低温保蔵中の2種のサバ肉の K 値と脂質酸化との関係

橋 口 亮*・松本文夫*・露木英男*

Relationship between K value and Oxidation of Lipids in Two Kinds of Mackerel Meat during Storage at Different Low Temperatures

Makoto HASHIGUCHI*, Fumio MATSUMOTO* and Hideo TSUYUKI*

* Department of Food Technology, College of Agriculture and Veterinary Medicine,
Nihon University, 3-34-1, Shimouma, Setagaya, Tokyo, 154

K values and the oxidation states (values of AV, POV, COV and TBA V) of total lipids of dorsal ordinary meat of mackerel, *Scomber japonicus* and frigate mackerel, *Auxis tapeinosoma* under low temperature preservation ($+5^{\circ}\text{C}$ cold storage, -3°C partial freezing and -20°C freezing) were measured and these samples were submitted to sensory tests. (1) In case of $+5^{\circ}\text{C}$ cold storage, K values, AV, POV, COV and TBA V of both fish stored for 2 days were low and the sensory tests also gave good results, therefore, both fish were found to be edible as slices of raw fish ("Sashimi"). In the cold storage for 4 days, K value, AV, COV and TBA V were a little higher, but POV was low and the results of the sensory tests were a little inferior, so both fish were edible as cooked. In the cold storage for 6 days, K value reached to 60% (the first rotten stage), and AV, COV, TBA V also became remarkable high valuges but POV was not so high, and the results of sensory tests were not good. Consequently both fish were not suited for eating. (2) In case of -3°C PF storage, K value, AV, POV, COV and TBA V of both fish stored for 10 days were low and the results of sensory tests were also good, therefore, both fish were found to be edible as "Sashimi". In the PF storage for 20 days, K value and AV went up a little high, and POV, COV, TBA V were not high enough. The results of the sensory tests were a little inferior, therefore, both fish were edible as cooked. In the good. Consequently both fish turned out to be inedible. (3) In case of -20°C freezing storage, K value, POV, TBA V of both fish stored for 60 days were not too high, but AV and COV showed high value, and the results of sensory tests were good. Thus both fish were found to be edible as "Sashimi".

(Received Jul. 22, 1982)

わが国では諸外国に比べ、食用に供する魚種がきわめて多く、魚類の鮮度についての関心が高い。魚類はその種類により鮮度落ちに遅速があり、品質は鮮度と密接な関係がある。すなわち鮮魚としての利用はもちろん、冷凍魚や加工魚の場合においても、その鮮度は品質を左右する重要な要因となる。そこで商品価値からみた場合、いかなる方法で鮮度を良好な状態に保持できるかという点が問題である。今回、著者らは内山ら¹⁾によって開発された鮮魚の Partial freezing 法 (以下 PF と略す) の有効性に着目し、生鮮マサバとマルソウダについて、簡単な官能検査と K 値 (鮮度判定恒数)、さらに総脂質の酸化状況から、3種の保蔵条件 ($+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵, -3°C PF,

-20°C 冷凍) の有効性について比較検討したので、ここに報告する。

実験方法および結果

1. 試料魚

本実験に用いた魚種はマサバ, *Scomber japonicus* とマルソウダ, *Auxis tapeinosoma* であり、両魚種とも大磯定置 (株) の協力により、神奈川県大磯漁場で定置網により漁獲した新鮮な試料魚である。両魚種のうち、マサバは1981年6月27日、マルソウダは同年10月10日に漁獲し、マサバは平均体長 25.2 cm (最小 24.3 cm, 最大 26.5 cm), 平均体重 231.0 g (最小 218.0 g, 最大 240.5

* 日本大学農獣医学部食品工学科 (〒154 東京都世田谷区下馬 3-34-1)

Table 1 Fishing date, body length, body weight and moisture content of mackerel* and frigate mackerel**

Sample	mackerel	frigate mackerel
Fishing date	June 29 (1981)	October 10 (1981)
Mean body length (cm)	25.2 (24.3~26.5)	26.3 (24.2~27.6)
Mean body weight (g)	231.0 (218.0~240.5)	260.3 (250.8~268.5)
Moisture content (% in fresh dorsal ordinary meat)	71.0	72.4

