

## 魚肉焼臭成分 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1号
掲載ページ	p. 43-49
発行年月	1975年1月

魚肉焼臭成分—I<sup>\*1</sup>

笠原賀代子・西堀幸吉

(1974年9月12日受理)

## Flavoring Volatiles of Roasted Fish Meat

Kayoko KASAHARA<sup>\*2</sup> and Kokichi NISHIBORI<sup>\*2</sup>

The meat of four kinds of fish, eel, conger eel, yellowtail and horse-mackerel was roasted with seasoning composed of soy sauce and sugar and the flavoring volatiles formed were analysed by gas chromatograph. The head space vapor (H. S. V.) gas chromatograms obtained were similar to each other. Of the five peaks found in the H. S. V. of eel meat roasted with seasoning the largest one was identified as ethanol and three small peaks as carbonyls.

On the contrary, only minor peaks were found in the H. S. V. of eel meat roasted without seasoning.

These results indicate that soy sauce and sugar are quite essential in the formation of flavoring aroma of roasted fish meat.

魚肉をおいしく調理する方法のひとつにわが国では古くから照焼、かば焼がある。確かに魚肉の素焼は食欲をそそる風味に欠けているが、通称「たれ」、すなわち調味液をつけて焼いた魚の照焼、かば焼には、まことに好ましい香りや色つやがあり、その魅力ある香味は多くの日本人に好まれている。魚肉、魚皮および調味液それぞれの蛋白質、アミノ酸、アミン類、糖類などが焙焼処理によってメイラード反応を含む種々の化学反応の結果、褐変を伴いながらアルデヒド類やピラジン類を生じ、同時に含硫アミノ酸から生成した含硫化合物、魚の脂質に基づく加熱分解生成物などが加わって、照、かば焼の芳香を形成するものと考えられる。

小幡<sup>ら</sup>はモデル実験により蔗糖、しょう油、パルミチン酸、ピペリジンの混合物を焙焼して良好なかば焼臭を得ているが、実際に魚の照焼、かば焼から香气成分を直接、分離、同定した例は未だ報告されていない。

本報文では魚の照焼、かば焼の香气成分を分離、同定する第一段階として、照、かば焼香气のパネルテストをおこない、続いておもにヘッドスペース・ベーパーを直接ガスクロ分析する方法で、4魚種の照、かば焼全香气をできるだけ自然な状態で比較し、さらにウナギについて素焼とかば焼香气の比較、かば焼香气カルボニル成分ならびにアルコール成分の分離、同定をおこなった。

## 実験方法および結果

**試料** 新鮮なウナギ、アナゴ、ブリおよびアジの4魚種のそれぞれ可食部のみを使用した。なお、調味液は市販の濃口しょう油と上白糖を混合したもの（蔗糖濃度；36%）を使用した。

**ウナギかば焼香气パネルテスト** 後述の方法で調製したウナギかば焼全香气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 2*N*-塩酸溶液および2% 酢酸鉛の各トラップのそれぞれに導き通過後の香气についてパネルテストを行なった結果、ウナギかば焼香气

\*1 昭和46年度、47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)

にカルボニル画分および硫化水素が重要とみなされた。

**魚肉焼臭成分の発生、捕集の方法** 1. 照, かば焼全香気 H. S. V. (ヘッドスペース・ペーパー) 調製法: 試料の魚肉 10g を市販の石綿付き魚焼き器を用い, 都市ガス中火 (魚焼き器の表面温度; 250°C) で 4 分間素焼きした後, 1 分間調味液に浸し, さらに 1 分間焼く操作を計 4 回繰り返す, 焼きあがった試料を直ちに 100 ml の三角フラスコに入れ, 素早く細かくほぐした後, 三角フラスコの口をアルミ箔で密閉し, アスベスト付き金網を敷いて, あらかじめ赤熱してある電熱器 (600 W) 上で 1.5 分間加熱し, その H. S. V. 0.5~1 ml をガスクロ分析の試料とした。

