

揮発性成分を指標としたベニズワイの品質評価（第3報）

Evaluation of *Chionoecetes japonicus* Meat Quality by Volatile Analysis (3rd 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

蒸煮したベニズワイを試料として、微量揮発性成分の検出法を検討した。その結果、微極性カラムを用いた SPME-GC-MS によって、ピラジン類などの微量揮発性成分を検出可能であることがわかった。また、官能評価の結果と組み合わせて、ベニズワイのにおいを形成する複数の成分を推定した。

1. はじめに

食品のにおいは、数多くの微量揮発性成分から成り立っている。におい成分の測定には、GC（ガスクロマトグラフ）、GC/O（GC/Olfactometry）、GC-MS（ガスクロマトグラフ質量分析装置）、におい識別装置などが利用されていて、分析された揮発性成分のうち、どの成分が食品のにおいに関与しているかを解明することが現在の研究の中心である¹⁾。近年、通常の分析では検出できない微量揮発性成分が注目され、GC/Oなどを活用した研究が行われている²⁾。

甲殻類を含む水産物のにおい成分については、新鮮魚臭、鮮度低下魚臭、異臭魚臭、加工品の香気成分などについて多くの報告がなされている^{3~4)}。一般的に、新鮮な魚介類では、においはあまり強くないが、鮮度の低下や加工によって強くなることが知られている。

既報^{5~6)}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、ベニズワイのにおいを形成する成分として、複数の成分を推定した。しかし、カニの特徴的なにおいとして報告されている含硫化合物⁷⁾やピラジン類⁸⁾などは検出できていない。そこで、本研究では微量揮発性成分を検出可能な測定条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

平成 25 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：366±40g、甲羅の幅：10.8±0.5cm）を用いて、中心温度 90℃で 10 分間蒸煮したものを試料とした。

2.2 揮発性成分の捕集

スクリーキャップ付き 10ml 容バイアル中に、脚肉またはカニミソ（肝臓）0.5g を採取し、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 分間加温した。その後、DVB/CAR/PDMS を吸着材とした SPME ファイバー（シグマアルドリッチ株）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 15 分間捕集した。

2.3 揮発性成分の分析

揮発性成分の分析には、GC/MS-QP2010 Plus（梶島津製作所）を使用した。Rtx-5MS カラム（30m×0.25mm i.d. RESTEK 社）を装着し、オープン温度は 35℃から 240℃まで 10℃/min の速度で昇温した。ヘリウムガスをキャリアとし、流速は 2.44mL/min、注入口温度は 200℃、スプリット比は 1:1 とした。イオン化電圧は 70eV (EI)、トランスファーライン 250℃、イオン源温度 200℃に設定し、Scan 測定 ($m/z=33\sim 200$) および選択イオンを $m/z=42, 45, 79, 80, 94, 108$ に設定した選択イオン検出法 (SIM) による測定を行った。ガスクロマトグラフで分離された成分の同定は、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。

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。

2.4 pH 低下に伴って減少する成分の同定

既報において、pH の低下に伴って、カニをイメージさせるにおいが減少することを確認している⁹⁾。そこで、脚肉に対しては 0 から 0.1%、カニミソに対しては 0 から 0.3% 相当のクエン酸を添加した際の揮発性成分の変動について分析した。内部標準物質に対する相対強度の値を基にして、未添加区を 100% とした場合に、添加区で 10% 以下へと減少する成分を選抜した。

3. 結果と考察

3.1 揮発性成分の同定

蒸煮したベニズワイの揮発性成分を調べた結果、脚肉と比較してカニミソの方が、明らかに多くの成分が検出された (図 1)。蒸煮したベニズワイの揮発性成分として、アミン 1 種類、炭化水素 27 種類、ケトン 4 種類、アルデヒド 14 種類、アルコール 13 種類、含硫化合物 2 種類、ピラジン類 2 種類の計 63 種類を同定した (表 1)。これらのうち、カニミソのみで検出されたものが 35 成分あり、脚肉とカニミソで共通して検出されたものは 11 成分であった。

