魚の生臭さとその抑臭

太田 静行

北里大学水産学部 (岩手県気仙郡三陸町)

Fishy Odors and Masking Them

Shizuyuki OHTA

School of Fisheries Sciences, Kitasato University
(Sanriku-cho, Kesen-gun, Iwate)

1 序 言

海からあげたばかりの魚はあまりにおいがなく、多少あっても不快なおいではない。しかし、魚をしばらく保存すると、鮮度が低下するとともに次第にいやなおいが強くなっていく。このにおいを生臭いとか鮮度低下臭などとよんでいる。魚臭 (fishy odor) と一般によばれるものもこれである^{1)~8)}。

日本人は魚を食べることが多く、外国に行くと魚臭いといわれる¹⁾。それだけに日本人は魚臭さに慣れていて、特に都会の人は生臭いのが魚の特徴と思っている。しかし、最近の日本人の魚離れの原因は骨をとる面倒さと魚の生臭さにあるともいわれている。

魚の生臭さはまた鮮度低下の一つの尺度となっている⁹⁾。鮮度の低下につれてさまざまな悪臭が発現してくる。後述のように生臭いにおいては細菌の作用で発生するもので、においはもっとも簡単に鋭敏な腐敗判定法の一つとなる。

魚の加工や調理に当たって、魚の生臭さを感じさせないようにすることは古来、伝統的に行われてきたもので、魚の油づけかんづめにローレル葉を一枚入れたり、フランス、イタリア、スペイン料理などで魚の調理にサフランを添加したり、ワインを利用したり、魚の長期保存にくん煙を用いたり、魚の刺身にわさびを用いたり、洋の東西を問わず、魚の生臭さに対してはいろいろな工夫が行われてきた。

2 魚のにおい成分

2.1 鮮度と魚臭の表現法

魚のにおいは種類によっても異なるが、特に鮮度によってにおいの感じが相違し、これに伴い魚臭もいろいろに表現される。

小幡ら¹¹⁾はピリジン、ピペリジン及びその誘導体、ピロリジン、 δ -アミノバレリアン酸、 δ -アミノバレリアルデヒドが魚やその加工品中に存在することを示し、これらの化合物を互いに混合することにより、また、これらの化合物にメタンチオール、インドール、トリメチルア

ミンなどを混合することにより、表-1 に示すような各種の魚臭、すなわち、淡水魚、海産魚、かなり日数を経た魚 (rather old fish)、魚屋の臭 (fish shop smell)、新鮮とはほど遠い魚 (fish well below fresh)、腐敗臭などのにおいを模造することができた。

表-1 魚のにおいの合成

	ピペリジン + アセ トアルデ ヒド	トリメチ ルアミン	5-アミノ 吉草酸	メタンチ オール	インド ール
川魚臭	+				
海魚臭	+	+			
やや古くなった魚臭	+	+	+		
鮮度低下臭	+	+	+	+	
腐敗臭	+	+	+	+	+
鮮度低下川魚臭	+			+	
〃 海魚臭	+	+		+	

魚の臭は保藏中に変わる。Shewan ら⁵⁾は、たら *Gadus callarias* の場合、においは次のように変化すると述べている。はじめは“かなくなり、木じゅう液、バニリン、テルペン的なにおい”，次いで“かすかな塩づけ魚あるいは冷凍貯蔵臭”，次が“濃縮乳カラメルあるいはトフィー的なにおい”，次が“ミルクジョッキ、ゆでたポテト、煮沸衣あるいは金属的なにおい”，次に“乳酸、酸乳あるいは α -トルイジンのようなにおい”，次に“低級脂肪酸 (たとえば酢酸、酪酸)、青草、セッケン、かぶらあるいは獣脂のにおい”，次いで“アンモニア的 (トリメチルアミン及び低級アミン類) のにおい”，次いで“強いアンモニア的 (トリメチルアミンなど) 及びスルフィドのにおい、最後に“強い腐敗臭及びふん (糞) のにおい (アンモニア、インドールなど)”である。

これらのにおいについて、西堀は表-2 のようにまとめている^{6)~10)}。

2.2 魚臭の成分

表-1 にもみられるように、海産魚類の生ぐさ臭は主としてトリメチルアミンやピペリジンによるとされているが、もちろん、魚臭の成分は複雑で、種々のアミンやアンモニアのほか揮発性カルボニル、低級脂肪酸、揮発

表-2 魚臭の分類

性含硫黄化合物など種々のものがこれに含まれる。

魚臭成分について、徳永⁷⁾は表-3 のように、各成分を揮発性塩基類、揮発性酸類、揮発性カルボニル類、揮発性含硫化合物に分類し、それらの各成分の主な母体と生因、においの特徴などを表にまとめている。

2・2・1 アミン類、アンモニアなど

小幡ら¹¹⁾はピリジン、ピペリジン及びそれらの誘導体、ピロリジン、 δ -アミノバレリアン酸、 δ -アミノバレリアルデヒドが魚や魚の加工品中に存在することを報告し、表-1 に示したように、これらの化合物を相互に混合、あるいはメタンチオール、インドール、トリメチルアミンなどの他の化合物と混合することにより、表-1 の左に記したような種々のにおいを再現できた。

アミン類として、たとえば銀ざけ Coho salmon 中には表-4 のようなものが確認されている。

これらトリメチルアミンやピペリジンはそれぞれ以下のような原物質から生成すると考えられている。

インドールとスカトールは腐敗の進行とともに魚体内に次第に量が増えてくる。

表-3 魚の臭気成分の化学的分類とその特徴

	化 合 物	主 な 母 体	生 因	特 徴
揮 発 性 塩 基 類	TMA DMA NH ₃ ピペリジン 各種アミン	TMAO コリン アミノ酸 スクレオチド	細菌・酵素・加熱 酵素・加熱 細菌・加熱 酵素 細菌・加熱	なまぐさ臭に関連
揮 発 性 酸 類	ギ 酸 酢 酸 プロピオン酸 酪 酸 吉 草 酸 ラウリン酸 ミリスチン酸	アミノ酸 不飽和脂肪酸 アルデヒド類 糖	細菌による脱アミノ 加熱分解 不飽和酸の酸化分解 アルデヒドの酸化	酸刺激臭 酸変敗臭 バター変敗臭 C ₅ 最強 不快な汗臭 セッケン臭 C ₁₆ 以上で無臭
揮 発 性 カルボニル 化 合 物	ホルムアルデヒド アセトアルデヒド プロピオンアルデヒド ブチルアルデヒド … ヘキサナール オクタナール デカナール ベンズアルデヒド クロトンアルデヒド アクロレイン アセトン エチルメチルケトン	脂 質 アミノ酸	脂質の酸化分解 " 加熱分解 アミノ酸の加熱 (ストレッカー分解)	一般に油やけ臭に関連 刺激臭 苦へん桃 刺激臭
揮 発 性 含硫化合物	硫化水素 メタンチオール DMS エタンチオール DMDS	システイン シスチン メチオニン エチオニン ジメチル β -プロ ピオチン タウリン	細 菌 酵 素 加 熱	一般に不快臭 H ₂ S : ローストブローイラー、かば焼、 照焼に重要 磯のかおり
非カルボニル 中性化合物	アルコール類 フェノール類	脂 質 糖	脂質の酸化 アルデヒドの還元	主として加工による 付加物

表-4 Coho salmon のアミン類

メチルアミン	トリエチルアミン
ジメチルアミン	ジ-n-プロピルアミン
トリメチルアミン	n-ペンチルアミン
イソプロピルアミン	ジ-s-ブチルアミン
n-プロピルアミン	ジイソブチルアミン
イソブチルアミン	ジ-n-ブチルアミン
ジイソプロピルアミン	

2.2.2 揮発性含硫黄化合物

魚中には種々の揮発性硫黄化合物の存在が報告されている³⁾。Mangan¹⁵⁾らは生のたらにジメチルスルフィドを同定した。Merrittらは腐敗の進んだ生たらにジエチルスルフィドとその他のいくつかのスルフィドを見いだした³⁾。彼らは多量の硫化水素、メタンチオール、有機スルフィド類の存在は充分熟成したあるいはいたんだ魚の一つの特徴であると述べている。宮原¹⁷⁾は腐敗しかけたさば及びまぐろの肉の成分としてメタンチオールを同定した。

Hughes¹⁸⁾は、魚肉を調理する過程で、これらの化合物の遊離が進むことを報告している。徳永¹⁹⁾は魚ではないが、おきあみ特臭の主成分としてジメチルスルフィドの分布、含量、生成に及ぼす処理条件の影響について検討し、ジメチル-β-プロピオチンから主に生成すると述べている。

2.2.3 揮発性カルボニル化合物

δ-アミノパレルアルデヒドについては前述した。一般のカルボニル化合物については魚油の酸化生成物と考えられるものが多数魚及び魚製品中に見いだされている。酸化魚油においては主として不飽和カルボニル及びジカルボニル化合物によると Lundberg²¹⁾は述べている。

揮発性カルボニルに関する研究報告は 1950 年代から見られるようであるが、初期の研究は品質鑑定との関係が主であったように思われる。今日、TBA 法として著名になった油脂の酸化の程度の測定法は Sinnhuber²²⁾が貯蔵時間とカルボニル増加の関係を 2-チオバルビツール酸試験によって調べたのが始まりである。

カルボニル類の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの分画クロマトグラフィー、続いてカルボニル類の GLC の発展に伴い、魚中の揮発性カルボニルとして極めて多

くの化合物が同定された。

ホルムアルデヒドはトリメチルアミノキシドの分解により直接生成する。

Mangan¹⁵⁾は冷凍 haddock 中にアセトアルデヒド、ジカルボニル及び 2-ヒドロシカルボニル化合物が存在することを報告し、Merritt, Mendelsohn は低温貯蔵たら中にアセトアルデヒドとエチルメチルケトンを見いだしている³⁾。Hughes²⁴⁾は調理にしんの中性揮発性画分の主成分としてアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトイン、イソブチルアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒドを分離した。また、少量の長鎖カルボニル化合物も同時に得られている。Groninger²⁵⁾は低温貯蔵たらその他底棲魚中にアセトインを見いだした。その後、Hughes²⁶⁾は加熱処理したにしん中にウンデカナール、ノナナール、C₆, C₇, C₈, C₉ 及び C₁₁-アルカン-2-オン、パレルアルデヒド、イソパレルアルデヒド、エチルメチルケトン、2-ヘキセナール、2-ヘプテナール、2-ペンテナール、ホルムアルデヒドなどを確認している。

カルボニル化合物のにおいが魚のにおいに寄与することについては Diemair と Schams²⁷⁾、Stansby と Jel-linek などが述べている。Diemair は低分子量のカルボニル類は新鮮臭に直結することを示唆している³⁾。脂肪含有部の“油っぽい”においは主としてヘキサナール、ヘプタナール、ヘキセナールであり、変敗成分及び獣脂臭的においは飽和及び不飽和脂肪酸に由来する分子量のやや大きな成分で、たとえばノナナール、ヘプタジエナール、デカナールなどによる³⁾。

Diemair のいう強い金属臭成分はオクテン-3-オン(ペンチルビニルケトン)と関係がある。Diemair²⁷⁾は貯蔵した魚からマッシュルームのようなにおいをもったカルボニル成分を単離したが、このものはジヒドロキシプロパンの骨格をもつとされている。Forss²⁸⁾は乳製品魚臭成分の一部と上記の貯蔵魚から分離された成分の一部とはよく似ていることを指摘しているが、これは、後述のように、魚油脂肪酸に由来する種々のにおい成分(表-6)をみても、油脂から生成する、いわゆる“魚臭”の成分をみても、充分にうなづけるものである。

2.2.4 アルコール類

メタノールやエタノールが低温貯蔵及び冷凍貯蔵たらの切り身中に見いだされることは Mangan¹⁵⁾,¹⁶⁾により報告されている。

2.2.5 低級脂肪酸

魚類及びそれらの加工品の保存中に各種の脂肪酸が増加することはかなり以前から報告されている³⁾。低級脂肪酸のにおいは腐敗が進行している非乾燥魚では特に顕著である³⁾。Patton²⁹⁾は低級脂肪酸の各種溶液の域値について報告しているが、いうまでもなく、一般に分子量の低いものの方が域値が低く、高級脂肪酸は量が多く存

