

本論文は、鳥取大学大学院連合農学研究科学位論文である

鳥取県で水揚げされる魚介類の食品・栄養学的特性の解明
(Food and Nutritional Characterization of the Fish and
Shellfish available in Tottori Prefecture)

石 原 幸 雄

2013

目次

第1章 緒論	1
第2章 鳥取県で水揚げされる主要魚種の脂質含量の月別変動と脂質含量の 非破壊測定法の確立	5
第1節 ハタハタ	5
緒論	5
1-1 実験材料及び方法	6
1) 脂質含量の測定	6
2) 脂肪酸組成の測定	7
3) 近赤外分光分析装置の検量線作成	8
4) 大型ハタハタの漁場の違いによる脂質含量の検討	9
1-2 結果	10
1) 脂質含量	10
2) 脂肪酸組成	11
3) 近赤外分光分析装置の検量線	12
4) 大型ハタハタの漁場の違いによる脂質含量の相異	14
1-3 考察	15
第2節 マアジ	18
緒論	18
2-1 実験材料及び方法	18
1) 脂質含量の測定	18
2) 近赤外分光分析装置の検量線作成	19
2-2 結果	19
1) 脂質含量	19
2) 近赤外分光分析装置の検量線	24

2-3	考察	25
第3節	マサバ	27
	緒論	27
3-1	実験材料及び方法	27
	1) 脂質含量の測定	27
	2) 近赤外分光分析装置の検量線作成	28
3-2	結果	28
	1) 脂質含量	28
	2) 近赤外分光分析装置の検量線	33
3-3	考察	34
第4節	ウルメイワシ	37
	緒論	37
4-1	実験材料及び方法	37
	1) 脂質含量の測定	37
	2) 近赤外分光分析装置の検量線作成	38
4-2	結果	38
	1) 脂質含量	38
	2) 近赤外分光分析装置の検量線	43
4-3	考察	44
第5節	ソウハチ	45
	緒論	45
5-1	実験材料及び方法	45
	1) 脂質含量の測定	46
	2) 近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚検討	46
	3) 近赤外分光分析装置の検量線作成	47

5 - 2	結果-----	47
1)	脂質含量-----	47
2)	近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚-----	51
3)	近赤外分光分析装置の検量線-----	52
5 - 3	考察-----	53
第6節	アカガレイ-----	55
	緒論-----	55
6 - 1	実験材料及び方法-----	56
1)	脂質含量の測定-----	56
2)	近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚検討-----	56
3)	近赤外分光分析装置の検量線作成-----	56
6 - 2	結果-----	57
1)	脂質含量-----	57
2)	近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚-----	60
3)	近赤外分光分析装置の検量線-----	61
6 - 3	考察-----	63
第3章	鳥取県産イワガキの遊離アミノ酸含量の月別変動-----	64
	緒論-----	64
第1節	実験材料及び方法-----	65
1 - 1	遊離アミノ酸含量の測定-----	65
1)	大きさの違いによる検討-----	65
2)	漁場（河川流入の有無）の違いによる検討-----	67
3)	統計処理-----	68
1 - 2	尿素の測定-----	68
第2節	結果-----	68
2 - 1	イワガキ抽出液中の尿素濃度-----	68

2-2	大きさの違いによる遊離アミノ酸含量の相異-----	69
2-3	漁場（河川流入の有無）の違いによる遊離アミノ酸含量の相異----	71
第3節	考察-----	73
第4章	低・未利用水産資源の成分特性 -----	76
第1節	未利用魚種ゲンゲ類の遊離アミノ酸，無機質及び脂肪酸含量-----	76
緒論	-----	76
1-1	実験材料及び方法-----	77
1)	遊離アミノ酸含量の測定-----	77
2)	無機質含量の測定-----	78
3)	脂肪酸含量の測定-----	78
1-2	結果-----	79
1)	遊離アミノ酸-----	79
2)	無機質-----	81
3)	脂肪酸含量-----	81
1-3	考察-----	82
第2節	低利用であるクロマグロの鰓及び内臓の遊離アミノ酸と無機質含量 -----	85
緒論	-----	85
2-1	実験材料及び方法-----	86
1)	鰓及び内臓重量の測定-----	86
2)	遊離アミノ酸含量の測定-----	87
3)	無機質含量の測定-----	87
2-2	結果-----	88
1)	市場から排出される内臓量の試算-----	88
2)	遊離アミノ酸-----	89
3)	無機質-----	91

2-3	考察	94
第3節	低利用であるクロマグロの肝臓に含まれるビタミン B ₁₂ 化合物の特性	96
緒論		96
3-1	実験材料及び方法	97
1)	材料	97
2)	ビタミン B ₁₂ の定量	97
3)	<i>E. coli</i> 215 を用いた TCL バイオオートグラム分析	97
4)	クロマグロ肝臓からのビタミン B ₁₂ 化合物の精製	98
5)	LC/ESI-MS/MS 分析	99
6)	紫外可視吸収スペクトル分析	99
7)	¹ H NMR スペクトル分析	99
3-2	結果	100
3-3	考察	102
第4節	スルメイカの肝臓に含まれるビタミン B ₁₂ 化合物の同定と含量	104
緒論		104
4-1	実験材料及び方法	104
1)	材料	104
2)	ビタミン B ₁₂ の定量	105
3)	<i>E. coli</i> 215 を用いた TCL バイオオートグラム分析	105
4)	Easi-Extract ビタミン B ₁₂ イムノアフィニティーカラムによる精製	105
5)	LC/ESI-MS/MS 分析	106
4-2	結果	106
4-3	考察	108

第5章 東郷湖産ヤマトシジミに含まれるビタミン B ₁₂ 化合物の同定と含量	109
緒論	109
5-1 実験材料及び方法	110
1) 材料	110
2) ビタミン B ₁₂ の抽出及び定量	110
3) LC/ESI-MS/MS によるビタミン B ₁₂ 化合物の同定	110
5-2 結果	110
1) 東郷湖産ヤマトシジミのビタミン B ₁₂ 含量の月別変動	110
2) ヤマトシジミに含まれるビタミン B ₁₂ 化合物の同定	111
3) ヤマトシジミに含まれている未同定のビタミン B ₁₂ 化合物	115
5-3 考察	115
第6章 総合考察	117
謝辞	122
引用文献	123
要約	133
学位論文の基礎となる学会誌公表論文	137

第1章 緒論

鳥取県は豊かな自然に恵まれ、一次産業として重要な水産業において沿岸漁業及び沖合漁業が盛んに行われている。沖合漁業においては、鳥取県沖合に「対馬暖流」が流入するとともに「山陰若狭沖冷水」が存在し、プランクトンや小魚が多く、特に、隠岐島周辺海域が好漁場となっている。

このため、隠岐島周辺海域では、鳥取県や島根県船籍の大中型・中型まき網漁船により水深100m以浅の表層で、アジ、サバ、イワシ類（マイワシ、ウルメイワシ、カタクチイワシ）、ブリなどが多く漁獲され、鳥取県境港市に位置する境漁港に水揚げされる。境漁港の2012年1月から12月までの水揚量は約114,000t（銚子漁港、焼津漁港、長崎漁港、根室漁港について全国第5位の水揚量）であり、その73%をアジ、サバ、イワシ類が占める。

境漁港に大量に水揚げされるアジ、サバ、イワシ類の多くは凍結され養殖用や漁業用の餌料に利用されており、生鮮出荷又は加工利用されるものはごく一部で、ヒトが食用とするものは少ない状況である。

また、隠岐島周辺海域の水深200m以深の深層では、年間を通して水温及び塩分がほぼ一定な「日本海固有冷水」があり、沖合底びき網漁船によりズワイガニ、ハタハタ、カレイ類（アカガレイ、ソウハチ、ヒレグロ）などが漁獲されている。鳥取県船籍の沖合底びき網漁船（1そうびき）が漁獲した魚介類は、鳥取県内の3港（網代漁港、鳥取港、境漁港）に水揚げされ、2012年1月から12月までの水揚量は約7,100tに及ぶ。

鳥取県内の漁業協同組合や鮮魚仲買組合などで組織する「鳥取県産魚PR推進協議会」では、全国有数の水揚げを誇る鳥取県産ハタハタについて、全国的にあまり知られておらず知名度が低いことから、ハタハタのキャラクターとして「はた坊」を作成しPRを行っている。また、山陰の夏の味覚であるイワガキについて、殻高13cm以上の平ガキを「夏輝（なつき）」とし、鳥取県産水産物の初ブランドとして2007年からブランド化を行っているが、一定の効果はあったものの、美味しさや優位性の科学的な説明がなされていないため、現在、PRについて頭打ちの状態である。島根県浜田漁港では、「浜田市水産物ブランド化戦略会議」が2005年4月より、

4月から8月に獲れる体重50g以上の脂質含量が10%以上のマアジについて、「どんちっちアジ」としてブランド化を行い、魚価向上など成功している。これは、他産地より脂ののり（脂質含量）が高いことに着目した科学的な知見に基づくブランド化を行ったためである。

そこで本研究では、鳥取県で水揚げされる魚介類の優位性をアピールしたブランド化や利用加工を行うための知見を得るため、鳥取県内に水揚される主要魚種を対象とし、食品学的な成分特性や脂ののり（脂質含量）について明らかにすることを目的とした。

加えて、境漁港では、魚体の大きさは当然のことながら、魚の脂ののり（脂質含量）は、魚の評価指標となるため非常に重要である。市場でのイワシ類などの入札では、仲買人は魚艙から船に出されたサンプル魚の魚肉を指先ですりつぶして脂ののりを確認する姿がよく見受けられる。これは、経験や勘により魚の脂ののりを独自に判断しているものである。魚肉中の脂質含量を測定する場合は、化学的な抽出分析方法により行う必要があるが、分析機器が必要であるとともに魚肉からの脂質抽出には数時間必要であること、一度に多くの検体を測定処理できないこと、魚肉を粉碎するため測定した魚は販売などに利用できない。これらの理由から、境港の市場や周辺加工会社では脂質含量の測定は行われていない。千葉県水産総合研究センターでは、銚子漁港に水揚げされたアジ、サバ、イワシ類の脂質含量を地元加工業者のために比重法により測定し、当日中にホームページ等により情報提供しているが、測定に一定時間を要するとともに労力を費やしている。

このため、鳥取県内の市場や水産加工場では、様々な魚を非破壊かつ数秒で脂質含量を測定する技術の開発が望まれている。

近年、非破壊で果実の糖度を測定するポータブル型近赤外分光分析装置が数種類市販されるとともに、防水機能を持たせた水産物の脂質含量を測定するための同装置も高額ではあるが販売されている。近赤外分光分析装置で魚の脂質含量を測定する場合は、その対象とする魚種専用の検量線が必要となる。また、他地域で漁獲された同種の魚を用いて作成された検量線を用い、自らの地先で漁獲された同一魚種の脂質含量の測定を行った場合、魚の生態、餌環境、成熟等が異なるため信頼性に

乏しいとされており、同装置で脂質含量を測定する場合は、脂質含量の測定対象としたい魚と同一の漁場や産地の魚を用いて検量線を作成する必要がある。

そこで本研究では、鳥取県内に水揚げされる主要魚種を対象とし、市場で販売される魚を傷つけることなく、だれでも簡単に数秒で脂質含量が測定できるようにポータブル型近赤外分光分析装置の魚種毎の検量線の作成を行った。

また、イワガキについては、これまで、鳥取県産イワガキの栄養成分及び機能性成分の分析や調査は十分に行われていない。そこで本研究では、鳥取県産イワガキの主に漁期中の機能性成分及び呈味性分としての遊離アミノ酸含量を分析し、「大きさの違いによる比較」及び「漁場（河川流入の有無）の違いによる比較」の検討を行った。

次に、大切な水産資源について、活用状況が限定されている「低利用」又は全く利用されていない「未利用」の有効活用法について検討した。

鳥取県の沖合底びき網漁業では、ハタハタやカレイ類を漁獲するときにゲンゲ類も混獲される。ゲンゲ類のうち「はばあ」や「はばちゃん」と呼ばれるタナカゲンゲや「どき」と呼ばれるノロゲンゲは食用とされるため市場価値があり、船上で選別され発泡スチロール魚箱に仕立てられ、水揚げの後、販売される。しかし、その他のゲンゲである「クロゲンゲ」又は「アゴゲンゲ」は、鳥取県内で食する習慣がないため商品価値がなく海上で投棄されている。一方、新潟県上越市のように、クロゲンゲを干物として利用加工している地域もある。

そこで、ゲンゲ類の生鮮又は加工食品原料への有効活用を検討するために栄養成分と機能性成分の分析を行うとともに、有害金属を分析し安全性の検討も行った。

加えて、境漁港は、鳥取県や島根県船籍を始めとする国内各地の大中型まき網漁船により日本海で漁獲された生鮮のクロマグロが多く水揚げされる日本有数の漁港である。体重 30 kg 程度以上の成魚が主に 6 月から 8 月にかけて水揚げされ、2012 年の水揚量は約 583t であった。

まき網は、一本釣りや延縄と漁法が異なるため一度に多くのクロマグロを漁獲することから、漁船の船上でクロマグロの鰓や内臓を除去することが出来ない。そのため、市場へはラウンドの状態のクロマグロが水揚げされることになる。水

揚げされたクロマグロは市場内で鰓と内臓を除去され販売されるが、その際に多くの内臓残さが発生する。しかし、鰓と内臓のうち、販売される心臓、精巣及び卵巣を除き一部は近年、魚醤油加工に利用されているが、多くは飼料に加工利用されているのみである。

そのため、本研究では、境漁港に水揚げされるクロマグロの鰓・内臓の生鮮又は加工食品原料として有効な活用法の基盤を整備するため、栄養成分と機能性成分の分析を行うとともに有害金属を分析し、安全性の検討を行った。

また、優良な部位であると考えられたクロマグロの肝臓について、機能性成分であるビタミンB₁₂に着目し分析を行うとともに、その由来の推定も行った。

最後に、「黒いダイヤ」とも呼ばれるヤマトシジミは、鳥取県の東郷湖産のものは大粒で評価が高く県内で重要な産地となっている。東郷湖ブランドの後押しとなると考えられる機能性成分の一つとしてビタミンB₁₂の分析評価を行った。

第2章 鳥取県で水揚げされる主要魚種の脂質含量の月別変動と脂質含量の非破

壊測定法の確立

第1節 ハタハタ

緒論

鳥取県沖合で漁獲されるハタハタ *Arctoscopus japonicus* は、産卵場が朝鮮半島東岸とされ能登半島以西の日本海西部海域に分布する日本海西部系群とされている（水産庁増殖推進部，2012a）。

鳥取県に水揚げされるハタハタは、地方名で「白はた」と呼ばれ、鳥取県内を根拠地とする沖合底びき網漁船（総トン数 95t 型，1 そうびき）計 27 隻（2012 年末現在）が主に隠岐島周辺の水深 200m 程度の海域で漁獲を行ったものである。漁期は沖合底びき網漁業の禁止期間を除く 9 月から翌年 5 月までであるが、さらに、ズワイガニ漁の盛漁期を除いた 9 月，10 月及び 2 月から 5 月までとなる。

鳥取県のハタハタの近年 3 年の水揚量（鳥取県水産試験場調べ）は，2010 年 1,043t，2011 年 859t，2012 年 1,635t であり，3 年間の平均水揚量は，1,179t となるが，ハタハタは回遊魚であるため，多い年には約 3,000t 水揚げされることもある。このように鳥取県はハタハタの水揚量が多く，年間水揚量の全国順位は上位であり，2010 年は，秋田県，石川県，兵庫県，北海道に次いで第 5 位であった（農林水産省，2012a）。

沖合底びき網漁業は鳥取県の基幹漁業であり，ハタハタは沖合底びき網漁業の総水揚量のうち約 2 割程度を占める県を代表する重要な魚種となっている（志村，2011）。

しかし，ハタハタは秋田県産が有名であり，鳥取県産ハタハタは全国的に知名度が低く，漁協等で組織した鳥取県産魚 PR 推進協議会ではイメージキャラクター「はた坊」を作成し，商標登録を行い PR や消費拡大に取り組んでいる。

鳥取県産ハタハタは経験的に脂ののりが良くいつ食べても美味しいことが一般的に知られているが，美味しさの科学的な検証を行った研究がこれまでなされていなかった。

ハタハタは鮮魚又は加工用干物原料として利用されていることから，本節では，脂質含量（脂ののり）に着目し，季節や魚体の大きさ等による脂質含量の変動につ

いて調査した。

また、市場等で発泡スチロール魚箱入りのハタハタの脂質含量を魚体を傷つけずに数秒で非破壊測定するためにポータブル型近赤外分光分析装置で必要な検量線を作成した。

1-1 実験材料及び方法

1) 脂質含量の測定

脂質含量定量用のハタハタは、2008年5月から10月(6,7月を除く)までと2009年1月及び4月に隠岐島周辺海域で沖合底びき網漁船により漁獲され網代漁港及び鳥取港に水揚げされた108個体(雄31,雌77,体長 168.5 ± 20.3 mm)を用いた。

なお、2008年8月の試料は沖合底びき網漁業の禁止期間であることから鳥取県水産試験場所属の試験船「第一鳥取丸」が隠岐島周辺海域で実施したトロール調査より採捕されたものである。

全てのハタハタは体長、体重、性別、生殖腺重量を測定し記録した。その際、体長は1mmまで、体重は0.1gまで、生殖腺重量は0.01gまで測定した。

測定後のハタハタは、生殖腺を取り除いたラウンドの状態真空パックし、 -30°C で凍結した。凍結保存されたハタハタを解凍後、包丁を用いて頭部と内臓を取除き、皮付きの三枚におろしにしたものを可食部として分析に供した。

脂質含量の定量は、ジエチルエーテルを溶剤とするソックスレー抽出法を用いて分析マニュアルに準じて行った(食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル,2006)。ハタハタ魚肉をフードプロセッサーで均一にした後、試料10gをビーカーにはかり取り、ハイフロスパーセル2gを加え、ガラス棒でかき混ぜながらウオータバス上で乾燥させた。乾燥後、内容物を乳鉢に移し、海砂と無水硫酸ナトリウムをそれぞれ2g加え、乳棒ですりつぶした。摩砕した試料を円筒口紙に入れ、さらにビーカー、ガラス棒、乳鉢・乳棒はジエチルエーテルを含ませた脱脂綿でよく拭き、脱脂綿も円筒口紙に入れた。ジエチルエーテル(250mL)を溶剤として脂質を8時間抽出後、ジエチルエーテルを留去した。脂質抽出用ビンはデシケーター内で放冷後に脂質量を0.01gまで秤量した。1試料につ

き脂質抽出を 2 回行い, 平均した脂質量の値を用いて試料 100g 当たりの脂質量に換算したものを脂質含量 (%) とした.

2) 脂肪酸組成の測定

脂肪酸組成分析用のハタハタは, 塚本ら (2007) の報告で用いた材料と同じ 5 月に漁獲されたハタハタを用いることとし, 沖合底びき網漁船により隠岐島周辺海域で漁獲され, 境漁港に 2010 年 5 月 20 日に水揚げされた雌雄各 10 個体 (体長 雄: 156.6 ± 3.1 mm, 雌: 176.8 ± 3.6 mm) を用いた. ハタハタは体長, 体重, 性別, 生殖腺重量を測定し, 包丁を用いて頭部と内臓を取除き, 皮付きの三枚におろしにした魚肉を可食部として真空パックし -30°C で凍結した. なお, 分析は, 雌雄各 10 個体をひとまとめにして分析を行った.

脂肪酸分析用の脂質抽出法は, クロロホルム・メタノール混液を用いて分析マニュアルに準じて行った (食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル, 2006). 凍結保存されたハタハタ魚肉をフードプロセッサーで均一にした後, 試料 5g をナス型フラスコにはかり取り, クロロホルム・メタノール混液 90mL を加え均質化した. 還流条件下で窒素ガスを吹き込みながらオートバス上で 1 時間抽出した. 還流液はろ過した後, ろ過液をロータリーエバポレーターで濃縮し, 窒素ガスで溶媒を蒸発させた. 冷却後, 石油エーテル 50mL と無水硫酸ナトリウム 30g を加え, 激しく振り混ぜた. 遠心分離上澄液を一定量 100mL 容ナス型フラスコに分取し, 窒素ガスを吹き込みながら石油エーテルを除去した. ナス型フラスコは真空デシケーター中に一夜放置した後, 重量を測定した. 脂質量を測定後, 脂肪酸組成の分析を行った.

脂肪酸組成の分析は, 内部標準ヘプタデカン酸と三フッ化ホウ素・メタノール試薬によるメチルエステル化法 A を用いて分析マニュアルに準じて行った (食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル, 2006). ガスクロマトグラフィー装置 (島津製作所製 17A) を用いて DB-WAX (0.25x60mm) キャピラリーカラムにより, 注入口温度 250°C , 検出器温度 250°C , カラム温度 $150^{\circ}\text{C} \rightarrow 220^{\circ}\text{C}$ ($2^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 昇温) 220°C (25 分間保持) $220^{\circ}\text{C} \rightarrow 240^{\circ}\text{C}$

(10°C/分，昇温)で，スプリット注入法（比 1：50）で分析した．

3) 近赤外分光分析装置の検量線作成

ハタハタの近赤外スペクトルの測定は，本節，1-1，1) の脂質含量を測定した全ての個体で行い，体長，体重等の測定の前に実施した．

測定には，スペクトル波長 600nm から 1,100nm の範囲が測定できるポータブル型近赤外分光分析装置（果実非破壊品質研究所製 FQA-NIR GUN）を用いた（図 1）．

スペクトル測定位置は，市場等で脂質含量測定を行う際に人による測定位置の違いを極力防止するため目標物として分かりやすい第二背鰭基部とした（図 2）．



図 1 ポータブル型近赤外分光分析装置

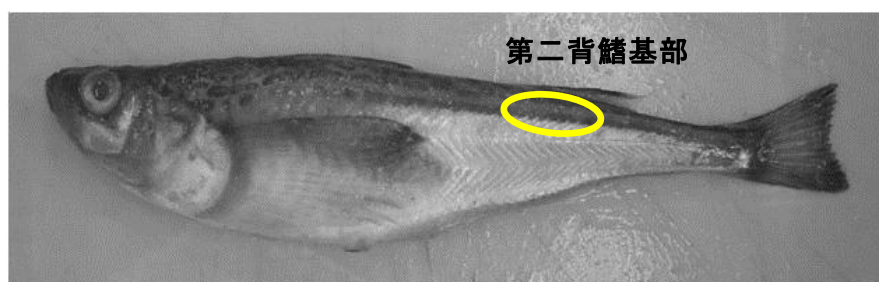


図 2 ハタハタのスペクトル測定位置

また，近赤外線は温度の影響を受ける（岩本ら，1994）ため，スペクトルを測定するハタハタは，測定条件を一定にするとともに市場で下氷入りの発泡スチロール魚箱に入っている状況に近づけるため海水氷に浸漬冷却してから積算時間 30ms で

スペクトルの測定を行った。なお、積算時間の決定は、事前にスペクトルの測定を実施し反射スペクトル強度が保たれる最短の時間とした。

検量線の作成及び検定に用いた個体は、ソックスレー抽出法による脂質含量測定の結果から、脂質含量の分布が均一になるように個体を選択した。

検量線作成及び検定は、分析装置付属のソフトウェア（Ca-Maker）を用いて行った。検量線作成においては、スペクトルの解析は直接的、間接的に脂質の影響を受けると考えられており（清川・井岡，2007），Ca-Maker の初期設定値とされている700nm から 950nm の範囲で行い、選択波長数を 1 から 5 とし、スペクトルの吸光度の二次微分値とソックスレー抽出法により測定した脂質含量の総当たり法による重回帰分析を行ない作成した。その後、選択波長数毎に作成した各検量線の検定を行った。

4) 大型ハタハタの漁場の違いによる脂質含量の検討

鳥取県内でハタハタが水揚げされる、全 3 港（網代漁港、鳥取港、境漁港）において、2009 年 9 月（12 月を除く）から 2010 年 5 月までの漁期中の大型のハタハタである銘柄 4 種類 [表 1 に示す、①，②，（特大）及び（大）] を対象とし、本研究で作成したハタハタの脂質含量測定用の検量線をインストールしたポータブル型近赤外分光分析装置 3 台（機差補正実施）を用いて漁船 1 隻につき各銘柄 50 尾を目標として脂質含量を測定した。測定は各漁港の市場内又は鳥取県水産試験場測定室において、発泡スチロール魚箱からハタハタを 1 個体ずつ取り出し、1 個体につき 2 回測定を行いその平均値を脂質含量とした。また、測定したハタハタを漁獲した漁船に対し漁場の聞き取り調査を行った。

表 1 2009 年漁期における水揚港別の銘柄別の体長

網代漁港、鳥取港		境漁港	
銘柄	体長*(mm)	銘柄	体長*(mm)
①	188.0 ± 10.9	特大	186.5 ± 13.0
②	176.0 ± 9.8	大	169.9 ± 8.9
③	164.1 ± 8.6	中	156.4 ± 8.4
④	153.0 ± 8.4	小	144.8 ± 8.3
⑤	142.3 ± 8.9	小小	110.6 ± 8.9
⑥	132.6 ± 9.3		

*平均±標準偏差

※鳥取県水産試験場調査

1-2 結果

1) 脂質含量

ハタハタの月別の体長と脂質含量の関係を図3に示した。脂質含量は、雄(体長130 mmから228 mm)で5.0%から14.7% (平均10.0%) , 雌(体長135 mmから210 mm)で3.2%から18.6% (平均9.6%) であった。塚本ら(2007)の調査では、秋田県産ハタハタ(2,3歳魚)は雌雄ともに9月に脂質含量が最高となり、それぞれ7.6%, 6.9%であったと報告している。本研究に用いた2歳魚以上と考えられる体長150 mm以上のハタハタの多くは、それらを上回るものであった。

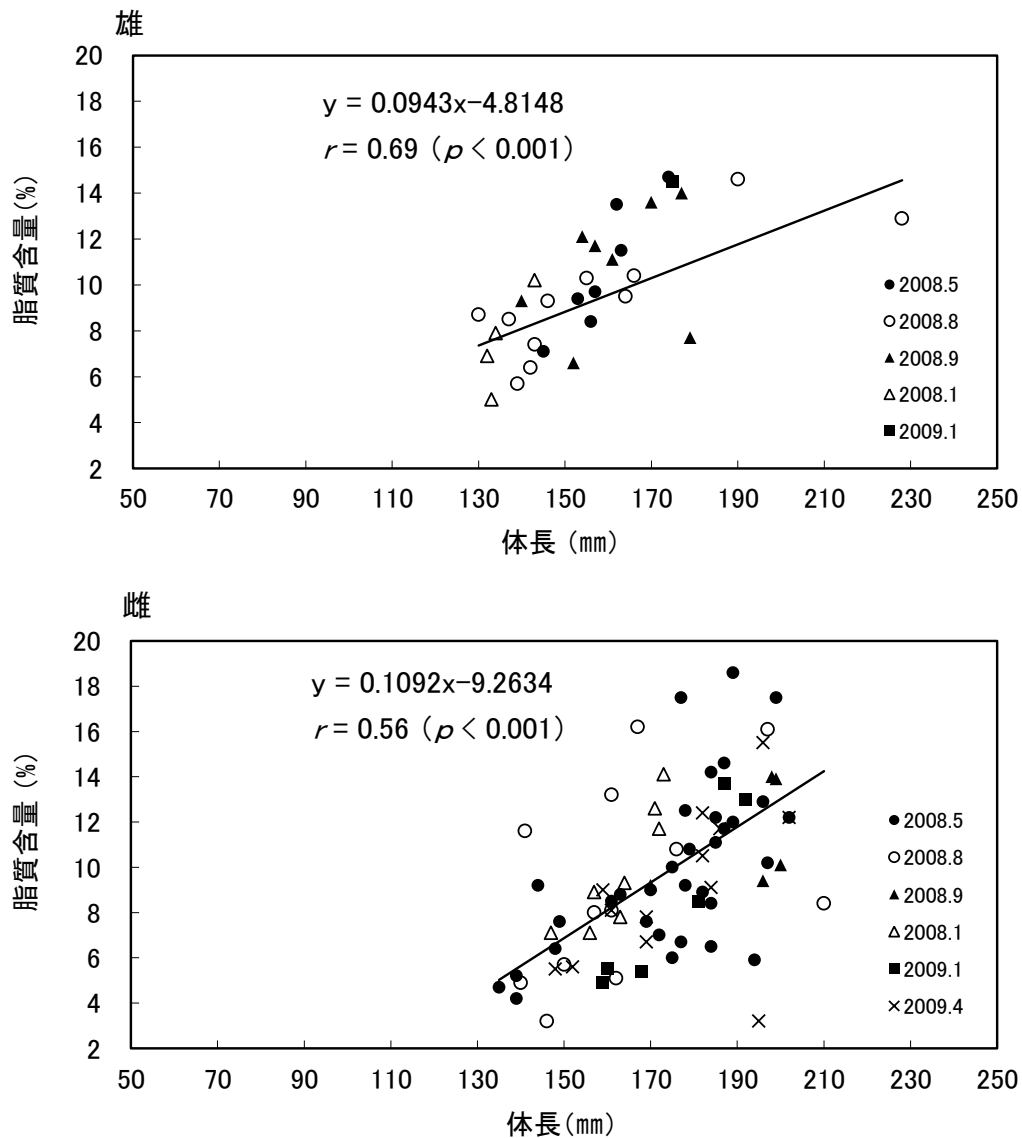


図3 ハタハタの月別の体長と脂質含量の関係

八戸港に水揚げされるマサバでは魚体重の増加に伴い脂質含量が増加すると報告されている（白板ら，2008）．これは尾叉長が大きくなると脂質含量が増加することであり，本研究のハタハタでは体長と脂質含量の関係において，雄ではゆるやかな正の相関（ $r = 0.69$ ）が見られたものの，雌は雄ほどの相関（ $r = 0.56$ ）は見られなかった．

また，魚類の脂質含量の季節変動は生殖腺の発達と関係があることが示唆されている（隆島，1974）．そこで，生殖腺の発達状況と脂質含量の関係について検討するために，比較的材料数のある雌を用いて成熟個体と考えられる2歳魚以上の体長150 mm以上を対象として分析した結果を表2に示した．

なお，生殖腺指数は，生殖腺重量(g)÷体重(g)×100により求めた．

その結果，9月を除く月で生殖腺指数が平均0.8から3.3程度と低く生殖腺が発達しておらず，それらの脂質含量は10%以上であった．

表2 ハタハタの月別の脂質含量と生殖腺指数（体長150 mm以上の雌）

水揚年月	2008.5	2008.8	2008.9	2008.10	2009.1	2009.4
サンプル数(<i>n</i>)	27	9	5	7	4	7
脂質含量*(%)	10.8±3.5	10.2±4.2	11.3±2.4	10.2±2.6	10.2±3.9	11.2±2.8
生殖腺指数*	1.1±0.3	3.3±1.4	7.1±1.8	0.8±0.3	1.0±0.1	1.1±0.1

* 平均±標準偏差

2) 脂肪酸組成

魚肉（可食部）の脂肪酸組成について，本研究と塚本ら（2007）の2003年5月に漁獲された秋田県産ハタハタの結果を表3に示した．

鳥取県産ハタハタの脂肪酸組成は雄雌ともにほぼ同じ値を示し，多く含まれる脂肪酸の上位5種はそれぞれ，オレイン酸（C18:1 n-9，23.5%，24.0%），パルミチン酸（C16:0，17.2%，17.2%），ドコサヘキサエン酸（C22:6 n-3，13.8%，13.6%），イコサペンタエン酸（C20:5 n-3，11.7%，12.3%），パルミトレイン酸（C16:1 n-7，8.2%，8.1%）であった．また，秋田県産は鳥取県産に比べ割合が若干異なるものの，上位5種の脂肪酸順は同じであった．なお，秋田県産ハタハタでは，シスバ

クセン酸 (C18:1 n-7) が 7%程度含まれているが、本研究では測定していない。

表 3 鳥取県産と秋田県産のハタハタの脂肪酸組成

産地		鳥取県		秋田県**	
漁獲日月日		2010.5.20		2003.5.6	
体長*(cm)		156.6±3.1	176.8±3.6	156.9±8.7	172.1±11.6
性別		雄	雌	雄	雌
脂	ミスチン酸 C14:0	2.6	2.5	5.0	4.7
肪	パルミチン酸 C16:0	17.2	17.2	20.4	19.1
酸	パルミトレイン酸 C16:1 n-7	8.2	8.1	10.7	10.8
(%)	ステアリン酸 C18:0	2.0	2.2	1.9	2.3
	シスバクセン酸 C18:1 n-7	—	—	6.9	7.4
	オレイン酸 C18:1 n-9	23.5	24.0	18.5	22.5
	リノール酸 C18:2 n-6	1.0	1.0	0.8	0.7
	α リノレン酸 C18:3 n-3	0.8	0.8	0.0	1.3
	オクタデカテトラエン酸 C18:4 n-3	1.3	1.2	1.5	1.3
	ゴンドウ酸 C20:1 n-9	—	—	0.9	1.1
	イコサテトラエン酸 C20:4 n-3	0.7	0.6	0.0	0.0
	アラキドン酸 C20:4 n-6	2.1	2.4	2.0	2.3
	イコサペンタエン酸 C20:5 n-3	11.7	12.3	18.7	14.4
	エルカ酸 C22:1 n-9	—	—	0.0	0.8
	ドコサペンタエン酸 C22:5 n-3	0.8	0.9	0.9	0.7
	ドコサヘキサエン酸 C22:6 n-3	13.8	13.6	9.5	9.5
	その他 other	14.3	13.2	2.3	1.1

* 平均±標準偏差 (n = 10)

** 参考として引用

-は測定していない

3) 近赤外分光分析装置の検量線

表 4 にポータブル型近赤外分光分析装置によるハタハタの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果を示した。

表 4 ハタハタの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果

選択波長数	選択波長 (nm)					検量線作成 (n=43)		検定 (n=25)		
	λ 1	λ 2	λ 3	λ 4	λ 5	相関係数	標準誤差 (%)	相関係数	標準誤差 (%)	Bias (%)
1	924					0.848	1.871	0.764	2.570	-0.143
◎2	768	912				0.882	1.686	0.809	2.329	0.034
3	764	860	920			0.918	1.437	0.744	2.681	-0.047
4	712	764	860	920		0.928	1.362	0.744	2.613	-0.134
5	720	764	832	888	908	0.932	1.344	0.739	3.010	-0.520

◎: 作成した検量線の中で、最も精度が高いと考えられた選択波長数

検量線の精度の判断は、検定時において相関係数が高いこと、また、選択波長数別の標準誤差は、選択波長数が多くなると大きくなる過剰適合（オーバーフィッティング）とよばれる現象が発生するため、発生しない範囲に選択波長数を採用することが必要であるとされている（内山・寫本，2004）。

表4の検量線の検定時の標準誤差を見てみると、選択波長数2の相関係数は0.809と選択波長中で最も高い。また、選択波長数が1波長、2波長となるにつれ標準誤差が小さくなっているが、3波長で大きくなっており、3波長目で過剰適合が発生したと考えられる。このため、本研究で作成した選択波長数別の検量線の中では、2波長の検量線が最も精度が高いと判断された。また、図4に最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値（抽出分析値）と近赤外分光による脂質含量推定値の関係を示した。

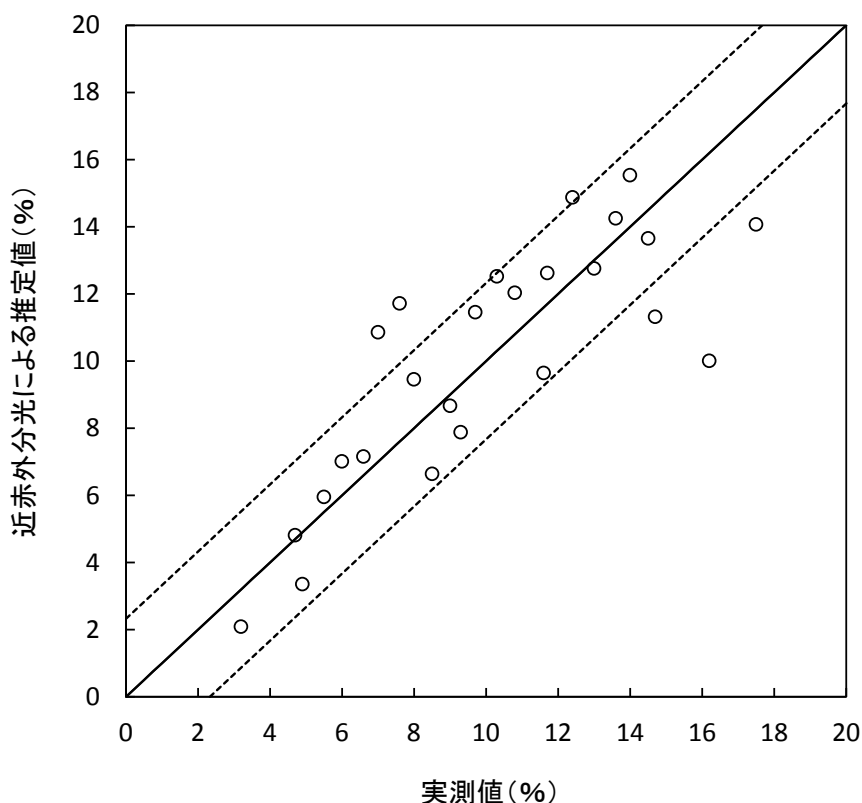


図4 最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値と近赤外分光による脂質含量推定値の関係（選択波長数2）

直線は $y=x$ 、点線は誤差の標準偏差

点線で示した 70%信頼区間を外れたものが数個体見られるものの市場等の現場での実用に耐えうるものと考えられた。

4) 大型ハタハタの漁場の違いによる脂質含量の相異

鳥取県産ハタハタをブランド化するにあたり大型のハタハタについて、漁場又は水揚げ月で脂質含量に相異がないか検討した。漁船に対し漁場聞き取り調査を行った結果、水揚げされたハタハタの漁場区分は、図 5 に示すとおり、隠岐島を中心とした 4 海域に大別された。

次に、表 5 にハタハタの水揚げ月別、漁場別の脂質含量について示した。脂質含量の平均は 8.1%から 12.1%までであった。漁期中では各漁場とも平均で 10%程度の脂質含量があった。また、4 海域の合計について月別に見ると平均 8.9%から 11.2%までであった。これらのことから、隠岐島周辺で漁獲される大型ハタハタの魚肉中の脂質含量は、漁獲月別及び漁場による相異がほとんどなく、また、漁期中を通して 10%程度あると判断された。

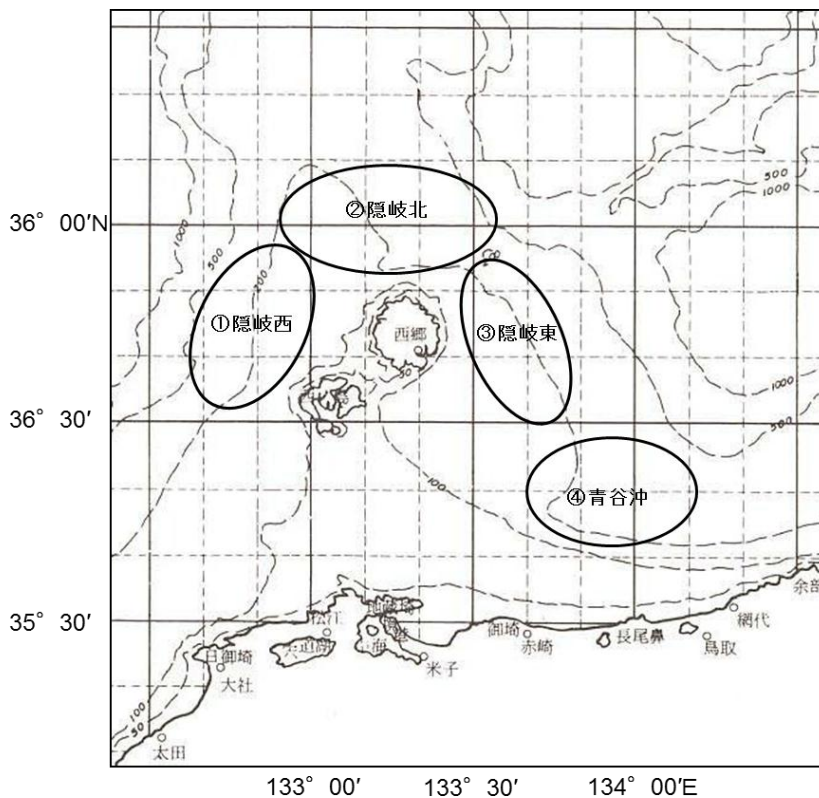


図 5 ハタハタの漁場区分

表5 ハタハタの水揚げ月別、漁場別の脂質含量

水揚げ年月	隠岐西		隠岐北		隠岐東		青谷沖		4海域合計
	n	脂質含量*(%)	n	脂質含量(%)	n	脂質含量(%)	n	脂質含量(%)	脂質含量(%)
2009.9	150	8.1±2.1	237	10.7±3.6	209	11.5±2.4	492	9.4±3.0	9.9±3.1
10	-	-	174	8.9±2.4	100	8.7±2.2	50	9.6±3.2	8.9±2.5
11	-	-	40	8.9±2.5	-	-	-	-	8.9±2.5
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2010.1	-	-	-	-	50	10.3±2.1	-	-	10.3±2.1
2	256	11.1±2.8	50	12.1±2.6	50	10.4±1.9	232	11.3±2.3	11.2±2.5
3	456	9.2±2.4	44	10.5±2.2	200	9.8±2.3	200	8.7±2.6	9.3±2.5
4	-	-	50	9.3±2.7	350	9.3±2.5	98	9.9±2.7	9.4±2.6
5	249	10.2±2.4	-	-	135	8.6±1.8	80	10.8±2.4	9.8±2.4
漁期中		9.7±2.7		10.0±3.2		9.8±2.5		9.8±2.9	

*平均±標準偏差

1-3 考察

脂質含量について、島根県水産技術センターが浜田漁港でまき網漁船により水揚げされたマアジの官能試験を実施した結果、10%以上の魚で多くの人々が脂ののりが良好と感じた（清川・井岡，2007）ことから、4月から8月に漁獲する体重50g以上で、且つ脂質含量10%以上のマアジを「どんちっちアジ」の名称でブランド化している。この知見から脂質含量10%以上の魚は脂ののりが良く、美味しい魚の一つの目安とすると、鳥取県産ハタハタは脂質含量10%以上又はその値に近い魚が少なくないことが示唆された。

表2では、9月の試料のハタハタは、脂質含量が平均11.3%であるにもかかわらず、生殖腺指数は平均7.1と生殖腺がやや発達していた。永井ら（1989）によると8月と9月には体長15cm以上の個体において未成熟群と成熟群の2群が存在し、成熟に伴い大きく成長した個体から産卵場へ移動するのではないかと報告されており、成熟初期の群れが漁獲されたために生じたものと考えられる。

以上のことから、鳥取県沖合で漁獲されるハタハタは、脂質含量が平均約10%あり、ヒトが食して美味しいと感じられると判断できる魚が少なくないとともに、個体サイズが大きくなるにつれ脂質含量の割合が高くなる傾向が雄で強く見られた。

また、山陰沖に来遊してくるハタハタは産卵に関与しない群れであるため生殖腺が未発達であるか又は発達していても初期のため魚肉に脂質を蓄積しているものと推察された。

脂肪酸組成においては、ドコサヘキサエン酸が多いとされるクロマグロのとろ部

分の脂肪酸組成に占めるドコサヘキサエン酸の割合は 14.1% (最新日本食品成分表, 2011) であり, 本研究のハタハタ (13.6%から 13.8%) とほぼ同様であった.

さらに, イコサペンタエン酸, ドコサヘキサエン酸が豊富とされる青魚の脂肪酸組成に占めるイコサペンタエン酸, ドコサヘキサエン酸の割合はそれぞれ, マアジ (8.8%, 17.0%), マサバ (5.7%, 7.9%), マイワシ (11.2%, 12.6%), ウルメイワシ (8.1%, 18.7%) 及びカタクチイワシ (12.4%, 8.3%) (最新日本食品成分表, 2011) であり, 本研究のハタハタの両脂肪酸のそれぞれの割合は, 13.6%から 13.8%, 11.7%から 12.3%と, これらの青魚と同等か, それ以上であるため, ヒトがイコサペンタエン酸やドコサヘキサエン酸を摂取するにあたり, ハタハタは有効な魚種であると考えられた.

ハタハタの脂質含量を瞬時に測定するための, ポータブル型近赤外分光分析装置の検量線作成時におけるスペクトルの測定において, 本研究では積算時間を 30 ms としたが, 同様の積算時間で臀鰭基部のスペクトルを試験的に収集したところ, 小型のハタハタの場合は, 反射スペクトル強度が強く測定不能となる結果を生じた. このため, 臀鰭基部でスペクトルの測定を行う場合は積算時間を短くする必要がある.

さらに, 本研究材料に用いたハタハタは, 脂質含量が 5%以下又は 15%以上の個体がほとんど存在しなかったため, ポータブル型近赤外分光分析装置の検量線を作成するにあたり, 脂質含量の低い個体と高い個体の分布が均一になるようにすることが出来なかった. 本研究で作成した検量線よりも, より精度の高い検量線作成のためには, そのような材料を用いて検量線を再度作成し, 補強を行う必要がある. 検量線補強時には, 本研究で作成した検量線をインストールしたポータブル型近赤外分光分析装置を用いて, ハタハタの脂質含量測定を行うことで, 脂質含量が低い個体, 高い個体をスクリーニングすることができる.

