

# マグロ魚醤油のかおり成分の探索

## Search for Tuna Fish Sauce Aroma Components

加藤 愛・根平美沙

Ai Kato, Misa Nehira

食品開発研究所 水畜産食品グループ

マグロ魚醤油のかおりを特徴付ける成分の抽出方法の検討及び成分の特定を行った。かおりの抽出方法は QuEChERS 法を用いることで、多くの成分を抽出することができた。

大豆醤油から抽出したかおりの GC-MS による分析結果の比較やスニッフィング、超臨界抽出前後による官能評価及び GC-MS による分析の結果から、マグロ魚醤油は有機酸、チオフェン、フランメタノールが特徴的なかおりであることが分かった。

### 1. はじめに

当所が開発したマグロ魚醤油<sup>1)</sup>は他の魚醤油に比べて、アミノ酸が約 2 倍程度含まれるという特徴を有しているが、それだけでは多種多様な商品が存在する調味料業界において、バイヤーをはじめとする利用者等にマグロ魚醤油ならではの活用方法などを十分にアピールできていない。

食品のおいしさ、特徴付けには、味だけでなく、かおりも重要であり、実際に、鼻をつまんで食べると食品のかおりを感じるができず、味気なく感じることもあることから、かおりの重要性が証明されている。

しかし、機器の分析能力よりも高い感度でヒトは感知しており、かおりのマスキング効果、成分の多様さ、個人差、嗅覚疲労などの問題があることから化学的解明は進んでいない<sup>2)</sup>。

そこで、本研究では、マグロ魚醤油の特徴となるかおりを分析し、食材との相性を化学的に解明することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 かおり成分の抽出方法

かおり成分の分析において最も重要なのが抽出方法であり、多くの成分を抽出できる方法を検討するため、SPME 法、Mono Trap 法、残留農薬の迅速で簡易的な前処理方法として用いられている QuEChERS 法<sup>3)</sup>、超臨

界抽出法で抽出した。

SPME 法は SPELCO 社製 DVB/CAR/PDMS ファイバー、polyacrylate ファイバー、PDMS/DVB ファイバー、Carboxen/PDMS ファイバーを用いた。Mono Trap 法はジールサイエンス (株) 社製の DCC18 を用いた。QuEChERS 法はサンプルにアセトニトリルと塩類を添加して抽出した。超臨界抽出法は日本分光社製 SFE-2000TT を用い、流体は CO<sub>2</sub>、40°C、10MPa 下で抽出した。

### 2.2 かおり成分の分析方法

GC-MS 分析は (株) 島津製作所製オートサンプラー AOC-5000 を装備した (株) 島津製作所製 GCMS-QP2010Plus を使用し、DB-5MS カラム (内径 0.320mm、長さ 60m、膜厚 1µm、Agilent Technologies 社製) を装着して用いた。測定条件は、注入温度 230°C、カラム温度プログラム 40°C (3min) →10°C/min→300°C (5min)、キャリアーガス He、キャリアーガス量 39.1cm<sup>3</sup>/sec、インターフェイス温度 240°C、イオン源温度 240°C、イオン化法 EI、スキャン範囲 40~300m/z、全量注入に設定した。

マススペクトル解析は NIST08 マススペクトルデータベースを使用した。

SPME 法の測定条件は、サンプルを 50°C で 1 分間加熱後ファイバーに 1 分間吸着させ、1 分間カラムに注

入した。Mono Trap 法、QuEChERS 法、超臨界抽出法の測定条件は、抽出液 1 $\mu$ L を全量注入し、SPME 法と同様に分離分析を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 マグロ魚醤油のかおり成分の同定

マグロ魚醤油のかおりは検出感度が低いいためか、SPME 法、MonoTrap 法では、GC-MS でピークが得られるほどの捕集ができなかったが、QuEChERS 法を用いて抽出し、さらに濃縮することにより、多くのにおいの捕集、分析ができた (図 1)。

大豆醤油との分析値の違いや、におい嗅ぎ (スニッフィング) の結果、マグロ魚醤油は酢酸、酪酸といった有機酸やチオフェンのかおりを有していることが分かった。

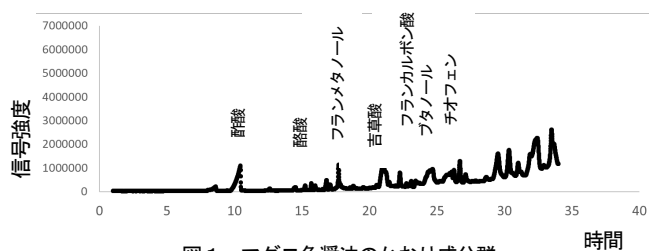


図1 マグロ魚醤油のかおり成分群

#### 3.2 マグロ魚醤油を特徴付ける複合臭の解明

長谷川の報告<sup>4)</sup>を参考に、マグロ魚醤油の複合臭の解明のため、マグロ魚醤油を超臨界抽出したところ、抽出物は魚醤らしいかおりが有り、残渣にはそのかおりがなくなっていた。

