

マイワシの揮発性カルボニル測定による品質判定

滝口明秀・堀口辰司

はじめに

近年マイワシの漁獲量増大にともない、その有効利用が求められているが、マイワシは他の多くの魚に比べ、鮮度低下や加工方法にともなう臭気の変化が早く、この臭気は変敗臭と呼ばれ、マイワシ加工品の商品価値を低下させるとともに、消費伸長の障害となっている。

変敗臭の生じ易い原因としては、脂質中に多く含まれている高度不飽和脂肪酸が、酸化によって悪臭を伴う揮発性物質に変化するためであると考えられており、この主成分は揮発性カルボニル^{1) 2)}であるといわれている。

魚類やその加工品の品質判定には諸種の測定法が用いられているが、マイワシ加工品のように、臭気が品質の目安となる場合については、揮発性カルボニル量の測定が実際的な判定法であろうと考えたので、低温貯蔵中のマイワシについてこの方法の有効性を検討したところ、鮮度低下に伴う揮発性カルボニルの生成について、2, 3の知見を得たので報告する。

材料と方法

試験条件：マイワシ（粗脂肪量9.9%）を $-2^{\circ}\sim-5^{\circ}\text{C}$ に保存し、経目的に取り出して、頭、内蔵および骨を除去し、ホモジナイズして試料とし、過酸化物質（以下POVと略す）と揮発性カルボニルを測定した。

揮発性カルボニルの測定方法：図1の蒸留装置を用い、試料100gを水200mlと共にナス型フラスコに入れ、マンテルヒーターで10分間に約50mlの溜出液が得られるように加熱した。

溜出液は氷水中に置いた100ml容メスシリンダーの2-4ジニトロフェニルヒドラジン溶液（5%リン酸液に飽和）50mlに取り、カルボニルを2-4ジニトロフェニルヒドラゾン（以下2-4-DNPと略す）として捕集した。

捕集液100mlを、四塩化炭素40mlを用いて分液ロートに洗い込み、2分間振盪して2-4-DNPを四塩化炭

素層に移し濃縮した、これに内部標準としてオクタデカンを加え、薄層クロマトグラフィー自動検出装置（以後薄層自検出器と略す）およびガスクロマトグラフィー（以下GLCと略す）で測定した。

薄層自動検出器の分析条件

分析器：商品名イヤトロスキャン（ヤترون社製TH-10）

担体：クロマトロッド-SII（ヤترون社製）

展開溶剤：石油エーテル，エーテル，4：1

検出器：水素炎イオン化検出装置

GLCの分析条件

充填剤：10%シリコンGE-SF-96，クロモソープWAW，60/80メッシュ，（ガスクロ工業社製）

カラム：内径3mm，外径5mm，長さ1m，ガラス製
キャリアーガス：窒素ガス，流量20ml/min

分析温度：カラム温度 240°C ，注入口および検出器温度 250°C

検出器：水素炎イオン化検出装置（島津製作所製）

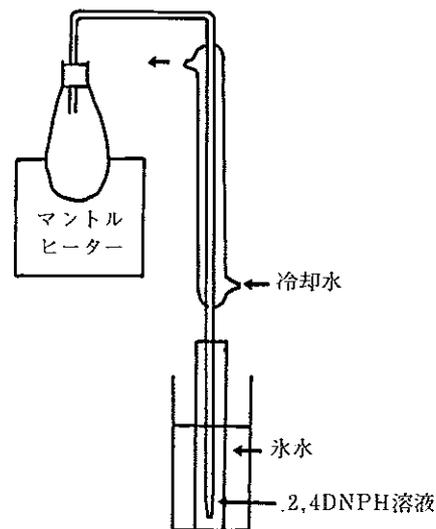


図1 蒸溜装置

結 果

図2に揮発性カルボニル（以下カルボニルと略す）とPOVの経日変化を示した。カルボニル量とPOVは28日目までは共に増加しているが、POVは28日目以後は減少している。これに対しカルボニル量は28日目以後も増加を示した。

カルボニル捕集のためナス型フラスコ中で加熱されたマイワシ肉の臭気の官能的な変化をみると、初期には薄い甘さを感じたが、保存7日目ではわずかに不快臭が混り始め、13日目以後は明らかに油焼け臭を感じた。

