

## 異なる温度で解凍した冷凍マアジ臭気のおい識別装置による分析

山橋純代\* 李潤珠\*\*† 渡辺学\*\*\* 吉江由美子\*\*\*\* 鈴木徹\*\*

- \* 東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科食機能保全科学専攻(108-8477 東京都港区港南 4-5-7)
- \*\* 東京海洋大学産学・地域連携推進機構サラダサイエンス寄附講座(108-8477 東京都港区港南 4-5-7)
- \*\*\* 東京海洋大学食品生産科学部門(108-8477 東京都港区港南 4-5-7)
- \*\*\*\* 東洋大学食環境科学部(374-0193 群馬県邑楽郡板倉町泉野 1-1-1)

## 要約

本研究では、におい識別装置を用いて解凍後の冷凍マアジの臭気変動をした。市販のマアジを急速凍結させた後、10℃および25℃で解凍を行い、解凍後の臭気変動をにおい識別装置で分析した。25℃で解凍した試料の方が、炭化水素系、芳香族系、エステル系の項目の数値がより高い結果であった。本研究の結果より、解凍温度による臭気の強さや質の変動を臭気寄与度や類似度で数値化することが可能であり、におい識別装置を用いたにおい分析方法は魚肉の臭気変動の評価に有用であることが示唆された。

キーワード: 冷凍, 解凍, 凍結貯蔵, 臭気, マアジ

## 1. 緒言

生鮮魚類は内臓、エラ部を除去した魚肉部(フィレ)として冷凍状態で流通されることが多い。しかし、不適切な解凍法によって急激に品質が劣化することがある。冷凍生鮮魚肉の解凍過程における品質劣化に関しては、タンパク質の変性などによるテクスチャーの軟化やドリップ流出の増加などが報告されている<sup>1-4)</sup>。

冷凍生鮮魚肉のこうした品質劣化の中でも、色調、透明度、表面光沢などの外観と同時に、においは重要な因子である。腐敗以前に発生する生鮮魚の生臭さについては、微生物によるトリメチルアミンよりも、酸化酵素による魚肉に多く含まれる不飽和脂肪酸の酸化が関与していることが報告されている<sup>5)</sup>。一旦凍結された生鮮魚肉は細胞組織に少なからず損傷をもたらす。解凍時には、その損傷を引き金に内在していた酸化酵素が活発に作用する反応場が形成されると考えられる。そのため酵素反応の至適温度に近い状態に晒されると脂質は著しく酸化が進行し生臭さが発生すると考えられる<sup>6)</sup>。しかし、冷凍魚肉の解凍時における生臭さの発生についての研究例は見出せない。

臭気の研究には、ガスクロマトグラフィー質

量分析法を利用した分析法が汎用されている一方、におい識別装置による手法も近年利用が広がりつつある。におい識別装置は、内部に複数個の金属酸化物センサーが取り付けられており、このセンサー各々によって得られた電気信号の値を取り込みソフトウェアによって絶対値表現解析を行うものである<sup>7)</sup>。すなわち予め基準となる硫化水素、硫黄系、アンモニア、アミン系、有機酸系、アルデヒド系、エステル系、芳香族系、炭化水素系などの基準ガスの検量線的なベクトルを構築しておき、そのベクトルと試料ガスの測定データで作成されるベクトルを比較することを基本原理とする。さらに、基準ガスと試料ガスのベクトルの角度差により基準ガスとの類似度を計算し、臭気類似度という指標として算出される。また、ベクトルの長さにより人間の鼻で感じるにおいの強さを表現する臭気寄与度も算出することが可能である<sup>7-8)</sup>。

におい識別装置を用いた魚類の先行研究では、サーモン<sup>9)</sup>、サワラ<sup>10)</sup>、ティラピア<sup>11)</sup>、メフグ<sup>12)</sup>の冷凍貯蔵期間におけるにおい変動に関して報告されているが、解凍条件による影響については検討されていない。

