報 文

5℃で保蔵した生鮮ホタテガイの官能評価と臭気成分分析

成田正直^{1*}, 古田智絵², 宮崎亜希子³, 佐藤暁之³,
清水茂雅³, 蛭谷幸司³, 佐々木茂文²

¹ 北海道立総合研究機構中央水産試験場

² 北海道立総合研究機構食品加工研究センター

³ 北海道立総合研究機構網走水産試験場

Sensory Evaluation and Volatile-Compound Analysis of Scallops During Refrigerated Storage at 5℃

Masanao Narita^{1*}, Tomoe Furuta², Akiko Miyazaki³, Akiyuki Sato³,
Shigemasa Shimizu³, Kohji Ebitani³ and Shigefumi Sasaki²

¹ Hokkaido Research Organization Fisheries Research Department Central Fisheries Research Institute,
238 Hamanaka-cho, Yoichi, Hokkaido 046-8555

² Hokkaido Food Processing Research Center, 589-4 Bunkyo-dai Midori-machi, Ebetsu, Hokkaido 069-0836

³ Abashiri Fisheries Research Institute, 7-8-5 Minato-cho Monbetsu, Hokkaido 094-0011

In order to promote the circulation of fresh scallops, cold-stored fresh scallops were subjected to sensory evaluation and volatile-compound analysis. Experiments were performed with six individual parts (skeletal adductor muscle, smooth adductor muscle, gonad, gill, midgut gland and mantle) of fresh scallops stored at 5℃ for 2 days. The effects of cold storage on odor and degradation levels, as indicated by the levels of volatile compounds, were analyzed. The odor level of each part increased with each day of storage. However, the degree of degradation varied across the six parts studied. Gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) analysis showed that the levels of volatile compounds increased in proportion to the level of odor. The main volatile compounds detected by GC-MS included dimethyl sulfide, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 1-penten-3-ol and hexanal. The quantities of these volatile compounds differed across the different parts. It is likely that these volatile compounds were responsible for the odor of the fresh parts. The level of unpleasant smell and volatile basic nitrogen concentration (VB-N) showed a positive correlation ($p < 0.01$). Therefore, VB-N may be useful as an index for freshness level of scallop odor.

(Received May 31, 2016; Accepted Oct. 4, 2016)

Keywords : scallop, odor, sensory evaluation, volatile compounds

キーワード : ホタテガイ, におい, 官能評価, 臭気成分

ホタテガイ *Mizuhopecten yessoensis* は、北海道における重要な魚種のひとつである。北海道水産林務部によれば、平成26年の生産量は46万9千トン、生産額は899億円に達する¹⁾。ホタテガイの主な加工品は冷凍貝柱、生鮮貝柱、乾貝柱、ボイルなどであるが、漁獲量のほぼ5割が冷凍貝柱に加工されている¹⁾。近年、冷凍貝柱は対米を中心とした輸出量の増加とともに価格が上昇し、国内での需要が減少傾向にある。このため、貝柱以外の部位を含めたむき身流通が見直されている（流通業界からの聞き取り調査）。これはむき身の場合、貝柱に比べて販売価格を低く設定できるため、消費者がより購入し易くなるためである。

一方、生鮮むき身あるいは冷凍むき身での流通は、北海

道内の量販店においては一般的であるが、全国的には未だ普及していない現状にある。その理由のひとつとして、むき身の持つ独特の臭気が指摘されている。ホタテガイの臭気成分に関する研究は、Ackmanら²⁾がハマグリ、ホタテガイ、イガイなどの貝類の dimethyl- β -propiothetin (DMPT) 含量を測定した例、飯田³⁾らが貝類の dimethyl sulfide (DMS) および DMPT について定量分析した研究があるが、むき身の低温流通を想定した臭気成分の経時的な変化については、研究例が極めて少ない。今後、ホタテガイのむき身流通を促進するためには、臭気発生要因や部位による特徴を把握し、適切な臭気抑制方法を確立することが不可欠である。このため、著者らはホタテガイむき身の臭

¹ 046-8555 北海道余市郡余市町浜中町 238, ² 069-0836 北海道江別市文教台緑町 589-4, ³ 094-0011 北海道紋別市港町 7-8-5

