

# 伊勢湾における異臭魚に関する研究(第1報)

藤井 富美子

## Study on Stunk Fishes of ISE Bay

by

Fumiko FUJII

### はじめに

最近伊勢湾沿岸工場地帯の達発にともない各種の面に公害が発生している。とくに四日市港を中心とする石油ならびに石油に関連する工場の廃液が港内に放出され、周辺の海域に拡散されるためこの水域で異臭魚が魚獲されている。このことは食品衛生上大きな問題となっておりその対策が要望されている。

私はこれらの基礎的な研究を行なうため、三重県水産試験場伊勢湾分場、三重県立大学医学部総合研究室上住博士らと協力し、異臭魚に関する調査と実験を行なったので今回は下記について報告する。

- I. 異臭物質について
- II. 魚体内における異臭の濃度
- III. 異臭物質の魚体内における分布

### I. 異臭物質について

三重県水産試験場伊勢湾分場では石油精製および石油化学関連工場の工場廃液でウナギとセイゴを飼育した結果、数工場の廃液より異臭が検出されている。私も某工場の廃液を採取し、雷魚により飼育実験を試みた結果異臭が認められた。この場合廃液の濃度および飼育日数により異臭の着臭状態が異なることが明らかになった。

さらに着臭した魚類について脱臭される状態をみると20~30日を要することが分った。従ってこれら着臭物質の体外への排出がかなり緩かなものであることが推察される。このことは工場廃液が海域で極端に希釈されても異臭物質は魚体内に蓄積され、異臭魚となりうるものと推定される。またこれらの異臭物質が何であるかを明らかにするため工場廃水の水蒸気蒸留留出物により雷魚を飼育した場合、四日市港において採集した異臭魚とほぼ同様の臭いを検出することができた。これらの異臭は常温において感知できるため室温で気化し、ガス体となっている。このガス体の成分は三重県立大学医学部総合研究室で行なった分析結果によればパラフィン・ナフテン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素などによる少なくとも43種以上の成分による混合物であることが明らかにされた。

### II. 魚体内における異臭物質の濃度

魚体内における異臭物質の濃度を次の二つの方法により測定した。

1. 官能試験による異臭度の判定

(1) 試 料

1965年5月7日四日市港内南側突堤内で採集したセイゴを試料として用いた。なおこの採集において捕獲された魚類は次の通りである。

- マダカ, セイゴ 31尾 (本実験に使用)
- ボラ 11尾
- アイナメ 1尾
- クロダイ 1尾

(2) 判定方法

異臭度の判定については煮つけ、さしみ、塩やきの各調理法により本学教職員30名によって試食を行ない官能による異臭度の判定を試みた。この場合異臭度の表示方法は下記の段階に区分した。

異 臭 度

- I. 口の中に入れなくてもにおい。
- II. かんていると異臭があるので食べられない。
- III. わずかににおいはあるが食べられる。
- IV. 異臭があるかないかわからないが正常でない。
- V. 異臭はなく正常である。

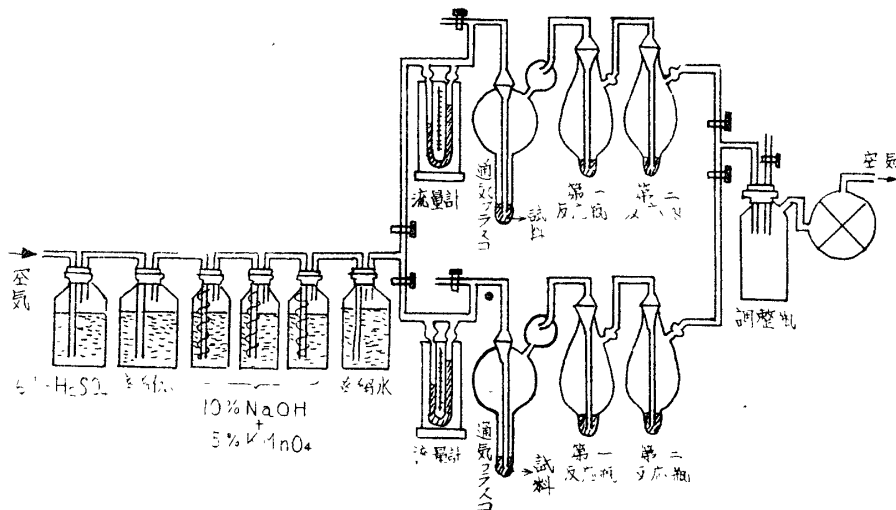
(3) 結 果

官能試験の結果は次の表に示すごとくである。

異 臭 度	煮 ぎ かな	焼 ぎ かな	さ し み
I	4	1	2
II	6	4	4
III	14	18	20
IV	2	4	1
V	2	3	3

2. 揮発性還元物質による異臭度の判定

実 験 装 置



この方法による実験装置は図に示すような通気のための空気洗滌装置と通気反応装置とからなる“V. R. S においの測定器”を用いた。

すなわち空気洗滌装置は先ず  $6N \cdot H_2SO_4$  液瓶から蒸留水瓶を通り  $10\% \cdot NaOH$  入りの  $5\% \cdot KMnO_4$  液瓶を通して空気中の還元性物質を吸収させる。

次に流量計は洗滌された空気が40分間に50ℓの量を通気するように予め試験しておき、目盛の圧力差で通気する。

また通気反応装置は試料を入れて通気するフラスコとアルカリ性  $KMnO_4$  の入った2個の反応瓶から成り、最後に真空ポンプの吸気を調節する調整瓶が付してある。

