

しょう油添加によるみりん干しの魚臭抑制

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	笠原, 賀代子 板谷, 真由美 西堀, 幸吉
巻/号	56巻4号
掲載ページ	p. 619-623
発行年月	1990年4月

しょう油添加によるみりん干しの魚臭抑制^{*1}

笠原賀代子, 板谷真由美, 西堀幸吉

(1989年9月22日受付)

Effect of Soysauce Flavoring on Improvement of Sardine Odor in "Mirin-boshi"

Kayoko Kasahara,^{*2} Mayumi Itaya,^{*2} and Kokichi Nishibori^{*2}

The ways that soysauce suppressed sardine odor in "mirin-boshi" were studied by a combination of sensory test, gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry.

By a sensory test, it was found that the fishy odor of "mirin-boshi" flavored with mirin was not affected, but that flavored with mirin containing soysauce was depressed.

To elucidate the suppression effect on fishy odor due to the addition of soysauce, the volatile components of roasted salt-dried sardine (sample 1), "mirin-boshi" flavored with mirin (sample 2) and "mirin-boshi" flavored with mirin containing soysauce (sample 3) were analyzed and compared with each other. Gas-chromatographic patterns of volatile fishy components of sample 1, 2, and 3 were essentially the same. However, ethyl acetate, isobutyl alcohol, *n*-butyl alcohol, isoamyl alcohol, phenethyl alcohol, 4-ethylguaiaicol and 2-acetylpyrrole were found to be specific to sample 3, they were confirmed to be derived from soysauce.

The effect of the addition of the above seven authentic compounds on fishy odor was then examined by a sensory test.

It seemed that phenethyl alcohol, 4-ethylguaiaicol and 2-acetylpyrrole greatly contributed to mask the odor of sardine.

わが国のマイワシの漁獲量は総漁獲量の3割以上を占めるほど極めて多く、これが食用として有効利用されれば日本人の動物性タンパク質の主要な供給源となり得る。このマイワシの高度利用を妨げている原因の1つに特有のイワシ臭が挙げられ、すでにイワシ臭の除去、抑制に関する研究報告もみられる。¹⁻³⁾

著者ら⁷⁾は以前、日本の伝統的な水産食品加工法の1つであるみりん干しによってマイワシ臭の抑制効果がみられるか否かを検討したが本みりん干しの処理そのものには抑臭効果がみられなかった。しかし、みりん風調味料干しでは抑臭効果がみられ、その抑臭効果はみりん風調味料由来の成分によるマスク効果であることを明らかにした。

今回は、抑臭効果のみられなかったマイワシ本みりん干しについて調製時の調味液にしょう油を添加した場合の抑臭効果を検討した結果について報告する。

実験方法

試料 試料としてマイワシ本みりん干し、しょう油添加本みりん干しおよび塩干しの3種を調製した。

調製法は前報⁷⁾と同様で、しょう油添加の場合には本みりん干しに用いた食塩水の代わりに市販の濃口しょう油を使用した。すなわち、本みりんとしょう油の同量混合物を調味液として用いた。

焼きみりん干しの調製 前報⁷⁾と同様に試料5gずつから焼きみりん干しを調製した。

結果および考察

パネルテストによる魚臭抑制効果の判定 前報⁷⁾でマイワシ本みりん干しには抑臭効果のないことが判明しているため、しょう油と本みりんの同量混合液に浸漬して調製したしょう油添加本みりん干しの焼いたものについて、しょう油の添加による抑臭効果を判定した。

前報⁷⁾と同様に20名のパネル員に2点識別試験法で、しょう油添加本みりん干しの焼いた直後のものを、焼き塩干しと焼き本みりん干しとそれぞれ比較させた。

その結果、焼き塩干しとの比較では塩干しの方に、より魚臭を強く感じた者が17名であり、本みりん干しとの比較では本みりん干しの方に魚臭を強く感じた者が19

*1 日本水産学会平成元年度春季大会(東京)で発表。

*2 ノートルダム清心女子大学家政学部(Notre Dame Seishin University, Okayama 700, Japan)。

名と、いずれの場合も 15 名以上が一方の試料を選んでおり有意差が見られた。このことから、しょう油添加本みりん干しにおける抑臭効果が認められたため、次に各試料の香気成分を比較して抑臭効果のメカニズム解明を行った。

