

能登地方の伝統発酵食品「あじのすす」の香気成分

勝山陽子* 道畠俊英* 矢野俊博** 久田孝***

ナレズシである「あじのすす」はアジと炊飯米で作られる能登の伝統的な乳酸発酵食品の一つである。独特な香りはナレズシの典型的な特徴の一つであることから、漬込み期間の異なる「あじのすす」(1.5, 4, 8, 12 か月)のヘッドスペースガス中の揮発成分について GC/MS を用いて分析した。その結果、米飯部よりも魚肉部で、揮発成分の種類と量がともに多く検出された。魚肉部の主要な揮発成分は酢酸及び 1-penten-3-ol であった。しかし、ヒト標準閾値を考慮すると、3-methyl-butanal (アーモンド臭) や pentanal (グリーンな香り) といったアルデヒド類や、アルコール類では 1-octen-3-ol (マッシュルームの香り) が「あじのすす」の典型的な香気成分であると考えられた。

キーワード: 発酵食品, あじのすす, 香気成分, GC/MS

Volatile Compounds of a Traditional Fermented Food, Aji-No-Susu, in Noto

Yoko KATSUYAMA, Toshihide MICHIHATA, Toshihiro YANO and Takashi KUDA

Aji-no-susu, a type of narezushi, is a traditional Japanese lacto-fermented food prepared with Japanese horse mackerel (*Trachurus japonicus*) and cooked rice. One of the typical features of aji-no-susu is its unique smell. We therefore analyzed volatile compounds in the headspace gas of four aji-no-susu products fermented for 1.5, 4, 8 or 12 months by GC/MS. The quantity and variety of volatile compounds in the fish portion were larger than those in the rice portion. In the fish portion, the main volatile compounds were acetic acid and 1-penten-3-ol. However, considering the human threshold, some aldehydes - such as 3-methylbutanal (almond-like), pentanal (green-like) and 1-octen-3-ol (mushroom-like) - could be considered typical odor compounds in aji-no-susu.

Keywords : fermented food, aji-no-susu, volatile compound, GC/MS

1. 緒言

日本における「すし」の起源は、塩漬けされた魚を炊飯米と一緒に長期発酵したナレズシと呼ばれるものであり、アジで作られたナレズシ「あじのすす」は石川県能登半島の伝統的な乳酸発酵食品である。ナレズシでは乳酸菌や酵母といった微生物により、味や生理活性を担う遊離アミノ酸や有機酸などが生成されることは良く知られている¹⁾⁻³⁾。香気成分についての報告は少なく、ナレズシの一種であるフナズシについて、有機酸の他、アルコール、エステル類が主要な成分であることが報告されている⁴⁾。本研究では「あじのすす」について、有機酸分析、TCT-GC/MS 法並びにヒト標準化嗅覚閾値を用いて、香気成分を検討したのでその結果を報告する。

2. 材料及び実験方法

2.1 材料

「あじのすす」の製法は概ね、塩漬けしたアジを塩抜きした後、桶の中で炊飯米と順に重ねていき、重石をかけて室温で発酵するというものである。本研究に使用した「あじのすす」は、市販試料 2 種(発酵期間 1.5 か月と 8 か月)及び自家用 2 種(4 か月と 12 か月)の計 4 種であり、製造者は全て異なるが、いずれも伝統的な製法³⁾によって作られたナレズシである。これら 4 種の試料は採取後、分析に使用するまで -30 で保管した。分析時は解凍後に米飯部と魚肉部に分け、計 8 サンプルを分析試料とした。

2.2 実験方法

2.2.1 有機酸量の測定

試料 10g を 30mL の蒸留水で、室温、2 時間抽出後、4 で 10000xg、20 分の遠心を行い得られた上清を回収した。残った沈殿に対して、さらに 2 回、同様の抽

*化学食品部 **石川県立大学 ***東京海洋大学

出を行った後、抽出液を 100mL に定容した。本抽出液をメンブランフィルター(0.45 μ m)にて濾過したものを分析用試料とした。有機酸量は、有機酸分析システム(昭和電工(株)製 Shodex OA)により測定した。