*連絡先 (Corresponding author), narita-masanao@hro.or.jp

気に関する知見を得る目的で、生鮮ホタテガイを部位別に分け、低温流通を想定した5℃で保蔵し、臭気の変化について官能評価を行った。また、成分分析を行って官能評価との関係を考察した。

実 験 方 法

1. 試験試料と保蔵条件

2015年8月20日、北海道紋別産のホタテガイを用いた。水揚げしたホタテガイを30分以内に網走水産試験場紋別分庁舎に搬入し、直ちに貝柱、小柱（閉殻平滑筋）、生殖腺（雌雄込み）、中腸腺、鰓、外套膜の6部位に分離した。分離した部位を約3倍量の3% NaClで3回洗浄して、付着している砂などを除いた。これらの部位100~200gをポリエチレン製の袋（福助工業 No.11, 200×300×0.03 (mm)）に採取し、キャップ付きねじ口瓶（ポリスチレン製、135 ml 容、マルエム No.8）に密封して官能試験用の試料とした。これとは別に低温細菌数測定用および成分分析用として、各部位約50gをそれぞれチャック付きポリ袋（ユニパック 140×100×0.08 (mm)、生産日本社）に採取した。これらを5℃に設定したインキュベータ（ヤマト科学、IQ281）で2日間保蔵して、1日ごとに官能評価、低温細菌数測定を行った。また、成分分析用試料は、経時的に約15gを採取後、ポリエチレン製のラップで包んだ上、真空包装（KN-201、旭ポリフレックス）して分析に供するまで-80℃で凍結保管した。

2. 官能評価

官能評価の経験が十分にある水産試験場および水産技術普及指導所の職員8名（男性6名、女性2名、年齢30-50歳代、2日目のみ、うち5名）をパネルとして、臭気の官能評価を次の方法により行った。臭気を「感じない」0点、「やや感じる」1点、「感じる」2点の三肢択一で得た点数の平均値を算出し、これを臭気認識度とした。さらに、「やや感じる」あるいは「感じる」と回答したパネルに対し、「不快だ」、「不快ではない」の二肢択一で回答を得て、「不快だ」と回答したパネルの割合（%）を不快度とした。

3. 揮発性塩基窒素（VB-N）の測定

試料を室温で数分間放置し、包丁で切断が可能な状態になるまで表面を解凍した（半解凍状態）。速やかに包丁で試料を細切混合した後、約5gを50ml 容目盛り付きポリ遠沈管（CORNING 430304）に取り精秤した。6% 過塩素酸を20ml 加えてヒスコトロン（マイクロテック・ニチオン）で破碎（10000rpm, 10s×3回）した後、20ml の6% 過塩素酸でヒスコトロンの刃先を洗いながら、蒸留水で50ml にメスアップした。これをNo.5A ろ紙（アドバンテック）でろ過した後、コンウェイの微量拡散法⁴⁾によりVB-Nを測定した。

4. チオバルビツール酸反応物（TBA-RS）の測定

VB-Nと同様に、試料を半解凍状態で細切し約5gをポ

リ遠沈管に取り精秤した。蒸留水を20ml 加えてヒスコトロンで破碎後、20ml の蒸留水でヒスコトロンの刃先を洗いながら50ml にメスアップした。このホモジネートをBuege and Aust の方法⁵⁾に準じ、TBA-RSの測定に供した。すなわち、ホモジネート1ml を10ml 容ねじ口試験管にとり、TBA 試薬2ml を加えた。よく攪拌後、テフロン付きキャップで栓をし、沸騰水浴中で15分間加熱した。水浴中で10分間冷却後、遠心分離（1000×g, 20℃, 15分間）した。室温で10分間放置後、532nmの吸光値を測定した。TBA-RSは試料1gあたりのtetraethoxypropane（TEP）相当量（mg/100g）で表した。なお、凍結保管中に脂質酸化が進行することを避けるため、TBA-RSの測定は凍結保管後、5日以内に行った。

5. 低温細菌数の測定

部位別の試料を約10gずつストマッカー用袋（180×300mm, ELMEX）に採取し、経時的に低温細菌数を測定した。試料に2.5% NaClを含む緩衝ペプトン水を9倍量加えて、10% 食品乳剤を調製した。これを10倍段階希釈後、2.5% NaClを含む標準寒天培地に塗抹した。20℃, 72時間培養した後、生菌数を測定した。