最後に, 本研究で, 隠岐島周辺で漁獲される大型ハタハタの魚肉中の脂質含量は, 漁獲月別及び漁場による違いがほとんどなく, また, 漁期中を通して 10%程度あると判断された. その結果を受け, 鳥取県産魚 P R 推進協議会では, 鳥取県内に水揚げされる全長 20 cm (体長 18 cm程度) 以上の大型で水揚量が少なく, 脂ののりに自

信の持てる鳥取県産のプレミアムなハタハタについて名称を公募し「とろはた」と名付け、2010年10月からブランド化が図られ、販売流通が開始された（図6）。



図6 とろはた入り発泡スチロール魚箱及び貼付シール

第2節 マアジ

緒論

鳥取県に水揚げされるマアジ *Trachurus japonicus* は、東シナ海南部から九州、日本海沿岸域に分布する対馬暖流系群とされている。

鳥取県で水揚げされるマアジは沿岸の定置網又は刺網などでも漁獲されるが、大部分は島根県及び鳥取県を根拠地とするまき網漁船(大中型, 中型)計 13 船団(2012 年末現在)が主に隠岐島周辺の沖合海域で漁獲を行い境漁港に水揚げされたものである。漁期は周年であるが、主に 4 月から 12 月にかけて多く水揚げされる。境漁港のマアジの近年 3 年の水揚量(鳥取県水産試験場調べ)は、2010 年 27,585t, 2011 年 26,192t, 2012 年 26,000t であり、3 年間の平均水揚量は、26,592t である。

マアジのことを境港の市場関係者は、「ヒ」と呼んでおり、水揚げされたマアジの約 9%が生鮮食用向け、約 33%が加工向け、約 58%が養殖用又は漁業用餌料向けの冷凍として利用されている(農林水産省, 2012b)。特に、魚体が大・中型のものは生鮮食用や加工向けに利用されているが、周年を通じた境港産マアジの美味しさの科学的な検証を行った研究がこれまでなされていなかった。

そのため、脂ののり(脂質含量)に着目し、季節や魚体の大きさ等による脂質含量の変動について調査した。

また、市場等でマアジの脂質含量を魚体を傷つけずに数秒で非破壊測定するためのポータブル型近赤外分光分析装置で必要な検量線を作成した。

2-1 実験材料及び方法

1) 脂質含量の測定

脂質含量測定用のマアジは、2008 年 10 月から 2009 年月 7 月(2009 年 3 月を除く)までに隠岐島周辺海域でまき網漁船により漁獲され境漁港に水揚げされた 108 個体(雄 54, 雌 53, 不明 1, 尾叉長 186.4 ± 42.1 mm)を用いた。

全てのマアジは尾叉長、体重、性別、生殖腺重量を測定し記録した。その際、尾叉長は 1 mm まで、体重は 0.1g まで、生殖腺重量は 0.01g まで測定した。測定後のマアジは、包丁を用いて個体毎に左半身のフィレー状態(皮、ゼイゴ除去)におろし

たものを可食部として真空パックし、 -30°C で凍結したものを分析に供した。脂質含量の測定は、本章、第1節、1-1、1)の方法で行った。

2) 近赤外分光分析装置の検量線作成

マアジの近赤外スペクトルの測定は、本節、2-1、1)で脂質含量を測定した全ての個体で行い、尾叉長、体重等の魚体測定の前に実施した。また、沖合のみでなく沿岸で漁獲されるマアジにも対応した検量線を作成するため、2008年12月及び2009年4月から6月までに小型定置網（鳥取県西伯郡大山町沖合）により漁獲され御来屋漁港に水揚げされた57個体（尾叉長 $262.1 \pm 75.8\text{mm}$ ）のスペクトル測定も行い、後にソックスレー抽出法により脂質含量の定量を行った。

測定に用いたポータブル型近赤外分光分析装置、魚体冷却、積算時間の決定、検量線の作成及び検定については、本章、第1節、1-1、3)の方法で行った。

なお、スペクトルの測定位置は、背鰭基部と臀鰭基部（図7）とし、積算時間は60msで行った。

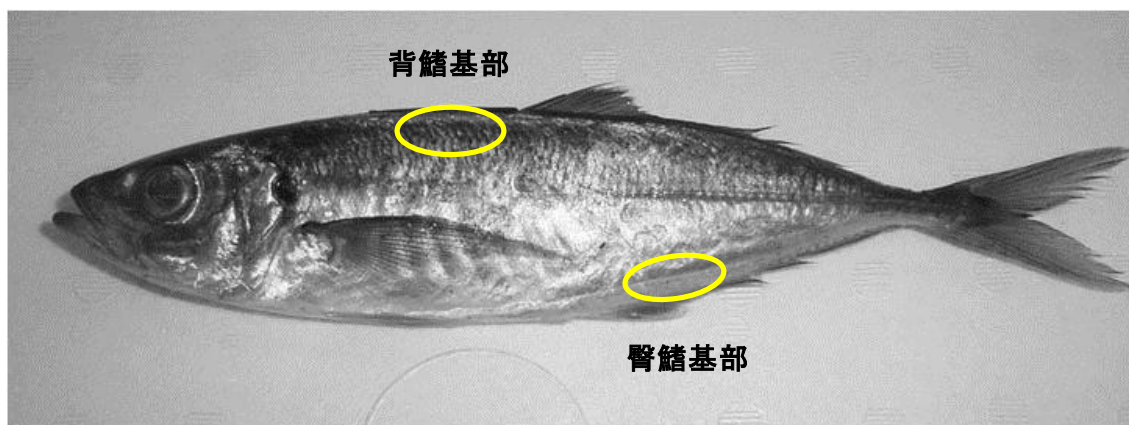


図7 マアジのスペクトル測定位置

2-2 結果

1) 脂質含量

マアジの月別の尾叉長と脂質含量の関係を図8に示した、脂質含量は、0.7%から13.7%（平均 $5.2 \pm 3.6\%$ ）の範囲であった。

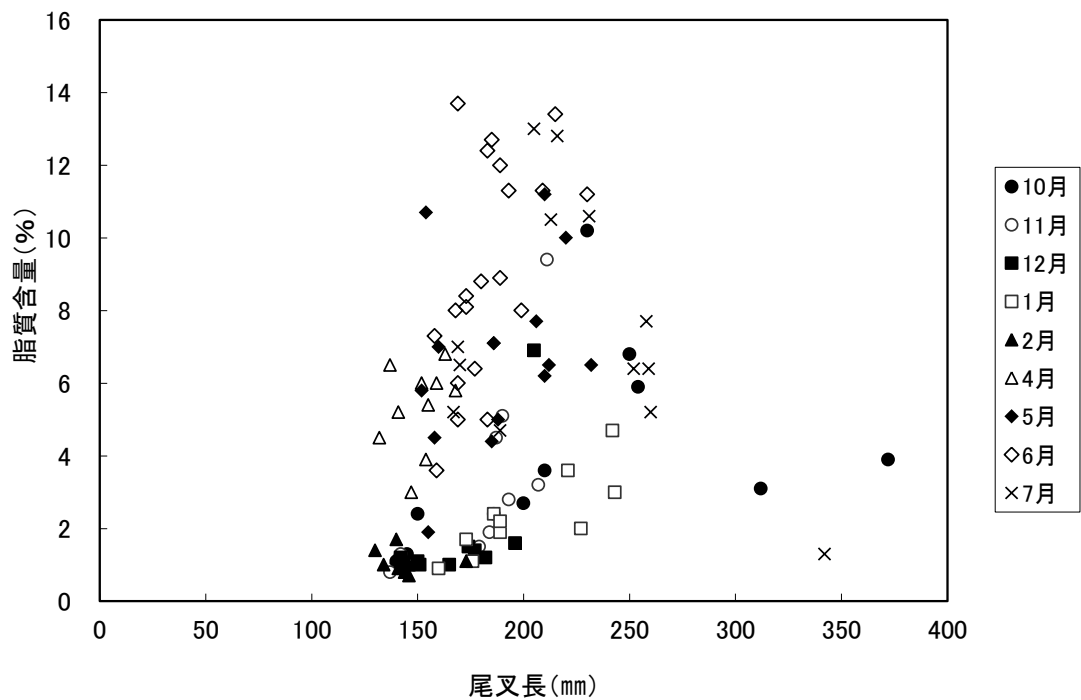
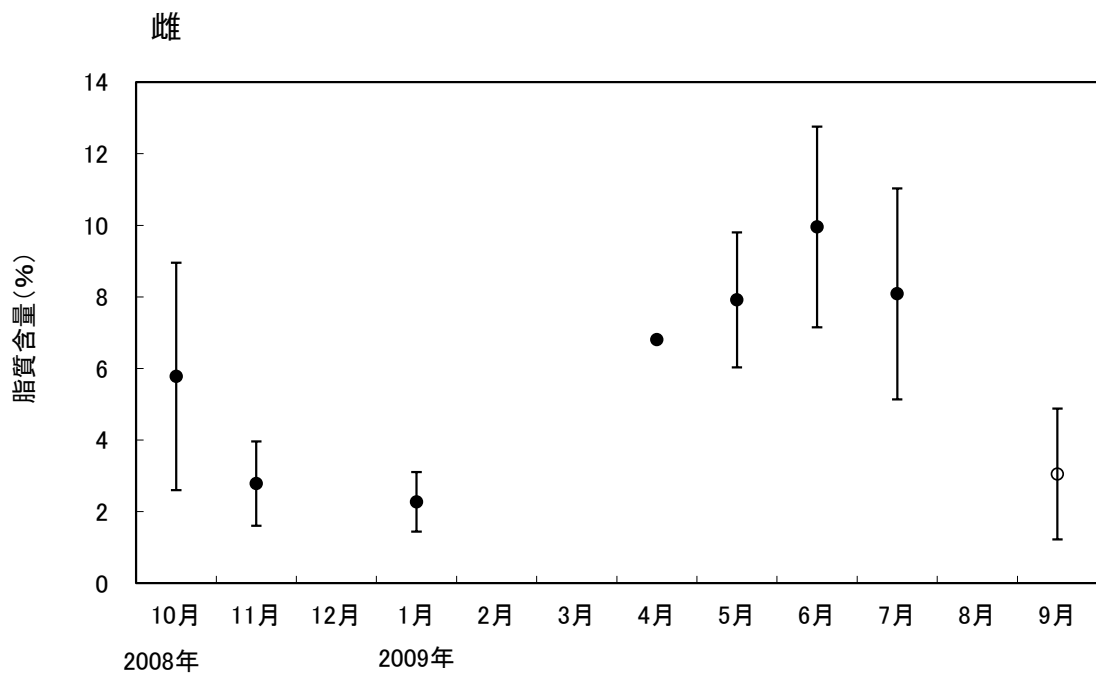
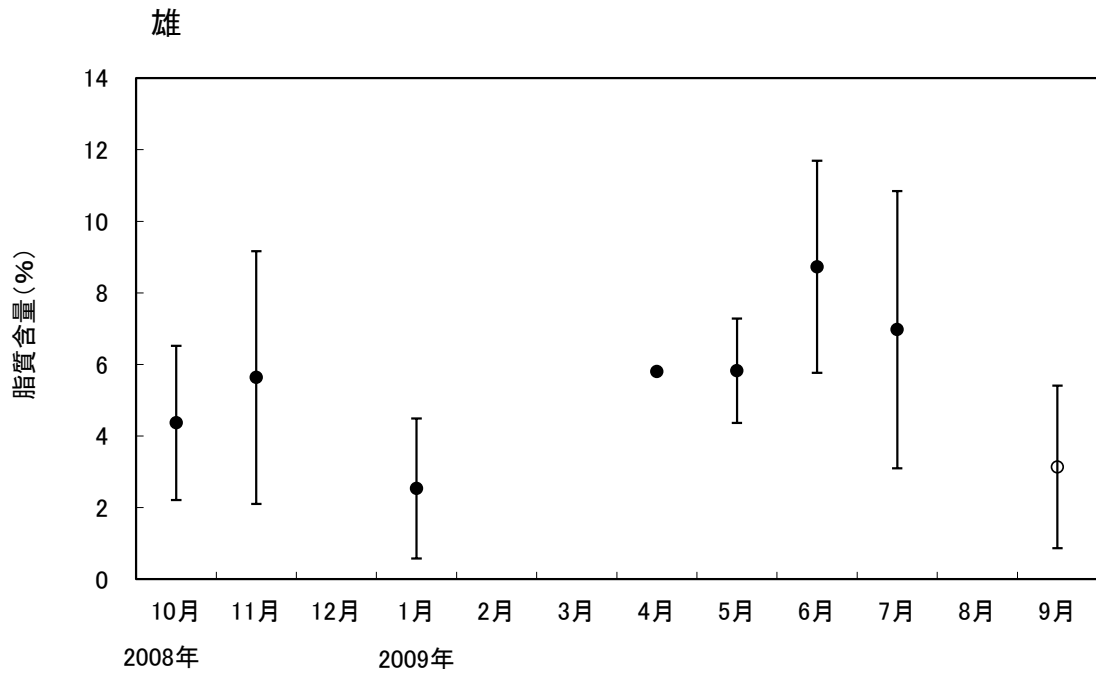


図8 マアジの月別の尾叉長と脂質含量の関係

魚類の脂質含量の季節変動は生殖腺の発達と関係があることが示唆されている(隆島, 1974)。そこで、生殖腺の発達状況と脂質含量の関係について検討するために、成熟を開始する個体と考えられる尾叉長 160 mm (1 歳魚) 以上の個体 (水産庁増殖推進部, 2012b) を対象とした雌雄別, 月別の脂質含量の変化を図 9 に示した。

脂質含量の年間の変動は、11 月を除き雌雄ともにほぼ同様であり、1 月の最低の 3% 程度から徐々に増加し、6 月に 10% 程度のピークに達し、1 月に向けて徐々に減少しているように見られた。



※ ●：抽出分析値，○：近赤外分光分析値

図9 マアジの雌雄別，月別の脂質含量の変化（尾叉長 160 mm以上）

また，生殖腺指数を生殖腺重量(g)÷体量(g)×100により求め，図10に尾叉長160 mm以上のマアジの雌雄別，月別の生殖腺指数の変化を示した。

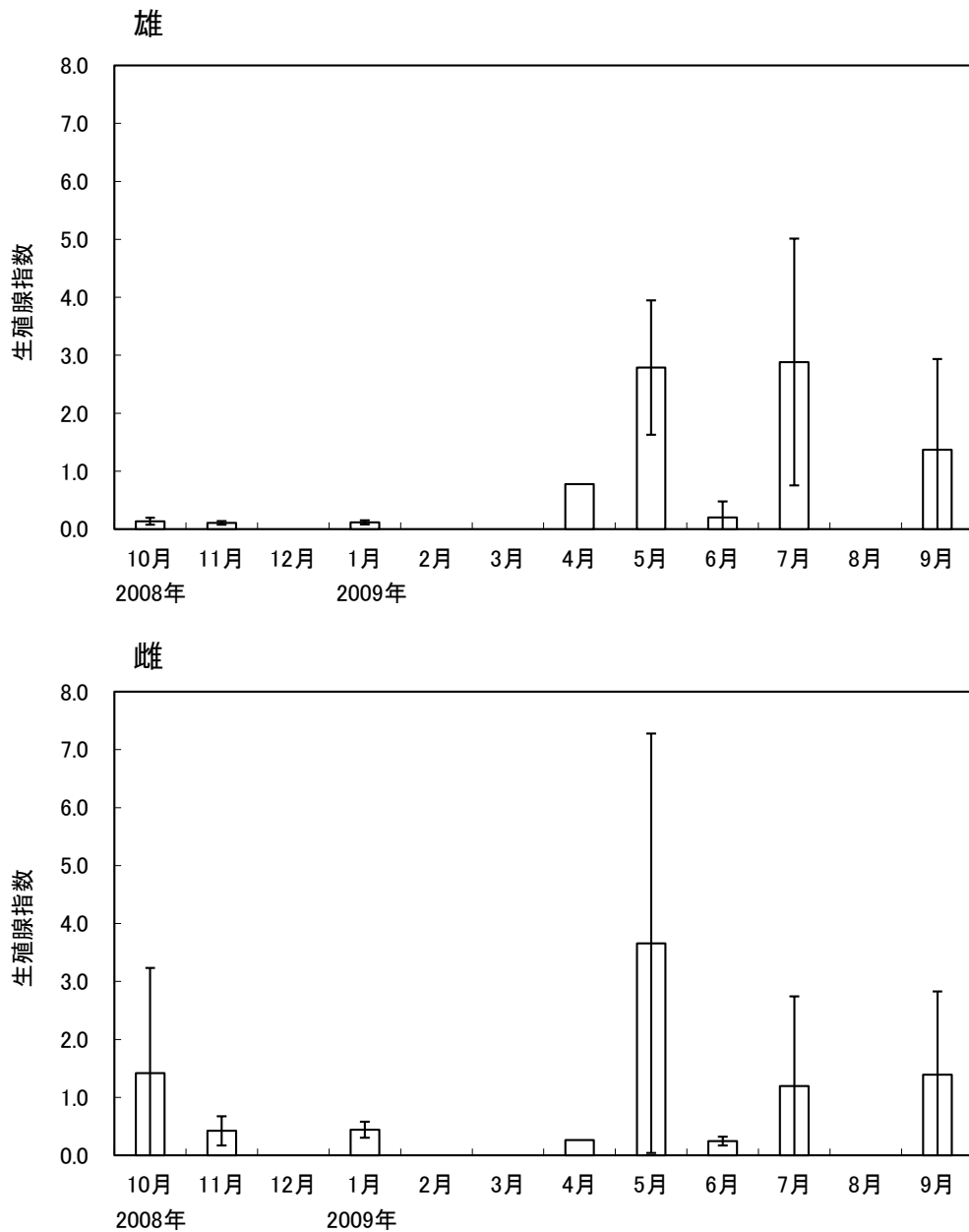


図 10 マアジの雌雄別，月別の生殖腺指数の変化（尾叉長 160 mm以上）

生殖腺指数は雄では，7月 2.9，5月 2.8 と高かった．雌では，5月が 3.7 と高かったが，標準偏差が大きくばらつきが大きかった．日本海北部での産卵期は，5月から6月とされている（水産庁増殖推進部，2012b）．また，新潟沿岸での産卵期は6月から7月（西田，長谷川，1994）とされていることから，本研究において，6月の生殖腺指数は低かったが，隠岐島周辺での産卵期は，5月から7月であると推

察される。

次に、魚体が太っていると脂ののりが良いかどうかを検証するために、肥満度を、 $\text{体重 (g)} \div \text{尾叉長 (mm)}^3 \times 10^6$ により求め、図 11 にマアジの月別の肥満度と脂質含量の関係について示した。

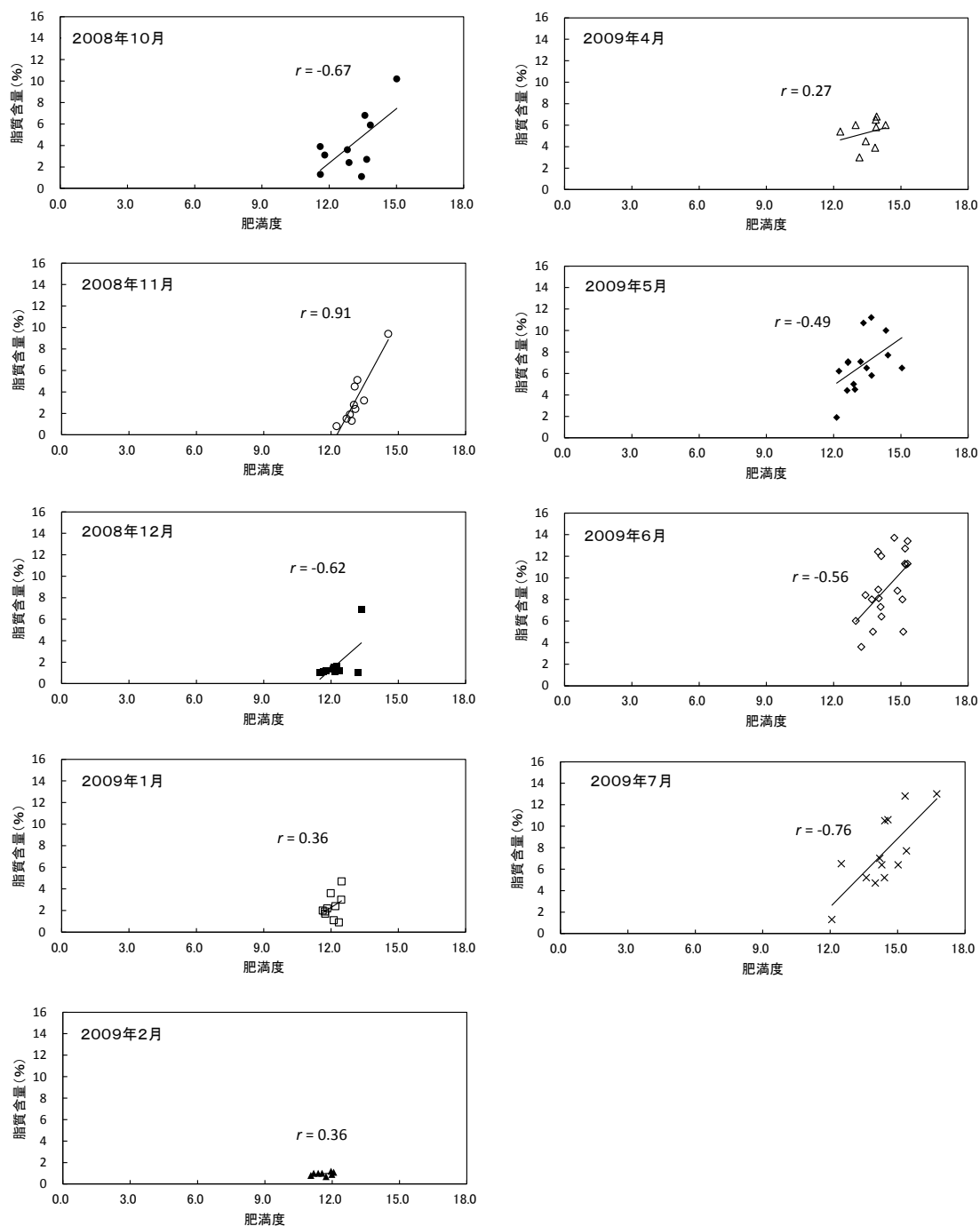


図 11 マアジの月別の肥満度と脂質含量の関係

相関係数を見てみると最大が2008年11月の0.91, 最小が2009年4月の0.27であり月によりばらつきが大きく周年において肥満度から脂質含量を判断することは困難であると考えられた。しかし, 2008年10月, 11月及び2009年7月は, 肥満度と脂質含量の相関が高くある程度判断できる結果となった。

2) 近赤外分光分析装置の検量線

表6にポータブル型近赤外分光分析装置によるマアジの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果を示した。

検量線の精度の判断は, 検定時において相関係数が高いこと, 選択波長数別の標準誤差は, 選択波長数が多くなると大きくなる過剰適合(オーバーフィッティング)とよばれる現象が発生するため, 発生しない範囲に選択波長数を採用することである(内山・寫本, 2004)。このため, 過剰適合発生前の選択波長数を採用する必要がある。このことから, 作成した検量線は, スペクトルの測定位置別に背鰭基部は3波長, 臀鰭基部は2波長の精度が高いと考えられた。両者を比較した場合には, 検定時の相関係数が高いとともに, 標準誤差が小さく, 検量線作成時の相関係数が高い臀鰭基部の方が最も精度が高いと判断された。

表6 マアジの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果

スペクトル 測定位置	選択 波長数	選択波長 (nm)					検量線作成 (n=66)		検定 (n=55)		
		λ1	λ2	λ3	λ4	λ5	相関係数	標準誤差 (%)	相関係数	標準誤差 (%)	Bias (%)
背鰭基部	1	948					0.864	1.796	0.797	2.244	0.371
	2	932	948				0.931	1.311	0.875	1.805	0.193
	3	880	932	948			0.953	1.103	0.881	1.756	0.138
	4	872	916	932	948		0.957	1.065	0.871	1.825	0.217
	5	872	896	916	932	948	0.957	1.064	0.870	1.833	0.231
臀鰭基部	1	928					0.934	1.277	0.919	1.483	0.149
	◎2	872	896				0.958	1.035	0.936	1.312	0.336
	3	804	880	896			0.962	0.992	0.928	1.392	0.402
	4	776	792	880	896		0.964	0.965	0.935	1.319	0.308
	5	780	796	824	840	924	0.966	0.946	0.939	1.286	0.320

◎: 作成した検量線の中で、最も精度が高いと考えられた選択波長数

また、図 12 に最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値（抽出分析値）と近赤外分光による脂質含量推定値の関係を示した。点線で示した 70%信頼区間を外れた個体がある程度見られるものの、市場等の現場での実用に耐えうるものと考えられた。

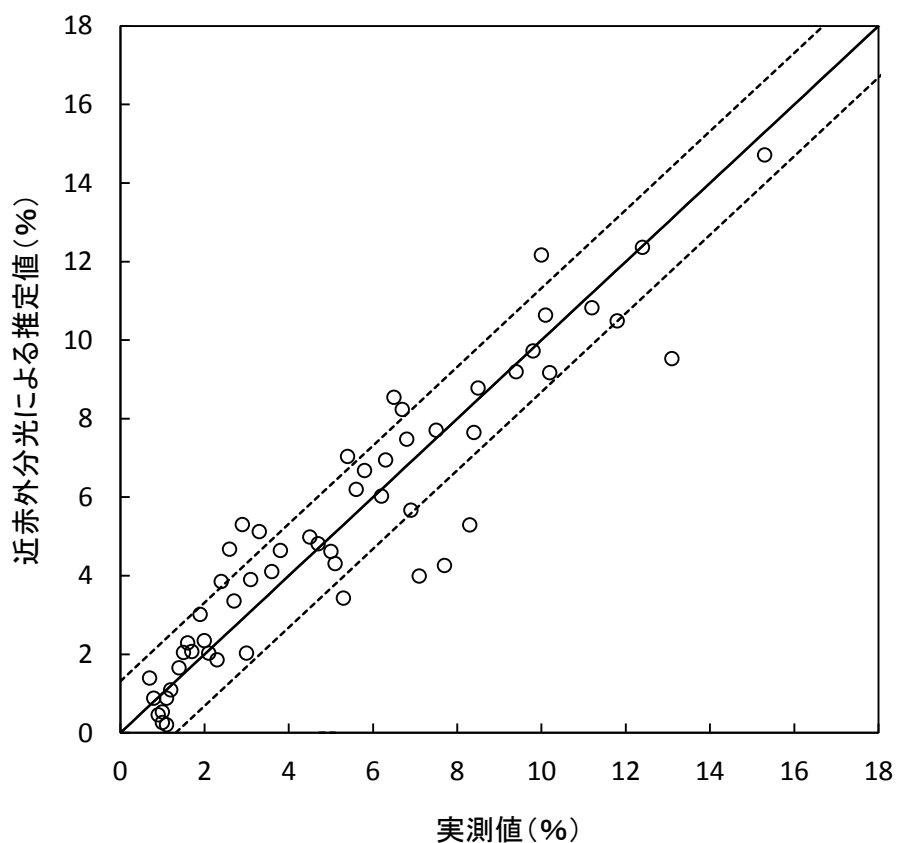


図 12 最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値と近赤外分光による脂質含量推定値の関係（臀鰭基部 選択波長数 2）
直線は $y=x$ ，点線は誤差の標準偏差

2-3 考察

開内ら（2000）は、1999年に浜田沖、隠岐島周辺及び島根半島沖で漁獲された尾叉長 17 cm から 19 cm のマアジについて、脂質含量を調査した結果、浜田沖では 4 月（15.4%）が最高となり、また、隠岐島周辺及び島根半島沖は 6 月（約 12%）が最高となる一方、11 月（約 2%）に最低であったとしている。

本研究においても、同様に隠岐周辺海域のマアジは、6月の脂質含量が約10%でピークとなった。また、11月の脂質含量も最も低く約2%となった。なお、本研究では、浜田沖のように脂質含量が約15%を超えるマアジは出現しなかった。

次に、本研究で脂質含量を分析した隠岐島周辺のマアジは、産卵期と考えられる5月から7月であるにもかかわらず、6月に脂質含量がピークに達することが明らかとなった。一般的に産卵期には生殖腺が発達するため、魚肉内の脂質含量が減少すると考えられるが、この現象が発生していない。

田代ら(1981)は、相模湾のマアジについて、四季別に脂質含量を調査した結果、春(5月12.8%)に高く秋(11月2.9%)に低かったと報告している。一方、関東近海である伊豆周辺マアジの産卵期は5月から7月とされている(澤田, 1974)。田代ら(1981)の結果では、春に次いで、夏(8月9.2%)も脂質含量が高いとしており、産卵期であるにもかかわらず、脂質含量が低下しない本研究と同様の現象が見られている。

また、大迫(1999)も長崎沿岸のマアジについて、産卵期を3月頃と推定したが、脂質含量は3月、5月、9月にピークを示したとしており、これも、産卵期である3月に脂質含量が低下していないことを示している。

これらのことから、マアジは、本章、第1節のハタハタや一般的な魚と異なり、産卵期中においても脂質含量が減少しない魚種であると判断される。

第3節 マサバ

緒論

鳥取県に水揚げされるマサバ *Scomber japonicus* は、東シナ海南部から日本海北部、黄海及び渤海に分布する対馬暖流系群とされている。

鳥取県で水揚げされるマサバは、沿岸の定置網などでも漁獲されるが、マアジと同様に大部分は島根県及び鳥取県を根拠地とする大中型及び中型まき網漁船、計13船団（2012年末現在）が主に隠岐島周辺の沖合海域で漁獲を行い境漁港に水揚げされたものである。

漁期は周年であるが、9月から3月にかけて多く水揚げされる。境漁港のマサバの近年3年の水揚量（鳥取県水産試験場調べ）は、2010年18,565t, 2011年23,111t, 2012年21,796tであり、3年間の平均水揚量は、21,157tである。

マサバと近縁種であるゴマサバ *Scomber australasicus* は混獲として水揚げされマサバと一括して取り扱われるが、ゴマサバの占める割合は低い。

マサバのことを境港の市場関係者は、「メ」と呼んでおり、水揚げされたマサバの約3%が生鮮食用向け、約10%が加工向け、約87%が養殖用又は漁業用餌料向けの冷凍として利用されている（農林水産省、2012b）。特に、魚体が大・中型のものは生鮮食用や加工向けに利用されているが、周年を通じた境港産マサバの美味しさの科学的な検証を行った研究がこれまでなされていなかった。

そのため、脂ののり（脂質含量）に着目し、季節や魚体の大きさ等による脂質含量の変動について調査した。

また、市場等でマサバの脂質含量を魚体を傷つけずに数秒で非破壊測定するためのポータブル型近赤外分光分析装置で必要な検量線を作成した。

3-1 実験材料及び方法

1) 脂質含量の測定

脂質含量測定用のマサバは、ゴマサバで無いことを確認した2009年3月から11月（6月を除く）にまき網漁船により漁獲され境漁港に水揚げされた114個体（雄47, 雌67, 尾叉長 300.5 ± 30.3 mm）を用いた。なお、漁場は、7月は隠岐島周辺海

域で漁獲された魚が入手出来なかったことから浜田沖であり，それ以外の月は，隠岐島周辺海域である．

全てのマサバは尾叉長，体重，性別，生殖腺重量，内臓除去重量を測定し記録した．その際，尾叉長は1 mmまで，体重及び内臓除去重量は0.1gまで，生殖腺重量は0.01gまで測定した．測定後のマサバは，包丁を用いて個体毎に左半身の皮付きフィレー状態におろしたものを可食部として真空パックし，-30℃で凍結したものを分析に供した．脂質含量の測定は，本章，第1節，1-1，1)の方法で行った．

2) 近赤外分光分析装置の検量線作成

マサバの近赤外スペクトルの測定は，本節，3-1，1)で脂質含量を測定した全ての個体で行い，尾叉長，体重等の魚体測定の前に実施した．

測定に用いたポータブル型近赤外分光分析装置，魚体冷却，積算時間の決定，検量線の作成及び検定については，本章，第1節，1-1，3)の方法で行った．

なお，スペクトルの測定位置は，背鰭基部と臀鰭基部（図13）とし，積算時間は100msで行った．

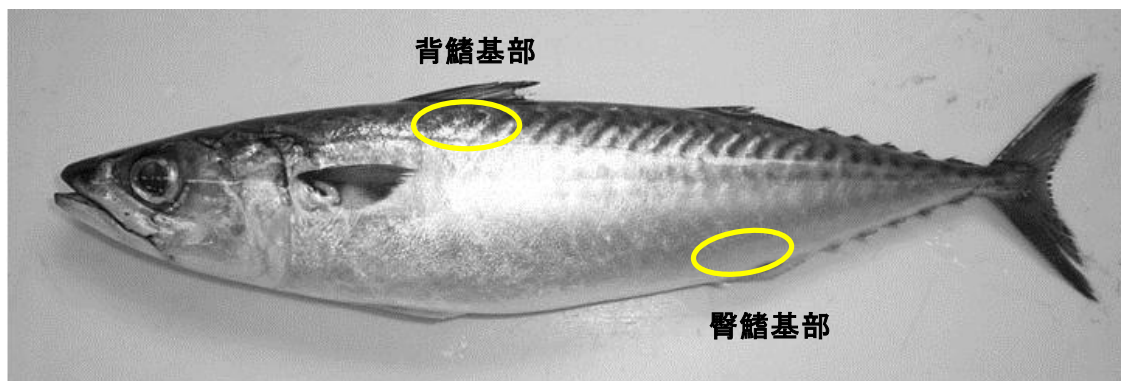


図13 マサバのスペクトル測定位置

3-2 結果

1) 脂質含量

マサバの月別の尾叉長と脂質含量の関係を図14に示した，脂質含量は，1.5%から32.6%（平均 $13.8 \pm 6.4\%$ ）の範囲であった．

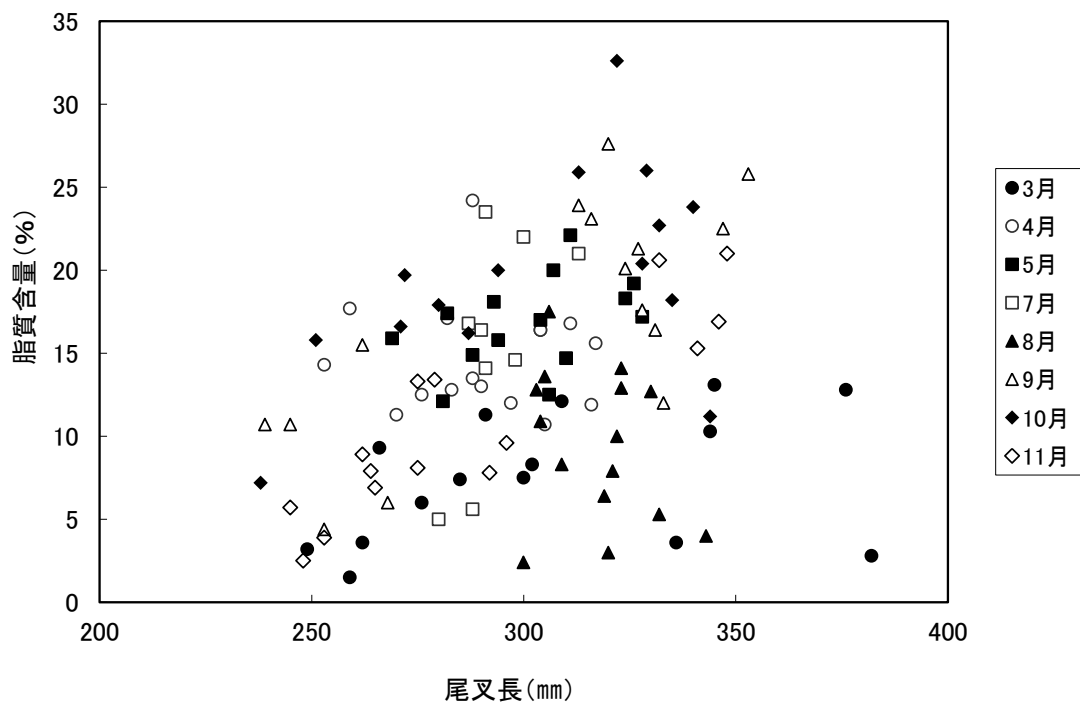
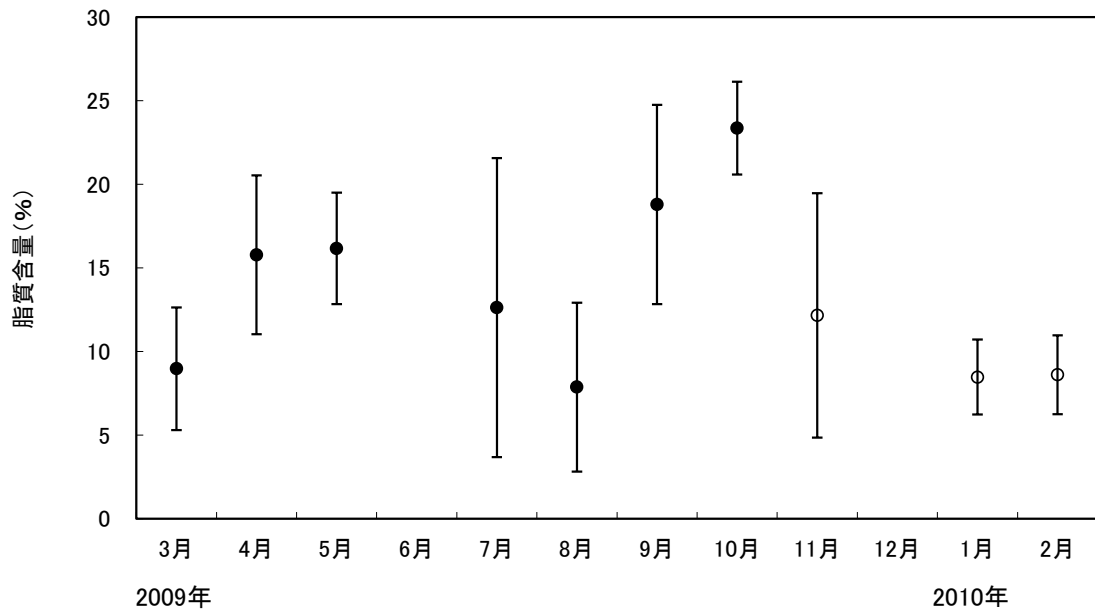


図 14 マサバの月別の尾叉長と脂質含量の関係

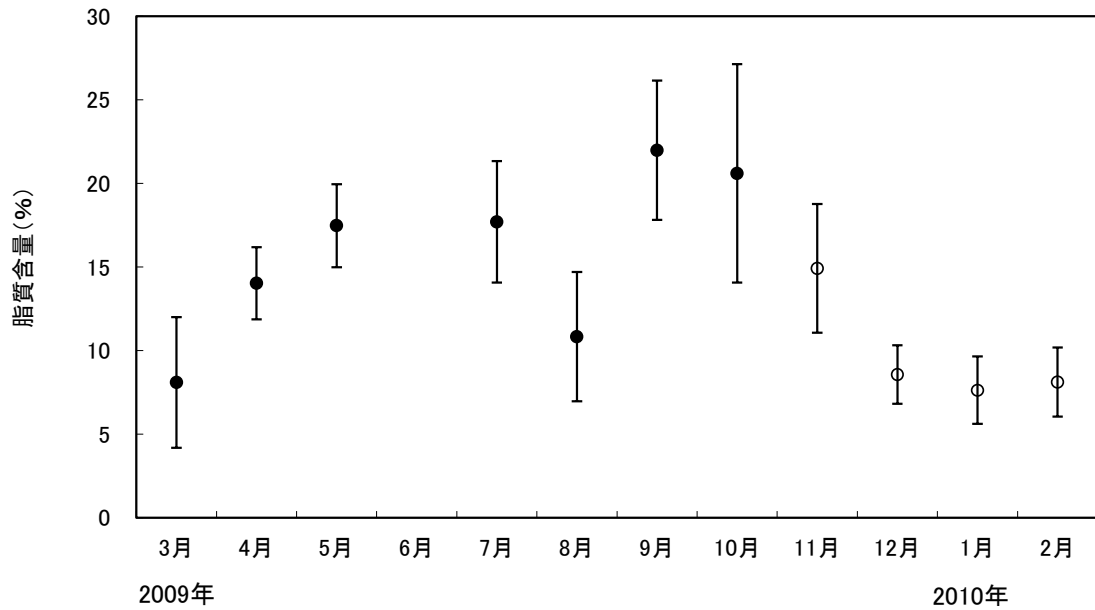
魚類の脂質含量の季節変動は生殖腺の発達と関係があることが示唆されている(隆島, 1974)。そこで、生殖腺の発達状況と脂質含量の関係について検討するために、成熟を開始する個体と考えられる尾叉長 275 mm (1 歳魚) 以上の個体 (Yukami et al., 2009) を対象とした雌雄別、月別の脂質含量の変化を図 15 に示した。

脂質含量の年間の変動は、雌雄ともにほぼ同様であり、9 月、10 月に 20% 程度のピークに達し、その後減少し、12 月から 3 月の間は 10% 程度と低く推移した。また、9 月、10 月ほどではないが、4 月から 7 月に再びピークが見られた。

雄



雌



※ ●：抽出分析値，○：近赤外分光分析値

図 15 マサバの雌雄別，月別の脂質含量の変化（尾叉長 275 mm以上）

また，生殖腺指数を生殖腺重量(g)÷内臓除去重量(g)×100により求め，図 16 に尾叉長 275 mm以上のマサバの雌雄別，月別の生殖腺指数の変化を示した。

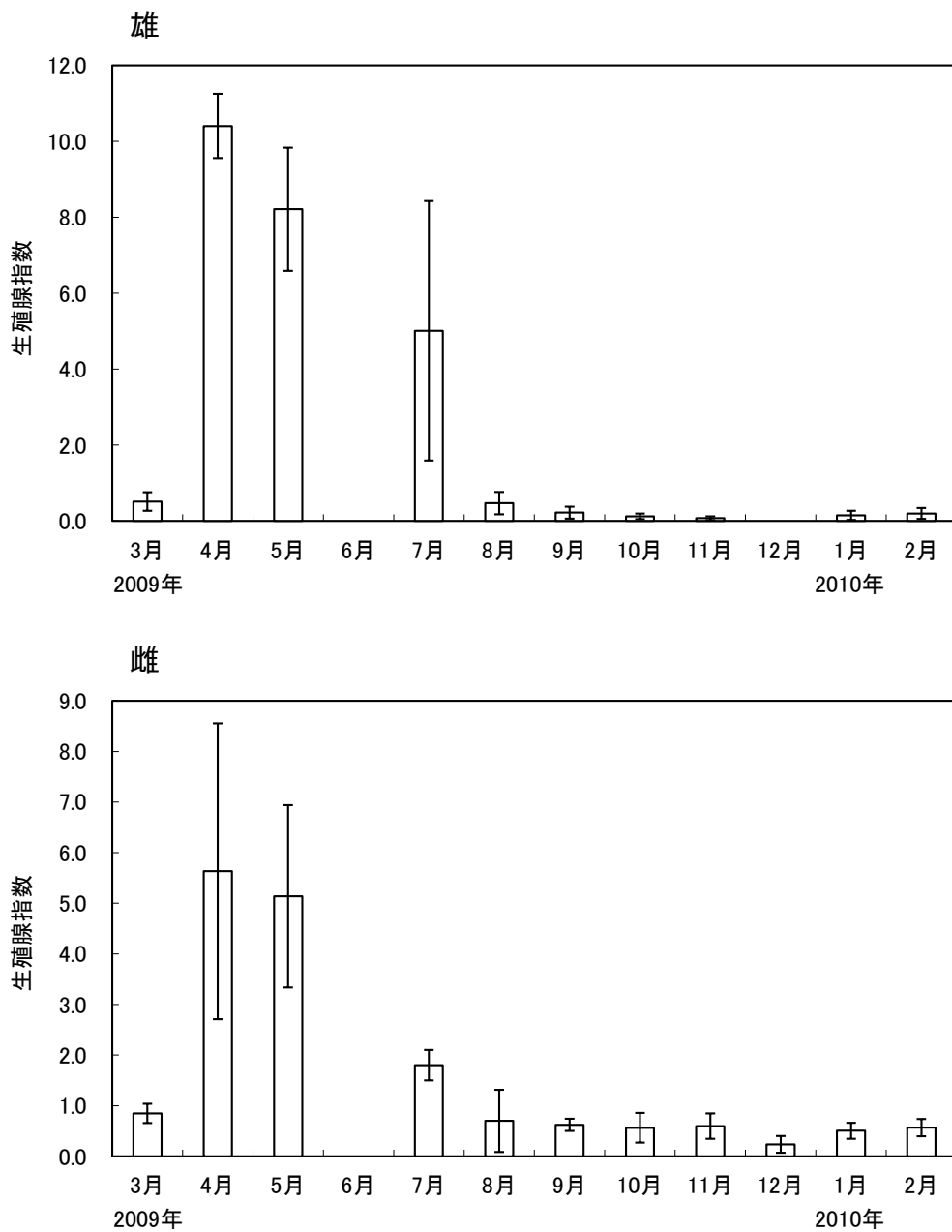


図 16 マサバの雌雄別，月別の生殖腺指数の変化（尾叉長 275 mm以上）

Yukami et al. (2009) は，マサバの対馬海峡から日本海西部における産卵期は，6月と推定している．本研究では，6月に材料がないため詳細は不明であるが，4月，5月に生殖腺指数が高いことからこの期間が産卵期であると判断された．興味深いことに4月及び5月は，産卵期と考えられるにもかかわらず，脂質含量は最低値を示さず，可食部（筋肉）中に脂質が比較的多く蓄えられていた（図 15）．

