

## 魚類の変質とカルボニル体—III

魚肉中の揮発性カルボニル体の  
生成に影響する因子

太 田 冬 雄

### Carbonyl Compounds in Fish as Related to the Deterioration—III Factors Affecting the Formation of Volatile Carbonyl Compounds in Fish Flesh

Fuyuo Ota

1. Volatile carbonyl compounds (VC) in mackerel flesh increased when it was stored. In raw flesh, the formation of VC declined at the stage of advanced spoilage, however in preserved flesh the formation lasted afterwards. No appreciable difference was found in the amount of VC between raw and heated fish flesh when they were stored.

2. The action of air was most effective for the formation of VC and the effects of temperature and light rather remarkable. The rate of VC formation was remarkable at PH value of acid side, and reduced by some antioxidants.

3. In mackerel tissues, the presence of VC-forming enzyme was not appreciable except that of alcohol-dehydrogenase in liver and spleen, and ethanol was scarcely found in any tissue. (The action of dehydrogenase in liver was most remarkable at about 30°C and PH 7.5, and was specific only for ethanol.) Above results show that VC formation should be chiefly due to the atmospheric oxidation, being hardly due to the enzymatic reaction.

先に、魚肉中の揮発性カルボニル体 (VC) は、その放置、貯蔵中に生成される臭気成分の一部をなすものであり、その内容には、Acetoin, Acetaldehyde 及び Butylaldehyde 等の存在することを報告した。<sup>1)</sup> 之ら VC の生成には、酵素的及び非酵素的因子が考えられるが明らかでない。本報では、VC 生成に対する細菌及び組織酵素の関与、並びに環境条件その他の影響をしらべた結果について述べる。

### 実 験

試料には、特に記したものの以外はすべて、サバを用い、その肉質及び内臓の細碎物又はホモジネートとして実験に供した。ホモジネートは適量の水を以て調製、水の添加量は各ホモジネート毎に倍率を以て示した。加熱肉及びそのホモジネートは、100°C 20 分処理後再び混碎した。実験 I の防腐区及び実験 II 以下はすべて、トルオール 3～5% 量を加えて防腐した。VC の定量は、試料の pH を約 6.0 に調整後水蒸気蒸溜に附し、その溜出液について前法<sup>1)</sup> 操作に準じて行つた。定量値はすべて  $\text{CH}_3\text{CHO}$  としての mg% にて示した。



## I. 細菌の関与

肉質及び内臓細碎物の防腐処理したものを、無処理のものと共に室温 ( $14 \pm 1^\circ\text{C}$ ) に放置し、VC 生成量を比較した。その結果、防腐区の VC 量は、対照区と殆ど同じか多少多く (例えば Fig. 1)、且つ対照区ではある程度増加後腐敗期に於て生成が緩慢となるか或いは減少したのに対し、防腐区ではほぼ同様の生成率で段階的に増加した (イワシを試料とした場合もほぼ同様であつた)。従つて VC 生成に対する細菌作用の関与は考え難い。

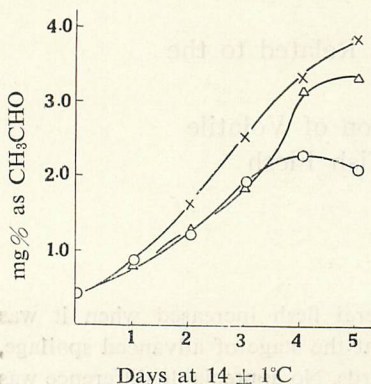


Fig. 1. Formation of VC in (○) raw, (△) antisepticized and (×) heat-treated flesh.

