

---



---

 総 説
 

---



---

## 魚介類の鮮度判定法

遠 藤 金 次\*

調理は材料の吟味から始まるといっても過言ではない。とくに魚介類の場合、数百種のものに対して様々な調理法があるので、用途に応じた材料を適確に選ぶ作業には熟練を要する。料理屋などではベテランがその任にあたるのが普通である。

材料吟味の際のチェックポイントは材料の種類や用途によって異なり、大きさや形が重視されることも多いが、もっとも重要なポイントは鮮度である。鮮度が重視されるのは、自明のことではあるが、新鮮なものを食べ物としての性質（とくに嗜好性、衛生状態、保存性）が優れているからである。つまり、魚介類の死後経過時間そのものを知るの目的ではなく、食べ物としての品質あるいは品質維持の程度の指標として鮮度が重視されるのである。

魚介類の鮮度判定法には五官検査によるものと理化学的検査によるものがある。前者は外観、臭気などによって総合的に鮮度を判定する方法であるが、食品の品質評価において五官による判断（嗜好性）の占める部分が大きいことを考えると、この方法が本質的にもっとも適切なのかも知れない。とくにその簡便性や迅速性は後者の遠く及ぶところではない。このような利点から現場ではもっぱらこの方法が用いられているが、五官判断に依存しているために、かなりの熟練を要するという欠点がある。また、個人差や心理的影響を避けることが難しいばかりでなく、絶対的評価ないし評価の数量化が困難である。さらに、場合によっては、五官判断の不可能な品質規定要因（ヒスタミンの蓄積、PCBによる汚染など）もあり得る。

五官的鮮度判定法のこのような欠点を克服するために、従来、数多くの理化学的鮮度判定法が提案されてきたが、これらの大部分は、実用的見地からは問題があり、現場での鮮度判定にほとんど利用されることがなかった。と

\* 奈良女子大学家政学部

ころが、最近になって、コールドチェーンの確立、流通機構の合理化などに資するという社会的要請が強くなり、理化学的鮮度判定法の実用的有効性を改めて検討しようとする傾向が強くなってきた。そこで、本稿では、すでに提案されている数多くの理化学的鮮度判定法を通覧し、近年注目を集めている方法、すなわち ATP 関連物質の死後変化にもとづく鮮度判定法について述べてみたい。

なお、魚介類の鮮度判定については優れた総説や成書<sup>1)~13)</sup>が多いので、併せてこれらを参照していただければ幸いである。また、個々の参考文献は、これら（とくに内山・江平<sup>10)</sup>による研究報告一覧表）に詳しいので、紙数の関係もあって省略させていただいた。

## 〔I〕 理化学的鮮度判定法の種類

魚介類における死後変化は貯蔵条件、魚種、部位などによって様々であるが、死後、少なくともある期間、一定の速度で比較的速やかに進行する変化は、適確に測定ないし観察することさえできれば、鮮度の指標として役立つ可能性がある。したがって、魚介類における各種の死後変化の研究を精力的に進めてきた我が国を中心にして、単に可能性のみを示唆したものを含めると、多種多様の理化学的鮮度判定法が提案されている。これらは手法別に物理的方法、細菌学的方法および化学的方法に大別することができる。

## 物理的鮮度判定法

魚肉またはその浸出液の電気抵抗の低下 (Inteletron Fish Tester V を含む)、死後硬直・解硬に伴う魚体の弾性的変化、魚肉浸出液の粘度低下、表面張力の減少、眼房液の屈折率の変化、筋肉抽出液の流動復帰の消失、筋肉蛋白の X 線回折図形の変化などによって鮮魚の鮮度判定が試みられている。また、冷凍魚に対しては筋繊維のこわれ易さの変化 (Cell fragility 法)、内部摩擦の変化などによる品質判定法が提案されている。

## 魚介の鮮度判定法

これらの試みや提案の多くは研究段階のものであり、実用的な有効性については疑問が多い。わずかに弾性測定装置、内部摩擦測定装置および Intelectron Fish Tester V が鮮度判定用に試作されていて、とくに後2者については、いくつかの魚種について有効性が確かめられている。

