

削りぶしの抽出液におけるアミノ酸組成の比較検討

前川 隆嗣¹⁾, 甘蔗 志帆乃¹⁾, 野村 直孝¹⁾, 榎原 周平²⁾, 渡邊 敏明²⁾
(¹⁾前川TSH研究所*, (²⁾兵庫県立大学環境人間学部**)

Comparative Study on the Amino Acid Composition in Bouillons of Processed Fish

Takatsugu MAEKAWA¹⁾, Shihono KANJA¹⁾, Naotaka NOMURA¹⁾,
Shuhei EBARA²⁾ and Toshiaki WATANABE²⁾

¹⁾Maekawa Tast, Safety and Health Laboratory

²⁾Department of Environment for Life and Living, School of Human Science and Environment,
Himeji Institute of Technology, University of Hyogo

Summary

To elucidate the characteristics of “umami” of the bouillon extracted from boiled smoke-dried and molded bonito (Katsudashi), in this study we compared the composition and amount of amino acids to the different kinds of fish (mackerel, sardine), and the extraction time of bouillon. As a result, bonito bouillon was characterized by anserine and carnosine, mackerel bouillon (Sabadashi) by branched-chain amino acids, and sardine bouillon (Iwashidashi) by cystathionine. Also, in Katsubushi there was no difference in the composition and amount of amino acids between Ikkai-dashi (bouillon prepared from thick Katsubushi) and Ichiban-dashi (bouillon prepared from sliced Katsubushi). It was demonstrated that amino acids are extracted from sliced Katsubushi in a short time. The amino acids contained in Katsubushi, which is processed from raw bonito, contained 1.3 fold of that processed from frozen bonito, containing especially high concentration of anserine.

「だし」(調味料)は、古くから種々の調理に用いられ、我々の食生活を豊かにしてきた¹⁾。わが国では、かつおぶしや煮干し、コンブなどの水産物が天然調味料の原料として使われてきた。かつおぶしは、とくに優れたうま味 (umami) として広く利用されている²⁾。近年、化学技術の進歩に伴い、天然調味料・化学調味料ともに、開発が進み、種々の食品に利用されるようになってきた。しかし、このような中で最近、食品安全の観点から、伝統的な製法で作られるかつおだしなどの水産物の天然調味料 (だし) が見直しされつつある。

かつおぶしは、最初は亀節などで流通していた。乾燥法の違いにより、3つに大別される。天日乾燥による「天日節」、焙乾により乾燥させた「荒節」、荒節にカビを付け仕上げた「枯節」である。著者らは、これまでに乾燥方法の異なる5種類のかつおだしについて、アミノ酸分析を行ったところ、天日節は、荒節や枯節と比較し、全体にアミノ酸値は高く、アンセリンやアラニンがとくに高値を示していた。このように、かつおぶしの製法によってアミノ酸組成に相違のあることを明らかにしてきた³⁾。

そこで、本研究では、うま味についての特徴を明らかにするため、魚種および抽出時間の違いによるアミノ酸組成の比較検討を行った。また、並行して、原料魚の保存方法の違いによるアミノ酸組成についても比較検討を行った。

*所在地：兵庫県姫路市土山6-4-1 (〒670-0996)

**所在地：兵庫県姫路市新在家本町1-1-12 (〒670-0092)

実験方法

1. 実験材料

本実験に使用した試料は、かつおぶし(削り)、さばぶし(削り)、いわしぶし(削り)、カツオの血合い(削り)およびカツオの中骨(燻製)である。かつおぶしとしては、枕崎産の荒節の薄削り、さばぶしとしては燻製品の薄削り、いわしぶしとしては焼津産の燻製品の厚削りを用いた。これらの原料となる魚は、一般に漁獲後すぐに冷凍にされ、一定期間冷凍保存された後、「ふし」の加工に使用される。

本実験では、漁獲後に冷凍せずに低温のまま保存した鮮魚原料も使用した。この低温保存のカツオを加工したかつおぶしを、「冷凍かつおぶし」に対して、「生かつおぶし」とした。生かつおぶしとしては、御前崎産の荒節の厚削りを使用し、冷凍かつおぶしとしては、焼津産の厚削りを使用した。

2. 抽出法

1) 長時間抽出法

原料(3g)を、熱水(100 ml)抽出して抽出液を作成した。長時間抽出法では、95℃以上の熱水で30分間の抽出を2回繰り返して行い、得られた抽出液をそれぞれ「1回だし」および「2回だし」とした。また1回だしの「だしがら」は、80℃で6時間あるいは150℃で1時間の焙煎を行い、その後抽出した抽出液をそれぞれ「焙煎だし80」、「焙煎だし150」とした。なお、1回だしを80℃で24時間蒸発・濃縮させたものを「濃縮だし」とした。