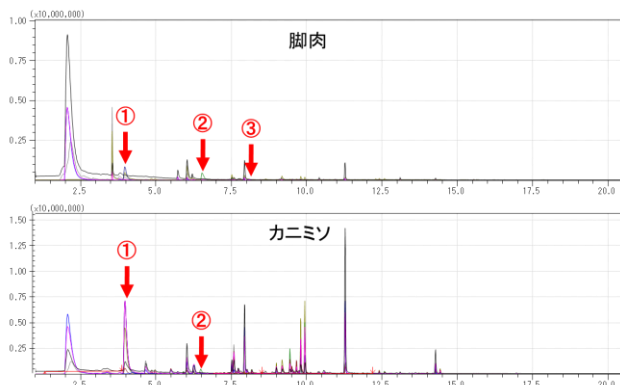


図 1 GC/MS のイオンクロマトグラム

①: ジメチルジスルフィド、②: 2, 5-ジメチルピラジン、
③: トリメチルピラジン

表 1 ベニズワイの揮発性成分

	保持時間 (min)	化合物名	検出部位
Amines (1)	2.0	Trimethylamine	脚肉、カニミソ
Hydrocarbons (27)	4.5	3,3-Dimethyl-1,6-heptadiene	カニミソ
	4.8	3-Methyl-1,4-heptadiene	カニミソ
	4.9	(Z,Z)-3,5-Octadiene	カニミソ
	5.9	(Z)-3-Octen-1-yne	カニミソ
	6.8	4-Ethyl-3-octene	カニミソ
	7.1	4-Ethyl-octane	脚肉
	7.1	Undecane	カニミソ
	7.2	5-Methyl-nonane	脚肉
	7.9	Decane	脚肉、カニミソ
	8.8	2,5-Dimethyl-undecane	カニミソ
	9.6	(E)-2-Dodecen-4-yne	カニミソ
	10.1	7-Methyl-tridecane	脚肉
	11.1	(E)-5-Dodecene	カニミソ
	11.1	(E)-5-Tridecene	脚肉
	11.2	Dodecane	脚肉、カニミソ
	12.0	2,7-Dimethyl-1,7-octadiene	カニミソ
	12.2	2-Methyl-dodecane	カニミソ
	12.8	Tridecane	脚肉
	13.4	3,5-Dimethyldodecane	カニミソ
	13.4	Pentadecane	脚肉
	13.6	2,4-Dimethyldodecane	カニミソ
	13.6	4-Ethyl-decane	脚肉
	13.7	1,11-Dodecadiyne	カニミソ
	13.8	2-Butyl-1-decene	脚肉
	14.2	Tetradecane	脚肉、カニミソ
	15.1	3,8-Dimethyl-undecane	カニミソ
	15.6	Hexadecane	カニミソ
ketones(4)	7.6	2,3-Octanedione	カニミソ
	9.4	2-Nonanone	脚肉、カニミソ
	12.7	2-Undecanone	カニミソ
	13.5	3-Decen-2-one	カニミソ
Aldehydes (14)	3.3	3-Methyl-butanal	カニミソ
	4.2	(E)-2-Octenal	脚肉
	4.6	Hexanal	脚肉、カニミソ
	5.5	2-Hexenal	カニミソ
	6.2	(E)-4-Heptenal	カニミソ
	7.3	Benzaldehyde	カニミソ
	7.7	2-Ethyl-3-methyl-butanal	脚肉
	8.0	Octanal	カニミソ
	8.1	(E,E)-2,4-Heptadienal	カニミソ
	9.7	Nonanal	脚肉、カニミソ
	10.5	(E,Z)-2,6-Nonadienal	カニミソ
	10.6	(E)-2-Nonenal	カニミソ
	12.4	(E)-2-Dodecenal	脚肉
	13.1	(E,E)-2,4-Decadienal	カニミソ
Alcohols (13)	3.2	1-Penten-3-ol	脚肉、カニミソ
	3.8	3-Methyl-1-butanol	脚肉、カニミソ
	5.7	1-Hexanol	カニミソ
	7.1	(E)-2-Nonen-1-ol	カニミソ
	7.5	1,7-Octadien-3-ol	カニミソ
	7.6	1-Octen-3-ol	脚肉
	7.7	2-Methyl-2-penten-1-ol	カニミソ
	8.4	2-Ethyl-1-hexanol	脚肉
	9.1	1-Octanol	脚肉
	10.0	Phenylethyl alcohol	脚肉
	12.4	10-Undecyn-1-ol	カニミソ
	12.6	2,7-Octadien-1-ol	カニミソ
	14.1	3-Tetradecyn-1-ol	カニミソ
Sulfur compounds (2)	3.9	Dimethyl disulfide	脚肉、カニミソ
	10.9	Benzyl methyl sulfide	脚肉
Pyrazines (2)	6.5	2,5-Dimethyl-pyrazine	脚肉、カニミソ
	8.0	Trimethyl-pyrazine	脚肉

既報の結果⁵⁻⁹⁾と比較して、多くの成分を同定することができた理由として、高極性カラム (DB-WAX) で

はカラムへの吸着等により十分に分離されなかった成分が微極性カラム (Rtx-5MS) では分離したことが考えられる。また、感度の高い選択イオン検出法を用いることによって、ジメチルジスルフィドやピラジン類を同定することができた。

3.2 pH低下による揮発性成分の変動

可食部の pH を低下させた際に顕著に減少する成分の絞り込みを行った結果、10 個の成分が選抜された。脚肉とカニミソで共通してトリメチルアミン、デカン、ドデカン、テトラデカン、2-ノナン、1-ペンテン-3-オールが顕著に減少し、カニミソでは、3,5-オクタジエン、4-エチル-3-オクテン、4-ヘプテナール、オクタナールが顕著に減少することを確認した。

これらの中には、先に報告したトリメチルアミンと1-ペンテン-3-オールに加え⁶⁾、魚介類のにおいを形成する成分として報告されている2-ノナン、4-ヘプテナール、オクタナールも含まれていた⁹⁾。

今後は、GC/O やにおい識別装置を利用して、蒸煮したベニズワイのにおいを形成する微量揮発性成分について、さらに検討していく予定である。

4. おわりに

- (1) 従来の高極性カラムを用いた分析では、ピラジン類などの微量揮発性成分を検出できなかったが、微極性カラムを用いることによって検出が可能になった。
- (2) カニをイメージさせるにおいの消失 (pH の低下) に伴って顕著に減少する成分として、10 個の成分を選抜した。
- (3) 脚肉のにおいを形成している成分として、トリメチルアミン、2-ノナン、1-ペンテン-3-オールが含まれることを推測した。
- (4) カニミソのにおいは、トリメチルアミン、2-ノナン、4-ヘプテナール、オクタナール、1-ペンテン-3-オールなどによって形成されていると推測した。

文献

- 1) 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).
- 2) 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).
- 3) 榊原英公・林和夫; 魚臭の分析, 油化学, 38(10), p.848-855(1989).
- 4) 宮崎泰幸; 水産物のにおいと異臭, *Foods & food ingredients journal of Japan*, 219(3), p.257-263(2014).
- 5) 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).
- 6) 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2報), 鳥取県産業技術センター研究報告, 16, p.32-35. (2013).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) 池田静徳; 魚介類の微量成分, 恒星社厚生閣, p.110-142, 東京(1981).