2.2.2 揮発成分の測定

「あじのすず」よりヘッドスペースガスを回収する方法は既報⁵⁾に準じて行った。すなわち「あじのすず」の米飯部 1g もしくは魚肉部 1g に対して、内部標準液として 4 μ L のブチルヒドロキシトルエン(BHT)溶液(100 μ g/mL ヘキサン)を加えた物をナスフラスコに入れ、窒素パージ(45 $^{\circ}$ C, 10 分)を行って Tenax TA 管(ジーエルサイエンス(株)製)に捕集後、TCT-GC/MS(TCT :ジーエルサイエンス(株)製, CP-4010, GC/MS(株) :島津製作所製, QP-505A)にて揮発成分を測定した。GC 条件はカラム(J&W Scientific Inc.製, DB-WAX, 60m \times 0.25mm), GC プログラム(40 $^{\circ}$ C ;10 分, 40 $^{\circ}$ C ;230 $^{\circ}$ C ;5 $^{\circ}$ C /分, 230 $^{\circ}$ C ;14 分), 導入部温度(150 $^{\circ}$ C), 検出部温度(230 $^{\circ}$ C)である。なお、マススペクトルは 70eV の化学イオン化によって得られるものとし、マススペクトルデータは、NIST データベース('98 edition)との比較により解析した。推定した揮発成分量は 0.4 μ g に相当する内部標準(BHT)に対する面積率によって算出し、ng(BHT 相当量)/g で表示した。

2.2.3 臭気値の算出

「あじのすず」で検出された 30 種の揮発成分濃度を、既報のヒト標準化嗅覚閾値⁶⁾で割り、式(1)より臭気値(Odor Unit: OU)を算出した。

$$OU = \log_{10} \frac{\text{揮発成分濃度}(\text{ng/g})}{\text{ヒト標準閾値}(\text{ng/g})} \dots (1)$$

3. 結果及び考察

3.1 有機酸量

表 1 に「あじのすず」の有機酸量を示した。米飯部及び魚肉部で共通して、乳酸(Lactic acid)が非常に多く、サンプル間で 26-86mg/g と異なった。またこの含量は、他の魚の発酵食品である糠漬け(< 18mg/g)⁷⁾やフナズシ(< 18mg/g)⁸⁾より多い結果となった。したがって、「あじのすず」の発酵には積極的な乳酸菌の関与が考えられる。フナズシの特徴的な揮発成分の一つとされている酢酸(Acetic acid)は⁴⁾、乳酸よりも少量であったものの 2.2-6.1mg/g と優勢であった。なお、他の有機酸は一部の試料で検出されたが、その値は 0.7mg/g 未満であり微量であった。

3.2 揮発成分量

表 2 に TCT-GC/MS 法により「あじのすず」のヘッドスペースガス中の揮発成分を分析した結果を示した。検出された成分はアルデヒド類、有機酸類、アルコール類、エステル類等であった。

8 サンプルに共通する特徴として、アルデヒド類は米飯部よりも魚肉部に多いこと、主要な揮発成分は有機酸類とアルコール類であり、中でも酢酸は魚肉部で 4100-6500ng/g と優勢であることなどがわかった。酢酸は魚の長鎖脂肪酸が微生物により分解されて生成すると言われており⁹⁾、前述の通りフナズシの特徴的な揮発成分の一つとされている⁴⁾。一方、表 1 で有機酸量としては酢酸よりもはるかに優勢であった乳酸は、揮発成分量としては少量であった。これは、酢酸と乳酸の水和性が異なることによると考えられる。2 番目に共通して多い成分である 1-Penten-3-ol は、果物にも含まれる甘い香りを放つ成分であり^{10),11)}、魚肉部で 980-2900ng/g であった。1-Penten-3-ol はイワシにおい

表1 「あじのすず」の有機酸(mg/g)

