

用塩量の異なるうに塩辛の熟成中における脂質劣化の相違

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	大島, 敏明 和田, 俊 小泉, 千秋
巻/号	52巻3号
掲載ページ	p. 511-517
発行年月	1986年3月

用塩量の異なるうに塩辛の熟成中における脂質劣化の相違

大島 敏明, 和田 俊, 小泉 千秋

(1985年8月1日受理)

Lipid Deterioration of Salted Gonads of Sea Urchin during Storage at 5°C

Toshiaki Ohshima, Shun Wada, and Chiaki Koizumi

Gonads of sea urchin *Strongylocentrotus nudus* were salted with 10, 15, and 20% NaCl and stored at 5°C for about 27 weeks. During storage, composition of lipid of the salted gonads was analyzed. TBA value and contents of VBN, carbonyl, and oxo-acid were also determined.

The content of triglyceride, a principal component of non-polar lipids, of salted gonads decreased during storage, while that of free fatty acid increased. The changes in the contents of these lipid classes occurred noticeably in the sample with NaCl added at a higher concentration. The contents of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine, major components of polar lipids, decreased, being accompanied with formations of lysophosphatidylcholine (LPC) and lysophosphatidylethanolamine. A larger amount of LPC was accumulated in the sample with NaCl added at higher concentration.

Fatty acid composition of the total lipid in all samples remained almost unchanged during storage. However, percentages of C_{20:4} and C_{20:5} decreased in the polar lipid fraction, while it increased in the non-polar lipid fraction.

These results suggested that the lipid deterioration of salted gonads of sea urchin during storage was caused through a hydrolytic reaction rather than oxidative one.

ウニの生殖巣は、古くから塩辛（粒うに、ねりうに）に加工され、独特の濃厚なうま味をもつ珍味食品として賞味されてきた。これまで、うに塩辛に関する研究は少なく、熟成中における成分変化を扱った研究¹⁻⁵⁾がいくつか見られるにすぎない。一方、ウニの生殖巣に含まれる脂質については、構成脂肪酸の種類が多いことや特殊な脂肪酸を含むものがあることなどから、その脂肪酸組成に関する研究は比較的多い。⁶⁻¹⁴⁾

しかしながら、うに塩辛の熟成中における脂質成分の変化については藤野らの研究¹⁵⁾があるのみで、熟成中に triglyceride (TG) およびリン脂質が減少し、遊離脂肪酸および lysophosphatidylcholine (LPC) が蓄積するという。

そこで、本研究ではうに塩辛の熟成中における脂質成分の変化に及ぼす用塩量の影響を調べると共に、特有のえご味の発生に関係が深いといわれるカルボニル化合物およびケト酸量の酸化についても検討した。

実験方法

うに塩辛の調製 1984年7月中旬岩手県釜石湾尾崎白浜で採集したキタムラサキウニ *Strongylocentrotus*

nudus の生殖巣を用いた。

ウニ生殖巣は、よく水切りすると共に水分をガーゼでできるだけ吸い取ったのち、包丁で細切した。これをよく混和したのち 100 ml 容の広口のポリびんに 100 g ずつ秤り取り、一定重量の食塩を加えてよく攪拌し、密栓した。食塩の添加量は生殖巣 100 g につき 10, 15 および 20 g とし、それぞれ 10 g 区, 15 g 区および 20 g 区とした。熟成は 5°C の低温室で行い、最初の1週間は、1日1回攪拌して食塩の溶解を促進した。1回の分析に 100 g (1びん) の塩辛を用いた。

水分、食塩および揮発性塩基窒素 (VB-N) の定量 水分は常圧加熱乾燥法、食塩は Volhard の湿式法¹⁶⁾、VB-N は Conway の微量拡散法¹⁷⁾で定量した。

TBA 値、全カルボニル化合物およびケト酸の定量 TBA 値は Sinnhuber and Yu の方法¹⁸⁾により測定した。全カルボニルおよびケト酸は、80% エタノール抽出液¹⁹⁾について太田の比色法²⁰⁾および Shimizu の比色法²¹⁾でそれぞれ定量した。

脂質の抽出および分画 総脂質 (TL) を Bligh and Dyer 法²²⁾により抽出した。TL は Biobeads SX₂ カラムクロマトグラフィー²³⁾で極性脂質区 (PL) と非極性脂

* 東京水産大学 (Tokyo University of Fisheries, Konan-4, Minato, Tokyo 108, Japan).

