多変量解析によるホタテガイ *Mizuhopecten yessoensis* 冷凍貝柱の 臭気に寄与する臭気成分の推定

古田 智 絵,^{1*} 吉 川 修 司,¹ 成 田 正 直,² 武 田 忠 明,² 五十嵐俊成¹

(2017 年 9 月 19 日受付, 2018 年 4 月 12 日受理, 2018 年 8 月 22 日 J-STAGE 早期公開)

¹(地独)北海道立総合研究機構産業技術研究本部食品加工研究センター, ²同水産研究本部中央水産試験場

Estimation of odor components contributing to sensory evaluation of frozen scallop
Mizuhopecten yessoensis by multivariate analysis

TOMOE FURUTA,^{1*} SHUJI YOSHIKAWA,¹ MASANAO NARITA,²
TADAAKI TAKEDA² AND TOSHINARI IGARASHI¹

¹Food Processing Research Center, Industrial Technology Research Department, Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization, Ebetsu, Hokkaido 069-0836, ²Central Fisheries Research Institute, Fisheries Research Department, Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization, Yoichi, Hokkaido 046-8555, Japan

In order to estimate odor components contributing to sensory evaluation of frozen scallop muscle, the odors of fresh and frozen scallop muscle were analyzed by sensory evaluation and gas chromatography, and the obtained data were subjected to multivariate analysis. As a result of principal component analysis, principal component 1 classified fresh and frozen scallop muscle, and (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol and 1-octen-3-ol were the components that contributed to the odor of the frozen scallop muscle. As a result of predicting the intensity of the odor of the frozen scallop muscle using the discriminant by these two components, the measured values and the predicted values were in good agreement. Therefore, it was suggested that the odor of frozen scallop muscle can be objectively evaluated by these two components.

キーワード：ガスクロマトグラフ, 官能評価, 臭気, 多変量解析, ホタテガイ, 冷凍

ホタテガイ *Mizuhopecten yessoensis* は、北海道における重要な漁獲物であり、平成 27 年の生産量は 366,696 トン、生産額は 97,617,631 千円である（北海道水産現勢：http://www.pref.hokkaido.lg.jp/sr/sum/03kanrig/sui-toukei/suitoukei.htm, 北海道, 2017 年 12 月 15 日）。ホタテガイの主な加工品は、冷凍貝柱、生鮮貝柱、干貝柱、ボイルなどであり、北海道におけるホタテガイの約 5 割が冷凍貝柱に加工されている（週刊水産新聞「ホタテ特集」, 2016 年 10 月 24 日付）。冷凍は、魚介類を長期保存および安定供給するために有用な加工方法である。しかし、魚介類の組織は凍結解凍によって損傷し、低温下でも緩慢な化学変化が進行するため、凍結前に比べて食感、臭気、味、色などの品質が劣化する。¹⁾ ホタ

テガイにおいても、冷凍貝柱は生鮮貝柱に比べて臭気が強く感じられることがある。近年、消費者の生鮮嗜好が高まっていることから、凍結解凍に伴う臭気変化を抑制した高品質な冷凍貝柱の開発が求められている。また、水産物の喫食が敬遠される要因の 1 つとして臭気が指摘されていることから、²⁾ 冷凍貝柱の臭気変化を抑制することはホタテガイの需要拡大に寄与すると考えられる。

魚介類の臭気に関する研究は、これまでに数多くの研究がなされているが、凍結貯蔵中の臭気成分の変化について調べた研究例は少ない。魚類では、木村ら³⁾は、サンマの臭気成分であるトリメチルアミン (TMA) の冷凍貯蔵中の変化について調べ、冷凍貯蔵中に TMA は