香気塩基性画分 H.S.V.*¹ の GLC および GC-MS 分析 前報⁷⁾と同様にして 3 者の試料 (焼き塩干し, 本み

りん干し, しょう油添加本みりん干し) から塩基性画分 H.S.V. を調製し, 同様の分析条件で GLC*² (島津 GC6A-FID), GC-MS*³ (島津 GCMS-QP1000A) 分析を行った。

その結果, マススペクトルならびに GLC の t_R が標準品のそれと一致したことにより, 3 者の試料からトリメチルアミンがそれぞれ同定された。

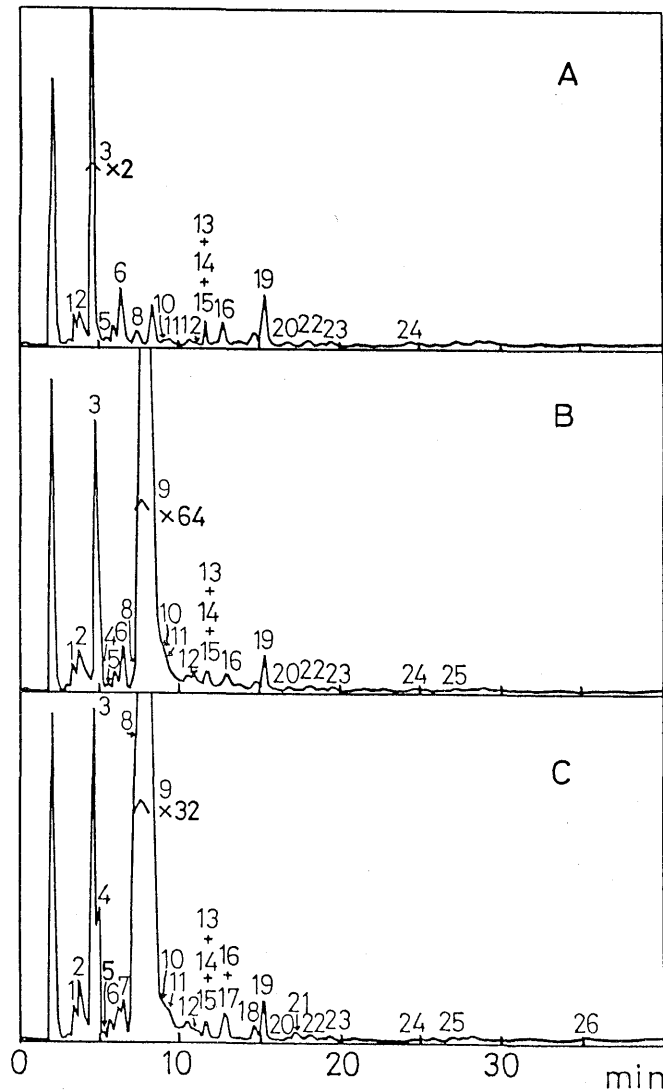


Fig. 1. Gas chromatograms of whole flavor obtained by head space method.
A: roasted salt-dried sardine, B: roasted "mirin-boshi", C: roasted "mirin added soysauce-boshi".

Conditions: FID, 3 mm ϕ \times 3 m, 5% PEG 20 M (Diasolid L, 60-80 mesh), 50 \rightarrow 160 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min), N₂ 15 ml/min.

*¹ ヘッドスペース・ペーパー

*² ガスクロマトグラフ分析

*³ ガスクロマトグラフ-質量分析

そのピークの高さを比較すると、塩干しよりも本みりん干しではやや高く、しょう油添加本みりん干しでは著しく高いことから、抑臭効果のみられたしょう油添加本みりん干しでトリメチルアミンの消失、減少は全くなかったものと考えられた。

全香気 H.S.V. の GLC および GC-MS 分析 3 者の試料 10 g から前報⁷⁾と同様にして調製した全香気 H.S.V. を GLC (FID) および GC-MS 分析した。GLC 分析結果を Fig. 1 に示す。また、GC-MS によるマススペクトルおよび GLC の t_R を既知標品のそれらと比較して同定された成分を Table 1 に示す。焼き塩干しに検出された魚臭成分はしょう油添加本みりん干しにおいても本みりん干しの場合と同様に、消失や減少はほとんど認められなかった。

