

## エタノールによる魚介類およびその製品の品質判定(2)

誌名	東海区水産研究所研究報告
ISSN	00408859
著者名	飯田, 遥 徳永, 俊夫 中村, 弘二 太田, 佳子
発行元	東海区水産研究所
巻/号	104号
掲載ページ	p. 83-90
発行年月	1981年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## エタノールによる魚介類およびその製品の品質判定—II.

### 鮮魚の貯蔵中におけるエタノール含量の変化

飯田 遙・徳永俊夫・中村弘二・太田佳子

## Usefulness of Ethanol as a Quality Index of Fish and Fish Products-II.

### Changes of Ethanol Contents in Raw Fish During Storage.

Haruka IIDA, Toshio TOKUNAGA, Kooji NAKAMURA and Yoshiko OOTA

**Abstract:** Recently, authors studied the relation between the quality of canned albacore and its content of ethanol, and reported that ethanol content seemed to be useful as an index of the quality of marine canned products.

So first, in this paper, the analytical method of ethanol in fish by gas-chromatography was examined. And then ethanol content of several species of fish during storage at 1—3 °C were measured and discussed in comparison with TMA-N content, volume of volatile components and pH. The sample fish used in this investigation were sardine, mackerel, yellow tail, alaska pollack, sand fish, horse mackerel and tuna. The results obtain were as follows;

1) The analytical method of ethanol used was as follows; An extract with sat. picric acid from fish meat was bubbled with synthetic air, and volatile components in this extract were led into a U tube that was immersed in liquid oxygen and trapped under the following conditions; air flow rate—80 ml/min., water bath temp.—70 °C and flow time—10 min.

Then the U tube was connected to GLC, and volatile components in the U tube were led to GLC and analyzed. The recovery of ethanol in this method was about 80%, and was enough for practical purposes.

2) Ethanol contents of raw fish increased during storage. And the ethanol contents of all fish species were 3—5 ppm except for sand fish, when the odor of spoilage was first perceived by sensory evaluation test.

3) Changes of TMA-N and total volume of volatile components were similar to that of ethanol contents. The pH of alaska pollack, sand fish and horse mackerel increased until about 7.0—8.0 area during storage. But the pH of other fishes was in the 5.5—6.5 area and there was little changes during storage.

4) When pH were below 6.7, the ratios of volatile TMA to total TMA content in fish were 0.2—0.5%, but ewhn the pH were above 6.7, the ratios were 1—5%.

5) Commercial can were analyzed, and much ethanol was measured in flake pack of canned yellow fin and small piece pack of canned pink salmon.

先に著者らは、官能的評価の著しく異なるビンナガマグロ水煮缶詰の臭気成分を分析し、不良缶に多量のエタノールが検出されることを報告した<sup>1)</sup>。

魚介類の鮮度が低下すると、その筋肉中にエタノールが生成することは古くから知られている<sup>2-7)</sup>。もし、エタノールの生成量が鮮度低下とともに一定の傾向で増加し、さらに缶詰等の加熱密封食品中から定量的に検出できれば、製品中のエタノールを測定することにより原料の鮮度および製品の品質を推定することが可能と考えられる。

水産加工品の原料および製品の品質判定の指標として、多くの物理的および化学的特性が提案されているが、缶詰のように加熱処理した製品に対しては、核酸関連物質<sup>8)</sup>のような、熱に安定な成分を指標として判定する方法が用いられているにすぎない。そこで、著者らはエタノールを指標とする簡易な、加熱密封食品の原料および製品の品質判定法の開発を目的として今回の実験を行なった。本報告では、主として鮮魚の貯蔵中のエタノール量の変化とトリメチルアミン (TMA)、総臭気量 (揮発性成分) および pH などを対比しながら検討した。

## 方法と結果

1) **エタノール捕集法** 試料を等量の飽和ピクリン酸とともにホモジナイズ後、7,000 rpm で10分間遠沈し、その上清をガーゼで濾過して濾液を試料液とした。試料液の 2 ml を用いて前報<sup>1)</sup>と同様な装置により揮発性成分を捕集した。但し、前報の条件ではエタノールの回収が十分でないので湯浴温度等について検討を加えた。種々の条件における回収率を表 1 に示した。湯浴温度を高く、合成空気流量を多くすることにより試料液中のエタノールの揮散量は多くなったが、同時に試料液中の水分揮発量も多くなり、U 字管中で氷結し、U 字管が詰る原因となった。種々検討の結果、湯浴温度 70°C、合成空気量毎分 80 ml、捕集時間 10 分と定めた。この条件では添加したエタノールの回収率は約 80% であった。