なお試薬は下記に示した試薬を使用した。

1.  $1/50N \cdot KMnO_4 - N NaOH$  溶液
2.  $6N \cdot H_2SO_4$  溶液
3.  $1/50N \cdot Na_2S_2O_3$  溶液
4.  $20\% \cdot KI$  溶液
5.  $1\% \cdot$  澱粉指示薬

### 3. 実験方法

#### (1) 試料の調整

魚肉片 10g を正確に採り、水50ccを加えて十分すりつぶしたのち水蒸気蒸留を行なう。

#### (2) 装置の通気洗滌ならびに盲検

通気フラスコの管底に蒸留水 5cc を入れ、2個の反応瓶には10ccの蒸留水を入れ、空気洗滌装置を通して洗滌された空気を最低30分以上通気して装置の洗滌を行なう。

装置の通気洗滌が終わったならば次に Blank Test のため第1および第2の2個の反応瓶に  $KMnO_4$  の希アルカリ液 10cc を正確に採り、さらに通気フラスコに 5cc の蒸留水を入れ規定の通気量を示す流量計の目盛に注意しながら室温で行なう。

#### (3) 本試験

通気フラスコに試料10ccを採り、第1および第2反応瓶に夫々  $KMnO_4$  の希アルカリ液を正確に10cc採り、Blank Test と同様に室温で40分間通気を行なう。

#### (4) 滴定および計算

所定の通気が終わったら第1、第2反応瓶に夫々 5cc の  $6N \cdot H_2SO_4$  と 3cc の  $20\% KI$  溶液を加え、通気ガス挿入管を蒸留水で内外をよく洗い流す。

次に澱粉指示薬を 5 滴加え、 $1/50N \cdot Na_2S_2O_3$  液で滴定する。Blank Test も全く同様に行なう。滴定後は次の通り計算する。

(1) 盲検の滴定数……………A

(2) 第1反応瓶の滴定数…B

(3) 第2反応瓶の滴定数…C

滴定差 第1瓶では A—B

第2瓶では A—C

差の合計  $2A - (B + C)$

したがって  $20 V. R. S \times \{2A - (B + C)\}$

の基本量  $20V. R. S$  は  $1/50N (0.02N)$  の  $Na_2S_2O_3$  の濃度の 1,000 倍すなわち20をとっ

て揮発性還元物質 (Volatile Reducing Substances) の微量基本値として表わす。したがって試料10ccに対する V. R. S. Value として示す。

(5) 結 果

セイゴについて正常な試料と官能試験に使用したもの各 10g を正確に採り、水蒸気蒸留したのち 200cc 中より 10cc をビベットにて採り、これについて実験を行ない V. R. S を求めると次のような結果となった。

	正常なセイゴ	異臭セイゴ
肉片	15	45~50

### Ⅲ 魚体内における異臭の分布

前記の異臭セイゴにより異臭物質が魚体内においてどの様に分布しているかを検討した。

1. 官能試験による異臭度の判定

Ⅱと同様の方法により異臭度の分布を調べるため試食試験を行なった。材料として前記の実験に使用したセイゴを用い“煮つけ”による調整法では背部、腹部、尾部の3部にわけてその異臭の度合いを比較した。

その結果腹部に異臭が強いことが認められるが尾部と背部の差はあまり認められなかった。

2. 揮発性還元物質による異臭度

官能試験の場合と同様に部位による異いを述めるため肉片、内臓、骨について正常なセイゴとの比較実験を行なった結果は次の通りである。

	正常なセイゴ	異臭セイゴ
肉片	15	45~50
内臓	40	70~75
骨		15~20

## む す び

Ⅰ. 異臭物質の本体はパラフィン・ナフテン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素など少なくとも43種以上の成分による混合物である。

Ⅱ. 1965年5月7日四日市港内で採捕したセイゴの異臭度を調べた結果

1. 官能試験でⅢ（わずかににおいはあるが食べられる）の段階が最も多く、約60%を占めている。
2. 揮発性還元物質による異臭の度合は肉片で45~50 V. R. S を示した。

Ⅲ. 魚体内においてどの部分に異臭が認められるかについては次のごとき結果が得られた。

1. 官能試験では腹部が最も強く、背部と尾部の差はほとんどみられなかった。
2. 揮発性還元物質による測定結果内臓では70~75 V. R. S を示しているが肉片では45~50 V. R. S 骨では15~20 V. R. S と値は低くなっている。

なおこの方法は通気によって試料から発散する揮発性臭気成分が非常に鋭敏で反応し易い酸化剤—アルカリ性  $\text{KMnO}_4$  を還元する力を滴定によって測定するので従来の官能的に比較したものを客観的に数値で表わし得た。

官能検査では個人差が認められるのに対して、数値で客観的に把握すれば異臭度を判別する指針としては当を得ているものと考えられる。

なお測定上の誤差はビューレットの公差と思われる 0.05cc を加えても V. R. S としては 1.0 程度とみられる。

最後に本研究を行なうにあたりご指導，助言を賜わった名古屋女子大学生生活科学研究所長広正義教授，三重県水産試験場伊勢湾分場長井優之場長，三重県立大学医学部総合研究室上住博士に対して深く感謝の意を表する次第である。

#### 参 考 文 献

1. L. Farber. A. Cedergujost . Food Technology., Vol. 7, No. 12. (1952)
2. 内藤正一：清水食品株式会社研究発表論文。(1957)
3. 長井・河村・中西・深津：三重県水産試験場伊勢湾分場報告。(1963)
4. 岡田・古谷：日本食品工業学会雑誌, Vol. 11, No. 1. (1963)
5. 藤井富美子：名古屋女子大学, 溪流, No. 12. (1965)