

マイワシから製造した高栄養魚肉食品素材より発生する揮発性カルボニル化合物

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	野中, 道夫 平田, 史生 佐伯, 宏樹
巻/号	56巻1号
掲載ページ	p. 67-72
発行年月	1990年1月

マイワシから製造した高栄養魚肉食品素材より発生する揮発性カルボニル化合物^{*1}

野中道夫, 平田史生, 佐伯宏樹, 中村 誠, 笹本泰彦

(1989年7月10日受付)

Volatile Carbonyl Compounds arisen from Highly Nutritional Fish Meat for Food Stuff from Sardine

Michio Nonaka,^{*2} Fumio Hirata,^{*2} Hiroki Saeki,^{*2}
Makoto Nakamura,^{*2} and Yasuhiko Sasamoto^{*2}

The quantity of volatile compounds (VC) arisen from the highly nutritional fish meat for food stuff (HNFM) and the intensity of the odor were compared with those of sardine surimi. VC arisen within 15 min at 40°C were trapped with U-tube cooled by liquid oxygen and measured by gas-liquid chromatography. The intensity of odor was determined by a sensory test.

The chief components of VC were found to be aldehydes and ethyl alcohol. The intensity of odor was strongly related to the contents of aldehydes in VC. The amount of aldehydes generated in VC from HNFM were 50-70% smaller than that from surimi. Moreover, HNFM which was heated at 90°C for 30 min did not give any fishy odor. On the contrary, the undesirable odor of surimi became quite strong after heating.

These results suggested that the removal of lipid in HNFM processing was very important in prevention of generation of undesirable odor from sardine meat products.

著者らは前報¹⁾でマイワシから脂質含量の少ない魚肉食品素材製造法の開発について報告した。本素材(高栄養魚肉食品素材, Highly nutritional fish meat for food stuff: HNFM と略す)の製造法の特徴は、魚肉を水中で長さ 10~300 μm の筋繊維の細片(一部は筋原繊維)に粉碎した後、遠心力を利用して回収、脱水を行なうことにあり、遠心脱水工程によって魚肉中の脂質が効率的に除去されること、¹⁾ および工程中における使用水が少量なので魚肉中の水溶性成分を主体とした栄養成分の流出が抑制される等の利点が認められた。^{*3} さらに、マイワシから製造した HNFM とすり身の臭気の強さは脂質含量に強く依存するが、HNFM 中の臭気の発生は従来のマイワシすり身に比べて極めて少ないことが示された。^{1,2)} 従来のマイワシすり身の加工利用面での障害の一つとなっている特有の臭気には、揮発性カルボニル化合物が強く関与していると考えられている。^{3-5), *4} そこ

で本研究では、HNFM およびすり身から発生する揮発性カルボニルを中心とした揮発性化合物 (Volatile compounds, 以下 VC と略す)の量とその組成について検討を行なった。

実験方法

マイワシを原料とした HNFM およびすり身の製造 HNFM と冷凍すり身は、新鮮なマイワシ *Sardinops melanostictus* から得た落とし身より前報¹⁾の方法に従って製造し、5% ソルビトール、0.3% 重合リン酸塩、3% 鶏生卵白を混合した後 -30°C に貯蔵した。スケトウダラ *Theragra chalcogramma* のすり身の試料として、新鮮な落とし身を清水で水晒しを行ない、夾雑物を除去した後、スクリュープレスで脱水して製造された市販すり身(水分 76.5%, 4% ソルビトール、4% ショ糖、0.3% 重合リン酸塩含有)を用いた。

^{*1} 高栄養魚肉食品素材の開発に関する研究—III (Studies on Development of Highly nutritional fish meat for food stuff—III). 本研究は水産庁委託研究「魚介類有効栄養成分利用技術開発」の一部として行なわれた。

^{*2} 大洋漁業(株)大洋研究所 (Taiyo Central R & D Institute, Taiyo Fishery Co. Ltd., Tsukishima, Chuo, Tokyo 104, Japan).

