かつお節の揮発性カルボニル

野中順三九・川上晴雄・小泉千秋

(43年4月18日受理)

Volatile Carbonyl Compounds of Katsuwobushi

Junsaku NONAKA, Haruo KAWAKAMI, and Chiaki KOIZUMI*

Katsuwobushi, made from skipjack by boiling, smoking, and moulding processes, is used commonly as soup stock in Japan for its appetitive flavors.

In this study, the aromatic components of the katsuwobushi were swept off by nitrogen stream at 50°C and collected in traps cooled in dry ice-methanol. Carbonyl compounds were converted into 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and subjected to direct gas chromatographic analysis according to SOUKUP *et al.*⁵⁾ using SF-96 silicone oil as a liquid phase at 240°C.

As a result, formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde (and/or acetone), *iso*-butyraldehyde, *iso*-valeraldehyde, capronaldehyde, methylamylketone, and methylhexylketone were identified.

かつお節の香気に関するこれまでの研究では、香気成分は水蒸気蒸溜法^{1,2)}や溶剤抽出法³⁾によつて捕集されている。ところが、かつお節はけずり花の状態では、特有の香気が比較的短時間内に消失するので、かつお節の香気にはきわめて揮散しやすいか、あるいは変化しやすい不安定な成分が重要な関係を持つものと予想される。従つて水蒸気蒸溜法のような加熱を伴う香気捕集法はかならずしも適当でなく、より温和な捕集法を採用する必要があると思われる。

そこで、不活性ガス通気法を用いてかつお節から香気を捕集し、捕集物の成分をガスクロマトグラフィー (GLC) で分析した。その結果、この捕集物中の中性区分にはこれまでの報告には見られない揮発性カルボニルの存在が認められたので、ここに報告する。

実験方法

窒素ガス通気法による香気の捕集 50°Cの温水を循環して保温したガラス円筒 (3.5×100 cm) にけずりたてのかつお節を詰め、ガラス円筒の一端を窒素ガスボンベに、他端をメタノール・ドライアイス中で冷却した3個のトラップに直列に連結し、その最後のトラップの出口にはさらに2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNP) 試薬⁴⁾を入れた2個のトラップを直列に連結する。窒素ガスを通じてかつお節から揮散する香気を冷却したトラップで捕集し、なお散逸するカルボニルを2,4-DNP試薬を含むトラップで捕集した。約8時間窒素ガスを通ずると、冷却したトラップ中にはかつお節に特有の香気を持つ濃縮物が少量凝縮し、一方けずり花には香気はほとんど感じられなくなった。

2,4-DNP誘導体の薄層クロマトグラフィー 冷却トラップ中の香気濃縮物と2,4-DNP試薬トラップ中の内容物を混合して室温に一夜放置し、カルボニル成分をその2,4-DNP誘導体とし、減圧下で濃縮、乾固した。この乾固物を少量のアルコールに溶解し、シリカゲルGを担体としベンゼン・石油エーテル (3:1) 混合系を展開剤とする薄層クロマトグラフィーに付した。数本の黄色のバンドが現われたが、各バンド相互の分離は十分でなかつたので、原点付近にとどまつた過剰の2,4-DNP試薬を除き、薄層板の残りの部分を

* 東京水産大学 (Tokyo Univ. of Fish., Konan-4, Minato-ku, Tokyo)

Rf 値の小さい方から A, B, C 及び D の4つの区分に分けた。それぞれの区分から 2,4-DNP 誘導体を別々に熱アルコールで抽出し、各区分ごとに減圧濃縮、乾固し、得られた乾固物を少量の酢酸エチルに溶解して GLC に付した。

2,4-DNP 誘導体の GLC 2,4-DNP 誘導体の GLC は Soukup らの方法⁵⁾ にほぼ準拠して、次の条件で行なつた。カラム: 25% Silicone oil SF-96/cellite 545 (60~80メッシュ), 0.75 m×4 mm, カラム温度: 240°C, キャリヤガス: 窒素 (60 ml/min., 入口圧力 1.1 kg/cm²), 検出器: 水素炎イオン化検出器, 260°C。

この条件下で、試料および C₁~C₁₀ の alkanal, C₃~C₁₁ の methylalkylketone 標品の 2,4-DNP 誘導体について GLC を行ない、それらの保持時間 (Rt) を比較した。

結果および考察

試料の 2,4-DNP 誘導体のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示す。A, C および D 区分のクロマトグラムには、それぞれ 1 個, 3 個および 7 個のカルボニル誘導体によるピークが現われたが、B 区分の場合には全くピークは認められなかつた。おそらく試料濃度が低いためであろうと思われる。

n-alkanal および methylalkylketone の標品のクロマトグラムの一例を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。いずれの場合にも、各カルボニル誘導体は相互によく分離したピークとなつて現われた。

