味噌の調味機能について (第2報)

Tasting Effect of "Miso" as a Seasoning (Part 2)

(昭和42年9月18日受理)

伊 東 清 枝
(Kiyoe Ito)

The author has previously reported on the reactivity of Miso with trimethylamine which is a source of fish odour. In this report are given experimental results on the reaction between Miso and multi-unsaturated fatty acids which are also sources of fish odour.

As materials were used (a) Sendai-, Shinshu- and Haccho-miso, and (b) mackerel, and their common chemical properties and fatty acid compositions were analysed. Experiments show seasonal changes in the fatty acid composition of mackerel, the content of saturated fatty acids exceeding 30 per cent in winter.

By the cooking of mackerel with Miso, C_{20} and C_{22} fatty acids with 5 or 6 double bonds, which are sources of fish odour, were decreased.

前報¹⁾において、海水魚のなまぐさ臭の主体の一部であるトリメチルアミン (以下 TMA と略す) に対する味噌の反応について報告したが、今回は魚臭に関与する物質、高度不飽和脂肪酸に関して検討した。

高度不飽和脂肪酸が魚臭に関与することについては、Davies および Gill²⁾ が魚臭はまず窒素化合物と不飽和脂肪酸が反応し、しかる後に酸化されて有臭物ができると述べ、またある種の脂肪にトリメチルアミノオキシイド (以下 TMO と略す) を加えて、100°C で熱すると TMA を生じ、これを完全に洗い流しても、魚臭が残ると報告している。油脂が自動酸化する場合は不飽和度の高い脂肪酸から酸化されると考えられている。逆に水素添加³⁾ の場合も高度不飽和脂肪酸がまず反応すると云われている。また Stansby⁴⁾ らは魚特有の臭いは高度不飽和酸すなわち $C_{20}\sim_{22}$ の二重結合 5~6 を含むものの分解産物とたんばく質の微生物分解による窒素分解物との反応によって、発生すると述べている。

以上の見地より生鯖および味噌煮処理物について、その脂質中の構成脂肪酸を調べた結果、生鯖に存在する高度不飽和酸が味噌煮処理によって減少するという結果を得たので報告する。

実験方法および結果

実験方法

1. 試料は前報¹⁾と同様のものを用いた。
2. 実験方法 鯖の可食部分を生のままのものと水、10%しょうゆ液および20%味噌液中で20分間蒸気加熱したものについて、おのおの破碎後、エーテルに浸漬して脂質を抽出した。エーテル留去後、メタノリシスを行ない、混合脂肪酸のメチルエステルを得た。それらについて、日立 KGL-2 型の装置を用い、ガスクロマトグラム (カラム ϕ_3 mm $\times$ 2 mm, 温度 220°C, Polydiethylene-glycol 10%, キャリヤガス He, 流速 50 ml/min) を測定し、重量法によって解析し、同定および定量した。なお、GLC によっては高度不飽和酸が検出されないことがあるので、別におのおのの混合脂肪酸を21%水酸化カリウムエチレングリコール中で、窒素気流下に 180°C, 15分間加熱して、異性化したもの U. V. の吸収スペクトルをとり、Hammond-Lundberg⁵⁾ の式に代入して, F_s , F_o のポリエン酸含有率を求めた。

実験結果および考察

1. 試料中油脂の一般性状
用いた味噌のみの油脂の一般性状を表1に示す。
表から明らかなように他の食品中の油脂と比較して酸価が高い。醸造食品の油脂の酸価は遊離脂肪酸以外に炭水化物、蛋白質などの醗酵産物の有機酸が混入してくるからと考えられる。八丁味噌は醗菌、沃素菌共に他の味

栄 養 と 食 糧

表1. 味噌の油脂の一般性状

試 料	酸 価		沃 素 価		過酸化物価 (MM/kg)	
	生	加 熱	生	加 熱	生	加 熱
信 州 味 噌	56~ 63	25~ 31	129~131	127~129	0~9.5	1.0~7.4
仙 台 味 噌	56~ 80	32~ 81	126~133	126~146	1.1~5.5	0
八 丁 味 噌	110~193	124~130	136~146	136~147	0	4.2~5.8

