



Title	第1報 揮発性カルボニル化合物について(食肉の風味成分に関する研究)(畜産学科)
Author(s)	本郷, 富士弥; 小島, 正秋
Citation	琉球大学農学部学術報告 = The Science Bulletin of the Faculty of Agriculture. University of the Ryukyus(20): 229-243
Issue Date	1973-12-01
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/4436
Rights	



食肉の風味成分に関する研究

第1報 揮発性カルボニル化合物について

本郷 富士弥*・小島 正秋**

Fujiya HONGO and Masaaki KOJIMA : Studies on the compounds constituting meat flavor I. on the volatile carbonyl compounds

I 緒 言

食肉の風味成分に関する研究は、食品工業とその関連産業の急速な進展に伴ない、世界的な食肉資源の不足や、低カロリー食品開発の必要性に端を発して食品香料界はもとより全食品工業の中でも植物蛋白質や石油蛋白質の高度利用化による人工肉開発問題と共に最も注目されつつあるものの一つで、最近特に関心が高まってきている。

食肉の香気成分は、多くの場合無機および有機の極めて多数の化合物の複雑な組合せで構成され、化学的にも不安定な成分が多く、しかもその総量でさえppm単位またはそれ以下であり、従って個々の成分はさらに微量であるばかりでなく、加熱処理、自動酸化および各種添加物の影響等で一層複雑な組成を示すようになるものと考えられる。

このように、食肉の香気に関する化学的解析は、現段階ではかなり困難な点が多いが、研究上最も基本的であり、かつ現実問題として最も重要な課題は、まず各種食肉を調理したときに発生するそれぞれ固有の香り、すなわち“Species cooked aroma”の解明にあると思われる。

各種食肉の香気成分の組成および前駆物質については、1960年以降多くの研究が行なわれている。Hornstein, Croweら(4,5)は、肉の水溶性区分に香りの前駆物質があると考えており、生肉を水抽出することにより得られた前駆体は、特に低分子化合物で、被透析性の部分にあると述べている。またBatzerら(1)は、水抽出物から前駆体の検索を行ない、ペプチド、炭水化物、リン酸を含む低分子部に前駆体があるとし、その後彼ら(2)は、グルコース、イノシン酸およびグリコプロテインから香気を生ずるとし、Wassermanら(23)は、牛肉を冷水で抽出し、香気の前駆体は、水溶性の低分子物質で、ある種のグリコプロテインであることを指摘している。さらにZaika(25)は、ゲル濾過法、イオン交換セファデックスなどを用いてグルコース-6-リン酸やアミノ酸、数種の有機酸の存在を報告している。またHornsteinら(5)は、牛と豚の冷水抽出物を加熱分解して生成する揮発物から、アセトン、ホルムアルデヒド、アンモニア、硫化水素および二酸化炭素を検出し、両者の香気は、成分上の差でなくて量的な差であったと報告している。また彼ら(5,7,8)は、牛と豚の脂肪を加熱した場合、特有のカルボニル化合物を生じ、これが香気重要な因子となることを示している。

* 琉球大学農学部畜産学科

** 鹿児島大学農学部畜産製造学研究室

本論文の要旨は第23回西日本畜産学会(昭和47年11月)において報告した
琉球大学農学部学術報告 20:229~243(1973)

以上のように、食肉の加熱香気成分に関しては、多くの報告があるが、研究者によってその成績もまちまちで香気発生機構の複雑さを思わせるものがある。特に、様々な肉のタイプの加熱香気に関与していると考えられるカルボニル化合物は、脂肪酸やトリグリセリドの酸化によって生成され、また非酵素的褐変に関係するアミノカルボニル反応に伴うストレッカー分解によって揮発性の低分子分解物を生じ、食肉特有の香気の発生に重要な貢献をしているといわれている。(1,9,13,14,22)

著者らは、食肉の風味成分に関する研究の手始めとして、屠殺後も特に同一条件下で処理した牛、豚および鶏肉などを加熱したときに生成する揮発性カルボニル化合物について比較検討するためにガスクロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーなどによる追求を行った。

II 実験材料および方法

1. 実験材料

本実験に用いた試料肉は、牛、豚および鶏の3種の家畜より採取された。すなわち、牛肉は鹿児島県畜産試験場において昭和46年6月3日までの約11ヶ月間にわたり肥育し産肉能力検定を行なった黒毛和種(雌)から得られたものであり、豚肉は鹿児島県養豚試験場において飼育され育成試験を行なったランドレース種(雌)、さらに鶏肉は鹿児島県養鶏試験場において飼育された育成試験用ニューハンプシャー種(雄)より得られたものである。

これらの供試肉の詳細ならびに筋肉名等は第1表に示した通りであるが、このうち豚および鶏における生体重、屠体重は数回にわたって供試した各個体の平均値を示したものである。いずれの供試肉も屠殺後ただちに研究室に搬入し、このうち牛、豚および鶏肉(胸筋)は、脂肪および結合組織をできるだけ除去し、鶏肉(後肢筋)は、脂肪および結合組織の付着した一般食肉の状態とし、いずれの場合も攪ひき機を用いて細切後、均一に混合し一週間5°Cで熟成を行ない、窒素ガス置換後、直空包装して-20°Cで凍結貯蔵し、実験のつど解凍を行ない供試した。

Table 1. A table of species, age, sex, body weight, dressed weight and muscle name of meat sample

	Beef	Pork	Chicken	
			Breast	Thigh
Species:	Japanese Black Cattle	Landrace	New Hampshirs	
Age:	11 months	14 months	14 months	
Sex:	♀	♀	♂	
Body Weight:	435.0kg	147.0kg	3.0kg	
Dressed weight:	268.3kg	112.0kg	2.5kg	
Muscle:	M. biceps femoris	M. longissimus dorsi	M. pectoralis and Mm. extremitalis	

2. 実験方法

1) 一般成分

水分は、試料約10gを秤量管に精秤し、100~110°Cの乾燥減量によって測定した。粗蛋白質は、ケルダール法により全窒素を定量し、これに6.25を乗じて粗蛋白質量を求めた。粗脂肪は、試料肉2~3gを円筒濾紙に入れ、10時間100°Cで乾燥してからソックスレー脂肪抽出器を用いてエーテル抽出して粗脂肪の量を求めた。粗灰分は、試料1~2gを磁製ルツボに採り灼熱灰化して測定した。