一方、本みりん干しには検出されず、しょう油添加本みりん干しにのみ検出された成分として、酢酸エチル、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソアミルアルコールが挙げられる。またフェニルアセトアルデヒドもしょう油添加本みりん干しにのみ微小ピークとして検出されたが、後述の 3 者の全香気抽出濃縮物のすべ

Table 1. Identified volatiles in head space vapor

Peak No. Fig. 1	Name	Sample*1		
		A	B	C
1	Cyclohexane	+	+	+
2	Acetaldehyde	+	+	+
3	Propionaldehyde	+	+	+
4	Isobutyraldehyde	-	+	+
5	Acetone	+	+	+*2
6	<i>n</i> -Butyraldehyde	+	+	+
7	Ethyl acetate	-	-	+
8	Isovaleraldehyde	+	+	+
9	Ethyl alcohol	-	+	+
10	Diacetyl	+	+	+
11	<i>n</i> -Valeraldehyde	+	+	+
12	<i>n</i> -Propyl alcohol	+	+	+
13	Toluene	+	+	+
14	Crotonaldehyde	+	+	+
15	2,3-Pentanedione	+	+	+
16	Caproaldehyde	+	+	+
17	Isobutyl alcohol	-	-	+
18	<i>n</i> -Butyl alcohol	-	-	+
19	1-Penten-3-ol	+	+	+
20	<i>n</i> -Heptanal	+	+	+
21	Isoamyl alcohol	-	-	+
22	2-Hexenal	+	+	+
23	Styrene	+	+	+
24	<i>n</i> -Nonanal	+	+	+
25	Furfural	-	+	+
26	Phenylacetaldehyde	-	-	+

*1 Signs of samples: the same as shown in Fig. 1.

*2 tentatively identified by t_R of GLC.

+ identified, - unidentified.

てから検出されたため、しょう油添加本みりん干しの特有成分としては取り挙げなかった。

全香気ジクロロメタン抽出濃縮物の GC-MS 分析 魚肉 350 g ずつから調製した 3 者の試料の焼いたものについて既報⁹⁾の方法で全香気ジクロロメタン抽出濃縮物を得た。3 者の試料の全香気ジクロロメタン抽出濃縮物を GC-MS 分析した結果を Fig. 2 に示す。同定された成分を Table 2 に示す。前述の H.S.V. の場合と同様に焼き塩干しに検出された魚臭成分はしょう油添加本みりん干しの場合にも消失や減少はほとんど認められなかった。一方、しょう油添加本みりん干しにのみ検出された特有成分としてイソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソアミルアルコール、フェニルアルコール、4-エチルグアヤコール、2-アセチルピロールがあった。

しょう油添加本みりん干しの特有成分の由来 前述のごとくしょう油添加本みりん干しの特有成分として酢酸エチル、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソアミルアルコール、フェニルアルコール、4-エチルグアヤコール、2-アセチルピロールの 7 成分の存在が認められた。そこでこれらの 7 成分の由来を解明するためにみりん干し製造に用いられた各種調味液、すなわち、本みりんとしょう油の混合物、本みりんおよびしょう油をそれぞれガラスウールに浸みこませたものならびにそれらを焙焼したものの H.S.V. と全香気ジクロロメタン抽出濃縮物について前述と同様に GLC, GC-MS 分析した。

その結果、Table 3 に示したごとく、本みりんとしょう油の混合の非焙焼物からこれらの 7 成分はすべて検出され、焙焼することによって減少傾向が認められた。さらにこれらはしょう油の非焙焼物からすべて検出され、本みりんの非焙焼物からは微小の酢酸エチルが検出されたのみであったことから、主にしょう油香気に由来することが判明した。

尚、Table 3 の F では B に比べて焙焼することによって消失したものが多いが、これは焙焼条件のわずかな違いによるものと思われる。

標品を用いた抑臭効果のパネルテスト しょう油添加本みりん干しでは魚臭成分の消失、減少がほとんど認められないことから、しょう油添加による抑臭効果はしょう油香気由来の 7 成分による官能的なマスク効果の影響が大きいと推察された。

そこで、これら 7 種の標品の焼きしょう油添加本みりん干し中に検出されたピーク面積に相当する量を焼き塩干しに混合および単独添加してこれらの成分の抑臭効果の有無を確認した。

焼き塩干し 10 g に対する標品添加量は酢酸エチル、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソアミ

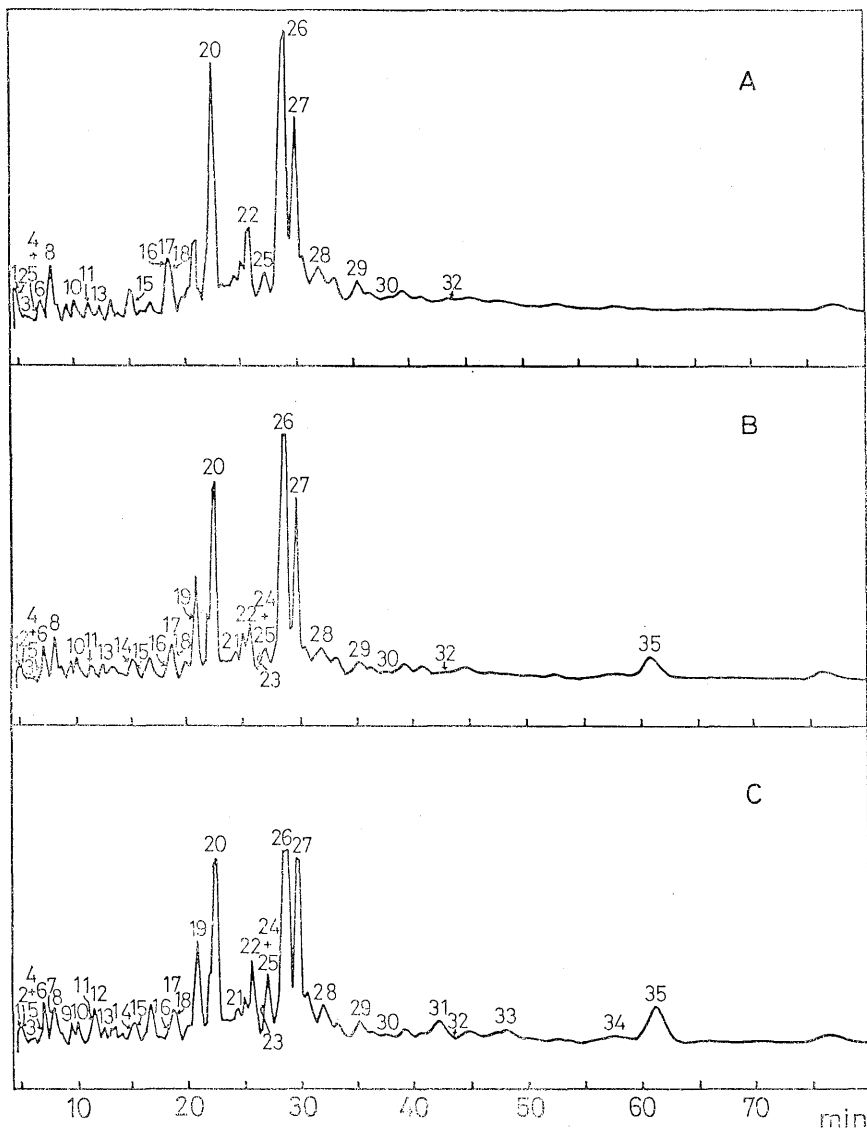


Fig. 2. Gas chromatograms of whole flavor concentrate.

The signs of samples: the same as in Fig. 1.

Conditions: GC-MS, 3 mm ϕ ×3 m, 5% PEG 20 M (Diasolid L, 60-80 mesh), 60→160°C (4°C/min), He 30 ml/min.

ルアルコール, フェネチルアルコール, 4-エチルグアヤコールがそれぞれ順に 0.039, 0.006, 0.003, 0.004, 0.008, 0.003 μ l, そして 2-アセチルピロールが 0.006 mg であり, また添加方法は前報⁷⁾と同様に混合および単独標品を口紙の小片に浸して添加する方法を用いた。

次にパネルテストの方法については, 6 名パネルを 2 回, 繰り返し, 計 12 名パネルテストとして扱った。

まず標品 7 種混合添加焼き塩干しと無添加焼き塩干しのおいし比較では 12 名中 9 名すなわち 75% が無添加焼き塩干しの方に, より魚臭を感じると判断したた