2) 短時間抽出法

原料(3g)を沸騰水に入れ、再沸騰後に火を止めて原料が沈むまでの2分間抽出を行った。さらにこの原料を沸騰水中で2分間抽出した。これらをそれぞれ「1番だし」および「2番だし」とした。

3. アミノ酸の分析

高速液体クロマトグラフィ(HPLC)(島津製作所(株), 京都)のアミノ酸自動分析システムを利用して、40種類のアミノ酸($\mu\text{mol/ml}$)を分析した。分析条件として、カラムはイオン交換樹脂を充填したShim-pack ISC-07/S1504(Li形)である。カラム温度は38-58℃、反応温度65℃、移動相にはリチウム形移動相キットを用いた。流速は0.4 ml/min、最終的にオルトフタルアルデヒドを反応試薬として用いて、アミノ酸の発光を分光蛍光検出器(Ex: 348 nm, Em: 450 nm)で測定した。かつおだしなどは、蒸留水で2-10倍に希釈して、そのまま分析に供した。魚種、抽出法および原料の加工方法の違いによる、だしのアミノ酸組成を比較検討した。

4. 統計学的解析

かつおだし、さばだしおよびいわしだしのアミノ酸の分析データの集計や解析には、エクセル統計(マイクロソフト(株), 東京)を用いた。

結果および考察

抽出法の違いによるかつおだしの22種類のアミノ酸組成の違いをまとめたものがTable 1ある。1回だしと1番だしを比較してみると、それぞれ5,830および5,390 $\mu\text{g/ml}$ と、抽出されたアミノ酸組成とその含量に大きな違いは見られなかった。とくにヒスチジン、タウリン、アンセリン、アラニン、カルノシンなどの順に多量に含まれていた。しかしながら、1回だしに比べ、2回だしではアミノ酸量は406 $\mu\text{g/ml}$ しか含まれていなかった。ヒスチジンの含量も1/10以下であった。だしがらを焙煎すると、焙煎だしの中にリジンやオルニチンが認められた。つまり、焙煎によって新たなアミノ酸は溶出され、従来の1回だしと焙煎だしの組み合わせによって、新たな風味を得ることができる可能性を示唆している。焙煎だし150では、焙煎だし80に比べ、抽出されたアミノ酸量が減少した。これは、150℃の焙煎によって、だしがらに残存しているアミノ酸が分解されたものと考えられる。

削り方および抽出時間が異なる「1番だし」のアミノ酸組成は、アミノ酸量とともに1回だしの違いは見られなかった。つまり、薄削りの場合には、短時間の抽出でアミノ酸が抽出されていることを示している。2番だしのアミノ酸量および組成については、2回だしと同等であることが示された。

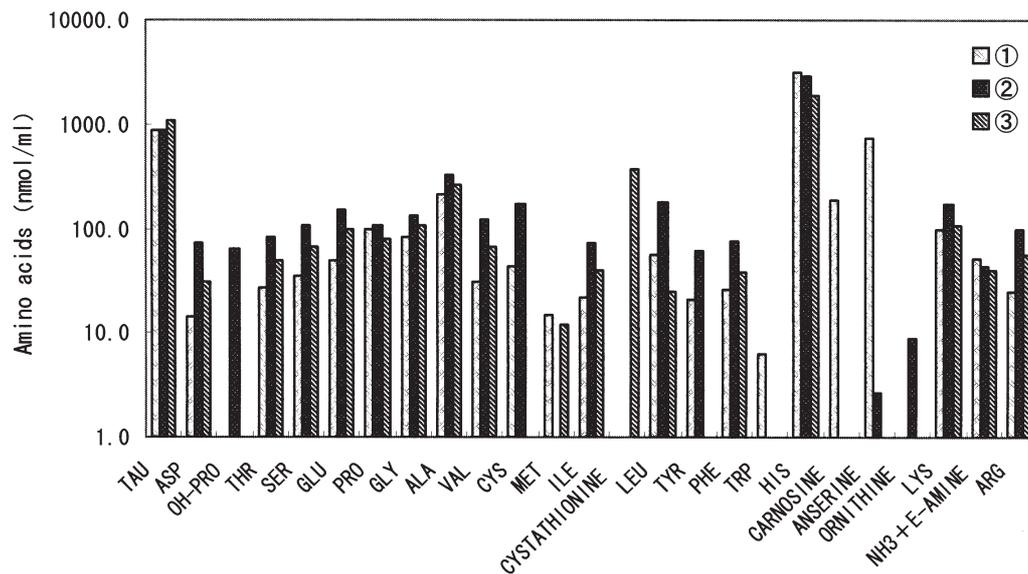
Table 1 Comparison of the amino acid composition in the bonito bouillon by the different manufacturing process