2) 標準2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (以下2,4-DNPHと略称) の調製

2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの2N塩酸溶液(2g/l)に市販の特級試薬のカルボニル化合物を約0.4ml加え、室温で1時間反応させ、生じた2,4-DNPHの沈澱をガラスフィルター(3G3)で濾過し、2N塩酸および水で洗滌した後、減圧乾燥した。

3) カルボニル化合物の捕集

第1図に示した装置を用いて香気成分中の揮発性カルボニル化合物を2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応させて2,4-DNPHとして捕集した(15,16)。すなわち、挽肉とした各試料肉1kgを5lの三ツロフラスコに入れ、さらに水2lを加えて均一に混合し、窒素ガスを通気させてカルボニル化合物を流出させ、氷冷した2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの2N塩酸溶液(2g/l)中に導入して、カルボニル化合物の2,4-DNPHとして捕集した。

窒素ガスの通気は、98±2°C(フラスコ内)で8時間行ない、生じた2,4-DNPHはガラスフィルター(3G3)で濾過し、2N塩酸で十分洗滌したのち、さらに水洗して減圧乾燥した。

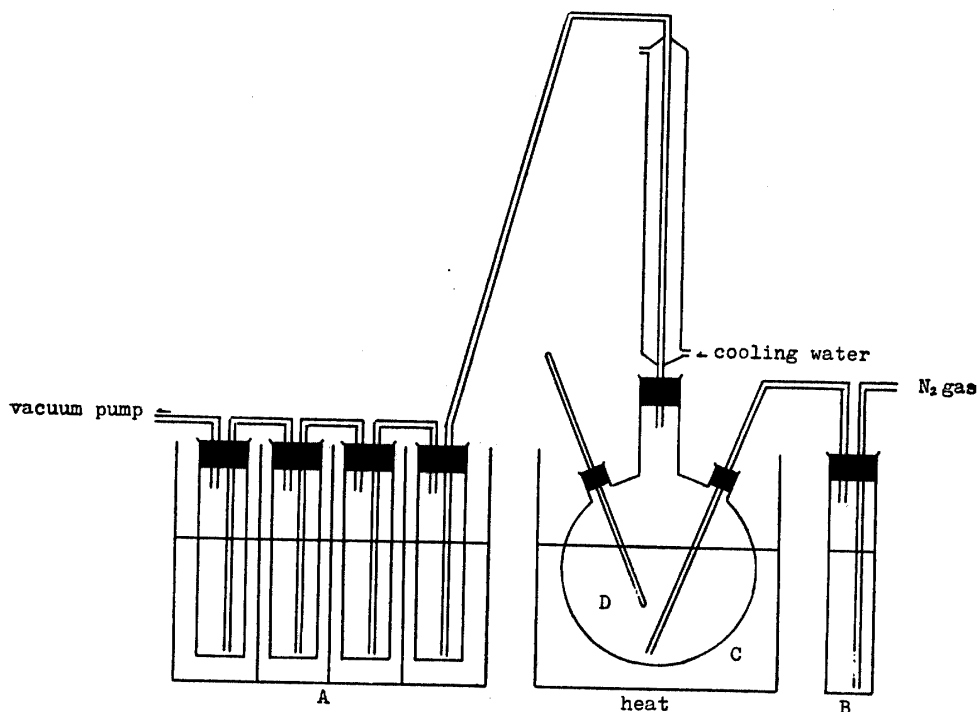


Fig. 1. Aparatus employed to collect volatile carbonyl compounds produced during cooking of meat

- A, B: 2,4-Dinitrophenylhydrazine solution
- C: Thermo-static water bath
- D: Meat slurry

4) 2,4-DNPHのペーパークロマトグラフィー

以上のようにして捕集されたカルボニル化合物の2,4-DNPHは、各種の方法で定性的に分析した。まずペーパークロマトグラフィーは、日野ら(6)の方法により行なった。

すなわち、密封したシリンダーの底にデカリン飽和のジメチルホルムアミドを加え、その上に110°Cで2時間乾燥した凍洋紙No.51をつるし、4日以上放置してから手早く所定位置にスポットし、ジメチルホルムアミド飽和のデカリンを展開溶媒として上昇法で展開した。

5) 2,4-DNPHの薄層クロマトグラフィー

使用した薄層は、シリカゲルG (メルク社製) 25gに対し水50mlを加え均一に混合した後、すばやくこの懸濁液を層の厚さが0.25mmとなるように調節された移動式スプレッダーに移しガラス板上に移動させて作成した。これを10~20分間室温で乾燥後、乾燥剤の入った保存箱に保存し、必要に応じて105~110°Cで約2時間活性化して用いた。3) で得られたカルボニル化合物の2,4-DNPHのエーテル溶液を薄層上の所定の位置にスポットし水平展開法により展開を行なった。

薄層の装置は、ヤマト科学器械製の Model TL-1S を使用した。展開溶媒として、i) 水飽和ベンゼン、ii) クロロホルム：石油エーテル (bp30~70°C) =75:25 (v/v)、iii) ベンゼン (エタノールアミン飽和) -8%メタノールなどを使用した。

6) 2,4-DNPHのガスクロマトグラフィー

各供試肉1kgより捕集して得られた揮発性カルボニル化合物の2,4-DNPHは、酢酸エチルを用い飽和または適当な濃度に溶解し、脱水のため減圧下で溶媒を留去したのち、再び0.05~0.1mlの酢酸エチルにとかし、その2~5μlを直接ガスクロマトグラフに注入する清水ら(21)の方法に準拠して操作した。試料のガスクロマトグラム上の各ピークは、あらかじめ同一条件で分析した標品より得られたクロマトグラム上の各ピークのRetention timeと比較して同定した。なお、使用装置は島津製作所製ガスクロマトグラフGC-2C型を用いた。ガスクロマトグラフィーの実施条件は、第2表に示す通りである。

Table 2. Operating condition of Gas-liquid chromatography for volatile carbonyl compounds

