

研究論文

アカエイのあらを利用した魚醬のにおい低減

丹羽昭夫*1、吉富雄洋*1

Smell Reduction of Fish Sauce Using Stingray Internal Organ and Bony Parts

Akio NIWA*1 and Takahiro YOSHIDOMI*1

Food Research Center*1

利用法が確立されていないアカエイのあらの利用を目的とし、アカエイを原料にした魚醬の試作を行い、そのにおいの除去法の確立を目指した。醸造中にエタノールを添加することで揮発性窒素(以下 VBN)などのおい物質が減少し、官能評価も向上した。酵母発酵を行うことでも VBN が減少し、独自の香气成分が生成した。乳酸の添加により VBN の揮散が抑制された一方、有機酸が多く揮散した。エタノール添加や酵母発酵にはにおい改善効果があり、乳酸添加にも改善効果がある可能性が示唆された。

1. はじめに

三河湾に多く生息するアカエイ(*Hemitrygon akajei*)は、付加価値の高い甲殻類を捕食することから、個体数抑制のためにも積極的に捕獲し有効利用することが望まれている。しかし、軟骨魚類のアカエイは、浸透圧調節のため体内に尿素を多く持ち、漁獲後に時間が経つと魚体中の尿素が分解され、アンモニアが発生し臭くなる¹⁾。そのため、食用としての加工事例が少ない。愛知県水産試験場が、漁獲後のアカエイから発生する臭みの抑制が可能な処理方法を考案し、筋肉の多いひれなどの利用を勧めている²⁾。しかし、それは魚体の一部であり、魚体の大部分を占めるあらは利用されていない。

このような未利用資源に対し、魚が持つプロテアーゼによりたんぱく質を分解し、うまみ成分を生成させる魚醬は有効な活用方法と考えられる。魚醬は、新鮮な魚と塩を主な原料として製造されるが、製法により麴などの酵素源を添加する場合もある。製造中に魚、または麴が持つプロテアーゼによりうまみ成分のアミノ酸が生成する。しかし、軟骨魚類のアカエイでは魚体中の尿素の分解でアンモニアが発生する。アンモニアの不快なにおいを抑制するため、従来の製造においては煮沸などの加熱処理により尿素などを除去した後、麴などの酵素源を添加する方法が行われた³⁾。しかし、この方法は工程が煩雑であるうえ、魚独特の風味が失われる。さらに麴などに含まれる糖により着色する点も製品の多様性を狭める点で問題となる。

そこで本研究ではアカエイのあらを原料とした魚醬の製造方法において、においを抑制する方法を確立することを目指した。抑制する方法としては pH 調整による

アンモニアなどの揮発性窒素(以下 VBN)の揮散抑制、エタノールによる VBN の 1 つであるトリメチルアミン(以下 TMA)の除去などが考えられる⁴⁾。そこで本研究では魚と塩のみの製法を基本とし、そこに有機酸やエタノールを添加することでおいの除去、抑制を図った。

2. 実験方法

2.1 試料

試料となるアカエイは水産試験場漁業生産研究所より、内臓を含めたあらを血抜きされて冷凍された状態で提供を受けた。あらは解凍後、内臓を含め 2cm 角程度に細切し、全体を混合後 200g ずつ小分けして再び冷凍し、使用時に再解凍して用いた。塩は並塩相当のマグネシウム量とするために精製塩に 1%の塩化マグネシウム六水和物を添加して用いた⁵⁾。エタノールは特級(99.5%)、酵母はドライイースト(日本製粉(株)製)、酵母生育のための砂糖はグラニュー糖を使用した。乳酸は特級(90%)を使用した。

2.2 魚醬の試作

表 1 の配合でアカエイのあら、塩及びエタノールまたはドライイーストと砂糖を均一になるように 5L 容のガラス製の保存瓶に少量ずつ交互に入れ、各原料が層状に積み重なるようにして配合量の全てを入れ、Control、Ethanol、Yeast & Sugar(以下、各試験区名を示す場合はそれぞれ C、E、Y と略記、各試験区より調製された試料の集合を示す場合は略記せず)の 3 試験区の試料を調製した。Y は、更に恒温器(KI-5、(株)東洋製作所製)を用いて 30℃で 24 時間、静置(酵母による発酵)後に塩 190 g を混合した。これら C、E、Y の 5L 容保存瓶を恒

*1 食品工業技術センター 保蔵包装技術室

温器に入れて、30℃で90日間の熟成を行った。熟成後、20メッシュのざるで魚醬もろみから残留あらを分離した後、さらに40メッシュの金網こし器でろ過し、その後ろ液を2号ろ紙でろ過した。試作は試験区ごとに2連で行った。

