

水産食品の香気と臭気成分に関する化学的研究—II.

鮮度低下に伴う揮発性脂肪酸について

弟子丸 修*・片山輝久**

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

Volatile Fatty Acids of Fish Accompanying Lowering of Freshness

Osamu DESHIMARU and Teruhisa KATAYAMA

Abstract

In the previous report¹⁾ it was clarified that the vapor phase in the distillate of *Japanese saurel* contained hydrogen sulfide and methanthiol, the amine fraction in the condensed phase contained monomethylamine, dimethylamine and trimethylamine, the fatty acid fraction contained acetic, propionic, butyric, and caprylic acids by using gas chromatographic technique, and the carbonyl fraction contained hexanal.

The present study was undertaken to clarify the difference in the amounts of each volatile fatty acid in *Japanese saurel* and *cuttle fish* accompanying lowering of freshness by using gas chromatography. The total amounts of volatile amines and fatty acids increased accompanying lowering of freshness in both *Japanese saurel* and *cuttle fish*.

In *Japanese saurel* each amount of acetic, propionic, butyric and caproic acids increased, in *cuttle fish* the contents of butyric and isovaleric acids also increased, accompanying lowering of freshness. The precursors of those fatty acids which increased, are the subjects of further work.

魚類の香気成分についてはさきに Carbonyl 化合物を分離し、2,4-dinitrophenylhydrazone として純化し、元素分析をし C₆ の carbonyl 化合物即ち hexenal の存在を確認し、臭気成分として、揮発性脂肪酸区に acetic, propionic, butyric, caprylic, caproic, capric acids の存在を gas chromatography により明かにし、また硫黄化合物として硫化水素, mercaptane の存在を, amine として monomethyl amine, dimethyl amine, trimethyl amine の存在を明かにして報告した¹⁾.

揮発性脂肪酸については鮮度判定の目的を以て、初めて Hillig ら²⁾ により研究され、わが国に於ても鈴木³⁾、浅川⁴⁾ らも追試しているが、何れも溜出比, paper chromatography により揮発性脂肪酸を推定しているに過ぎない。小幡、山西ら⁵⁾ 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。谷川⁶⁾ はカニ缶詰の臭気成分中揮発性脂肪酸の存在を gas chromatography により明かにしている。

著者らは鱈 (*Japanese Saurel*, *Trachurus trachurus*), スルメイカ (*Cuttle fish*, *Ommastrephes*

* 鹿児島県水産試験場 (Kagoshima Prefectural Fisheries Experimental Station, Kagoshima, Japan)

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

sloani pacificus) につき、鮮度低下に伴う揮発性脂肪酸を gas chromatography により分析し、鱈については低級脂肪酸として、acetic, propionic, butyric, caproic, caprylic, capric acids の存在を明かにした。また鮮度低下に伴い、揮発性 amine, 揮発性脂肪酸の含量は増加し、揮発性脂肪酸のうち、acetic, propionic, butyric, caproic acids の含量が増加し、特に acetic, propionic, caproic acids の増加が著しかった。

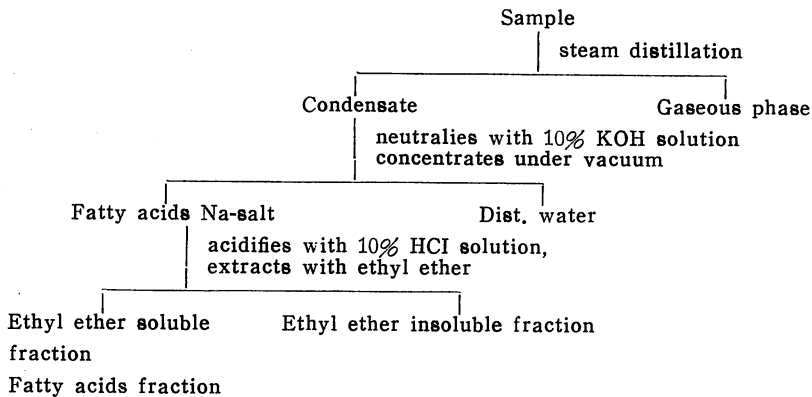
スルメイカについても、鮮度低下に伴い揮発性 amine, 揮発性脂肪酸の含量は増加し、揮発性脂肪酸として acetic, propionic, butyric, isovaleric acids の存在を明かにし、鮮度低下に伴い butyric, isovaleric acids の含量の増加することを明かにしたので茲に報告する。

