

養殖キタムラサキウニの加工技術に関する研究

三上大輔、清水健志、川崎琢真*

Protease Treatment of Cultured *Strongylocentrotus nudus* Gonads Leads to Changes in Free Amino Acid Content and Taste Profile

Daisuke Mikami, Takeshi Shimizu, Takuma Kawasaki*

要 旨

身入り不良のキタムラサキウニを採取・蓄養し、肥大した生殖巣を品薄期となる冬期に出荷する試験を北海道立総合研究機構栽培水産試験場と共同で取り組んでいる。養殖ウニは天然ウニと比較して旨味が弱いことが課題であった。本研究では、形状や色調が悪いために主に加工原料に利用される C 品の生殖巣に着目し、プロテアーゼ処理によるペースト化及び呈味性改善を検討した。遊離アミノ酸量、呈味性、熱・酸凝固性を評価した結果、プロテアーゼ処理ペーストは、旨味が増強し、さらに熱や酸で凝固しない性質を示したことからドレッシング等酸性食品に利用可能であると考えられた。

1. はじめに

高級食材であるキタムラサキウニは、北海道を代表する水産物の一つであり、日本海沿岸、津軽海峡、襟裳以西の太平洋沿岸に分布している¹⁾。旬の時期である6-9月に漁獲量の約80%を占める257トン（2022年）が水揚げされている²⁾。しかしながら近年、道内各地の磯焼け地域でキタムラサキウニの身入り不良と高密度化が確認されており、磯焼けの一因として駆除されている³⁾。そこで現在、北海道立総合研究機構を中心に、駆除したウニを蓄養し、生殖巣を肥大化させ、天然ウニが品薄な冬場に出荷するためのウニ養殖試験が行われている。しかしながら、水揚げ現場で試食を行ったところ、養殖キタムラサキウニは天然キタムラサキウニに比べ旨味が弱いとの評価であった。生ウニは生殖巣の形や色調により A 品や B 品、C 品に分類され、A 品と B 品は折ウニや塩水ウニ等の生食用として出荷されるが、ちぎれ身等の C 品は

生食用としては価値が低く、主に加工原料として利用される。ウニを蓄養する場合、養殖かごや水槽内で数か月間給餌を行い、生殖巣を肥大化させる。

C 品にも給餌コストがかかっているため、付加価値を向上させることが可能であれば養殖事業の収益向上につながるものと考えられる。

食品の呈味性では遊離アミノ酸が特に重要とされる³⁾。天然キタムラサキウニと養殖キタムラサキウニで旨味の強さが異なる原因は遊離旨味アミノ酸量の違いであると推測される。チーズや醤油では発酵に関わる微生物の生産するプロテアーゼにより乳タンパクや大豆たんぱくが分解され旨味が増加する⁴⁾。食品加工では呈味性エキス製造にプロテアーゼ製剤が用いられることがあり、ちりめんじゃこ煮汁のプロテアーゼ処理による旨味アミノ酸増加に関する報告がある⁵⁾。また、プロテアーゼによるタンパク質分解は食品の物性改善に寄与

*地方独立行政法人北海道立総合研究機構 栽培水産試験場
責任著者連絡先 (Daisuke Mikami) : mikami@techakodate.or.jp

する^{6),7)}。

以上より、本研究では養殖キタムラサキウニ生殖巣の呈味性改善を目的として、性質の異なる2種のプロテアーゼ処理によるペースト化や遊離アミノ酸量変化、呈味性比較に加え熱凝固性と酸凝固性を検討した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

天然キタムラサキウニは2023年7月に函館市内の水産加工業者より購入したものを、養殖キタムラサキウニは北海道久遠郡せたな町で2023年12月に水揚げされたものを使用した。割殻後、生殖巣を採取し、使用まで-80℃で保管した。

