

冷燻鮭香気成分 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	45巻12号
掲載ページ	p. 1543-1545
発行年月	1979年12月

冷燻鮭香氣成分—I^{*1}

笠原賀代子・西堀幸吉

(1979年7月18日受理)

Volatile Components of Smoked Salmon—I

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

Volatile components of smoked salmon were studied by GLC and GC-MS analysis. Sixteen phenols, seventeen acids, an ester, an alcohol and three hydrocarbons were identified. Phenols such as guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, 2,6-dimethoxyphenol and 4-methyl-2,6-dimethoxyphenol were presumed to be the principle components of aroma of smoked salmon.

当今、食用タンパク資源活用の見地からイワシやスケトウタラのような利用度の低い下級魚の高度利用が望まれている。食品に対する燻煙処理は特に肉類の貯蔵法のひとつとして歴史が古い。この燻煙処理によつて食品に保存性と佳良な風味が賦与され、食品価値が高められている。このような効果を発揮する燻煙処理を下級魚に施すことによつて、その高度利用が大いに期待されるところであり、すでに著者らは、スケトウタラ臭気に対する燻煙処理による抑制効果を検討し、その効果を認めている¹⁾。

さて、燻煙食品のうちで、特に魅力的な存在であるスモークド・サーモンは甚だ佳良な風味を持つているところに特徴があり、世界的な食品としてその価値は高いが、その芳香について知るところが少ない。従つて、著者らは、芳香豊かな燻煙魚肉のモデルとしてスモークド・サーモンを選び、その香氣成分の同定ならびに生成機構の解明を行い、その結果を下級魚の高度食用化に活用する目的で本実験を開始した。

実験方法

試料 北海道産、製造直後の市販紅鮭冷燻品を刃物で細断して用いた。

標品類 下記の3種以外はすべて市販品を用いた。4-ビニルグアヤコールは武田薬品から、4-メチルおよび4-エチル-2,6-ジメトキシフェノールは Dr. FIDDLER (U.S. Department of Agricultural Research Service, Eastern Utilization Research and Development Division, Philadelphia, Pennsylvania) からそれぞれ供与された。

香氣成分の分取ならびに分画 細断した試料 190g_湿を常圧水蒸気蒸留し、さらにエーテル抽出して、冷燻鮭全香氣エーテル抽出物を得た。この全香氣の一部から溶媒法²⁾でフェノール画分と非カルボニル中性画分とを分画した。一方、試料 160g の常圧水蒸気蒸留物から香氣酸性画分をナトリウム塩として分離した。

全香氣、フェノールおよび非カルボニル中性画分のGC-MS分析 上記のごとくにして得た三者それぞれの画分をGC-MS(島津GC-MS 7000)分析し、得られたGC-MSクロマトグラム各成分の t_R を相互に比較した。続いてフェノール成分と非カルボニル中性成分それぞれのマススペクトルおよびガスクロの t_R を既知標品類のそれらと比較することによつて成分の同定を行つた。

一方、全香氣エーテル抽出物のガスクロマトグラム上に認められる微小ピーク成分の同定のため、新たに試料 300g から前述と同様に全香氣エーテル抽出物を得、さらにGLC(島津GC-5A, TCD)分析を反覆して各成分を分取した。分取時のガスクロマトグラムはFig. 2に示すごとくで、T-1からT-15の15区分に分けて各成分を繰り返し分取した。得られた分取物のうちT-5, T-7, T-10およびT-13について前述と同様の方法で同定を実施した。

香氣酸性画分のGC-MS分析 香氣酸性成分のナトリウム塩を希酸で分解し、エーテル抽出した後、GC-MS分析し前記と同様に既知標品のマススペクトルおよびガスクロの t_R と比較して同定した。