* *Scomber japonicus* ** *Auxis tapeinosoma*

g)であり、マルソウダは平均体長26.3 cm (最小24.2 cm, 最大27.6 cm), 平均体重260.3 g (最小250.8 g, 最大268.5 g)であった。試料魚の性状を Table 1 に示す。早朝に漁獲した試料魚は直ちに撲殺し、各個体別にビニール袋に入れたのち、ドライアイスで凍結し、4 h 以内に研究室に持ち帰り、実験に供した。なお、試料はすべて背部普通肉を使用した。

2. 保蔵試験 (温度と期間)

保蔵方法としては、試料魚をビニール袋に入れたまま、冷蔵 (+5°C±1°C), PF (-3°C±0.5°C) および冷凍 (-20°C±1°C) の3条件下で保蔵した。保蔵期間は+5°C冷蔵では10日間、-3°C PF と-20°C冷凍では60日間設定した。

3. 普通肉の官能検査とK値および総脂質の酸化測定
+5°C冷蔵の場合は2日ごとに、-3°C PF と-20°C冷凍の場合は10日ごとに簡単な官能検査および普通肉のK値を測定し、さらに総脂質の酸化状況を検討するため酸価(AV)、過酸化値(POV)、カルボニル値(COV)およびチオバルビツール酸価(TBA 値)を測定した。

(1) 官能検査

官能検査を行う検査員は著者を含めた4名で構成し、関根ら²⁾の方法に従って定期的に簡単な官能検査を行った。すなわち、皮膚・眼・エラ・腹部・肉の外観を肉眼で観察し、さらに肉片を口に含んださいの臭気を調べた。

+5°Cで冷蔵の場合、冷蔵2日を見ると両魚種とも皮膚に光沢があり、魚種特有の色彩が保持され、眼球は外部に張り出し、血液や混濁もなく、エラも鮮紅色を保ち、腹部の色沢や肛門の状態も良好であった。また肉も光沢ある透明感があり、口に含んだ時になまぐさい臭気はなく、総合的にみて刺身として食用可能であった。冷蔵4日では両魚種とも皮膚の光沢がやや消失し、眼球に多少の出血と僅かな混濁がみられた。エラはやや退色して淡紅色を呈し、腹部がやや軟化した。肛門の状態および肉の光沢は良好であり、口に含んだ時にやや異味を感じ

たが、総合的にみて煮焼き用として食用可能であった。しかし冷蔵6日に入ると、皮膚に粘液が付着し、光沢が消失し、眼球に出血および混濁がみられ、エラからの出血、肉の光沢の低下、口に含んださい舌を刺す刺激的な腐敗臭が明らかであったことから、食用に適さないと判断した。次に-3°C PF では、両魚種ともPF 10日で皮膚の光沢、眼球・エラ・腹部の状態とも良好で、肉も光沢ある透明感があり、口に含んだ時になまぐさい臭気もなく、刺身として食用可能であった。PF 20日になると、両魚種とも皮膚の光沢がやや消失し、眼球に僅かな混濁、エラの退色、腹部の軟化がみられたが、肛門の状態および肉の光沢も良好であり、口に含んだ時に刺激的な腐敗臭もなく、煮焼き用として食用可能であった。しかしPF 30日になると、皮膚の光沢が消失し、眼球に出血および混濁がみられ、エラの変色、肉の光沢の低下、口に含んだ時に舌を刺す腐敗臭があり、食用に適さないと判断した。-20°C冷凍をみると、両魚種とも冷凍最終日(60日)でも、皮膚、眼球、エラ、腹部、肉質の状態は良好であり、口に含んだ時のなまぐさい臭気は全くなく、刺身として食用可能であった。

(2) K値の変化

普通肉からATP関連化合物の抽出および分画定量を行ったが、樹脂はBio-Rad社製のCl型(400 mesh)を用い、内山らの方法³⁾に準じて測定した(Fig. 1, 2参照)。なお、K値の計算も内山らの方法³⁾によった(Fig. 3~8参照)。