また、五十川ら（2008）は、高知県沖合の尾叉長 340 mm 程度以上のゴマサバについて、周年の脂質含量を調査した結果、春から夏にかけて減少し、秋から冬にかけて増加する傾向があり、秋から冬に肥満度と脂質含量に中位の正の相関が見られたとしている。このため、魚体が太っていると脂ののりが良いかどうかを検証するために、肥満度を、内臓除去重量 (g) ÷ 尾叉長 (mm) $^3 \times 10^6$ により求め、図 17 にマサバの月別の肥満度と脂質含量の関係について示した。

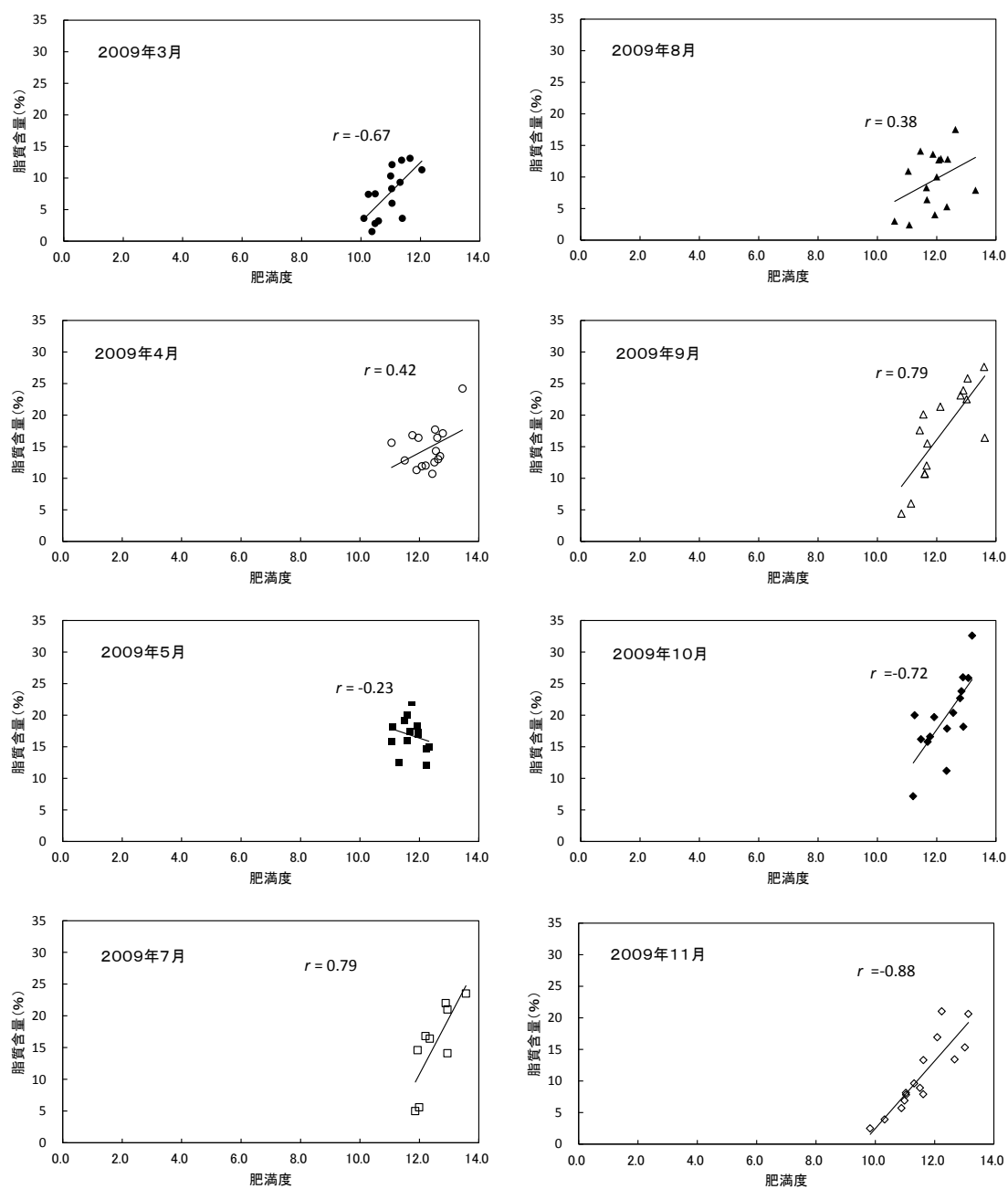


図 17 マサバの月別の肥満度と脂質含量の関係

相関係数を見てみると最大が11月の0.88、最小が5月の-0.23であり月によりばらつきが大きく周年において肥満度から脂質含量を判断することは困難であると考えられた。しかし、4月、5月及び8月を除く月では、肥満度と脂質含量の相関が高くある程度判断できる結果となった。

2) 近赤外分光分析装置の検量線

表7にポータブル型近赤外分光分析装置によるマサバの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果を示した。

検量線の精度の判断は、検定時において相関係数が高いこと、選択波長数別の標準誤差は、選択波長数が多くなると大きくなる過剰適合（オーバーフィッティング）とよばれる現象が発生するため、発生しない範囲に選択波長数を採用することである（内山・寫本，2004）。このため、過剰適合発生前の選択波長数を採用する必要がある。このことから、作成した検量線は、スペクトルの測定位置別に背鰭基部は1波長、臀鰭基部は2波長の精度が高いと考えられた。両者を比較した場合には、検定時の相関係数が高いとともに、標準誤差が小さく、検量線作成時の相関係数が高い臀鰭基部の方が最も精度が高いと判断された。

表7 マサバの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果

スペクトル 測定位置	選択 波長数	選択波長 (nm)					検量線作成 (n=40)		検定 (n=35)		
		λ1	λ2	λ3	λ4	λ5	相関係数	標準誤差 (%)	相関係数	標準誤差 (%)	Bias (%)
背鰭基部	1	928					0.887	2.665	0.822	2.974	-0.560
	2	792	928				0.909	2.436	0.800	3.272	-0.083
	3	792	868	928			0.933	2.131	0.804	3.266	0.030
	4	760	800	868	928		0.938	2.087	0.844	3.033	-0.111
	5	760	800	836	868	928	0.942	2.043	0.828	3.220	-0.191
臀鰭基部	1	900					0.966	1.495	0.882	2.457	-1.263
	◎2	740	904				0.974	1.328	0.914	2.093	-1.064
	3	740	904	948			0.976	1.291	0.898	2.277	-0.954
	4	712	792	820	932		0.978	1.252	0.857	2.715	-0.906
	5	712	780	776	820	932	0.981	1.189	0.846	2.814	-0.753

◎:作成した検量線の中で、最も精度が高いと考えられた選択波長数

また、図18に最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値（抽出分析値）と近赤外分光による脂質含量推定値の関係を示した。点線で示した70%信頼区

間を外れた個体がある程度見られるものの、市場等の現場での実用に耐えうるものと考えられた。

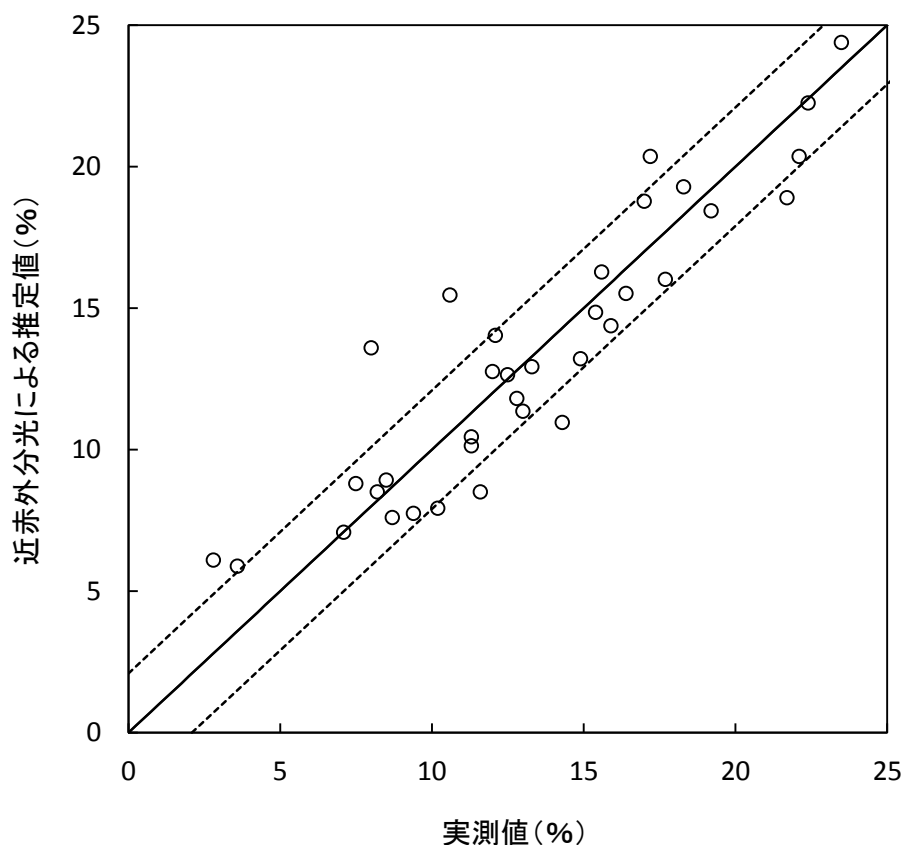


図 18 最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値と近赤外分光による脂質含量推定値の関係（臀鰭基部 選択波長数 2）
直線は $y=x$ ，点線は誤差の標準偏差

3-3 考察

9月から12月にかけて青森県八戸港に水揚げされたマサバは、魚体重の増加に伴い脂質含量が増加すると報告されている（白板ら，2008）。つまり、尾叉長が大きくなると脂質含量が増加することである。

このため、本研究においても尾叉長と脂質含量の相関関係について検討するために、図 19 にマサバの月別の尾叉長と脂質含量の関係を示した。

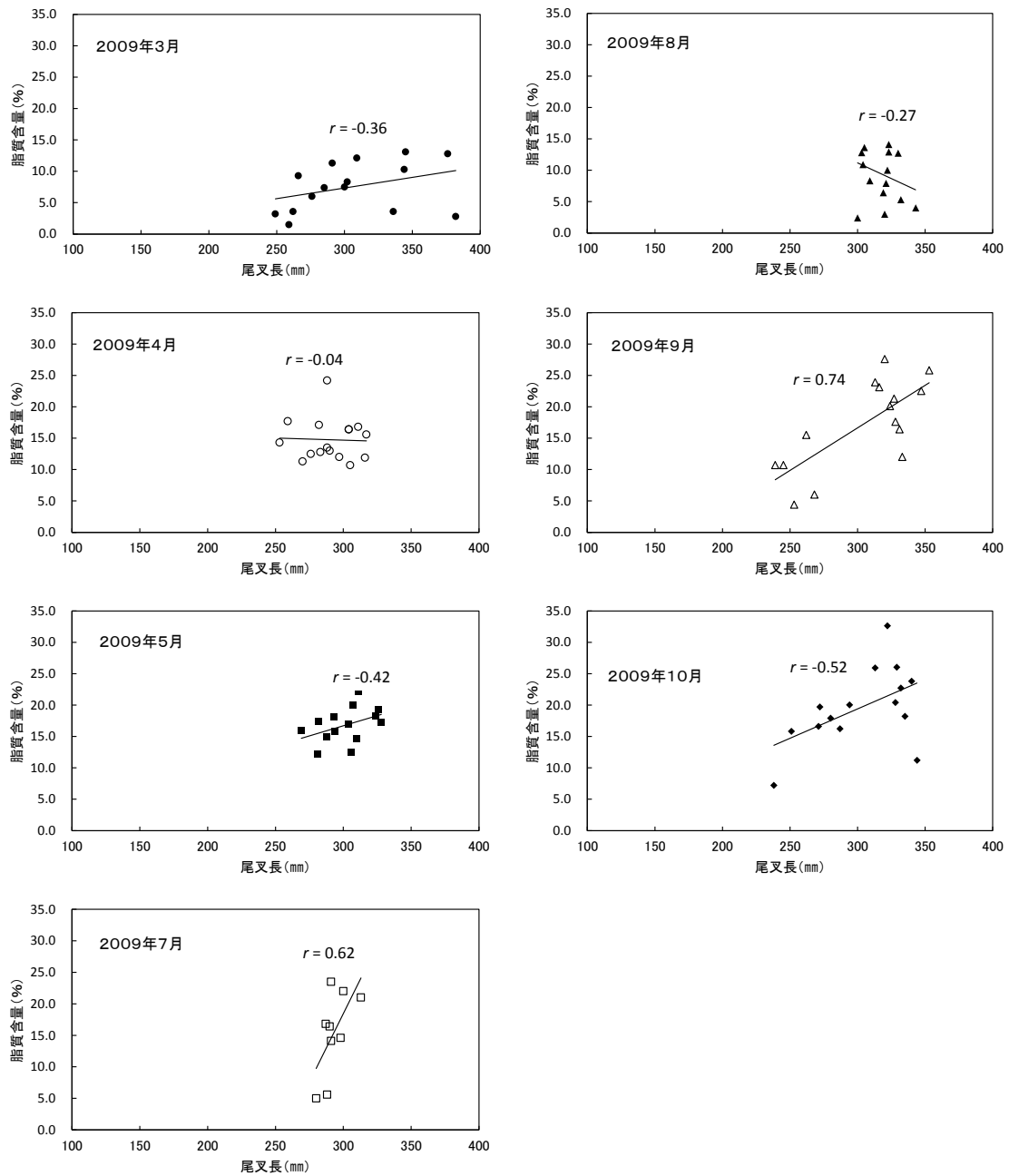


図 19 マサバの月別の尾叉長と脂質含量の関係

相関係数を見ると最大が9月の0.74，最小が4月の-0.04であり月によりばらつきが大きい。しかし，脂質含量がピークとなる9月，10月において，脂質含量は尾叉長 300 mmを境に，大きい個体は20%以上と高く，小さい個体は20%未満と低く二分される。

島根県水産技術センター（2006）の調査においても、浜田漁港に10月水揚げされた体重400g(尾叉長300mm程度)以下のマサバについて脂質含量を測定した結果、20%を超える個体がほぼ見られていない。

このことから、境漁港に水揚げされるマサバは、脂質含量が多くなる9月、10月が旬であり、特に、尾叉長300mmを超える個体は、脂質含量が多く優位性があると考えられた。

第4節 ウルメイワシ

緒論

鳥取県に水揚げされるウルメイワシ *Etrumeus teres* は、九州周辺海域から能登半島以西海域に分布する対馬暖流系群とされている(大下, 2011)。

鳥取県で水揚げされるウルメイワシはマアジ、マサバと同様に島根県及び鳥取県を根拠地とする大中型及び中型まき網漁船、計 13 船団(2012 年末現在)が主に隠岐島周辺の沖合海域で漁獲を行い境漁港に水揚げされたものである。

漁期は周年であるが、7月から11月にかけて多く水揚げされる。境漁港のウルメイワシの近年3年の水揚量(鳥取県水産試験場調べ)は、2010年 9,523t, 2011年 16,015t, 2012年 8,784t であり、3年間の平均水揚量は、11,441t である。

ウルメイワシのことを境港の市場関係者は、「ルメ」と呼んでおり、他産地に比べて大型のものが大量水揚げされるのが特徴であり、生鮮食用又はミンチなどの加工製品に利用されている。しかし、美味しさの科学的な検証を行った研究がこれまでなされていなかった。

そのため、脂のり(脂質含量)に着目し、季節変動や成熟が脂質含量に及ぼす影響について調査した。

また、市場等でウルメイワシの脂質含量を魚体を傷つけずに数秒で非破壊測定するためのポータブル型近赤外分光分析装置で必要な検量線を作成した。

4-1 実験材料及び方法

1) 脂質含量の測定

脂質含量測定用のウルメイワシは、2009年10月、11月、2010年1月、3月、4月から6月にまき網漁船により漁獲され境漁港に水揚げされた103個体(雄44, 雌58, 不明1, 被鱗体長 193.3 ± 20.8 mm)を用いた。

なお、2010年3月は浜田沖、2010年4月は益田沖で漁獲されたものであり、それ以外は隠岐島周辺海域で漁獲されたものである。

全てのウルメイワシは被鱗体長、体重、性別、生殖腺重量及び内臓除去重量を測定し記録した。その際、被鱗体長は1mmまで、体重及び内臓除去重量は0.1gまで、

生殖腺重量は0.01gまで測定した。測定後のウルメイワシは、包丁を用いて個体毎に皮付きの左半身のフィレー状態におろしたものを可食部として真空パックし、 -30°C で凍結したものを分析に供した。

脂質含量の測定は、本章、第1節、1-1、1)の方法で行った。

2) 近赤外分光分析装置の検量線作成

ウルメイワシの近赤外スペクトルの測定は、本節、4-1、1)で脂質含量を測定した全ての個体で行い、被鱗体長、体重等の魚体測定の前に実施した。

測定に用いたポータブル型近赤外分光分析装置、魚体冷却、積算時間の決定、検量線の作成及び検定については、本章、第1節、1-1、3)の方法で行った。

なお、スペクトルの測定位置は、背鰭基部と臀鰭基部(図20)とし、積算時間は80msで行った。

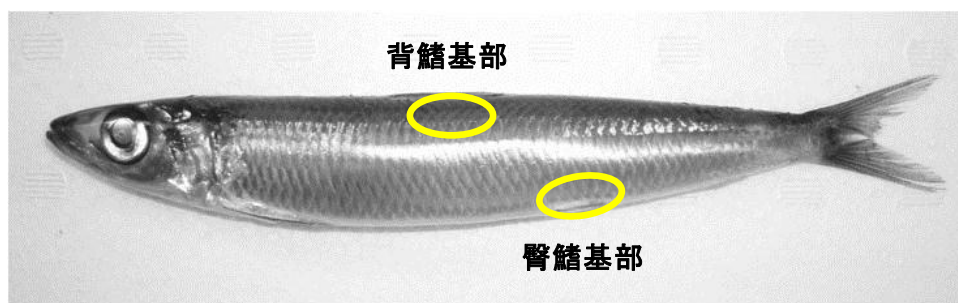


図20 ウルメイワシのスペクトル測定位置

4-2 結果

1) 脂質含量

ウルメイワシの月別の被鱗体長と脂質含量の関係を図21に示した、脂質含量は、0.3%から12.2% (平均 $4.7 \pm 2.6\%$) の範囲であった。

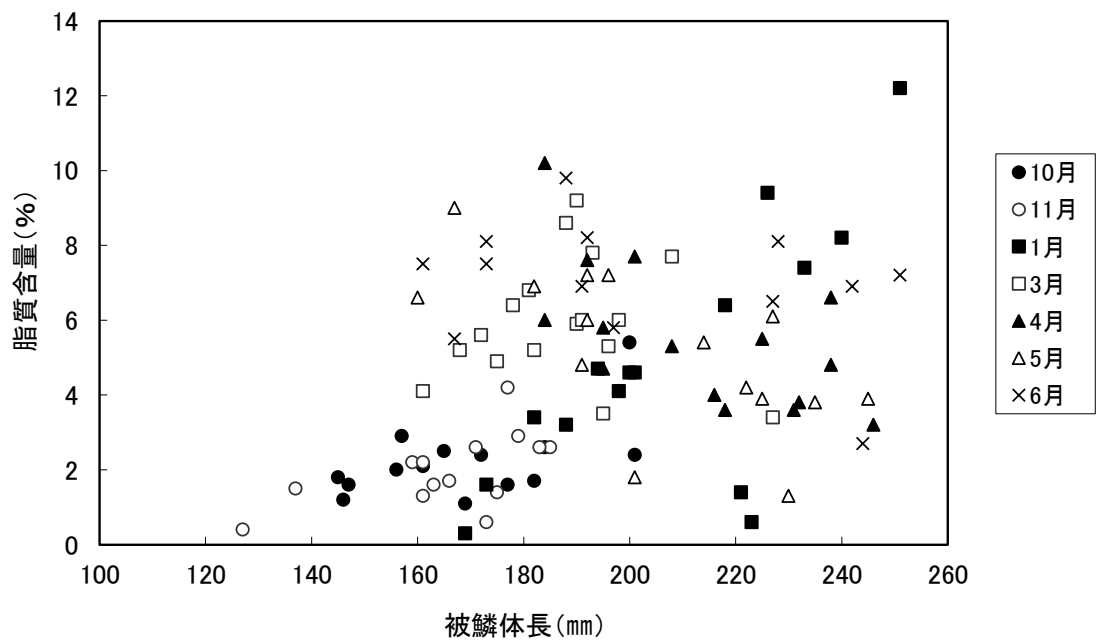


図 21 ウルメイワシの月別の被鱗体長と脂質含量の関係

魚類の脂質含量の季節変動は生殖腺の発達と関係があることが示唆されている (隆島, 1974). そこで, ウルメイワシの生殖腺の発達状況と脂質含量の関係について検討するために, 成熟を開始する個体と考えられる被鱗体長 170 mm以上の個体 (大下, 2011) を対象とした雌雄別, 月別の脂質含量の変化を図 22 に示した.

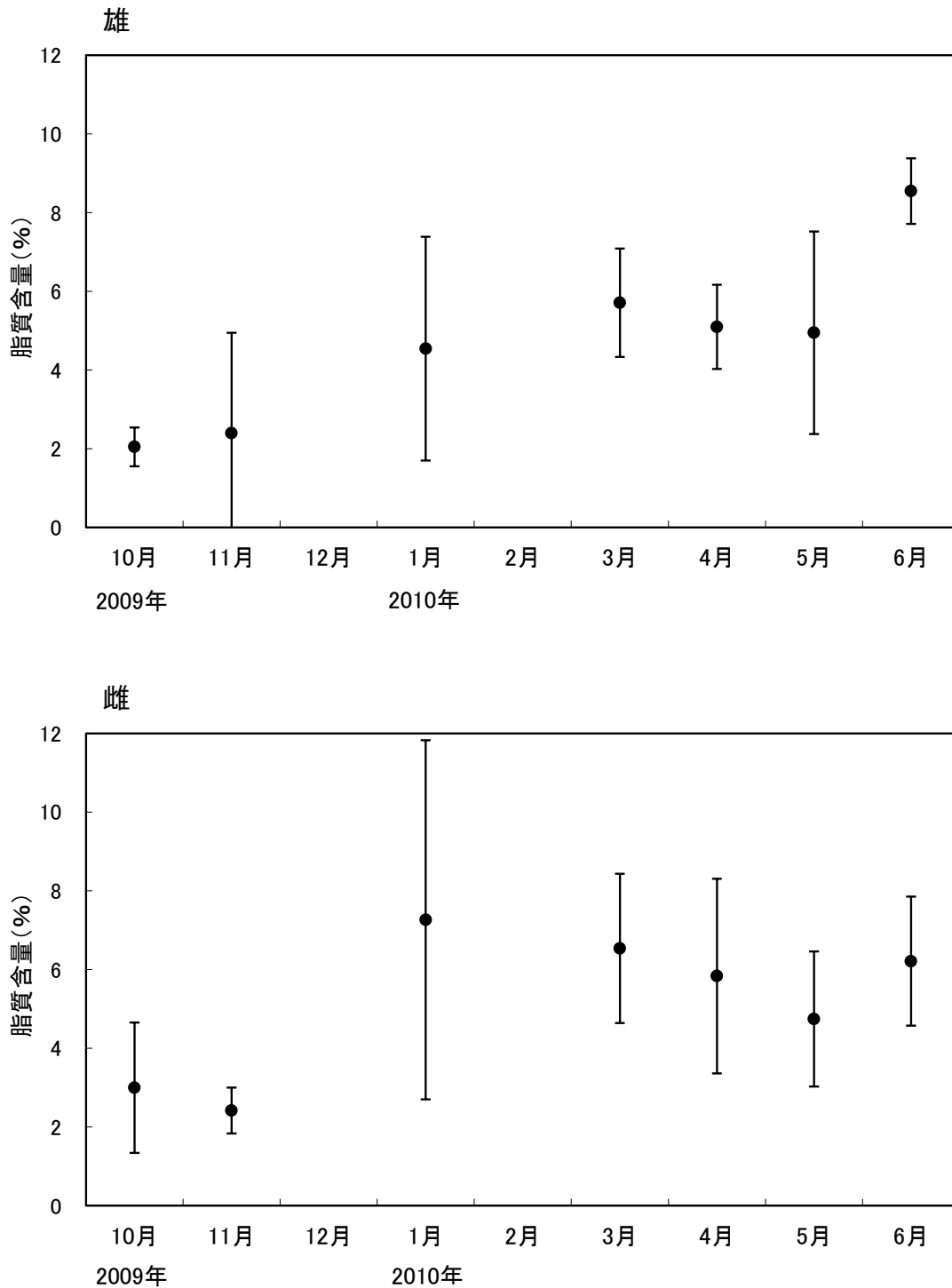


図 22 ウルメイワシの雌雄別，月別の脂質含量の変化（被鱗体長 170 mm以上）

脂質含量は雌雄別に差はあるものの傾向として 10 月，11 月は，2%から 3%程度と最も低く，3 月に 6%程度に上昇し 5 月にかけて徐々に減少し，6 月に上昇した。

また，生殖腺指数を生殖腺重量 (g) ÷ 内臓除去重量 (g) × 100 により求め，図 23 に

被鱗体長 170 mm以上のウルメイワシの雌雄別、月別の生殖腺指数の変化を示した。ウルメイワシの産卵期は、東シナ海で12月から6月とされている(大下, 2011)が、日本海での知見はなく、隠岐島周辺での卵及び仔魚の分布が3月から5月(中央水産研究所, 1999)であることから、その期間が産卵期と考えられる。本研究においても、4月から5月の生殖腺指数が最も高いため、産卵期であると判断された。このことから、生殖腺が発達し産卵が行われる3月から5月に可食部(筋肉)の脂質含量が低下すると考えられた。

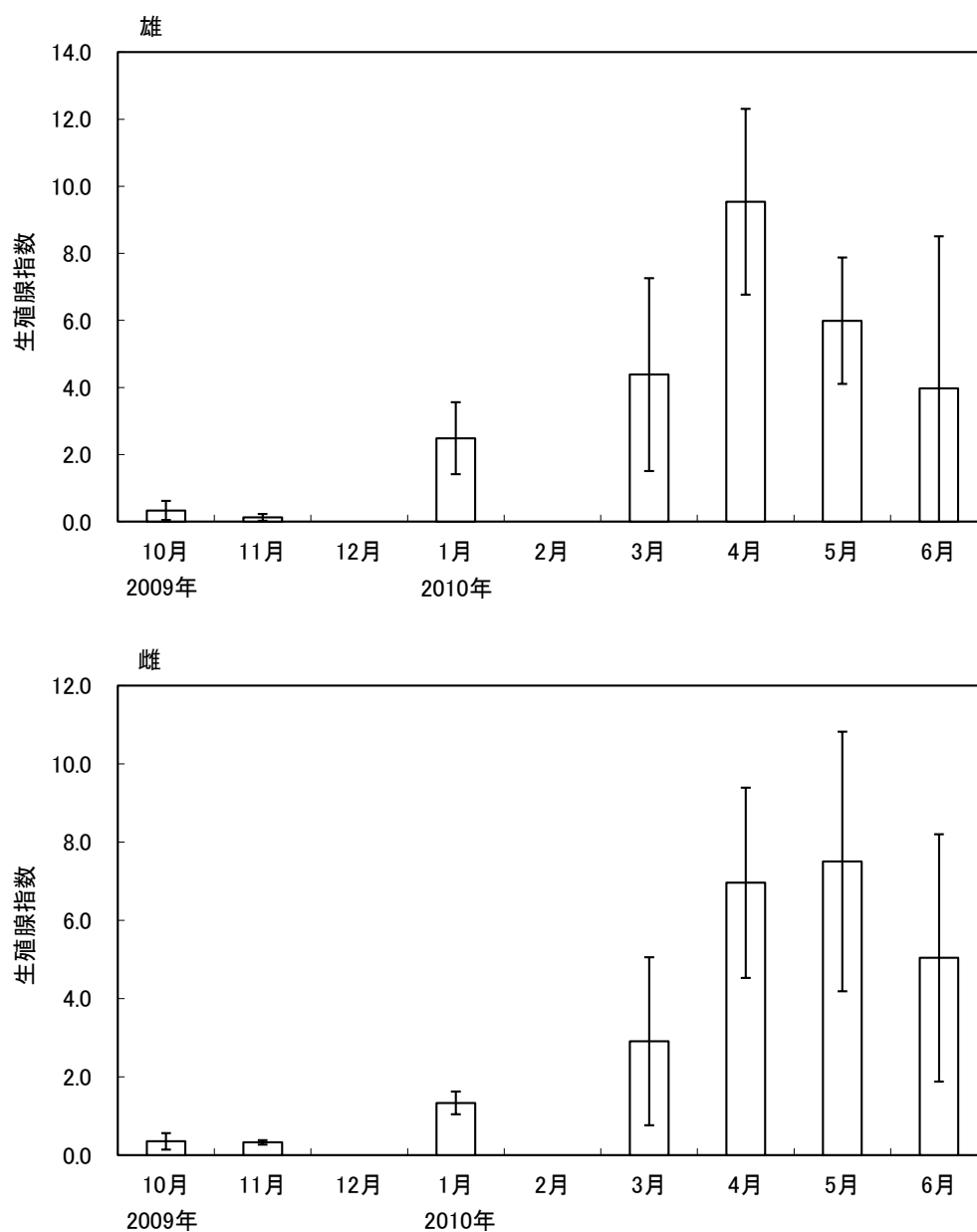


図 23 ウルメイワシの雌雄別、月別の生殖腺指数の変化 (被鱗体長 170 mm以上)

次に、魚体が太っていると脂ののりが良いかどうかを検証するために、肥満度を、
 内臓除去重量 (g) ÷ 被鱗体長 (mm)³ × 10⁶ により求め、図 24 にウルメイワシの月
 別の肥満度と脂質含量の関係について示した。

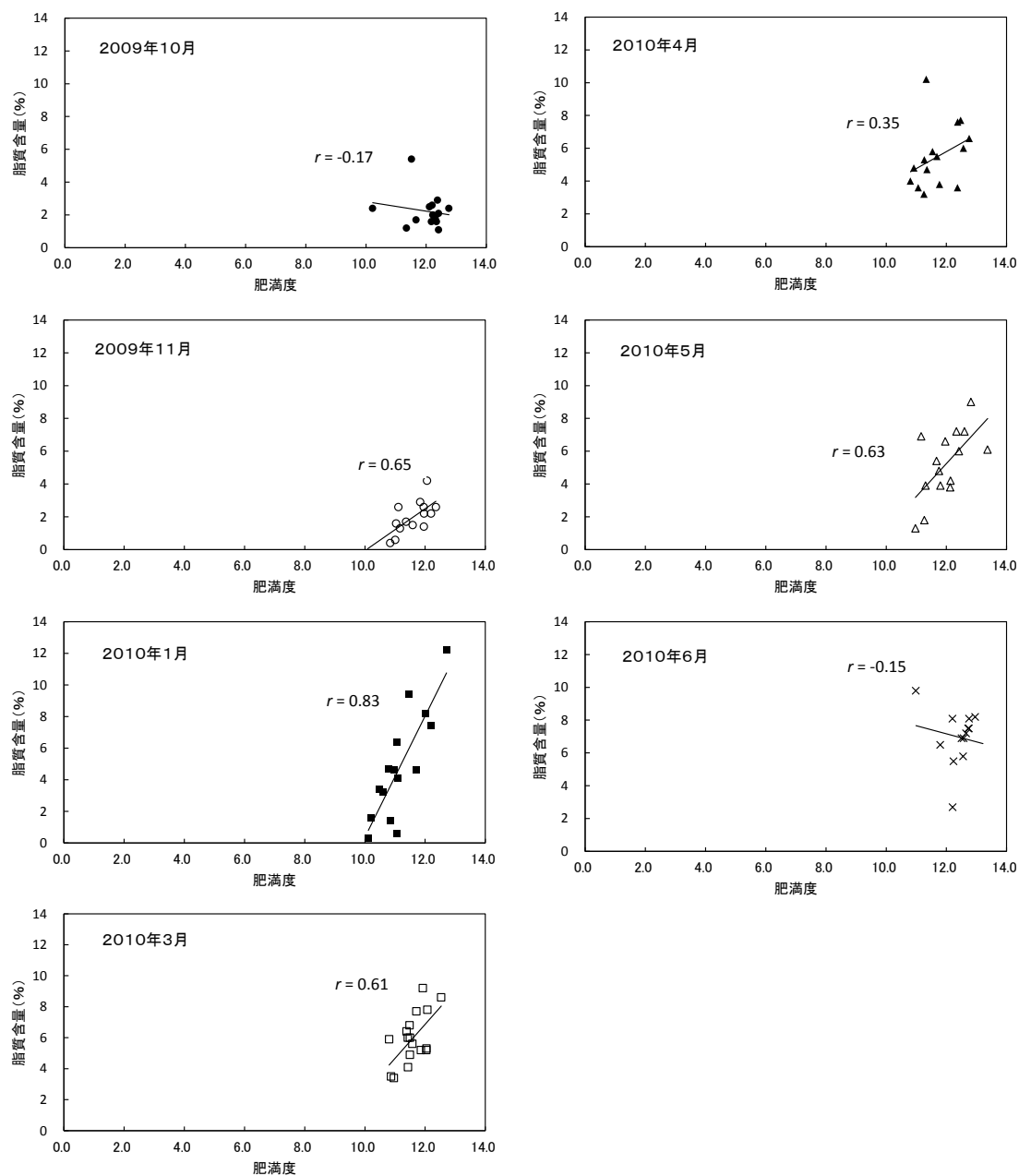


図 24 ウルメイワシの月別の肥満度と脂質有量の関係

小林 (1996) は、千葉県産のマイワシを用いて、周年の肥満度と脂質含量の回帰

式による脂質含量の推定は、脂質含量にばらつきが大きく困難であるが、季節別に見てみるとある程度推定することが出来たとしている。本研究での肥満度と脂質含量の相関係数を見てみると最大が2010年1月の0.83、最小が2010年6月の-0.15であり月によりばらつきが大きく周年において肥満度から脂質含量を判断することは困難であると考えられた。しかし、2010年1月では、肥満度と脂質含量の相関が高くある程度判断できる結果となった。

2) 近赤外分光分析装置の検量線

表8にポータブル型近赤外分光分析装置によるウルメイワシの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果を示した。

検量線の精度の判断は、検定時において相関係数が高いこと、選択波長数別の標準誤差は、選択波長数が多くなると大きくなる過剰適合（オーバーフィッティング）とよばれる現象が発生するため、発生しない範囲に選択波長数を採用することである（内山・嵩本，2004）。このため、過剰適合発生前の選択波長数を採用する必要がある。このことから、作成した検量線は、スペクトルの測定位置別に背鰭基部は3波長、臀鰭基部は2波長の精度が高いと考えられた。両者を比較した場合には、検定時の相関係数はほぼ同じであるものの、検定時の標準誤差が小さく、検量線作成時の相関係数が高い臀鰭基部の方が最も精度が高いと判断された。

表8 ウルメイワシの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果

スペクトル 測定位置	選択 波長数	選択波長 (nm)					検量線作成 (n=52)		検定 (n=39)		
		λ 1	λ 2	λ 3	λ 4	λ 5	相関係数	標準誤差 (%)	相関係数	標準誤差 (%)	Bias (%)
背鰭基部	1	916					0.581	2.134	0.487	2.121	0.104
	2	872	888				0.837	1.450	0.793	1.472	-0.121
	3	768	876	892			0.861	1.360	0.864	1.216	-0.078
	4	700	772	876	892		0.886	1.253	0.854	1.250	-0.071
	5	704	768	848	896	916	0.920	1.072	0.780	1.491	0.004
臀鰭基部	1	896					0.808	1.544	0.727	1.632	0.469
	◎2	852	892				0.920	1.041	0.862	1.206	0.252
	3	776	852	924			0.942	0.898	0.851	1.247	0.214
	4	700	776	848	896		0.949	0.856	0.881	1.133	0.324
	5	700	732	776	848	896	0.952	0.839	0.873	1.175	0.262

◎: 作成した検量線の中で、最も精度が高いと考えられた選択波長数

また、図 25 に最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値（抽出分析値）と近赤外分光による脂質含量推定値の関係を示した。点線で示した 70%信頼区間を外れた個体がある程度見られるものの、市場等の現場での実用に耐えうるものと考えられた。

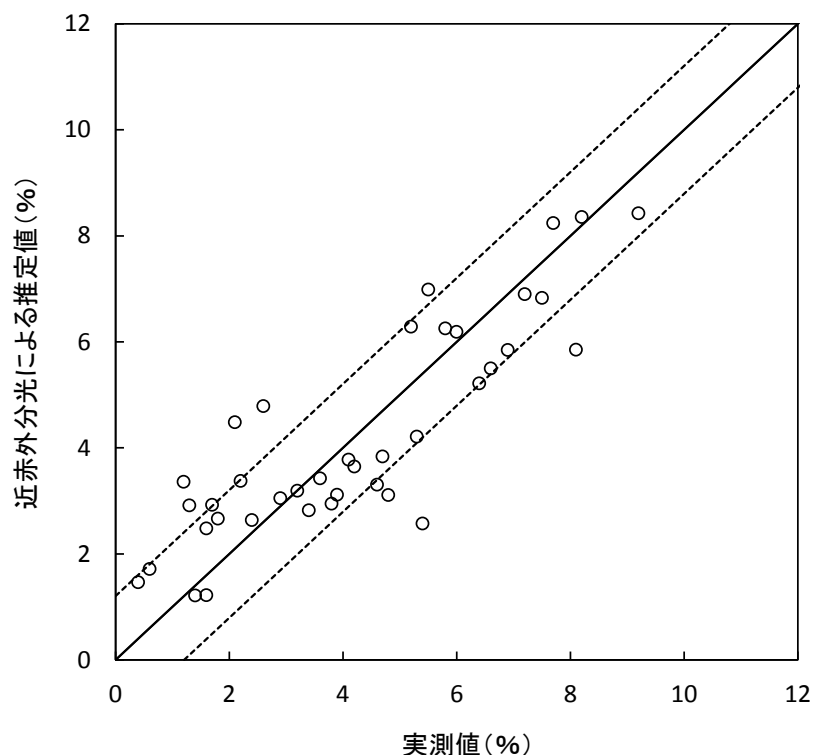


図 25 最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値と近赤外分光による脂質含量推定値の関係（臀鰭基部 選択波長数 2）
直線は $y=x$ ，点線は誤差の標準偏差

4-3 考察

ウルメイワシの全国的な産地は、鳥取県その他、宮崎県、三重県、大分県及び鹿児島県などであるが、脂質含量の調査はほとんど行われていない。本研究でウルメイワシの脂質含量を分析した結果、約 2% から 8% であり、多くの脂質を含有する魚種ではないことが明らかとなった。このため、ウルメイワシは、干物への利用に適しており、大型魚を「丸干し」、中又は小型魚を「目刺し」に加工すると良いと考えられた。

第5節 ソウハチ

緒論

ソウハチ *Hippoglossoides pinetorum* の日本海側での分布は、日本海沿岸、沿海州、朝鮮半島沿岸、黄海、東シナ海北部とされおり、さらに、日本海側の分布は大きく北海道西部と日本海西部の2つに大別される(倉長, 1994)。また、鳥取県沖合で漁獲されるソウハチは、日本海系群として資源評価が実施されている(水産庁増殖推進部, 2012c)。

鳥取県に水揚げされるソウハチは、地方名で「いて(がれい)、えて(がれい)」と呼ばれ、鳥取県内を根拠地とする沖合底びき網漁船(総トン数95t型、1そうびき)計27隻(2012年末現在)が主に隠岐島周辺の水深150mから200m程度の海域で漁獲を行ったものである。

漁期は沖合底びき網漁業の禁止期間を除く9月から翌年5月までであるが、ズワイガニ漁の盛漁期である11月、12月の漁獲は非常に少なくなる。

鳥取県のソウハチの近年3年の水揚量(鳥取県水産試験場調べ)は、2010年731t、2011年840t、2012年531tであり、3年間の平均水揚量は、701tである。

沖合底びき網漁業は鳥取県の基幹漁業であり、ソウハチは沖合底びき網漁業の総水揚量のうち約1割程度を占め、カレイ類の中でアカガレイに次いで重要な魚種となっている(志村, 2011)。

鳥取県産のソウハチは、魚体が大・中型のものを生鮮食用、中・小型のものを干物などの加工製品に利用されている。しかし、美味しさの科学的な検証を行った研究がこれまでなされていなかった。

そのため、本節では、脂質含量(脂ののり)に着目し、季節変動や成熟度が脂質含量に及ぼす影響について調査した。

また、市場等で発泡スチロール魚箱入りのソウハチの脂質含量を魚体を傷つけずに数秒で非破壊測定するためにポータブル型近赤外分光分析装置で必要な検量線を作成した。

5-1 実験材料及び方法

1) 脂質含量の測定

脂質含量定量用のソウハチは、2010年1月から12月（4、6、7、11月を除く）までに隠岐島周辺海域で沖合底びき網漁船により漁獲され境漁港に水揚げされた170個体（雄17、雌152、不明1、全長 $293.0 \pm 62.4\text{mm}$ ）を用いた。

なお、8月は沖合底びき網漁業の禁止期間であること及び10月は材料が手に入らなかったことから、それぞれの月の材料は、鳥取県水産試験場所属の試験船「第一鳥取丸」が隠岐島周辺海域で実施したトロール調査より採捕されたものである。

全てのソウハチは全長、体重、性別、生殖腺重量及び内臓除去重量を測定し記録した。その際、全長は1mmまで、体重及び内臓除去重量は0.1gまで、生殖腺重量は0.01gまで測定した。測定後のソウハチは、包丁を用いて個体毎に皮付きの有眼側背側肉（5月の材料は有眼側腹側肉も同様）におろしたものを可食部として真空パックし、 -30°C で凍結したものを分析に供した。

脂質含量の測定は、本章、第1節、1-1、1)の方法で行った。

2) 近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚検討

2009年9月29日に沖合底びき網漁船により漁獲され境漁港に水揚げされたソウハチについて、発泡銘柄⑥番から⑮番、計28個体（全長207mmから346mm）を用いた。

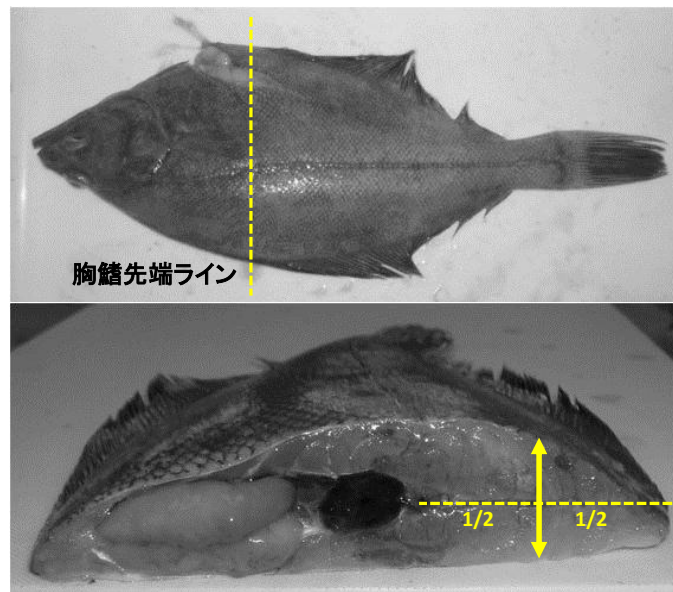


図 26 ソウハチの肉厚測定位置

ソウハチは、近赤外分光分析装置でのスペクトルデータの測定位置として想定した胸鰭先端で輪切りにし、切断面について脊椎骨から背鰭基部の長さの2分の1の位置の肉厚についてデジタルノギスを用いて測定した（図26）。