表2. 鯖の油脂の一般性状

試 料	酸 価		沃 素 価		過酸化物価 (MM/kg)	
	生	加 熱	生	加 熱	生	加 熱
背 肉	27~34	45~53	146~154	134~147	3.8~8.0	0.25~0.3
〃 (血合肉を含む)	84	63	105~125	167	—	—

表3. 味噌煮鯖の油脂の一般性状

試 料	酸 価	沃 素 価	過酸化物価 (MM/kg)
信 州 味 噌 煮	13~14	111~130	2.8~8.7
仙 台 味 噌 煮	17	104~112	1.2~2.2
八 丁 味 噌 煮	24~25	117~123	0.9~8.8

表4. 生鯖および味噌煮処理物の脂肪酸組成

試 料	飽 和 酸				不 飽 和 酸											
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	計	C _{14:1}	C _{16:1}	C _{18:2}	C _{18:1}	C _{19:2}	C _{19:3}	C _{20:3}	C _{22:3}	計	備 考		
a 生 鯖	6.9	12.5	4.2	23.6	0.9+1.5*	4.8	3.4	15.4	3.8	—	24.8**	20.8	76.4	*C _{14:1} +C _{14:2}		
信 州 味 噌 煮	4.9	11.0	3.1	19.0	0.5+0.9	3.3	2.7	16.1	15.1	1.2	21.5	19.7	81.0	**C _{20:3} (ECL値)		
水 煮	6.0	11.9	4.5	22.4	0.6+0.9	4.0	2.8	17.2	3.7	—	23.9	21.5	77.6	にピークあり		
醤油煮	6.1	11.5	4.7	22.3	0.8+1.0	4.5	3.5	16.6	4.3	—	25.6	21.4	77.7			
b 生 鯖	11.5	21.6	4.0	36.1	1.3	5.6	2.1	10.3	2.6	—	20.4	15.2	63.9	C _{22:3} C _{22:6} C _{24:3} ?	3.7	1.3 1.4
仙 台 味 噌 煮	9.0	20.5	2.6	32.1	1.2	5.2	4.1	10.6	16.7	—	18.4	11.7	67.9	—	—	—
c 生 鯖	9.7	15.6	1.1	26.4	0.9	9.6	2.3+	11.2	6.2	1.3	21.3	19.9	73.6	***		
八 丁 味 噌 煮	7.0	15.3	2.2	24.5	0.9	6.0	1.8+ 0.9*** +1.0	12.9	17.7	4.6	16.8	13.8	75.5	C _{16:2} +C _{16:3}		

噌より高い価を示す。

加熱した場合は信州、仙台および八丁味噌いずれも酸価が僅かに減少の傾向を示し、過酸化物価は八丁味噌以外は減少した。

鯖の油脂の一般性状を表2に示す。

生鯖は背肉の油脂と血合肉を含む場合の油脂とは多少異なる。

加熱した場合は酸価が増加し、沃素価は殆んど変わらないとみるべきであろう。

次に鯖を味噌煮処理した場合の油脂の一般性状を表3に示す。

生鯖と比べて、いずれも酸価、沃素価は減少するが、過酸化物価は心ずしも減少するとはいえない。

秋谷は油脂を200°Cに加熱した場合⁶⁾、沃素価の減少は10%以下であり、また大豆油に純リノール酸を添加して、加熱した場合⁷⁾、200°Cではリノール酸は殆んど変化しないと報告している。味噌の加熱温度は約100°Cであるから、加熱によっては沃素価がほとんど変化しないと考えてよい。そこで、味噌煮による鯖油脂の沃素価の減少、すなわち、不飽和脂肪酸の変化は味噌独特の作用によるものと考えられる。

