

## 蒸煮魚肉の酸敗と揮発性カルボニル体の生成\*

太 田 冬 雄\*\*

### Formation of Volatile Carbonyls in Cooked Fish as Related to the Rancidity

Fuyuo OHTA\*\*

#### Abstract

Change in the amount of volatile carbonyls (VC) was compared with those of peroxide (PO) and oxidized acid (OA) during storage in mackerel oil and in lipids of cooked fishes of mackerel and saury-pike.

All of the above products increased with the outset of storage. PO, however, reached the maximum at early stage of storage and then declined. OA continued to increase through the whole periods of storage. VC also increased gradually during storage except in prolonged storage of mackerel flesh. Its relative level differed with the difference in the kinds of sample (Figs. 1-4). Then, VC may be used to follow the development of rancidity in a given fatty material.

Admixture of antioxidants to fish inhibited VC formation. Inhibitory effect was pronounced with BHA (tech.), PG (tech.) and NDGA. Ascorbate also exerted some inhibitory effect, though it accelerated the discoloration of flesh (Fig. 5). Against VC formation, most of amino acids tested were inhibitory, while ferric and cupric ions in smaller amount acceleratory (Figs. 6 and 7).

魚肉中の揮発性カルボニル体 (VC) 含量は、その貯蔵中に増加あるいは消長し、その品質に関連する<sup>1)</sup>。この VC 量の変化には二、三の原因が考えられるが、一因として含有脂質の酸敗が上げられる<sup>2)</sup>。特に細菌による腐敗分解の関与が少ない様な場合には、当然酸敗に原因する変化が優先すると思われる。

そこで、この実験では魚油および蒸煮半干魚肉について、VC の生成と脂質酸敗の関係および VC 生成に対する二、三共存物質の影響をしらべた。

#### 実 験

##### 方 法

サバおよびサンマの肉質を蒸煮後細砕し、更に煮沸水浴上で半ば乾燥しこれを室温又は所定温度に貯蔵、肉質中の VC、脂質の過酸化化物 (PO)、および酸化酸 (OA) 等の含量の変化を測定した。又、サバ肉より煮取法によって採取、精製した体油又はその乳濁液 (Tween-20, pH 約6.0) を上記同様に貯蔵し、VC および酸敗産物の量的変化を測定比較した。

\* 魚類の変質とカルボニル体—V

\*\* 鹿児島大学水産学部水産保蔵学教室 (Laboratory of Food Preservation Technology, Faculty of Fisheries, Kagoshima University).

PO は TARR<sup>3)</sup> および LEA<sup>4)</sup>の方法, OA は重量法<sup>5)</sup>により, 又 VC は既報<sup>1)</sup>の条件を一部改変してそれぞれ定量した. VC 量はアセトアルデヒドとして示した.

## 結 果

### サバ油および蒸煮肉の酸敗と VC 量の変化

先ずサバ油を30~37°Cに貯蔵した時の VC と PO 量の変化を比較した. その結果が Fig. 1 で両者共に貯蔵日数と共に増加したが, PO は5日目に最高に達し以後減少した. 又, VC とOA との比較結果 (Fig. 2) によると, 両者共に日数と共に増加し, その傾向は VC は総体的に段階的であったが, OA は貯蔵の中期における一部急激な変化以外は緩慢であった. これらの結果からすると VC 量は PO や OA よりも酸敗度に比例的であるといえる.

そこで次にサバおよびサンマの蒸煮肉における変化を比較した. PO と VC との比較結果が Fig. 3 である. 即ち, サバ, サンマの場合共に, PO は数日後まで急激に増加したがその後減少し, 一方 VC は減少する事なく増加し, 前述のサバ油の場合と同様の傾向であった. しかし, VC および PO の生成量および生成率は共に魚種で相異した. これは魚種によって