血合肉で顕著に増加し、生臭みが増加することを報告している。Tanaka ら⁴⁾は、サンマの冷凍貯蔵中の脂質酸化について調べ、冷凍貯蔵中の脂質酸化に伴い、魚臭に関与する脂質酸化分解物が増加すると報告している。また、貝類では、アカガイ⁵⁾およびマガキ⁶⁾の冷凍貯蔵中の揮発成分量の変化について報告されている。一方、ホタテガイの臭気に関する研究は、ホタテガイ中の臭気成分である dimethyl- β -propiothetin (DMPT) や dimethyl sulfide (DMS) を測定した例がある。^{7,8)} さらに、著者ら⁹⁾は、生鮮ホタテガイを 5°C で保蔵した場合、不快感には保存時間に伴って強まり、主な臭気成分として dimethyl sulfide, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 1-penten-3-ol, 1-hexanal などを検出した。しかし、これまでの研究では、凍結解凍がホタテガイの臭気に及ぼす影響や、ホタテガイの各臭気成分の臭気への寄与度については詳細に検討されていない。

食品の臭気評価に関しては、官能評価やガスクロマトグラフ (GC) を用いた臭気成分分析などが広く行われている。官能評価は、専用の測定機器を必要とせず、機器分析よりも高い精度が得られる場合があり、嗜好性の判断などにおいて実用的である。しかし、官能評価は生理的、心理的影響を受けやすく、個人差や個人内で測定精度に差が生じやすいという問題点もある。¹⁰⁾ このことから、機器分析による測定値と官能評価の関連性を解析し、機器分析による客観的な臭気評価手法を開発することが必要である。

そこで本研究では、凍結解凍に伴う臭気変化を抑制した高品質な冷凍貝柱の開発を行うにあたり、生鮮貝柱と冷凍貝柱の官能評価と GC による臭気成分分析を行い、得られたデータを用いて多変量解析し、冷凍貝柱の官能評価に寄与する臭気成分を推定した。

材料と方法

試料 供試材料は、ホタテガイの生鮮貝柱と冷凍貝柱 (試作品, 市販品) を用いた。2016 年 9 月に北海道小樽市で水揚げされた活貝 (平均重量 130.02 ± 13.22 g) を購入し、生きた状態で食品加工研究センター (北海道江別市) に搬送した。搬送後、直ちに 5°C の冷蔵庫に搬入し、濾過海水中でエアレーションを行い、試験まで蓄養した。これを試験時に貝柱を分離し、直ちに水道水で洗浄後、キッチンタオルで水気を除き、生鮮貝柱試料として試験に用いた (生鮮貝柱, $n=35$)。試作品の冷凍貝柱は、上記と同様に処理した生鮮貝柱を -40°C に設定したショックフリーザー (RAF-C-C1, 株式会社サンテツ技研) で凍結して調製した。凍結後、-30°C の冷凍庫で保管し、2 週間以内に分析を行った (試作品, $n=10$)。市販品の冷凍貝柱は、北海道紋別市産 (紋別産市販品, $n=20$) および北海道根室市産 (根室産市販品,

$n=5$) を購入した。これらの冷凍貝柱試料は、試験まで -30°C の冷凍庫で試験まで保存し、解凍は冷凍貝柱をチャック付ポリ袋に包装して流水で 20 分間行った。なお、分析試料は、貝柱を小柱 (閉殻平滑筋) が均等に含まれるように筋繊維に対して平行に切断して 2 分割し、それぞれを官能評価および GC 分析に用いた。

官能評価 パネルは、パネル選定用基準臭 (第一薬品産業株式会社) を用い、嗅覚判定士の嗅覚検査法である 5-2 法に基づき、¹¹⁾ あらかじめ検査を行った食品加工研究センター職員 18 名 (男 10 名, 女 8 名, 年代 30-50 代) で実施した。臭気の評価方法は、試料を臭気分析用サンプルバッグ (ジエールサイエンス株式会社) に入れ、窒素ガスを 2L 封入後、10 分間常温で静置し、ヘッドスペースの臭気を嗅いで評価した。提示方法は、生鮮貝柱と冷凍貝柱を 1 対とし、無作為に A と B に振り分けて提示し、2 点識別法で行った。設問は「A を基準にして B の臭気は、強く感じるか、弱く感じるか」、「A と B のどちらの臭気が好ましいか」を評価した。各試験 1 対につき 3-5 人で評価し、のべ 113 回行った。