	Ikkai-dashi	Nikai-dashi	Roasted-dashi80	Roasted-dashi150	Concentrated-dashi	Ichiban-dashi	Niban-dashi
TAU	887.0	56.4	51.8	35.8	690.0	804.0	53.6
ASP	14.4				8.7	11.8	
THR	27.1				20.3	23.8	
SER	34.3				26.4	33.6	
GLU	49.1				36.0	44.5	
PRO	96.4				39.9	54.0	
GLY	83.6	6.0	5.5		60.2	78.6	5.6
ALA	209.0	11.9	10.9	8.8	140.0	192.0	13.3
VAL	30.9				25.0	25.3	
CYS	43.5					42.9	
ILE	21.9				18.8	18.1	
LEU	55.6				39.9	51.2	
TYR	21.3				15.0	19.3	
PHE	25.9				16.4	25.0	
TRP	6.2					6.	
HIS	3140.0	262.0	211.0	72.9	2610.0	3060.	284.0
CARNOSINE	185.0	10.6	9.1		122.0	146.0	12.6
ANSERINE	130.0	38.1	35.1	24.4	475.0	639.0	51.6
OH-LYS			5.7	4.1			
ORNITHINE			36.6	25.0			
LYS	96.3		16.6		72.5	75.8	
NH3+E-AMINE	51.9	21.1	18.7	19.1	35.0	31.9	12.6
ARG	25.2				12.8	14.7	
Total	5234.6	406.0	401.0	190.1	4464.0	5397.8	433.3

unit: nmol/ml.

blank: nd.

魚種の違いによる1回だしのアミノ酸組成の違いを見たものがFig. 1である。かつおだしのアミノ酸組成をみると、さばだしやいわしだしのアミノ酸組成と比べ、アンセリン、カルノシン、トリプトファンなどが特徴的にみられ、高値であった (Fig. 2)。一方、さばだしでは、メチオニンがみられず、ヒドロキシプロリン64.5 $\mu\text{g/ml}$ やオルニチン8.9 $\mu\text{g/ml}$ が特徴的であった。また分岐鎖アミノ酸であるバリン、ロイシン、イソロイシンの総量が371 $\mu\text{g/ml}$ と、かつおだし108 $\mu\text{g/ml}$ の3倍以上と高値であった (Fig. 3)。分岐鎖アミノ酸は、苦味成分となっている。一般にかつおだしはあっさりし、上品な味であるのに対して、さばだしは甘味とこくが強い、といわれているが、これらの違いはアミノ酸組成の違いと関連しているのかもしれない。

**Fig. 1** Comparison of the amino acid composition in the bouillon by the different fish materials.

① bonito bouillon (Ikkai-dashi), ② mackerel bouillon (Ikkai-dashi), ③ sardine bouillon (Ikkai-dashi)

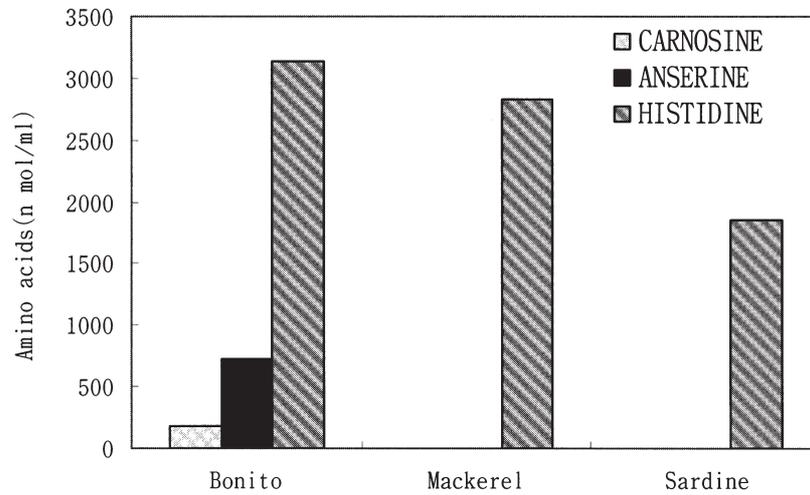


Fig. 2 Characteristics of the amino acid composition in the bonito bouillon (Ichiban-dashi).