保蔵開始時および保蔵10日後のマサバ普通肉中のATP関連化合物の分画パターンはFig. 1に示したように、保蔵開始時の試料肉に含まれるATP関連化合物の主成分はイノシン酸(IMP)とアデノシン-1-リン酸(AMP)であり、そのほか僅かにアデノシン-3-リン酸(ATP)とアデノシン-2-リン酸(ADP)が認められた。ATP含量が少ないのは、おそらく漁獲時の定置網内の運動の影響⁵⁾があったものと考えられる。保蔵10日においては、

Fig. 1 Chromatographic profiles on an ion exchange resin column of ATP and its related compounds extracted from dorsal ordinary meat of mackerel, *Scomber japonicus*

AMP: Adenosine-5'-phosphate

ADP: Adenosine-5'-diphosphate

ATP: Adenosine-5'-triphosphate

IMP: Inosine-5'-phosphate

Hx: Hypoxanthine HxR: Inosine

+5°C冷蔵では、ATP、AMP および ADP が消滅し、IMP が減少したが、ヒポキサンチン (Hx) の発生が顕著であった。-3°C PF では、ATP が消滅し、AMP、ADP、IMP が減少したが、Hx、イノシン (HxR) の発生がみられた。-20°C冷凍では、ATP はほとんど減少せず、AMP、IMP がわずかに減少し、一方において HxR の発生がみられた。

保蔵中におけるマサバのK値をみると、+5°C冷蔵の場合、10日で89.1%、-3°C PF では60日で91.2%に上昇したが、-20°C冷凍では60日経過しても12.9%にしかならなかった。

次にマルソウダの保蔵開始時および保蔵10日のATP関連化合物の分画パターンは、Fig. 2より明らかなように、保蔵開始時の試料肉に含まれるATP関連化合物の主成分はATP、IMP、ADPおよびAMPであり、新鮮な状態を保持していた。保蔵10日をみると、+5°C冷蔵ではATPが消滅し、IMP、ADPおよびAMPが顕著に減少したが、一方、HxとHxRの発生が顕著であった。-3°C PFでは、ATPとADPが消滅し、

Fig. 2 Chromatographic profiles on an ion exchange resin column of ATP and its related compounds extracted from dorsal ordinary meat of frigate mackerel, *Auxis tapeinosoma*

AMP, ADP, ATP, IMP, Hx and HxR: see Fig. 1

Fig. 3 Changes of K value, acid value, peroxide value, carbonyl value and TBA value of dorsal ordinary meat of mackerel stored in a refrigerator at 5°C
— K value, ---- acid value ~~~~ peroxide value carbonyl value, -.-.- TBA value

Fig. 4 Changes of K value, acid value, peroxide value, carbonyl value and TBA value of dorsal ordinary meat of frigate mackerel stored in a refrigerator at 5°C

Fig. 6 Changes of K value, acid value, peroxide value, carbonyl value and TBA value of dorsal ordinary meat of frigate mackerel stored in an incubator at -3°C

Fig. 5 Changes of K value, acid value, peroxide value, carbonyl value and TBA value of dorsal ordinary meat of mackerel stored in an incubator at -3°C

Fig. 7 Changes of K value, acid value, peroxide value, carbonyl value and TBA value of dorsal ordinary meat of mackerel stored in a freezer at -20°C

AMP が僅かに減少したが、IMP が顕著に増加し、Hx と HxR の発生もみられた。 -20°C 冷凍では、ATP はほとんど減少せず、Hx と HxR の発生はみられなかった。

マルソウダの K 値の変化をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵の場合、10 日で 92.4%、 -3°C PF では 60 日で 98.0% に上昇したが、 -20°C 冷凍では 60 日経過しても 8.6% にしかなかった。