2.2 水分および遊離アミノ酸分析

冷凍保管されたウニ生殖巣を凍結乾燥し乾燥減量から水分量を算出した。遊離アミノ酸は以下の方法で抽出・分析した。湿重量約0.5gのウニ生殖巣を凍結乾燥し、乾燥重量測定後に水10mLを加えホモジナイザーで均一化した。煮沸して酵素を失活させた後0.02M塩酸で100mLに定量後、メンブレンフィルターで不溶物を除去し遊離アミノ酸分析用試料とした。アミノ酸定量分析は高速アミノ酸分析計LA8080 AminoSAAYA(株)日立ハイテク)を使用してポストカラム法で行った。

2.3 味認識装置を用いた呈味性分析

味認識装置TS-5000Z((株)インテリジェントセンサーテクノロジー)を用いて呈味性分析を行った。試料10gに水90gを加え均一化した後、遠心分離を行い、得られた上清を試料とした。センサーは先味(口に入ったときに感じる味わい)として塩味(CT0)旨味(AAE)苦味(C00)を、後味(飲み込んだ後にも続く味わい)として旨味(AAE)苦味(C00)を使用した。なお、旨味先味測定には試料溶液を基準液で20倍に希釈したものを使用した。

2.4 プロテアーゼ処理による呈味性および物性変化

食品加工用プロテアーゼ製剤としてサモアーゼPC10F(天野エンザイム(株))及びプロテアック

ス(天野エンザイム(株))を20、28、72、100mg/mLの濃度となるように水に懸濁させて使用した。ホモジナイザーによりペースト状にしたウニ生殖巣10gを秤量した15mL遠沈管に各プロテアーゼ懸濁液0.5mLを加えた8種類の試料(終濃度0.1、0.14、0.36、0.5%)を調製した。対照には水0.5mLを加えたウニペーストを未処理ペーストとして調製した。プロテアーゼ処理は卵白の酵素分解の既報⁹⁾を参考に以下の方法で行った。各試料をタンパク質が凝固しない55℃で30分加温し、熱凝固性を低下させた後、プロテアーゼの至適温度である65℃で60分加温した。95℃で30分間加温しプロテアーゼを失活させた後、各試料の流動性を目視で観察した。さらに、終濃度0.5%のプロテアーゼ処理を行ったペーストは味認識装置による呈味性分析を行った。遊離アミノ酸分析は終濃度0.5%のプロテアーゼを加えたペーストを使用し、以下2つの温度条件で加温したものを分析した。加温条件1:55℃で30分加温後、95℃で30分間加温。加温条件2:55℃で30分加温後、65℃で60分さらに加温し、最後に95℃で30分間加温した。またドレッシング等の酸性食品は一般に、pH4.0以上4.6未満の場合85℃・30分相当以上、pH4.0未満では65℃・10分相当以上の加熱殺菌が行われるが、タンパク質は酸凝固しやすいことが知られている。そこで酸による物性変化を調べるため、以下の試験を行った。終濃度0.5%の各プロテアーゼを添加し、上記加温条件2でペースト化を行い、塩酸または酢酸でpH4.0と4.6に調整し、85℃で30分加熱後、流動性を目視で評価した。なおウニペーストと酸溶液は等量の体積比となるように混合した。対照には生ウニペーストを使用し、これに塩酸水溶液または酢酸水溶液を加え85℃で30分加熱を行った。

3. 実験結果

3.1 養殖キタムラサキウニの特徴

養殖ウニは水分量69-71%、天然ウニでは66%と養殖ウニのほうがやや水分量が多かった。味認識装置で分析を行った結果、旨味先味及び旨味後味は天然ウニより養殖ウニでやや低い傾向であった(図1)。遊離アミノ酸分析の結果、旨味アミノ酸であるグルタミン酸とアスパラギン酸の合算値

