサーチを行い化合物を推定した。

2.5 味認識装置

味認識装置分析には味認識装置(インテリジェントセンサーテクノロジー社製SA-402B)を用いた。センサーは食品用5種(旨味AAE, 塩味CT0, 酸味CA0, 苦味C00, 渋味AE1)を用いた。分析用試料は、2.2項の試料をイオン交換水で5倍希釈したものをを用いた。

2.6 無機イオン

2.2項の試料をイオン交換水で500倍に希釈し、イオンクロマトグラフシステム(Dionex社製DX-500)を用いてカチオン、アニオンを分析した。

3. 結 果

3.1 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸の分析結果を図1に示した。仕込み後経過年数に従い総遊離アミノ酸量は増加し、2年以上の経過品ではほぼ一定となった。個別のアミノ酸に着目すると、ヒス

表1 GCMS分析条件

GCMS装置	Thermo Fisher Scientific Trace1310GC, ISQ QD, TriPlus RSH	
SPME条件	ファイバー 抽出	supelco DVB/CAR/PDMS 10mm 90°C10分保温-90°C20分抽出
GC条件	キャリアガス カラム 気化室 昇温プログラム	He, constant pressure 160kPa TG-WAXMS 0.25mm×60m, 0.25µm splitless 1min 270°C 40°C4分保持-昇温5°C/分-250°C9分保持
MSD条件	スキャン範囲 イオン源 トランスファーライン	40-400(m/z) 200°C 250°C

チジンは経過年数にかかわらずほぼ一定であり、チロシンは2年経過品が最も高くそれ以降は減少、システインは経過年数に伴って含有量が少なくなった。他のアミノ酸はいずれも経過年数が長いほど含有量が多くなる傾向にあった。

3.2 香気成分

図2にGCMSによる全試料のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示した。また、比較的強度の強いピークに番号を付し、NIST11マススペクトルライブラリを用いて化合物検索を行った結果を表2に示した。なお表中物質名は類似度の高い順に提示された候補の第一番目であり、他ピークと化合物名が重複している場合がある。またピーク強度と仕込み後経過年数との関係について、仕込み後経過年数に関わらず最大ピークでありかつ変動係数の最も小さ

いピーク5を基準として各ピークの相対値を図3に示した。ピーク番号1から8までは全試料に共通して見られ、特に強度の強い1, 5, 6, 7, 8は候補物質としてそれぞれペンタデカン, ヘプタデカン, 8-ヘプタデセン等の炭化水素が提示された。これらのピークは試料の仕込み後経過年数による強度変化はあまり見られなかった。保持時間36分以降のピーク番号9から33までは試料の仕込み後経過年数により強度が異なり、ピーク17, 25, 29は経過年数が長くなるに従いピーク強度が小さくなるのに対し、それ以外のピークは経過年数が長くなるに従いピーク強度が大きくなった。ピーク17, 25, 29は候補物質としてそれぞれヘキサデカナール, パルミチン酸(n-ヘキサデカン酸), パルミトレイン酸(9-ヘキサデセン酸)が提示されており、

