

かまぼこおよびかまぼこ板の揮発性成分の GC-MS による同定と定量

達家清明, 小浜正江, 末兼幸子, 森 大蔵

Volatile Components in Kamaboko(Seasoned Steamed Minced Fish Paste) and Its Supporting Wooden Plate by Gas Chromatography Mass Spectrometry

Kiyoaki TATSUKA, Masae KOHAMA, Sachiko SUEKANE and Daizou MORI

Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) and white fir (*Abies concolor*) wood plates are commonly used as the supporting base of the kamaboko cake. The volatiles in frozen minced fish of Alaska pollack, kamaboko (seasoned) and its supporting wooden plate were concentrated by simultaneous steam distillation and solvent extraction (SDE). The headspace volatiles of the steamed minced fish and kamaboko (seasoned) were concentrated on Tenax GC by the dynamic headspace purging method. The capillary column GLC/MS of the SDE concentrates indicated over 137 peaks of which 113 compounds were identified or tentatively identified, and the GLC/MS of Tenax GC concentrates indicated over 51 peaks of which 49 compounds were identified or tentatively identified. The identified compounds in kamaboko supported on the sugi plate were sesquiterpenoids, aldehydes, alcohols, ketones, pyrazines, esters, furans, hydrocarbons, halogenated hydrocarbons and miscellaneous compounds. These sesquiterpenoids which are constituents of essential oils originated from the sugi plate. No essential oil constituent was detected from the kamaboko supported on the white fir plate. The essential oil content was 0.6% with sugi and 0.004% with white fir. Each component was quantitatively measured based on an internal standard (β -phenethyl acetate) using the total ion intensity obtained by scans from m/z 20 to 250 at 1-s intervals.

Uncooked minced fish and steamed minced fish have an unpleasant fishy odor, but kamaboko has little odor. It is considered that the pleasant odor of kamaboko depends on a good balance of odorous volatiles in raw materials, i. e., minced fish, mirin (sweet sake) and other flavoring matters. In addition, sesquiterpenoids transferred from the sugi plate to kamaboko during heating play an important role in improving of its flavor. (Received December 5, 1986)

緒 言

かまぼこは室町時代の中頃に儀式用の調理品として造り始められたが、当初の製品は竹輪であって、その後加工法に工夫がなされいろいろな製品が造られるようになったといわれている⁽¹⁾。最近では水産練り製品として大きな発展を遂げている。古来かまぼこに利用される魚種はさまざまであるが、練り製品に適性度の高いエソ、グチなどの漁獲量が減少したため現在ではスケトウダラ

(*Theragra chalcogramma*) の冷凍すり身が主原料となっているが、スケトウダラの冷凍すり身ではスケトウ臭と称する特異臭があるといわれている。かまぼこは板に付いているのが普通の形態であって、すり身を板にのせて形を整えるという製造上の方便から起こったものであろう。その点からは材種をとくに限定する必要はない。現在では輸入材のモミ (*White fir, Abies concolor*) の板が多く用いられている。しかし今なおスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の板がかなり利用されている。

これは加工中の加熱処理でスギ板中の香気がかまぼこに移行し、それが製品の品質に影響するのでとくにスギ材が選ばれるわけである⁽¹⁾。生鮮魚類およびそれらの貯蔵・加工品の揮発性成分については多くの報告があり^(2,3)、冷凍タラ (*Gadus morhua*) の揮発性成分については McGill ら^(4,5)、氷冷保存のタラ (*Gadus morhua*) の揮発性含硫化合物については Herbert ら⁽⁶⁾、スケトウダラを用いたケース詰かまぼこの臭気については中村ら⁽⁷⁾、スケトウダラ冷凍すり身加熱臭気成分およびそれから製造したかまぼこの香りについては山沢^(8,9)、また乾物のスケトウダラについては笠原ら⁽¹⁰⁾、調理したタラ、スケトウダラおよび Whiting のフレーバの官能評価と非揮発性成分との関係については McGill ら⁽¹¹⁾の研究がある。今回スケトウダラの冷凍すり身およびかまぼこの揮発性成分を連続蒸留抽出法で捕集、ヘッドスペース成分を dynamic-purging 法で Tenax GC に捕集し、キャピラリーカラム GC-MS 法で同定および定量し、それらの成分と香りとの関連を調べるとともに、スギ板の香りのかまぼこへの移行と品質に及ぼす影響を明らかにしたので報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料 A級冷凍すり身：スケトウダラ、ソルビット 8%、無塩。みりん：品名、タカラ本みりん；宝酒造(株)。A級冷凍すり身を解凍後 30 分間蒸したものの。研究室製造かまぼこ、KB(1)：A級冷凍すり身に対して、食塩 2.5%、グルタミン酸ナトリウム 1%、みりん 3% および氷水 20% を加えてよく混和しスギ板に付けて 20 分間蒸した後 5 分間オープンで焼いたもの。杉板に付けずに同様に蒸した後焼いたもの。市販かまぼこ、KB(2)：杉板付；表示原材料、魚肉（グチ、ハモ、エソ、その他）、卵白、食塩、砂糖、みりん、化学調味料、合成保存料。市販かまぼこ、KB(3)：モミ板付；表示原材料、魚肉（タラ、グチ、その他）、でんぷん、食塩、みりん、卵白、砂糖、天然エキス、化学調味料、合成保存料。板：スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don)；モミ (*Abies concolor*)。

2. 試薬 水はイオン交換水をウィッドマー分留管を付けて蒸留後、Pittsburgh Activated Carbon (Calgon Corp., U. S. A.) を通して精製したものをを用いた。ジクロロメタンは和光純薬工業製特級、Tenax GC は Enka nv Arnhem, Holland の 60-80 メッシュのものを

それぞれ用いた。CG-MS 比較用の標準試薬は和光純薬工業、東京化成工業および Aldrich Chemical Co. のものを GC(FID) で純度を調べた後使用した。

3. 揮発性成分の捕集と GC-MS への導入

(1) 連続蒸留抽出 (SDE)：Likens と Nickerson⁽¹²⁾ によって考案され Schultz ら⁽¹³⁾によって改良された SDE 装置を常圧下で用いた。比較のため常圧下窒素気流中でも行ったが McGill ら⁽¹⁴⁾が指摘したようなカルボニル化合物における差は認められなかった。試料 100 g をホモジナイズし 3 l 容の蒸留フラスコに入れ、それに水を 1 l を添加する。抽出溶媒（ジクロロメタン）50 ml を入れた 100 ml 容の蒸留フラスコを装着し、2 時間連続蒸留抽出する。終了後抽出液に内部標準として β -phenethyl acetate のジクロロメタン溶液 (1 mg/1 ml) 50 μ l を添加後無水硫酸ナトリウムで脱水、グデルナダニッシュ濃縮装置を用いて約 0.5 ml まで濃縮、さらに氷冷下で窒素気流中で 20~50 μ l まで濃縮し、3 μ l を GC-MS に注入した。

