

水産食品の香気と臭気成分に関する化学的研究—I

鱈肉鮮度低下に伴う魚臭成分について

片山輝久・杉本謙吉*

Chemical Studies on Aromatic and Odoriferous Components of Fisheries Products—I.

Odoriferous Components of Fish Accompanying Lowering
of Freshness in Japanese Saurel *Trachurus trachurus*

Teruhisa KATAYAMA and Kenkichi SUGIMOTO*

Abstract

Steam distillation of Japanese saurel *Trachurus trachurus* and examination of the distillate vapor revealed that hydrogen sulfide was detected, and that in amine fraction the contents of amines, especially trimethylamine, in fatty acid fraction the amounts of the unconfirmed fatty acid and in carbonyl fraction the contents of propion aldehyde and C₆ aldehyde increased, accompanying lowering of freshness of Japanese saurel by using gas chromatographic technique. The existence of butyric and valeric acids in acid fraction could not be found.

Odoriferous components of Japanese saurel accompanying lowering of freshness are hydrogen sulfide, trimethylamine, the unconfirmed fatty acid, propion aldehyde and C₆ aldehyde.

魚臭成分のうち、アミンについては小幡¹⁾が、鮭の臭気成分として trimethylamine, piperidine, methylamine, ethylamine の存在を明らかにし、Hughes²⁾は gas chromatography を用い鮮度低下に伴い trimethylamine, dimethylamine, monoethylamine の増減につき研究を行っている。揮発性脂肪酸については鮮度判定の目的をもって、初めて Hillig³⁾により研究され、我が国に於いても鈴木⁴⁾、浅川⁵⁾らも追試しているが、何れも paper chromatography により推定しているに過ぎない。小幡⁶⁾、山西⁷⁾はイカ肉揮発酸よりフェニール酢酸の存在を確認している。またカーボニル化合物については、鮮度判定の目的をもって、Farber⁸⁾、富安⁹⁾、富山¹⁰⁾の研究もあるが、何れも paper chromatography により推定しているに過ぎない。またカニ缶詰の臭気成分については谷川¹¹⁾の研究があり、小幡¹²⁾はイカの揮発成分中のカーボニル化合物を hydrazone とし、m.p. 99-101°C, 118-119°C, 114-116°C の三種を単離している。中性物質については、鈴木¹³⁾はマボヤ中に n-decadienol の存在を確認している。著者等は鱈の揮発成分を系統的に分離確認して、未確認の魚臭成分の本体を明らかにすると共に、鮮度低下に伴い揮発成分の異同を明らかにして、鮮度判定に資する目的で本研究に着手して、二、三みるべき結果を得たので茲に報告する。

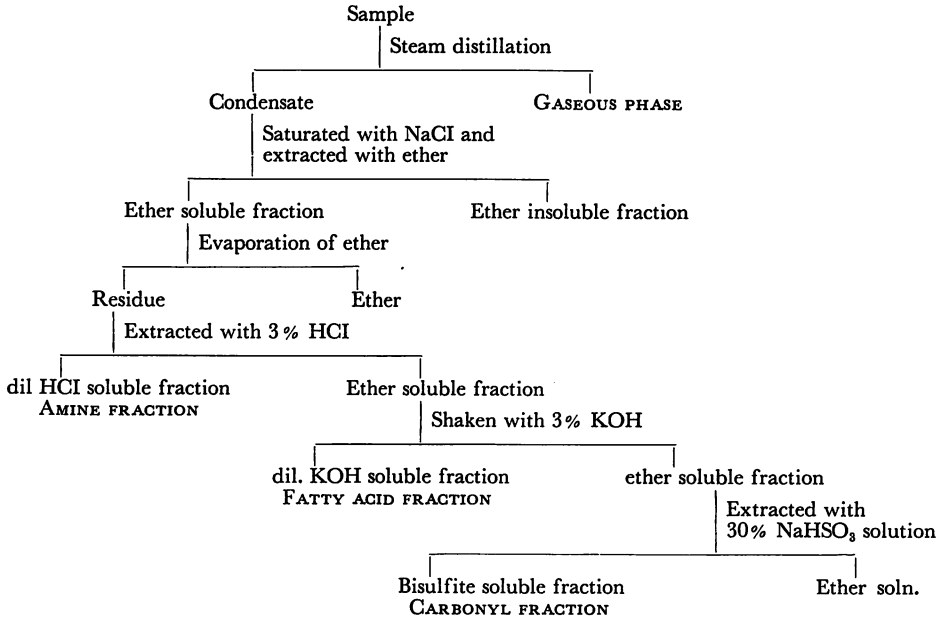
実験並びに実験結果

I. 揮発成分の採取並びに分画法： 実験材料の鱈は新鮮なものを魚市場より入手し、新

* 鹿児島大学水産学部生物化学研究室 (Laboratory of Biochemistry, Faculty of Fisheries, Kagoshima University)