Apparatus:	Shimazu GC-2C type Gas chromatograph equipped with a hydrogen flame detector
Condition:	Carrier gas: N ₂ 25 ml/min Sensitivity: 10 ³ , Range V: 1.6 Chart speed: 5 mm/min
Column:	Stainless steel tube (3 mm × 1.5 m) packed with 10% Silicone SF-96 coated on 60 to 80 mesh Chromosorb W-AW
Detector temp:	270°C
Column temp:	245°C

III 実験結果および考察

1. 一般成分

本実験において供試した各種試料肉の一般化学成分を参考までに調査した結果は、第3表に示す通りである。

Table 3. Chemical composition* of beef, pork, chicken breast and thigh meat

	Beef	Pork	Chicken (%)	
			Breast	Thigh
Moisture	75.82	74.54	72.58	72.35
Solid matter	28.18	25.46	27.42	27.65
Crude ash	1.00	0.96	1.11	1.07
Crude fat	2.43	3.99	1.45	4.78
Crude protein	21.75	24.71	21.05	26.56

*: Average value of duplicated analyses

水分含量は、牛、豚および鶏の各肉の順に高く、また鶏肉では胸筋と後肢筋の間に著しい差は認められなかった。粗灰分は、いずれも約1%前後含まれており、最も変動のはげしいと考えられる粗脂肪は、ここでは鶏肉（後肢筋）が最も高い値を示し、以下豚、牛および鶏肉（胸筋）の順であった。粗蛋白質も粗脂肪の場合と同様の傾向を示していた。以上の各成分は、著者の一人である小島ら（11, 12）が、黒毛和種、鶏などの肉類で調査した結果とほぼ同様の値を示していた。

2. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の収量

本実験に供した各肉1kgを第1図の装置を用いて加熱した場合の2,4-DNPH誘導体である黄色粉末の収量は、第4表に示す通りである。この表から、それぞれ同一品種の各供試肉3kgずつを使用して

Table 4. Yield of 2,4-DNPH precipitate obtained from beef, pork and chicken meat after 8 hours of cooking*

Replication	Grams of 2,4-DNPH from 1000 grams of various meat			
	Beef (rump)	Pork (loin)	Chicken (breast)	Chicken (thigh)
1	0.0731	0.0365	0.0324	0.0457
2	0.0660	0.0308	0.0287	0.0416
3	0.1064	0.0416	0.0345	0.0376
Mean	0.0818	0.0363	0.0315	0.0416

*: heated at $98 \pm 2^\circ \text{C}$ for 8 hrs. under the continuous bubbling by nitrogen gas stream

得られた平均の収量は、牛肉が最も高く、続いて鶏肉（後肢筋）豚および鶏肉（胸筋）の順を示していた。2,4-DNPH誘導体の収量については、牛肉を用いて実験したSandersonら（20）の報告による

と、1kgより平均10mg程度が捕集されると述べられており、本実験の結果とほぼ一致している。しかし各肉中に含まれる脂肪の量、加熱条件および肉の鮮度や部位などもこの誘導体の収率に影響をおよぼすものと考えられる。また藤巻(3)によると、アミノカルボニル反応と関連させて考えた場合、アミノ酸と糖の含有比が異なると2,4-DNPHとして示される揮発性物質の生成量が異なることが示唆されているので、これらの物質の量的関係によっても影響されるものと考えられる。

3. カルボニル化合物のガスクロマトグラフィー

食品そのものの香り、あるいは加熱による香りに対してカルボニル化合物が関係深いことは、すでに多くの研究によって明らかにされている。このカルボニル化合物は、極めて微量にしか含有あるいは生成されないが、それでも十分香りとして感じられるものであり、かつこれらの化合物の多くは常温で液体であるため、その分離、同定には従来多くの努力が払われているにもかかわらず、未だその微量成分を濃縮し、単離同定して確実に定量することは困難な状況にあり、従って各種食品特有の香りの複雑な内容成分解析は達成されるに至っていないと思われる。

ここでは、このような微量の試料について分析を行なうのに好適と思われるガスクロマトグラフィーを適用し、それによる分析条件を検討すると共に供試肉の香氣成分の解析を試みた。なお、この種の分析においては、未だ内部標準物質を添加して定量的に行なわれたものはほとんどなく、また適当な物質も考え難かったので定性分析のみにとどめた。

2,4-DNPHとして捕集したカルボニル化合物のガスクロマトグラフィーを行なうにあたって、著者らは、はじめにレブリン酸と共に加熱して元のカルボニル化合物に再生するKeenyら(10)の方法、および α -ケトグルタル酸あるいは o -フタル酸、などと熱分解ピペッター中で反応させ元のカルボニル化合物に再生させて検出するFlash exchange法(17, 18, 24)などを検討した結果、前者は、得られたクロマトグラム上において、注入溶媒メチルフェニルエーテルが分離ピークと重複して、その影響が大きくなり、後者は、多量の供試肉の使用が必要であり、また分析に長時間を要するなどの欠点があるので、結局以上のような欠点の比較的小さい2,4-DNPHを酢酸エチルなどに溶解し分析するSoukoupの方法(19)を改良した清水ら(21)の方法に準拠して行なった。

はじめに、牛肉および豚肉のそれぞれ1kgより捕集して得られた揮発性カルボニル化合物の2,4-DNPHを酢酸エチルに溶かし、直接ガスクロマトグラフにかけて得られたガスクロマトグラムは、それぞれ第2図および第3図に示す通りである。

第2図から8個のピークが認められ、溶出の順序にピーク番号を付し標品のRetention timeと比較して各化合物を同定すると、ピーク1はFormaldehyde、ピーク4はAcetaldehyde、ピーク5はPropionaldehyde、Acetoneおよびiso-Butyraldehyde、ピーク6はMethyl ethyl ketone、ピーク7はn-Valeraldehyde、ピーク8はn-Capronaldehydeと考えられ、ピーク2および3は不明であった。豚肉から捕集して得られたカルボニル化合物として新たにピーク9の存在が考えられるが使用した標品のRetention timeと一致するピークは認められず不明であった。