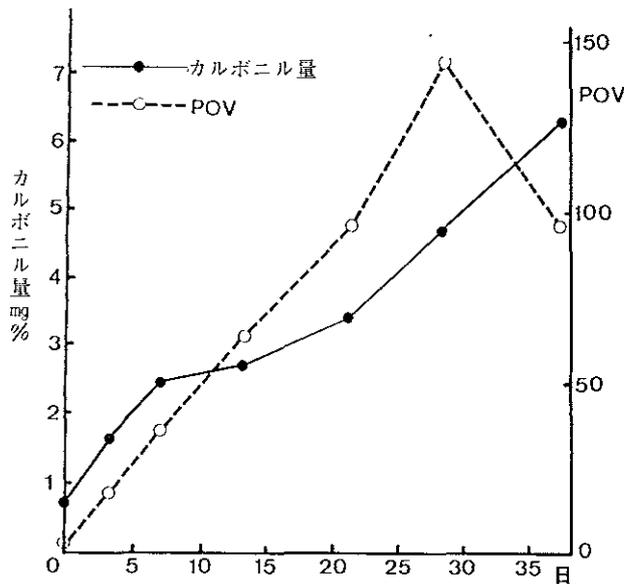


図2 冷蔵マイワシの揮発性カルボニル量とPOVの経日変化

得られたカルボニルの質的な変化を調べるため、薄層自動検出装置で展開したところ、図3に示すように保存開始時、7日、28日目では展開パターンに違いがみられた。

保存開始時のものは、1つのピークのみが得られたが、7日、28日目のものは、3つのピークが得られた。これらのピークをRfから検討すると、保存開始時のもので得られたピークは他のものの第1区分に相当することがわかった。

この3区分の経日的な量の変化は図4に示した。保存初期の鮮度良好時にはカルボニル量は少なく、第1区分のみの臭気であるが、保存日数とともに第2、第3区分が増加し、13日目以後では第2、第3区分の合計は全体の過半量を占めるようになった。

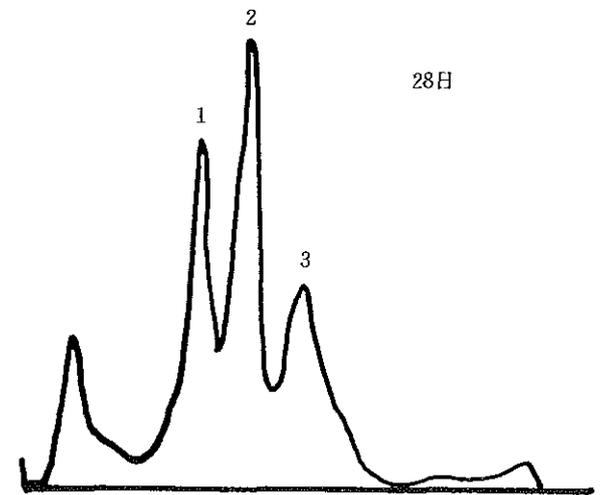
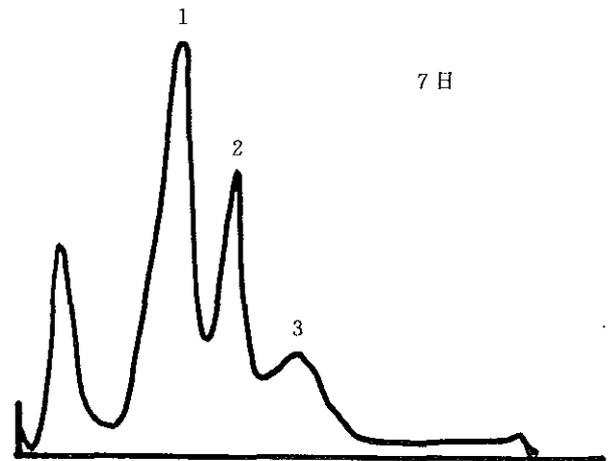
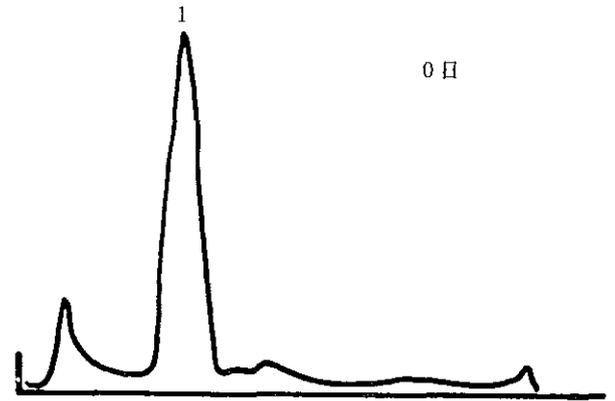