鮮なもの(a), それぞれ8時間(b), 24時間(c), 48時間(d)放置したものを用いた。揮発成分の採取並びに分画方法は既報の方法^{14), 15)}を用いた。即ち鱈を水蒸気蒸溜に附し, 溜出液はエーテルにて抽出した, 揮発成分の分画方法は Table 1 の如くである。

Table 1. The separation of the volatile constituents of Japanese saurel



II. 蒸溜気相より硫化物の分離：水蒸気蒸溜するに際して, 冷却器にて凝縮しない気相を順次 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 充填U字管, 4% $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 溶液, 3% HgI_2 溶液の洗滌瓶を通過せしめ, 硫化水素, mercaptane, dimethylsulfide をそれぞれ分画捕集した。その結果は Table 2 の如くである。即ち8時間放置すると硫化水素の存在は僅かに認められたが, 12時間後は著るしく増加していた。

Table 2. Yield of the volatile sulfur compounds in the gaseous phase of Japanese saurel

Compounds	(A)	(B)	(C)	(D)
H_2S as pbS	—	±	+	+
Mercaptane as $\text{Hg}(\text{CN})_2$ salt	—	—	±	+
Dimethylsulfide as HgCl_2 salt	—	—	—	—

(A) : fresh saurel meat.

(B) : saurel meat left for 8 hours at room temperature.

(C) : saurel meat left for 24 hours at room temperature.

(D) : saurel meat left for 48 hours at room temperature.

III. 鮮度低下に伴うアミン含量の変化：アミン含量を、新鮮なもの、8時間、24時間、48時間それぞれの室温に放置したものにつき、AOAC改良法¹⁶⁾により測定した結果は Fig. 1

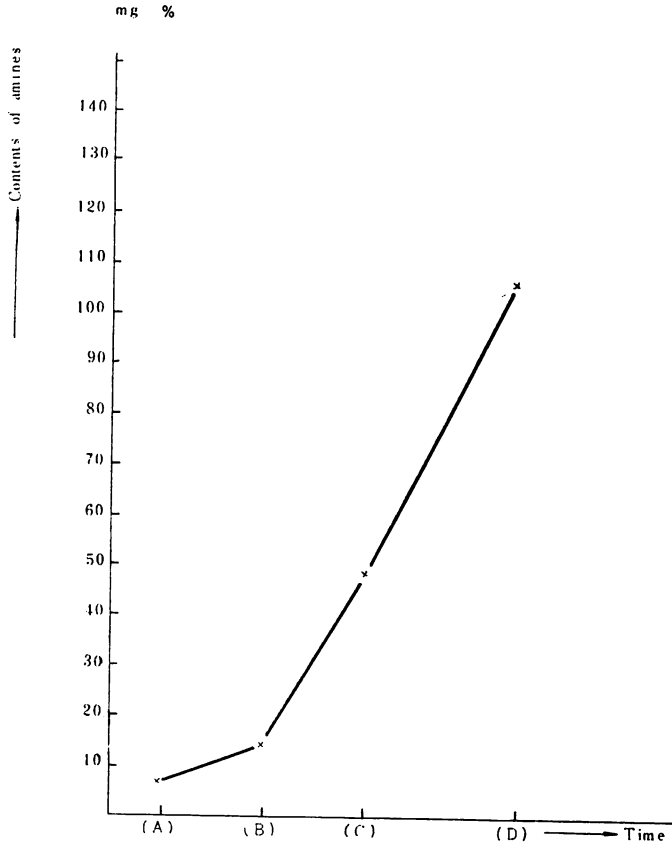


Fig. 1. The contents of volatile amines accompanying lowering of freshness in Japanese saurel

- (A) : fresh saurel meat.
 (B) : saurel meat left for 8 hours at room temperature.
 (C) : saurel meat left for 24 hours at room temperature.
 (D) : saurel meat left for 48 hours at room temperature.

