



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	サケ罐詰の製造に関する研究：第4報 冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について (4)サケ冷凍貯蔵中の窒素量の変化
Author(s)	谷川, 英一; TANIKAWA, Eiichi; 元廣, 輝重 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 6(4), 331-335
Issue Date	1956-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22942
Type	departmental bulletin paper
File Information	6(4)_P331-335.pdf



サケ罐詰の製造に関する研究

第4報 冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について

(4) サケ冷凍貯蔵中の窒素量の変化

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

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

(4) Changes in the various types of nitrogen in salmon meat during cold storage

Eiichi TANIKAWA, Terushige MOTOHIRO and Shigeo SHOJI

Abstract

With the use of samples as detailed in the previous paper¹⁾, changes in the various types of nitrogen in salmon during freezing storage were observed.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The solubility of the meat protein of salmon by 0.2% NaOH solution has shown a tendency to increase with the lengthening of the freezing storage periods, therefore it was supposed to form of oxy-protein.

(2) Two types of nitrogen, volatile base and amino acid, have increased. This is considered to have been caused by such a change as autolysis or oxidative decomposition of salmon meat.

(3) The amount of total nitrogen appeared to decrease.

(4) It was assumed that the occurrence of amino-carbonyl reaction may have occurred from the results of examination of solubility, pH value and formation of fluorescence by irradiation of ultraviolet light. As the elements needed for this reaction, free amino groups and aldehydes may have been first encountered, while sugars in salmon have not played any important part.

(5) In fish with "Sustane I-F" added, the meat proteins have changed as well as in materials not treated with "Sustane I-F".

(6) With respect to the formation of the odor in canned salmon manufactured from frozen fish decomposition of meat protein in salmon showed less effect than did the decomposition of meat fats.

罐詰原料としてサケを冷凍貯蔵する際、その肉組成は化学的变化をうけ、所謂冷凍臭の構成呈臭物質を生成すると考えられ、このため著者等¹⁾は前報においてサケの冷凍貯蔵中の脂肪の変化について報告した。

本研究ではサケの肉組成の主要構成成分である、肉蛋白の変化、即ち肉焼け (meat burn) の現象について実験した結果を述べる。

従来、サケ肉の凍結貯蔵によつて生起する肉蛋白の変性は田所及び渡辺²⁾により研究され、冷凍貯蔵により全窒素、食塩可溶性窒素は減少し、遊離アミノ酸態窒素は増加すると述べている。又、里館³⁾は魚粉を常温で種々の条件下に貯蔵し、その蛋白の変敗現象を観察し、蛋白質も分子間の不飽和原子団と酸素とが結合し

酸化蛋白 (Oxy-protein) が生成すると考え、アルカリに対する溶解度を利用して、貯蔵中の酸化状態を研究している。

実 験

試 料:

前報¹⁾と同様にして -15°C に冷凍貯蔵したサケ肉を実験に供した。

実験方法:

全窒素: 磨細試料約 1g を精秤し、マイクロケルダール法により全窒素量を定量した。

アミノ酸態窒素: Pope-Stevens の加銅法によつた。

揮発性塩基窒素: Weber & Wilson 法によつた。

冷水可溶性窒素: 10倍浸出液を40分間攪拌した後、濾過して濾液 10cc 中の全窒素を測定した。

アルカリ可溶性窒素: 0.2%苛性ソーダ溶液を用い、冷水可溶性窒素と同様に測定した。

結果及び考察

上記の方法により得られた結果を第1表, 第2表, 第1~3図に示した。

Table 1. Changes in the solubility of the salmon meat caused by the alkali solution