3) 近赤外分光分析装置の検量線作成

ソウハチの近赤外スペクトルの測定は、本節、5-1, 1) で脂質含量を測定した全ての個体で行い、全長、体重等の魚体測定の前に実施した。

測定に用いたポータブル型近赤外分光分析装置、魚体冷却、積算時間の決定、検量線の作成及び検定については、本章、第1節、1-1, 3) の方法で行った。

なお、スペクトルの測定位置は、有眼側の胸鰭先端部の側線の背側部（図27）とし、積算時間は20msで行った。

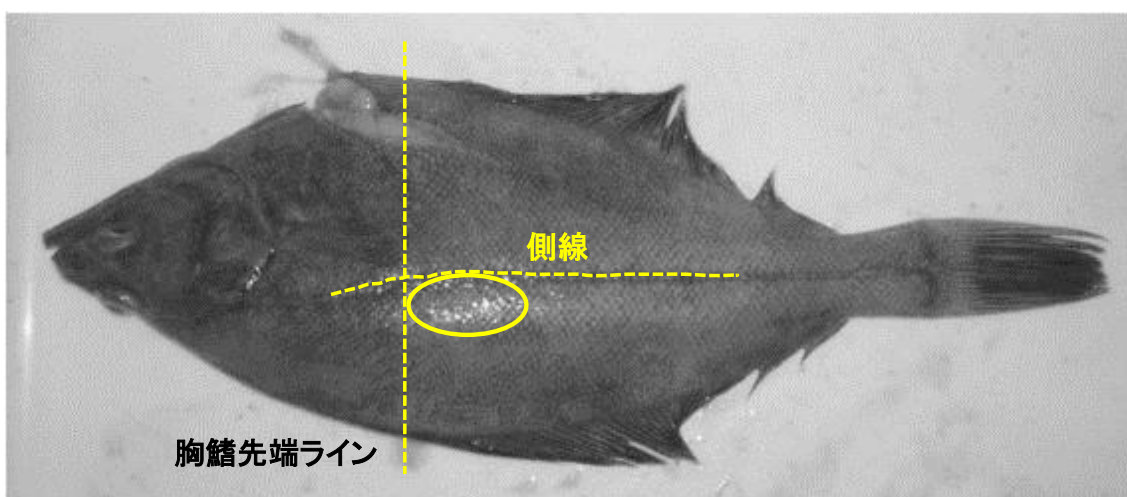


図27 ソウハチのスペクトル測定位置

5-2 結果

1) 脂質含量

ソウハチの月別の全長と脂質含量の関係を図28に示した、脂質含量は、0.6%から7.0%（平均 $2.7 \pm 1.3\%$ ）の範囲であった。

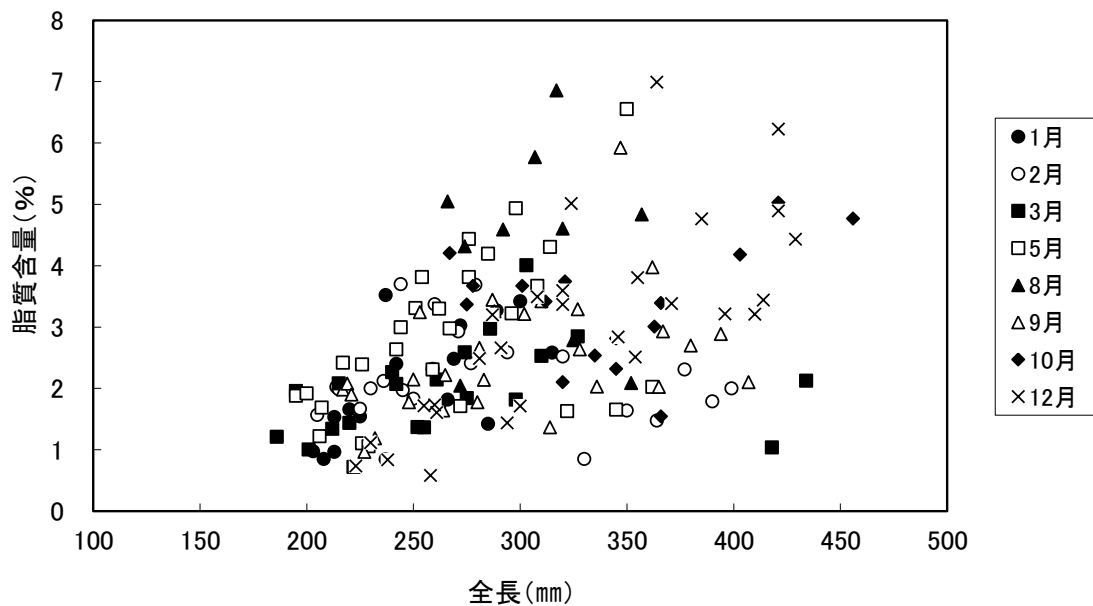


図 28 ソウハチの月別の全長と脂質含量の関係

ソウハチは、雌が大きく成長する生物特性を持っており全長 200 mmを超えると雌の割合が増加し全長 240 mmから 250 mm以上では殆ど雌ばかりになると報告されている（道根，1994）．そのため，本研究の材料の多くは雌である．

一方，魚類の脂質含量の季節変動は生殖腺の発達と関係があることが示唆されている（隆島，1974）．このため，道根（1994）がソウハチの雌で成熟個体が現れ始めるとしている全長 220 mm（3 歳魚）以上の個体を対象とした月別の脂質含量の変化を図 29 に示した．

脂質含量は，1 月から 3 月にかけて低くなるとともに，本研究で調査したハタハタやマサバなどに比べソウハチは年間の変動幅が非常に小さく概ね 2%から 5%の範囲であった．

また，生殖腺指数を，生殖腺重量(g)÷内臓除去重量(g)×100 により求め，図 30 に全長 220 mm以上の雌のソウハチの月別個体別の生殖腺指数を示した．

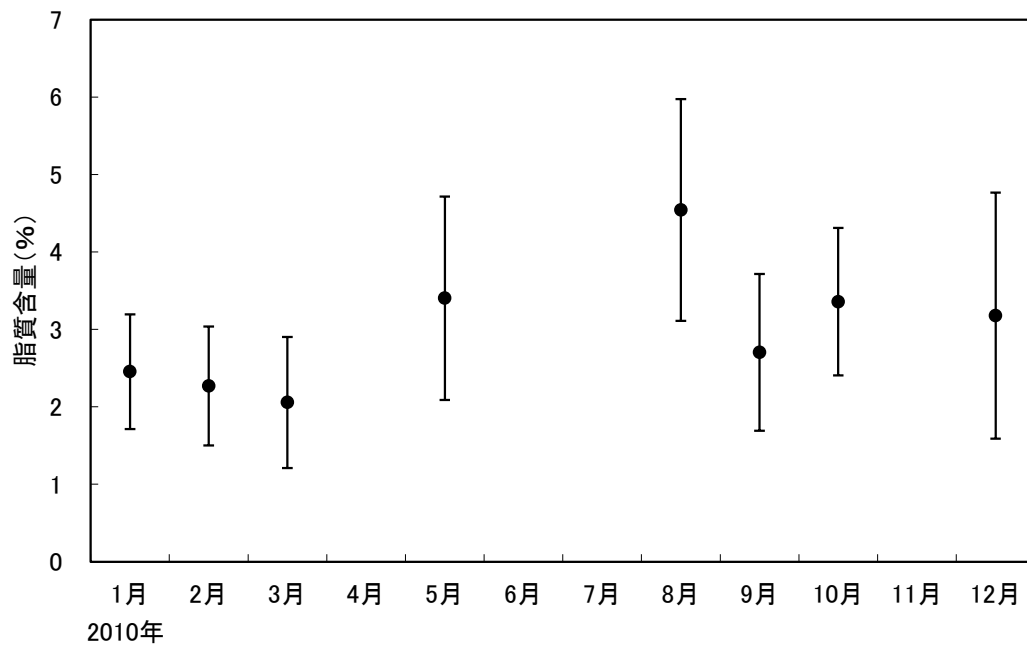


図 29 ソウハチの月別の脂質含量の変化（全長 220 mm以上の雌）

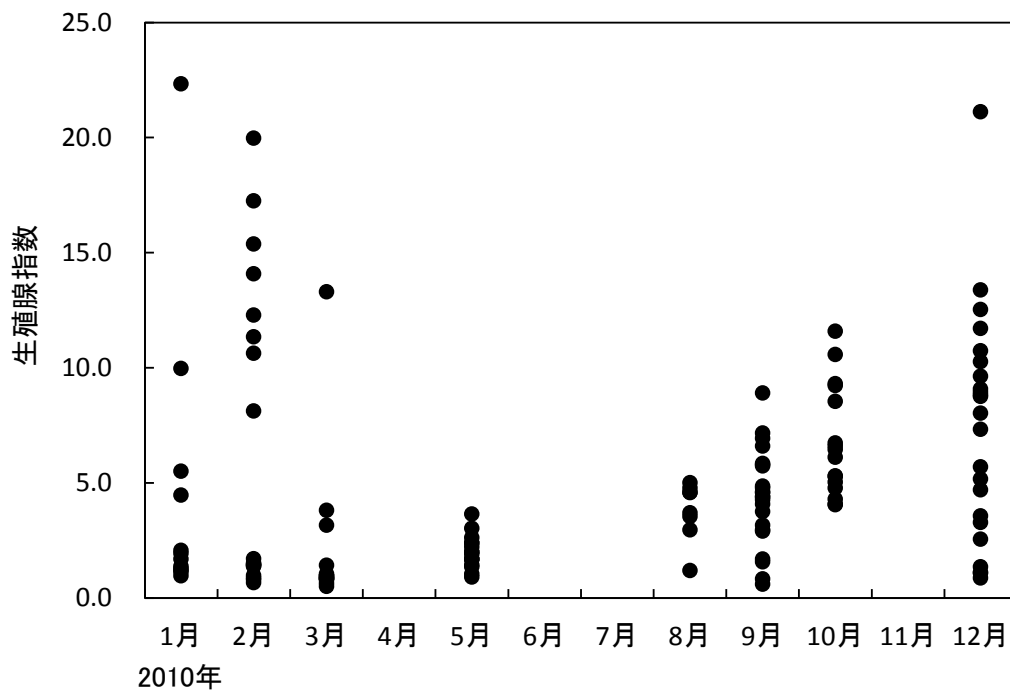


図 30 ソウハチの月別個体別の生殖腺指数（全長 220 mm以上の雌）

生殖腺指数は5月に最も小さくなり、8月から12月にかけて増加が見られる。月別の生殖腺指数の変化と脂質含量の変動から、成熟と脂質含量には関係があり、可

食部（筋肉）の脂質含量は、産卵期を終了して間もない5月や卵巣が未発達な8月は高く、卵巣が徐々に発達する9月から12月に減少し、産卵期である1月から3月に低く、産卵盛期である3月に最低になると推察された。

次に、魚体が太っていると脂ののりが良いかどうかを検証するために、肥満度を、 $\text{内臓除去重量 (g)} \div \text{全長 (mm)}^3 \times 10^6$ により求め、図31にソウハチの月別の肥満度と脂質含量の関係について示した。

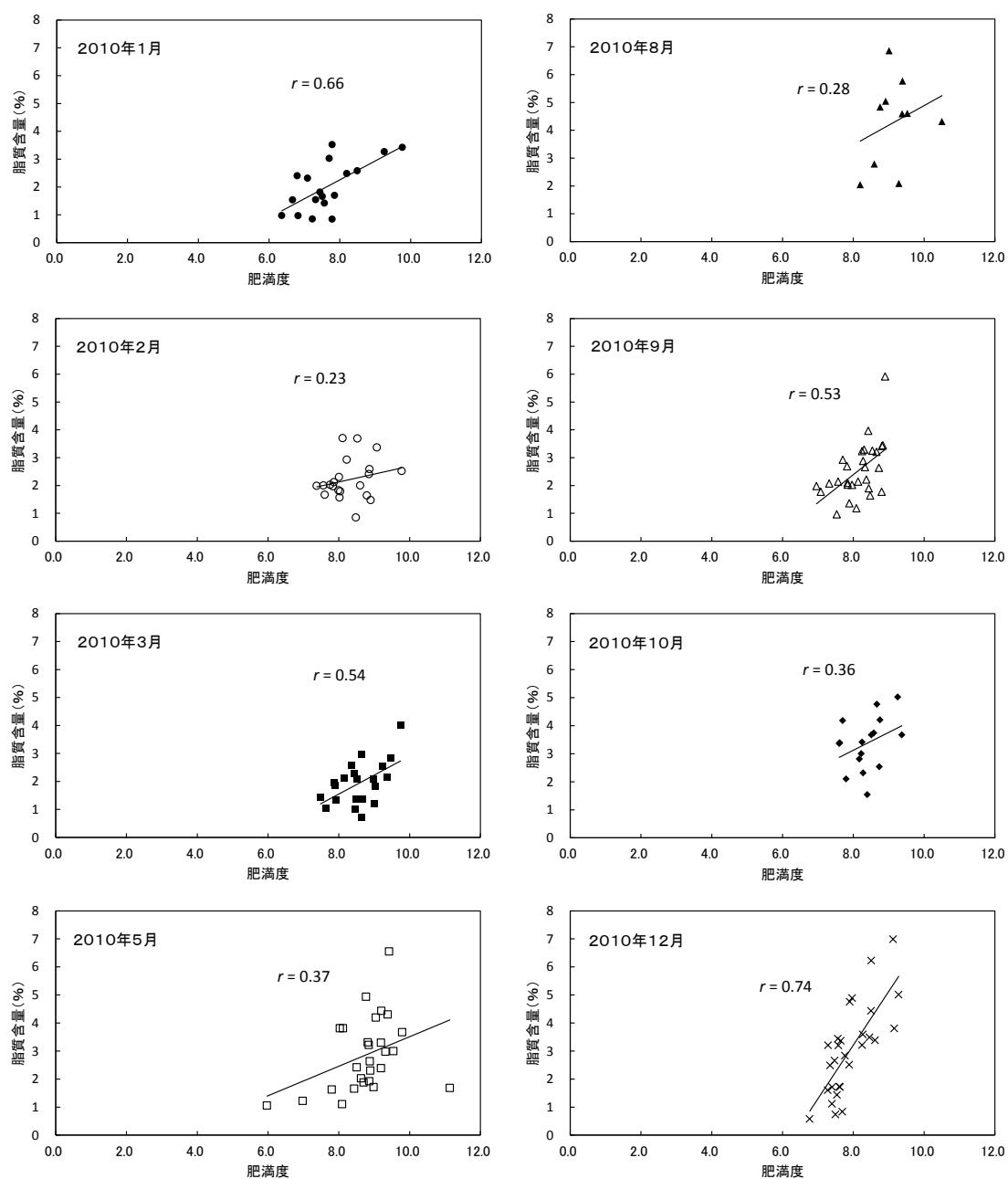


図31 ソウハチの月別の肥満度と脂質含量の関係

相関係数を見てみると最大が12月の0.74、最小が2月の0.23であり月によりばらつきが大きく周年において肥満度から脂質含量を判断することは困難であると考えられた。

また、図32にソウハチの有眼側背側肉と腹側肉の脂質含量の関係を示した。脂質含量について背側肉をx、腹側肉をyとし、 $y = 0.6855x + 0.5362$ ($r = 0.877$)の直線回帰式が得られた。脂質含量が1.7%以上の場合において、腹側肉よりも背側肉の方の脂質含量が高い傾向が見られた。

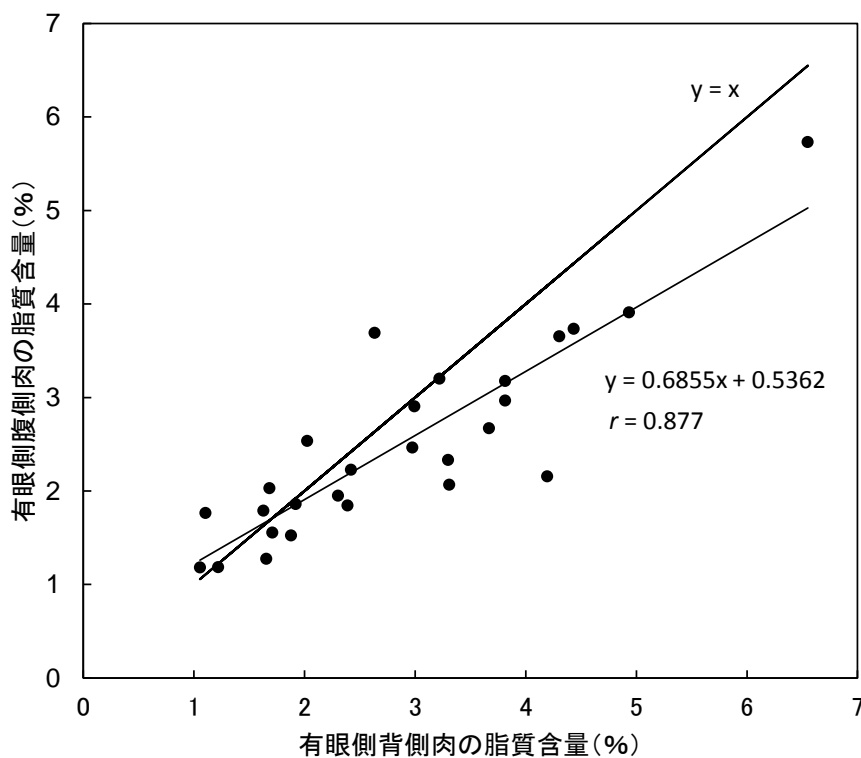


図32 ソウハチの有眼側背側肉と腹側肉の脂質含量の関係

2) 近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚

ポータブル型近赤外分光分析装置で収集されるスペクトルは表面から5mmまでのデータが脂質含量測定に用いられるとされている(内山悟, 2005)。特に小型のソウハチは肉厚が薄いと考えられるため、スペクトルの測定位置の肉厚が問題ないかを検討した。近赤外スペクトルの測定位置におけるソウハチの全長と肉厚の関係を図33に示した。その結果、全長(mm)をx、肉厚(mm)をyとし、 $y = 0.0936x - 4.6553$

($r = 0.957$) の直線回帰式が得られた。この回帰式を用いて、近赤外スペクトルの測定について問題ないと考えられる肉厚 11 mm (上身 5 mm, 神経棘 (骨) 1 mm, 下身 5 mm) になる全長は 168 mm と計算された。水揚されるソウハチの殆どはそれ以上の全長の個体であるが、全長 157 mm 程度までの小型個体も水揚げされる場合がごくわずかある。そのため、ソウハチの近赤外スペクトル測定を行う場合には個体の全長について注意することが必要であると考えられた。

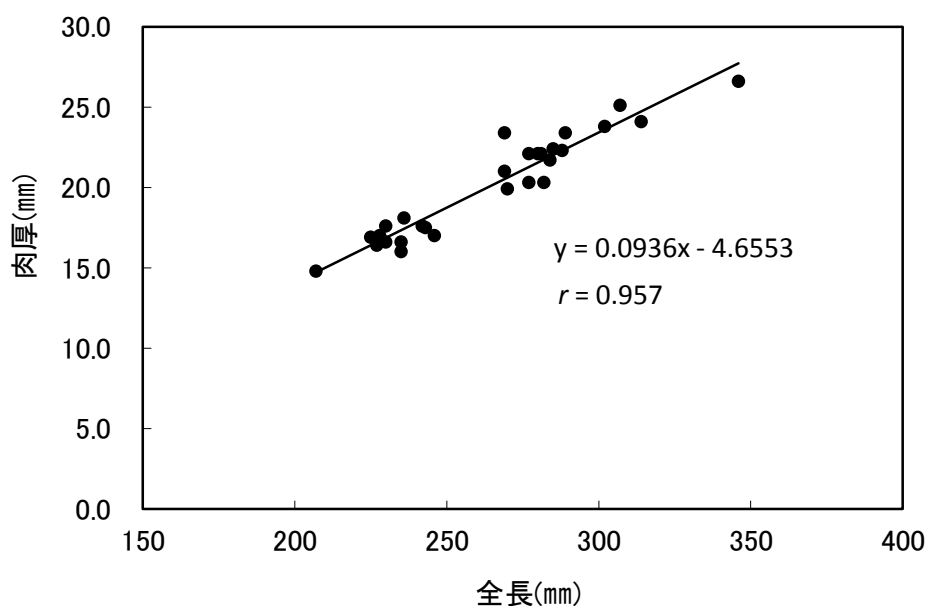


図 33 近赤外スペクトル測定位置におけるソウハチの全長と肉厚の関係

3) 近赤外分光分析装置の検量線

表 9 にポータブル型近赤外分光分析装置によるソウハチの脂質含量の測定のための検量線作成及び検定結果を示した。検量線の精度の判断は、検定時において相関係数が高いこと、選択波長数別の標準誤差は、選択波長数が多くなると大きくなる過剰適合 (オーバーフィッティング) とよばれる現象が発生するため、発生しない範囲に選択波長数を採用することが必要であるとされている (内山・寫本, 2004)。

表 9 の検量線の検定時の標準誤差を見てみると、選択波長数が 1 波長で 1.003, 2 波長で 1.033 と大きくなっており、2 波長目で過剰適合が発生したと考えられる。

このため、本研究で作成した選択波長数別の検量線の中では、1 波長の検量線が最も精度が高いと判断された。

表9 ソウハチの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果

選択 波長数	選択波長 (nm)					検量線作成 (n=65)		検定 (n=53)		
	λ1	λ2	λ3	λ4	λ5	相関係数	標準誤差 (%)	相関係数	標準誤差 (%)	Bias (%)
◎1	852					0.775	0.804	0.579	1.003	-0.138
2	852	928				0.805	0.760	0.558	1.033	-0.120
3	728	852	928			0.865	0.648	0.581	1.070	-0.012
4	728	852	868	928		0.878	0.625	0.594	1.066	-0.013
5	728	808	852	912	928	0.891	0.596	0.595	1.072	-0.100

◎:作成した検量線の中で、最も精度が高いと考えられた選択波長数

また、図34に最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値（抽出分析値）と近赤外分光による脂質含量推定値の関係を示した。点線で示した70%信頼区間を外れた個体がある程度見られるものの、市場等の現場での実用に耐えうるものと考えられた。

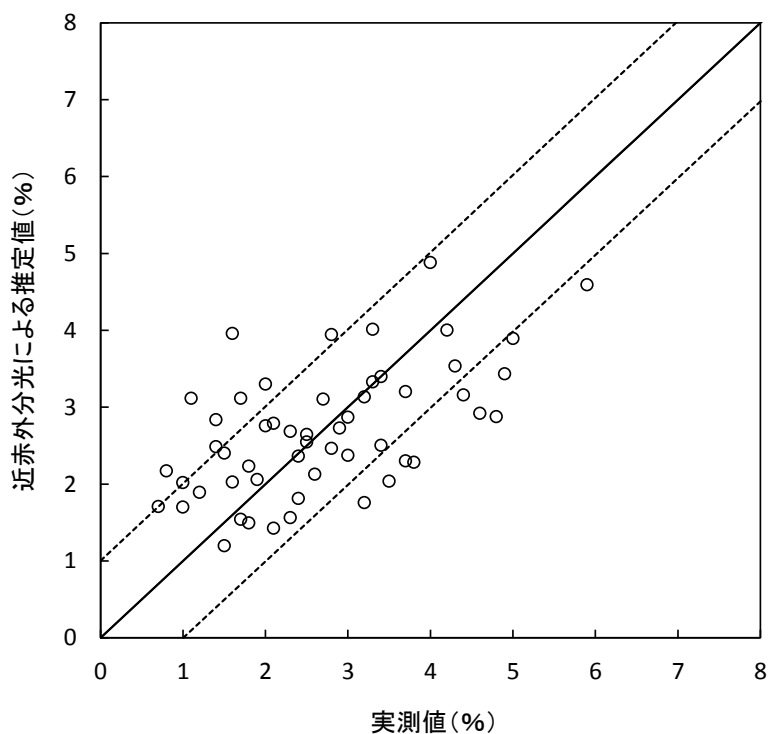


図34 最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値と近赤外分光による脂質含量推定値の関係（選択波長数1）

直線は $y=x$ ，点線は誤差の標準偏差

5-3 考察

一般にカレイ類は、脂質が少ないと言われており、日本水産油脂協会（1989）では、アカガレイ、イシガレイ、マガレイ及びマコガレイ等の脂質含量は2%から5%程度とされている。大石（1959）は、函館周辺海域の全長25.8 cm以上の雌のソウハチについて1年間調査した結果、脂質含量（粗脂肪）は0.96%から5.29%であると報告している。本研究に用いたソウハチも同程度の値を示しており、一般の魚に比べ脂質含量の少ないことを支持する結果となった。

また、本研究におけるソウハチは1月から3月の間には、生殖腺指数が5.0程度を境に高いものと低いものに分かれた（図30）。道根（1994）は、浜田沖で採集した雌のソウハチの生殖腺指数について、9月頃から徐々に増加し、1月に最高に達し、4月にかけて急激に低下するとしており、本研究も同様の傾向を示した。さらに、道根（1994）は、浜田沖におけるソウハチの産卵期は1月から4月で、産卵盛期は3月頃としている。このことから、1月から3月は、産卵を終了した個体又は熟卵を持った個体が混在するため生じたものと考えられた。

次に、本研究のソウハチの有眼側背側肉と腹側肉の脂質含量を比較したところ、脂質含量が1.7%以上の場合において、腹側肉よりも背側肉の方が脂質含量が高い傾向が見られた（図32）。一般に、マグロ類では腹部の内臓周辺の「トロ」と呼ばれる肉は、脂が多く美味しいと評価されている。ブリにおいても背側より腹側の方が脂質含量が高く、腹側でも前方部の脂質含量が若干高いことが分かっている（清川ら、2008）。ソウハチはブリなどの活発に遊泳する紡錘型の魚類と比べ内臓を守るために腹部肉の厚みが薄く筋肉量が非常に少ないため、腹側肉の脂質含量が低いのではないかと推察される。

本研究においてソウハチは、年間の変動幅が非常に小さく概ね2%から5%の範囲でることが明らかとなった。ポータブル型近赤外分光分析装置によるソウハチの脂質含量測定のために本研究で作成した検量線は、作成時に用いた個体の脂質含量の範囲である1%から6%の測定が可能となる。より精度の高い検量線を作成するためには、データとなる脂質含量の分析値の最小値と最大値の差が大きいこと及びデータ分布が均一となるようにする必要があるが、ソウハチは、脂質含量の年間の変動幅が小さいため精度の高い検量線の作成が難しい魚種であると考えられた。

第6節 アカガレイ

緒論

アカガレイ *Hippoglossoides dubius* の日本海側での分布は、底層水（日本海固有水）の影響を受ける水深帯（150～900m）とされている。また、鳥取県沖合で漁獲されるアカガレイは、日本海系群として資源評価が実施されている（水産庁増殖推進部，2012d）。

鳥取県に水揚げされるアカガレイは、地方名で「真がれい、本がれい」と呼ばれ、鳥取県内を根拠地とする沖合底びき網漁船（総トン数 95t 型，1 そうびき）計 27 隻（2012 年末現在）が主に隠岐島周辺の水深 150m から 400m 程度の海域で漁獲を行ったものである。

漁期は沖合底びき網漁業の禁止期間を除く 9 月から翌年 5 月までであるが、ズワイガニ漁の盛漁期である 11 月，12 月の漁獲は非常に少なくなる。

鳥取県のアカガレイの近年 3 年の水揚量（鳥取県水産試験場調べ）は，2010 年 1,257t，2011 年 1,487t，2012 年 1,649t であり，3 年間の平均水揚量は，1,464t である。

沖合底びき網漁業は鳥取県の基幹漁業であり，アカガレイは沖合底びき網漁業の総水揚量のうち約 2 割弱を占め，カレイ類の中で最も重要な魚種となっている（志村，2011）。

また，現在，平成 14 年度からの「日本海西部あかがれい（ずわいがに）資源回復計画」に基づく資源管理指針により鳥取県の沖合底びき網漁業者は，全長 20 cm 未満の小型のアカガレイの保護を行っている。

鳥取県産のアカガレイは，魚体が大・中型のものを生鮮食用，中・小型のものを干物などの加工製品に利用されている。しかし，美味しさの科学的な検証を行った研究がこれまでなされていなかった。そのため，本節では，脂質含量（脂ののり）に着目し，季節変動や成熟度が脂質含量に及ぼす影響について調査した。

また，市場等で発泡スチロール魚箱入りのアカガレイの脂質含量を魚体を傷つけずに数秒で非破壊測定するためにポータブル型近赤外分光分析装置で必要な検量線を作成した。

6-1 実験材料及び方法

1) 脂質含量の測定

脂質含量定量用のアカガレイは、2010年10月から2011年5月（11月を除く）までに隠岐島周辺海域で沖合底びき網漁船により漁獲され網代漁港に水揚げされた210個体（雄52，雌158，体長 275.4 ± 50.2 mm）を用いた。

全てのアカガレイは体長，体重，性別，生殖腺重量及び内臓除去重量を測定し記録した。その際，体長は1mmまで，体重及び内臓除去重量は0.1gまで，生殖腺重量は0.01gまで測定した。測定後のアカガレイは，包丁を用いて個体毎に皮付きの有眼側肉におろしたものを可食部として真空パックし， -30°C で凍結したものを分析に供した。脂質含量の測定は，本章，第1節，1-1，1)の方法で行った。

2) 近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚検討

2011年5月13日及び2013年1月9日に沖合底びき網漁船により漁獲され網代漁港に水揚げされアカガレイそれぞれについて，発泡銘柄⑩番（最小銘柄）5個体，①番から⑩番各3個体，計38個体（体長179mmから373mm）を用い，本章，第5節，5-1，2)の方法で行った。

3) 近赤外分光分析装置の検量線作成

アカガレイの近赤外スペクトルの測定は，本節，6-1，1)で脂質含量を測定した全ての個体で行い，体長，体重等の魚体測定の前に実施した。

測定に用いたポータブル型近赤外分光分析装置，魚体冷却，積算時間の決定，検量線の作成及び検定については，本章，第1節，1-1，3)の方法で行った。

なお，スペクトルの測定位置は，有眼側及び無眼側それぞれについて，胸鰭先端部の側線と背鰭基部との中央部（図35）とし，積算時間は20msで行った。

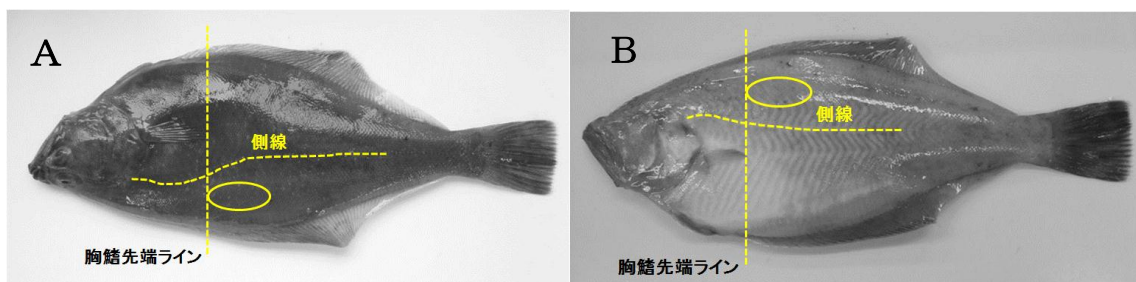


図 35 アカガレイのスペクトル測定位置

A)有眼側, B)無眼側

6-2 結果

1) 脂質含量

アカガレイの月別の体長と脂質含量の関係を図 36 に示した、脂質含量は、0.4% から 6.8% (平均 $2.8 \pm 1.3\%$) の範囲であった。

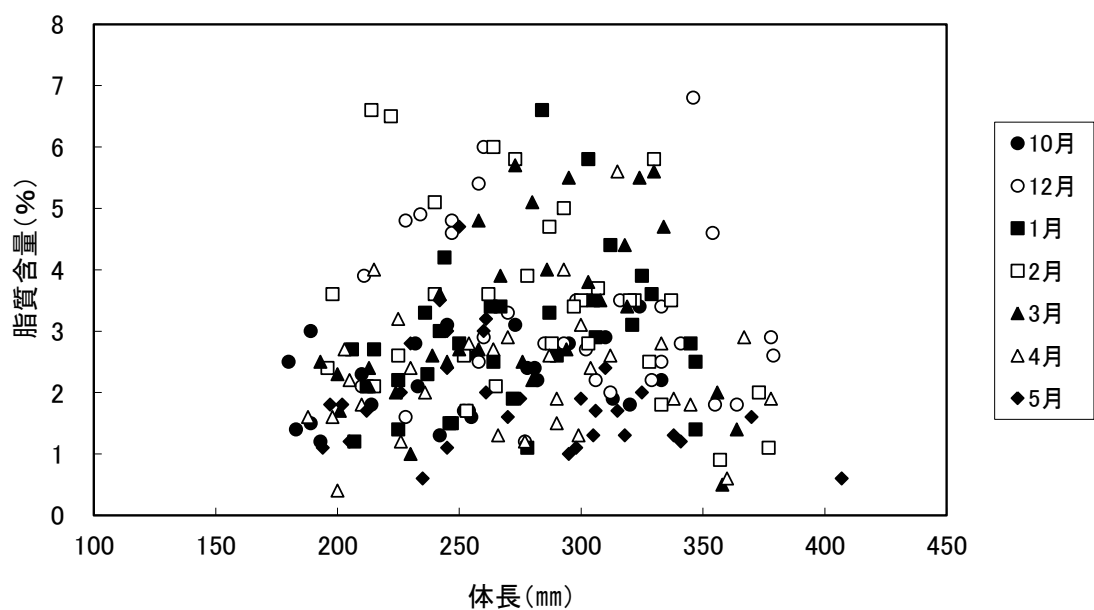


図 36 アカガレイの月別の体長と脂質含量の関係

アカガレイは、雌が大きく成長する生物特性を持っており体長 250 mmから 300 mm では殆ど雌ばかりになり、体長 300 mmを超える個体は全て雌であると報告されている (宇野, 1994)。そのため、本研究の材料の多くは雌である。

一方、魚類の脂質含量の季節変動は生殖腺の発達と関係があることが示唆されている (隆島, 1974)。このため、倉長 (1997) がアカガレイの雌が成熟する最小サイズと思われる体長 250 mm (5 歳魚) 以上の個体を対象とした月別の脂質含量の変化を図 37 に示した。

脂質含量は、4 月から 5 月にかけて低くなるとともに、本研究で調査したソウハチと同様に年間の変動幅が非常に小さく概ね 2%から 4%の範囲であった。

また、生殖腺指数を、 $\text{生殖腺重量 (g)} \div \text{内臓除去重量 (g)} \times 100$ により求め、図 38 に体長 250 mm以上の雌のアカガレイの月別個体別の生殖腺指数を示した。

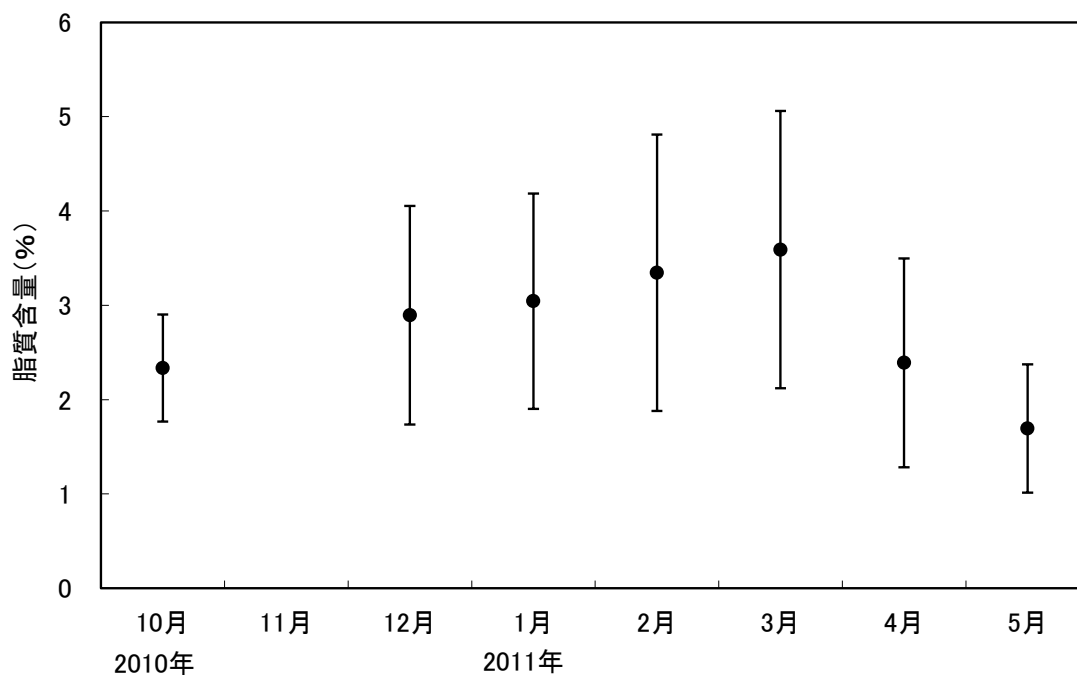


図 37 アカガレイの月別の脂質含量の変化 (体長 250 mm以上の雌)

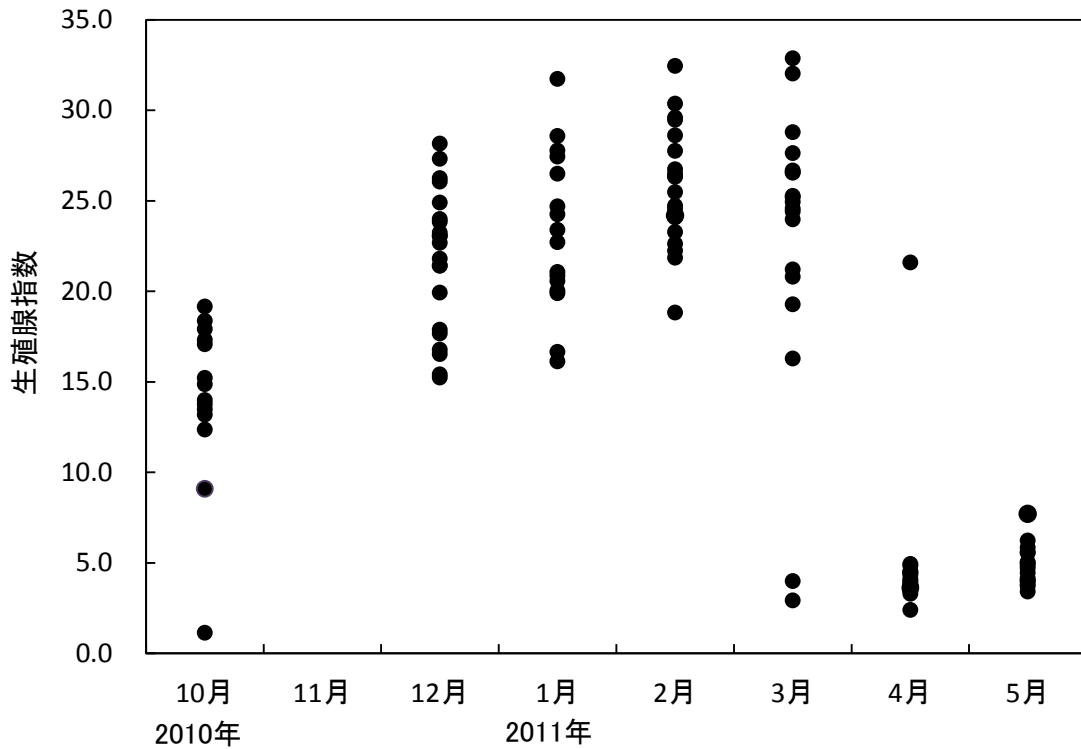


図 38 アカガレイの月別個体別の生殖腺指数（体長 250 mm以上の雌）

生殖腺指数は10月から3月にかけて増加が見られ、4月以降に大きく減少している。

次に、魚体が太っていると脂ののりが良いかどうかを検証するために、肥満度を、 $\text{内臓除去重量 (g)} \div \text{体長 (mm)}^3 \times 10^6$ により求め、図 39 にアカガレイの月別の肥満度と脂質含量の関係について示した。

相関係数を見ると最大が2011年4月の0.49、最小が2010年12月の-0.10であり月によりばらつきが大きく周年において肥満度から脂質含量を判断することは困難であると考えられた。

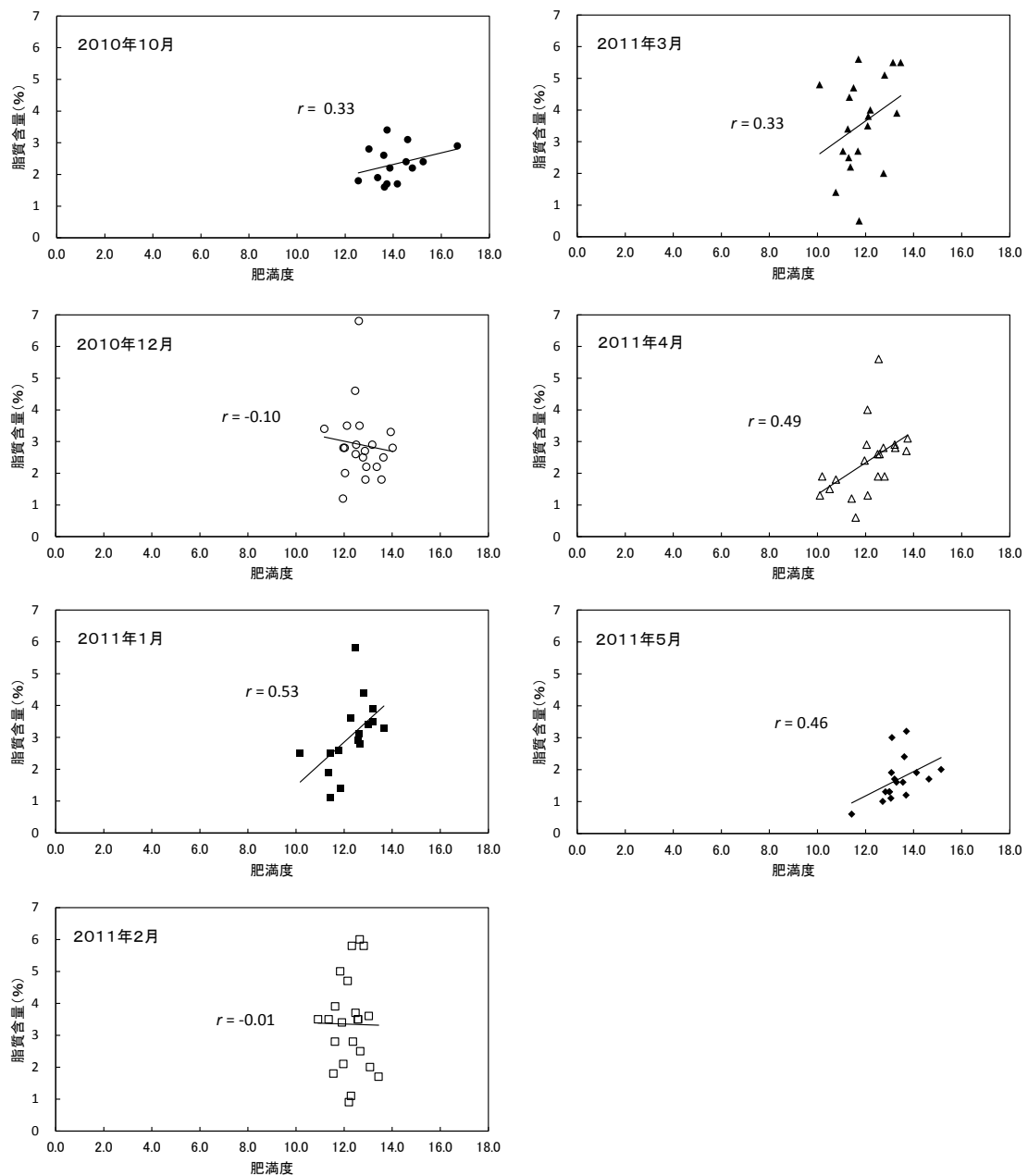


図 39 アカガレイの月別の肥満度と脂質含量の関係

2) 近赤外分光分析装置を用いるにあたっての肉厚

ポータブル型近赤外分光分析装置で収集されるスペクトルは表面から 5 mm までのデータが脂質含量測定に用いられるとされている (内山悟, 2005)。特に小型のアカガレイは肉厚が薄いと考えられるため、スペクトルの測定位置の肉厚が問題ないかを検討した。近赤外スペクトルの測定位置における小型アカガレイの肉厚の測定

結果を図 40 に示した。

その結果，全長（mm）を x ，肉厚（mm）を y とし， $y = 0.0856x - 1.0786$ ($r = 0.967$) の直線回帰式が得られた。この回帰式を用いて，近赤外スペクトルの測定について問題ないと考えられる肉厚 11 mm（上身 5 mm，神経棘（骨）1 mm，下身 5 mm）になる体長は 141 mm と計算された。過去の鳥取県水産試験場の市場調査において体長 140 cm 台のアカガレイは水揚げされないと考えて良いことから，アカガレイの近赤外スペクトル測定を行うことについて問題ないと判断された。

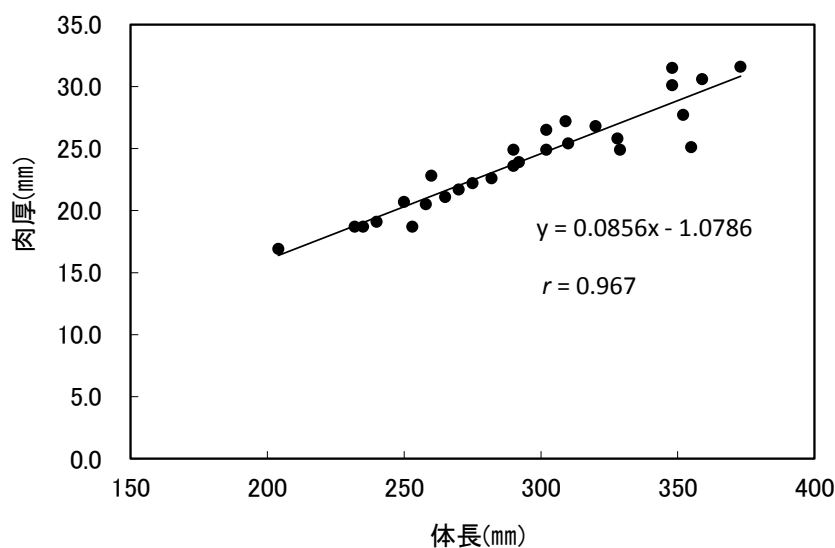


図 40 近赤外スペクトル測定位置における小型アカガレイの肉厚

3) 近赤外分光分析装置の検量線

表 10 にポータブル型近赤外分光分析装置によるアカガレイの脂質含量の測定のための検量線作成及び検定結果を示した。検量線の精度の判断は，検定時において相関係数が高いこと，選択波長数別の標準誤差は，選択波長数が多くなると大きくなる過剰適合（オーバーフィッティング）とよばれる現象が発生するため，発生しない範囲に選択波長数を採用することが必要であるとされている（内山・寫本，2004）。