発酵期間 (月)	1.5		4		8		12	
	R	F	R	F	R	F	R	F
有機酸 総量	33.54	22.78	72.83	60.40	80.65	66.07	93.13	65.60
Citric acid	-	-	0.10	-	0.10	0.09	-	-
Lactic acid	31.31	25.65	68.54	56.95	78.12	63.73	86.36	60.84
Formic acid	-	-	-	-	0.07	-	-	-
Acetic acid	2.23	2.16	3.84	3.44	2.29	2.25	6.10	4.47
Pyroglutamic acid	-	-	0.35	-	-	-	0.67	-
Propionic acid	-	-	-	-	-	-	-	0.28

R 米飯部, F 魚肉部
検出されず

て脂質の酸化によって保存中に 30 倍まで増加するとの報告がある³⁾。

発酵期間の短い 1.5 か月発酵品, 4 か月発酵品並びに 8 か月発酵品と比較して, 発酵期間の長い 12 か月発酵品では検出成分の種類が多く, 特に魚肉部では最も多い 39 種が検出された。

なお, 4 か月発酵品においては, フナズシ⁴⁾で主要な揮発成分とされている 1-Propanol が, 炊飯部及び魚肉部で非常に多く含まれていた。

3.3 揮発成分の臭気値

表 3 に, 表 2 において示した揮発成分のうち, ヒト標準化閾値が報告されている物質 30 種について, 臭気値を算出した結果を示した。結果は \log_{10} で表示したため, 臭気値が 2.0 の物質は, 1.0 の物質よりも 100 倍の強度があることを示している。なお, 臭気値の高い成分については, 参考文献より引用した「匂い表現」を示した¹¹⁾⁻¹⁷⁾。

アルコール類は表 2 で見られたように, 「あじのすず」の揮発成分量としては多く含まれるが, いずれの成分もヒト標準化閾値が高いことから, アルコール類は香気成分として感じにくい。しかし, アルコール類のうち 1-Octen-3-ol については, 標準化閾値が 3.02 ng/g と非常に低いため, アルコール臭の主な成分と考えられる。なお, 1-Octen-3-ol はマッシュルームの典型的な香りであり, n-6 飽和脂肪酸の代謝物であると報告されている¹⁸⁾。

アルデヒド類の臭気値は全般的に高く, 「あじのすず」で感じる主要な香気成分はアルデヒド類やケトン類であることが示唆された。3-Methylbutanal では 2.0-2.3 であった。数値は最小値と最大値を示している。以下同様に, Pentanal (1.3-2.0), Hexanal (1.4-1.6), 2,3-Pentadione (1.3-1.6), Butanal (1.1-1.5) と, 全ての魚肉部サンプルにおいて非常に高い値を示した。3-Methylbutanal はアーモンド臭と言われているが, 生ニンや蒸したニンで検出されたとの報告がある¹²⁾。また, 3-Methylbutanal は魚醤油の香気成分にも多量に含まれていることから⁵⁾, アミノ酸の 1 種であるロイシンが化学的にストレッカー分解したか, もしくは微生物分解により生じたものと考えられる。長期発酵品である 12 か月発酵品の魚肉部では, 他サンプルで検出されなかった *trans*-2-Nonenal (3.3) が高い値を示した。一般的に Nonenal は, 老化にともなってヒトの身体

で増える加齢臭¹⁹⁾としてよく知られているが, *trans*-2-Nonenal はキュウリのような香りとされており, キュウリでは 9-リポキシゲナーゼとリアーゼによって脂肪酸の一種であるリノレン酸から生成することが良く知られている¹³⁾。また *trans*-2-Nonenal は, 魚油入りのマヨネーズで検出されたとの報告¹¹⁾や, 牡蠣では n-6 飽和脂肪酸の酸化により生成されるとの報告²⁰⁾がある。さらに, 魚の皮膚には飽和脂肪酸及びリポキシゲナーゼが多く含まれているとの報告²¹⁾もなされている。これより「あじのすず」においても *trans*-2-Nonenal は脂肪酸から生成された可能性が考えられる。