Sample		Days stored						
		0	15	38	50	65	82	108
Fresh salmon in initial quality	Total-N	2.98	3.12	3.19	3.16	3.03	2.81	2.78
	Alkali soluble-N	0.47	0.42	1.15	1.84	1.84	1.69	1.67
	Solubility	15.77	13.46	36.05	58.23	61.39	60.14	60.07
Unfresh salmon in initial quality	Total-N	0	27	40	65	80	100	
	Alkali soluble-N	3.17	3.24	2.95	3.09	3.04	2.78	
	Solubility	0.56	0.55	1.31	1.24	1.95	1.83	
Sustane 1-F added salmon	Total-N	0	22	40	69	80	108	
	Alkali soluble-N	2.98	3.06	2.90	2.92	2.88	2.93	
	Solubility	0.47	0.57	0.80	1.07	1.69	1.72	
		15.77	18.63	28.97	36.64	58.67	58.70	

$$\text{Solubility} = \text{alkali soluble-N} / \text{total-N} \times 100$$

第1表より明らかな如く、各試料共冷凍貯蔵を継続すれば、その全窒素量は僅かに減少する。之に対し、アルカリ可溶性窒素量は増加している。従つて第1図に見られるようにアルカリに対する溶解度は漸次増大する。即ち各試料共、冷凍貯蔵後20~30日頃までは変化は認められないが、此の時期を経過すれば次第に変化し、この傾向は50~80日頃まで継続し、後期では再び溶解度は一定となる。このことより冷凍貯蔵中に肉蛋白は酸化され、酸化蛋白の生成が認められる。然し酸化の程度は必ずしも各試料について同様でなく、又貯蔵期間を通じて、一定の割合で酸化されることもない。又新鮮試料と不鮮試料の変化は略々一致しているため肉蛋白の酸化は鮮度によつて著しく影響されることはないと思われる。sustane 1-F 添加原料は無添加原料と比較し、肉蛋白の酸化も或る程度抑制されるようであり貯蔵期間の全般に亘つて溶解度は低い値を示

した。

Table 2. Variations of some types of nitrogen in salmon meat during cold storage

Sample		Days stored						
		0	15	38	50	65	82	108
Fresh salmon in initial quality	NH ₃ -N(mg%)	5.0	5.5	10.1	13.8	15.3	14.4	19.2
	NH ₂ -N(mg%)	23.6	23.6	25.1	25.1	22.3	25.1	27.6
	Water soluble -N(%)	0.11	0.18	0.35	0.51	0.46	0.39	0.33
Unfresh salmon in initial quality	NH ₃ -N(mg%)	17.0	17.8	23.0	26.8	30.0	33.4	
	NH ₂ -N(mg%)	25.4	23.8	26.7	26.7	29.2	29.2	
	Water soluble -N(%)	0.23	0.38	0.37	0.64	0.56	0.40	
Sustane 1-F added salmon	NH ₃ -N(mg%)	5.0	12.3	10.0	11.7	10.8	12.5	
	NH ₂ -N(mg%)	23.6	23.6	24.4	22.5	25.3	27.4	
	Water soluble -N(%)	0.11	0.20	0.28	0.49	0.40	0.38	

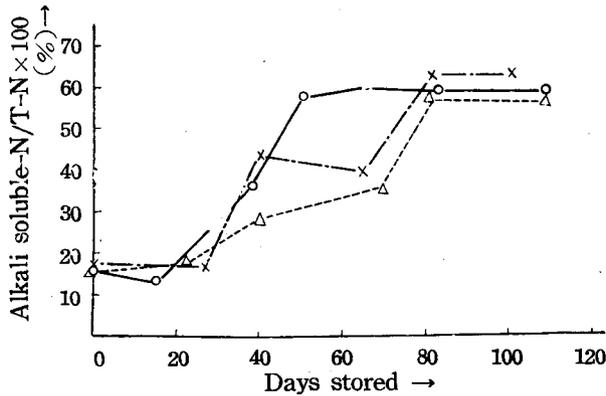


Fig. 1. Changes in the solubility of the salmon meat caused by the alkali solution

- Fresh salmon in initial quality
- ×-- Unfresh salmon in initial quality
- △-- Sustane 1-F added salmon

