科学研究費助成事業研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号: 11201

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2013~2016

課題番号: 25350090

研究課題名(和文)三陸の未利用水産資源を活用した加熱調理用海鮮醤油の開発と調理への活用

研究課題名(英文)Development of fish sauce using the unutilized fish resources in Sanriku area

研究代表者

菅原 悦子 (SUGAWARA, Etsuko)

岩手大学・学長・副学長等・理事

研究者番号:70122918

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文):近年、三陸産のアワビ加工時の廃棄物である肝を用いた魚醤が開発されたが、その風味改善が課題であった。そこで、本研究では第一にアワビ肝醤油の香気特徴の解明を、第二に酵母や麹を用いた発酵による風味向上の方法探索を目的とした。機器分析の結果、アワビ肝醤油は市販の魚醤より汗様のにおいとチーズ臭が強い特徴を持つことが解明された。さらに、麹と酵母を用いた発酵方法はアワビ肝醤油の香気改善にともに有効であった。麹での発酵法では独特な不快臭が抑えられ、発酵臭、チーズ様や香ばしい香気特徴が強化された。酵母による発酵法では上記の麹での発酵法の香気特性に、甘い香気特徴も加えられた。

研究成果の概要(英文): Recently, a new type fish sauce was developed. This fish sauce was produced from the liver which was the waste in the processing of abalone. However, due to its distinctive odor, there is a limit to its marketability to consumers. Therefore, the aims of this research were to clarify the aroma characteristics of abalone liver soy sauce (ALSS) and to search for a method to improve the flavor of ALSS by fermentation using yeast or koji. According to the results of analysis, the sweaty and cheese-like odor in ALSS were stronger than that in other commercial fish sauce. The methods of fermentation by koji or yeast were effective both for improving the flavor of ALSS. In the sample of fermented ALSS with koji, the intensity of cheese-like and roasty odor was stronger, while the distinctive unpleasant odor was decreased. In addition, the sample which fermented by yeast had all of the aroma characteristics of fermented ALSS by koji described above, and also had a strong sweet aroma.

研究分野: Food chemistry

キーワード: 魚醤 香気成分 酵母 麹 香気改善

1. 研究開始当初の背景

岩手県三陸地域では水産業が大きな地域を支える産業であったが、震災と大津波によって大きな打撃を受けた。三陸地方の復興には水産業の振興が重要であり、そのために、廃棄される水産資源を有効活用し、海鮮醤油(魚醤)の醸造を計画している。

魚醤は大豆醤油と共に、東南アジア文化圏では伝統的な発酵調味料であるが、日本では大豆醤油より普及していない。その主な原因は二つあり、第一は醸造期間が長いことで、一般的に 1-3 年間が必要である。第二として、魚醤では旨みは強いが独特な魚臭があり、一般商品者にはなかなか受け入れられないことである。魚醤が持つ醸造期間と香りの問題を解決すれば、未利用水産品の利用率を改善することができ、引いては岩手県漁業の復興にも貢献できる。

そこで、本研究室では福井県立大との共同研究で、初めて三陸特産のアワビの肝を活用したアワビ肝醤油の開発を試みた。その結果、わずか 15 時間程度の速醸でアワビ肝醤油が出来上がることが示された。この方法では高温条件において、微生物汚染を回避し、食塩無添加でアワビ肝醤油の発酵時間を大幅に短縮した。これで、アワビ肝醤油の醸造時間の問題は解決されたが、出来上がった製品には独特の魚臭があり、解決しなければいけない重要な課題である。

2. 研究の目的

岩手県三陸地方の未利用水産資源を活用し、風味を改良した新しい加熱調理用のアワビ肝醤油を開発する。三陸特産のアワビの肝などを使用した速醸法によるアワビ肝醤油が共同研究で試醸された。研究目的は以下の2点である。

- (1)アワビ肝醤油の香気特徴を GC-O で解析し、 特徴香気成分を特定する。
- (2)アワビ肝醤油の香りを向上させるため、香気改善方法を探索する。

3. 研究の方法

- (1) SPME 法 (Solid Phase Micro Extraction) により試醸したアワビ肝醤油と 3 種類のしょっつるなど市販魚醤からヘッドスペース成分を抽出し、 GC-O 分析及びAEDA(aroma extract dilution analysis)法により各香気成分のにおい特徴と香気寄与度を評価した。香気成分は GC-MS により同定した。さらに、加熱前後のアワビ肝醤油も同様に分析した。
- (2)大豆醤油との混合方法によってアワビ 肝醤油の香気特徴の改善効果を GC-O で評価した。
- (3) 酵母によるアワビ肝醤油の再発酵による香気特徴の改善効果を GC-O、AEDA 分析で評価した。
- (4) アワビ肝醤油の商品化に向けて香気の 改善方法として、醤油麹を用いて発酵した