^{*3} 大泉 徹, 川崎賢一, 菅野三郎, 本江 薫: 水産庁研究部: 昭和 62 年度魚介類有効栄養成分利用技術開発研究成果の概要, 1988, pp. 1078-1095.

^{*4} 徳永俊夫, 飯田 遙, 中村弘二, 太田佳子: 昭和 54 年度多獲性赤身魚の高度利用技術開発研究成果の概要, 水産庁研究部, 1980, pp. 100-111.

VC の捕集と定量 マイワシ落とし身とそれから製造した HNFM およびすり身から発生した VC を定量した。すなわち、解凍した試料 1.0 g を容量 50 ml のナス型フラスコに分取し、40°C に保持しながら、モレキュラーシーブ 5A カラムによって不純物を除去した N₂ ガスを 50 ml/min の流量で 15 分間通気した。次に、発生した VC を (VC の発生条件の検討については後述する) 液体酸素に浸漬して冷却したガラス製 U 字管 (30~

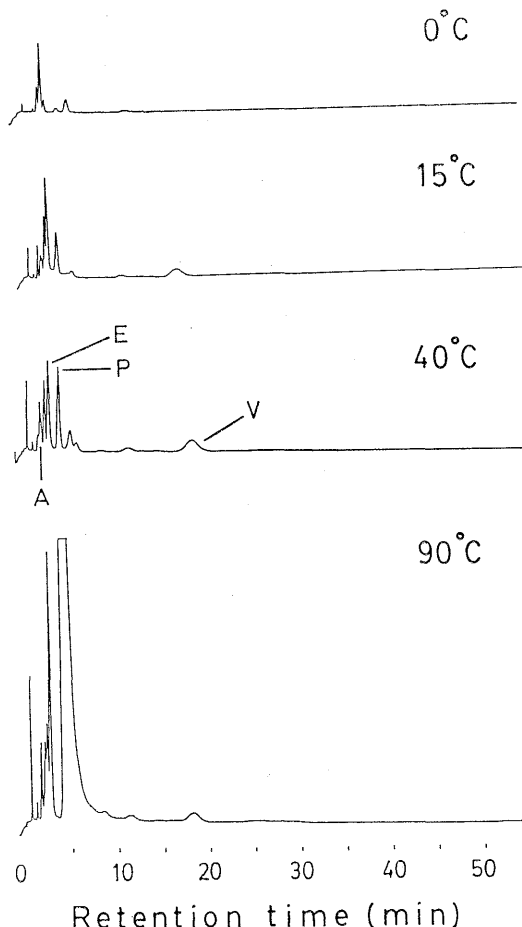


Fig. 1. Gas-liquid chromatograms of volatile compounds in odor arisen from sardine minced meat incubated at different temperatures.

Volatile compounds in odor of sardine minced meat incubated at 0, 15, 40, and 90°C for 15 min were trapped with U-tube cooled by liquid oxygen, and subjected to a gas-liquid chromatography. Column: POLAPAK Q 50-80 mesh; Detector: FID; Carrier gas: N₂, 50 ml/min; Injection and detection temperature: 120°C; Column temperature: 180°C.

Propionaldehyde (P), *n*-valeraldehyde (V), acetaldehyde (A), and ethyl alcohol (E) were confirmed.

60 mesh のガラスビーズ入り) に導入、捕集した。この U 字管をガスクロマトグラフ (FID 検出器付き) に接続し、すみやかに 120°C まで昇温させて VC を分離、定量した。⁶⁾ 本研究では、揮発性成分の発生量は、この方法で検出される各分離ピーク面積の合計値で表した。また、同定される成分のうち、エチルアルコール、プロピオンアルデヒド、*n*-バレラルデヒド、およびアセトアルデヒドについては、和光純薬 (株) 製試薬を標準物質としてその発生量を絶対量として求めた。

