

下関のふく通信 No. 21

発行：下関のふく共同研究機関

その二十一 フグのにおい

1. はじめに

今回はふぐのにおいについての話です。腐敗した魚で生じる生臭さはトリメチルアミンオキシド（これ自体は無臭です）の分解により生じるトリメチルアミンという化合物が主体であり、一方で鮮魚のにおいはアルコール、アルデヒド、ケトンなどのように脂質の酸化によって生じるカルボニル化合物が主体になります。においは、におい物質の濃淡によって感じ方が変わるものも存在します。微量のトリメチルアミンは焼きイカや海苔の香りに重要であることも知られています。このように、においはフレーバーとして美味しさの重要な要素であり、また、その食品らしさをつくる要素でもあります。

それでは、美味しい鮮魚のにおいはどのようなもののでしょうか？実は、今もほとんど分かっていません。今回は、水産大学校で取り組んでいるにおいの研究について分析機器の紹介を交えながら、これまでに本校が明らかにした「フグのにおい」についてご紹介します。

2. フグのにおい

皆さんは「フグの身欠きはどのような香りがするの？」と尋ねられたらどのように答えますか？魚だから「魚のにおい」でしょうか。それともフグは他の魚と違ってにおいが薄いから「無臭」でしょうか？

今回、研究するにあたり私達も捌いたばかりの新鮮な身欠きをじっくりと嗅いでみました。すると面白いことが分かりました。トラフグの身欠きは「魚臭い」という表現は当てはまらず、「抹茶のような」「ミルクのような」「甘い」といったように魚介類とは思えないような香りだったのです。トラフグだけではなく、他のフグ類でも新鮮な身欠きには同様の香りがありました。フグの身欠きは、魚だけど魚臭くないことが分かった訳です。

私たちは、フグ類のにおいを明らかにすることの他に、フグ処理師による目利き評価とにおいの関係性を明らかにすることを目標に研究を進めています。捌きたての身欠きには「抹茶・ミルク・甘い」という表現がありましたが、目

利き評価の悪い身欠きには捌きたてであるにも関わらず「生臭さ」の強いものが多く含まれていました。また、低温で72時間保蔵した場合にはより強く「生臭さ」が感じられました。目利き評価が良い身欠きを同様に72時間保蔵した場合は、先ほどの「抹茶・ミルク・甘い」というにおいては弱くなり、一方で「生臭さ」が少しだけ感じられるようになりました。ここまでは私たちの鼻を頼りに「フグのにおい」について話してきましたが、分析装置を用いるとどのような結果になるのでしょうか。研究成果の前に、まずはにおいの研究に用いる分析装置をご紹介します。

3. 電子嗅覚装置

水産大学校には、においを分析する3種類の装置があります。そのうちの1つが電子嗅覚装置（図1）です。電子嗅覚装置は電子鼻ともいわれ、鼻の役割を装置が担い、においの違いを識別することができる装置です。におい物質への応答が異なるなど特性の異なるセンサーが数種類内蔵されています。サンプルのにおい成分とセンサーが反応して得られた電気信号値を集約して数値を変換することで、表現の難しいにおいの違いをグラフ上で視覚化することが可能です。



図1. 電子嗅覚装置
においの違いを識別する装置。

4. ガスクロマトグラフィー／質量分析装置（GC/MS）とにおい嗅ぎ装置付き GC

においの違いを電子嗅覚装置で識別した次は、においの元となる揮発成分をGC/MS（図2）を用いて同定・定量します。ひとつの魚介類の肉サンプルから発生する揮発成分は数十から多い時には数百種類にも上ります。これらの成分を一つずつ分離し、何であるのかを同定し、どれだけ含まれているのかを定量する装置がGC/MSになります。サンプルを専用の小瓶に密封し、特殊なファイバーを小瓶に装着して小瓶内に充満している揮発成分をファイバーに吸着・濃縮します。その後、揮発成分を吸着したファイバーをGC/MSへ挿入し、吸着させた成分のファイバーからの脱着と装置への注入を行います。GC/MS装置内部には、細くて長い筒（キャピラリーカラムと呼ばれ、内径0.25mm、長さ60mのものを使用しています）が装着されており、このカラムに揮発成分が捕捉され、沸点の低いものから順にカラムを通して分離されます。次に、分離された揮発成分に高エネルギーの電子ビームを衝突させてイオン化し、バラバラにしていきます。このイオン化のされ方は揮発成分の種類によって決まっているので、質量