実験並びに実験結果

I. 鱈肉の鮮度低下に伴う揮発性脂肪酸の変化：

実験材料の鱈は新鮮なものを魚市場より入手し、新鮮なもの、8時間、16時間、24時間放置したものを実験材料とし、揮発性脂肪酸の採収並びに分割方法は既報¹⁷⁾の方法を用いた。即ち鱈を水蒸気蒸溜に附し、溜出液は10%苛性ソーダ溶液にて中和し減圧蒸溜に附し、塩酸々性としてエチルエーテルにて抽出し、脱水後エーテルを溜去した。分割方法は Table 1 の如くである。新鮮な鱈

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



12 kg を用い、3 kg 宛新鮮時、6時間、12時間、18時間放置したものを試料とし、各放置時間毎に揮発性 amine 並びに揮発性脂肪酸の含量を測定すると Fig. 1 の如く、何れも鮮度低下と共に増加している。gas chromatography に附する試料を得るため、各試料区分を水蒸気蒸溜するに際して溜出液量 9 l, 蒸溜速度 0.45 l/hr とし一定条件になる様にした。溜出液を 10%苛性ソーダで中和後減圧濃縮して、塩酸々性とし、食塩飽和後エチルエーテルにて抽出し、脱水後エーテルを溜去し gas chromatography に附し、既知純脂肪酸の retention time と比較し (Fig. 2), Fig. 3 の如く新鮮な鱈肉については acetic, propionic, butyric, caproic acids の存在を明かにした。6時間放置したものでは propionic, caproic acids の増加が著しく (Fig. 4), 12時間放置したものでは acetic, propionic, butyric, caproic acids の増加がみられた。18時間放置したものについては caproic acid の増加はみられなかったが、acetic, propionic, butyric acids に顕著な増加がみられた (Fig. 6)。

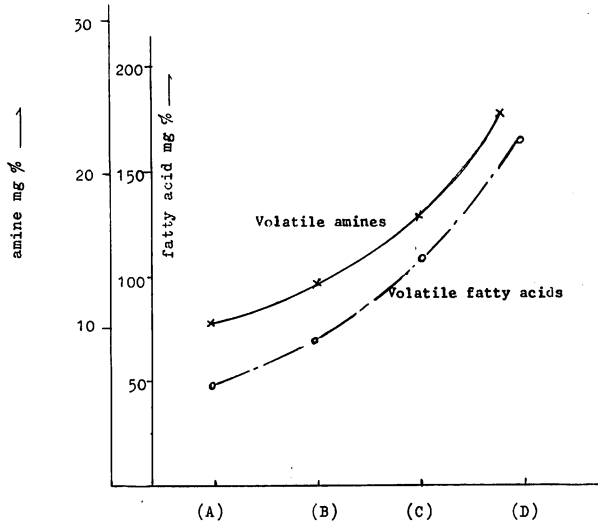


Fig. 1. The contents of volatile amines and fatty acids accompanying lowering of freshness in *Japanese saurel*

- (A): fresh saurel meat.
- (B): saurel meat left for 6 hours at room temperature.
- (C): saurel meat left for 12 hours at room temperature.
- (D): saurel meat left for 18 hours at room temperature.