本研究では、冷凍マアジの可食肉部を試料として、解凍温度による臭気の差異をにおい識別

装置を用いて調べ、臭気の質と強さに関する特性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試料には量販店で購入した長崎県産のマアジを用いた。マアジ 3 尾を 3 枚におろし、背側部を 1 cm 角に切り、これを試料とした。各試料はエアブラストを用いて  $-45^{\circ}\text{C}$  で 30 分間凍結させ、20 mL 容バイアル瓶に入れた。密栓後、 $-60^{\circ}\text{C}$  で 24 時間保管した。本研究では、急速凍結 ( $-45^{\circ}\text{C}$  雰囲気温度)、より低い温度条件 ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) で保管することで解凍温度以外の要因による臭気変動を制御した。各試料は A, B, C とした。

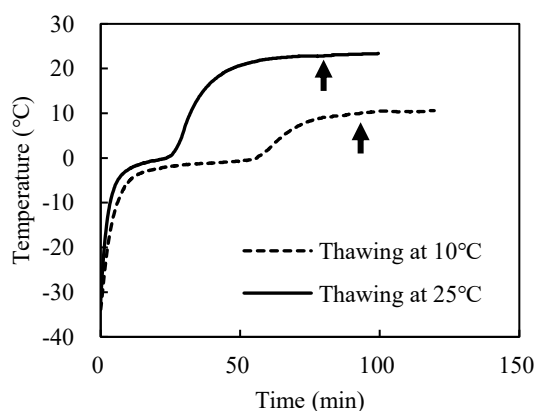


Fig. 1 Temperature profiles of frozen horse mackerel during thawing at  $10^{\circ}\text{C}$  and  $25^{\circ}\text{C}$  (The arrows exhibit the endpoint of thawing).

### 2.2 解凍条件と臭気の測定

測定に用いた試料は温度コントローラー付きオートサンプラー (AOC-5000, SHIMADZU CORPORATION, Kyoto, Japan) で解凍した。オートサンプラーの温度を  $10^{\circ}\text{C}$  および  $25^{\circ}\text{C}$  に設定し、におい測定用試料および温度測定用試料を投入したそれぞれのバイアル瓶を静置した。温度測定用試料の中心部に熱電対を挿入し、リアルタイムで温度を測定し、それぞれの所定解凍温度  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  以内に到達した時点、すなわち  $10^{\circ}\text{C}$  では 90 分後、 $25^{\circ}\text{C}$  では 70 分後の時点で解凍終了とした。解凍時の温度履歴や解凍終了時点(黒矢印)を Fig. 1 に示す。解凍後、各解凍温度

にて 30 分間平衡させた後、ヘッドスペースガスを取り、におい識別装置 (FF-2A, SHIMADZU CORPORATION, Kyoto, Japan) にて分析を行った。分析では、窒素をキャリアガスとし、 $2500\ \mu\text{L}$  の試料ガスを注入した。測定は各条件で 4 回行った。

検定には上記装置の仕様により設定された 9 種の基準ガスを用いた<sup>7)</sup>。臭気寄与値は、におい成分系統ごとの強さとして示される指標であり、においを無臭空気で何倍希釈すると無臭になるかを示す臭気指数を元に算出し、数値が大きいほどにおいが強いと評価する<sup>8)</sup>。また、においの質を表す類似度は、測定データのパターンを基準ガスと比べて完全に一致する場合を 100% として評価する<sup>8)</sup>。

取得したデータは付属のソフトウェア (ASmell2, SHIMADZU CORPORATION, Kyoto, Japan) により解析を行い、臭気類似度および臭気寄与度を算出した。また、多変量解析ソフトウェア (SPSS, IBM Japan, Ltd., Tokyo, Japan) により主成分分析を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 臭気の評価

基準ガスとの比較により算出される臭気寄与度(系統ごとの強さ)、臭気類似度(質)の結果を Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に示した。