6. 臭気成分の分析

できるだけ短時間かつ低温で解凍するために、流水解凍（約10分）した試料を、スクリュウキャップ付きバイアルに3g採取した。これに内部標準であるcyclohexanol（101 μg/ml）溶液50 μl を添加した。試料を封入したバイアルを40℃で20分間予備加温した後、固相マイクロ抽出ファイバー（SPME ファイバー：85 μm Carboxen™/PDMS）で揮発成分を40℃で30分間抽出し、ガスクロマトグラフィー質量計GC-MS（島津製作所、QP2010）にて分析を行った。カラムはDB-WAX（30m×0.25mm I.D., 膜厚0.25 μm, J&W Scientific）を用い、注入口温度は250℃、カラム温度は40℃を5分間保持し、その後200℃まで3℃/minで昇温して分析を行った。検出された各成分はマススペクトルデータベース（NIST）との比較により推定した。なお、臭気成分の分析は凍結保管後、2週間以内に行った。

7. 相関関係の検定

官能評価の臭気認識度において、同一部位間での0日に対する有意差をShirley-Williamsの多重比較より検定した。また、臭気認識度と不快度の関係、不快度と成分値との相関関係をSpearmanの順位相関法によって検定した。有意水準は5%（ $p<0.05$ ）あるいは1%（ $p<0.01$ ）とした。

実 験 結 果

1. 官能評価

図1に部位別の臭気認識度を、図2に不快度をそれぞれ示した。官能評価の結果から、ホタテガイはいずれの部位も0日から臭気が認識された。生殖腺、中腸腺を除く4部位で、0日に対して2日で臭気認識度は有意に増加してい

図1 5°Cで保蔵したホタテガイ各部位の臭気認識度

†, 臭気を「感じない」0点, 「やや感じる」1点, 「感じる」2点として, 三肢択一で得た得点の平均値を算出した. エラーバーは標準偏差. 鰓2日はパネル全員が同一点数のため標準偏差は0. 同一部位において0日に対し有意差あり. *, $p < 0.05$; **, $p < 0.01$; Shirley-Williamsの多重比較, $n=5-8$.

図2 5°Cで保蔵したホタテガイ各部位の不快度

棒の上の数字は, 「臭気をやや感じる」あるいは「感じる」と回答したパネル数を示す.

*, これらのパネルのうち, 「においが不快だ」と回答した割合 (%).

た ($p < 0.05$). また, 臭気に対する不快度は部位によって異なっており, 0日における貝柱, 小柱は不快を感じたパネルが0%であった一方で, 中腸腺, 鰓, 外套膜は50%以上のパネルが不快と回答した.

2. VB-N および TBA-RS

図3に部位別のVB-N, 図4にTBA-RSをそれぞれ示した. VB-Nは貝柱, 小柱, 生殖腺, 外套膜において, 保蔵中いずれも20mg/100g以下であった. 一方, 中腸腺は0日ですでにこれより高かったが, 保蔵中, 顕著な増加はみられなかった. 鰓は2日で増加して20mg/100gを越えた. TBA-RSは, 中腸腺以外の部位で概ね1mg/100g (TEP相当量) 以下で, 保蔵中に顕著な増加はみられなかった. 中腸腺は0日で2mg/100gを示し他の部位に比べて著しく高かったが, VB-Nと同様に保蔵中, 顕著な増加はみられ

なかった.

3. 低温細菌数

表1に部位別の低温細菌数を示した. いずれの部位も0日では検出限界未満 ($< 3 \times 10^3$ cfu/g) であった. 貝柱, 小柱は保蔵中, 低温細菌数の増加がみられなかった. 一方, 中腸腺と鰓は1日で, 生殖腺と外套膜は2日で $10^4 \sim 10^5$ cfu/gを示し, 部位によって低温細菌の増加に差がみられた.