以降の分析に使用するのに十分な量の試料を確保するため、分離ろ過後のろ液を各試験区の2連の試料から25gずつとって50mlのプラスチックチューブに入れ一つに混合した。これをそのまま使用したもの(以下X、Xは試験区名、グループ名:生魚醬)、80℃で30分の加熱を開放状態で行ったもの(以下XH、グループ名:火入れ魚醬)、さらにこれに乳酸を加えてpHを5.5に調整したもの(以下XHA、グループ名:火入れ後乳酸添加魚醬)の3通りの調製を行い、計9種類の組み合わせの魚醬を調製した。pHはpHメーターF-72((株)堀場製作所製)により測定した。

表1 魚醬の配合

試験区	原材料	重量(g)
Control	アカエイあら	1000
	塩	190
Ethanol	アカエイあら	1000
	塩	190
	エタノール	25
Yeast & Sugar*	アカエイあら	1000
	ドライイースト	15
	砂糖	50
	塩	190

*Yeast & Sugarは上3つの原材料の配合での仕込み後30℃で24時間酵母発酵を行い、その後塩を190g混合

2.3 魚醬の成分分析

粗収率は分離した残留あらの重量を測定し、全仕込み重量から残留あら重量を減じた数値を全仕込み重量で除して求めた。

全窒素は、分解フラスコに火入れ魚醬0.3mlを入れ重量を量ったものに、濃硫酸5ml、過酸化水素1mlを入れ、ケルダール分解装置DK-20((株)アクタック製)で加熱分解させた。分解フラスコをケルダール蒸留装置スーパーケル110型((株)アクタック製)に連結させ、4%ホウ酸を20ml、メチルレッド・ブロムクレゾールグリーン混合指示薬を3滴入れた三角フラスコを受器とし、4分間蒸留させ、アンモニアをトラップした。その後、N/10硫酸で滴定し、以下の式で全窒素を求め、火入れ魚醬について試験区ごとに比較した。

全窒素(g/100g) = {1.4 × 滴定量(ml) × 硫酸の力価} × 100 /

試料(mg)

エタノールは、アルコメイトAL-2型(理研計器(株))を用いて2回測定した平均値を求め、生魚醬について試験区ごとに比較した。

2.4 におい成分の分析

2.4.1 揮発性窒素(VBN)

VBNは、生魚醬及び火入れ魚醬についてコンウェイの微量拡散法を用いて行った⁶⁾。コンウェイ拡散器の内側に0.1N硫酸1ml及びメチルレッド・メチレンブルー混合指示薬を1滴、外側に炭酸カリウム飽和水溶液1mlを入れた。外側にVBN量により0.1~0.2mlの魚醬を炭酸カリウム飽和水溶液と混ぜないように入れ、ふたをした後炭酸カリウム飽和水溶液と混ぜ合わせ1時間静置した。その後VBNで中和されなかった硫酸を0.1N水酸化ナトリウムで滴定し、以下の式でVBNを求め、生魚醬及び火入れ魚醬について比較した。

VBN (g/100g) = {1.4 × (1(ml) × 硫酸の力価 - 滴定量(ml) × 水酸化ナトリウムの力価)} × 100 / 試料(mg)

2.4.2 ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)を用いた分析

ガスクロマトグラフィー質量分析(以下GC/MS)を用いた分析は、バイアルに魚醬1mlを加え、その後固相マイクロ抽出(SPME)ファイバーをバイアル内に挿入し、60℃で40分間揮発成分を捕集し、直ちにGC/MS(TQ8040、オートサンプラー(いずれも(株)島津製作所製))に導入して測定した⁷⁾。カラムはVF-WAX(アジレント・テクノロジー(株)製)を使用し、昇温条件は40℃で2分間維持、以後4℃/minで昇温し、220℃に到達後13分間維持した。同一サンプルを3回ずつ測定し、各成分の分析値について多変量統計解析ソフトMetaboAnalyst Version 5.0を使用し、ヒートマップを作成、階層クラスター解析を行い、火入れ魚醬及び火入れ後乳酸添加魚醬について比較した。

2.5 官能試験

2.5.1 試作法の違いによる比較

Control、Ethanol、Yeast & Sugarの3つの試験区の魚醬のにおいについて、順位法と得点法で官能試験を行った。順位法では、3つの試験区の魚醬を0.5mlずつ1.5ml容プラスチックチューブに入れてふたをし、パネラーがふたを開けてにおいをかぎ、臭くない、あるいは臭さが弱いと感じるものから順に1、2、3と順位付けし、その平均値を求めた。得点法では、同様に用意したチューブに対して、パネラーが感じたにおいの強さについて「臭くない」「少し臭い」「臭い」「とても臭い」「耐えられない」のいずれかに分類・選択し、「臭くない」から順に0点から4点をつけた。パネラーは当センター