(2) ヘッドスペース成分：蒸した A 級冷凍すり身、およびかまぼこをそれぞれ約 5 mm 立方のさいの目切りにし、その 400 g を 600 ml 容のヘッドスペースガス捕集びんに入れ、50°C + 0.1°C の恒温槽中に 30 分間放置後、導入口から酸素を除いた高純度窒素ガスを不純物除去用の Tenax GC 管（内径 5 mm、長さ 90 mm、Tenax GC 0.3 g 充填）を通して導入する。他方の口に香気成分吸着用の Tenax GC 管（内径等上記に同じ）を連結し、その先に流量計をつなぎ 50 ml/min の流量で 2 時間窒素ガスを流して香気成分を捕集した。捕集用の Tenax GC 管にはあらかじめ導入口からマイクロシリンジを用いて内部標準 (β -phenethyl acetate の二硫化炭素溶液：1 mg/1 ml) 10 μ l を注入しておく。捕集後水分と二硫化炭素の除去のため清浄にした窒素を同じ流速で 30 分間流した後、Tenax GC 管を GC-MS に装着した加熱導入装置に接続し、GC-MS のスタートと同時に炉の温度を約 1 分間で 200°C に昇温し吸着物をガスクロマトグラフに導入した⁽¹⁵⁾。

(3) 板の材油：スギおよびモミの板をかんなを用いて薄片となし、その 100 g について *n*-ペンタンを抽出溶液とし SDE 装置を用いて 2 時間連続蒸留抽出し、脱水、濃縮後 GC-MS 測定に供した。材油含有量は溶媒を留去後秤量して求めた。材油含有量：スギ、0.60%；モミ、0.004%。

(4) **みりんの揮発性成分**: みりん 20 g に水 500 ml を加えジクロロメタンを抽出溶媒としてかまぼこの場合と同様 SDE 装置を用いて2時間連続蒸留抽出し, 脱水, 濃縮後 GC-MS 測定に供した。

4. **分析条件** GC-MS: 島津製作所製 GCMS-QP 1000 (4重極形). カラム: 島津製作所製 溶融シリカキャピラリーカラム HiCap-CBP 20 (化学結合形 PEG 20 M) 内径 0.2 mm, 長さ 25 m, イオン源直結. キャリヤーガス: He, 線速度 30 cm/sec. スプリット比約 40:1. 注入口温度: 260°C. カラム温度: 40°C で5分間保持後, 3°C/min で180°Cまで昇温, 保持. イオン源温度: 250°C. イオン化: EI, 70 eV, CIは反応ガス, イソブタンおよびアンモニア. 走査: 1秒間隔で EI では m/z 20-250, CI では m/z 60-250. 島津 LSS-20 ライブラリサーチシステム (NBS/NIH/EPA MASS SPECTRA DATA BASE, 39, 750 化合物). 島津製作所製加熱導入装置 FLS-3.

5. **ピークの同定** 同定はライブラリサーチシステムでの検索と CI から推定される分子量を参考としてデータ集^(16,17)からの検索によって物質を推定し, さらに標準物質について測定してマススペクトルと Kováts の保持指標が標準物質と一致する場合を同定とし, 標準物質が得られずマススペクトルのみが一致する場合を推定とした. スギの精油中のセスキテルペン類の同定は Shieh⁽¹⁸⁾ のデータを参考とした。

6. **全イオン強度を用いた内部標準法による定量精度** 全イオン強度を用いて内部標準法によって定量する場合の精度について検討した. 1秒間隔の走査で得られた各ピークの全カウント数からベースカウント数を差し引いたものをピークカウント数とし内部標準法によって検量線を作成した. 内部標準物質として β -phenethyl acetate, 供試化合物として, かまぼこ中に含まれ, Kováts の保持指標がかけはなれ, かつ化学構造の異なる 2-ethylfuran, 1-pentanol, benzaldehyde および benzeneethanol の4化合物を選んだ. 内部標準は 10 mg/ml, 各化合物はそれぞれ 1.25 mg/ml, 2.5 mg/ml, 5 mg/ml, 10 mg/ml, 20 mg/ml および 40 mg/ml の濃度になるように6種のジクロロメタン溶液を調製しその 1 μ l を GC-MS に注入し各濃度ごとに5回, 計 30 回測定した. 変動係数は 5.6%~19.8% の範囲にあり, 平均 11.6% であった. 5回の平均値でもって作成した検量線は Fig. 1 に示すように直線となり, 相関係数はいずれも 0.999 以

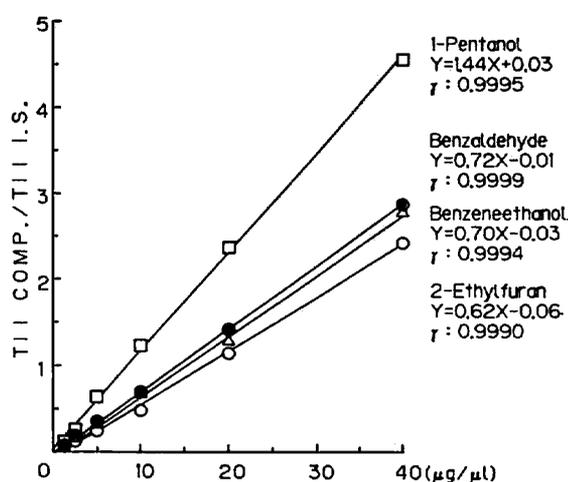


Fig. 1. Calibration Curves for 1-Pentanol, Benzaldehyde, Benzeneethanol, and 2-Ethylfuran Obtained from the Total Ion Intensity of GC-MS by Using β -Phenethyl Acetate as an Internal Standard.

上である。

7. **定量方法** SDE 法で同定された化合物すべてについて β -phenethyl acetate を内部標準として補正係数を求め1点検量法で含有量を計算した. ただし, スギの材油成分(セスキテルペン類)については一定重量のスギの材油に内部標準を添加したものの測定結果から, 各ピークの相対感度が等しいものと仮定して補正係数を求め各成分の含有量を計算した. 推定, 未同定およびオーバーラップピークについては補正係数を1として含有量を求めた。

ヘッドスペース成分も β -phenethyl acetate を内部標準として一点検量法で求めた. 補正係数は SDE の場合と同じものを用いた。

結果と考察

かまぼこの品質を決める要因は「足」と呼ばれる練り製品独特の弾力が強く歯切れの良い食感と味と香りである. 足についてはかなりよく研究されているが, 香氣成分についての報告は少ない⁽⁷⁻⁹⁾. 一口にかまぼこと称してもその原料および製法はさまざま, その地域ごとに特色のあるものも造られている. 原料魚としてはつぶしものと称するグチ, タチウオ, ハモおよびエソ類も利用されているがその量は少なく, スケトウダラの冷凍すり身が圧倒的に多い. そのためかまぼこの味が画一化されたとさえいわれている. 魚の鮮度が悪い場合には臭みの改善のため水晒しを十分に行うので, 原料魚の旨味が流