## II. 組織酵素の関与

生肉及びそのホモジネート (1:5) を対照とし、加熱処理物における VC 生成量を比較、VC の酵素的生成如何を観察した。その結果、加熱区の生成量は、一般に対照区と同じか、多少多く (例えば Fig. 1) この傾向は、内臓物、イワシ肉の場合も同様であつた。

次に、VC 生成酵素の存否を推測するため、次の様な実験を行つた。即ち前報の結果から、VC の主要内容として考えられる Acetaldehyde を目標におき、この生成基質として予想される若干の生体物質 (Na-lactate, Na-pyruvate, Glucose, Fructose, Ethanol, Trimethylamin-

oxide) を選び、之らの 0.1 M 溶液各 2 cc ずつを肉質の 10 g 及びホモジネート (1:10) 10 cc に夫々加え、 $30^\circ\text{C}$  に 1~24 時間放置し、添加物に基づく VC の生成をしらべた。その結果は、いずれも明確でなくむしろ否定的であつた (活魚コイ肉を試料とした場合も同様であつた)。しかし内臓物についての結果では、Ethanol 添加区の場合、明らかに之に基づく VC の生成増加が見られた。そこで更に魚体各組織のホモジネート (1:5) 5 cc に 0.025 M Ethanol 2 cc を加え、 $30^\circ\text{C}$  3 時間後の VC の生成をしらべたところ、Table 1 に見られる様に、肝臓、脾臓では、明らかな生成増加が見られたが、他の場合はいずれも明確でなかつた。且つ肝臓ホモジネート加熱物では Ethanol からの VC の生成増加は全く認められ

ず (Table 2)、更に生肉ホモジネートの場合に生成される VC は、Acetaldehyde であることが確認された。(前報<sup>1)</sup> 記載のペーパークロマト法に拠つた。) 従つて、この場合の

Table 1. Formation of VC from ethanol by mackerel tissues.

Locality examined	VC
Normal muscle	±
Dark muscle	±
Liver	卅
Pyloric coeca	—
Kidney	±
Spleen	卅
Stomach	±
Intestine	—

— Negative; ± Doubtful;  
卅, 卅, Positive.

Table 2. Influence of heat-treatment on the formation of VC from ethanol added to liver homogenate.

	VC after incubation		
	No EtOH added	EtOH. added at conc. of 1.55 mM	3.2 mM
Control	0.81	1.84	2.16
Heat treated	0.84	0.88	0.86

Incubation:  $30^\circ\text{C}$ , 15hr. (mg%)



VC 生成は、組織中のアルコール脱水素酵素の存在によることは明らかであろう。

(尚、肝臓ホモジネートによる Ethanol からの VC の生成は、Ethanol 濃度 0.01 M までは濃度の増加と共に増加し、反応時間 1 時間では約 40°C、3 時間以上では約 30°C、又 pH 7.5 附近に於て最大で、且つその生成は Ethanol 添加のときに特異的に認められ、Methanol では殆ど全く、Propyl-alcohol、及び Butyl-alcohol では全く認められなかつた。)

次に、上記 VC の酵素的生成の基質となるべき Ethanol の存否を肉質及び肝臓についてしらべた。即ち直接蒸溜物及び水蒸気蒸溜物を氷冷受器に採取し、之について矢野の方法<sup>2)</sup>及び Henry の方法<sup>3)</sup>によつて検したが、結果は共に否定的であつた。即ち組織酵素も又 VC 生成に対して大きく影響しているとは考え難い。

### III. 環境条件の影響

温度：ホモジネート (1:5) 20 cc ずつを 15~85°C の各温度に 10 時間放置した後の VC 生成量は、Fig. 2 に見られる様に温度に比例して大きく、この場合 85°C に於て最大であつた。即ち、この事からも VC 生成に対する組織酵素の関与は考え難い。

空気：ホモジネート (1:5) 15 cc をフラスコに採り、内部の空気を N-ガスで置換した場合の VC 生成量は、Fig. 3 に見られる様に、対照よりも遙かに少なく、生成に対する空気の影響が明らかに観察された。更に、空気量の影響を見るために、内容量の異なる共栓フラスコ (25 cc, 50 cc, 100 cc) 及び共栓試験管 (15 cc) にホモジネート (1:5) 15 cc ずつを採り、36°C におき、夫々の VC 生成量を比較した結果 (Fig. 4) では空気量の増加に応じて VC 量が増加した。即ち空気が VC 生成に対する重要な影響因子であることが分る。

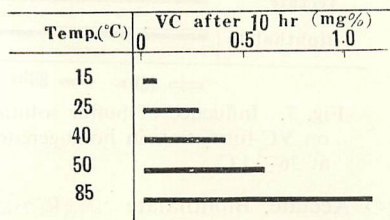


Fig. 2. Influence of temperature on VC-formation in flesh homogenate.

