

## 缶詰魚肉の香臭成分に関する研究(第5報)

### イカ缶詰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 5)

### Volatile Acidic and Basic Components of Canned Cuttlefish

大山重信

Shigenobu OYAMA

(Received September 2, 1980)

Canned cuttlefish was stored for two months at 37°C, and the volatile acidic and basic fractions from the fish were obtained by steam distillation method. The fractions were analyzed by gas chromatography.

1. Formic acid, acetic acid, propionic acid, and *n*-butyric acid were detected in the volatile acidic fraction. The number of peak in chromatogram as well as peak area increased with the period of storage.

2. Ammonia, *n*-propylamine, and trimethylamine were identified in the basic fraction. The number of peak at the beginning of storage was four, but it increased to seven in two months. The peak area for *n*-propylamine became 6.6 times in the period. In view of the increase of peak area, *n*-propylamine was the most notable component in the volatile basic fraction.

3. Examination of neutral fraction seems to be very important in order to find out some specific components responsible for the odor of cuttlefish and its canned product.

## I 緒 言

タイ、カツオ、サバ、イカの鮮魚臭<sup>1)</sup>およびこれらの鮮魚を缶詰製造の時と同じ条件で缶に肉詰し蒸煮した時のにおい<sup>2)</sup>については既に報告した。また、特にサバ肉については、蒸煮後巻締して水煮缶をつくり、これを37°Cで1年間にわたって貯蔵し、貯蔵中に缶詰魚肉のにおいを構成する揮発性酸性成分と揮発性塩基性成分とがどのように変動するかを調べ、特に*n*-プロピルアミンが量的に注

目されることを述べた。<sup>3)</sup>

本報ではサバ水煮缶同様に、イカ水煮缶をつくり、これを37℃で2ヶ月間にわたって貯蔵した場合、イカ肉の揮発性酸性成分と揮発性塩基性成分とがどのように変動するかを調べた結果について述べることにする。

本報で用いたイカ肉は、前報<sup>1~3)</sup>のサバの場合と同様に、前報の実験<sup>1,2)</sup>において用いた試料とまったく同時に入手したものの一部であるから、本報の結果は鮮肉についての分析結果と完全な連続性があり、これまでの結果と比較検討することにより、鮮肉時から<sup>1)</sup>のにおい成分の変動の様相を知ることができる。

## II 実験方法

### 1. 試料イカ

イカは魚市場で入手したアオリイカ, *Sepioteutis lessoniana*, であって、前報<sup>1,2)</sup>の実験の時に用いたものの一部である。

### 2. 鮮魚より実缶を製造するまでの処理操作

- a. 流水中で解凍
- b. 脚部を胴部よりはなし内臓除去
- c. Bé 3°のブライン中で洗滌
- d. 沸騰させたBé 3°のブライン中に入れ10分間煮熱
- e. 魚体をザルにとり上げ、30分間放置して滴水させる。
- f. 缶高に合わせて切断
- g. 6号缶に肉詰
- h. Bé 3°のブライン約45mlを添加
- i. 減圧下 (35~40mmHg), 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. 4 lbs (107℃), 60分間殺菌
- k. 冷却

以上のようにして製造した実缶は37℃で保存し、必要に応じて実験に供した。

### 3. 揮発性成分の捕集

#### 1) 揮発性酸性成分の捕集

開缶してイカ肉をとり出し、3回ミンチにかけて 500g を秤取し、これに蒸留水 250ml, および開缶して得られた液汁のうち肉 500g 相当量の液汁を加えて常圧水蒸気蒸留し、留出液を 0.1 N 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℃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2ml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ゆるやかに加温して0.1mlになるまで濃縮し，これをガスクロマトグラフで分析した。

## 2) 揮発性塩基性成分の捕集

試料，液汁，蒸留水などは酸性成分捕集の場合と同様にして水蒸気蒸留し，留出液を0.1N硫酸100mlで受け，留出液4lを得た。次にこの留出液のpHを6.0~6.5に調整し，液量が10ml以下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2gを加え，激しくふって塩基性成分をエーテル層へ移した。その後は酸性成分の場合と同様にして行った。