の如くである。各区分を gas chromatography にかけた結果は Fig. 2 の如くで、何れも時間の経過とともにその含量を増加していることを明らかにし、trimethylamine の存在を確認した。

IV. 脂肪酸区の gas chromatography による分析：amine 区を除去したエーテル可溶区分は 3%苛性ソーダ溶液と振盪し、エーテル可溶区分と、3%苛性ソーダ溶液区分を分別した。3%苛性ソーダ可溶区分は塩酸々性として、再びエーテルにて抽出し、飽和食塩水にて3回洗滌後脱水して、エーテルを溜去して脂肪酸区とした。gas chromatography にかける、既知純脂肪酸とそれ等の retention time を比較しても一致する脂肪酸は見られなかった。新

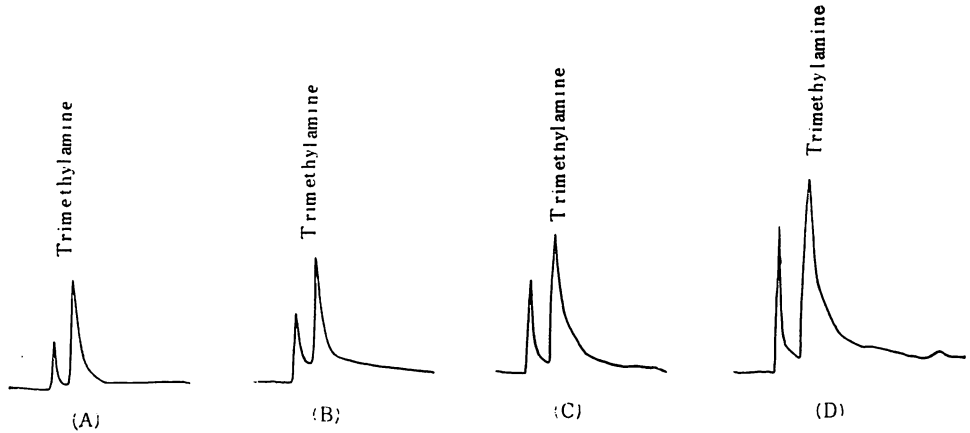


Fig. 2. The separation of the amine fraction in Japanese saurel

(A) : fresh saurel meat.

(B) : saurel meat left for 8 hours at room temperature.

(C) : saurel meat left for 24 hours at room temperature.

(D) : saurel meat left for 48 hours at room temperature.

Column : Triethanolamine Shimalite 25%, 2. 25 m. Column temp. : 85°C.

Flow rate : 40. Chart speed : 10mm/min. Carrier gas : He. Bridge Curr. :

170mA. Range : 4 mV.

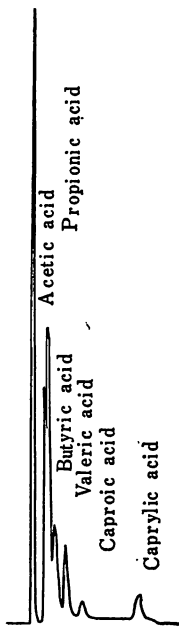


Fig. 3. The separation of acetic, propionic, butyric, valeric, caproic and caprylic acids Column : DEGS, H_3PO_4 , 3.5 m. Column temp. : 160°C, Flow rate : 40.

鮮な鰯肉中には脂肪酸は検出されなかったが、8時間放置した鰯肉では未確認脂肪酸の出現をみ、24時間放置したものでは、新しく脂肪酸の出現をみた。またこれ等は放置時間が経過と共に増大していることを明らかにした。

これ等の物質については目下研究続行中である。(Fig. 3, Fig. 4. a, b, c, d)

V. カーボニル化合物の gas chromatography による分析 : amine, 脂肪酸区を除去したエーテル可溶区分は30%酸性亜硫酸ソーダで抽出した。30%酸性亜硫酸ソーダ可溶区分は、飽和炭酸ソーダ溶液でアルカリ性とし、再びエーテルにて抽出し、エーテル可溶区分は飽和食塩水にて3回洗滌し、脱水後エーテルを溜去し

