

## 研究ノート

## チョウザメの内臓を原料とした魚醤の香気特性

矢野原泰士<sup>1\*</sup>, 松浦 靖<sup>2</sup>, 正木颯人<sup>1</sup>, 大橋勇太<sup>1</sup>, 山本瑞貴<sup>1</sup>,  
田島良亮<sup>1</sup>, 黒田明大<sup>1</sup>, 細田蓮也<sup>1</sup>

<sup>1</sup>南九州大学 健康栄養学部 食品開発科学科 食品加工学研究室  
<sup>2</sup>宮崎県食品開発センター

## Aroma characteristics of fish sauce made from internal organs of sturgeon

Taishi Yanohara<sup>1\*</sup>, Yasushi Matsuura<sup>2</sup>, Hayato Masaki<sup>1</sup>, Yuta Ohhashi<sup>1</sup>,  
Mizuki Yamamoto<sup>1</sup>, Ryouyusuke Tashima<sup>1</sup>, Akihiro Kuroda<sup>1</sup> and Renya Hosoda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Food development, Minami Kyushu University,  
5-1-2 Kirishima, Miyazaki 880-0032, Japan

<sup>2</sup>Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center,  
16500-2 Higashi-Kaminaka, Sadowara-cho, Miyazaki 880-0303, Japan

Fish sauce was produced using the internal organs of sturgeon produced in Miyazaki Prefecture by two different manufacturing methods. As a result of examining the properties of each fish sauce, there were differences in the types and abundance of aroma components. In particular, the increase in 2-Furanmethanol after heating was remarkable. In addition, 2-Furanmethanol acetate was detected only in fish sauce using soy sauce koji. It was suggested that these ingredients may affect the aroma. In the future, we plan to continue further research on the efficient production method of fish sauce using the internal organs of sturgeon and the evaluation of aroma.

**Key words:** sturgeon, fish source, aroma, 2-Furanmethanol, koji

## 緒言

宮崎県は、2013年度に、総合的な食関連産業(フードビジネス)の成長産業化を目指して、フードビジネス復興構想を策定し、産地や食品加工企業の育成、「6次産業化」「農商工連携」などの取組みを支援している。また、県内で生産される農水産物について、加工による付加価値の向上等を推進している。その成果として、六次産業化・地産地消法に基づく事業計画の認定件数が、九州第1位となっている(2020年9月30日現在)<sup>1)</sup>。

水産業においては、チョウザメの養殖が盛んで、卵(キャビア)の生産量が全国1位である。しかし、内臓は加工の段階で、廃棄物として処分されている。そのため、この内臓を利用した発酵食品を開発していく余地があると思われる。

日本の伝統的な発酵食品である魚醤は、魚介類を高濃度の食塩とともに熟成させて製造される。大豆醤油と同様に、タンパク質が分解されて生じるアミノ酸を調味料として用いているが、大豆醤油では大豆のタンパク質を麴の酵素で分解するのに対して、魚醤では魚介類自身の自己消化酵素で魚介類のタンパク質を分解させるという特徴がある。

\*連絡著者:E-mail: yanohara@nankyudai.ac.jp

最近、魚醤は呈味性や保存性の面から、各地で着目されているが、特有の強い香り(におい)があるため、麴や酵母などを用いた臭気改善についても検討されている<sup>2-5)</sup>。

本研究では、廃棄されている内臓を原料として、醤油麴および食塩を用いた魚醤の製造法について検討した。そして、それらの性状、特に香気特性について考察した。

## 材料と方法

## 1. 供試材料

2019年8月に、日南市の日南チョウザメ養殖場株式会社において水揚げされたシロチョウザメから取り出した内臓を冷凍し、冷蔵庫中で1晩解凍後に約3cm程度に切断した。その後、フードプロセッサー MK-K78(パナソニック(株)製)を用いて、ペースト状に砕いた。