有機酸類のうち酢酸については, 揮発分量では優勢であったが, 閾値が非常に高い(145ng/g)ため臭気値は低く(1.0-1.7), 香気成分としては感じにくい。一方, 12 か月発酵品では Butanoic acid(2.2-2.5) や 3-Methylbutanoic acid(2.0-2.4) の臭気値が高いことから, これらが酸臭の主な成分と推察される。またこれらは, 発酵食品でよく検出される香気成分であり, フナズシなど熟成したナレズシで特徴的な香りを示す成分の一つであることから⁸⁾, 「あじのすず」においても香気成分に影響を与えていると考えられる。

以上より, ナレズシの主要な香気成分は揮発分量の多い有機酸類⁴⁾であるとされてきたが, これに加え臭気値による検討を加えることにより, 脂質酸化物であるアルデヒド類や一部のアルコールが香気成分に大きな影響を与えていると推察される。

4. 結 言

本研究では, 「あじのすず」には他のナレズシと比べて乳酸量が多く含まれており, 積極的な乳酸菌発酵が関与していることが示唆された。また, 標準化閾値から判断し, 1-Octen-3-ol, 3-Methylbutanal, Pentanal, Hexanal, Acetic acid 等が「あじのすず」の典型的な香気成分であることが示唆された。さらに長期発酵品である 12 か月発酵品では *trans*-2-Nonenal や Butanoic acid を含む多様な成分が香気成分として加わり, 独特の風味を与えていると考えられる。香気成分はいずれも脂質の酸化により生じると考えられる。今後, これらが魚の内在性酵素によるものか, 発酵に関与する微生物によるものか, その他の反応によるものかを明らかにするため, 発酵過程における微生物叢の解析等を含めて検討を行っていきたい。

表2 「あじのすす」のヘッドスペースに含まれる揮発成分濃度(ng(BHT相当量)/g)*

発酵期間 (月)	1.5		4		8		12	
	R	F	R	F	R	F	R	F
成分								
アルデヒド類, ケトン類								
Butanal	t	291	t	110	t	102	t	216
3-Methyl butanal	t	276	t	295	t	207	t	464
Pentanal	t	574	t	133	t	290	t	163
2,3-Pentadione	t	209	t	155	t	103	t	136
Hexanal	-	607	t	481	t	443	-	372
trans-2-Pentenal	-	213	t	310	t	t	-	295
Heptanal	-	118	t	t	t	t	t	t
trans-2-Nonenal	-	-	-	-	-	-	-	327
有機酸類								
Lactic acid	132	303	388	534	395	463	522	930
Acetic acid	1299	4072	2303	5049	1479	4558	3986	6511
Propanoic acid	134	177	300	819	173	321	131	394
2-Methylpropanoic acid	-	t	t	t	t	t	190	337
Butanoic acid	-	t	-	t	113	t	654	1165
3-Methylbutanoic acid	t	t	t	t	t	t	261	602
4-Methylpentanoic acid	-	-	-	-	t	-	t	192
アルコール類								
Ethanol	349	509	644	450	184	324	380	507
2-Butanol	t	t	t	t	t	t	497	552
1-Propanol	t	400	5507	4982	122	437	473	394
2-Methyl-1-propanol	t	162	101	t	t	t	185	232
3-Pentanol	t	t	-	t	t	t	133	236
1-Methoxy,2-propanol	t	-	-	t	118	t	t	-
1-Butanol	t	t	107	t	t	t	211	296
1-Penten-3-ol	375	2901	637	2762	491	975	353	2105
1,8-Cineole	-	-	-	-	-	-	-	440
3-Methyl-1-butanol	149	330	219	301	110	142	358	565
1-Pentanol	t	467	198	211	115	204	t	158
trans-2-Penten-1-ol	t	739	127	465	138	227	t	t
1-Hexanol	101	210	125	t	t	t	t	t
1-Octen 3-ol	t	382	110	238	143	221	t	182
エステル類								
Ethyl acetate	535	1219	733	1257	0	0	129	1874
n-Propyl acetate	t	t	129	412	-	t	-	160
Ethyl butyrate	-	-	-	-	-	-	-	464
Pentanoic acid 2-hydroxy 4-methyl ester	-	-	-	-	t	-	t	373
その他								
2-Ethyl furan	t	205	t	278	t	t	t	276
a-Pinene	t	209	t	-	-	-	t	655
b-Myrcene	t	t	-	118	-	-	t	273
d-Limonene	t	126	-	164	t	t	t	330
b-Phellandrene	t	t	100	-	-	-	t	461
3,5,5-Trimethyl-2-hexene	t	338	t	-	t	108	t	211
合計	3073	15038	11599	19112	3580	9123	8464	21851