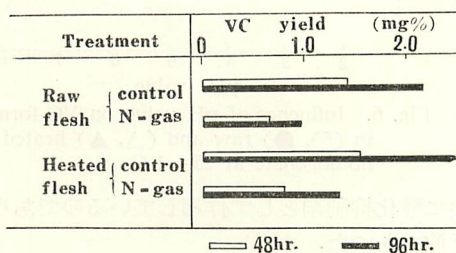


Fig. 3. Influence of nitrogen gas on the formation of VC in homogenate at  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ .

光：ホモジネート (1:5) 20 cc ずつを白色及び褐色の細口瓶 (100 cc 容) に採り、室内 ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) に放置した時の VC 生成量は、前者に於て明らかに多かつた (Fig. 5)。即ち光も又重要な影響因子である。

pH：次項記載の様に、緩衝液の中にはそれ自身 VC 生成に影響するものがあるので、稀薄な HCl 又は NaOH を加えて調製した pH の異なるホモジネートを 36°C に放置した結果 (Fig. 6) では、生肉、加熱物共に

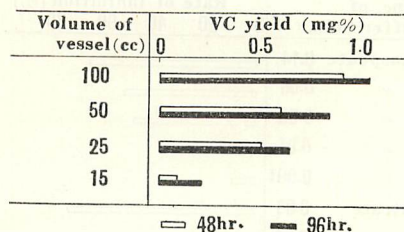


Fig. 4. Influence of air-volume on the formation of VC in homogenate at  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ .



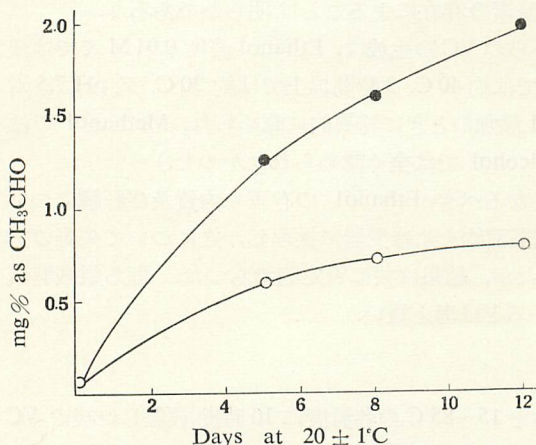


Fig. 5. Formation of VC in homogenate held in (●) white and (○) brown bottle.

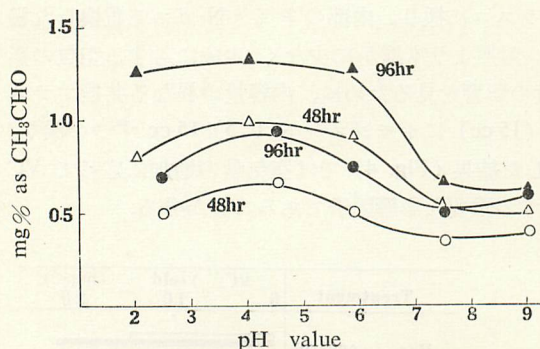


Fig. 6. Influence of pH value on VC-formation in (○, ●) raw and (△, ▲) heated homogenate at 25 ± 1°C.

共に酸化抑制剤として作用しているのであろう。他の Acetate, Biphthalate では僅かに促進的であつた。

抗酸化剤：ホモジネート(1:10)に一般に知られている抗酸化剤(Nordihydro guaiaretic acid, Butylated hydroxyanisol, Propyl-gallate)の各 0.01% 量ずつを混和し、VC 生成量をみたところ、いずれの添加区も対照より遙かに少なく、明らかな抑制作用が認められた (Fig. 9)。

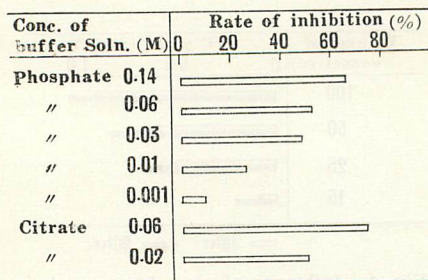


Fig. 8. Inhibition of VC-formation by phosphate and citrate.