4. 臭気成分

表2に部位別の臭気成分をそれぞれ示した. 各部位の主な臭気成分として以下の物質が推定された. 貝柱はethanolなどアルコール2種, ケトン1種, DMSなど硫化物2種が推定された. 小柱はアルコール7種, 炭化水素2種, ケトン2種, 硫化物2種が推定された. これらのうち,

図 3 5℃で保蔵したホタテガイ各部位の VB-N

図 4 5℃で保蔵したホタテガイ各部位の TBA-RS

*, Tetraethoxypropane (TEP) 相当量で表した

表 1 ホタテガイの部位と低温細菌数

	保蔵日数		
	0日	1日	2日
貝 柱	$<3 \times 10^3$ *	$<3 \times 10^3$ *	$<3 \times 10^3$ *
小 柱	$<3 \times 10^3$ *	$<3 \times 10^3$ *	$<3 \times 10^3$ *
生殖腺	$<3 \times 10^3$ *	$<3 \times 10^3$ *	2.9×10^4
中腸腺	$<3 \times 10^3$ *	3.0×10^4	8.8×10^4
鰓	$<3 \times 10^3$ *	7.0×10^3	1.2×10^5
外套膜	$<3 \times 10^3$ *	$<3 \times 10^3$ *	3.0×10^4

*, 検出限界未満, 単位 (cfu/g)

1-penten-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 2-octen-1-ol, 1-octen-3-ol などのアルコールおよび DMS は経過日数とともに増加傾向がみられた。生殖腺はアルコール 9 種, アルデヒド 3 種, フラン 1 種, 炭化水素 1 種, ケトン 4 種, 硫化物 1 種が推定され, 小柱と類似した組成を示した。小柱と同様に複数のアルコールに増加傾向がみられた。中腸腺はアルコール 5 種, アルデヒド 3 種, カルボン酸 1 種, 炭化水素 2 種, ケトン 2 種, 硫化物 2 種が推定された。硫化物は貝柱と同様に, DMS に増加傾向がみられた。鰓は最も多くの成分が

みられ, アルコール 7 種, アルデヒド 11 種, フラン 1 種, 炭化水素 4 種, ケトン 5 種, 硫化物 3 種が推定された。アルデヒドの中には propanal, pentanal, hexanal, heptanal に増加傾向がみられた。外套膜はアルコール 8 種, アルデヒド 6 種, 炭化水素 3 種, ケトン 3 種, 硫化物 3 種が推定され, 鰓と類似した組成を示した。アルデヒドの benzaldehyde, phenylacetaldehyde, 硫化物の DMS は増加傾向がみられた。これらをもとに, 図 5 に部位別における臭気成分の相対値を示した。この図は, グループ分けした成分の増減をみるために, それぞれの成分の内部標準に対するピーク面積の相対値を合計したもので, 物質間の量比は意味しない。これによれば, 全ての部位で硫化物に増加傾向がみられるとともに, 小柱, 生殖腺でアルコール, 外套膜でアルデヒドに増加傾向がみられ, 部位による違いがうかがわれた。

5. 官能評価と成分の関係

図 6 に官能評価における臭気認識度と不快度, 図 7 に不快度と VB-N の関係をそれぞれ示した。これらの関係には, いずれも正の相関がみられた (順位相関係数はそれぞれ, $R_s=0.774$, $R_s=0.702$, $p<0.01$, $n=18$)。

