油臭魚に関する研究—I.

原油による油臭魚について*

弟子丸 修

(1970 年 9 月 11 日受理)

Studies on the Pollution of Fish Meat by Mineral Oils—I.

Deposition of Crude Oil in Fish Meat and its Detection

Osamu DESHIMARU**

Yellow tail, *Seriola quinqueradiata* was reared in sea water experimentally polluted with crude oil and its deposition in the meat was studied. Testing a piece of meat in the mouth an obvious or slight oily smell was perceived in fish reared in sea water with crude oil in the range of 50 ppm for 5 days or 10 ppm for 13 days.

By feeding fish with a diet containing crude oil of about 1%, a slight smell was perceived in the meat after 8 days' culture.

Collecting the vapor from the sample meat by the Head Space method, the resulting Gas-chromatogram was almost identical with the crude oil assayed.

水産生物に対して望ましい水質を示した水産用水基準¹⁾に、水産生物の商品価値を低下させる成分の一つとして鉱油類を挙げている。これは、鉱油類で汚染された水域において食用に耐えないいわゆる油臭魚が発生し、そのために食品としての価値を失なう原因となることを示したものである。

内湾をタンカーなど大型船舶が航行し、原油備蓄基地や石油コンビナートが海浜地帯に設置されることの多い現状から考えて、これらを供給源とする油性物質の海上への不測の流出によって突発的に油臭魚が発生することは充分考えられる。

従来から、食品の香気あるいは臭気に関する報告^{2~9)}は数多いが、油臭魚については問題が特殊な水域に限定されているためか四日市沿岸の油臭魚に関する詳細な報告¹⁰⁾がなされている他その例を余りみない。

油臭魚の原因となり得る鉱油類としては原油、重油、軽燈油、船舶からのビルジ水その他の油性物質が考えられるが、突発的な油臭魚の発生においてはその原因がどのような鉱油類であるのか、その供給源が船舶か陸上施設かなどを明らかにする必要がある。また、匂い自体が個人差や先入観で左右されることが多いので微油臭程度の着臭を確認するにおいて客観的な判定が必要なことは言うまでもない。

著者は上記した鉱油類のうち原油を用いて人為的に油臭魚を生ぜしめその油臭肉を加熱して発生する蒸気をそのままガスクロマトグラフ (GLC) に注入し、得られたクロマトグラムのパターンから比較的簡単に微油臭程度の着臭でも定性的に確認できることを知つたので報告する。

油臭着臭実験

材料と方法 供試魚として鹿児島湾内で養殖中のハマチ (*Seriola quinqueradiata*, 平均体重 450 g) を用い、50×70×100 cm のポリ製水槽 (水量 210 l) に海水をポンプアップして注入しサイホンで排水 (何れも毎分 5 l) する流水式で飼育する方法を用いた。これらの試験区分は Table 1 に示すとおりである。

* 鹿児島県水産試験場業績; 事業報告書 (昭和 44 年度)

** 鹿児島県水産試験場 (Kagoshima Pref. Fish. Exper. St., Kagoshima, Japan)

Table 1. Experimental condition.

Group	Number of fish	Cultural condition
1	3	Reared in sea water containing 50 ppm crude oil.*
2	3	Reared in sea water containing 10 ppm crude oil.*
3	3	Reared in unpolluted sea water and dosed with fish meat containing crude oil 1%.

* Calculated amount of crude oil was added twice a day to maintain the oil density in the aquarium.

Table 2. Results on the polluting experiment.

Cultural days	Way of test	Intensity of oily smell of the flesh		
		Group		
		1	2	3
5	by smelling	—	—	
	by eating	+	—	
8	by smelling			—
	by eating			±
13	by smelling	—	—	—
	by eating	+	±	±

—: The oily smell was imperceptible.

+: Obvious oily smell.

すなわち、試験魚3尾を1区とし、試験区1, 2は環境水中に原油をそれぞれ50, 10 ppmとなるよう添加、試験区3は環境水に原油を添加せず、その代りに餌料(生魚肉)に原油を1%添加したものを与えた。試験区1, 2は原油を添加しない魚肉を与えた。投餌量はそれぞれ1日50 gとした。

試験期間は2週間とし、油臭臭の判定は1回毎に試験魚1尾を刺殺しその精肉について生肉と焙焼肉を嗅覚と味覚によつて行なつた。

結果 Table 2に示すとおり、原油50 ppm濃度では5日間飼育においてハマチの精肉中に明らかな油臭が食味によつて感知された。10 ppm飼育では5日目では油臭は全く感知されなかつたが13日目においては微油臭を認めた。原油を1%混じった餌料で飼育した場合は8日目で微油臭を感じたがその後の5日間(13日目)で油臭が強くなる傾向はみられなかつた。

肉質中の油臭はすべて嗅覚によつては全く感知されず食味によつて始めて認められた。また、ここで表示される微油臭(±)は正常な魚肉と比較した時油臭と言うより異臭として感じられるもののようである。油臭肉片は水洗いしても油臭が残るが焙焼すると肉片自体の油臭は軽減されるようであり、焙焼時に発生する蒸気に微かな鉱油様異臭を嗅覚で感知した。

