

## 揮発性成分を指標としたベニズワイの品質評価 (第2報)

Evaluation of *Chionoectes Japonicas* Meat Quality by Volatile Analysis (2nd report)

矢野原泰士\*・小谷幸敏\*\*

Taishi Yanohara and Yukitoshi Kodani

\*食品開発研究所 アグリ食品科、\*\*食品開発研究所 食品加工科

蒸煮後のベニズワイの脚肉とカニミソにクエン酸を添加して pH を低下させ、においの変化について官能評価を行い、ガスクロマトグラフ質量分析装置によって揮発性成分の変動を解析した。その結果、pH の低下に伴って、カニをイメージさせるにおいと複数の揮発性成分が減少することを確認した。

### 1. はじめに

水産物のおいに関しましては、魚臭の抑制や加工による揮発性成分の変化について、古くから研究されてきた<sup>1)</sup>。そして、魚介類の生臭さを消すために、魚肉の洗浄<sup>2)</sup>、加工<sup>3)</sup>、発酵<sup>4)~5)</sup>、加熱時の香辛料の添加<sup>6)</sup>などが行われている。調味料を用いた調理の例としては、寿司、締めサバ、アジの南蛮漬けなどが挙げられる。この方法では、魚肉に酢酸を添加することによってアミン類が中和反応によって塩となり、気化しにくくなる。

境港で水揚げされるベニズワイは、水揚げ後に煮熟され、加工用として利用されることが多い。既報<sup>7)</sup>ではベニズワイの揮発性成分の大半が加熱によって増加することを確認している。そこで、本研究では、加熱したベニズワイのにおいが好ましく感じられる点に着目して、pH 変化による揮発性成分への影響を調べることを目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材料

平成 24 年に日本海で漁獲され、境港に水揚げされたベニズワイ (平均重量: 297.0±14.3g、甲羅の幅: 11.0±0.4cm) を用いた。中心温度 90℃で 10 分間蒸煮したものを試料とした。同一個体から脚肉とカニミソを採取し、試料 100%に対してクエン酸を 0 から 1.0%添加後に混合したものを試験に用いた。

#### 2.2 pH 測定

試料を 10 倍量の純水中で破碎して、pH メーター (株式会社堀場製作所製 F-24) により測定した。

#### 2.3 官能評価

ベニズワイの脚肉またはカニミソにクエン酸を 0 から 1.0%添加して混合した試料のにおいについて、3 段階絶対評価法 (1: カニのにおいを感じない、2: カニのにおいを少し感じる、3: カニのにおいを感じる) により当研究所職員 3 名で行った。試料は、官能評価まで 5℃で貯蔵、保管した。

#### 2.4 揮発性成分の捕集

試料 (脚肉またはカニミソ) 0.5g をスクリュウキャップ付き 10ml 容バイアル瓶に採取し、内部標準試料 (100ppm シクロヘキサノール溶液 10μl) を加え、50℃で 5 分間予備加温した。そして、DVB/CAR/PDMS を吸着材とした固相マイクロ抽出 (SPME) ファイバー (シグマアルドリッチジャパン(株)) をバイアル内に挿入し、ヘッドスペース中の揮発性成分を 50℃で 5 分間捕集した。

#### 2.5 揮発性成分の分析

捕集した揮発性成分は、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS-QP2010 Plus、株式会社島津製作所) により分

析した。分析結果は、試料 0.5g 当たりにおける各成分の総イオン数の内部標準物質に対する相対強度で表した。カラムは、DB-WAX カラム (60m × 0.32mm i.d. 膜厚 0.5μm, アジレントテクノロジー株式会社) を使用し、カラム温度は 35°C から 240°C まで 10°C/min で昇温した後、240°C で 10 分間保持した。キャリアガスにはヘリウムガス (2.44mL/min) を用い、注入口温度 200°C、イオン化電圧 70eV (EI), イオン源温度 200°C にて分析を行った。ガスクロマトグラフで分離された成分の同定は、Selection Ion Monitoring (SIM) 分析によって得られた質量スペクトルとの比較及びライブラリーリサーチシステム (NIST Mass Spectra Data Base) による検索により行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 pH の変化

