みりん干しによるマイワシ臭抑制^{*1}

笠原賀代子, 板谷真由美, 西堀幸吉

(1988年10月20日受付)

Effect of Mirin Flavorings on Improvement of Sardine Odor

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

To clarify the suppressing effect of two kinds of "mirin-boshi", which were prepared by immersing the sardine in the seasoning of "honmirin" (sweetened "sake") or "mirinfûchômiryô" (a kind of sweetener), the volatile components of two roasted dried sardines (sample 1, 2) flavored with "honmirin" or "mirinfûchômiryô" and a roasted salt-dried sardine (sample 3) were studied.

By sensory test, it was found that the fishy odor was not controlled in sample 1, but was distinctly controlled in sample 2.

The peak intensity of the volatiles identified by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry in sample 3 had almost the same patterns as found in sample 1 and 2. Isobutyl alcohol, isoamyl alcohol, phenethyl alcohol and ethyl levulinate were specific components of sample 2 and the peak intensity of ethyl acetate in sample 2 was higher than that in sample 1.

Therefore the change of odor of sardine with the addition of the above five authentic compounds was examined by sensory test.

It seemed that isobutyl alcohol, phenethyl alcohol, ethyl acetate and ethyl levulinate were derived from "mirinfûchômiryô," which greatly contributed to mask the odor of sardine in sample 2, but isoamyl alcohol didn't play an important part to mask the fishy odor.

イワシは鮮度低下が速く、特有の魚臭を強く感じさせるため、この魚臭を抑制することがイワシを食品として利用する上で大きな課題となっている。

既にイワシ臭成分については小泉ら¹⁾、中村ら²⁾の報告があり、イワシの抑臭に関するものとしては著者らの一連の報告³⁻⁵⁾がある。

今回、著者らは日本の伝統的な水産食品の加工法の1つであるみりん干しを取り上げ、塩干しよりも香味に富んでいるこのみりん干しの魚臭抑制効果を検討した。みりん干し製造に用いる調味料のみりんには一般に家庭でよく用いられている本みりんと、みりん風調味料の2種類をそれぞれ使用し、これらの抑臭効果について追求し、知見を得たので報告する。

実験方法および結果

試料 試料として本みりん（甘味醸造調味料，アルコール濃度14%）と，みりん風調味料（甘味調味料，アルコール濃度1%以下）をそれぞれ用いて調製した2種類のマイワシみりん干し，および比較のために同時に調製したマイワシ塩干しも用いた。

鮮度良好なマイワシを腹開きにし，頭部，内臓，背骨を除去して，約20時間，冷蔵庫内で次に述べる3種類の調味液にそれぞれ浸漬した後，2～3日，天日乾燥を行い，水分含量が約40～45%になるよう各試料を調製した。

みりん干しの調味液組成について述べると，塩干しは蒸留水と約15%の食塩水，本みりん干しはA社の本みりんと約15%の食塩水，みりん風調味料干しはB社のみりん風調味料と約15%の食塩水をそれぞれ同量ずつ混合して用いた。

焼きみりん干しの調製 600 W 電熱器上に市販の魚焼き器を載せ，15分間予備加熱を行い，表面温度220～240℃で試料5gずつの両面を計55秒間加熱して焼きみりん干しを調製した。

匂いのパネルテストによる魚臭抑制効果の判定 2種類の焼きみりん干しの焼いた直後の匂いについてそれぞれ焼き塩干しを対照試料として20名のパネル員に2点識別試験法でどちらに，より魚臭を強く感じるかを判断させた。その結果，焼き塩干しと本みりん干しの比較では，塩干しの方に，より魚臭を強く感じた者12名，本

^{*1} 日本水産学会昭和63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).

みりん干しの方に、より魚臭を強く感じた者 8 名となり、両者に有意差は認められず、焼き本みりん干しの魚臭抑制効果はないものと判明した。一方、焼きみりん風調味料干しでは塩干しの方に 17 名、みりん風調味料干しの方に 3 名がそれぞれ、より魚臭を強く感じているため、魚臭抑制効果があると判明した。そこでさらに焼き本みりん干しと、焼きみりん風調味料干しの匂いを同様の方法で直接、比較したところ、本みりん干しの方に 15 名、みりん風調味料干しの方に 5 名の者がそれぞれ、より魚臭を強く感じたため、みりん風調味料干しの方に魚臭抑制効果が強いことが確認された。