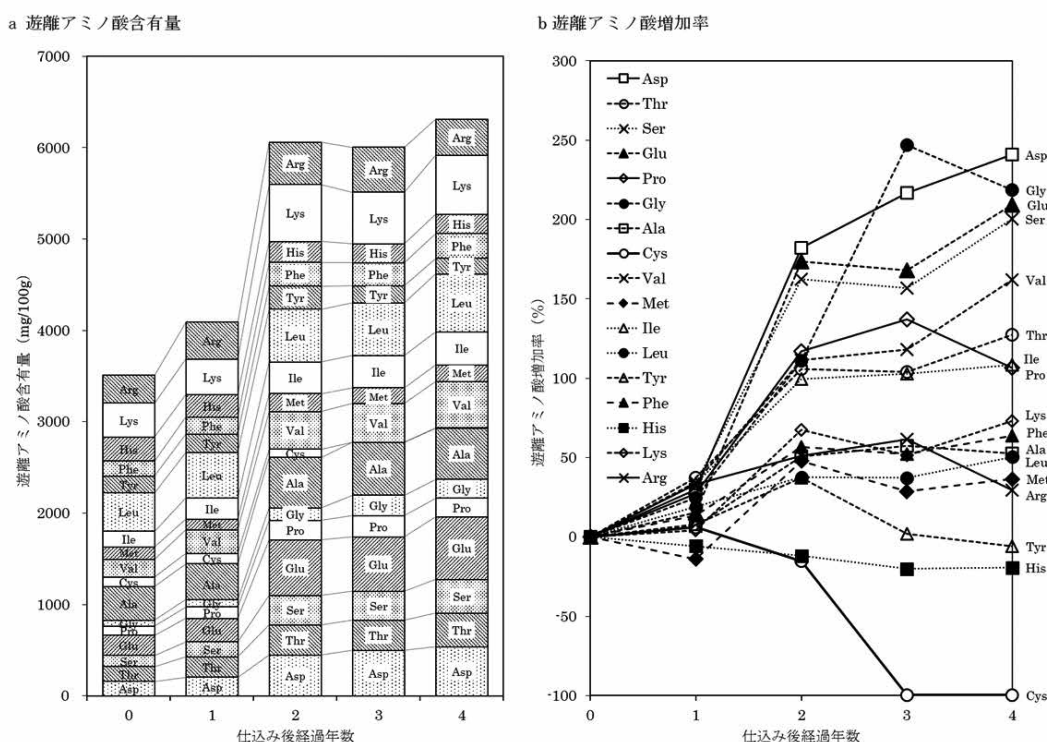


図1 うるか試料に含まれる遊離アミノ酸
a: 遊離アミノ酸含有量, b: 遊離アミノ酸増加率

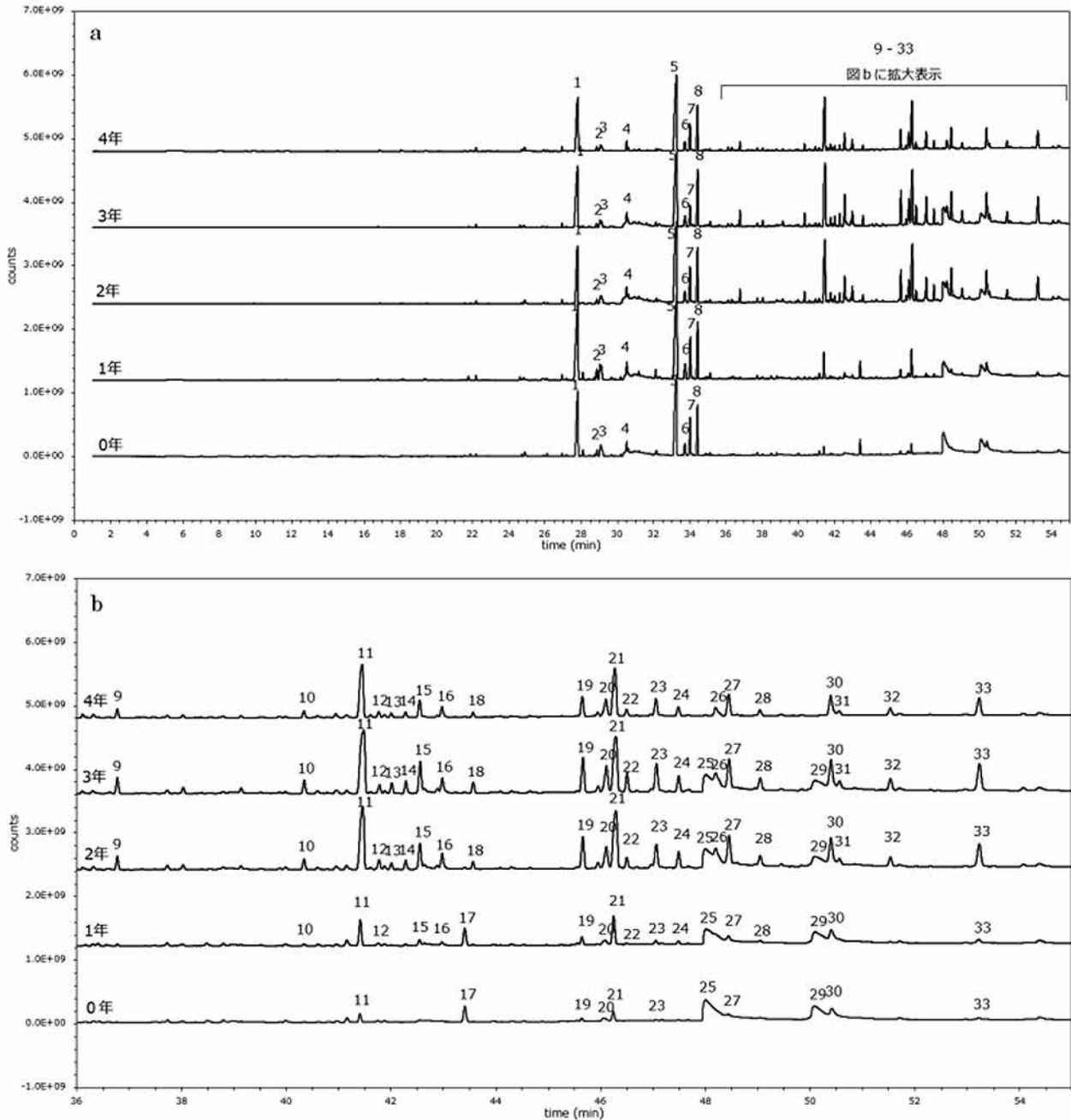


図2 うるか試料のGCMS分析結果 (TIC)
 a: 全クロマトグラム, b: クロマトグラム拡大 (RT=36~55min).
 クロマトグラム左に仕込み後経過年数を示した.

脂肪の分解産物であると考えられる。一方、これら以外のピークは候補物質がほぼ脂肪酸のエチルエステルまたはメチルエステルであり、発酵により脂肪酸がエステル化されたと考えられる。これらのピーク強度は仕込み後2年または3年経過品ではほぼ最大強度となり、それ以降では減少していた。

3.3 味認識装置分析

味認識装置では5種のセンサーにより先味、後味の合計8種の味を測定したが、得られる味覚数値は相対的なものであるため、分析した5試料の平均値を0として各試料の

値を相対値で図4にレーダーチャートで示した。味認識装置による相対値は1以上の違いでも味の違いが認識できるとされているが、これは試料の希釈率にも影響を受けるため今回は単純に数値の大小のみを比較した。経過年数の最も長い仕込み後4年試料のみチャートの形状が他と異なり、酸味、渋味刺激が弱く、苦味雑味、旨味、塩味が強い傾向が見られる。酸味、旨味については試料のpHの影響と考えられ、味認識装置の特性としてpHが酸性側であるほど酸味値は大きくなり、逆に旨味値は小さくなる。本分析では試料のpHを測定していないため推測になるが、

表2 GCMS各ピークのマススペクトルライブラリによる化合物検索結果

peak No.	保持時間(分)	Library検索結果
1	27.81	Pentadecane
2	28.86	Pentadecane, 6-methyl-
3	29.07	1-Hexadecanol
4	30.51	Hexadecane
5	33.25	Heptadecane
6	33.72	8-Heptadecene
7	34.01	8-Heptadecene
8	34.42	8-Heptadecene
9	36.77	Dodecanoic acid, ethyl ester
10	41.45	Tetradecanoic acid, ethyl ester
11	41.45	Tetradecanoic acid, ethyl ester
12	41.77	Ethyl 9-tetradecenoate
13	42.00	Ethyl 9-tetradecenoate
14	42.28	Ethyl 9-tetradecenoate
15	42.54	Ethyl 13-methyl-tetradecanoate
16	42.97	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-
17	43.41	Hexadecanal
18	43.56	Pentadecanoic acid, ethyl ester
19	45.65	Hexadecanoic acid, ethyl ester
20	46.10	E-11-Hexadecenoic acid, ethyl ester
21	46.27	E-11-Hexadecenoic acid, ethyl ester
22	46.50	E-11-Hexadecenoic acid, ethyl ester
23	47.05	Ethyl 9,12-hexadecadienoate
24	47.49	Ethyl 9,12-hexadecadienoate
25	48.02	Palmitic acid
26	48.20	Ethyl 6,9,12-hexadecatrienoate
27	48.45	Methyl 8,11,14-heptadecatrienoate
28	49.04	Methyl 4,7,10,13-hexadecatetraenoate
29	50.08	Palmitoleic acid
30	50.39	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester
31	50.55	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester
32	51.53	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester
33	53.23	Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate

仕込み後4年試料は酸味値が他試料と比較して小さくなっていることから、pHが中性側にシフトしていると考えられる。仕込み後0年から3年の試料で味覚数値の変化を図5に示した。1年以上の経過品で旨味が強くなり、2年以上経過品で苦味雑味、渋味刺激等の他の味項目が減少する傾向が見られた。

3.4 無機イオン

うかでは無機イオンに占めるNaClの割合が高く、この濃度が保存性と熟成に影響を与えるため基礎データを得る目的でアニオン、カチオンをイオンクロマトグラフで分析した。表3に無機イオンの分析結果を示した。値は2.2項の処理前のうか試料に換算している。含有される無機イオンはほぼNa⁺とCl⁻であり、製造工程において添加した食塩が大部分を占めていると考えられた。聞き取りによれば食塩添加量は原料の状態を見つづ原料重量に対して外割20%（原料100%+食塩20%）または内割20%（原料80%+食塩20%）で調整しているとのことで、ここから計算される食塩濃度は16.7%~20%となるが、実測値ではNa⁺より計算した食塩相当量は14.7~18.4%で若干低めであった。

4. 考 察

4.1 遊離アミノ酸、香気成分

塩辛類に含まれる遊離アミノ酸は内在性酵素や微生物発酵によるタンパク質消化に伴い増加するが、イカ塩辛については塩分15%の場合、発酵初期に内在性酵素による自己消化、発酵後期に微生物による発酵作用が熟成に寄与して