在しても、においては関係がほとんどない。

魚類及びそれらの加工品中に存在する低級脂肪酸としては酢酸、ギ酸、酪酸、イソ酪酸などが主であるが、このほか、表-3にもみられるような種々の脂肪酸が魚油の変敗臭中に存在する。脂肪酸はそれぞれ相当するアルデヒドから比較的容易に生成する³⁰⁾が、その他種々の生成の機構がある。

あじ肉冷蔵中における酸の生成について菊地武昭らは表-5のような結果を得ている。

2・3 魚油から生成するにおい

大豆油などのリノレン酸を含む植物油がもどるときに、無臭の状態からバターのような、豆のような、草のようなあるいは枯草のようなにおいをそれぞれ経て、ペ

表-5 あじ肉冷蔵中における酸の生成

酸の種類	開始時	保存*6 d後
未 同 定	—	+
ギ 酸	1.0	5.7
酢 酸	6.2	15.8
プロピオン酸	0.2	1.3
イソ酪酸	0	0.1
酪 酸	0.1	0.2
イソ吉草酸	0	0.5
吉 草 酸	0	0.2
未 同 定	—	+
ヘキサノ酸	0	0.4
合 計	7.5	24.2

* 6℃で保存

表-6 まぐろ油中の揮発性水蒸気蒸留留出物中に存在する化合物

化 合 物	保持係数	ピークの 大きさ*	化 合 物	保持係数	ピークの 大きさ
ヘキサン	600	XL	1-オクテン-3-オール	1407	L
1-ヘキセン	650	M	ヘプタノール	1423	M
メチルシクロペンタン	683	XL	6-ノネナール	1435	L
シクロヘキサン	765	M	<i>trans</i> -2, <i>cis</i> -4-ヘプタジエナール	1438	VS
プロパナール	790	VS	2-エチルヘキサノール	1450	L
ベンゼン	943	M	<i>trans</i> -2, <i>trans</i> -4-ヘプタジエナール	1457	M
クロロホルム	1008	XL	3,5-オクタジエン-2-オン	1488	S
ヘキサナール	1078	XL	ペンズアルデヒド	1491	S
2-ペンタノール	1094	VS	未同定	1494	VS
3-メチル-2-ブテナール	1115	VS	"	1501	VS
1-ペンテン-3-オール	1134	VS	"	1507	VS
ペンテン酸メチル	1134	VS	デセナール	1512	S
3-ヘキセナール	1137	VS	酢酸オクテニル	1516	S
2-メチル-1-ペンテン-3-オール	1137	VS	オクタノール	1520	S
2-ヘプタノン	1175	VS	3,5-オクタジエン-2-オン	1529	VS
ヘプタナール	1179	L	" "	1533	S
2-ヘキサノール	1195	VS	2,6-ノナジエナール	1544	VS
<i>cis</i> -2-ヘキセナール	1196	VS	" "	1545	VS
<i>trans</i> -2-ヘキセナール	1204	S	3,6-"	1561	VS
1,8-シネオール	1215	VS	<i>cis</i> -2-オクテノール	1564	VS
<i>cis</i> -4-ヘプテナール	1229	XL	<i>trans</i> -2-オクテノール	1566	S
<i>trans</i> -4-ヘプテナール	1230	M	2-ウンデカノン	1567	M
エチルメチルベンゼン	1260	S	未同定	1573	M
2-オクタノン	1280	VS	ウンデカナール	1576	VS
オクタナール	1284	XL	未同定	1580	VS
シクロペンタノール	1290	VS	ノナノール	1609	VS
ヘプテナール	1290	VS	未同定	1614	VS
2,5-ジメチルピラジン	1302	VS	"	1624	M
2-ヘプテナール	1302	VS	"	1625	S
オクテノン	1310	M	"	1652	VS
未同定	1313	VS	エチルベンズアルデヒド	1670	VS
1-ヘキサノール	1321	M	ドデセン-2-オン	1739	VS
シクロヘキセノン	1345	VS	4-オキソヘキサン酸メチル	1743	VS
2-ノナノン	1371	M	未同定	1824	VS
ノナナール	1381	XL	2-ウンデセノール	1829	VS
ヘプタジエナール	1399	S	テトラデセン酸メチル	1950	VS
<i>trans</i> -2-オクテナール	1405	VS			

* XL:極めて大きい L:大きい M:ふつう S:小さい VS:極めて小さい

ンキのようなにおいとなり、最後に魚臭となることはよく知られている。このにおいの“もどり”という言葉はもともと魚油に関連したものである。魚油などの海産動物油の貯蔵中に魚のようなにおいが出てくることはよく経験するところである。このようなとき、魚油は精製する前のおいとしたとおいにになるので“もどった”といってもよいわけである。植物油の場合でも、その貯蔵中にいやなおいを呈するようになるが、この場合も上述の魚油の場合と同様に“においがもどった”と言い、そのにおいをもどり臭とよんでいる。実際には、一般の植物油に発現してくるにおいは、精製油の前のにおいとは似てないので、“もどり”というのはちょっとおかしいようであるが現在では植物油の業界でも広く、この“もどり”という言葉が用いられている^{31)~33)}。

2.3.1 揮発性アミン類

魚油の採取では直火煮取法でもエキスペラーを用いる場合でも、内臓などのタンパク質や糖質やアミン類の過熱により、ピリジン系化合物の臭気が発生し、これが油

脂に移行する。

Mizuno ら³⁴⁾はメンヘーデン油の分子蒸留物から揮発性の高い画分を得て、この主なものはエチレンジアミンと 1,4-ブタンジアミンであるが、プロピルアミンとヘキシルアミンも少量存在することを報告している。第二級及び第三級アミンと第四級アンモニウム塩基は検出されていない。

2.3.2 魚油脂肪酸に由来するにおい

魚油は一般に高度不飽和酸を多量に含むので酸化されやすく、保存中にその酸化油臭を発現しやすい。高度不飽和酸の自動酸化により種々のヒドロペルオキシドができ、これらの切断により極めて多くのカルボニル化合物や炭化水素その他種々の化合物が生成する³⁵⁾。

たとえば、Crawford ら³⁶⁾はドコサヘキサエン酸を多量にふくむ市販まぐろ油から水蒸気蒸留で得られる揮発性部を GC-MS で分析して、含酸素化合物を 64 種、炭化水素部に 62 種の化合物を確認している。表-6 と表-7 にそれらの結果がまとめられている。

表-7 抽出まぐろ油の水蒸気蒸留物中の炭化水素部

化 合 物	保持係数	ピークの 大きさ*	化 合 物	保持係数	ピークの 大きさ
<i>n</i> -ヘキサン	600	XL	エチルメチルベンゼン	1235	VS
メチルシクロペンタン	683	XL	2-ペンチルフラン	1243	L
シクロヘキサン	765	S	ウンデカトリエン	1274	XL
<i>n</i> -オクタン	800	S	" "	1277	XL
<i>trans</i> -4-オクテン	847	VS	オクタノール	1281	VS
ジメチルヘキセン	878	VS	未同定	1292	XL
3-プロベニルシクロペンタン	888	VS	<i>n</i> -トリデカン	1300	S
<i>n</i> -ノナン	900	L	イソプロピルメチルベンゼン	1322	VS
4-オクチン	915	L	2-ヘキシルフラン	1322	VS
オクチン	925	S	テルペン (?)	1327	VS
ベンゼン	933	VS	イソプロピルメチルベンゼン	1334	VS
2-メチルノナン	950	VS	1-トリデセン	1345	VS
4-ノネン	988	VS	ノナノール	1386	S
<i>n</i> -デカン	1000	S	テトラデカン	1400	VS
トリメチルヘプタン	1008	VS	1-フェニルペンタン	1431	VS
α -ピネン	1027	VS	フェニルペンタン	1452	VS
1,3,5-シクロヘプタトリエン	1032	S	デカノール	1481	VS
1-デセン	1037	VS	<i>n</i> -ペンタデカン	1500	XL
ノニン	1061	VS	ヘプチルメチルフラン	1519	VS
ウンデカン (分枝)	1061	VS	1-ペンタデセン	1525	VS
1,3,6-オクタトリエン	1090	S	テトラデカテトラエン	1565	VS
<i>n</i> -ウンデカン	1100	S	未同定	1575	S
エチルベンゼン	1120	M	テトラデカテトラエン	1583	VS
<i>p</i> -キシレン	1127	M	" "	1593	M
<i>m</i> -キシレン	1135	XL	<i>n</i> -ヘキサデカン	1600	VS
イソプロピルベンゼン	1167	VS	テトラデカテトラエン	1607	S
<i>o</i> -キシレン	1178	L	" "	1612	VS
<i>n</i> -ドデカン	1200	M	フェニルヘプタン	1631	M
ウンデカジエン	1200	M	ヘプタデカン (分枝)	1665	L
ドデカン (分枝)	1210	M	<i>n</i> -ヘプタデカン	1700	S
ウンデカジエン	1210	M			

* XL: 極めて大きい L: 大きい M: ふつう S: 小さい VS: 極めて小さい

表-6 において、ドコサヘキサエン酸の自動酸化により生成が予想される種々のポリエンアルデヒド、たとえばデカトリエンアル、ドデカトリエンアル、ペンタデカテトラエンアルなどが見いだされていないが、これらは調理過程で、更に酸化されて分解したものと思われる。

表-6、表-7 に示した全揮発性油分、酸化生成物部、炭化水素部の水中におけるにおいのいき値はそれぞれ、0.7、0.6 及び 5.0 ppb であった。炭化水素部のにおいの域値は一般に大きく、それでおに寄与することはほとんどないとされている³⁷⁾が、高度に不飽和の炭化水素はかなり低い域値をもっているの、炭化水素の部も変敗まぐろ油の揮発性部のおにかなり関与しているようである。この場合、表-6 にみられるような炭化水素部に混入した含酸素化合物の影響もあると思われる。

最近、酸化バター脂及びたら肝油から *trans*-4,5-エポキシ-*trans*-2-ヘプテナールが分離された⁴³⁾。これは *trans*-2, *cis*-4-ヘプタジエナールから二次的に生成したと考えられている。

2.3.3 油脂から生成するいわゆる“魚臭”の成分

大豆油がもどるときに最後には“魚臭”を呈することを前述した。この場合、魚臭の前駆物質は大豆油中の成分であって、いうまでもなく、魚油中の成分ではない。

Seals³⁹⁾ は大豆油のもどりの各時期のおに成分について報告し、魚臭及びペンキ臭の大豆油の蒸留物中に魚臭、ばれいしょ臭をもつ成分を認め、前者は *cis*-4-ヘプテナールであり、後者は 2,4-ペンタジエナールと同定している。

Meijboom ら³⁹⁾ はリノレン酸あるいは *w*-3,6,9-脂肪酸を含む油が著しく自動酸化したときに *trans*-2, *cis*-4, *cis*-7-デカトリエンアルができ、これは魚臭をもつと報告し、Badings⁴⁰⁾ はこのトリエンアルに他の不飽和アルデヒドが共存するとき明確な魚臭を呈すると述べている。

Swoboda と Peers^{41),42)} はバター脂 (A)、パルミチン酸銅 (B)、 α -トコフェロール (C) を用い、A+B+C, A+B, A+C のモデル系を 35°C, 35 h 空气中で酸化させ、生ずるにおいについて研究した。この結果、A+B+C だけが特徴のある金属的、魚的なにおいを生じたが、A+B は脂様、A+C はわずかなにおいを生じた。金属的なにおいにある種のビニルケトンと関連があり、不快な魚臭は 2,4-ジエナール構造をもつ化合物と関連がある。Swoboda ら⁴²⁾ はこの後、この金属臭の原因物質として、1-オクテン-3-オンと更に有力な 1, *cis*-5-オクタジエン-3-オンを同定している。

2.3.4 魚油の臭のマスク法

魚油のおにのマスク法として、たとえばたら肝油の魚臭に対して、ペパーミントやオレンジフレーバーが広

く使われる。Jellinek と Stansby⁴³⁾ はこの目的で数百種のフレーバー物質を試験して、これらの中で、サルサ根 (root beer) 抽出物としらたまのき (winter green) 抽出物がもっとも有効であったと述べている。ウィンターグリーン油は root beer の主要なおに成分である。サルサ根抽出物を魚油に 1/400 程度加えたものは 6 週間 24°C で保存しても魚臭がほとんど感じられなかったという。同条件でサルサ根抽出物を添加しなかったものは強い魚臭と変敗臭を示した。これらと同様のマスクング効果を示したのものにはワイルドチェリー (wild cherry) 抽出物とウィンターグリーン油 (サリチル酸メチル) があった⁴⁴⁾。