質区 (NL) に分画した。

NL および PL の脂質組成の分析 NL および PL を薄層クロマトグラフィー (TLC) にかけたのち、デンストメトリーにより脂質組成を求めた。薄層板には Silicagel 60 (厚さ 0.25 mm, Merck 社製) を用い、展開溶媒は NL の分析には石油エーテル: エーテル: 酢酸 (82:18:1, v/v) を、PL にはクロロホルム: メタノール: 酢酸: 水 (125:75:16:4, v/v) を用いた。展開後、重クロム酸カリ飽和 70% 硫酸溶液を噴霧し、約 120°C, 30 分間加熱した。ついで、島津高速 TLC スキャナー CS 920 を用い、590 nm における吸光値から各脂質クラスの組成比を求め、さらに NL および PL 含量から試料 100 g 中の含量を算出した。

PL の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) PL を HPLC にかけてクロマトパターンを調べた。カラムには Partisil 10 SCX (4.8 mm×250 mm) を、溶離液にはアセトニトリル: メタノール: 水 (60:30:7, v/v) を流速 1.4~1.6 ml/min で用いた。

脂肪酸組成の分析 常法に従いけん化、メチル化後、ガスクロマトグラフィー (GLC) により以下の条件で分析した。カラム, 3 mm×2 m ガラスカラム; 充てん剤, 20% DEGS, Gas Chrom P (80~100 メッシュ); カラム温度, 195°C。

結 果

水分, 食塩および VB-N の変化 生ウニの水分は 71.6%, うに塩辛の水分は約 27 週間の熟成中食塩 10% 区が 64.8~65.5%, 15% 区が 61.7~62.9%, そして 20% 区が 57.5~61.0% であった。生ウニの食塩含量は 1.4% であった。これは生ウニを海水に漬けた状態で輸送したためである。塩辛の食塩含量は、10% 区が 8.9~9.5%, 15% 区が 12.7~13.6%, そして 20% 区が 16.1~16.5% であった。

熟成中における VB-N の変化を Fig. 1 に示す。試験区ごとに水分および食塩含量が異なるので、VB-N は水分および食塩を除いた乾物重量当たりで表わした (以下, TBA 値, 全カルボニル化合物およびケト酸についても同様)。生ウニの VB-N は 17.6 mg/100 g であった。塩辛の VB-N は、いずれの試験区でも熟成の 6~8 週目までに急激に増加したが、その後 10% 区は約 55 mg/100 g, 15% 区は約 42 mg/100 g, そして 20% 区は約 35 mg/100 g でほぼ一定値となった。食塩含量の高い試料ほど VB-N は低かった。

TBA 値, 全カルボニル化合物およびケト酸の変化 熟成中における TBA 値, 全カルボニルおよびケト酸の変化を Fig. 2, 3 および 4 に示す。TBA 値は、いずれの試験区においても最初の 12 週目までは大きな変化

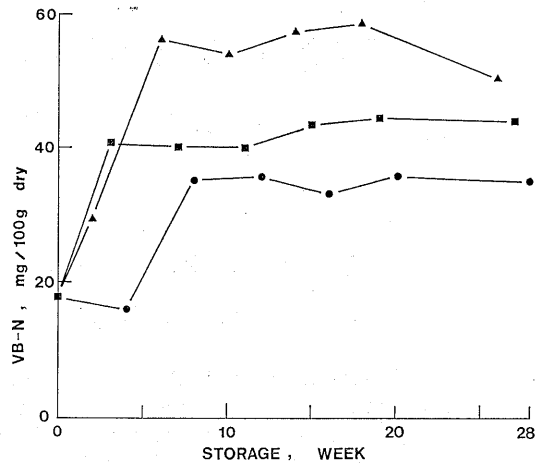


Fig. 1. Changes in the contents of VB-N in salted sea urchin gonads during storage at 5°C. ▲, 10% NaCl; ■, 15% NaCl; ●, 20% NaCl.

