赤身魚の焼臭とくに揮発性脂肪酸および揮発性カルボニル化合物について

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	中村,弘二 飯田,遥 徳永,俊夫 三輪,勝利
発行元	日本水産學會
巻/号	46巻2号
掲載ページ	p. 221-224
発行年月	1980年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 46(2), 221–224 (1980)

赤身魚の焼臭とくに揮発性脂肪酸および揮発性カルボニル化合物について*1

中村弘二・飯田　遙・徳永俊夫・三輪勝利

(1979 年 9 月 17 日受理)

Volatile Flavor Compounds of Grilled Red-Fleshed Fish Volatile Carbonyl Compounds and Volatile Fatty Acids

Koji NAKAMURA*2, Haruka IIDA*2, Toshio TOKUNAGA*2, and Katutoshi MIWA*2

As it is considered that some volatile fatty acids and carbonyls contribute to the strong odor produced by grilling sardine, fatty acids were analyzed by convenient method and carbonyls were crystallized as 2, 4-dinitrophenylhydrazone and subsequently analyzed by a combination of gas-chromatography and mass-spectrometry. Nine different fatty acids including acetic acid and 18 carbonyls such as ethanal, propanal, propenal, etc. were identified, but no ketones were detected.

Some of the fatty acids in the burnt odor exceeded slightly their each organoleptic detectable concentration. The carbonyls are supposed to be important as odor compounds because of their strong smell. Organoleptic inspection has demonstrated it.

From these findings and the results of organoleptic tests, it was concluded that fatty acids and carbonyls detected can be attributed to the strong characteristic odor of sardine and mackerel when these fish were grilled, even though, some unidetified volatile substances may be present in the burnt odor.

多獲性赤身魚と呼ばれているマイワシ・マサバは，52年の統計によれば，前者が 140 万トン，後者が 135 万トン，合計 275 万トンあるが，生鮮食用魚としての価値はあまり高くない。これは，鮮魚として取り扱う場合，いくつかの難点があるためである。すなわち，鮮度低下が早いこととか，においが強いという点があげられる。とくに，マイワシのにおいは，鮮度低下時，あるいは加熱を伴う調理加工時において，特異的に激しいことは良く知られている。

においは，脂質，アミノ酸，糖などの分解によつて生成されるが，魚の場合は，糖は少ないために他の食品と比較してそれほど大きな問題とはならない。むしろ，アミノ酸や脂質が重要なにおいの原因になる[1)2)]と思われる。とくに，マイワシやマサバは，季節により厚い皮下脂肪層を持ち，脂質含量が高い，こうしたことはにおいと深い関係がある。一般的に，脂質は物理化学的に変性し易く，とくに高度不飽和脂肪酸を含む魚油は，光，酸素，熱，酵素などによつて分解し，容易にアルデヒドや低級脂肪酸，ケトン，アルコールなどを生成するために，臭気成分の主要な原因の 1 つと考えられている[3-7)]。

本研究では，魚を焼く時に発生する強いにおいの成分，とくに脂質の熱分解によつて多量に生成されると考えられる[8)] 揮発性脂肪酸および揮発性カルボニル化合物について検討を加えた。

実 験 方 法

試料と処理法　試料はマイワシとマサバで，11 月に築地市場で，鮮度の良いものを購入し，実験に供するまで −40°C で凍結保存した。実験に用いる場合は，流水中で完全に解凍した後，マイワシの場合は丸のまま 100 g を，マサバの場合は三枚におろし，フィレーを皮に垂直に 100 g の大きさに切り用いた。試料としたマイワシの脂質は Folch の方法[9)]によつて抽出した。

捕集装置　焼臭の捕集のために Fig. 1 に示した装置を作製した。容器は空気の取り入れ口 (A) と臭気の引き出し口 (B) 以外は密閉されていて，中に 600 W ヒーターを入れ，溶けた脂質が直接ヒーターに落ちないように，ヒーター上 1 cm の所にアルミ箔を敷き，その上

*1 本研究の大要は昭和 53 年度日本水産学会春季大会 (東京) において発表された。東海区水産研究所業績 B. No. 663.

*2 東海区水産研究所 (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Kachidoki, Chuo-ku, Takyo 104).

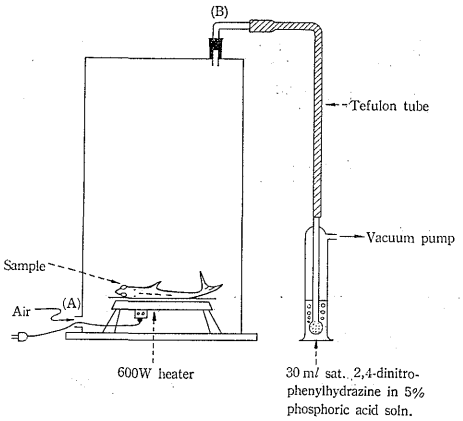

Fig. 1. Collecting instrument of flavor.