ほぼ同様の傾向で、生成増加は一般に酸性側に於て大きく、アルカリ側では少なかった。

#### IV. 薬剤の影響

緩衝剤：ホモジネート (1:10) 10 cc に pH. 5.5 (ホモジネートの pH に相当) の各種緩衝液 (Acetate, Phosphate, Citrate, Biphthalate) の 0.3M 溶液 2 cc ずつを加え、水 2 cc を加えたものを対照として、36°C に放置し VC 生成量を測定した。即ち Fig. 7 に見られる様に、VC 量は緩衝液の種類で著しく異なり、Phosphate, Citrate は共に VC の生成を抑制し、その程度は濃度に比例し、0.001M 濃度に於ても認められた (Fig. 8)。即ち Phosphate, Citrate は

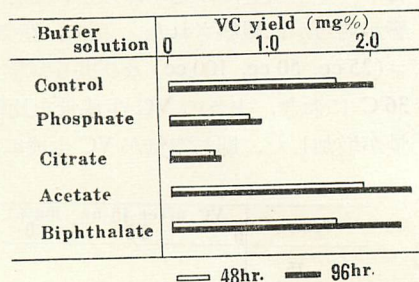


Fig. 7. Influence of buffer solution on VC-formation in homogenate at 36 ± 1°C.

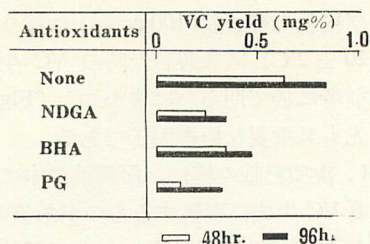


Fig. 9. Influence of antioxidants on VC formation in homogenate at 36 ± 1°C.



## 考 察

魚肉の放置、貯蔵中における VC の生成は、主として空気、光、及び温度によつて影響され、所謂空気酸化によることが明らかである。従つてその生成の主要母体としては当然脂質が上げられるであろう。しかしこの実験における VC の生成率と pH との関係が、脂質のみの場合の関係と同様であるかどうかは、生成率に対する魚肉中の諸成分の影響と併せて後報で明らかにする予定である。又脂質の酸化に対しては当然組織中のリポキシゲナーゼの関与が考えられるが、最近の報告<sup>4)</sup>によると魚体組織中の該酵素の分布は、普通肉以外の一部の組織に限られる様であり、又その活力は鮮度の低下によつて減少するといわれ、且つ又その活力に対する pH、温度の関係は、VC 生成率に対するそれとは、かなり相異なるから、その影響度は少ないものと思われる。又一般に遊離脂肪酸はグリセライドよりも酸化され易い事が知られているから、組織中のリパーゼは間接には多少影響しているものと思われる。

VC 生成に対する細菌作用の関与は、この実験結果では、むしろ否定的であり、たとえ関与しているとしても大きな因子とは思われないが、之らの結果はあくまで総括された VC としてであるから、更にその内容の点から検討したい。

尚又、肝臓中のアルコール脱水素酵素は Ethanol の酵素的定量法に 応用される 可能性 があるだろう。

## 総 括

1. 魚肉中の VC は放置時間と共に増加し、腐敗の段階で減少するが、防腐肉では減少する事なく増加した。又 VC 生成量は生肉と加熱肉では殆ど差がなかった。
2. 魚体組織中の VC 生成酵素の存在は、肝臓及び脾臓中のアルコール脱水素酵素の外は明瞭でなかった。又肉質及び肝臓中にエタノールを見出し難かつた。
3. 魚肉中の VC の生成は、空気の存否によつて最も大きく影響され、空気量の増加、温度の上昇、光の存在によつて促進され、抗酸化剤によつて抑制された。

従つて之らの結果から魚肉中の VC の生成は主として空気酸化によるものと考えられる。

## 文 献

1. 太田冬雄：日水誌., 24, 335 (1958)
  2. 矢野勝太郎：醸雑., 13, 787 (1935)
  3. R. J. Henry et al: J. Lab. Clin. Med., 33, 241 (1948)
  4. M. R. Khan: J. Fish. Res. Bd. Can., 9, 393 (1952)
- 小野豊樹等：日水誌., 23, 206, 211 (1957)  
清水千秋等：日水誌., 23, 174 (1957)