

におい識別装置及び GC/MS による 腐敗臭豚腸の簡易判定について

升井 洋至¹⁾, 長尾(内山) 綾子²⁾

¹⁾武庫川女子大学生生活環境学部食物栄養学科

²⁾滋賀短期大学生生活学科

Studies on simplified method for estimating off-flavor porcine bowel with fragrance analyzer and GC/MS

Hironori Masui¹⁾, Ayako Nagao-Uchiyama²⁾

¹⁾*Department of Food Nutrition, School of Human Environmental Science,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan*

²⁾*Department of Human Environmental Science, Shiga Junior College, Tatsugaoka, Otsu, 520-0803, Japan*

In this study, we examined the simplified method for estimating the quality of porcine bowels with Fragrance Analyzer (FF-1) and GC/MS. In the experiment with FF-1, we examined for skatole as the ingredient of excrement smell. The samples used were porcine bowels with good quality from the United States, Japan and Mexico in this study. It was difficult to estimate the quality of all samples with FF-1. In GC/MS analysis, skatole and hexanal were detected in all samples. The clear differences were not seen among GC/MS chromatograms of all samples. It is possible to use the FF-1 to estimating the quality of porcine bowels by the combination with GC/MS analysis identifying the unpleasant odor except for skatole as the standard for quality estimation.

緒 言

近年, わが国においては焼肉や沖縄料理の普及により, 肉類の摂取機会が増え, また, 副産物であるホルモンも同様に食べる機会が増加した。しかし, 肉食文化に伝統のある諸外国に比べると少ない。ホルモン類は歯ごたえや, 食感の面で好まれてはいるが, これらの生鮮品を購入し家庭で調理することは少なく, 外食での喫食や惣菜を購入し, 各家庭で再加熱して食べることが多い。家庭で調理する場合でも, 比較的なじみのある肝臓, いわゆるレバーは下処理から家庭ですることはあるが, その頻度は低い。一般に販売されているホルモン類は, 調理しやすいように前処理や下味がついている状態のものがほとんどである。これら牛や豚の小腸や大腸などのホルモン類は栄養に富んだ食品素材であるが, 腸組織であるため微生物

などによる鮮度低下が速く, 腐敗臭が生じやすい。

灘本氏らは, プタ小腸の保存中に生じる悪臭の主要成分がメチルメルカプタンとエタノールであり, 官能的にみた悪臭の主要成分についてはメチルメルカプタンが主要成分と報告している¹⁻³⁾。

近年 BSE (牛海綿状脳症: Bovine spongiform encephalopathy) の影響により, 牛内臓物の海外からの流通が減少し, 代わって豚内臓物の流通が増加している。牛肉や豚肉は品種や飼育条件⁴⁻⁶⁾, 内臓物は屠殺時の処理方法により臭いが異なるとされており, 内臓物, 特に腸などは加工過程における洗浄の程度によっても異なってくる。そのため, 食品原料として, 処理過程前に湯煎による品質の保持を行なった後, 調味工程の処理がされている。したがって屠殺後の湯煎の程度の度合いが不十分であった場合, 製品及び製品貯蔵後に不快臭が発生する一因とされているが, その原因は,

まだ明確ではない。

我々は、これまでに調理操作により生成する「におい」について、におい識別装置を利用し数種類のモデル系から検討を行ってきた。その結果、牛内臓物の検討で不快臭への脂肪成分の関与について報告した⁷⁾。

本研究では、急速な鮮度低下と不快臭発生が生じやすい豚内臓物である腸を対象に、におい識別装置を用いた簡便に、原料の洗浄程度及び、その不快臭発生原因を把握するための基礎実験として、におい測定による産地や処理方法等の差異判読への利用について、比較検討を行った。

研究方法

1. 実験試料および試薬

試料は、産地や処理方法等が異なる数種類の豚腸を肉類輸入加工食品会社 S 社(兵庫県西宮市)より入手した。試料豚腸は、国産の豚腸については、生のもの 1 種類を含む 3 種類、アメリカ産豚腸については、輸入会社において、洗浄不十分とされた製品 1 種類を含む 3 種類、メキシコ産豚腸 1 種類の合計 7 種類を用いた。国産の生豚腸の試料以外の 6 種類はいずれも前処理として入手時にボイル処理されたものであった。入手した全ての豚腸は、冷凍保存(-80℃)し、必要量を解冻後各実験に供した。分析等に使用した試薬はすべて特級を用いた。