Intelectron Fish Tester V は高低2周波数における交流抵抗の比（主として細胞壁のイオン透過性の変化と密接に関係する）を測定するものである。同一鮮度のもので魚種によってこの比が異なるという欠点があるが、対象魚種さえ限定すれば、有効な方法のようである。ただし、我が国ではまだ検証された例がない。

以上の物理的な方法は、現状では信頼性の面で問題があるが、測定操作の簡易化、迅速化が可能なものが多いので、今後の検討が望まれる。

## 細菌学的判定法

魚介類の死後変化のうち腐敗は細菌の作用によって惹き起されるから、細菌数の測定によって、その程度を判定することが可能である。菌数  $5^5 \sim 10^9/g$  あるいは  $7 \sim 8 \times 10^5/g$  が魚介類の可食限界といわれている。

ただし、平板培養法などで菌数を測定するには2~3日を要し、直接鏡検法では  $10^5/g$  以下の菌数の測定が困難であるばかりでなく、同一魚体でも菌の分布が不均一なために誤差がきわめて大きい。したがって、病原菌の検査や研究的な目的には重要な方法であるが、現場での鮮度判定には有効とはいえない。

## 化学的判定法

提案されている鮮度判定法のうちもっとも種類の多いのが化学的手法によるものである。なかでも腐敗に伴う化学変化、とくに筋肉成分の細菌による分解産物の定量を原理とするものが多い。主としてアミノ酸の脱アミノ反応によって蓄積するアンモニア、海産魚介類の特長成分であるトリメチルアミノオキサイドの還元によって生じるトリメチルアミン(以下 TMA)、前2者を主成分とする揮発性塩基窒素(以下 VBN)、トリプトファンからのインドール、含硫アミノ酸からの硫化水素、ヒスチジンからのヒスタミン、アミノ酸や糖類からの揮発性有機酸や揮発性還元物質などの測定がそれである。これら腐敗産物は、ヒスタミンを除けば、いずれも臭気をもつ揮発性の化合物であり、鮮度の五官判定においてまず嗅いでみるのが普通であることから考えて、これら化合物の量によって腐敗の進行程度を知るのは理に合っているとえよう。可食限界ないし初期腐敗時におけるこれら化合物の量を第1表に示す。これらのうち、VBNとTMAは多くの魚種について信頼性が高いことが検証さ

第1表 腐敗産物の定量を原理とする魚介類の鮮度判定法

腐敗産物	初期腐敗時の含量	備考
揮発性塩基窒素(VBN)	30mg%	初期腐敗の定義にもよるが、サメ類では異常な速さで増加するので指標とはならない。他の多くの場合は信頼度が高い。
トリメチルアミン(TMA)	1~5mg%	多くの場合に信頼度が高いが、魚種や部位によっては新鮮時にも若干含まれている。
インドール	3~6%	
揮発性有機酸	0.3~0.6 meq/100g	酢酸：30~40mg% 溜出比：89~80 (水蒸気蒸溜によって速やかに溜出する酸と徐々に溜出する酸の割合。)
揮発性還元物質(VRS)	0.2~0.6 meq/100g	
ヒスタミン	(50~100 mg%)	アレルギー様食中毒の目安。五官的に腐敗が認められない時点でこの程度含まれている場合がある。

れているが、その他のものは検証が不十分であり、可食限界量が魚種によって著しく異なるばかりでなく、同一魚種においても増殖する細菌の種類等によって異なることがあるので、信頼性にかなり問題がある。

細菌作用と自己消化作用とによる魚介類筋肉成分の総合的变化によって鮮度を判定する方法もいくつか知られている。そのうち pH、緩衝能、アミノ窒素などの測定や昇汞沈澱反応の観察は、信頼性に欠けるうらみはあるが、その測定操作の簡便さの故に、鮮度判定の補助的手段として、ある程度評価されている。