臭気寄与度の結果より、いずれも、アンモニア系臭気に変動が見られず、他の項目についても試料 B や C においては、プロットが重なっていることより解凍条件による顕著な差は見られなかったことがわかった (Fig. 2B, 2C)。しかし、試料 A では、 $10^{\circ}\text{C}$  解凍試料は有機系臭気のみ検出され、 $25^{\circ}\text{C}$  解凍試料はアンモニア系は検出されず、アンモニア系以外の項目において増加傾向であった (Fig. 2A)。すなわち試料 A では  $25^{\circ}\text{C}$  解凍では、酸化酵素による脂肪の分解で遊離脂肪酸量が増加されたと考えられる。一方、試料 B および C は試料 A に比べて解凍温度による顕著な差は見られなかった。しかしながら全ての指標において  $25^{\circ}\text{C}$  解凍試料が  $10^{\circ}\text{C}$  解凍試料より高い数値を示した。この結果については、なお検討

を要するが 25 °C 解凍試料の方が臭気の発生が多いことを示唆する。

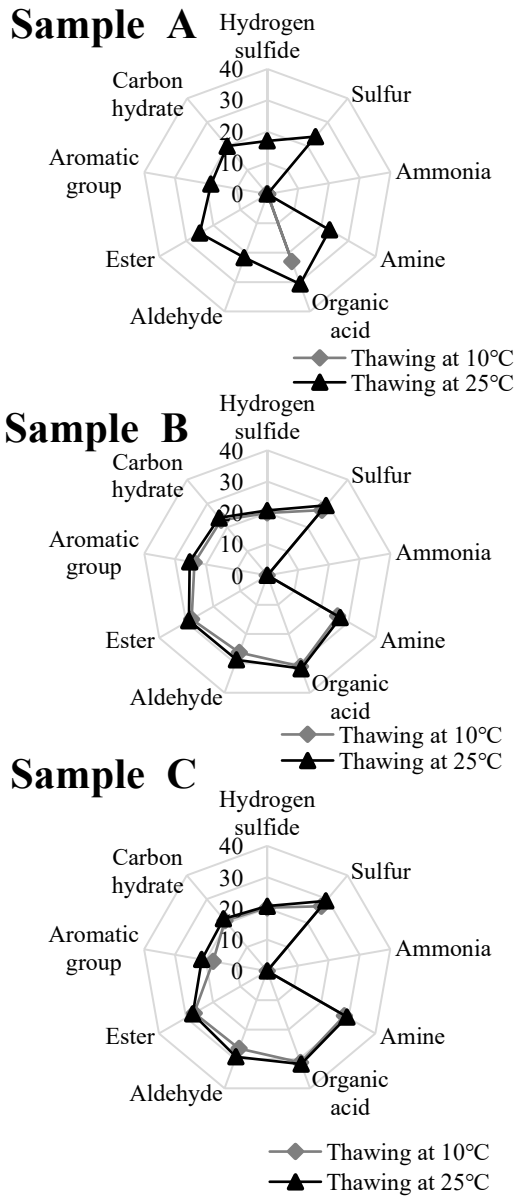


Fig. 2 Odor intensity patterns of frozen horse mackerel after thawing at 10 °C and 25 °C. Odor intensity is based on nine standard gas categories; its levels are expressed in %.

また、臭気全体の強さを示す臭気指数の結果を Fig. 3 に示す。臭気指数においても、個体差による臭気全体の強さの差異が大きいものの、試料個別に解凍温度の違いを比較すると 25 °C 解凍試料の方が臭気指数は大きい傾向にあった。試料 A においてその差は顕著であった。

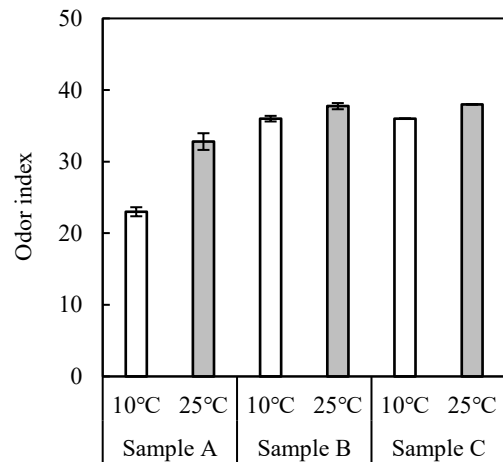


Fig. 3 Odor index of frozen horse mackerel after thawing at 10 °C and 25 °C.