なお、結果の判定は 15 名以上のものがどちらかの試料を選んだ場合、有意差ありと判断した。

香気塩基性画分 H.S.V. の GLC および GC-MS 分析

みりん風調味料干しの魚臭抑制機作解明のため、焼き塩干し、本みりん干し、みりん風調味料干しの香気成分を比較した。まず、魚臭成分に重要と思われるトリメチルアミンの消長を知るため、塩基性画分の分析を行った。焼いた 3 者の試料から野中ら⁹⁾の方法に従って塩基性画分を抽出し、それらの抽出液を用いて外海ら¹⁰⁾の方法に従って塩基性画分ヘッドスペース・ペーパー (H.S.V.) を調製した。すなわち、試料 20 g を焼き、直ちに細断し、100 ml 容三角フラスコに入れ、冷却後、蒸留水 10 ml と 10% トリクロロ酢酸 20 ml を加えて 1 時間抽出し、続いて減圧ろ過を行い、ろ液を 5% トリクロロ酢酸で 35 ml に定容した。次に小試験管に 50% 水酸化カリウム 3 ml を入れ、シリコン製のキャップをして 60°C で 5 分間加温し、それに前述の抽出液 1 ml を加えて振とうし、60°C で 5 分間加温後、さらに振とうしてその H.S.V. を GLC (島津 GC 6 A-FID) 分析のためには 2 ml、GC-MS (島津 GCMS-QP1000 A) 分析のためには 5 ml 採取して、5% Ucon LB 550X を保持相に用い、他の条件は Fig. 1 と同様にして分析した。

その結果、3 者の試料からマススペクトルならびに GLC の t_R が標準品と一致したことから、トリメチルアミンがそれぞれ同定され、トリメチルアミンのピーク強度は本みりん干し、みりん風調味料干しの場合も塩干しの場合とほとんど相違しなかった。

全香気 H.S.V. の GLC および GC-MS 分析 塩干しおよび 2 種のみりん干し各 10 g から焼いて調製した 3 者の試料を切断して 50 ml 容三角フラスコに入れ、アルミ箔で密閉して沸騰湯浴中で 5 分間加温して GLC (FID) 分析の場合にはその H.S.V. 2 ml、GC-MS 分析の場合には 5 ml をそれぞれ注入した。3 者の各 H.S.V. の GLC 分析結果は Fig. 1 に示すごとくで、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した結果は Table 1 に示す通りであ

Fig. 1. Gas chromatograms of whole flavor obtained by head space method.

A: roasted salt-dried sardine, B: roasted "honmimirin-boshi", C: roasted "mirinfu-boshi"

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

った。焼き塩干しに検出された魚臭成分は本みりん干し、みりん風調味料干しの場合にもほとんど消失、減少は認められなかった。一方、本みりん干しとみりん風調味料干しの大きな相違はみりん風調味料干しには、本みりん干しに検出されていないピーク No. 16 のイソブチルアルコールとピーク No. 19 のイソアミルアルコールが検出されたことおよび両者に検出されたピーク No. 6 の酢酸エチルがみりん風調味料干しでは大きく検出されたことであった。

そこでこれらの 3 成分の由来を知るためにみりん風調味料干しに用いた調味液をガラスウールに浸みこませて、みりん干しの場合と同一条件で焼いたものと焼かないものの 2 種類の試料を調製し、みりん干しの場合と同様にして全香気 H.S.V. の分析を行った。その結果、これらの 3 成分は非焙焼のみりん風調味液からすべて検出され、焼くことによって減少する傾向がみられたため、みりん風調味料の香気成分に由来することが判明した。

Table 1. Identified volatiles in head space vapor

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

* Signs of samples: the same as shown in Fig. 1.
+ identified, — unidentified.

全香気成分の分離 魚肉 350 g ずつから調製した塩干しおよび 2 種のみりん干しを焼いたものについて既報⁷⁾の方法で全香気ジクロロメタン抽出濃縮物を得た。

全香気ジクロロメタン抽出濃縮物の GC-MS 分析 3 者の試料の全香気ジクロロメタン抽出濃縮物を GC-MS 分析した結果は Fig. 2 に示す通りで、前記と同様にして同定した結果は Table 2 に示す通りであった。焼き塩干しに検出された成分は本みりん干し、みりん風調味料干しの場合にもほとんど消失、減少は認められず、みりん風調味料干しには、本みりん干しに検出されていないイソアミルアルコール (ピーク No. 11)、レブリン酸エチル (ピーク No. 22)、フェネチルアルコール (ピーク No. 32) の 3 成分が検出されていた。

次にこれらの 3 成分の由来を検索するため、みりん風調味料干しに用いる調味液の焼いたものと、焼かないものの両者から同様に全香気ジクロロメタン抽出濃縮物を調製して GC-MS 分析したところ、前記の 3 成分共に焙焼と非焙焼の両者から検出され、これらの成分がみりん風調味料の香気成分に由来すると判明した。

以上のごとく H.S.V. および抽出濃縮物について焼きみりん風調味料干しの香気成分を分析した結果、官能的には抽出濃縮物よりも H.S.V. の匂いの方が試料の焼きみりん風調味料干しの匂いに極めて類似していたことが