出してしまうが、鮮度の良い近海ものを利用する場合には水晒しを軽くするかほとんど行わないので魚種特有の香りが残り旨味も十分に保たれる。

中村は鮮度中位のスケトウダラを用いて製造したケース詰かまぼこの刺激的悪臭は高沸点の酸性成分に由来するとしている⁽⁷⁾。魚の生臭さは魚に含まれるトリメチル

アミンによるところが大きく、トリメチルアミンオキシドから細菌の作用によって還元的に分解されて生成することは周知である。またとくにタラ類では冷凍中に酵素作用によってトリメチルアミンオキシドからジメチルアミンとホルムアルデヒドが生成することも明らかにされている⁽¹⁹⁾。氷冷のタラでは硫化水素、メチルメルカプタ

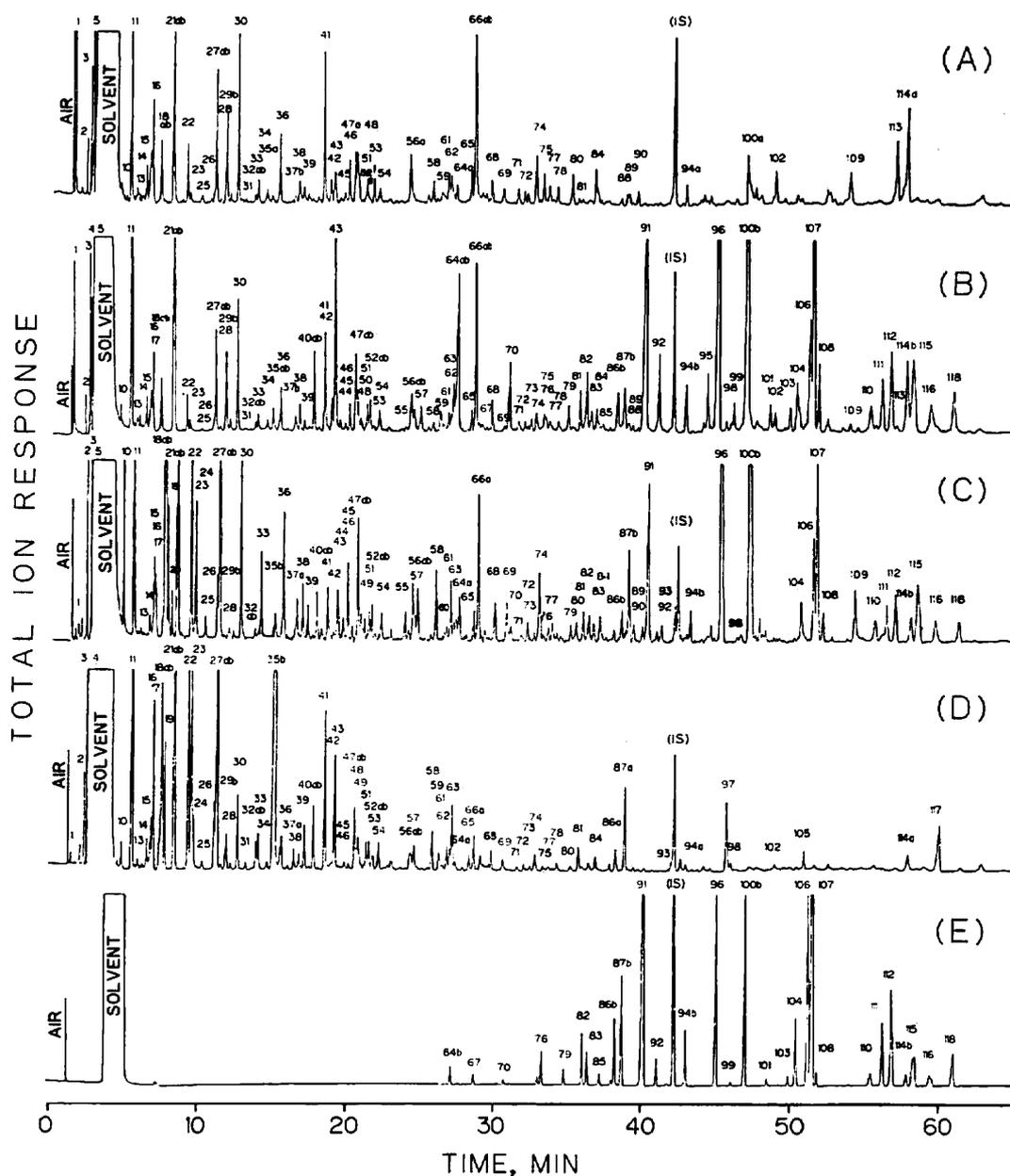


Fig. 2. Total Ion Chromatograms of Volatile Components Obtained by Simultaneous Steam Distillation Solvent Extraction (SDE). (A) Surimi, (B) Kamaboko (1), (C) Kamaboko (2), (D) Kamaboko (3) and Woodplate (*Cryptomeria japonica* D. Don). (See footnotes of Table I). Conditions: 0.2 mm \times 25 m WOCT fused silica capillary column Shimadzu HiCap-CBP 20 (equivalent to PEG 20M); carrier gas linear velocity, 30 cm/sec of helium; split ratio 40:1; ionization EI 70 eV. Column held at 40°C for 5 min, programmed at 3°C/min to 180°C and held. Peak numbers correspond to those in Table I.

Table I. SDE Volatile Compounds Identified in Surimi, Kamaboko, and Wood Plate (*Cryptomeria japonica* D. Don)