GLCによる魚肉中の油臭の分離

山西¹¹⁾はGLCによつて臭気成分を分離するについてのサンプリング法を種々挙げている。著者はGLCを用いて油臭を分離するためのサンプリング法について概略次のような検討を行なつた。すなわち、前項の油臭実験に用いた原油を海水と共に振盪稀釈して、原油20, 5, 1, 0.1 mgを含むよう各濃度のものを調製して分析試料とし、次に挙げるサンプリング法によつて油臭の分離を試みた。

なお、海面に流出した場合の原油は蒸発、酸化あるいは微生物分解などによつてその成分は変化するといわれている¹³⁾ので、このような場合を想定して原油は80°C 30分あるいは室温一昼夜放置したものを使用した。

供試した原油稀釈海水は、これを口の中に含んだ時、何れも油臭が感じられた。

減圧蒸溜法 湯浴温度 55°C, 蒸気温度 30~35°C で減圧蒸溜。

水蒸気蒸溜法 沸騰湯浴上で沸騰水蒸気による蒸溜。

上記の方法で採取した蒸溜液 500 cc に食塩飽和後エーテルで振盪抽出しエーテル層を分取濃縮して GLC 試料とする。

Fig. 1. Sampling of head space vapor.

法が適するものと考えて種々検討した結果、Fig. 1 に示す装置によつて試料を加熱し発生する蒸気を、漏斗の内壁に水蒸気が凝縮しないうち（蒸気発生後 30 秒前後）に注射器で捕集（10 cc）し、直ちに GLC に注入する方法を採った。

以下、この方法による油臭魚についての試験結果について述べる。

材料 油臭魚は前項の油臭ハマチを用い正常なハマチを対照とした。

結果 Fig. 2~5 に示すとおりである。すなわち、原油原液中には C_{27} 前後までのパラフィン系炭化水素が認められた (Fig. 2)。

Fig. 2. Gas chromatogram of crude oil (Arabian medium special crude oil).

* The numbers showed on the peak indicate carbon number.

column: 1.8 m, temp.: 90~190°C (temp. rate 6°C/min), packing: SE-30 (chromosorb W), carrier: N_2 30 cc/min, detector: FID, sens.: 10^8 , range: 1.6, detect. temp.: 280°C, inject. temp.: 260°C, chart sp.: 5 mm/min.

溶媒抽出法 試料を溶媒（エーテル、ベンゼン、アセトン）と共にホモジナイズして溶媒を分取濃縮して GLC 試料とする。

ヘッドスペース法 試料を加熱し発生する蒸気を捕集して GLC 試料とする。

上記の各方法で得た試料をそれぞれ GLC で分離した結果、蒸溜法によるものは、減圧、水蒸気、何れも油臭物質の検出は困難であつた。また、溶媒抽出法では原油 1, 0.1 mg を含ませた海水ではその検出は困難であつた。その点、ヘッドスペース法では海水中 0.1 mg の原油の存在においてその加熱蒸気に僅かながら油臭を感知し、これを GLC で分離すると原油の明らかなピークが現出した。

このことから、微油臭の検出にはヘッドスペース

正常なハマチ肉の加熱蒸気中にはそのクロマトグラム上にピークを示す成分は存在しない (Fig. 3) が食味において明らかな油臭を認めるハマチ肉では、肉の加熱蒸気に微かな鯊油様異臭を感じ、そのクロ

Fig. 3. Gas chromatogram of normal yellow tail.*

* 10 ml vapor obtained by heating 2 g of dressed meat.

Analytical conditions are the same as those shown in Fig. 2, except of sens: 10^8 and range: 0.8.

Fig. 4. Gas chromatogram of yellow tail* polluted by crude oil.

* 10 ml vapor obtained by heating dressed meat, obviously oil-smelled.

** the numbers showed on the peaks indicate carbon number.

Analytical conditions are the same as those shown in Fig. 2, except of sens: 10^3 and range: 0.8.

Fig. 5. Gas chromatogram of yellow tail* polluted by crude oil.

* 10 ml vapor obtained by heating dressed meat, slightly oil-smelled.

** The numbers showed on the peaks indicate carbon number.

Analytical conditions are the same as those shown in Fig. 2, except of sens: 10^3 and range: 0.4.

マトグラムはカラム温度 100~150°C の間において油臭着臭の原因である原油に由来する明らかな炭化水素のピークが現出する (Fig. 4)。

同様に、微油臭程度のハマチ肉からも類似のピークが得られたが、この場合ピークの高さは何れも低い結果を示した (Fig. 5)。

考 察

原油による魚への油臭着臭 新田¹²⁾は、四日市の油臭魚に関する三重県の報告などを引用して、魚に対する油臭着臭は主として循環器を経路として着臭し、着臭に要する油分濃度と日数は油の種類や魚種によって相違すると述べている。また、小椋¹³⁾は、海域における原油の行動について述べ、原油の主成分であるパラフィン系炭化水素の炭素数が8以上の成分は水に溶解し難いが、一方原油中の水に溶け易い芳香族系物質や海水中の微粒子などによって、これら溶解し難い成分を海水中に懸濁分散させるとしている。