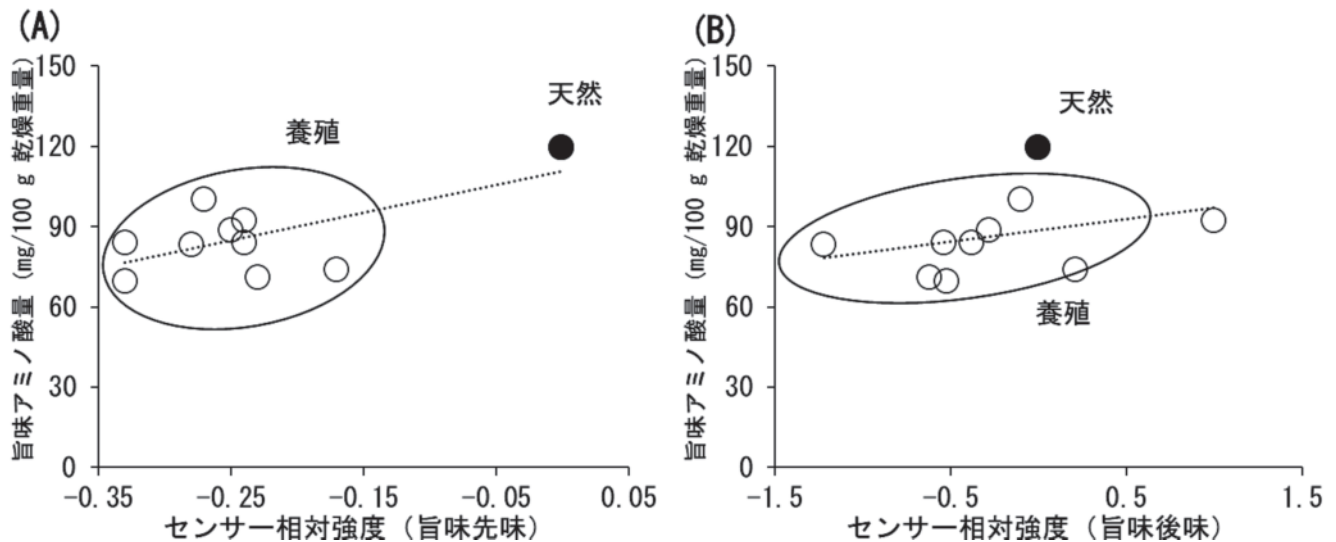


図1 天然キタムラサキウニと養殖キタムラサキウニ生殖巣の (A) 旨味先味 - 旨味アミノ酸量と (B) 旨味後味 - 旨味アミノ酸量の相関

旨味アミノ酸量はグルタミン酸及びアスパラギン酸の合計値として表記した。

●：天然キタムラサキウニ。○：養殖キタムラサキウニ。

は養殖キタムラサキウニより天然キタムラサキウニで多く、味認識装置で得られた旨味強度と正の相関が見られた (図 1)。

3.2 プロテアーゼ処理後のウニペーストの熱凝固性

サモアーゼ PC10F はエンドペプチダーゼ活性のみ有する酵素製剤で遊離アミノ酸はほとんど生成しない⁹⁾。プロテアックスはエンドペプチダーゼ活性とエキソペプチダーゼ活性の両方を有する酵素製剤であり、遊離アミノ酸が生成する⁸⁾ため呈味性エキス製造に用いられる。本研究では、これら性質の異なる 2 種のプロテアーゼ製剤を使用し加工実験を行った。プロテアーゼを加えない場合、

65℃加熱で加熱中にウニペーストは凝固した (図 2)。ウニペーストにサモアーゼ PC10F を加えたところ、95℃の加熱でもペースト状を維持しており、プロテアックス処理を行ったウニペーストもサモアーゼ PC10F 処理試料と同様に 95℃の加熱後もペースト状を維持していた (図 2)。また、添加酵素濃度が高いものほど流動性が高かったため (図 2)、熱凝固性の低下はキタムラサキウニ生殖巣のタンパク質が分解されたためと推定された。

