

焼海苔香氣成分 I

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	笠原, 賀代子 西堀, 幸吉
巻/号	41巻2号
掲載ページ	p. 193-199
発行年月	1975年2月

焼海苔香氣成分—I^{*1}

笠原賀代子・西堀幸吉

(1974年10月11日受理)

Flavoring Volatiles of Roasted Laver—I

Kayoko KASAHARA^{*2} and Kokichi NISHIBORI^{*2}

The flavoring volatiles of roasted laver which is a characteristic Japanese food, have been studied gas chromatographically.

About forty peaks have been found from the head space vapor (H. S. V.) of freshly roasted laver. These peaks almost disappeared when the laver was allowed to stand for two minutes at room temperature. When hot water was added, the H. S. V.-gas chromatogram of the laver again revealed about forty peaks, however, the pattern of the gas chromatogram and the peak intensities were different from those of freshly roasted laver.

Carbonyls, bases and sulfur-containing substances seemed to be important volatiles of roasted laver. Of the fourteen carbonyls detected from the roasted laver, seven carbonyls have been identified.

食品として海苔が古来、日本人に親しまれて来たのは、海苔のもつ色、味に加えて、その香りが魅力的であつたためである。各種海藻の揮発物質についてはすでに片山¹⁻⁹⁾によりテルペン類、酸、アルコール、カルボニル、含硫化合物など多数の香氣成分が同定されているが、われわれはヘッドスペース・ベーパー(H. S. V.)をガスクロマトグラフ分析する方法を用い、できるだけ自然に近い状態の焼海苔香氣を分析して、その芳香成分を明らかにすることを目的に、本実験では各種条件(温度、時間、乾熱、湿熱)下で加熱焙焼した焼海苔香氣の比較ならびに焼海苔香氣カルボニル成分の分離、同定をおこなつた。

実験方法および結果

試料 昭和45年度三重県桑名産の海苔を使用した。

焼海苔香氣 H. S. V. の調製法 焼海苔香氣 H. S. V. は次のとおりにそれぞれ調製した。

1. 90°C 乾熱海苔香氣 H. S. V. 調製法: 非焙焼条件下の海苔の香りを調べるために海苔 0.5g を細断して 100 ml 三角フラスコに入れ、口をアルミ箔で密閉して沸騰湯浴中で 4 分間加温 (内部温度, 90°C) し、その H. S. V. 5 ml をガスクロマトグラフ分析の試料に用いた。

2. 160°C 乾熱海苔香氣 H. S. V. 調製法: いわゆる焼海苔の香りを得るために海苔 0.5~1g を細断して 100 ml 三角フラスコに入れ、アスベスト付き金網を敷いた電熱器 (600 W) 上で 1 分間加熱 (内部温度, 160°C) 後、直ちに三角フラスコの口をアルミ箔で密閉し、続けて 1~1.5 分間加熱し、その H. S. V. 1~5 ml をガスクロマトグラフ分析の試料に用いた。

3. 湿熱海苔香氣 H. S. V. 調製法: 焼海苔を口に入れたときに感じる香気を調べるため海苔 1g を前記 2. と同様にして 160°C で 2 分間加熱した後、一旦室温に 2 分間放冷後、直ちに熱水 3 ml を注加して海苔を浸漬し、三角フラスコの口をアルミ箔で密閉したのち沸騰湯浴中で 4 分間加温し、その H. S. V.

*1 昭和 46 年度水産学会秋季大会 (函館) 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)

5 ml をガスクロマトグラフ分析の試料に用いた。

ガスクロマトグラフ分析条件 全香気およびカルボニル成分のガスクロマトグラフ分析は次の条件で実施した。

装置; 島津 GC-4APTF 型 (昇温, FID), カラム; ステンレス, $3\phi \times 3\text{ m}$, 保持相; 5% カーボワックス 20 M (Diasolid L, 60~80 mesh), カラム温度; $40 \rightarrow 160^\circ\text{C}$, $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料室温度; 250°C , 検知器温度; 210°C , 窒素圧力; $0.75\text{ kg}/\text{cm}^2$, 感度; $10^8 \times 0.1$ (または 0.4) V, 付属ガスサンプラー温度および容積; 約 100°C , 5 ml。

