

低温貯蔵したマイワシの鮮度と揮発性成分量の検討

廣川 由紀, 木 咲 弘

(同志社女子大学家政学部)

平成元年 8 月 25 日受理

Relation of Freshness to Odour of Sardine during Cold Storage

Yuki HIROKAWA and Hiromu KISAKI

Faculty of Home Economics, Doshisha Women's College, Kamigyo-ku, Kyoto 602

The relation of the freshness to the odour of sardine during storage for 28 days at -18 – $+10^{\circ}\text{C}$ was investigated.

The freshness was estimated by the measurement of K value and by the determination of trimethylamine nitrogen (TMA-N). The odour was analyzed as the volatile compounds by gas-chromatography using the head-space method.

The results obtained were as follows:

- 1) The freshness of sardine was indicated by K value and quantity of TMA-N became higher, as the storage time passed and as the storage temperature rose.
- 2) Production of the volatile compounds was observed with the lapse of storage time at -1 – $+10^{\circ}\text{C}$, but not observed at -18 and -3°C .
- 3) The main component of the volatile compounds was propionaldehyde at the beginning of deterioration, and was ethyl alcohol when the putrefaction proceeded.
- 4) A highly positive correlation between the freshness and the odour of sardine was found during the cold storage.

(Received August 25, 1989)

Keywords: sardine マイワシ, cold storage 低温貯蔵, K value K 値, trimethylamine トリメチルアミン, volatile compounds 揮発性成分.

1. 緒 論

一般に魚介類の鮮度は、外観、臭い、硬さなどの官能により総合的に判定されるが、化学的な魚の鮮度の判定法としては、トリメチルアミン (TMA) などの揮発性塩基窒素の定量¹⁾、 K 値の測定²⁾などがある。

魚介類の鮮度と揮発性化合物の関係についての研究には、Gadbois ら³⁾の冷蔵したソフトシェルクラムの揮発性カルボニル化合物が腐敗に至るまで少しずつ増加するという報告、Miller III ら⁴⁾のキャナリーロックフィッシュの鮮度低下初期に低分子カルボニル化合物が生成し、腐敗が進むと高分子カルボニル化合物に変化するという報告、飯田ら⁵⁾の丸干しイワシの冷凍貯蔵時に揮発性カルボニルが増加するという報告、滝口ら⁶⁾のマイワシの揮発性カルボニル量が、脂質の変敗とともに増加し、魚

の品質の指標となりうるという報告などがある。したがって、魚の臭気成分 (揮発性成分) の分析も魚の鮮度の判定に役立つと考えられる。

本研究室では、さきに、マイワシを -18 – $+20^{\circ}\text{C}$ で 7 日間貯蔵して、鮮度の異なる魚を用意し、それら魚肉よりヘッドスペース (HS) 法で採取した揮発性成分をガスクロマトグラフィー (GC) で分析した。その結果、魚肉 HS の揮発成分量は、魚の臭いの官能検査結果ならびに魚肉 TMA-N 量との間に正の相関関係があり、魚の硬さの間には負の相関関係を認めた。これより、魚肉の HS の揮発性成分量は赤身魚の鮮度判定のめやすになると報告した⁷⁾。

本報では、魚の鮮度と臭いとの関係についてさらにくわしく検討するために、マイワシを -18 – $+10^{\circ}\text{C}$ の低

表 1. 魚の保存庫

設定温度 (°C)	品名	機	種
-18	冷凍庫	ナショナル	NR-315TG
-3	PF* 専用庫	ナショナル	NR-125PZ (改)
-1	チルド専用庫	ナショナル	NR-125PZ (改)
+4	冷蔵庫	ナショナル	NR-315TG
+10	インキュー ベーター	サンヨー	MIR-150

* パーシャルフリージング

温貯蔵し、経日的に、魚肉のK値・TMA-N量と魚肉のHS法による揮発性成分とを調べた。

2. 実験方法

(1) 試料

実験材料のマイワシ(*Sardinops melanostictus*)は、1987年5~6月に京都市内の魚店で新鮮なものを購入した。この魚は、購入の前日に鳥取県境港で水揚げされ、氷詰めとして搬送されたもので、1尾の重量は、50~70gであった。

(2) 魚の貯蔵法

魚店より購入した魚は、氷水で洗ったのち、魚体表面に付着した水をキッチンペーパーでふき取り、6~7尾を、ハツ切り浅型のホロー製バットに一列に並べた。ついで、バットの上部をポリ塩化ビニリデンフィルムでおおって、表1に示した保存庫で貯蔵した。