2.4 淡水魚の土くさいにおい

どじょう、うなぎなどの土くさいにおいは水底土中の *Streptomyces* に起因するといわれている⁴⁵⁾。これらの微生物のつくるにおいが魚に吸収されるため、淡水魚がどろくさく感じられる。

こいもどろ臭い魚という汚名を持っている。こいは水底のどろの中に住む小動物を好んで食べる。こいの消化管中にはかなりの量のどろが入っていることが多いようである。しかし、数日間、えさを与えずにきれいな水に育養しておけば、どろは排せつされ、どろ臭さはなくなるといわれている⁴⁷⁾。これらのどろ臭いにおい成分が何であるかはまだよく調べられていないようである⁴⁶⁾。

2.5 油臭魚について

石油工業の発展に伴い、石油工場の廃水による海洋の汚染やタンカーからのビルジ水及びバラスト水での沿岸海域の汚染などが問題となってきた。これに伴い油臭魚が問題になっている。緒方ら⁴⁸⁾ は石油原油と油臭魚の発生の関係を明らかにするために、原油中の成分の移行とその推移について実験的に飼育した魚を用いて研究を行っている。水 54 l を入れた水そうに原油 (サウジアラビア石油) 45 g を油膜をつくるように静かに注ぎ、通気しながら、うなぎを飼育した。これらのうなぎ肉を細かく砕き、この肉上の空間ガスのガスクロマトグラムを比較したのが図-1 である。

6 名の官能検査員による官能検査の結果では試育 1 d 後のうなぎすべてに異臭が認められている。

原油を浮遊させた水中でうなぎを飼育した場合の結果が図-2 である。

図-1 にみられるような石油成分の魚体からの離脱を経時的に観察すると、清浄水中でベンゼンでは 35 d、トルエンでは 40 d、*m*-及び *o*-キシレンでは 50 d の飼育でこん跡程度まで離脱することが認められた。その半減期はベンゼン 8.2 d、トルエン 8.5 d、*m*-及び *o*-キシレン 11.6 d であった。これらの成分はこれらの酸化酵素の活性は弱いので代謝産物として排せつされずに蓄積され、成分自身のえらよりの拡散が魚体よりの消失の主な

経路であることと推定されている。

A: 正常ウナギ筋肉 B: 浮遊原油飼育うなぎ筋肉
C: ウナギ飼育部の飼育水 Bz: Benzene Tol: Toluene
m-p-Xy: m- or p-Xylene o-Xy: o-Xylene

図-1 浮遊原油中で飼育したうなぎ肉の空間ガスクロマトグラム

実線は浮遊原油、1点鎖線は清浄水飼育うなぎ
筋肉中濃度は算術平均

図-2 浮遊原油飼育うなぎ筋肉のガスクロマトグラム
中の芳香族化合物の時間変動

2・6 加工魚のにおい

西堀¹⁰⁾は鮮魚に比べて冷凍魚、煮熱魚などのにおいて、以下のように述べている。

鮮魚⁴⁹⁾に比べて冷凍魚⁵⁰⁾ではカルボニルが増加し、乾魚^{51)~53)}ではカルボニルに加えて酸が増加し、煮熱魚^{54), 55)}では酸、カルボニルに加えてアミン類、含硫化合物も増加する。素焼き魚⁵⁶⁾は比較的香気成分に乏しいが、照り焼き、かば焼き魚⁵⁶⁾では調味液に起因するエタノール及び加熱に伴うアミノカルボニル反応でカルボニル類が著しく増加する。焙乾魚ではかつお節にみられるようにフェノール類、フェノールエーテル類、アルコール類など木材くん煙香気成分が関与している。その傾向はくん製魚臭においても同様である。発酵魚⁵⁷⁾では酸類に加えてアルコール類、エステル類が関与している。

これらの結果を徳永⁷⁾は表-8 のようにまとめている。

表-8 鮮魚臭、冷凍魚臭、乾魚臭、煮熱魚臭成分

成 分	鮮 魚 ^{a)}	冷凍魚 ^{b)}	乾 魚 ^{c)}	煮熱魚 ^{d)}
酸	C ₁ 酸	+		+
	C ₂	+	+	+
	C ₃	+	+	+
	i-C ₄		+	+
	n-C ₄		+	+
	i-C ₅		+	
	n-C ₅		+	
	n-C ₆		+	
塩 基	アンモニア	+	+	+
	DMA		+	
	TMA		+	
	n-C ₃ アミン	+		+
	i-C ₃ アミン			+
	i-C ₄ アミン	+		+
	s-C ₄ アミン			+
	ピペリジン			+
カ ル ボ ニ ル	C ₁ アルデヒド		+	+
	C ₂ アルデヒド		+	+
	C ₃ アルデヒド		+	+
	i-C ₄ アルデヒド		+	+
	n-C ₄ アルデヒド		+	+
	i-C ₅ アルデヒド		+	+
	C ₆ アルデヒド		+	+
	アクロレイン			+
	クロトンアルデヒド			+
	C ₃ ケトン	+		+
	C ₄ ケトン	+		
	C ₅ ケトン	+		
	C ₆ ケトン	+		
含 硫 物 其 他	硫化水素	+	+	+
	メタンチオール	+		+
	エタノール			+

a) さば、かつお、ひめだい b) おひょう c) 煮干し、
すけとうたら棒干品 d) さば、かつお、あじ、えい、鯨

3 魚油の脱臭

魚油のような液体のものは一般の油脂の精製に用いられる諸工程で完全に無臭のものにすることができる。一般の油脂は脱ガム、脱酸、脱色、脱臭の各工程を経て、てんぷら油やサラダ油などの最終製品となる。脱臭という面でもっとも有効なものはいくまでもなく脱臭工程である。脱臭工程は油脂の精製の最終工程で、もし水素添加を行う場合でも、水素添加の後にくる工程である。

脱臭工程の目的は油の中の有臭物質を除くことである。有臭物質は本来油の中に含まれているアルデヒド類、ケトン類の外、脱色工程において活性白土によって賦与される白土臭などもその対象となる。脱臭工程の本来の目的はこれらの有臭物質の除去であるが、脱臭工程の良否はまた最終製品の品質に決定的な影響を与える^{58), 59)}。

油脂の脱臭が最初に考えられたのは 1854 年の常圧水蒸気吹き込みによる方法で、フランスの Cassgrand の発明である。その後、Wesson (American Cotton Oil Co. の技師) が 1900 年に真空を利用することを発明して、以後、綿実油は飛躍的な発展をとげた。現在でも、脱臭工程として採用されているものは世界中どこでも真空水蒸気蒸留である。その他、種々の方法が提案されたが、実用化されたものは真空水蒸気蒸留以外にはないようである。

脱臭の対象となる物質は主として有臭物質であるが、この有臭物質としては、種々のアルデヒド、ケトン、炭化水素及び各種の精油類があげられている。油の中の有臭物質の濃度は一般に非常に低く、綿実油、大豆油、落花生油、豚脂などの普通の油では 0.1% 以下で魚油でも同様である。しかし、これらの有臭物質は微量でも不快な感じを与えることが多いので、これらの有臭物質を除くことが必要になる。これらの有臭物質の蒸気圧と分子量は $C_{12} \sim C_{18}$ の脂肪酸と同定度であるとみなされ、種々の計算もその数字が使われている。

現在、使用されている脱臭装置は種々であるが、脱臭装置もパッチ式から発達して、連続式に変わっている。連続式として米国でもっとも広く採取されているものは Girdler 式半連続脱臭装置であって、日本のものもほとんどがこれである。その他、Foster-Wheeler 式、Wurster Sanger 式、De Smet 式などが知られている。

Girdler 方式の double shell deodorizer に対して、Lurgi 方式の single shell deodorizer も採用されている⁶⁰⁾。

4 魚肉の洗浄

魚の調理に先立ち、水洗をよくすることは、魚の調理の基本である。こいは生臭い魚だといわれるが、生きたこいを料理する際に、あらかじめ 2~3% の食塩水中に

数分間泳がせておくと、粘液が食塩水中に移行するため、料理もしやすくなるし、生臭さも減少する。

かまぼこなどの水産ねり製品をつくるときに、原料肉の水さらしという工程は欠かせないものであるが、この水さらし工程では種々の呈味成分も除去されるが、一方、臭気成分も著しく減少する。表-9 にすけとうたら肉水さらし処理による成分の変化の一例を示した⁷⁾。

表-9 すけとうたら水さらし処理による成分変化

項 目	水 さら し	
	前	後
水溶性-N (%)	0.85	0.47
トリメチルアミノオキンド-N (mg/%)	105.4	21.3
ジメチルアミン-N (mg/%)	0.08	—
ホルムアルデヒド (mg/%)	0.12	—

鈴木らは肉状魚肉タンパク質の試作について種々の報告を出しているが、その工程中のエタノール処理は魚臭の除去にも極めて有効である⁷⁾。

5 香辛料による魚臭の抑制

さしみにわさび、さば煮にしょうがなどは日本でも古くから利用された魚と香辛料の組み合わせである。元来、日本は山の幸、海の幸に恵まれたので、新鮮な食品を賞味でき、古くなった魚を強烈な香りづけや薬味などによるきょう臭で何とかごまかして食べねばならぬという事態は少なかったようである。また、魚の多少劣化したにおいも“魚らしい”においということで比較的大目に見られ、欧米人が嫌う程、“fishy odor”を抑える必要もなかったようである。日本ではそのため調理に用いる香辛料の種類も少なく、食品加工に当たって香辛料の利用法も巧みとはいえないのが実感である。しかし、香辛料による魚臭の抑臭は方法の簡易さからもその効果の点からも、今後益々重要になると思われる⁶¹⁾。

5.1 魚の調理、加工に用いられる香辛料

日本では魚の抑臭、きょう臭の必要が少なかったため、使われる香辛料の種類も多くはなかったが、それでも、わさび、しょうが、みょうが、しそ、さんしょう、たで、大根、ねぎ、たまねぎ、からし、にんにくなど各種のものが利用された。

洋風の食品となると用いられる香辛料の種類も変わるし、またその種類も更に複雑になる。魚種により魚臭や生臭さが幾分異なるが、一般的にオニオン、ガーリックが共通して強いきょう臭効果を発揮する。ジンジャーも慣習的に多用されるが、少量使用ではあまりきょう臭効果が強くないので注意を要する。

The Spice Cook Book⁶²⁾ によると、これら3種の外ハーブ類（バジル、セイボリー、マジョラム、タイム、オレガノなど）とオールスパイス、こしょう、唐辛子、

メース、マスタード、サフラン、ターメリック、カレー粉、チリー粉などが魚介料理によく使われるようである。欧米を旅してみても、日本と比較して魚料理については鮮度が気になることが多いと森⁶¹⁾が述べている。このようなことがオニオン、ガーリックを初めベイ、マジョラム、オレガノ、タイムなどの魚臭、生臭さの抑臭にすぐれた効果を発揮するものが多用される一因となったのであろう。賦香にはその目的に応じオールスパイス、フェンネル、コリアンダー、ナツメグ、メースなどをこしょうと共に用いるのが一般的であるが、いずれにしろ欧米と日本とでは事情がかなり違う。一方、香辛料の使用過ぎが生じないように充分留意する必要がある。

5.2 香辛料中の魚臭抑制成分

香辛料は以上のように食品加工あるいは調理の際に風味の向上のために使用されるが、その目的の多くは魚臭の抑制にあると思われる。香辛料の独特のにおいが魚のにおいをマスクする場合も多いが、魚臭成分が香辛料成分と反応して不揮発性のものになる場合もある。

香辛料はもともとそれに含まれる成分の多くが親油性の物質で、反応しやすい種々の基を持っているから、化学的には活性が強い。それゆえに臭気成分との間で反応し合って何らかの変化をおこし、それが抑制効果となって表れてくるものと思われる。

菊地⁶²⁾は魚臭の代表的成分と考えられるトリメチルアミンに香辛料精油を加えた時の変化を官能検査法と GLC によってモデル実験を行った。実験結果を要約すると次のようになる。