表 2 5℃で保蔵したホタテガイの部位別の臭気成分

臭気成分	貝柱			小柱			生殖腺			中腸腺			鰓			外套膜		
	0日	1日	2日	0日	1日	2日	0日	1日	2日	0日	1日	2日	0日	1日	2日	0日	1日	2日
Alcohols																		
Ethanol	2.55	1.74	2.45	0.65	0.47	0.55	0.17	0.08	0.24	ND*	ND*	ND*	0.20	0.30	0.83	0.78	0.20	1.06
1-Butanol	0.18	0.22	0.10	0.11	0.15	0.14	0.20	0.06	0.15	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
1-Penten-3-ol	ND*	ND*	ND*	0.13	0.25	0.49	0.87	1.31	1.46	1.16	1.17	0.86	2.18	1.97	1.71	0.56	1.19	0.75
1-Pentanol	ND*	ND*	ND*	0.04	0.04	0.07	0.17	0.42	0.42	1.96	2.01	1.95	0.35	0.25	0.41	0.19	0.38	0.22
Cyclobutanemethanol	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.18	0.37	0.41	0.27	0.26	0.16	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
1-Heptanol	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.18	0.33	ND*
(E)-2-Octen-1-ol	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	1.07	1.74	4.59	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.75	2.42	0.98
1-Octen-3-ol	ND*	ND*	ND*	0.32	0.67	1.49	0.88	2.25	3.37	0.20	0.13	0.11	4.86	3.90	3.98	2.58	4.77	2.87
(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol	ND*	ND*	ND*	2.64	3.40	5.65	3.45	5.48	9.04	0.49	0.25	0.16	10.66	7.99	8.74	5.82	10.57	8.02
2-Octen-1-ol	ND*	ND*	ND*	0.44	0.74	1.07	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	2.35	1.65	1.19	ND*	ND*	ND*
2,7-Octadien-1-ol	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.79	0.98	3.47	ND*	ND*	ND*	4.92	3.41	3.03	1.33	3.52	2.22
Aldehydes																		
Propanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.33	0.41	0.77	0.10	0.32	0.28
Butanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.12	0.16	0.17	ND*	ND*	ND*
3-Methyl-butanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.02	0.02	0.07	0.32	0.43	0.26	0.19	0.07	0.04	ND*	ND*	ND*
Pentanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.11	0.28	0.28	ND*	0.27	0.21	0.39	0.62	0.58	ND*	ND*	ND*
Hexanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.06	0.09	0.11	1.76	2.02	2.27	0.38	1.37	0.60
Heptanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.04	0.41	0.58	ND*	ND*	ND*
(E)-2-Hexenal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.06	0.13	0.11	ND*	ND*	ND*
Octanal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.21	0.50	0.40	0.12	0.20	0.16
(E)-2-Octenal	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	1.76	0.71	0.37	0.14	0.22	0.15
Benzaldehyde	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.13	0.11	0.41	ND*	ND*	ND*	0.87	0.67	0.16	0.21	0.49	0.62
Phenylacetaldehyde	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	2.83	2.82	1.17	1.79	2.75	2.78
Carboxylic acids (1)																		
Acetic acid	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.13	0.60	0.73	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Furans																		
2,3-Dihydro-4-methyl-furan	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.13	0.28	0.24	ND*	ND*	ND*	0.26	0.82	0.19	ND*	ND*	ND*
Hydrocarbons																		
Pentane	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	1.14	1.11	1.56	ND*	0.21	0.34	ND*	ND*	ND*
1,4-Pentadiene	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.09	0.07	0.15	ND*	ND*	ND*	0.14	0.10	ND*	ND*	ND*	ND*
Heptane	ND*	ND*	ND*	0.57	0.28	0.42	ND*	ND*	ND*	ND*	0.29	0.28	0.18	0.27	0.48	0.11	0.25	0.28
7-methyl-bicyclo[2.2.1]heptane	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.50	0.21	0.19	ND*	ND*	ND*
4-Ethylidenecyclohexene	ND*	ND*	ND*	0.04	0.06	0.08	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.11	0.18	0.11
Dodecamethyl-pentasiloxane	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.93	1.08	2.71
Keton																		
Acetone	2.00	1.10	1.44	0.50	0.77	0.94	0.02	0.23	0.02	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.17	0.20	0.40
2-Propanone	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.15	0.48	ND*	ND*	ND*
2-Butanone	ND*	ND*	ND*	0.04	0.05	0.13	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
3-Pentanone	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.13	0.33	0.20
1-Penten-3-one	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.28	0.77	0.62	0.64	0.58	0.46	0.20	0.34	0.27	ND*	ND*	ND*
2,3-Pentanedione	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.11	0.30	0.24	0.29	0.27	0.29	0.11	0.12	0.10	ND*	ND*	ND*
3-Octanone	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.10	0.16	0.10	0.16	0.43	0.31
1-Octen-3-one	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.07	0.19	0.08	ND*	ND*	ND*
2,3-Octanedione	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.08	0.39	0.46	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Sulfur compounds																		
Carbon disulfide	0.78	0.50	ND*	ND*	0.32	0.27	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.22	0.22	0.23	0.14	0.21	0.16
Dimethyl sulfide	4.86	3.53	6.16	1.29	1.82	2.59	3.87	2.14	4.45	13.85	14.88	17.12	0.79	1.14	3.86	0.29	0.58	1.25
Bis(methylthio)-methane	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.10	0.29	0.69	0.49	0.73	0.69
Dimethyl sulfoxide	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	0.35	0.41	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