サケは冷凍貯蔵中多量の揮発性塩基を生じ、一方鮮度良好なサケは、少量の揮発性塩基を生ずるのは当然のことと思われる。然しその増加量の程度は、両試料共大体同様である。換言すれば揮発性塩基窒素は、鮮度とは無関係に増加するものの如く思われる。又、sustane 1-F 添加によりサケ肉蛋白の酸化的に分解されるのが抑制されたことにもよるものであろう。

第2表にみられる如く、アミノ態窒素は不定な値を示したが、概して増加しているようであり、之は冷凍貯蔵中に肉蛋白が、緩慢な自家消化により分解されたものと思われる。

第1表において、各試料共に全窒素量が日数の経過に伴い、僅かではあるが減少しているのは揮発性物質等の生成により窒素が失われたためと考えられる。此の結果は田所及び渡辺²⁾等の実験結果と一致している。

第2図はサケ冷凍貯蔵中の揮発性塩基窒素量の変化を示したが、此の結果より冷凍貯蔵中でも揮発性塩基窒素量は明らかに増加することが認められる。即ちサケ肉質は化学的变化により分解され、低分子の塩基を生成するものと思われ、前報¹⁾で述べた如く、サケを収容した冷蔵庫より検出されたカダベリン、ピペリジンの如き塩基はその母体が冷蔵庫内のサケにあることを或る程度説明し得ると考えられる。試料別にみて、鮮度低下した

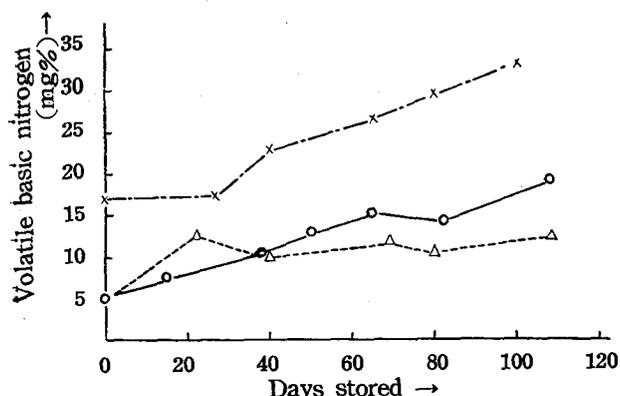


Fig. 2. Changes in the amounts of volatile basic nitrogen in salmon meat during cold storage

- Fresh salmon in initial quality
- ×--- Unfresh salmon in initial quality
- △--- Sustane 1-F added salmon

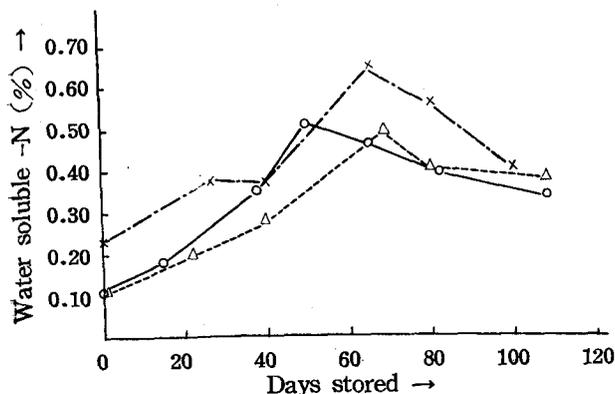


Fig. 3. Changes in the amounts of water soluble nitrogen in salmon meat during cold storage

- Fresh salmon in initial quality
- ×--- Unfresh salmon in initial quality
- △--- Sustane 1-F added salmon