アワビ肝醤油の香気改善効果を GC-O、AEDA 分析で評価した。

4. 研究成果

(1) GC-O 分析によるアワビ肝醤油と市販魚 醤の香気特徴の比較

アワビ肝醤油、市販しょっつる、いしると 鮭醤油から感知できた香気成分数は 60, 31,43 と 27 種であり、アワビ肝醤油から感知でき た香気成分の数は他の 3 種の市販魚醤油よ り多かった。また、アワビ肝醤油ではチー ズ臭と香ばしいにおいの数が、他の市販魚 醤油より多い結果となった。

(2) AEDA 分析によるアワビ肝醤油中の香 気成分の寄与度の解明

表1のように、各希釈段階においてアワビ肝醤油中の香気成分数はしょっつるより多かった。また、GC-MSの結果、アワビ肝醤油から汗様の3-methylbutanoic acid、煮たジャガイモ様の methional と香ばしくカラメル様の2-furanmethanol など8種のFD-factor(FDf)の高い香気成分を検出した。しょっつるからは3-methylbutanoic acidとmethionalに加え、青葉様の1-hexanolや汗様の3-methyl-1-butanolなど6種のFDfの高い成分を同定した。これらの結果から、アワビ肝醤油のにおいが市販魚醤より強く、チーズ臭と香ばしいにおいが特徴であることを明らかにした。

(3) 加熱によるアワビ肝醤油の香気改善効果

121 ,10 分間加熱前後のアワビ肝醤油の香気成分の寄与度の変化を AEDA 法で分析した。その結果、加熱によってアワビ肝醤油から感知できる香気成分の数は 21 種から 60 種へ増加した。また、香気成分の寄与度も変化し、2-phenylenthanol など甘い香りを持つ香気成分の寄与度が低下し、発酵臭などの香気成分の寄与度が増加した。従って、加熱によりアワビ肝醤油の香気特徴が大きく変化することが示唆された。

表1 アワビ肝醤油としょっつるの AEDA 分析結果

| FDf | アワビ肝醤油 (加熱前) | アワビ肝醤 油(加熱後) | しょっつる |
|-----|-----------------|-----------------|-------|
| 1 | 21 | 60 | 31 |
| 2 | 19 | 33 | 21 |
| 4 | 17 | 23 | 16 |
| 8 | 15 | 19 | 13 |
| 16 | 14 | 14 | 10 |
| 32 | 10 | 12 | 8 |
| 64 | 7 | 8 | 6 |

(4) 大豆醤油との混合による香気改善の効果

アワビ肝醤油の不快臭を軽減し、独特な風味を残すために、10%大豆醤油の混合が適切であると、官能評価により判断した。

10%大豆醤油を混合した試料は、加熱前にはアワビ肝醤油と、GC-O分析で大きな差はなかった。しかし、加熱後は10%大豆醤油を混合することで感知できる香気成分数が増加し、新たに「焼き肉のたれ様」「花様」等の好ましい香気成分が感知された。(表2)従って、大豆醤油との混合は、アワビ肝醤油の香気改善に効果的であることが示唆された。

表 2 大豆醤油混合のアワビ肝醤油で感知された香気成分数

| 73.20 | | | | | | |
|-------|--------|-------|----|---------|----|--|
| | | アワビ肝醤 | | アワビ肝醤油+ | | |
| | | 油 | | 大豆醤油 | | |
| 加熱 | | 前 | 後 | 前 | 後 | |
| 香 | 甘い | 3 | 6 | 6 | 10 | |
| 気 | 香ばしい | 3 | 2 | 6 | 1 | |
| 成 | しょっぱい | 0 | 0 | 1 | 0 | |
| 分 | チーズ臭 | 1 | 3 | 0 | 0 | |
| の | ジャガイモ臭 | 4 | 4 | 1 | 1 | |
| 種 | 発酵臭 | 5 | 1 | 0 | 0 | |
| 類 | その他 | 15 | 9 | 13 | 26 | |
| 合計 | | 31 | 25 | 27 | 50 | |