このことから，作成した検量線は，スペクトルの測定位置別に有眼側は 4 波長，無眼側は 1 波長の精度が高いと考えられた。両者を比較した場合には，検定時の相関係数が高いとともに，標準誤差が小さく，検量線作成時の相関係数が高い有眼側の方が最も精度が高いと判断された。

表 10 アカガレイの脂質含量測定のための検量線作成及び検定結果

スペクトル 測定位置	選択 波長数	選択波長 (nm)					検量線作成 (n=49)		検定 (n=42)		
		λ 1	λ 2	λ 3	λ 4	λ 5	相関係数	標準誤差 (%)	相関係数	標準誤差 (%)	Bias (%)
有眼側	1	892					0.622	1.384	0.594	1.285	0.531
	2	828	928				0.736	1.210	0.675	1.211	0.439
	3	720	852	928			0.802	1.078	0.741	1.104	0.852
	◎4	728	744	792	896		0.840	0.991	0.799	0.971	0.970
	5	760	856	888	912	928	0.862	0.936	0.605	1.321	0.881
無眼側	1	892					0.565	1.478	0.651	1.192	0.383
	2	896	912				0.676	1.337	0.422	1.494	0.634
	3	764	788	896			0.746	1.221	0.472	1.422	0.742
	4	752	784	856	896		0.792	1.134	0.570	1.293	0.742
	5	764	808	832	856	884	0.850	0.990	0.335	1.561	0.930

◎: 作成した検量線の中で、最も精度が高いと考えられた選択波長数

また、図 41 に最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値（抽出分析値）と近赤外分光による脂質含量推定値の関係を示した。点線で示した 70%信頼区間を外れた個体がある程度見られるものの、市場等の現場での実用に耐えうるものと考えられた。

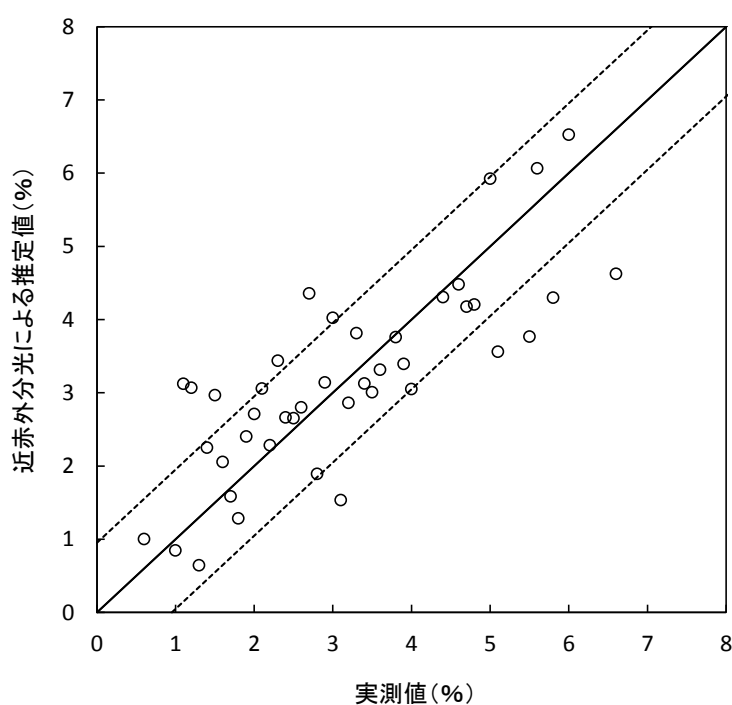


図 41 最も精度が高かった検量線の検定時の脂質含量実測値と近赤外分光による脂質含量推定値の関係（有眼側 選択波長数 4）
直線は $y=x$ ，点線は誤差の標準偏差

6-3 考察

一般にカレイ類は、脂質が少ないと言われており、日本水産油脂協会（1989）では、アカガレイ 3.1%であり、イシガレイ、マガレイ及びマコガレイ等の脂質含量は2%から5%程度とされている。大石（1959）は、函館周辺海域の全長 33 cm以上の雌のアカガレイについて1年間調査した結果、脂質含量（粗脂肪）は0.31%から2.98%と報告しているが、本研究に用いたアカガレイは、図 37 に示したとおり 1.7%（5月）から 3.6%（3月）であり若干高い値となった。

本研究では、産卵に関与する雌のアカガレイについて、月別の脂質含量（図 37）と生殖腺指数の変化（図 38）は、ほぼ同じ変動パターンを示していることから、卵巢の発達にともない脂質含量の増加が認められた。前節のソウハチでは、成熟と脂質含量には関係があり可食部（筋肉）の脂質含量は、産卵終了や卵巢が未発達な時期は高く、卵巢発達時期に減少し、産卵期及び産卵盛期に低くなることが明らかとなった。一方、宇野（1994）は、金沢沖から隠岐諸島周辺及び長尾鼻沖でのアカガレイの産卵期は、12月から4月の間で、1月から3月の間に産卵盛期があるとしている。このことから、アカガレイはソウハチと異なり、卵巢発達にともなう脂質含量の減少は発生せず、産卵終了後に大きく減少する魚種であることが推察された。

本研究においてアカガレイは、年間の変動幅が非常に小さく概ね2%から4%の範囲であることが明らかとなった。ポータブル型近赤外分光分析装置によるアカガレイの脂質含量測定のために本研究で作成した検量線は、作成時に用いた個体の脂質含量の範囲である1%から7%程度の測定が可能となる。より精度の高い検量線を作成するためには、データとなる脂質含量の分析値の最小値と最大値の差が大きいこと及びデータ分布が均一となるようにする必要があるが、アカガレイは、脂質含量の年間の変動幅が小さいため精度の高い検量線の作成が難しい魚種であると考えられた。なお、漁船から市場へ水揚げされるアカガレイは、砕氷入りの発泡スチロール魚箱に有眼側面を下にして入っている。販売魚であり鮮度保持面からも出来る限り手を触れずにポータブル型近赤外分光分析装置により脂質含量の測定が出来ることが望まれるため、本研究で作成した無眼側面の検量線のさらなる精度向上を図る必要がある。

第3章 鳥取県産イワガキの遊離アミノ酸含量の月別変動

緒論

イワガキ *Crossostrea nippona* は、北海道を除く各地に分布する（浜田，2000）大型になる二枚貝で，鳥取県では潮間帯から水深 20m 程度で漁獲され，夏に水揚げされることから，「白いか」と呼ばれるケンサキイカと同様に鳥取県を代表する夏の味覚となっている．鳥取県産のイワガキは，島根県隠岐島で行われている垂下養殖（勢村ら，2001）ではなく全て天然産のものであり，素潜り又はボンベ潜水によって漁獲される．

また，漁業者は資源管理のため，漁期を6月から8月，漁獲サイズを殻高 10 cm もしくは重量 200g 以上とするように自主規制している．鳥取県のイワガキの近年3年の水揚量（鳥取県水産試験場調べ）は，2010年 182t，2011年 171t，2012年 169t であり，3年間の平均水揚量は，174t となるが，資源水準は低迷している（山田ら，2010）．

鳥取県では，このイワガキをPR及び消費拡大するために，漁協等で組織した鳥取県産魚PR推進協議会が，殻高 13 cm 以上の平ガキ（平たいカキ）を「夏輝（なつき）」（図 42）として，2007年に商標登録を行いブランド化している（鳥取県漁業協同組合ホームページ）．しかし，消費者へその魅力を説明できる科学的根拠がないためPRについて，頭打ちの状態である．



図 42 ブランド化されたイワガキ「夏輝（なつき）」

これまで、鳥取県産イワガキの栄養成分及び機能性成分の分析・調査は十分に
行われていない。そこで本章では、鳥取県産イワガキの主に漁期中の機能性成分
及び呈味性分としての遊離アミノ酸含量の分析を行い、優位性を検討した。また、
「夏輝」と「それ以外のイワガキ」を比較するとともに、漁業者の聞き取り調査
から、河川の流入する河口付近の漁場で漁獲されたイワガキは美味しいと評価さ
れたため、「河口付近で漁獲されたイワガキ」と「その他の漁場で漁獲されたイ
ワガキ」について比較検討を行った。

第1節 実験材料及び方法

1-1 遊離アミノ酸含量の測定

1) 大きさの違いによる検討

「夏輝」と「夏輝」より殻高が小さい小型のイワガキ（「夏輝外」と定義する）
を用い、2009年5月から9月までに湯梨浜町地先で漁獲された50個体を用いた（表
11）。

なお、イワガキ漁が禁漁である5月は、鳥取県水産試験場（現鳥取県栽培漁業セ
ンター）の調査試料を提供いただくとともに、9月は特別に鳥取県漁業協同組合泊
支所で採捕していただいた。

イワガキは、殻高と重量を測定し記録した後、丁寧に殻を開け、可食部となる軟
体部を取り出した。軟体部に殻の破片等が付着している場合があるため、水を張っ
たバットで軽く洗い、キムタオルで水分を軽く除去した後、軟体部重量を測定した。
軟体部は真空パックを行い-30℃で凍結し、分析するまで-20℃で保存した。なお、
測定において、殻高は1mmまで、各重量は0.1gまで測定した。また、材料に用いた
イワガキは、殻への付着物が除去された掃除済のものと未清掃のものがあつた。

分析用試料の調製は、イワガキ軟体部を凍結乾燥機で乾燥させ、乾燥重量を測定
後ミルを用いて粉末化した。なお、粉末化試料は、分析に使用するまで-25℃で保存
した。粉末化試料0.2gを秤量し蒸留水10mLを加え、沸騰湯浴中で30分間加熱抽出
した。遠心分離により上清液を得た後、沈殿物を蒸留水で洗浄し、上清液と合わせ
た。この熱水抽出液に等量のジエチルエーテルを加え脂質を抽出した。脂質の抽出

表 11 材料に用いたイワガキ

漁場(湯梨浜町)	石肺・栽培漁業センター 取水(水深12.5m)													
	5月27日			6月20日			7月14日			8月12日			9月15日	
泊漁港内	夏輝**	夏輝外***	夏輝	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝	夏輝外
銘柄	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
サンプル数(n)	134±9	131±27	142±8	125±12	153±8	133±13	151±9	124±15	133±9	133±15	133±9	120±8	133±9	120±8
殻高*(mm)	413.2±96.8	262.3±68.7	454.5±71.8	284.8±40.8	488.6±92.9	390.2±73.7	557.7±101.4	352.0±53.4	470.0±78.2	344.4±78.8	470.0±78.2	344.4±78.8	470.0±78.2	344.4±78.8
全体重量*(g)	無	無	無	無	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無
殻清掃	無	無	無	無	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無
軟体部重量*(g)	37.6±17.2	24.1±6.2	33.0±3.5	20.9±5.4	59.6±7.8	42.9±8.1	50.9±12.0	32.4±6.6	27.6±7.5	27.6±7.5	27.6±7.5	22.4±5.3	27.6±7.5	22.4±5.3

*平均±標準偏差

**殻高130mm以上の平たいイワガキ

***「夏輝」より殻高が小さい小型のイワガキ

は2度行った。水層を25mLメスフラスコに移し全量を25mLとし、アミノ酸分析用緩衝液で2倍から6倍に希釈したものを分析試料とした。

遊離アミノ酸分析は、全自動アミノ酸分析機（日本電子（株）製 JLC-500/V2）を用い生体アミノ酸高分離法（分析時間110分）により41種類の標準アミノ酸を用いて分析した。表12にそのアミノ酸の種類と溶出時間を示した。

遊離アミノ酸含量の算出は、標準試料の面積と分析試料から得られたピークの面の比と、水分含量により乾燥前試料100g中の含量mgを求めた。標準試料中にはアミノ酸以外の物質も含まれるが、使用した標準アミノ酸41種類全てを遊離アミノ酸と見なした。

表12 アミノ酸分析に使用した標準アミノ酸とその溶出時間

名称	溶出時間(分)	名称	溶出時間(分)	名称	溶出時間(分)
ホスホセリン	1.96	グリシン	41.67	γ-アミノ酪酸	76.63
タウリン	3.39	アラニン	45.65	モノエタノールアミン	79.58
ホスホエタノールアミン	3.96	シトルリン	49.15	アンモニア	82.1
尿素	5.36	α-アミノ酪酸	50.1	ヒドロキシリジン	84.83
アスパラギン酸	12.1	バリン	52.45	オルチニン	88.5
ヒドロキシプロリン	15.05	シスチン	53.94	1-メチルヒスチジン	91.1
スレオニン	18.92	メチオニン	59.84	ヒスチジン	92.58
セリン	20.92	シスタチオニン	62.11	リジン	94.07
アスパラギン	24.15	イソロイシン	63.52	3-メチルヒスチジン	95.31
グルタミン酸	25.92	ロイシン	64.64	トリプトファン	98.82
グルタミン	27.83	チロシン	66.37	アンセリン	101.15
サルコシン	31.44	β-アラニン	68.64	カルノシン	103.51
アミノアジピン酸	35.18	フェニルアラニン	69.96	アルギニン	105.12
プロリン	39.09	β-アミノ酪酸	72.03		

2) 漁場（河川流入の有無）の違いによる検討

「河川が流入する漁場」として大山町と「その他の漁場」として湯梨浜町で漁獲されたイワガキを用い、2010年5月から8月までに漁獲された62個体を用いた（表13）。なお、イワガキ漁が禁漁である5月は、鳥取県水産試験場（現鳥取県栽培漁業センター）の調査試料を提供いただいた。

イワガキの殻高、体重及び軟体重量測定、分析用試料の調整、遊離アミノ酸分析、及び遊離アミノ酸含量の算出は、本章、第1節、1-1、1)の方法で行った。なお、全自動アミノ酸分析機で用いた標準アミノ酸41種類全てを遊離アミノ酸と見なした。

表 13 材料に用いたイワガキ

地区 漁場	湯梨浜町				大山町		
	石脇・栽培漁業センター 取水管(水深12.5m)	小浜 (水深6m)			阿弥陀川河口		
漁獲月日(2010年)	5月17日	6月17日	7月20日	8月9日	6月4日	7月9日	8月11日
サンプル数(n)	11	7	7	7	12	8	10
殻高*(mm)	133±12	138±10	138±8	136±8	126±12	128±16	123±9
全体重量*(g)	442.8±53.1	515.6±86.0	571.5±62.8	599.7±116.1	244.1±46.0	356.1±72.4	308.8±63.3
殻清掃	有	無	無	無	有	無	無
軟体部重量*(g)	38.5±14.1	39.5±2.4	37.4±6.2	40.5±8.1	27.8±6.0	27.0±6.1	22.2±6.3

*平均±標準偏差

3) 統計処理

統計処理は、漁獲日別に各個体の分析結果から平均と標準偏差を求めた。漁獲日別に散布図を作成し、外れ値の検討と正規分布か否かの検討を行った。散布図の目視により外れ値であることが疑われた場合は、Grubbs-Smirnovの方法で棄却検定を行い、有意水準5%のとき分布の95%範囲に含まれないデータを棄却した。

1-2 尿素の測定

ウレアーゼ/L-グルタミン酸脱水素酵素を用いた酵素法(J. K. インターナショナル製 F-1 キット 尿素/アンモニア)により、イワガキ抽出液中の尿素の濃度測定を行った。

第2節 結果

2-1 イワガキ抽出液中の尿素濃度

本研究でイワガキの遊離アミノ酸含量分析の結果、尿素が100gあたり2009年の材料で2,100mgから4,600mg, 2010年の材料で2,700mgから4,000mg程度含まれており、得られた値の中で最も多い物質であった。しかし、イワガキに尿素が多く含まれているとする知見はない。このため、全自動アミノ酸分析機で尿素の溶出時間に溶出された物質が、真に尿素であるかどうかを検討した。

イワガキ抽出液中の尿素濃度を表14に示した。イワガキ抽出液に尿素を既定量加えた試験区では、添加した尿素量に相当する測定結果が得られた。一方、イワガキ抽出液のアミノ酸分析結果では約500mg/Lの尿素が存在していた。しかし、酵素

を用いた特異的な分析方法ではイワガキ抽出液においては、ほとんど尿素が検出されなかった。この結果から、全自動アミノ酸分析機で溶出時間 5.39 分のピークは尿素ではなく、タウリンやアスパラギン酸と同様に酸性でニヒドリン反応が陽性の物質であると考えられた。このため、尿素と同じ時間に溶出される未同定物質は、本研究では遊離アミノ酸含量から除外して取り扱うこととした。

表 14 イワガキ抽出液中の尿素濃度

試験区	尿素濃度(mg/L)
イワガキ抽出液	1
イワガキ抽出液+尿素(40mg/L)	41
標準:尿素(40mg/L)	39
標準:尿素(80mg/L)	80
標準:尿素(120mg/L)	116

2-2 大きさの違いによる遊離アミノ酸含量の相異

表 15 にイワガキの漁獲月別、銘柄別の遊離アミノ酸含量の分析結果を示した。尿素（本章，第 2 節，2-1 で尿素でないことを確認）を除くと、タウリンが全ての月で最も多い遊離アミノ酸であった。グリシン，グルタミン酸，アラニンは月により含量が異なるものの，主要な遊離アミノ酸であった。

機能性のアミノ酸の一つである γ -アミノ酪酸（GABA）は、「夏輝」では 8 月，9 月，「夏輝外」では 9 月，オルニチンは，「夏輝」では 9 月，「夏輝外」では 8 月，9 月に少量含まれていた。また，抗疲労作用，ラジカル消去能などの生理機能を有するアンセリンやカルノシンはイワガキには含まれていなかった。

表 15 イワガキの漁獲月別・銘柄別の遊離アミノ酸含量の分析結果

漁獲月	5月			6月			7月			8月			9月		
	夏輝	夏輝外	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝外	夏輝	夏輝外	夏輝外
銘柄															
ホスホセリン	3.1 ± 0.8	5.1 ± 2.7	5.1 ± 2.7	7.6 ± 5.3	6.5 ± 5.5	6.5 ± 5.5	12.1 ± 3.5	7.5 ± 7.7	7.5 ± 7.7	6.9 ± 7.9	1.2 ± 0.5	1.2 ± 0.5	6.5 ± 5.1	1.2 ± 0.5	8.7 ± 5.1
タウリン	816.5 ± 180.9	736.9 ± 139.8	736.9 ± 139.8	702.5 ± 44.2	701.7 ± 74.4	701.7 ± 74.4	691.8 ± 77.3	510.4 ± 206.2	510.4 ± 206.2	588.7 ± 67.8	504.9 ± 213.6	504.9 ± 213.6	436.3 ± 143.5	436.3 ± 143.5	697.6 ± 227.0
ホスホエタノールアミン				5.3				7							
尿素	4,591.3 ± 1795.4	2,823.6 ± 905.8	2,823.6 ± 905.8	3,409.3 ± 924.8	2,808.0 ± 692.5	2,808.0 ± 692.5	4,149.9 ± 978.4	2,139.2 ± 1107.3	2,139.2 ± 1107.3	2,446.1 ± 713.9	256.2 ± 1294.8	256.2 ± 1294.8	2,629.8 ± 1,090.6	2,629.8 ± 1,090.6	3,041.8 ± 859.7
アスパラギン酸	16.1 ± 7.3	20.0 ± 6.7	20.0 ± 6.7	15.6 ± 4.5	17.4 ± 6.8	17.4 ± 6.8	19.0 ± 9.5	13.7 ± 8.7	13.7 ± 8.7	24.5 ± 11.5	10.8 ± 3.6	10.8 ± 3.6	13.3 ± 6.3	13.3 ± 6.3	18.2 ± 5.4
ヒドロキシプロリン	11.5				4.5										
シロニン	4.1 ± 1.1	5.1 ± 2.3	5.1 ± 2.3	3.6			3.3 ± 0.5	2.5 ± 1.4	2.5 ± 1.4	1.3 ± 0.4	2.5 ± 0.9	2.5 ± 0.9	1.6 ± 0.8	1.6 ± 0.8	2.7 ± 1.8
スレオニン	5.1 ± 1.2	4.1 ± 1.7	4.1 ± 1.7	4.6 ± 0.7	4.2 ± 0.5	4.2 ± 0.5				1.6 ± 0.5	1.9 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.2 ± 1.3	2.2 ± 1.3	4.0 ± 1.1
アスパラギン															
グルタミン酸	72.4 ± 18.0	76.2 ± 25.4	76.2 ± 25.4	77.6 ± 6.0	68.3 ± 17.2	68.3 ± 17.2	74.9 ± 5.0	54.3 ± 21.3	54.3 ± 21.3	55.5 ± 10.7	43.8 ± 26.4	43.8 ± 26.4	38.5 ± 10.6	38.5 ± 10.6	52.1 ± 21.0
グルタミン		6.2 ± 3.4	6.2 ± 3.4	6.7 ± 2.5									7.3 ± 10.7	7.3 ± 10.7	6.4 ± 1.8
サルコシン															
アミノアンピリン酸															
プロリン	59.9 ± 34.5	35.8 ± 18.1	35.8 ± 18.1	13.2 ± 11.9	15.8 ± 8.4	15.8 ± 8.4									
グリシン	93.4 ± 58.8	107.0 ± 41.9	107.0 ± 41.9	85.3 ± 19.3	78.2 ± 38.8	78.2 ± 38.8	73.8 ± 24.8	41.5 ± 33.7	41.5 ± 33.7	50.8 ± 22.7	18.3 ± 10.0	18.3 ± 10.0	26.8 ± 9.5	26.8 ± 9.5	42.2 ± 19.8
アラニン	41.6 ± 12.0	45.2 ± 13.8	45.2 ± 13.8	50.5 ± 7.6	42.4 ± 10.6	42.4 ± 10.6	38.5 ± 5.3	28.5 ± 14.9	28.5 ± 14.9	27.6 ± 3.5	23.6 ± 7.5	23.6 ± 7.5	28.4 ± 8.4	28.4 ± 8.4	41.4 ± 13.1
シトルリン															
α-アミノ酪酸															
バリン		2.5 ± 0.4	2.5 ± 0.4	3.0							1.7 ± 0.2	1.7 ± 0.2			2.4 ± 1.0
シスチン															
メチオニン															
シスタチオニン															
イソロイシン															
ロイシン	3.1	2.7 ± 0.5	2.7 ± 0.5	2.8 ± 0.3	3.3 ± 1.1	3.3 ± 1.1	4.0	3.9 ± 1.7	3.9 ± 1.7	3.3 ± 1.4	4.5 ± 0.8	4.5 ± 0.8	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.3	1.3 ± 0.3
チロシン		3.4	3.4				4.9	3.2 ± 2.4	3.2 ± 2.4	2.0 ± 0.8	2.7 ± 1.4	2.7 ± 1.4	1.6 ± 0.3	1.6 ± 0.3	2.5 ± 0.8
β-アラニン	17.6 ± 6.4	10.1 ± 3.7	10.1 ± 3.7	18.2 ± 3.4	6.7 ± 2.8	6.7 ± 2.8	11.8 ± 2.1	5.2	5.2	4.0	2.9	2.9			2.5 ± 1.2
フェニルアラニン															
β-アミノ酪酸															
γ-アミノ酪酸										1.8	1.6	1.6			
モノエタノールアミン															
アンモニア	6.7 ± 2.5	4.9 ± 1.6	4.9 ± 1.6	8.4 ± 3.1	7.6 ± 1.2	7.6 ± 1.2	5.5 ± 2.4	4.2 ± 1.4	4.2 ± 1.4	3.1 ± 1.6	2.5 ± 0.5	2.5 ± 0.5	2.5 ± 0.7	2.5 ± 0.7	3.5 ± 1.4
ヒドロキシリジン															
オルチニン	6.1	5.4 ± 2.2	5.4 ± 2.2												
1-メチルヒスチジン	14.2 ± 8.7	5.7 ± 2.0	5.7 ± 2.0	6.7 ± 3.2	4.8 ± 2.8	4.8 ± 2.8									
ヒスチジン															
3-メチルヒスチジン															
トリプトファン															
アンセリン															
カルニン															
アルギニン	33.2 ± 21.5	23.3 ± 7.6	23.3 ± 7.6	18.3 ± 3.5	25.4 ± 9.9	25.4 ± 9.9	23.9 ± 14.5	21.7 ± 17.3	21.7 ± 17.3	25.6 ± 17.2	12.1 ± 5.7	12.1 ± 5.7	11.2 ± 4.3	11.2 ± 4.3	20.1 ± 10.2
未同定(2.35分)		1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.3	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1	1.6 ± 1.0	1.9 ± 0.1	1.9 ± 0.1				8.4 ± 14.1	8.4 ± 14.1	1.7 ± 0.4
未同定(2.99分)		4.4 ± 3.2	4.4 ± 3.2	5.7 ± 3.1	4.5 ± 3.3	4.5 ± 3.3	5.1 ± 1.3	2.9 ± 2.1	2.9 ± 2.1	1.4 ± 1.1	0.5 ± 0.2	0.5 ± 0.2	4.0 ± 1.6	4.0 ± 1.6	4.6 ± 2.4
総量	5,797.8 ± 2,031.0	3,928.8 ± 1,097.2	3,928.8 ± 1,097.2	4,446.6 ± 921.3	3,820.0 ± 812.1	3,820.0 ± 812.1	5,124.7 ± 944.6	2,847.6 ± 1,348.0	2,847.6 ± 1,348.0	3,216.1 ± 744.0	3,212.5 ± 1,502.9	3,212.5 ± 1,502.9	3,232.0 ± 1,252.0	3,232.0 ± 1,252.0	3,962.5 ± 1,132.3

※ 平均±標準偏差
 ※※ 一は検出されず
 ※※※ 「夏輝」: 葎高13cm以上の平たいイワガキ, 「夏輝外」: 「夏輝」より葎高が小さい小型のイワガキ

表 16 に尿素を除くイワガキの漁獲月別, 銘柄別の総遊離アミノ酸含量を示した.

銘柄別に見てみると, 「夏輝」の総遊離アミノ酸含量の平均値が最も少ないのは 9 月 (600mg/100g) で, 最も多いのは 5 月 (1,200mg/100g) であり, 5 月から 9 月にかけて減少していた. 「夏輝外」の総遊離アミノ酸含量の平均値が最も少ないのは 8 月 (644mg/100g) で, 最も多いのは 5 月 (1,100mg/100g) であった. これらの結果から, 9 月の「夏輝外」を除き, 5 月から 9 月にかけて総遊離アミノ酸含量は減少する傾向にあった.

また, 「夏輝」と「夏輝外」の漁獲月の総遊離アミノ酸含量を比較すると, 5 月から 8 月は「夏輝」の方が若干多い傾向が見られるが, 逆に, 9 月では「夏輝外」の方が多く, 両銘柄に大きな差は見られないと考えられた.

表16 イワガキの漁獲月別, 銘柄別の総遊離アミノ酸含量

漁獲月 (2010年)	mg/100g 湿重量	
	銘柄	
	夏輝*	夏輝外**
5	1,200	1,100
6	1,029	1,005
7	970	704
8	767	644
9	600	917

*殻高13cm以上の平たいイワガキ

**「夏輝」より殻高が小さい小型のイワガキ

2-3 漁場 (河川流入の有無) の違いによる遊離アミノ酸含量の相異

表 17 にイワガキの漁場別, 漁獲月別の遊離アミノ酸含量の分析結果を示した. タウリンが全ての月で最も多い遊離アミノ酸であった. プロリン, グリシン, グルタミン酸, アラニン は月により含量が異なるものの, 主要な遊離アミノ酸であった.

機能性のアミノ酸の一つである γ -アミノ酪酸 (GABA) 及びオルニチン, 抗疲労作用やラジカル消去能などの生理機能を有するアンセリンやカルノシンはイワガキには含まれていなかった.

表 17 イワガキの漁場別、漁獲月別の遊離アミノ酸含量の分析結果

遊離アミノ酸	湯梨浜町				大山町			
	5月 (n=11)	6月 (n=7)	7月 (n=7)	8月 (n=7)	6月 (n=12)	7月 (n=7)	8月 (n=10)	
ホスホセリン	9.6 ± 3.9	10.4 ± 2.0	8.3 ± 3.5	6.7 ± 2.0	9.2 ± 3.2	13.1 ± 4.7	9.7 ± 3.1	
タウリン	642.0 ± 116.1	1030.2 ± 257.7	969.3 ± 59.7	738.1 ± 230.0	730.0 ± 89.1	814.5 ± 127.1	829.9 ± 96.4	
ホスホエタノールアミン	-	-	-	-	-	-	-	
尿素	3,118.1 ± 769.3	3,537.3 ± 751.5	4,032.2 ± 636.7	2,656.3 ± 1,356.0	3,340.4 ± 702.3	3,097.0 ± 1,304.9	3,522.7 ± 1,211.3	
ヒドロキシプロリン	22.6 ± 8.3	27.8 ± 9.8	25.8 ± 7.7	24.3 ± 9.1	29.4 ± 7.4	32.1 ± 11.6	29.7 ± 8.5	
スレオニン	+	+	+	+	+	+	+	
セリン	6.9 ± 2.8	6.8 ± 5.0	+	+	7.6 ± 7.2	2.7 ± 1.7	+	
アスパラギン	11.1 ± 2.5	3.0 ± 1.3	+	+	10.6 ± 7.8	5.8 ± 1.4	+	
グルタミン酸	5.9 ± 5.1	+	+	+	9.5 ± 5.5	+	-	
グルタミン	70.1 ± 12.7	110.3 ± 20.2	87.6 ± 13.9	75.7 ± 21.4	111.2 ± 26.1	87.0 ± 28.4	115.1 ± 25.0	
カルコニン	14.3 ± 4.8	8.0 ± 5.7	+	+	21.3 ± 10.7	7.2 ± 5.5	+	
アミノアシジン酸	-	-	-	-	-	-	-	
プロリン	60.8 ± 22.0	126 ± 35.4	34.4 ± 9.6	+	94.8 ± 40.8	59.8 ± 35.3	+	
グリシン	94.5 ± 19.2	76.6 ± 27.0	54.3 ± 11.1	30.0 ± 10.4	134.4 ± 42.6	93.9 ± 43.2	64.8 ± 23.8	
アラニン	66.6 ± 17.2	102.8 ± 24.4	41.8 ± 5.4	39.8 ± 12.6	96.9 ± 47.0	56.2 ± 15.4	58.8 ± 15.6	
シトルリン	6.6 ± 1.4	7.8 ± 1.9	6.8 ± 0.9	5.6 ± 0.9	7.1 ± 1.6	7.1 ± 1.1	6.6 ± 1.3	
α-アミノ酪酸	-	-	-	-	-	-	-	
バリン	-	-	-	-	-	-	-	
システイン	-	-	-	-	-	-	-	
メチオニン	-	-	-	-	-	-	-	
シスタチオニン	+	-	-	-	+	-	-	
インロイシン	+	-	-	-	+	-	-	
ロイシン	+	-	-	-	-	-	-	
チロシン	-	-	-	-	+	-	-	
β-アラニン	3.4 ± 1.7	4.9 ± 1.8	+	+	5.0 ± 3.0	4.2 ± 1.6	-	
フェニルアラニン	-	-	-	-	-	-	-	
β-アミノ酪酸	-	-	-	-	-	-	-	
γ-アミノ酪酸	-	-	-	-	-	-	-	
モノエタノールアミン	-	-	-	-	-	-	-	
アンモニア	13.9 ± 4.5	15.2 ± 4.6	10.0 ± 1.1	8.7 ± 1.6	17.0 ± 3.5	10.5 ± 3.1	9.4 ± 1.9	
ヒドロキシリジン	-	-	-	-	-	-	-	
オルチニン	+	-	-	-	-	-	-	
1-メチルヒスチジン	-	-	-	-	-	-	-	
ヒスチジン	-	-	-	-	-	-	-	
リジン	4.4 ± 4.4	8.6 ± 8.8	7.7 ± 4.6	9.9 ± 4.6	+	6.5 ± 3.4	12.3 ± 5.6	
3-メチルヒスチジン	-	-	-	-	-	-	-	
トリプトファン	-	-	-	-	+	-	-	
アンセリン	-	-	-	-	-	-	-	
カルノシン	-	-	-	-	-	-	-	
アルギニン	43.8 ± 8.4	37.1 ± 15.4	18.1 ± 9.9	11.3 ± 8.1	41.4 ± 26.0	22.1 ± 13.3	30.3 ± 21.3	
総量	4,195.0 ± 837.7	5,111.1 ± 1,055.6	5,292.5 ± 680.8	3,606.3 ± 1,547.2	4,665.8 ± 899.0	4,319.7 ± 1,516.3	4,689.3 ± 1,283.6	

※ 平均 ± 標準偏差

※※ +は痕跡、-は検出されず

表 18 に尿素を除くイワガキの漁場別、漁獲月別の総遊離アミノ酸含量を示した。漁場別に見てみると、湯梨浜町のイワガキの総遊離アミノ酸含量の平均値が最も少ないのは8月 (950±277 mg/100g) で、最も多いのは6月 (1,574±349mg /100g) であり、7月から8月にかけて減少するとともに、5月と8月はおよそ1,000mg/100gと同程度あった。大山町のイワガキの総遊離アミノ酸含量の平均値が最も少ないのは8月 (1,167±140mg/100g) で、最も多いのは6月 (1,325±247 mg/100g) であり、6月から8月にかけて減少していた。

表 18 イワガキの漁場別、漁獲月別の総遊離アミノ酸含量

mg/100g 湿重量		
漁場	漁獲月 (2011年)	総遊離アミノ酸含量*
湯梨浜町	5	1,077 ± 179
	6	1,574 ± 349
	7	1,260 ± 81
	8	950 ± 277
大山町	6	1,325 ± 247
	7	1,223 ± 238
	8	1,167 ± 140

*平均±標準偏差

第3節 考察

遊離アミノ酸にはそれぞれ味があり、食品の味に強い影響を及ぼすとされている(山口, 1999)。そこで、甘味をグリシン、セリン、スレオニン、グルタミン、アラニン、プロリン、ヒドロキシプロリン、旨味をアスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、苦味をアルギニン、ヒスチジン、バリン、イソロイシン、メチオニン、フェニルアラニンとして取扱い、呈味性遊離アミノ酸について検討を行った。

まず、イワガキの大きさによる違いを検討するために、図 43 にイワガキの銘柄別、漁獲月別の呈味性遊離アミノ酸の割合を示した。

甘味と旨味を呈するアミノ酸の割合の和を銘柄別に見てみると、「夏輝」では5月24%、6月25%、7月22%、8月21%、9月20%であった。「夏輝外」では5月28%、6月23%、7月20%、8月16%、9月19%となった。両銘柄とも月が進むに

つれて甘味と旨味を呈するアミノ酸の和の減少が見られた。一方、苦味を呈するアミノ酸は全ての月において2%から4%と非常に少なかった。

また、漁獲月別の「夏輝」と「夏輝外」の甘味と旨味を呈するアミノ酸の割合和のもほぼ同様であり、この結果から、両銘柄の美味しさに大きな違いは見られないことが推察された。

これらの結果から鳥取県産のイワガキの美味しさは、特に大きさが影響するものではなく、漁期中では、6月の総遊離アミノ酸含量が多く、且つ甘味、旨味を呈するアミノ酸の割合も最も高いことから「旬」と考えられた。

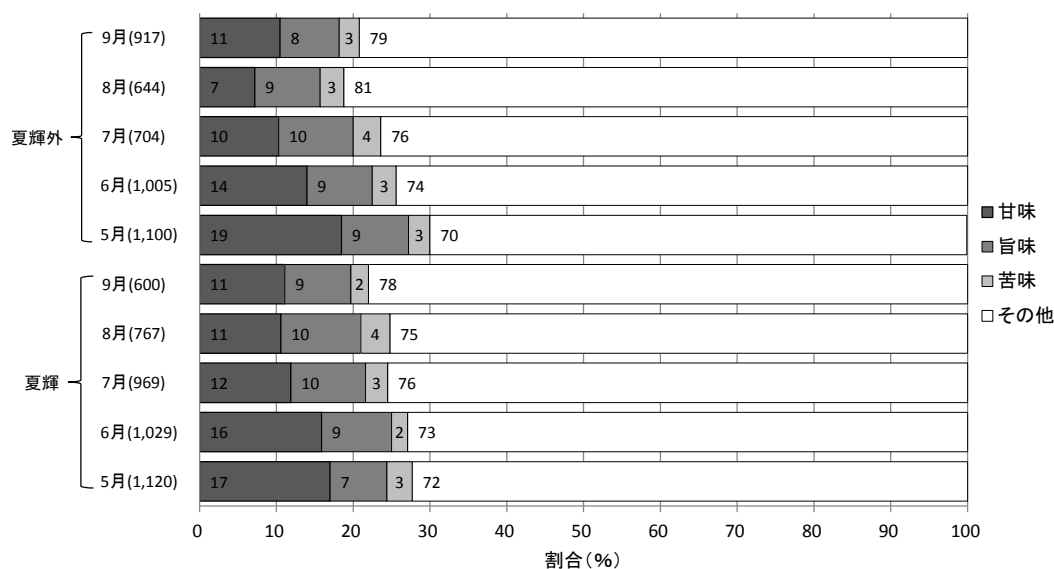


図 43 イワガキの銘柄別、漁獲月別の呈味性遊離アミノ酸の割合

※ () 内の値は総遊離アミノ酸含量 (mg/100g 湿重量)

※※ 「夏輝」：殻高 13 cm 以上の平たいイワガキ

「夏輝外」：「夏輝」より殻高が小さい小型のイワガキ

次に、イワガキの漁場による違いを検討するために、図 44 にイワガキの漁場別、漁獲月別の呈味性遊離アミノ酸の割合を示した。

甘味と旨味を呈するアミノ酸の和を漁場別に見てみると、「湯梨浜町」では、5月 33%、6月 30%、7月 19%、8月 18%であった。「大山町」では、6月 39%、7月 28%、8月 23%となった。両漁場とも漁獲月が進むにつれて甘味と旨味を呈する

アミノ酸の和の減少が見られた。また、苦味を呈するアミノ酸は全ての月において1%から4%と非常に少なかった。

一方、井岡ら（2001，2003）は、甘味を呈するアミノ酸（アルギニン，リジン，バリン，アラニン，グリシン，プロリン，セリン，スレオニン，ヒドロキシプロリン）について、隠岐島の養殖イワガキでは1月以降急激に増大し5月から6月まで維持しており，この時期がイワガキの旬と考えられることを報告している。本研究は，4月以前及び9月以降の試料は検討していないが，7月以降に甘味を呈するアミノ酸が急激に減少する傾向が見られた。

また，漁場別の甘味と旨味を呈するアミノ酸の和を比較すると，「大山町」（河川の流入する阿弥陀川河口付近で漁獲）のイワガキの方が「湯梨浜町」（河川の流入しない漁場で漁獲）のイワガキよりも値が高い傾向が見られた。

さらに，「河口付近の漁場で漁獲されたイワガキは，成長も良くその他の漁場で漁獲されたイワガキよりも美味しい」と漁業者から聞くことについては，河川の流入する河口付近で漁獲されたイワガキの方が，甘味，旨味を呈するアミノ酸含量の割合が高いことから聞き取りのとおり，より美味しいことが科学的に裏付けられた。その理由として，河口付近の海域は河川からの栄養塩が流入するためプランクトン量が多く餌料環境が良いことが推測される。

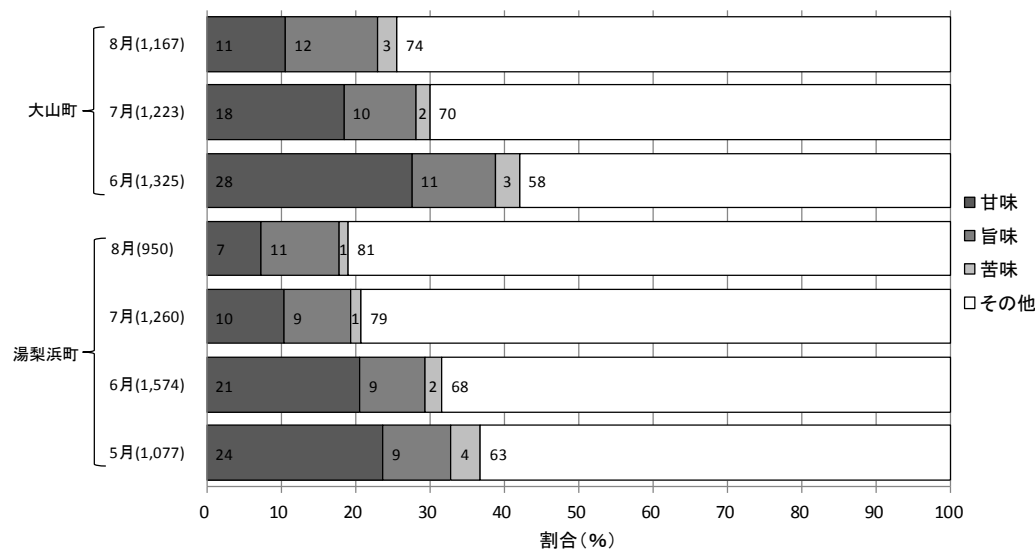


図 44 イワガキの漁場別，漁獲月別の呈味性遊離アミノ酸の割合

※ () 内の値は総遊離アミノ酸含量 (mg/100g 湿重量)

第4章 低・未利用水産資源の成分特性

第1節 未利用魚種ゲンゲ類の遊離アミノ酸、無機質及び脂肪酸含量

緒論

鳥取県に水揚げしている沖合底びき網漁船は、主に隠岐島周辺海域でハタハタやカレイ類等を漁獲しているが、これらを漁獲時にはゲンゲ類が混獲されてしまう。

ゲンゲ類の中で、ゲンゲ科マユカジ属のタナカゲンゲ *Lycodes tanakai* は鳥取県東部の岩美町では顔が老女に似て見えることから「ばばあ」と呼ばれ「ばばちゃん」の愛称で鍋物や汁物の食材として人気がある。

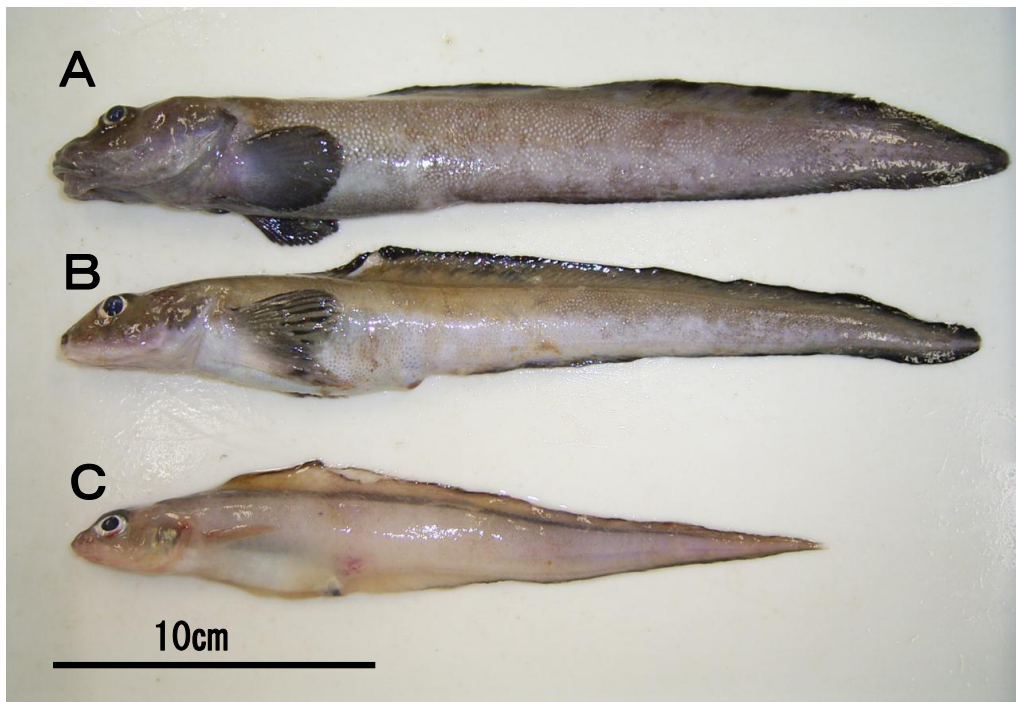
また、表皮を寒天質で覆われているノロゲンゲ属のノロゲンゲ *Allolepis hollandi* (図 45C) は「どぎ」と呼ばれ昔より食用とされ生鮮で、吸い物、天ぷら又は煮付けなど、加工品として主に干し物が製造され利用されている(鳥取県ふるさと認証食品ホームページ)。

一方、マユカジ属のクロゲンゲ *Lycodes nakamurai* (図 45B) とアゴゲンゲ属アゴゲンゲ *Petroschmidtia toyamensis* (図 45A) は鳥取県内では食する習慣がなく全く活用されていないため洋上で投棄されており未利用魚となっている。両種は、漁業者の聞き取りによると水深 250m 以深で入網することが多く、山陰西部海域のジョレン曳き調査では、クロゲンゲは水深 400m 以深で採捕されている(倉長・永井, 1999)。