鶏肉として胸筋および後肢筋から得られたカルボニル化合物のガスクロマトグラムは、第4図および第5図に示す通りである。これにより鶏の胸筋では、牛、豚肉に比較して新たにピーク10、後肢筋ではピーク10, 11, 12の存在が考えられ、標品のRetention timeから化合物を同定すると、それぞれMethyl iso-butyl ketone, Enanthic aldehyde, ピーク12は不明であった。

牛、豚および鶏肉(胸筋、後肢筋)より得られたいずれのクロマトグラムも相対的にはほぼ同様のパターンを示し、なかでもピーク5に存在すると考えられるAcetone, Propionaldehyde およびiso-Butyraldehydeが量的に比較的多く含まれるのではないかと推定されたが、これらの成分のうちほとんどは各種食肉に特有の香氣成分ではなく、多くの加熱肉中の揮発性カルボニル化合物として認められているものであり、本実験の結果から、3種類の食肉間に特に著しい差を示す成分を同定することは

きなかった。しかしながら、鶏肉においては胸筋および後肢筋ともにピーク8の n-Capronaldehyde の存在は、牛および豚肉に比較すれば量的により多く存在するのではないかと考えられた。

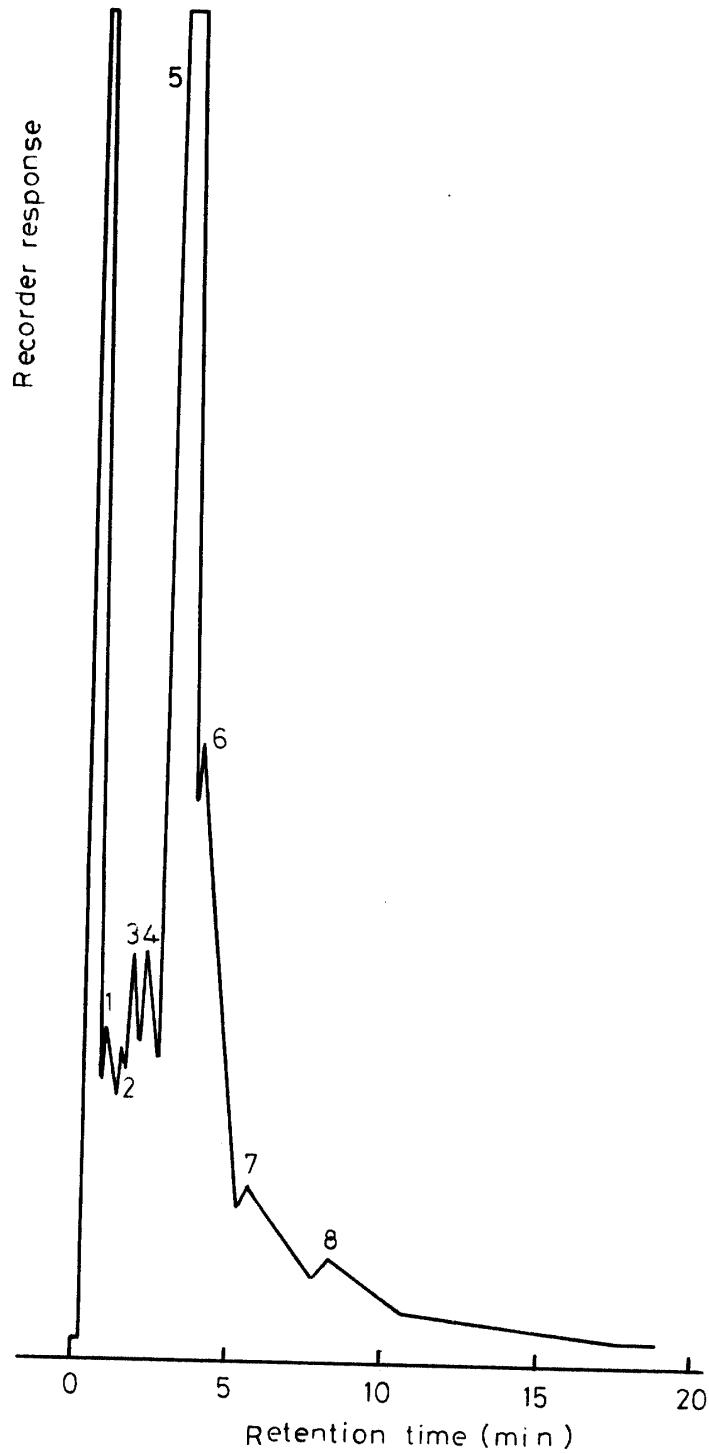


Fig. 2. Gas chromatographic separation of 2,4 DNPMS from beef

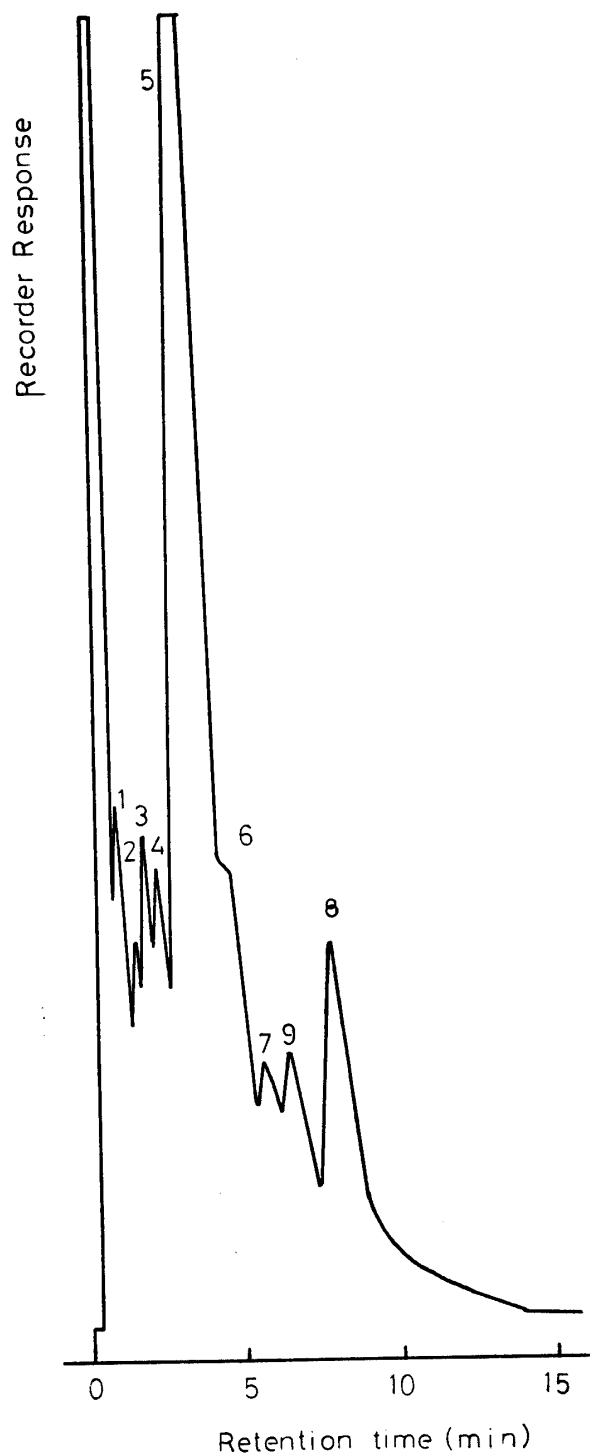


Fig. 3. Gas chromatographic separation of 2,4-DNPHS from pork

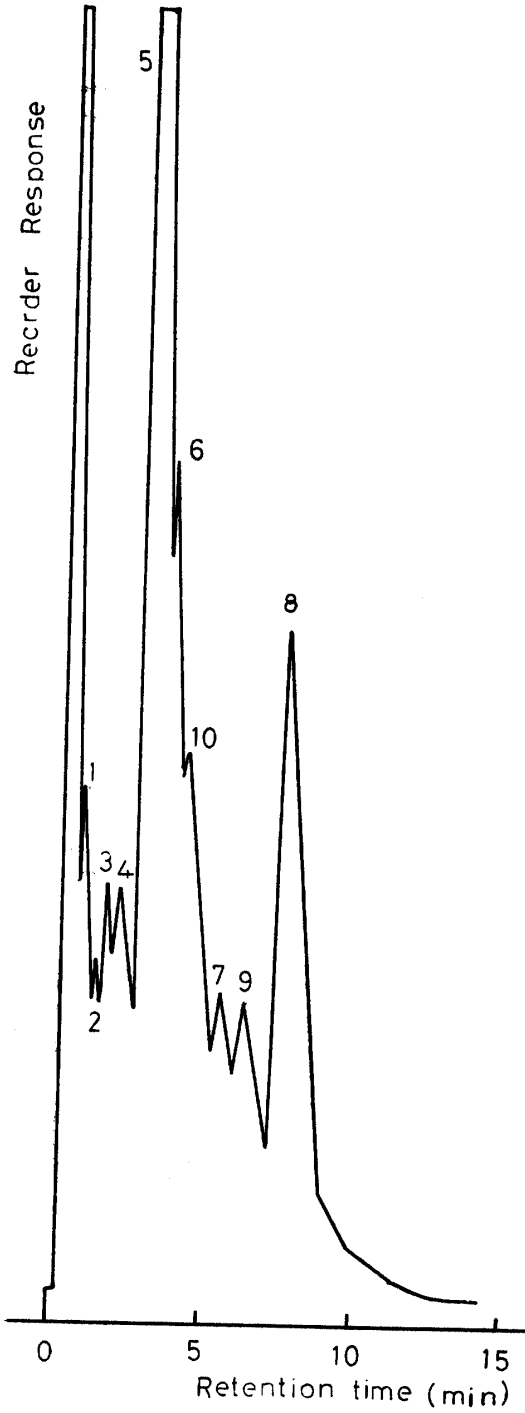


Fig. 4. Gas chromatographic separation of 2,4-DNPHS from chicken breast meat

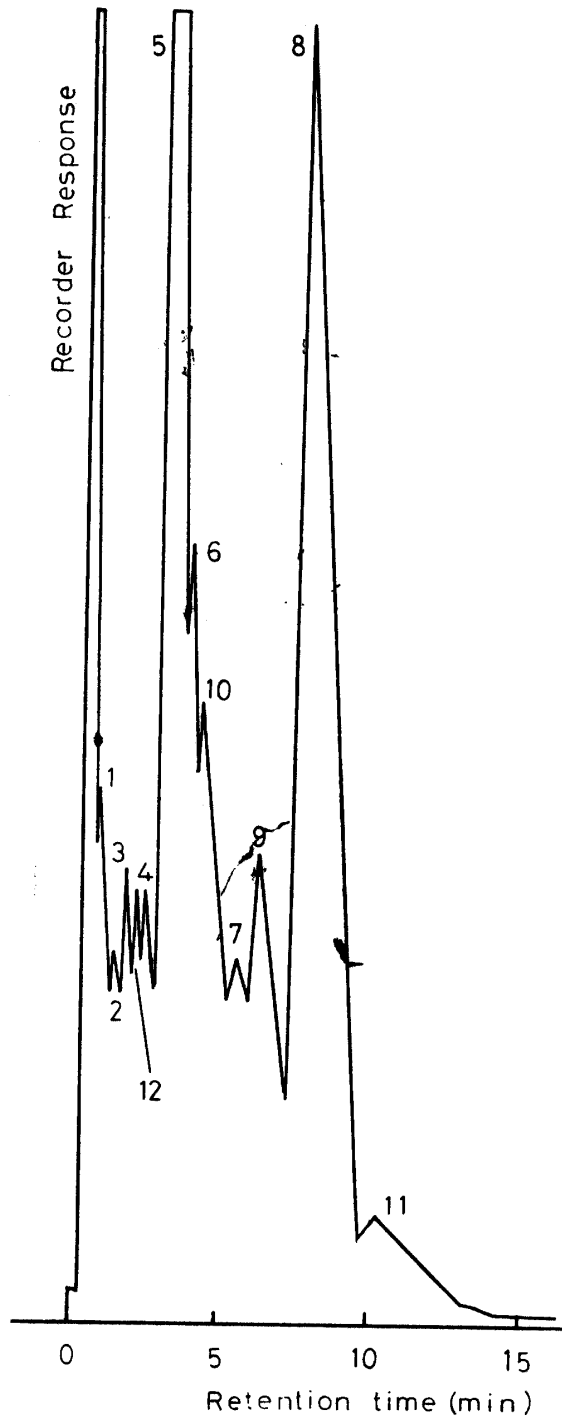


Fig. 5. Gas chromatographic separation of 2,4-DNPHS from chicken thigh meat

ここで各試料肉より得られた2,4-DNPHのガスクロマトグラム上のピークを標品の Retention timeと比較して同定した結果を総括して示すと第5表の通りとなる。