Peak No.	Compound	Kováts index HiCap-CBP 20		Identification means	Estimated concn, ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) ^a				Wood Plate (mg%) ^g
		Iun ^b	Ik ^c		Surimi ^d	KB(1) ^e	KB(2) ^f	KB(3) ^f	
1	Trimethylamine	500	500	MS, RT	112	92	10	2	
2	Propanal	807	807	MS, RT	7	7	103	21	
3	2-Propanone ^h	823	813	MS, RT	22	66	154	40	
4	2-Methylpropanal ^h	827	816	MS, RT	— ^l	10	—	38	
5	1,1-Dichloroethene	830		MS	41	50	242	—	
6 a	2-Methylfuran	864 ^j	854	MS, RT	NR ^k	NR	NR	NR	
b	Butanal ^h	864 ^j	862	MS, RT	NR	NR	NR	NR	
7	Ethyl acetate ^h	880 ^j	877	MS, RT	NR	NR	NR	NR	
8	2-Butanone ^h	900 ^j	900	MS, RT	NR	NR	NR	NR	
9	3-Methylbutanal ^h	912 ^j	913	MS, RT	NR	NR	NR	NR	
10	2-Ethylfuran	924	924	MS, RT	5	16	359	28	
11	2,3-Butanedione	957	955	MS, RT	220	879	955	1,230	
12	Pentanal	970 ^j	961	MS, RT	—	—	—	—	
13	Trichloroethene	984		MS	8	10	12	8	
14	2-Methyl-2-butanol ^h	1,007	1,003	MS, RT	19	26	29	38	
15	Trichloromethane	1,015	1,012	MS, RT	38	55	161	73	
16	Tetrachloroethene	1,017	1,017	MS, RT	51	70	71	155	
17	1-Propanol ^h	1,028	1,027	MS, RT	—	3	22	48	
18 a	2-Butenal	1,031	1,032	MS, RT	38 ^l	65 ^l	2,267 ^l	316 ^l	
b	Toluene ^h	1,031	1,032	MS, RT	—	—	—	—	
19	4-Penten-2-one	1,038		MS	—	—	175	135	
20	Pentenal (Isomer a)	1,044		MS	—	—	62	—	
21 a	1,4-Dioxane	1,052	1,052	MS, RT	192 ^l	473 ^l	506 ^l	397 ^l	
b	2,3-Pentanedione	1,054	1,054	MS, RT	—	—	—	—	
22	Hexanal ^h	1,076	1,076	MS, RT	25	30	563	381	
23	2-Methyl-1-propanol ^h	1,081	1,082	MS, RT	2	7	6	224	
24	2-Methylthiophene	1,085	1,085	MS, RT	—	—	126	31	
25	Pentenal (Isomer b)	1,100		MS	3	3	33	7	
26	3-Penten-2-one	1,118	1,117	MS, RT	8	16	165	151	
27 a	Ethylbenzene	1,121	1,118	MS, RT	72 ^l	100 ^l	1,059 ^l	572 ^l	
b	Pentenal (Isomer c)	1,121		MS	—	—	—	—	
28	<i>p</i> -Xylene	1,127	1,127	MS, RT	2	2	4	5	
29 a	<i>m</i> -Xylene	1,136	1,134	MS, RT	—	—	—	—	
b	1-Butanol ^h	1,136	1,135	MS, RT	41	56	18	39	
30	1-Penten-3-ol	1,152	1,151	MS, RT	72	106	340	79	
31	3-Penten-2-ol ^h	1,164	1,170	MS, RT	2	2	—	8	
32 a	2-Heptaone	1,176	1,175	MS, RT	4 ^l	9 ^l	16 ^l	38 ^l	
b	<i>o</i> -Xylene	1,176	1,176	MS, RT	—	—	—	—	
33	Heptanal	1,180	1,180	MS, RT	7	11	83	28	
34	UK ^m	1,192			8	14	—	19	
35 a	Pyrazine	1,200	1,195	MS, RT	5	27 ^l	—	—	
b	3-Methyl-1-butanol ^h	1,200	1,200	MS, RT	—	—	28	777	
36	(<i>E</i>)-2-Hexenal	1,210	1,210	MS, RT	23	28	131	42	
37 a	2-Pentylfuran	1,228		MS	—	—	73	25	
b	UK	1,228			3	20	—	—	
38	(<i>Z</i>)-4-Heptenal	1,236	1,235	MS, RT	15	27	81	16	
39	1-Pentanol ^h	1,243	1,243	MS, RT	5	8	31	40	
40 a	Methylpyrazine	1,255	1,254	MS, RT	—	86 ^l	90 ^l	90 ^l	
b	UK	1,255			—	—	—	—	
41	3-Hydroxy-2-butanone ^h	1,270	1,269	MS, RT	97	121	107	266	

Table I. continued

Peak No.	Compound	Kováts index HiCap-CBP 20		Identification means	Estimated concn, ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a				Wood plate (mg%) ^g
		Iun ^b	Ik ^c		Surimi ^d	KB(1) ^e	KB(2) ^e	KB(3) ^f	
87 a	UK	1,722			-	-	-	145	
b	α -Muurolene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,722		MS	-	102	816	-	26.8
88	Naphtalene	1,727		MS	8	6	-	-	
89	UK	1,730			8	7	37	-	
90	UK	1,746			10	-	31	-	
91	δ -Cadinene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,754		MS	-	930	644	-	106.6
92	γ -Cadinene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,777		MS	-	167	60	-	5.5
93	2,4-Decadienal	1,800		MS	-	-	78	12	
94 a	UK	1,828			14	-	-	8	
b	Calamenene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,828		MS	-	127	89	-	10.9
95	UK	1,871			-	67	-	-	
96	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	1,885		MS	-	1,128	1,937	-	48.1
97	Benzeneethanol	1,902	1,900	MS, RT	-	-	-	167	
98	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	1,913	1,909	MS, RT	-	8	9	17	
99	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	1,918		MS	-	44	-	-	0.7
100 a	2-Etylhexanoic acid	1,938	1,937	MS, RT	71	-	-	-	
b	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	1,938		MS	-	1,546	2,803	-	55.0
101	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	1,980		MS	-	51	-	-	1.0
102	Phenol	1,988	1,990	MS, RT	30	31	-	9	
103	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,015		MS	-	54	-	-	1.6
104	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,031		MS	-	107	155	-	17.1
105	Ethyl tetradecanoate	2,046	2,044	MS, RT	-	-	-	24	
106	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,054		MS	-	334	393	-	52.6
107	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,062		MS	-	787	855	-	126.3
108	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,073		MS	-	134	103	-	2.8
109	UK	2,128			29	12	133	-	
110	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,159		MS	-	86	116	-	4.7
111	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,176		MS	-	158	169	-	19.1
112	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,190		MS	-	254	231	-	31.2
113	UK	2,199			52	6	-	-	
114 a	UK	2,210			106	-	-	23	
b	C ₁₃ H ₂₇ O ⁿ	2,210		MS	-	222	122	-	3.6
115	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,218		MS	-	333	428	-	17.3
116	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,239		MS	-	109	121	-	6.8
117	UK	2,263			-	-	-	126	
118	C ₁₅ H ₂₆ O ⁿ	2,267		MS	-	146	108	-	11.9
Total amount of sesquiterpenoids					0	7,328	9,495	0	601.6
Total amount of volatiles					2,184	11,606	20,243	7,024	

^a Estimations were carried out by internal standard method (I.S.= β -phenetyl acetate) without consideration of extraction yields. ^b Kováts index of unknown. ^c Kováts index of authentic sample.

^d Cold storage minced fish (Alaska pollack). ^e Kamaboko (1) with wood plate of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) was prepared from the minced fish in our laboratory. ^f Kamaboko (2) with wood plate of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) and Kamaboko (3) with wood plate of white fir (*Abies concolor*) were obtained from market, respectively. ^g Estimated concentration in wood plate of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don). ^h Compounds identified in mirin (sweet sake) by GC-MS. ⁱ; Not detected. ^j These values were obtained by Tenax GC headspace method. ^k NR, Peak not resolved from the solvent peak. ^l Peak not resolved each other (response factor=1). ^m UK, Unknown peak (response factor=1). ⁿ Sesquiterpenoids.