め, これらの 7 成分に抑臭効果があると判明した。さらにこれらの 7 成分がすべて抑臭効果に参与しているか否かを判断するために, 7 種の各単独添加焼き塩干しと無添加焼き塩干しとの匂いの比較を行い, どちらかの試料を 12 名中 9 名以上, すなわち 75% 以上が選んだ場合, 有意差有りとして判定して各成分の抑臭効果を検討した。

その結果, フェネチルアルコール, 4-エチルグアヤコール, 2-アセチルピロールの単独添加の場合には無添加焼き塩干しの方に 9 名以上が, より魚臭が強いと判断し

Table 2. Identified volatiles in flavor concentrate

Peak No. Fig. 2	Name	Sample*		
		A	B	C
1	Diacetyl	+	+	+
2	<i>n</i> -Valeraldehyde	+	+	+
3	<i>n</i> -Decane	+	+	+
4	Toluene	+	+	+
5	Crotonaldehyde	+	+	+
6	2,3-Pentanedione	+	+	+
7	Isobutyl alcohol	-	-	+
8	Caproaldehyde	+	+	+
9	<i>n</i> -Butyl alcohol	-	-	+
10	1-Penten-3-ol	+	+	+
11	<i>n</i> -Heptanal	+	+	+
12	Isoamyl alcohol	-	-	+
13	2-Hexenal	+	+	+
14	Acetoin	-	+	+
15	<i>n</i> -Tridecane	+	+	+
16	2-Nonanone	+	+	+
17	<i>n</i> -Nonanal	+	+	+
18	<i>n</i> -Tetradecane	+	+	+
19	Furfural	-	+	+
20	<i>n</i> -Pentadecane	+	+	+
21	5-Methylfurfural	-	+	+
22	<i>n</i> -Hexadecane	+	+	+
23	Ethyl caprate	-	+	+
24	Furfuryl alcohol	-	+	+
25	Phenylacetaldehyde	+	+	+
26	2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecane	+	+	+
27	<i>n</i> -Heptadecane	+	+	+
28	1-Heptadecene	+	+	+
29	<i>n</i> -Octadecane	+	+	+
30	Ethyl laurate	+	+	+
31	Phenethyl alcohol	-	-	+
32	<i>n</i> -Nonadecane	+	+	+
33	2-Acetylpyrrole	-	-	+
34	4-Ethylguaiacol	-	-	+
35	Ethyl myristate	-	+	+

* Signs of samples: the same as shown in Fig. 2.
+ identified, - unidentified.

たため、これらは単独でも抑臭効果をもつと判定された。その他の4種の場合には有意差が認められず単独で

Table 3. Specific components identified in the seasonings of mirin and soysauce

Name	Sample					
	A	B	C	D	E	F
Ethyl acetate	+	+	+	-	+	-
Isobutyl alcohol	+	+	-	-	+	-
<i>n</i> -Butyl alcohol	+	+	-	-	+	+
Isoamyl alcohol	+	+	-	-	+	-
Phenethyl alcohol	+	+	-	-	+	+
2-Acetylpyrrole	+	+	-	-	+	+
4-Ethylguaiacol	+	-	-	-	+	-

A: raw mirin+soysauce, B: roasted mirin+soysauce, C: raw mirin, D: roasted mirin, E: raw soysauce, F: roasted soysauce.
+ identified, - unidentified.

は抑臭効果のないことが判明した。

以上の結果から、混合7種の抑臭効果はフェネチルアルコール、4-エチルグアヤコール、2-アセチルピロールの抑臭効果に負うところが大きいと判断された。

従って、しょう油添加本みりん干しの抑臭効果は魚臭成分の消失、減少によるものではなく、しょう油香氣由来の特有7成分のうち主にフェネチルアルコール、4-エチルグアヤコール、2-アセチルピロールの3成分の官能的なマスク効果によるところが大きいと判断された。

文 献

- 1) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **47**, 113-119 (1981).
- 2) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **47**, 121-125 (1981).
- 3) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **48**, 691-695 (1982).
- 4) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **48**, 949-951 (1982).
- 5) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **50**, 1241-1244 (1984).
- 6) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **54**, 315-317 (1988).
- 7) 笠原賀代子, 板谷真由美, 西堀幸吉: 日水誌, **55**, 715-719 (1989).
- 8) 遠藤泰志, 藤本健四郎: 日食工誌, **36**, 563-568 (1989).