(1) 香辛料の種類により、トリメチルアミン抑制効果が官能的に明らかに異なる。

抑制効果の高いもの……オニオン、ローレル、セージ
抑制効果のあるもの……キャラウェイ、カシア、クローブ、ジンジャー、タイム、くん液

抑制効果の少ないもの……メース、ナツメグ、ペッパー

(2) 香辛料の添加後の時間経過により官能的にトリメチルアミンが減少することから、トリメチルアミンが香辛料と結合してにょいの少ない物質に変わることを推定した。

(3) トリメチルアミン量変化を GLC で調べ官能試験によって得られた香辛料の抑制効果の一部を裏付けした。

丹羽⁶³⁾は菊地らの報告に基づきトリメチルアミン臭に対する抑制効果の大きいと認められたローレル及びオニオン精油を選び、トリメチルアミン抑制物質の検索を行った。まず香辛料精油を水蒸気蒸留に付し、留出した部分についてさらに分画した。

トリメチルアミンとの反応性の測定は試料溶液と 1%

トリメチルアミン溶液とを混合し(溶媒として試料がローレルの場合は、両者共酢酸エチル、オニオンの場合は試料液にはメタノール、トリメチルアミン液には水を使用、ただちに密封したのち、経時的にマイクロシリンジで一定量の反応溶液を採取し、未反応のトリメチルアミン残存量を定量した。その結果、有効成分はローレル精油のフェノール区分に認められた。そこでこの区分をアルミナカラムによって精製を行い、得られた 4 区分を再びトリメチルアミンとの反応性を見た。その結果、画分 I 及び II にその効果が認められたが、これらの化学構造は I はオイゲノール、II が *p*-アシルフェノールと推定された。オニオン精油は官能検査ではトリメチルアミンを強く抑制する部類に属しているにもかかわらず、オニオン精油からの各フラクションにはいずれも抑制効果は認められなかった。そこでオニオン精油のトリメチルアミン抑制作用は別の機構が考えられると述べている。

上記オイゲノールの効果については山西⁶⁴⁾の香辛料性物質、特にオイゲノール、ジンジャー、バニラによるいか臭の抑臭の中でも報告されている。

日本近海の多獲魚である赤身魚の高度利用上の問題点の一つとして、これらの魚種はそれぞれ独特の臭気と味を有することがあげられる。その対策として森⁶⁵⁾は香辛料による抑臭検討を行った。すなわち、いわし、さばの魚臭に対して各種香辛料による抑臭力及び魚臭との調和性を調べるために、それぞれの筋肉部加熱抽出液にコーティング型香辛料を加え官能検査を行い、良好な結果を得たものについてさらに実際に魚肉ソーセージに添加して実用上の効果を検討した。また森らはさらに、いわし、さばすり身及びそれらを用いて試作したレトルト加熱ケーシング詰めかまぼこの熱水抽出液に香辛料精油及びそれらの主たる構成成分を加え、それらの抑臭力と調和性についても検討した。これら一連の実験結果より、オニオンが抑臭力と調和性においてもっともすぐれており、その理由は主たる成分であるジブロピルジスルフィドに基づくことを報告している。

また、2 種配合試験においてもオニオンとの組み合わせが全般的に良い結果を示した。ねり製品に多用されるペッパーとジンジャーは調和性は良好であるが、抑臭力という点では著しく劣っていた。

6 くん煙による魚臭の抑制

くん煙の種類の種類は極めて多いが、一般にくん煙で生臭くて困るようなものは見当たらない。

くん煙の目的の一つはその製品の保存性を増すことであるが、魚肉あるいは畜肉に特有の香気及び風味を与えることも見逃せない。くん煙により魚の生臭さなどは感じられなくなり、特有のよい風味となる。この場合、数

多くくん煙成分中のどの成分が好まれるかということが問題となる。

Tilgner ら⁷⁰⁾は煙濃縮物より得たフェノールでは 0.023 ppm の濃度で初めて香気が感知され、0.147 ppm で風味が感知されると述べている。水溶液中では 0.24 ~ 0.09 ppm のフェノールが最も優れた香味を発揮し、カルボニル、酸では 33~75 ppm が最も優れた香味を呈するという。

一方、Fiddler ら⁷¹⁾ Wasserman⁷²⁾, Blatzler ら⁷³⁾は煙濃縮物中の主な香味成分はフェノール類、特にグアイアコール、4-メチルグアイアコール、2,6-ジメトキシフェノールであることを明らかにしている(煙濃縮物中には、いずれもほぼ同じ位の濃度が含まれている)。Blatzler は信頼できるパネルを用い、煙の各成分とパネルスコア(官能検査での得点)との相関を求めており、その結果、フェノールでは 0.81、カルボニルでは 0.37、酸類では 0.32 という相関係数が得られたとし、香味成分としてはフェノールが最も重要であることを指摘している。

木の種類による香味の相違は良く知られており、古くから堅木がよいとされているが、堅木と軟木との香味成分の差異は化学的にまだ証明されていない。Tilgner は、ぶな、かし、すずかけが最も良い香味を発生し、次いでかばの木、松の順で、はんのき、しなのき、はこやなぎ、もみは不適だと述べている。

西堀¹⁰⁾は「魚の調理とスモーク」という表題で魚の調理とスモークの関係について詳しく解説している。

6・1 くん煙中の諸成分

くん煙中の諸成分には極めて多くのものがある。これらを分画した結果は以下のように報告されている^{74), 75)}。

6・1・1 酸性区分

酸性区分には酢酸、プロピオン酸、酪酸及びイソ酪酸

などが含まれる。イソクロトン酸も存在する。

木材の種類により表-10 に示したように各酸の成分含量は多少異なるが、酸性区分中 40~70% を酢酸とプロピオン酸が占めている。これらは刺激的なおいをもち、くん煙臭の刺激臭の原因となっている。

6・1・2 フェノール区分

くん煙濃縮物中のフェノール区分はかつおぶしのフェノール区分とよく似ている。どのくん材からのものも、表-11 に示したように、グアイアコールとその 4-メチル、4-エチル、4-アリル置換体、フェノール、*o*-, *p*-クレゾール、2,4-, 2,6-, 3,4-, 3,5-キシレノール、2,6-ジメトキシフェノール(シリンゴール)同族体が主である。

このシリンゴールは特徴的なくん煙臭をもち、広葉樹のくん煙成分の主なものの一つである。

ガスクロマトグラムではシリンゴールよりも後の方にいくつかのフェノール化合物が存在する。シリンゴール及びその 4-メチル、エチル及びプロピル置換体は竹やくぬぎには含まれるが、針葉樹のくん煙中には存在しない。

カテコール、4-メチルカテコール、4-エチルカテコールも存在する。これらは重いこげたにおいと多少甘さのあるフェノールのななおいをもつ。これらはくぬぎや松には存在するが、竹には存在しない。

グアイアコールやそのアルキル置換体はくん煙的なおいをもち、フェノールやクレゾールはどぎついフェノールのな薬品的なおいをもつ。かし類では前者が後者よりもかなり多い。一方、針葉樹では後者の方がずっと多い。

グアイアコールとその誘導体の合計量と、フェノール、クレゾール、キシレノールの合計量の比は種々の木材のくん煙のにおいの相違に大きな影響がある。

表-10 酸性区分におけるにおい成分の構成割合

ピーク No.	成 分	か し 類				さくら		竹		松		す ぎ	
		A		B									
		I	II ^{a)}	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
24	酢 酸	56	13	28	20	9	14	17	13	74	6	10	5
27	プロピオン酸	13	43	32	38	35	48	50	42	9	39	36	36
29	イソ酪酸	3	6	4	6	7	4	3	4	1	9	7	7
32	<i>n</i> -酪 酸	1	16	10	11	13	11	15	11	+	11	17	17
34	イソ吉草酸	+ ^{b)}	3	1	1	2	2	1	2	+	3	3	3
"	イソクロトン酸	0.3	0.8	+		0.3		+		0.3	1.5	2.5	3
35	吉 草 酸	+	2	1	1	1	1	1	1		1	1	2
37	クロトン酸	0.7	0.7	0.7	1	1.3	0.7	0.4	0.9	0.2	2	1.2	1
	全 酸 度 ^{c)}	18.4	17.1	19.4	18.4	15.3	14.8	10.6	8.1	12.1	11.5	5.2	5.0

a) 試料IIにはくぬぎ *Quercus acutissima* Carr. が混合

b) +<0.1

c) 0.05 N NaOH の ml

表-11 フェノール区分におけるにおい成分の構成割合

ピーク No.	成 分	かし類A			かし類B		さくら		竹			松			すぎ	
		I	II ^{b)}	III ^{b)}	I	II	I	II	I	II	III ^{b)}	I	II	III ^{b)}	I	II
50	グアイアコール	45	34	15	40	39	30	11	36	20	40	26	21	16	24	22
54	4-メチルグアイアコール	12	9	6	12	13	9	1	7	5	13	10	11	12	11	12
57	4-エチルグアイアコール	2	2	2	2	2	1	1	2	2	3	1	2	2	2	2
56	フェノール															
	<i>o</i> -クレゾール	24	32	48	23	24	39	67	40	57	24	40	37	47	45	40
58	<i>m</i> -クレゾール															
	<i>p</i> -クレゾール	10	12	16	10	11	13	11	9	11	10	15	17	18	16	12
59	2,4-キシレノール															
62	3,5-キシレノール	4	1	2	4	1	4	3	3	3	1	1	2	1	2	2
63	3,4-キシレノール	+ ^{c)}	+	1	+	0	+	2	+	+	+	+	1	+	+	+
64	シリンゴール	4	3	10	4	3	4	4	3	1	3	4	4	0	0	0
65	4-メチルシリンゴール	2	0	2	1	0	1	0	+	0	1	1	0	0	0	0
66	4-エチルシリンゴール	0	0	1	+	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0

a) 試料IIにはくぬぎ *Quercus acutissima* Carr. が混合b) 試料IIIは未蒸留くん煙凝縮物である。試料IIIはくぬぎ *Quercus acutissima* Carr. である。

c) 0<+<9.5.

表-12 におい成分カルボニル区分の構成割合

No.	成 分	か し		さくら	竹	松	すぎ	分 析 法
		A	B					
12	シクロペンタノン	3	4	3	11	1	3	IR, MS
25	2-メチル-2-シクロペンタノン	10	11	13	7	10	11	IR, MS, NMR
28	フルフラール	38	38	37	41	49	27	IR, MS, NMR
31	2-アセチルフラン	8	11	9	11	6	9	IR, MS, NMR
33	3-メチル-2-シクロペンタノン	1	1	2	1	3	2	IR, MS, NMR
34-1	2,3-ジメチル-2-シクロペンタノン	2	2	4	2	2	2	IR, MS, NMR
34-2	5-メチルフルフラール	24	22	22	12	17	31	IR, MS

シリンゴールは特徴的なくん煙臭をもち、針葉樹と広葉樹のにおいの相違はそれらのリグニンの成分ユニットの相違によるといわれている。針葉樹はグアイアコール型のユニットをもち、広葉樹はグアイアコールとシリンゴール型のユニットである。しかし、シリンゴールはくん煙中で量的に多いものではない。