2. 生鯖および味噌煮処理物の脂肪酸組成

生鯖および、その味噌煮処理物のガスクロマトグラムを解析した結果を表 4 に示す。

なお水煮およびしょうゆ煮処理物をも比較した。

生鯖の場合、飽和含有率は試料により、23~36%の範囲で、冬期の試料は30%以上のものが殆んどで、また飽和酸の約半量は C_{18} 酸であった。不飽和酸は C_{18} 以上の脂肪酸の割合が多い。鯖油は沃素価 148~199 のまぐろ油の脂肪酸の組成と類似しているが、鯖油のうち、飽和酸部が多く、しかもなお、沃素価が高い試料は不飽和酸の不飽和度が大きいことを示す。これを Gruger⁹⁾ らの飽和酸と不飽和酸との比率が 38.5 : 61.3 という結果と比較すると、比率は類似しているが、構成脂肪酸の割合はかなり異なる。Gruger らの結果は $C_{18}F_0$ が 28.2% を占め、 $C_{18}F_1$ が 19.3% をしめるのに対し、本実験では $C_{18}F_0$ は 18~20% を占め、 $C_{18}F_1$ は 10~16% である。

味噌煮の場合、飽和酸と不飽和酸との比率は生鯖より飽和酸の割合が少なく、主に $C_{18}F_0$ の割合が減少する。不飽和酸は生鯖と比較して、 $C_{18}F_2$ の割合が著しく増加し、 C_{20} 以上の脂肪酸の割合が少ない。 $C_{18}F_2$ の増加は添加した味噌に由来するものと考えられる。(原料大豆はリノール酸が全脂肪酸の 50% を占める。) 味噌煮で消失した高度不飽和酸 (表 4 の b) は ECL 値⁹⁾ より推定

して $C_{22}F_3$ および $C_{22}F_0$ と考えられる。 F_3 酸および F_0 酸は GLC では明瞭ではなかったので、UV 吸収スペクトル (図 1) をとり、Hammond-Lundberg の式により、ポリエン酸含有率を算出した。表 5 に示す。

比較のために行なった水煮およびしょうゆ煮処理物は生鯖と近似の傾向を示した。

味噌煮における高度不飽和酸の消失は水煮およびしょうゆ煮において、生鯖と比較して脂肪酸組成の相違が少ないことから、加熱による消失ではなくて、味噌煮処理による結果と考えられる。Stansby の示す魚特有の臭に関連する C_{20} 、 C_{22} の F_3 、 F_0 を含むものは味噌の加熱温度 (102°C) によるのではなくて、味噌成分との結合、金属イオンの触媒作用、あるいは褐変物質の影響などによって、消失するのであろうか、さらに検討したいと考えている。

要 約

1. 3 種類の味噌の脂肪および味噌煮処理した鯖の脂肪の一般性状および脂肪酸組成について調べた。
2. 味噌の脂肪は酸価が高い値を示し、加熱処理によって減少した。
3. 鯖の脂肪は季節によって、脂肪酸組成がかなり異なり、特に冬期は飽和酸が 30% 以上を占める場合が多かった。
4. 味噌煮処理によって、味噌の種類に関係なく、鯖の脂肪酸の中、魚臭の原因となる C_{20} および C_{22} の F_3 、 F_0 が減少することがわかった。

終わりに本研究に対してご親切なご助言を賜った松本憲次博士に、また機器分析にあたって、いろいろご配慮いただいた本学教授三橋達雄博士ならびに遠藤節子氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 伊東清枝：家雑誌，18，17 (1967)
- 2) Davies, W. L. & Gill, E.: *J. Soc. Chem. Ind.*, 55, 141 (1936)
- 3) Lanbertsen, G. et al.: *Food Science*, 31, 48 (1966)
- 4) Stansby, M. E.: *Food Technology*, 16, 28 (1962)
- 5) Hammond, E. G., Lundberg, W. D.: *J. A. O. C. S.*, 30, 433 (1953)
- 6) 秋谷年見：食研報告，14，71 (1961)
- 7) 秋谷年見：食研報告，18，84 (1962)
- 8) Gruger, E. H. et al.: *J. A. O. C. S.*, 41, 662 (1964)

(東京学芸大学)

図 1. UV 吸収スペクトル

表 5. 不飽和度による脂肪酸組成

試 料	飽和酸%	不 飽 和 酸 %			
	F_0 酸	F_1 酸~ F_4 酸	F_5 酸	F_6 酸	
生 鯖	24.3	67.6	3.9	4.2	
八丁味噌煮	22.7	69.8	3.9	3.6	