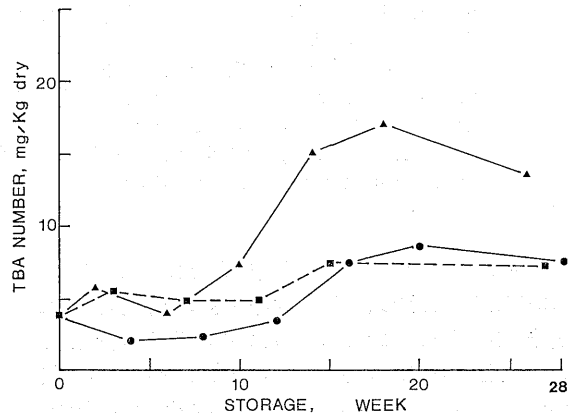


Fig. 2. Changes in TBA number of salted sea urchin gonads during storage at 5°C. Symbols are the same as in Fig. 1.

はないが、その後漸増した。増加量は、10% 区で最も大きく 18 週目に最高値に達したが、その後やや減少した。

全カルボニルは熟成の 6 週目前後までにいずれの試験区でも急激に増加したが、その後 20 週目前後まで変化なく、最後にやや減少した。試験区間における相違は認められなかった。

塩辛のケト酸含量は著しく低く、また熟成中における生成量も少なかった。ケト酸の生成は、15% 区および 20% 区より 10% 区でやや多いようであった。

NL および PL 含量の変化 本研究に用いたキタムラサキウニの生殖巣は未熟であったためか、脂質含量は 4.6% で低く、NL が 3.3%, PL が 1.3% であった。熟成中における NL および PL 含量の変化を Fig. 5 に示す。いずれの試験区でも、NL 含量は最初の 10 週

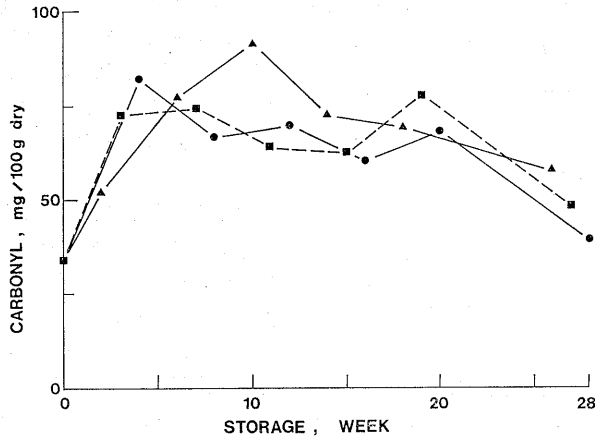


Fig. 3. Changes in the contents of total carbonyl in salted sea urchin gonads during storage at 5°C. Symbols are the same as in Fig. 1.

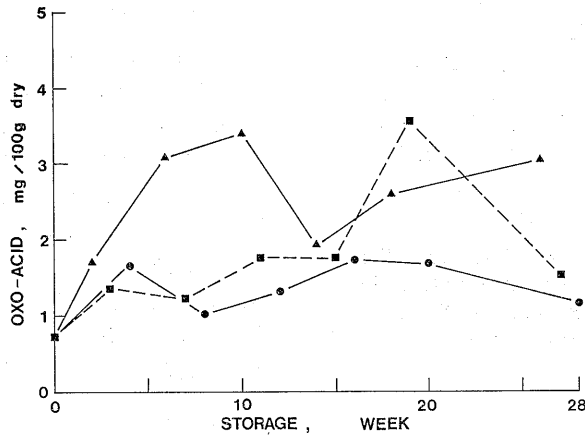


Fig. 4. Changes in the contents of oxo-acid in salted sea urchin gonads during storage at 5°C. Symbols are the same as in Fig. 1.