保存庫の温度設定は、-18、-3、-1、+4および+10°Cで、各保存庫内の温度は設定温度の±約1°Cであった。また、貯蔵期間は3~28日間としたが、魚の鮮度低下の進みにくい-18~-1°Cでは3日間の貯蔵実験を省略し、貯蔵中に魚の腐敗が著しかった+4°Cと+10°Cではそれぞれ14日めと7日めで貯蔵実験を打ち切った。

なお、これらの所定条件で貯蔵した試料魚は、その品温を+4°Cとしたのち、下記の方法により魚肉を採取し、以下の分析に用いた。

(3) HS法による揮発性成分の分析

揮発性成分は、前報⁷⁾の方法を一部改良して、つぎのように分析した。

1) 試料の調製

試料の調製法は、試料魚の頭と内蔵を除き、手開きにより骨を除き、さらに、皮および皮下脂肪層を除いて可食部魚肉を採取した。つぎに、可食部魚肉50gを、氷冷しながらホモジナイザー(Nissey, AM-8)により10,000rpmで1分間磨砕処理して、魚肉ホモジネートとした。

また、背肉・腹肉・血合肉の分析試料は、手開きにした試料魚から、それぞれの部位の魚肉25gを採取し、上記と同様にホモジネートとした。

2) 揮発性成分の分析

上記の方法により調製した魚肉ホモジネートは、その50gを50ml容のバイアルびんに密封し、-1°Cで約20時間、保管したのちGC分析に供した。なお、この-1°Cでの魚肉ホモジネートの保管は、ホモジナイズ直後のものと比べて、GC分析の分析値にはほとんど影響を与えなかった。

揮発性成分の分析は、魚肉ホモジネート入りのバイアルびんを70°Cのウォーターバス中で10分間加熱した後、バイアルびん内の魚肉HS5mlをシリンジで採取し、GC分析した。

GC装置は島津GC-3AFを用い、分析条件は、カラム:ステンレススチールカラム3mmφ×3,000mm,カラム充填剤:ポリエチレングリコール6000,オープン温度:80°C,窒素圧:1.0kg/cm²(流量32ml/min),空気圧:0.5kg/cm²,水素圧0.6kg/cm²,検出器感度:10³×0.2mVとし、データ処理装置は、島津クロマトパックC-R1Bを用いた。

揮発性成分の推定は、標準品の保持時間との一致によった。揮発性成分量は、ガスクロマトグラム(GCM)のピークの総面積(μV・sec)によって表した。なお、本実験のGC分析条件では、GCMのピーク面積は、エチルアルコール1×10⁻⁶molあたり1.0×10⁵μV・secであった。

(4) K値の測定

K値は、小林ら⁸⁾のDowex 1×4 Cl⁻型イオン交換樹脂を用いた簡易測定法により分析した。

(5) TMA-N量の定量

TMA-N量は、ピクラート法⁹⁾により定量した。

3. 実験結果

(1) 試料魚の鮮度

所定条件で低温貯蔵した試料魚の状態を、官能により判定し、表2に示した。-18°C貯蔵では、28日間貯蔵しても、解凍したとき、購入当日のものとほとんど変わらず、異臭をもたず、新鮮であった。-3°C貯蔵では、14日めまでのものは、異臭をもたず、新鮮さを保持できたが、28日めのものは腐敗していた。-1°C以上の貯蔵では、貯蔵温度が高く貯蔵期間が長いものほど、鮮度は著しく低下した。

これら試料魚の鮮度を、K値の測定とTMA-N量の定量により調べた。図1にK値の経日的変化を、図2に

低温貯蔵したマイワシの鮮度と揮発性成分量の検討

表 2. 貯蔵中のマイワシの官能的な鮮度の変化

貯蔵温度(℃)	貯蔵日数(日)				
	3	7	14	21	28
-18	—	◎	◎	◎	◎
-3	—	◎	○	△	×
-1	—	○	△	×	×
+4	○	×	×	—	—
+10	×	×	—	—	—

◎ 非常に新鮮で、異臭を感じなかった、○ 新鮮で、異臭を感じなかった、△ 鮮度が低下し、異臭を感じた、× 腐敗し、腐敗臭を感じた、×× 腐敗が著しく、腐敗臭が激しかった