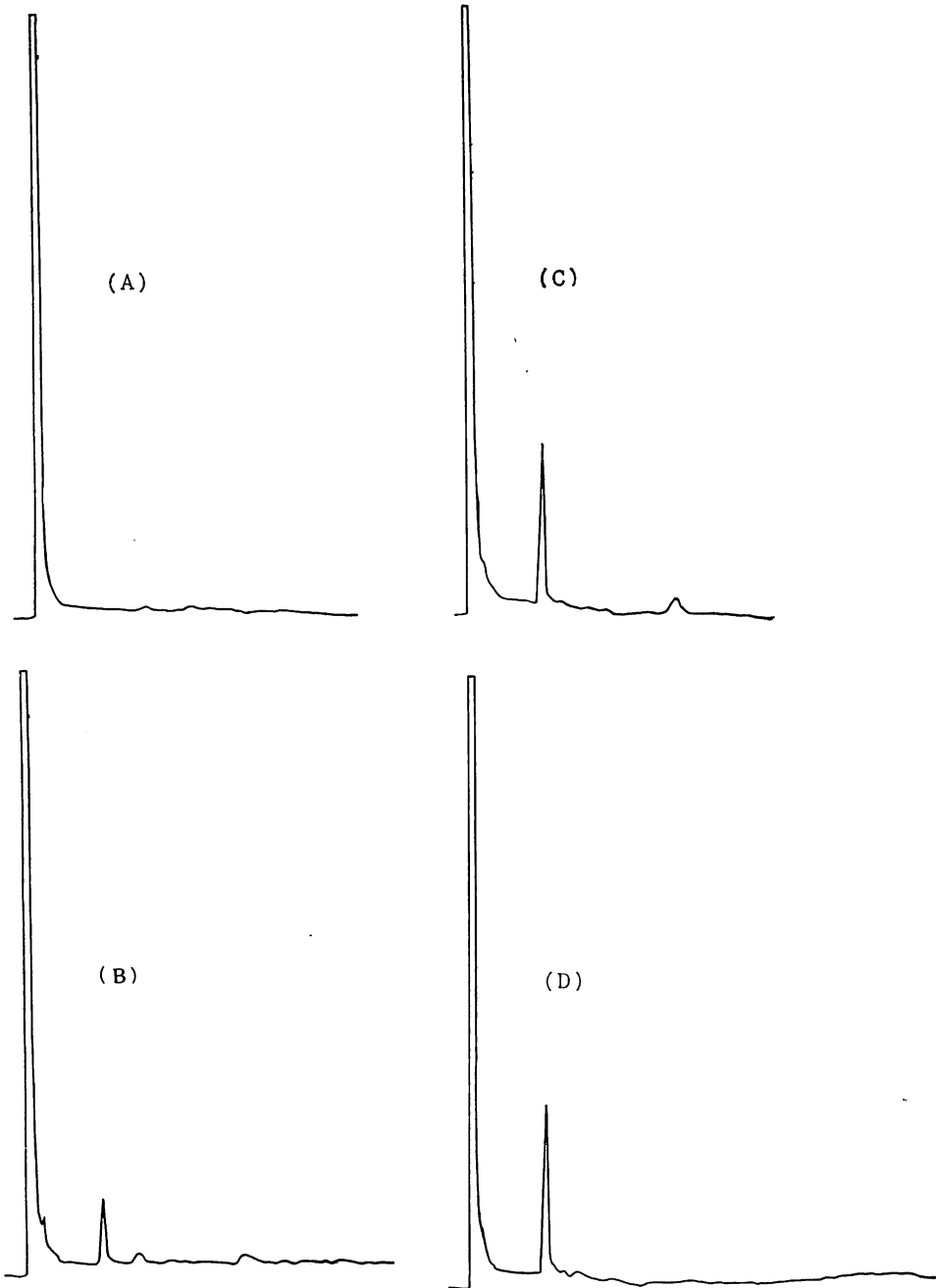


Fig. 4. The separation of the volatile fatty acids in Japanese saurel

(A) : fresh saurel meat.

(B) : saurel meat left for 8 hours at room temperature.

(C) : saurel meat left for 24 hours at room temperature.

(D) : saurel meat left for 48 hours at room temperature.