臭気成分の分析 試料を包丁でミンチ状にし、ヘッドスペースボトル (SUPELCO) に 3 g 採取した。これに内部標準として 0.3 % cyclohexanol を 50 μ L 添加した。これを 40°C で 10 分間加温し、固相マイクロ抽出 (SPME) ファイバー 75 μ m CarboxenTM/PDMS (SUPELCO) にヘッドスペース中の揮発成分を 30 分間吸着させ、GC 分析に供した。GC 分析には GC-2010 型 (株式会社島津製作所) を使用した。カラムは長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 液相の膜厚 0.25 μ m の DB-WAX (J&W Scientific) を用いた。気化室温度は 250°C, 注入モードはスプリットレス, サンプリング時間は 1 分とした。カラム温度は 35°C で 5 分間保持, 35°C から 100°C までは 2°C/min で昇温, 100°C から 240°C までは 15°C/min で昇温, 240°C で 3 分間保持した。キャリアガスはヘリウムを用い、制御モードは線速度制御, 線速度 36.0 cm/sec に設定した。検出器は FID を用い、検出器温度は 250°C, 水素 40 mL/min, 空気 400 mL/min, ヘリウム 30 mL/min に設定した。GC 分析の解析ソフトウェアは、GC solution (株式会社島津製作所) を用いた。各ピーク面積は内部標準とした cyclohexanol の面積を 1 としたときの比率に換算して求めた。GC 分析で分離された成分の同定は、標準物質の保持時間およびガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) によるスペクトルとの比較により行った。GC-MS 分析には GCMS-QP2010Plus (株式会社島津製作所) を使用し、カラム, キャリアーガス, 昇温条件は GC 分析と同様の条件で行い、イオン源温度は 200°C に設定した。GC-MS で検出された各成分はマススペクトルライブラリ Wiley9, FFNSC1.3 および NIST08 により同定した。臭

気嗅ぎ GC-MS 分析は, Sniffer-9000 (Brechtbuhler AG) を GC-MS に接続して使用し, 臭気の強さ, 不快さ, 官能記述子を記録した。

統計処理方法 官能評価および GC データに対して主成分分析および判別分析を適用した。本解析は統計処理ソフト JMP 9.0.3 (SAS Institute Inc.) を使用した。なお, GC データは標準化処理 (平均 0, 分散 1) を行い解析に供した。

結 果

官能評価による臭気評価 官能評価により, 生鮮貝柱と冷凍貝柱の臭気の強さと好ましさを比較した結果を Table 1 に示す。A を生鮮貝柱, B を冷凍貝柱にして提示した場合 (提示パターン 1), A に対して B の方が臭気を強く感じ, A を好ましく感じたパネルは 41 人 (75.9%), B を好ましく感じたパネルは 9 人 (16.7%) であった。A に対して B の方が臭気を弱く感じ, A を好ましく感じたパネルは 0 人 (0.0%), B を好ましく感じたパネルは 4 人 (30.8%) であった。A を冷凍貝柱, B を生鮮貝柱にして提示した場合 (提示パターン 2), A に対して B の方が臭気を強く感じ, A を好ましく感じたパネルは 1 人 (12.5%), B を好ましく感じたパネルは 4 人 (7.8%) であった。A に対して B の方が臭気を弱く感じ, A を好ましく感じたパネルは 7 人 (11.9%), B を好ましく感じたパネルは 47 人 (79.7%) であった。生鮮貝柱と冷凍貝柱における臭気の強さと好ましさは 0.1% 水準で有意差が認められた (χ^2 検定)。