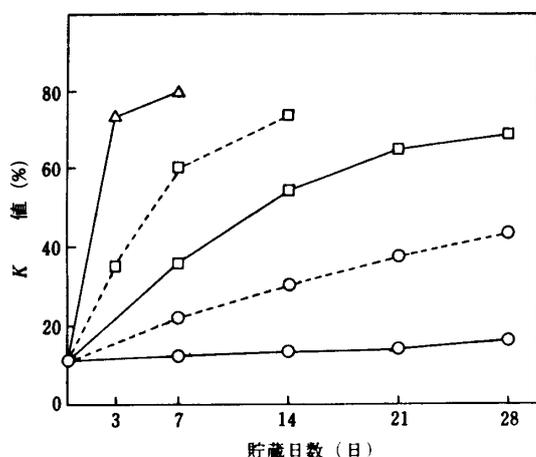


図 1. 低温貯蔵したマイワシの K 値の経日的変化

—○— -18℃, ---○--- -3℃, —□— -1℃, ---□--- +4℃, —△— +10℃

TMA-N 量の経日的変化を示した。

K 値は、-18℃ 貯蔵の試料魚では、28 日間の貯蔵によっても貯蔵開始時と比べて、ほとんど増加しなかった。しかし、-3~+10℃ 貯蔵の試料魚では、貯蔵温度が高いものほど、また、貯蔵日数が長いものほど、K 値が大きくなった。

TMA-N 量は、-18℃ 貯蔵および -3℃ 貯蔵の試料魚では、ほとんど増加しなかった。しかし、-1℃ 貯蔵では 14 日以後に、+4℃ 貯蔵および +10℃ 貯蔵では 3 日めから急激に TMA-N 量が増加した。

(2) 魚肉の揮発性成分

-18~+10℃ で貯蔵した鮮度の異なる試料魚を用いて、可食部魚肉ホモジネートの HS 法による揮発性成分を GC 分析した。図 3 に、GCM の一例を示した。

購入当日の試料、-18℃ 28 日貯蔵、-3℃ 7 日貯蔵などのような鮮度のよい試料魚では、GCM のピーク数が

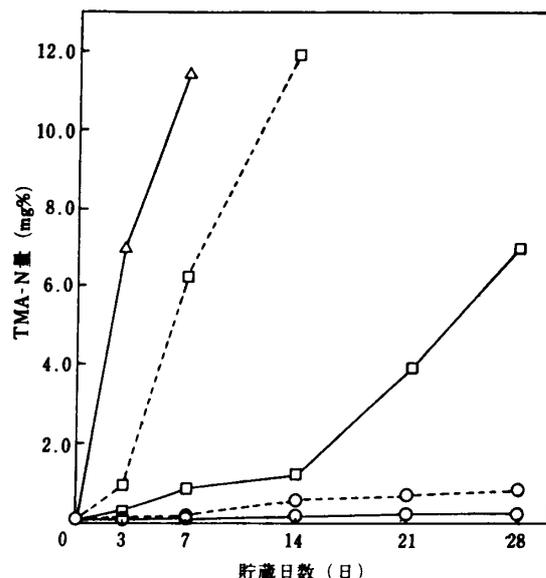


図 2. 低温貯蔵したマイワシの TMA-N 量の経日的変化

—○— -18℃, ---○--- -3℃, —□— -1℃, ---□--- +4℃, —△— +10℃

少なかった。すなわち、検出された揮発性成分の種類が少なく、かつ、揮発性成分量も少なかった。また、新鮮魚肉の揮発性成分の主要なものは、プロピオンアルデヒドであり、そのほかに、アセトアルデヒドと未同定の No. 2 のピークが検出された。

一方、+4℃ 14 日貯蔵、+10℃ 7 日貯蔵などのような腐敗した試料魚では、揮発性成分の種類が多くなり、かつ、揮発性成分量も多くなった。また、腐敗魚肉の揮発性成分の主要なものは、エチルアルコールで、そのほかに、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-パレルアルデヒド、未同定の No. 2 と No. 10 のピークなどが検出された。また、このほかに腐敗の著しかったマイワシから上記の揮発性成分のほかに、*n*-カブロンアルデヒドとプロピルアルコールを検出した。