臭気類似度の結果より、試料 A および試料 C では、解凍温度が高いほど炭化水素系、芳香族系、エステル系臭気が増加する傾向にあった (Fig. 4A, 4C)。一方、試料 B では、全ての項目において解凍温度による差が見られなかった (Fig. 4B)。試料 B は凍結前段階においてすでに臭気が発生していた可能性も考えられる。今後、試料の初期状態との相対比較を加えた検討が必要と考える。しかしながら、脂質が劣化するとアルデヒドやケトン系の成分、いわゆる酸化臭が増加する<sup>13-14)</sup>、本研究でもそれを裏付ける結果が示され、解凍時に酸化が進んでいると考えられる。

### 3.2 臭気の識別

各試料の主成分分析の結果を Fig. 5 に示した。いずれも、解凍温度条件でグルーピングされ、10 °C 解凍のグループはプロットの下部、25 °C 解凍のグループは上部に分かれて配置された。このことより、それぞれの個体では解凍温度による臭気の差異が識別されたと考えられる。

一方、3 つの試料を合わせた主成分分析の場合解凍温度によるグルーピングが明確にならなかった (Fig. 6)。これは試料個体間の臭気の差が大きく解凍温度による差が試料個体による差に埋没されたためと考えられる。本研究で用いられた試料が量販店で購入したマアジであるため、鮮度の差異などによる臭気の個体差が大きかったと考えられる。

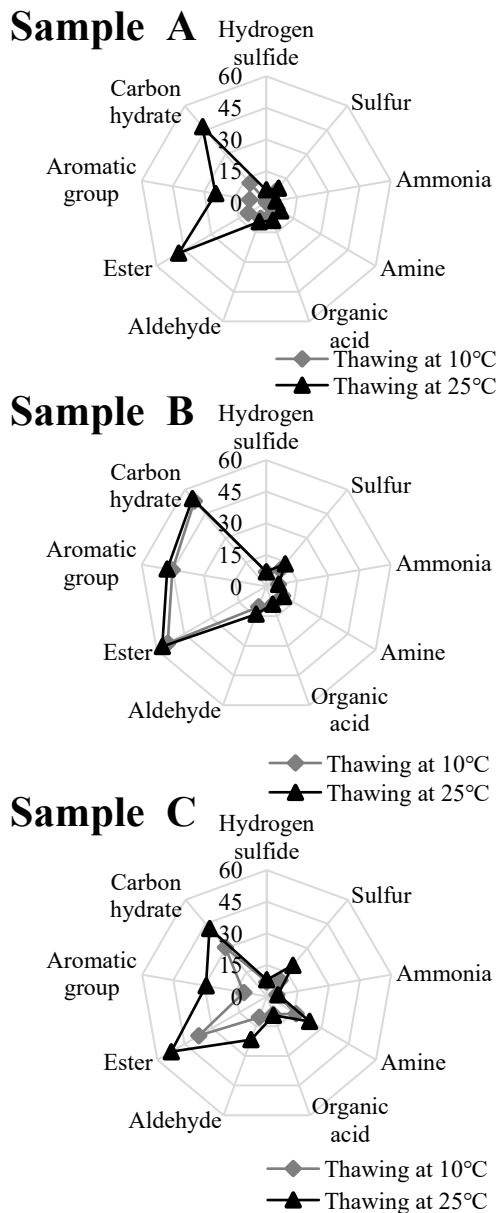


Fig. 4 Aromatic similarity between odor from frozen horse mackerel after thawing at 10 °C and 25 °C and nine different standard gas categories. The similarity levels are expressed in %.