臭気の官能検査 各試料の臭気の官能検査は、マイワシ落とし身、すり身などの加熱臭について経験の豊富な 5 名の研究者から成るパネルによって行なった。すなわち、蓋付きガラス製ジャーレに分取した 50 g の試料を加温し、試料温度が 40°C に達してから 30 分間保持した後、検査に供した。試料の臭気の程度は以下の 5 段階で表示した。

- ##: 非常に強く感知される, ++: 強く感知される,
- +: 明らかに感知される, ±: わずかに感知される,
- : 感知されない。

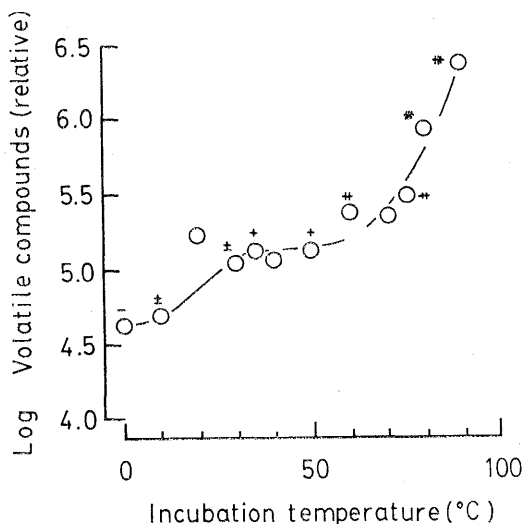


Fig. 2. Effect of incubation temperature on quantity of volatile compounds arisen from sardine minced meat and on the intensity of odor.

The quantity of volatile compounds arisen from sardine minced meat when incubated at different temperatures was determined by calculating peak area in the chromatograms given in Fig. 1. The relative intensity of the odor was determined by a sensory test; the score is appended to the figure.

- : no odor; ±: indistinct odor; +: weak odor; ++: moderate odor; ##: strong odor.

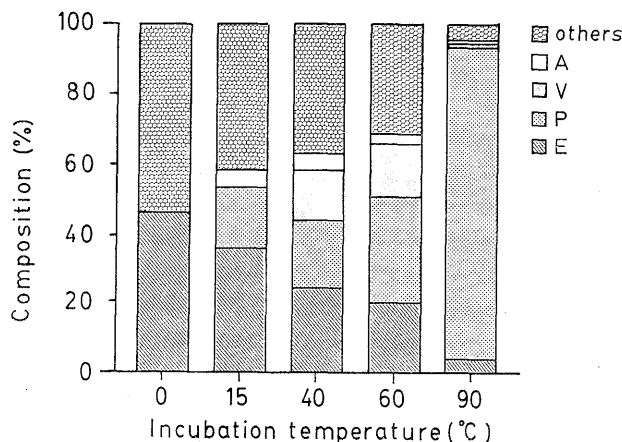


Fig. 3. Composition of volatile compounds in odor of sardine minced meat when incubated at different temperatures.

The ratio of quantities of volatile carbonyl compounds and ethyl alcohol arisen from sardine minced meat which was incubated at 0–90°C for 15 min was calculated from the each peak area to the sum of areas of all peaks which appeared in the chromatograms shown in Fig. 1.

propionaldehyde (P), *n*-valeraldehyde (V), acetaldehyde (A), ethyl alcohol (E).

結 果

マイワシ落とし身からの VC 発生量と臭気の強さにおよぼす保持温度の影響 1.0 g の新鮮なマイワシ落とし身を 0, 15, 40, 60, および 90°C に 15 分間保持し (以下保持温度と称する), その間に発生した VC のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。また一部のピークについては, その成分の化合物名を記載した。その結果, Fig. 1 のように, 保持温度の上昇に伴い VC の発生量 (すなわちクロマトグラムのピーク面積) が増加する傾向が認められた。そこで, 異なる温度で保持したマイワシ落とし身から発生した VC の量について検討し, 結果を Fig. 2 に示した。それによると, 落とし身からの VC の発生量は保持温度に強く影響を受けることが明らかとなった。すなわち, 保持温度が上昇するにつれて VC の発生量は増加し, たとえば 90°C における VC の発生量は 0°C の場合の約 30 倍に達した。しかしながら, VC の発生量は保持温度の上昇に伴って単調に増加するのではなく, 25~50°C の範囲では保持温度が上昇してもほぼ一定値を維持し, 60°C を越えると急激に増加する傾向を示した。また, Fig. 2 には同様の温度で保持した落とし身の官能検査の結果も併記した。それによると, 0°C で保持したマイワシ落とし身では, 臭気は極めて微弱で, ほとんど感知されなかったが, 保持温度の上昇にともなって徐々に臭気を感じられるようになり, VC の発生量とよく対応していた。そして保持温度が 60°C を越えると, それ以下の保持温度の場合とは質的に明らかに異なる臭気を感じられるようになった。