Table 5. Retention times (min) of volatile carbonyl compounds regenerated from 2,4-DNPHS

Carbonyl compounds	Standards	Beef	Pork	Chicken (breast)	Chicken (thigh)
Formaldehyde	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9
Acetaldehyde	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
Propionaldehyde	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
Acetone	2.8	2.9	2.9	2.9	2.9
iso-Butyraldehyde	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
Crotonaldehyde	3.3	—	—	—	—
n-Butyraldehyde	3.3	—	—	—	—
Methyl ethyl ketone	3.6	3.9	3.9	3.9	3.9
iso-Valeraldehyde	5.2	—	—	—	—
Diacetyl	5.2	—	—	—	—
n-Valeraldehyde	5.6	5.7	5.7	5.7	5.6
Methyl iso-butyl ketone	4.5	—	—	4.3	4.3
n-Capronaldehyde	7.8	8.0	7.8	7.7	7.5
Enanthic aldehyde	9.9	—	—	—	10.2
Benzaldehyde	9.1	—	—	—	—
unknown	—	1.6	1.6	1.6	1.5
unknown	—	1.9	1.9	1.9	1.9
unknown	—	—	6.5	6.4	6.1
unknown	—	—	—	—	2.1
Peak number		8	9	10	12

Column : 10% SF-96 (Support, Chromosorb W-AW, 60—80 mesh) 3 mm×1.5m

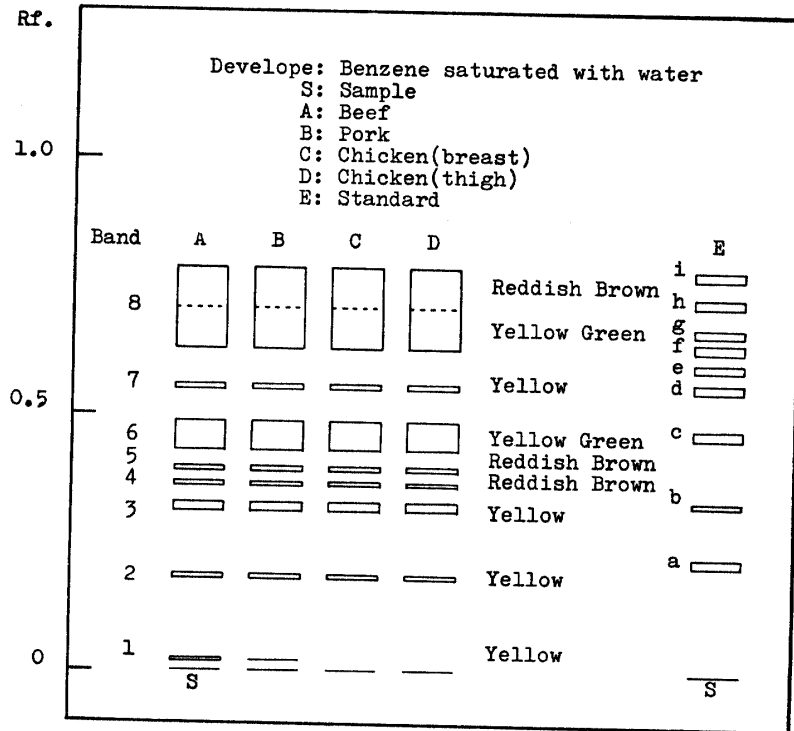
Column temp. : 245 °C

この表から、特に鶏肉では牛および豚肉に比較して、胸筋ではMethyl iso-butyl ketone、後肢筋ではMethyl iso-butyl ketone および Enanthic aldehyde の存在が推定され、牛、豚および鶏胸筋、鶏後肢筋の順に長鎖を有する成分の増加が認められたことは、食肉の種類別による香気成分の差異に関する今後の研究にあたり一指針を示すものであると考えられる。また第5表に示した個々のカルボニル化合物自体が、各種食肉特有の香気を代表するものではなく、それらが他の成分と種々の割合に混合して相乗的に形成される香りが、すなわちそれぞれの特有の香気なのであろうと考えられる。

4. カルボニル化合物のペーパーおよび薄層クロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーによって推定された揮発性カルボニル化合物をさらに再確認するために、ま

たこれによって推定された成分以外のカルボニル化合物の存在を調査するためにペーパーおよび薄層クロマトグラフィーによる検索を試みた。



- a) Glyoxal b) Diacetyl c) Formaldehyde, Acetaldehyde, Acetone
 d) Propionaldehyde e) Acrolein f) n-Butyraldehyde, iso-Butyraldehyde,
 Methyl ethyl ketone g) iso-Valeraldehyde, Methyl iso-butyryl ketone,
 Methyl propyl ketone, h) Capronaldehyde, Benzaldehyde, Methyl iso-
 propyl ketone, n-Valeraldehyde i) Enanthic aldehyde

Fig. 6. Thin layer chromatogram of 2,4-DNPH

牛、豚および鶏肉の2,4-DNPH誘導体をエーテルに溶解し、展開剤として水飽和ベンゼンを用いて薄層クロマトグラフィーを行なった結果、第6図に示すようなほぼ8個のバンドが得られ、各供試肉ともほとんど同じパターンに分離することが認められた。標準物質と比較した結果、バンド2はGlyoxal、バンド3はDiacetyl、およびバンド7はPropionaldehydeと推定されたが、他のバンドは同一のRf値を持つ成分が2個以上存在することが認められ、バンド6は、Formaldehyde, Acetaldehyde およびAcetoneと一致するRf値、バンド8は、Rf値の近似するものが重なっている恐れがあり分離定性が困難であった。バンド4および5は、標品のRf値と一致する成分が認められずいかなる成分であるか不明であった。バンド6は、得られたバンドの厚さおよび呈色の濃さから判定すると他のバンドと比較していずれの肉中にも極めて多量に存在するものと推定された。バンド8は、バンド6に比べ量的には少ないものと考えられたが、各供試肉いずれのバンドにおいてもテーリングが認められ、確実な分離バンドの数を識別することが不可能であったので、この二つのバンドをそれぞれ削りとり抽出し、再スポットすることによって他の展開溶媒による展開を試みた。