2. 素焼全香気 H. S. V. 調製法: 試料魚肉 10g を前記と同じ加熱条件のもとで調味液を用いることなく 5 分間素焼きした後, 直ちに 100 ml 三角フラスコに入れ, 前記と同様に 1.5 分間加熱し, その H. S. V. 0.6~1 ml をガスクロ分析の試料とした。

3. 調味液焙焼全香気 H. S. V. 調製法: 調味液 0.025 ml を 100 ml 三角フラスコに入れ, アルミ箔で密閉し, 前記同様に電熱器上で約 1 分間加熱し, その H. S. V. 2~5 ml をガスクロ分析の試料とした。

**ガスクロマトグラフ分析条件** 装置は島津 GC-4APTF 型 (昇温, FID) で, 全香気成分の分析はカラム; ステンレス, 3φ×3 m, 保持相; 10% PEG 6000 (TPA, 30~60 mesh) ならびに 5% シリコン DC 550 (Shimalite W, 60~80 mesh), カラム温度; 40→160°C, 4°C/min, 試料室温度; 250°C, 検知器温度; 210°C, 窒素ガス圧力; 0.4~0.5 kg/cm<sup>2</sup>, 感度; 10<sup>8</sup>×0.4 V, 付属ガスサンプラー温度および容積; 約 100°C, 5 ml で実施した。なお 5% カーボワックス 20 M を保持相に用いた全香気成分の分析も併せて実施した。

カルボニルおよびアルコール成分の分析は保持相; 5% カーボワックス 20 M (Diasolid L, 60~80 mesh), 窒素圧力; 0.75 kg/cm<sup>2</sup>, 感度; 10<sup>8</sup>×0.1 V, その他の条件は全香気成分分析の場合と同様に実施した。

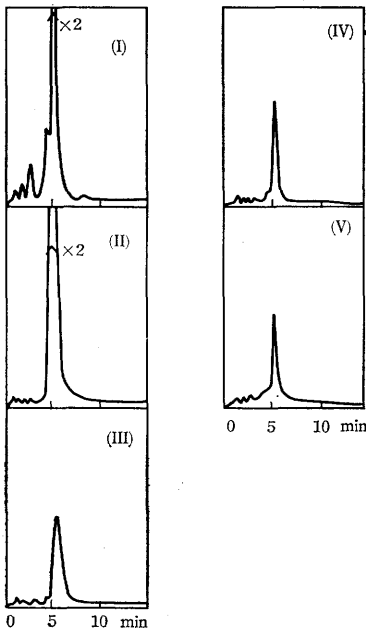


Fig. 1. GLC (PEG 6000) of whole flavor obtained from fish meats roasted with seasoning.

(I) Eel, (II) Conger eel, (III) Yellow-tail, (IV) Horse-mackerel, (V) Seasoning.

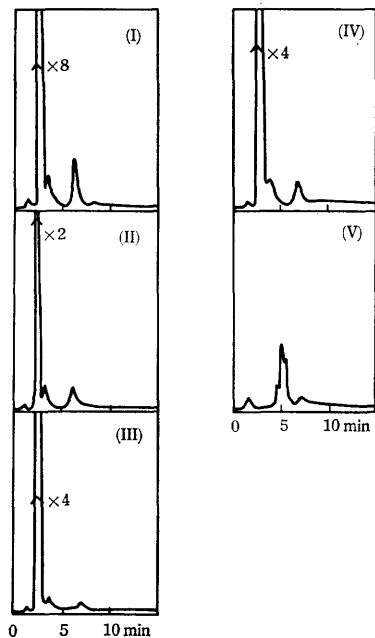


Fig. 2. GLC (Silicone DC 550) of whole flavor obtained from fish meats roasted with seasoning.

(I) Eel, (II) Conger eel, (III) Yellow-tail, (IV) Horse-mackerel, (V) Seasoning.