表中の数字は内部標準に対する面積の相対値。*, 検出されず。

図 5 5℃で保蔵したホタテガイ部位別の臭気成分相対値

*, 内部標準に対する各成分のピーク面積の相対値を合計して表した。

(A), 貝柱; (B), 小柱; (C), 生殖腺; (D), 中腸腺; (E), 鰓; (F), 外套膜

考 察

一般的に、漁獲直後の魚類はほとんど無臭といわれている⁶⁾。しかし、ホタテガイの場合は水揚げ直後(0日)でも臭気が認識された(図1)。特に、中腸腺、鰓、外套膜は極めて鮮度が良好な状態であっても、不快臭があり(図2)、貝柱、小柱、生殖腺は鮮度の低下とともに不快臭が発生するという特徴があった。臭気認識度と不快度の関係には正の相関が認められていることから(図6)、保蔵期間中、ホタテガイの組織には不快臭の原因となる物質が増加あるいは生成していると考えられる。図6の中で、小柱(●)は0日、1日における臭気認識度がともに0.5と低いにも関わらず、不快度は1日で急増し、中腸腺と同程度を示してい

る(66.7%)。図5より、小柱のアルコールおよび硫化物が増加していることから、不快度の急増はこれらの成分との関連が考えられる。

GC-MS分析による臭気成分をみると、生鮮ホタテガイの臭気成分には、他の水産物と共通する成分が多く認められた。含硫化合物であるDMSは全ての部位で存在が推定された。DMSは貝類に普遍的に含まれており、ホタテガイの他、バカガイ *Mactra chinensis* に多く含まれる³⁾。DMSの生成経路については、海藻に広く分布するDMPTを前駆体として、酵素的に生合成されることが知られている⁷⁾。ホタテガイの主たる餌はケイ藻類と原生動物であることから⁸⁾、DMSはケイ藻を主とする餌料由来である可能性が考えられる。アルコールは1-penten-3-ol, 1-pentanol,

図6 官能評価における臭気認識度と不快度の関係

○, 貝柱; ●, 小柱; △, 生殖腺; ▲, 中腸腺; □, 鰓; ■, 外套膜

*, Spearman の順位相関係数, 有意差あり ($p < 0.01$, $n = 18$)

図7 不快度とVB-Nの関係

○, 貝柱; ●, 小柱; △, 生殖腺; ▲, 中腸腺; □, 鰓; ■, 外套膜

*, Spearman の順位相関係数, 有意差あり ($p < 0.01$, $n = 18$)

(5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 1-octen-3-ol, 2-octen-1-ol が, 貝柱以外の部位で推定された。これらのうち, 1-penten-3-ol は煮干しイワシの臭気に関与していることが報告されている⁹⁾。また, 1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol は海水魚と淡水魚に共通して存在する成分である¹⁰⁾。このうち, 1-octen-3-ol はアルコールの中でも特に閾値が低いとされる¹¹⁾。アルデヒドは pentanal が生殖腺, 中腸腺, 鰓で, propanal が鰓, 外套膜でそれぞれ推定された。ケトンでは 1-penten-3-one が生殖腺, 鰓, 中腸腺で推定された。これらは, いずれもベニズワイの肝臓の揮発成分であることが報告されている¹²⁾。一般にアルデヒドやケトンは閾値が低いとされており¹³⁾, ホタテガイの臭気形成には DMS とともに, これらの成分が関係していると考えられる。

部位によって発生する臭気成分が異なっている要因は明らかでないが, ホタテガイの組織を形成する各部位の機能に関係することが推定される。例えば, 貝柱は有紋筋であり短時間の貝殻開閉機能を有する遊泳器官である⁸⁾。これに対して小柱は, キャッチ機能を有し長時間にわたって強い閉殻を可能としている平滑筋(無紋筋)である¹⁴⁾。このことから, 貝柱は小柱に比べより多くの ATP を消費する組織である可能性が考えられる。一般的に生体内では, ATP の産生にともない活性酸素種が増大することから, 酸化防御機構や修復機構が存在している¹⁵⁾。このため, 貝柱と小柱では組織が有する抗酸化機能が異なっており, これが臭気成分の発生に影響している可能性が考えられる。また, 中腸腺は, 内部に胃を内包する器官で⁸⁾, 臭気成分が蓄積される餌料の影響を最も受けやすいことが考えられる。鰓は呼吸器官であるとともに摂食器官であることから¹⁶⁾, 海中にある多種の物質と接している可能性が高い。今後, こう