臭気成分の分離および同定 冷凍貝柱のガスクロマトグラムから 23 個のピークが検出された。これらのピークについて cyclohexanol (内部標準) に対するピーク面積比を算出した結果を Table 2 に示す。生鮮貝柱と冷凍貝柱の臭気成分を比較したところ, 16 のピークが 5% 水準で有意な差が認められた。これら 23 のピークから, 1-pentane, dimethyl sulfide, 2-propanone, 2-butanone, 4-penten-2-ol, ethanol, acetonitrile, 4-methyl-2-

pentanone, 1-penten-3-ol, (2E)-penten-1-ol, 1-octen-3-ol, 2-cyclohexen-1-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 2-ethylhexan-1-ol の 14 成分を同定した。冷凍貝柱において高値を示した成分は, 1-pentane, ethanol, 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol の 5 成分であった。GC 臭気嗅ぎ分析では, これらの成分のうち 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol は強い不快臭を感じた (Table 3)。

主成分分析による臭気成分の解析 生鮮貝柱と冷凍貝柱間で有意差が認められた 1-pentane, 2-propanone, 2-butanone, ethanol, 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 2-ethylhexan-1-ol の 8 成分のデータを標準化し, 相関行列から主成分分析を行った際の各主成分の寄与率を Table 4 に示す。第 1 主成分の寄与率は 39.7%, 第 2 主成分の寄与率は 29.6% であり, 第 1, 第 2 主成分の累積寄与率は 69.3% であった。各サンプルの主成分得点プロットでは, 第 1 主成分の原点を中心にして, マイナス側に生鮮貝柱, プラス側に冷凍貝柱がプロットされた。また, 冷凍貝柱の市販品と試作品を比較すると, より原点に近い位置に試作品の冷凍貝柱がプロットされていた (Fig. 1)。第 1 主成分に対する各臭気成分の因子負荷量は, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 1-octen-3-ol, 1-penten-3-ol, ethanol, 1-pentane の順にプラスの負荷量が高く, 2-ethylhexan-1-ol, 2-butanone, 2-propanone の順にマイナスの負荷量が高かった。一方, 第 2 主成分では, いずれの臭気成分もプラスの負荷量であり, 値が高い順に 2-propanone, 2-butanone, 2-ethylhexan-1-ol, 1-penten-3-ol, 1-pentane, ethanol, 1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol であった (Table 5, Fig. 2)。

判別分析を用いた臭気成分の解析 判別式の目的変数は, 官能評価により, 生鮮貝柱と冷凍貝柱を対にして臭気を比較し (のべ 113 回), 各試料の臭気を「強く感じる」または「弱く感じる」と判定したデータを用いた。説明変数は GC 分析値とし, 1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol の 2 成分の標準化データを用いた。冷凍貝柱

Table 1 Sensory evaluation of odor of fresh scallops and frozen scallops

		Pattern 1			Pattern 2		
		Preference			Preference		
		A	B	Total	A	B	Total
Strength of odor of B compared with A	Strong odor	41 75.9%	9 16.7%	50 92.6%	1 12.5%	4 7.8%	5 8.5%
	Weak odor	0 0.0%	4 30.8%	4 7.4%	7 11.9%	47 79.7%	54 91.5%
	Total	41 75.9%	13 24.1%	54 100%	8 13.6%	51 86.4%	59 100%

Pattern 1, A is fresh scallops and B is frozen scallops; pattern 2, A is frozen scallops and B is fresh scallops.