Table 1 には比較のために、試料のクロマトグラム上に現われたピークの Rt と、これに Rt が近いカルボニルの標品名およびその Rt を示した。この表から、A, C および D 区分のピーク No. 1 はホルムアルデヒド、C 区分のピーク No. 2 はアセトアルデヒド、D 区分のピーク No. 3, 4, 5, 6 および 7 はそれぞれイソブチルアルデヒド、イソパレルアルデヒド、カブロンアルデヒド、メチルアミルケトンおよびメチルヘキシルケトンであると判定した。C 区分のピーク No. 3 の Rt はプロピオンアルデヒドとアセトンのそれにきわめて近く、いずれかであろうと思われるが、この GLC の条件下ではプロピオンアルデヒドとアセ

Fig. 1. Gas chromatogram of 2,4-DNP derivatives of volatile carbonyl compounds of katsuobushi.

Charts A, C, and D are correspond to the three fractions of 2,4-DNP derivatives divided by thin layer chromatography. Fraction B did not show any response to GLC.

Fig. 2. Gas chromatogram of 2,4-DNP derivatives of authentic *n*-alkanals.

Fig. 3. Gas chromatogram of 2,4-DNP derivatives of authentic methylalkylketones.

トンのピークは分離が困難であるので、Rt からはいずれとも判定できなかった。また、D区分のピーク No. 2 は、Rt がホルムアルデヒドとアセトアルデヒドとの中間にあり、ここで試験したカルボニル標品中には該当するものがなかった。

山西ら²⁾は、かつお節の香気成分の研究の中で、かつお節の水蒸気蒸溜溜出物中の揮発性カルボニル成分として、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ダイアセチル、フリルメチルケトンおよびベンズアルデヒドの存在を推定している。ここで得られた結果とかならずしも一致しないのは、香気成分の捕集法の相違にもよると思われるが、2,4-DNP 誘導体の GLC による分析法が Soukup らが指摘しているように微量の揮発性カルボニルの分析に優れた方法であることにもよるものと思われる。

これらのカルボニルのほかに、この香気捕集物中にアンモニア、トリメチルアミン、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸および2種類のアルコール（このうちの一種類は *n*-ブチルアルコール）の存在を認めたが、いずれも既に報告されたものが多く、単独でかつお節の香気を想起させるような成分の存在は認められなかった。かつお節の香気は単一の成分によつてもしだされるのではなく、幾つかの揮発性成分の共同

作用によるものと考えられる。本研究で採用した比較的温和な捕集法で得られる香氣濃縮物が、かつお節をけずった直後の特有の香氣を有するという事は、きわめて揮発性に富む成分が重要であることを示すものと思われる。

要 約

かつお節の香氣を窒素ガス通気法で捕集し、その捕集物中の揮発性カルボニルをその 2,4-DNP 誘導体として、GLC 法で分析した。その結果、かつお節の揮発性カルボニルとして、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド（またはアセトンあるいはその両者）、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、メチルアミルケトンおよびメチルヘキシルケトンの存在を認めた。

Table 1. Retention times of 2,4-DNP derivatives of carbonyl compounds of katsuobushi.

Sample			Authentic specimen	
Fraction*	Peak No*	Rt (min.)	Compound	Rt (min.)
A	1	1.50	Formaldehyde	1.55
C	1	1.55		
D	1	1.60		
D	2	2.05	Acetaldehyde	2.25
C	2	2.25		
C	3	2.85		
			Propionaldehyde	2.90
			Acetone	2.95
D	3	3.30	<i>iso</i> -Butyraldehyde	3.25
D	4	4.40	<i>iso</i> -Valeraldehyde	4.40
D	5	6.70	Capronaldehyde	6.70
D	6	8.00	Methylamylketone	8.05
D	7	10.5	Methylhexylketone	10.6

* See Fig. 1.

文 献

- 1) 西堀幸吉: 本誌, **31**, 41~46, 47~50 (1965).
- 2) 山西 貞・小林彰夫・中山典子・仲宗根洋子: 農化, **40**, 311~314 (1966).
- 3) 小幡弥太郎・俣野景典: 同誌, **26**, 184~185 (1952).
- 4) J. W. RALLS: *J. Agr. Food Chem.*, **8**, 141~143 (1960).
- 5) R. J. SOUKUP, R. J. SCAPPELLINO, and E. DANIELCZIK: *Anal. Chem.*, **36**, 2255~2256 (1964).