

加熱時におけるアカエイの臭気発生状況と臭気軽減方法

誌名	千葉県水産総合研究センター研究報告
ISSN	18810594
著者名	森丘, 聡 川島, 時英
発行元	千葉県水産総合研究センター
巻/号	15号
巻号補足	
掲載ページ	p. 1-6
発行年月	2022年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



加熱時におけるアカエイの臭気発生状況と臭気軽減方法

森丘 聡^{*1}・川島時英^{*2}

Characteristics of Odor Occurrence in Red Stingray *Hemirhamphysa akajei* under Different Thermal Conditions and Methods for Reducing Odor Components

Satoshi MORIOKA^{*1} and Tokifusa KAWASHIMA^{*2}

アカエイの臭気は、加熱温度が 70, 80°C, 加熱時間が 10, 20 分で少なく、VBN が低い傾向がみられた。また、酸性の状態で加熱すると、VBN は大きくなるものの臭気を低減できた。アカエイの調理を行う際には、加熱温度や時間の調整、少量のクエン酸添加による pH 調整、未包装の状態で加熱、ローレルやしょうゆなどの調味料の添加を行うことで臭気が軽減されることが考えられた。

In this study, we investigated the characteristics of odor occurrence in red stingray *Hemirhamphysa akajei* under different thermal conditions. The odor and VBN value tended to be lower when the heating temperature was 70 or 80°C and the heating time was 10 or 20 minutes. Also, when cooked in acidic conditions, the odor was reduced, although VBN increased. Furthermore, when cooking the stingray, the odor was considered to be reduced by adjusting the heating temperature or time, adjusting the pH by adding a small amount of citric acid, heating in an unpackaged state, or adding seasonings such as laurel and soy sauce.

キーワード：アカエイ, 臭気, VBN, トリメチルアミノオキシド, 尿素, 熱分解

はじめに

千葉県沿岸ではアカエイ *Hemirhamphysa akajei* が底曳網や定置網等で漁獲されるが、食習慣が限られること、尾鰭に有毒の棘をもつこと、異味、臭気があること等の問題により積極的な利用はされていない。

アカエイを含む軟骨魚類は、血中に高濃度の尿素及びトリメチルアミノオキシド (TMAO) を蓄積することで浸透圧を調整している (岩田 2006)。これらの物質は主に微生物の酵素, aspolin と Fe^{2+} による酵素類似作用, 熱, 凍結により分解される (山田 1968, Kimura et al. 2005, 佐々木ら 1953, 木村ら 2002)。

尿素はアカエイの異味成分と推定されており (川島・久保 2020), 分解されると刺激臭のあるアンモニアが

生じる。TMAO は分解されるとトリメチルアミン (TMA) やジメチルアミン (DMA) を生じるが、TMA にはにおい閾値が低く、生臭さの原因物質である。また、DMA のにおい閾値は TMA より高いが (徳永 1981), 同時に生成するホルムアルデヒド (FA) は魚肉タンパク質の変性因子である。

徳永 (1975) は魚肉の pH, 加熱温度, 加熱時間が TMAO の熱分解に影響するが、分解の程度は魚種ごとに異なることを報告している。アカエイにおける熱分解の動態は不明であるが、本種は TMAO や尿素を多く含んでいるため、加熱によって分解が進行すると、臭気が増大することが予想される。臭気はアカエイの食用化を阻害すると考えられ、臭気を軽減する技術開発

*1 千葉県水産総合研究センター 銚子分室

Choshi Branch Station, Chiba Prefectural Fisheries Research Center, 2-6385-439 Kawaguchi, Choshi, Chiba 288-0001

E-mail: s.mrok9@pref.chiba.lg.jp

*2 千葉県水産総合研究センター

が必要である。そこで、アカエイの利用拡大を図るため、TMAO、尿素等の加熱分解による臭気発生状況に着目し、異なる加熱条件における臭気発生状況を把握するとともに、臭気を軽減する加熱方法を検討した。