図 4 に、揮発性成分量の経日的変化を示した。揮発性成分量は、-18℃ 貯蔵ではほとんど増加せず、-3℃ 貯蔵ではわずかに増加した。しかし、-1~+10℃ 貯蔵では、揮発性成分量は、貯蔵温度の高いものほど大きく、また、経日的に大きくなった。これより、-18℃ 貯蔵および -3℃ 貯蔵の低温貯蔵は、魚の鮮度低下ならびに魚臭の生成抑制効果の強いことを認めた。

(3) 魚肉部位別の揮発性成分

-18~+10℃ で 7 日間貯蔵した試料魚を用い、背肉、腹肉、血合肉の各魚肉ホモジネートを調製し、それらの

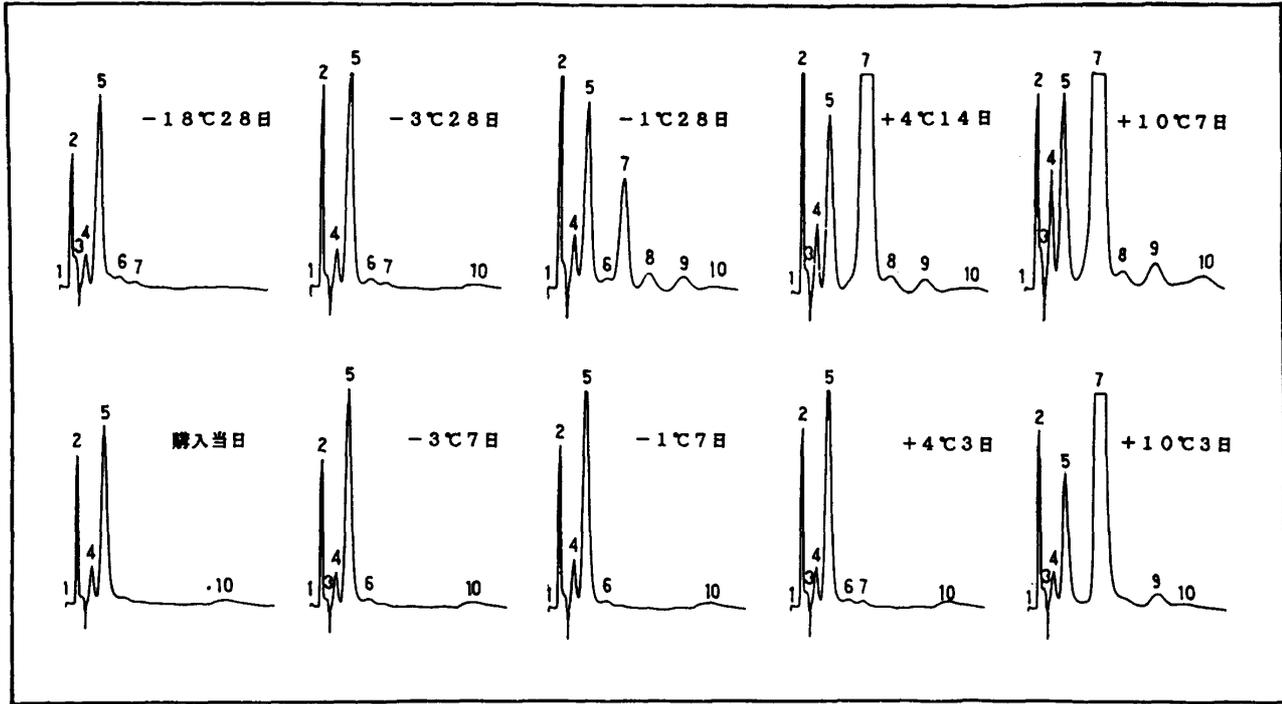


図 3. 低温貯蔵したマイワシの揮発性成分のガスクロマトグラム

ピーク No. 1, 2, 3: 未同定, 4: アセトアルデヒド, 5: プロピオンアルデヒド, 6: *n*-ブチルアルデヒド, 7: エチルアルコール, 8: *n*-パレルアルデヒド, 9: プロピルアルコール, 10: 未同定