## 2. 魚醤の製造

ペースト状にしたチョウザメの内臓に対して、食塩を全体の18%、醤油麴(中国醤油醸造協同組合製)を全体の10%添加し、混合した後、約100gを耐圧瓶に入れ、

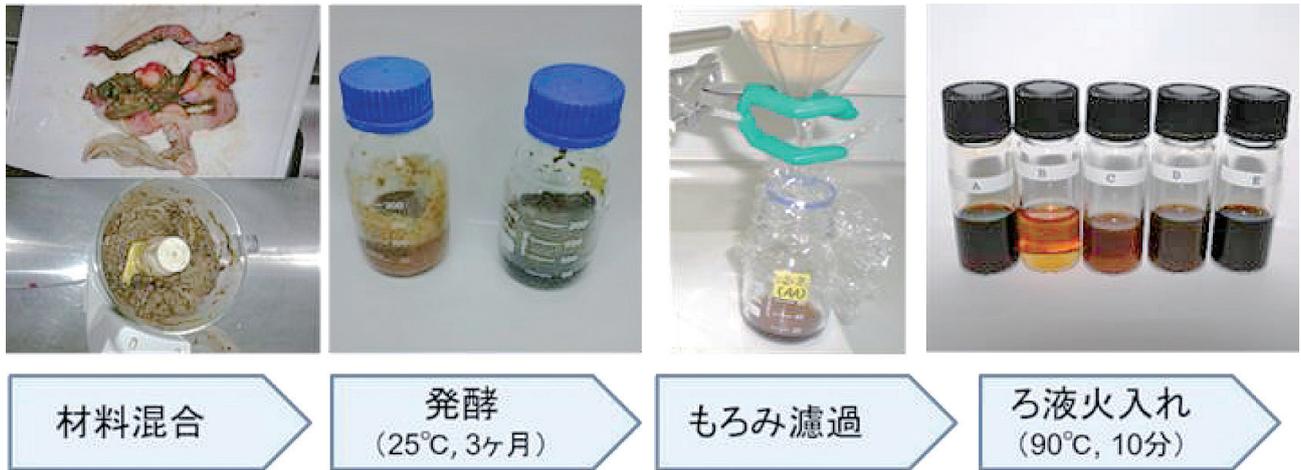


図1. 魚醤の製造工程  
発酵条件: 25°C, 3か月 (90日間)

25°Cで静置発酵させた。最初の2週間は1日1回、その後2ヶ月後までは、1週間に1回攪拌を行った。3ヶ月間(90日間)発酵させたもろみをガーゼで濾過し、90°Cで10分間火入れ(加熱殺菌)した。その後、ろ紙(No.2)でろ過した(図1)。

比較対象として、醤油麴を加えず、食塩のみを添加した魚醤も製造した。

### 3. 魚醤の分析

調味料として以下の品質を調査した。全窒素量は、ケルダール法により測定した。そして、ろ過残渣全窒素量およびろ過液全窒素量合計に対するろ過液全窒素割合を計算し、エキス化率とした。また、pHはpHメーター(LAQUA twin, (株)堀場製作所製)により測定した。ヒスタミン濃度については、チェックカラーヒスタミン(キッコーマンバイオケミファ(株)製)を用いて分析した。これらの測定は、全て3検体ずつ測定し、平均値として表した。

そして、火入れ後の魚醤について、一般生菌数と大腸菌群数を測定した。操作は無菌的に行い、魚醤1mLを標準寒天培地およびデゾキシコレート培地に接種し、それぞれ35°Cで48時間、および20時間培養し、コロニー数を測定した。

### 4. 魚醤の揮発性成分分析

醤油麴を使用して製造した魚醤および食塩のみを使用して製造した魚醤について、火入れしたものと、していないものの揮発性成分を測定した。

手順としては、バイアル(20mL)にサンプル0.2mLを加え、内部標準として0.01%シクロヘキサノール水溶液を5 $\mu$ L加えた。その後、Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxaneを吸着剤とした固相マイクロ抽出(SPME)ファイバーをバイアル内に挿入し、50°Cで20分間揮発成分を捕集し、直ちにガスクロマトグラフ質量分析計(GC:7890B MS:5977AMSD, アジレント・テクノロジー(株))に導入して測定し、ガスクロマトグラフで分離された成分の同定は、SIM分析によって得られた質量スペクトルとの比較及びライブラリーリサーチシステム(NIST Mass Spectra Data Base)による検索により