* 内部標準(BHT)に対する面積比

R 米飯部, F 魚肉部

検出されず

t 痕跡 : < 100 (ng/g)

表3 「あじのすず」のヘッドスペースに含まれる揮発成分の臭気値(OU)

発酵期間 (月)	1.5		4		8		12		匂い表現	
	R	F	R	F	R	F	R	F		
成分	閾値 ^a									
アルデヒド類, ケトン類										
Butanal	891	15		1.1		1.1		14	酸っぱい ¹¹⁾	
3-Methylbutanal	224	2.1		2.1		20		23	アーモンド ¹²⁾ , 刺激臭, グリーン ¹¹⁾	
Pentanal	603	20		1.3		1.7		14	接着剤, グリーン ¹¹⁾	
2,3-Pentadione	5.13	1.6		1.5		1.3		14	バター, ミルク ¹³⁾	
Hexanal	138	1.6		1.5		1.5		14	刺激臭, グリーン, 草 ¹¹⁾	
Heptanal	4.79	14							草 ¹⁴⁾	
<i>trans</i> -2-Nonenal	0.15							33	グリーン, 獣臭い ¹⁵⁾	
<i>trans,trans</i> -2,4-Heptadienal	4.17	15		1.7				1.6	気持ち悪い, グリーン, 脂っぽい ¹¹⁾	
有機酸類										
Acetic acid	145	10	14	12	15	10	15	14	17	酢 ¹⁴⁾
Propanoic acid	355	0.6	0.7	0.9	1.4	0.7	1.0	0.6	1.0	腐敗臭 ¹⁴⁾
2-Methylpropanoic acid	195							1.0	1.2	バター臭 ¹⁴⁾
Butanoic acid	3.89					15		22	25	チーズ臭 ¹⁴⁾
3-Methylbutanoic acid	2.45							2.0	2.4	汗くさい ¹⁴⁾
4-Methylpentanoic acid	155								1.1	汗くさい, 酸っぱい ¹⁶⁾
アルコール類										
Ethanol	28800	-1.9	-1.8	-1.7	-1.8	-2.2	-1.9	-1.9	-1.8	
2-Butanol	1700							-0.5	-0.5	
1-Propanol	2400		-0.8	0.4	0.3	-1.3	-0.7	-0.7	-0.8	
2-Methyl-1-propanol	832		-0.7	-0.9				-0.7	-0.6	
1-Butanol	490			-0.7				-0.4	-0.2	
1-Penten-3-ol	407	0.0	0.9	0.2	0.8	0.1	0.4	-0.1	0.7	
1,8-Cineole	162								1.4	植物樹脂臭 ¹⁷⁾
3-Methyl-1-butanol	44.7	0.5	0.9	0.7	0.8	0.4	0.5	0.9	1.1	吐き気がするほど甘い ¹¹⁾
1-Pentanol	468		0.0	-0.4	-0.3	-0.6	-0.4		-0.5	
1-Hexanol	43.7	0.4	0.7	0.5						
1-Octen-3-ol	3.02		2.1	1.6	1.9	1.7	1.9		1.8	マッシュルーム ¹³⁾
エステル類										
Ethyl acetate	2630	-0.7	-0.3	-0.6	-0.5			-1.3	-0.5	
n-Propyl acetate	575			-0.6	-0.1				-0.6	
Ethyl butyrate	22.9								1.3	パイナップル ¹⁶⁾
その他										
a-Pinene	692		-0.5						0.0	
d-Limonene	437		-0.5		-0.4				-0.1	

