

## 資 料

## バトウ未利用部およびバトウエキスの成分評価

松林 和彦\*・小林 こずえ\*\*・田畑 光正\*

## 1. 目 的

マトウダイは島根県西部では「バトウ」と呼ばれ<sup>1)</sup>、古くから親しまれている。浜田港では年間約75トンが水揚げされており、三枚に下ろしてフィレに加工され、刺身やフライとして食べられている。加工過程で生じるアラなどの未利用部の有効利用による食品ロス低減、特産品開発を支援する目的で、バトウのアラ及びその一次加工品の成分を調査した。測定項目は、食品成分の基本項目である栄養成分、旨味や健康機能に関連の深いアミノ酸類、旨味成分として重要な役割を果たす核酸関連物質、魚肉の旨味や機能性に重要な脂肪酸、栄養機能として重要なミネラル、風味を特徴付ける香気成分とした。以上の成分を網羅的に分析し、その特徴を数値化する事は、最終製品への加工処理における重要な情報となり、さらには高付加価値化に繋がると考えた。

## 2. 方 法

## 2.1 測定試料

バトウアラは真空凍結乾燥機（日本テクノサービス株式会社製FD-10BME）で真空凍結乾燥を行い、ブレンダーで粉碎し、以降の分析に用いた。バトウエキスはバトウアラを酵素処理し、でんぷんと食塩を配合した液体調味料である。以降の分析にはそのまま用いた。

## 2.2 栄養成分分析

水分量は常圧加熱・直接法、たんぱく質量はマクロ改良ケルダール法、脂質量はソックスレー抽出法により求めた。ナトリウム量は、1%塩酸により抽出後、原子吸光度計（HITACHI製Z-5310）で分析した。炭水化物量は水分、たんぱく質、脂質、灰分の合計（g）を100gから差し引いた値で示した。エネルギーは100gあたりのたんぱく質、脂質、炭水化物に成分ごとのエネルギー換算係数（たんぱく質：4、脂質：9、炭水化物：4）を乗じて算出した。

## 2.3 HPLCによる遊離アミノ酸及びタウリン分析

遊離アミノ酸及びタウリンの定量は、プレカラム誘導体化法<sup>2)</sup>により行った。バトウアラは2.1で調製した試料100mgを0.1N-塩酸500 $\mu$ Lで攪拌抽出後遠心分離し上

清を0.1N-塩酸で20倍希釈しろ過した。バトウエキスは、先ず0.1N-塩酸で100倍希釈し、遠心分離後上清をろ過した。次にろ液10 $\mu$ Lに11 $\mu$ mol/mLのメルカプトプロピオン酸溶液50 $\mu$ L及び2mg/mLのオルトフタルアルデヒド溶液30 $\mu$ Lを加えて攪拌し、1分後に0.2mg/mLのクロロギ酸9-フルオレニルメチル溶液10 $\mu$ Lを加えて攪拌した。得られた誘導体を高速液体クロマトグラフ（島津製作所製Nexera XR）で分析した。分析条件は、カラム：Imtakt UK-C18（250mm $\times$  $\phi$  4.6mm,3 $\mu$ m）、カラム温度：40 $^{\circ}$ C、溶離液A：20mmol/L酢酸アンモニウム緩衝液（pH5.6）、溶離液B：アセトニトリル、グラジエント条件：B Conc. 5%（0-3min）- 18%（15min）- 20%（23min）- 50%（43min）- 100%（44-49min）- 5%（50-60min）、流量：1mL/min、検出：蛍光検出器（Ex 350nm/Em 450nm）で行った。

## 2.4 HPLCによる核酸関連物質分析

核酸関連物質は旨味成分として知られるイノシン酸とその代謝物であるイノシン、ヒポキサンチンを測定対象とした。バトウアラについては、2.1で調製した試料100mgを0.1N-塩酸500 $\mu$ Lで攪拌抽出後遠心分離し、上清を100mmol/Lリン酸ナトリウム緩衝液で20倍希釈後ろ過したろ液を用いた。バトウエキスについては、0.1N-塩酸で10倍希釈後に遠心分離し、上清を100mmol/Lリン酸ナトリウム緩衝液で10倍希釈後ろ過したろ液を高速液体クロマトグラフ（島津製作所製Nexera XR）で分析した。分析条件は、カラム：Imtakt UK-C18（250mm $\times$  $\phi$  4.6mm,3 $\mu$ m）、カラム温度：50 $^{\circ}$ C、溶離液A：100mmol/Lリン酸ナトリウム緩衝液（pH4.1）、1%アセトニトリル、溶離液B：100mmol/Lリン酸ナトリウム緩衝液（pH 4.1）、10%アセトニトリル、グラジエント条件：B Conc. 0%（0min）- 100%（12.5min）、流量：1mL/min、検出：PDA249nmで行った。