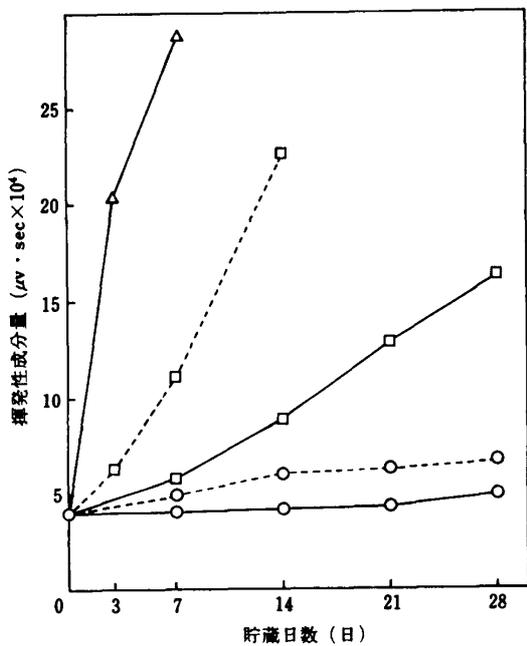


図 4. 低温貯蔵したマイワシの揮発性成分量の経日的变化

—○— -18°C, ---○--- -3°C, —□— -1°C, ---□--- +4°C, —△— +10°C

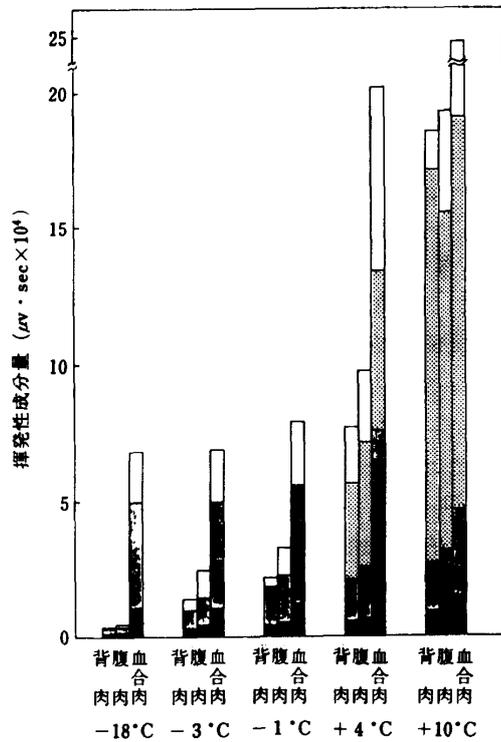


図 5. 7日間低温貯蔵したマイワシの部位別の揮発性成分量

■ アセトアルデヒド, ▨ プロピオンアルデヒド, ▩ エチルアルコール, □ その他

低温貯蔵したマイワシの鮮度と揮発性成分量の検討

HS の揮発性成分を分析した。その結果を図 5 に示した。

揮発性成分量は、いずれの貯蔵温度でも、血合肉が最も大きく、腹肉と背肉では小さかった。また、揮発性成分の主成分は、鮮度のよいものではプロピオンアルデヒドであり、腐敗したものではエチルアルコールであった。

プロピオンアルデヒドは、魚の鮮度状態のよい -18°C 貯蔵の血合肉にも相当量が含まれ、腐敗し始めた $+4^{\circ}\text{C}$ 貯蔵ではやや増加し、腐敗の進んだ $+10^{\circ}\text{C}$ 貯蔵では減少した。一方、エチルアルコールは、 $+4^{\circ}\text{C}$ 貯蔵でみられ、 $+10^{\circ}\text{C}$ 貯蔵では顕著に増加したが、魚肉の部位による違いはなかった。

4. 考 察

-18°C から $+10^{\circ}\text{C}$ の低温で貯蔵したマイワシの鮮度は、一般に生食限界と考えられる K 値約 20% に達するまでに、 -18°C 貯蔵では 28 日以上、 -3°C 貯蔵では約 7 日間であり、可食限界と考えられる K 値 40% 以上に達するのは、 -3°C 貯蔵で 21 日以内、 -1°C 貯蔵で 7 日以内、 $+4^{\circ}\text{C}$ 貯蔵で 3 日以内であった。また、TMA-N 量は、 -18°C 貯蔵、 -3°C 貯蔵および -1°C 貯蔵 7 日ではほとんど増加しなかった。すなわち、TMA は、魚の鮮度低下初期段階ではみられず、腐敗の段階になって生成された。これは、内山ら¹⁰⁾の報告と一致した。

