HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	サケ罐詰の製造に関する研究：第2報 冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について (2)冷蔵室内の臭気について
Author(s)	谷川, 英一; 元廣, 輝重; 庄司, 滋夫
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 6(4), 320-324
Issue Date	1956-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22940
Type	bulletin (article)
File Information	6(4)_P320-324.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

サケ罐詰の製造に関する研究

第2報　冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について

(2) 冷蔵室内の臭気について

谷川英一・元廣輝重・庄司滋夫
(北海道大学水産学部水産食品製造学教室)

Studies on the Manufacture of Canned Salmon

II. The odor in canned salmon manufactured from frozen fish as the raw material

(2) On the particular odor in the refrigerated warehouse

Eiichi TANIKAWA, Terushige MOTOHIRO and Shigeo SHOJI

Abstract

On the formation of the odor in the canned salmon which was made from frozen fish, two causes are considered. One of them is that the oxidative decomposition of salmon fats during refrigeration at freezing temperature, resulted in the formation of a great variety of decomposition products such as aldehydes or volatile acids.

In fact, when salmon was even freshly frozen at −15°C, and after 50 days' storage at the same temperature, it formed a sufficiency of decomposition products to be able of evaluation organoleptically. A second cause is that the odor of the refrigerated warehouse had penetrated into meat tissue of salmon which was stored in that room.

By careful study of the odor of the refrigerated warehouse for fish, it was clarified that the odor consists of ammonia, ethylene, formaldehyde, and acetaldehyde.

前報[1]では冷凍臭を有する罐詰肉の臭気成分を検索し，正常罐の臭気成分と比較してピペリジン，フォルムアルデヒド，δ-アミノバレルアルデヒド，酪酸が冷凍臭の原因となることを認めた。之等の冷凍臭の発生原因には，次の如き二様の場合が考えられる。即ちその一つは冷蔵庫固有の臭気が冷凍魚に移り，之が罐詰内に移入される場合，又他の一つはサケを冷凍貯蔵している間にサケの化学的成分が変化して生じた場合である。

本報では，斯様な点を明らかにするため冷凍室内の臭気成分の検索を行つたのでその結果を述べる。

実験方法

従来，冷蔵庫内の臭気について行われた研究結果は多く見受けられるが，之等は何れも冷蔵庫内の換気法について考究されたものであり，しかもその大多数は果実を貯蔵した場合であつて，魚類を対象とした場合は殆んど行われていない。

之等の果実冷蔵庫の臭気の研究においては，果実類を冷蔵中その発散する臭気を除去するため，椰子殻活性炭を果実の近辺に置き吸着させる方法が考案されている[2]ので，著者等も冷蔵庫内の臭気を検索する際臭成分を種々の吸着剤に吸着させるために脱脂綿，活性アルミナ，酸性白土，活性炭等を用いた。即ちこれ等吸着剤をサケの収容されている冷蔵室及び空冷蔵室内に3ヶ月間放置して臭気を吸収せしめた。

上記の吸着剤は何れも臭気を吸収するが就中，活性炭は最も良く吸着性を有するものゝ如くである。尚吸着剤に吸着された呈臭物質は実験室内で24時間以上放置すれば揮散してしまうので，実験室に持ち帰り次第直ちに分析に供した。

吸着剤の処理操作は次に示した。

Scheme 1. Treating procedure for an absorbent which adsorbed the odor in refrigerated warehouse

Add petroleum ether to the absorbent, and shaking.
Repeat the treatment

- Petroleum ether soluble fraction
- Petroleum ether insoluble fraction
  - Wash the absorbent two times with petroleum ether, then add water

上記の如く大別した石油エーテル可溶区の物質は，一部を採取して，窒素の定性試験を行つたところ陽性であつた。それ故，稀塩酸の少量と数回振盪し，此の溶液を合し次の如く処理した。

Scheme 2. Hydrochloric acid procedure for treating petroleum ether soluble fraction

Dil. HCl soln. of petroleum ether soluble fraction
- Add NaOH soln.
- Distillation
  - Base fraction
  - Distillate
    - Add NH_4Cl soln.
    - Add acetic acid
    - Neutralize

又，石油エーテル可溶区の一部を採取し，その還元性を検したところ陽性であつたので，残部に稀薄な重亜硫酸ソーダ水溶液を加え振盪し次の如く処理した。

Scheme 3. Sodium bisulfite solution procedure for treating petroleum ether soluble fraction

Petroleum ether soluble fraction + $NaHSO_4$ soln.
- Distillate with dil. H_2SO_4
  - Distillate
  - Residue

次に，石油エーテル可溶区に重炭酸ソーダ水溶液を加えて振盪し，之に稀塩酸を加えて蒸溜し，溜出液を得た。又，石油エーテル可溶区を稀苛性ソーダ溶液と振盪し，之に稀塩酸を加えた処，析出物はなく悪臭を感じた。