Table 2 Volatile compounds identified in fresh scallops and frozen scallops

Retention time (min)	Compound	Fresh scallop		Frozen scallop		Significant difference
		Mean	S.E.	Mean	S.E.	
1.06	Unknown	6.37E-04	5.06E-05	8.30E-04	5.74E-05	*
1.55	Unknown	1.13E-03	1.70E-04	3.45E-03	1.57E-04	*
1.59	1-Pentane	2.82E-03	2.05E-04	5.25E-03	1.97E-04	*
2.00	Dimethyl sulfide	5.85E-02	3.20E-03	6.21E-02	3.60E-03	
2.34	2-Propanone	1.52E-02	6.20E-04	1.09E-02	7.42E-04	*
3.17	2-Butanone	5.70E-03	2.52E-04	3.03E-03	1.24E-04	*
3.76	4-Penten-2-ol	7.02E-04	1.19E-04	1.38E-03	3.42E-04	
3.84	Ethanol	1.04E-02	1.10E-03	9.50E-02	1.01E-02	*
5.07	Acetonitrile	1.63E-03	1.00E-04	1.45E-03	1.39E-04	
5.47	4-Methyl-2-pentanone	1.50E-03	8.42E-05	1.67E-03	1.13E-04	
9.71	Unknown	2.51E-03	2.64E-04	1.24E-02	3.82E-03	*
12.88	1-Penten-3-ol	2.20E-03	2.54E-04	4.75E-03	4.15E-04	*
22.30	(2E)-Penten-1-ol	1.11E-03	1.97E-04	8.38E-04	1.65E-04	
26.74	Unknown	2.71E-03	2.64E-04	1.40E-02	5.27E-03	*
30.57	1-Octen-3-ol	8.53E-04	6.10E-05	3.68E-03	1.90E-04	*
30.72	Unknown	2.58E-04	2.42E-05	7.15E-04	4.46E-05	*
30.95	Unknown	1.53E-04	1.79E-05	3.03E-04	1.92E-05	*
31.07	2-Cyclohexen-1-ol	1.12E-03	2.77E-05	1.20E-03	3.18E-05	
32.43	(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol	7.23E-04	6.72E-05	1.26E-02	8.08E-04	*
32.96	2-Ethylhexan-1-ol	7.30E-03	4.79E-04	3.88E-03	2.58E-04	*
36.14	Unknown	5.63E-03	6.67E-04	8.19E-03	1.56E-03	
39.58	Unknown	4.35E-04	3.56E-05	4.17E-03	3.15E-04	*
40.16	Unknown	1.77E-03	2.16E-04	2.40E-03	2.01E-04	*

The value is the relative area when the area of the internal standard is taken as 1.

S.E.: Standard error of mean

Asterisks (*) indicate significant differences between fresh scallops and frozen scallops at $p < 0.05$ using Student's *t*-test.

Table 3 Sensory evaluation of volatile compounds by gas chromatography-olfactory

Volatile compound	Odor strength	Odor unpleasantness	Sensory descriptor
1-Pentane	—	—	Odorless
Ethanol	+	+	Alcohol
1-Penten-3-ol	+	++	Rancid
1-Octen-3-ol	###	###	Mushroom, Moldy
(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol	###	##	Mushroom, Soil

—, none; +, weak; ++, strong; ###, very strong

Table 4 Eigen value and contribution ratio in principal component analysis

Component	Eigen value	Contribution ratio (%)	Cumulative contribution ratio (%)
1	3.18	39.7	39.7
2	2.37	29.6	69.3
3	0.89	11.1	80.4
4	0.70	8.7	89.1
5	0.43	5.4	94.5
6	0.25	3.1	97.6
7	0.14	1.7	99.3
8	0.05	0.7	100.0

および生鮮貝柱それぞれ全 226 データのうち 118 データを使用し、判別式を作成した。残りの 108 データを使用して精度を検証した。その結果、実測値で「強く感じる」と判定した 54 データのうち、判別式による予測値では、47 データで「強く感じる」、7 データで「弱く感じる」と判定された。一方、実測値で「弱く感じる」と判定した 54 データのうち、判別式による予測値では、50 データで「弱く感じる」、4 データで「強く感じる」と判定された。それぞれの誤判別の割合の平均値は

Fig. 1 Scatter plot of the principal component scores. Closed circles are fresh scallops, open circles are frozen scallops (commercial products), and open triangles are frozen scallops (immediately frozen while fresh).