2. 実験方法

(1) におい分析

においについては、におい識別装置(島津, FF-1)により行った。におい試料の調製は、試料 5g をにおい測定袋に入れ、99.9999%窒素ガスを充填し、袋内を全て窒素ガス置換、密閉後 20℃、5 時間平衡化し行った。試料ガスの装置への取り込み時間は、6 秒または 12 秒の条件で行った。分析結果の解析は、SPSS (SPSS11.0J)による、主成分分析により行なった。スカトールの分析については、1ppm に調製したスカトールの 2 μ L を測定袋に入れ、同様に平衡化後、測定した。

(2) 揮発成分の捕集

豚腸の揮発性成分の捕集は、灘本らの方法¹⁾を参考に、Tenax 捕集セット(ジーエルサイエンス(株)製)にて行った。処理条件は、試料 5g を 100mL 容ナスフラスコ中で、60℃に加温しながら

窒素ガスを 20mL/min, 30 分間通気により遊離した揮発成分を Tenax-TA 捕集管に吸着させた。スカトールは、におい分析同様 1ppm に調製したものを 5mL を 100mL 容ナスフラスコ入れ、同様に揮発性成分の捕集を行い、分析試料とした。

(3) GC-MS 分析

揮発性成分の同定は、Tenax-TA に吸着した揮発性成分を揮発成分濃縮導入装置(ジーエルサイエンス(株), PTI/TCT CP-4010)により脱着させ、GC-MS (島津, GC-17A-GCMS-QP5050A)に導入し分析した。分析カラムは TC-WAX (ジーエルサイエンス(株), 30m \times 0.25mm I.D., 0.25 μ m)を用いた。分析条件は、40℃、5 分間保持後、5℃/min で 200℃まで昇温、200℃、3 分間保持とした。得られた個々の成分のマススペクトラムをライブラリー (NIST107 及び 21)と比較し各ピークの同定を行った。

結果および考察

1. におい識別装置における検討

(1) 国産豚腸とスカトールとの比較

国産の生の豚腸 1 種と湯煎処理 2 種(国産 1, 国産 2 とする。)の 3 種類の豚腸とスカトールについて、におい識別装置による比較を行ない、その結果を Fig.1 に示した。本装置のにおい分析結果では、第一成分方向の差はにおいの強度を、第二成分、第三成分はにおいの質を反映するといわれており、本試料においても、試料の取り込み時間を 6 秒または 12 秒で実施し、第一成分方向への変位が確認され、においの強度が第一成分方向に反映することが認められた(data not show)。

豚腸の洗浄の程度が不十分な場合、糞便による臭気発生が推定される。そのため、まずスカトールを比較対象に検討を行なった。スカトールと国産 1 は、においの強度は異なるが、においの質的には似た傾向を示した(Fig.1.B)。また、国産の生と国産 2 は、スカトールとは分析結果の座標上は離れた位置にプロットされ、同じ国産豚腸(国産 1 と国産 2)で湯煎処理試料あっても、におい分析計では異なるものとして示された。