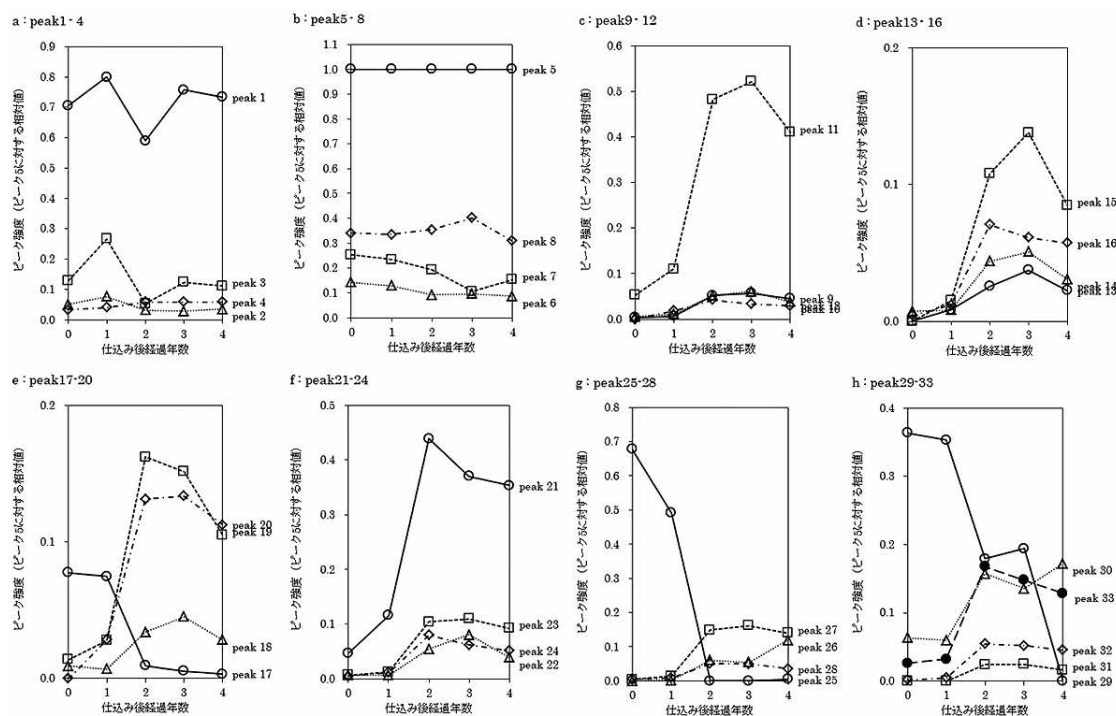


図3 GCMS相対ピーク強度と仕込み後経過年数の関係

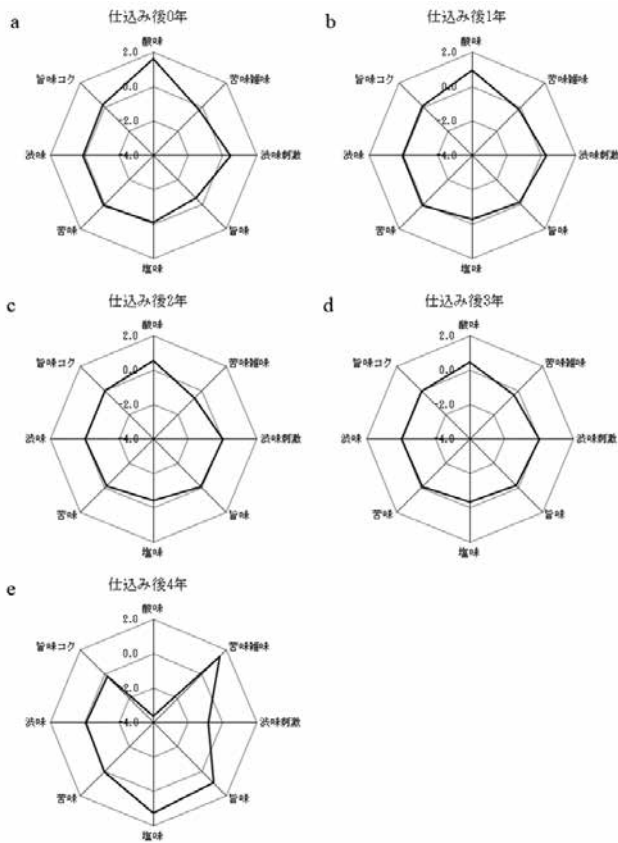


図4 味認識装置によるうるか分析結果（相対値）

おり、また塩分20%においては熟成期間が長くなるに従い菌数は減少することから、熟成に寄与するのは内在性酵素が主で微生物の寄与はわずかであると考えられている⁴⁾。文献によればうるか製造において添加する食塩量は15%であり⁵⁾、本報告の分析においてもそれに近い値であった。井岡は高津川産のうるかの生菌数、成分分析について報告し、その中で塩分は苦うるかで16.1-17.9%、生菌数は $10^3 \sim 10^4$ オーダーであることを報告している⁶⁾。また、樋田らのはうるか熟成期間中の遊離アミノ酸に対する菌の寄与は小さく、むしろ香气成分の生成に関与しているとしている⁷⁾。以上のことから、今回分析したうるかの熟成過程は塩分15%と20%の中間の経過、すなわち内在性酵素による自己消化を主とした遊離アミノ酸の増加と、微生物発酵による香气成分の変化という相乗効果で熟成が進むものと考えられる。

うるかの熟成期間に伴う遊離アミノ酸の変化は、樋田らによれば、総遊離アミノ酸は仕込み後21日目までは約3400 mg/100gであり⁷⁾、今回の分析による仕込み後経過年数0年試料の3509mg/100gとほぼ等しい。このことから、遊離アミノ酸の増加は仕込み後3週間程度で一度平衡状態となり、その後半年程度はほとんど増加しない、ということになる。しかし、今回の分析から1年目、2年目と熟成期間が経過するに従い総遊離アミノ酸量は増加し、2年目以降はほぼ一定となっていることから、遊離アミノ酸の増加に