**4 魚種間の照, かば焼全香気 H. S. V. の比較** ウナギ, アナゴ, ブリおよびアジの4魚種を用い, 前記の照, かば焼全香気 H. S. V. 調製法によつて得た照, かば焼全香気成分 H. S. V. を PEG 6000 (TPA) およびシリコン DC 550 の各保持相についてそれぞれガスクロ分析し, 比較のため調味液焙焼全香気 H. S. V. のガスクロ分析も同条件下で行なつた結果, Fig. 1 および Fig. 2 に示したごとくいずれも数個の成分ピークを示し, ピーク強度の相異を除けば4魚種間のガスクロマトグラムに大きな差異は認められなかつた。

**ウナギかば焼および素焼両 H. S. V. の比較** ウナギのかば焼および素焼の各全香気 H. S. V. を保持相 PEG 6000 (TPA) およびシリコン DC 550 でそれぞれガスクロ分析した結果, Fig. 3 および Fig. 4 に示したごとく, ウナギかば焼全香気からは強大な1成分ピークを含む5成分が検出されたが素焼全香気からは微小な成分ピークしか検出されなかつた。

**ウナギかば焼香気および調味液焙焼香気各カルボニル成分の分離, 同定** 1. ウナギかば焼香気カルボニル成分: ウナギ 490 g から得たウナギかば焼全香気を窒素ガス通気法で 0.2% 2,4-DNPH-2N-塩酸溶液トラップ中に導き, 分離したウナギかば焼香気カルボニル成分 2,4-DNPH の約 0.1 mg を 10 ml 三角フラスコ中で 2N-硫酸 0.075 ml を用い沸騰湯浴中 1 分間加温で分解し, 得られた遊離カルボニル成分の H. S. V. 5 ml をガスクロ分析した。なお内部標準物にイソアミルコール (H. S. V.) を用いた。その結果, Fig. 5(1) に示したごとく, ウナギかば焼香気カルボニル画分から内部標品を除いて5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 (あるいはアセトンまたはイソブチルアルデヒド) およびイソバレラルデヒド (またはメチルエチルケトン) の3成分を同定した。なお, ウナギかば焼全香気のガスクロマトグラムの上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

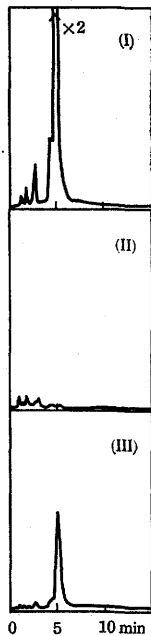


Fig. 3. GLC (PEG 6000) of whole flavor obtained from eel meat roasted with or without seasoning.

- (I) Roasted with seasoning.
- (II) Roasted without seasoning.
- (III) Roasted seasoning.

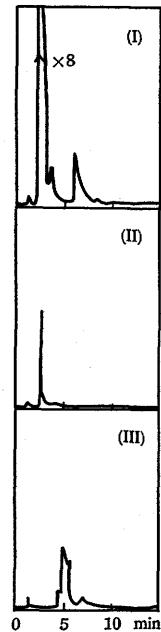


Fig. 4. GLC (Silicone DC 550) of whole flavor obtained from eel meat roasted with or without seasoning.

- (I) Roasted with seasoning.
- (II) Roasted without seasoning.
- (III) Roasted seasoning.

スクロ分析したウナギかば焼全香気とウナギかば焼香気カルボニル画分とのガスクロマトグラムを比較したところ、全香気 H. S. V. の低沸点画分の成分ピークの大部分がカルボニル成分であることが判明した (Fig. 5(3) を参照)。

2. 調味液焙焼香気カルボニル成分: 調味液 17 ml から得た調味液焙焼全香気から、前記同様に調味液焙焼香気カルボニル成分 2,4-DNPH を調製しガスクロ分析した結果、Fig. 6(1) に示したごとく内部標品を除いて4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 (あるいはアセトンまたはイソブチルアルデヒド) およびイソバレルアルデヒド (またはメチルエチルケトン) の3成分を同定した。