マイワシ落とし身から発生した VC の組成におよぼす保持温度の影響 マイワシ肉の VC としては, プロピオンアルデヒド, *n*-バレラルデヒド, アセトアルデヒド, エチルアルコール等が知られているが,^{6,7,8)} Fig. 1 に示したクロマトグラムにおいても, これらが主成分であることが確かめられた。そこで, これら 4 成分の VC 中における割合におよぼす保持温度の影響を調べた。Fig. 3 に, 落とし身から発生したこれらの 4 成分の各ピーク面積の合計が, 現われた全ピーク面積の合計に占める割合を示した。これによると, ほとんど臭気を感じられなかった保持温度 0°C の場合には, エチルアルコールが主成分であり, その割合は約 50% に達していた。しかし, 保持温度を上昇させて魚臭を感じられるようになると, エチルアルコールの占める割合は減少し, アルデヒド類の占める割合が増加する傾向が見られた。また, 保持温度が 40°C の場合には, 先に述べたアルデヒド類 3 成分の合計が全 VC の約 40% を占めるようになった。特に魚臭を強く感じられるようになった 20~30°C 以上では, プロピオンアルデヒドの割合が保持温度の上昇に伴って単調に増加するようになり (結果は図示しない), 保持温度が 90°C の場合には VC の成分の 90% 以上を占めるに至った。

Fig. 1, 2 および 3 に示した結果は, 試料から発生した VC を定量する場合, 試料の保持温度を一定にする必要があることを示している。そこで, 次に示した各実験では, 試料の保持温度を 40°C とした。

未加熱の HNFМ とすり身からの VC 発生量の比較 マイワシの HNFМ とマイワシおよびスケトウダラから

製造したすり身を解凍し, 直ちに VC の発生量を測定した。また VC 中の各成分のうち, 先に示したアルデヒド類とエチルアルコールについては発生量を定量した。さらに各試料の臭気の官能検査を行ない, これらの結果を併せて Table 1 に示した。

まず, HNFМ からの VC 発生量はスケトウダラすり身のそれとほとんど等しく, 両者は官能的にも魚臭が感じられなかった。一方, マイワシすり身では魚臭が感知され, VC 量も HNFМ の 2.6 倍に達した。また, VC 中のアルデヒド類を定量して比較したところ, HNFМ からのプロピオンアルデヒドと *n*-バレルアルデヒドの発生量は, マイワシすり身のその約 40% と少なく, またアセトアルデヒドはマイワシすり身の約 30% しか発生しなかった。なお, HNFМ とスケトウダラすり身のアセトアルデヒドの発生量は, ほとんど等しかったが, スケトウダラすり身の場合には, プロピオンアルデヒドや *n*-バレルアルデヒドの発生は認められなかった。ま

た, スケトウダラすり身の VC からはエチルアルコールも検出されず, HNFМ の場合にも発生量は僅かであったが, マイワシすり身では HNFМ の約 15 倍の量が発生した。