材料と方法

試料

試験には、2019年12月2日に小型底曳網で漁獲され、銚子漁港に水揚げされたアカエイ6尾（平均体重±標準偏差: $6,091 \pm 4,031$ g）を使用した。魚体測定後、速やかに解体し、 -40°C 以下で冷凍保存した。供試魚は 5°C で約15時間かけて解凍後、軟骨と皮を除去し、30-50 g程度に切り分けた。その後、肉の3倍量の3%食塩水で3分間水さらしを行い、水気を切って試料とした。

臭気の評価方法

臭気成分の指標には揮発性塩基窒素（Volatile basic nitrogen, VBN）を用いた。VBNの測定方法は天野ら（1984）に従い、Conwayの微量拡散法により測定した。また、臭気の評価は官能評価（順位法または尺度法）で行った。順位法は、当研究センター職員3-5人で臭気を確認し、臭いが弱い順に試料を並べ、その順位を点数とした。尺度法は、調味料等による被覆の評価時に行い、無添加の臭気を4（臭いを強く感じる）とし、5（非常に強く感じる）、3（はっきり感じる）、2（弱く感じる）、1（かすかに感じる）、0（まったく感じない）の6段階で評価した。順位法、尺度法ともに得られた点数の平均値で評価した。

加熱条件試験

加熱温度 試料の魚肉はナイロンポリ袋で包装（以下包装）し、脱気、密閉して試験に用いた。加熱温度は、70, 80, 100°C とし、恒温水槽（yamato BK-33）あるいは沸騰水中に浸漬し10分加熱した。試験はアカエイ4個体をそれぞれ1試料として各1回ずつ、計4回行った。

加熱時間 加熱時間を10, 20, 30分とし、 80°C に設定した恒温水槽に包装した試料を浸漬し加熱した。試験回数は加熱温度試験と同様とした。

臭気軽減試験

アカエイ調理時に発生する臭気を軽減するため、pHを調整した場合の効果、加熱方法の違いによる効果、

調味料等による臭気の被覆効果を検討するための試験を行った。なお、加熱温度を 100°C とした試験は、抑制効果を判断しやすくするために、臭気が最も多く発生する温度を選択した。

pH調整試験 魚肉に乳酸を10%（w/w）となるように添加した試料、同様に重曹（炭酸水素ナトリウム）を添加した試料、無添加の試料をそれぞれ包装し、 80°C （恒温水槽）で10分加熱した。加熱後、魚肉に10倍量の水を加えてホモジナイズし、pHを測定した（HORIBA F-71）。

また、魚肉をフードプロセッサーですり身とし、無水クエン酸を0, 1, 2, 3%（w/w）添加して、それぞれ包装した試料を、 100°C （沸騰水）で10分加熱し、同様に魚肉のpHを測定した。

加熱方法比較試験 魚肉を、空气中に暴露した状態と包装した状態で加熱した場合の臭気発生状況を比較するため、各試料を 100°C に設定した滅菌機（SANYO MOV-202S）で20分加熱した。同様に、魚肉を水中に暴露した状態と包装した状態を比較するため、 100°C （沸騰水）で10分加熱した。

調味料等による被覆試験 すり身に調味料等を添加して包装し、 100°C （沸騰水）で30分加熱した。使用した調味料は、ショウガ（すりおろし）、料理酒、しょうゆ、ネギ（刻み）、オリーブオイル、ローレルで、ローレル以外はすり身40 gに対して2 gずつ混合した。ローレルはすり身40 gに対して1枚を加えた。

統計解析

加熱条件試験において、各試験でそれぞれ4回測定したVBNに対し、対応のある t 検定を行った。 $p < 0.05$ で有意差ありと判定したが、その際 p 値をHolm法で補正し、多重比較による第一種の過誤を回避した。順位法による官能評価に対しては、3-5人のパネリストから4回の試験で得られた順位データを集計し、フリードマンの検定を行った。有意差があった場合、LSD法で多重比較した。