(2) アメリカ産豚腸とスカトールとの比較

アメリカ産の不良品を含む 3 種類(アメリカ産不良品, 1, 2 とする。)の豚腸とスカトールのにおい識別装置における比較を行なった結果を

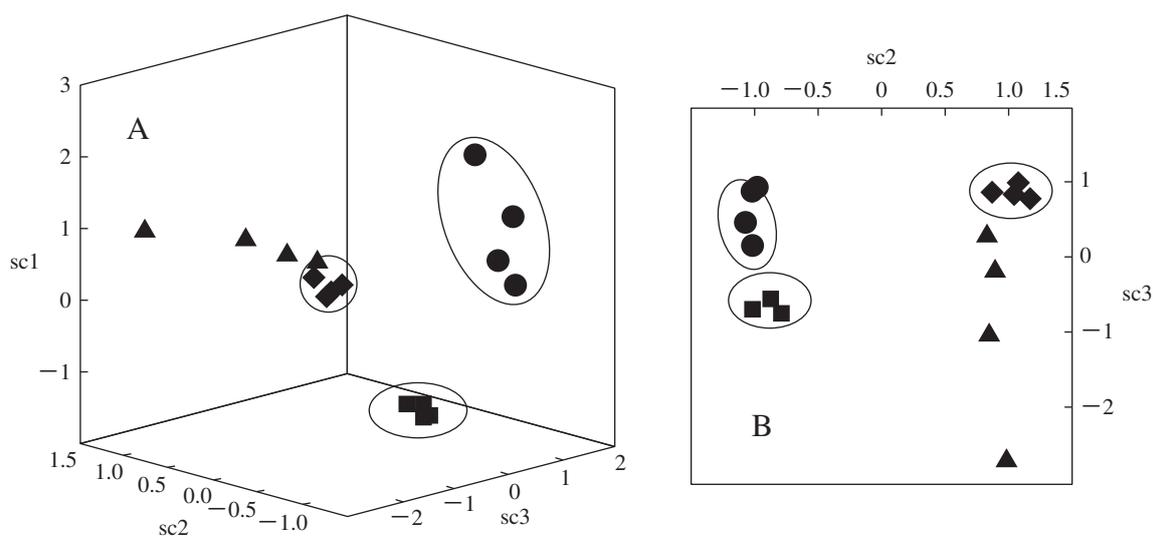


Fig. 1. Results of analysis of Japanese porcine bowels and skatole by FF-1.
 A : Three-dimensional representation
 B : Two-dimensional representation of second and third component
 sc1, sc2, and sc3 indicate the first, the second and the third component, respectively.
 ● : Skatole, ■ : Japanese 1, ◆ : Japanese 2, ▲ : Japanese row

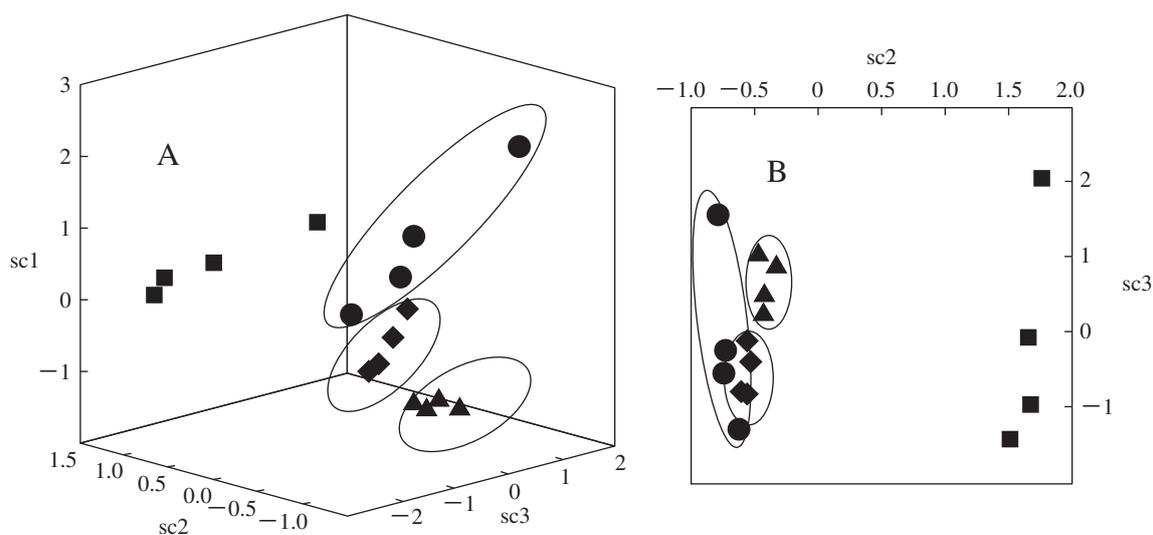


Fig. 2. Results of analysis of American porcine bowels and skatole by FF-1.
 A : Three-dimensional representation
 B : Two-dimensional representation of second and third component
 sc1, sc2, and sc3 indicate the first, the second and the third component, respectively.
 ● : Skatole, ◆ : American 1, ■ : American 2, ▲ : American defective

Fig.2 に示す。スカトールとにおいの質が似ていたのは、アメリカ産 1 とアメリカ産の不良品であった (Fig.2.B)。アメリカ産の不良品は、官能的にも“臭く”不快臭を感じたが、他の豚腸からは不快臭を感じなかった。しかし、アメリカ産 1 はスカトールに比べて、におい識別装置による結果では、においの強度は弱く (Fig.2.A)、そのため、ア