(3) 総脂質の酸価、過酸化価、カルボニル値の変化
試料魚の普通肉から FOLCH らの方法⁶⁾ により、クロ

ロホルム-メタノール (2 : 1 v/v) 混液で総脂質を抽出し、その AV、POV、COV を測定した。これらのうち AV と POV は基準油脂分析法⁷⁾ により、COV は HENIC らの方法⁸⁾ により測定した。

i) 酸価の変化

保蔵中のマサバの普通肉から抽出した総脂質の AV をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵の場合、10 日で 38.3、 -3°C PF では 60 日で 43.0 に上昇し、 -20°C 冷凍では 60 日経過後に 25.1 に達したが、 -3°C PF に比べ、やや抑制効果がみられた。

Fig. 8 Changes of *K* value, acid value, peroxide value, carbonyl value and TBA value of dorsal ordinary meat of frigate mackerel stored in a freezer at -20°C

次にマルソウダのAVの変化をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵では10日後で28.9、 -3°C PFでは60日で30.5に上昇した。これに対し、 -20°C 冷凍では60日で17.7に達したが、 -3°C PFに比べ、抑制効果が顕著であった。

ii) 過酸化脂質値の変化

保蔵中のマサバの普通肉から抽出した総脂質のPOVをみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵の場合、8日で19.0に達し、10日では逆に17.2と減少した。 -3°C PFでは50日に12.0に達し、60日では逆に7.8とかなり減少した。これに対し、 -20°C 冷凍では60日後でも2.0にすぎず、 -3°C PFと比較して、抑制効果が顕著であった。

次にマルソウダのPOVの変化をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵では、8日で10.0に達し、10日では9.7とわずかに減少した。 -3°C PFでは40日に9.9に達したが、以後、減少し、60日で5.5を示した。これに対し、 -20°C 冷凍では60日後でも2.1にすぎず、 -3°C PFに比べて抑制効果が顕著であった。

iii) カルボニル値の変化

保蔵中のマサバ普通肉に含まれる総脂質のCOVをみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵の場合、10日で52.2、 -3°C PFでは60日で48.1に上昇し、 -20°C 冷凍では60日経過後に34.4に達したが、 -3°C PFに比べ、やや抑制効果がみられた。

次にマルソウダのCOVの変化をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵では10日後で39.1、 -3°C PFでは60日で40.3に上昇した。一方、 -20°C 冷凍では60日で33.5に達したが、 -3°C PFに比べ、やや抑制効果がみられた。

(4) チオバルビツール酸価の変化

普通肉約6gにマロンアルデヒド抽出用溶液(0.1% EDTA, 0.1% propyl gallateを含む7.5%三塩化酢酸液)20mlを加えてホモジナイズしたのち、 μ 過した⁹⁾。

次に藤井らの方法¹⁰⁾に準じ、この μ 液4mlに対し、*n*-プロパノール1mlを加えて10sec攪拌し、さらに0.6N-HCl液2mlとTBA試薬4mlを加えて5sec攪拌後、 90°C に30min保って発色させ、さらに 5°C で5min冷却後、 μ 過し、 μ 液の532nmにおける吸光度を測定した。

保蔵中のマサバ普通肉のTBA値をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵の場合、10日で1.64、 -3°C PFでは60日で1.13に上昇したが、 -20°C 冷凍では最終的に0.09にすぎず、 -3°C PFに比べて抑制効果が顕著であった。

次にマルソウダのTBA値の変化をみると、 $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵では10日で1.17、 -3°C PFでは60日で0.84に達した。これに対し、 -20°C 冷凍では60日でも0.05と低く、 -3°C PFに比べて、抑制効果が顕著であった。

考 察

内山らの文献¹¹⁾によれば、刺身用鮮魚の*K*値は約20%以内、煮焼き用鮮魚の*K*値は約40%以内、腐敗初期の鮮魚の*K*値は約60%なので、これらを基準とし、さらに簡単な官能検査(肉質、エラ、眼球の状態)および総脂質の酸化状況を参考にして考案を行いたい。