結果

加熱条件試験

加熱温度 70°C で10分加熱後のVBN（平均値）は、4.48 mg%，同様に 80°C では3.95 mg%， 100°C では8.65

mg%であり、70, 80℃に対して100℃が有意に高かった ($n=4$, $p<0.05$)。官能評価では、70℃に対して80, 100℃で有意に高かった ($n=19$, $p<0.05$, 図1)。

加熱時間 80℃で10分加熱後のVBN(平均値)は、6.46mg%, 同様に20分では7.36mg%, 30分では8.97mg%であった。加熱時間が長くなるにつれてVBNは増加したが、各試験で有意差は認められなかった ($n=4$, $p>0.05$)。官能評価では、10, 20分に対して30分で有意に高かった ($n=15$, $p<0.05$) (図2)。

臭気軽減試験

pH調整試験 乳酸を添加し加熱した後のVBNは5.78mg% (pH3.4), 同様に重曹添加では6.99mg% (pH8.5)であり、無添加の1.96mg% (pH6.8)に比べて高かった。官能評価では、乳酸添加が最も低く、無添加、重曹添加の順に高くなった(図3)。

無水クエン酸でpH調整を行った場合のVBNは、pH3.8で26.9mg%と高く、pH4.3で12.7mg%, pH4.8で17.9mg%, pH6.4で15.8mg%であった。一方、官能評価ではpH6.4が最も高く、pH3.8, pH4.3・4.8の順に低くなった(図4)。

加熱方法比較試験 空气中に暴露した状態の魚肉を加熱した場合のVBNは9.96mg%, 包装した状態では14.5mg%であり、無包装で加熱した方が低い値となった。また、水中で暴露した状態では12.6mg%, 包装した状態では4.93mg%であり、無包装で加熱した方が低い値となった。

調味料等による被覆試験 各調味料を添加、加熱後のVBNは、無添加では30.0mg%であるのに対し、しょうが29.6mg%, 料理酒29.6mg%, しょうゆ33.7mg%, ねぎ29.3mg%, オリーブオイル31.4mg%, ローレル27.6mg%で、ローレル添加の場合が最も低く、しょうゆ添加が最も高かったものの、大きな差はみられなかった。官能評価では、無添加に比べいずれも評価点は低く、ネギ、ショウガ、料理酒、オリーブオイル、しょうゆ、ローレルの順に低くなった。異臭が「かすかに感じる」の評価点以下になったのは、ローレル、しょうゆ、オリーブオイルであった。(図5)

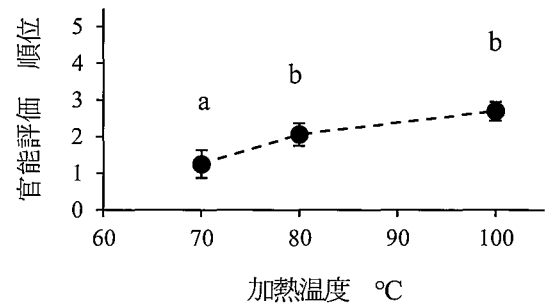
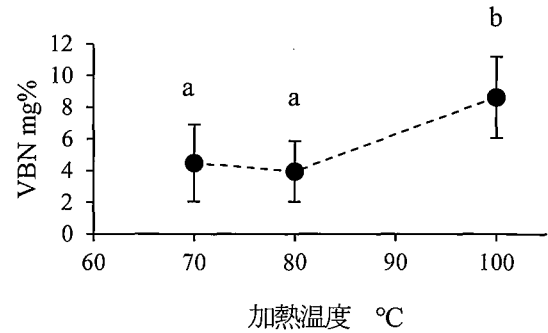