メリカ産は官能的には臭くないと考えられた。

(3) 各産地豚腸とスカトールとの比較

スカトールとにおいの質が近いと考えられた国産 1、アメリカ産 1、アメリカ産の不良品とメキシコ産の試料について比較検討を行った結果を Fig.3 に示した。アメリカ産 1 と国産 1 が近い位置にプロットされたため、比較的似たにおい成分

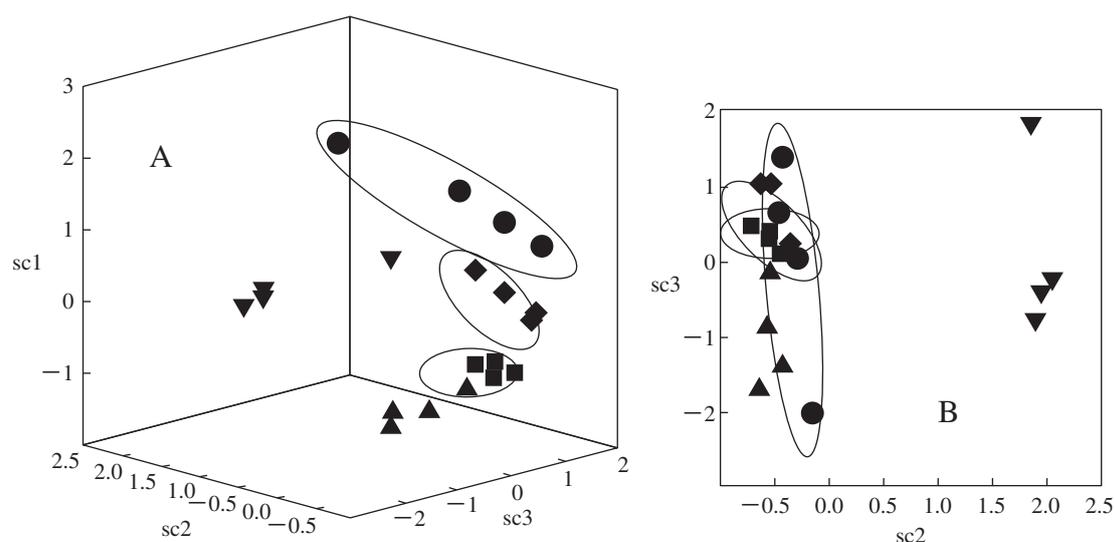


Fig. 3. Results of analysis of porcine bowels of different localities and skatole by FF-1.

A : Three-dimensional representation

B : Two-dimensional representation of second and third component

sc1, sc2, and sc3 indicate the first, the second and the third component, respectively.

● : Skatole, ■ : Japanese1, ◆ : American 1, ▲ : American defective, ▼ : Mexican

と考えられた。(Fig.3.B)。一方、メキシコ産は、アメリカ産の不良品同様、官能的に不快臭を伴っていたが、この原因はFig.3.Bに示されるようにスカトール以外の他の臭気成分の影響を受けた質的差(他の成分類)によるものと考えられる。また、スカトールのプロット位置がメキシコ産を除き、他の試料と重なった位置にプロット表示された。これは、本装置ではにおいの絶対表示を出来ない特性があるため、絶対表示を用いた解析について今後検討することで、これらの差異がより明確になると考えられる。

2. GC/MS における同定

先に示したにおい識別装置では、糞便臭の臭い成分のひとつであるスカトールを基準として検討を行なった。その結果、スカトールと比較し、国産及びアメリカ産の豚腸で同一のプロット位置になった場合、その質的な差の内容を十分に反映した結果ではなかった。(Fig.3.B)そのためGC/MS分析により、これらの揮発性成分について分析した結果をFig.4に示す。いずれの試料からもスカトールが検出された。また、国産、アメリカ産いずれの結果からも、産地が同じ豚腸であっても検出された揮発性成分の構成が異なることが認められた(data not show)。これは試料となった豚の飼料や生活環境等の詳細な情報は不明であるが、個

Table 1. The main volatile components of porcine bowels.