前後までは増加し、その後はほぼ一定値を示した。これに対して PL 含量は、熟成の初期に比較的著しく減少し、その後は漸減傾向を示した。試験区間における顕著な相違はみられなかった。NL が増加し、PL が減少したのは、後述するように PL から遊離した遊離脂肪酸 (FFA) が NL に分画されたためである。

脂質組成の変化 NL および PL の脂質クラスの変化を Fig. 6, 7 および 8 に示す。生ウエの NL は主として hydrocarbon (HC), sterol ester (SE), TG, diglyceride (DG), sterol (ST) および FFA から成る。このうち主な脂質クラスは TG で、NL の 88% を占めていた。熟成中最も変化の大きかった脂質クラスは、いずれの試験区でも TG と FFA で、前者は減少し、後者は増加した。26~28 週間の熟成中における TG の減少量の最も大きい試験区は 20% 区で 1784 mg/100g、ついで 15% 区で 1578 mg/100g、そして 10% 区で 1144

mg/100g であった。一方、FFA は熟成の終りまでに 10% 区で 1785 mg/100g、15% 区で 1916 mg/100g、そして 20% 区で 2068 mg/100g 増加した。すなわち、食塩濃度が高い試験区ほど熟成中における TG の減少量が大きく、FFA の増加量が大きかった。後述するように、リン脂質も熟成中に加水分解を受けているので、増加した FFA は TG とリン脂質に由来するが、両者の減少量から推察すると TG 由来の FFA の方が多い。

PL の主な構成脂質クラスは、phosphatidylcholine (PC), lysophosphatidylethanolamine (LPE), phosphatidylethanolamine (PE), phosphatidylserine (PS) および LPC である。このうち、熟成中における変化の大きい脂質クラスは、PC+LPE (PC が大部分、Fig. 9 参照) および PE で、いずれも著しく減少した。このほか、少量の LPC が蓄積するが、このことについては後

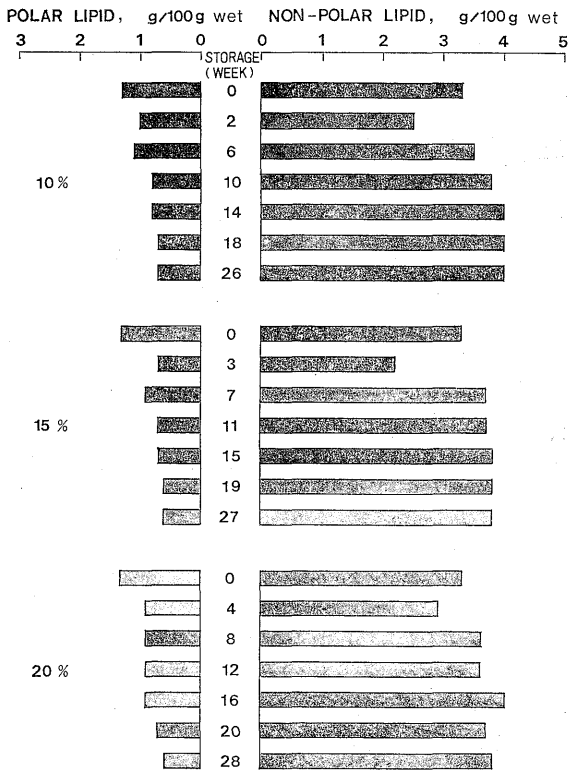


Fig. 5. Changes in the polar and non-polar lipid contents of salted sea urchin gonads during storage at 5°C. Percentages in the figure indicate concentrations of NaCl.

述する。熟成中、10% 区を除くと TBA 値はあまり増加しなかったため、PC および PE の酸化は僅かであったものと推定される。したがって、上述の PC および PE の減少は主として加水分解に基づくものと思われる。加水分解の程度は食塩濃度の影響をあまり受けないようである。

極性脂質成分の変化 熟成中における高速液体クロマトグラムのパターンの変化を Fig. 9 に示す。生ウニ試料では PE および PC の 2 つの大きなピークが認められるだけであるが、塩辛では熟成中に PE のピークが小さくなり、LPE のピークが出現し、増大した。熟成がさらに進行すると、LPE のピークは小さくなり、これに代って LPC のピークが出現し、次第に増大した。この LPC の蓄積の程度は 20% 区で最も顕著であった。

脂肪酸組成の変化 供試生ウニの TL, NL および PL の脂肪酸組成を Table 1 に示す。TL および NL の脂肪酸組成は相互に類似し、主な構成脂肪酸は $C_{20:5}$, $C_{20:2}$ ($C_{18:4}$ を含む), $C_{16:0}$, $C_{20:1}$ ($C_{18:3}$ を含む) および $C_{14:0}$ などであった。PL の脂肪酸組成は、 $C_{20:5}$ および $C_{20:4}$ の組成比が高く、 $C_{20:2}$, $C_{16:0}$ および $C_{14:0}$ が低い点で、前二者と相違した。