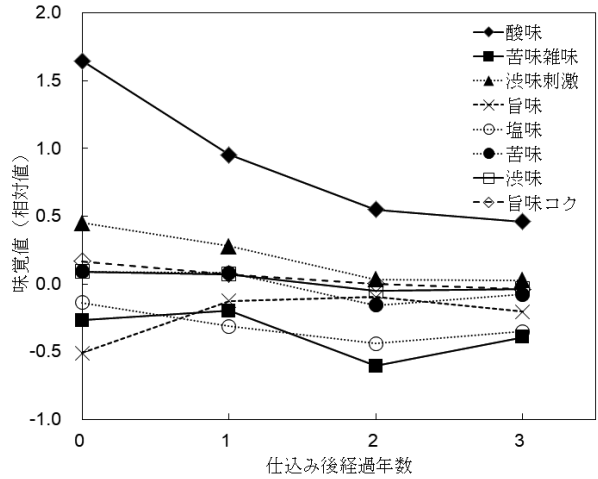


図5 味認識装置によるうるかの味覚値変化（相対値）
凡例は図中に示した。

表3 うるか試料の無機イオン含有量（g/100g）

イオン種	仕込み後経過年数				
	0年	1年	2年	3年	4年
Na ⁺	7.12	6.67	5.84	7.24	5.78
K ⁺	0.19	0.19	0.17	0.37	0.18
Mg ²⁺	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Ca ²⁺	0.06	0.08	0.03	0.02	0.03
Cl ⁻	10.5	9.17	7.95	10.41	7.23
NO ₃ ⁻	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
SO ₄ ²⁻	Tr	Tr	Tr	0.01	0.01
PO ₄ ³⁻	Tr	Tr	Tr	0.03	Tr
食塩相当量 (g/100g)	18.1	17	14.9	18.4	14.7

は短期的なものとの長期的なものの2段階の過程が存在する可能性がある。これは分解対象となるタンパク質の消化の難易によると考えられる。個別のアミノ酸に着目した場合、多くの遊離アミノ酸が熟成期間に伴って増加するのに対し、システインは減少傾向を示すという異なった挙動を示し、3年以上では0となった。システインは還元性を持つ含硫アミノ酸で、生体中ではタンパク質を構成するほかラジカルスカベンジャーとして働くグルタチオンの材料ともなる。よって熟成初期における自己消化により生成したシステインが、その後の微生物代謝により消費された可能性がある。またシステインは酸化条件下では速やかにシスチンへと変化するため、熟成に伴う発酵雰囲気の変化により減少した可能性も考えられる。なお、システインはエグ味を呈するアミノ酸であり、その減少はうるかの味を好ましいものにすると考えられる。

香气成分については仕込み後経過年数0年では高沸点成分のピークは脂肪酸およびそのアルデヒドであり、それ以外のピークは比較的少ないが、仕込み後経過年数2年よりエステル類のピークが数、面積ともに増加してくる。今回検出された脂肪酸の主なものはパルミチン酸（ピーク25）、パルミトレイン酸（ピーク29）であり、これらは油臭を与える。仕込み後経過年数により増加する脂肪酸エステル類

はこれら脂肪酸が代謝されたものと考えられる。一般に酵母の発酵生成物として酒、味噌、醤油等の醸造製品で検出される脂肪酸エステル類はフルーツ様の好ましい香気を与えるが、うるかより検出されたエステル類は炭素鎖が14-18と比較的長いもので、におい成分データベースAroChemBase (Alpha M.O.S社製)に登録されているにおい質によると最もピーク面積が大きいテトラデカン酸エチル(ピーク11)はエーテル様、すみれ様、ロウ臭である。また酸化油臭の原因となる脂肪酸アルデヒドとしてはヘキサデカナール(ピーク17)が検出されているが、香気としては段ボール臭で、仕込み年数に従って減少している。これら香気成分の消長が2-3年目で平衡状態となっていることは遊離アミノ酸と同様であり、「3年熟成」という基準は極めて理にかなっていると言える。