3.3 プロテアーゼ処理後のウニペーストの呈味性

プロテアーゼ処理を行ったウニペーストを味認識装置を用いて呈味性分析したところ、サモアーゼ PC10F 処理では旨味後味と塩味の増加が、プロテアックス処理では旨味先味及び旨味後味の増加が特徴的であり (図 3)、試食を行ったところ味認識装置と同様の評価であった。苦味先味は生ウニと比較しサモアーゼ PC10F 処理では減少、プロテアックス処理では同程度の強度であった。苦味後味はいずれのプロテアーゼ処理でも大きな変化は認められなかった。一般に、プロテアーゼ処理では苦味が強くなる傾向があるが、キタムラサキウニ生殖巣をサモアーゼ PC10F やプロテアックスによる分解を行う際は苦味の増加はほとんどなく、旨味を増強し得ることが分かった。

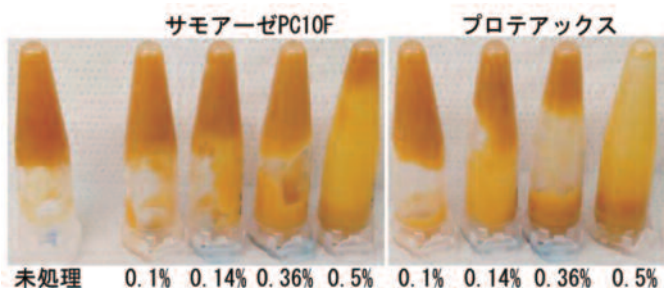


図2 サモアーゼ PC10F またはプロテアックスを作用させた養殖キタムラサキウニ生殖巣の流動性比較

酵素処理後の試料は 1.5 mL 遠心チューブに入れ、転倒状態で 48 時間室温にて静置し、流下するペーストの状態を観察した。

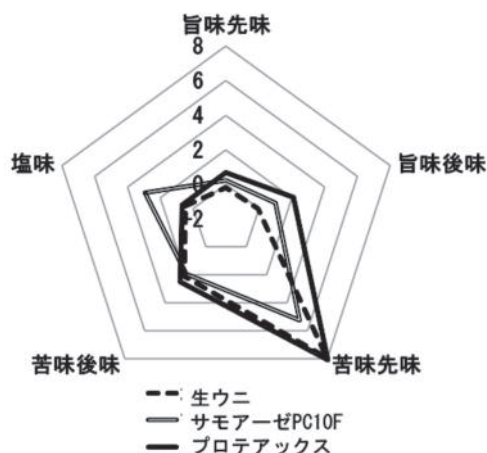


図3 プロテアーゼ処理を行った養殖キタムラサキニ生殖巣の呈味性比較

生ウニペースト：生殖巣をホモジナイザーでペースト化したもの。サモアーゼ PC10F、プロテアックス：各プロテアーゼを終濃度 0.5% で生ウニペーストに添加し、55℃で 30 分加温後、65℃で 60 分さらに加温し、最後に 95℃で 30 分間加温したペースト。

3.4 プロテアーゼ処理後の遊離アミノ酸量変化

遊離アミノ酸は食品の呈味性に重要な要素であることから、プロテアーゼ処理による遊離アミノ酸量の変化を分析した。各酵素によるタンパク質分解過程を分析するため、加温処理を 55℃・30 分、95℃・30 分の順に行ったもの（加温条件 1）と 55℃・30 分、65℃・30 分、95℃・30 分の順に行ったもの（加温条件 2）のペーストを試料として用い、生ウニペーストとアミノ酸量を比較した。いずれのプロテアーゼも至適温度は 65℃であり加温条件 2 は加温条件 1 よりも旨味アミノ酸であるグルタミン酸及びアスパラギン酸が増加したため、ウニ生殖巣のタンパク質がプロテアーゼにより分解され生じたアミノ酸と考えた。グルタミン酸とアスパラギン酸を合算した旨味アミノ酸量はプロテアーゼ処理を行ったものでは、生ウニと比較してサモアーゼ PC10F 処理で約 3.7 倍に、プロテアックス処理では約 6.6 倍に増加した（図 4）。生ウニではアスパラギン酸がほとんど検出されなかったが、プロテアーゼ処理により増加することが分かった（図 4）。味認識装置の旨味強度と旨味アミノ酸量はよく相関していたためグルタミン酸やアスパラギン酸が旨味増加に寄与していると考えられる（図 5）。遊離アミノ酸以外にペプチドも呈味性に影響することが知られている。サモアーゼ処理では旨