Column : DEGS H_3PO_4 , 3.5 m. Column temp. : $160^\circ C$, Flow rate : 40.

gas chromatography により, propion aldehyde の他腐敗が進むに伴い増加する Carbonyl 化合物の存在を明らかにした. (Fig. 5, Fig. 6, a, b, c, d)

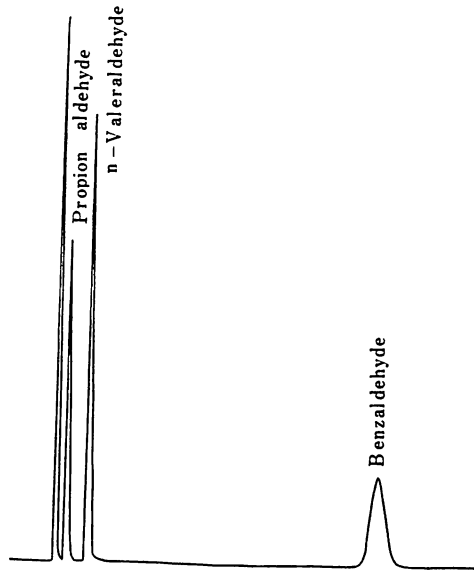


Fig. 5. The separation of propion aldehyde, valeraldehyde and benzaldehyde.
Column : PEG 600, 2. 25m., Column temp. : 190°C, Flow rate : 40.

未確認 carbonyl 化合物を単離する目的で, 約 150kg の鰯を前述の方法と全く同一法で carbonyl 化合物を集め, 2,4-dinitrophenylhydrazine-硫酸溶液を加え, 2,4-dinitrophenylhydrazone とし, 活性アルミナを吸着剤とし, benzene を展開剤として column chromatography¹⁷⁻²⁵⁾ により hydrazone を単離すると propion aldehyde の hydrazone の他に, 温エタノールに難溶の hydrazone を得, エタノール・醋酸エチール混液 (1 : 1) より再結すると黄色柱状晶の m.p. 97—98°C (未補正) の hydrazone を得た. 元素分析の結果は次の如くである.

試料	3.167 mg	実験値
CO ₂	6,198 mg	C : 53.41%
H ₂ O	1.014 mg	H : 3.58%
試料	2.927 mg	N ₂ 0.579 cc
温度	20.0°C	
気圧	763 mm	

N 実験値 19.78%

即ち C₆ の carbonyl 化合物と推定される.

propion aldehyde の外 C₆ の carbonyl 化合物の存在を明らかにし何れも鮮度低下と共に増加することを明らかにした.