GLC の条件は次の通りである。装置；島津 GC-4CM、充てん剤；Porapak QS、カラム；1.5 m × 3 mm ガラスカラム、カラム温度；150°C で 10 分、その後 200°C まで昇温して残留物を除いた。注入口温度；170°C、キャリアーガス；N<sub>2</sub> 30 ml/min.、検知器；FID、インテグレーター；島津 E-1A。

2) **臭気量の測定法** 前報の方法<sup>1)</sup>に準じて測定した。すなわち、細切した肉 5 g を用い、湯浴温度 40°C、合成空気量毎分 50 ml、捕集時間 10 分で臭気を捕集した。GLC 分析時のカラム温度は 150°C で 10 分、その後毎分 5°C ずつ 190°C まで昇温し、全体で 90 分間 GLC 分析を続けた。このほかの条件はエタノール測定時と同様である。

表 1. エタノール (EtOH) 添加回収試験

(1) 流量 80 ml/min. 10 min.

水 1 ml + 飽和ピクリン酸 1 ml + EtOH 5 μg

温度	測定 EtOH 量	回収率
70°C	3.905 μg	78.1%
75	3.960	79.2
80	4.305	86.9

(2) 温度 70°C, 流量 80 ml/min. 10 min.

アジ抽出液	添加 EtOH 量	測定 EtOH 量	回収率
2 ml	...	1.87 μg	...
2	2.5 μg	3.86	79.8%
2	5.0	5.9	80.8

表2. 試料魚

	T. L.	B. W.	供試尾数
マイワシ	17 cm	40 g	各回3尾
サバ	39	586	1
ハマチ	47	1,086	1
スケトウダラ	46	741	1
ハタハタ	17	39	6
アジ	18	54	4
マグロ	...	...	切身

3) **TMA-N 含量の測定** 徳永の方法<sup>9)</sup>に準じて、GLCで分析した。GLCの条件は次の通りである。装置；島津GC-4BM, 充てん剤；クロモゾルブ103, カラム；3m×3mm ガラスカラム, カラム温度；140°CでTMAを測定後200°Cまで昇温して残留溶剤を除去した。注入口温度；170°C, キャリヤーガス；N<sub>2</sub> 30 ml/min., 検知器；FID。

4) **試料** 試料として用いた魚種を表2に示した。試料魚はマグロを除いてラウンドのまま1~3°Cの恒温器中に貯蔵し、一定期間毎に取り出して供試した。マイワシ, ハタハタ, アジは3~6尾の普通肉を採り、細片にしてから均一にしたものを使用した。マグロはブロック状のものを切り取り試料とした。サバ, ハマチ, マグロについては普通肉の他に血合肉についても分析した。なお, マイワシは茨城県下の漁港で陸揚げ直後のものをドライアイスで凍結して持ち帰ったもの, その他の魚種は築地魚市場で購入した鮮度の良いものを用いた。

5) **鮮魚の貯蔵中における各成分の変化** 図1~7に貯蔵中のエタノール, TMA-N, pHおよび総臭気量の変化を魚種別に示した。総臭気量はインテグレーターのカウント数で示した。横軸の下に示した矢印はなまぐさ臭または鮮度低下臭が官能的に認められた時点である。また, 実線で普通肉, 破線で血合肉についての測定値を表わした。図1, 2の下に各測定項目別のマークを示したが, これは図1~7に共通するものである。以下測定項目別に述べる。

**pH** マイワシ, サバ, ハマチ, アジ, マグロ等の赤身魚の普通肉では試験開始時のpHが5.6~6.4と低く, アジを除くと貯蔵期間中ほとんど変化がなかった。アジのpHは例外で, 貯蔵中に6.4から7.9付近まで上昇した。一方, 白身魚のスケトウダラとハタハタのpHは高く, 貯蔵の初期から7.0付近で, 貯蔵中さらに7.5~8.0付近まで上昇し, 腐敗臭が発生する頃から逆に低下した。普通肉と血合肉のpHを比較すると, サバ, ハマチでは血合肉の方がやや高いが6.0~6.4の間にあった。一方, マグロの血合肉のpHは6.6~7.7と高い値を示した。