熟成中いずれの試験区でも、TL の脂肪酸組成はほとんど変化しなかった。このことは、脂質の加水分解はかなり著しく進行したものの、酸化はほとんど起こらなかったことを示す。一方、NL および PL の脂肪酸組成は変化した。NL および PL の構成脂肪酸のうち、比較的組成比の高い $C_{16:0}$ および $C_{20:5}$ の熟成中における変

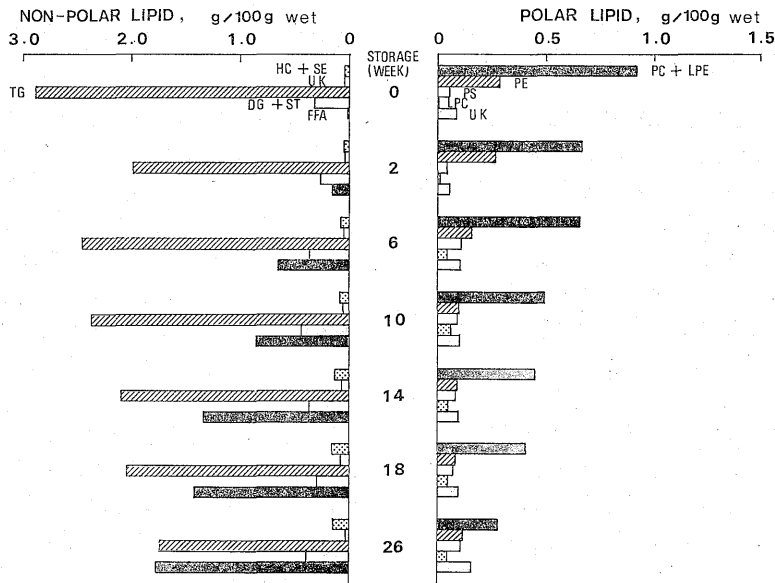


Fig. 6. Changes in the lipid class contents in polar and non-polar lipids of sea urchin gonads salted with 10% NaCl during storage at 5°C.

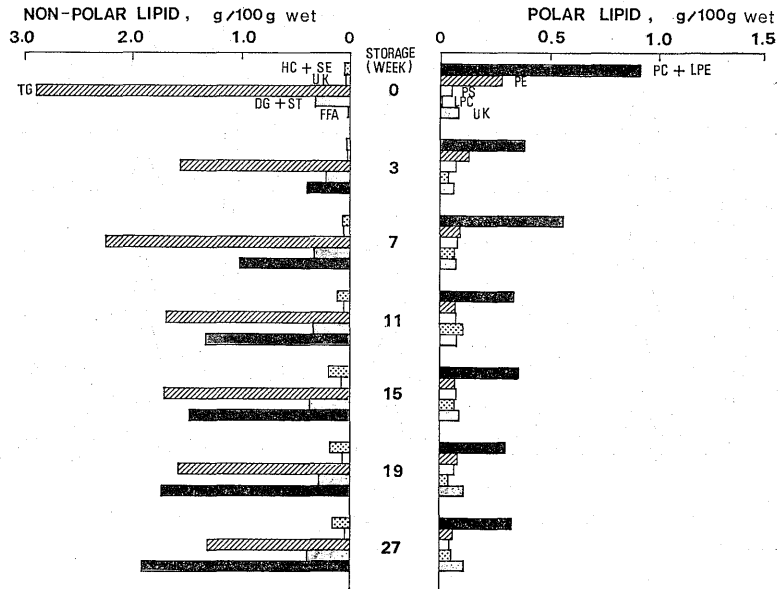


Fig. 7. Changes in the lipid class contents in polar and non-polar lipids of sea urchin gonads salted with 15% NaCl during storage at 5°C.