分析計で検出した後に一つずつ解析することで、分離された揮発成分を同定することが可能です。

一つのサンプルから、多い時には数百種類もの揮発成分が検出されることがあります。これら全てがにおいをもっているのでしょうか？実は、ヒトがにおいとして認識できる成分とそうではない成分があり、また、においとして認識できる最低値（嗅覚閾値）も成分ごとに決まっています。そこで、同定できた揮発成分の中で実際ににおいを持つものはどれなのかをにおい嗅ぎ装置付き GC（図3）で調べます。GC 本体から左側へ、細長い装置が飛び出しているのが分かるかと思います。この装置は、GC/MS と同じ条件で揮発成分を分離し、一つひとつ直接自分の鼻でにおいを嗅ぐことができるものです。この装置を用いて、どの揮発成分にどのようなにおいが存在しているのかを明らかにすることができます。ここからは、私たちの研究成果の一部をご紹介します。



図2. GC/MS
揮発成分を分離・同定する装置.



図3. におい嗅ぎ装置付き GC
分離した揮発成分のにおいを嗅ぐことができる装置.

5. フグのにおいを科学する

今回は、目利き評価された養殖トラフグのにおいについてご紹介します。フグ処理師により目利き評価された身欠きを、最も評価の良いものから悪いものまで計5段階について電子嗅覚装置で解析した結果が図4になります。

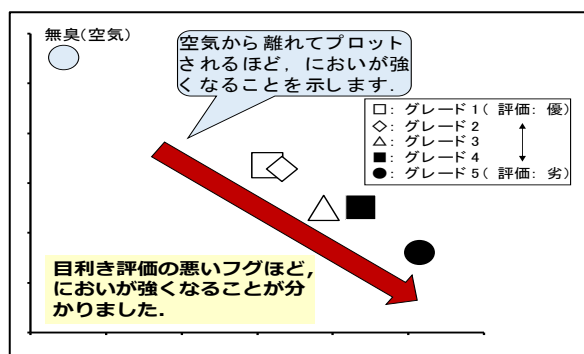


図4. 目利き評価により異なる養殖トラフグのにおいの電子嗅覚装置による視覚化。縦軸と横軸はそれぞれ異なるにおいを表現する、統計学的に求めた架空の座標軸を示します。

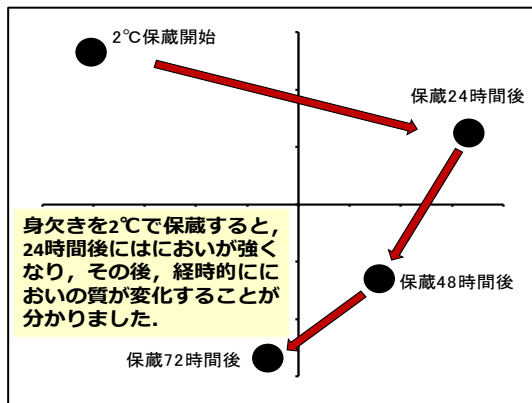


図5. 2℃保蔵により変化する養殖トラフグのにおい. 縦軸と横軸はそれぞれ異なるにおいを表現する, 統計学的に求めた架空の座標軸を示します.