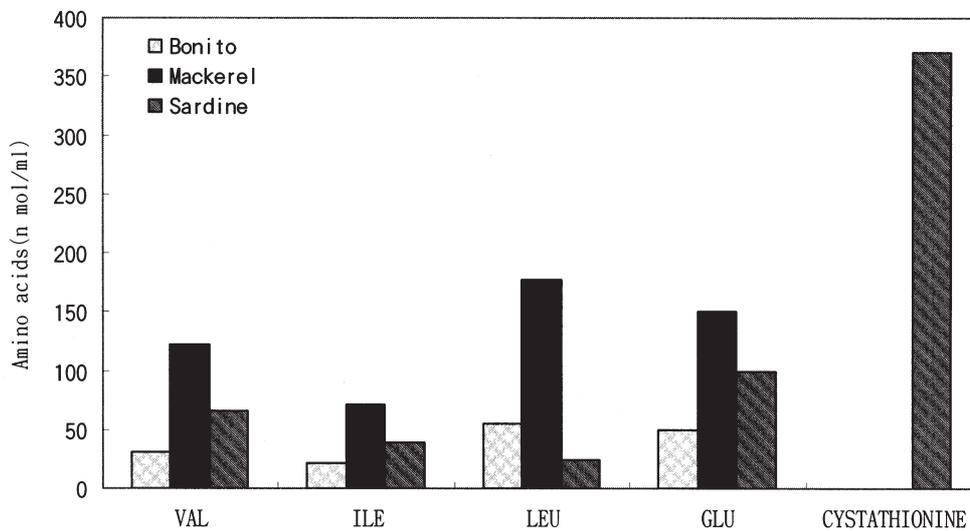


Fig. 3 Comparison of the amount of branched-chain amino acids in the bouillon by the difference in the fish.

いわしだしには、かつおだしやさばだしとは異なって、シスタチオンが370 nmol/mlと特徴的に含まれていたが、これはニシン科の特徴であるかもしれない。なお、いわしぶし(厚削り)では1番だしのアミノ酸の含量が1回ダシの60-70%であり、これは削り方に依存している。このことから、うま味を引き出すためには、原料魚節の削り方や抽出法などに工夫が必要であることが示唆される。花かつおのようにうす削りであるなら、短時間でも十分にアミノ酸を抽出することができる。

だしのアミノ酸組成について、魚原料の加工法の違いによってみたものがFig. 4である。カツオを捕獲した後に低温のまま保存し、これを魚原料として加工したものが「生かつおぶし」である。生かつおぶしおよび冷凍かつおを魚原料とした冷凍かつおぶしから抽出した1回だしと比較すると、生かつおだしの総アミノ酸量は6.41 $\mu\text{mol/ml}$ と、冷凍かつおだし4.95 $\mu\text{mol/ml}$ の1.3倍のアミノ酸が含まれていた。アミノ組成をみると、生かつおぶしの1回だしにはアンセリンの含量は11.7 nmol/mlと、冷凍かつおだしの7.0倍の高値を示した。このほかプロリンやトリプトファンなども約2倍以上含まれていた。