Table I. continued

Peak No.	Compound	Kováts index HiCap-CBP 20		Identification means	Estimated concn, ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a				Wood plate (mg%) ^e
		Iun ^b	Ik ^c		Surimi ^d	KB(1) ^e	KB(2) ^f	KB(3) ^f	
42	Cyclohexanone	1,278	1,278	MS, RT	13	31	7	9	
43	1-Hydroxy-2-propanone ^h	1,284	1,282	MS, RT	27	313	120	195	
44	2-Ethoxyethyl acetate	1,291	1,290	MS, RT	-	6	26	-	
45	UK	1,300			5	10	128	12	
46	(Z)-2-Penten-1-ol	1,304	1,303	MS, RT	14	17	14	4	
47 a	(E)-2-Penten-1-ol	1,312	1,309	MS, RT	27	86 ¹	230 ¹	88 ¹	
b	2,5-Dimethylpyrazine	1,312	1,311	MS, RT	-				
48	N,N-Dimethylformamide	1,315	1,314	MS, RT	56	63	-	24	
49	(Z)-2-Heptenal	1,316		MS	-	-	50	44	
50	2,6-Dimethylpyrazine	1,319		MS	-	19	-	-	
51	UK	1,328			10	33	48	34	
52 a	6-Methyl-5-hepten-2-one	1,332	1,332	MS, RT	2	26 ¹	40 ¹	24 ¹	
b	Ethyl lactate ^h	1,332	1,332	MS, RT	-				
53	UK	1,337			22	6	-	19	
54	1-Hexanol ^h	1,346	1,346	MS, RT	6	16	27	23	
55	2-Ethyl-5-methylpyrazine	1,378		MS	-	10	56	-	
56 a	Nonanal	1,389	1,389	MS, RT	39	69 ¹	119 ¹	33 ¹	
b	2-Butoxyethanol ^h	1,390	1,391	MS, RT	-				
57	2,3,5-Trimethylpyrazine	1,395		MS	-	35	120	42	
58	(E)-2-Octenal	1,422	1,422	MS, RT	12	12	119	60	
59	Acetic acid ^h	1,431	1,435	MS, RT	12	30	-	27	
60	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin	1,438		MS	-	-	26	-	
61	1-Octen-3-ol	1,444		MS	19	20	98	35	
62	1-Heptanol	1,449	1,449	MS, RT	12	8	-	16	
63	2-Furanocarboxyaldehyde ^h	1,452	1,451	MS, RT	-	64	42	102	
64 a	2,4-Heptadienal (Isomer)	1,456		MS	9	273 ¹	95	13	
b	α -Copaene (C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,456		MS	-	-	-	-	3.6
65	UK	1,478			17	24	49	22	
66 a	(E, E)-2,4-Heptadienal	1,484	1,482	MS, RT	227 ¹	235 ¹	319	55	
b	UK	1,484							
67	C ₁₅ H ₂₄ ⁿ	1,488		MS	-	11	-	-	2.0
68	Benzaldehyde ^h	1,510	1,510	MS, RT	16	36	89	32	
69	(E)-2-Nonenal	1,529	1,527	MS, RT	10	5	97	16	
70	C ₁₅ H ₂₄ ⁿ	1,536		MS	-	157	53	-	0.9
71	UK	1,553			14	15	9	5	
72	(E, E)-3,5-Octadien-2-one	1,562		MS	7	11	38	8	
73	UK	1,572			-	17	13	8	
74	(E, Z)-2,6-Nonadienal	1,579		MS	39	29	174	30	
75	UK	1,592			18	18	-	6	
76	β -Caryophyllene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,594	1,593	MS, RT	-	17	44	-	7.2
77	UK	1,600			12	7	46	2	
78	UK	1,613			9	14	-	12	
79	C ₁₅ H ₂₄ ⁿ	1,628		MS	-	41	37	-	3.0
80	(E)-2-Decenal	1,637		MS	23	-	29	12	
81	2-Furanmethanol ^h	1,648	1,648	MS, RT	3	53	67	45	
82	α -Elemene (C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,657		MS	-	134	80	-	11.2
83	α -Humulene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,665		MS	-	39	63	-	7.3
84	UK	1,675			24	25	69	20	
85	γ -Humulene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,682		MS	-	11	-	-	2.2
86 a	UK	1,709			-	-	-	44	
b	β -Cubebene(C ₁₅ H ₂₄) ⁿ	1,709		MS	-	99	68	-	14.6

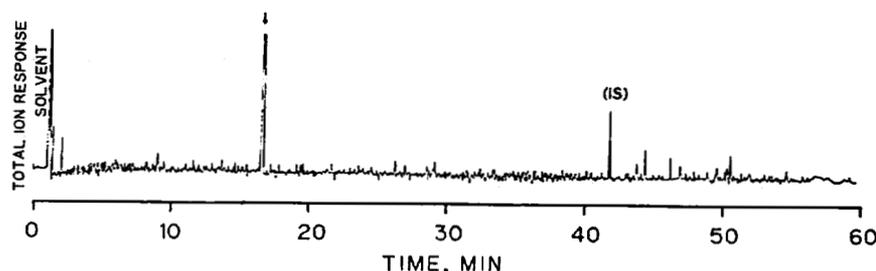


Fig. 3. Total Ion Chromatogram of Volatile Components Obtained by SDE from Wood Plate of White Fir (*Abies concolor*). A peak with arrow is isobutylbenzene (2.7 mg%) identified by MS and Kováts index. Measurement conditions are same as that of Fig. 2.

ン、ジメチルサルファイドの生成が認められている¹⁶⁾。山沢¹⁸⁾は洋上すり身(SA級)を用いて板かまぼことケーシングかまぼこを製造した。その両者の間には硫化水素含有量に大きな差が認められるが、トリメチルアミン、ジメチルアミンおよびホルムアルデヒドの含有量には大差がなく、板かまぼこではいわゆるかまぼこらしい香りを構成しているのに対し、ケーシングかまぼこでは多少悪臭を感じたことから、硫化水素が悪臭に関与しているのではないかと考えている。しかし板の材種が示されていないので板の香りの寄与に疑問が残る。