**エタノール含量** エタノール含量は白身魚のスケトウダラ, ハタハタでは貯蔵4日目以降から, その他の赤身魚では少し遅れて, ほぼ6日目以降から急増し, その後も増加し続けた。腐敗臭発生時のエタノール含量は魚種により異なり, マイワシ, サバで13 ppm, アジ, マグロ, スケトウダラ, ハタハタでそれぞれ20, 26, 32, 85 ppmであった。また, ほぼ全魚種を通じて, 官能判定で鮮度低下臭(なまぐさ臭)が発生した時点(図中の矢印)からエタノール量の急増が認められた。

血合肉と普通肉の間では, エタノール含量にはとくに大きな差はみられなかった。

**TMA-N 含量** TMA含量変化はエタノールのそれと同様な消長を示した。先に, エタノールが急増した時点と官能的に認められる鮮度低下臭の発生時期が, ほぼ一致すると述べたが, TMAとエタノールはよく似た消長を示すことから, 鮮度低下臭にはTMAの関与も大きいものと思われる。また, スケトウダラ, ハタハタ, アジのTMA量は, 腐敗臭発生時点で30~100 mg/100 gで他の魚種のそれ(5~20 mg/100 g)に比して多かった。

血合肉と普通肉とでTMA量を比べると, エタノール含量と同様, とくに目立った差異は認められなかつ

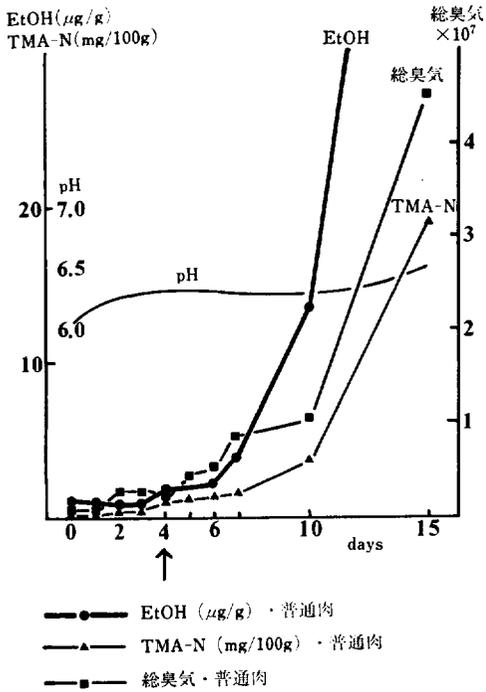


図1 マイワシの経時変化

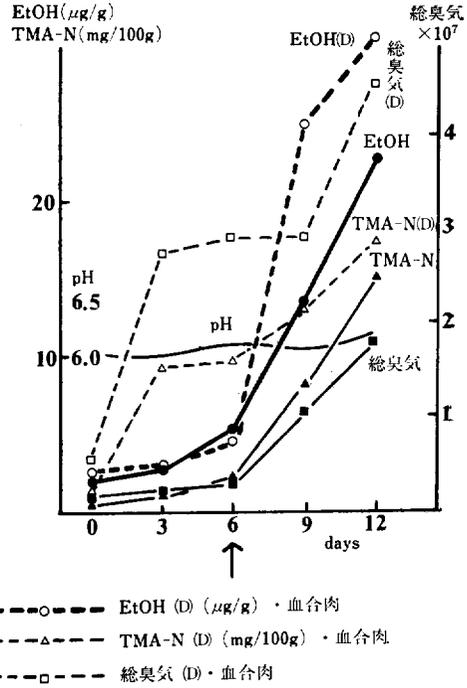


図2 サバの経時変化

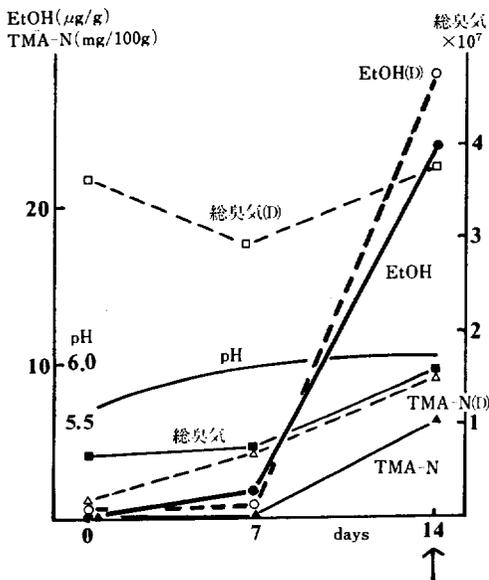


図3 ハマチの経時変化

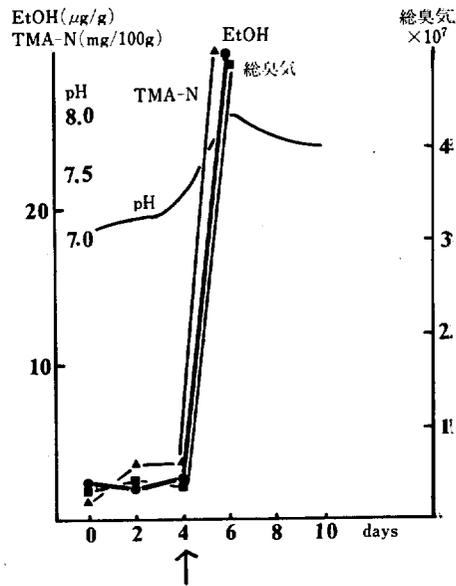


図4 スケトウダラの経時変化

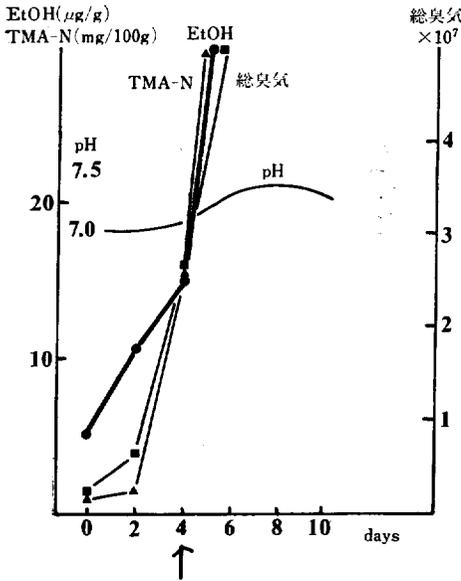


図5 ハタハタの経時変化

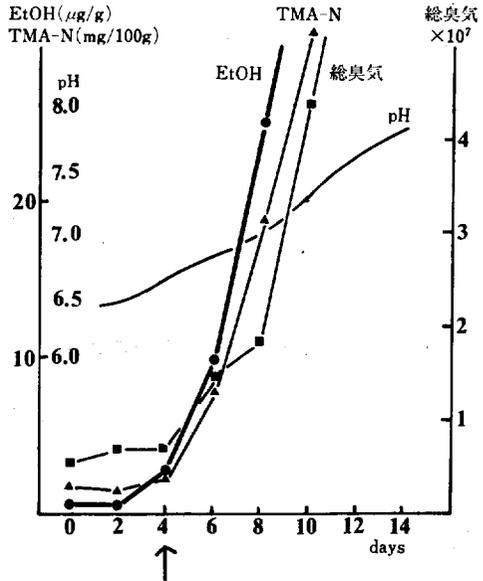