尙 Scheme 3 の操作において石油エーテル不溶区即ち石油エーテルを加えて振盪した後の吸着剤には臭気がなかつたので，此の区分の操作は省略した。

上記の如き操作により，塩基，アルデヒド，酸若くは強酸性物，及びフェノール若くは弱酸性物を分離し，之等の成分をペーパー・クロマトグラフ法により検索した。而して石油エーテルを稀苛性ソーダ溶液と振盪し，稀塩酸を加えた区分では析出物が得られなかつたので，此の区分の検索は行わなかつた。

Scheme 2に示した操作により得られた塩基は再び之を塩酸塩となし一次元上昇法により展開した。溶媒としては *n*-ブタノール・醋酸・水（3:1:2）を用い，顯色にはニンヒドリンを噴霧した[3]。酸性及び強酸性物の中，呈臭成分は低級脂肪酸の如き低分子の物質に限定される故，揮発酸のヒドロオキザム酸を合成し，水飽和 *n*-ブタノールで展開し，飽和塩化第二鉄水溶液飽和 *n*-ブタノールで顯色した[4]。

冷蔵庫臭には上記の有機性呈臭成分の外，所謂工業ガス成分として存在する物質もあると考えられ，之を検索するため，検知管（内径4 mm，全長15cmのガラス管）を組合せ，ガス分析を試みた。此のガス分析は定性的に行い，定量的な操作は行わなかつた。

燐化水素と硫化水素を検出する際，燐化水素の検知管内の硫酸銅及び塩化第二水銀は硫化水素により黒く着色するので，最初の検知管で硫化水素を吸着させ，次の検知管で燐化水素を検出する必要があつた。其の他の共存ガスの影響は受けない[5]ので，各種検知管の連結順序は不同とした。尙，検知剤の担体としては，シリカゲル粒を用い，検知剤には亜硫酸ガスに対しては重クロム酸カリ，アンモニアに対しては含水第一塩化コバルト，エチレンに対しては硫酸パラジウム，フォルムアルデヒドに対しては硫酸銅及び塩化第二水銀の混合物を用いた。

結果及び考察

Scheme 2 において得られた塩基性物質は之をピクリン酸塩の結晶とした。その顕微鏡写真は第1図に示したが，此の組成分は3種類あるのではないかと考えられた。又，ペーパー・クロマトグラフの結果は原点附近よりカダベリンの位置に相当する近辺まで発色帯が認められ，組成分の分離は困難であつたが，恐らく2～3種の成分よりなるものと思われた。p-キノンとの呈色反応は陽性であつたことから，此の組成分中にはピペリジン系統の化合物があるものと推定される。結晶形からみればピペリジン，δ-アミノバレリアン酸，ピペリジン-アセトアルデヒド反応生成物の存在が想定されるが，稀塩酸に溶解し而かも苛性ソーダに溶解する物質は検出されなかつた故，δ-アミノバレリアン酸の存在は不確実となる。従つて，クロマトグラフにより検出されたカダベリンを冷蔵庫臭の一成分と考えることが妥当であらう。対照とした空冷蔵室中には之等の塩基は全く検出されなかつたので，上記の如き塩基性物質は冷凍サケが収容されていたことによつて生成したものと思われる。即ち小幡等[3]はサケ粘液成分としてピペリジン系化合物を分離し，魚臭成分となり得ることを報告している。著者等も本実験中サケを冷凍中，その冷凍室内の臭気に此の系統の化合物の存在することを認めたが，小幡等が述べた如く若しピペリジンの前駆物質がリジンであるならば次に示されるように，その分解過程の中間体としてカダベリンが存在してもよいと考えられる。

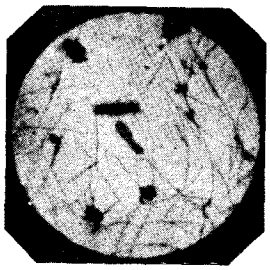
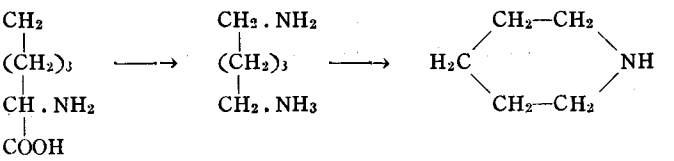


Fig. 1. Microphotograph of picrates of basic fraction (×320)



lysine　　cadaverine　　piperidine

尙，クロマトグラフにおけるドラーゲンドルフ反応は擬陽性であつたが，之は恐らくトリメチルアミンに由るものであろう。

Scheme3に示した如く石油エーテル可溶区成分と重亜硫酸ソーダとの附加化合物の処理により得られた物質は還元性を有していたが，ヨードフォルム反応は陰性であつた。それ故アルデヒド類は存在するが，メチルケトンは存在しないことが判つた。此の溜液を濾紙上にとり，ニンヒドリン反応，及びジアゾ反応を試みた処，何れも赤色に着色し陽性であつた。溜出液の一部を小型試験管にとり，同量の50%苛性ソーダと微量のレゾルシンと煮沸した結果，液は僅かに黄赤色に変色し擬陽性と判定された。