に試料を置き加熱した。発生する臭気は 8 *l*/min の割合で (B) より木下式洗浄ビン中に導入する。なお，容器の大きさは，350 mm (直径)×600 mm (高さ)，(A) の口径は 20 mm，(B) の口径は 10 mm であつた。試料の加熱中 15 分間，加熱を止めた後さらに 15 分間計 30 分間臭気物質を含む空気を全て洗浄ビン中に導入した。その空気量は 240 *l* であつた。

揮発性脂肪酸の捕集と分析 捕集は木下式洗浄ビン中に 1 N NaOH 溶液 30 m*l* を入れておき，導入した臭気中の揮発性脂肪酸を集める。これを 30 m*l* のエーテルと共に分液漏斗に入れ，希硫酸で酸性にした後，振とうし，エーテルをすべて集め，これに無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。脱水後，40°C の湯浴中でエーテルを蒸発した。底に残つた揮発性脂肪酸をメタノールに溶かし，ガスクロマトグラフィー (GLC) により分析した。

GLC の分析条件は次のごとくである。ガスクロマトグラフ装置：日本電子(株)製 JGC—100，カラム：ステンレス，3 mm×2 m，充てん剤：5% CEGS+1% H_3PO_4 Chromosorb W 60～80 mesh，注入口温度：170°C，カラム温度：100°C，検知器：TCD，検知器温度：240°C，キャリアーガス：He，30 m*l*/min，記録紙送り：5 mm/min，Attenuation 2，Bridge Current 100 mV である。

検量線は，市販の特級試薬を用いて作製した。

揮発性カルボニル化合物の捕集と分析 揮発性カルボニル化合物の捕集のために，木下式洗浄ビン中には，2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンを 5% リン酸溶液に飽和させたものを 30 m*l* 入れておき，揮散して来る揮発性カルボニル化合物と 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンとの誘導体 (2, 4-DNPH と略す) を形成させた[10]。なおカルボニル化合物の捕集効率を調べるために，木下式洗浄ビンを 2 本直列に並べ，揮散してくる臭気を通してみると，2 番目のビン中には，2, 4-DNPH の沈殿は形成されないことから，捕集のためには洗浄ビンを 1 回通しただけで充分とみなされた。

2, 4-DNPH の回収のために，洗浄ビン中に沈殿として結晶化した 2, 4-DNPH を沪過し，沪紙上に残つた沈殿を蒸留水によつて充分洗いリン酸を除き，それを真空デシケーター中で，良く乾燥させた。乾燥後，沪紙上の 2, 4-DNPH を集め，少量の市販特級酢酸エチルに溶かし，GC-MS によつて分析した。

GC-MS の分析条件 分析には (株) 島津製作所製 GC-MS 7000 を用い，得られた資料は，(株) 島津製作所製コンピューター PAD-300 DG によつて解析した。分析条件は次のとおりである。カラム：ガラス製 3mm×1 m，カラム温度，200°C から 240°C まで 2°C/min の割合で昇温した。液相：Silicon OV-17. 3 wt %，固形相担体：Gaschrom Q. 60～80 mesh，キャリアーガス：He，30 m*l*/min，注入口温度，300°C，セパレーター温度：300°C，検知機：TIC，10 mV，記録紙送，5 mm/min，イオン源：EI, Elec Energy：20 eV，Elec Curr：60 μA，HV：3.5 kV，IST：250°C，スキャンスピード：7

結果と考察

供試魚の脂質含量 試料としたマイワシ，マサバの脂質含量は，マイワシの可食部で 17.1%，内臓で 29.6%，マサバの可食部で 17.5%，内臓で 19.2% であつた。

加熱温度 魚を焼いている時の 600 W ヒーター上 1 cm の温度は，理化工業(株)製表面温度計 DP-21 C-H によると最高 120°C 前後であつた。同じ位置にアルミ箔を敷き表面温度を測定すると，敷かなかつた場合よりやや温度が上がつた。こうした加熱による供試魚の表面の熱分解の他に，はねて火中に落下した油滴による熱分解生産物もまた揮散していた。

官能による判定 マイワシのにおいが何に由来するのかを知るために，マイワシの脂質を抽出し，これを焼いて官能テストを行なうとイワシ特有のにおいが感じられた。このことから脂質成分がマイワシのにおいに重要な関わりがあると思われる。捕集前後のにおいを木下式洗浄ビンの排出口で臭覚により調べると，イワシの焼臭から揮発性カルボニル化合物を除くと，焦げ臭を呈し明らかに大きな変化を示したが，揮発性脂肪酸を除いた場合，多少変化があつたが，大きなものではなかつた。こうした官能による判断から，焼臭は，主として揮発性カルボニル化合物および焦げ臭成分から成ると思われる。