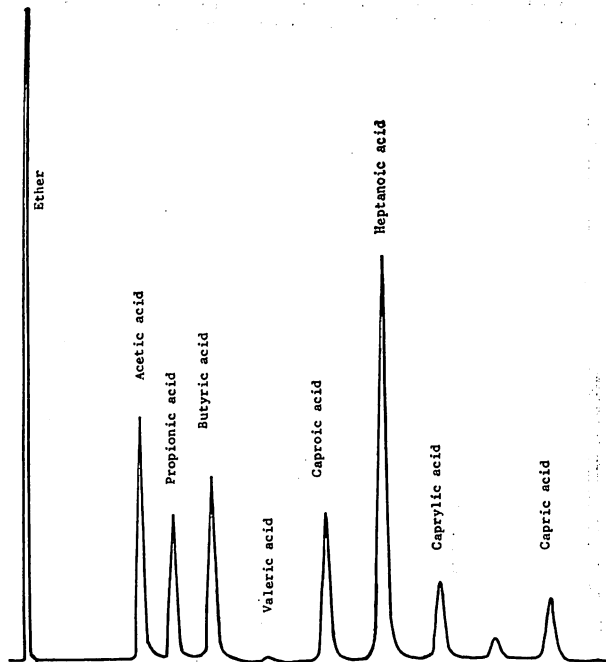


Fig. 2. The separation of the mixture of authentic acetic, propionic, butyric, valeric, caproic, heptanoic, caprylic, and capric acids.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 2m, Column Temp.: $100^{\circ}C-230^{\circ}C$, Flow Rate: 60ml/min.

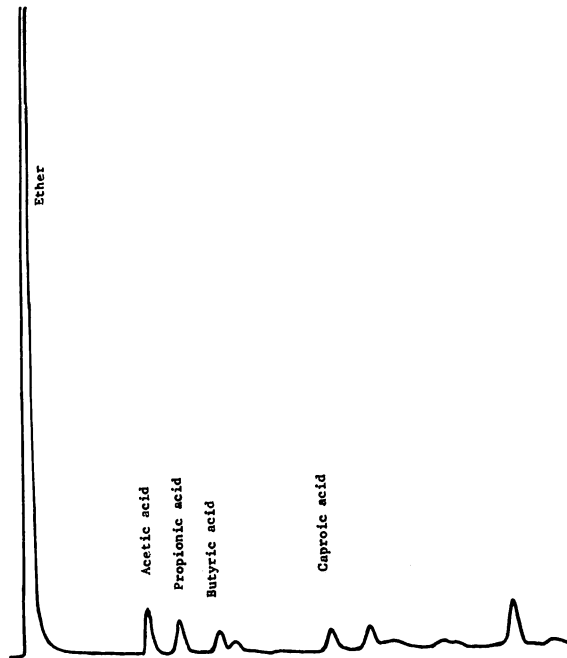


Fig. 3. The separation of the volatile fatty acids in fresh *Japanese sauel*.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 2 m, Column Temp.: $100^{\circ}C$ - $230^{\circ}C$, Flow Rate: 60 ml/min.

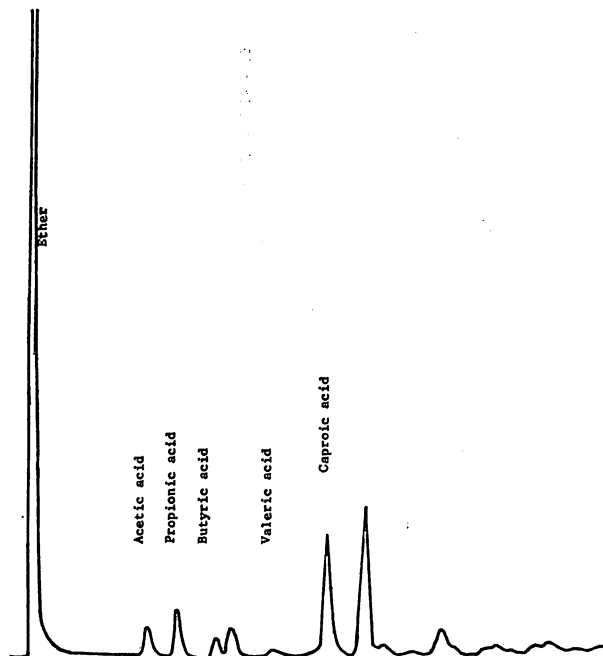


Fig. 4. The separation of the volatile fatty acids in the *Japanese sauel* left for 6 hours at room temperature.