	Rt.	Components
Skatole	1.533	
Japanese 1	1.463	Ethanol
	1.533	Skatole
	1.620	Toluene
	1.939	Hexanal
	2.683	Heptanal
American 1	3.821	1-Pentanol
	0.383	3-Butyn-1-ol
	1.249	Heptane
	1.484	Ethanol
	1.533	Skatole
	1.890	Hexanal
American defective	0.375	3-Butyn-1-ol
	1.272	Heptane
	1.450	Acetic acid
	1.458	Ethanol
	1.502	Pentanal
	1.533	Skatole
	1.981	Hexanal
	2.724	Heptanal
	3.881	1-Pentanol
Mexican	1.501	Ethanol
	1.566	Pentanal
	1.675	Skatole
	1.982	Hexanal
	2.658	Heptanal

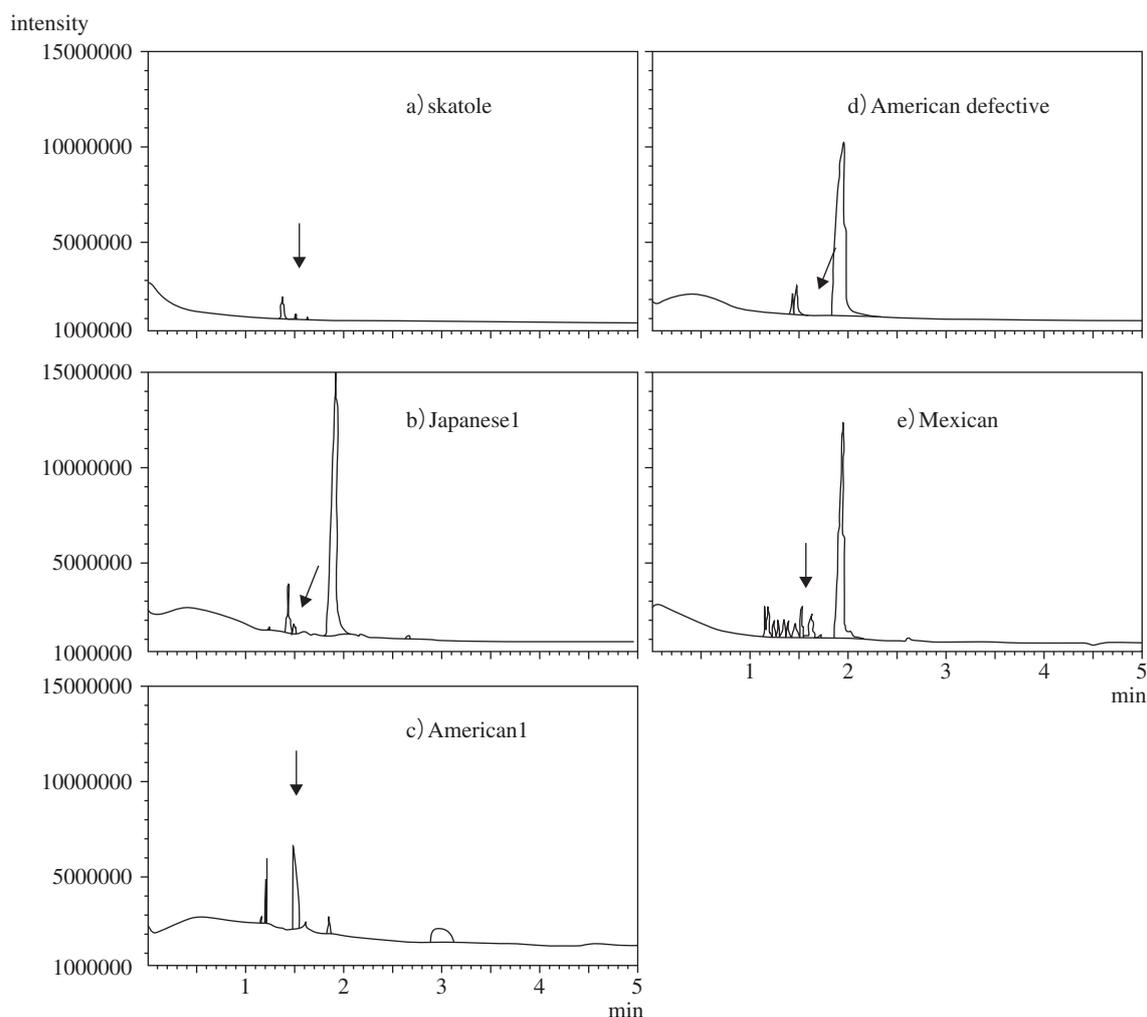


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile components of porcine bowels.
The arrows indicate the skatole.