焼海苔香気と加熱温度 焼海苔香気におよぼす加熱温度 (90°C , 160°C) の影響を検討するため, 前記の H. S. V. 調製法によつて得た 90°C 乾熱海苔全香気および 160°C 乾熱海苔全香気の各 H. S. V. 5 ml

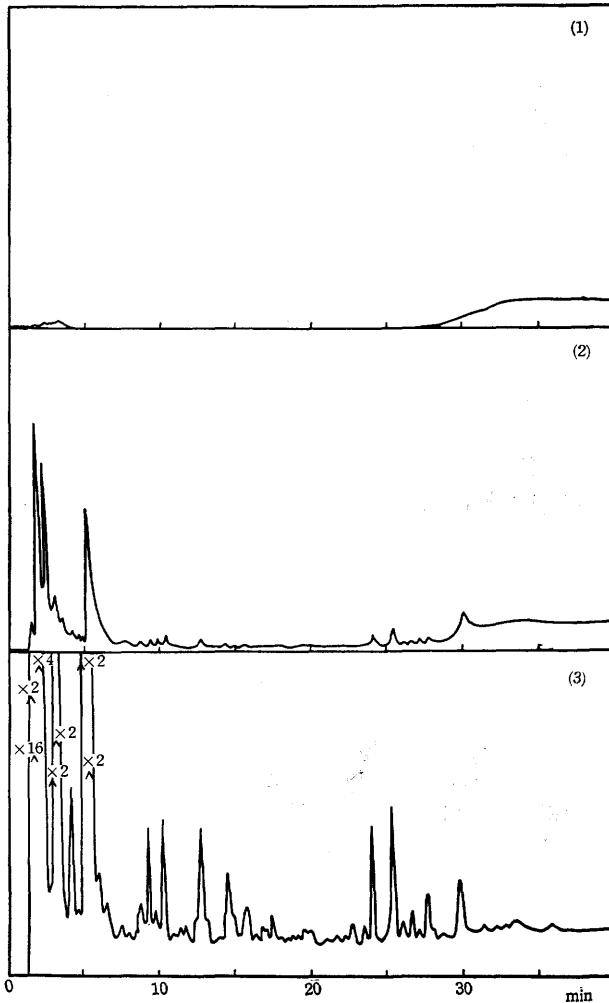


Fig. 1. GLC of flavoring volatiles of the laver roasted under the following conditions:

- (1) Roasted at 90°C for 4 min.
- (2) Roasted at 160°C for 2 min.
- (3) Roasted at 160°C for 2.5 min.

をガスクロマトグラフ分析した。その結果、Fig. 1 の (1), (2) に示したごとく、90°C 加温ではガスクロマトグラム上にほとんど成分ピークを示さず、かつ官能的にも焼海苔の芳香が感じられなかったが、一方、160°C 加熱では 30 余りの成分ピークを示し、官能的にも焼海苔の芳香が感じられた。

焼海苔香気と加熱時間 焼海苔香気におよぼす加熱時間 (2 分, 2.5 分) の影響を検討するため、前記の H. S. V. 調製法によつて得た 160°C, 2 分乾熱海苔全香気および 2.5 分乾熱海苔全香気の各 H. S. V. 5 ml をガスクロマトグラフ分析した。その結果、Fig. 1 の (2), (3) に示したごとく芳香を感じさせる 160°C, 2 分加熱では前にも述べたようにガスクロマトグラム上に 30 余りの成分ピークを示し、2.5 分加熱ではかなりこげ臭を感じ、成分ピークも 50 数成分に増加した。