行った。同一サンプルを3回ずつ測定し、各成分の総イオン数の内部標準(シクロヘキサノール)に対する相対強度(平均値)から、濃度を算出した。

## 結果および考察

### 1. 製造した魚醤の性状

3ヶ月間発酵させた2種類の魚醤のエキス化率は、同程度(約30%)であった(図2)。発酵温度等の製造条件が異なるが、クロマグロの内臓(幽門垂)を3ヶ月間発酵させた場合に、エキス化率が40%程度に達したという報告<sup>6)</sup>や短期醸造に関する報告<sup>7)</sup>もあることから、さらにエキス化率を高める製造条件について、検討していく必要がある。

原料として用いた内臓は、pH6.08だったが、醤油麴を使用して製造した魚醤がpH5.19、食塩のみを使用して製造した魚醤はpH5.52であり、ともにpHが低下していたことから、発酵が進んでいることを推測した。ヒスタミン含量は、それぞれ27ppmおよび34ppmで、Codexの基準値以下であった。また、火入れ後の一般生

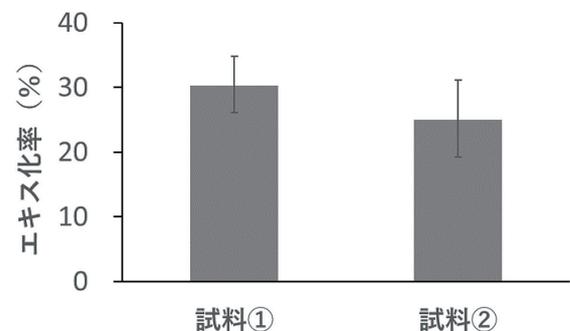


図2. チョウザメ魚醤のエキス化率

全窒素量をケルダール法により測定し、ろ過残渣全窒素量およびろ過液全窒素量合計に対する、ろ過液全窒素割合を算出(n=3)

試料①: チョウザメ内臓に対して、食塩18%・醤油麴10%を添加

試料②: チョウザメ内臓に対して、食塩18%を添加

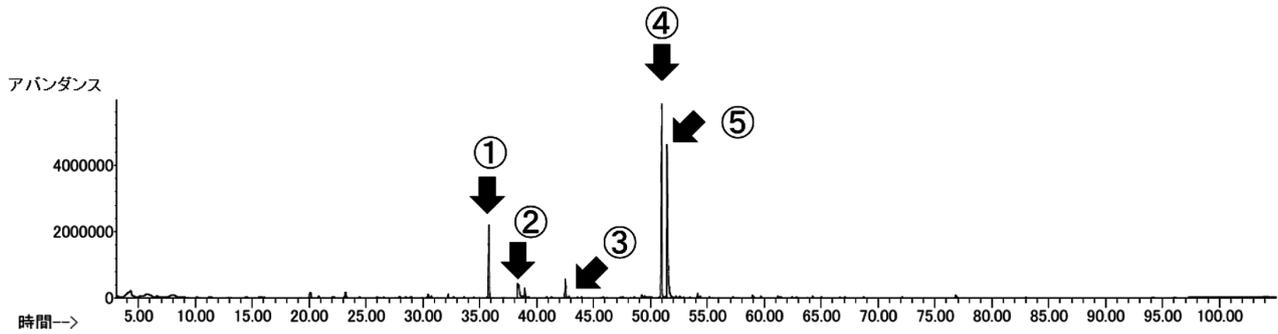


図3. GC/MSのイオンクロマトグラム

測定サンプル: 試料①(火入れ後) チョウザメ内臓に対して, 食塩18%・醤油麹10%を添加

分析カラム: DB-WAX

①シクロヘキサノール(内部標準) ②酢酸 ③酢酸フルフリル ④2-フランメタノール ⑤イソ吉草酸

表1. 製造した魚醤の揮発性成分

内部標準(2.44ppm)を基準とした各成分の濃度(n = 3)