Fig. 3と4から $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵10日間の変化をみると、両魚種とも各測定値は冷蔵期間中に顕著な上昇を示している。刺身用鮮魚の*K*値を約20%とすれば、本冷蔵試験において刺身としての使用限界は約2日(*K*値:マサバ22%, マルソウダ20%)である。この時の状態を簡単な官能検査から判断すると、いずれも良好であり、刺身としての使用に適していた。さらに総脂質の酸化状況をみると、AVではマサバ3.5、マルソウダ2.2、POVではマサバ3.5、マルソウダ2.4と低く、COV(マサバ20.5、マルソウダ16.3)、TBA値(マサバ0.16、マルソウダ0.10)とも低いので、刺身として適格であると思われる。次に煮焼き用としての*K*値(約40%)から検討してみると、両魚種とも約4日有効(*K*値:マサバ37%, マルソウダ30%)である。この時の状態を簡単な官能検査から判断すると、肉質はやや弾力に欠け、エラから僅かな出血もみられ、眼球に多少、濁りがみられたが、煮焼き用としての使用には適していた。さらに総脂質の酸化状況をみると、AVではマサバ6.2、マルソウダ5.3とやや高く、POVではマサバ4.2、マルソウダ3.5と低かつ

た。COV ではマサバ23.5, マルソウダ23.2, TBA 値ではマサバ0.42, マルソウダ0.31とやや上昇したが, 総合的にみて, 煮焼き用として差支えないと判断した。両魚種とも腐敗初期のK値(約60%)に達した冷蔵6日をみると, 簡単な官能検査から判断して, やはり腐敗初期に該当していると思われた。一方, 総脂質のAVはマサバ22.4, マルソウダ14.6と高かったが, POVはマサバ10.21, マルソウダ7.83と, あまり高くなかった。さらにCOVはマサバ42.6, マルソウダ33.8, TBA値はマサバ0.73, マルソウダ0.62と顕著に上昇しており, 総合的にみて腐敗初期の段階に入ったと判断できる。

次に Fig. 5, 6より -3°C PF 60日間の変化をみると, 両魚種とも基準K値から刺身用として使用可能な期間はPF 10日(K値: マサバ24%, マルソウダ20%), 煮焼き用としては20日(K値: マサバ47%, マルソウダ38%)であった。PF 10日の状態を簡単な官能検査からみると, いずれも良好であると判断された。総脂肪の酸化状況をみると, AVはマサバ4.8, マルソウダ4.0, POVはマサバ1.80, マルソウダ1.72と低く, COV(マサバ28.2, マルソウダ19.6), TBA値(マサバ0.13, マルソウダ0.10)とも低かった。したがってPF 10日の試料魚はいずれも刺身として食用可能であった。次に, 煮焼き用の限界K値約40%に達するPF 20日の試料魚をみると, 簡単な官能検査では, 肉質がやや弾力に欠け, エラから僅かな出血がみられ, 眼球に多少濁りがみられたが, 煮焼き用には差支えないと判断した。さらに総脂質の酸化状況をみると, AVはマサバ8.2, マルソウダ7.0と高かったが, POVはマサバ5.3, マルソウダ4.6と低かった。COVはマサバ37.3, マルソウダ20.2, TBA値はマサバ0.20, マルソウダ0.19とあまり上昇せず, 総合的にみた結果, 煮焼き用に適していると判断した。基準K値から腐敗初期の段階に入ったと思われるPF 30日(K値: マサバ67%, マルソウダ70%)をみると, 簡単な官能検査では, いずれも腐敗初期に該当していると考えられた。さらに総脂質のAVはマサバ22.3, マルソウダ12.4と高かったが, POVはマサバ7.8, マルソウダ8.0と比較的低かった。COVはマサバ41.1, マルソウダ22.7, TBA値はマサバ0.60, マルソウダ0.21であり, マサバのCOVとTBA値は上昇したが, マルソウダではあまり上昇しなかった。以上の結果を総合的に判断すると, PF 約30日で腐敗初期に達したと判断した。