におい識別装置による臭気の解析結果を臭気寄与度や類似度にかけて見る限りでは、臭気の特徴が著しく異なるとは言えないが、全ての結果を合わせた主成分分析では解凍温度の影響が個体ごとに認められ、異なる位置のプロットとなった。これにより、解凍温度が室温近くまで上昇することで臭気に関して品質が劣化していることが、におい識別装置でも判別できる可能性が示された。

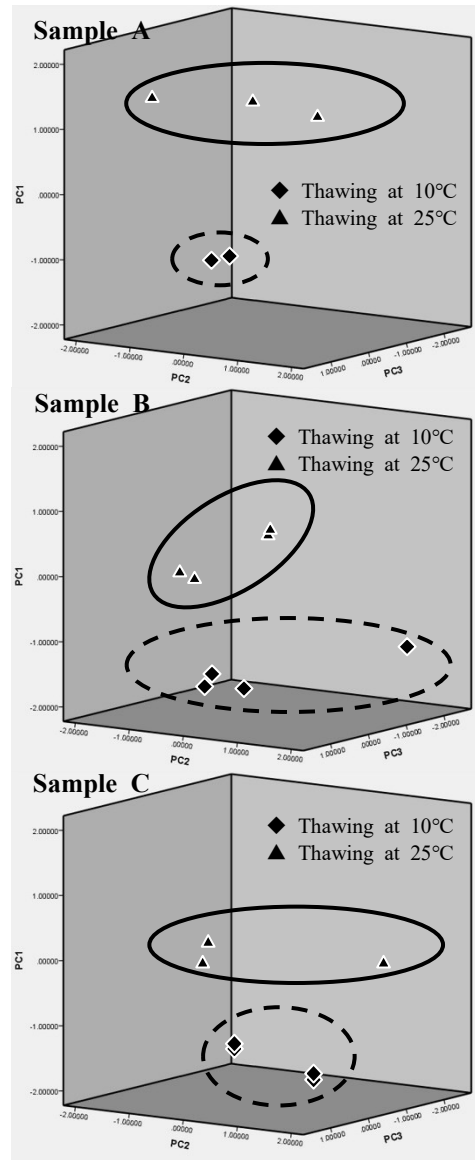


Fig. 5 Plot of principal component analysis for odor discrimination of the frozen horse mackerel after thawing at 10 °C and 25 °C in each sample (n=4).

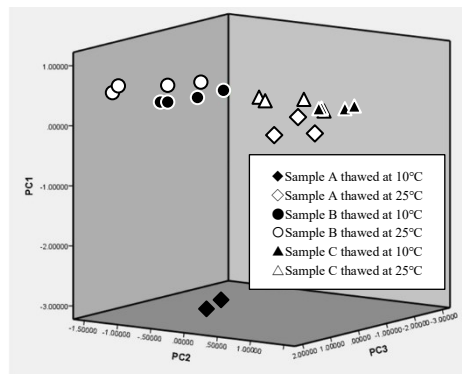


Fig. 6 Plot of principal component analysis for odor discrimination of the frozen horse mackerel after thawing at 10 °C and 25 °C (n=4).

#### 4. 総括

本研究では、におい識別装置を用いて解凍後の冷凍マアジの臭気の変動を調べた。マアジの個体それぞれにおいて、解凍温度による臭気の強さや質の差異を識別することができた。したがって、本研究で用いたにおい識別装置は魚肉の品質評価に有効であると考えられる。