保持時間 (min)	化合物名	試料①	試料① (火入れ後)	試料②	試料② (火入れ後)
4.1	メタンチオール	0.04	0.06	0.01	0.01
8.4	エタノール	0.06	0.12	0.09	0.07
11.7	1-ペンテン-3-オン	0.01	0.004	0.02	0.01
14.2	ジメチルジスルフィド	0.10	0.06	0.02	0.01
14.8	ヘキサナール	0.24	0.08	0.52	0.08
20.1	1-ペンテン-3-オール	0.19	0.32	0.67	0.45
22.9	ピラジン	0.01	0.02	0.00	0.01
23.2	2-ヘキセナール	—	—	0.03	0.01
25.9	1-ペンタノール	0.03	0.04	0.08	0.04
26.5	メチル-ピラジン	0.03	0.06	0.01	0.01
27.7	アセトイン	0.01	0.004	0.002	0.003
28.5	1-ヒドロキシ-2-プロパノン	0.02	0.03	0.08	0.003
30.4	2-ペンテン-1-オール	0.07	0.13	0.30	0.19
30.6	2,6-ジメチル-ピラジン	0.08	0.14	0.01	0.01
33.4	ジメチルトリスルフィド	0.24	0.11	0.02	0.01
34.8	ノナナール	0.05	0.04	0.10	0.01
38.1	酢酸	3.20	2.15	0.21	0.12
38.3	メチオナール	0.38	0.38	0.15	0.16
38.7	1-オクテン-3-オール	0.06	0.02	0.12	0.01
38.8	フルフラール	2.17	0.23	—	0.07
43.5	酢酸フルフリル	—	0.01	—	—
43.8	プロピオン酸	0.13	0.10	—	—
48.5	ブチルラクトン	0.05	0.04	0.01	0.01
49.0	酪酸	0.46	0.45	0.31	0.46
50.9	2-フランメタノール	0.51	13.14	0.29	2.68
51.3	イソ吉草酸	17.34	16.17	0.19	0.23
55.4	吉草酸	0.07	0.06	0.07	0.03
61.0	カプロン酸	0.41	0.30	0.21	0.10
71.8	カプリル酸	0.12	0.11	0.01	0.01
76.6	ペラルゴン酸	0.52	0.44	0.01	0.02
35.7	シクロヘキサノール	2.44	2.44	2.44	2.44

試料①: チョウザメ内臓に対して, 食塩18%・醤油麹10%を添加

試料①(火入れ後): チョウザメ内臓に対して, 食塩18%・醤油麹10%を添加

試料②: チョウザメ内臓に対して, 食塩18%を添加

試料②(火入れ後): チョウザメ内臓に対して, 食塩18%を添加

菌数は、検出限界(300個/g)以下で、大腸菌群は陰性であったことから、食品として利用することが可能であることを確認した。

## 2. 揮発性成分分析

GC/MSを用いた分析の結果、全ての試料(魚醤)中から、200成分以上が検出された(図3)。そのうちの存在量が多い成分として、30成分を絞り込んだ(表1)。それらについて解析した結果、火入れ後の全ての試料中から、多量の2-フランメタノールが検出された(図3)。

また、2種類の魚醤(醤油麹を使用・食塩のみを使用)について比較した結果、醤油麹を使用した魚醤(火入れ後)でのみ、酢酸フルフリルが検出された。この成分は、コーヒーなどに存在し、果実様の甘い香りを有する<sup>8)</sup>。醤油麹を使用した方が、食塩のみを使用したものよりも香りが良いと感じられる原因の1つとして、この成分が関係している可能性が考えられた。

その他の成分としては、食塩のみを使用した魚醤でのみ、2-ヘキセナールが検出された。この成分は、草の香りを有することが報告されている<sup>9)</sup>。チョウザメの内臓には、ヘキセナールも多く含まれているが、麹を加えて発酵させることにより、これらの青臭み成分が減少することを確認した。