添加したクエン酸の濃度に依存して、脚肉およびカニミソの pH が低下した (図 1)。カニミソは、脚肉と比較して pH が高く、1.0% 相当のクエン酸を添加した際は pH 4.24 であった。一方の脚肉は pH 3.13 だった。

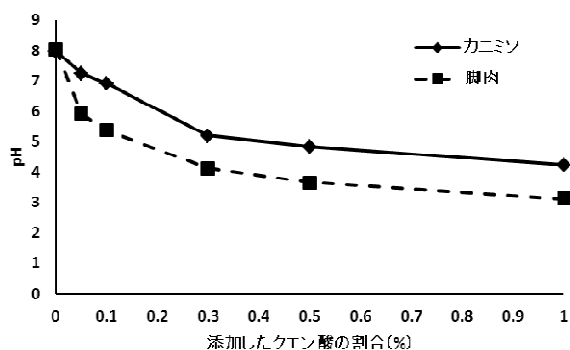


図 1 クエン酸添加による pH の変化

#### 3.2 官能評価

pH が低下するにつれて、加熱後のベニズワイから感じられるカニをイメージさせるにおいが官能的に減少する傾向が認められた。すなわち、脚肉では 0.1%、カニミソでは 0.3% のクエン酸を添加した際に pH 5.5 以下となり、カニのにおいを感じないと評価された (図 2)。

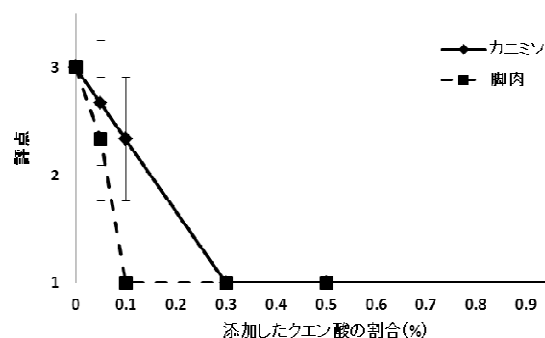


図 2 クエン酸添加によるにおいの変化

評点 カニのにおいを感じない (1), カニのにおいを少し感じる (2), カニのにおいを感じる (3)

#### 3.3 揮発性成分量の変動

ベニズワイの揮発性成分として、アミン 1 種類 (トリメチルアミン)、炭化水素 2 種類 (E)-2-ヘプテン、3-メチレン-ヘプタン)、ケトン 4 種類 (1-ペンテン-3-オン、2,3-ペンタンジオン、2,3-オクタンジオン、3,5-オクタジエン-2-オン)、アルデヒド 9 種類 (プロパナル、ペンタナル、ヘキサナル、(E)-2-ペンタナル、ヘプタナル、(E)-2-ヘキセナル、オクタナル、ノナナル、ベンズアルデヒド)、アルコール 7 種類 (エタノール、1-ヘプテン-4-オール、1-ペンテン-3-オール、1-ペンタノール、(Z)-2-ペンテン-1-オール、1-ヘキサノール、1-オクテン-3-オール)、エステル 2 種類 (酢酸エチル、プロピオン酸オクチルエステル) の計 25 種類を同定した (図 3、表 1)。

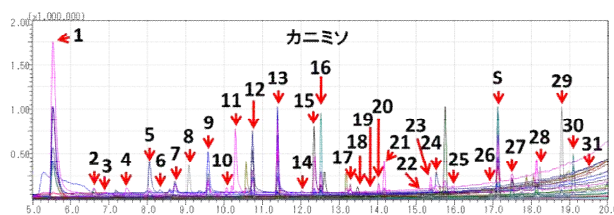
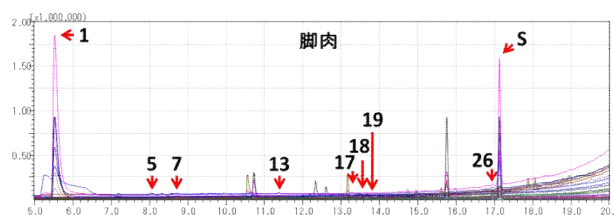