Column; DEGS H_3PO_4 , Column Length: 2 m, Column Temp.: $100^{\circ}C$ - $230^{\circ}C$, Flow Rate: 60 ml/min.

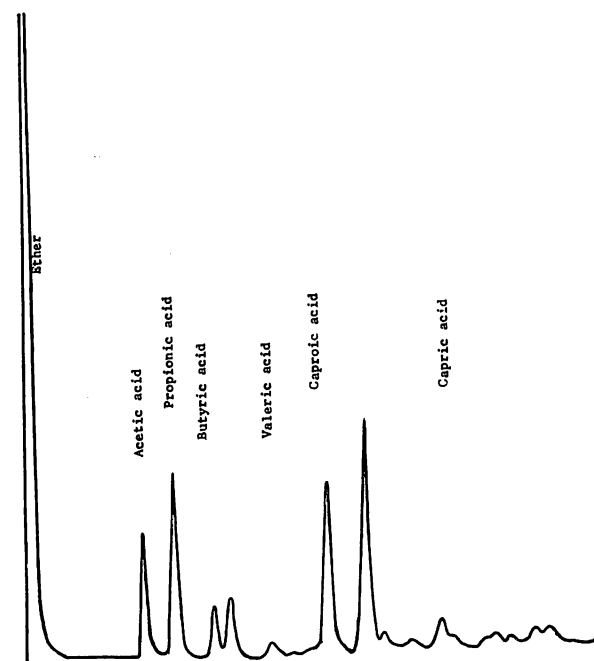


Fig. 5. The separation of the volatile fatty acids in the *Japanese saurel* left for 12 hours at room temperature.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 2 m, Column Temp.: $100^{\circ}C-230^{\circ}C$, Flow Rate: 60 ml/min.

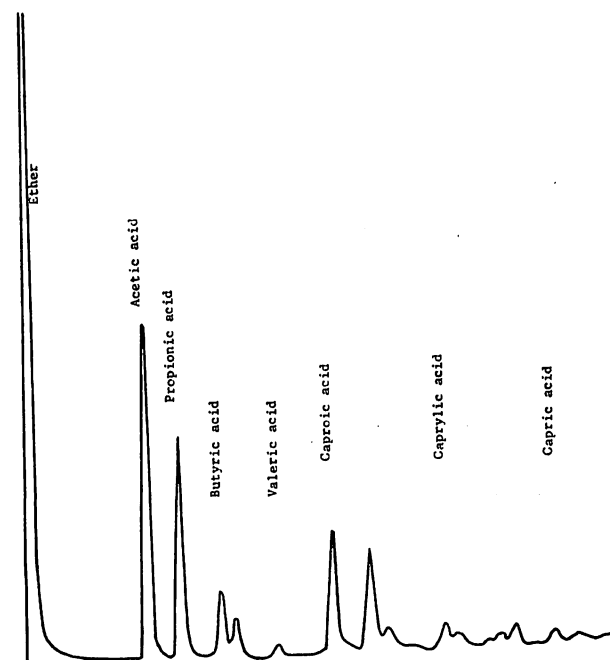


Fig. 6. The separation of the volatile fatty acids in the *Japanese saurel* left for 18 hours at room temperature.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 2 m, Column Temp.: $100^{\circ}C-230^{\circ}C$, Flow Rate: 60 ml/min.