加熱した HNFМ とすり身の VC 発生量の比較 先の実験ではいずれの VC も解凍した直後の試料から発生したものであった。そこで加熱調理した試料から発生する臭気を調べる目的で次の実験を行なった。まず, 解凍した試料をケーシングに充填し 90°C で 30 分間加熱した後 (以後加熱処理と称する), 直ちに 25°C まで冷却した。次いでケーシングから一定量を取り出し, 非加熱試料と同様の方法で VC を定量した。また, 各試料の臭気の官能検査を行ない, これらの結果を併せて Table 2 に示した。それによると, マイワシすり身からの VC 発生量は HNFМ とスケトウダラすり身からの場合の約 2 倍に達していた。また, 官能検査の結果によると, マイワシすり身の場合には臭気が明瞭に感じられ, その程度も

Table 1. Quantity of volatile carbonyl compounds and ethyl alcohol arisen from unheated HNFМ and surimi, and the intensity of odor evaluated by sensory test

Material	Sardine	Sardine	Alaska pollack
	HNFМ	Surimi	
Intensity of odor	—	+	—
Propionaldehyde	0.46±0.06	1.19±0.21	N. D.
<i>n</i> -Valeraldehyde	0.43±0.09	0.95±0.10	N. D.
Acetaldehyde	0.15±0.02	0.50±0.08	0.61±0.12
Ethyl alcohol	0.02±0.01	0.19±0.03	N. D.
			($\mu\text{g/g}$ of sample)
Overall quantity of volatile compounds (relative)	4.0 ±0.6	9.1 ±2.0	4.7 ±0.5 ($\times 10^4$)

N.D.: not detected.

Overall quantity of volatile compounds is a relative value calculated from chromatogram.

Sensory score of intensity of odor is the same as shown in Fig. 2.

Table 2. Quantity of volatile carbonyl compounds and ethyl alcohol arisen from HNFМ and surimi heated at 90°C for 30 min, and the intensity of odor

Material	Sardine	Sardine	Alaska pollack
	HNFМ	Surimi	
Intensity of odor	—	++	—
Propionaldehyde	0.69±0.08	2.09±0.29	0.12±0.02
<i>n</i> -Valeraldehyde	0.76±0.09	1.38±0.12	N. D.
Acetaldehyde	0.56±0.07	1.39±0.26	N. R.
Ethyl alcohol	0.42±0.03	0.57±0.05	N. D.
			($\mu\text{g/g}$ of sample)
Overall quantity of volatile compounds (relative)	6.9 ±0.7	11.4 ±2.8	5.4 ±0.5 ($\times 10^4$)

N.D.: not detected

N.R.: not retained

Overall quantity of volatile compounds is a relative value calculated from chromatogram.

Sensory score of intensity of odor is the same as shown in Fig. 2.

未加熱の試料 (Table 1 に示した) より強いものであったが、HNFM とスケトウダラすり身の場合には未加熱試料と同様にほとんど感じられなかった。また、これらの VC 発生量は、いずれも Table 1 に示した量よりも多かった。次にこれらの試料の VC 中の各成分を比較したところ、HNFM から発生したアルデヒド類の量はいずれもマイワシすり身の場合よりも少なかった。すなわち、HNFM からのプロピオンアルデヒドの発生量はマイワシすり身のその 33% にすぎず、アセトアルデヒドと *n*-バレアルデヒドの発生量もそれぞれマイワシすり身の 40 および 55% と少なかった。なお、スケトウダラすり身の場合、未加熱試料では認められなかったプロピオンアルデヒドが発生し、また、アセトアルデヒドについては、そのピークに他の未同定成分が重なり、正確な定量ができなかった。なお、エチルアルコールの発生はスケトウダラすり身では認められなかったが、