## 4. ガスクロマトグラフィ

装置は島津GC1Bを用い，成分の固定はretention time（以下 $t_R$ と略記）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。分析のさいの条件は次のとおりであった。

### 1) 揮発性酸性成分

カラム充填剤はDEGS+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，5-1%，60/80 meshを用いた。詳細はFig. 1に付記した。

### 2) 揮発性塩基性成分

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

クロマトグラム上のピーク面積はクロマトグラフへの試料注入量によって異なるので，次式のようにして注入量1 $\mu$ l当たりの面積を計算し，それを100倍した数値Aを求めた。そして各々の同成分についてのAは，その缶詰製造直後（またはその成分が初めて検出されたとき）のAに対する比RAを求めて，缶詰の貯蔵期間とともにピーク面積がどのように変化するかを調べた。

$$A = \frac{h \times d}{v} \times 100$$

h=ピークの高さ  
d=半値巾  
v=注入量  
A<sub>0</sub>=缶詰製造直後  
(または缶詰貯蔵中にその成分が初めて検出されたとき)のA  
A<sub>n</sub>=nヶ月貯蔵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，イカ水煮缶詰を製造し，缶詰製造直後と製造後1ヶ月目お

よび2ヶ月目に開缶し、揮発性酸性成分と揮発性塩基性成分とを捕集してそれぞれガスクロマトグラフにより分析した。Fig. 1 および 2 はそのガスクロマトグラムである。Table 1 および 2 はクロマトグラムに見られる各ピークの  $t_R$ , relative  $t_R$  および同定した成分名を標品と対比したものである

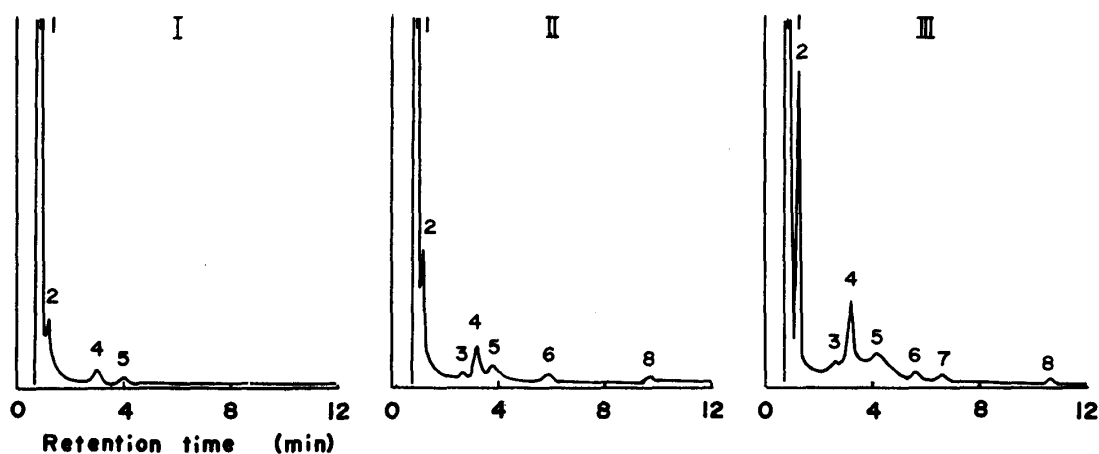


Fig. 1. Gas chromatograms for the volatile acidic fraction obtained from canned cuttlefish.

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.

Volume of ether solution injected to chromatograph. I;  $6 \mu\text{l}$ . II;  $10 \mu\text{l}$ . III;  $4 \mu\text{l}$ .

Conditions for gas chromatography.

Column;  $4 \text{ mm}\phi \times 2.25 \text{ m}$ . Flow rate;  $40 \text{ ml/min}$ .

Packing; DEGS +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Column temp.;  $130^\circ\text{C}$ .

Liquid phase; 5 - 1 %. Detector; TCD.