4.2 味認識装置による分析結果

味認識装置による分析では、仕込み後経過年数4年のものみ値が極端に異なっていたが、それ以外の試料についてはおおよその傾向として仕込み後1年以上の経過品で旨味が強くなり、2年以上経過品で苦味雑味、渋味刺激等の他の味に減少傾向が見られた。このことは、「旨味が増し、まるやかになる」という官能評価結果と一致していると言える。しかし各味覚値と遊離アミノ酸含有量、無機イオン含有量との間に相関は見られないため、味認識装置による評価はセンサーの「広域選択性」により独自の方法で味を数値化したものと言える。味認識装置のセンサーは測定対象とする味物質以外にもpHや塩分濃度の影響を受ける。これは人の味覚に近いという意味でまさしく味を検出しているのであるが、単なる成分センサーとして考えると解釈を誤るという点に注意が必要である。

また今回の分析により、渋味センサーAE1は一度の使用でセンサー出力の低下により使用不能となった。渋味センサーAE1はタンニン酸や茶カテキン等のフェノール性水酸基を持つ化合物に対して応答するが、試料によっては劣化が著しくポリフェノールを多く含む試料は特に影響が大きいことがわかっている。今回の分析試料ではポリフェノール類が多く含まれるとは考えにくいですが、エステル、油脂等の疎水性の強い物質か、脂質分解酵素などセンサー膜成分に直接影響を与えるような何らかの物質による影響が考えられる。

5. ま と め

仕込み後経過年数が0年から4年の熟成期間の異なるう

るかについて、遊離アミノ酸分析、GCMSによる香り成分分析、味認識装置による味覚分析を行った。その結果、生産者が出荷基準としている3年熟成という期間の合理性を裏付けることができた。

うるかの成分に関する研究報告は極めて少なく、JDreamⅢ検索においてもわずか4件のヒットのみである(検索式=(uruka+うるか+ウルカ)*(鮎+あゆ+アユ+sweetfish+Plecoglossus), 104件中うるかに関するもの4件,(salt+塩)*(鮎+あゆ+アユ+sweetfish+Plecoglossus)*(component+ingredient+成分)591件中うるかに関するもの3件, 2017年11月6日現在)。これはうるかの生産地が限定的であること、生産量が少ない珍味であること等の理由により研究対象となりにくかったためと考えられる。本報告は断片的ではあるが、うるかの成分データ、熟成による成分変化についての情報を提供する数少ない資料である。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料提供および有益なご助言をいただいた高津川漁業協同組合様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 高松伸枝. 日本の伝統食品(第27回・最終回)うるか. 食品と容器. 2015, vol.56, no.8, p.482-485.
- 2) 衛生試験法・注解. アミノ酸. 日本薬学会 編. 東京, 金原出版, 2015, p.199-203.
- 3) 宇都宮 仁. ヘッドスペース固相マイクロ抽出法による清酒中の遊離脂肪酸, 高級アルコール及びエステルの分析. 日本醸造協会誌, 1999, vol. 94, no.3, p.252-257
- 4) 森勝美. “第7編第2章 塩辛類”. 食品の熟成. 佐藤信監修. 東京, 株式会社光琳. 1984, p631-653.
- 5) 加島隆洋. “第8章 塩辛類 うるか”. 全国水産加工品総覧. 福田裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子 監修. 東京, 株式会社光琳, 2005, p.429-455.
- 6) 井岡久. 「うるか」の品質改良試験-市販製品の一般性状と生菌数-. 島根県水産試験場平成元年度事業報告. 1989, p.112-114.
- 7) 樋田宣英, 望月聡, 高松伸枝, 古江国昭. 大分県産鮎ウルカの高品質化に関する研究. 平成8年度研究報告大分県産業科学技術センター. 1996, p.77-80.