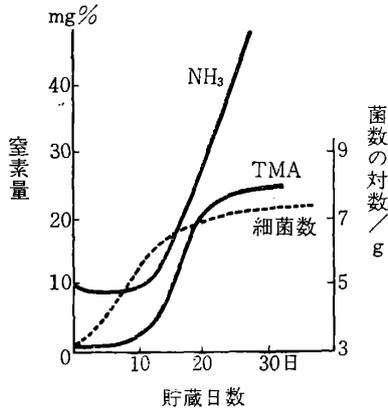
魚介類における死後変化というより、それを惹き起している各種酵素の活性(貯蔵中に自己消化酵素の活性は低下し、細菌の酵素活性は増大する)を鮮度の指標とする試みもあり、カタラーゼ、パーオキシダーゼ、コハク酸脱水素酵素、ATP分解酵素などが対象とされている。これらは魚種、部位、関与する細菌の種類によって作用力が異なるので同一基準による汎用は無理であるが、特定の魚介類に対しては有用な場合がある。例えばカキの鰓のコハク酸脱水素酵素の作用力を判定する TTC テスト(triphenyl tetrazolium chloride が酵素作用によって還元されて tripheyl formazone の赤色沈澱が生じる)は東京市場衛生検査所でのカキの日常検査に用いられている。

自己消化に伴う魚介類の成分変化(グリコーゲン、糖類、乳酸などの有機酸、ATP 関連物質)や筋肉蛋白の変性(溶解度、-SH)を鮮度の指標とする試みもいくつかあるが、ATP 関連物質の場合を除けば信頼性に乏しいのが現状である。

## 理化学的鮮度判定法の必要条件

ある方法が汎用の鮮度判定法として有用であるためには、原理的には、その方法によって測定される性質ない

第1図 タラ氷蔵中の諸変化



し成分は、①魚介類の死後一定速度で比較的速やかに変化する、②その変化と食品としての品質の変化との間に一定の相関関係がある、③魚種、個体の別にかかわらず同じように変化する、ことが必要であり、実用的には、その測定法は、④迅速かつ簡単である、⑤経済的である、⑥できれば魚体の損傷を伴わない、ことが条件として付加される。

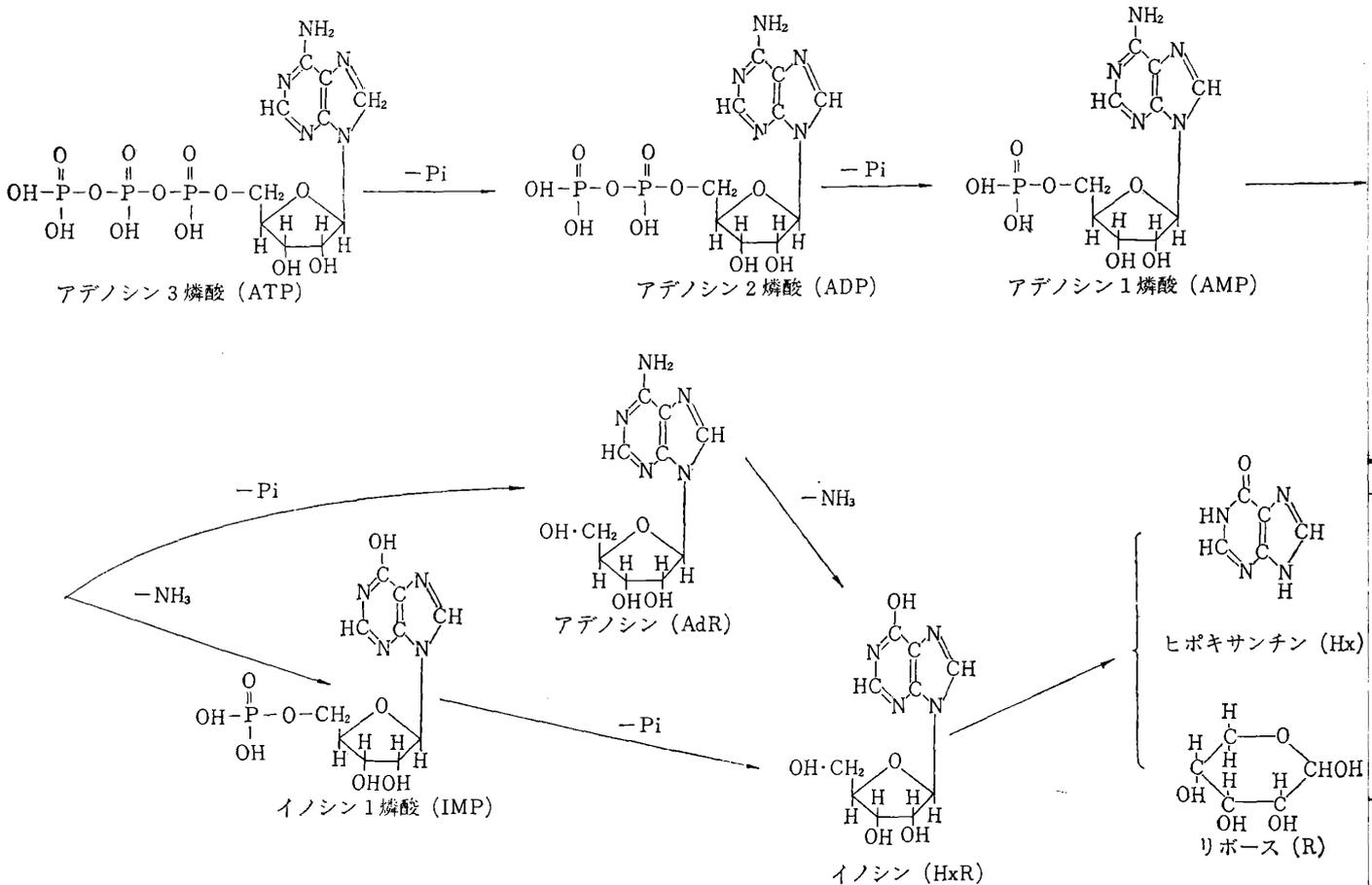
このような必要条件をあてはめると、上述の方法はすべて何らかの欠陥をもつことになる。もっとも信頼性の高い VBN や TMA による鮮度判定法にしても条件⑥に反するばかりでなく、もっとも基本的な条件①をも完全には満足していない。すなわち、一例として第1図に示すように、氷蔵したタラの場合、アンモニアと TMA (この両者を主成分とする VBN も同じ傾向を示す)の増加速度は一定ではなく、貯蔵初期にはほとんど増加せず、10日後頃から急増する。このような場合は、その生成の原因を考えれば当然のことではあるが、腐敗の進行程度の指標としては信頼性が高くて、貯蔵初期における鮮度ないし品質の指標としての信頼性は乏しい。