6.1.3 カルボニル化合物など

かし、桜、松、日本すぎ、竹などのくん煙中のカルボニル化合物には、表-12 にみられるような成分がある。

5-メチルフルフラールの量は日本すぎには竹や松よりもその量が多い。

カルボニル、非カルボニル、塩基性部は甘いにおい、あるいはこげた甘いにおいを呈するが、この部は松に比較的小さい。

6.1.4 非カルボニル部と塩基性部

非カルボニル部と塩基性部には表-13、表-14 のような化合物が存在する。

6.2 魚臭とくん煙臭

くん製食品は冷くん品と温くん品に大別されるが、長期間くん煙処理を行った冷くん品はいうまでもなく、く

ん煙期間の短い温くん品でも、魚特有の生臭さは感知されない。

笠原、西堀⁷⁶⁾はくん製さけ、塩蔵さけ、くん煙タールの香臭気成分の比較を行い、表-15 のような結果を得ている。

また、同じく、笠原、西堀⁷⁷⁾はくん製すけとうたら、非くん煙乾熱すけとうたら、木材くん煙の香臭気成分の

図-3 くん製すけとうたら、非くん煙乾熱すけとうたら、木材くん煙の全香臭気の比較

表-13 くん煙成分中の非カルボニル部

No.	化 合 物	No.	化 合 物
2	ブタノン	38	3-エチル-2-シクロペンタノン
3	プロピオン酸メチル	39	2,4-ジメチル-2-ブテノリド
10	エチルベンゼン	43	1,2-ジメトキシベンゼン
11	<i>p</i> -キシレン	44-1	4-エチルデニル-2-メチル-2-ブテノリド
12	<i>m</i> - " "	-2	2-エチル-4-メチル-2- " "
15	3-ペンタノン	-3	4-エチル-2-メチル-2- " "
16	<i>o</i> -キシレン	47-3	1,2-ジメトキシ-4-メチルベンゼン
18	フルフリルメチルエーテル	48-1	2,3,4-トリメチル-2-ブテノリド
18-1	<i>m</i> -アミルアルコール	49-1	ベンジルアルコール
22	シクロヘキサノン	51-1	フェニルエタノール
23	2,5-ジメチル-2-シクロペンタノン	-2	2,6-キシレノール
24	2,4- " "	-3	4-エチル-1,2-ジメトキシベンゼン
25	2-メチル " "	54	4-メチルグアイアコール
26	2-エチル-5-メチル " "	56	<i>p</i> -クレゾール
27	2-エチル-4-メチル " "	57	4-エチルグアイアコール
28-1	フルフラール	58	<i>m</i> -及び- <i>p</i> -クレゾール
29-1	2-エチル-2-シクロペンタノン	59	2,4-キシレノール
-2	3,5-ジメチル " "	60	4-プロピルグアイアコール
31	2-アセチルフラン	61	2,3-キシレノール
	3,4-ジメチル-2-シクロペンタノン	62	3,5-キシレノール
33-1	3-メチル " "	63	4-ビニルグアイアコール
-2	2,3,4(or 5)トリメチル " "		オイゲノール
34-1	2,3-ジメチル " "	64	3,4-キシレノール
-2	5-メチル-2-フルフラール		2,3,5-トリメチルフェノール
-3	2-メチルプロエート	65	エチル-5-メチルフェノール
35-1	2-アセチル-5-メチルフラン		<i>cis</i> -イソオイゲノール

表-14 ならから得たくん煙成分塩基性部

No.	化 合 物	No.	化 合 物
1	アセトン, メタノール	25	1-ヒドロキシ-2-プロパノン
2	エタノール	26	フルフラール
3	ブタノン	28	2-アセチルフラン
4	2-ペンタノン	29	2,4-ヘキサジオン
5	ジアセチルプロパノール	30	3-メチル-2-シクロペンテノン
11	アリルアルコール	31	2,3-ジメチル-2-シクロペンテノン
12	アリルメチルケトン	32	5-メチル-2-フルフラール
14	シクロペンタノン	33	5-メチル-2-アセチルフラン
15	ピラジン	36	2,4-ジメチル-2-ブテノリド
18	2-メチル-3-テトラヒドロフラン	37	α -ブチロラクトン
19	アセトイン	38	β -アンゲリカラクトン
20	メチルピラジン	39	2-メチル-2-ブテノリド
21	アセトール, 2-ヒドロキシ-3-ペンタノン	42-1	3,4-ジメチル-2- " "
22	2-シクロペンテノン	42-2	グアイアコール
	1-ヒドロキシ-2-ブタノン	43	2,3-ジメチル-2-ブテノリド
	2-メチル-2-シクロペンテノン	47	4-メチルグアイアコール
	2-アセチル-3-テトラヒドロフラン	48	フェノール
24			

比較を行い、図-3 のような結果を報告している。また、くん製すけとうたら香氣フェノール成分の同定を行っている。

すけとうたらの悪臭は非カルボニル中性区分とカルボニル部によるものとされているが、このいわゆる“すけ

とう臭”はくん製すけとうたらでは感じられず、乾熱乾燥すけとうたらでは減ってはいるがやはり存在し、電子レンジで加熱したものではこのにおいが強い。これらの試料について、若い女性計 20 名でおいの好みを調べた結果、表-16 のような結果が得られている。

図-3 の結果その他の結果から、西堀ら¹⁰⁾は“すけとう臭”がくん製品では感じられないのは、すけとう臭成分が化学反応で消失するのではなくて、“すけとう臭”はくん煙成分によってマスクされるのであると述べており、このくん煙のにおいは主としてフェノール系化合物によると結論している。

6.3 かつおぶし

節類は主として赤身の魚肉を煮熟、くん乾したもので、その代表的なものはかつお節である。そのほか、そうだかつお、さば、いわしなどを原料とする節類もある。これらはわが国独特のもので、世界に類がないようである。節類はいうまでもなく、魚類保存調味料の一つで、その旨味の主成分はイノシン酸であるが、イノシン酸が工業的に多量につくられるようになった今日では、かつお節類の価値はその香りにあると考えられる。このかつお節の原料となるかつおには高度不飽和酸がかなりの量含まれ、変敗しやすそうに見えるが、長期間保存されてもかつお節が生臭いという苦情は今まで聞いたことがない。

6.3.1 かつお節の製造工程

かつお節の製造工程を図-4 に示した。

図-4 にみられるように、かつお節の製造工程はかなり複雑で、くん乾あるいは焙乾ともいう工程と結び付け工程に特徴がある。くん乾あるいは

図-4 かつお節の製造工程

表-15 くん製さけ、塩蔵さけ、くん煙タールの香気成分の比較

	塩蔵さけ	くん製さけ	くん煙 タール
酸	○	酢 酸	○
	○	プロピオン酸	○
	×	イソ酪酸	○
	○	酪 酸	○
	○	イソ吉草酸	○
	○	吉 草 酸	×
	×	2-メチル-2-ブテン酸	○
	○	ヘキサノ酸	○
	○	ヘプタン酸	○
	○	オクタン酸	○
	○	ノナン酸	○
	○	デカン酸	○
	○	ラウリン酸	×
	×	トリデカン酸	×
	○	ミリスチン酸	○
	○	ペンタデカン酸	○
	○	パルミチン酸	○
		クロトン酸	○
フェノール	×	フェノール	○
	×	<i>o</i> -クレゾール	○
	×	<i>m</i> -クレゾール	○
	×	<i>p</i> -クレゾール	○
	×	グアイアコール	○
	×	2,4-DMP	○
	×	2,3-DMP	○
	×	4-メチルグアイアコール	○
	×	4-エチルグアイアコール	○
	×	4-ビニルグアイアコール	○
	×	オイゲノール	○
	×	4-プロピルグアイアコール	○
	×	2,6-DMOP	○
	×	イソオイゲノール	○
	×	4-メチル-2,6-DMOP	○
	×	4-エチル-2,6-DMOP	○
中 性 部	×	酢酸エチル	○
	○	ペンタデカン	×
	○	(2,6,10,14-テトラメ チルペンタデカン)	×

○：あり ×：なし

表-16 すけとう臭のパネルテスト

パネルテスト試料	好んだ人の数	%
くん製すけとうたら	13	65
乾熱乾燥すけとうたら	5	25
電子レンジすけとうたら	2	10

パネル数：20

は焙乾では、くん煙処理とともに乾燥も行われ、この場合、乾燥に主眼がおかれるときには、くん製とはいわずにくん乾などとよばれている。

6.3.2 かつお節の香気成分

かつお節は上述のように一般に好まれるにおいを持っており、この点、香気と称せられている。

かつお節の香気成分については古くから検討されており低沸点化合物、高沸点化合物など現在まで数多くの化合物が分離同定されている。表-19 に示した。これらの化合物はいずれも香気に直接関係している。

かつお節の香気に関しては優れた多くの研究がある。小幡ら¹⁸⁾はペーパークロマトグラフィーによって香気成分を検討し、塩基性物質としてアンモニア、トリメチルアミン、ピリジン、酸性物質として酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸の存在を認め、野中らは種々のカルボニルの存在を GLC によって確認している。

その後西堀ら⁷⁹⁾、山西ら⁸⁰⁾の研究によって、かつお節の香気成分として、表-17 に示したように酸 13 種、塩基 8 種、カルボニル 13 種、アルコール 12 種、含硫化合物 2 種、フェノール類 16 種、フェノールエーテル 4 種、炭化水素 11 種の計約 70 種が同定されている。かつお節の芳香は一成分だけによるものではなく、複数成分から形成されているとみなされ、かつお節芳香形成上とくに重要な成分として、西堀は 2-メチル-1-ヘプタノール、1,2-ジメトキシ-4-メチルベンゼンと δ -カジネン、2,6-ジメトキシフェノール誘導体をあげ、山西らは 1,2-ジメトキシ-4-メチルベンゼン、1, *cis*-5, *cis*-8-ウンデカトリエン-3-オール及びシクロテンをかつお節の特有芳香として重視している。1,2-ジメトキシ-4-メチルベンゼンなどはくん煙に由来し、ウンデカトリエン-3-オールは油脂から生成したものと考えられている。

かつお節も煮干しもイノシン酸を含み、だしとして使われるが、煮干しのにおいはあまりよくない。煮干しの蒸煮臭から $C_2 \sim C_8$ 飽和脂肪酸 6 種、 $C_2 \sim C_8$ 脂肪属飽和アルデヒド 5 種、トリメチルアミン、硫化水素が同定されているが、かつお節香気に比べてフェノール成分を全く欠き、カルボニル含量が 20 倍も多い。このような点がかつお節香気に比べて煮干し臭が劣る原因とみなされる。煮干しに 2,6-ジメトキシフェノール類を添加したものは、表-18 に示したように、添加しないものよりはるかに多数の者に好まれている⁸¹⁾。

表-18 2,6-ジメトキシフェノール類の添加効果

試 料	パネル結果	
煮干し	3 名	12%
煮干し+2,6-ジメトキシフェノール	6 名	25%
煮干し+ $\left\{ \begin{array}{l} 2,6\text{-ジメトキシフェノール} \\ 2,6\text{-ジメトキシ-4-メチルフェノール} \\ 4\text{-エチル-2,6-ジメトキシフェノール} \end{array} \right.$	15 名	63%

(計24名)

表-17 に示されるように、かつお節の香気成分中には、かなり多くのフェノール系化合物が存在している。これらのフェノール系化合物は魚体成分が変化して生成したものではなく、くん煙操作の際に木材のくん煙成分

表-17 かつお節の香気成分

酸	ギ酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸, イソ酪酸, 吉草酸, イソ吉草酸, オクタン酸, ノナン酸, デカン酸, ラウリン酸, ミリスチン酸, パルミチン酸
塩 基	アンモニア, トリメチルアミン, イソブチルアミン, ペンチルアミン, イソペンチルアミン, ピペリジン, コリジン, ルチジン, 2,5-ジメチルピラジン, 5-エチル-3-メチルピラジン, 2,3,5-トリメチルピラジン
カルボニル	ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, ブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒド, イソバレルアルデヒド, ヘキサナール, ジアセチル, ベンズアルデヒド, アセトン, フリルメトン, メチルベンチルケトン, 2,3-ジメチル-2-シクロペンテノン, 1-ヘキサノール
アルコール	フリルアルコール, 1-ブタノール, イソブチルアルコール, 1-ペンタノール, 1-ドデカノール, <i>cis</i> -2-ペンタン-1-オール, 2-メチル-1-ヘプタノール, 1-ペンテン-3-オール, 1-オクテン-3-オール, ベンジルアルコール, 2-フェニルエタノール
含硫化合物	硫化水素, メルカプトール
フェノール	フェノール, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -クレゾール, 2,4-ジメチルフェノール, 2,6-ジメチルフェノール, 3,4-ジメチルフェノール, 3,5-ジメチルフェノール, 2-エチル-3-メチルフェノール, 3-エチル-5-メチルフェノール, グアイアコール, 4-メチルグアイアコール, 4-エチルグアイアコール, 4-プロビルグアイアコール, オイゲノール, 2,6-ジメトキシフェノール, 2,6-ジメトキシ-4-メチルフェノール, 4-エチル-2,6-ジメトキシフェノール, 2,6-ジメトキシ-4-プロビルフェノール
フェノールエーテル	メチルオイゲノール, メチルイソオイゲノール, 1,2-ジメトキシベンゼン, 1,2-ジメトキシ-4-メチルベンゼン, 4-エチル-1,2-ジメトキシベンゼン
炭化水素	トリデカン, テトラデカン, ペンタデカン, ヘキサデカン, ヘプタデカン, オクタデカン, ノナデカン, イコサン, ヘンイコサン, ドコサン, <i>o</i> -カジネン