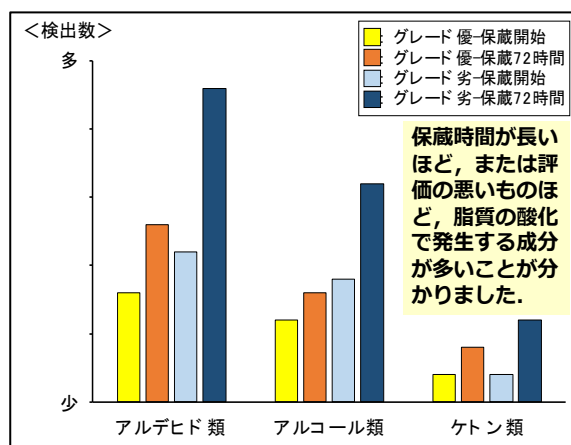


図6. 養殖トラフグの揮発成分の同定結果

養殖トラフグの身欠きに含まれる揮発成分の同定を行いました。その結果の一部が図6になります。新鮮な魚の青臭さ（魚臭さ）の原因の一つが魚介類に豊富に含まれている不飽和脂肪酸が酸化・分解されて生じるアルデヒド類、アルコール類、ケトン類なのですが、これらカルボニル化合物の種類がグレードの良いものには少なく、また保蔵時間が長くなると多く検出されました。これらカルボニル化合物の量比により身欠きの評価が変わるのかもしれませんが、今回、養殖トラフグの身欠きからは 100 種類を超える揮発成分が検出されています。これらの中で実際に私たちの鼻において認識されている成分はどのようなもので、そしてどのようなにおいを持っているのか疑問が湧いてきます。そこで次は、におい嗅ぎ装置付き GC を用いて分離した成分のにおいを嗅いでみま

目利き評価の良いものは空気に近く、評価の悪いものほど空気から離れてプロットされていました。このことから、目利き評価が悪くなるにつれて身欠きのにおいは強くなることが分かりました。次にこれらの身欠きを 2℃で 72 時間保蔵した時のにおいの変化を同様に電子嗅覚装置で解析した結果が図5になります。図中の各プロットは、全てのグレードをまとめた各保蔵時間における平均値を示しています。つまり、各プロットを拡大すると、図4のように各グレードが分かれて存在していますが近接している訳です。保蔵後 24 時間が経過すると、身欠きのにおいは図中の右側へ大きく動き、においが強くなることが分かります。さらに 48 時間、72 時間と経過していくにつれて図中の中央下へ向かって動き、経時的ににおいの質が変化していることが分かりました。

これらの変化は何に起因しているのでしょうか。これを明らかにするために、次は GC/MS を用いて

グレード（優）			グレード（劣）		
<検出時間(分)>	<におい>	<においの強度>	<検出時間(分)>	<におい>	<においの強度>
			8分	青臭い	中
10-11分	ナッツ	中	10-11分	ナッツ	中
			11分	焼き芋	中
13-14分	青臭い	強	13-14分	青臭い	中
16分	きなこ	中			
18分	クリーミー	中			
19-20分	キュウリ	中	19-20分	キュウリ	強
21分	不明	弱			
22分	抹茶	中			
			25分	不明	弱

図7. におい嗅ぎ装置付きGCで検出された養殖トラフグのにおい

した（図7）。想像しやすいように、図中では私たちの身の回りにあるもののにおいで表現しています。これまでの結果を後押しするかのよう、目利き評価の違いにより、現れたにおいに違いが認められました。評価の良い身欠きでは「きなこ」「クリーミー」「抹茶」といったように魚から出てきたとは思えないようなにおいが認められました。一方で、評価の悪い身欠きでは「青臭い」「キュウリ」といったにおいが強くなっていました。また、図では示していませんが、保蔵時間が長くなるにつれてこの「青臭い」においは増え、逆に評価の良い身欠きにのみ認められたにおいの一部は消えていました。この実験から、普段嗅いでいるにおいは様々な成分のにおいが混ざり組み合わせられて作られたものであることも理解してもらえないでしょうか。これらの結果から、研究を始める前に鼻で感じた身欠きのにおいの変化が科学的に確認されたこととなります。また、フグ処理師による目利き評価は、においにも反映していることが分かってきました。

今後は、天然魚と養殖魚との比較、トラフグとそれ以外のフグとの比較を行い、目利き評価とフグのにおいとの関係を科学的に解明し、その他の美味しさ・鮮度に関わるパラメーターとの関連を明らかにしていきます。

（水産大学校：河邊真也）