味の他に塩味が増加したが、生成したペプチドにより塩味が増加したものと推測した。

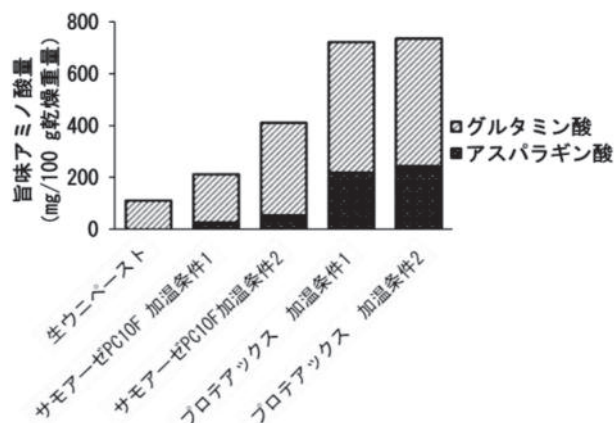


図4 プロテアーゼ処理を行った養殖キタムラサキウニ生殖巣の旨味アミノ酸量の変化

旨味アミノ酸量はグルタミン酸とアスパラギン酸の合計値として表記した。プロテアーゼ処理は終濃度 0.5% のサモアーゼ PC10F またはプロテアックスを生ウニペーストに添加し、55℃・30 分→95℃・30 分（加温条件 1）と 55℃・30 分→65℃・60 分→95℃・30 分（加温条件 2）の 2 つの条件で行った。

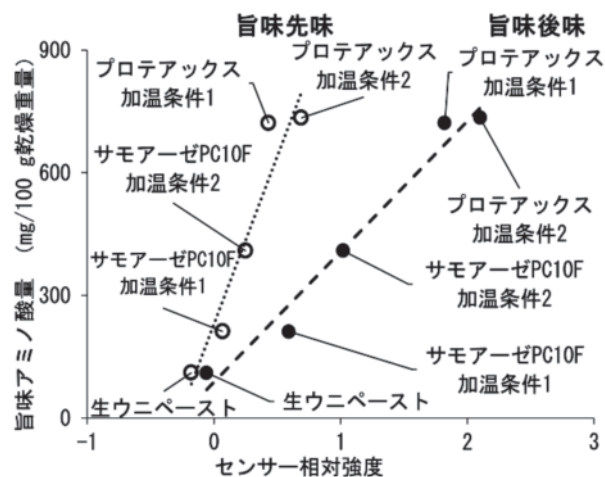


図5 プロテアーゼ処理を行った養殖キタムラサキウニ生殖巣の旨味先味、旨味後味の味覚センサー濃度及び旨味アミノ酸総量の相関

○：旨味先味。●：旨味後味。生ウニペースト：ウニ生殖巣をホモジナイザーでペースト化したもの。加温条件 1：各プロテアーゼを終濃度 0.5% で生ウニペーストに添加し、55℃で 30 分加温後、95℃で 30 分間加温したペースト。加温条件 2：各プロテアーゼを終濃度 0.5% で生ウニペーストに添加し、55℃で 30 分加温後、65℃で 60 分さらに加温し、最後に 95℃で 30 分間加温したペースト。