抽出物、残渣それぞれを GC-MS で分析した結果、分析結果の差から有機酸 (ポリン酸、酪酸、カプリル酸、ペラルゴン酸)、チオフェン、フランメタノールが魚醤らしさを特徴付けているかおり (複合臭) であると考えられた (表 1)。

#### 3.3 マグロ魚醤油を使用した加工食品のかおり解析

バニラアイスにマグロ魚醤油を吹きかけると、キャラメルアイス様になるといった官能評価の結果を実証するため、バニラアイス、マグロ魚醤油噴霧バニラアイス、キャラメルアイスのかおりを QuEChERS 法で抽

出し、GC-MS で分析した主要な成分を図 2 に示した。

においの分子の形とにおいの特徴が密接に関係しているとの報告があり<sup>5,6)</sup>、図 3 のようにフランメタノールとフルフラールは立体構造が類似しているため、類似したかおりがすると考えられる。

そのため、バニラアイスにマグロ魚醤油由来のフランメタノールのかおりが加わることで、キャラメルアイスに類似したかおりになったと考えられた。

表 1 マグロ魚醤油の超臨界抽出物及び残渣を GC-MS で分析し、検出された成分

抽出物	残渣
ポリン酸	ブタンジアミン
プロピレン	プロピレン
チオフェン	ペンタン
ペンタン	シクロペンタン
ヘキセン	ヘキセン
酪酸	フタル酸ジブチル
フランメタノール	
カプリル酸	
ペラルゴン酸	

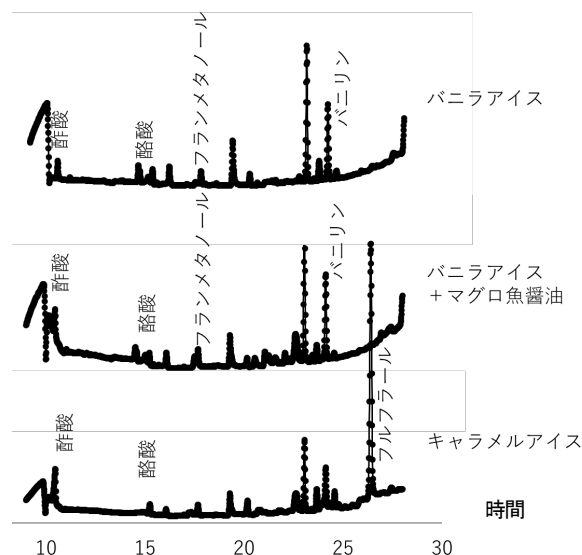


図2 各種アイスで検出された主なかおり成分

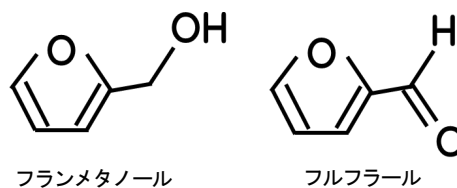


図3 フランメタノールとフルフラールの立体構造

## 4. おわりに

マグロ魚醤油のかおり成分の抽出方法を検討した結果、残留農薬の分析に用いられている QuEChERS 法が最も有効であることが分かった。

また、超臨界抽出物と残渣のかおりの官能評価及び GC-MS 分析を行うことにより、マグロ魚醤油らしさを決定するかおりの複合臭の解明につながった。そのため、かおりの分析については、溶媒抽出よりも、超臨界抽出や水蒸気蒸留の様な、官能評価ができる方法で抽出する方が適していると考えられた。

今回はマグロ魚醤油を噴霧したときのかおりについて分析を行ったが、隠し味としてマグロ魚醤油を加熱製品に添加した際のかおりの解明までは至っていないため、今後検討したいと考えている。

## 文 献

- 1) 加藤愛、小谷幸敏、マグロ内臓を原料とした魚醤油の開発, 日本醸造協会誌 105 (1) 31-35 (2010).
- 2) 高木貞敬、渋谷達明、匂いの科学 朝倉書店(1989).
- 3) EN 15662:2018 Foods of plant origin – Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/ partitioning and clean-up by dispersive SPE-Modular QuEChERS-method.
- 4) 長谷川登志夫、お香の香気成分, J. Japan Association on Odor Environment 44 (2) 133-140 (2013).
- 5) 長谷川登志夫、におい分析方法の基礎と最近の動向, 月刊フードケミカル 10 108-110 (2020).
- 6) 長谷川登志夫、藤原隆司、藏屋英介、実践においの解明・分析技術 NTS (2019).