これらの未利用魚を水産資源として有効活用することができれば、地域水産業の活性化及び漁業収入の増加にもつながる。

未利用魚であるクロゲンゲとアゴゲンゲを鮮魚あるいは加工食品原料として有効に活用するためには、可食部(魚肉)の栄養成分、呈味成分及び安全性を検討する必要がある。

そこで、本節では、魚食の健康効果として循環器系疾患の予防効果(Bussel et al., 2010)が期待される高度不飽和脂肪酸のドコサヘキサエン酸(DHA)やエイコサペンタエン酸(EPA)含量、呈味性や機能性成分として遊離アミノ酸含量、微量無機栄養素(カルシウムや鉄など)及び食の安全性の観点から有害な重金属について検討を行った。



A) アゴゲンゲ *Petroschmidtia toyamensis*

B) クロゲンゲ *Lycodes nakamurai*

C) ノロゲンゲ *Allolepis hollandi*

図 45 沖合底びき網で漁獲されるゲンゲ類

1-1 実験材料及び方法

1) 遊離アミノ酸含量の測定

遊離アミノ酸分析では、2008年8月から10月までに鳥取県水産試験場所属の試験船「第一鳥取丸」が隠岐島周辺海域で実施したトロール調査により採捕されたクロゲンゲ12個体、アゴゲンゲ14個体をラウンドで一旦-30℃で凍結した後、分析に使用するまで-20℃で保存したものを材料とした。また、比較対象とするために、一般魚としてサワラ、タラ、ヒラメ、ブリ各1個体を購入し材料に供した。

分析用試料の調製、遊離アミノ酸分析及び遊離アミノ酸含量の算出は、第3章、第1節、1-1、1)の方法で行った。なお、全自動アミノ酸分析機で用いた標準アミノ酸41種類全てを遊離アミノ酸と見なした。

2) 無機質含量の測定

材料は、本節、1-1, 1) の遊離アミノ酸分析に用いた試料の一部を用いた。

無機質の定量分析は、遊離アミノ酸分析で調製された粉末化試料 0.5g に濃硝酸 5 mL を加え、120°C のホットプレート上で加熱した。一旦室温まで放冷した後、過塩素酸 5 mL を加え、再度加熱し、黄色の均一溶液になったところで加熱を止め、室温まで放冷した。この溶液を 100 mL 容メスフラスコに入れ、イオン交換水で希釈し、100 mL としたものを分析試料とした。

ICP 発光分析装置 (REGAKU 社製 CIROS_{ccp}) を用いて、元素 K (カリウム)、Na (ナトリウム)、Ca (カルシウム)、P (リン)、Mg (マグネシウム)、Fe (鉄)、Zn (亜鉛)、Mn (マンガン)、Cu (銅)、Cr (クロム)、Pb (鉛)、Cd (カドミウム)、Hg (水銀) を分析した。各試料の元素濃度 (ppm) は連続した 3 回の測定の平均値を用いた。また、元素の濃度を湿重量 100g あたりの金属量に換算した。

3) 脂肪酸含量の測定

2008 年及び 2009 年に鳥取県水産試験場所属の試験船「第一鳥取丸」が隠岐島周辺海域で実施したトロール調査により採捕されたクロゲンゲ及びアゴゲンゲを、それぞれ 8 個体 (2008 年 3 個体、2009 年 5 個体) について、真空パック凍結 (-30°C) されたものを材料とした。

脂肪酸分析用の脂質抽出法は、クロロホルム・メタノール混液を用いて分析マニュアルに準じて行った (食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル, 2006)。凍結保存されたクロゲンゲ及びアゴゲンゲは解凍後、包丁を用いて頭部・内臓を除去し、三枚におろした。得られた可食部となる全魚肉をフードプロセッサーで均一にした後、試料 5g をナス型フラスコにはかり取り、クロロホルム・メタノール混液 90 mL を加え均質化した。還流条件下で窒素ガスを吹き込みながらウオータバス上で 1 時間抽出した。還流液はろ過した後、ろ過液をロータリーエバポレーターで濃縮し、窒素ガスで溶媒を蒸発させた。冷却後、石油エーテル 50 mL と無水硫酸ナトリウム 30g を加え、激しく振り混ぜた後、遠心分離 (5,000rpm 10 分間) を行った。遠心分離上澄液を 100 mL 容ナス型フラスコに

分取し、窒素ガスを吹き込みながら石油エーテルを除去した。ナス型フラスコは真空デシケーター中に一夜放置した後、重量を測定した。脂質重量を測定後、脂肪酸の分析を行った。

脂肪酸含量の分析は、内部標準ヘプタデカン酸と三フッ化ホウ素・メタノール試薬によるメチルエステル化法 A を用いて分析マニュアルに準じて行った（食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル，2006）。ガスクロマトグラフィー装置（島津製作所製 GC-14B）を用いて DB-WAX(0.25x60mm) キャピラリーカラムにより，注入口温度 250℃，検出器温度 250℃，カラム温度 150℃→220℃ (2℃/分，昇温) 220℃ (25 分間保持) 220℃→240℃ (10℃/分，昇温) で，スプリット注入法（比 1：50）で分析した。

1-2 結果

1) 遊離アミノ酸

クロゲンゲ，アゴゲンゲ及び一般魚の可食部（魚肉）の遊離アミノ酸含量を表 19 に示した。

クロゲンゲとアゴゲンゲの総遊離アミノ酸含量を比較するとクロゲンゲの方が若干多く，比較対象としたサワラ，ヒラメ，ブリの総含量の約 70% から 80% であった。また，クロゲンゲ，アゴゲンゲともに最も多く含まれる遊離アミノ酸はタウリンであり，それぞれ，45.0 mg/100g と 63.2 mg/100g 含まれており，総遊離アミノ酸のそれぞれ 8.8% と 14.1% を占めていた。

機能性のアミノ酸の一つである γ -アミノ酪酸（GABA）及びオルニチンは，クロゲンゲにそれぞれ 8.1mg，3.6mg 含まれていた。アンセリンやカルノシンは抗疲労作用，ラジカル消去能などの生理機能が明らかになっており，カツオやマグロなどの高速遊泳魚に 500mg から 1,000mg 含まれている（坂口，平田，2005）が，クロゲンゲ，アゴゲンゲともに含まれていなかった。

表 19 クロゲンゲ、アゴゲンゲ及び一般魚の可食部（魚肉）の遊離アミノ酸含量

遊離アミノ酸	mg/100g 湿重量					
	クロゲンゲ (n=12)	アゴゲンゲ (n=14)	サワラ (n=1)	タラ (n=1)	ヒラメ (n=1)	ブリ (n=1)
ホスホセリン	7.3 ± 2.7	6.4 ± 2.5	1.8	-	5.8	3.3
タウリン	45.0 ± 8.9	63.2 ± 13.5	304.8	132.0	204.2	123.8
ホスホエタノールアミン	-	-	-	-	-	-
尿素	-	-	-	-	-	-
アスパラギン酸	17.0 ± 6.1	17.8 ± 5.0	-	-	16.0	-
ヒドロキシプロリン	-	-	-	-	-	-
スレオニン	29.4 ± 7.3	20.2 ± 6.3	12.6	8.9	15.2	-
セリン	26.6 ± 6.0	27.8 ± 5.9	10.0	5.6	18.8	2.5
アスパラギン	-	-	-	-	-	-
グルタミン酸	33.7 ± 9.4	32.9 ± 8.1	7.9	9.2	20.8	10.3
グルタミン	13.6 ± 3.6	13.2 ± 22.0	5.2	-	16.3	-
サルコシン	-	-	-	-	-	-
アミノアジピン酸	-	-	-	-	-	-
プロリン	26.6 ± 10.2	-	-	-	7.9	-
グリシン	39.8 ± 11.3	50.9 ± 18.0	7.5	51.7	12.5	6.1
アラニン	42.5 ± 10.2	44.0 ± 11.5	23.7	16.8	32.6	17.8
シトルリン	6.0 ± 2.3	4.1 ± 1.0	3.0	2.2	3.6	4.0
α-アミノ酪酸	-	-	-	1.4	-	-
バリン	25.3 ± 7.7	19.3 ± 4.2	11.4	3.0	19.0	-
シスチン	-	-	-	-	-	-
メチオニン	5.5 ± 2.0	5.7 ± 2.3	5.7	-	13.1	-
シスタチオニン	6.4 ± 4.3	-	12.5	15.3	10.1	-
イソロイシン	16.0 ± 4.8	13.6 ± 3.9	11.1	1.4	17.2	-
ロイシン	24.5 ± 9.2	20.3 ± 5.5	14.4	2.7	39.0	3.9
チロシン	10.6 ± 4.4	8.6 ± 3.2	5.0	-	20.6	-
β-アラニン	-	-	-	43.4	-	-
フェニルアラニン	14.0 ± 5.6	12.8 ± 3.5	3.6	-	19.0	-
β-アミノ酪酸	-	-	-	-	-	-
γ-アミノ酪酸	8.1 ± 5.2	-	-	-	3.4	-
モノエタノールアミン	9.9 ± 3.9	-	-	-	-	-
アンモニア	14.3 ± 4.8	12.1 ± 2.4	9.8	4.3	6.7	9.6
ヒドロキシリジン	-	-	-	-	-	-
オルチニン	3.6 ± 1.2	-	-	1.7	1.7	-
1-メチルヒスチジン	-	-	-	9.8	-	-
ヒスチジン	19.4 ± 6.8	15.4 ± 6.4	122.0	2.6	5.8	408.0
リジン	21.1 ± 5.7	16.1 ± 5.2	34.9	10.4	43.1	21.3
3-メチルヒスチジン	-	-	-	-	-	-
トリプトファン	-	-	-	-	-	-
アンセリン	-	-	-	61.1	-	-
カルノシン	-	-	-	-	-	-
アルギニン	12.8 ± 4.1	18.9 ± 5.0	3.9	-	50.7	-
未同定(0.62)	-	-	0.8	-	-	-
未同定(2.99)	3.6 ± 1.1	2.6 ± 0.6	-	2.2	8.8	-
未同定(7.39)	18.7 ± 4.1	13.0 ± 3.6	-	-	-	-
未同定(10.74)	7.4 ± 2.2	8.1 ± 1.6	-	1.6	2.8	-
未同定(17.47)	1.6 ± 0.8	-	-	-	-	-
総量	510.3 ± 104.2	446.8 ± 91.1	611.8	387.1	614.7	610.6

※ 平均±標準偏差

※※ -は検出されず

2) 無機質

アゴゲンゲとクロゲンゲ可食部の無機質含量を表 20 に示した。また、一般的な魚と比較するために、マアジ、マサバ、アンコウの含量（文部科学省，2010）も表記した。ミネラルについては、クロゲンゲ、アゴゲンゲと一般魚を比較すると、Cu, Na, K, Mg, Zn 含量は、ほぼ同程度の値であった。また、Mn の値は高めであったが低濃度での比較でもあり分析精度から有意に高いものでないと考えられた。Ca, P 及び Fe の値が高いが、これは試料に骨と血液が混じっていたため生じたと考えられる。

表 20 無機質含量

元素	無機質含量* (mg/100g 湿重量)					
	クロゲンゲ (n=12)	アゴゲンゲ (n=14)	マアジ***	マサバ***	アンコウ***	
ミネラル	K**	300±11	330±45	370	320	290
	Na	140±33	140±25	120	140	81
	Ca**	420±40	170±56	27	9	22
	P	390±65	230±21	230	230	170
	Mg	36±5	37±6	34	32	26
	Fe	2.6±0.5	2.2±0.5	0.7	1.1	0.2
	Zn	1.5±0.3	1.1±0.2	0.7	1.0	0.4
	Mn	0.11±0.03	0.07±0.02	0.01	0.01	-
	Cu	0.06±0.01	0.06±0.02	0.08	0.10	0.04
	Cr	0.04±0.01	0.02±0.01			
有害金属	Pb	0.16±0.03	0.03±0.06			
	Cd	0.02±0.01	0.01±0.01			
	Hg	0.11±0.02	0.06±0.02			

*平均±標準偏差

**n=3

***参考として引用

3) 脂肪酸含量

クロゲンゲとアゴゲンゲ可食部の脂質含量及び主要な脂肪酸含量を表 21 に示した。クロゲンゲとアゴゲンゲの脂質含量は共に約 3%程度であるとともに、脂質 1g あたりのイコサペンタエン酸とドコサヘキサエン酸もそれぞれ 49mg から 54mg と 51mg から 80mg 程度含まれていたが、一般的な他の魚種に比べて特に高いものではなかった（文部科学省，2010）。

表 21 クロゲンゲとアゴゲンゲの脂質含量及び主要な脂肪酸含量

		クロゲンゲ	アゴゲンゲ
可食部重量(g)		36.9±9.9	36.8±10.9
脂質含量(%)		3.3±1.7	3.2±1.7
* 主 要 な 脂 肪 酸 含 量 (mg/g 脂質)	ミリスチン酸(C14:0)	13.4±7.7	8.7±2.2
	パルミチン酸(C16:0)	78.5±40.8	60.3±15.0
	パルミトレイン酸(C16:1 n-7)	57.1±9.5	38.9±10.5
	ステアリン酸(C18:0)	17.1±9.5	15.4±5.6
	オレイン酸(C18:1 n-9)	80.5±54.4	63.7±14.2
	イコサペンタエン酸(C20:5 n-3)	53.7±33.9	49.3±12.9
	ドコサヘキサエン酸(C22:6 n-3)	80.3±42.7	51.3±11.9

*平均±標準偏差(n=8)

1-3 考察

遊離アミノ酸分析の結果、クロゲンゲ、アゴゲンゲ共に最も多く含まれる遊離アミノ酸はタウリンであった。タウリンは分子内にアミノ基とスルホン酸基を有する含硫β-アミノ酸で、肝臓機能を高めるなどの多様な機能性を有し(Elvevoll et al., 2008)、生体内に豊富に存在する遊離アミノ酸の一つである。タウリンはタンパク質の構成アミノ酸とはならず、体内のすべての組織に存在している。また、魚介類やイカ、タコといった軟体動物に豊富に含まれている。タウリンは様々な生理作用を持っているが、魚介類では浸透圧調節に利用されている(薩, 2007)とともに、コレステロール代謝にも関わっているとされている(小田, 2007)。

遊離アミノ酸にはそれぞれ味があり、食品の味に強い影響を及ぼすとされている(山口, 1999)。そこで、クロゲンゲ、アゴゲンゲ及び一般魚の呈味性遊離アミノ酸の割合を図46に示した。なお、甘味、旨味及び苦味の呈味性遊離アミノ酸は、第3章、第3節と同様に取り扱った。

クロゲンゲとアゴゲンゲには甘味と旨味を呈するアミノ酸の和がそれぞれ45%と46%と大きく、逆に苦味を呈する遊離アミノ酸が18%と19%とともに少ないことから、両魚種とも人が食して美味しいと感じられる魚肉であることが推察された。

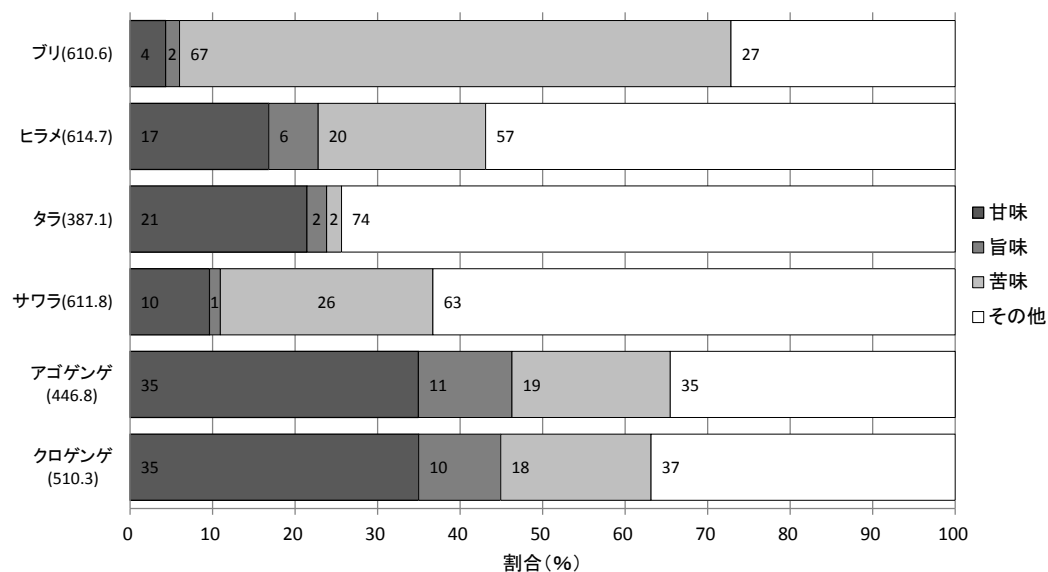


図 46 クロゲンゲ，アゴゲンゲ及び一般魚の呈味性遊離アミノ酸の割合

※ () 内の値は総遊離アミノ酸含量 (mg/100g 湿重量)

次に，有害な金属元素である Cd, Hg, Pb は，可食部 100g あたり 0.2 mg 以下であった。

しかし，我が国の Hg の耐容摂取量は $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週（体重 50kg の人では $100 \mu\text{g}/\text{週}$ ）であり，日常の食事から Hg を $1.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週（体重 50kg の人では $60 \mu\text{g}/\text{週}$ ）を摂取しており（食品安全委員会ホームページ），現状では耐容摂取量を下回っている。本研究において，特にクロゲンゲは可食部 100g あたり 0.11mg の Hg が含まれていたことから，妊婦や児童は摂取を控え，それ以外の成人においても耐容摂取量から算出してクロゲンゲやアゴゲンゲの魚肉について 1 週間あたり 40g を上限に摂取すれば健康上問題ないと考えられた。

脂質含量については，石川県水産試験場（1979）が，能登半島沖で漁獲されたアゴゲンゲについて隔月で 1 年間調査したところ，1.32% から 1.74% であり年変動も殆どしていなかったと報告している。本研究におけるアゴゲンゲの脂質含量は約 3% であり上述の既報より 1% 程度高い結果となったが，クロゲンゲ，アゴゲンゲともに脂質含量が低く，年変動も殆どしない魚であると推察された。

これらのことから、鳥取県沖合で沖合底びき網により比較的多く漁獲される未利用魚であるクロゲンゲとアゴゲンゲは、遊離アミノ酸や脂肪酸ならびに無機質には特段の特徴は認められなかったが、食用に用いる上で有毒な重金属については Hg において摂取量に注意が必要である。また、呈味性遊離アミノ酸は、サワラ、タラ、ヒラメ、ブリよりも豊富であり、人が食して美味しい白身の魚肉であることから、鮮魚あるいは加工食品原料として十分に利用可能であることが示唆された。

特に、両魚種とも脂質含量が 3%程度と低いことからノロゲンゲと同様に(富山県食品研究所, 2005)干物などの加工品の原料に適していると考えられた。

第2節 低利用であるクロマグロの鰓及び内臓の遊離アミノ酸と無機質含量

緒論

境漁港では主に6月上旬から8月上旬にかけて、体重30kg程度以上のクロマグロ *Thunnus orientalis* が多く水揚げされる。これらクロマグロは、日本海へ主に産卵回遊してきた魚を対象とした大中型まき網漁船より漁獲されたものであり、近年では秋田・山形県沖から山口県沖合までが漁場となっている。

2012年は、計7船団（東京都1，石川県1，鳥取県3，島根県1，長崎県1）が境漁港に水揚げを行うとともに、未成魚である「よこわ」を除く近年のクロマグロ成魚の水揚量（鳥取県水産試験場調べ）は2009年878t，2010年654t，2011年1,652t，2012年583tであり，2005年以降，生鮮（生）のクロマグロ水揚量が全国一位の漁港となっている。

境漁港にクロマグロが多く水揚げされる理由は、①大型船（大中型まき網の運搬船）が入港出できる特定第三種漁港であること，②水揚げ後に市場で内臓除去処理できる技術を持つ人が多くいること，③多くのクロマグロを買い付ける能力がある水産会社が複数あること，④高速道路（米子自動車道）が近いこと等が揚げられる。

漁獲されたクロマグロは、漁法が一度に多量に漁獲するまき網であることから、一本釣りや延縄漁法などと異なり、鰓と内臓を船上で除去することが困難である。そのため、市場への水揚げは、運搬船の魚倉からラウンド（丸）の状態で行われている。水揚げされたクロマグロは割切人等により鰓と内臓を除去し（図47A, B），口及び腹腔内に碎氷を詰めた後，入札にかけられる。内臓のうち，心臓，精巢（白子）及び卵巢（真子）は，入札等により販売され静岡県等に出荷されている。それ以外の大量に排出される鰓及び内臓（図47C）の一部は，魚醤油加工に利用されているが，多くは飼料原料として利用されているのみであり有効活用されていない。

一方，古くよりイタリアのサルディニア州やシチリア州では漁獲したクロマグロの内臓まで余すところなく食しており，卵巢は塩漬けにし，乾燥させて「ボツタルガ（カラスミ）」が製造されている（岩瀬，1995，石田，2005，中村，2007）。近

年、境港地区では多量に排出される新鮮なクロマグロの内臓を利用した加工食品として魚醤油やポットルガが開発され、地域水産資源を用いた水産業の活性化が試みられている（加藤・小谷，2010，鳥取県産業技術センター，2009）が、クロマグロ内臓のさらなる食品産業での有効活用法を検討するためには、クロマグロ内臓に含まれる栄養成分や機能性成分など特性を調査することが必須となる。

そこで、本節ではクロマグロの内臓を有効利用するために、水揚げされたクロマグロからどれだけの内臓が排出されるか排出量の試算を行うとともに、内臓各部位における呈味性や機能性アミノ酸の含量の知見を得るために遊離アミノ酸含量を分析した。また、大型魚類には水銀などの有害な重金属が生物濃縮により多量に含有されている可能性があるため栄養素としての無機質と有毒な重金属含量も併せて分析した。



図 47 水揚げされたクロマグロの市場での鰓及び内臓除去

- A)包丁で腹を割き，腸を切断後，鰓周辺部を切り，鰓及び内臓を引き抜く，
B)心臓，生殖腺（精巣・卵巣）を除去，C)コンテナに集められた鰓及び内臓

2-1 実験材料及び方法

1) 鰓及び内臓重量の測定

境漁港へ水揚げされたクロマグロ 83 個体（2010 年 6 月から 7 月まで：18 個体，2011 年 5 月から 7 月まで：65 個体）を用いた。

市場で取引される総重量となる水揚量を基準とした鰓と内臓の排出割合の知見が必要であるため，市場内でクロマグロから除去された鰓と生殖腺を含む内臓の重量を測定するとともに，それらが取り除かれた後の体重（市場で取引される魚体重）

を記録した。なお、2010年については、鰓と内臓を鳥取県水産試験場測定室に持ち帰り、部位別に分別した後、それぞれの重量を測定した。

2) 遊離アミノ酸含量の測定

遊離アミノ酸分析は、2010年7月1日、8日及び11日に境漁港へ水揚げされた産卵に關与する5歳以上と推定されるクロマグロ5個体(雄2・雌3, 尾叉長157±12 cm, 鰓・内臓除去体重76±15kg)を対象とし、鰓(2個体), 心臓(心房・心室に区分), 胃, 肝臓, 幽門垂, 腎臓, 脾臓, 腸, 生殖腺の全部又は一部を用いた。また, 比較対象材料として6月23日に同港へ水揚げされたブリ5個体(雄3, 雌2, 尾叉長797±20 mm)の鰓, 心臓(心房・心室に区分せず), 胃, 肝臓, 幽門垂, 脾臓, 腸, 生殖腺の全部又は一部を用いた。

それぞれの材料は、水揚げ後に速やかに魚を解体し各部位別に適量サイズにしたものを真空パックにした後-30℃で凍結し、分析に使用するまでは-20℃で保存した。

分析用試料の調製、遊離アミノ酸分析及び遊離アミノ酸含量は、第3章、第1節、1-1、1)の方法で行った。なお、全自動アミノ酸分析機で用いた標準アミノ酸41種類全てを遊離アミノ酸と見なした。

3) 無機質含量の測定

材料は、本節、2-1、2)の遊離アミノ酸分析に用いた材料の一部を用いた。無機質の定量分析は、遊離アミノ酸分析で調製された粉末化試料0.1gに濃硝酸10mLを加え、120℃のホットプレート上で一晩加熱することで完全に溶解させた。一旦室温まで放冷した後、その溶液に純水を加え15mLとしたものを分析試料とした。

ICP発光分析装置(REGAKU社製CIROS_{ccd})を用いて、元素K(カリウム), Ca(カルシウム), Fe(鉄), Zn(亜鉛), Mo(モリブデン), Mn(マンガン), Cu(銅), Cr(クロム), Cd(カドミウム), Hg(水銀)を分析した。各試料の元素濃度(ppm)は連続した3回の測定の平均値を用いた。また、元素の濃度を湿重量100gあたりの金属量に換算した。

2-2 結果

1) 市場から排出される内臓量の試算

図 48 にクロマグロの体重（鰓・内臓除去後）とその体重に占める鰓及び内臓重量の割合の関係を示した。クロマグロの市場で取引される魚体重の約 8% から 19%、平均 14% が、鰓・内臓及び生殖腺の重量となることが分かった。加藤・小谷（2010）は、境漁港のクロマグロの内臓は、魚体重の約 1 割に及ぶとしており、鰓及び生殖腺の重量が含まれているか不明であるが、概ね同様の結果となった。

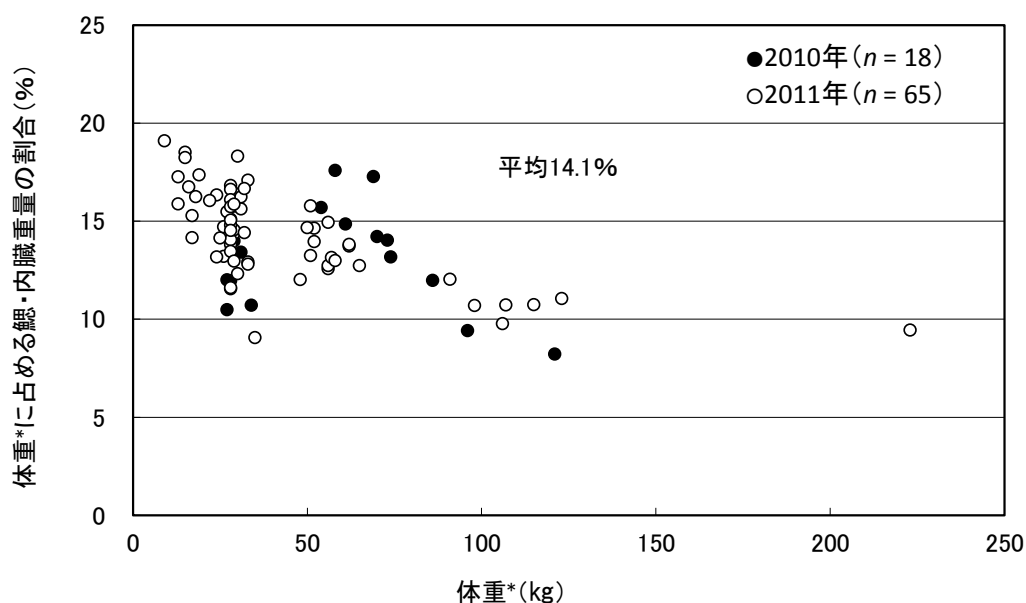


図 48 クロマグロの体重とその体重に占める鰓及び内臓重量の割合

*鰓・内臓除去後

また、表 22 にクロマグロの鰓及び内臓部位別の体重（鰓・内臓除去）に占める割合を示した。市場で販売されている心臓と生殖腺を除くと、鰓 4.77%、肝臓 1.56%、幽門垂 1.34%、胃 1.13%、腸 0.17%の順に体重に占める割合が大きかった。

表 22 クロマグロの鰓及び内臓部位別の体重（鰓・内臓除去）に占める割合

部位	鰓	心臓	胃**	肝臓	幽門垂	腸	生殖腺
割合*(%)	4.77±0.36	0.48±0.10	1.13±0.13	1.56±0.54	1.34±0.29	0.17±4.77	3.42±2.58

*平均±標準偏差

**内容物を除く

この結果をもとに比較的分別がしやすく食用等への利用が見込めそうな内臓である胃，肝臓，幽門垂について，過去5年の排出量の試算結果を表23に示した。水揚量の変動により排出量は当然変動するが，胃，肝臓，幽門垂について，それぞれ年間7tから25t，9tから35t，8tから30t排出されると考えられた。

表23 クロマグロの内臓部位別の排出量の試算結果

年	水揚量	(単位:t)		
		胃	肝臓	幽門垂
2008	2,229	25	35	30
2009	878	10	14	12
2010	654	7	10	9
2011	1,652	19	26	22
2012	583	7	9	8

2) 遊離アミノ酸

表24にクロマグロの部位別の遊離アミノ酸含量の分析結果を示した。クロマグロ内臓で最も多く含まれる遊離アミノ酸はタウリンであった。各内臓の遊離アミノ酸の中でタウリンの占める割合が最も多い臓器は心室の70%で，最も少ない臓器が幽門垂の12%であった。タウリンは多様な機能性を有するアミノ酸であるが，その他の機能性アミノ酸であるシトルリン，オルニチンは微量であり， γ -アミノ酪酸は含まれていなかった。ジペプチドのカルノシンやアンセリンは検出されなかった。

また，グルタミン酸も全ての内臓に多量に含まれているアミノ酸の一つであった。

宋ら(2000)は数種類の食用魚類で旨味成分であるグルタミン酸が普通肉よりも内臓組織で多く含まれることを見出し，グルタミン酸が内臓組織の主な旨味成分であると報告している。クロマグロ内臓においてもグルタミン酸は幽門垂や腸に非常に多く含まれており，次いで脾臓，肝臓の順となっている。

次に，図49にクロマグロとブリの部位別の総遊離アミノ酸含量を示した。

表 24 クロマグロの部位別の遊離アミノ酸含量の分析結果

	mg/100g 湿重量										
	遊離アミノ酸	鰓	心臓		胃	肝臓	幽門垂	腎臓	脾臓	腸	精巢
ホスホセリン	4.5±0.5	5.3±0.5	10.5±0.5	7.4±2.8	9.6±2.5	33.3±20.0	8.8±1.1	25.1±4.1	23.7±12.1	4.8±0.9	5.0±1.0
タウリン	139.3±43.7	287.8±12.0	761.2±54.4	441.7±72.7	299.6±74.9	384.9±33.3	280.4±54.9	637.9±39.5	475.5±16.4	476.5±62.1	285.2±55.0
ホスホエタノールアミン 原素	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
アスパラギン酸	7.3±0.0	4.2±0.9	+	16.5±8.4	7.0±1.0	202.1±141.8	7.5±2.1	20.8±11.3	74.4±50.7	15.7±0.2	15.8±9.2
ヒドロキシプロリン	+	+	+	+	+	+	+	+	+	20.0±11.6	+
スレオニン	4.7±0.6	8.7±2.1	4.6±1.6	15.0±5.5	22.4±9.2	127.9±80.3	8.9±2.0	18.4±9.6	72.0±35.8	12.6±0.5	23.3±12.8
セリン	10.5±3.3	12.8±3.9	7.7±3.6	18.0±6.4	8.7±2.5	132.2±79.7	12.8±3.7	23.8±12.1	67.2±31.7	37.9±3.7	26.8±18.1
アスパラギン	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-
グルタミン酸	12.6±0.4	35.2±3.7	20.8±9.1	57.9±12.8	63.0±37.0	258.9±148.7	37.6±4.7	84.1±13.7	155.0±63.1	130.0±6.4	60.9±7.0
グルタミン	3.3±1.2	16.6±3.0	17.8±1.0	14.6±5.4	16.3±11.2	88.1±62.1	10.5±1.0	15.6±7.0	53.8±21.9	5.9±1.7	11.1±5.3
サルコシン	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
アミノアジピン酸	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+
プロリン	+	9.3±4.3	+	14.1±13.5	13.8±9.0	110.2±56.4	6.9±2.5	16.6±10.6	59.6±33.6	15.5±1.8	21.3±6.0
グリシン	8.6±1.8	10.0±2.5	23.3±35.0	15.8±3.5	30.3±13.3	93.0±47.0	12.6±1.3	25.3±5.0	57.5±24.6	64.9±35.8	23.2±2.6
アラニン	12.3±3.1	23.1±3.8	45.9±3.6	33.3±12.0	128.9±36.8	182.7±103.3	26.7±3.1	46.0±15.7	105.1±49.7	63.8±5.2	48.8±21.7
シトルリン	4.1±1.8	6.0±1.6	3.8±1.5	8.3±2.0	13.3±2.1	15.9±3.4	5.0±0.6	28.2±3.6	16.6±9.2	6.4±3.0	9.0±1.2
α-アミノ酪酸	-	+	-	+	+	-	+	-	+	+	-
バリン	4.3±0.6	7.9±2.1	5.9±1.7	17.9±7.9	15.5±3.4	152.4±104.4	11.3±3.2	22.2±10.9	85.2±45.2	14.6±1.1	32.1±21.8
シスチン	-	-	-	-	-	-	-	57.4±46.0	+	-	-
メチオニン	-	+	+	9.8±8.1	+	71.4±57.5	3.8±2.9	9.7±7.0	43.7±25.6	7.0±3.3	5.8±0.9
シスタチオニン	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
イソロイシン	5.3±2.4	7.6±1.8	6.0±3.6	20.2±10.5	16.3±3.8	137.0±104.5	8.9±5.3	19.9±9.1	76.4±42.7	8.8±2.5	23.3±15.7
ロイシン	5.8±0.4	10.3±2.5	8.0±2.9	41.0±21.8	21.2±5.7	259.8±171.8	19.9±12.3	28.8±17.7	159.6±77.8	15.8±1.6	40.5±25.5
チロシン	6.4±2.3	+	+	28.3±20.7	7.0±2.5	160.9±89.5	15.6±13.1	17.1±9.2	117.4±44.4	6.7±0.1	15.7±7.6
β-アラニン	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-
フェニルアラニン	-	+	+	27.2±17.4	7.0±2.1	152.2±94.6	10.3±7.2	14.3±8.6	111.4±49.6	7.0±0.3	10.9±7.0
β-アミノ酪酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
γ-アミノ酪酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
モノエタノールアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アンモニア	7.0±1.5	6.2±1.9	7.6±1.4	9.7±3.5	10.8±2.2	25.9±13.3	7.4±2.3	10.7±0.8	19.2±7.5	6.4±0.1	8.4±1.1
ヒドロキシリジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
オルチニン	-	+	+	+	5.6±3.2	+	-	+	+	2.9±0.5	+
1-メチルヒスチジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヒスチジン	5.9±3.3	6.1±6.4	9.2±2.6	8.1±4.1	9.3±4.9	62.3±41.4	5.7±1.7	10.2±2.3	35.0±17.3	10.1±0.9	17.9±5.8
リジン	7.0±1.5	8.1±2.4	8.4±5.8	16.6±9.2	24.1±5.8	256.0±143.1	14.1±3.7	21.1±15.5	90.8±66.9	15.2±1.1	36.2±24.4
3-メチルヒスチジン	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-
トリプトファン	-	-	-	-	-	47.3±38.1	+	-	33.0±18.2	-	+
アンセリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カルバシン	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
アルギニン	6.2±2.0	4.7±2.3	-	15.5±7.2	7.4±2.5	264.8±114.6	9.9±4.6	17.3±12.3	70.8±41.5	26.3±6.8	47.0±27.7
未同定(7.39)	-	-	144.2±18.6	-	-	-	-	-	-	-	-
未同定(10.74)	-	-	9.3±2.1	-	-	+	-	+	-	-	-
未同定(17.47)	+	+	+	+	+	13.0±2.3	-	-	7.6±2.2	-	+
総量	254.8±38.7	469.8±14.6	1094.2±45.2	837.2±223.3	736.9±146.1	3232.4±1751.0	524.6±41.9	1170.5±146.9	2010.6±700.7	974.4±80.5	778.0±182.1

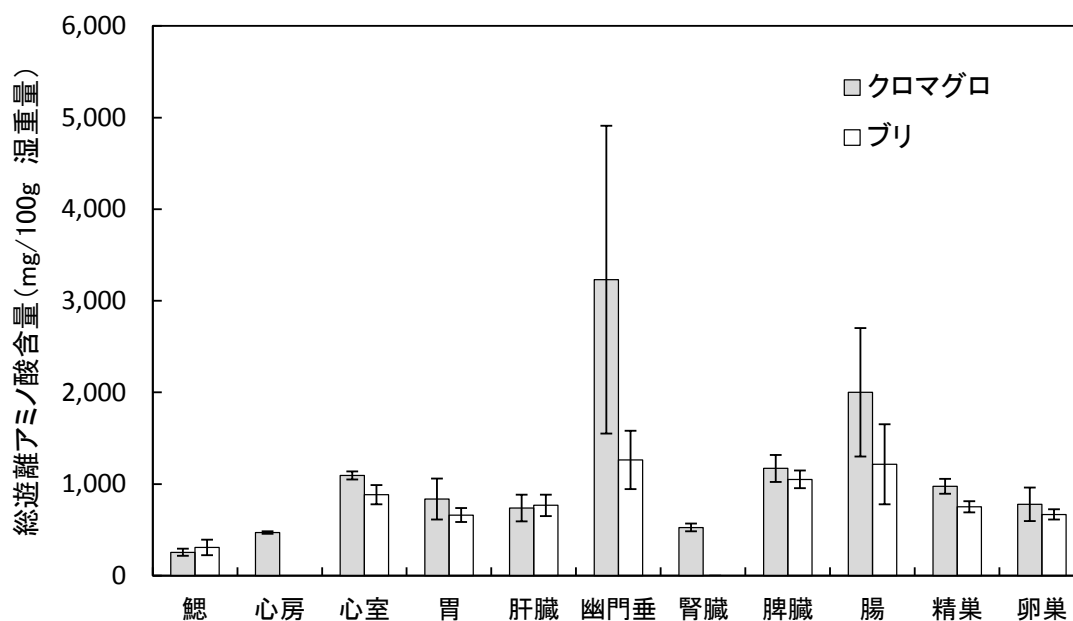


図 49 クロマグロとブリの部位別の総遊離アミノ酸含量

※ブリの心室の値は、心臓（心房と心室）としての分析値

クロマグロとブリを比較すると同じ部位では、若干クロマグロの方が総遊離アミノ酸含量が多い傾向が見られた。

また、両魚種ともに総遊離アミノ酸含量が、鰓（クロマグロ：255±39 mg/100g, ブリ：307±85 mg/100g）で最も少なく、幽門垂（クロマグロ：3,232±1,751 mg/100g, ブリ：1,263±318 mg/100g）及び腸（クロマグロ：2,001±701 mg/100g, ブリ：1,216±438 mg/100g）で多い結果となった。

しかし、幽門垂と腸については、標準偏差が大きく個体毎にばらつきが大きかった。原因として消化器官であるため食べた餌の消化内容物の影響を受けていると推察された。一方、同じ消化器官の胃で個体毎のばらつきが大きくなかった原因としては、胃を切り開き胃内容物を除去後、丁寧に水洗いしたことにより消化内容物の影響を受けなかったと考えられる。

3) 無機質

クロマグロの内臓各部位の無機質含量の分析結果を表 25 に示した。

人の必須元素（K , Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Cr）では、Kが各臓器とも 500 mg /100g 程度含まれており、Zn や Fe は脾臓や肝臓に比較的多く含有していた。幽門垂や腸といった消化器及び肝臓で Cu が比較的高い値を示したが、クロマグロはスルメイカを餌料とするためイカの血液成分であるヘモシアニンに含まれる Cu が検出されたことが推察された。

一方、有害な金属元素である Cd と Hg は各内臓とも湿重量あたり 100g あたり 0.5 mg程度以下であったが、特に肝臓において Cd 含量が高かった。及川ら（2003）によるとクロマグロの餌料であるスルメイカの内臓には高濃度の Cd が含まれており、生物濃縮によりクロマグロの肝臓に蓄積されたことが示唆された。

表 25 クロマグロの内臓各部位の無機質含量の分析結果

元素	心臓					腸					生殖腺	
	鰓 (n=2)	心房 (n=5)	心室 (n=5)	胃 (n=5)	肝臓 (n=5)	幽門垂 (n=5)	腎臓 (n=5)	脾臓 (n=5)	腸 (n=5)	精巢 (n=2)	卵巢 (n=3)	
K	223.67±46.90	461.71±51.13	572.26±58.48	546.92±74.85	457.40±194.67	468.55±112.30	549.68±51.73	820.93±51.69	582.48±84.33	1272.65±133.8	691.26±56.99	
Ca	922.22±76.83	33.59±2.50	11.96±2.48	22.57±3.38	9.46±4.25	43.92±30.23	35.52±9.75	24.45±6.30	80.74±35.05	13.90±0.69	13.60±1.16	
Fe	17.21±6.89	1.98±0.59	25.69±2.22	4.68±0.95	37.68±19.34	4.45±1.01	33.60±10.56	353.48±89.51	6.10±2.14	6.32±3.49	7.24±3.80	
Zn	2.75±0.20	4.99±0.69	4.10±0.63	6.45±2.18	14.61±6.56	7.98±3.75	9.58±4.45	360.97±167.32	8.19±2.12	4.54±0.32	16.37±0.78	
Mo	0.33±0.10	0.50±0.31	0.38±0.31	0.48±0.27	0.50±0.21	0.50±0.25	0.68±0.11	0.59±0.26	0.50±0.28	0.68±0.31	0.61±0.37	
Mn	0.38±0.09	0.02±0.03	0.11±0.06	0.03±0.03	0.27±0.10	0.11±0.03	0.07±0.02	0.06±0.04	0.09±0.06	0.06±0.07	0.11±0.08	
Cu	1.18±0.60	0.90±0.46	1.64±0.49	1.06±0.37	4.72±1.76	2.95±2.58	1.49±0.26	1.10±0.42	2.95±2.99	1.26±0.55	1.12±0.56	
Cr	0.40±0.08	0.47±0.32	0.36±0.30	0.47±0.27	0.46±0.20	0.48±0.26	0.68±0.10	0.50±0.28	0.51±0.29	0.68±0.38	0.67±0.40	
Cd	0.08±0.02	0.12±0.06	0.09±0.06	0.22±0.08	1.51±0.64	0.96±0.59	0.22±0.05	0.24±0.06	0.60±0.61	0.14±0.27	0.13±0.34	
Hg	0.49±0.06	0.44±0.26	0.43±0.27	0.50±0.19	0.50±0.15	0.49±0.21	0.64±0.09	0.98±0.16	0.49±0.23	0.63±0.06	0.51±0.06	

※平均±標準偏差

2-3 考察

遊離アミノ酸にはそれぞれ味があり食品の味に強い影響を及ぼす(山口, 1999)。そのため、味を決める呈味物質となるアミノ酸を呈味別に区分し、クロマグロの部位別の呈味性アミノ酸の割合を算出したものを図 50 に示した。なお、甘味、旨味及び苦味の呈味性遊離アミノ酸は、第 3 章、第 3 節と同様に取り扱った。

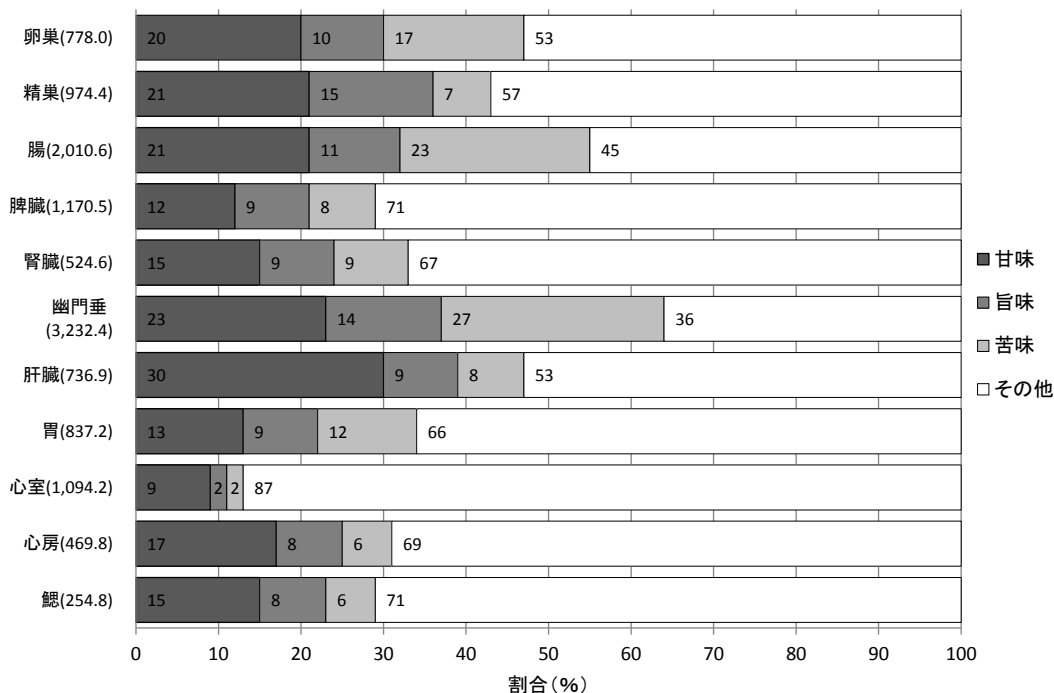


図 50 クロマグロの部位別の呈味性遊離アミノ酸の割合

※ () 内の値は総遊離アミノ酸含量 (mg/100g 湿重量)

