

# 揮発性成分を指標としたベニズワイの品質評価 (第1報)

Evaluation of *Chionoectes japonicus* Meat Quality using Volatile Analysis (1st Report)

矢野原泰士・小谷幸敏

Taishi Yanohara and Yukitoshi Kodani

食品開発研究所 食品技術科

鳥取県境港に水揚げされたベニズワイを試料とし、揮発性成分をガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) により分析した。その結果、脚肉とカニミソとの間で揮発性成分の組成が大きく異なることがわかった。また、加熱によって、生で検出された揮発性成分の大半が増加することを確認した。

## 1. はじめに

食品のおいしさを判断するうえで、舌で感じる味に加えてにおいは重要な要素である。水産物は、強いにおいを有する食品の一つで、鮮度が命と言われるように、水揚げ後の時間の経過と共に鮮度が落ち、生臭いにおいを発するようになってくる。また、コイやウナギは泥臭いにおいがするなど、生息する環境によって、においが異なることも知られている。

日本人は世界的にみて魚介類の消費量が多いことが知られているが、若年層での魚離れが見受けられるようになってきている。その原因の1つとして、水産物特有のにおいが挙げられ、これまでに魚肉の洗浄や酸味量・香辛料・アルコール・発酵調味料などの添加による魚臭の抑制が行われてきた。水産物のにおいについては、40年以上前から研究され、非加熱魚介臭(生鮮臭・鮮度低下臭・乾燥臭・発酵臭)と加熱魚介臭(煮熟臭・焙焼臭・焙乾臭)に分類され、においに関与する成分として、アミン類、含硫化合物、カルボニル化合物、脂肪酸、アルコールなどが報告されている<sup>1)~2)</sup>。

甲殻類の揮発性成分に関しては、いくつかの報告がある。ベニズワイに関しては、水蒸気蒸留によって得られた加熱香气成分について分析され、部位によってその香气組成が大きく異なり、殻付肉の部分にはピラジン類や3-ヒドロキシ-2-ブタノンが多く、内臓では含硫化合物が多いことが報告されている<sup>3)</sup>。また、オキアミやタラバガニの主要な揮発性成分がジメチルスル

フィドであることやオキアミを加熱した際にペンタナール、ヘキサナール、オクタナールなどのアルデヒド類及び1-ペンテン-3-オールなどのアルコール類が生じることが知られている<sup>4)~5)</sup>。そして、冷蔵したガザミの揮発性成分をSPME-GC-MS(固相マイクロ抽出ガスクロマトグラフ質量分析)によって測定し、品質劣化の指標としてトリメチルアミンとインドールが利用可能であることを示唆する報告もある<sup>6)</sup>。

においを形成する成分について調べる場合は、GC及びGC/MSによる測定が汎用されている。しかし、微量成分の濃縮方法が確立されていないことや各成分のにおい閾値が異なっていることから、においを客観的に評価できているとは言い難い状況である。

境港は、ベニズワイの水揚げが日本一で、鳥取県内にはその加工業者が多く存在する。本研究は、ベニズワイの香气特性について調べ、商品開発および品質評価に資す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(重量:369.8±82.7g、甲羅の幅:10.9±0.5cm)を用いた。図1に示したとおり、加熱(中心温度90℃以上10分間蒸煮)したものと無加熱のものについて、3匹ずつ試験に使用して調査した。



図1 分析用試料の作製

## 2.2 固相マイクロ抽出法による揮発性成分の捕集

サンプル 0.5 g をスクリーキャップ付き 10 ml バイアル瓶に採取し、内部標準試料 (100 ppm シクロヘキサノール溶液 10  $\mu$ l) を加え、50  $^{\circ}$ C で 5 分間予備加熱し、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ジャパン(株)) によりヘッドスペース中の揮発性成分を 5 分間採集した。