体差や臓物の洗浄及び加熱処理などの処理方法の差異によると考えられる。GC/MS によって分析時間 0～5 分の間に検出された主な揮発性成分の同定結果を Table 1 に示した。におい識別装置により、比較的スカトールとにおいの質が似たものであると考えられた国産 1 とアメリカ産 1、アメリカ産の不良品以外からもスカトールと同様、臭気に寄与すると思われる物質が検出された。メキシコ産からもスカトールが検出されたが、他の揮発性成分も多く検出されたことが、におい識別装置でプロット位置が他の試料と異なった位置にプロットされた原因と考えられた。しかし、今回の分析方法では、豚腸の悪臭の主要成分であるメチルメルカプタンは、他の成分と重なり明確に検出されなかった。

まとめ

におい識別装置 (FF-1) を用い、豚腸のにおい分析の簡易法の検討を行った。FF-1 の分析結果からは、豚腸の製品の良否を判断するには不十分と考えられた。GC/MS 分析において、全ての試料でスカトールが検出されたが、アメリカ産の不良品やメキシコ産のように官能的に不快臭を伴った豚腸のクロマトグラムの結果からスカトール以外の他の成分が臭気に大きく影響していると考えられた。

豚肉の加熱操作による脂質の分解産物が加熱による風味形成の主体であり、品種や固体によって風味の違いの原因となるという報告⁸⁾や、豚小腸保存中に発生する悪臭に対して抑制効果を示す例として、電子レンジ加熱によっても二次的な悪臭

を放つことはないという報告⁹⁾がある。

今回用いた試料は、国産の生を除き前処理として加熱処理(湯煎)されたものであった。今後、湯煎過程の比較を進め、製品の良否判定の基準に脂質成分の寄与を加えることで、におい識別装置が利用できる可能性がある。また、におい識別装置 FF-1 の改良型である FF-2 は、分析結果が絶対値表示され、製品の良否判断が可能になると考えられるため、今後の分析を検討中である。しかし、FF-1 を用いた方法においても、適切な内部標準を入れ、不快臭の原因となるスカトール等の成分値を判定するなど、GC/MS 分析と連動した結果を利用することで、簡易的に製品の良否や糞便を含むか否かの判断が可能になると考えられた。

参考文献

- 1) Nadamoto I., Kawamura M., Urabe K., Yasumoto K., *J. Jap. Soc. Nutr. Food Sci.*, **45** (2), 147-153 (1992)
- 2) Nadamoto I., Kawamura M., Urabe K., Yasumoto K., *J. Jap. Soc. Nutr. Food Sci.*, **50** (2), 161-167 (1997)
- 3) Kawamura M., Nadamoto I., Urabe K., Hayashi K., Yasumoto K., *J. Jap. Soc. Nutr. Food Sci.*, **50** (2), 169-173 (1997)
- 4) Sato M., Nakamura T., Numata M., Hashida H., Homma S., Sato A., Fujimaki M., *Anim. Sci. Technol. (Jap.)*, **66** (2), 149-159 (1995)
- 5) Sato M., Nakamura T., Numata M., Kuwahara K., Homma S., Sato A., Fujimaki M., *Anim. Sci. Technol. (Jap.)*, **66** (3), 274-282 (1995)
- 6) Matsuishi M., Kume J., Itou Y., Takahashi M., Arai M., Nagatomi H., Watanabe K., Hayase F., Okitani A., *Nihon Chikusan Gakkaiho*, **75** (3), 409-415 (2004)
- 7) 升井洋至, 河地真由美, 竹内若子, 日本調理科学会平成 15 年度大会, 要旨集 pp.44 (2003)
- 8) Chikuni K., Sasaki K., Emori T., Iwaki F., Tani F., Nakajima I., Muroya S., Mitsumoto M., *Jap.J.Swine Science*, **39** (3), 191-199 (2002)
- 9) Urabe K., Kawamura M., Fujisawa F., Ohtsuji F., Nadamoto T., *Scientific Reports of Shiga Prefectural Junior College*, **44** (9), 64-69 (1993)