Table 2. Identified volatiles in whole flavor concentrate

Peak No. Fig. 2	Name	Sample*		
		A	B	C
1	Diacetyl	+	+	+
2	<i>n</i> -Valeraldehyde	+	+	+
3	<i>n</i> -Decane	+	+	+
4	Chloroform	—	+	+
5	Toluene	+	+	+
6	Crotonaldehyde	+	+	+
7	2,3-Pentanedione	+	+	+
8	Caproaldehyde	+	+	+
9	1-Penten-3-ol	+	+	+
10	<i>n</i> -Heptanal	+	+	+
11	Isoamyl alcohol	—	—	+
12	<i>n</i> -Dodecane	—	+	—
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	Ethyl levulinate	—	—	+
23	<i>n</i> -Hexadecane	+	+	+
24	Ethyl caprate	—	+	—
25	Furfuryl alcohol	—	+	+
26	Phenylacetaldehyde	+	+	+
27	2, 6, 10, 14-Tetramethyl-pentadecane	+	+	+
28	<i>n</i> -Heptadecane	+	+	+
29	1-Heptadecene	+	+	+
30	<i>n</i> -Octadecane	+	+	+
31	Ethyl laurate	+	+	+
32	Phenethyl alcohol	—	—	+
33	<i>n</i> -Nonadecane	+	+	+
34	Ethyl myristate	—	+	+

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

ら、H.S.V. 中に検出された成分の影響するところが大きいと考えられた。一方、抽出濃縮物からは一部 H.S.V. と共通した成分も検出されたが、抽出濃縮物にのみ検出された成分も存在し、これらの成分の焼きみりん風調味料干しの匂いにおよぼしている影響も見逃せないと判断された。

標品を用いた匂いのパネルテスト 前述のごとくにみりん風調味料干しに認められた魚臭の抑制は魚臭成分の減少または消失によるものではなく、みりん風調味料の香気に由来したイソブチルアルコール、イソアミルアルコール、フェネチルアルコール、酢酸エチル、レブリン酸エチルの 5 成分が関与していると推察された。

Fig. 2. Gas chromatograms of whole flavor concentrate. The signs of samples: the same as in Fig. 1.

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

そこで焼きみりん風調味料干しに検出された前述の 5 成分のピーク面積に相当する量（前述の順にイワン塩干し 10 g に対して 0.01, 0.02, 0.03, 0.1, 0.12 μ l）の標準品をロ紙の小片に浸して三角フラスコに入れ、焼き塩干しを加え、H.S.V. 調製法によって得られた匂いを焼き塩干し H.S.V. と比較し、前述の成分の魚臭抑制効果を 6 名のパネル員で検討した。なお、混合添加の場合にはあらかじめ、前述の比率で混合したものから必要総量を採取して添加した。

まず、焼き塩干しに 5 成分の標準品を混合添加した場合には 6 名中 4 名が無添加のものの方に魚臭を強く感じており、魚臭抑制効果が認められた。次にそれぞれ単

独で添加した場合、イソアミルアルコールを除いて他の 4 成分では 4 名以上が無添加のものの方に魚臭を強く感じており、この 4 成分には魚臭抑制効果が認められた。しかし、イソアミルアルコールの場合には無添加のものの方に魚臭を強く感じた人数は 3 名であった。さらにイソアミルアルコールを除く 4 成分混合添加と、イソアミルアルコールを含む 5 成分混合添加との直接比較では 4 種あるいは 5 種混合に魚臭を強く感じた人数は 3 名ずつであり、イソアミルアルコールは欠如していても 5 成分混合と同程度の抑臭効果がみられたため、イソアミルアルコールには抑臭効果はないものと判断された。

以上の結果から、みりん風調味料干しの魚臭抑制効果

は魚臭成分の減少または消失によるものではなく、みりん風調味料の香気に由来したイソブチルアルコール、フェネチルアルコール、酢酸エチル、レブリン酸エチルの4成分の魚臭成分に対する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。

終わりに本研究に使用した島津 GCMS-QP1000 A の設置に文部省研究設備助成補助金を受けたことを記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小泉千秋, Cao thi Kieu-Thu, 野中順三九: 日水誌, **45**, 1307-1312 (1979).
- 2) 中村弘二, 飯田 遙, 徳永俊夫, 三輪勝利: 日

水誌, **46**, 221-224 (1980).

- 3) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **47**, 113-119 (1981).
- 4) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **47**, 121-125 (1981).
- 5) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **48**, 691-695 (1982).
- 6) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **48**, 949-951 (1982).
- 7) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **50**, 1241-1244 (1984).
- 8) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, **54**, 315-317 (1988).
- 9) 野中順三九, 三谷仁巳, 小泉千秋: 日水誌, **33**, 753-757 (1967).
- 10) 外海泰秀, 伊藤誉志男, 原田基夫: 食衛誌, **25**, 149-157 (1984).