うま味物質としては、古くからグルタミン酸とイノシン酸が知られており、酸味や甘味と密接なかかわりを持っている

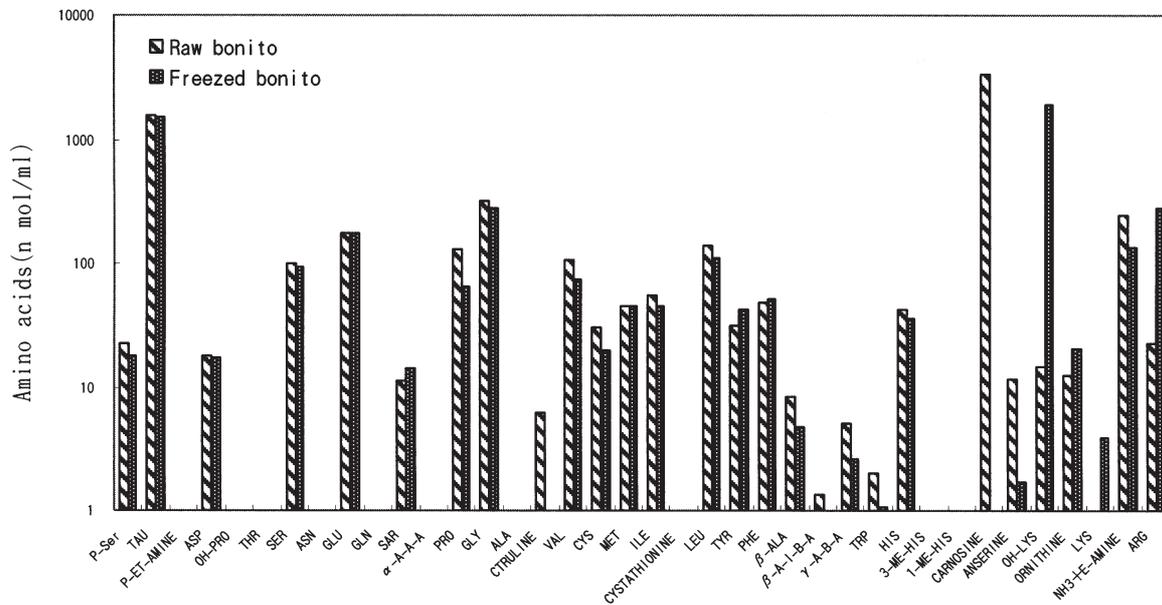


Fig. 4 Comparison of the amino acid composition in the bonito bouillon by the different manufacturing process.

る^{4,5)}。かつおだしの中に含まれる遊離アミノ酸としては、ヒスチジンがもっとも多いことが知られている。以前にはこのヒスチジンとイノシン酸が結合したものがかつおぶしのうま味の本体と考えられていた^{6,7)}。最近では、イノシン酸の呈味効果がグルタミン酸によって引き出されていることが明らかにされている。これまでの報告では、アラニン、グリシン、リジンなども多く含まれているが、グルタミン酸はあまり多くない⁸⁾。また、かつおだし中のヒスチジンについては、呈味効果はほとんどないとされている。

かつおぶしの成分としては、アミノ酸のほかに、ペプチド、イノシン酸などの核酸関連物質、塩基性物質、微量ではあるが、ビタミンやミネラルなどが含まれている。今後、かつおぶしなどの天然調味料(だし)の“うま味”の特徴を、アミノ酸、ミネラルやその他の化合物などについても検討する予定である。

結 語

天然調味料(だし)のアミノ酸組成の違いを比較したところ、

1. 魚種の違いによる比較

かつおぶしにはアンセリンおよびカルノシンが、さばぶしには分岐鎖アミノ酸が、いわしぶしにはシスタチオンが特徴的に見られた。

2. 抽出法の違いによる比較

かつおぶしでは1回だしと1番だしのアミノ酸組成には違いが見られず、薄削りでは、アミノ酸は短時間で溶出されていることがわかった。

3. 魚原料の加工法の違いによる比較

生かつおぶしと冷凍かつおぶしを比較すると、生かつおだしには、冷凍かつおだしの1.3倍のアミノ酸が含まれていた。とくに抗疲労効果が期待されているアンセリンの含量が高値を示した。

4. 焙煎の効果

焙煎によって新たなアミノ酸は溶出され、従来の1回だしと焙煎だしの組み合わせによって、新たな風味を得ることができる可能性を示唆している。

参考文献

- 1) 前川隆嗣 (2003) 1300年以上も前から伝わるかつおエキス. フードケミカル 10 : 78-82.
- 2) 太田静行 (1996) だし・エキスの知識. 幸書房, 東京, pp.18-33, 59-80, 113-123.
- 3) 前川隆嗣, 野村直孝, 大串美沙, 榎原周平, 福井 徹, 渡邊敏明 (2005) かつおだしの製法によるアミノ酸組成の比較検討. 微量栄養素研究 22 : 125-129.
- 4) Yamaguchi S, Ninomiya K (2000) Umami and food palatability. *J Nutr* 130: 921S-926S.
- 5) 川崎寛也, 金森弓枝, 伏木 亨 (2002) 「鰹」だしの風味を添加した高炭水化物食が高脂肪食に及ぼす影響. 日本栄養・食糧学会誌 55 : 79-84.
- 6) Kodama S (1960) On a procedure for separating inosinic acid. *J Tokyo Chem Soc* 34: 751.
- 7) Kuninaka A (1960) Studies on taste of ribonucleic acid derivatives. *J Agric Chem Soc Jpn* 34: 487-492.
- 8) 太田静行 (1983) かつおぶし-1-. *New Food Industry* 25 : 35-41.