以上の結果から、ウナギかば焼香気カルボニル成分は主として使用調味液の焙焼カルボニル成分に起因していると判断される。

**ウナギかば焼香気および調味液焙焼香気各アルコール成分の分離、同定** 1. ウナギかば焼香気アルコール成分: ウナギ 500 g から得たウナギかば焼全香気を窒素ガス通気法で冷ヘキサン ( $-75^{\circ}\text{C}$ ) のトラップ中に一旦捕集し、このヘキサン溶液 (計 50 ml) にベンゼン 200 ml を加え、さらに 3,5-ジニトロ塩化ベ

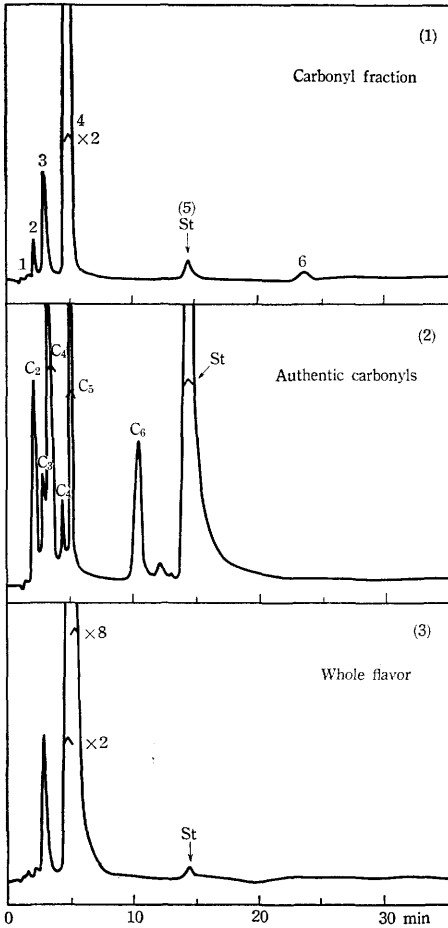


Fig. 5. GLC of carbonyls of eel meat roasted with seasoning.  
St=internal standard

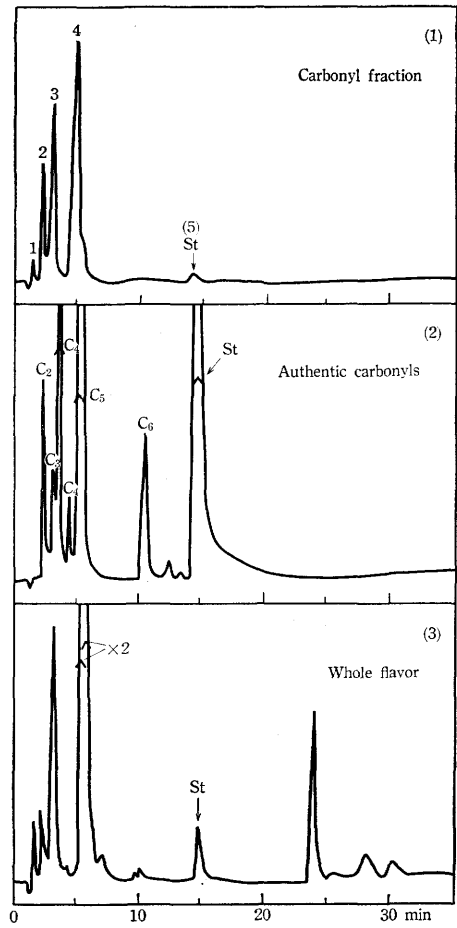


Fig. 6. GLC of carbonyls of roasted seasoning.  
St=internal standard

Table 1.  $t_R$  of carbonyls from eel meat roasted with seasoning and from roasted seasoning, in comparison with  $t_R$  of authentic carbonyls.

