

缶詰魚肉の香臭成分に関する研究 (第4報)

サバ缶詰魚肉の揮発性酸性成分 および揮発性塩基性成分

Studies on the Odor of Canned Fish (Part 4)

Volatile Acidic and Basic Components of Canned Mackerel

大山重信

Shigenobu OYAMA

(Received June 30, 1978)

Canned mackerel was stored for 12 months. In the course of storage, volatile acidic and basic fractions were obtained several times from the canned fish meat by steam distillation, and these fractions were analyzed by gas chromatography.

1. Formic acid, acetic acid, propionic acid, and *n*-butyric acid were detected in common in the volatile acidic fractions. Acrylic acid and *n*-caproic acid were also detected.

2. Ammonia and *n*-propylamine were common to the volatile basic fractions. *n*-Butylamine was detected, too.

3. In the all above-mentioned components, *n*-propylamine was the most noteworthy, because its peak area in chromatogram increased remarkably with the time of storage.

I 緒 言

さきに筆者はタイ、カツオ、サバ、イカの鮮魚臭について報告¹⁾し、さらにこれらの魚肉を、缶詰製造の時と同じ条件で缶に肉詰めして蒸煮したときのおいについても報告²⁾した。今回は、これらの缶に肉詰めして蒸煮した魚肉のうち、サバのものを巻き巻めて殺菌処理した後、37°Cで1年間にわたって貯蔵し、貯蔵期間中5回にわたって缶詰魚肉の揮発性酸性成分と揮発性塩基性成分についてガスクロマトにより調べた結果を述べることにする。

一般に、魚種は同一であっても鮮度、捕獲場所、季節などが異なると、魚体成分が変動するが、本報で用いたサバ試料は、前報^{1,2)}において用いた試料と同時に入手し、同時に処理したものの一部であるので、本報の結果と前報^{1,2)}の結果とを比較することにより、缶詰製造途中および缶詰貯蔵中における魚肉のおい成分の変動を検討することができる。

II 実験方法

1. 試料魚

試料は前報^{1, 2)}で使用したサバ, *Scomber japonicus*, の一部である。

2. 鮮魚から巻締実缶を得るまでの処理操作

前報³⁾と同様にして製造した。すなわち、

- a. 魚体を流水中で解凍
- b. 頭部, 内臓, ひれを切断除去して Bé 3° のブライン中で魚体を洗滌
- c. 缶高に合わせて魚体を切断
- d. Bé 13° のブライン中に20分間浸漬
- e. ヒラ 2号缶に肉詰
- f. レトルト中で95°C, 40分間蒸煮
- g. ドリップ除去
- h. Bé 3° のブライン約45mlを添加
- i. 減圧下 (35-40cmHg), 東洋製缶モデル 5・サニタリー・バキューム・シーマーで巻締
- j. 10lbs (115.2°C), 90分間殺菌
- k. 冷却

以上のようにして製造した実缶は37°Cで保存した。

3. 揮発性成分の捕集

1) 揮発性酸性区分の捕集

開缶して魚肉をとり出し, 3回ミンチにかけ 500gをはかりとり, これに蒸留水 250mlと, 開缶して得られた液汁のうち肉 500g相当量の液汁とを加えて常圧水蒸気蒸留し, 留出液を 0.1N 苛性ソーダ 100mlで受け, 留出液 4 lを得た。次に, この留出液のpHを7.5-8.0に調整し, 液量が10ml以下になるまで減圧濃縮 (水浴温度は60°C以下) した後, 分液漏斗に移し, 塩化ナトリウム飽和とし, エーテルを約5倍量加えてから濃塩酸 2 mlを加え, 激しくふって酸性成分をエーテル層へ移した。このエーテルの抽出を5回くり返し, エーテル層だけを集めて, 無水芒硝で脱水後, 0.1mlとなるまで濃縮し, これをガスクロマトグラフィにより分析した。