〔Ⅱ〕 ATP 関連物質の死後変化と鮮度判定

ATP 関連物質の死後変化

1950年代後半以降、魚介類筋肉中の ATP 関連物質に関する研究(死後硬直、非酵素的褐変、食味、鮮度等との関連における研究が多い)が数多く行なわれるようになった。その結果、第2図に示すように、魚介類筋肉に

第2図 魚介類筋肉における ATP 分解経路



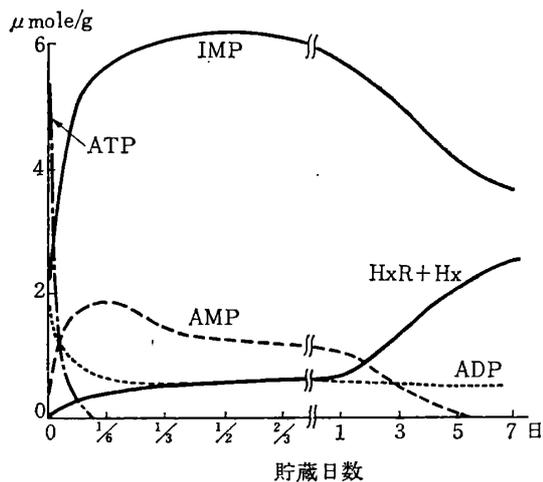
## 魚介類の鮮度判定法

おける ATP の死後変化経路が明らかになった。なお、この分解経路以外にニコチンアミドアデニンジヌクレオチドに由来する AMP もあるが量的に少ないので、ここでは省略する。