第3図は水溶性窒素量の変化を示した。此の結果によれば、各試料共に溶出窒素量は一旦増加するが、後期に至り減少している。即ち新鮮原料では50日目、不鮮原料並に sustane 1-F 添加原料は65日、又は70日目頃を境界として逆の傾向を示した。一般に冷凍貯蔵中可溶性窒素は増加すると考えられるので初期段階で増加することは首肯されるが、貯蔵後期に於ける減少は肉蛋白の分解とゆうことでは説明し得ない。而して、この点については、アミノ・カルボニール反応の生起を予想することにより極めて良く説明し得られる。元来、アミノ・カルボニール反応は主として、乾燥野菜、乾燥卵、粉乳、煉乳を貯蔵する際生ずる褐色化の原因を究明する場合に問題とされていたが Tarr⁴⁾ は水産食品にあつてもかかる反応が成立することを実証している。しかも此の反応は単に食品の褐色化反応のみを表わすのみでなく、食品貯蔵時における風味の低下、異臭の発生をも促進すると云われる。此の反応は上記の褐色化の外に溶解度の減少、pH 値の低下、紫外線照射による蛍光の発生とゆう現象を伴っている。それ故第4図に示される如く pH 値の変化を可溶性窒素量の増減と比較するに pH 値も冷凍貯蔵後、一旦上昇するが、可溶性窒素量が減少する時期に至り低下し、結局 pH 値と可溶性窒素量とは同様な傾向を有することが認められた。更に各試料に対して紫外線照射を行つたところ、冷凍貯蔵の初期段階では蛍光は全く認められず、貯蔵開始後70日間を経過した頃より腹肉、血合肉附近に蛍光が認められ、この程度は貯蔵日数が延引するに従つて顕著となつた。田所・渡辺²⁾ が行つたサケの凍結貯蔵中の肉成分の変化についての実験では、モノアミノ態窒素は増加し、チアミノ酸は減少する。特にヒスチジン、アルギニンは減少すると述べている。又 Hannan & Lea³⁾ はカゼインと葡萄糖のモデル実験を行い、アミノ・カルボニール反応が行われる際、ヘキソン・ベース、就中リジン、アルギニンの減少が顕著であり、之はカルボニール基がα位のアミノ基以外のアミノ基と結合することを意味すると述べている。之等の諸現象を総合して考察するに、冷凍貯蔵中にアミノ・カルボニール反応が生起する可能性が充分あるものと考えられる。

第3図は水溶性窒素量の変化を示した。此の結果によれば、各試料共に溶出窒素量は一旦増加するが、後期に至り減少している。即ち新鮮原料では50日目、不鮮原料並に sustane 1-F 添加原料は65日、又は70日目頃を境界として逆の傾向を示した。一般に冷凍貯蔵中可溶性窒素は増加すると考えられるので初期段階で増加することは首肯されるが、貯蔵後期に於ける減少は肉蛋白の分解とゆうことでは説明し得ない。而して、この点については、アミノ・カルボニール反応の生起を予想することにより極めて良く説明し得られる。元来、アミノ・カルボニール反応は主として、乾燥野菜、乾燥卵、粉乳、煉乳を貯蔵する際生ずる褐色化の原因を究明する場合に問題とされていたが Tarr⁴⁾ は水産食品にあつてもかかる反応が成立することを実証している。しかも此の反応は単に食品の褐色化反応のみを表わすのみでなく、食品貯蔵時における風味の低下、異臭の発生をも促進すると云われる。此の反応は上記の褐色化の外に溶解度の減少、pH 値の低下、紫外線照射による蛍光の発生とゆう現象を伴っている。それ故第4図に示される如く pH 値の変化を可溶性窒素量の増減と比較するに pH 値も冷凍貯蔵後、一旦上昇するが、可溶性窒素量が減少する時期に至り低下し、結局 pH 値と可溶性窒素量とは同様な傾向を有することが認められた。更に各試料に対して紫外線照射を行つたところ、冷凍貯蔵の初期段階では蛍光は全く認められず、貯蔵開始後70日間を経過した頃より腹肉、血合肉附近に蛍光が認められ、この程度は貯蔵日数が延引するに従つて顕著となつた。田所・渡辺²⁾ が行つたサケの凍結貯蔵中の肉成分の変化についての実験では、モノアミノ態窒素は増加し、チアミノ酸は減少する。特にヒスチジン、アルギニンは減少すると述べている。又 Hannan & Lea³⁾ はカゼインと葡萄糖のモデル実験を行い、アミノ・カルボニール反応が行われる際、ヘキソン・ベース、就中リジン、アルギニンの減少が顕著であり、之はカルボニール基がα位のアミノ基以外のアミノ基と結合することを意味すると述べている。之等の諸現象を総合して考察するに、冷凍貯蔵中にアミノ・カルボニール反応が生起する可能性が充分あるものと考えられる。