職員 24 名が務めた。有意差の判定には t 検定を用いた。官能試験は火入れ魚醬及び火入れ後乳酸添加魚醬の各グループについて行った。

2.5.2 pH の違いによる比較

火入れ魚醬と火入れ後乳酸添加魚醬に加えて、乳酸で pH を 6.8 とした魚醬(以下 XHN、グループ名: 火入れ後中性化魚醬)の 3 つの魚醬について比較するにの官能試験を 2.5.1 と同様に行った。官能試験は Control、Ethanol、及び Yeast & Sugar の各試験区について行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 魚醬の粗収率及び成分分析

魚醬の粗収率及び成分分析の結果を表 2 に示す。粗収率はいずれも 70%前後であった。残留あらにはまだ軟組織が残存しており、醸造期間の延長によりさらに軟組織の分解が進む可能性が期待された。日本食品標準成分表 2020 年版(八訂)のこいくちしょうゆのたんぱく質値より計算した全窒素が 1.35(g/100g)であったことを考慮すると、全窒素はどれも比較的高く、うまみは十分にあると考えられた⁵⁾。エタノール含量について、エタノールを添加した E 及び酵母発酵で砂糖よりエタノールが生成したと考えられる Y は、エタノールが全て残っているとすると計算上 2g/100g 程度存在すると考えられた。しかし、それに比べると大幅に少なかった。これは醸造中に揮散や化学反応などによりエタノールが減少したためと考えられた。

表 2 魚醬の粗収率及び成分分析

試験区	粗収率 (%)	全窒素 (g/100g)	エタノール (g/100g)
Control	68	2.22	0.0
Ethanol	69	2.29	0.4
Yeast & Sugar	69	2.34	0.2

3.2 におい成分の分析

3.2.1 揮発性窒素(VBN)

魚醬の VBN の結果を表 3 に示す。VBN は C に比べて E、Y、及び CH に比べて EH、YH で減少していた。

表 3 魚醬の VBN

(a)生魚醬		(b)火入れ魚醬	
試料	VBN(g/100g)	試料	VBN(g/100g)
C	0.57	CH	0.41
E	0.38	EH	0.30
Y	0.43	YH	0.34

これよりエタノールの存在が VBN の減少に関わっていると考えられた。また C、E、Y に比べ火入れに相当する 80°C、30 分の加熱を行った CH、EH、YH では VBN を平均で 2 割程度減少させることができた。これより VBN は加熱によっても減少すると考えられた。

3.2.2 GC/MS を用いた分析

火入れ魚醬及び火入れ後乳酸添加魚醬よりヘッドスペース-SPME 法で捕集した成分の GC/MS のトータルイオンクロマトグラム(以下クロマトグラム)の例を図 1 に示す。図中に示した TMA のピークに注目すると、火入れ魚醬に比べて火入れ後乳酸添加魚醬では小さくなっており、TMA の揮散が減少していた。また、火入れ魚醬では CH の TMA ピークに比べて EH、YH のピーク高さが低くなっており(図中矢印)、TMA 量が減少していた。これより VBN 量の少ない試料で TMA 量が少なくなっているものと考えられた。一方、酸性とした火入れ後乳酸添加魚醬では図中に示したイソ吉草酸などにおい成分も含まれる有機酸のピークが出現した。有機酸は多いほうから Control、Yeast & Sugar、Ethanol の順で、これは官能評価に影響すると考えられた。Yeast & Sugar では 3-メチルブタノール(図中 P1)などエタノール以外のアルコール、テトラメチルピラジン(図中 P2)などピラジン系の物質、カブリン酸(図中 P3)など他の試験区では見られない有機酸が多く含まれていた。これらは酵母発酵によると考えられた。これに対し Ethanol は全体ににおい成分が少なかった。