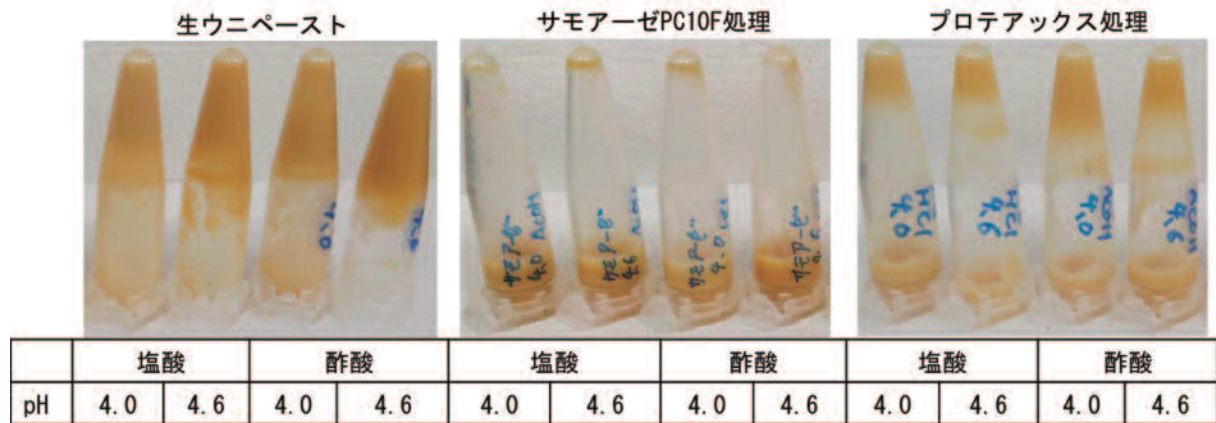


図6 プロテアーゼ処理を行ったユニペーストの酸凝固性

生ユニペーストに終濃度0.5%のサモアーゼ PC10F またはプロテアックスを加え55℃で30分加温後、95℃で30分間加温したペーストを試料として用いた。ペーストに同体積の塩酸水溶液または酢酸水溶液を加え、pH 4.0、4.6 に調整し、85℃・30 分の加熱後観察した。対照には生ユニペーストを用いた。

3.5 プロテアーゼ処理ペーストの酸凝固性

塩酸と酢酸を用いて各ペーストの pH を 4.6 または 4.0 に調整し、凝固性を観察した。その結果、生ユニペーストは pH 4.6、4.0 いずれの条件でも 2 日間静置すると凝固しており、ペーストに加える酸の種類で凝固性に違いは認められなかった。一方で、プロテアーゼ処理を行ったペーストは酸凝固せず液状のままであったが、両者を比較すると、プロテアックス処理ペーストは転倒状態で一部がチューブ先端から流下しなかったため、サモアーゼ PC10F 処理ペーストのほうが流動性が高いことが観察された。pH 調整後に 85℃・30 分の加熱を行っても凝固しない（図 6）ことから、ドレッシングのような酸性液状食品に加工する際にはペーストが凝固しない状態で常温流通を可能とする殺菌が行えるものと推測される。

4. 考察

本研究では、養殖キタムラサキウニ生殖巣の呈味改善を目的とし、性質の異なる食品加工用プロテアーゼの効果を検討した結果、用いるプロテアーゼの性質により、グルタミン酸やアスパラギン酸といった遊離旨味アミノ酸の増加量が異なることや呈味性が変化することが明らかとなった。

今回の研究結果では、サモアーゼ PC10F 処理を行うと未処理ペーストより遊離アミノ酸量が増加した（図 4）。一方で、ちりめんじゃこ煮汁はサモアーゼ PC10F 処理では遊離アミノ酸量が増加しな