が移行したものである。西堀はかつお節製造工程中の中間製品のフェノール成分を調べた結果、くん煙焙乾すれば、そこでかつお節完成品と同様な成分組成となり、くん煙以降のかびつけ処理を行っても大きな変化は認められないと述べている。なお、山西らはかびつけ処理において、不飽和中級アルコールの生成とフェノール類のメチル化、たとえば 1,2-ジメトキシ-4-メチルベンゼンや 4-エチル, 1,2-ジメトキシベンゼンの顕著な増加を認めている。かびつけ処理の意義の一つはここにあると考えられる。

7 各種の酒類及び発酵調味液の効果

酒類は洋の東西を問わず広く飲用されるものであるが、酒類は単にし（嗜）好飲料にとどまらず、加工食品や料理の付香料料として重要な意味をもっている。その意味ではアルコール性飲料はほとんどすべての調理や加工に利用できるが、飲むことだけを目的として作られたものと、加工食品や料理の付香調味に主に使用される種類のものに大別される。みりんなどは比較的后者に属するものである。発酵調味料とか発酵調味液と称せられるものは調味専門に使用されるもので、一般の致酔飲料として利用できないように食塩が加えられている。

古くから、酒類は食品や料理の付香味のために、あるいは保存性を高めるために、あるいは焼け色やテリをよくするために使用されてきた。アメリカでは例えばワインに数%の食塩を加え、調理用としてしか使えないようにしたもののが、加塩調理用ワイン (salted cooking wine) という名で売られているが、わが国では発酵調味液にワインとかみりんなどと表示し、これに“加塩”という付記をすることは許されていない。発酵調味液は酒類発酵調味液とも呼ばれ、酒類と同じく、アルコール発酵を利

用した醸造調味料であって、極めて多くの点で酒類に類似しているが、発酵調味液の場合には飲めないように食塩が加えられており、酒税が課せられない。流通段階でも“酒類販売免許”は不要である。

発酵調味液はアルコール発酵によって生じたアルコールを通常の醸造酒の程度に含有し、食塩を 2~3% 含んでいる。また、発酵調味液はアルコール発酵によって生ずるエタノールのほか、各種のアルデヒド類、アルコール類、エステル類などの発酵性香気成分を含むので、食品に対する付香効果がある。その意味では発酵調味液は単なる調味料ではなく付香料である⁸²⁾。

7.1 ワインによる抑臭

肉料理に赤ワイン、魚料理に白ワインが適するというのが一般的な通説となっている。元来、肉の種類によってはおいに好き嫌いがあり、これがまた風味を損う原因にもなる。こういうとき、ワインを使用すると血生臭いにおい、乳臭いにおい、どろ臭などは気にならないほど弱くなる。例えばマトン、鯨、うさぎ、いのししなどのくせのある肉は調理の際、赤ワインを振りかけるかひたひたに浸して数時間もおけば同じ肉と思えないほどになる。とくに臓物にはワインを絶対欠かすことのできないものとされている。身近な例では、焼き鳥、モツ焼のたれに赤ワインを使用すれば独特な臭みがほとんどなくなり、食べやすくなる。鮮度が落ちた場合の生臭みにも卓効がある。また魚類のなまぐさみも白ワインの使用で同様な効果があり、川魚料理にはよく使われている。

ワインが調理に用いられるのは食品のいやなおいを消すこと、デリケートな風味とまろやかな味を与える点にあるとされている⁸³⁾。

7.2 みりんによる抑臭

みりんは元来は飲用として珍重されたようで、みりん

表-19 発酵性調味液及び酒類調味料の一般成分

	発 酵 性 調 味 液						酒 類						新みりん	
	A	B	C	D	E	F	みりん	清 酒	赤 酒	クッキン グワイン	老酒 1	老酒 2	A	B
pH	3.63	4.50	4.57	4.35	4.15	4.10	5.50	4.40	7.52	3.75	4.19	4.40	4.47	4.20
酸 度	5.78	2.80	2.78	1.93	3.33	1.80	0.55	1.70	0.20	6.05	4.40	6.18	1.93	3.24
ホルモール-N	34.0	34.8	49.7	47.9	8.71	16.4	25.5	24.8	22.9	9.1	37.3	64.4	15.8	5.3
全 窒 素	94.5	95.5	140.0	98.0	33.6	48.8	80.0	80.5	88.2	24.0	152.6	260.4	69.3	11.9
直 糖(%)	36.40	37.45	31.52	28.45	1.09	1.05	41.85	3.80	30.70	0.46	24.29	2.17	47.40	49.60
全 糖(%)	42.88	46.40	42.12	42.04	1.40	2.08	47.88	4.95	32.33	0.55	27.79	4.88	59.64	55.70
アルコール(%)	8.0	12.8	13.0	4.8	36.8	52.8	14.2	15.4	12.7	11.4	19.0	17.0	0.7	0
食 塩(%)	2.20	2.25	2.26	1.87	3.87	8.60	0	0	0.05	0	0	0	0.11	0.13
粘 性	8.30	8.90	9.49	8.83	—	—	8.90	—	6.85	—	3.58	1.88	—	—
色 度	0.190	0.120	0.415	0.143	0.277	0.160	0.090	0.060	0.570	0.128	>1.50	>1.50	0.303	0.085

酸 度：試料 10 ml 当たりの (N/10)NaOH ml 数

ホルモール-N, 全窒素: mg %

粘 性: 比粘度

色 度: 430 mμ の OD (10 mm セル)

表-20 遊離アミノ酸組成 (mg%)

	発酵性調味液			酒 類			新みりん	
	A	B	C	み りん	クッキン グワイン	老酒 1	A	B
Try	+	+	+	+	+	+	—	—
Lys	9.4	9.2	16.8	9.2	10.9	35.6	+	—
His	1.1	2.3	+	4.3	+	8.8	—	—
Arg	19.2	16.1	14.1	16.1	11.9	67.5	+	+
Asp	14.0	20.1	27.0	20.1	1.3	33.5	2.4	—
Thr	6.9	10.2	4.5	10.2	0.9	14.2	—	+
Ser	10.3	15.1	6.7	15.1	1.2	38.2	—	+
Glu	49.5	35.8	145.5	35.8	2.2	34.0	234.7	91.4
Pro	16.1	11.0	15.9	11.0	40.3	54.4	—	—
Gly	10.2	11.1	62.9	11.1	1.3	25.3	3.5	1.6
Ala	16.4	19.0	19.9	19.0	4.0	52.9	3.8	1.7
Val	8.2	14.7	7.7	14.7	0.7	23.6	1.6	0.7
Met	2.9	5.0	+	5.5	+	6.2	0.8	+
1-Leu	6.4	9.8	5.2	9.8	0.5	16.3	1.4	0.5
Leu	14.9	21.9	13.9	21.8	1.2	43.6	3.6	0.9
Tyr	7.7	13.1	7.2	13.1	+	27.2	1.1	1.9
Phe	8.9	11.8	7.3	11.0	0.5	29.9	1.4	0.4
Total	201.8	227.2	354.6	227.8	67.0	411.2	254.3	99.1

の上品な甘味と特有の風味が料理に利用されるようになったのは明治以後であるといわれている。

7・2・1 みりんの糖、アミノ酸

みりんは約 50% のグルコースを主体とする糖類, 0.3 ~ 0.5% のアミノ酸を主とする 含窒素物, 13~14% のエタノールを含有する^{84), 85)} (表-19)。

みりんの糖組成はグルコースが主でその他多種類の糖が存在し, これらの糖類の存在の結果, みりんは温和な上品な甘味をもち, 種々の食品に用いて, 甘味料としての効果を示すほか, テリ, 色沢への影響, 粘り性の付与などの効果がある。

みりんのアミノ酸組成を表-20 に示したが, これらはもち米タンパク質に由来する。みりんのアミノ酸は遊離アミノ酸の約 3 倍あって, ペプチドが多い。これらのペプチドはみりんの味の濃厚さ, 滑らかさに役立っている。遊離アミノ酸としてはグルタミン酸, ロイシン, アルギニンが多い。みりん中のアミノ酸の調理効果としては, アミノ酸とカルボニル化合物との加熱によるいわゆるアミノカルボニル反応の結果として, 特有の香气生成が重要である。みりんのように上記主要アミノ酸のほかほとんどすべてのアミノ酸を含んでいるので, 生成する香气成分も複雑である。みりん中のアミノ酸組成は銘柄によってかなり異なるので, みりんの加熱香气もそれぞれ銘柄によって特色がある。みりんの加熱香气はみりん特有の香りを食品に与えるだけでなく, 悪いにおいをマスクする効果がある。

みりんにはエタノールが 13.5~14.4% 程度含まれていて, これもみりんの調理上の効果の一つの大きな要素となっている。

7・2・2 その他の成分

みりんには以上の成分の外に表-21 に示したように, カルボニル化合物, エステル, アルコール, 揮発酸などみりん自身の香气に影響する成分が存在する。

これら諸成分が一定の割合でみりんの香气成分を構成し, みりんらしい香气の付与, いやなにおいのマスキングなどの調理的効果を演ずる。またみりんは加熱により, 種々の α-ジカルボニル化合物が生成するので, これらが魚貝類のアミン類と反応していやなアミン臭を消すことも考えられる。例えば B 級の冷凍すり身 (すけとうたら) を原料としてケーシングかまぼこを作り, 24h 後包装をはずしてその Head space gas の GLC を行くと, 図-5 のように明らかにみりんを添加したことによって, パターンが異なる。これらの結果からみりんの種々の成

表-21 発酵性調味液及び酒類調味料の揮発性成分

	発 酵 性 調 味 液			酒 類				新みりん
	A	B	C	みりん	清 酒	クッキング ワ イ	老 酒 1	A
2,4-DNPH	24.98	5.85	6.58	5.30	2.84	1.10	10.91	0.10
カルボニル化合物	3.25	1.00	1.22	1.40	0.98	0.22	2.40	0.00
エ ス テ ル	9.08	5.05	5.03	0.80	3.95	3.10	7.90	0.55
フ ー ゼ ル 油	0.10	0.04	0.07	0.00	0.04	0.02	0.09	0.00

2,4-DNPH：揮発性カルボニル化合物を 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして捕集 (mg %)

カルボニル化合物：アセトアルデヒドとして表示 (mg %)

エステル：酢酸エチルとして表示 (mg %)

フーゼル油：吉沢らの方法によった (wt %)

試料 (1) 3% 水添加かまぼこ (コントロール)
(2) 3% みりん添加かまぼこ

図-5 かまぼこの head space gas chromatography.

