鰹 節 香 気 成 分—IV.*

製造過程における香気フェノール成分の変化

西 堀 幸 吉・岡 本 清 美

(1970 年 10 月 14 日受理)

Studies on the Flavor of "Katsuobushi"—IV.
Variation of Phenolic Compounds During Processing

Kokichi NISHIBORI** and Kiyomi OKAMOTO**

Variations of phenols and non-carbonyl neutrals of "katsuobushi" flavor during processing have been studied gas-chromatographically. No phenols were found in fresh skipjack meat, whereas a variety of phenols were detected in "katsuobushi" samples. The phenols gradually increased in number as well as in amount with the advance of the wood-smoking stage, but hardly during the moulding process.

On the other hand, more than ten kinds of non-carbonyl neutrals were detected in fresh skipjack meat. However, their composition in "katsuobushi" samples were not at all changed during the wood-smoking process. Only a slight change appeared during the moulding process.

鰹節香気主成分の画分であるフェノール性成分と鰹節製造過程における燻煙処理との関連性については、すでに報告したごとく、鰹節香気中から見出した低沸点フェノール 6 種を燻煙タール中からも検出同定したことにより、両者の関連性を認め¹⁾ また、鰹節香気と煮干し香臭気と比較したところ、燻煙処理が全くおこなわれていない煮干し香臭気中にはフェノール性成分が皆無であることが明らかになった²⁾。以上の結果はいずれも鰹節芳香に重要なフェノール成分の生成に、燻煙処理という製造工程が必須であることを示している。

本報では、鰹節香気フェノール成分の生成過程を明確にするために、鰹節の製造段階毎に鰹節試料をとりあげ、原料の生カツオ、燻煙処理初期、中期、後期、さらにカビ付け処理後の各試料鰹節について香気成分を抽出し、分離したフェノール成分のガスクロマトグラムを比較し、各フェノール成分の消長を製造段階毎に観察した。また、あわせて非カルボニル中性成分についても同様の比較をおこなった。その結果、鰹節芳香フェノール成分は生カツオには存在せず、燻煙処理によつてはじめて生成し燻煙時間の経過と共に低沸点フェノールから高沸点フェノールへの順に鰹節中に出現し、燻煙焙乾後期には、すでに完成品鰹節香気フェノール部同様のガスクロマトグラムを備え、カビ付け処理によつても、変化しないことが判明した。また、非カルボニル中性成分については、生カツオ中にすでに 10 成分以上検出され、燻煙処理による変化は少なく、カビ付け処理により高沸点部に数成分の増加がみとめられた。

実 験 方 法

製造段階別鰹節試料 製造段階別鰹節試料は、原料の生カツオ、燻煙処理を受けた試料、そののちにカビ付け処理を受けた試料に大別されるが、本実験ではこれらの試料を No. 1~No. 7 の 7 段階にわけ、

* 本学会昭和 40 年度年会 (東京) で発表

** ノートルダム清心女子大学、家政学部 (Notre Dame Seishin University, Okayama, Japan)

Table 1. Specifications of “katsuobushi” samples of different processing stages.

Sample No.	Stage of processing	Outline of processing
1	Fresh skipjack fillet	
2	Smoking (early)	Smoked for 4 hrs.
3	Smoking (middle)	Smoked for 8 hrs.
4	Smoking (late)	Smoked for 12 hrs.
5	Moulding (early)	{ Moulded for 7-10 days after 12 hr-smoking
6	Moulding (late)	{ Moulded for 14-20 days after 12 hr-smoking
7	“Katsuobushi” (final goods)	{ Moulded for 21-30 days after 12 hr-smoking

Table 1 にそれぞれの試料の燻煙処理時間やカビ付け処理日数を示した。

各製造段階別鰹節から香気成分の分離 製造段階別 鰹節 各試料 (No. 1~No. 7) をそれぞれ常圧水蒸気蒸溜し香気成分を分離し、既報³⁾と同じ方法で全香気成分の濃縮エーテル溶液を希塩酸で、次に 2% 炭酸水素ナトリウムで反復抽出後、

(A) 30% 酸性亜硫酸ナトリウム溶液に可溶あるいは付加化合物をつくつて沈澱するカルボニル画分および、(B) 5% 水酸化ナトリウム溶液に可溶のフェノール成分にわけ、さらにこれらの操作ののちエーテル溶液中に残留するものを (C) 非カルボニル中性成分 (エーテル、エステル類) とし、そのうちのフェノール部ならびに非カルボニル中性部につきガスクロマトグラフ分析をおこなつた。

ガスクロマトグラフ分析 装置およびカラム (内径 0.6 cm, 長さ 2 m) は既報³⁾と同じである。

1. フェノール成分: 保持相: シリコン DC 550, カラム温度; 190°C, 試料室温度; 250°C, 検知器温度; 240°C, ヘリウム流量; 30 ml/min., 感度 2 mV でおこなつた。