一方、解凍温度による影響以上に、個体差による臭気の差異が大きかったため、試料の調達時や処理時における鮮度制御に関して今後検討する必要がある。

#### References

- 1) Kobayashi, R., Tamura, T., Watanabe, M. and Suzuki, T. Effect of muscle protein denaturation on drip loss in tuna meat during thawing. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, 2015, **32**(2), pp.155-161. (in Japanese)
- 2) Sigurgisladottir, S., Ingvarsdottir, H., Torrissen, O.J., Cardinal, M. and Hafsteinsson, H. Effects of freezing/thawing on the microstructure and the texture of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Food Research International*, 2000, **33**(10), pp. 857-865.
- 3) Abe, S., Osako, K., Watanabe, M. and Suzuki, T. The effect of thawing condition for frozen fish meats: The thawing speed dependence on fish muscle protein denaturation and drip amount. *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, 2009, **26**(2), pp. 149-158. (in Japanese)
- 4) Kumagaya, Y. Defrosting of frozen foods. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 1972, **19**(1), pp. 34-46. (in Japanese)
- 5) Ganeko, N., Shoda, M., Hirohara, I., Bhadra, A., Ishida, T., Matsuda, H., Takamura, H. and Matoba, T. Analysis of volatile flavor compounds of sardine (*Sardinops melanostica*) by solid phase microextraction. *Journal of Food Science*, 2008, **73**(1), pp. S83-S88.
- 6) Suzuki, T., Frozen food and home freezing. *Journal for the Integrated Study of Dietary Habits*. 2020, **30**(4), pp. 178-182. (in Japanese)
- 7) Aoyama, Y., An electric nose and application to smell evaluation of food and drink by it. *Journal for the Integrated Study of Dietary Habits*, 2006, **17**(3), pp. 266-270. (in Japanese)
- 8) Kita, J., The role of electronic nose in the aroma analysis and the application data of it in the food field. *Journal of Cookery Science of Japan*, 2015, **48**(5), pp. 367-373. (in Japanese)
- 9) Du, W.X., Lin, C.M., Huang, T., Kim, J., Marshall, M. and Wei, C.I. Potential application of the electronic nose for quality assessment of salmon fillets under various storage conditions. *Journal of Food Science*, 2002, **67**(1), pp. 307-313.
- 10) Zhang, B., Deng, S.G. and Lin, H.M. Changes in the physicochemical and volatile flavor characteristics of *Scomberomorus niphonius* during chilled and frozen storage. *Food Science and Technology Research*, 2012, **18**(5), pp. 747-754.
- 11) Li, L.H., Wang, G.C., Hao, S.X., YANG, X., CEN, J., Huang, H. and Wei, Y. Discrimination of tilapia at different frozen storage time by electronic nose. *South China Fisheries Science*, 2012, **8**(4), pp. 1-6. (in Chinese)
- 12) Yu, D., Jing, D., Yang, F., Gao, P., Jiang, Q., Xu, Y., Yu, P. and Xia, W. The factors influencing the flavor characteristics of frozen obscure pufferfish (*Takifugu obscurus*) during storage: Ice crystals, endogenous proteolysis and oxidation. *International Journal of Refrigeration*, 2021, **122**, pp. 147-155.
- 13) Miyasaki, T., Hamaguchi, M. and Yokoyama, S. Change of volatile compounds in fresh fish meat during ice storage. *Journal of Food Science*, 2011, **76**(9), pp. C1319-C1325.
- 14) Seto, Y., Endo, Y. and Fujimoto, K. Characterization of prooxidants in tissues of blue sprat, *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 2002, **49**(11), pp. 703-711. (in Japanese)

## **Analysis of Frozen Horse Mackerel Odors Thawed at Different Temperatures using Electronic Nose**

Sumiyo YAMAHASHI\* Younju LEE\*\*† Manabu WATANABE\*\*\* Yumiko Yoshie-Stark\*\*\*\* Toru SUZUKI\*\*

\* Course of Food Science and Technology, Graduate School of Marine Science and Technology  
(4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477)

\*\* Salad Science (Endowed Laboratory), Office of Liaison and Cooperative Research, Tokyo University of Marine Science and Technology  
(4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477)

\*\*\* Department of Food Science and Technology, Graduate School of Tokyo University of Marine Science and Technology  
(4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477)

\*\*\*\* Faculty of Food and Nutritional Sciences, Toyo University  
(1-1-1 Izumino, Itakura, Oura, Gunma 374-0193)

### **Summary**

We investigated the odor changes in frozen horse mackerel after thawing using an electronic nose. The samples were frozen rapidly and then thawed either at 10 °C or 25 °C. In samples thawed at 25 °C, higher levels of hydrocarbon, ester, and aromatic compound odor were detected. From the results of this study, it is possible to quantify the changes in odor intensity and quality due to thawing temperature by odor contribution and similarity. This study demonstrates the usefulness of an electronic nose to evaluate the odor changes in the fish meat after thawing.

**Keywords:** Freezing, Thawing, Frozen storage, Off-flavor, Horse mackerel