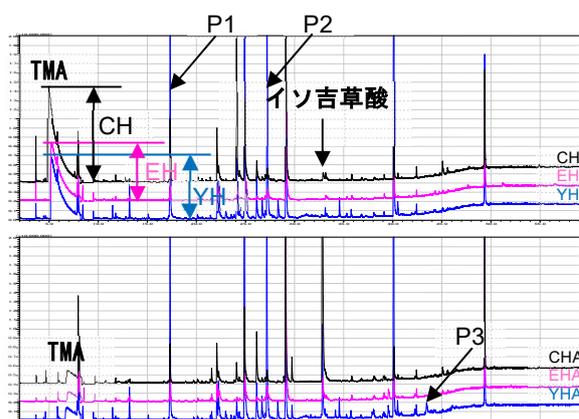


図 1 魚醬の GC/MS クロマトグラム(上: 火入れ魚醬、下: 火入れ後乳酸添加魚醬)

3.3 官能試験

3.3.1 試作法の違いによる比較

Control、Ethanol、Yeast & Sugar の 3 つの魚醬について比較したにの官能試験結果を表 4 に示す。いずれも数値が大きいほど臭いことを示す。火入れ魚醬では CH が他より有意に臭く、EH、YH ではエタノールによ

り臭さが抑制されたと考えられた。これは VBN の減少によると考えられた。一方乳酸添加魚醤も CHA が最も臭く、続いて YHA、EHA の順となった。これは揮散する有機酸の量によると考えられた。得点法の結果からは火入れ後乳酸添加魚醤のほうが臭くない傾向が見られた。

表 4 官能試験(醸造法の違いによる比較、平均値)

(a) 火入れ魚醤			(b) 火入れ後乳酸添加魚醤		
試料	順位	得点	試料	順位	得点
CH	2.50 a	2.38 a	CHA	2.63 a	1.71 a
EH	1.75 b	1.75 b	EHA	1.46 b	1.08 b
YH	1.75 b	1.71 b	YHA	1.92 c	1.42 a

*表内の異なるアルファベットは有意差あり($p<0.05$)。

3.3.2 pH の違いによる比較

乳酸添加により有機酸のにおいが目立つことが考えられたため、火入れ魚醤及び pH を 5.5 に調整した火入れ後乳酸添加魚醤の 2 つに加えて pH を 6.8 とした中性化魚醤を加えた 3 つの魚醤について比較したにおいの官能試験結果を表 5 に示す。順位法では有意差は見られなかったが、得点法では乳酸を添加したものが他試料に比べて臭くない傾向が見られた。また得点法の結果からは Control に比べて Ethanol や Yeast & Sugar のほうが臭くない傾向が見られた。

以上よりエタノール添加にはにおい改善効果があり、乳酸添加にもにおい改善効果がある可能性が示唆された。

表 5 官能試験(pH の違いによる比較、平均値)

(a)Control			(b)Ethanol			(c)Yeast & Sugar		
試料	順位	得点	試料	順位	得点	試料	順位	得点
CH	1.88	2.08	EH	2.00	1.83a	YH	2.29	1.50a
CHN	1.92	1.92	EHN	2.04	1.54a/b	YHN	1.92	1.17a/b
CHA	2.21	2.04	EHA	1.96	1.25b	YHA	1.79	1.08b

*表内の異なるアルファベットは有意差あり($p<0.05$)。

a/b は a と b とともに有意差なし。

アルファベットなしは全て有意差なし。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 醸造中にエタノールを添加することで VBN などのにおい物質が減少し、官能評価も向上した。酵母発酵を行うことでも VBN が減少し、独自の香気成分が生成した。
- (2) 乳酸の添加により VBN の揮散が抑制された一方、有機酸が多く揮散した。
- (3) エタノール添加や酵母発酵にはにおい改善効果があり、乳酸添加にもにおい改善効果がある可能性が示唆された。

謝辞

本研究の実施に当たって、試料の提供に協力いただいた水産試験場の中村元彦漁業生産研究所長に感謝します。また GC/MS 分析を行い、その結果についてアドバイスをくださった共同研究支援部の船越様及び工藤様に感謝します。

文献

- 1) 兵藤晋, 今野紀文, 内山実: 比較内分泌学, **34**(130), 137 (2008)
- 2) 愛知県水産試験場: 干潟のごちそう(アカエイ編), <https://www.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/46068.pdf> (2022/9/20)
- 3) 特許第 5505863 号
- 4) 宝酒造: においに関する基礎知識, <https://www.takarashuzo.co.jp/products/seasoning/basicinfo/001.htm> (2022/9/20)
- 5) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会: 日本食品標準成分表 2020 年版(八訂), 234 (2021), 蔦友印刷
- 6) 日本薬学会: 衛生試験法・注解 2015, 203 (2015), 金原出版
- 7) 矢野原泰士, 松浦靖, 正木颯人, 大橋勇太, 山本瑞貴, 田島良亮, 黒田明大, 細田蓮也: 南九州大学研究報告, **51**, 25 (2021)