ハマチによる本実験において、原油濃度 50 ppm では5日後にその肉質に明らかな油臭を認めたが、10 ppm では正常肉と全く変わらず13日目に微油臭を感じる程度であつた。ここで示される原油濃度は飼育海水の全量に対して加えられた原油の量であるが、海水に添加した原油は水面を黒く被覆して顕著な油濁状態が観察されたがその中層水は50 ppm 区においてこれを口に含んだ時僅かに油臭が感じられる程度であつたことから推察すると、本実験で設定した原油濃度は水中においてはこれをかなり下廻つたものと考えられる。水面下を遊泳する魚に油臭が着臭するとすれば中層水の油分濃度が問題となろうが、本実験における原油臭着臭濃度は中層水の油分を測定していないので明らかではない。ただ、味覚的に僅かな油臭を感じる程度の環境水で5日間飼育したハマチ肉質に明らかな油臭が着臭したのに対して、原油混合餌料投与区は1尾当たり200 mg 前後の原油を毎日摂食したにも拘らず肉質への油臭着臭は13日目においても微かであつた。これらのことから考えるときハマチにおける油臭着臭は環境水から肉質へ取り込まれる傾向が強いと推察される。

GLC による油臭の分離 本実験では、実験的に油臭を着臭させた ハマチ肉を加熱して発生する鯊油様臭気を帯びた蒸気をそのまま GLC に注入するヘッドスペース法を採用したが、その結果、油臭肉のクロマトグラムには原油に由来するパラフィン系炭化水素の明瞭なピークが現出し、その保持温度から油臭の主な成分は $C_{13} \sim C_{15}$ であることが推察された。この油臭着臭を示すクロマトグラムのパターンを原油原液のそれと比較すると、原液に含まれる C_{11} 以下の成分が油臭肉中には殆んど存在しないことが観察される。この理由については明らかではないが、著者が別に行なつた実験によると原油成分のうち C_{10} 以下の低沸点部分は常温において容易に揮発してしまうことを認めており、油臭肉中に見られない C_{11} 以下の成分は実験飼育水の中で揮発消失したか、あるいは海水中の微生物によつて消費されて最初から魚体中に侵入しなかつたのか、あるいは、魚体中に取り込まれた後体内で代謝されて消失してしまつたかなどが考えられる。

なお、肉質中の油臭着臭の程度の差はクロマトグラムに現われるピークの高低で判断し得る。

突発的な事故によつて海上に流出した鯊油類が原因で突然発生するような油臭魚に対する対策は、恒常的に排出される工場廃水によつて生ずる異臭魚と異なり油臭魚の分布、着臭程度の把握、原因となつた鯊油の種類などについて大略の推定を迅速に処理する必要がありこのような場合の調査手段としてこの方法は効果的と考える。

要 約

1. ハマチを原油濃度 50 ppm の海水で飼育した場合 5 日以内にその肉質に油臭を認め、10 ppm では 13 日間の飼育においても油臭の着臭は軽微であつた。

2. 原油混合飼料を摂食したハマチ肉の油臭が微少であつたことから肉質への油臭着臭は主として環境水から循環器を経路とする傾向が強いことを推察した。

3. 油臭着臭を確認し表示する手段として GLC を用いた。そのための前処理法として魚肉を加熱し発生する蒸気をそのまま GLC に注入するヘッドスペース法について検討した。その結果、カラム温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ において現出するピークを正常魚並びに原油のそれと比較することにより油臭着臭の定性的な確認が可能であり着臭の程度はピークの高低で判断し得ることを明らかにした。

終りに本研究を進めるに当り御指導と御校閲を戴いた鹿児島大学水産学部教授片山輝久博士、鹿児島県水産試験場長茂野邦彦博士に厚く感謝する。

文 献

- 1) 日本水産資源保護協会：水産用水基準，6 (1965).
- 2) 片山輝久：鹿児島大学水産学部紀要，15，19～26 (1966).
- 3) 小幡弥太郎：農学進歩総報，1，162 (1952).
- 4) 西堀幸吉：本誌，31，41～47 (1965).
- 5) 山西 貞・桐淵寿子・石渡道子：本誌，27，1009～1019 (1961).
- 6) 藤巻正生・片山輝久：食品の香味に関するシンポジウム講演要旨，24～32 (1968).
- 7) 山西 貞：化学と生物，5，214～220 (1967).
- 8) T. KATAYAMA: in "Physiology and Biochemistry of Algae" (R. A. Lewin, ed.), 467～483 Academic Press, New York (1968).
- 9) E. TANIKAWA: *Memories Fac. Fish. Hokkaido Univ.* 6, 67 (1958).
- 10) 三重県：異臭魚に関する特別研究報告書，89～130 (1964).
- 11) 山西 貞：島津科学器械ニュース，112，1～3 (1968).
- 12) 新田忠雄：水産研究叢書，15，27～28 (1966).
- 13) 小椋和子・半谷高久：海洋科学，1，32～37 (1969).