いことが報告されている⁵⁾。ちりめんじゃこ煮汁では煮沸後にプロテアーゼを加えているためシラス由来のプロテアーゼは失活していると推定され、サモアーゼ PC10F の性質のみを反映した実験結果と推測する。ウニ生殖巣では内在するプロテアーゼとサモアーゼ PC10F が共にタンパク質を分解し、遊離アミノ酸量が増加したと予想する。蒸しウニに本研究で用いたプロテアーゼを作用させた場合もペースト化が可能であったが（データ非掲載）、加熱により内在性プロテアーゼは失活すると推測されるため、新たに添加したプロテアーゼの効果を反映しやすくなると予想される。さらに、一般的には加熱等で変性したタンパク質はプロテアーゼによる消化を受けやすいことが知られており、例えばブタ筋肉由来タンパク質は加熱変性させることで高分子量タンパク質の明確な減少が示されている¹⁰⁾。遊離アミノ酸量変化やそれに伴う呈味性変化は生ウニを原料として使用した場合とは異なる可能性があり、今後検討されるべき課題と考える。

サモアーゼ PC10F 処理により味認識装置及び官能評価では塩味の増強も認められた。遊離アミノ酸には塩味を示すものは存在しないが、塩味を呈するペプチドは複数種類知られており⁹⁾、キタムラサキウニ生殖巣のプロテアーゼ処理ではプロテアックス処理に比べサモアーゼ PC10F 処理で塩味ペプチドが生成されやすいものと推測した。

キタムラサキウニ生殖巣にはグリコーゲンが豊

富に含まれている^{11),12)}。プロテアーゼ処理により遊離アミノ酸が増加するが、グリコーゲンより生じたグルコースとメイラード反応により褐変反応物が生成される可能性があり、これにより遊離アミノ酸の減少による呈味性変化と色調変化が生じると予想されるため、レトルト食品のように高温で殺菌する場合は品質変化に注視する必要がある。

5. おわりに

近年、気候変動の影響から安定的な魚介類の生産手段として養殖事業は拡大するものと予想される。ウニ養殖は北海道内外で行われており、キャベツやアスパラなど地域の農産物を給餌する例がみられる。しかしながら、各地の養殖試験の情報交換は不十分な印象であり、持続可能な水産業の発展のためにはウニ養殖と加工技術に関する情報を蓄積させ、付加価値を創造できるよう、関連機関と意見交換を行いながら有用知見の集積を進めていきたいと考えている。

謝辞

本研究は、地方独立行政法人 北海道立総合研究機構栽培水産試験場との共同研究として行われたものであり、興味深い研究に参画させていただき謝意を表す。また、ウニ加工に関する助言をいただいた渋谷風雅氏始め北三陸ファクトリーの皆様に感謝する。

参考文献

- 1) キタムラサキウニ（北紫海胆）、<https://www.pref.hokkaido.lg.jp/sr/gid/fis084.html>
- 2) 水産現勢漁業生産高検索、<https://www.hro.or.jp/fisheries/h3mfcd0000000ge0.html>
- 3) 高谷義幸：北水試だより、104 (2022)、pp.14-19
- 4) 河合美佐子：生物工学、89、11 (2011)、pp.679-682
- 5) 小玉誠、江口洋：宮崎県工業技術センター宮崎県食品開発センター研究報告、45 号 (2001)、pp.127-130
- 6) 八田一、イセ食品株式会社：高乳化性卵白加水分解物、特開 2014-103957. 2014-06-09.
- 7) キューピー株式会社、不二製油株式会社：耐熱性卵黄、特開平 04-281765. 1992-10-07.
- 8) K.K. Großmann, M. Michael, D. Appel, T. Thaler, L. Fischer: *J. Agric. Food Chem.* Vol. 69, issue1 (2021), pp.368-376
- 9) 西村敏英：化学と生物、Vol. 39、No. 3 (2001)、pp.177-183
- 10) K. Katayama, H. Fuchu, A. Sakata, S. Kawahara, K. Yamaguchi, Y. Kawamura, M. Muguruma: *Asian-Australas J Anim Sci.* Vol. 16, issue3 (2003), pp.417-424
- 11) 三輪勝利：北海道立水産試験場研究報告、30 号 (1988)、pp.43-49
- 12) 干川裕、高橋和寛、杉本卓、辻浩二、信太茂春：北海道立水産試験場研究報告、52 号 (1998)、pp.17-24