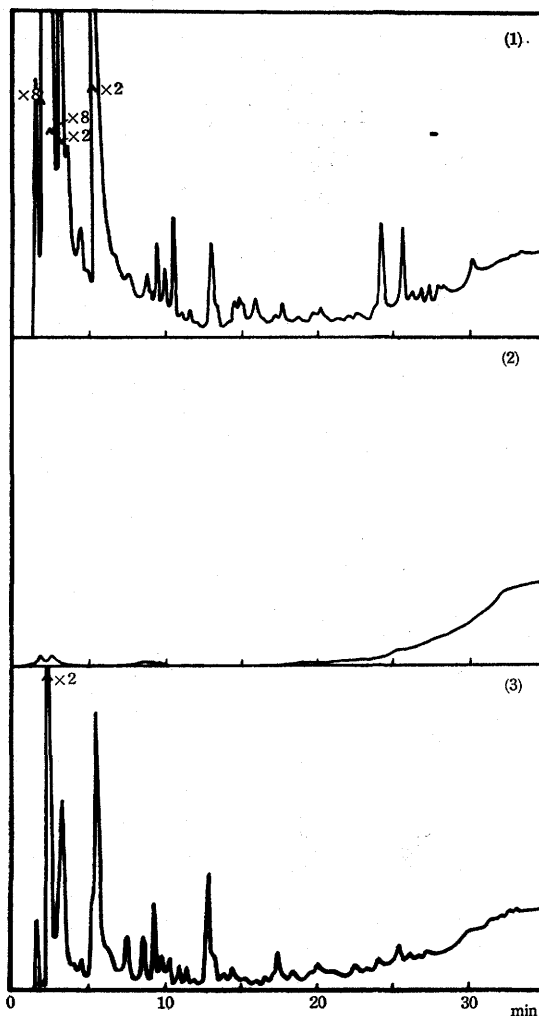


Fig. 2. GLC of flavoring volatiles of the laver roasted or treated under the following conditions:

- (1) Roasted at 160°C for 2 min.
- (2) After roasted as in (1), allowed to stand for 2 min. at room temperature.
- (3) After treated as in (2), heated in boiling water for 4 min. with some water added.

乾熱海苔香気および湿熱海苔香気両 H. S. V. の比較 前記の H. S. V. 調製法によつて得た 160°C 乾熱海苔全香気 (焼いた直後の海苔のアロマ) H. S. V. 1 ml および 160°C 乾熱海苔を室温に 2 分間放冷した全香気 (焼いてから少々時間が経つた海苔のアロマ) ならびに湿熱海苔全香気 (焼海苔が口の中で水にぬれてから感じるフレーバー) の各 H. S. V. 5 ml, 以上 3 種の H. S. V. をガスクロマトグラフ分析した結果, Fig. 2 に示したごとく, 乾熱海苔 (1) ではガスクロマトグラム上に 40 余りの成分ピークを示したが, これを室温に 2 分間放冷したもの (2) はほとんど成分ピークが消失していた。ところが, これに熱水を注加した湿熱海苔 (3) は再び 40 余りの成分ピークを示したが, そのガスクロマトグラムや香りは乾熱海苔のそれらに比べてやや異なつており, 特に成分ピーク強度が乾熱海苔に比べてかなり低下していた。

乾熱海苔香気のパネルテスト 160°C 乾熱海苔全香気を窒素ガス通気法によつて 2% 炭酸水素ナトリウム, 2% 塩酸, 0.2% 2, 4-ジニトロフェニールヒドラジン 2N-塩酸溶液および 3% 塩化第二水銀の各トランプそれぞれに導き, 通過後の香気についてパネルテストを行なつた結果, カルボニル画分, 塩基性画分および含硫化合物が乾熱海苔香気に重要とみなされた。