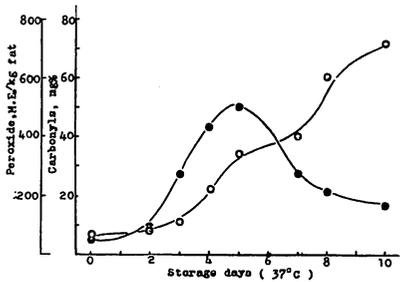


Fig. 1. Changes in volatile carbonyls (○) and peroxide values (●) of mackerel oil

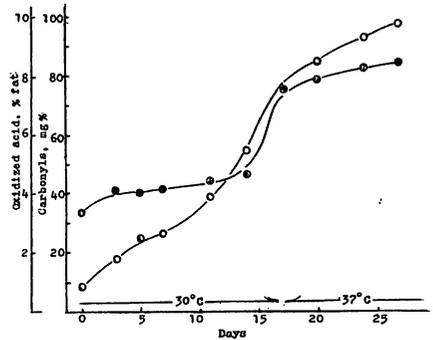


Fig. 2. Changes in the amounts of volatile carbonyls (○) and oxidized acids (●) in mackerel oil.

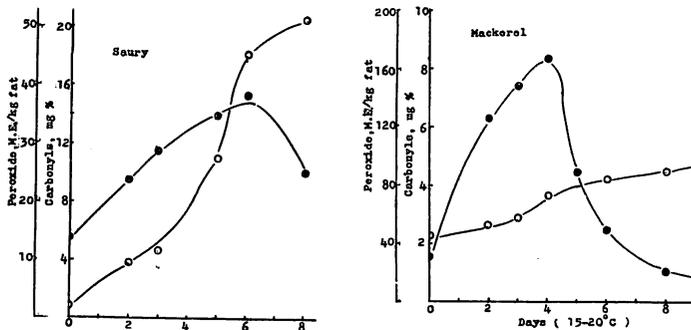


Fig. 3. Changes in volatile carbonyls (○) and peroxide values (●) in cooked flesh of mackerel and saury-pike.

脂質の含量（サバ6.4%，サンマ11.2%）と性状が相異したためと思われる。又、この事は異なった試料についてのそれぞれの値から相対的に酸敗度を推定することが困難である事を示すと思われる。

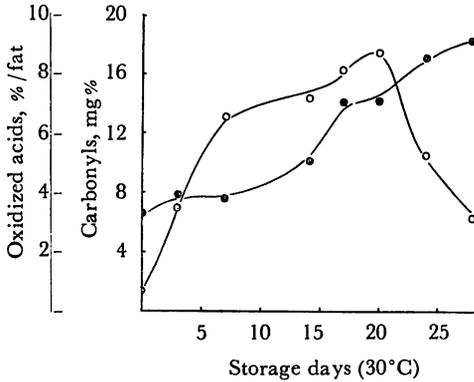


Fig. 4. Changes in the amounts of volatile carbonyls (○) and oxidized acids (●) in cooked mackerel flesh.

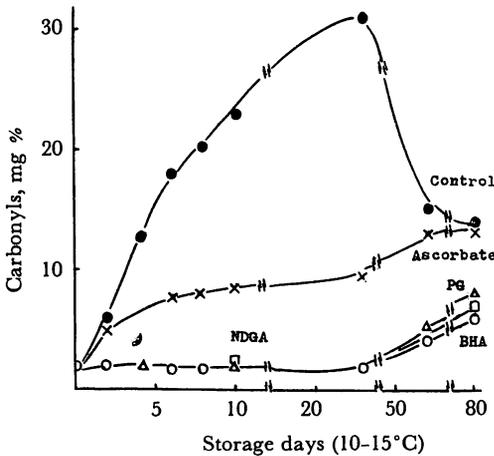


Fig. 5. Influence of antioxidants on the formation of volatile carbonyls in cooked mackerel flesh.