蒸したスケトウダラの冷凍すり身、冷凍すり身から製造したかまぼこ、市販かまぼこ2種(スギ板およびモミ板付)およびスギ板のSDEによって得た揮発性成分のGC-MS全イオンクロマトグラムをFig. 2に、またモミの板のものをFig. 3に示す。各成分の同定結果と含有量をTable Iに示した。同定もしくは推定された化合物は137成分中113で、杉板由来のセスキテルペン類(29)、アルデヒド類(24)、アルコール類(15)、ケトン類(12)、ピラジン類(7)、エステル類(5)、フラン類(4)、炭化水素およびハロゲン化炭化水素類(10)、その他(7)である。蒸したすり身と杉板に付けずに製造したかまぼこの間の香りの差は前者では魚特有の生臭みを感じるが後者ではそれをほとんど感じない。これはみりんの調理的効果によるといわれているが、その本質はよくわかっていないようである²⁰⁾。すり身から製造したかまぼこの中には硫化水素、トリメチルアミンおよびジメチルアミン以外に臭いのいき値の低いアルデヒド類^{14,5,21)}(Peak No. 18 a, 22, 25, 27 b, 33, 36, 38, 56 a, 58, 64 a, 66 a, 68, 69, 74, 80)が含まれている。Peak No. 38の(Z)-4-Heptenalは冷凍タラの冷凍臭の原因物質とされ、臭いのいき値が0.8 ppb(水中)と低

く、不飽和脂肪酸の自動酸化によって生成することが知られている²²⁾。以上のことからかまぼこらしい香りというのは、揮発性硫化物、トリメチルアミン、ジメチルアミン、アルデヒド類等の揮発性成分および添加されたみりん等の調理効果によると考えられ、それらのバランスがとれていることが必要である。焼きかまぼこでは焼くことによって生じる香りも無視できない。

すり身と杉板付きかまぼこ、KB(1)とのSDE揮発性成分の大きな差は、みりん由来の成分を除くと、後者では杉板から移行したセスキテルペン類(Table I, 化学名の右肩にn)が検出されることで、その量は8 ppmにもなり、全揮発性成分のほぼ70%にあたる。杉板付かまぼこではその香りのみでなく、味にも関係があり、板の付近はテルペン類による特異な味が感じられる。杉の材油をn-ペンタンで10 ppm程度に薄めて濾紙に付けてかがせるとかまぼこの香りを連想する人がかなりある。スギ板付かまぼこ他のかまぼこ(モミ板付および板無し)との香りの差は顕著で誰もが明確に区別できる。香りに及ぼす効果はきわめて大きい。

モミの板はほとんど香りがなく、材油の含有量は0.004%と少なくスギ板の百分の一以下である。主成分はisobutyl benzeneで材油の三分の二を占める。モミ(*Abies concolor*)の材油についての報告は見あたらないが、isobutylbenzeneが植物中に存在するという報告はある²³⁾。モミ板付のものでも板からの精油の移行は認められない。また官能的にも板の香りは感じられない。

みりんは古くからその量の多少はあるが各種のかまぼこに利用されている。みりんおよび発酵性調味液の香氣成分については森田ら^{24,25)}の研究があり、各種の食品に添加して香味の改善に利用されている²⁶⁾。市販かまぼこでもみりんもしくは発酵性調味液に由来するとみられる

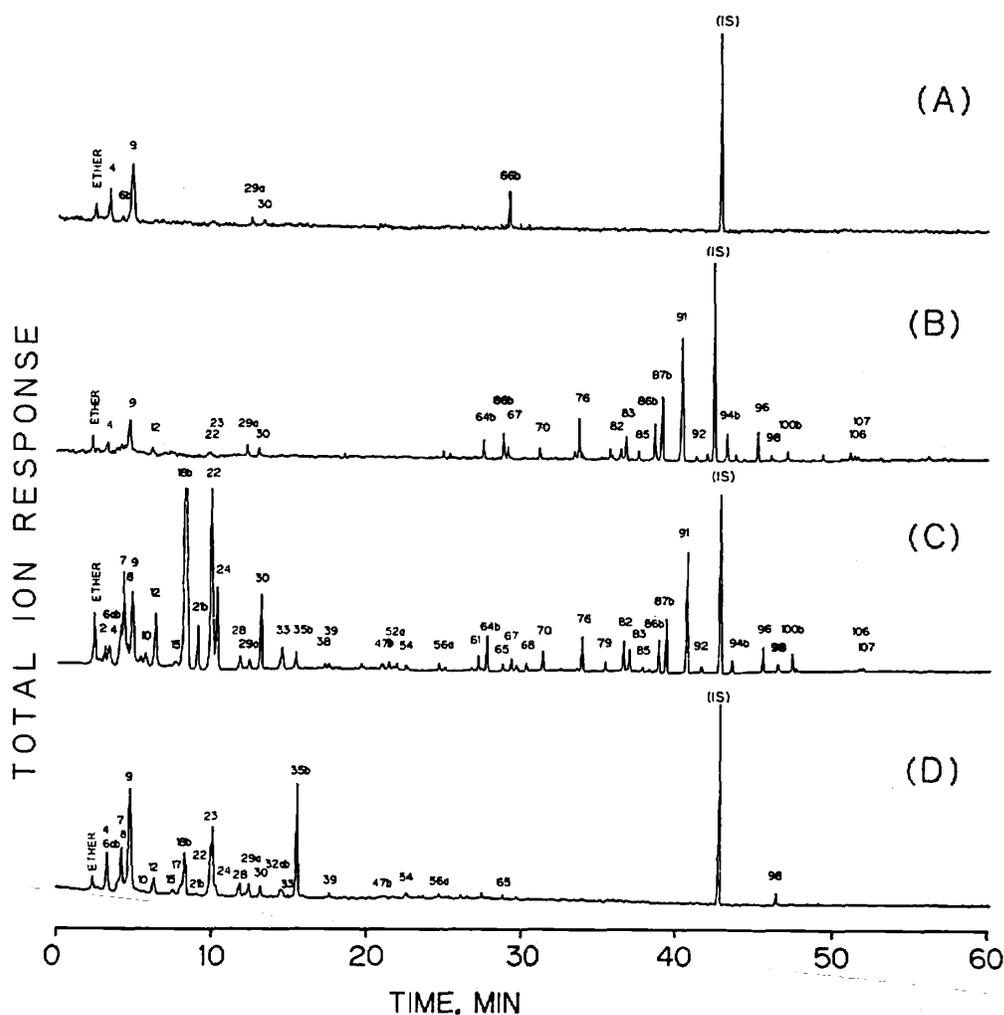


Fig. 4. Total Ion Chromatogram of Headspace Volatile Components Obtained by Tenax GC Absorption Method. (A) Surimi, (B) Kamaboko (1), (C) Kamaboko (2) and (D) Kamaboko (3). Peak numbers correspond to those in Table II. (See footnotes of Table I and Fig. 2.).