II. スルメイカ鮮度低下に伴う揮発成分の変化：

スルメイカは特有の臭気を有し鮮度低下と共にこの臭気は増加する。

スルメイカの新鮮物、これをそのまま熱風乾燥 (50°C) したもの、新鮮物を一旦煮熟した後熱風乾燥 (50°C) したものと及びこれら乾燥処理試料を室温に放置したものについてそれぞれ揮発性脂肪酸、揮発性塩基態窒素及びアミン態窒素の推移を示すと Fig. 7 の如くである。すなわち新鮮物をそのまま乾燥したものは乾燥行程において特に揮発性脂肪酸の顕著な増加がみられ、一旦煮熟した後乾燥したものと比較しても鮮度低下は明らかである。これら各区物を水蒸気蒸溜に附し、溜出液より、鰯肉の場合と全く同様にして揮発性脂肪酸を抽出し gas chromatography に附し Fig. 8-14 の如き結果を得た。即ち新鮮な生スルメイカ及び煮干品中には acetic, propionic acids と少量の butyric, isovaleric acids の存在を明かにした。鮮度の低下した素干品には butyric, isovaleric acids の増加がみられ、更に鮮度の低下した素干品中には butyric, isovaleric acids が顕著に増加していることを明かにした。

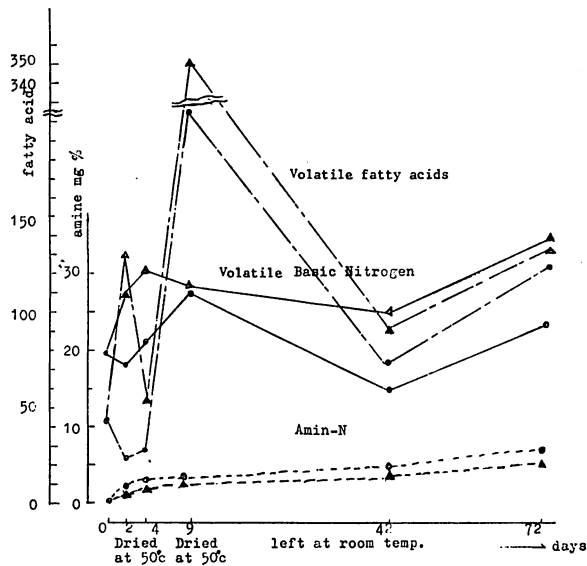


Fig. 7. The contents of volatile amines and fatty acids accompanying lowering of freshness in the cuttle fish.

- ▲—▲ Dried cuttle fish.
- Dried ones after having been boiled.

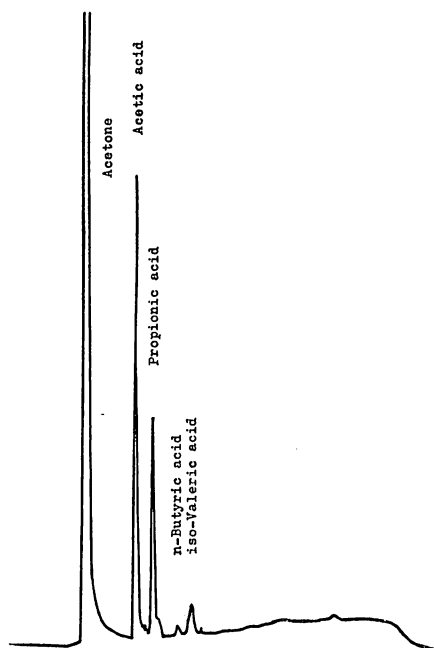


Fig. 8. The separation of the volatile fatty acids in the fresh *cuttle fish*.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.865 m,
Column Temp.: 100° - 140° C, Flow Rate: 30 ml/min.

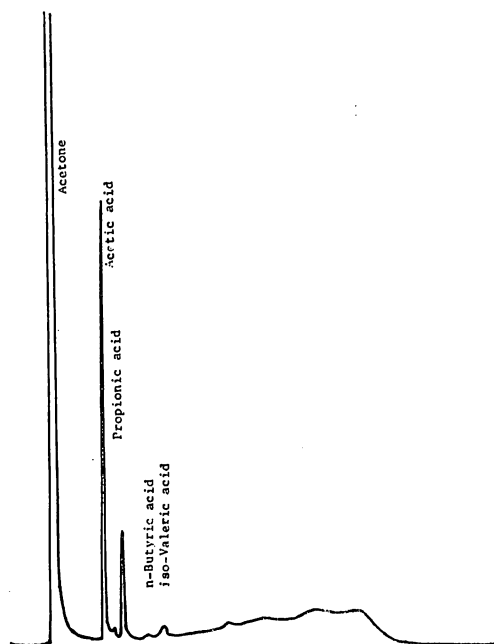


Fig. 9. The separation of the volatile fatty acids in the dried *cuttle fish* after having been boiled.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.885 m,
Column Temp. 100° C- 140° C, Flow Rate: 30 ml/min.