した各部位の機能からみた臭気成分の生成に対する影響についても, 検討が必要である。

不快度と VB-N には正の相関がみられたことから(図7), VB-N は不快臭発生の指標になると考えられる。しかし, 図7の中で不快度が0%にも関わらず, 貝柱(○)および小柱(●)は VB-N が約 10mg/100g 検出されている。足立ら¹⁷⁾は鮓と鰯の分析から, VB-N は死後直後の試料にも存在していることを明らかにしている。また, 菊池ら¹⁸⁾は生魚肉のにおいと成分の関係を調べ, 不快臭の発生には揮発性塩基の他に揮発性脂肪酸の共存が必要であることを報告している。これらのことから, VB-N を臭気発生の指標とするためには, 部位や揮発性脂肪酸のような共存物質を勘案した上で適用する必要がある。なお, 本研究では, -80℃で凍結保管した試料について成分分析を実施した。VB-N, TBA-RS は5日間以内, 臭気成分は2週間以内で分析を行ったが, 今後, 分析実施を同一日に設定するなど, 実験条件を整えて実験結果の信頼度をより高める必要がある。

魚介類の場合, 鮮度低下に伴って発生する主な VB-N はアンモニアやアミン類とされている⁴⁾。一方で, Tanimoto ら¹⁹⁾は5℃で保蔵したハマチ肉の臭気成分を調べ, 2日間の保蔵中に trimethylamine (TMA) が検出されないことから, ハマチの臭気に及ぼす TMA の影響は小さいことを報告している。本研究においても, VB-N に増加傾向がみられたものの, GC-MS 分析からはいずれの部位から TMA が検出されなかった。これまでに筆者らは本研究と同じ GC-MS 分析条件で, 魚類の一夜干し製品などを対象に TMA の検出を確認している(データ未公表)。本研究では, TMA を含むアミン類がホタテガイの組織中に生成しても, これらは表面から揮発しておらず, 検出できな

かった可能性が考えられる。この点、本研究において、ホタテガイの臭気形成における TMA の関与を明らかにすることができなかった。いずれにしても TMA は閾値が小さく²⁰⁾、水産物の臭気に関係する重要な物質と考えられるため、今後、アミン類に対する検出限界と閾値の関係を把握するなどして、TMA が生鮮ホタテガイの臭気に及ぼす影響を明らかにしていく必要がある。

低温細菌数は、生殖腺、中腸腺、鰓、外套膜で増加がみられたが、貝柱および小柱は保蔵期間中、検出限界未満であった(表 1)。このことから、貝柱および小柱における臭気の発生は微生物よりも内在性酵素による影響が大きいことが推定される。TBA-RS は水揚げ直後から中腸腺で高い値を示した(図 4)。これは脂質含量の違いを反映したものと考えられる。ソックスレー抽出によって粗脂肪量を測定したところ、中腸腺が 7.9% と最も高く、鰓および外套膜で 0.4%、貝柱および小柱で 0.2% であった。

以上のことから、生鮮ホタテガイの臭気発生には、部位によって異なった機構が示唆され、今後、これらを解明するとともに不快臭を抑制するための処理を検討する必要がある。

要 約

ホタテガイの軟体部を貝柱、小柱、生殖腺、鰓、中腸腺、外套膜の 6 部位に分離した。これらを 5℃ で 2 日間保蔵し経時的に臭気の強さ、不快感の有無について官能評価を行った。また、GC-MS による臭気成分の分析、VB-N、TBA-RS、低温細菌数の測定を行った。その結果、いずれの部位も水揚げ直後から臭気が認識されることがわかった。また、臭気が強まるにつれて不快感が強くなっており、保蔵中に不快臭物質が増加あるいは生成していることが示唆された。GC-MS 分析から、主な臭気成分として DMS、(5Z)-octa-1,5-dien-3-ol、1-penten-3-ol、hexanal などが検出された。これらの成分は部位によって異なっており、貝柱と中腸腺は硫化物、小柱と生殖腺はアルコール、鰓と外套膜はアルコールおよびアルデヒドが主な臭気成分と考えられる。生鮮ホタテガイの臭気はこれらの物質によって形成されていると考えられる。また、VB-N は不快臭生成の指標になることが示唆された。