*1 昭和53年度日本水産学会春季大会(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)。

結 果

全香気、フェノールおよび非カルボニル中性画分の同定 三者の GC-MS クロマトグラムは、Fig. 1 に示すごとくであり、全香気の大部分のピーク成分がフェノール成分であつて、数個のピーク成分が非カルボニル中性成分であることが判断された。さらにフェノール画分 (Fig. 1 の B) のピーク 1 はフェノール、ピーク 2 は *o*-クレゾール、ピーク 3 は *m* および *p*-クレゾール、ピーク 4 は グアヤコール、ピーク 5 は 2, 4-ジメチルフェノール、ピーク 6 は 2, 3-ジメチルフェノール、ピーク 7 は 4-メチルグアヤコール、ピーク 8 は 4-エチルグアヤコール、ピーク 9 は 4-ビニルグアヤコール、ピーク 10 は オイゲノールと 4-プロピルグアヤコール、ピーク 11 は 2, 6-ジメトキシフェノール、ピーク 12 は イソオイゲノール、ピーク 13 は 4-メチル-2, 6-ジメトキシフェノール、ピーク 14 は 4-エチル-2, 6-ジメトキシフェノール、ピーク 15 は ミリスチン酸およびピーク 16 は パルミチン酸と同定した。このうちミリスチン酸とパルミチン酸は全香気エーテル抽出物から酸性成分を除去する際に一部残留したものであると思われる。これらのフェノール成分が官能的にも冷燻鮭香気に重要であると判断される。

次に、非カルボニル中性画分 (Fig. 1 の C) のピーク

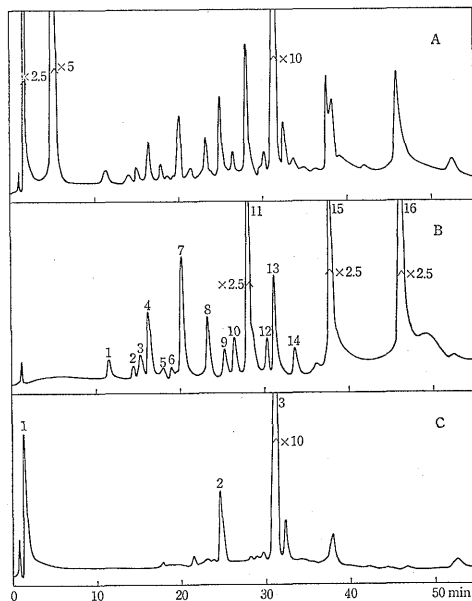


Fig. 1. GLC of volatiles.

A: whole flavor, B: phenols, C: non-carbonyl neutrals. Conditions: GC-MS, 3 mm ϕ \times 3 m, 2% OV-17 (Chromosorb W, AW-DMCS, 60-80 mesh), 40 \rightarrow 190 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min), He 30 ml/min.

ク 1 は 酢酸エチル、ピーク 2 は *n*-ペンタデカンおよびピーク 3 は 2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカンと同定された。

一方、全香気エーテル抽出物の分取時のガスクロマトグラムは Fig. 2 に示すごとくで、得られた分取物のうち、T-5 は単一成分でマススペクトルおよび t_R が既知標品と一致したことからフルフリルアルコールと同定した。T-7 の GC-MS クロマトグラムは Fig. 3 に示すごとくで、マススペクトルと t_R が既知標品と一致したのでピーク 1 はナフタリン、ピーク 2 は 4-メチルグアヤコールとそれぞれ同定した。なお、4-メチルグアヤコールは前述のフェノール成分からも既に同定済みである。T-10 の GC-MS クロマトグラムは Fig. 4 に示すごとくで、マススペクトルと t_R からピーク 1 は 4-プロピルグアヤコール、ピーク 2 は オイゲノールと同定した。この 2 成分も前記のフェノール成分から同定済みで

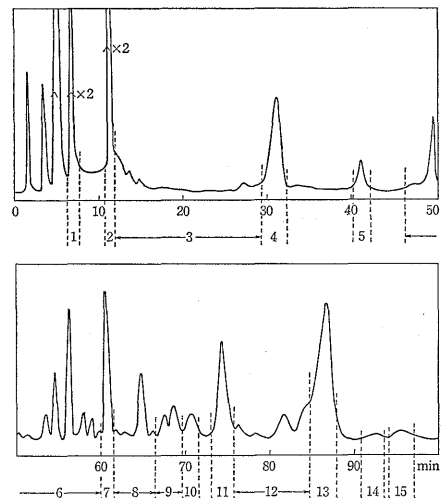


Fig. 2. GLC of whole flavor.

Conditions: TCD, 3 mm ϕ \times 3 m, 15% OV-17 (Chromosorb W, AW-DMCS, 60-80 mesh), 40 $^{\circ}$ C-1 min \rightarrow 80 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min)-20 min \rightarrow 190 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min), He 15 ml/min.