2. 非カルボニル中性成分: 保持相: PEG 6000, カラム温度; 190°C, 試料室温度; 260°C, 検知器温度; 210°C, ヘリウム流量; 30 ml/min., 感度 2 mV でおこなつた。

結果および考察

フェノール成分については、Fig. 1 のごとく試料 No. 1 すなわち燻煙処理など製造処理を全く受けていない原料の生カツオにはフェノール成分のピークが全く見られないことから生カツオにフェノール成分が存在しないことは明らかである。燻煙処理を 4 時間受けた試料 No. 2 では 微少ピークを含めて 45 分までに 9 個のフェノール成分のピークが検出され、低沸点フェノール成分、すなわち、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-または *p*-クレゾール、グアヤコール、2,4-ジメチルフェノール、4-メチルグアヤコールの存在が認められた。さらに燻煙処理が進み燻煙 8 時間および 12 時間の試料、No. 3, No. 4 においては 12 個以上のフェノール成分ピークを検出し、No. 2 と比較して高沸点部のフェノール成分が出現した。12 時間燻煙処理を受けた燻煙後期試料 No. 4 のフェノール成分のガスクロマトグラム (Fig. 1 参照) は、カビ付け処理を受けてのちもほとんど変化を示さず (Fig. 2 参照)、完成品鰹節香気フェノール成分のガスクロマトグラム同様のパターンを示している。このことは鰹節香気フェノール成分が、鰹節製造過程の燻煙処理終了時にすでに生成完了していることを示唆している。Table 2 にはそれらのフェノール類のうち低沸点のもの t_R を示した。ピーク数の増加でも明らかなように製造段階別鰹節香気フェノール成分の収量は Table 3 のごとく燻煙処理時間の増加と共に増加している。

非カルボニル中性成分については、Fig. 3, Fig. 4 に示すように生カツオ (No. 1) 中にすでに 10 成分以上が検出されるが No. 2, No. 3, No. 4 と燻煙処理が進んでも非カルボニル中性成分のガスクロマトグラムには余り変化はなく各々のピークの形は相互に似ていた。カビ付け処理段階に入つてのちの試料 No. 5, No. 6 においては非カルボニル中性部の保持時間 30 分以後にみられる中・高沸点部にわずかにピークの増加がみられた。鰹節香気非カルボニル中性成分の収量は、Table 3 に示されているように、燻煙、カビ付け処理の経過につれて増加している。

Fig. 1. Gas chromatograms of phenolic fraction.

Fig. 2. Gas chromatograms of phenolic fraction.

Table 2. t_R of low-boiling phenols in "katsuobushi" volatiles.

Peak No.	t_R of "Katsuobushi" samples					Authentic phenols	
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 7	t_R	Name
1	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Phenol
2	—	1.40	1.41	1.40	1.39	1.39	o-Cresol
3	—	1.49	1.50	1.48	1.50	1.50	m- or, p-Cresol
4	—	1.82	1.82	1.78	1.79	1.78	Guaiacol
5	—	2.05	2.10	2.05	2.16	2.07	2,4-D. M. P.*
6	—	2.24	2.27	1.21	2.25		
7	—	2.75	2.74	2.68	2.71	2.71	4-Me-guaiacol

* 2,4-Dimethyl phenol

Table 3. Yields of phenolic and non-carbonyl neutral components in "katsuobushi" volatiles.

Sample No.	Phenols	Non-carbonyl neutrals
1	2.0 mg/100 g	1.35 mg/100 g
2	5.2	4.1
3	7.6	8.2
4	14.7	10.9
5	22.0	11.0
6	20.4	15.0
7	45.0	25.0

以上の結果から、鰹節香氣フェノール成分は、魚体自身には存在せず、燻煙処理によつて木材から生じた燻煙中のフェノール性物質が魚体に移行したものと判断され、防腐目的だけではなく鰹節に芳香を賦与する観点からの重要性が一層明らかとなった。

Fig. 3. Gas chromatograms of non-carbonyl neutral fraction.

Fig. 4. Gas chromatograms of non-carbonyl neutral fraction.

要 約

鯨節製造の各段階における試料鯨節の香気フェノール成分ならびに非カルボニル中性成分の消長をガスクロマトグラフ法で探索した結果次の事実が判明した。

1. 原料の生カツオには揮発性フェノール物質は存在しない。しかし製造過程で燻煙処理を多少でも受けると低沸点フェノール類から高沸点フェノール類への順にフェノール成分が認められるようになり、他方カビ付け処理中には大きな変化はない。

2. 非カルボニル中性成分については、生カツオにすでに 10 成分以上のピークが検出され、燻煙処理による影響は少なく、カビ付け処理により中・高沸点にわずかな成分数の増加をみた。

おわりに本実験に協力した本学卒論学生、岡本、北村、坂井、矢部、鈴木、増田、東、船迫の諸嬢に対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) 西堀幸吉： 本誌，31，47～50 (1965)。
- 2) 西堀幸吉・岡本清美： 本誌，37，156～162 (1971)。
- 3) 西堀幸吉： 本誌，31，41～46 (1965)。