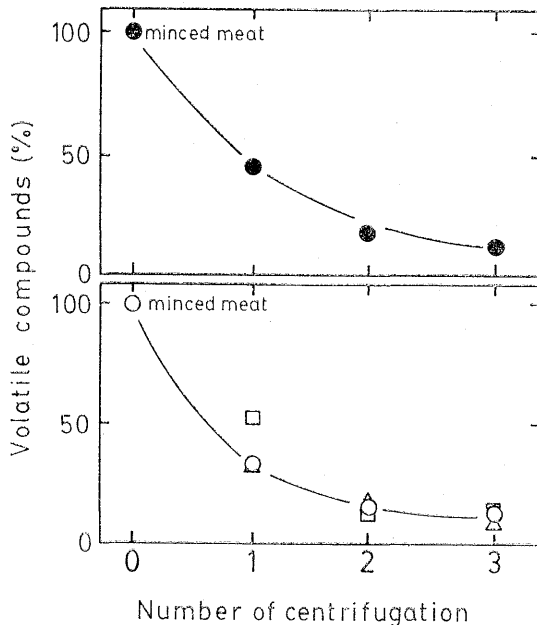


Fig. 4. Effect of washing time of sardine minced meat by centrifugation on the quantity of volatile compounds of HNFM.

The quantity of volatile compounds arisen from three kinds of HNFM differing in repetition number of washing-centrifugation treatments was determined.

Quantities of overall volatile compounds and volatile carbonyl compounds of odor from three different HNFM were measured in a similar manner, as shown in Fig. 2 and Fig. 3.

●: Overall quantity of volatile compounds;
○: Propionaldehyde; △: *n*-Valeraldehyde; □: Acetaldehyde.

HNFM とマイワシすり身では、非加熱試料の場合 (Table 1) よりも増加する傾向を示した。

HNFM 製造時の遠心分離工程による VC 発生量の減少効果 液中で粉碎された落とし身を遠心分離によって回収する工程と HNFM の臭気量の関係を調べた。すなわち、新鮮な落とし身を 5 倍量の 0.1% NaHCO₃、0.1% NaCl 溶液に懸濁して粉碎した後、遠心分離によって脱水、回収した HNFM (添加物は混合していない。HNFM-1 と称する) を、さらに 5 倍量の 0.1% NaCl に分散して同様に遠心分離に供した (この操作をさらに 2 回繰返した。以後、遠心処理と称し、その回数によって HNFM-2 および HNFM-3 と称する)。このようにして得た HNFM と落とし身の一定量を、40°C に保持して VC の発生量を測定し、得られた結果を Fig. 4 に示したが、同図にみられるように、1 回の遠心処理によって、落とし身の VC 発生量の約 40% に減少した。この遠心処理を反復した HNFM-2 および HNFM-3 では、VC 発生量が落とし身の場合の 10~15% まで減少した。なお、40°C で保持した HNFM-1 は、官能検査で魚臭がほとんど感じられなかった。さらに、各 HNFM から発生した VC 中のプロピオンアルデヒド、*n*-バレアルデヒド、およびアセトアルデヒドの量を調べ、その変化も Fig. 4 に併記したが、これらの発生量も一様に遠心処理によって減少する事実が確かめられた。

考 察

マイワシの落とし身とそれから製造した HNFM およびすり身から発生する VC を調べたところ、その主成分はアルデヒド類とエチルアルコールであることが確かめられた。この VC の発生量は試料の保持温度の上昇によって増加したが、同時に官能的にも試料の臭気が強くなる傾向が認められた。さらに保持温度の上昇によって VC 中のアルデヒド類の割合が増加し、相対的にエチルアルコールの割合が減少する傾向が認められた。以上の結果は、アルデヒド類がマイワシから製造した加工食品の臭気に強く関わっているという報告とよく一致している。^{3,4,6)} そこで著者らは HNFM と従来法で製造したすり身の臭気の強さを官能的に評価すると同時に、VC の発生量とその組成を検討することによって、HNFM の臭気の特徴を明らかにしようとした。

まず、HNFM から発生したプロピオンアルデヒド、*n*-バレアルデヒド、アセトアルデヒドの合計量はマイワシすり身の場合の 1/3 程度と少なかったが、VC 中に占めるそれらの組成比はほとんど同じであった。ところが、これらの試料を 90°C で 30 分間加熱処理すると、マイワシすり身の場合、落とし身の加熱臭気とよく似た強い臭気を感じられるようになった。また、加熱処理し