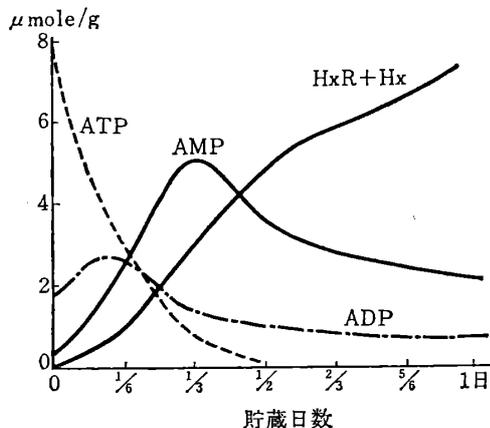
本図の経路のうち  $\text{AMP} \rightarrow \text{IMP} \rightarrow \text{HxR}$  はすべての魚類と多くの甲殻類の筋肉においてみられる。この経路をたどるのは、これらの筋肉において、ヌクレオチドの磷酸結合を加水分解する 5'-ヌクレオチダーゼの活性に比べて AMP デアミナーゼの活性がきわめて強力なためである。この経路のうち  $\text{ATP} \rightarrow \text{IMP}$  の反応は速やかであり、それに比べて  $\text{IMP} \rightarrow \text{HxR}$  の反応は遅いので、結果的には、死後速やかに IMP が蓄積し、その後徐々に IMP が減少することになる。

第2図の  $\text{AMP} \rightarrow \text{AdR} \rightarrow \text{HxR}$  は多くの軟体動物(イカ、タコ、貝類)と一部の甲殻類の筋肉にみられる。

第3図 ベラ貯蔵中の ATP 関連物質の変化 (0°C)



第4図 イカ貯蔵中の ATP 関連物質の変化 (17°C)



これらの筋肉においては、AMP デアミナーゼの活性が微弱であるために、5'-ヌクレオチダーゼの作用が優先して AMP は AdR に分解され、この AdR は強力な AdR デアミナーゼの作用によって直ちに HxR さらに Hx となる。これらの場合、 $\text{ATP} \rightarrow \text{AMP}$ ,  $\text{AdR} \rightarrow \text{HxR}$  の反応はきわめて速やかなために AMP が死後一時的に蓄積し、その後 HxR, Hx へと徐々に分解されてゆくことになる。

これら2つの分解経路を示す実験例を第3図、第4図に示す。

いずれの場合も、ヌクレオチド (IMP または AMP) は死後短時間で極大に達し、その後徐々に減少することが明白である。これらの図ではヌクレオチドの分解産物を  $\text{HxR} + \text{Hx}$  であらわし、この合計量が死後ほぼ一定速度で増加することを示しているが、魚介類の種類によってこの分解産物の組成は異なっている。アジ、サケ、メカジキなどでは HxR, ヒラメ、カレイなどでは Hx がヌクレオチドの分解量に見合うだけ蓄積するようであり、魚種によっては両者が共存している場合もある。

以上の  $\text{ATP} \rightarrow \text{HxR}, \text{Hx}$  の変化は、腐敗(微生物の作用)に先行し、筋肉に本来含まれている酵素の作用によって進行するのが普通である。

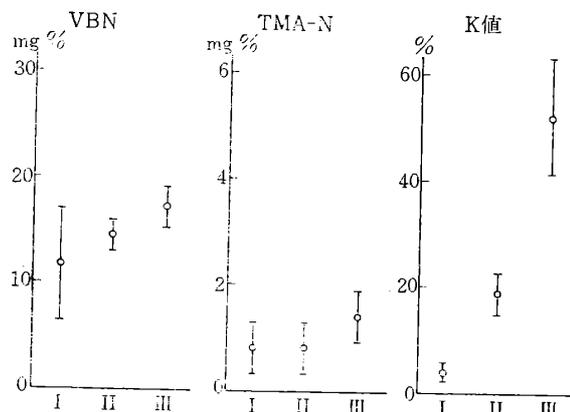
## ATP 関連物質の死後変化による鮮度判定

魚介類筋肉における ATP の一連の死後変化は上述のように自己消化的に進行するので、この変化が普遍的であれば、従来の多くの鮮度判定法が bacterial freshness (細菌的ないし腐敗的鮮度)の指標を求めるものであったのとは違って、enzymatic freshness(自己消化的鮮度)の指標となり得る。このような観点から ATP の一連の変化をみると、 $\text{ATP} \rightarrow \text{IMP}$  (軟体動物などでは AMP) の変化はきわめて速かであり、苦悶死させたものでは死直後でも ATP がほとんど含まれていないこともあるので、一般的な鮮度の指標としては不適當である。したがって、第3, 4図からもうかがえるように、 $\text{IMP(AMP)} \rightarrow \text{HxR}, \text{Hx}$  の変化が鮮度の指標として注目されることになるのは当然であろう。

