[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol. 57, No. 11, pp. 1121~1125, 1983]

ツノナシオキアミ塩辛の香気成分[†] —熟成および加熱による香気成分の変化—

崔 聖 姫, 加藤 博 通
(東京大学農学部農芸化学科)

昭和 58 年 5 月 4 日 受 理

Volatile Components of Fermented *Euphausia pacifica* Hansen. Changes during Fermentation and after Cooking

Sung He CHOR and Hiromichi KATO

Department of Agricultural Chemistry, The University of
Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The volatiles of *Euphausia pacifica* Hansen (Tsunonashi-okiami) and its fermented product were isolated by reduced steam distillation (RSD) and by simultaneous distillation and extraction (SDE). The volatiles were analyzed and identified by GC and GC-MS using a fused silica capillary column. Forty compounds were identified: 11 alcohols, 7 pyrazines, 7 ketones, 4 aldehydes, 2 sulfides, 2 thiazoles, 2 aromatic hydrocarbons and 5 others.

The main components of the raw odor of *E. pacifica* isolated by the RSD method were butanol and *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine, and they decreased significantly during fermentation. The main component of the cooked odor of *E. pacifica* isolated by the SDE method was *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine, and it decreased during fermentation, whereas furfuryl alcohol and alkylpyrazines increased. Pyrazines and furfuryl alcohol, burnt odor components, probably have a masking effect on the fishy odor of *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine.

(Received May 4, 1983)

緒 言

Euphausia pacifica Hansen (ツノナシオキアミ) はオキアミの一種⁽¹⁾でいろいろの加工食品として利用されているが、塩辛としてはほとんど利用されていない。本研究はツノナシオキアミを塩辛として利用する可能性についてとくに匂いの観点から検討したものである。すでに著者の一人は *Acetes japonicus* Kishinouye (アキアミ) 塩辛熟成中の加熱臭の変化⁽²⁾と市販品塩辛 3 種類の加熱臭成分⁽³⁾について報告した。今回はツノナシオキアミ塩辛熟成中の香気成分の変化と加熱による香気成分の変化について検討した。ツノナシオキアミの加熱臭の主成分は *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine であることが久保田ら⁽⁴⁾によってすでに報告されている。生臭いこのアミンおよびその他の香気成分の塩辛熟成中および加熱による変化について明らかにすることを目的とし

て、原料と 3 カ月間熟成したその塩辛にそれぞれ内部標準を加えて定量し比較した。これらの結果を前報に述べたアキアミで得られた結果と比較検討した。

実 験 方 法

1. 試料 ツノナシオキアミ生凍結品: 1982 年 5 月に三陸沖で漁獲され、直ちに -25°C 以下で凍結保存したものを用いた。前報⁽²⁾に準じて塩辛を調製した。3 カ月間熟成したものを塩辛の試料とした。

2. 香気濃縮物の調製 A. 減圧水蒸気蒸留法による生臭の捕集: 各試料 1 kg を 10 l の丸底フラスコにとり、定量のための内部標準物質として 1 mg の heptadecane をエーテル 1 ml に溶解し、1 l の蒸留水とともに加え、 $38^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の湯浴中 25~30 mmHg の減圧下で 3 時間水蒸気蒸留し、揮発する成分を氷-食塩で冷却したトラップに捕集した。常法により、食塩飽和後エーテル抽出し、脱水後エーテルを留去して香気濃縮物を得

[†] アミ塩辛の香気成分に関する研究 (第 3 報)

た。

B. 連続蒸留抽出装置による加熱臭の捕集：前報^(2,3)と同様に、Nickerson らの連続蒸留抽出装置を用い、各試料 1 kg に蒸留水 1 l と A と同様に内部標準を加え、抽出溶剤としてエーテル 50 ml を用い、2 時間加熱還流を行った。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、常圧でエーテルを留去し匂い濃縮物を得た。