Peak No.	Sources	Eel meat roasted with seasoning	Roasted seasoning	Authentic carbonyls	
		$t_R$	$t_R$	Name	$t_R$
1		0.12	0.13		
2		0.15	0.16	Acetaldehyde	0.16
3		0.21	0.22	Propionaldehyde	0.22
				Acetone	0.24
				iso-Butyraldehyde	0.24
				n-Butyraldehyde	0.32
4		0.35	0.34	iso-Valeraldehyde	0.36
				Methylethylketone	0.36
				Caproaldehyde	0.72
(5)		(1.00)	(1.00)	(iso-Amylalcohol)*	(1.00)
6		1.60			

\* internal standard

Table 2.  $t_R$  of alcohols from eel meat roasted with seasoning and from roasted seasoning, in comparison with  $t_R$  of authentic alcohols.

Peak No.	Sources	Eel meat roasted with seasoning	Roasted seasoning	Authentic alcohols	
		$t_R$	$t_R$	Name	$t_R$
1		0.38	0.38	Ethanol (from benzoate)	0.40
				Ethanol (free)	0.40
(2)		(1.00)	(1.00)	(iso-Amylalcohol)*	(1.00)

\* internal standard

ンゾイル 0.25 g および酢酸ナトリウム 0.25 g を加えて、5°C で2時間放置後、これを5% 水酸化ナトリウム、5% 塩酸および蒸留水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮乾固して、ウナギかば焼香気アルコール成分の3,5-ジニトロベンゾエートを得た。このベンゾエートの微量を10 ml 三角フラスコ中で2% 水酸化カリウム 0.075 ml を用い沸騰湯浴中2分間加温で分解し、得られた遊離アルコール成分のH. S. V. 5 ml をガスクロ分析した。内部標準物にイソアミルアルコール (H. S. V.) を用いた。なお標品エチルアルコールのガスクロ分析は標品エチルアルコールの3,5-ジニトロベンゾエートから前記同様に再生させた遊離エチルアルコールならびに遊離標品エチルアルコールのそれぞれについて前記同様のガスクロ分析条件下で実施した (Fig. 7 (2), (3) を参照)。その結果、Fig. 7 (1) に示したごとく、ウナギかば焼香気アルコール画分から内部標品を除いて1成分が検出され、Table 2 に示したようにエチルアルコールを同定した。

2. 調味液焙焼香気アルコール成分の分離、同定: 調味液 10 ml から得た調味液焙焼全香気から前記と同様にして調味液焙焼香気アルコール成分の3,5-ジニトロベンゾエートを調製し、それを前記同様の操作、条件下でガスクロ分析した。その結果、Fig. 8(1) に示したごとく調味液焙焼香気アルコール画分から内部標品および痕跡のピークを除いて1成分が検出され Table 2 に示したようにエチルアルコールを同定した。

以上のごとく、ウナギの素焼香気中には存在しないが、ウナギのかば焼香気中に存在し、しかもそのガスクロマトグラム上で最大のピークを示す成分はエチルアルコールであることが判明した。このエチルアルコ

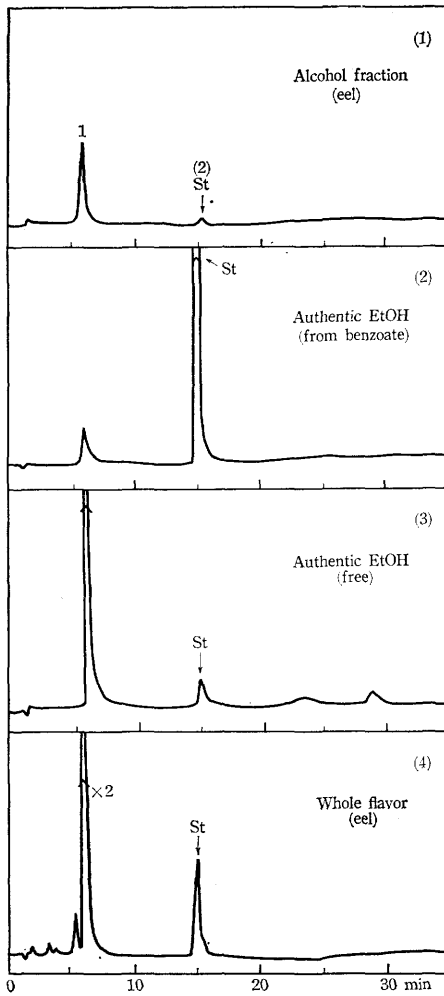


Fig. 7. GLC of alcohols of eel meat roasted with seasoning.  
St=internal standard