魚肉 HS の揮発性成分量は、試料魚の鮮度の低下とともに大きくなり (図 6, 7)、TMA-N 量・ K 値との間に

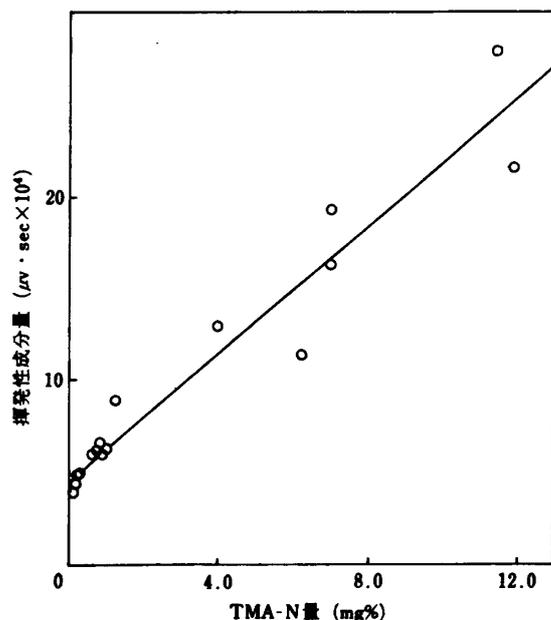


図 6. 低温貯蔵したマイワシの TMA-N 量と揮発性成分量

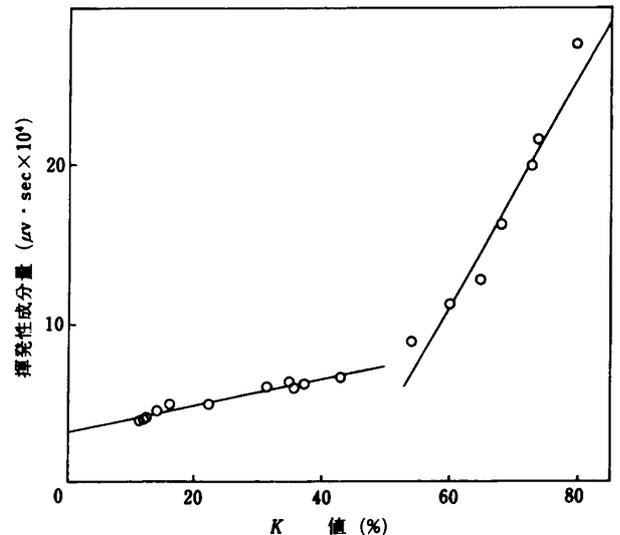


図 7. 低温貯蔵したマイワシの K 値と揮発性成分量

は正の相関関係がみられた。

TMA-N 量: $r=0.966$, $y=17,157x+46,052$. K 値: $r=0.900$, $y=2,651x-12,526$.

また、揮発性成分量の増加状態は、図 7 に示したように、 K 値約 50% 以下ではゆるやかに、 K 値約 50% 以上は顕著であった。これより、 K 値 50% 未満のとき: $r=0.980$, $y=969x+28,875$; K 値 50% 以上のとき: $r=0.966$, $y=8,509x-414,043$ となり、鮮度 K 値と揮発性成分量との間には、さらに高度の相関がみられた。したがって、魚肉 HS の揮発性成分量は、マイワシの鮮度判定の指標になると思われる。

つぎに、魚肉の HS 中に検出された揮発性成分は、鮮度のよい試料魚では、種類が少なく、その主成分はプロピオンアルデヒドであった。腐敗の進んだ試料魚では、揮発性成分の種類が多く、その主成分はエチルアルコールであった。また、腐敗魚には、エチルアルコールのほかに、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのカルボニル化合物が検出された。

イワシの魚臭 (揮発性成分) については、飯田ら⁵⁾は、丸干しイワシの冷凍貯蔵中にアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどが増加し、プロピオンアルデヒドと n -バレルアルデヒドが油やけ臭の主要な成分であると報告している。また、滝口ら⁶⁾は、マイワシの鮮度低下の初期には低分子のカルボニル化合物が生成し、腐敗がすすむにつれて高分子のカルボニル化合物に変化すると報告している。これらの報告では、アルコール抽出あるいは乾留して得たカルボニル化合物を 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして分析しているため、数多くのカル