図3 冷蔵マイワシより採集したカルボニルの薄層クロマトグラムを経日変化

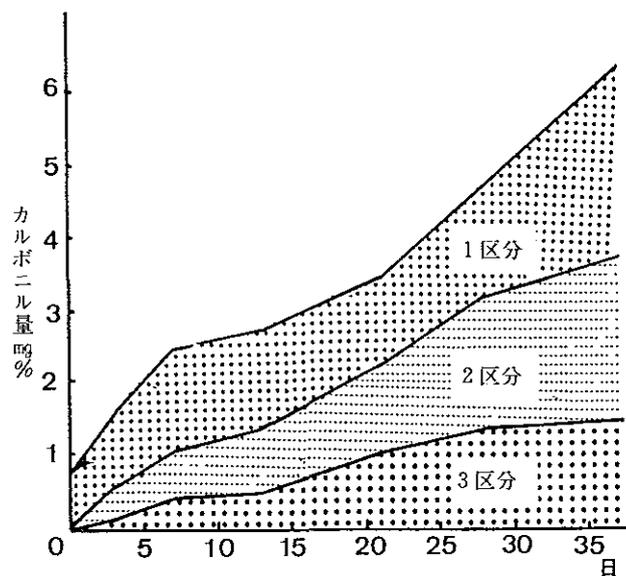


図4 カルボニル各区分の経日変化

これら3区分をGLCで分析した結果を図5に示した。第1区分はアセトアルデヒド、第2区分はプロピオンアルデヒド、第3区分はブチルアルデヒドおよびそれ以上の炭素数のアルデヒドの存在が認められた。

考 察

カルボニル量の経日変化は図2に示すようにPOVの変化と同様に保存日数とともに増加傾向を示していること、カルボニルは酸敗臭気的主要成分と考えられており、本試験においても官能的に臭いの質、量が変化した。このことから、酸化の進行とともにカルボニルによる臭気が強くなることがわかった。

このようにカルボニル量を品質指標とすると、臭気物質を直接定量しているの、諸種の酸化測定値による品質判定に比べ、より具体的な品質判定法となると思われ、特に脂質の酸化による臭気が品質上で問題となる原料や加工品の品質指標として有効と考えられる。

図4および図5により、カルボニルの量的変動に、GLCの同定結果を当てはめると、品質良好な段階ではアセトアルデヒドのみが少量に存在し、官能的な臭気と照合しても、この希薄な臭気は不快感を感じない。

その後品質の低下とともにプロピオンアルデヒドや第3区分の分子量の大きなカルボニルが増加して、カルボニル組成が複雑化してくる。

各々のカルボニルでは、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドが保存の全期間を通して多いが、表1の各アルデヒドの臭気の閾値から考えると、第3区分に含まれるブチルアルデヒドやバレルアルデヒドなどの閾値の低いものが生成量は少なくとも、官能的には