## 2.3 GC/MS 分析

捕集した揮発性成分をガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) により分離定量した。分析結果は、カニ肉 1 g 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。ガスクロマトグラフ質量分析装置は、GC/MS-QP2010 Plus (株島津製作所) を使用し、カラムは DB-WAX カラム (60 m  $\times$  0.32 mm i.d. 膜厚 0.5  $\mu$ m, アジレントテクノロジー(株)) を用いた。カラム温度は 35  $^{\circ}$ C から 240  $^{\circ}$ C まで 10  $^{\circ}$ C/min で昇温した後、240  $^{\circ}$ C で 10 分間保持し、キャリアガスにはヘリウムガス (2.44 ml/min) を用いた。注入口温度 200  $^{\circ}$ C, イオン化電圧 70 eV (EI), イオン源温度 200  $^{\circ}$ 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 部位ごとの揮発性成分組成

無加熱試料の脚肉及びカニミソでは、トリメチルアミンと 1-ペンテン-3-オールが共通して検出され、エタ

ノール、1-ペンタノール、2-ペンテン-1-オール、1-オクテン-3-オールは、カニミソでのみ検出された。そして、加熱試料 (脚肉及びカニミソ) においても、検出された揮発性成分の半数以上が異なっていることを確認した (図 2、表 1)。トリメチルアミンが最も多く検出され、カニミソの方が多く含まれていた。また、カニミソからは不飽和脂肪酸の分解に由来すると考えられるアルデヒド類やケトン類が検出された。これらの成分は閾値が低い (7) ~ (8)、カニミソの特徴的なにおいを構成している要因の一つではないかと考えられた。

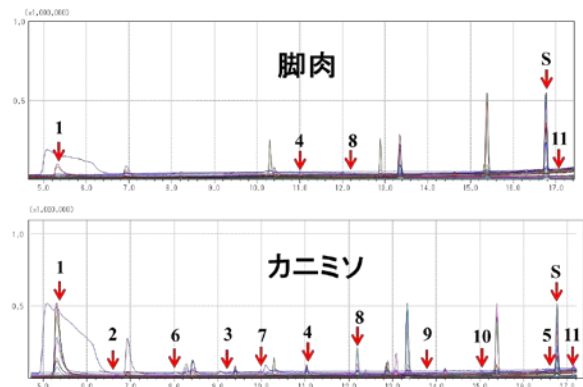


図2 GC/MS のトータルイオンクロマトグラムの比較 (表 1、2 に成分名を記載、S は内部標準物質)

表 1 検出された主要な揮発性成分

Peak No.	保持時間 (分)	化合物	検出部位	におい閾値* (水中 ppb)	
1	5.3	amine	脚肉、カニミソ	600	
2	6.6	aldehyde	カニミソ	9.5	
3	9.2	Pentanal	カニミソ	12	
4	11.0	Hexanal	脚肉、カニミソ	4.5	
5	16.6	Nonanal	カニミソ	1	
6	8.0	ketone	カニミソ	-	
7	10.0	1-Penten-3-one	カニミソ	-	
8	12.2	alcohol	1-Penten-3-ol	脚肉、カニミソ	-
9	13.8	1-Pentanol	カニミソ	-	
10	14.9	2-Penten-1-ol	カニミソ	-	
11	17.1	1-Octen-3-ol	脚肉、カニミソ	-	

\*栄養と食糧, 29(3), p.147-152 及び Journal of the Science of Food and Agriculture, (14), p.761-765 から引用による

### 3.2 加熱による揮発性成分組成の変化

加熱試料 (脚肉及びカニミソ) の揮発性成分の GC/MS 分析結果を表 2 に示した。加熱によって主要な揮発性成分が増加することが明らかになった。海産魚介類を加熱すると、トリメチルアミンオキシドの一

部が還元されて、トリメチルアミンになることが知られているが<sup>9)</sup>、本研究においてもトリメチルアミンの増加が顕著であった(図3)。また、ペンタナール、ヘキサナール、ノナナール、1-ペンテン-3-オンなどのカルボニル化合物や1-ペンタノール、1-ペンタノール、2-ペンテン-1-オール、1-オクテン-3-オールなどのアルコール類も増加した。

表2 加熱によって増加した主要な揮発性成分

Peak No.	保持時間(分)	化合物	検出部位	におい閾値*(水中 ppb)	
1	5.3	amine	Trimethylamine	脚肉、カニミソ	600
3	9.2	aldehyde	Pentanal	カニミソ	12
4	11.0		Hexanal	脚肉、カニミソ	4.5
5	16.6		Nonanal	カニミソ	1
7	10.0	ketone	1-Penten-3-one	カニミソ	-
8	12.2	alcohol	1-Penten-3-ol	脚肉、カニミソ	-
9	13.8		1-Pentanol	カニミソ	-
10	14.9		2-Penten-1-ol	カニミソ	-
11	17.1		1-Octen-3-ol	脚肉、カニミソ	-