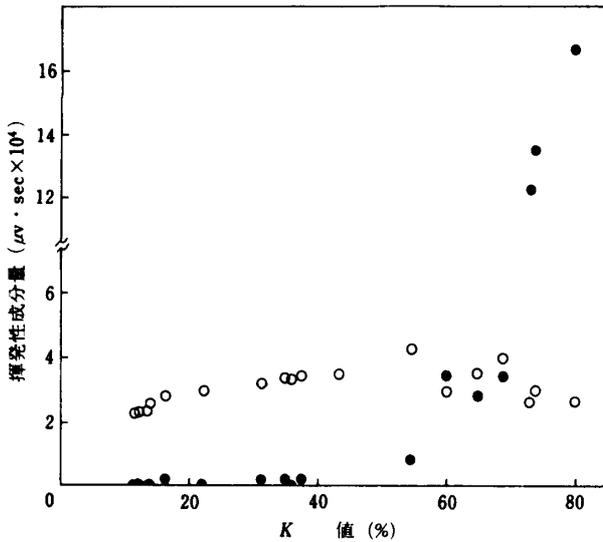


図 8. 低温貯蔵したマイワシの K 値とプロピオンアルデヒドおよびエチルアルコールの生成量

○ プロピオンアルデヒド, ● エチルアルコール

ポニル化合物を検出している。著者らは、HS 法により魚肉の揮発性成分を分析したため、カルボニル化合物の検出数は少なかった。しかし、鮮度低下の初期段階にプロピオンアルデヒドとアセトアルデヒドが検出され、腐敗が進むにつれて n -バレールアルデヒド、 n -カブロンアルデヒドを検出したことより、マイワシの鮮度低下にともなうカルボニル化合物の生成状態は、滝口ら⁶⁾の報告と同じ傾向をもつと考えられる。

図 8 に、マイワシ揮発性成分の主要成分であるプロピオンアルデヒドならびにエチルアルコールと、 K 値との関係を示した。プロピオンアルデヒドは、 K 値 50% まではほぼ直線的に増加し、それ以後になるとばらつきがあり、やがて減少した。一方、エチルアルコールは、鮮度低下の初期にはわずかに生成されるにすぎないが、 K 値が 50% 以上になると急激に増加した。これより、 K 値 50% までが、鮮度低下の段階であり、50% 以上が腐敗域に入ることを示唆している。

魚肉 HS の揮発性成分量は、魚肉の部位によって異なり、血合肉が最も大きかった。

魚肉各部位の揮発性成分量と背肉における K 値との間には、背肉： $r=0.938$, $y=2,452x-45,134$; 腹肉： $r=0.956$, $y=2,687x-45,438$; 血合肉： $r=0.943$, $y=2,841x+16,875$ の相関関係がみられた。

魚の鮮度低下にともなう揮発性成分量の増加状態は、背肉と腹肉とではよく似た形となった。しかし、血合肉では、背肉・腹肉のような普通肉と比べて、鮮度低下の初期から大きく、その増加傾向が異なっていた。これは、

冷凍貯蔵した丸干しイワシの臭気成分の大部分が血合肉と皮下脂肪を含む皮に由来するという報告⁵⁾と一致した。

プロピオンアルデヒドは、血合肉に多く、魚の鮮度状態のよい -18°C 貯蔵の血合肉にも相当量が含まれていた。これは、本実験に用いたイワシが市販品であったため、新鮮であるとはいえ、即殺魚のような新鮮さではなかったためではないかと考えられる。

一方、エチルアルコールは、腐敗し始めた $+4^{\circ}\text{C}$ 貯蔵のものでみられ、 $+10^{\circ}\text{C}$ 貯蔵では顕著に増加したが、魚肉の部位による違いはなかった。血合肉は、普通肉よりも脂質含量が多く、その他の組成も異なっていて、自己消化しやすいことは周知の事実である。したがって、血合肉では、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒドなどの揮発性成分が鮮度低下の初期から増加するものと考えられる。

アルデヒド類の成因については、脂質含量の高い血合肉に、プロピオンアルデヒドが顕著に多いこと、揮発性カルボニルの増加は過酸化値 (POV) の変化パターンと一致するという報告⁵⁾、マイワシの低温貯蔵のさい、脱酸素剤の併用により揮発性成分の生成を抑制したという著者らの実験結果¹¹⁾などより、脂質の酸化分解にもとづくものと考えられる。

また、エチルアルコールの生成については、Hilling ら¹²⁾の氷蔵したマダラにおいて、腐敗の進行にともないエチルアルコールが増加したという報告、本実験での腐敗の始まったと考えられる K 値 50% 以上でエチルアルコールが急激に増加したこと、魚肉の部位にかかわりのなかったことから、魚肉の一般的な成分の腐敗によると推定される。