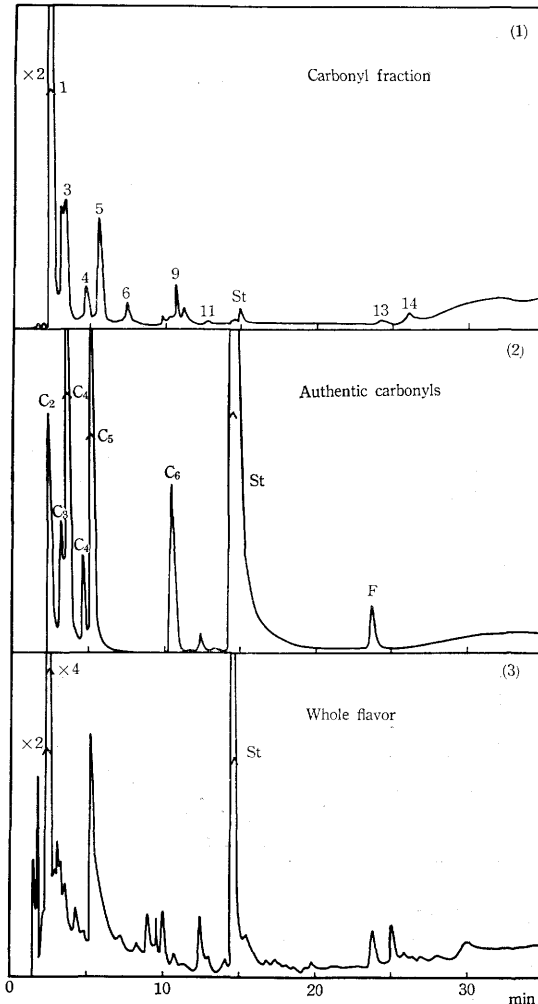


Fig. 3. GLC of carbonyls from the laver roasted at 160°C for 2 min.
St=internal standard

焼海苔香氣カルボニル成分の分離, 同定

1. 160°C 乾熱海苔香氣カルボニル成分: 海苔約 50 g から得られた 160°C 乾熱海苔全香氣を窒素ガス通気法によつて 0.2% 2, 4-DNPH-2 N-塩酸溶液中に導き, 乾熱海苔香氣カルボニル成分を 2, 4-DNPH として分離し, その 2, 4-DNPH 約 0.1 mg を 10 ml 三角フラスコに入れ, 2 N-硫酸 0.075 ml を加え, 三角フラスコの口をパラフィルムとアルミ箔で密閉し, 沸騰湯浴中で 1 分間加温分解して得た遊離カルボニルの H. S. V. 5 ml をガスクロマトグラフ分析した。なお内部標準物にはイソアミルアルコールを用いた。 t_R の比較のため, 標品カルボニル類についても前記同様の操作, 条件下でガスクロマトグラフ分析した (Fig. 3 の (2) を参照)。その結果, Fig. 3 の (1) に示したごとく, 乾熱海苔香氣カルボニル画分からは 14 成分が検出され, そのうち Table 1 に示したようにアセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, イソブチルアルデヒド (またはアセトン), *n*-ブチルアルデヒド, イソバレラルデヒド (またはメチルエチルケトン), カプロアルデヒドおよびフルフラールの 7 成分を同定した。なお, 乾熱海苔全香氣のうちでカルボニル成分が占める位置を知るため, 同じ条件下でガスクロマトグラフ分析した乾熱海苔全香氣と比較したところ, 乾熱海苔全香氣 H. S. V. の約 40 成分中, 14 成分がカルボニル成分であつた (Fig. 3 の (3) を参照)。

2. 湿熱海苔香氣カルボニル成分: 海苔約 50 g より得られた湿熱海苔全香氣から前記と同様にして湿熱海苔香氣カルボニル成分の 2, 4-DNPH を調製し, 前記と同様の操作条件下でガスクロマトグラフ分析を実施した。その結果, Fig. 4 の (1) に示したごとく, カルボニル画分から 10 成分が検出され, そのうち Table 1 に示したようにアセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, イソブチルアルデヒド (またはアセトン), *n*-ブチルアルデヒド, イソバレラルデヒド (またはメチルエチルケトン) およびカプロアルデヒドの

Table 1. t_R of carbonyls of roasted laver, in comparison with t_R of authentic carbonyls

Sources Peak No.	t_R of carbonyls of roasted laver		Authentic carbonyls	
	Dry roasting* ²	Wet roasting* ³	Name	t_R
1	0.15	0.16	Acetaldehyde	0.16
2	0.21	0.21	Propionaldehyde	0.22
3	0.22	0.23	iso-Butyraldehyde	0.24
			Acetone	0.24
4	0.31	0.31	<i>n</i> -Butyraldehyde	0.32
5	0.37	0.36	iso-Valeraldehyde	0.36
			Methylethylketone	0.36
6	0.49	0.48		
7	0.65	0.65		
8	0.69	0.68		
9	0.71	0.71	Caproaldehyde	0.72
10	0.75	0.74		
11	0.85			
12	0.97			
St* ¹	(1.00)	(1.00)	(iso-Amyl alcohol)	(1.00)
13	1.63		Furfural	1.65
14	1.76			

*¹ Internal Standard.

*² When roasted at 160°C for 2 min.

*³ When roasted at 160°C for 2 min., allowed to stand for 2 min. at room temperature, and then heated in boiling water with some water added.