揮発性脂肪酸 焼臭から得られた揮発性脂肪酸の含量について Table 1 に示した。官能的には焼いている間およびその後 15 分間，同じようにマイワシ特異臭が感じられた。そこで Table 1 の含量から，マイワシの各成分の焼臭中に於ける濃度 (ppm 単位) を算出すると，

Table 1. Contents of volatile fatty acids in grilled fish and roasted lipid of sardine

	Sardine	Mackerel	Lipid of sardine
	mg/100 g		
Formic acid	0.19	0.11	1.25
Acetic acid	0.12	0.11	2.00
Propionic acid / iso-Butyric acid	0.03	0.02	0.25
n-Butyric acid	0.04	0.02	0.13
iso-Valeric acid	Tr	Tr	Tr
n-Valeric acid	0.01	0.02	0.13
iso-Caproic acid	0.01	0.02	Tr
n-Caproic acid	Tr	Tr	Tr
Total	0.41	0.30	3.76

Tr: Trace

ギ酸で 0.39, 酢酸 0.19, プロピオン酸・酪酸 0.07, バレリアン酸 <0.1, カプロン酸 <0.01 であつた。比較のために既報のにおいの検出限界濃度*,[11-12] (ppm 単位) を示すと，酢酸で 2.6, プロピオン酸で 0.015. 酪酸で 0.00056, バレリアン酸で 0.0012 であることから，酪酸，バレリアン酸などは，マイワシの焼臭に関与していると考えられた。マサバについてもほぼ同じ結果であつた。

マイワシの脂質を熱分解したものからは，Table 1 に示したように，かなり多量の揮発性脂肪酸が生成され，中でも酪酸とバレリアン酸は，検出限界濃度を越える値を示していた。

以上の結果から，焼く条件によつては，揮発性脂肪酸は焼臭成分として重要であり，においにある程度関与していると判断された。

揮発性カルボニル化合物　マイワシ，マサバ，および

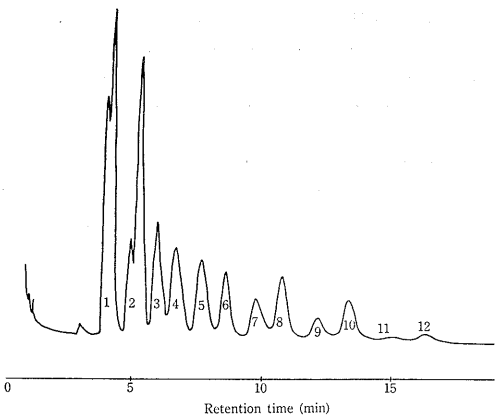

Fig. 2. Gas-Chromatogram of 2, 4-DNPH derivatives of volatile carbonyl compounds of grilled sardine.

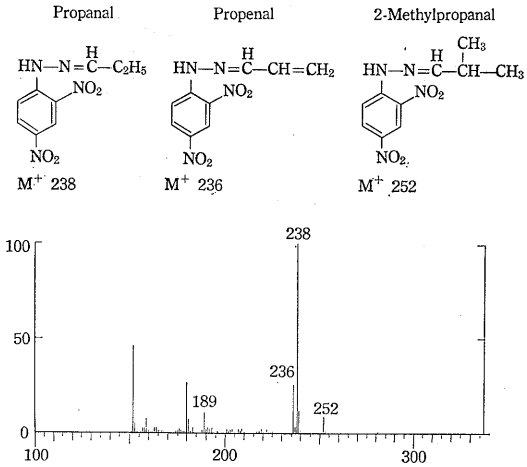

Fig. 3. Mass spectrum of peak No. 2.

マイワシの脂質の焼臭から得られたガスクロマトグラムを Fig. 2 に，これらのマススペクトルの結果の一部を Fig. 3 に示した。ガスクロマトグラム上の 1 のピークにはエタナール，2 のピークにはプロパナールなど 3 つが含まれていた。これらの低分子揮発性カルボニル化合物は，ひじように激しい刺激臭をもち，報告されているにおいの検出限界濃度も，エタナール，プロペナールで 0.21 ppm と低く[13]，悪臭の原因物質といわれている。とくにプロペナールは注目される。

プロペナールは自動車排気ガス中にも存在する C_3 の不飽和アルデヒドで，ガスクロマトグラム上ではプロパナールのピークの後半に現われ，M^+ 236 と *m/e* 204 (M^+-H_2-NO) を組み合わせて測定することによつて確認することができた。プロペナールはひじように刺激的なにおいを持つ成分で，反応性が高く，酸化されると刺激的な悪臭を持つアクリル酸となる。