2) 揮発性塩基性区分の捕集

試料魚肉, 蒸留水, 液汁量などは酸性区分捕集の場合と同様にして水蒸気蒸留し, 留出液を0.1 N硫酸 100mlで受け, 留出液 4 lを得た。次に, この留出液のpHを6.0-6.5に調整し, 液量が10 mlになるまで減圧濃縮した後, 分液漏斗に移し, 塩化ナトリウム飽和とし, エーテルを約5倍量加えてから固形苛性ソーダ 2 gを加え, 激しくふって塩基性成分をエーテル層へ移した。その後は酸性区分の場合と同様に行った。

4. ガスクロマトグラフィ

装置は島津GC1Bを用い、成分の同定はretention time (t_R) の比較および標準物質を用いる内部標準法により行った。分析のさいのクロマトグラフの条件は次のとおりであった。

1) 揮発性酸性区分

充填剤はDEGS+H₃PO₄, 5-1%, 60/80 mesh を使用した。詳細はFig. 1に付記した。

2) 揮発性塩基性区分

充填剤はトリエタノールアミン, 25%, 60/80 mesh を用いた。詳細はFig. 2に付記した。

5. ピーク面積の比較

各ピークの面積はガスクロへの試料注入量によって相異なるので、注入量1 μ ℓ当りの面積を計算し、それを100倍した数値Aを求めた。そして、同一成分についての、その缶詰製造直後（または缶詰保存中にその成分が初めて検出されたとき）のA (A₀) に対する比 (RA) を計算して、缶詰保存期間とともにそのピーク面積がどのように増加するかを調べた。

$$A = \frac{h \times d}{v} \times 100 \quad h = \text{ピークの高さ}$$

d = 半値巾

v = 注入量

$$RA = \frac{A_n}{A_0}$$

A₀ = 缶詰製造直後（または缶詰保存中にその成分が初めて検出されたとき）のA

A_n = nヵ月保存したものについてのA

III 結果および考察

実験方法の項で述べたようにして製造したサバ缶詰魚肉から、缶詰製造直後と製造後1, 2, 3, 12ヶ月目に揮発性酸性区分および揮発性塩基性区分をそれぞれ捕集して、ガスクロ分析した時のクロマトグラムをFig.1および2に示した。Table 1および2は、これらのクロマトグラムにみられる各ピークの t_R , , relative t_R および同定した成分名と対比したものである。

1. 揮発性酸性区分について

缶詰製造直後の缶詰魚肉および製造後保存して1, 2, 3, 12ヶ月目にガスクロ分析に供した缶詰魚肉のいずれからもギ酸, 酢酸, プロピオン酸および *n*-酪酸が検出された。12ヶ月間保存のものにはアクリル酸も検出され、さらに *n*-バレリアン酸らしいものも検出されたが、このものの relative t_R と標品のそれとの差がやや大きいのでバレリアン酸とは断定し難い。2, 3, 12ヶ月間保存のものにはカプロン酸も検出された。以上の他に3種のピーク, すなわちピークNo.2, 3, 4もあわせて検出されたが、いずれも同定できなかった。