図1 加熱温度を変化させた場合のVBN及び官能評価結果(平均値±標準偏差)。異なるアルファベットは有意差があることを示す。

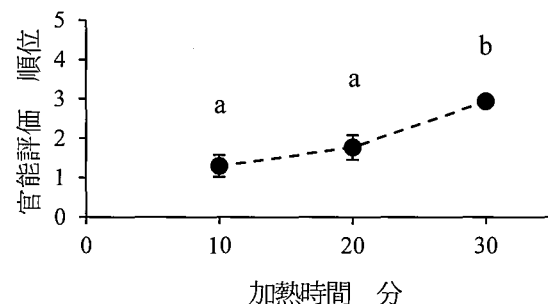
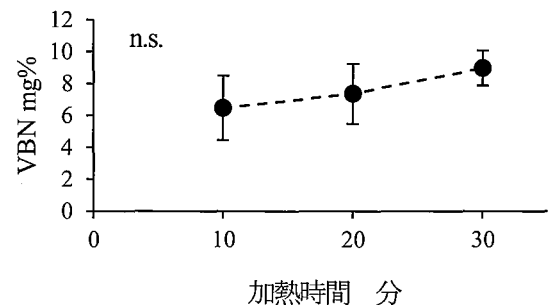


図2 加熱時間を変化させた場合のVBN及び官能評価結果(平均値±標準偏差)。異なるアルファベットは有意差があることを示す。

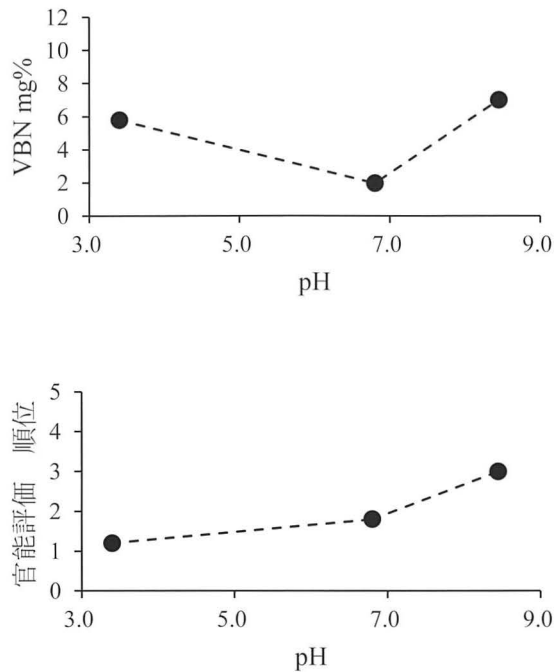


図3 魚肉のpHを調整した場合のVBN及び官能評価結果

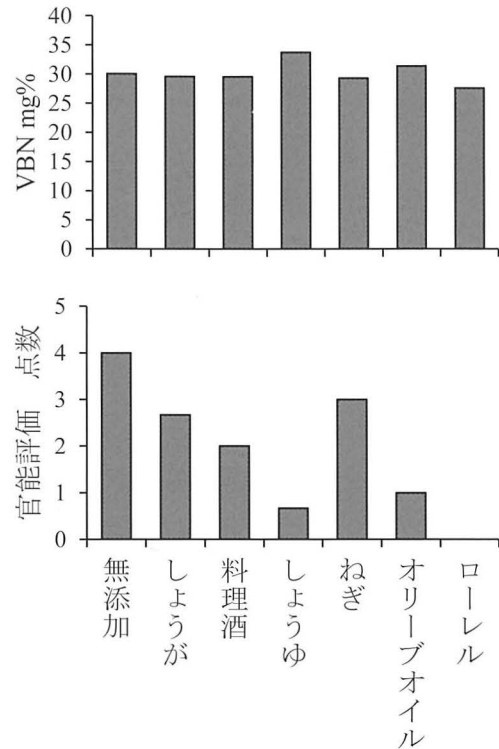


図5 異なる調味料を混合した場合のVBN及び官能評価結果

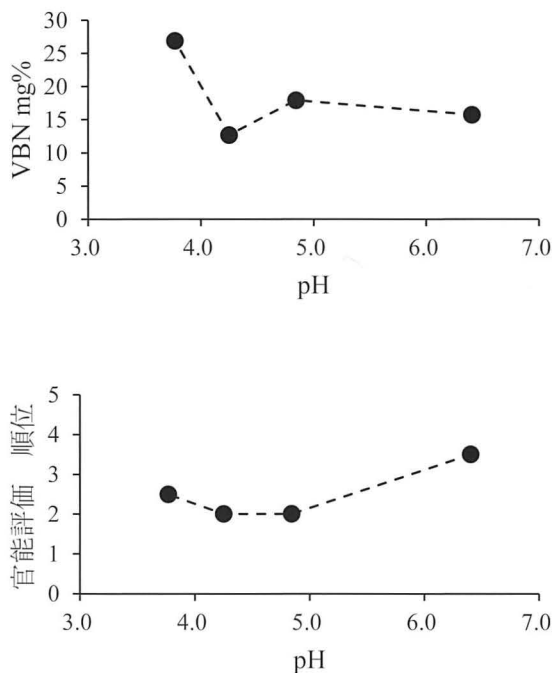


図4 酸性状態における魚肉のVBN及び官能評価結果

考察

加熱時における臭気成分の発生条件

アカエイの魚肉を加熱するときの温度が100℃の場合、70、80℃の加熱と比べてVBNが上昇し、官能評価でも強い臭気であったことから、TMAO等の熱分解は、70-80℃では大きく進行せず、80-100℃で急激に進行すると考えられた。また、加熱温度を80℃として加熱時間を10、20、30分と長くした場合、VBNが増加する傾向は見られたものの有意な差ではなかった。一方、官能評価では30分加熱が10、20分と比べて臭気が有意に強くなっており、加熱時間もTMAO等の熱分解に影響すると考えられた。

pHの違いによる臭気成分の発生は、塩基性の状態ではVBNが増加し、官能評価でも最も臭気が強かった。一方、酸性の状態でもVBNはやや増加したが、官能評価では最も臭気が弱かった(図3)。VBNの量は、無添加が最も低かったことから、pH7前後の中性付近においてはTMAO等が熱分解されにくいものと推察される。また、官能評価では、酸性の状態で臭気が弱く、塩基性の状態で強い結果となった。飯田ら(1981)は、筋肉の