Table 5 Component loading of component 1 and component 2

Volatile compound	Component 1	Component 2
(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol	0.914	0.007
1-Octen-3-ol	0.911	0.176
1-Penten-3-ol	0.664	0.404
Ethanol	0.595	0.304
1-Pentane	0.516	0.401
2-Propanone	-0.135	0.859
2-Butanone	-0.427	0.823
2-Ethylhexan-1-ol	-0.500	0.707

10.2% であった (Table 6)。

考 察

ホタテガイ貝柱の臭気は凍結解凍により変化するが、生鮮貝柱と冷凍貝柱の臭気成分の差異および臭気に寄与する臭気成分は明らかにされていない。凍結解凍に伴う臭気変化を抑制した高品質な冷凍貝柱を開発するためには、冷凍貝柱の臭気に寄与する臭気成分を特定し、その原因物質の発生メカニズムを明らかにする必要がある。本研究では、生鮮貝柱と冷凍貝柱の官能評価と臭気成分分析を行い、得られたデータを多変量解析により解析し、冷凍貝柱の臭気寄与成分を調べた。さらに、臭気成分値から官能評価を予測するため、冷凍貝柱の臭気の評価する判別式を作成した。

官能評価の結果、生鮮貝柱と冷凍貝柱の提示順序を逆にしても、9 割以上が、生鮮貝柱よりも冷凍貝柱の臭気の方が臭気を強く感じており、生鮮貝柱と冷凍貝柱の臭気は官能的に明確な差を有することが明らかになった。そのうち 75% 以上が冷凍貝柱よりも生鮮貝柱の臭気の方が好ましいと感じていた。このことから、冷凍貝柱の臭気を抑制することは、消費者の嗜好性に合致した商品

Fig. 2 Scatter plot of the principal component loading. A, 2-propanone; B, 2-butanone; C, 2-ethylhexan-1-ol; D, 1-pentane; E, 1-penten-3-ol; F, ethanol; G, 1-octen-3-ol; H, (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol.

Table 6 Comparison of experiment value and expected value calculated by discriminant analysis

		Expected value		Mean of misjudgment percentage (%)
		Strong odor	Weak odor	
Experiment value	Strong odor	47	7	10.2
	Weak odor	4	50	

改善策のひとつとなり得るものであり、それゆえ重要な課題であると考えられる。

生鮮貝柱と冷凍貝柱間で有意差の認められた臭気成分データを標準化して主成分分析を行った結果、各サンプルの主成分得点プロットでは、第1主成分の原点を中心に、マイナス側に生鮮貝柱、プラス側に冷凍貝柱がプロットされていたことから、第1主成分は、生鮮貝柱と冷凍貝柱の臭気を区分する因子であると考えられた。冷凍貝柱の試作品と市販品とを比較すると、より原点に近い位置に試作品の冷凍貝柱がプロットされていた。試作品の冷凍貝柱は、生鮮貝柱よりも臭気は強く感じるが、市販品の冷凍貝柱よりも弱く感じたことから、第1主成分はホタテガイの臭気の強さに関する因子でもあると考えられた。本試験で用いた試作品の冷凍貝柱は蓄養水槽から水揚げした後、直ちに脱殻したものを洗浄、凍結し、凍結期間を1週間以内とした試料である。一方、市販の冷凍貝柱は、水揚げされたホタテガイを大量に処理するため、水揚げから凍結までの時間や保管庫の温度や湿度にばらつきが生じている場合がある。また、本試験で用いた市販品の冷凍貝柱は、凍結期間は製造後6か月経過したものである。このことから、冷凍貝柱の臭気の強さには、水揚げから凍結までの原貝の保管、処理条件、または凍結期間が影響していると考えられた。これまでに著者ら⁹⁾はホタテガイを組織別に分け、5℃における保管中の臭気成分の変化を調べた結果、横紋筋(貝柱)に比べて平滑筋(小柱)、生殖腺、エラおよび外套膜はアルコールやアルデヒド類の増加が大きいことを報告している。このことから、凍結前の原貝の保管時間や温度条件によって、貝柱以外の部位の臭気が、主な可食部である貝柱に移行することも考えられる。また、冷凍貝柱は貝柱とそれに隣接する小柱が一体で冷凍されることから、凍結または解凍中に小柱の臭気が影響する可能性も考えられる。今後、水揚げから凍結までの時間、温度および湿度の影響や凍結貯蔵温度、期間などの影響を明らかにしていく必要がある。