本研究を行うにあたり、臭気に関する実験方法や分析方法についてご指導いただいた広島県立大学、谷本昌太教授に深謝する。本研究は北海道立総合研究機構重点研究「魚貝類の加工・保存に伴うにおい発生要因の解明と抑制技術の開発」の中で行った。

文 献

- 1) ホタテデータマップ 2014 (2014)。水産新聞社、札幌。
- 2) Ackman, R.G. and Hingley, H.J. (1968). The occurrence and

- retention of dimethyl- β -propiothetin in some filter-feeding organisms. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, **25**, 267-284.
- 3) Iida, H. and Tokunaga, T. (1986). Dimethyl Sulfide and Dimethyl- β -propiothetin in Shellfish. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Nippon Suisan Gakkaishi)*, **52**, 557-563 (飯田 達, 徳永俊夫, 貝類のジメチルサルファイドおよびジメチル- β -プロピオテチンについて, 日本水産学会誌)。
- 4) 社団法人日本食品衛生協会 (1991) 食品中の汚染物質および変質物, 「厚生省生活衛生局, 食品衛生検査指針理化学編」, pp. 269-271.
- 5) 福沢憲治, 寺尾純二 (1990), 過酸化脂質の定量法, 「脂質過酸化実験法」, 廣川書店, 東京, p. 52.
- 6) 平野敏行 (1989), 3. 魚類, 水産物のにおい, 水産学シリーズ, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 31-41.
- 7) Kajihara, T. (2007). Marine Aroma. *Journal of Japan Association on Odor Environment*, **38**, 406-414 (梶原忠彦, 海のかおり, におい・かおり環境学会誌)。
- 8) 山本護太郎 (1971), ホタテガイの生物学的研究, 「浅海完全養殖—浅海養殖の進歩」, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 191-210.
- 9) Tanimoto, S., Morimoto, K., and Sakamoto, K. (2005). Analysis of Volatile Components from *Niboshi* by the Purge-and-Trap Method. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Nippon Suisan Gakkaishi)*, **71**, 215-217 (谷本昌太, 守本京三, 坂本宏司, パージ・トラップ法による煮干イワシ臭気成分の分析, 日本水産学会誌)。
- 10) 榊原英公, 林 和夫 (1989), 魚臭の分析, 油化学 **38**, 848-855.
- 11) 勝山陽子, 道島俊英, 矢野俊博, 久田 孝 (2010), 能戸地方の伝統発酵食品「あじのすず」の香気成分, 石川県工業試験場研究報告, **59**, 55-60.
- 12) 矢野原泰士, 小谷幸敏 (2012), 揮発成分を指標としたベニズワイの品質評価 (第 1 報), 鳥取県産業技術センター研究報告, **15**, 58-61.
- 13) 永田好男, 竹内教文 (1990) 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果, 日環セ所報 **17**, 77-89.
- 14) 盛田フミ (1996), 貝柱筋のキャッチ機構について, 比較生理生化学 **13**, 24-33.
- 15) Kunitomo, M. (2007). Oxidative Stress and Atherosclerosis. *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan (Yakugaku zasshi)*, **127**, 1997-2014 (國友 勝, 酸化ストレスと動脈硬化, 薬学雑誌)。
- 16) 中村全良監修 (1990), 「北の水産加工事典」, 北日本海洋センター, 札幌, pp. 116-117.
- 17) 足立晃太郎, 秋山伸子 (1961), 食品鮮度に関する力学的考察 (第 2 報), 京都女子大学食物学会, **11**, 32-37.
- 18) 菊池武昭, 和田 俊, 鈴木平光 (1976). 魚肉の異臭発現における揮発性塩基と揮発性酸の意義, 栄養と食糧 **29**, 147-152.
- 19) Tanimoto, S. and Mitsuya, S. (2016) Changes in volatile compounds of dark and ordinary muscles of yellowtail (*Seriola quinqueradiata*) during short-term cold storage. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, **25**, 185-196.
- 20) 吉中禮二 (1981), 揮発性化合物, 「魚介類の微量成分」, 池田静徳編, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 110-142.

引用 URL

- i) 平成 27 年度水産業・漁村の動向等に関する年次報告の概要 http://www.pref.hokkaido.lg.jp/sr/sum/grp/suiki/2016_sui_gaiyou.pdf (2016.7.7)
- (平成 28 年 5 月 31 日受付, 平成 28 年 10 月 4 日受理)