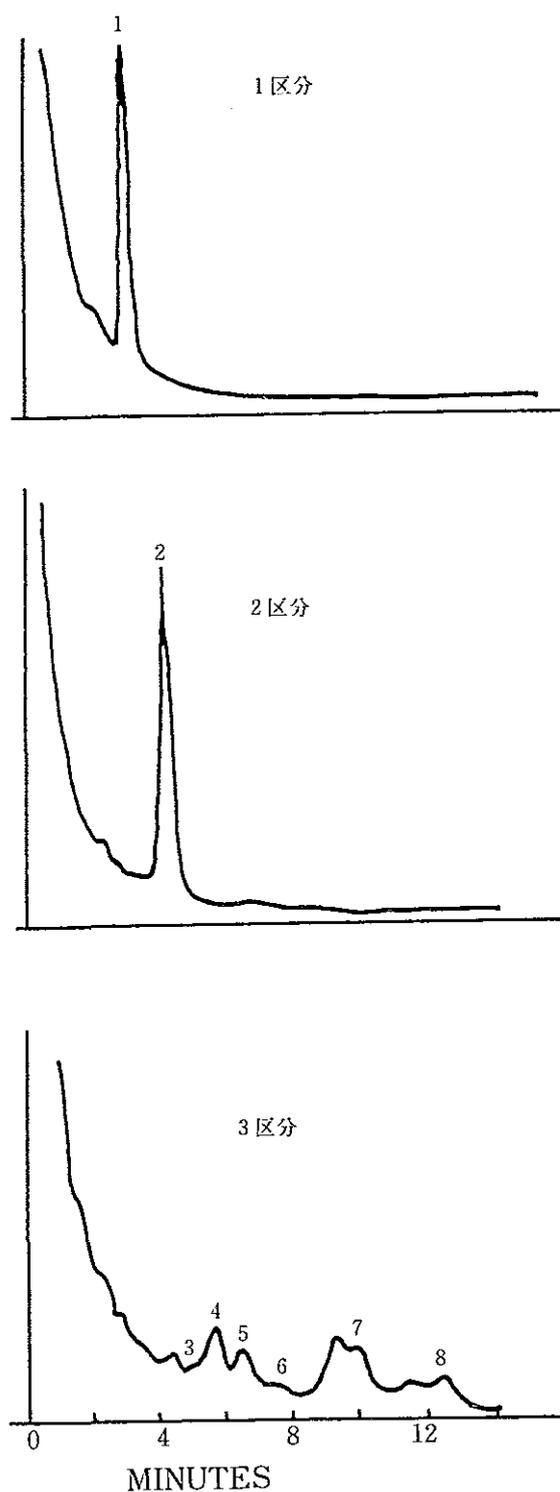


図5 カルボニル各区分のガスクロストグラム

- | | |
|---------------|---------------|
| 1: アセトアルデヒド | 2: プロピオンアルデヒド |
| 3: イソブチルアルデヒド | 4: nブチルアルデヒド |
| 5: イソバレルアルデヒド | 6: n-バレルアルデヒド |
| 7: カプロアルデヒド | 8: ヘプトアルデヒド |

表1 各アルデヒドの臭気

物質名	分子式	臭い	油中の いき値 (ppm)
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	麦芽臭	
プロピオンアルデヒド	C ₂ H ₅ CHO	酸化物臭	1.6
ブチルアルデヒド	C ₃ H ₇ CHO	酸化物臭	0.02
バレルアルデヒド	C ₄ H ₉ CHO	油臭, ベイント臭, 魚臭	0.15
カプロンアルデヒド	C ₅ H ₁₁ CHO	油臭, ベイント臭, 魚臭	0.15
エナントアルデヒド	C ₆ H ₁₃ CHO	果実臭	0.04
カプリルアルデヒド	C ₇ H ₁₅ CHO	牛脂臭, ベイント 臭, 酸化物臭	0.46
ペラルゴンアルデヒド	C ₈ H ₁₇ CHO	牛脂臭, ベイント 臭, 魚臭	0.32
カプリンアルデヒド	C ₉ H ₁₉ CHO	酸化物臭	1.0

油化学便覧 4)

重要な働きをしていると考えられる。

官能的に変敗臭を感じはじめる保存7日目では、第2, 第3区分の増加がみられるが、はっきりと酸化臭を感じる13日目以後では、全体量の増加とともに第2, 第3区分の合計が全体の過半量を占めるようになってくる。

このように変敗臭として嫌われる品質低下時の不快臭は単一のカルボニルではなく、幾種類かのカルボニルが複雑に混り合って形成されるものと考えられる。

このことから品質指標としてカルボニル総量を用いる方法のほかに、各カルボニルの閾値などから考えると第2, 第3区分のような特定のアルデヒドを指標とすることもできるだろう。

また、飯田¹⁾らは丸干しの油焼け臭の原因としてプロピオンアルデヒドとn-バレルアルデヒドを挙げて

いる。更に、冷凍貯蔵魚の品質判定にn-ブチルアルデヒドの増加を測定することが有効としている報告³⁾もある。

このように加工品の種類や貯蔵方法によって変敗臭気の原因となるものが異なることも予想され、カルボニル総量で臭気の強さを判定するためには各々のカルボニル組成の特性を調べることが必要と考えられる。

なお、今回の実験結果からは、不飽和カルボニルが同定されていない。高度不飽和脂肪酸の酸化により生成されるカルボニル中には相当量の不飽和カルボニルの存在が予想されるが、この点については検討に至らなかったため、今後の課題としたい。

要 約

- 1) 揮発性カルボニル量は品質の低下とともに増加し、品質の指標となり得る。
- 2) 魚肉の変敗臭の原因となる揮発性カルボニルは、鮮度の低下とともに分子量の大きな閾値の低いものが多く生成され、組成が複雑になり、鮮度良好時の臭いと比べ質的に異っている。

文 献

- 1) 飯田 遙, 中村弘二, 徳永俊夫, (1979): 東海区水研報, 98, 77-85
- 2) 小泉千秋, Cao thi Kieu Thu, 野中順三九, (1979): 日水誌, 45 (10), 1307-1312
- 3) Altufeva, KA, Sokolova, OM, & Vshkalova, VN, (1970): Rybnoe Khogajstvo, 46 (5), 64
- 4) 日本油脂化学協会編, (1971): 油脂化学便覧, 75, 丸善