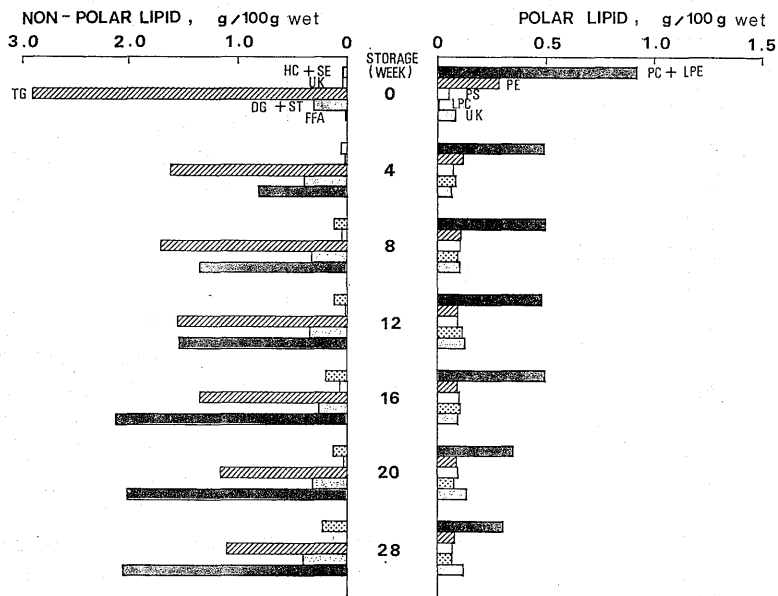


Table 8. Changes in the lipid class contents in polar and non-polar lipids of sea urchin gonads salted with 20% NaCl during storage at 5°C.

化を示すと、Fig. 10, 11 および 12 のようである。いずれの試験区でも熟成の初期に PL の $C_{20:5}$ の組成比が減少し、これに伴って $C_{16:0}$ が増加した。一方、NL では PL とは逆に熟成の比較的初期に $C_{20:5}$ の組成比が増加し、 $C_{16:0}$ が減少した。この $C_{20:5}$ の組成比の PL における減少と NL における増加は、PL の加水分解により生成した FFA が NL に分画されたためである。

$C_{20:5}$ の減少の程度は食塩濃度の高い試料ほど顕著であった。

考 察

うに塩辛の熟成中における脂質成分の変化の大部分は加水分解に基づくもので、脂質の酸化はあまり起こらないようである。加水分解を受ける主な脂質クラスは TG、

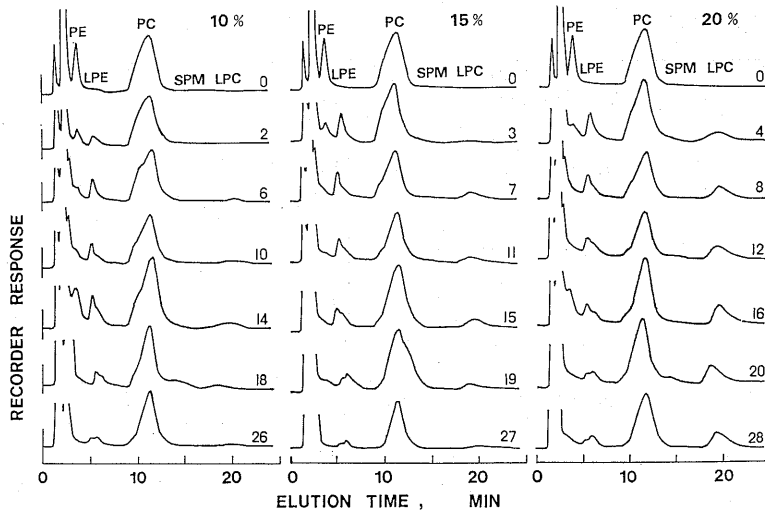


Fig. 9. Changes in the elution patterns of polar lipids in salted sea urchin gonads on high performance liquid chromatograms during storage at 5°C.