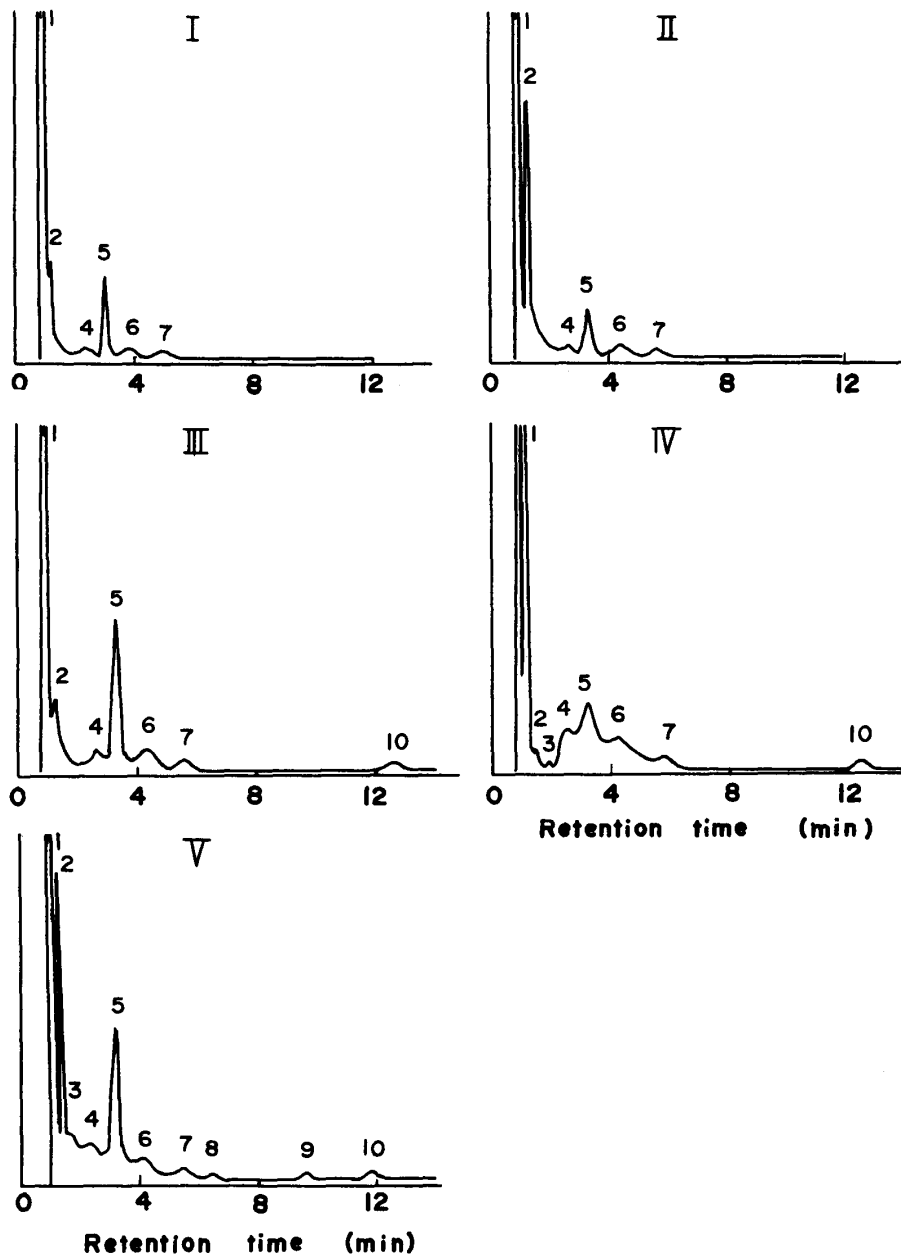


Fig. 1. Gas chromatograms for the volatile acidic fractions obtained from canned mackerel.

I; Can was opened immediately after canning, and the contents were analyzed by gas chromatography.

II; Can was stored for one month, and then the contents were analyzed by gas chromatography.

III, Can was stored for 2 months.

IV; Stored for 3 months.

V; Stored for 12 months.

Volume of ether solution injected to chromatograph. I; 10 μ l. II; 8 μ l.

III; 6 μ l. IV; 2 μ l. V; 4 μ l.

Column; 4mm ϕ \times 2.25m.

Flow rate; 40ml/min.

Packing; DEGS + H₃PO₄.

Column temp.; 130 $^{\circ}$ C.

Liquid phase; 5 - 1%.

Detector; TCD.

Support; chromosorb W.

Detector temp.; 200 $^{\circ}$ C

Mesh; 60/80.

Range; 4mV.

Carrier gas; helium.

Injection temp.; 250 $^{\circ}$ C.