3. 分析および同定 分析および同定はガスクロマトグラフィー (GC) および、ガスクロ-質量分析法 (GC-MS) によった。GC は島津 GC-7A 型 (検出器 FID-FPD) を用い、GC 分析の条件は Fig. 1 の下に示したとおりである。GC-MS は日本電子 DX 300 を用い、GC は上記とほぼ同条件下で行った。マスペクトルのイオン化電圧は 70 eV である。各成分はマスペクトルのデータのみ一致したものを推定、さらに標準化合物と GC による保持時間 (t_R) も一致したものを同定とした。

実験結果および考察

1. 塩辛熟成中の変化

ツノナシオキアミを 20% 塩濃度とし、1 カ月および 3 カ月熟成して得られた塩辛の特徴を Table I に示した。塩辛熟成に伴って色は濃くなり、香気においては、原料での生臭い匂いは熟成中にはかなり弱まり、甘い発酵臭が加わった塩辛い香気を感じさせた。また熟成中 pH の変動も見られた。

2. 香気濃縮物の収量およびその匂い

減圧蒸留法により得られた生臭濃縮物において、原料は生臭い匂いがあるもののアルコール臭を呈し、塩辛は生臭い匂いはあったがさらに弱く感じられた。一方、連続蒸留抽出法により得られた加熱臭濃縮物の収量は原料と塩辛、それぞれ 1.1 mg/100 g と 2.8 mg/100 g であった。なお、生臭濃縮物の収量は正確に測定できなかったが加熱臭濃縮物の収量より明らかに少なかった。

3. 熟成中の香気成分の変化

熱の影響をさけるため各試料 (原料と塩辛) に熱をかけずに減圧水蒸気蒸留を行い、その揮発性香気濃縮物に

ついて GC および GC-MS により分離、同定を行った。得られたガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。GC-MS 分析により各ピークの同定を行った結果を加えて GC による各成分の定量値を Table II に示した。原料の生臭の主成分はフーゼル油に似た香気の No. 11 の butanol (533.2 : 内部標準 100 に対する定量値) と No. 30 の *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine (定量値 : 699.2) であった。後者の生臭い匂いを持ったこのアミンは久保田ら⁽⁴⁾の実験結果、すなわちツノナシオキアミ生凍結品をメタノールで抽出しても検出されることからまた本実験の結果からも加熱によって生じるものではなく生体成分であることが明らかである。3 カ月熟成塩辛には butanol はわずかな量 (定量値 : 8.2) しか検出されず、*N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine (定量値 : 142.3) も著しく減少した。その他、2-methyl-1-propanol (No. 10), 1-penten-3-ol (No. 12), 3-hydroxy-2-butanone (No. 19), benzene (No. 2) と dioxane (No. 7) の含量は塩辛熟成により減少した。熟成により増加する化合物としては ethanol (No. 1), 3-methyl-1-heptanol (No. 28), furfuryl alcohol (No. 33) と 3-methylthio-propanol (No. 26) などである。

4. 加熱による香気成分の変化

連続蒸留抽出法により得られたツノナシオキアミとその塩辛の揮発性香気濃縮物について GC および GC-MS により分離、同定を行った。得られたガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。GC-MS 分析により各ピークの同定を行い、その結果を Table II に示した。ツノナシオキアミの加熱臭の主成分は No. 30 *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine でその定量値は 3148.9 で GC のピーク面積率は 74.8% であった。塩辛においてその定量値は 748.8 で GC のピーク面積率は 20.8% となり顕著に減少した。熟成によって増加する化合物としては pyrazine 類 (No. 16, 18, 20, 21, 22, 24, 25) 含硫化合物 (No. 8, 23, 32) と furfuryl alcohol (No. 33) であった。これは前報⁽²⁾に報告したアキアミの場合と大体同様の傾向であった。しかしアキアミの塩辛に比べると

Table I. Some Properties of Raw and Fermented *E. pacifica*

	Raw	Fermented (30 days)	Fermented (90 days)
Color	bright yellowish pink	pale purple pink	purple pink
Odor	fishy	meaty and slightly fishy	meaty and slightly fishy
Texture	firm	soft	soft
pH	7.6	6.3	6.6

Fig. 1. Gas Chromatograms of the Raw Odor Concentrates Obtained from *E. pacifica* and Its Fermented Product. Column, fused silica capillary column coated with Carbowax 20 M (0.25 mm×50 m) ; Column temperature, 60~200°C, 2°C/min ; Carrier gas, nitrogen 1.56 ml/min ; IS, internal standard. BHT (*t*-butyl hydroxy toluene) is a contaminant originated from ether used as solvent.