図6 アジの経時変化

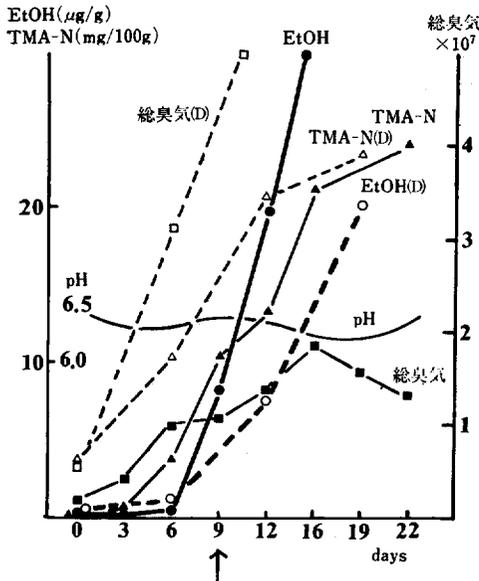


図7 マグロの経時変化

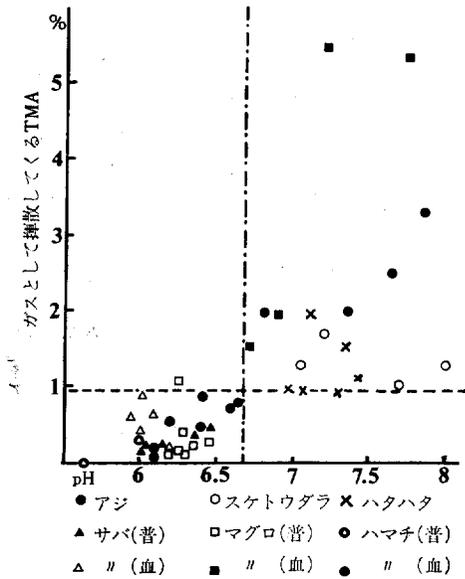


図8 pHと臭気中のアミン量(含量に対する%)の関係

- アジ
- スケトウダラ
- × ハタハタ
- ▲ サバ(普)
- マグロ(普)
- ハマチ(普)
- △ "(血)
- "(血)
- "(血)

た。

**総臭気量** 総臭気量も TMA-N 含量と非常によく似た変化を示した。スケトウダラとハタハタの総臭気量は2~4日目以降急上昇したが、マイワシ、サバ、ハマチ、マグロでは6~7日目以降から、前2者に比べ、幾分緩慢に増加した。なお、アジでは両グループの魚種の間中間的な変化であった。

以上の結果から臭気の主成分はスケトウダラ、ハタハタ、アジではエタノールと TMA およびアルデヒド<sup>10)</sup>であり、マイワシ、サバ、ハマチ、マグロではエタノールとアルデヒドと推定された。

なお、エタノール、TMA 含量は血合肉と普通肉の間に差が認められなかったが、臭気量は普通肉に比べて血合肉で非常に多かった。この理由は、血合肉は普通肉に比べて脂質の量が多く、そのため脂質酸化生成物としてのアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類が多量に生成された<sup>11)</sup>ためであろう。

**6) 筋肉の pH と臭気中の TMA 量の関係** 一般に、白身魚は死後の筋肉の pH が高く、ほぼ中性で、しかも鮮度低下とともに pH が上昇する。しかし、赤身魚は死後の筋肉の pH が低く 5.5~6.0 付近になる場合が多く、その後の pH の変化も少ない。また、白身魚では鮮度の低下にともなって TMA 臭が生ずるが、赤身魚では TMA 臭はほとんど感じられないので、全 TMA 中、臭気として揮散する TMA の割合と pH の関係を調べた。