\*栄養と食糧, 29(3), p.147-152 及び Journal of the Science of Food and Agriculture, (14), p.761-765 から引用による

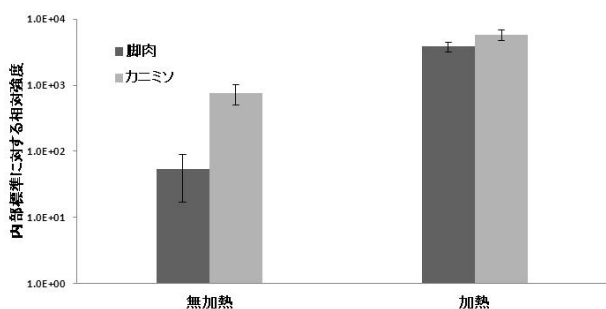


図3 トリメチルアミン量の変化 (n=3)

加熱した魚において、カルボニル化合物やアミン類などが増加することが報告されているが<sup>10~11)</sup>、ベニズワイでも同様だった。加熱したベニズワイのにおいが好ましく感じられる要因として、これらの成分の影響が考えられ、茹でガニをイメージさせる商品の開発に活用できるのではないかとと思われる。

本研究では固相マイクロ抽出法によって濃縮した揮発性成分について分析を行ったが、安藤ら<sup>3)</sup>が水蒸気蒸留によって検出したピラジン類や3-ヒドロキシ-2-ブタノン検出されなかった。微量成分の濃縮が十分でなかったことや測定条件が異なる可能性があり、今後検討していく必要がある。

#### 4. おわりに

- (1) 脚とカニミソとの間で揮発性成分の組成が異なることを確認した。カニミソに多く存在するカルボニル化合物が、カニミソ独特のにおいを形成していると推測した。
- (2) 加熱によって、脚肉とカニミソで共通して増加した成分として、トリメチルアミン、ヘキサナール、1-ペンテン-3-オール、1-オクテン-3-オールが確認された。また、カニミソではペンタナール、ノナナール、1-ペンテン-3-オンなどのカルボニル化合物や1-ペンタノール、2-ペンテン-1-オールなどのアルコール類が増加した。

#### 文献

- 1) 池田静徳；魚介類の微量成分, 恒星社厚生閣, p.110-142(1981).
- 2) 太田静行；魚の生臭さとその抑臭, 油化学, 29(7), p.469-488(1980).
- 3) 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).
- 4) 中村 弘二・飯田 遥・徳永 俊夫；カニの異臭について, 日本水産学会誌, 47(9), p.1245 (1981).
- 5) 久保田紀久枝・松房和美・山西貞・築瀬正明；南極産オキアミの加熱臭に関する研究, 日本農芸化学会誌, 54(1), p.1-5(1980).
- 6) Paul J. Sarnowski, Sean F. O'Keefe, Michael L. Jahncke, Parameswarakumar Mallikarjunan, George J. Flick; Analysis of Crab Meat Volatiles as Possible Spoilage Indicators for Blue Crab (*Callinectes sapidus*) Meat by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Food Science, 122(3), p.930-935(2010).
- 7) D. G. Gaadagni, Ron G. Buttery, S. Okano; Odour Thresholds of Some Organic Compounds Associated with Food Flavours, Journal of the Science of Food and Agriculture, (14), p.761-765(1963).

- 8) 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).
- 9) 徳永俊夫；海産魚介類トリメチルアミンオキシドの加熱による分解, 日本水産学会誌, 41(5), p.535-546 (1975).
- 10) 下村道子・吉松藤子・松元文子；魚の加熱調理, 家政学雑誌, 22(2), p.106-112(1971).
- 11) 大島重信；缶詰魚肉の香臭成分に関する研究（第3報）蒸煮肉の揮発性成分, 家政学雑誌, 26(6), p.470-473(1975).