最後に Fig. 7, 8より, -20°C 冷凍60日間の変化をみると, 両魚種ともK値, POV, TBA値は最後まであまり上昇せず, 冷凍60日間でK値はマサバ13%, マルソウダ9%と低かった。なお, POVはマサバ2.3, マルソウダ2.1, TBA値はマサバ0.09, マルソウダ0.05と低く, 簡単な官能検査でも良好と判断された。しかしAVとCOVは両魚種とも60日までに徐々に上昇し, 最後にAVはマサバ25.1, マルソウダ17.7と高く, COVもマサバ34.4, マルソウダ33.5に達した。これらの諸結果から総合判断すると, AVの高いのがやや難点であったが, -20°C 冷凍では60日間冷凍しても, 刺身として食用可能と判断した。

以上, K値と総脂質の酸化状況から判断すると, 両魚種とも -20°C 冷凍では60日間保蔵しても, 刺身として食用可能であったが, -3°C PFでは刺身用として10日間, 煮焼き用として20日間, $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵では刺身用として2日間, 煮焼き用として4日間しか有効でなかった。

要 約

(1) $+5^{\circ}\text{C}$ 冷蔵の場合, 両魚種とも冷蔵2日ではK値が約20%と低く, 官能検査も良好であった。さらに総脂質の酸化状況をみると, AV, POV, COV, TBA値とも低く, 刺身として食用可能であった。冷蔵4日ではK値がやや上昇し, 官能検査からも煮焼き用としての使用に該当した。さらに総脂質の酸化状況をみると, AV, COV, TBA値は若干高い値を示したが, POVは低かった。冷蔵6日に入ると, K値は初期腐敗の段階となり, 官能検査からも腐敗初期に該当した。一方, AV, COV, TBA値は顕著に高い値を示したが, POVはあまり高くなかった。

(2) 刺身のK値から -3°C PF 10日第の試料をみると, 両魚種とも約20%と低く, 官能検査も良好であった。この時の総脂質の酸化状況は, AV, POV, COV, TBA値とも低く, 刺身として食用可能であった。煮焼き用としての限界K値に達したPF 20日の試料(K: 約40%)をみると, 官能検査では若干, 劣化がみられた。またこの時の総脂質のAVはやや高い値を示したが, POV, COV, TBA値ともあまり高い値を示さず, 煮焼き用として食用可能であった。PF 30日に入ると, 両魚種とも, K値では腐敗初期(K値: 約60%)にあたり, 官能検査の結果も悪かった。この時の総脂質のAVは両魚種とも高かったが, POVは低く, COV, TBAでは両魚種に差があったが, 総合的にみて腐敗初期に該当した。

(3) -20°C 冷凍60日間をみると, 両魚種ともK値, POV, TBA値は実験最終日まで, あまり上昇せず, 官能検査からも刺身として食用可能であると判断した。しかし, AVとCOVは最後まで徐々に上昇し, 若干高い

値を示した。

本研究の一部は昭和57年度日本食品工業学会大会において発表した。なお、本実験を行うにあたり、種々ご指導をいただいた東海区水研の内山博士ならびに試料を提供していただいた大磯定置(株)に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 内山 均：日本食品工業学会第28回大会講演要旨集，p. 116，福岡（1981）。
- 2) 関根 隆：水産食品衛生，（紀元社，東京），p. 21～25（1959）。
- 3) 内山 均・江平重男・宇田文昭：水産生物化学食品学実験書，（恒星社厚生閣，東京），p. 17（1974）。
- 4) 内山 均・江平重男：モダンメディア，24(2)，78（1978）。
- 5) 内山 均・江平重男・内山つね子：東海区水研報，94，105（1978）。
- 6) FOLCH, J., LEES, M. and STANLEY, G. H. S.: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497（1957）。
- 7) 日本油化学協会：基準油脂分析法，2.4.1-7-1，2.4.12-71（1971）。
- 8) HENICK, A. S., BENCA, M. F. and MITCHELL, J. H. Jr.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 88（1954）。
- 9) 内山 均・江平重男・内山つね子・増沢 一：東海区水研報，95，1（1978）。
- 10) 藤井 久・鈴木和威・藤本佳道：日大農獣医研報，37，325（1980）。
- 11) 内山 均・江平重男・小林 宏・清水 亘：日水誌，36，177（1970）。

（昭和57年7月22日受理）