各臭気成分の主成分負荷量プロットでは、第1主成分のプラス側に寄与率の高い成分は(5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 1-octen-3-olであった。主成分得点プロットと比較すると、これらの2成分は、冷凍貝柱の臭気の強さに影響する成分であると考えられ、臭気嗅ぎGC-MS分析によって不快臭として感じられる成分であることを確認した。また、これら2成分は凍結前の原貝の保存条件および凍結保存によって影響を受ける成分であることも考えられた。一方、第2主成分のプラス側に寄与率の高い成分は2-propanone, 2-butanoneであり、第2主成分はケトン類の成分に寄与すると考えられたが、生鮮貝柱と冷凍貝柱を区分しないと考えられた。GCデータから官能評価を予測するため、(5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, 1-

octen-3-olの測定値を説明変数、官能評価により生鮮貝柱と冷凍貝柱の臭気の強弱を判定したデータを目的変数として判別式を作成し、臭気を予測した結果、実測値と予測値はよく一致していた。このことから、これら2成分の測定値によって冷凍貝柱の臭気を客観的に評価できる可能性が示唆された。

本研究で、冷凍ホタテガイの不快臭成分であると推定された(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olは甲殻類の重要な臭気成分として報告されている。例えば、Whitfieldら¹²⁾は、(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olはエビ類の主要臭気成分であり、これらはキノコ様の臭気であると報告している。Josephsonら¹³⁾は、1-octen-3-ol, (5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび2,5-octadien-1-olなどの炭素数8のアルコールは、カキの強い植物様の臭気に寄与していると報告している。このような炭素数10個未満の不飽和アルコールおよびアルデヒドは、甲殻類の臭気の重要な寄与成分であることが報告されていることから、¹⁴⁾(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olが冷凍貝柱の臭気に高い寄与率を示したことは、妥当な結果であったと考えられる。

(5Z)-Octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olの発生メカニズムに関しては、Josephson^{15,16)}らが、淡水魚のリボキシゲナーゼ活性の阻害実験により、(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olの生合成経路を推定している。¹⁷⁾すなわち、(5Z)-octa-1,5-dien-3-olは、12-リボキシゲナーゼがイコサペンタンエン酸に作用してヒドロペルオキシドが生成し、これにリアーゼが作用して生成される。一方、1-octen-3-olは、アラキドン酸からプロスタグランジンを経て生成されると推定している。すなわち、(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olの発生には内因性または微生物などの外因性の酵素が関与していることが考えられる。

本研究において、凍結解凍後に(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olが著しく増加した原因は、凍結による細胞損傷によって、解凍後に細胞質内に局在しているリボキシゲナーゼなどの内在性の酵素と脂肪酸との反応が促進されたためであると推察された。今後、凍結解凍に伴う(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olの生成機構の解明、組織損傷との関連性、さらに、これらの反応が凍結中に進行するのか、または解凍後に進行しているのかを明らかにする必要がある。

以上、本研究により、冷凍貝柱の官能評価に寄与する臭気成分は、(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-olの2成分であることが示唆され、これら2成分でホタテガイの臭気を評価できることが明らかになった。これらの結果は、冷凍貝柱の臭気変化を抑制する上で有意義であり、今後、臭気変化を抑制するためには、臭気の原因物質である(5Z)-octa-1,5-dien-3-olおよび1-octen-3-ol