(5) 酵母によるアワビ肝醤油の再発酵による香気特徴の改善効果

酵母を用いてアワビ肝醤油を再発酵した。 再発酵した試料を 80 度、30 分間の滅菌加 熱によって香気改善の効果を GC-O で評価 した。

5%ブドウ糖を添加した 100%アワビ肝醤油に酵母を添加しても酵母は増殖しなかったが、50%までアワビ肝醤油を希釈したところ、酵母は 10^7 cells/ml まで増殖した。

表3のように、静置培養において甘い、 蜂蜜様などの香気成分が新たに形成され、 感知された香気成分数も培養前より多かっ た。また、培養液を加熱すると、感知でき る香気成分数が増加し、「食欲をそそる香ば しい」香気成分も新たに感知された。

従って、50%濃度でのアワビ肝醤油に酵母を添加した静置培養と滅菌加熱は香気改善に有効であると考えられた。

表 3 酵母培養による香気改善の効果

| | 培養前 | 培養後 | | |
|-----------|---------------------|-------------------|---------------|--|
| | 占食削 | 加熱前 | 加熱後 | |
| 香気成 分数 | 25 | 43 | 79 | |
| 香気特徴 | しょっぱい 甘い チーズ様 | 甘い ローズ様 蜂蜜様 | しょっぱい チーズ様 | |

(6) ブドウ糖の添加量によるアワビ肝醤油 の再発酵時の香気改善効果への影響

ブドウ糖の添加濃度を 0.5% (G 0.5), 2.5% (G2.5)と 5% (G5.0)に変化させ、再発酵した 試料の滅菌加熱前後の香気特徴を GC-O で

評価した。また、GC-O で感知できた香気成分はその質によって「果実様」、「甘い」「香ばしい」、「ジャガイモ様」、「チーズ臭」と「不快臭」に分類した。その結果を表 4に示す。

アワビ肝醤油の再発酵と滅菌加熱によって不快臭の数が減少し、果実様、香ばしいとジャガイモ様の数が増加した。特に G2.5 の試料において感知できた「甘い」と「香ばしい」香気を持つ成分数が最も多かった。火入れ加熱後、「香ばしい」香気成分数の変化はなかったが、「不快臭」と「ジャガイモ様」の香気成分数が減少した。

さらに、G2.5 試料の香気成分の寄与度をAEDA 法で評価した。その結果を表 5 に示す。 再発 酵 前 の ア ワ ビ 肝 醤 油 は、2-phenyletanol、methional と butanoic acid など化合物の FDf が高く、甘い、ジャガイモ様、チーズ臭や発酵臭の香気特徴を持っていた。G2.5 試料では、2-phenylethanol の FDf がさらに高くなり、methional と butanoic acid の FDf が低下したため、ジャガイモ様や発酵臭などが抑えられ、甘く香ばしい香気特徴に変化した。

従って、ブドウ糖を 2.5%添加し再発酵したアワビ肝醤油では感知できた香ばしい香気成分数が最も多く、滅菌加熱後でもその特徴が変化しなかった。また、80 ,30分間加熱後の再発酵したアワビ肝醤油では甘く香ばしい特徴を維持しながら、ジャガイモ様、チーズ臭や発酵臭など香気成分の寄与度が低下したため、アワビ肝醤油の香気改善効果が大きかった。

表 4 GC-O で感知できた再発酵アワビ肝醤油中の香気成分の分類

| ガプリ大 兄 | | | | | | | | |
|---------------|-----|----|------|----------------|------|-----|-----|--|
| 試料 | 果実様 | 甘い | 香ばしい | ジャ ガイ モ様 | チーズ臭 | 不快臭 | 伯 盐 | |
| R | 1 | 4 | 3 | 2 | 4 | 15 | 29 | |
| G5.0 | 7 | 3 | 4 | 6 | 5 | 10 | 35 | |
| G2.5 | 7 | 5 | 6 | 4 | 5 | 10 | 37 | |
| G0.5 | 5 | 4 | 4 | 3 | 6 | 16 | 38 | |
| RH | 3 | 3 | 4 | 2 | 4 | 15 | 31 | |
| G5.0H | 3 | 4 | 6 | 5 | 4 | 13 | 35 | |
| G2.5H | 4 | 4 | 7 | 1 | 5 | 9 | 30 | |
| G0.5H | 2 | 5 | 7 | 4 | 4 | 10 | 32 | |
| 麹 H | 9 | 1 | 6 | 3 | 5 | 15 | 39 | |