## 2.5 ガスクロマトグラフィーによる脂肪酸分析

脂肪酸の定量は内部標準法により行った。2.1で調製したバトウアラ及びバトウエキスに対し、脂肪メチル化キット（ナカライテスク社製）により脂肪酸の抽出、メチル化を行った。さらにメチル化精製キット（ナカライテスク社製）で処理したものを、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製GC-2014）で分析した。分析条件は、カラム：Thermo SCIENTIFIC TR-FAME（60m $\times$  $\phi$  0.25mm, 0.25 $\mu$ m）、気

\* 食品技術科, \*\* 食品等高品質加工処理技術開発プロジェクトチーム（現：農林水産素材加工科）

化室温度：250℃，オープン：50℃ (1min) - 25℃ /min-175℃ -2℃ /min-230℃，試料注入量：2μL，スプリット比：5.0，検出：FID 280℃で行った。Supelco 37 Component FAME Mix を標準液とし，内部標準にはペラルゴン酸メチル，ノナデカン酸メチル，ペンタコサン酸メチルを用いた。

### 2.6 原子吸光によるミネラル分析

ミネラル分析については，バトウエキスを乾式灰化後に1% 塩酸で溶解し，原子吸光光度計 (HITACHI 製 Z-5310) でナトリウム，カリウム，カルシウム，マグネシウム，マンガン，鉄を定量した。

### 2.7 GC/MS による香気成分分析

香気成分については，バトウエキス 1mL を 20mL ヘッドスペースバイアルにはかりとり，ガスクロマトグラフ質量分析装置 (Thermo Fisher Scientific 製 Trace1310 GC/ISQ QD MS/TriPlus RSH) で分析した。試料を封入したバイアルを 90℃，30 分間加温し，SPME ファイバー (DVB/CAR/PDMS (50/30μm)，Sigma Aldrich) を用いて 90℃，5 分間抽出，濃縮を行った。その後，250℃，2 分間の脱着により GC カラムに導入した。GC の分析条件は，カラム：Shimadzu SH-Stabilwax (60m × φ 0.25mm,0.25μm)，注入法：スプリットレス (パージ 15mL/min,2min)，注入口温度：250℃，オープン：40℃ (3min) - 5℃ /min - 250℃ (15min)，キャリアガス：He,200kPa (定圧モード)，トランファーマイン温度：250℃で行った。MS の分析条件は，イオン源温度：200℃，イオン化電圧：70eV，質量範囲：m/z 33-300，分析モード：Scan (0.2sec/scan) で行った。NIST スペクトルライブラリにより化合物同定を行った。

## 3. 結 果

### 3.1 栄養成分

バトウアラ及びバトウエキスの栄養成分 (乾物換算) を表 1 に示す。アラは主に骨に肉が付着した状態であることから，たんぱく質と灰分が多かった。エキスはたんぱく質が最も多く，次いで灰分となっており，原料であるアラの組成を反映した結果となった。

表 1 各種バトウの栄養成分 (乾物換算)

測定項目	バトウアラ	バトウエキス
エネルギー (kcal)	300	269
たんぱく質 (g/100g)	60	52
脂質 (g/100g)	3.9	3.6
炭水化物 (g/100g)	6.1	7.4
灰分 (g/100g)	30	37
ナトリウム (mg/100g)	1400	14000

### 3.2 遊離アミノ酸及びタウリン

バトウアラ及びバトウエキスの遊離アミノ酸とタウリンの含量を表 2 に示す。タウリンはアラにもエキスにも多く含まれているが，遊離アミノ酸はエキスに非常に多く含まれ，エキスに加工する酵素処理により，その総量はエキス中 (乾物換算) の約 38% を占めるまで増大することが明らかになった。遊離アミノ酸の中でもグルタミン酸は代表的な旨味成分であり，これが多量に含まれていることは調味原料として有用である。また，タウリンは多彩な生理作用があることが知られており<sup>3)</sup>，エキスへの加工においてこの成分が保持されていることは，最終製品の付加価値として活用することが出来る。

表 2 各種バトウの遊離アミノ酸及びタウリン含量

	mg/100g (乾物換算)	
	バトウアラ	エキス
アスパラギン酸	20	1500
グルタミン酸	84	3600
セリン	48	1500
ヒスチジン	55	580
グリシン	41	390
スレオニン	37	1300
アルギニン	35	1900
アラニン	69	3000
チロシン	26	1600
メチオニン	13	1700
バリン	33	2000
シスチン	110	560
フェニルアラニン	25	2100
イソロイシン	17	1600
ロイシン	72	4900
リジン	150	9500
遊離アミノ酸総量	850	38000
タウリン	430	840