Support; chromosord W. Detector temp.;  $200^\circ\text{C}$ .

Mesh; 60/80. Range; 4 mV.

Carrier gas; helium. Injection temp.;  $250^\circ\text{C}$ .

Refer to Table 1 in respect of peak number.

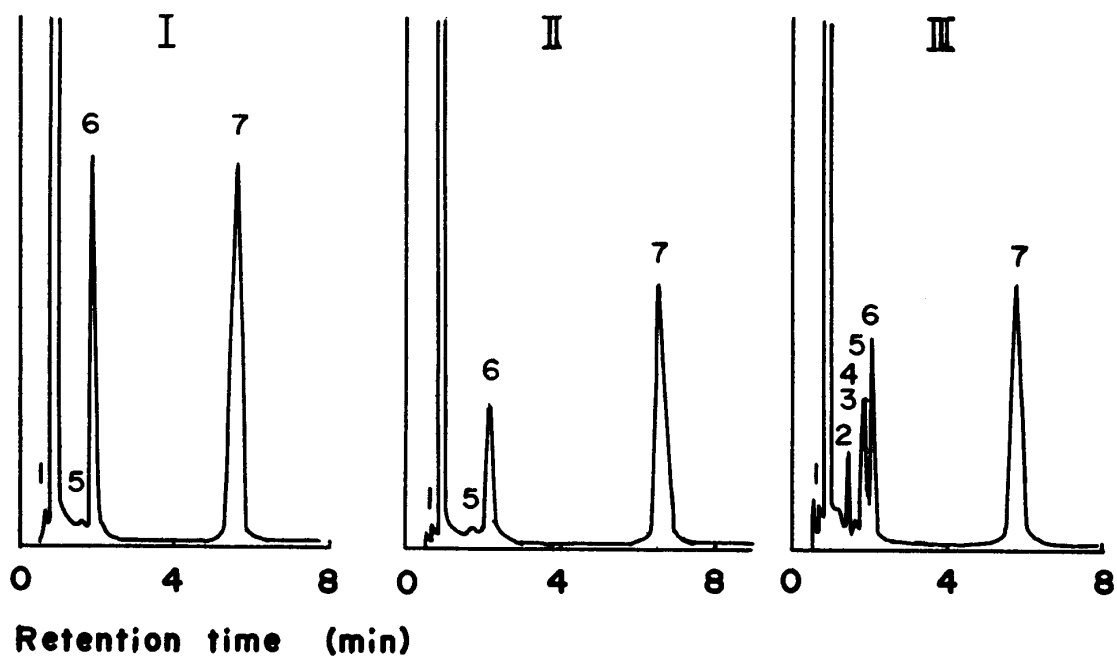


Fig. 2. Gas chromatograms for the volatile basic fraction obtained from canned cuttlefish.

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

Volume of ether solution injected to chromatograph. I; 8  $\mu$ l. II; 2  $\mu$ l. III; 1  $\mu$ l.

Conditions for gas chromatography.

Column; 4 mm $\phi$  X 2.25 m.

Flow rate; 100 ml/min.

Packing; TEA.

Column temp.; 90 $^{\circ}$ C.

Liquid phase; 25 %.

Detector; TCD.

Support; shimalite.

Detector temp.; 150 $^{\circ}$ C.

Mesh; 60/80.

Range; 4 mV.

Carrier gas; helium.

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

Refer to Table 2 in respect of peak number.

Table 1. Values of retention time ( $t_R$ ) and relative  $t_R$  of the volatile acidic components found in canned cuttlefish.

Months of storage	0		1		2		Authentic fatty acid		
	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	Name
Peak No.	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	Name
1	0.92	0.29	0.92	0.29	0.98	0.30	0.80	0.25	Formic
2	1.25	0.40	1.24	0.39	1.30	0.39			
3			2.72	0.86	2.60	0.78			
4	3.15	1.00	3.15	1.00	3.32	1.00	3.20	1.00	Acetic
5	3.94	1.25	3.90	1.24	4.15	1.25	4.00	1.25	Propionic
6			5.70	1.81	5.45	1.64	5.30	1.66	<i>n</i> -Butyric
7					6.50	1.96	6.25	1.95	Acrylic
8			9.70	3.08	10.58	3.19	8.50	2.66	<i>n</i> -Valeric?