pHが低い場合、TMAはガスとして揮散し難いが、pHの上昇とともに揮散しやすくなることを報告している。このため、アカエイにおいても筋肉のpHが高くなるほどアミン類等臭気成分が揮散しやすくなり、強い臭気であったと考えられる。

さらに、酸性状態での VBN は、pH4.3-6.4 では大きな差は見られなかったが、pH3.8 で著しく増加した。徳永 (1975) は、魚種が同じである場合、酸性であるほど TMAO の熱分解が促進される傾向にあることを報告しており、アカエイにおいても過度に pH を下げると臭気成分が増大すると考えられる。しかし、官能評価では pH3.8 でも臭気を感じにくい傾向が示されており、魚肉が酸性のため TMA 等が揮散しにくかったものと考えられる。

臭気軽減に有効な加熱方法

加熱温度・時間による抑制 アカエイの魚肉を加熱する場合、100℃ に比べて 70, 80℃ で VBN は低かった。同様に官能評価でも 70℃, 80℃ で低い値であった。また、加熱時間が長くなるほど VBN は増加し、30 分に比べて 10, 20 分で低かった。官能評価でも 10, 20 分で低い値であった。これらのことから、加熱調理する場合には、70-80℃ で 20 分以下にすることで臭気発生を抑制できると考えられる。

酸の添加による抑制 魚肉が塩基性の状態では VBN は増加し臭気も発生する。酸性の状態では中性の状態よりも VBN は増加するが、塩基性の状態よりは少なかった。また、臭気の発生は酸性の状態が一番少なかった。このため、加熱時に酸 (クエン酸等) を添加し pH4-5 程度になるように調整することで臭気の発生を抑制できると考えられる。