Table II. Headspace Volatile Compounds Identified in Steamed Surimi and Kamaboko

Peak No.	Compound	Estimated amount ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) ^a			
		Surimi ^b	KB (1) ^c	KB (2) ^d	KB (3) ^d
2	Propanal	- ^e	-	0.6	-
4	2-Methylpropanal ^f	2.9	1.3	1.4	4.9
6 a	2-Methylfuran	-	-	3.2 ^g	1.1 ^g
b	Butanal ^f	0.6	-	-	-
7	Ethyl acetate ^f	-	-	9.2	10.0
8	2-Butanone ^f	-	-	0.9	0.3
9	3-Methylbutanal ^f	23.7	9.8	10.9	37.2
10	2-Ethylfuran	-	-	1.3	0.3
12	Pentanal	-	1.4	3.7	2.3
15	Trichloromethane	-	-	0.6	1.0
17	1-Propanol ^f	-	-	-	1.0
18 b	Toluene	-	-	35.2	5.0
21 b	2,3-Pentanedione	-	-	2.9	0.2

Tabel II. continued

Peak No.	Compound	Estimated amount ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^a			
		Surimi ^b	KB (1) ^c	KB (2) ^d	KB (3) ^d
22	Hexanal ^f	-	0.4	20.3	19.3 ^h
23	2-Methyl-1-propanol ^f	-	0.3	-	-
24	2-Methylthiophene	-	-	3.9	0.9
28	<i>p</i> -Xylene	-	-	0.8	1.9
29 a	<i>m</i> -Xylene	0.6	0.8	0.4	1.5
30	1-Penten-3-ol	0.6	1.1	4.7	1.6
32 a	2-Heptaone	-	-	-	1.4 ^g
b	<i>o</i> -Xylene	-	-	-	-
33	Heptanal	-	-	1.5	0.5
35 b	3-Methyl-1-butanol ^f	-	-	0.7	9.9
38	(<i>Z</i>)-4-Heptenal	-	-	0.3	-
39	1-Pentanol ^f	-	-	0.2	0.4
47 b	2,5-Dimethylpyrazine	-	-	0.5	0.3
52 a	6-Methyl-5-hepten-2-one	-	-	0.2	-
54	1-Hexanol ^f	-	-	0.2	0.6
56 a	Nonanal	-	-	0.4	0.4
61	1-Octen-3-ol	-	-	0.6	-
64 b	α -Copaene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	3.1	7.5	-
65	Unknown	-	-	0.9	0.5
66 b	Unknown	3.7	2.9	-	-
67	C ₁₅ H ₂₄ ⁱ	-	1.8	2.4	-
68	Benzaldehyde	-	-	0.5	-
70	C ₁₅ H ₂₄ ⁱ	-	2.0	3.7	-
76	β -Caryophyllene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	6.3	6.5	-
79	C ₁₅ H ₂₄ ⁱ	-	-	1.5	-
82	α -Elemene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	2.3	5.4	-
83	α -Humulene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	4.6	4.3	-
85	γ -Humulene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	1.6	1.1	-
86 b	β -Cubebene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	6.4	6.0	-
87 b	α -Muurolene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	14.8	11.4	-
91	δ -Cadinene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	33.1	25.8	-
92	γ -Cadinene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	0.9	1.3	-
94 b	Calamenene(C ₁₅ H ₂₄) ⁱ	-	5.2	2.6	-
96	C ₁₅ H ₂₆ O ⁱ	-	5.5	4.3	-
98	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	-	0.8	0.8	1.6
100 b	C ₁₅ H ₂₆ O ⁱ	-	1.4	3.0	-
106	C ₁₅ H ₂₆ O ⁱ	-	1.0	0.4	-
107	C ₁₅ H ₂₆ O ⁱ	-	0.7	0.6	-
Total amount of sesquiterpenoids		0	90.7	87.8	0
Total amount of volatiles		32.1	109.5	194.6	104.1

^a Headspace volatile of steamed minced fish and Kamaboko (400 g, 5 mm cube cut) were concentrated by purging with a stream of nitrogen (50 ml/min for 2 hr) onto Tenax GC, respectively. Estimations were carried out by internal standard method (I.S.= β -phenethyl acetate) without consideration of recovery. ^b Steamed minced fish (Alaska pollack). ^c Kamaboko (1) with wood plate (*Cryptomeria japonica* D. Don) was prepared from the minced fish in our laboratory. ^d Kamaboko (2) with wood plate (*Cryptomeria japonica* D. Don) and Kamaboko (3) with wood plate (*Abies concolor*) were obtained from market, respectively. ^e -, Not detected. ^f Compounds identified in mirin (sweet sake) by GC-MS. ^g Peak not resolved each other (response factor=1). ^h Peak not resolved, hexanal and 2-methyl-1-propanol (response factor=1). ⁱ Sesquiterpenoids.

成分 (Table I で化学名の右肩に h) が検出されている。すり身の揮発性成分が約 2 ppm であるのに対して、かまぼこのセスキテルペン類を除く揮発性成分は KB (1) では約 4 ppm, KB (2) では約 11 ppm, KB (3) では約 7 ppm である。このことはスケトウダラの冷凍すり身からかまぼこを製造する場合、味と香りを良くするためにかなりの量のエキスとか調味料が添加されていることを示している^(27,28)。焼くことで生成するピラジン類等の香りもかまぼこのにおいに寄与している。以上の他香気に関係ないが本来魚の成分でない炭化水素や塩素化炭化水素 (Peak No. 5, 13, 15, 16, 27 a, 28, 29 a, 32 b) 等の環境汚染物質も検出される。これらは実験用の水にも含まれており、その定量値がすべて試料由来とはいえない。しかし、これらの化合物はヘッドスペース法、あるいは真空蒸留法で魚肉からも分離され GC-MS 法で確認されている^(29,30)。蒸した冷凍すり身、製造かまぼこおよび市販かまぼこ 2 種 (スギ板およびモミ板付) のヘッドスペース成分の全イオンクロマトグラムを Fig. 4 に、各成分量をかまぼこ中の含有量として Table II に示した。同定もしくは推定された化合物は 51 成分中 49 で、スギ板由来のセスキテルペン類 (17)、アルデヒド類 (10)、アルコール類 (7)、炭化水素類 (5)、ケトン類 (4)、その他 (6) である。Fig. 4 および Table III から明らかなように研究室製造かまぼこ KB (1) と市販かまぼこ KB (2) および KB (3) とのヘッドスペース成分の大きな差は、スギ板由来の成分を除くと Peak No. 6 a, 7, 8, 17, 22, 24, 33, 35 b, 39, 47 b, 54, 56 a 等でありその大部分はみりんに含まれる成分 (化学名の右肩に f) である。そのなかにはみりん中には検出されないが臭いのいき値の低い 2-methylthiophene (Peak No. 24) が含まれており、他の添加物によるものと思われる。

スギ板付かまぼこ KB (1) と KB (2) ではヘッドスペース成分の約 90% をセスキテルペン類 (Peak No. 64~107, 化学名の右肩に i) が占め、モミ板付のものと同様な違いがある。官能的な香りの差も大きい。SDE の場合と違ってヘッドスペースでは $C_{15}H_{24}$ が大部分を占め $C_{15}H_{26}O$ はきわめて少ない。したがってスギ板付かまぼこのスギの香りは $C_{15}H_{24}$ の組成を持つセスキテルペン類によるものである。セスキテルペン類を除く成分の総量は研究室製造かまぼこに比べると市販かまぼこは約 5 倍である。この差は SDE の場合と同様に添加さ