Table 2. Values of retention time ( $t_R$ ) and relative  $t_R$  of the volatile basic components found in canned cuttlefish.

Months of storage	0		1		2		Authentic volatile base		
	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	Name
Peak No.	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	$t_R$	Relative $t_R$	Name
1	0.68	0.35	0.75	0.36	0.75	0.38			
2					1.35	0.68	1.33	0.62	Trimethyl-amine
3					1.45	0.73			
4					1.65	0.83			
5	1.80	0.94	1.90	0.90	1.82	0.91			
6	1.92	1.00	2.10	1.00	2.00	1.00	2.15	1.00	Ammonia
7	5.60	2.92	6.34	3.02	5.82	2.91	6.38	2.97	<i>n</i> -Propylamine

まず、揮発性酸性成分であるが、イカ鮮肉には3個のピーク、すなわち、ギ酸、酢酸、プロピオン酸が検出されていたが、Fig. 1<sup>1)</sup>に見られるように缶詰製造直後には4個のピークが検出され、貯蔵1カ月目にピーク数は7個、2ヶ月目には8個となり、缶詰の貯蔵期間の経過とともにピーク数が増加した。

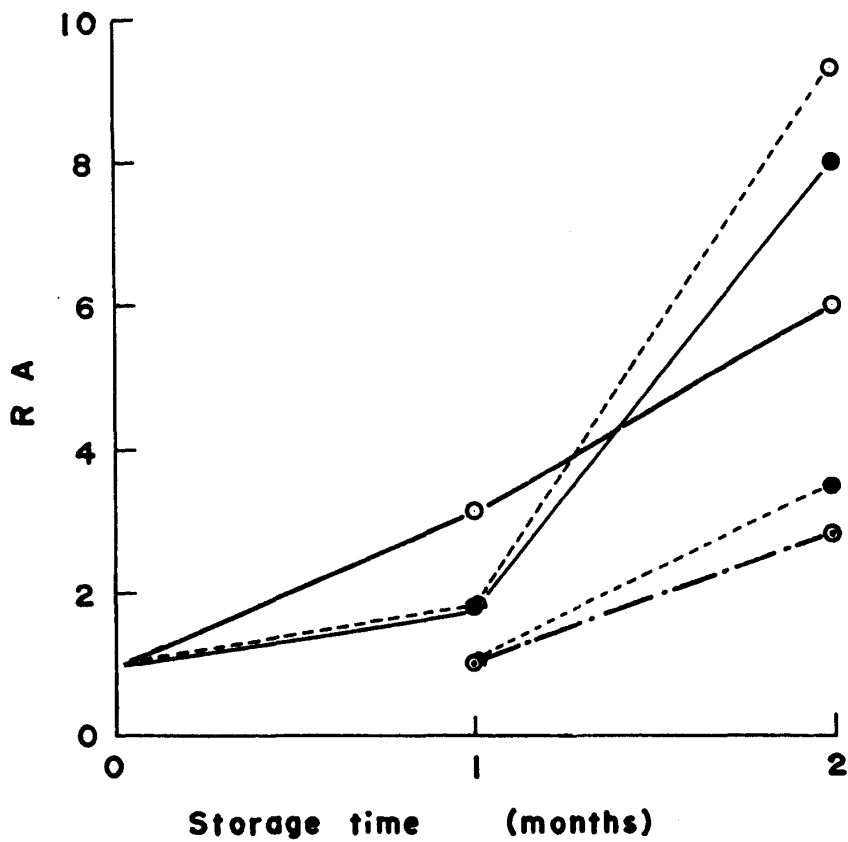


Fig. 3. Changes of RA\* for the several volatile acidic components found in canned cuttlefish.

\*; Refer to text.