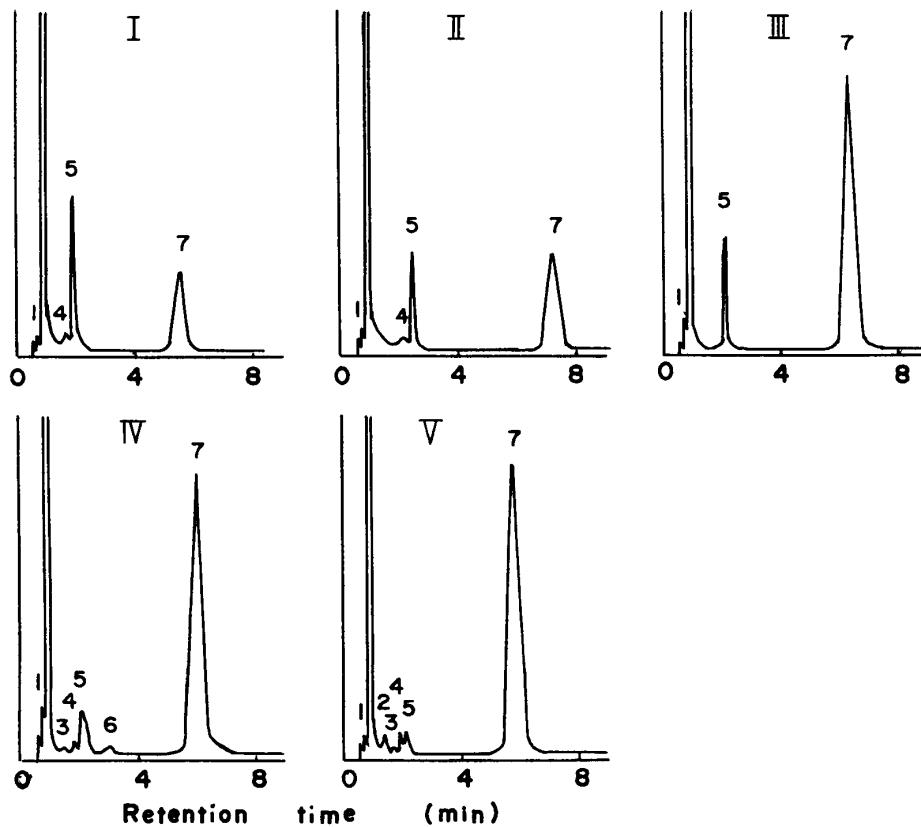


Fig. 2. Gas chromatograms for the volatile basic fractions obtained from canned mackerel.

I, II, III, IV, V; Refer to the footnote of Fig.1 except the volume of ether solution injected to chromatograph.

Volume of ether solution injected to chromatograph. I; 10 μ l. II; 6 μ l.

III; 4 μ l. IV; 2 μ l. V; 1 μ l.

Column; 4mm ϕ \times 2.25m. Flow rate; 100ml/min.
 Packing; TEA. Column temp.; 90°C.
 Liquid phase; 25%. Detector; TCD.
 Support; shimalite. Detector temp.; 150°C.
 Mesh; 60/80. Range; 4mV.
 Carrier gas; helium. Injection temp.; 200°C

Table 1. Values of t_R and relative t_R of the volatile acidic components found in canned mackerel.

Months of storage	0		1		2		3		12		Authentic fatty acid		
	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	Name
Peak No.													
1	0.88	0.29	0.95	0.28	0.95	0.29	0.90	0.28	0.90	0.29	0.80	0.25	Formic
2	1.21	0.39	1.28	0.38	1.39	0.43	1.30	0.40	1.32	0.42			
3							1.60	0.49	1.80	0.57			
4	2.32	0.75	2.60	0.78	2.61	0.80	2.58	0.80	2.45	0.78			
5	3.08	1.00	3.35	1.00	3.25	1.00	3.24	1.00	3.15	1.00	3.20	1.00	Acetic
6	3.82	1.24	4.22	1.26	4.20	1.29	4.15	1.28	4.05	1.29	4.00	1.25	Propionic
7	5.00	1.62	5.64	1.68	5.60	1.72	5.62	1.73	5.47	1.74	5.30	1.66	<i>n</i> -Butyric
8									6.45	2.05	6.25	1.95	Acrylic
9									9.47	3.01	8.50	2.66	<i>n</i> -Valeric?
10					12.80	3.94	12.42	3.83	11.85	3.76	12.40	3.88	<i>n</i> -Caproic

Table 2. Values of t_R and relative t_R of the volatile basic components found in canned mackerel.