なお、本実験の GC 装置は、アルコール、エステル、アルデヒドを検出するが、TMA などの塩基性窒素化合物の分析はできない。また、 K 値の測定にかかわる核酸関連物質の分解は、脱リン酸反応、脱アンモニア反応であるため、その反応系では、アルコール、アルデヒドのような揮発性成分は生成されない。しかしながら、魚の鮮度低下と、これにつづく腐敗によって揮発性成分が生成し、この揮発性成分と、 K 値および TMA-N 量との間に正の相関関係が成立すると考えられる。

本研究室では、マイワシのほかに、マサバ魚肉 HS の揮発性成分と TMA-N 量との間に相関のあることを認めている¹³⁾。これらの結果から、魚肉 HS の揮発性成分量は、マイワシのみならず、赤身魚の鮮度判定の指標になりうると思われる。

K 値・TMA による鮮度判定用の試料は、背肉を用い

低温貯蔵したマイワシの鮮度と揮発性成分量の検討

ることになっている。本実験の魚肉 HS の揮発性成分の分析は、血合肉を含む魚肉を用いても可能であった。しかし、魚の血合肉の含有率は、魚の種類、季節により違うため、普通肉について分析を行うほうがよいとも考えられる。逆に、血合肉を用いるほうが、鮮度低下の初期から揮発性成分の検出が可能になり、鮮度判定には好都合かとも考えられる。これらの点については、さらに検討が必要である。本実験は市販のマイワシを使用したのが、即殺魚を用いた実験も試みたい。また、HS 魚肉の揮発性成分量が、白身魚の鮮度判定に適用できるかについても今後の研究課題にしたいと考えている。

5. 要 約

-18~+10℃ で 28 日間貯蔵したマイワシの、鮮度と臭いとの関係について調べた。鮮度の判定は、K 値の測定とトリメチルアミン窒素 (TMA-N) 量の定量によった。魚臭の分析は、魚肉のヘッドスペース法による揮発性成分をガスクロマトグラフィー分析によって分析した。その結果はつぎのとおりである。

(1) 貯蔵したマイワシの K 値と TMA-N 量による鮮度は、貯蔵期間が長く、温度の高いものほど悪くなった。

(2) 低温貯蔵中の揮発性成分の生成量は、貯蔵期間が長く、温度の高いものほど増加し、-18℃ 貯蔵と -3℃ 貯蔵ではその生成が抑制された。

(3) マイワシの鮮度低下初期の揮発性成分の主成分はプロピオンアルデヒドであり、腐敗したものではエチルアルコールであった。

(4) マイワシの鮮度と揮発性成分との間には、高い正の相関関係がみられた。

最後に、本研究にあたり冷蔵庫の貸与など便宜をいただいた松下冷蔵㈱にお礼申し上げます。

本論文の概要は、日本家政学会関西支部第 9 回研究発表会にて発表した。

引用文 献

- 1) 野中順三久, 三谷仁己, 小泉千秋: 日水誌, **33**, 753 (1967)
- 2) Saito, T., Arai, K. and Matsuyoshi, M.: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **24**, 749 (1959)
- 3) Gadbois, D. F., Mendelsohn, J. M. and Ronsivalli, L. J.: *J. Food Sci.*, **32**, 511 (1967)
- 4) Miller III, A., Scanlan, R. A., Lee, J. S. and Libbey, L. M.: *J. Fish Res. Board Canada*, **29**, 1125 (1972)
- 5) 飯田 遙, 中村弘二, 徳永俊夫: 東海水研報, **98**, 77, 87 (1979)
- 6) 滝口明秀, 堀口辰司: 千葉水研報, **42**, 73 (1984)
- 7) 水野恵子, 木咲 弘: 同志社家政, **22**, 45 (1988)
- 8) 小林 宏, 内山 均: 東海水研報, **66**, 21 (1970)
- 9) 橋本芳郎, 岡市友利: 日水誌, **23**, 269 (1957)
- 10) 内山 均, 江平重男, 小林 宏, 清水 亘: 日水誌, **36**, 177 (1970)
- 11) 広川由紀, 木咲 弘: 日本家政学会第 40 回大会研究発表要旨集, **99** (1988)
- 12) Hilling, F., Shelton, L. R., Jr., Loughrey, J. H. and Eisner, J.: *J. Assoc. Off. Agric.*, **41**, 763 (1958)
- 13) 水野恵子, 木咲 弘: 日本家政学会関西支部第 8 回研究発表要旨集, **40** (1986)