その結果、バンド6は、クロロホルム：石油エーテル (=75:25) およびベンゼン (エタノールアミン飽和) - 8%メタノールいずれの展開溶媒を用いても、Formaldehyde, Acetaldehyde およびAcetoneが、同じRf値を示し完全に分離することが不可能であった。

次に、このバンドをジメチルホルムアミド飽和のデカリンを展開溶媒としてペーパークロマトグラフィーを試みたところ、完全に3つのバンドに分離することが認められ、このバンドがFormaldehyde, AcetaldehydeおよびAcetoneから成ることが認められた。なお、バンド8も同様に試みたが、著しいテールリングを生じいかなる成分から成るかを推定することはできなかった。

次に、バンド8をクロロホルム：石油エーテル (=75:25) を展開溶媒として薄層クロマトグラフィーを行なったところ、主に2種類の成分から成ることが考えられたが、なお分離が十分でなかったのをさらにエタノールアミン飽和ベンゼン・8%メタノールを用いて展開を行なったところ、3つのバンドに分離したので仮りにRf値の大きい順に、8-A, 8-B, 8-Cとした。これらの各バンドは第6表に示すようにそれぞれバンド8-Aは、n-Butyraldehyde および iso-Butyraldehyde, 8-Bは、n-Valeraldehyde, iso-Valeraldehyde および Methyl iso-butyl ketone, 8-Cは、n-Capronaldehyde および Enanthic aldehyde と同定された。このように Rf 値の近似するものが重複していたために、前述の薄層クロマトグラフィーの条件だけでは、分離定性が不十分であると思われる。

Table 6. Paper and thin-layer chromatographic separation of band 6 and 8 found in 2,4-DNPHS from beef, pork, chicken breast and thigh

Band No.	Decalin saturated dimethyl formamide*	Chloroform:Petroleum ether = 75:25**	Benzene(saturated ethanolamine) 8% Methanol**	Component
6	3 bands 6-A 6-B 6-C	1 band	1 band	Formaldehyde (Rf:0.43) Acetaldehyde (Rf:0.65) Acetone (Rf:0.82)
8	—	2 bands	3 bands 8-A 8-B 8-C	8-A: n-Butyraldehyde (Rf:0.65) iso-Butyraldehyde (Rf:0.65) 8-B: n-Valeraldehyde (Rf:0.69) iso-Valeraldehyde (Rf:0.69) Methylisobutyryl ketone (Rf:0.68) 8-C: Capronaldehyde (Rf:0.72) Enanthic aldehyde (Rf:0.74)

*: Developing of paper chromatography ** : Developing of thin-layer chromatography

以上の結果から明らかな通り、ガスクロマトグラフィーによる分析結果と同様、薄層クロマトグラフィーによっても各供試肉中に存在する揮発性カルボニル化合物は、ほとんど同様のパターンを示し、新たにGlyoxalおよびDiacetylの存在が認められたが、他の成分はRf値の近似したものが重複していたために分離定性することが困難であった。

以上、ガスクロマトグラフィー、ペーパーおよび薄層クロマトグラフィーなどによって調査した結果を総括すると、加熱によって生成される揮発性カルボニル化合物は、各供試肉間に著しい差を示す特定の成分を分離同定することはできなかったが、各食肉中に存在する特有の香気成分は、本質的に類似成分より成り、これらの相対的な量的関係によって香気形成に対する基本的ミートフレーバーの一つとして貢献しているもので、特に各食肉特有の香気に関与すると考えられるカルボニル化合物が存在するとすれば、むしろこれら通常のカルボニル化合物ではなくて、より長鎖を有する成分、 α , β -ジカルボニル化合物などである可能性が大きいとも考えられ、今後さらに検討を進めたい。

IV 要 約

屠殺後同一条件で処理した牛、豚および鶏肉（胸筋および後肢筋）などを加熱することによって生成する揮発性カルボニル化合物を食肉の種類別に比較検討した。

カルボニル化合物は、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの誘導体として捕集し、ガスクロマトグラフィーで定性的に調査し、同時にペーパーおよび薄層クロマトグラフィーも行なった。

揮発性カルボニル化合物をガスクロマトグラフィーによって調査した結果、各供試肉より得られたいずれのクロマトグラムにおいても相対的にほとんど同様のパターンが得られ、Formaldehyde, Acetaldehyde, Propionaldehyde, Acetone, iso-Butyraldehyde, Methyl ethyl ketone, n-Valeraldehydeおよびn-Capronaldehydeなどの存在が推定されたが、鶏肉中にはこれらの外に Methyl iso-butyl ketone, さらに鶏肉の後肢筋中にEnanthic aldehydeの存在が推定された。

これらの成分のうち、Acetone, Propionaldehyde および iso-Butyraldehydeなどは、各食肉ともガスクロマトグラム上のピーク面積が大きく認められ、特に鶏肉では、胸筋および後肢筋ともにn-Capronaldehydeの存在は、牛および豚肉に比較してピーク面積の大きいことが認められた。

ペーパーおよび薄層クロマトグラフィーによって調査した結果、ガスクロマトグラフィーによる結果と同様、各食肉いずれにおいても、ほとんど同様のパターンが得られ、新たにGlyoxalおよびDiacylと推定されるスポットが得られたが、Rf値の近似したものが重複していたためにペーパーおよび薄層クロマトグラフィーだけでは分離定性することは困難であった。

本実験にさいし、絶えず懇切なる御助言を戴いた鹿児島大学農学部助教授、加香芳孝博士に謹んで感謝の意を表します。また、貴重な牛肉試料を心よく提供して下さった鹿児島県畜産試験場の故川原善之場長、安田三郎技師、豚肉試料を提供して下さった鹿児島県養豚試験場の横山豪郎技師ならびに鶏肉試料を提供して下さった鹿児島県養鶏試験場の持田行盛技師の皆様に厚く御礼申し上げます。