Table 1. Fatty acid compositions of TL, NL, and PL in the lipids of sea urchin gonads (wt%)

Fatty acid	TL	NL	PL
14:0	8.3	11.2	2.1
:1	1.0	1.4	—
16:0	14.4	17.6	8.2
:1	5.5	6.4	2.2
:2	0.3	0.4	—
18:0	1.9	1.8	2.6
:1	6.1	6.2	5.2
:2	2.6	2.7	1.6
20:0	0.9	0.9	0.7
:1 (18:3)	10.7	10.7	10.6
:2 (18:4)	15.4	15.2	9.3
:4	10.3	7.7	17.3
:5	15.6	10.9	30.1
22:2	3.4	3.1	2.8
:3	0.1	—	—
:4	0.9	0.9	1.4
:5	0.4	0.4	0.8
:6	1.0	1.6	0.7
24:2	0.2	0.3	—
Unknown	0.9	0.7	4.4
Sat.	25.5	31.5	13.8
Monoenoic	23.3	24.7	18.1
Polyenoic	51.1	43.9	64.0

PC および PE で、これらの減少に伴って FFA が増加した。藤野ら¹⁵⁾はエゾバフンウニ *Strongylocentrotus pulcherrimus* の生殖巣に 20% 食塩を加えて貯蔵し、同様に TG, PC および PE の減少と FFA および LPC の増加をみているが、これらの変化は生殖巣中に分布する脂質加水分解酵素によるものと推定している。本研究

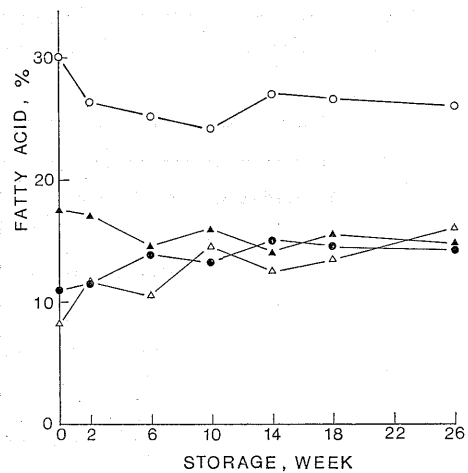


Fig. 10. Changes in the percentages of C_{16:0} and C_{20:5} in polar and non-polar lipids of sea urchin gonads salted with 10% NaCl. Polar lipid {C_{16:0} △, C_{20:5} ○}, non-polar lipid {C_{16:0} ▲, C_{20:5} ●}.

における脂質の加水分解も、生殖巣に存在する lipase や phospholipase の作用によるものと思われる。

TG の減少量と FFA の蓄積量は食塩濃度の高い塩辛ほど大きかったが、このことは TG の lipase による加水分解が高食塩濃度で進行しやすいことを示している。また、LPC の蓄積は 20% 区で最も顕著であった。PC は phospholipase A₂ (EC 3.1.1.4) および lysophospholipase (EC 3.1.1.5) の作用を受けて加水分解されるものと思われるが、この両酵素は 20% 区のような高食塩濃度に置かれると、活性のバランスが変化し、lysophospholipase 活性より phospholipase A₂ 活性が相対的に強くなるものと思われる。

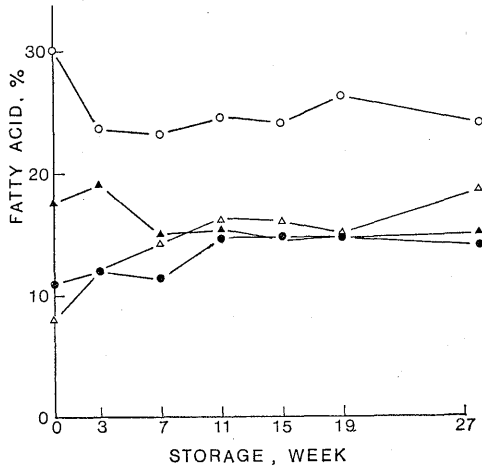


Fig. 11. Changes in the percentages of $C_{16:0}$ and $C_{20:5}$ in polar and non-polar lipids of sea urchin gonads salted with 15% NaCl. Symbols are the same as in Fig. 10.