—○— ; Formic acid.

-----○----- ; Acetic acid.

—●— ; Propionic acid.

-----●----- ; Butyric acid.

-----⊙----- ; Valeric acid?

これらのピークの中、同定できた成分だけをみると、Table 1 に示すように、缶詰製造直後にギ酸、酢酸、プロピオン酸が検出され、貯蔵2ヶ月目には $n$ -酪酸、アクリル酸も検出された。なお、バレリアン酸らしいものも検出されたが、標品の relative  $t_R$  との差が大きいためバレリアン酸とは断定し難い。

これらの各成分のうち同定できたものだけについてRAを求め、貯蔵期間中におけるRAの変化の模様をみてみるとFig. 3のようになり、サバ缶詰肉の場合と同様に何れの成分のRAも貯蔵期間とともに増加した。サバ缶詰肉の揮発性酸性成分の場合<sup>3)</sup>、1年間の貯蔵期間中にRAが8以上に達した成分はなく、何れも8以下であったが、イカの場合には2ヶ月で最も高いものは9.3となった。揮発性酸性成分についてのRAの増加は、一般にサバの場合よりイカの方がやゝ大きいようであるが、イカ缶詰の貯蔵期間が2ヶ月間にすぎないので、貯蔵期間をさらに延長して検討してみる必要がある。

次に揮発性塩基性成分であるが、イカ鮮肉<sup>1)</sup>にはアンモニアと $n$ -プロピルアミンを含めて3個のピークが検出されていた。缶詰製造直後にはFig. 2. に見られるように4個のピーク、貯蔵2ヶ月目には7個のピークが検出され、酸性成分同様に貯蔵期間とともにピーク数は増加した。

これらのピークの中、同定できたものはTable 2 に示すように缶詰製造直後にアンモニアと $n$ -プロピルアミンであり、2ヶ月目には小さいピークではあったがトリメチルアミンも検出できた。 $n$ -プロピルアミンの分離は鮮肉<sup>1)</sup>、蒸煮肉<sup>2)</sup>、缶詰肉の何れの場合にも非常に良好であった。

アンモニアと $n$ -プロピルアミンについてRAの変化を図にしてみるとFig. 4のようになった。 $n$ -プロピルアミンのRAは、サバ缶詰肉の場合と同様に貯蔵期間とともに増加し、2ヶ月目には缶詰製造直後の6.6倍に達した。この増加の模様およびサバ缶詰肉の場合<sup>3)</sup>、この成分のRAは2ヶ月目に8.5、3ヶ月目に25、1年目に46.5にも達したことから考えると、イカの場合にも貯蔵期間を延長すればRAはさらに増加するのではないかと思われ、この成分がイカ缶詰肉の場合にも、おおいの一構成成分として重要であるらしいことをうかがうことができた。一方、アンモニアのRAは缶詰製造直後と貯蔵1ヶ月目とでは殆んど変化せず、2ヶ月目にやゝ上昇した。しかし、サバ缶詰肉の場合<sup>3)</sup>、アンモニアのRAは1年間の貯蔵期間中略一定であったことを考えるとイカの場合さらにこの値が上昇するかどうかは貯蔵期間を延長して検討してみる必要がある。

イカ肉は他の一般の魚種と異なり、独特なおおいを有するので、他魚種とは異なる特異的なおおい成分が存在するかもしれないと思われるが、雨イカ<sup>4,5)</sup>のような特殊な場合を除いて、イカ肉のおおいに関する研究は見当たらないようである。これまでにイカ鮮肉<sup>1)</sup>、蒸煮肉<sup>2)</sup>、缶詰肉について