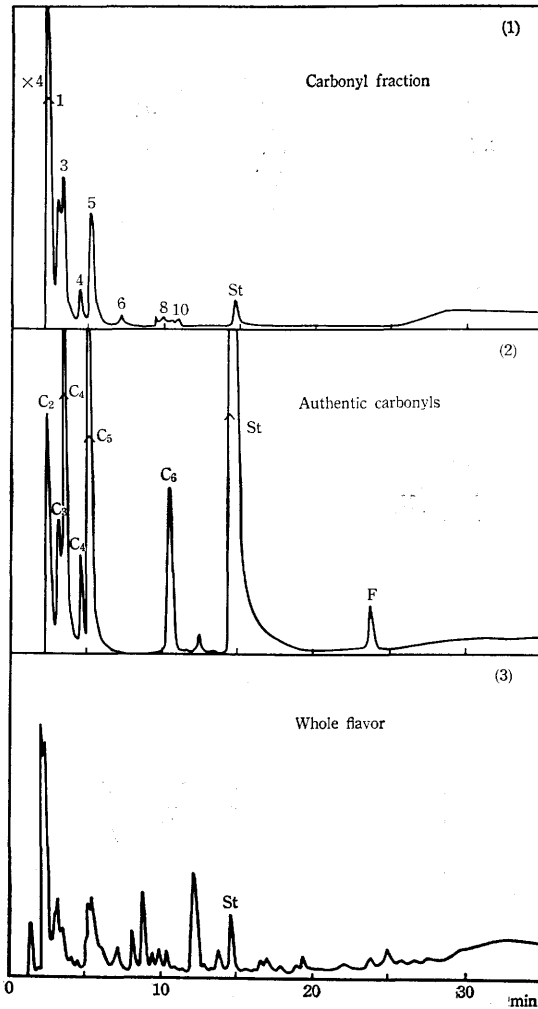


Fig. 4. GLC of carbonyls from the laver which was treated in the same way as in (3) of Fig. 2.

St=internal standard

6成分を同定した。

以上の結果より、乾熱海苔香気および湿熱海苔香気各カルボニル低沸点画分のガスクロマトグラムはほぼ同一であるが、中、高沸点画分では少し異なり、湿熱海苔に存在しないフルフラールおよび未同定の3成分が乾熱海苔に存在することがわかった。

要 約

1. 90°C, 4分乾熱海苔全香気(焼かない海苔)はガスクロマトグラム上にほとんど成分ピークを示さないが、160°C, 2分乾熱海苔(焼いた直後の海苔)では30~40余りの成分ピークを示し、さらに30秒間加熱時間が増加すると成分ピーク数は50数成分に増加した。

2. 焙焼後、2分間、室温に放置した焼海苔のH.S.V.から成分ピークは消失してしまうが、これに熱

水を注加すると再び 40 余りの成分ピークが現われる。しかしそのガスクロマトグラムおよび香りは焼海苔(乾熱)のそれとは少し異なる。

3. パネルテストの結果、乾熱海苔全香気にカルボニル成分、塩基性成分および含硫化合物が重要とみなされた。

4. 乾熱海苔香気カルボニル画分から 14 成分が検出され、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド(またはアセトン)、*n*-ブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド(またはメチルエチルケトン)、カプロアルデヒドおよびフルフラールの 7 成分を同定し、湿熱海苔香気カルボニル画分から 10 成分が検出され、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド(またはアセトン)、*n*-ブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド(またはメチルエチルケトン)、およびカプロアルデヒドの 6 成分を同定した。

本実験に使用したガスクロマトグラフの設置には、一部文部省研究設備助成補助金を受けた。記して感謝の意を表す。

おわりに海苔試料を提供してくださった山本海苔研究所大房所長ならびに荒木氏および本実験に協力した本学卒論学生、近藤、佐藤、那須、林、藤島の諸嬢に対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) 片山輝久: 本誌, 22, 244-247 (1956).
- 2) 片山輝久: 広大水畜紀, 2, 67-77 (1958).
- 3) 片山輝久: 本誌, 26, 818-822 (1960).
- 4) 片山輝久: 同誌, 27, 75-84 (1961).
- 5) 片山輝久: 同誌, 27, 703-709 (1961).
- 6) 片山輝久: 同誌, 27, 710-712 (1961).