### 3.3 核酸関連物質

バトウアラ及びバトウエキスの核酸関連物質の含量を表 3 に示す。バトウアラに含まれていたイノシン酸はエキスでは検出されなかった。イノシン酸は分解によりイノシン，ヒポキサンチンへ異化することが知られており<sup>4)</sup>，エキスへの加工によりイノシン酸が減少したことが示された。イノシン酸にはグルタミン酸との相乗効果により旨味を増強させることが知られているので<sup>5)</sup>，エキスに多量に含まれるグルタミン酸の旨味をより一層増強させるためには，鰹節と組み合わせるなど，イノシン酸を供給することが効果的であると思われる。

表 3 各種バトウの核酸関連物質含量

核酸関連物質	mg/100g (乾物換算)	
	バトウアラ	エキス
イノシン酸	55	-
イノシン	5.1	28
ヒポキサンチン	38	190

### 3.4 脂肪酸

バトウアラ及びバトウエキスの脂肪酸含量を表4に示す。バトウアラに含まれていた脂肪酸はバトウエキスでは大きく減少していた。バトウはアジやサバなどと比べると脂質が少ない魚種であり、エキスへの加工によりさらに減少した。このことからDHAやEPAなどの健康に良いとされる成分に対する期待は薄れるが、脂質の酸化による劣化など品質に与える負の要因も低減されることが示された。

表4 各種バトウの脂肪酸含量

脂肪酸	mg/100g(乾物換算)	
	バトウアラ	バトウエキス
ミリスチン酸	95	2.7
ペンタデカン酸	18	1.2
パルミチン酸	490	20
パルミトレイン酸	90	2.9
ヘプタデカン酸	15	0.082
cis-10-ヘプタデセン酸	22	0.49
ステアリン酸	150	6.3
オレイン酸	320	7.0
cis-11-エイコセン酸	23	1.8
アラキドン酸	51	1.5
エルカ酸	24	2.4
EPA	110	4.8
DHA	480	16

### 3.5 ミネラル

バトウエキスのミネラル含量を表5に示す。加工段階で食塩を使用していることからナトリウムが多く検出された。このことは塩味を強く感じることを示しており、このエキスの調味料としての特徴となる事が示された。

表5 バトウエキスのミネラル含量

ミネラル	mg/100g(乾物換算)
ナトリウム	12000
カリウム	620
カルシウム	150
マグネシウム	58
マンガン	0.12
鉄	3.0

### 3.6 香気成分

バトウエキスの香気成分を表6に示す。3種のアルデヒド、4種のアルコール、2種の有機硫黄化合物が検出された。これらの成分は魚介類に含まれる事が知られている香気成分であり<sup>6,7)</sup>、このエキスが魚らしい香りを醸し出す原因となっている可能性がある。

表6 バトウエキスの香気成分

化合物分類	化合物名	ピーク面積比 (%)
アルデヒド	ヘキサナール	6
	ヘプタナール	4
	2,6-ノナジエール	1
アルコール	1-オクテン-3-オール	10
	ヘプタノール	3
	1-ペンテン-3-オール	24
有機硫黄化合物	1-ペンタノール	18
	ジメチルジスルフィド	12
	ジメチルトリスルフィド	21

### 3.7 まとめ

バトウの未利用部である「アラ」を原料として製造したバトウエキスは、アミノ酸やタウリンを豊富に含んでいることが確認された。グルタミン酸を豊富に含んでいることから旨味が強く、含まれるアミノ酸の種類が多いことから複雑な味わいになるであろう事が示された。さらにナトリウムを多く含む事から味が濃く、調味料の原料として有用である可能性が示された。香気成分は魚介類に特徴的な成分を含んでおり、香りに特徴を出すことが出来る素材であることも示された。

### 謝 辞

実験で使用したバトウアラ及びバトウエキスは、株式会社吉寅商店の来原明宏氏よりご提供いただいた。ここに記して謝意を表します。

### 文 献

- 1) 中坊徹次, 岩本宗昭. 島根のさかな. 山陰中央新報社. 2003, p.92-93.
- 2) 八木潤, 五十嵐智大, 片山貴之. 汎用の高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いたアミノ酸分析. 関税中央分析所報. 2020, no.57, p.67-74.
- 3) 薩秀夫. タウリンの多彩な生理作用と動態. 化学と生物. 2007, vol.45, no.4, p.273-281.
- 4) Saito T.; Araki K.; Matsuyoshi M. A new method for estimating the freshness of fish. Nippon Suisan Gakkaishi. 1959, no.24, p.749-750.
- 5) Yamaguchi S. The synergistic taste effect of monosodium glutamate and disodium 5'-inosinate. J. food Sci. 1967, vol.32, p.473-478.
- 6) 平塚聖一, 青島秀治, 小泉鏡子, 加藤登. カツオ血合肉の貯蔵中における揮発性成分の変化. Nippon Suisan Gakkaishi. 2011, no.77, p.1089-1094.
- 7) 倉石祐. 冷凍によるセンハダカエキスのにおい及び揮発性成分の変化. Bull. Shizuoka Pref. Res. Inst. Fish. 2018, no.51, p.19-21.