分がいわゆるすけとう臭をマスクしていることと思われる。

7.3 発酵調味液の用途

発酵調味液の最大の用途先は現在水産練製品業界である。その使用量は製品重量の 2~3% 程度であるが、ある場合は魚臭を完全にマスクングし、ある場合には適度の焼け色を製品につけ、ある場合にはかまぼこのテリ、ツヤを向上させ、あるときは製品に旨味、香りなど、いわゆる風味をつける。したがって、その目的によって発酵調味料のタイプも選択しなければならない。例えば魚臭のマスクングには、ワインタイプの発酵調味料が最適であるが、上品な焼け色を望むときはみりんタイプのものがよい。糖分を使用しない中国地方の焼抜きかまぼこでは発酵調味料も糖分の少ないものがよく、逆に山陰の野焼きのようなものは糖取りしょうちゅうのフレーバーが強く、しかも糖分の多いタイプの発酵調味料が適する。

7.4 エタノールの効果

酒類あるいは発酵調味料中のエタノールの調理上の効果については次のようなものがあげられている。

i) エタノールは揮発しやすいので、これが蒸発するときに、食品中において成分を同伴する。

ii) エタノールは酸とエステルをつくる。例えば酸中の酢酸と酢酸エチルをつくる。これらエステルのにおいては一般的に好まれるにおいである。

iii) エタノールはタンパク質を変性させる。表面が変性すると、保水性がよくなり、水分やかおりが出にくくなる。

iv) エタノールそのものが量が多くなればよいにおいである。

例えばみりんはよく調理や食品加工に使われるが、みりん中にはエタノールが 13.5~14.4% 含まれていて、このエタノールは調理的効果の一つの大きな要素と考えられている。

調理学的にみた場合、みりんのアルコール濃度がどれほど必要であるかははっきりしない。みりんは古くから「煮切り」といってみりん単独または、他の調味料と共にゆっくりと加熱して、揮発性成分を除去してから使用する場合がある。この煮切りによりアルコール分なども多くは失われるが、この加熱により各種成分間にアミノカルボニル反応などのさまざまな反応がおきて、二次的に多くの物質が生成し、これらが色沢、香氣に好結果を及ぼすわけである。この際、「煮切り」をしてアルコール分を飛ばすのだから、みりんにアルコールはいらないと考える人もあるがこれは間違いである。たとえばみりんを低い温度で減圧濃縮し、アルコールをできるだけ除いて煮切りをすると香りが悪く、アルコールが加熱によりみりん中の他の成分と二次的に反応して香氣成分ができるものと考えられる。みりんには煮切るためにアルコールが必要だと考えられている。

8 調理の際の魚臭対策

魚類の調理法としてはさしみあるいはあらいなどのように生のまま食べることもあり、煮魚、焼き魚あるいはてんぷらのように加熱を行うものもある。

8.1 生魚の調理

魚を生で食べるものの代表的なものはさしみである。

さしみの場合には衛生上の問題もあるので、新鮮なものが用いられるが、それでも、多くの場合“つま”を併用する。つまはその名のようにさしみにとっての「妻」で、さしみと一心同体、添えとしてさしみに使われるものの総称である。けん、つま、辛み（おろしわさび、おろしょうが）に分けられる。一般に利用されるさしみのつまを表-22 に示した⁶⁾²⁾。

表-22 さしみのつま

け ん	大根、うど、季節によってきゅうり、キャベツ、白菜など代用される
ぼ う ふ う	暮から春に使われる
芽 じ そ	青じそ、赤じそ、年中使われる
かん ぞ う	3月～4月に使われる
深山らんの花	3月～4月に使われる
つ く し	3月～4月に使われる
わ ら び	4月～5月に使われる
芽 う ど	4月～5月に使われる
葉 じ そ	青じその事、6月～7月に使われる
花丸きゅうり	6月～7月に使われる
穂 じ そ	7月～8月に使われる、しその花の事
た だ	7月～8月に使われる
水前寺のり	乾物、年中使われる
岩 た け	一年中使われる

さばなどを酢じめにすることがあるが、これらは酢中の種々の酸と種々のアミン類が反応して、不揮発性になり、魚臭が著しく減少することが一つの理由である。

8・2 焼き魚

焼き魚には直火焼きと間接焼きがある。直火焼きには調味の仕方によって、塩焼き、照り焼きまたは付け焼き、味噌づけ焼き、かすづけ焼きなどがある⁶⁾²⁾。

8・2・1 塩焼き

塩焼きは魚の自然の持ち味を生かす焼き方であるから、一般に鮮度のよいものを用いる。魚に食塩をふると魚の表面の水分に塩が溶けて濃い食塩水ができる。このため浸透圧の作用により、魚の表面に近い部分の水分は外に出され、ついでにその中にある生ぐさ臭成分も外に出る。魚がこの生臭いしるに浸らないようにするため、魚を盆ざるに並べてから塩をふることが多い。

鮮度がやや落ちた魚は身もいくらかやわらかくなり、生臭みも増すので、食塩を 3～4% と、新鮮魚の場合よりも多くふりかける。

8・2・2 照り焼き、付け焼き

付け焼きはたれの中に魚を 20～30min つけておいてから焼くものである。照り焼きは魚を素焼きしてからたれをかけて、味を付けながら照りを出す焼き方である。付け焼きの場合、最後に照りをつけて照り焼きという場合もあるので、照り焼きと付け焼きは区別しにくいことが多い。

付け焼き、照り焼きにはたれを用いるが、たれの材料としてはしょうゆ、みりん、清酒、さとうなどが用いられる。これらの調味料は加熱により特有のにおいを生じ、これらのおいには煮物のところで述べるような効果があり、この効果は煮物の場合よりも大きい。

かば焼きは照り焼きの一形態である。やや甘味が勝った調味液を用いる。うなぎ、あなご、はも、なまazuなどを白焼きにした後、蒸すかあるいは蒸さずにたれをつけて焼く。細長い魚はたいていかば焼きになり、レトルト食品にもなるし、さんまなどのようにかば焼きとしてかんづめにするものもある。かば焼きのにおいには魚臭も一部含まれるのであろうが、一般にはそれを感じないで、しかも多くの人に好まれるにおいである。

表-23 かば焼き臭生成モデル試験結果

混 合 物 組 成					香 気
糖	しょうゆまたはメチオニン	脂肪酸または油脂	ビペリジン	トリメチルアミン	
ぶどう糖	メチオニン	魚 油	—	—	身欠にしんの照り焼き臭
"	"	"	+	微量	かば焼き臭
"	しょうゆ	"	+	"	"
"	"	硬 化 魚 油	—	—	魚照り焼き様甘いにおい
"	"	"	+	微量	魚照り焼き臭
"	"	硬 化 卵 黄 油	—	—	バター調理食品様甘いにおい
"	"	"	+	微量	牛肉すき焼き臭
シ ョ 糖	"	ラ ウ リ ン 酸	+	"	カカオ脂臭
"	"	イ ソ 吉 草 酸	+	"	糖、油脂を含んだ焼き菓子臭
"	"	酪 酸	+	"	かば焼き様臭
"	"	パ ル ミ チ ン 酸	+	"	かば焼き同様のにおい
"	"	ス テ ア リ ン 酸	+	"	かば焼きに近いにおい
"	"	オ レ イ ン 酸	+	"	糖、しょうゆを付けて焼いたもち様臭気
"	"	あ ま に 油	+	"	魚 臭
"	"	魚 油	+	"	かば焼き臭
"	"	デ カ ン 酸	+	"	かば焼き臭

小幡、山西らは表-23 のようなかば焼き臭生成のモデル試験を行っている。

表-23 にみられるように、ピペリジンを含まないものはどれもかば焼き臭を生じないが、ピペリジン、トリメチルアミン、しょうゆ、糖、油脂を含む系ではかば焼き臭が生成している。

かんづめにしたかば焼きはほとんどかば焼き臭がしないが、これはピペリジンが消失してしまうような製造法のためであろうと金田⁸⁷⁾は推定している。

8.2.3 みそづけ焼き、かすづけ焼き

みその魚臭への効果については経験上よく知られている。この効果については煮物の項でも述べるが、焼く場合には煮る場合よりもみそのにおいが強く、魚臭をマスクする効力が大きい。

かすづけの場合にも酒かすを焼くときに生ずるこげ臭は独特のもので、このにおいも魚臭を十分にマスクする。

なお、みそづけあるいはかすづけの状態、魚肉がみそあるいはかすと長期間接触している間に、魚臭あるいはそれらの前駆物質にみそあるいはかす中の微生物が何らかの作用を及ぼすと思われるが、この面の研究はあまりないようである。

8.2.4 間接焼き

魚の間接焼きでもっとも一般的なのはムニエルである。ムニエルは小麦粉をつけて油で焼く料理のことをいう。一尾魚を用いることも、切り身魚を用いることもある。これらに対し、塩を魚の目方の1%、こしょうを少量ふった後、水気をふきとって、小麦粉を魚の目方の5%程度ふる。

焼き方としてはフライパンにサラダ油を魚の7~8%入れて、初めはやや強火にして、ほどよくこげ目をつける。加熱時間は3~5minである。ムニエルの場合はこげの風味が魚臭をマスクする。ムニエルにはバターソースを用いることが多いが、この場合レモン汁を加える。またムニエルの付け合わせとしてレモンの輪切りを添える。バターフレーバーとレモンのフレーバーが魚臭をマスクするとともに、レモンの酸が魚臭成分を不揮発性にするので、効果的である。

8.3 煮魚

煮魚は魚を煮じるとともに90~100℃前後の温度で加熱するものである。煮じるの種類も極めて多く、同じ魚でも、その調理の目的や鮮度の良否によって、調味料の濃度や煮る方法などを変える⁸⁹⁾。

8.3.1 魚の鮮度と煮方の相違

河野⁸⁹⁾は魚の鮮度による煮方のちがいを表-24 のようにまとめている。

表-24 にみられるように、鮮度の低下した、すなわち魚臭の強くなった魚では味付けの程度が異なり、鮮度の

表-24 魚の鮮度と煮方の違い

調味料とその他の事項	鮮度のよい魚	鮮度のおちた魚(青い皮の魚)
塩分濃度	魚の目方の1.5~2%	魚の目方の2~2.5%
砂糖	煮じるの0~1%	煮じるの1.5~2%
酒	魚の目方の5~7% くらい	魚の目方の10% くらい
水または煮出し	目的により多少違うが酒の3倍	酒の量の3倍
味のねらい	淡味にし、魚のうま味を煮じるの方に浸出させて味わう	濃い味にして調味料を魚の方に浸透させ、魚臭を去って味わう
煮方の要領	煮じるが煮立つ直前に魚を入、強火、短時間に煮て魚に火が通ったところで火を止め、煮じるとともに熱いうちに味わう。調味料を浸透させようと思わない	煮る時間は鮮度のよいものより長くし、煮つけたままで煮じるを含ませておき、盛付けのとき再び火を通して煮る。煮る時間は鮮度がおちると約3倍

よい魚では煮じるの食塩濃度1.5%程度とするのに対し、鮮度の悪い場合には、一般に濃い味とし、特に砂糖をきかせ、煮る時間なども長くする。

8.3.2 煮魚における魚臭除去の諸方法

煮魚の場合には魚臭除去と香味を補うために以下のような方法が行われている⁸⁹⁾。前述の紹介と重複するところも若干あるが、並べて紹介しておく。

(1) 魚を水で洗うことによって魚臭を除去する。魚臭の主体をなすトリメチルアミン類は水に溶けやすいので魚の身を水洗いすると除くことができる。アンモニア臭も水に溶けやすい。

(2) 食酢、かんきつ類、その他を用いる。酢やレモン汁、ゆず、だいたいなどは種々の有機酸をふくみ、魚肉のアミン類とこれらの酸類とが結合して不揮発性になる。とくにアンモニア臭は酸と結合することによって失われる。

この理由から、たとえば“さばの船場じる”などの場合に、さばの生臭みを酸で消すため、仕上がり時にしる5カップ(1000ml)に対して30ml くらいの酢を加える。また魚のちりなべ料理にはポン酢を添え、これを煮上げた魚につけて食するという魚臭除去と同時に香味を添える目的とを効果的に用いている。

(3) 調理の前に魚を牛乳に浸しておくとも魚臭が弱められる。これは、第一には牛乳のコロイド、カゼイン粒子が種々の物を吸着する力があるので魚臭も取れること。第二には乳脂肪が低温加熱されるとき発生する加熱香で、ココナッツのような好ましい香りが出て魚臭をマスクする。この香りの本体は δ -デカラクトンによるとされている。

(4) 酒、みりん、ぶどう酒などを用いる。これらのアルコール飲料を煮魚の煮じる中に用いると、中に含まれるコハク酸が魚臭をやわらげて風味を改善する。日本酒はコハク酸を中心とするうま味も利用できる。魚貝類の生臭みもマスクする。ぶどう酒は洋風料理では“料理のための酒”などともいわれ、味付け・香り付けのため

の調味料の一種として欠かせない。魚臭を消し、香りを引き立てうま味を増すとされ、アルコールで酵素の作用で肉をやわらかくするはたらきがあるともいわれる。みりんのアルコールはタンパク質に作用して凝固を進める傾向があるので、場合によっては最初から入れることをさける。みりんは粘度が高く、加熱によって、タンパク質食品では表-25 に示したようにアミノカルボニル反応なども起こって適度のこげ色と芳香とを生じ、煮魚につやと照り、うま味とを与える。

(5) みそ、しょうゆを用いる。みそは特有の香気があり、コロイドによる吸着性が強い。みそづけなどにみられるようにみそは肉や魚の臭みを抜くために広く用いられる。

しょうゆは、日本料理では特に多く使われている。調理品のうま味を補強し、風味を豊かにする。食品への浸透によりタンパク質の凝固を促進して魚の身を引き締める。生魚などをしょうゆに浸しておくと、タンパク質のグロブリン区分を溶かし出すと同時に、臭気成分も移行する。