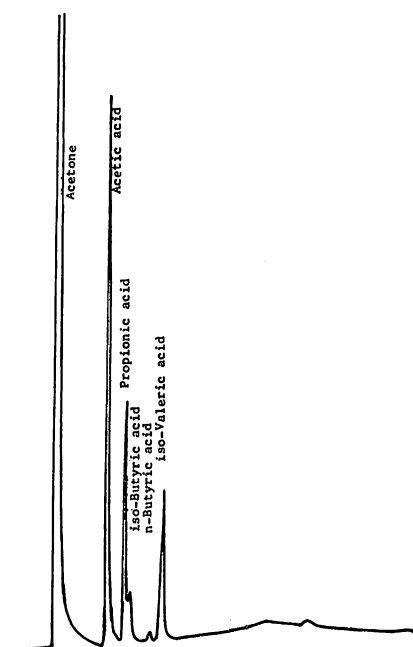


Fig. 10. The separation of the volatile fatty acid in the dried *cuttle fish*.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.885 m,
Column Temp.: $100^{\circ}C-140^{\circ}C$, Flow Rate: 30ml/min.

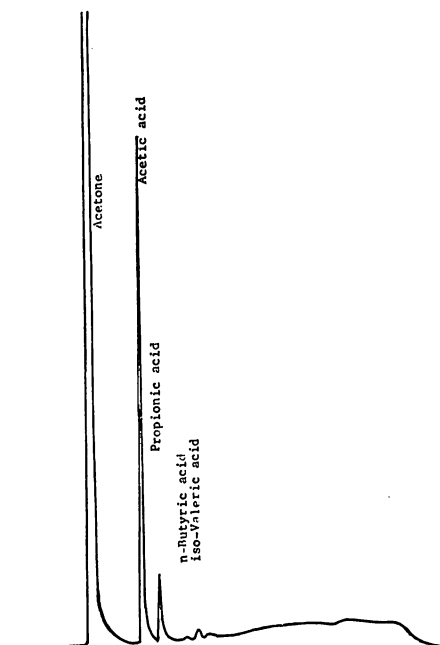


Fig. 11. The separation of the volatile fatty acids in the *cuttle fish* left for two weeks, after having been boiled and then dried.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.885 m,
Column Temp.: $100^{\circ}C-140^{\circ}C$, Flow Rate: 30ml/min.

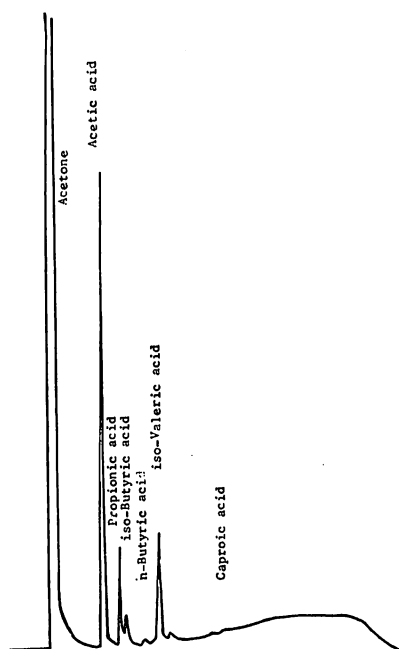


Fig. 12. The separation of the fatty acids in the *cuttle fish* left for two weeks at room temperature, after having been dried.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.885 m,
Column Temp.: 100°C-140°C, Flow Rate: 30 ml/mln.