数々の魚介類について各種貯蔵条件下での ATP 関連物質の消長を調べた研究報告がすでにあり、ほとんど例外なしに、 $\text{IMP(AMP)} \rightarrow \text{HxR}, \text{Hx}$  の変化が、腐敗が始まるまで、ほぼ一定速度で進行することが確かめられている。その上、この IMP は魚介類のもっとも重要な旨味成分(軟体動物における AMP も、それ自身の旨味は弱い、食味を調和させる働きがある)であり、この含量を魚介類の flavor quality(味覚的品質)の指標にしようとの提案もある位であるから、その分解程度は食べ物としての品質と密接に関係する筈である。例えば、経験

第5図 各種魚介類の VBN, TMA-N およびK値  
の平均値と95%信頼区間

I : 即殺魚 II : 高級市販品 III : 大衆的市販品



的に品質が低下しやすいことが知られているタラ, サバでは IMP の分解速度が早く, 品質低下の緩慢なタイ, ヒラメでは分解速度が遅いという実験結果がある。この実験結果は IMP の分解程度が単に新しさの目安となるだけでなく, 品質ないし品質維持程度の指標となり得ることを示す一例である。

IMP(AMP) の分解程度を鮮度の指標とすることの妥当性を実証した典型的な実験例を第5図に示す。この結果は, 経験的に磨きぬかれた品質識別能力をもつ魚市場仲売人や, すし店職人が判断した品質と理化学的な鮮度の指標との, 相関関係を調べて得られたものである。図中の I は即殺魚, 13種15検体, II は高級マグロ, 高級すし店のすし種など品質の優れた市販魚介類, 24種67検体, III は大衆的すし店すし種, 23種33検体であり, それぞれ平均値と95%信頼区間で示されている。この図から明らかかなように, 3グループ間で品質的な差があるにもかかわらず, VBNとTMA-Nの分析値はグループ間で明瞭な差が認められなかった。一方K値(ヌクレオチド分解率, 後述)はグループ間で明瞭な差を示し, 即殺魚は5%程度, 高級品は20%程度, 大衆品は50%前後であった。このことから, VBNやTMA-Nと違って, K値は腐敗前の魚介類の鮮度, 「生きの良さ」の指標としてきわめて信頼性が高いといえる。

これらの研究の積み重ねによって, IMP(AMP)→HxR, Hxの変化は, 適確に測定さえすれば, [1]の最後に述べた鮮度判定法としての必要条件①~③をほぼ満足することが明らかになったわけである。

#### K 値および Hx 含量測定法

ヌクレオチドの分解程度によって魚介類の鮮度を判定することの原理的妥当性は上述の通りであるが, 具体的に測定する方法は次の二つに大別できる。一つは ATP

関連物質を分離定量し, ヌクレオチドの分解率を算出する方法であり, 代表的なものにK値がある。今一つはヌクレオチドの分解産物である Hx を測定する方法である。

・K値測定法: K値は次式によって算出する。

$$K(\%) = \frac{B}{A} \times 100$$

A: 筋肉抽出液の 250m $\mu$  における吸光度 (ATP 関連物質の総量に比例)

B: 強塩基性陰イオン交換樹脂 (Cl<sup>-</sup> 形または HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形) によって筋肉抽出液から分離した (HxR+Hx) 画分の 250m $\mu$  における吸光度

[斉藤・新井・松吉: 日水産 24, 749 (1959)]

・Hx 含量測定法: 筋肉抽出液中の Hx のみをキサンチンオキシダーゼで酸化して尿酸とし, それを比色定量する。HxR を蓄積する型の魚介類の場合は, ヌクレオシドフォスホリラーゼを併用し, HxR→Hx の反応を同時に進行せしめる必要がある。

[江平・内山: 日水産 35, 1080 (1969)]

以上の方法は, その後の努力によって, 自動分析が可能になり, 測定に要する時間はかなり短縮されたが, 筋肉からの抽出液の調整 (とくに Hx 含量を測定する場合, 完全に抽出する必要がある) に手間がかかること, 特別の装置ないし試薬を必要とすること等, 現状では, [1]の最後に述べた鮮度判定法としての必要条件④~⑥を必ずしも満足しているとはいえない。しかしながら, 従来の各種鮮度判定法に比べて信頼性の高い方法であるだけに, 分析技術上の問題点を解決しなければならない。