R:生、H:加熱

(7) 醤油麹による発酵時のアワビ肝醤油の香気改善効果

醤油麹を用いて発酵させたアワビ肝醤油のヘッドスペース香気成分を GC-O 分析で香気の質と感知できる成分数で評価するとともに、AEDA 及び GC-MS 分析で香気寄与度が高い香気成分を同定した。さらに、麹発酵法と酵母発酵法によるアワビ肝醤油

の香気成分の組成を比較した。

その結果、醤油麹を用いた発酵アワビ肝 醤油では、GC-O 分析で感知できた香気成 分数は39個であった(表4)。特に、「果実 様」、「香ばしい」、「チーズ臭」と「不快臭」 成分数が多く感知されたが、「甘い」香気成 分は1種であった。AEDA 分析より、麹発 酵のアワビ肝醤油では、2-phenylethanol、 dimethyl trisulfide . 1-octen-3-one to methional などの寄与度が高く、主に発酵臭、 チーズ様のにおい特徴を持っていることが 示唆された。一方、酵母による発酵アワビ 肝醤油と比較すると、麹発酵した試料では 甘い香りが弱いが、GC-O 分析で感知でき た香気成分の数がより多かった。また、 AEDA 分析の結果、麹発酵した試料中の香 気成分の寄与度は酵母による発酵した試料 中の同じ成分の寄与度より高かった。

以上まとめると、アワビ肝醤油の香気特 徴を改善するために、滅菌加熱方法、大豆 醤油との混合方法、酵母を用いた発酵方法と 麹を用いた発酵方法の効果を比較研究 た。これらの方法はすべて香気改善に有効 であったが、特に、醤油麹と酵母を用いた 発酵方法が最も有効であると考えられた。 麹発酵法は、アワビ肝醤油の独特をである 海発酵法は、アワビ肝醤油の独特をでしい 香気特徴とすることできた。酵母による発酵法では上記の麹発酵法の香気特徴に甘い 香気特徴も加えることができた。

表 5 再発酵前後のアワビ肝醤油の AEDA 分析結果

| 表 5 円光幹削後のアラビ肝醤油の AEDA 方析結果 FDf | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------|------|-----|------|-----|
| No | 化合物 | におい | 発面 | | G2.5 | |
| | | | 生 | 加熱 | 生 | 加熱 |
| 1 | 2-phenyl ethanol | 甘い花様 | 1024 | 64 | 2048 | 256 |
| 2 | 3-methyl-1 -butanol | 発酵臭 | - | - | 2048 | 32 |
| 3 | methional | ジャガイ モ様 | 512 | 128 | 128 | 8 |
| 4 | butanoic acid | 発酵臭、酸 臭 | 128 | 8 | 4 | 8 |
| 5 | unknown | キノコ様 | 64 | 64 | - | - |
| 6 | 2-methyl propanal | 漬物様 | 32 | 256 | 4 | 4 |
| 7 | dimethyl trisulfide | 温泉様 | 32 | 256 | 4 | 4 |
| 8 | 3-methyl butanoic acid | 発酵臭、チ ーズ様 | 16 | 512 | 16 | 16 |
| 9 | ethyl butanoate | 果実様 | 16 | 8 | 128 | 4 |
| 10 | 2 or 3- methyl butanal | 発酵臭 | - | 256 | 16 | 16 |
| 11 | 2-phenyl ethyl butanoate | 甘い花様 | - | - | 64 | 32 |

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

[学会発表](計 3件)

孟琦,<u>菅原悦子</u>, アワビ肝醤油の香気改善への発酵条件の影響,日本家政学会, 2016,05,27-05,29, 愛知県・名古屋市。

<u>菅原悦子</u>,三陸産アワビ肝醤油の香気の 改善方法,日本家政学会,2015,05.22-05.24,岩手県・盛岡市。

<u>菅原悦子</u>, アワビの肝を用いた魚醤の香 気特性とその加熱による変化, 日本家政学 会, 2014, 05,23-05,25, 福岡県・北九州市。

6.研究組織

(1)研究代表者

菅原 悦子 (Sugawara, Etsuko) 岩手大学・学長・副学長等・理事

研究者番号: 70122918