臭気中の TMA は、臭気捕集用の U 字管中のビーズを KOH 処理し、TMA-N 測定用の GLC 装置に接続して測定することにより、TMA を感度よく定量することができた。この方法により、さきの pH と TMA の揮散割合を調べた結果を図 8 に示した。

筋肉 pH が低い場合は TMA はガスとして揮散し難いが、pH の上昇とともに揮散しやすくなる傾向がみられ、pH 6.7 付近を境にして揮散する TMA の割合が大きく異なることが確かめられた。すなわち、pH が 6.7 より低いときは揮散する TMA の割合は 0.2~0.5% にすぎないが、6.7 より高いときは 2% 前後、場合により 5% を超えることがあった。

**7) 市販缶詰の分析結果** 試みに、以上述べた方法を用いて 2, 3 の市販缶詰のエタノールと核酸関連物質を分析した。試料とした缶詰は、調味料等の影響をさけるため、いずれも油漬け、または水煮缶詰を用いた。なお、価格はスーパーマーケットでの購入(昭和55年8月)価格である。

試料缶詰は開缶後、直ちに傾斜して液汁を除き、中心部の肉を試料として分析した。核酸関連物質の測定には酵素法<sup>9)</sup>を用いた。結果を表 3 に示す。試料缶 No. 2~5 のマグロ缶詰では No. 4 のキハダフレーク缶のエタノール量が比較的多く、しかもヒポキサンチン (Hx) 比もかなり高いことは、この缶詰の原料の鮮度が悪かったことを示唆するものであろう。No. 6~7 のマス水煮缶詰では、エタノール量はマグロ缶詰より低い、No. 7 の細肉缶詰のエタノール量は No. 6 の普通肉の缶詰の約 2 倍で、Hx 比も高かった。従って、No. 7 の缶詰の原料は No. 6 の缶詰原料に比べて鮮度が劣っていたものと言える。このように、少なくとも魚の水煮あるいは油漬け缶詰の品質判定の指標の一つとして、エタノール含量の有意性が示された。