ジアゾ反応及びレゾルシン反応が夫々陽性若くは擬陽性であつたことは，フォルムアルデヒド，アセトアルデヒドの存在が推定される。フォルムアルデヒドはトリメチルアミンがジメチルアミンに分解する際生ずる[7]と云われるが本実験の結果では明らかでなかつた。

小幡等は魚臭成分としてδ-アミノバレルアルデヒド及びピペリジン・アセトアルデヒド反応生成物(1.1-Bis-piperidino-ethane）をあげている。それ故，濾紙上におけるニンヒドリン反応が陽性であつたことはδ-アミノバレルアルデヒドの如き呈臭物質によるものと考えられる。又，アセトアルデヒドもピペリジンとの反応生成物を生ずる可能性が充分考慮される。然しニンヒドリン反応陽性のアルデヒドを除きアセトアルデヒド及びフォルムアルデヒドは対照中にも検出されている故，原料サケのみに来源を求めることは困難である。

石油エーテル可溶区に重炭酸ソーダ水溶液を加えて振盪し，之に稀塩酸を加えて蒸溜し，その溜液について有機酸の検索を行つたが，既にHillig & Clark[6]等は新鮮時に罐詰としたサケ肉に蟻酸並びに醋酸が認められることを報告している。本実験ではサケを収容した冷蔵室の呈臭成分中に蟻酸を検出したにも拘らず醋酸は認められなかつた。又，空冷蔵室中には脂肪酸組成は検出されなかつたので，之は恐らく原料サケを新鮮時に冷凍したためと解されるがサケの冷凍貯蔵中の脂肪酸組成の変化については後報に述べる。

其の他，石油エーテル可溶区を稀薄苛性ソーダ溶液と振盪し，次いで稀薄な塩酸を加えたところ，悪臭を微かに感じた。此の区分にはフェノールの如き弱酸性物質が含有されるのでメルカプタンの存在が推定された。

検知管で工業ガス成分を検索した結果はサケを収容した冷凍室内にはアンモニア，エチレン，硫化水素，燐化水素，フォルムアルデヒド，アセトアルデヒドが検出されたのに対し，空冷蔵室内にはアンモニア，エチレン，フォルムアルデヒド，アセトアルデヒドが認められたに過ぎなかつた。前述の如くアルデヒド類はサケより生成したものか，冷蔵室中に最初から存在したものかは明らかでない。然し硫化水素及び燐化水素がサケ原料の冷蔵室より検出されなかつた事は興味ある事実である。而してサケ原料より硫化水素及び燐化水素が生成されることは既に報告されているので，冷凍臭中の硫化水素及び燐化水素もサケを冷凍中に生成したものと考えられる。

以上のことからサケを収容した冷蔵室の臭気成分としてピペリジン系統の化合物，トリメチルアミンらしい塩基，蟻酸，δ-アミノバレルアルデヒドの如きアルデヒド，フォルムアルデヒド，アセトアルデヒド，メルカプタン様呈臭物質，アンモニア，エチレン，硫化水素，燐化水素が検出され，結局之等の組成分が混合して臭気を形成したものと解される。

従つて前報の冷凍魚を原料とし，異臭のある罐詰について得られた結果と本実験の結果とを比較して考察すれば，サケを収容した冷蔵室の臭気成分の組成も，異臭のある罐詰の臭気成分の組成も略々一致していることがわかつた。即ちサケを収容した冷蔵室の臭気成分であるカダベリン，ピペリジン，δ-アミノバレルアルデヒド，フォルムアルデヒド，蟻酸等は恐らくサケの冷凍貯蔵中に発生し，そのサケが罐詰として製造される際も臭気成分が或る程度残存して，これが罐詰内に移入されたと考えられる。

要　　約

冷凍サケを原料としたサケ罐詰の異臭物の生成には二通りの原因が考えられる。その一つは，サケを冷凍している時に，その体脂肪が冷蔵庫内で酸化し，低級な分解生産物を生じ，アルデヒド類，揮発酸を生成することで，事実サケを直ちに冷凍（−15°C）貯蔵中（50日間位）既に官能的に判る程度の分解物を生成している。他の一つは，冷蔵庫内の特臭であつて，これが魚体に移るためと思われる。冷蔵庫内の特臭を検出したところ，アンモニア，エチレン，フォルムアルデヒド，アセトアルデヒド等が見出されている。

文　　献

1) 谷川・元広・庄司 (1955). 北大水産彙報 **6** (4), 317.
2) Smock, R. M. (1951). *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* **57**, 81.
3) 佐竹一夫 (1953). 標準生化学実験. 67p. 東京; 文光堂.
4) Fink, K. & Fink, R. M. (1949). *Proc. Soc. Expt. Biol. Med.* **70**, 654.
5) 北川・小川 (1951). 電気化学 **19** (258), 331.
6) 小幡・山西 (1949). 日水誌 **15** (10), 552.
7) Schewan, J. M. (1948). *Analyst* **73**, 605.
8) Hillig, F. & Clark, E. P. (1938). *A. O. A. C.* **21** (4), 688.