文 献

1. Batzer, O. F., Santoro, A.J., Tan, M. C., Landmann, W. A. and Schweigert, B. S. 1960 Precursors of beef flavor, *J. Agr. Food Chem.*, **8** : 498~501
2. —————, ————— and Landmann, W. A. 1962 Beef flavor. Identification of some beef flavor precursors, *J. Agr. Food Chem.*, **10** : 94~96
3. 藤巻正生 1967 日本食品工業学会第14回シンポジウム講演集, 食品の加熱フレーバー P41~51
4. Hornstein, I., Crowe, P. F. and Sulzbacher W. L. 1960 Constituents of meat flavor: Beef, *J. Agr Food Chem.*, **8** : 65~67
5. —————, ————— 1960 Flavor studies on beef and pork, *J. Agr Food Chem.*, **8** : 494~498
6. 日野哲雄, 君塚明光, 伊藤克己, 小笠原武, 竹西忠男 1962 蛋白質の加水分解による調味料の製造 (第5報) 脱脂大豆塩酸加水分解液中の中性カルボニル化合物の検索について, *農化*, **36**: 85~91

7. Hornstein, I. and Crowe, P. F, 1963 Meat flavor: Lamb, *J. Agr Food Chem.*, **11** : 147~149
8. ————, ———— and Sulzbacher, W. L. 1963 Flavor of beef and whale meat, *Nature*, **199** : 1252~1354
9. Jacobson, M. and Koehler, H. E. 1963 Components of the flavor of lamb, *J. Agr. Food Chem.*, **11** : 336~339
10. Keeny, M. 1957 Regeneration of carbonyls from 2,4-dinitrophenylhydrazones with levulinic acid, *Anal. Chem.*, **29** : 1489~1491
11. 小島正秋, 宮城常夫 1963 黒毛和種牛肉の筋脂質に関する研究 (第1報) 若令去勢肥育牛肉の脂質構成について, *琉大農学報*, **10** : 83~93
12. 宮城常夫, 世良尚, 小島正秋 1963 プロイラーの肉質に関する研究 (第2報) プロイラー肉の化学的組成, *琉大農学報*, **10** : 105~115
13. Macy, R. L., Naumann, H. D, and Bailey, M. E. 1964 Water soluble flavor and odor precursors of meat. I. Qualitative study of certain amino acids, carbohydrates, non-amino acid nitrogen compounds, and phosphoric acid esters of beef, pork and lamb, *J. Food Sci.* **29** : 136~141
14. ————, ————, ———— 1964 Water soluble flavor and odor precursors of meat. II. Effects of heating on amino nitrogen constituents and carbohydrates in lyophilized diffusates from aqueous extracts of beef, pork and lamb, *J. Food Sci.*, **29** : 142~148
15. 日本化学会編 1970 実験化学講座 (続), 有機化合物の定性確認法 **5** : P595 丸善
16. Ockerman, H. W., Blumer, T. N. and Craig, H. B. 1964 Volatile chemical components in dry-cured hams, *J. Food Sci.*, **29** : 123~129
17. Ralls J. W. 1960 Rapid method for semiquantitative determination of volatile aldehydes, ketones, and acids, *Anal. Chem.*, **32** : 332~336
18. Stephens R. L. and Teszler, A. P. 1960 Quantitative estimation of low boiling carbonyls by a modified alpha-ketoglutaric acid 2,4-dinitrophenylhydrazone exchange procedure, *Anal. Chem.*, **32** : 1407
19. Soukoup, R. J., Scappellino, R. T. and Danielczik, E. 1964 Gas-chromatographic separation of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds, *Anal. Chem.*, **36** : 2255~2256
20. Sanderson, A., Pearson, A. M. and Schweigert, B. S. 1966 Effect of cooking procedure on flavor components of beef. Carbonyl compounds, *J. Agr. Food Chem.*, **14** : 245~247
21. 清水康夫, 松任茂樹, 伊藤保之, 岡田郁之助 1969 カルボニル化合物の2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの直接ガスクロマトグラフィー, *農化*, **43** : 211~216
22. Wood, T. 1961 The browning of ox-muscle extracts, *J. Sci. Food Agr.* **12** : 61~69
23. Wasserman, A. E. and Gray, N. 1965 Meat flavor. I. Fractionation of water-soluble flavor precursors of beef, *J. Food Sci.*, **30** : 801~807
24. Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Wada, S. 1966 Studies on cereals part IV. Volatile carbonyl compounds of cooked rice, *Agr. Biol. Chem.*, **30** : 478~482
25. Zaika, L. L., Wasserman, A. E., Monk, C. A. and Salay, J. 1968 Meat flavor. 2.

Procedures for the separation of water-soluble beef aroma precursors, *J. Food Sci.*, **33**: 53~58

Summary

Volatile carbonyl compounds formed by cooking of beef, pork, chicken breast and thigh meat treated under the same conditions after slaughter were comparatively examined per kind of meat.

The carbonyl compounds were collected as 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives and studied qualitatively by gas chromatography as well as by paper chromatography and thin layer chromatography.

As a result of the gas-chromatographic analysis of the volatile carbonyl compounds, relatively almost the same patterns were obtained in the chromatograms of the respective meat specimens, from which it was possible to assume the existence of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, acetone, iso-butyraldehyde, methyl ethyl ketone, n-valeraldehyde and n-capronaldehyde, etc. In addition to the abovementioned, the existence of methyl iso-butyryl ketone could be assumed in chicken meat and enanthic aldehyde in chicken thigh meat.

Of these constituents, in respect of acetone, propionaldehyde and iso-butyraldehyde, large peak areas were found in the gas chromatogram of the respective meats and in particular, the existence of n-capronaldehyde in the breast and thigh meat of chicken was found to be larger in peak area than beef and pork.

As a result of study by paper chromatography and thin layer chromatography, similar to the result of gas chromatography the respective meats showed nearly the same patterns and in addition, spots assumed to be glyoxal and diacetyl were obtained, but due to overlapping of those being close in R_f value to each other, it was difficult to separate and determine them merely by paper chromatography and thin layer chromatography.