表-25 アミノ酸とグルコースによるにおい

アミノ酸	におい	アミノ酸	におい
グリシン	なし	グルタミン	ほこり臭
ロイシン	甘いチョコレート	トレオニン	"
アスパラギン酸	氷砂糖	トリプトファン	ぬれた洗いのもの
バリン	ライ麦パン	β -アラニン	シロップ
アルギニン	いりとうもろこし	フェニルアラニン	すみれ花香
イソロイシン	味液臭	セリン	甘い香
メチオニン	じゃがいも	シスチン	硫黄臭
リシン	ほこり臭	アラニン	つつじ花香
ヒスチジン	皮ベルト	グルタミン酸	かぼちゃ花香

(6) ねぎ、しょうがを用いることが多い。ねぎはこの中に含まれている硫化アリル類の香りで魚臭をマスクする。しょうがの辛味成分によって舌の味蕾の感覚を変化させるとともに臭気物質を変性させるともいわれる。この脱臭効果は魚肉の pH によって多少異なり、しょうがの場合では、魚をあらかじめ加熱して、タンパク質を変性させてからしょうがを加えた方が、最初からしょうがを加えて加熱した場合よりも、脱臭効果は大であると報告されている。理由は、魚肉タンパク質にはしょうがの脱臭作用を阻害するはたらきがあるから、タンパク質を凝固させて後に加える。

(7) 香辛料を活用する。ローリー、タイム、粒こしょう、ピメント(ピーマン)、セロリやパセリの茎、唐がらし、玉ねぎ、にんじんなどが用いられる。溶きがらしも有効である。にんじくはみじん切り、またはすりおろし、またはつぶしなどして用いる。これらの芳香や辛味をもつ植物性の香辛料や材料は、使用分量も少ないが、魚臭をマスクし、総合して味を豊かにする。これらの中

で粒こしょうは仕上がり時の 5~10 min くらい前に煮しるに加えるのが効果的で、他のものは最初から煮しるとともに煮てよい。玉ねぎやにんじんなども香味付けや脱臭のために用いるが、これらは全液量の約 10% 程度を用いればよい。

8.4 てんぷらなど

てんぷらの適温は 160~180°C で、油温は煮物などの場合よりもかなり高く、種物は著しく高温にさらされるように思われるが、実際は加熱時間が短く、魚介類を種とするときは内部温度が 60°C 内外になったところで可食状態となる。前項でも述べたように、煮物のときは魚の鮮度が劣る場合には加熱時間を長くして、なべのふたをしないでにおいを発散させたり、調味を濃厚にするなどの方法で、魚のにおいの低下を他の手段で改善することができるが、てんぷらの場合には魚介が衣の中で一定条件で加熱されるだけであるから、種の品質のわるさは改善されず、魚臭は除去されない。

松元⁹⁰⁾も魚貝の鮮度が落ちたら、てんぷら用には向けないようにすれば種のためにてんぷらがまずいということはないと述べており、つまりてんぷらの場合には生臭くなった魚には手の打ちようがないということになる。ただし、フライ類ではころもが加熱により適当なきつね色になる。これは主としてアミノカルボニル反応によるもので、この反応により生成するフレーバー成分は魚臭をマスクするようである。

以上のように、漁獲後しばらく時間の経った魚は生臭く、この生臭さをできるだけ抑制することは魚の加工や調理上不可欠のことである。この問題は洋の東西を問わず、また時代の新旧を問わず魚をうまく食べるために重要なことである。それだけに古来この問題については極めて多くの工夫が積み重ねられ、多くの経験的な知見が得られている。この点、経験が先に立って、理論な裏付けが後回しになっていることは否めない。本稿でも推察的な事項が多くなったのはそのためである。しかし抑臭のメカニズムというような基礎的かつ応用範囲の広い分野については今後の研究の進展が期待される。

本稿は短期間にまとめたので、手持ちの文献を整理したにとどまり、諸文献の広い調査ができなかった。そのため、重要な報告などを見落としている心配がある。この点、御容赦いただきたい。

(昭和 55 年 2 月 25 日受理)

文 献

- 1) 末広恭雄, 成瀬宇平, “暮らしと魚” (1977) p. 156
- 2) 小幡弥太郎, 油化学, 4, 115 (1955)
- 3) N.R. Jones, Fish Flavors, “The Chemistry and Physiology of Flavors” Avi Pub. Co. (1967) p. 267
- 4) 下田吉人ら編, 魚の調理 (新調理科学講座 No. 4) 朝倉書店 (1975) p. 15
- 5) J.M. Shewan, J. Sci. Food Agr., 4, 283 (1953)
- 6) 西堀幸吉, 魚肉ソーセージ, No. 205, 65 (1976)
- 7) 徳永俊夫, 日刊工業新聞社主催, 肉, 魚の生ぐさを消す方法, セミナーテキスト (1979) p. 20

- 8) N.P. Wong *et al.*, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **50**, 8 (1967)
- 9) 内山 均, 食衛誌, **12**, 267 (1971)
- 10) 西堀幸吉, 調理科学, **12**, 209 (1979)
- 11) 小幡弥太郎, 日水誌, **15**, 412 (1949)
- 12) 小幡弥太郎, 山西 貞ら, 日水誌, **15**, 551 (1950)
- 13) 小幡弥太郎, 山西 貞, 日水誌, **17**, 326 (1952)
- 14) 小幡弥太郎, “食品の色, 味, 匂” 光琳書院 (1950) p. 100
- 15) G.F. Mangan, *Com. Fisheries Rev.*, **21** (6), 21 (1959)
- 16) G.F. Mangan, *Com. Fisheries Rev.*, **21** (7), 21 (1959)
- 17) 宮原正一, 日水誌, **27**, 42 (1961)
- 18) R.B. Hughes, *J. Sci. Food Agr.*, **15**, 290 (1964)
- 19) 徳永俊夫, 飯田 遙, 中村弘二, 日水誌, **43**, 1209 (1977)
- 20) R.G. Ackman, J. Dale, *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **22**, 875 (1965)
- 21) W.O. Lundberg, *Com. Fisheries Rev.*, **19**, 4 a, 5 (1957)
- 22) T.C. Yu, R.O. Sinnhuber, *Food Technol.*, **11**, 104 (1957)
- 23) 白木善三郎, “食品のにおい” 光琳書院 (1965) p. 62
- 24) R.B. Hughes, *J. Sci. Food Agr.*, **12**, 822 (1961)
- 25) H.S. Groninger, *Food Technol.*, **15**, 10 (1961)
- 26) R.B. Hughes, *J. Sci. Food Agr.*, **14**, 893 (1963)
- 27) W. Diemair, F. Schams, *Z. Anal. Chem.*, **189**, 161 (1962)
- 28) D.A. Forss, *J. Dairy Science.*, **46**, 614 (1963)
- 29) S. Patton, *J. Food Sci.*, **29**, 679 (1964)
- 30) T. Kawada *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 131 (1967)
- 31) 太田静行, 油化学, **17**, 2 (1968)
- 32) 加藤秋男, 油化学, **19**, 620 (1970)
- 33) 薄木理一郎, 金田尚志, 油化学, **28**, 717 (1979)
- 34) G.R. Mizuno, E. McMeans, J.R. Chipault, *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 229 (1966)
- 35) 太田静行, “油脂食品の劣化とその防止” 幸書房 (1977) p. 34
- 36) L. Crawford, M.J. Kretsch, D. Guadagni, *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 531 (1976)
- 37) T.H. Smouse, S.S. Chang, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 509 (1967)
- 38) R.G. Seals, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 278 (1970)
- 39) P.W. Meijbooui, J.B.A. Stroink, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 555 (1972)
- 40) H.T. Badings, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 334 (1973)
- 41) P.A.T. Swoboda, K.E. Peers, *J. Sci. Food Agr.*, **28**, 1010 (1977)
- 42) P.A.T. Swoboda, K.E. Peers, *J. Sci. Food Agr.*, **28**, 1019 (1977)
- 43) G. Jellinek, M.E. Stansby, *Fish Bull.*, **69** (1), 215 (1971)
- 44) M.E. Stansby, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 820 (1971)
- 45) P.A.T. Swoboda, K.E. Peers, *J. Sci. Food Agr.*, **29**, 803 (1978)
- 46) 好井久雄, private communication
- 47) 鈴木 亮, 調理科学, **12**, 223 (1979)
- 48) 緒方正名, 三宅与志男, 吉良尚平, *Hitachi News*, **18** (3), 2 (1975)
- 49) 大山重信, 家政誌, **24**, 694 (1973)
- 50) 松任茂樹, 永山文男, 小野豊樹, 日水誌, **33**, 586 (1967)
- 51) 西堀幸吉, 岡本清美, 日水誌, **37**, 156 (1971)
- 52) 本間伸夫ら, 家政誌, **25**, 11 (1974), 18 (1974)
- 53) 笠原賀代子, 西堀幸吉, 日水誌, **44**, 385 (1978); **41**, 1009 (1975)
- 54) 大山重信, 家政誌, **26**, 470 (1975)
- 55) 下村道子, 吉松藤子, 松元文子, 家政誌, **22**, 106 (1971)
- 56) 笠原賀代子, 西堀幸吉, 日水誌, **41**, 43 (1975)
- 57) 笠原賀代子, 栄養と食糧, **32**, 119 (1979)
- 58) 太田静行, 小野哲夫, 食用油脂工業 (1980) 工学図書 KK (未刊)
- 59) 吉野俊一, 油化学, **16**, 249 (1967)
- 60) A.M. Gavin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 783 (1978)
- 61) 森 一雄, 調理科学, **12**, 17 (1979)
- 62) A. Day, L. Stuckey, “The Spice Cook Book”, David White Co. (1964)
- 63) 菅原利章, 武政三男, 井上栄次, 斎藤 浩, 食品工業, **14** (8), 57 (1971)
- 64) 森 一雄, ジャパンフードサイエンス, **9** (12), 32 (1970)
- 65) 菊地武昭ら, 栄養と食糧, **21**, 253 (1968)
- 66) 丹羽一男ら, 日水誌, **37**, 312 (1971)
- 67) 山西 貞ら, 日水誌, **22**, 480 (1956)
- 68) 森 一雄ら, 魚肉ソーセージ協会誌, No. 208, 5 (1978)
- 69) 太田静行, “くん製食品” 恒星社厚生閣 (1978) p. 47
- 70) D. Tolgner *et al.*, *Bull. of Yugoslav Inst. of Meat Tech.*, **16**, 39 (1962)
- 71) W. Fiddler *et al.*, *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 654 (1966)
- 72) A.E. Wasserman, *J. Food Sci.*, **31**, 1005 (1966)
- 73) L.J. Bratzler *et al.*, *J. Food Sci.*, **34**, 100 (1969)
- 74) M. Fujimaki *et al.*, *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 45 (1974)
- 75) K. Kim *et al.*, *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 53 (1974)
- 76) 笠原賀代子, 西堀幸吉, 日水誌, **45**, 1543, 1547 (1979)
- 77) 笠原賀代子, 西堀幸吉, ノートルダム清心女子大紀要, **1**, 31 (1977)
- 78) 小幡弥太郎, 俣野景典, 農化, **26**, 184 (1951)
- 79) 西堀幸吉ら, 日水誌, **31**, 41, 47 (1965); **37**, 156, 610 (1971); **38**, 231 (1972)
- 80) 山西 貞ら, 農化, **40**, 311 (1966); **45**, 328 (1971)
- 81) 西堀幸吉, 奥山清美, 日水誌, **38**, 231 (1972)
- 82) 太田静行, “食品調味論”, 幸書房 (1976) p. 235
- 83) 笠松信松, 調理科学, **8** (2), 20 (1975)
- 84) 森田日出男, 田辺 脩, 調理科学, **3**, 135 (1970)
- 85) 鳥居数敏ら, 食品と科学, **16** (9), 110 (1974)
- 86) 草間正夫, 村上ハルヨ, 下田ら編, “魚の調理”, 朝倉書店 (1973) p. 66
- 87) 金田尚志, “魚の調理” 朝倉書店 (1973) p. 29
- 88) 山崎清子, “魚の調理” 朝倉書店 (1973) p. 104
- 89) 河野貞子, “魚の調理” 朝倉書店 (1973) p. 80
- 90) 松元文子, “魚の調理” 朝倉書店 (1973) p. 125