Months of storage	0		1		2		3		12		Authentic volatile base		
	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	t_R	Relative t_R	Name
Peak No.													
1	0.68	0.35	0.80	0.33	0.74	0.35	0.70	0.35	0.78	0.39			
2									1.45	0.73			
3							1.60	0.80	1.65	0.83			
4	1.75	0.91	2.15	0.90			1.70	0.85	1.82	0.91			
5	1.92	1.00	2.40	1.00	2.10	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.15	1.00	Ammonia
6							3.00	1.50			3.34	1.55	<i>n</i> -Butylamine
7	5.55	2.89	7.15	2.98	6.30	3.00	6.00	3.00	5.75	2.88	6.38	2.97	<i>n</i> -Propylamine

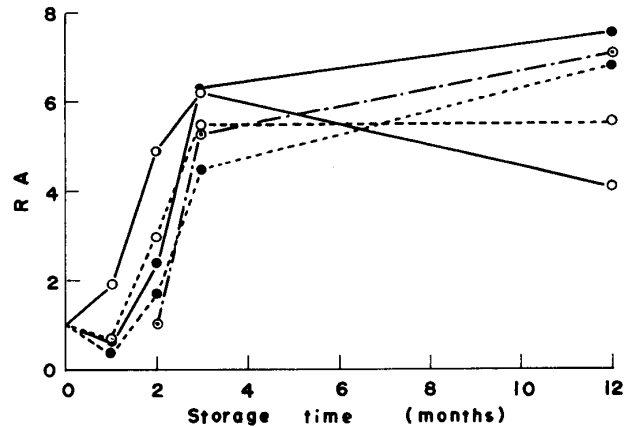


Fig. 3. Changes of RA* for the several volatile acidic components found in canned mackerel.

*; Refer to text.

- ; Formic acid.
- ; Acetic acid.
- ; Propionic acid.
- ; Butyric acid.
- ⊙-----; Caproic acid.

2)
 蒸煮肉²⁾について同定されたものはギ酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸があつて、缶詰製造直後の魚肉でも同様であつたが、この他に蒸煮肉には1個、製造直後には2個のピークが検出された。すなわち、ピークの数、缶詰製造直後に6個であつたが、2ヶ月目には7個、3ヶ月目には8個、12ヶ月目には10個となり、保存期間が長くなるにつれてピーク数が増加した。

次に、同定されたピークだけについてRAを求め、それが保存月数とともにどのように変化するかをグラフにしてみるとFig. 3のようになった。3ヶ月間保存のものはFig. 1のクロマトグラムをみればわかるようにピークの分離が悪く各ピークの面積を求めにくいのでRAが過大になっているかもしれない。また、ギ酸のピークはエーテルのピークと重複するため面積が計算しにくい。全体的には、いずれの成分もそのRAは保存期間とともに増大し、これらの成分中に特に特長とすべきものはないようであつた。

2. 揮発性塩基性区分

缶詰製造直後の魚肉および製造後1, 2, 3, 12ヶ月間保存したもののいずれにもアンモニア、*n*-プロピルアミンが同定され、3ヶ月間保存のものには、*n*-ブチルアミンも検出された。その他に同定できなかった4個のピーク、すなわちピークNo. 1, 2, 3, 4も存在した。同定された3種類の塩基のうち特に *n*-プロピルアミンの分離は非常に良好であつた。

2)
 蒸煮肉²⁾にはトリメチルアミン、アンモニアおよび *n*-プロピルアミンを含めて4個のピークが検

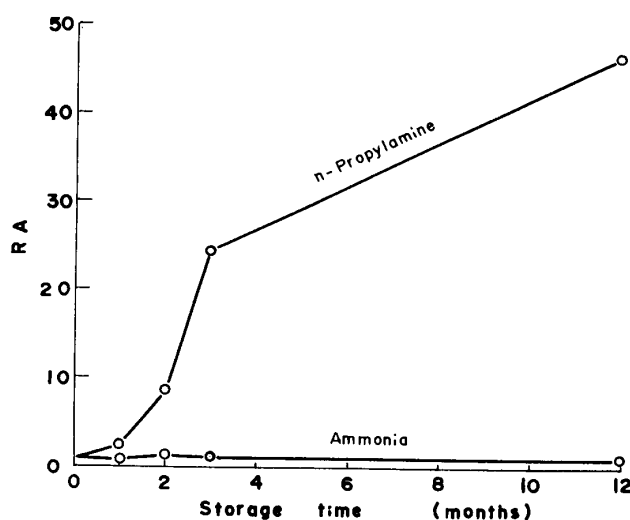


Fig. 4. Changes of RA* for ammonia and *n*-propylamine found in canned mackerel.
* ; Refer to text.