次にサバ肉について VC と OA の変化を比較した結果 (Fig. 4) によると、OA は貯蔵の全期間を通じて段階的に増加したが、VC は20日以後減少しサバ油の場合 (Fig. 1, 2) と相異した。これはVC が不安定なのに対し、OA は安定した産物として蓄積されるからであろうと思われる。且つ、OA はこの点で PO, VC などよりも酸敗度指標としてすぐれているといえよう。

#### サバ油乳濁液および蒸煮肉の VC 量に及ぼす混和物の影響

上述の実験から、魚油あるいは蒸煮肉の VC 量は、その酸敗にかなり密接に関連することが明らかになった。そこで VC 量を対象に、二、三混和物の影響をしらべた。

先ず蒸煮肉に一般に用いられる抗酸化剤を混和 (0.1%) した場合の結果 (Fig. 5) によると、対照 (無添加) の VC は当初より増加し、26日後減少したが、BHA (工業用) NDGA および PG (工業用) を混和の場合には約50日後まで殆ど増加せず、その後三者ほぼ

同程度に増加した。又、アスコルビン酸混和物におけるVCは当初より増加し、対照と BHA 混和物などの場合のほぼ中間の変化を示した。しかもこの場合の肉質の色は対照よりも却って褐変し特徴的であった。即ち、蒸煮肉における VC の生成が主として脂質酸敗によるものであり、同時に抗酸化剤が酸敗臭の抑制に有効な事が明らかである。

次にサバ油乳濁液を用いて、銅イオンおよび鉄イオンの影響をしらべた。その結果が Fig. 6, 7 および 8 で、当然予想される様にこれら金属イオンはともに微量でかなり顕著に VC の生成を促進した。

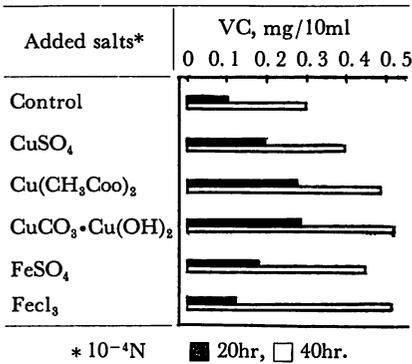


Fig. 6. Influence of copper and iron salts on volatile carbonyl formation

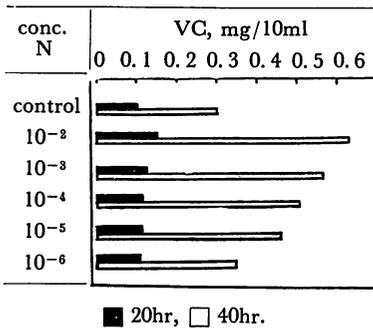


Fig. 7. Influence of concentration of ferric ion on carbonyl formation

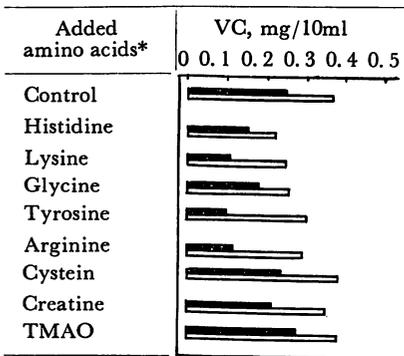


Fig. 8. Influence of some amino acids on carbonyl formation

又、サバ油乳濁液に二、三アミノ酸を混和した場合の結果 (Fig. 9) によると、試験されたアミノ酸の大部分は VC の生成を抑制し、その程度は種類によって相異した。従ってこの結果からすると魚肉中に共存するアミノ酸も、その脂質変化に対しかなり関連していると思われる。

## 考 察

VC 量は魚油あるいは蒸煮肉などの脂質の酸敗にかなり密接に関連する様に思われる。従って VC 量はある程度この様な試料における酸敗度の目安に得るであろう。勿論、その値から一般的に酸敗度を判断する事は出来ないが、少なくとも同一試料における酸敗の追跡には役立つであろう。事実冷凍魚についての結果 (Fig. 9) に見られる様に冷凍条件による影響の相異はかなり明瞭であった。

脂質の酸敗度指標として古くから利用されている PO はすでに指摘されている様に増加変化の後比較的早期に減少し指標としての難点が見られ、一方その点で OA のすぐれていることが確認された<sup>6)7)</sup>。しかもこの値は異なった試料においてもほぼ同様のレベルを示すといわれるから、酸敗度指標としては操作上の煩雑さを除けば、極めて有用な指標といえるだろう。最近 TBA 値が指標として広く利用されているが、上述の OA の特長の点では及ばない様である<sup>8)</sup>。