表 3. 市販缶詰分析結果

試料	缶形 (内容固形量)	価格	EtOH ( $\mu\text{g/g}$ )	Hx (%)	HxR (%)	IMP (%)	pH
1. カツオ油漬	ツナ 3号 (85g)	177円	0.24	6.0	40.4	53.6	5.98
2. ビンナガ "	" 3号 (85)	198	2.48	16.8	51.0	32.2	6.02
3. " "	" 2号 (155)	278	2.77	5.9	29.9	64.2	5.95
4. キハダフレーク "	" 2号 (185)	190	4.40	36.3	31.6	32.1	6.40
5. ビンナガフレーク "	" 2号 (185)	285	0.33	8.0	32.8	59.1	5.95
6. カラフトマス水煮	平 2号 (220)	297	0.61	15.8	56.1	28.2	6.40
7. " " (細肉)	" 2号 (220)	215	1.37	37.0	49.1	13.9	6.60
8. サバ水煮	" 2号 (220)	100	0.89	6.1	46.2	47.6	6.22

## 考 察

微量のアルコールを測定する方法としては、GLC法以外に微量拡散法<sup>12)</sup>があげられるが、アルコール量がある程度より少ない場合には、濃縮操作が必要となる。濃縮の際、もし水が共存すると、共沸現象のため通常の方法では水とアルコールは分離できない。このような点を考慮すれば、本法の場合のエタノールの回収率(80%)は、ほぼ満足できる結果と思われる。さらに、検出限界としては、エタノール2 $\mu\text{g}$ を本法で測定するとチャート上で丁度フルスケールとなるので、その10%の0.2 $\mu\text{g}$ 以上のエタノールが試料液に含まれていれば測定可能である。実測の際に、鮮度がそれ程低下していない試料では、チャート上でエタノールのピークの前(アセトアルデヒド)、後(プロピオンアルデヒド)のピークはそれほど大きくならないので、0.2 $\mu\text{g}$ 以下の分析が可能な場合もあった。

各種の魚の筋肉中のエタノール含量と鮮度に対する官能判定(マグロ以外は魚全体の)の結果を対比すると、マイワシ、サバ、スケトウダラ、アジではエタノール量が3~5 ppm、マグロおよびハタハタでは8~15 ppmを越えると鮮度低下臭が官能的に認められることが確かめられた。

マグロは、鮮度低下臭が発生するまでに長期間の貯蔵が必要であり、官能判定も難しかったので、全官能判定者の判定結果を総合的にみて、鮮度低下臭の発生時点を9日目としたが、一部の判定者は6日目ですでに「やや油臭」を感じており、またTMA量も6日目から急増している。これらのことを考慮して、6日目と9日目の間を鮮度低下臭の発生時点とすれば、マグロも他の魚種と同じく3~5 ppmのエタノール含量をもって鮮度低下の判定基準とすることができるであろう。ハマチでも同様と思われる。

ただし、ハタハタは購入時点からエタノール含量が5.12 ppmと多く、2日目にすでに10 ppmを超えた。しかし、TMA量は2日目で1.5 mg/100 gと少なかった。このような例もあるので、上記の基準値についてはなお、検討が必要であろう。

エタノールは貯蔵期間中増加するが、アルデヒド類は貯蔵期間が長くなるにつれ、一旦増加した後減少する。この理由として、アルデヒドの生成量に限度があり、かつ空气中に揮散して減少するのか、あるいは、他の物質に変化したために減少するのかが明らかでない。鮮魚貯蔵中のエタノール生成の原因として Lerke<sup>13)</sup>は解糖作用、アミノ酸の微生物による作用を指摘しているが、加えて、上述のアルデヒド類の減少傾向からみて、アセトアルデヒドの還元による生成もまた考えられる。