出され、缶詰製造直後のものにアンモニア、*n*-プロピルアミンを含めて4個のピークが検出された。12ヶ月間保存のものではピーク数が6個に増加した。

アンモニアと*n*-プロピルアミンのRAを求めて図にしてみるとFig. 4のようになった。すなわち、アンモニアは12ヶ月間におよぶ保存期間を通じて、そのRAはほとんど一定の状態にあるが、*n*-プロピルアミンのRAは保存期間とともに大きく増加し、12ヶ月間で缶詰製造直後の46倍にも達した。前述の酸性成分を含めて考えても、*n*-プロピルアミンのようにRAが製造直後の46倍にも達するものは他に見当たらないので、*n*-プロピルアミンの増加は極めて特異的であり注目に値する。

イワシ水煮缶詰⁴⁾では製了後3ヶ月ないし6ヶ月を経過すれば、熟成によって適当な塩味になる。また、イワシ油漬缶詰⁴⁾では約4-18ヶ月貯蔵すると特有の香味を発生する。前報³⁾で筆者が得た結果によれば、サバ缶詰内容物のおいが熟成臭に達するには約9ヶ月を要した。本報における缶詰の貯蔵期間は12ヶ月間であるので、熟成臭に達するためには十分な長さの期間である。この保存期間中に酸性成分のピーク面積はいずれもほぼ同様に増加し、増加の様相が特異的とみられるものは見当らなかった。これに反し、塩基性成分のうち*n*-プロピルアミンのピーク面積は著しく増大し、12ヶ月の保存期間中に製造直後の面積の46倍にも達した。このことは、この物質がサバ缶詰の熟成臭に大きく関与していることを示すものと思われる。

n-プロピルアミンが何に由来してこのように多量に増加するかは別途に実験して確認してみたい。また、現在のところ、シロザケ缶詰の石油臭のような例⁵⁾を除いて缶詰内容物のおいに関する詳細な報告は見当たらないようである。缶詰食品は第1報¹⁾で述べたように、保存中に缶詰食

品特有のにおいを有するようになり、食品本来の香臭が失われてしまう傾向がある。このことは場合によって利点ともなるが、反面欠点となる場合もあるので、缶詰のよりよい利用のために、このような観点からの研究も必要と考えられる。本報および前報^{1,2)}では、におい成分のうち主として酸性成分と塩基成分とについて報告したが、においを解明するためには、においに関与する中性成分の検討が非常に重要であるので、中性成分については機会を改めて検討し報告することとしたい。

IV 要 約

サバ缶詰を製造し37°Cで12ヶ月間にわたり保存して、その間に缶詰魚肉から得られた揮発性酸性区分と揮発性塩基性区分に含まれる成分の変動をガスクロマトにより調べた。

1. 揮発性酸性成分としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸および *n*-酪酸、揮発性塩基性成分としてはアンモニアおよび *n*-プロピルアミンが、缶詰製造直後から12ヶ月間にわたる保存の間に行った分析の度毎に検出された。その他に、揮発性酸性成分としてアクリル酸とカプロン酸、揮発性塩基性成分として *n*-ブチルアミンが検出された。

2. 以上の各成分の中で最も注目されたのは *n*-プロピルアミンであって、このもののピーク面積は缶詰保存期間とともに著しく増加し、12ヶ月間で缶詰製造直後の約46倍に達した。このことは *n*-プロピルアミンがサバ缶詰の熟成臭に特に関与していることを示すものと思われた。

文 献

- 1) 大山重信：家政誌., **24**, 694 (1973)
- 2) 大山重信：家政誌., **26**, 470 (1975)
- 3) 大山重信：家政誌., **26**, 109 (1975)
- 4) 谷川英一, 元広輝重, 秋場 稔：缶詰製造学, P. 275, 恒星社厚生閣 (1969)
- 5) T. Motohiro: *Mem. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, **10** (1), 1 (1962)