れたみりん、発酵性調味液もしくはエキス系天然調味料等の揮発性成分によるもので、それらの添加は魚の臭味を抑えるだけでなく、すり身にすることで失われた成分を補うための役割を果たしていると考えられる。

スギの材油の主成分であるセスキテルペン類は魚の臭気を抑えスギ材の香りを漂わせかまぼこの香りの改善に役立っている。この点を考慮して、板に付けずに蒸焼きかまぼこを製造し、真空パック直前にスギ材油のアルコール溶液をスプレーし、室温に 1 日置いた後官能評価したところ、個人差はあるが 6~20 ppm 程度の添加でよい結果が得られ、品質の向上に役立っていることが明らかとなった。

要 約

かまぼこは板に付いているのが普通である。板はモミ (White fir, *Abies concolor*) の輸入材が多く用いられているが、今なおスギ板も使われている。これはスギ板の材油の香りが加熱中にかまぼこに移行し品質の向上に寄与するためといわれている。スケトウダラのすり身、スギ板付きおよびモミ板付きかまぼこについて、SDE 法で全揮発性成分を、Tenax GC トラップ法でヘッドスペース成分を捕集し GC-MS で同定および定量した。同定はマススペクトルと Kováts の保持指標の一致によって、定量は 1 秒間隔走査で測定した全イオン強度を用い β -phenethyl acetate を内部標準として 1 点検量法で行った。

SDE 法で 137 成分中 113 化合物を、Tenax GC によるヘッドスペーストラップ法で 51 成分中 49 化合物を同定した。これらはスギ板由来のセスキテルペン類、アルデヒド類、アルコール類、ケトン類、ピラジン類、エステル類、フラン類、炭化水素類等である。かまぼこの香りはスケトウダラの冷凍すり身中の硫化水素、ジメチルアミン、トリメチルアミンおよび臭いのいき値の低いアルデヒド類をはじめとする揮発性成分および添加されたみりん、発酵性調味液および天然エキス等の香気成分とそれらの調理効果によるバランスのとれたものと考えられる。みりんなど発酵性調味料の添加に由来する揮発性成分も市販かまぼこではその量が多く、それらはすり身とすることで失われた香味成分を補う役割を果たしている。焼くことによって生成する香りも無視できない。

スギ板付かまぼこではスギ板 (精油含有量 0.6%) からかまぼこに移行するセスキテルペン類 ($C_{15}H_{24}$ および

C₁₅H₂₆O) は 8 ppm にも達し、全揮発性成分の 70% を占めている。これらのセスキテルペン類の内ヘッドスペース成分として検出されるのは大部分が C₁₅H₂₄ であってそれらの香りは強く、魚の生臭さをマスキングし香気の改善に寄与している。モミの板(精油含量 0.004%) はほとんど香りがなく材の香りの移行は認められないので魚本来の香りを生かすには好都合である。

終りに、かまぼこ板用の輸入材を提供され、かまぼこ板について御教示いただいた三井物産大阪支店木材貿易グループ、亀山 亮主席、ならびに、かまぼこについて御教示いただいた本学水産加工研究室長、長田博光博士に感謝の意を表します。

- (1) 清水 亘:「蒲鉾」, 生活社, 1945, p.185.
- (2) S. Ikeda: In "Advances in Fish Science and Technology," ed. by J. J. Connell, Fishing News Books Ltd., Farnham Surrey England, 1980, p.111.
- (3) 西堀幸吉: 魚肉ソーセージ協会誌, No. 25, 65 (1976).
- (4) A. S. McGill, R. Hardy and J. R. Burt: *J. Sci. Fd Agric.*, 25, 1477 (1974).
- (5) A. S. McGill, R. Hardy and F. D. Gunstone: *J. Sci. Fd Agric.*, 28, 200 (1977).
- (6) R. A. Herbert, J. R. Ellis and J. M. Shwan: *J. Sci. Fd Agric.*, 26, 1187 (1975).
- (7) 中村全良, 田元 馨, 笠原賀代子, 西堀幸吉: 北水試報, No. 17, 19 (1975).
- (8) 山沢正勝: 愛知食工試年報, No. 18, 56 (1977).
- (9) 山沢正勝, 村瀬 誠, 志賀一三: 日水誌, 45, 187 (1979).
- (10) 笠原賀代子, 西堀幸吉: 日水誌, 41, 1009 (1975).
- (11) A. S. McGill, P. Howgate, A. B. Thomson, G. Smith, A. Ritchie and R. Hardy: "Progress in Flavour Research 1984," ed. by J. Adda, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1985, p.149.
- (12) G. B. Nickerson and S. T. Likens: *J. Chromatogr.*, 21, 1 (1966).
- (13) T. H. Schultz, R. A. Flath, T. R. Mon, S. B. Egging and R. Teranishi: *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446 (1977).
- (14) A. S. McGill and R. Hardy: *J. Sci. Fd Agric.*, 28, 89 (1977).
- (15) T. Tugita, T. Imai, Y. Doi, T. Kurata and H. Kato: *Agric. Biol. Chem.*, 43, 1351 (1979).
- (16) S. R. Heller and G. W. A. Milne: EPA/NIH Mass Spectra Data Base, Vol. 1-4 (1978); Supplement 1 (1980).
- (17) S. R. Heller, G. W. A. Milne and L. H. Gevantman: EPA/NIH Mass Spectra Data Base, Supplement 2 (1983).
- (18) B. Shieh, Y. Iizuka and Y. Matsubara: *Agric. Biol. Chem.*, 45, 1493 (1981).
- (19) S. Svensson: In "Advances in Fish Science and Technology," ed. by J. J. Connell, Fishing News Books Ltd., Farnham Surrey England, 1980, p.226.
- (20) 森田日出男, 田辺 脩: 調理科学, 3, 135 (1970).
- (21) D. G. Guadagni, R. G. Buttery and S. Okano: *J. Sci. Fd Agric.*, 14, 761 (1963).
- (22) A. R. Derek and R. Malcolmlove: *J. Fd Technol.*, 14, 115 (1979).
- (23) A. Koedam: *J. Sci. Fd Agric.*, 36, 681 (1986).
- (24) 森田日出男, 大林 晃, 田辺 脩: 日醸協, 70, 33 (1975).
- (25) 森田日出男: 醸協誌, 32, 353 (1973).
- (26) 森田日出男, 鍋倉健康, 鳥居数敏: 食品と科学, 16, 110 (1974).
- (27) 石田賢吾: 日食工誌, 25, 167 (1978).
- (28) 渡辺研二: 食品と科学, 27, 90 (1985).
- (29) K. H. Reinert, J. V. Hunter and T. Sabatino: *Agric. Food Chem.*, 31, 1057 (1983).
- (30) M. H. Hiatt: *Anal. Chem.*, 55, 506 (1983).