その他，C_6, C_7 の不飽和アルデヒド，C_9 の飽和アルデヒドなど計 18 種のアルデヒドが焼臭中に見出された。それらをまとめて Table 2 に示した。マサバについても 18 種のアルデヒドが検出され，マイワシとマサバのアルデヒドでは差は見られなかつた。さらに，マイワシの脂質を焼いた場合，ベンズアルデヒド以外のアルデヒド 17 成分が生成された。これらのことから，焼臭成分中のほとんどの揮発性カルボニル化合物は，試料中の脂質画分の熱分解によつて生成されると思われる。ベンズアルデヒドは脂質の熱分解生成物のガスクロマトによつて，僅かに痕跡程度の存在が認められることから，一部は脂質の分解によつて生成される[14]が，大部分は別のものから生成されるのではないかと思われる。

さらに，ケトン類に共通のイオン *m/e* 181 を選んで作

* においの検出限界濃度とは，においの性質がわかる最も低い濃度を意味する。

Table 2. Volatile carbonyl compounds in grilled fish and roasted lipid of sardine

Peak No.*4		No. 1*1	No. 2*2	No. 3*3
1	. Ethanal	+	+	+
2	. Propanal	+	+	+
	. Propenal	+	+	+
3	. 2-Methylpropanal	+	+	+
4	. 2-Methyl-2-propenal	+	+	+
	. Butanal	+	+	+
	. 2-Methylbutanal	+	+	+
5	. 2-Butenal	+	+	+
6	. 2-Methyl-2-butenal	+	+	+
	. Pentanal	+	+	+
7	. 3-Pentenal	+	+	+
7, 8.	Hexanal	+	+	+
9	. 4-Hexenal	+	+	+
9, 10.	Heptanal	+	+	+
11	. 5-Heptenal	+	+	+
	. Octanal	+	+	+
12	. Benzaldehyde	+	+	±
	. Nonanal	+	+	+

*1 Sardine
*2 Mackerel
*3 Lipid extracted from sardine
*4 Corresponds to peak No. in Fig. 2.

成したマスクロマトグラムに，ケトン類のピークは出現しないことから，今回の焼臭中には，揮発性のケトン類は存在しなかつた[15]。

以上の結果から，マイワシやマサバの焼臭成分の主要なものは，エタナール，プロパナール，プロペナールなどの 18 種のアルデヒドで，これらのアルデヒドは脂質に由来し，熱分解により生成する[1]。マイワシやマサバは皮下脂肪が多いために，加熱の影響を強く受け，このような臭気成分を多量に生成するものと考えられる。その他，焼臭には焦げ臭成分が含まれているが，この焦げ臭はアミノ酸や糖の分解によるピラジン類に基づくものと思われ，加熱臭気の重要な成分である[16]。

要　約

マイワシ・マサバの焼臭を分析した結果。

(1) 官能的に，揮発性カルボニル化合物および焦げ臭成分が焼臭に関与していた。

(2) 揮発性脂肪酸が焼臭中に検出された。揮発性脂肪酸のうち，いくつかはにおいの検出限界濃度を越える値を示した。

(3) GC-MS により，揮発性カルボニル化合物として，プロペナールなど 18 種のアルデヒドが検出されたが，ケトン類は存在しなかつた。

(4) マイワシやマサバから生成されてくる揮発性カルボニルは，主として，その脂質に起因すると考えられた。

文　献

1) 藤巻正生・荒井綜一：化学総説，**14**，199-218 (1976).
2) 藤巻正生・市岡正道：フレーバーの化学と生理，建帛社，東京，1972, pp. 254-266.
3) 太田静行：油化学，**17**，2-20 (1968).
4) 加藤秋男：油化学，**19**，620-626 (1970).
5) A. M. Gaddis, R. Ellis, and G. J. Currie: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 371-375 (1952).
6) A. L. Tappel, P. D. Boyer, and W. O. Lundberg: *J. Biol. Chem.*, **199**, 267-281 (1952).
7) G. H. Offmann: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 439-444 (1962).
8) A. Crosseley, J. D. Heyes, and B. J. F. Hudoon: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 9-14 (1968).
9) J. Folch, M. Lee, and C. H. Sistanly: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497-509 (1957).
10) 清水康夫・松任茂樹・伊東保之・岡田郁之助：農化，**43**，211-216 (1969).
11) 馬場義雄：公害，**4**，9-10 (1969).
12) 大亘忠義：油化学，**24**，78-81 (1975).
13) 大喜多敏一・重田芳広：微量ガス・悪臭の分析，講談社，東京，1972, p. 3.
14) T. M. Smouse and S. S. Chang: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 515-521 (1967).
15) J. B. Stanley, D. F. Brown, V. T. Senn, and F. D. Dollear: *J. Agr. Food Science.*, **40**, 1134-1137 (1975).
16) P. E. Kofhler, M. E. Mason, and T. A. Newell: *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 393-396 (1969).