Fig. 2. Gas Chromatograms of the Cooked Odor Concentrates Obtained from *E. pacifica* and Its Fermented Product. GC condition : see Fig. 1.

Table II. Volatile Components in the Reduced Steam Distillation (RSD) and the Simultaneous Distillation Extraction (SDE) of *E. pacifica* and Its Fermented Product

Peak No.	Compound	Peak area ^a of RSD		Peak area ^a of SDE	
		Raw	Fermented	Raw	Fermented
Alcohols (11)					
1	Ethanol	67.3 ^b	180.2	515.1 ^b	1399.0
10	2-Methyl-1-propanol	26.2	3.0	—	—
11	Butanol	533.2	8.2	81.2	t
12	1-Penten-3-ol	75.8	32.2	32.7	10.4
15	3-Methyl-1-butanol	17.0	10.1	17.0 ^b	13.1
27	1-Octen-3-ol	t	t	3.5	11.0
28*	3-Methyl-1-heptanol	6.7	18.7	t	9.0
33	Furfuryl alcohol	t	29.5	9.3	723.6
34	Benzyl alcohol	t	0.1	—	—
35	2-Phenylethanol	0.8	3.4	—	7.8
Pyrazines (7)					
16	Pyrazine	t	9.5	4.3	8.8
18	2-Methylpyrazine	38.5	18.2	12.4	42.1
20	2,5-Dimethylpyrazine	—	—	22.6	41.9
21	2,6-Dimethylpyrazine	—	—	15.6	45.9
22	2,3-Dimethylpyrazine	—	—	7.6	19.5
24	2-Ethyl-5-methylpyrazine	—	—	t	6.3
25	Trimethylpyrazine	t	0.8	29.7	150.8
Ketones (7)					
3	2,3-Butanedione	68.9	111.2	25.2	17.4
4*	2-Methylcyclopentanone	—	—	98.8	4.8
14	2-Heptanone	t	t	t	t
19	3-Hydroxy-2-butanone	8.0	2.2	t	t
31	2-Undecanone	6.7	3.0	t	t
37*	<i>trans</i> -5,8,11-Tetradecatrien-2-one	t	t	11.0	4.9
38*	<i>cis</i> -5,8,11-tetradecatrien-2-one	t	20.1	20.7	22.5
Aldehydes (4)					
1'	3-Methylbutanal	—	—	—	—
9	2-Methyl-2-butenal	—	—	36.3	t
26	3-Methylthiopropanal	t	10.6	4.7	16.9
29	Benzaldehyde	t	0.9	10.5	29.7
Thiazoles (2)					
17/*	Thiazole	—	—	—	—
32	Acetylthiazole	—	—	12.8	46.6
Sulfides (2)					
8	Dimethyl disulfids	—	—	0.9	18.1
23*	Dimethyl trisulfide	—	—	t	61.6
Aromatic hydrocarbons (2)					
2	Benzene	110.7	69.1	—	—
6	Toluene	4.9	3.6	—	—
Others (5)					
5	Chloroform	4.9	3.6	—	—
7	Dioxane	11.1	2.1	t	t
13	Pyridine	8.3	3.8	11.2	9.5
30	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-phenylethylamine	699.2	142.3	3148.9	748.8
36	Phenol	t	t	12.8	t

^a Peak area of each compound $\times$ 100/peak area of internal standard.^b The sum of areas of two components.

t, trace; —, not detected.