図 3 GC/MS のトータルイオンクロマトグラム

(表 1 に成分名を記載、S は内部標準物質)

表1 ベニズワイから検出された揮発性成分

Peak No.	保持時間 (min)	化合物名	検出部位	におい閾値* (水中 ppb)
Amines (1)				
1	5.5	Trimethylamine	脚肉、カニミソ	600
Hydrocarbons (2)				
2	6.6	(E)-2-heptene	カニミソ	
4	7.4	3-methylene-heptane	カニミソ	
Ketones (4)				
11	10.3	1-penten-3-one	カニミソ	
12	10.7	2,3-pentanedione	カニミソ	
24	15.5	2,3-octanedione	カニミソ	
30	19.1	3,5-octadien-2-one	カニミソ	
Aldehydes (9)				
3	6.9	Propanal	カニミソ	9.5
9	9.5	Pentanal	カニミソ	12
13	11.4	Hexanal	脚肉、カニミソ	4.5
15	12.3	(E)-2-pentenal	カニミソ	
17	13.2	Heptanal	脚肉、カニミソ	3
20	14.0	(E)-2-hexenal	カニミソ	17
22	15.1	Octanal	カニミソ	0.7
26	16.9	Nonanal	脚肉、カニミソ	1
31	19.5	Benzaldehyde	カニミソ	
Alcohols (7)				
7	8.7	Ethanol	脚肉、カニミソ	
14	12.0	1-hepten-4-ol	カニミソ	
16	12.5	1-penten-3-ol	カニミソ	
21	14.1	1-pentanol	カニミソ	
23	15.4	(Z)-2-penten-1-ol	カニミソ	
25	15.9	1-hexanol	カニミソ	
27	17.5	1-octen-3-ol	カニミソ	
Esters (2)				
5	8.0	Ethyl acetate	脚肉、カニミソ	
10	10.0	Propanoic acid, octyl ester	カニミソ	
Others (6)				
6	8.3	Unknown	カニミソ	
8	9.0	Unknown	カニミソ	
18	13.5	Unknown	脚肉、カニミソ	
19	13.6	Unknown	脚肉、カニミソ	
28	18.1	Unknown	カニミソ	
29	18.8	Unknown	カニミソ	

\*栄養と食糧, 29(3), p.147-152, J. Sci. Food Agric, 14, p.761-765, 日本食品科学工学会誌, 44(3), p.169-176 から引用による

官能評価の結果を基にして、脚肉は0から0.1%、カニミソは0から0.3%のクエン酸を添加した際の揮発性成分の変動について、ガスクロマトグラフ質量分析装置によって分析した結果、脚肉とカニミソで共通してトリメチルアミンが顕著に減少し(図4)、カニミソではヘキサナールと1-ペンテン-3-オールも減少した(図5)。

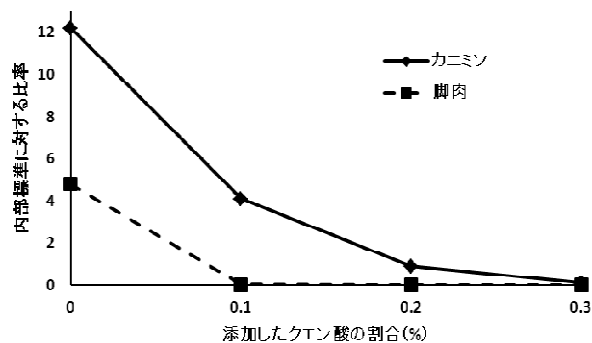


図4 トリメチルアミンの揮発量の変動

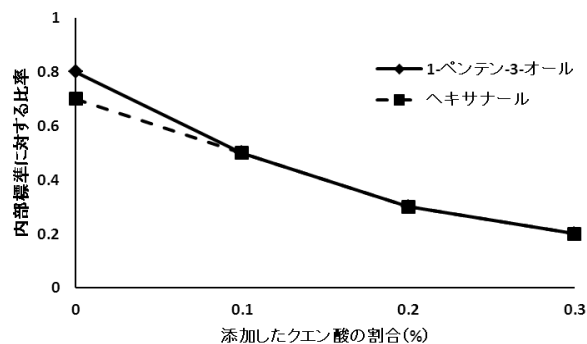


図5 揮発性成分の変動(カニミソ)