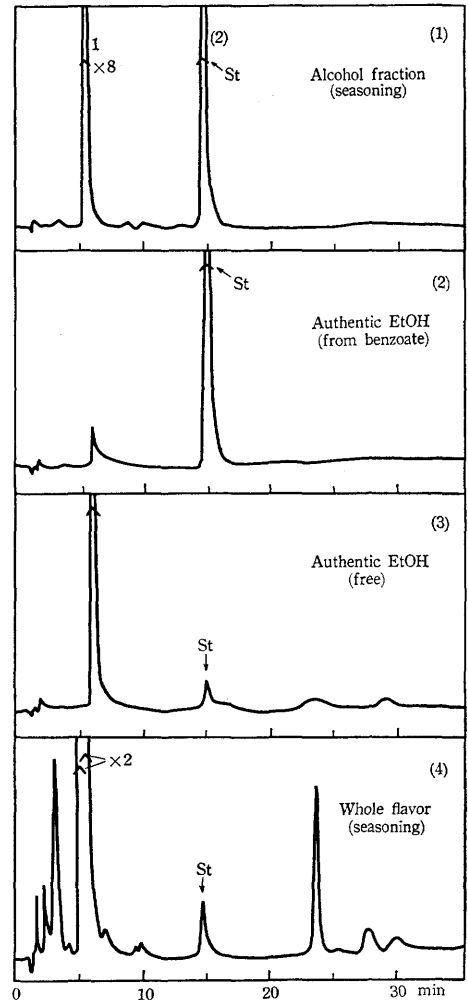


Fig. 8. GLC of alcohols of roasted seasoning.  
St=internal standard

ールは調味液焙焼香気中のエチルアルコールによるものとみなされる。

#### 要 約

1. 同一組成の調味液を用いて調製したウナギ、アナゴ、ブリおよびアジ4魚種の魚肉の照、かば焼の全香気 H. S. V. のガスクロマトグラムを比較した結果、ピーク強度の相異を除けば相互の H. S. V. に魚種間の差異は、ほとんど認められなかつた。
2. パネルテストの結果、ウナギかば焼香気にカルボニル画分および硫化水素が重要であると判断された。
3. ウナギかば焼に比べウナギ素焼は、芳香に劣り、その H. S. V. もはなはだ微少な成分ピークを示すだけであるが、芳香をもつウナギかば焼 H. S. V. は、5成分ピークを示し、そのうちの1成分は特に強大なピーク(エタノール)を示した。
4. ウナギかば焼香気ならびに調味液焙焼香気のカルボニル画分からそれぞれ5および4成分が検出され、

両者からアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド（あるいはアセトンまたはイソブチルアルデヒド）およびイソバレルアルデヒド（またはメチルエチルケトン）の3成分を同定し、ウナギかば焼全香気低沸点画分に認められる成分ピークの大部分が、カルボニル成分であることを認めた。これらのカルボニル成分は、かば焼調製時に使用した調味液の焙焼香気カルボニル成分に起因していると判断される。

5. ウナギかば焼香気ならびに調味液焙焼香気の各アルコール画分からそれぞれ1成分が検出されそれがエチルアルコールであることを確めた。ウナギかば焼全香気 H. S. V. の最大ピーク成分はエチルアルコールで、それはかば焼に使用した調味液焙焼香気中のエチルアルコールに起因しているとみなされる。

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私大研究設備助成補助金を受けた。記して感謝の意を表する。

おわりに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) 小幡弥太郎：食品の色・香・味，技報堂，東京，1961，p. 121.