加熱方法による抑制 魚肉を加熱する際の包装の有無で抑制効果を比較したところ、包装して加熱した場合には臭気が多く残存していた。また、空気中や水中に魚肉を暴露した状態での加熱では VBN が低くなっており、臭気成分を揮散、溶出させる効果があると考えられる。このため、加熱調理する際には、魚肉が暴露された状態での加熱調理が望ましく、包装などの密閉状態での加熱調理には不向きであると考えられる。

調味料等の被覆による抑制 調味料等による臭気の被覆効果は、ローレル、しょうゆ、オリーブオイルで高か

った。丹羽ら (1971) はローレル精油に TMA 抑制物質が含まれ、TMA を不揮発性物質に変化させることを報告している。本研究においてもローレルの添加は最も効果が高く、VBN も低かったことから、臭気軽減に有効であると考えられる。次いで評価が高かったしょうゆ、オリーブオイルについては VBN が下がっていないことから、そのものが持つ臭いでアカエイの異臭を被覆したと考えられる。特にしょうゆ添加では、しょうゆに含まれる還元性物質により TMAO が還元されることでアミン類が増大する (吉田・佐々木 1983) ため、VBN が最も高くなったと考えられ、しょうゆのにおいによる被覆効果は大きかったものと考えられる。

富岡ら (2010) はアカエイやカスベ等の調理法を地域別に整理しているが、全ての地域で最も多い調理法は煮ものであった。煮ものは臭気成分を溶出させる加熱方法であると考えられ、加えてしょうゆ等の調味料による臭気成分の被覆効果も期待できることから、臭気軽減に適した調理法であると推察される。今後、加熱条件と臭気に関する知見を蓄積することで、利用方法の幅が広がり、低利用資源であるアカエイの有効活用が期待される。

文献

- 天野慶之・菊池武昭・奥積昌世・山中英明 (1984) 最新食品衛生学, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 173-175.
- 飯田 遙・徳永俊夫・中村弘二・太田佳子 (1981) エタノールによる魚介類およびその製品の品質判定-II. 東海水研報, 104, 83-90.
- 岩田勝哉 (2006) 海産魚類の塩分適応における TMAO と尿素の役割. 日本海水学会誌, 60, 324-334.
- 川島時英・久保賢二 (2020) アカエイの異味成分の軽減 (短報). 千葉水総研報, 14, 27-28.
- 木村メイコ・関 信夫・木村郁夫 (2002) 0℃ 以下の温度におけるトリメチルアミン-*N*-オキシドの酵素的小および非酵素的分解. 日水誌, 68, 85-91.
- Kimura, M., K. Takeuchi, I. Kimura, and N. Seki (2005) The existence of aspolin and its trimethylamine-*N*-oxide demethylating activity in the muscle of freshwater fish. *Fish. Sci.*, 71, 904-913.
- 佐々木林治郎・藤巻正生・小田切敏 (1953) 肉のトリメ

チルアミンに関する化学的研究 (其の2) 肉の加熱によって生ずるトリメチルアミンについて. 農化, 27, 424-428.

徳永俊夫 (1975) 海産魚介類トリメチルアミンオキサイドの加熱による分解. 日水誌, 41, 535-546.

徳永俊夫 (1981) 魚臭の化学, 「魚臭・畜肉臭」(太田静行編), 初版, 恒星社厚生閣, 東京, p.37.

富岡典子・太田暁子・志垣 瞳・福本タミ子・藤田賞子・水谷令子 (2010) エイの魚食文化と地域性. 日本調理科学誌, 43, 120-130.

丹羽栄二・柴田正男・中村 稔・三宅正人 (1970) ローレルおよびオニオン精油中のトリメチルアミン抑制物質. 日水誌, 37, 312-316.

山田金次郎 (1968) 魚介類におけるトリメチルオキサイドの分解. 日水誌, 34, 541-551.

吉田秋比古・佐々木清司 (1983) 魚肉の矯臭試験 (第1報) 香辛料, 調味料および食品添加物の魚臭に及ぼす影響と揮発性アミン類に対する作用. 生活衛生, 27, 167-174.

(2020 年 10 月 22 日受付, 2022 年 2 月 8 日受理)