これらの成分のうち、トリメチルアミンは、中性よりもアルカリ性側で揮発量が増加することや魚臭を構成する成分の一つであることが報告されている<sup>8)</sup>。また、ヘキサナールは検知閾値が低いことから<sup>9)-11)</sup>、ベニズワイのにおいへの影響が推測された。しかし、青臭い、油が酸化したようなにおいを有しているため<sup>2)</sup>、好ましいにおいを形成している可能性は低いと思われる。

本研究では、カニの特徴的なにおい成分である含硫化合物<sup>12)</sup>やピラジン類などの加熱香気成分<sup>13)</sup>を検出できなかった。今後、固相マイクロ抽出法におけるヘッドスペース中の揮発性成分の捕集時間を長くするなどして、微量成分の濃縮法を改善する予定である。

#### 4. おわりに

- (1) カニミソは、脚肉と比較して pH 緩衝能が高いことがわかった。
- (2) 官能評価により、pH の低下に伴ってベニズワイのにおいが減少することを確認した。
- (3) ベニズワイの揮発性成分として、アミン 1 種類、炭化水素 2 種類、ケトン 4 種類、アルデヒド 9 種類、アルコール 7 種類、エステル 2 種類の計 25 種類を同定した。
- (4) ベニズワイのにおいを形成している成分として、トリメチルアミン、ヘキサナール、1-ペンテン-3-オールを推定した。

## 文 献

- 1) 太田静行；魚臭・畜肉臭，恒星社厚生閣 p.1-88(1981).
- 2) 小泉鏡子・平塚聖一・青島秀治・加藤登；カツオ血合肉の鮮度および洗浄回数が洗浄肉の品質に与える影響，日本水産学会誌，78(4)，p.736-741 (2012).
- 3) 篠原満寿美・瀧口克己；ボラ肉の臭気と晒し・マスキングによる臭気抑制効果，福岡県水産技術海洋センター研究報告，14，p.137-140(2004).
- 4) 石黒恭佑・若林秀彦・川口宏和；かつお節製造工程中における香気とその成分の変化，日本食品科学工学会誌，48(8)，p.570-577(2001).
- 5) 堂本信彦・王鏗智・森徹・木村郁夫・郡山剛・阿部宏樹；穀醤油醸造技術を応用した新規魚醤油の開発，日本水産学会誌，67(6)，p.1103-1109(2001).
- 6) 笠原賀代子；蒸し煮マイワシ揮発性成分に及ぼす香辛料の抗酸化効果，日本食品科学工学会誌，51(2)，p.98-101(2004).
- 7) 矢野原泰士・小谷幸敏；揮発性成分を指標としたベニズワイの品質評価（第1報），鳥取県産業技術センター研究報告，15，p.58-61(2012).
- 8) Ganeko, N., Shoda, M., Hirohara, I., Bhadra, A., Ishida, T., Matsuda, H., Takamura, H., Matoba, T.; Analysis of volatile flavor compounds of sardine (*Sardinops melanostica*) by solid phase microextraction, Journal of Food Science, 73, S83-S88(2008).
- 9) 菊池武昭・和田俊・鈴木平光；魚肉の異臭発現における揮発性塩基と揮発性酸の意義，栄養と食糧，29(3)，p.147-152(1976).
- 10) Gaadagni, G. D., Buttery, G. Ron., Okano, S.; Odour thresholds of some organic compounds associated with food flavours, J. Sci. Food Agric, 14, p.761-765(1963).
- 11) 小林彰夫；食品香気研究法の最近の進歩，日本食品科学工学会誌，44(3)，p169-176(1997).
- 12) Hayashi, T., Ishii, H., Shinohara, A.; Novel model experiment for cooking flavor research on crab leg meat, Food Rev. International, 6, p.521-536(1990).
- 13) 安藤政之・大沢直人；水産加工品とフレーバー，New Food Industry, 30(2)，p.9-15(1988).