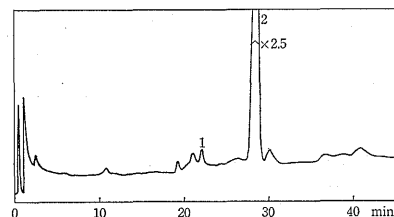


Fig. 3. GLC of T-7.

Conditions: GC-MS, 3 mm ϕ \times 1 m, 10% PEG 6000 (Shimalite TPA), 50 \rightarrow 160 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min), He 30 ml/min.

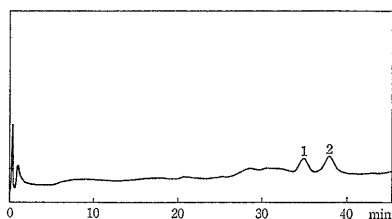


Fig. 4. GLC of T-10.
Conditions: the same as in Fig. 3.

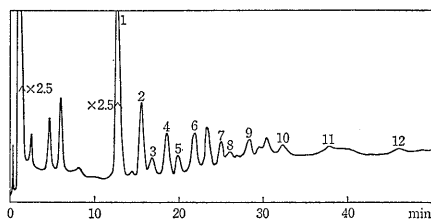


Fig. 5. GLC of acids.
Conditions: the same as in Fig. 3.

ある。T-13 はさらにガスクロの保持相を換えて再分取した。再分取した T-13 はその IR スペクトル (2,960, 2,930, 1,460, ~1,380 cm^{-1} , 島津 IR-430) から炭化水素であることが判断され、さらに IR ならびにマススペクトルおよび t_R が既知標品の 2, 6, 10, 14-テトラメチルペンタデカンのそれらと一致した。これは前記の非カルボニル中性画分から同定されている。

香気酸性画分の同定 酸性成分の GC-MS クロマトグラムは Fig. 5 に示すごとくで、ピーク 1 は酢酸、ピーク 2 はプロピオン酸、ピーク 3 はイソ酪酸、ピーク 4 は *n*-酪酸、ピーク 5 はイソバレリアン酸、ピーク 6 は *n*-バレリアン酸、ピーク 7 は *n*-カプロン酸、ピーク 8 はチグリン酸、ピーク 9 はエナント酸、ピーク 10 はカプリル酸、ピーク 11 はペラルゴン酸およびピーク 12 はカプリン酸と同定し、図には示していないがこれ以後の高沸点のピーク成分としてさらにラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸およびパルミチン

酸を同定した。

要 約

冷燻鮭全香気分取物、フェノール画分、酸性画分および非カルボニル中性画分について GC-MS ならびに GLC 分析を行った。その結果、フェノール成分としてフェノール、*o*-クレゾール、*m* および *p*-クレゾール、2,4-ジメチルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、グアヤコール、4-メチルグアヤコール、4-エチルグアヤコール、4-ビニルグアヤコール、4-プロピルグアヤコール、オイゲノール、イソオイゲノール、2,6-ジメトキシフェノール、4-メチル-2,6-ジメトキシフェノール、4-エチル-2,6-ジメトキシフェノールの計 16 成分、酸性成分として酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、*n*-酪酸、イソバレリアン酸、*n*-バレリアン酸、チグリン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸およびパルミチン酸の計 17 成分、非カルボニル中性成分として酢酸エチル、*n*-ペンタデカン、2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン、ナフタリン、フルフリルアルコールの 5 成分を同定した。

これらのうち、冷燻鮭香気的主要成分は 4-メチルグアヤコールおよび 2,6-ジメトキシフェノールなどのフェノール成分であり、官能的にも冷燻鮭香気フェノール画分はスモーク臭を感じさせ、冷燻鮭香気に重要であると判断される。さらに酢酸を主成分とする香気酸性成分も官能的に冷燻鮭香気に関与していることが考えられる。

試料の入手に御便宜をいただいた北海道中央水試の中村全良氏に厚く感謝すると共に本研究に使用した島津 GC-MS 7000 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) 笠原賀代子・西堀幸吉: ノートルダム清心女大紀要, **1**, 31-33 (1977).
- 2) 西堀幸吉: 日水誌, **31**, 41-46 (1965).