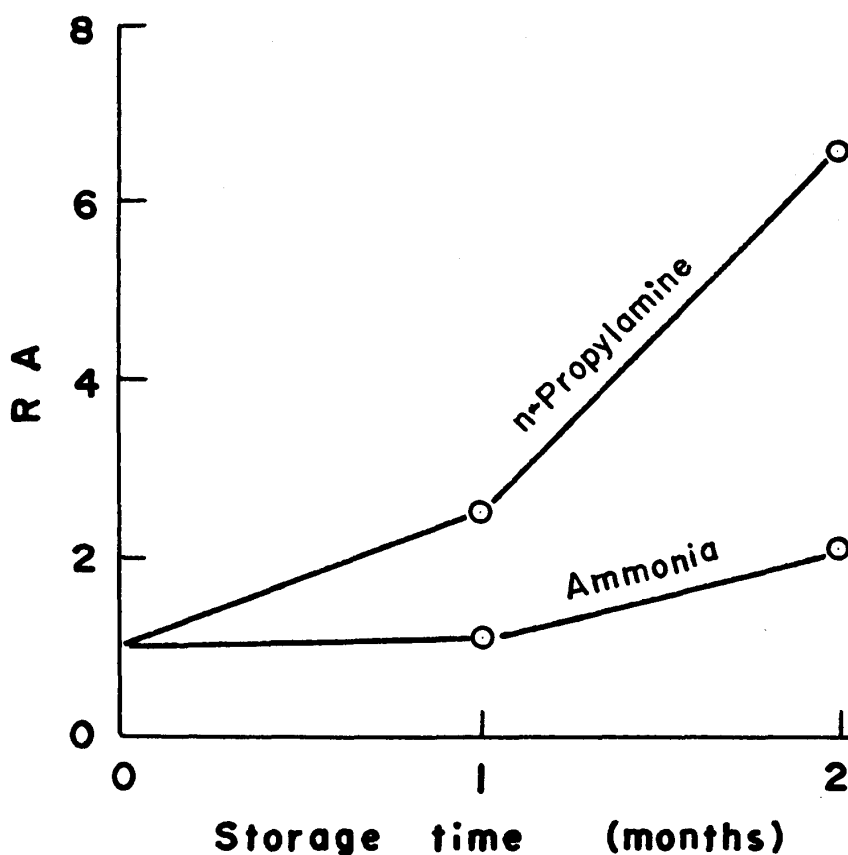


Fig. 4. Changes of RA\* for ammonia and n-propylamine found in canned cuttlefish.

\*; Refer to text.

その揮発性酸性成分と揮発性塩基性成分とを筆者が検討した範囲では、イカに特異的といえるような成分は見当らなかった。一般に、においては中性成分が重要な役割を持っている場合が多いので、缶詰肉のにおいについても中性成分についての検討が今後重要であろうと思われる。

#### IV 要 約

イカ水煮缶詰を製造し37°Cで2ヶ月間貯蔵し、3回にわたって缶詰肉の揮発性酸性成分と揮発性塩基性成分とを水蒸気蒸留法でとり出し、ガスクロマトグラフィにより分析した。

1. 揮発性酸性成分としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸が検出された。クロマトグラムにみられるピーク数は貯蔵期間とともに増加し、缶詰製造直後に4個であったが、2ヶ月後には8個となった。各成分のピーク面積も貯蔵野間とともに増加した。

2. 揮発性塩基性成分としてはアンモニア、*n*-プロピルアミン、トリメチルアミンの3種類が同定された。ピーク数は缶詰製造直後に4個であったが、2ヶ月後には7個となった。*n*-プロピルアミンのピーク面積は缶詰製造直後に比べて2ヶ月後には6.6倍となった。貯蔵期間が短かか

ったけれども、揮発性塩基性成分の申では、サバ缶詰肉<sup>3)</sup>の場合と同様に $n$ -プロピルアミンが量的に最も顕著に増加した。

3. イカ鮮肉<sup>1)</sup>、蒸煮肉<sup>2)</sup>、缶詰肉について、これまで検討した範囲ではイカに特異的なにおい成分は見当らず、中性成分についての検討が今後重要な課題となるものと考えられた。

#### 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：本誌., 29, 9 (1978)
- 4) 山西 貞, 梶川靖子：日水誌., 23, 483 (1957)
- 5) 山西 貞, 梶川靖子：日水誌., 24, 567 (1958)