以上, 現在までに提案されてきた数多くの魚介類鮮度判定法について, その概略を述べたが, これらは, 一部の食品工場で品質管理などの目的に利用されることはあっても, 魚市場などの現場ではほとんど利用されていないのが現状である。その理由として個々の方法に上述のような欠点があることを挙げるができるが, そのほかに根本的な理由がある。それは, 複雑な要因がからみあって起る魚介類の品質変化を特定の指標によって過不足なく表現しようとするに無理があるということである。例えば「生きの良さ」の指標として信頼性の高いK値にしても, 筋肉蛋白の冷凍変性にもとづく品質低下の指標として常に有効であるとは限らないし, また, 第5図の結論を導いた研究に用いられた分析試料のなかにはK値が低いのにかなりの数の大腸菌が検出されている例もある。

このように, 理化学的鮮度判定法は, それがどんなに優れたものであっても, 特定の性質ないし成分の変化を

## 魚介類の鮮度判定法

指標とする限り、万能ではあり得ない。したがって、万全を期するためには、魚介類の品質を左右するいくつかの要因のうち影響力の大きいものを、目的に応じて（普通の場合、鮮度判定は何らかの目的のための手段である）いくつかを選び、それらの要因をそれぞれ代表する複数の指標を組み合わせて用いざるを得ないようである。

## 参考文献

- 1) 天野慶之：「魚肉鮮度検査法」，公衆衛生社(1949)
- 2) G. A. Reay・J. M. Shewan：「The spoilage of fish and its preservation by chilling」，Adv. Food Res. 2, 343(1949)
- 3) Y. Tomiyasu・B. Zenitani：「Spoilage of fish and its preservation by chemical agents」，Adv. Food Res. 7, 41(1957)
- 4) 高瀬明・尾藤方通：「水産動物の腐敗と中毒」，積文堂出版(1959)
- 5) 斉藤恒行：「水産動物筋肉におけるATPならびに関連化合物」，日水産 27, 461(1961)
- 6) R. Kreuzer：「The technology of fish utilization」(International symposium at Husum, 1964), Fishing News Ltd, London(1965)
- 7) 昭和40年度日本水産学会秋期大会シンポジウム：「水産動物筋肉におけるりん酸代謝に関する諸問題」
- 8) 昭和42年度日本水産学会秋期大会シンポジウム：「魚貝類の鮮度判定法の展望と問題点」
- 9) M. L. Fields・B. S. Richmond・R. E. Baldwin：「Food quality as determined by metabolic by-products of microorganisms」，Adv. Food Res. 16, 161(1968)
- 10) 内山均・江平重男：「魚類の鮮度判定に関する研究論文集」，魚肉ソーセージ No. 169, 41(1969)
- 11) 内山均・江平重男：「核酸関連化合物からみた魚類鮮度化学研究の現状」，日水産 36, 977(1970)
- 12) 谷川英一：「水産物の鮮度保持・管理」，恒星社厚生閣(1970)
- 13) 内山均：「魚類鮮度研究の現状とその応用」，食衛誌 12, 267(1971)

## 新 刊 紹 介

## 有本邦太郎・高木茂明共著 調理と加工のための食品科学

(A5判224ページ 定価880円 光生館)

調理を行なう場合食品についての知識が必要なことは今更述べる必要もないが、調理をするということを考えて書かれた食品学の著書は余り多くない。そういう点を考慮し、調理をする、あるいは食品加工を行なう場合の変化を考えながら書かれたのが本書である。

有本先生については今更紹介する必要もないと思うが本会の顧問でもあり、国立栄養研究所の所長として長い間栄養の研究、指導をされ、現在は神奈川県栄養短大で研究を続けておられる。高木先生は有本先生のもとで研究を続けられ現在は岡山大学の助教授として

活躍されている方である。

有本先生は単に栄養学だけではなく、食品学、調理科学にも関心が深く、それぞれの著書も多数あるだけに調理、加工ということを考えての食品学を書かれるには適任の先生といえよう。内容は食品の一般成分、食品の特殊成分、肉と肉加工品、乳と乳加工品、卵と卵加工品、穀類とその用途、野菜と果物、食品添加物、強化食品からなっており、興味深い著書である。

(元山)