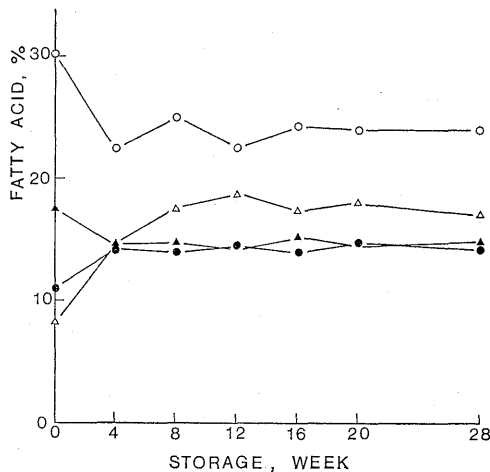


Fig. 12. Changes in the percentages of $C_{16:0}$ and $C_{20:5}$ in polar and non-polar lipids of sea urchin gonads salted with 20% NaCl. Symbols are the same as in Fig. 10.

三輪は²⁴⁾ウニのえご味の研究の中で、えご味は冷凍品ではモノカルボニルことにイソパレルアルデヒドが主役であり、塩辛では α -ケト酸が主役であると述べている。本研究では、いずれの試験区でも熟成の14週目以降にえご味が感知された。しかし、全カルボニル量もケト酸量も三輪がえご味を感知したウニにおける含量よりはるかに低かった。また、熟成の後期に全カルボニルもケト酸も共に減少したが、えご味はなお持続した。

一方、FFA含量は10%区では熟成の14週目で1335 mg/100gに、15%区では11週目で1332 mg/100gに、また20%区では8週目で1360 mg/100gに

達した。このような高濃度のFFAの塩辛の風味に及ぼす影響は明らかでないが、藤野らが指摘しているように、FFAもえご味の発生に関与している可能性が考えられる。

今後は、実際に流通している商品に添加されているアルコールの脂質成分の変化に及ぼす影響も調べてみる必要がある。

本研究を行うに当たり、実験に協力された安部優子嬢ならびに試料の入手に協力された岩手県水産試験場上村俊一氏に感謝する。なお、本研究の経費の一部は文部省特定研究費によった。

文 献

- 1) 畑 幸彦, 河内正通: 農水講研報, 9, 53-63 (1960).
- 2) 河内正通, 畑 幸彦: 農水講研報, 9, 383-390 (1960).
- 3) 河内正通, 畑 幸彦: 水大研報, 13, (1963) 23-28.
- 4) 河内正通, 畑 幸彦: 水大研報, 13, 29-36 (1963).
- 5) 川合祐史, 辻 浩司, 北川雅彦, 川合義春: 北水試月報, 41, 403-415 (1984).
- 6) 露木英男, 望月 篤: 日食工誌, 13, 380-384 (1966).
- 7) 島山 繁, 金田尚志: 栄養と食糧, 20, 220-222 (1967).
- 8) Y. Fujino, T. Negishi, and H. Ikezoe: *Res. Bull. Obihiro Univ.*, 7, 251-258 (1971).
- 9) 河内正通: 水大研報, 22, 95-104 (1973).
- 10) 河内正通: 日水誌, 42, 219-225 (1976).
- 11) 河内正通: 日水誌, 42, 491-496 (1976).
- 12) 河内正通: 日水誌, 42, 721-729 (1976).
- 13) K. Hayashi and T. Takagi: *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, 28, 40-46 (1977).
- 14) 高木 徹, 金庭正樹, 板橋 豊: 北大水産彙報, 33, 263-269 (1982).
- 15) 藤野安彦, 根岸 孝, 馬谷公子: 日食工誌, 17, 343-349 (1970).
- 16) 永原太郎, 岩尾裕之, 久保彰治: 食品分析法, 柴田書店, 東京, 1955, pp. 166-171.
- 17) E.J. Conway: 微量拡散分析及び誤差論 (石坂音治訳), 南江堂, 東京, 1957, pp. 82-84.
- 18) R.O. Sinnhuber and T.C. Yu: *Yukagaku*, 26, 259-267 (1977).
- 19) 三輪勝利: 日水誌, 36, 812-819 (1970).
- 20) 太田冬雄: 日水誌, 24, 334-337 (1958).
- 21) T. Shimizu: *J. Biochem.*, 37, 421-433 (1950).
- 22) E.G. Bligh and W.J. Dyer: *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917 (1959).
- 23) C.L. Tipton, J.W. Paulis, and M.D. Pierson: *J. Chromatogr.*, 14, 486-489 (1964).
- 24) 三輪勝利: 日水誌, 36, 932-939 (1970).