クロマグロの部位別について、美味しさに有効な甘味と旨味アミノ酸合計が、総遊離アミノ酸含量に占める割合が最も少ないのは心室の 11%、最も多いのは肝臓で 39%であった。また、苦味アミノ酸合計が、総遊離アミノ酸含量に占める割合が最も少ないのは心室の 2%、最も多いのは幽門垂で 27%であった。特に、肝臓・精巣では、甘味と旨味アミノ酸の合計がそれぞれ 39%、36%と大きく、逆に、苦味アミノ酸はそれぞれ、8%、7%と比較的小さかった。特に、肝臓と精巣について、甘味と旨味アミノ酸の合計が高く、苦味アミノ酸が比較的小さいく利用を考える上で優位な点となることが明らかとなった。既に精巣は、市場で販売され流通しているた

め肝臓の食用利用が考えられる。肝臓は連結した内臓器官から分別する場合においても柔らかいため包丁等で切りやすいとともに、大きい部位であることから分別しやすい臓器であることも利点である。

一方、我が国の Cd の耐容摂取量は $7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週（体重 50kg のヒトでは $350 \mu\text{g}/\text{週}$ あるいは $50 \mu\text{g}/\text{日}$ ）と評価されている（食品安全委員会ホームページ）が、日本人は日常の食事から Cd を $2.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週（体重 50kg の人では $145 \mu\text{g}/\text{週}$ ）を摂取している（厚生労働省ホームページ）。

また、Hg の耐容摂取量は $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週（体重 50kg の人では $100 \mu\text{g}/\text{週}$ ）であり、日常の食事から Hg を $1.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週（体重 50kg の人では $60 \mu\text{g}/\text{週}$ ）を摂取しており（食品安全委員会ホームページ）、現状では Cd と Hg とともに耐容摂取量を下回っている。しかし、クロマグロ内臓を日常的に多量に摂取することは、両有害金属の摂取量を顕著に増加させる可能性が示唆された。

以上の結果からクロマグロ内臓、特に肝臓は旨味や甘味を有する遊離アミノ酸を多く含み、且つ機能性アミノ酸のタウリンも多量に含有されていることが明らかとなった。また、肝臓には K や Fe も多く含まれているが、日常的に多量のクロマグロの内臓を摂取した場合は Cd や Hg の摂取量を顕著に上昇させるため、妊婦や児童は摂取を控え、それ以外の成人においても 1 週間あたり 10g を目安にしなければいけない。

また、古代より地中海地域ではクロマグロ内臓や卵巣の加工品であるポツタルガの食文化や食履歴があるが、シチリア州で水揚げされるクロマグロの肝臓にも Cd（ $\sim 0.18 \text{ mg}/100\text{g}$ 湿重量）や Hg（ $\sim 0.3 \text{ mg}/100\text{g}$ 湿重量）が含まれることから、Hg に感受性の高い妊婦や児童はクロマグロの摂取を控えるようにと報告されている（Licata et al. , 2005）。

以上のことから、クロマグロ内臓を日常的に食する加工食品として食品産業で有効活用するためには、内臓に含まれる Cd や Hg などの有害重金属を除去する技術開発が急務である。

第3節 低利用であるクロマグロ肝臓に含まれるビタミンB₁₂化合物の特性

緒論

境漁港へ水揚げされる生鮮（生）クロマグロから排出される鰓及び内臓の食品素材としての有効活用法を検討するために遊離アミノ酸等の機能性成分を検討した結果、肝臓が優良な部位であると考えられた（本章第2節）。

一方、欠乏すると悪性貧血（巨血芽球性貧血）及び神経障害を呈するビタミンB₁₂は、哺乳動物においては肝臓に高濃度に蓄積されている（文部科学省，2010）。

ビタミンB₁₂は一部の微生物で生合成された後、食物連鎖により動物の体内に吸収・蓄積され、動物体内でアミノ酸代謝や脂質代謝に関与する酵素の補酵素として機能する（Watanabe, 2007）。

そのため、ビタミンB₁₂は主として動物性食品に含まれており、特に日本人にとっては魚介類がビタミンB₁₂のよい供給源となっている（Yoshino et al., 2005）。

生物濃縮を考えた場合、小型の魚介類よりも大型の魚介類にビタミンB₁₂はより高濃度に蓄積されることが推測され、カツオやマグロ類の魚肉には多量のビタミンB₁₂が含まれていることが報告されている（Nishioka et al., 2007, 西岡ら, 2010）が、クロマグロ肝臓に含まれるビタミンB₁₂の知見はない。

また、食用貝類には人に対して生理活性を有しないシュードビタミンB₁₂（図51）が多量に含まれている（谷岡, 2012）。

このため、クロマグロ肝臓中に含まれるビタミンB₁₂の定量及びビタミンB₁₂化合物が真のビタミンB₁₂であるかどうか検討を行った。

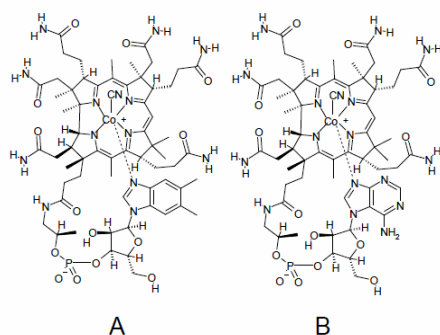


図51 ビタミンB₁₂とシュードビタミンB₁₂の構造

A) ビタミンB₁₂, B) シュードビタミンB₁₂

3-1 実験材料及び方法

1) 材料

材料は、本章、第2節、2-1, 2) の遊離アミノ酸分析に用いたクロマグロ肝臓の一部を用いた。

2) ビタミン B₁₂ の定量

ビタミン B₁₂ の定量は、分析マニュアル（食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル，2006）に準じて *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *lactis*（旧名 *L. leichimannii*）ATCC7830 を用いた微生物学的定量法で行った。なお、定量に用いる培地は、日水製薬株式会社製のライヒマニ保存用培地，ライヒマニ接種用培地，ライヒマニ用ビタミン B₁₂ 定量基礎培地を用いた。

凍結保存されたクロマグロ肝臓をフードプロセッサーで均質化した後，分析試料 2 g を正確に秤量した。分析マニュアルに準じてシアン化カリウムを含む酢酸緩衝液（pH4.5）中でビタミン B₁₂ を 30 分間加熱抽出した。

また、本定量菌はビタミン B₁₂ 以外にヌクレオチドやデオキシリボヌクレオチドにも増殖活性を示すため、これら化合物をアルカリ耐性因子として別に測定後、アルカリ耐性因子量を差し引き、試料中のビタミン B₁₂ 含量を算出した。

3) *E. coli* 215 を用いた TLC バイオオートグラム分析

クロマグロ肝臓のビタミン B₁₂ 抽出液を 50pg から 100pg になるように標準ビタミン B₁₂ 並びにシュードビタミン B₁₂ 溶液とともにシリカゲル 60 の TLC アルミニウムシートに負荷し，展開溶媒〔2-プロパノール / アンモニア水 / 蒸留水 (7:2:1)〕を用いて室温・暗黒下で展開させた。展開した TLC プレートは風乾後，ビタミン B₁₂ 依存性大腸菌 *E. coli* 215 によるバイオオートグラム分析を行った (Tanioka et al., 2008)。

4) クロマグロ肝臓からビタミン B₁₂化合物の精製

ビタミン B₁₂化合物の精製は、真空パック凍結保存されたクロマグロの肝臓 1kg を解凍し、500mL の 57mmol/L 酢酸緩衝液 (pH4.5) を加えた後、ミキサー (ハミルトン社製ブレンダー) で破碎し均一化した。破碎液に 57mmol/L 酢酸緩衝液 (pH4.5) 7.5 L を加えて混和した後、10L 容抽出器に移し替え、1% (w/v) KCN40mL 添加した。この溶液をドラフト中で 30 分間煮沸抽出した。溶液が常温まで冷却した後、二重綿布を用いて沈殿物をろ過し、このろ液を抽出液とした。

予めメタノールと蒸留水で洗浄したアンバーライト XAD-4 カラム (4.5 cm x 55 cm) に抽出液を負荷した。その後カラムを蒸留水で洗浄した後、10, 20, 30 ならびに 50% (v/v) エタノール 1.5 L でステップワイズ溶出し、それぞれの溶出液を回収した。各エタノール溶出画分はエバポレーターで濃縮し、乾固物を 10mL の蒸留水に溶解した。各画分をシリカゲル 60TLC で分析した結果、標準ビタミン B₁₂ と同一の R_f 値を有する赤色スポットが 30% (v/v) エタノール溶出画分にのみ検出された。予めメタノールと蒸留水で洗浄したコスモシル 140C18-OPN カラム (2.5cm x 15cm) に 30% (v/v) エタノール溶出画分を負荷した。カラムを蒸留水で洗浄した後、10 と 20% (v/v) エタノール 200mL により赤色化合物を溶出させた。

その結果、10% (v/v) エタノール溶出画分に大部分の赤色化合物が回収された。この赤色画分をエバポレーターで濃縮・乾固させ、少量の蒸留水に溶解させた後、同一の条件下でコスモシー 140C₁₈-OPN カラムクロマトグラフィーにより不純物を再度除去した。10% (v/v) エタノール溶出画分をエバポレーターで濃縮した後、濃縮液をシリカゲル 60TLC に負荷し、展開溶媒 2-プロパノール/アンモニア水/水 (7/1/2) で展開した。TLC シートは乾燥後、標準ビタミン B₁₂ と同一の R_f を有する赤色のスポットを切り取り、80% (v/v) エタノールに一晩浸し、赤色化合物を抽出した。この赤色抽出液をろ紙でろ過した後、遠心エバポレーター (サーバント社製) で濃縮・乾固した。この乾固物を少量の蒸留水に溶解させた後、Wakosil11-II 5C18RS カラム (4.6 mm x 150mm) による HPLC を用いて精製を行った。

移動相は 1% (v/v) 酢酸を含む 20% (v/v) メタノール溶液を用いて流速は 1 mL/min, カラム温度は 40°C, 検出波長 278nm で行った。HPLC カラムからの溶出液は 1 分間ず

つフラクションコレクターで分画し、赤色ピーク画分のみを回収した。回収された赤色画分を遠心エバポレーターで濃縮・乾固し、少量の蒸留水に溶解させた後、再度同一の条件で HPLC により精製を行った。この赤色ピーク画分を遠心エバポレーターで濃縮・乾固したものを最終精製標品として実験に用いた。

5) LC/ESI-MS/MS 分析

前述の 1 回目の HPLC 精製物（クロマグロ肝臓由来ビタミン B₁₂ 部分精製標品）と標準ビタミン B₁₂ を 0.1% (v/v) 酢酸に溶解し、メンブレンフィルター (Nanosep MF, 0.4 μm) でろ過した後、2 μL を Ultra-Fast LC/LCMS-IT-TOF システム（島津製作所製）で分析した。HPLC カラムは InertSustain column (3 μm, 2.0×100 mm, GL サイエンス社製) を用い、カラム温度 40°C、流速 0.2 mL/min で、ビタミン B₁₂ 化合物を移動相 A [0.1% (v/v) 酢酸] と移動相 B (100% メタノール) のリニアグラジエント (0-5min, 15%B; 5-11min, 15-90% B; 11-15 min, 90-15% B) で溶出した。

ESI-MS はポジティブイオンモードで、衝突ガスにはアルゴンを使用した。本実験で使用した LC/ESI-MS 条件下ではビタミン B₁₂ 化合物は 2 価イオンを形成する (Ueta et al., 2011) ため、ビタミン B₁₂ 化合物の分子イオン [M+2H]²⁺ (C₆₃H₉₀CoN₁₄O₁₄P, 1356.4011) (m/z 678.2915) で分析を行った。

6) 紫外可視吸収スペクトル分析

最終精製標品は 1.0 mL の蒸留水に溶解した後、標準ビタミン B₁₂ 水溶液 (10 μmol/L) と共に光路長 1 cm の石英キュベットを用いて紫外・可視ダブルビーム分光光度計（島津製作所製 UV-2550）で測定した。

7) ¹H NMR スペクトル分析

最終精製標品は重水に溶解後、Bruker Avance DRX FT-NMR (500 MHz) スペクトルメーターを用いて ¹H NMR スペクトルを測定した。化学シフトは内部標準として 3-(trimethylsilyl)propionic acid-d₄ sodium salt (TSP) を用いて行った。

3-2 結果

クロマグロ 5 個体の肝臓中のビタミン B₁₂ 含量を定量した結果, 平均 357.5 ± 42.7 μg/100g と多量に含有されていた. 肝臓抽出液をシリカゲル 60TLC で分離した後, ビタミン B₁₂ 依存性大腸菌 *E. coli* 215 でバイオオートグラム分析を行った. その結果, 図 52 に示すようにクロマグロ肝臓には標準ビタミン B₁₂ の R_f 値と一致する活性スポットのみが観察され, ヒトに対して生理機能を有しないシュードビタミン B₁₂ を含まないことが示された.

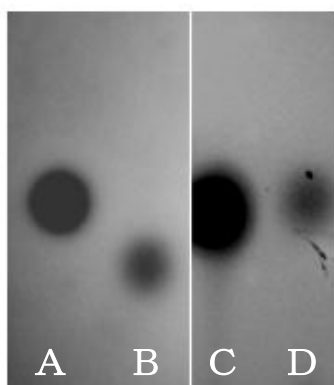


図 52 クロマグロ肝臓に含まれるビタミン B₁₂ 化合物のシリカゲル 60 TLC
バイオオートグラム分析

- A) 標準のビタミン B₁₂, B) 標準のシュードビタミン B₁₂,
C) クロマグロ肝臓抽出物, D) 標準のビタミン B₁₂

次に, 部分精製標品の LC/ESI-MS/MS 分析において, 標準ビタミン B₁₂ を分析した結果, ビタミン B₁₂ に由来するイオンピークが 7.2 分に検出された (図 53A). また, 保持時間 7.2 分で溶出されるイオンピークの LC/ESI-MS 分析ではビタミン B₁₂ に由来するシグナルが m/z 678.2920 に検出された (図 53C). 本イオンピークの MS/MS 解析からビタミン B₁₂ の下方配位子 (コリン環コバルト原子に配位したヌクレオチド) の塩基に由来するシグナルが m/z 359.1001 に検出された (図 53E). これらの分析データ値は, すべてクロマグロ肝臓から部分精製した標品の分析データ値と完全に一致していた (図 53B, D, F).

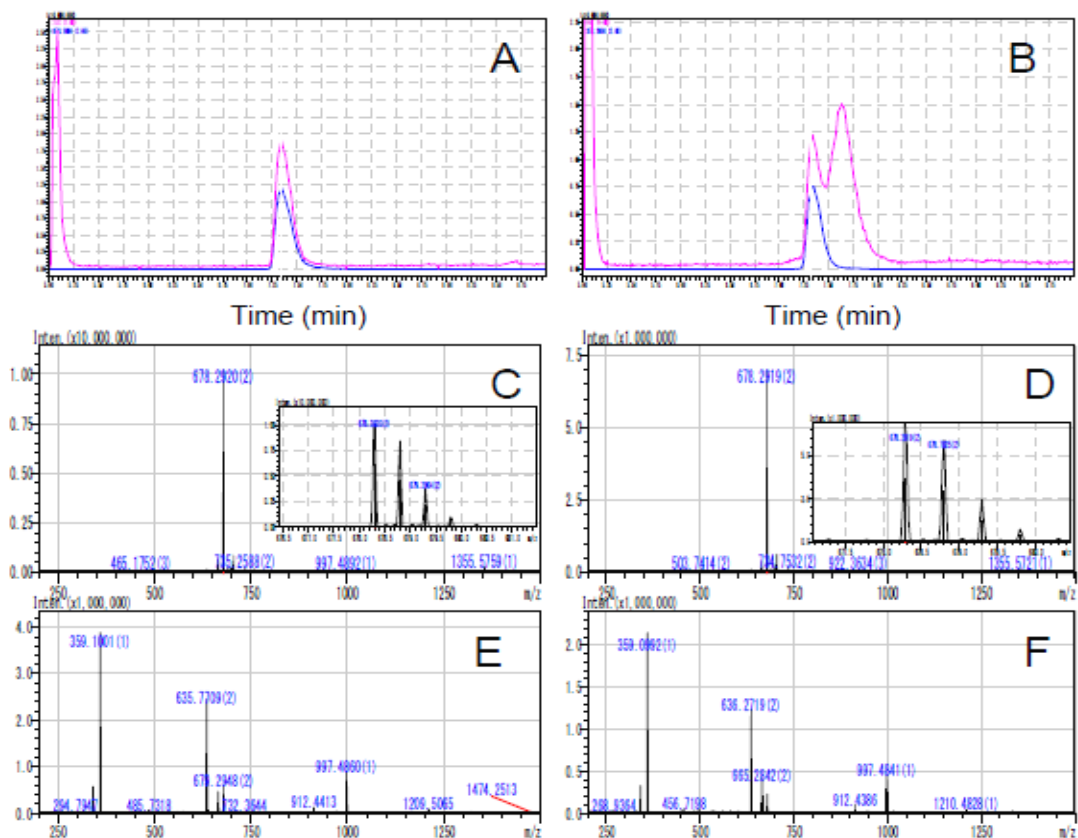


図 53 クロマトグロ肝臓から部分精製されたビタミン B₁₂ 化合物の LS/ESI-MS/MS 分析による同定

標準ビタミン B₁₂ (A) 及び部分精製標品 (B) のトータルイオンならびにビタミン B₁₂ 由来 m/z678.2914 のイオンクロマトグラム. パネル (A) 及び (B) に示す保持時間 7.2 分のイオンピークのマススペクトル[それぞれ (C) 及び (D)], パネル (C) m/z678.2920 及びパネル (D) m/z678.2919 のイオンピークの MS/MS スペクトル[それぞれ (E) と (F)]

クロマトグロ肝臓からの最終精製標品の紫外可視吸収スペクトルは、標準ビタミン B₁₂ のスペクトルと完全に一致していた (図 54) .

また、最終精製標品の ¹H NMR 分析から [¹H NMR スペクトルデータは δ_H 7.27 (1H, s, B4), 7.08 (1H, s, B2), 6.49 (1H, s, B7), 6.34 (1H, br s, ribose-H1), 6.08 (1H, s, corrin-H10), 2.57 (3H, s, corrin-H53), 2.53 (3H, s, corrin-H35), 2.25

(6H, s, B10 and B11), 1.86 (3H, s, corrin-H25), 1.44 (3H, s, corrin-H47), 1.39 (3H, s, corrin-H54), 1.38 (3H, s, corrin-H36), 1.23 (3H, d, $J=6$ Hz, propionamide-H3), 1.18 (3H, s, corrin-H46), 0.44 (3H, s, corrin-H20)となり, コリン環, ジメチルベンズイミダゾール, リボースの存在が確認された.

これら得られたデータは, すべて標準のビタミン B₁₂ のデータと完全に一致していた.

以上の結果から, クロマグロ肝臓には人に対して生理的に不活性なシェードビタミン B₁₂ は含まれておらず, すべて真のビタミン B₁₂ であることが明らかとなった.

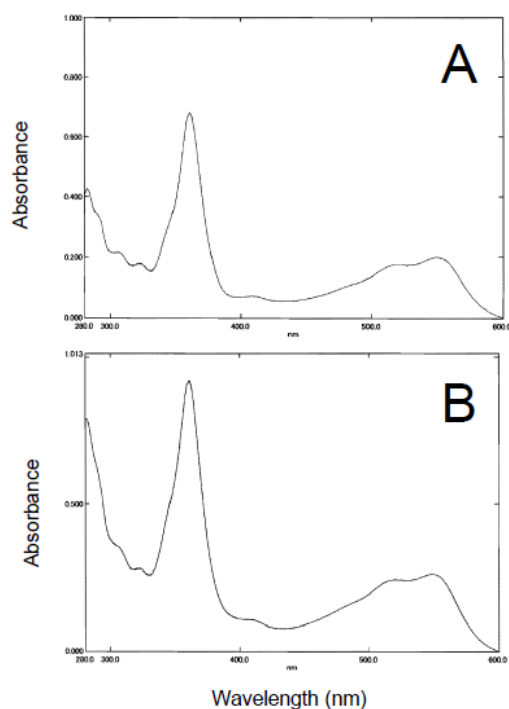


図 54 クロマグロ肝臓から精製したビタミン B₁₂ 化合物 (最終精製標品) の紫外・可視吸収スペクトル分析

A) 標準ビタミン B₁₂, B) 最終精製標品

3-3 考察

クロマグロ肝臓に含まれるビタミン B₁₂ を分析した結果, 平均 $357.5 \pm 42.7 \mu\text{g}/100\text{g}$ と多量に含まれることが明らかとなった. また, ヒトに対して生理活性を有しない

シユードビタミン B₁₂ は含まれていなかった。

文部科学省 (2010) の日本食品標準成分表では、クロマグロの魚肉のビタミン B₁₂ 含量は、赤身で 1.3 μ g/100g、脂身 (とろ) で 1.0 μ g/100g と低い。また、ヒトの重要なビタミン B₁₂ の供給源である牛肝臓のビタミン B₁₂ 含量は 52.8 μ g/100g とされている。

Nishioka et al. (2007) は、キハダの血合肉にはビタミン B₁₂ が 52.9 μ g/100g 含まれており、牛肝臓に匹敵するほどの多量のビタミン B₁₂ が含まれると報告している。さらに、西岡ら (2010) は、カツオの肝臓では、ビタミン B₁₂ が 40.9 μ g/100g 含まれていたと報告している。

これらのことから、本研究ではクロマグロ肝臓は、牛肝臓の約 6.8 倍、カツオ肝臓の約 8.7 倍のビタミン B₁₂ が含まれていることが明らかとなり、クロマグロはビタミン B₁₂ を肝臓に多量に蓄積する能力を有することが推察された。

魚類の肝臓を生食することは稀であり、ほとんどの場合加熱調理後、食される。魚類の肝臓中のビタミン B₁₂ の調理損失に関する知見はないが Nishioka et al. (2011) は、魚肉の調理損失を約 50% と評価している。そこで、クロマグロ肝臓中のビタミン B₁₂ の調理損失を 50% と仮定すると、1 日あたり 1.4g のクロマグロ肝臓の摂取で日本人の成人男女の食事摂取基準・推奨量 (2.4 μ g/日) (厚生労働省, 2009) を満たすことが可能となる。

以上のことからクロマグロの肝臓はビタミン B₁₂ の供給源として有効活用が十分期待できる。

第4節 スルメイカ肝臓に含まれるビタミン B₁₂化合物の同定と含量

緒論

本研究では、生鮮（生）クロマグロから排出される鰹及び内臓の食品素材としての有効活用法を検討するために遊離アミノ酸等の機能性成分を検討した結果、肝臓が優良な部位であると考えられるとともに、肝臓に多量のビタミン B₁₂が含まれていることを見出した。（本章第2節及び第3節）

そこで、クロマグロの肝臓中に含まれるビタミン B₁₂の由来を検討するために、クロマグロの主な餌料であるスルメイカ *Todarodes pacificus* に着目した。

また、日本食品標準成分表では、イカ類の可食部（生、内臓等を除く）100gあたりのビタミン B₁₂含量は、スルメイカで 6.5 μg、ケンサキイカで 2.5 μg、コウイカで 1.4 μg、ヤリイカで 1.1 μg と比較的 low、内臓も食するホタルイカでも 14.0 μg 程度に留まり（文部科学省，2010），イカ類の肝臓を含む内臓等のビタミン B₁₂含量に関する知見はない。スルメイカの肝臓は塩辛や魚醤油の原料としても利用され、食品加工の原材料としても重要であるとともに、イカ醤油（いしる）にはビタミン B₁₂以外に未同定のビタミン B₁₂化合物が存在することが報告されている。（Watanabe et al., 2004）

これらのことから本節では、スルメイカの肝臓に着目し、スルメイカ肝臓中に含まれるビタミン B₁₂の定量及びビタミン B₁₂化合物が真のビタミン B₁₂であるかどうか検討を行った。

4-1 実験材料及び方法

1) 材料

2011年7月1日に鳥取水産試験場所属の試験船「第一鳥取丸」が鳥取県沖合で実施した釣獲調査により採捕されたスルメイカ 10 個体（平均外套背長 159mm，平均体重 87g）を直ちに冷蔵保存し、図 55 に示す肝臓部分を採取し重量（平均重量 8.8 ± 4.1g）を測定後、分析まで -30℃ で凍結保存した。

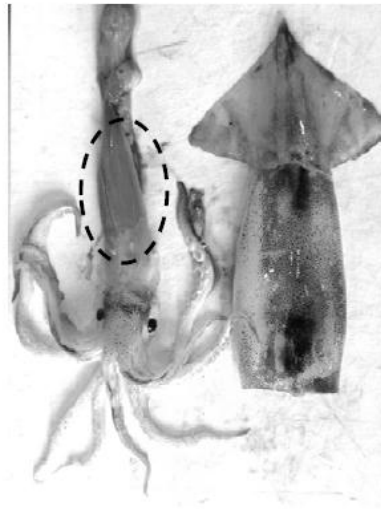


図 55 スルメイカの肝臓

破線の部分を実験材料として用いた.

2) ビタミン B₁₂ の定量

ビタミン B₁₂ の定量は、本章、第 3 節、3-1、2) の *L. delbrueckii* subsp. *lactis* ATCC7830 を用いた微生物学的定量法で行った.

3) *E. coli* 215 を用いた TLC バイオオートグラム分析

ビタミン B₁₂ のバイオオートグラム分析は、本章、第 3 節、3-1、3) の方法で行った.

4) Easi-Extract ビタミン B₁₂ イムノアフィニティーカラムによる精製

予め 75% エタノールで洗浄後、蒸留水で平衡化させた Sep-pak® vac 20cc (5 g) C18 カートリッジ (Waters) に上記スルメイカ肝臓抽出液 100 mL を負荷した. 蒸留水 20 mL でカラムを洗浄後、75% エタノール 10 mL で樹脂に吸着したビタミン B₁₂ 化合物を溶出させた. 溶出液は、遠心エバポレーターで乾固した後、1 mL の蒸留水に溶解させた. この時生じた不溶性画分は、遠心分離により除去した.

上記溶出液 1 mL を Easi-Extract Vitamin B₁₂ イムノアフィニティーカラム (R-Biopharm 社製) に負荷した. 蒸留水 10 mL でカラムを洗浄後、メタノール 3 mL

で樹脂に吸着したビタミン B₁₂ 化合物を溶出させた。溶出液は減圧下にて遠心エバポレーターで乾固させた。

5) LC/ESI-MS/MS 分析

ビタミン B₁₂ の LC/ESI-MS/MS 分析は、前述の抗体カラム精製物を用いて、本章、第 3 節、3-1, 4) の方法で行った。

4-2 結果

スルメイカの肝臓のビタミン B₁₂ 含量を微生物学的定量法により測定した結果、 $61.2 \pm 25.6 \mu\text{g}/100\text{g}$ (1 個体あたりの肝臓では $6.1 \pm 4.8 \mu\text{g}$) ものビタミン B₁₂ が含まれており、ビタミン B₁₂ の良い供給源とされる牛肝臓の $52.8 \mu\text{g}/100\text{g}$ (文部科学省, 2010) より多く含まれていた。このことから、クロマグロの主な餌料となるスルメイカの肝臓には、多量のビタミン B₁₂ が含まれることが明らかとなった。

スルメイカ肝臓に含まれるビタミン B₁₂ 化合物をビタミン B₁₂ 依存性大腸菌によるシリカゲル 60TLC・バイオオートグラム分析した結果、スルメイカ肝臓抽出液中には標準ビタミン B₁₂ と同一の R_f 値のみにビタミン B₁₂ 活性を示すスポットが検出され、ヒトに対して生理的に不活性なシュードビタミン B₁₂ に由来するスポットは検出されなかった (図 56)。

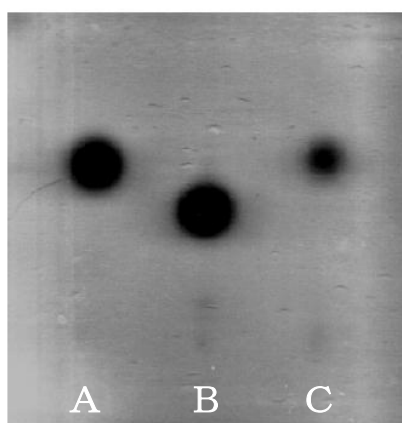


図 56 スルメイカ肝臓に含まれるビタミン B₁₂ 化合物のシリカゲル 60 TLC バイオオートグラム分析

A) 標準のビタミン B₁₂, B) 標準のシュードビタミン B₁₂, C) スルメイカ肝臓抽出物

次に、スルメイカ肝臓から精製されたビタミン B₁₂ 化合物の LC/ESI-MS/MS 分析の結果、ビタミン B₁₂ に由来するイオンピーク (m/z 678.2914) が 7.35 分に検出された (図 57A) . また、保持時間 7.35 分のイオンピークの LC/ESI-MS 分析ではビタミン B₁₂ に由来するシグナルが m/z 678.2887 に検出された (図 57B) . 本イオンピークの MS/MS 解析からビタミン B₁₂ の下方配位子 (コリン環コバルト原子に配位したヌクレオチド) の塩基に由来するシグナルが m/z 359.0989 に検出された (図 57C) .

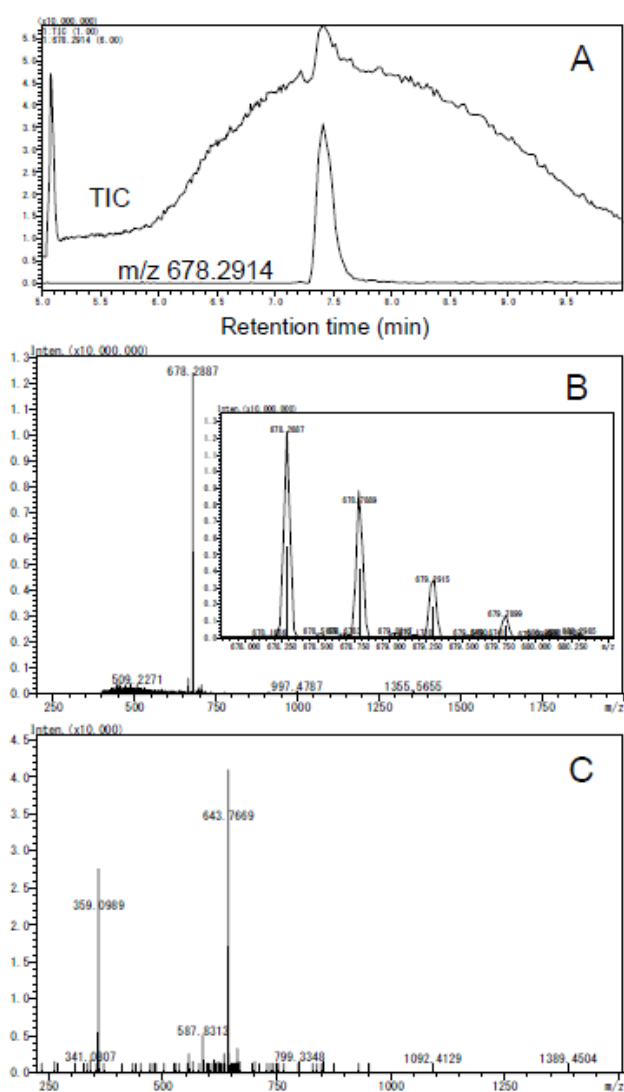


図 57 スルメイカ肝臓から精製されたビタミン B₁₂ 化合物の LC/ESI-MS/MS 分析
 A) 精製物のトータルイオンならびにビタミン B₁₂ 由来 m/z678.2914 の
 イオンクロマトグラム, B) 7.35 分のイオンピークのマススペクトル分析,
 C) m/z678.292 のイオンピークの MS/MS スペクトル分析

これらの値はすべて標準ビタミン B₁₂ の値と完全に一致していた。

以上の結果から、スルメイカ肝臓にはヒトに対して生理的に不活性なシェードビタミン B₁₂ は含まれておらず、すべて真のビタミン B₁₂ であることが明らかとなった。

4-3 考察

境漁港に水揚げされるクロマグロの肝臓に多量のビタミン B₁₂ が含まれている理由は、主要な餌料であるスルメイカの肝臓のビタミン B₁₂ に起因することが推定された。

本研究結果からスルメイカ肝臓 4g の摂取で日本人成人男女のビタミン B₁₂ の食事摂取基準（推奨量）2.4 μg/日（厚生労働省，2009）を満たすことができるが、スルメイカの肝臓には重金属類が特異的に濃縮されており、特に Cd について、及川ら（2003）は、39 μg/g 湿重量、石崎ら（1970）は、15.4 μg/g から 94.0 μg/g 湿重量（平均 46.3 μg/g 湿重量）と多く含むことが報告されている。

我が国の Cd の耐容摂取量は 7 μg/kg 体重/週（体重 50kg の人では 350 μg/週あるいは 50 μg/日）と評価されている（食品安全委員会ホームページ）が、日本人は日常の食事から Cd を 21.4 μg/日（体重 50kg 程度のヒトでは 2.9 μg/kg 体重/週）摂取（厚生労働省ホームページ）しており、現状では耐容摂取量を下回っている。しかし、ビタミン B₁₂ の補完目的などでスルメイカ肝臓やその加工品を日常的に摂取することは、Cd 摂取量を著しく増大させることになり、健康上問題であると考えられる。

第5章 東郷湖産ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂化合物の同定と含量

緒論

ヤマトシジミ *Corbicula japonica* は、シジミ科の二枚貝で、河川の河口など淡水と海水が入り混じる汽水域の砂礫底で見られる。「黒いダイヤ」とも呼ばれるヤマトシジミは、山陰地方では島根県の宍道湖産が有名であるが、鳥取県の東郷湖産のものは大粒で評価が高く県内で重要な産地となっている。

東郷湖では、東郷湖漁業協同組合に鳥取県知事が免許した漁業権に基づき、漁業者がシジミ漁業を営んでいる。そのため、組合では重要な資源であるヤマトシジミの増殖保護を行うため、天然稚貝の移植放流や覆砂による漁場造成を行うとともに、漁業者の一日当たりの漁獲量や操業日数、操業時間の規制を行うとともに、漁具（ジョレン）の目合い規制を行い小型個体の保護を行っている。

東郷湖のヤマトシジミの近年3年の水揚量（鳥取県栽培漁業センター調べ）は、2010年180t、2011年134t、2012年108tであり、3年間の平均水揚量は、141tとなるが近年は水揚量が減少傾向である。

貝類は海水と真水中に存在するビタミン B₁₂ 合成能を有するバクテリアを多量に取込むことから、ビタミン B₁₂ (>10 μg/100g 湿重量) (Herbert, 1996) の優れた供給源であることが知られており、我が国においても魚介類がビタミン B₁₂ の主要な供給源である (Yoshino et al., 2005)。しかし、ビタミン B₁₂ 合成能を有するバクテリアは、ビタミン B₁₂ の下方配位子が異なるヒトに不活性なコリノイド化合物を合成することができる。最近、谷岡ら (2012) は、ある食用貝類に多量のシュードビタミン B₁₂ (ヒトに対して生理的に不活性でアデニンを下方配位子の塩基に配位するコリノイド化合物) が含まれていることを報告した。

また、ヤマトシジミが人において生理活性がある“真のビタミン B₁₂”を含むのか、あるいはシュードビタミン B₁₂ が含まれているのかについての詳細な知見はない。

そこで本章では、東郷湖ブランドのヤマトシジミの栄養成分の特徴に関する知見を得ることで、ブランド化の後押しが可能となるため、東郷湖産ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物の化学的特徴について検討した。

5-1 実験材料及び方法

1) 材料

ビタミン B₁₂ はシグマ社製, *L. delbrueckii* sub. *lactis* ATCC7830 用のビタミン B₁₂ 基礎培地は日水製薬社製を用いた. その他全ての試薬は特級試薬を用いた.

また, ヤマトシジミは鳥取県の東郷湖で 2011 年に漁獲されたものを使用した.

2) ビタミン B₁₂ の抽出及び定量

25 個体から 50 個体のヤマトシジミの貝殻を取り除き, 軟体部(約 4g 湿重量)をミキサー(TML160;TESCOM & CO, LTD)を用いて均質化し, 破砕液の一部(2.0g)を分析試料として用いた. ビタミン B₁₂ の抽出および定量は, 第 4 章, 第 3 節, 3-1, 2) の *L. delbrueckii* subsp. *lactis* ATCC7830 を用いた微生物学的定量法で行った.

3) LC/ESI-MS/MS によるビタミン B₁₂ 化合物の同定

2012 年 5 月に東郷湖で漁獲されたヤマトシジミの軟体部(約 100g 湿重量)に 1.0L の蒸留水を加えミキサー(TML160)で均質化した. 破砕液に 0.57mol/L 酢酸緩衝液(pH 4.5) 50mL と 0.05gKCN を添加し, ビタミン B₁₂ を 30 分間加熱抽出した. 抽出液は室温まで冷却後, 5000×g で 10 分間遠心分離し, 沈殿物を除去した. 上澄み液(約 250mL)は第 4 章, 第 4 節, 4-1, 4) と同様に Sep-pak Vac20cc(5g)C18 カートリッジ(ウォーターズ社製)を用いて部分精製した. また, 残りの上澄み液(約 250mL)も同様に処理した.

C18 カートリッジの溶出液はエバポレーターで乾固させた後, 蒸留水 5 mL に溶解した. 不溶性物質を除去するために 10,000×g で 10 分間遠心分離し, 上澄み液を得た.Easi-Extract ビタミン B₁₂ イムノアフィニティーカラムによる精製は, 第 4 章, 第 4 節, 4-1, 4) と同様の方法で行った. ビタミン B₁₂ の LC/ESI-MS/MS 分析は, 抗体カラム精製物を用いて, 第 4 章, 第 3 節, 3-1, 4) の方法で行った.

5-2 結果

1) 東郷湖産ヤマトシジミのビタミン B₁₂ 含量の月別変動

東郷湖産のヤマトシジミのビタミン B₁₂ 含量を微生物学的定量法で測定した結果を図 58 に示した。ヤマトシジミのビタミン B₁₂ 含量(17.3~22.5 μg/100g 湿重量)は、文部科学省(2010)で記載されている数値(62.4 μg/100g 湿重量)よりかなり低かったが、食用貝類がビタミン B₁₂ (Herbert, 1996) の優れた供給源であると評価された値(>10 μg/100g 湿重量)よりも高かった。

また、東郷湖産ヤマトシジミのビタミン B₁₂ 含量は 8 月と 9 月以外は、年間を通じて一定の値を示した。

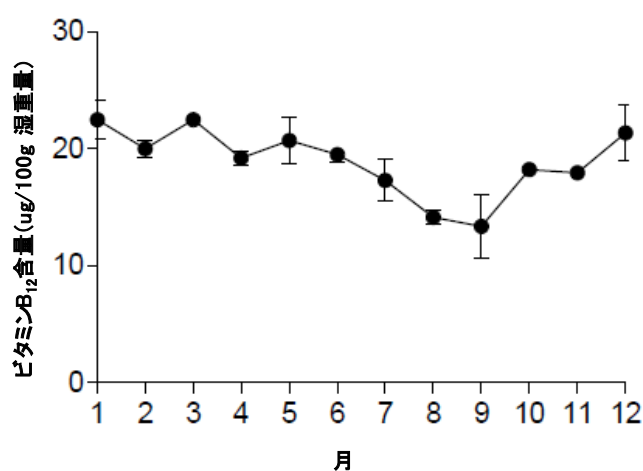


図 58 東郷湖産ヤマトシジミのビタミン B₁₂ 含量

※数値は平均値±標準偏差(n=3)

2) ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物の同定

ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物が“真のビタミン B₁₂”であるかどうかを LC/ESI-MS/MS を用いて検討した。図 59 A で示されるように 360nm においてビタミン B₁₂ 化合物は、7.13min(ピーク a; 3つのピークの総面積の 5.6%), 7.27min(ピーク b; 89.7%)および 7.73min(ピーク c; 4.8%)の3つのピークで溶出された。

主要なピークである図 b は標準のビタミン B₁₂ と同じ保持時間を示した。

Hashimoto et al. (2012) の研究では、標準のビタミン B₁₂ 及びシュードビタミン B₁₂ の主要なマススペクトルは、それぞれ m/z 678.2937[M+2H]²⁺と 672.77870 の [M+2H]²⁺の二価イオンを有していた。MS/MS スペクトル分析では、ビタミン B₁₂ とシ

ユードビタミン B₁₂ のヌクレオチド部分がそれぞれ m/z359.09 と 348.06 のイオンに起因することが示された。また m/z997.48 のイオンはコリン環に由来し、両方のビタミン B₁₂ 化合物で観察されました。標準のビタミン B₁₂ の LC/ESI-MS/MS クロマトグラムを図 60 に示した。

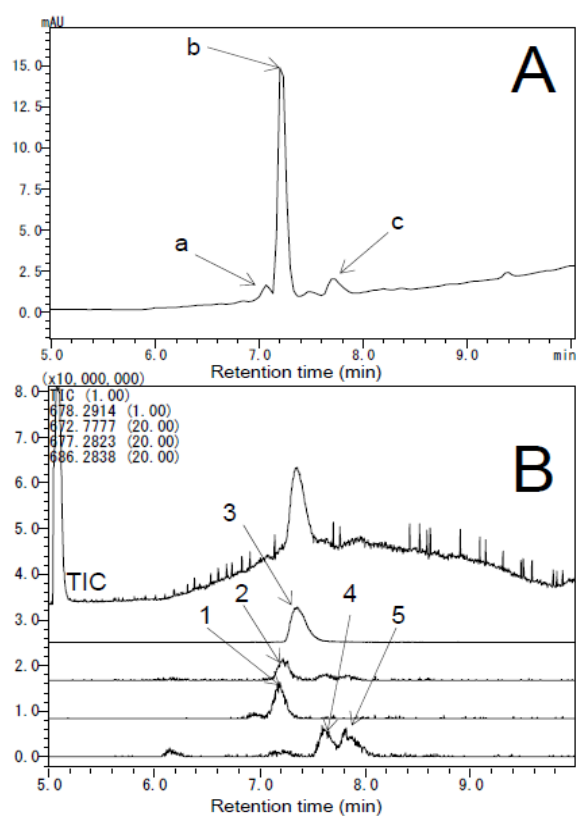


図 59 LC/ESI-MS 分析におけるヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物の溶出パターン

A) 360nm の吸光度のクロマトグラム

B) LC/ESI-MS クロマトグラム

; 精製されたビタミン B₁₂ 化合物の m/z 672.7749 (×20) (ピーク 1),
 m/z 677.2838 (×20) (ピーク 2), m/z 678.2902 (×3) (ピーク 3) 及び
 m/z 686.2839 (×20) (ピーク 4 および 5) と全イオンクロマトグラム (TIC)

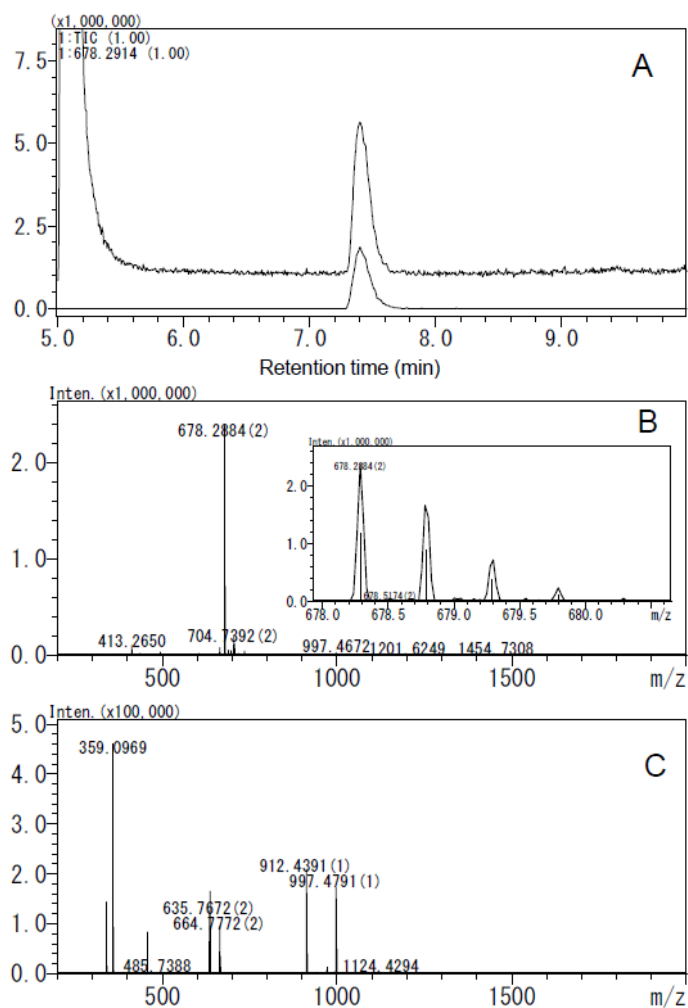


図 60 標準のビタミン B₁₂ の LC/ESI-MS/MS クロマトグラム

- A) 標準のビタミン B₁₂ の TIC と m/z678.2914 のクロマトグラム
- B) ビタミン B₁₂ のイオンピークのマススペクトル (MS) (図内:m/z678.0~m/z680.0 の MS)
- C) MS/MS スペクトル

図 59 B で示されるように、ヤマトシジミから精製されたビタミン B₁₂ 化合物は、7.17min(m/z 672.7749) (ピーク 1), 7.23min(m/z 677.2838) (ピーク 2), 7.27min(m/z 678.2902) (ピーク 3), 7.60min(m/z 686.2838) (ピーク 4) 及び 7.85min(m/z 686.2838) (ピーク 5) の保持時間で 5 つのイオンピークで溶出された。m/z 672.7749(ピーク 1)及び 678.2902(ピーク 3)のイオンピークの保持時間は、標準のビタミン B₁₂ とシュードビタミン B₁₂ の保持時間と完全に一致した。さらに、これらイオンピークの MS および MS/MS のスペクトルは、それぞれ標準のビタミン B₁₂ (図

61 パネル a-3, b-3) と シュードビタミン B₁₂ (図 61 パネル a-1, b-1) と同一であった。

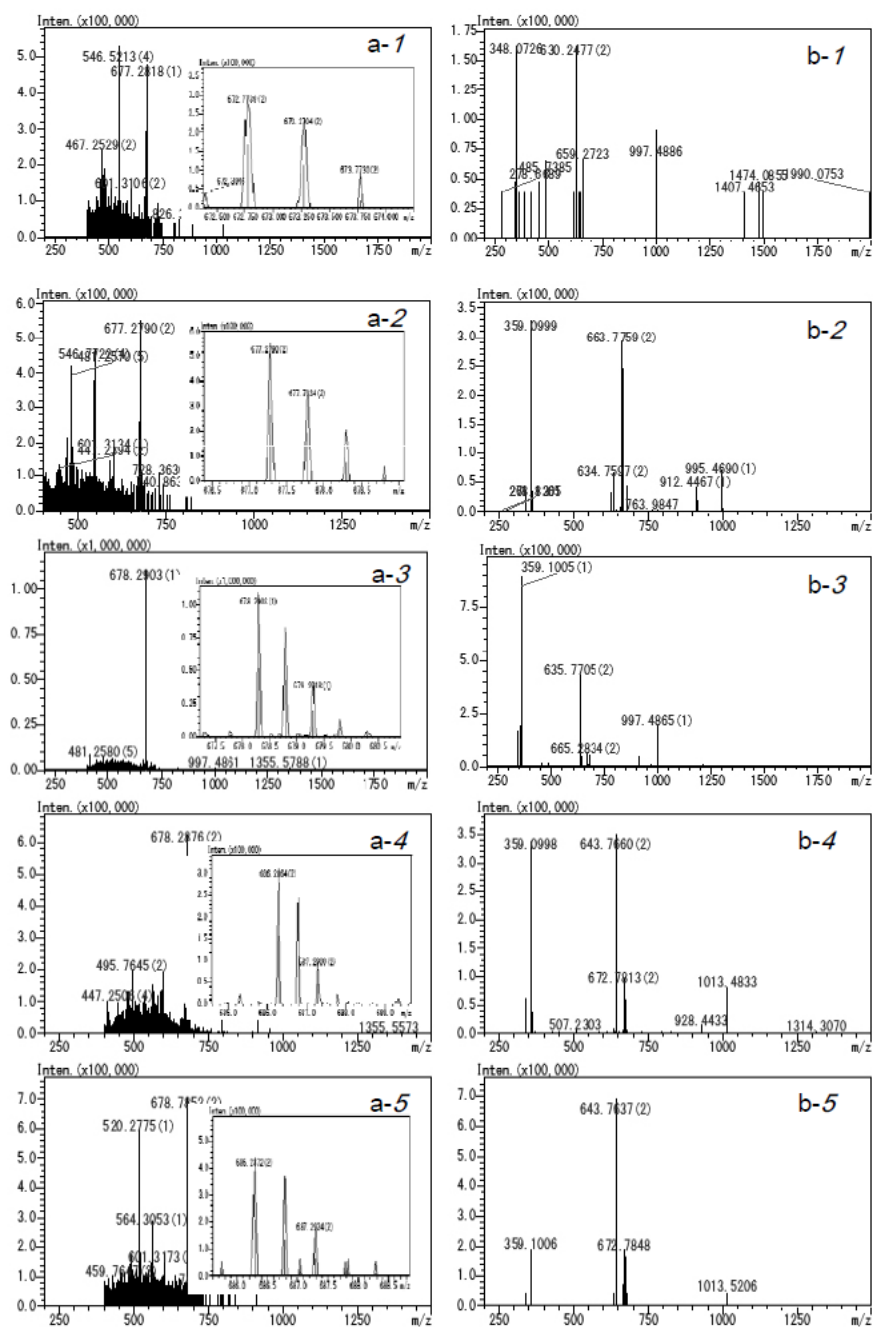


図 61 ヤマトシジミから精製されたビタミン B₁₂ 化合物の

MS 及び MS/MS のスペクトル

イオンピーク 1, 2, 3, 4 及び 5 について,

MS スペクトルは, パネル a-1, a-2, a-3, a-4 及び a-5

MS/MS のスペクトルは, パネル b-1, b-2, b-3, b-4 及び b-5

3) ヤマトシジミに含まれている未同定のビタミン B₁₂ 化合物

小さなイオンピーク 2, 4 及び 5 の MS/MS スペクトルにおいて下方配位子のヌクレオチドに由来する m/z 359.09 がすべてのピークで検出されたが, コリン環に由来する m/z 997.48 は m/z 995.46 (ピーク 2), m/z 1013.49 (ピーク 4) 及び m/z 1013.52 (ピーク 5) へ移動していた. これらの結果は, ヤマトシジミに様々に修飾されたコリン環構造を有するビタミン B₁₂ 化合物が少量含まれていることを示唆している.