醤油麹を使用して製造した魚醤からは、多量のイソ吉草酸も検出されたが、においを嗅いだ際に、不快なおいには、あまり感じられなかったことから、他の成分が、影響している可能性が示唆された。この点については、においの閾値が異なる成分が混在していることから、より詳細な検討を今後、実施していく予定である。

醤油中の香り成分として、メイラード反応(アミノカルボニル反応)によって生じる化合物や加熱した際に生じる化合物が報告されている<sup>10-12)</sup>。調味液中から、AEDA法により、ロースト様、スモーキー様、サワー様のいずれかの香り特性を有する香り化合物が多く検出されている。このうち、サワー様の香りには、酢酸や2-フランメタノールが高い寄与を示すことが推測されている。今回の結果から、魚醤においても、2-フランメタノールが香りに影響していることが示唆された。

## 要約

宮崎県産のチョウザメの内臓を原料として、2種類の製造法により魚醤を製造した。各魚醤の性状について調べた結果、香り成分の種類や存在量に差がみられた。特に、火入れ(加熱)後の魚醤は、2-フランメタノールの増加が顕著で、醤油麹を使用した魚醤でのみ酢酸フルフリルが検出された。これらの成分が、香りに影響を与えている可能性が示唆された。

今後も、チョウザメの内臓を原料とした魚醤の効率的な製造法や、香り(におい)の評価について、さらに研究を進めていく予定である。

## 謝辞

この研究は、令和2年度学長裁量費による「宮崎県内の地域と連携した大学研究ブランディング事業」により実施した。本研究の実施にあたり、ご協力いただいた日南チョウザメ養殖場株式会社の濱中章輔様、揮発性成分分析をご支援いただいた宮崎県食品開発センター湯浅友識様、高橋克嘉様に、深く感謝の意を申し上げます。

## 引用文献

- 1) 農林水産省(2020) 六次産業化・地産地消法に基づく事業計画の認定について。  
〈<https://www.maff.go.jp/j/shokusan/sanki/6jika/nintei/attach/pdf/index-203.pdf>〉, 2020年10月30日参照
- 2) 船津保浩(2002) 醤油麹を用いて製造した魚醤油の風味. 日食工誌 49: 1-11
- 3) 船津保浩・川崎賢一・小長谷史郎(2001) 醤油麹を用いて製造したマルソウダ魚醤油と国内産魚醤油および大豆こいくち醤油との揮発性成分の比較 - とくに匂いとの関係. 日水誌 67: 1110-1119
- 4) 堂本信彦・王鏗智・森徹・木村郁夫・郡山剛・阿部宏喜(2001) 穀醤油醸造技術を応用した新規魚醤油の開発. 日水誌 67: 1103-1109
- 5) 吉川修司・田中彰・錦織孝史・太田智樹(2006) 大麦麹と耐塩性微生物を用いて調製したシロサケ魚醤油の開発. 日食工誌, 53: 281-286
- 6) 加藤愛・小谷幸敏(2009) マグロ内臓を原料とした魚醤油の開発. 鳥取県産業技術センター研究報告 11: 51-54
- 7) 宇田川隆(2012) 速醸魚醤の開発とその利用. 日本醸造協会誌 107: 477-484
- 8) 渡辺桃子・長谷川登志夫・須賀雅信・藤原隆司(2020) におい受容体を考慮した市販コーヒーの香り特性の解析. におい・かおり環境学会誌 51: 148-151
- 9) 矢野原泰士・有福一郎(2017) ニオイ(青臭み等)が嗜好性に影響しやすい農産加工品の風味改善技術の開発(加熱による青臭みやウリ臭の変化について). 鳥取県産業技術センター研究報告 19: 45-48
- 10) 林伊久・平野吉男(2008) 圧力制御式減圧液体濃縮技術の開発. 福岡県工業技術センター研究報告 18: 90-93
- 11) 三浦理代(2002) メラノイジンの生理機能. 日本醸造協会誌 97: 253-256
- 12) 早瀬文孝・高萩康・渡辺寛人(2013) 調味液の加熱香り成分とコク寄与成分の解析. 日食工誌 60: 59-71