の発生メカニズムを明らかにし、抑制技術を開発することが必要であると考えられる。

文 献

- 1) 岡崎恵美子. 水産物の冷凍. 「食品冷凍技術」公益社団法人日本冷凍空調学会, 東京. 2013; 75-110.
- 2) 水産庁. 子どもを通じてみえる日本の食卓—子どもをめぐむ魚食の未来—. 平成20年度水産白書, 第1章特集2. 東京. 2008; 33-41.
- 3) Kimura M, Hirata Y, Kimiya T, Imamura S, Suzuki M, Okazaki E, Kimura I. Formation of trimethylamine in Pacific saury muscle during frozen storage. *Nippon Suisan Gakkaishi* 2010; doi: 10.2331/suisan.76.1073 (in Japanese with English abstract).
- 4) Tanaka R, Naiki K, Tsuji K, Nomata H, Sugiura Y, Matsushita T, Kimura I. Effect of antioxidative treatments on lipid oxidation in skinless fillet of Pacific saury *Cololabis saira* in frozen storage. *J. Food Process. Preserv.* 2013; doi: 10.1111/j.1745-4549.2011.00652.x.
- 5) 宋 大鎮, 小長谷史郎, 中村弘二, 飯田 遙, 田中武夫. 貝類の冷凍に関する研究-II—アマガイの冷結貯蔵条件と遊離アミノ酸及び臭気成分—. 日本冷凍空調学会論文集, 1984; doi: 10.11322/tjsrae.1.151.
- 6) Hatano M, Iida H, Seki K, Takahashi K. Occurrence of unacceptable taste and coloring of giant Pacific oyster. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1990; doi: 10.2331/suisan.56.1481 (in Japanese with English abstract).
- 7) Ackman RG, Hingley HJ. The occurrence and retention of dimethyl- β -propiothetin in some filter-feeding organisms. *J. Fish. Res. Board Can.* 1968; doi: 10.1139/f68-023.
- 8) Iida H, Tokunaga T. Dimethyl sulfide and dimethyl- β -propiothetin in shellfish. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1986; doi: 10.2331/suisan.52.557 (in Japanese with English abstract).
- 9) Narita M, Furuta T, Miyazaki A, Sato A, Shimizu S, Ebitani K, Sasaki S. Sensory evaluation and volatile-compound analysis of scallops during re-frigerated storage at 5°C. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 2017; doi: 10.3136/nskkk.64.66 (in Japanese with English abstract).
- 10) 松本伸子. おいしさを測る—官能評価法. 「調理と食品の官能評価」第8章. 建帛社, 東京. 2012; 101-120.
- 11) 環境省. 三点比較式臭袋法マニュアル. 「嗅覚測定法マニュアル」環境省環境管理局大気生活環境室, 東京. 2017; 4-10.
- 12) Whitfield FB, Freeman DJ, Last JH, Bannister PA, Kennett BH. Oct-1-en-3-ol and (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, compounds important in the flavour of prawns and sand-lobsters. *Aus. J. Chem.* 1982; doi: 10.1071/CH9820373.
- 13) Josephson DB, Lindsay RC, Stuibler DA. Volatile compounds characterizing the aroma of fresh Atlantic and Pacific oysters. *J. Food Sci.* 1985; doi: 10.1111/j.1365-2621.1985.tb13265.x.
- 14) Sun Pan B, Kuo JM. Flavour of shellfish and kamaboko flavorants. *Seafoods: chemistry, processing technology and quality*. Springer. 1994; doi: 10.1007/978-1-4615-2181-5_7.
- 15) Josephson DB, Lindsay RC. Enzymic generation of volatile aroma compounds from fresh fish. *Biogenesis of aromas*. ACS Symposium Series 317. American Chemical Society, Washington DC. 1986; doi: 10.1021/bk-1986-0317.ch017.
- 16) Josephson DB, Lindsay RC, Stuibler DA. Biogenesis of lipid-derived volatile aroma compounds in the emerald shiner (*Notropis atherinoides*). *J. Agric. Food Chem.* 1984; doi:10.1021/jf00126a032.
- 17) Sakakibara H, Hyashi K. Analysis of fish odors. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 1989; doi:10.5650/jos1956.38.848 (in Japanese with English abstract).