5-3 考察

本研究により, ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物の特性が明らかになった. LC/ESI-MS/MS 分析 (図 59 及び 61) から, ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物のほとんどが“真のビタミン B₁₂” (約 90%) であることが明らかとなった. Watanabe et al. (2001) は, 一般の食用貝類 (アサリ, カキ及びムールガイ) の主要なコリノイド化合物が真のビタミン B₁₂ であることを報告しているが, 谷岡ら (2012) は, 相当な量のシュードビタミン B₁₂ がアワビに存在することを報告している. 本研究においても, ヤマトシジミに少量ではあるが不活発なコリノイド化合物 (3 種類のコリン環が修飾されたコリノイドとシュードビタミン B₁₂) が含まれていることが明らかとなった (図 62). 現在まで魚介類にこの様なコリン環が修飾されたコリノイド化合物 (恐らく非天然物) が含まれている報告はない. これら未同定のコリノイド化合物はビタミン B₁₂ (Stupperich et al., 1991) の消化管吸収に関与する内因子との結合が弱いことが推定されるためヒトにとって吸収利用されないことが示唆された.

以上のようにヤマトシジミは少量の不活発なコリノイド化合物を含むが, 殻を除く軟体部重量がわずか 15g (平均値 17.1 μ g/100g 湿重量) の摂取で成人男女の推奨量 (2.4 μ g/日) (Institute of Medicine, 1998) を満たすことができるため, ヤマトシジミがビタミン B₁₂ の優れた供給源であることが明らかとなった.

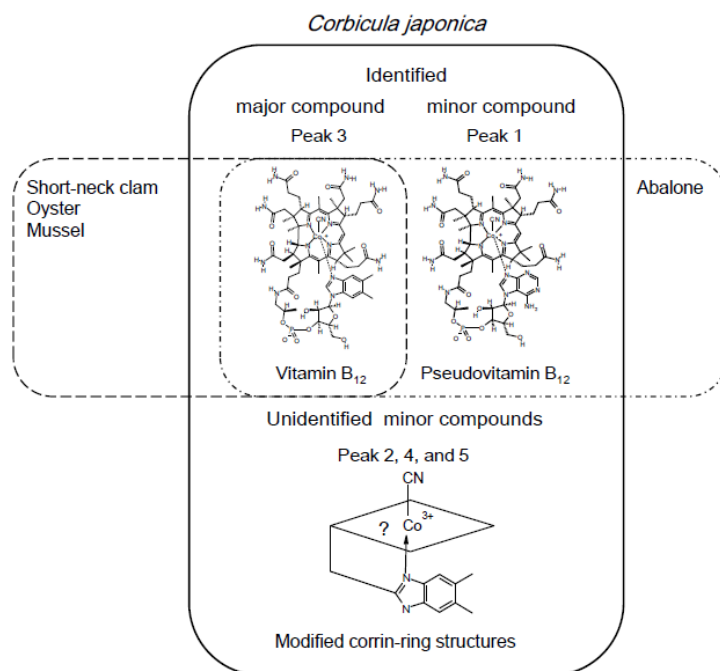


図 62 ヤマトシジミとその他の食用貝類に含まれるビタミン B₁₂ 化合物の関係

第6章 総合考察

本研究では、鳥取県で水揚げされる魚介類の優位性をアピールしたブランド化や利用加工を行うための知見を得ることを目的として、鳥取県内に水揚される主要魚種であるハタハタ、マアジ、マサバ、ウルメイワシ、ソウハチ及びアカガレイについて、季節や魚体の大きさ等による脂質含量の変動を明らかにするため、脂質量含量の定量分析を行った。表 26 に本研究結果をまとめた魚種別の脂質含量とブランド化の可能性を示した。

表 26 魚種別の脂質含量の特徴とブランド化の可能性

魚種	脂質含量			特徴を利用した ブランド化の可能性
	高い月	%	特徴	
ハタハタ	周年	約10	体長と脂質含量にゆるやかな正の相関(雄 > 雌) 脂質含量が秋田県産より高い	○(ブランド化済)
マアジ*	6月	約10	脂質含量は浜田産に及ばない	×
マサバ*	9月, 10月	約20	9月, 10月は, 特に尾叉長30cm以上の個体の脂質含量が高い(20%以上)	○
ウルメイワシ*	6月	約6~9	特徴なし	×
ソウハチ(雌)*	8月?	約5	脂質含量が低く, 年変動が少ない(約2~5%)	×
アカガレイ(雌)*	3月	約4	脂質含量が低く, 年変動が少ない(約2~4%)	×

*産卵に関与しない大きさの個体を除く

鳥取県産ハタハタは、年間を通して脂質含量が約 10%あり、産卵に関与しない群れであるため魚肉に脂質を蓄えており、美味しいと考えられた。一方、ハタハタで全国的に有名な秋田県産ハタハタは、9月に脂質含量が最大の約 8%となり、その後、沿岸域で産卵を行う 12月にかけて徐々に減少し、3%から 5%程度となる（塚本，2007）ことから、鳥取県産ハタハタは、秋田県産よりも脂ののりについて優位性があることが明らかとなった（第 2 章第 1 節）。

また、鳥取県産の大型のハタハタは、小型のものよりも脂質含量が高い傾向が見られたことから、大型魚について月別、漁場別の脂質含量を調査した結果、これらの要因と脂質含量に関連性はなく、漁期中の脂質含量が約 10%あることから、鳥取県産魚 PR 推進協議会において全長 20 cm以上の鳥取県産ハタハタを「とろはた」と名付け、2010 年 10 月からブランド化されたことは大きな成果となった。

マアジは、脂質含量が 6月に高かったものの、「どんちっちアジ」でブランド化

している浜田産のマアジで脂質含量が最高となる4月の約15%には及ばなかった（第2章第2節）。

秋の美味しい鯖は、もったいないから嫁には食べさせたくないという意味の場合の「秋鯖は嫁に食わずな」と言われるように、マサバは、9月から10月に脂質含量が高く約20%であった。特にその時期の尾叉長30cmを超える大型のマサバは、脂質含量が20%から30%とより高い傾向が見られた。「のどぐろ」と呼ばれるアカムツは、脂ののりが良い魚で知られている。清川ら（2007）は、島根県産、他県産及び韓国産のアカムツの脂質含量を調査した結果、数%から40%程度であり、島根県西部の小型底びき網で漁獲されたアカムツは、最大25%程度としている。このことから、脂質含量が20%から30%あるマサバは、非常に脂ののりが良く、アカムツにも劣らない“脂ののり”と判断出来る。

このため、ブランド化が有望視されるが、9月から10月の境漁港のマサバの水揚量のうち大型魚の占める割合が少ない状況である（第2章第3節）。

ウルメイワシは、脂質含量の面からは、特徴や優位性は見いだせなかったが、脂質含量が約2%から8%と高くなく、他産地よりも魚体が大きいことから、丸干し、目刺しへのさらなる利用を進めると良いと考えられた（第2章第4節）。

ソウハチは、カレイ類は脂質含量が低いとされているように、脂質含量の年変動幅が小さく、約2%から5%であった。このため、一夜干しなどの干物に利用に適した魚と言える（第2章第5節）。

アカガレイは、ソウハチと同様に脂質含量の年変動幅が小さく、約2%から4%であった。一方、ソウハチと異なり卵巣発達にともなう脂質含量の減少は発生せず、産卵終了後に大きく減少していた（第2章第6節）。

併せて、市場や水産加工場の現場で、非破壊かつ瞬時（数秒）に魚の脂質含量を測定する技術が望まれている。そこで、ポータブル型近赤外分光分析装置で魚の可食部の脂質含量を測定するのに必要な検量線を作成した結果、ハタハタ、マアジ、マサバ、ウルメイワシ、ソウハチ及びアカガレイの各魚種について、実用に耐えるものが作成でき、この検量線をインストールしたポータブル型近赤外分光分析装置により各魚種の脂質含量を測定することが可能となった。今後は、検量線の精度向

上を行うとともに、本研究で作成した検量線を他の同型装置で用いる場合には、機差補正を行う必要がある。（第2章第1節，2節，3節，4節，5節，6節）

また、この技術は生きている魚にも応用できることから、現在、鳥取県内で行われているキンザケ養殖やマサバの陸上養殖において、養殖中の魚の脂質含量の把握に利用でき、給餌量の調整に活用することが可能である。

次に、鳥取県産のイワガキについて、食品学的な成分特性を明らかにするため、遊離アミノ酸の分析を行った（第3章）。

5月から8月又は9月まで月別に分析を行った結果、旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸の和は、イワガキの大きさや漁場に関係に関係なく、5月が最も高く、その後、徐々に減少した。また、イワガキの大きさで比較すると差は見られず、漁場で比較すると河川が流入する漁場の方が高い傾向が見られることが明らかとなった。鳥取県でのイワガキの産卵は、7月上旬から9月上旬頃と報告されている（山田，1991）。このことから、鳥取県のイワガキは、産卵のために生殖腺が発達し体内の栄養成分を消費していくため、5月の遊離アミノ酸含量が多いと考えられる。しかし、現在のイワガキの漁期は、6月からとされているため、流通を考えると6月が旬と考えられた。漁業者からの聞き取りによると、漁期が定められていない昔は、3月や4月のイワガキが美味しかったとの情報もある。本研究では検討していないが、3月や4月は、5月に比べて、旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸の割合が多いことも考えられる。また、河川が流入している漁場で漁獲されたイワガキは、河川から海へ流れ込む栄養塩により、海水中のプランクトンが多く増殖し、イワガキの餌料環境が良くなるため、河川が流入していない漁場よりも総遊離アミノ酸含量が多くなるのではないかと推察された。

イワガキの総遊離アミノ酸含量について、田中（2004）は、岩手県産イワガキで通年的に2,000 mg/100gで推移したと報告している。井岡ら（2003）は、隠岐島産のイワガキ（5月から8月）の2年貝で1,000 mgから1,400 mg/100g、3年貝で1,400 mgから2,000 mg/100g程度で、総遊離アミノ酸量は産卵期を境に大きく変動（低下）するとしている。本研究で用いたイワガキ（5月から8月）の値は1,000 mgから1,600 mg/100gであり、隠岐島産の2年貝とほぼ同様のものではなかった。

本研究で用いたイワガキの年齢を知りたいところではあるが、イワガキの成長は餌料環境の違いにより異なり、全重量で一概に比較できないこと、成熟や産卵による軟体部重量が変化することから年齢の推定が困難である。鳥取県のイワガキは、天然産であることから隠岐島産の養殖イワガキと比べ、成長が遅く漁獲サイズに達するまでに5年以上かかるとされている。

また、本研究と岩手県産のイワガキの総遊離アミノ酸含量を比較すると、岩手県産のイワガキの方が約400 mg から1,000 mg/100g 多い結果となった。その主な遊離アミノ酸は、イワガキに最も多く含まれるタウリンであり、本研究ではタウリンが600 mg から1,000 mg/100g であるのに対し、岩手県産は1,200 mg から1,300 mg/100g と多く含まれていたが、その原因の解明までには至らなかった。

さらに、沖合底びき網で漁獲される未利用魚種であるゲンゲ類としてクロゲンゲ及びアゴゲンゲの生鮮又は加工食品原料への有効活用法を検討するために遊離アミノ酸、脂肪酸及び有害金属含量の分析を行った（第4章第1節）。

機能性成分及び脂肪酸については、特徴は見られなかった。有害金属含量はヒトが食するにあたり問題がないと考えられ、旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸の割合は、比較に用いた、サワラ、タラ、ヒラメ、ブリよりも豊富であった。このことから、鮮魚あるいは加工食品原料として十分に利用可能であることが明らかとなった。特に、両魚種とも脂質含量が低いことを利用し、干物などの加工品の原料に適していると考えられた。今後、この結果を活用するためには、クロゲンゲ及びアゴゲンゲを珍味として干物などに加工し、ネーミングを付けて試験的に販売することで、徐々に食べる習慣や魚に付加価値を与える工夫が必要であると考えられる。

加えて、飼料のみにしか利用されていないクロマグロの鰓・内臓を生鮮又は加工食品原料として有効な活用を目指すため、遊離アミノ酸及び有害金属含量並びに、肝臓のビタミンB₁₂含量の分析を行った（第4章第2節及び第3節）。

鰓・内臓各部位の旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸の割合を比較すると、販売されている心臓、精巣及び卵巣、消化内容物の影響を受けたと考えられる幽門垂や腸を除くと、肝臓が39%と最も高かった。肝臓は、内臓の中で大きな部位であると共に柔らかいため分別しやすく、有効活用が見込める。さらに、有害金属含量は、

有害な金属元素である Cd と Hg は各内臓とも湿重量あたり 100g あたり 0.5 mg 程度以下であったが、特に肝臓において Cd 含量が高く、クロマグロの餌料であるスルメイカの内臓の Cd が肝臓に蓄積されたことが示唆された。そのため、妊婦や児童は摂取を控え、それ以外の成人においても 1 週間あたり 10g を目安にする必要があると考えられた。

機能性成分であるビタミン B₁₂ 含量は、約 360 μ g/100g 含まれており、牛肝臓の約 6.8 倍含まれていることが明らかとなった。また、ヒトに対して生理的に不活性なシュードビタミン B₁₂ ではなく、真のビタミン B₁₂ であることを確認した。成人のビタミン B₁₂ の推奨量は 2.4 μ g/日とされており（厚生労働省，2009），クロマグロの肝臓約 0.7g で満たされる計算となる。また、クロマグロ肝臓に多く含まれるビタミン B₁₂ は、クロマグロの主な餌料であるスルメイカ肝臓に由来することも明らかになった（第 4 章第 4 節）。

最後に、大粒で評価が高い鳥取県東郷湖産のヤマトシジミについて、ブランドの後押しとなると考えられる機能性成分の一つとしてビタミン B₁₂ の分析評価を行った（第 5 章）。その結果、ヤマトシジミに含まれるビタミン B₁₂ 化合物のほとんどが“真のビタミン B₁₂”（約 90%）であることが明らかとなった。また、ビタミン B₁₂ は、8 月と 9 月を除き年間を通して 17.3~22.5 μ g/100g で推移した。文部科学省（2010）では、シジミのビタミン B₁₂ は 62.4 μ g/100g とされており、大差が認められたもののその原因の特定までには至らなかったが、ヤマトシジミの軟体部重量がわずか 15g の摂取で成人男女の推奨量（2.4 μ g/日）を満たすことができるため、ヤマトシジミがビタミン B₁₂ の優れた供給源であることが明らかとなった。

謝辞

本研究を取りまとめるにあたり，多大なご指導をいただいた鳥取大学大学院連合農学研究科 生物資源科学専攻資源利用化学連合講座 渡邊文雄教授，並びに，同研究科 生物資源科学専攻生物機能科学講座 森 信寛教授に厚くお礼申し上げます。

また，各種分析について，ご協力いただいた渡邊研究室及び森研究室の皆様へ心から感謝申し上げます。

さらに，重金属の分析についてご協力いただいた，鳥取大学生命機能研究支援センター森本稔准教授，近赤外分光器を用いた魚類の脂質含量測定について，ご教示いただいた，島根県水産技術センター清川智之専門研究員に心よりお礼申し上げます。

あわせて，社会人入学としてご理解及びご協力いただいた，増田紳哉前鳥取県水産試験場長，さらに，サンプル処理及び研究取りまとめについてご協力・ご助言いただいた同場の研究員及び非常勤職員の各位にお礼を申し上げます。

最後に，市場でのハタハタの脂質含量測定についてご協力いただいた，鳥取県漁業協同組合本所及び境港魚市場株式会社の職員の皆様，イワガキのサンプル調達についてご尽力いただいた，鳥取県水産試験場山田英明海洋資源室長，鳥取県漁業協同組合泊支所及び淀江支所の職員の皆様，ヤマトシジミのサンプル調達についてご尽力いただいた，鳥取県栽培漁業センター福本一彦研究員に感謝いたします。

引用文献

Bussel BCT, Henry RM, Schalkwijk CG, Ferreira I, Feskens EJM, Streppel MT, Smulders YM, Twisk JWR, Stehouwer DA (2011) Fish consumption in healthy adults is associated with decreased circulating biomarkers of endothelial dysfunction and inflammation during a 6-year followup. *J. Nutr.*, 141, 1719-1725.

中央水産研究所 (1999) 日本周辺における主要浮魚類の卵仔魚分布 (1994~1996) 水産庁研究所資源管理研究報告シリーズ A-2.

Elvevoll EO, Eilertsen KE, Brox J, Dragnes BT, Falkenberg P, Olsen JO, Kirkhus B, Lamglait A, Østerud B (2008) Seafood diets: hypolipidemic And antiatherogenic effects of taurine and n-3 fatty acids. *Atherosclerosis*, 200, 396-402.

浜田昌巳 (2000) イワガキとマガキの識別方法について. 瀬戸内水研ニュース, 4, 1-3.

Hashimoto E, Yabuta Y, Takenaka S, Yamaguchi Y, Takenaka H, Watanabe F (2012) Characterization of corrinoid compounds from edible cyanobacterium *Nostochopsis* sp. *J Nutr Sci Vitaminol.*, 58, 50-53.

Herbert V (1996) Vitamin B₁₂. In: Present knowledge in nutrition, 7th edn. International Life Sciences Institute Press, Washington, DC., 191-205.

五十川章子, 山岡耕作, 盛岡克司 (2008) 清水サバの脂質含有量と生態形質の季節変動 旬の解明の一考察. *日水誌*, 74, 207-212.

Institute of Medicine (1998) In: Dietary reference intakes for thiamin, riboflavin, niacin, vitamin B6, folate, vitamin B₁₂, pantothenic acid, biotin,

and choline. Institute of Medicine, National Academy Press, Washington, DC., 306-356.

井岡久・石原成嗣・開内洋（2001）イワガキ養殖の高品質化に関する研究（養殖イワガキ特産化推進事業）. 島根水試事業報告, 35.

井岡久・開内洋・石原成嗣（2003）養殖イワガキの流通技術の開発「水産物の利用に関する共同研究 第43集」. 秋田総食研, 10-18.

石田武夫（2005）シチリアのマグロ「誰も知らない世界の旅」. 日本地域社会研究所（東京）, 130-134.

石川県水産試験場（1979）ゲンゲ類の加工適正化に関する研究報告書・石川水試資料, 104, 3-18.

石崎有信・福島匡昭・坂本倫子（1970）生物体内のCdの分布について（第2報）食品のCdおよびZn含量. 日衛誌, 25, 207-222.

岩本睦夫・河野澄夫・魚住純（1994）近赤外分光法入門. 幸書房（東京）.

岩瀬喬（1995）ガルムとポッターガ 日本と地中海の系譜関係を探る. 日本調理科学会誌, 28, 303-306.

大石圭一（1959）函館産カレイ類の品質 第3報 品質を決定する要因 2 品質と魚肉の一般成分（水分, 灰分, 脂肪, 蛋白）. 北大水産学部研究果報, 10(2), 131-146.

開内洋・井岡久・石原成嗣（2000）マアジ総脂質含量の季節変動について. 平成12年度水産利用加工研究推進全国会議資料, 中央水研, 45-48.

加藤愛・小谷幸敏（2010）内臓を原料とした魚醤油の開発．日醸協誌，105，31-35.

清川智之・藤川裕司・岡本満（2008）ブリの脂質含量について．水産物の利用に関する共同研究 第48集（第55回 日本海水産物利用担当者会議）．福井県食品加工研究所，36-40.

清川智之・井岡久（2007）ポータブル型近赤外分光分析装置によるマアジ，アカムツ脂質含有量の非破壊測定とその活用事例．島根水技セ研報，1，11-17.

清川智之・開内洋・井岡久（2007）島根県周辺海域で漁獲されたアカムツ総脂質含有量の季節変化と個体差．島根水技セ研報，1，19-23.

小林正三（1996）常磐・房総海域で漁獲されたマイワシの粗脂肪の季節変動．千葉水試研報 54，47-51.

厚生労働省（2009）日本人の食事摂取基準（2010年版）厚生労働省「日本人の食事摂取基準」策定検討会報告．第一出版（東京），159-161.

厚生労働省ホームページ．食品に含まれるカドミウムに関する Q&A（厚生労働省医薬食品局食品安全部平成 22 年 7 月改定）．

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html>

倉長亮二（1994）はしがき．水産業関係地域重要新技術開発促進事業総合報告書（重要カレイ類の生態と資源管理に関する研究）．石川県・福井県・兵庫県・鳥取県・島根県．1-4.

倉長亮二（1997）アカガレイの生態と資源に関する研究報告書．鳥取水試，30-37.

倉長亮二・永井浩爾（1999）西院西部海域で行ったジョレン曳調査で得られた大型ベントスの分布・生態について．鳥取水試報告，36，7-17.

Licata P, Trombetta D, Cristani M, Naccari C, Martino D, Calo M, Naccari F (2005) Heavy metals in liver and muscle of bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) caught in the straits of Messina (Sicily, Italy). Environ. Monit. Assess. , 107, 239-248.

道根淳（1994）Ⅱ－1 ソウハチ．水産業関係地域重要新技術開発促進事業総合報告書（重要カレイ類の生態と資源管理に関する研究）．石川県・福井県・兵庫県・鳥取県・島根県．37-66.

文部科学省（2010）「日本食品標準成分表 2010」（文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会報告）．全国官報販売協同組合（東京）．

永井浩爾・増田紳哉・倉長亮二（1989）昭和 63 年度水産業地域重要新技術開発促進事業報告書（ハタハタの生態と資源管理に関する研究報告書）．秋田水振セ・山形水試・鳥取水試・島根水試，53-81.

中村庸夫（2007）シチリア島紀行 マグロとカジキの島を旅して．「食材漁具大百科 別巻1 マグロのすべて」（河野博，茂木正人編）．平凡社（東京），116-123.

日本水産油脂協会（1989）魚介類の脂肪酸組成表．光琳（東京），78-82.

西田宏，長谷川誠三（1994）新潟沿岸におけるマアジ産卵群の年齢と成長．日水研報，44，73-80.

西岡道子，彼末富貴，藪田行哲，渡辺文雄（2010）カツオ魚肉および内臓各部位の

ビタミン B₁₂ 含量. ビタミン, 84, 322-324.

Nishioka, M., Kanosue, F., Yabuta, Y., and Watanabe, F. (2011) Loss of vitamin B₁₂ in fish (round herring) meats during various cooking treatments. J. Nutr. Sci. Vitaminol., 57, 432-436.

Nishioka M, Tanioka Y, Miyamoto E, Enomoto E, Watanabe F (2007) TLC analysis of a corrinoid compound from dark muscle of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*). J. Liq. Chrom. Rel. Technol., 30, 2245-2252.

農林水産省 (2012a) 平成 22 年漁業・養殖業生産統計年報. 大臣官房統計部, 92-101.

農林水産省 (2012b) 平成 21 年水産物流通統計年報. 大臣官房統計部, 82-90.

小田裕昭 (2007) アミノ酸によるコレステロール代謝の制御. 化学と生物, 45 (5), 347-354.

及川真司, Sung-Jun Song, 前山健司, 岸本武士, 戸村健児, 樋口英雄 (2003) 誘導結合プラズマ質量分析法及び中性子放射化学分析によるイカ内臓中の微量金属の定量. 分析化学, 52, 551-557.

大石圭一 (1959) 函館産カレイ類の品質 第 3 報 品質を決定する要因 2 品質と魚肉の一般成分 (水分, 灰分, 脂肪, 蛋白). 北大水産学部研究果報, 10 (2), 131-146.

大迫一史 (1999) 長崎沿岸域産マアジの体成分の季節変動. 平成 11 年度水産利用加工研究推進全国会議資料, 中央水研, 133-136.

大下誠二, 後藤常夫, 大塚徹, 槐島光次郎 (2011) 東シナ海におけるウルメイワシ

の年齢・成長と成熟特性. 日水誌, 77, 15-22.

「最新日本食品成分表」(2011). 医歯薬出版(東京), 360-417.

坂口守彦, 平田孝(2005)「水産資源の先進的有効利用法」. エヌ・ティー・エス(東京), 77-88.

薩秀夫(2007)タウリンの多彩な生理作用と動態. 化学と生物, 45(4), 273-281.

澤田貴義(1974)伊豆錦海におけるマアジの成長と成熟について. 静岡水試研報, 7, 25-31.

勢村均・石田健次・中上光・林育夫(2001)島根県隠岐島島前湾における垂下養殖イワガキの成長. Venus, 60, 93-102.

島根県水産技術センター(2006)とびつくす. No. 18.

志村健(2011)底魚漁獲統計調査. 鳥取水試年報.

<http://www.pref.tottori.lg.jp/secure/556276/4-1.pdf>

白板孝朗・雫石志乃舞・松原久・石川哲(2008)八戸港に水揚げされるマサバの粗脂肪量. 青森ふ食研セ研報, 8-10.

宋興安, 平田孝, 坂口守彦(2000)魚類筋肉および内臓組織の一般成分と含窒素エキス成分. 日水誌, 66, 282-290.

Stupperich E, Nexo E (1991) Effect of the cobalt-N coordination on the cobamide recognition by the human vitamin B₁₂ binding proteins intrinsic factor,

transcobalamin, and haptocorrin. Eur J Biochem., 199, 299-303.

水産庁増殖推進部 (2012a) ハタハタ日本海西部系群. 平成 23 年度我が国周辺水域の漁業資源評価, 第 2 分冊, 1239-1252.

水産庁増殖推進部 (2012b) マアジ対馬暖流系群. 平成 23 年度我が国周辺水域の漁業資源評価, 第 1 分冊, 121-150.

水産庁増殖推進部 (2012c) ソウハチ日本海系群. 平成 23 年度我が国周辺水域の漁業資源評価, 第 3 分冊, 1502-1519.

水産庁増殖推進部 (2012d) アカガレイ日本海系群. 平成 23 年度我が国周辺水域の漁業資源評価, 第 3 分冊, 1532-1547.

食品安全委員会ホームページ. 魚介類等に含まれるメチル水銀について.

<http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20040723175>

食品安全委員会ホームページ. 食品からのカドミウム摂取の現状に係る安全性確保について.

<http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20030703021>

「食品成分表の専門家がわかりやすく解説する五訂増補日本食品成分表分析マニュアル」(2006) (安本教博, 竹内昌昭, 安井明美, 渡邊智子編). 建帛社 (東京).

隆島史夫 (1974) 成熟と脂質代謝. 「水産学シリーズ 6 魚類の成熟と産卵」 (日本水産学会編). 恒星社厚生閣 (東京), 76-87.

田中大喜 (2004) 岩手県産イワガキの特性. 岩手水技セ研報, 4, 19-28.

Tanioka Y, Yabuta Y, Miyamoto E, Inui H, Watanabe F (2008) Analysis of vitamin B₁₂ in food by silica gel 60 TLC and bioautography with vitamin B₁₂-dependent *Escherichia coli* 215. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, 31, 1977-1985.

谷岡由梨, 竹中重雄, 古庄律, 藪田行哲, 中野長久, 渡辺文雄 (2012) アワビ可食部におけるビタミン B₁₂ 化合物の含有量と同定. *ビタミン*, 86, 390-394.

田代勇生・伊藤真吾・露木英男 (1981) マアジの総脂質の季節変動. *日本食品工業*, 28, 309-317.

鳥取県ふるさと認証食品ホームページ. 水産加工品一覧. 鳥取県市場開拓局食のみやこ推進課, http://www.tottori3e.jp/search_syouhin_3_bunrui.php?id=36

鳥取県漁業協同組合ホームページ.

<http://www.jf-net.ne.jp/ttchuou/natuki.html>

鳥取県産業技術センター (2009) とっとり技術ニュース. No. 4.

富山県食品研究所 (2005) とやまの特産物機能性成分データ集. 41.

塚本研一, 戸枝一喜, 船木勉, 和田英美子, 松本祥子, 松永隆司 (2007) 秋田県沿岸海域で漁獲されたハタハタ *Arctoscopus japonicus* の肉および生殖巣中の脂質成分の季節変動. *日水誌*, 73, 897-904.

内山悟 (2005) 光センサーを用いた水産物の脂肪評価技術の開発. あたらしい水産技術 No. 450, 静岡県農林水産部.

内山悟・寫本淳司 (2004) 近赤外分光法による脂肪含量の非破壊評価. 「水産学シ

リーズ 141 水産物の品質・鮮度とその高度保持技術」(中添純一・山中英明編) . 恒星社厚生閣(東京), 92-101.

Ueta K, Takenaka S, Yabuta Y, Watanabe F (2011) Broth from canned clams is suitable for use as an excellent source of free vitamin B₁₂. J. Agric. Food Chem., 59, 12054-12058.

宇野勝利(1994) II-2 アカガレイ. 水産業関係地域重要新技術開発促進事業総合報告書(重要カレイ類の生態と資源管理に関する研究). 石川県・福井県・兵庫県・鳥取県・島根県. 67-80.

Watanabe F (2007) Vitamin B₁₂ sources and bioavailability. Exp. Biol. Med., 232, 1266-1274.

Watanabe F, Katsura H, Takenaka S, Enomoto T, Miyamoto E, Nakatsuka T, Nakano Y (2001) Characterization of vitamin B₁₂ compounds from edible shellfish, clam, oyster, and mussel. Int J Food Sci Nutr., 52, 263-268.

Watanabe F, Michihara T, Takenaka S, Kittaka-Katsura H, Enomoto T, Miyamoto E, Adachi S (2004) Purification and characterization of corrinoid compounds from a Japanese fish sauce. J. Liq. Chrom. Rel. Technol., 27, 2113-2119.

山田英明(1991) 鳥取県沿岸域のイワガキの漁場造成に向けて—イワガキの成熟状況—. 日本海ブロック試験研究収録, 23, 51-58.

山田英明・渡辺秀洋・太田武行・田中一孝(2010) イワガキの資源回復(イワガキ資源回復技術開発試験). 鳥取水試年報.

<http://www.pref.tottori.lg.jp/secure/447551/07-iwagaki.pdf>

山口静子 (1999) 「うま味の文化・UMAMI の科学」 . 丸善 (東京) .

Yoshino K, Inagawa M, Oshima M, Yokota K, Umesawa M, Endo M, Yamagishi K, Tanigawa T, Sato S, Shimamoto T, Iso H (2005) Trends in dietary intake of folate, vitamin B₆, and vitamin B₁₂ among Japanese adults in two rural communities from 1971 through 2001. J. Epidemiol., 15, 29-37.

Yukami R, Oshimo S, Yoda M, Hiyama Y (2009) Estimation of the spawning grounds of chub mackerel *Scomber japonicus* and spotted mackerel *Scomber australasicus* in the East China Sea based on catch statistics and biometric data. Fish. Sci., 75, 167-174.

要約

本研究は、鳥取県で水揚げされる魚介類の優位性をアピールしたブランド化商品の開発や新たな加工食品の製造を行うための各魚種の食品・栄養成分特性に関する情報を得ることを目的として、主要魚種（ハタハタ、マアジ、マサバ、ウルメイワシ及びソウハチ）の脂質含量の季節変動や魚体の大きさ等による変動を明らかにした。また、市場や水産加工場の現場で、非破壊で瞬時に魚の脂質含量を測定するために、各魚種についてポータブル型近赤外分光分析装置の検量線を作成した。

鳥取県産ハタハタは、年間を通して脂質含量が約 10%あり、産卵に関与しない群れであるため魚肉に脂質を蓄えていると推察された。全国的に有名な秋田県産ハタハタは、脂質含量が最大約 8%であることから鳥取県産ハタハタの脂ののり（脂質含量）について優位性があることが明らかとなった。さらに、鳥取県産の大型のハタハタは、小型のものよりも脂質含量が高い傾向が見られ、大型魚の月別、漁場別の脂質含量を調査した結果、これらの要因と脂質含量に関連性はなく、漁期中の脂質含量は約 10%であった。このことから、鳥取県産魚 P R 推進協議会において全長 20 cm以上の大型の鳥取県産ハタハタを「とろはた」と名付けブランド化された。

マアジは、脂質含量が 6 月に高かったものの、島根県浜田産のマアジで脂質含量が最高となる 4 月の脂質含量（約 15%）を超えなかった。

マサバは、9～10 月に脂質含量が高く約 20%であった。特にその時期の尾叉長 30 cmを超える大型のマサバは、“脂ののり”がよい魚で知られているアカムツにも劣らない脂質含量（20～30%）となり、ブランド化が有望視された。

ウルメイワシは、脂質含量が約 2～8%と低く、他産地よりも魚体が大きいことから、丸干し、目刺しへのさらなる利用を進めると良いと考えられた。

ソウハチは、脂質含量の年変動幅が小さく約 2～5%であり、一夜干しなどの干物に利用に適した魚と考えられた。

アカガレイは、ソウハチと同様に脂質含量の年変動幅が小さく約 2～4%であった。

また、ポータブル型近赤外分光分析装置で脂質含量を測定するための検量線を作成した結果、各魚種とも実用に耐えるものが作成でき、市場等での各魚種の脂質含量の測定が可能となった。

次に、鳥取県産のイワガキについて、食品学的な成分特性を明らかにするため、遊離アミノ酸の分析を行った。

5～8月（9月）まで月別に分析を行った結果、旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸は、イワガキの大きさや漁場に関係に関係なく、5月が最も高く、その後、徐々に減少した。このため、イワガキの漁が解禁となる6月が旬であると考えられた。また、旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸について、イワガキの大きさを比較すると差は見られなかったが、漁場で比較すると河川が流入する漁場の方が高い傾向が見られることが明らかとなった。この結果から河川から海へ流れ込む栄養塩により、海水中のプランクトンが多く増殖し、餌料環境が良くなるため、イワガキの遊離アミノ酸含量が多くなると推察された。

さらに、沖合底びき網で漁獲される未利用魚種のゲンゲ類（クロゲンゲ及びアゴゲンゲ）の生鮮又は加工食品原料への有効活用法を検討するために遊離アミノ酸、脂肪酸及び有害金属含量の分析を行った。両魚種とも機能性成分及び脂肪酸については、特徴は見られなかったが、旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸の割合は、サワラ、タラ、ヒラメ、ブリよりも豊富であった。

また、有害金属としてHgにおいて摂取量に注意が必要であるものの、鮮魚あるいは加工食品原料として十分に利用可能であることが明らかとなった。両魚種とも脂質含量が低いことを利用し、干物などの加工品の原料に適していると考えられた。

次に、境港に水揚げされるクロマグロの鰹及び内臓の有効活用法を検討するために、遊離アミノ酸及び有害金属含量並びにビタミンB₁₂含量の分析を行った。鰹と内臓各部位の旨味、甘味を示す呈味性遊離アミノ酸の割合を比較すると、販売される部位（心臓、精巣、卵巣）及び消化内容物の影響を受ける部位（幽門垂、腸）を除くと、肝臓が39%と最も高かった。肝臓は、内臓の中で大きな部位であると共に柔らかいため分別しやすく、有効活用が見込める部位であると判断されたが、有害金属として一定量のCd及びHgが含まれることから摂取量に注意が必要と考えられた。

ヒトが欠乏すると巨血芽球性貧血症及び神経障害を引き起こすビタミンB₁₂含量は、クロマグロ肝臓中に約360 μ g/100gと牛肝臓の約6.8倍と多量に含まれている

ことを明らかにするとともに、そのビタミン B₁₂ は、クロマグロの主な餌料であるスルメイカ肝臓に由来することも明らかにした。本研究により、境漁港でのクロマグロの肝臓の排出量は、年間約 8~30t と試算されたが、肝臓を利用する場合において、市場内で内臓から肝臓を分別する組織体勢が現在ないため、体勢づくりが必要である。

最後に、大粒で評価が高い東郷湖産のヤマトシジミについて、ブランドの後押しとなると考えられる機能性成分の一つとしてビタミン B₁₂ の分析評価を行った。その結果、8月と9月を除き年間を通して 17.3~22.5 μ g/100g で推移した。日本食品標準成分表では、シジミのビタミン B₁₂ は 62.4 μ g/100g とされており、大差が認められたもののその原因の特定までには至らなかった。

Although the fish and shellfish which are landed in Tottori Prefecture are delicious, there is no scientific evidence available on food and nutritional characteristics of them. The brand strategy is important so that many persons can get to know and eat the fish and shellfish of Tottori Prefecture. Therefore, it is important to explain information of food and nutritional characterization of the fish and shellfish available in Tottori Prefecture to many consumers. I determined lipid contents in voracious fish (sandfish, mackerel, rock brat, and so on) during a year. Especially, there is weak positive correlation between the body lengths and lipid contents of sandfish. The lipid contents of the fish were estimated to be more than 10% throughout the year. The non-destructive determination of lipid contents in sandfish was devised using a portable near infrared spectrophotometer. Lipid contents of the remaining fish and free amino acid contents of Iwagaki-oyster "Natsuki" available in Tottori prefecture were also characterized.

Moreover, fish meats are used for a popular food item, but the viscera which were removed from the fish body are hardly used; viscera occur in large

quantities. It is necessary to clarify nutritional characterization of these viscera to utilize them as bio-resources. I also studied the characterization of bluefin tuna viscera (especially livers). The weights of the tuna liver were about 1.5% of the whole body weights. The livers contained considerable amounts of taste-related amino acids and also contained substantial amount of vitamin B₁₂ ($357 \pm 42.7 \mu\text{g}/100 \text{ g}$); the values were about 6.7-times greater than those of cattle livers. These results suggested that the tuna liver would be suitable for use as a human food. To evaluate whether tuna liver contains true vitamin B₁₂ or an inactive corrinoid compound, a corrinoid compound was purified and characterized. The purified compound was identical to that of authentic vitamin B₁₂, judging by TLC and LC/ESI-MS/MS chromatograms, and ¹H NMR spectral data. These results indicate that pacific bluefin tuna liver contains substantial amounts of true vitamin B₁₂ and would be an excellent source of the vitamin. Liver of Japanese common squid as a bluefin tuna feed also contained large amount ($61.2 \pm 25.6 \mu\text{g}/100 \text{ g}$) of true vitamin B₁₂.

In Lake Togo, Tottori prefecture, Japan, the vitamin B₁₂ content of the brackish water bivalve *Corbicula japonica* remained high levels (17.3–22.5 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ wet weight of the edible portion) throughout the year, except during August and September. I evaluated whether the bivalve contained true vitamin B₁₂ or other corrinoid compounds that are inactive in humans by purifying the compounds and identifying them using LC/ESI-MS/MS chromatograms. This indicated that “true” vitamin B₁₂ predominated in the bivalve, although small amounts of inactive corrinoid compounds (pseudovitamin B₁₂ and three unidentified compounds) were also found.

学位論文の基礎となる学会誌公表論文

学術論文

1. 石原幸雄, 渡辺文雄 (2013) 鳥取県沖合で漁獲されるハタハタの脂質含量と脂肪酸組成 (短報). 日本水産学会誌. 79(2), 229-231. (第2章第1節)
2. 石原幸雄, 中田千栄里, 森本稔, 森信寛, 渡辺文雄 (2013) 鳥取県境漁港で水揚げされるクロマグロ内臓各部位の遊離アミノ酸と無機質含量 (短報). 日本水産学会誌. 79(3), 433-435. (第4章第2節)
3. Yukio ISHIHARA, Emi IMAI, Shigeo TAKENAKA, Tomoyuki FUJITA, Yukinori YABUTA, Shinya MASUDA and Fumio WATANABE (2011) Characterization of a Corrinoid Compound from Pacific Bluefin Tuna (*Thunnus orientalis*) Liver (Note). Food Science and Technology Research. , 17(6), 589-594. (第4章第3節)
4. 石原幸雄, 宮本恵美, 竹中重雄, 藪田行哲, 渡辺文雄 (2012) スルメイカ肝臓に含まれるビタミン B₁₂ 化合物の同定と含有量 (短報). 日本水産学会誌, 78(4), 749-751. (第4章第4節)
5. Yukio Ishihara · Kazumi Ueta · Tomohiro Bito · Shigeo Takenaka · Yukinori Yabuta · Fumio Watanabe (2013) Characterization of vitamin B₁₂ compounds from the brackish-water bivalve *Corbicula japonica*. Fisheries Science. , 79(2), 321-326. (第5章)