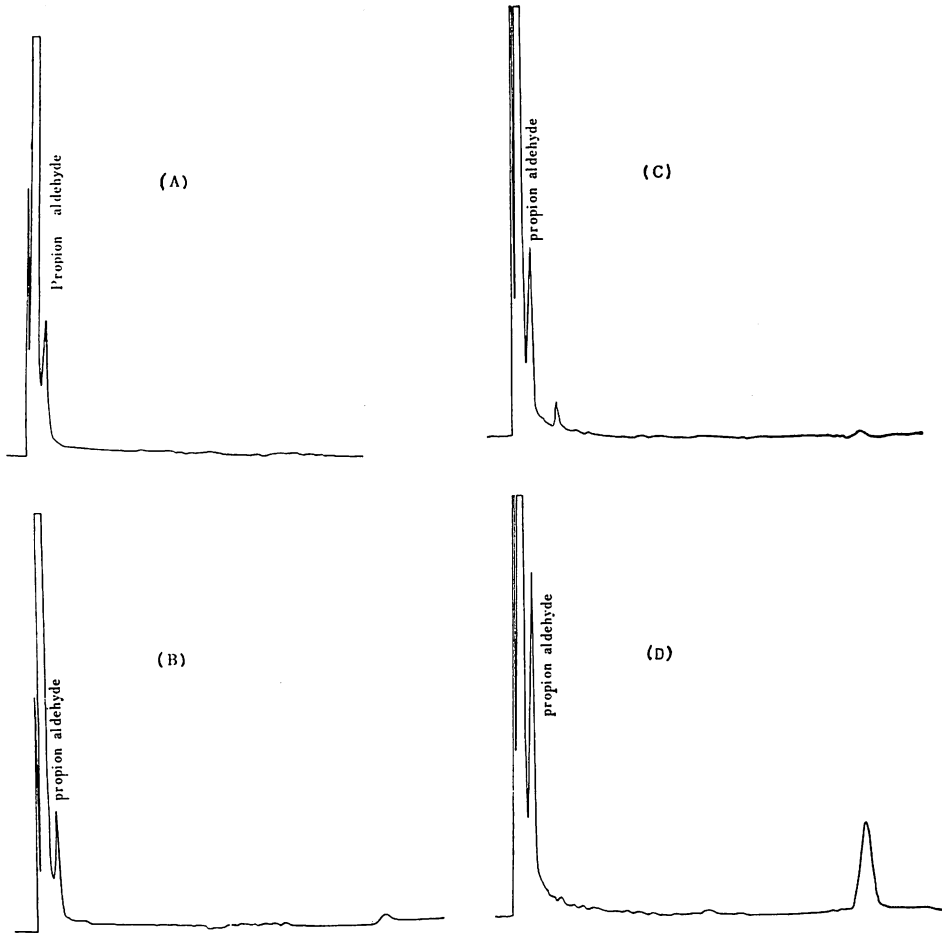


Fig. 6. The separation of the carbonyl fraction in Japanese saurel

(A) : fresh saurel meat.

(B) : saurel meat left for 8 hours at room temperature.

(C) : saurel meat left for 24 hours at room temperature.

(D) : saurel meat left for 48 hours at room temperature.

Column : PEG 6000, 2.25 m. Column temp. : 190°C. Flow rate : 40.

総 括

鰯肉は鮮度低下に伴い amine の含量は増加し、amine 区に trimethylamine の存在を明らかにした。硫黄化合物として硫化水素の存在を明らかにし、鮮度低下に伴い著しくその含量を増す。脂肪酸区に於ては、未確認脂肪酸が著しく増加することを明らかにしたが、本物質の確認は目下続行中である。カーボニル化合物も鮮度低下と共にその含量を増し、これ等は propion aldehyde の他 C₆ の carbonyl 化合物であることを明らかにした。

文 献

- 1) 小幡弥太郎・山西 貞(1951) : 日本水産学会誌 **16**, 361.
- 2) HUGHES R. B. (1958) : *Nature*, **181**, 1281.
- 3) HILLIG E. and E. P. CLARK (1938) : *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, **21**, 688.
- 4) 鈴木タネ子(1953) : 日本水産学会誌 **19**, 102.
- 5) 浅川末三(1953) : 同上 **19**, 118.
- 6) 小幡弥太郎・俣野景典 : 日本水産学会講演 1952年4月
- 7) 山西 貞・梶川靖子(1957) : **23**, 483. (1958) : **24**, 567.
- 8) FARBER L. and P. A. LERKE (1958) : *Food Technol.*, **12**, 677.
- 9) 富安行雄・豊水正直・高橋喜久雄(1951) : 九大農, 学芸雑誌 **12**, 391.
- 10) 富山哲夫・大山重信・藤野清也(1960) : 日本水産学会誌 **26**, 520.
- 11) TANIKAWA T. (1958) : *Memories Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **6**, 67.
- 12) 小幡弥太郎・俣野景典(1953) : **18**, 506.
- 13) 鈴木芳夫 : 日本水産学会年会 昭和35年4月講演
- 14) 片山輝久(1961) : 日本水産学会誌 **27**, 75.
- 15) KATAYAMA T. (1962) : "Physiology and Biochemistry of Algae" edited by R. A. Lewin, Academic Press, New York 467.
- 16) 食品衛生検査指針(1960) : **3**, 12 (協同医書出版社, 東京)
- 17) STRAIN H. H. (1935) : *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 758.
- 18) BUCHMAN E. R., M. J. SCHLATTER and A. O. REIMES (1942) : *J. Amer. Soc.*, **64**, 2701.
- 19) ROBERT J. D. and C. GREEN (1946) : *Anal. Chem.*, **18**, 335.
- 20) JOHNSTON C. D. (1947) : *Science* **106**, 91.
- 21) WHITE J. W. (1948) : *Anal. Chem.* **20**, 726.
- 22) GORDON B. E., F. WOPAT and H. D. BURHAM (1951) : *Anal. Chem.*, **23**, 1754.
- 23) BRADDOCK L. I., K. Y. GARLOW, L. I. GRIN, A. F. KIRKPATRICK, S. W. PEASE, A. J. POLLARD E. F. PRICE T. L. REISMONN, H. A. ROSE and M. L. WILLARD (1953) : *Anal. Chem.*, **25**, 301.
- 24) 片山輝久(1958) : 日本水産学会誌 **24**, 346.
- 25) MILLER, J. M. and J. G. KIRCHNER (1952) : *Anal. Chem.*, **24**, 1480.