抗酸化剤が VC の生成を抑制した事は、VC が脂質酸敗に原因する限り当然であろう。又、アスコビルン酸がある程度は VC 生成を抑制したが却って肉色の褐変化を促進した事は、従来いわれている<sup>9)</sup> 様にアスコビルン酸が脂質酸敗の抑制にあまり有効でないばかりか却って負の影響を与えることになり注意されるべき点である。この様

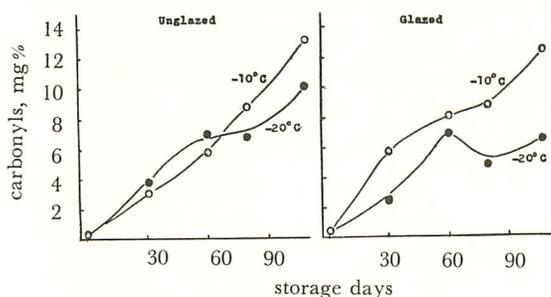


Fig. 9. Change in the amount of volatile carbonyls in frozen mackerel during storage.

ある。脂質の酸化に対するアミノ酸の影響についての最近の研究結果は必ずしも一致していない<sup>12-15)</sup>が、酸化に対する影響因子の一つとして指摘される。

## 総 括

魚油および蒸煮魚肉の揮発性カルボニル(VC)量と脂質中の過酸化物(PO)、および酸化酸(OA)量との関係ならびにVC生成に対する二、三共存物質の影響をしらべた。

VC, PO および OA は、いずれも貯蔵当初より増加した。しかし PO は貯蔵の初期に最高に達し以後減少し、又 OA は貯蔵期間を通じて段階的に増加した。一方 VC は蒸煮肉の長期貯蔵後において減少した外は増加した。しかしその生成率及びレベルは試料によって相異した。ゆえに VC は同一試料における酸敗度の追跡に有用であろう。

VC の生成は抗酸化剤の混和によって抑制され、抑制度は、BHA, NDGA および PG の場合に大きかった。アスコルビン酸もかなりの抑制効果を示したが、肉色の褐変化を促進した。VC の生成に対し、銅および鉄イオンは微量で著しく促進的、試験されたアミノ酸の大部分は抑制的であった。

## 文 献

- 1) 太田冬雄 (1958) : 日水産., 24, 334.
- 2) ——— (1960) : 鹿大水産紀要., 8, 47.
- 3) TARR, H. L. (1950) : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 7, 137.
- 4) WILLIAMS, K. A. (1950) : "Oil, Fats and Fatty Foods", 3rd. ed., 53 (The Blakiston Company, Philadelphia).
- 5) ——— : ———, 120, 128.
- 6) 松橋鉄治郎 (1954) : 日水産., 20, 497.
- 7) 安藤一夫 (1956) : ———, 22, 206.
- 8) KONIG, A. J. and M. H. SILK (1963) : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 165.
- 9) 加藤舜郎 : "食品冷凍の理論と応用", 下巻, 309 (光琳書院, 東京)
- 10) PATTON, Stuart (1962) : "Lipids and Their Oxidation", (H. W. SCHOLTZ, ed.), 193 (The AVI Publishing Co., Inc., Westport, Conn).
- 11) BROWN, W. C. and F. C. OLSON (1941) : *J. Dairy Sci.*, 25, 1041.
- 12) MARCUSE, R. (1962) : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 97.

- 
- 13) SAUNDERS, D. H., J. E. COLEMAN, J. W. HAMPSON, P. A. WELLS and R. W. RIEMENSCHNEIDER (1962): ———, **39**, 434.
  - 14) KWAPNIEWSKI, Z., A. RUTKOWSKI and J. SLIWIOK (1962): *J. Sci. Food Agric.*, **13** (12), ii-271.
  - 15) 平野吉夫 (1965): 日農化., **39**(3) XXXVI