* Tentatively identified by MS only.

pyrazine 類の量は少なく, furfuryl alcohol の含量は多かった. 含硫化合物においては FID-FPD 同時分析を行ったが dimethyl disulfide (No. 8), dimethyl trisulfide (No. 23), acetylthiazole (No. 32) が見出され熟成によって増加したものの, 前報⁽²⁾で量的に多かった thialdine 類や trithiolane 類は全く認められなかった. dimethyl disulfide と dimethyl trisulfide は食品中に一般的に多く含まれる化合物^(5,6)で, これらの生成機構については前報⁽²⁾で若干述べた. このように加熱臭において原料の主成分の *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine が塩辛熟成中にかなり減少した. また pyrazine 類と furfuryl alcohol などの増加は少量残っている生臭い匂いをマスキングすると思われる. このことはツノナシオキアミが塩辛の原料として可能であることを示唆している. ツノナシオキアミとその塩辛において, 減圧蒸留法による生臭と連続蒸留抽出法による加熱臭を比較してみると当然ながら加熱臭の香気成分が種類においても, 量的にも多かった. とくに生臭に比べ加熱臭には pyrazine 類, 含硫化合物, また aldehyde 類が多く, これらは加熱による 2 次的な生成物であることが明らかである. 生臭における butanol の顕著な減少, 加熱臭における furfuryl alcohol の増加, また生臭と加熱臭における *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine の減少といった熟成中の香気の変化の生成機構について今後さらに検討することが必要である. また生臭と加熱臭において熟成により生臭い匂いが弱まり好ましくなった. しかし *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine が少量残っているため, 酸⁽⁷⁾, ethanol⁽⁸⁾ を添加する方法, または他の方法で特異臭を除去または軽減することによってツノナシオキアミの塩辛の食用化を拡大させることが期待される.

要 約

ツノナシオキアミとその塩辛の熟成過程における香気成分の変化と加熱による香気成分の変化を GC および GC-MS 法によって調べた. まず熟成中の香気成分の変

化を見るため減圧蒸留法で内部標準を用い, 原料と塩辛の香気成分について同定と定量を行った. その結果, 28 種類の化合物を同定したが, 原料の主成分は butanol と *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine で, それらは塩辛熟成中に減少した. 一方, 加熱による変化を見るため連続蒸留抽出法によって得た匂い濃縮物の成分について同定と定量を行った. その結果, 34 種類の化合物を同定した. 原料の加熱臭の主成分は *N,N*-dimethyl-2-phenylethylamine であったが塩辛熟成中に顕著に減少した. それに反して, pyrazine 類と furfuryl alcohol が増加し, 生臭い匂いをマスキングすることから官能的にもかなり好ましい匂いに変化した. しかしながらツノナシオキアミの塩辛熟成後も原料の特異臭が少量残るため改良の余地があると思われる.

本研究を行うに当たり, ツノナシオキアミを供与いただきました日本水産株式会社中央研究所, 藤田孝夫所長に深謝いたします. また, 成分の同定について数多くのご指導を賜わったお茶の水女子大学家政学部山西貞名誉教授, 小林彰夫教授および久保田紀久枝博士に深く感謝いたします.

- (1) M. Omori : *Mar. Biol.*, **48**, 199 (1978).
- (2) S. H. Choi, A. Kobayashi and T. Yamanishi : *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 337 (1983).
- (3) 崔 聖姫, 小林彰夫 : 食品工誌, **30**, 404 (1983).
- (4) K. Kubota, A. Kobayashi and T. Yamanishi : *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2753 (1980).
- (5) B. W. Christensen, A. Kjaer and J. øgaard Madsen : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **58**, 1057 (1981).
- (6) A. Suggett, M. Moir and J. C. Seaton : *Proc. Eur. Brew. Conv.*, 17th Congress, Berlin, 1979, p. 79.
- (7) Y. E. Lee and H. S. Rhee : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **14**, 6 (1982).
- (8) 満田久輝監修 : 「食品科学大事典」, 講談社, 1981, p. 415.