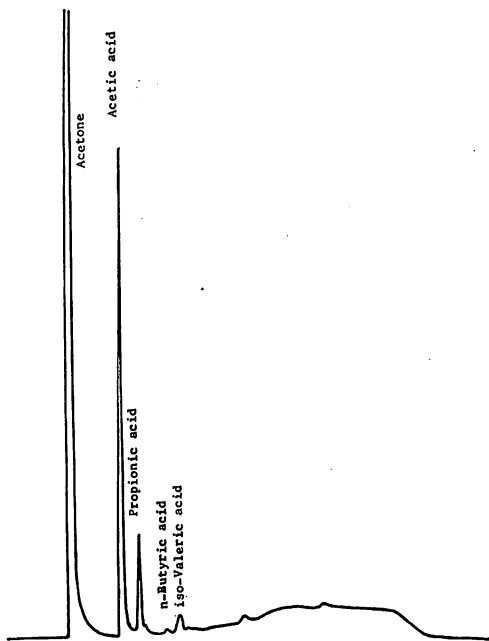


Fig. 13. The separation of the volatile fatty acids in the *cuttle fish* left for two months at room temperature, after having been boiled and then dried.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.885 m,
Column temp.: 100°C-140°C, Flow Rate: 30 ml/min.

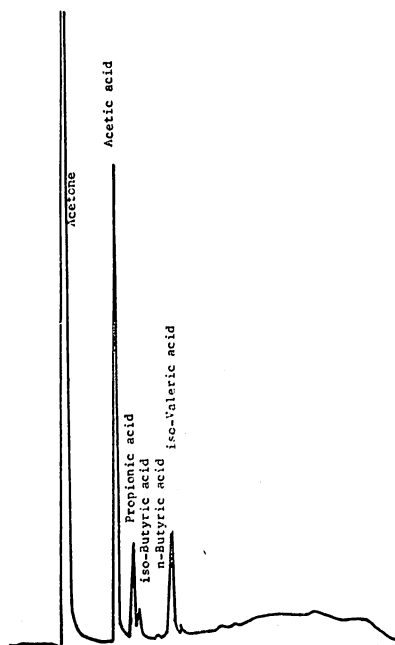


Fig. 14. The separation of the volatile fatty acids in the dried cuttle fish left for two months at room temperature.

Column: DEGS H_3PO_4 , Column Length: 1.885, Column Temp.: $100^{\circ}C-140^{\circ}C$, Flow Rate: 30 ml/min.

総 括

鱈, スルメイカの鮮度低下に伴う揮発性脂肪酸の含量の変化をみるに, 揮発性 amine の増加と共に揮発性脂肪酸の含量も増加し, 鱈の揮発性脂肪酸の変化を鮮度低下と共に gas chromatography, によりみるに, acetic, propionic, butyric caproic acids の含量が増加し, 特に acetic, propionic, caproic acid の増加が著るしかった。

またスルメイカについては新鮮なもの, 煮干品, 素干品, これらを放置したものについて揮発性 amine, 揮発性脂肪酸の含量をみるに, 素干品, 及びこれらを放置したものに, 増加がみられ明かに鮮度が低下しており, butyric, isovaleric acids の含量が著るしく増加していることを明かにした。

文 献

- 1) 片山輝久・杉本謙吉 (1966): 本誌, **15**, 19-26.
- 2) HILLIG, E. and E. P. CLARK (1938): *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, **21**, 688.
- 3) 鈴木タネ子 (1953): 日本水産学会誌, **19**, 102.
- 4) 浅川末三 (1953): 同上, **19**, 118. (1954): **20**, 158.
- 5) 山西 貞・小幡弥太郎 (1957): 同上, **23**, 483. (1958): **24**, 567.
- 6) TANIKAWA, E. (1958): *Mem. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **6**, 67.
- 7) KATAYAMA, T. (1962): "Volatile Constituents" a chapter in "Physiology and Biochemistry of Algae" edited by R. A. Lewin, Academic Press, New York,