たマイワシすり身では、油やけ臭の主要な成分であるプロピオンアルデヒド⁹⁾が顕著に発生し、その量は 2.09 $\mu\text{g/g}$ に達したが、この傾向は落とし身を 90°C で加熱した際に、それから発生した VC の約 90% がプロピオンアルデヒドであったことに類似していた。一方、HNFM の場合、いずれのアルデヒド類の発生量も試料 1 g あたり 0.56~0.76 $\mu\text{g/g}$ の範囲であり、マイワシすり身の場合とは異なる傾向を示した。マイワシすり身の VC の組成は、落とし身のそれに良く似た傾向を示し、また臭気の質もよく類似し、HNFM のそれとは異なるものであった。

VC 中のエチルアルコール量について調べたところ、その発生量は先のアルデヒド類と同様に、HNFM の方がマイワシすり身よりも少なかった。エチルアルコールは原料鮮度の低下に伴って発生することが知られているが、⁹⁾ これらの実験に用いたマイワシすり身の鮮度はいずれも極めて良好であり、HNFM とマイワシすり身におけるエチルアルコール発生量の差は原料の鮮度によるものとは考えられない。また、加熱処理した HNFM とマイワシおよびスケトウダラすり身からのエチルアルコールの発生量に大きな差異は認められなかったにもかかわらず、これらの臭気の官能的強さに大きな違いが認められた。エチルアルコールの閾値が、アルデヒド類に比べ、数百倍高いことは既に知られている。^{10,11)} それゆえ、本実験の結果からも、マイワシすり身特有の臭気は、先の 3 種のアルデヒド類に起因すると考えられる。

HNFM の製造における落とし身の脱脂は、粉碎と遠心分離工程によって効率的に達成され、^{1,2)} 同時に臭気が軽減され、HNFM はほとんど魚臭が感じられなくなった。この様に、HNFM の製造法がマイワシを原料とした食品素材の不快臭の除去に有効である事が明らかにな

ったが、このマイワシの加熱臭気について、先に小泉ら⁴⁾ は脂質の酸化によって生成したアルデヒド類が強く関与していると報告している。従って、HNFM の臭気がマイワシすり身に比べて非常に弱い理由は、主に脂質含量がマイワシすり身よりも低いので、それに由来するアルデヒド類の生成量が少ないためと考えられる。それゆえ、HNFM 製造工程における脂質の除去の成否が、製品の脱臭の強弱に大きく関与するものと推定される。

文 献

- 1) 野中道夫, 平田史生, 佐伯宏樹, 笹本泰彦: 日本誌, **55**, 1575-1581 (1989).
- 2) 尾崎弘忠, 平田史生: 水産物のにおい (小泉千秋編), 水産学シリーズ, **74**, 恒星社厚生閣, 東京, 1989, pp. 102-109.
- 3) 太田冬雄: 日本誌, **24**, 334-341 (1958).
- 4) 小泉千秋, Cao thi Kieu-Thu, 野中順三九: 日本誌, **45**, 1307-1312 (1979).
- 5) 中村弘二, 飯田 遙, 徳永俊夫, 三輪勝利: 東海区水研報, **98**, 77-87 (1979).
- 6) 飯田 遙, 中村弘二, 徳永俊夫, 三輪勝利: 東海区水研報, **93**, 87-94 (1978).
- 7) R. B. Hughes: *J. Sci. Food Agric.*, **12**, 822-826 (1961).
- 8) 飯田 遙, 徳永俊夫, 中村弘二, 太田佳子: 東海区水研報, **104**, 83-90 (1981).
- 9) 中村弘二, 飯田 遙, 徳永俊夫, 三輪勝利: 日本誌, **46**, 221-224 (1980).
- 10) F. A. Fazzalari: *Compilation of odor and taste threshold values data, American society for tasting and materials, Washington, 1978*, p. 61.
- 11) 吉中禮二, 魚介類の微量成分 (池田静徳編), 恒星社厚生閣, 東京, 1981, pp. 110-142.