さらに、少数例ながら市販缶詰の分析結果を示した。これに示したエタノール量が、製品の原料から製品まで一定であるとは限らない。なぜなら、カツオ、ビンナガマグロ等の缶詰は蒸煮、放冷、整形などの工程を経て製造される。また、マスやサバの缶詰でも必ずバキュームパックが行なわれているので、それらの工程中にエタノールが揮散する可能性が十分考えられるからである。Hillig<sup>4)</sup>は、蒸煮工程中に揮散、消失するエタノールは生原料に含まれるエタノール量の約半量であるが、原料の鮮度の良いものと悪いものではエタノール含量が大きく異なるので、両者を比較する上では蒸煮工程中のエタノールの消失はあまり大きな問題ではないと報告している。

本報の結果とHilligの結果<sup>3-6)</sup>を比較すると、各鮮度でのエタノール含量はHilligの分析結果の方が約10倍多い。この原因は試料の違いによるのか、測定法の違いによるもので明らかではない。Hilligの方法は、アルデヒド類を除去した後、アルコールをアルデヒドに替えて測定する点が本法と異なる。本法で用いたGLCの充てん剤Porapak QSは各成分を分子量順に分離し、かつ、エタノールのピークはアセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドの中間に現われるので、本法では間違いなくエタノールのみを測定していると考えられる。

今後、アルコール含量の測定条件などをさらに吟味し、鮮度の異なる原料および製品中のエタノール含量と官能判定結果との関連などを検討する予定である。

## 要 約

加熱密封包装食品中のエタノール含量が製品の品質の指標として有効と考え、エタノールの定量法および鮮魚貯蔵中のエタノール含量の変化について検討した。試料として、マイワシ、サバ、ハマチ、スケトウダラ、ハタハタ、アジ、マグロを用い、1~3°Cに貯蔵し、その間のエタノール、TMA-N、臭気(揮発性成分)の含量およびpHを測定した。なお、市販缶詰についても少数例ながらアルコール含量等を測定した。

- 1) 筋肉中のエタノールは飽和ピクリン酸抽出物から揮発性成分を捕集し、GLCに導入して分析した。この方法によるエタノールの回収率は約80%であった。
- 2) エタノール量は試料魚の貯蔵期間とともに増加したが、官能的に鮮度低下臭が発生したと判定された時点から急増する傾向がみられた。この時点でのエタノール含量は、ハタハタを除いて3~5 ppmであった。
- 3) TMA-N量、総臭気量の変化パターンはエタノール量のそれとほぼ同じ傾向を示した。
- 4) 筋肉中の全TMAのうち揮散するTMA量はpHに大きく影響され、pH 6.7以下では0.2~0.5%、pH 6.7以上では1~5%であった。
- 5) いくつかの市販缶詰について分析したところ、キハダマグロフレークとマス細肉缶詰に比較的多量のエタノールが検出されたものがあった。これらの缶詰ではともに缶詰肉中のヒポキサンチン比がかなり高く、原料の鮮度が悪いものであったと推定された。

## 文 献

- 1) 飯田 遙・徳永俊夫・中村弘二：本誌，104，77—82 (1981)。
- 2) HOLADY, D. A. : *J. AOAC*, 22, 418 (1939)。
- 3) HILLIG, F. : *ibid.*, 41, 763—775 (1958)。
- 4) HILLIG, F. : *ibid.*, 41, 776—781 (1958)。
- 5) HILLIG, F., SHELTON, L. R. and LOUGHREY, J. H. : *ibid.*, 42, 702—708 (1959)。
- 6) HILLIG, F., SHELTON, L. R. and LOUGHREY, J. H. : *ibid.*, 43, 433—439 (1960)。
- 7) LERKE, P. A. and HUCK, R. W. : *J. Food Sci.*, 42, 755—758 (1977)。
- 8) FUJII, U., SHUDO, K., NAKAMURA, K., ISHIKAWA, S. and OKADA, M. : 日水誌，39, 69—84 (1973)。
- 9) 徳永俊夫・飯田 遙・三輪勝利：同誌，42, 219—227 (1977)。
- 10) 飯田 遙・中村弘二・徳永俊夫：本誌，98, 77—85 (1979)。
- 11) 飯田 遙・中村弘二・徳永俊夫：同誌，98, 87—92 (1979)。
- 12) 三輪勝利・飯田 遙：日水誌，39, 1189—1194 (1973)。