R 米飯部, F 魚肉部

a 閾値は Devos らのデータ⁶⁾よりヒト標準化閾値(ng/g)を表示

11)-17) 参考文献より匂い表現を引用

参考文献

- 1) 藤井建夫, 佐々木達夫, 奥積昌世. さば馴れずしの化学成分と微生物相. 日本水産学会誌. 1992, vol. 58, p. 891-894.
- 2) Itou et al. Changes of proximate composition and extractive components in narezushi, a fermented mackerel product, during processing. Fisheries Sci. 2006, vol.72, p. 1269-1276.
- 3) Kuda et al. Microbial and chemical properties of aji-no-susu, a traditional fermented fish with rice in the Noto Peninsula, Japan. Fisheries Sci. 2009, vol. 75, p. 1449-1506.
- 4) 久保加織, 西恭兵, 堀越昌子. ナレズシの香りとにおい. J. Japanese Association On Odor Environment. 2007, vol. 38, p. 173-178.
- 5) Michihata et al. Volatile compounds of headspace gas in the Japanese fish sauce ishiru. Biosci. Biotechnol. and Biochem. 2002, vol. 66, p. 2251-2255.
- 6) Devos et al. Standardized Human Olfactory Thresholds. IRL Press at Oxford University. 1990.
- 7) 久田孝, 宮本浩衣, 坂尻誠, 安藤琴美, 矢野俊博. 石川県で製造された魚介類の糠漬け製品中の微生物フローラ. 日本水産学会誌. 2001, vol. 67, p. 296-301.
- 8) 藤井建夫. 塩辛・くさや・かつお節. (株)恒星社厚生閣. 1992, p. 71-90.
- 9) Sanceda et al. Formation and possible derivation of fatty acids in the production of fish sauce. J. Home Econ Jpn. 1990, vol. 41, p. 939-945.
- 10) Brander et al. Identification of some volatile compounds of wine of *Vitis Vinifera* cultivar Pinot noir. Am. J. Enol. Vitic. 1990, vol. 31, p. 69-75.
- 11) Hartvigsen et al. Dynamic headspace gas chromatography/mass spectrometry characterization of volatiles produced in fish oil enriched mayonnaise during storage. J. Agric. Food Chem. 2000, vol. 48, p. 4858-4867.
- 12) Chung et al. Static headspace analysis-olfactometry (SHA-O) of odor impact components in salted-dried white herring (*Ilisha elongate*). Food Chem. 2007, vol. 104, p. 842-851.
- 13) Piveteau et al. Aroma of fresh oysters *Crassostrea gigas* : composition and aroma notes. J. Agric. Food Chem. 2000, vol. 48, p. 4851-4857.
- 14) Mahajan et al. Aroma compounds in sweet whey powder. J Dairy Sci. 2004, vol. 87, p. 4057-4063.
- 15) Rovre. Aroma chemicals for the sweet field. Perfumer& Flavorist magazine. 1999, vol. 24, p. 30-36.
- 16) Fan et al. Identification of aroma compounds in Chinese 'Yanghe Daqu' liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry. Flavour Frag J. 2006, vol. 21, p. 333-342.
- 17) Benzo et al. Determination of the threshold odor concentration of main odorants in essential oils using gas chromatography-olfactometry incremental dilution technique. J. Chromatogr. A. 2007, vol. 1150, p. 131-135.
- 18) Wu et al. Volatile compounds from the fruiting bodies of beefsteak fungus *Fistulina hepatica* (Schaeffer: Fr.) Fr. Food Chem. 2005, vol. 92, p. 221-226.
- 19) Haze et al. 2-Nonenal newly found in human body odor tends to increase with aging. J. Inv. Derm. atol. 2001, vol. 116, p. 520-524.
- 20) 久保田紀久枝, 森光康次郎. “嗜好成分”. 食品学-食品成分と機能性. 第2版, 東京化学同人, 2008, p. 100.
- 21) Mohri et al. Linolate 13(S)-lipoygenase in sardine skin. J Agric. Food Chem. 1992, vol. 40, p. 573-576.