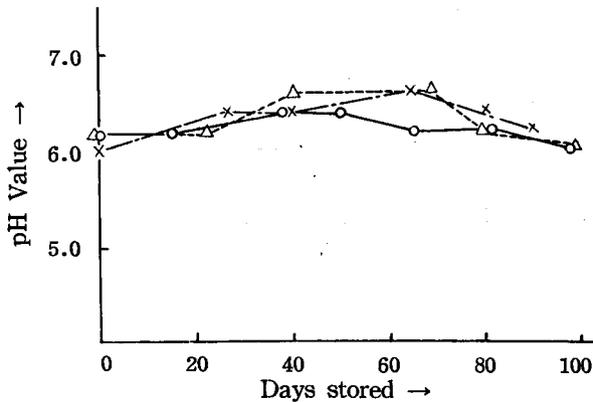


Fig. 4. Changes in the pH value in salmon meat during cold storage

- Fresh salmon in initial quality
- ×-- Unfresh salmon in initial quality
- △-- Sastane 1-F added salmon

せよ、本実験の結果では充分にアミノ・カルボニール反応の生成が予想されるが、此の点については今後詳細な研究を行わなければならない。

以上の結果より冷凍貯蔵中に各種窒素量は徐々に変化し、自家消化又は酸化的分解により酸化蛋白の生成、揮発性塩基の増加、アミノ酸の増加が認められた。然し乍ら、之等の変化は極めて僅かであつて、官能的にも肉組成の変化は顕著に認められず、前報で報告した如き魚体脂肪の酸化、加水分解に比し、遙かに劣るように見受けられる。それ故、冷蔵庫具が肉組成成分の分解生産物に由来するとするならば、蛋白組成以上に脂肪の方が重要な役割を演ずるものと考えられる。

要 約

サケの新鮮な原料、不鮮原料及び sustane 1-F 添加原料を -15°C の冷蔵庫中に冷凍貯蔵し、その窒素量の変化を測定した結果を要約すれば、次の如くである。

- (1) 0.2%苛性ソーダに対する溶解度は経過日数に伴つて漸増し、酸化蛋白の生成が認められた。
- (2) 揮発性塩基窒素量、アミノ態窒素量は漸増する如くであり、之は蛋白質が自家消化又は酸化的分解により変化したものと考えられる。
- (3) 溶解度、pH 値、紫外線照射による蛍光の発生により、アミノ・カルボニール反応の生起が予想された。而して此の反応の成立素因としては、遊離アミノ酸及びアルデヒド類が考えられる。
- (4) sustane 1-F 添加試料も無添加試料と同様に、その蛋白質は変化する。
- (5) サケ肉蛋白の分解は、冷凍臭の生成に関しては脂肪分解ほど甚だしくはない。

文 献

- 1) 谷川・元広・庄司(1955). 北大水産彙報 6 (4), 325.
- 2) 田所・渡辺(1928). 日農化 4 (12), 1010.
- 3) 里館(1950). 水産科学研究所報告(3), 7.
- 4) Tarr, H. L. A. (1950). *J. Fish. Res. Bd. Canada* 8, 74.
- 5) Hannan, R. S. & Lea, C. H. (1952). *Biochem. et Biophys. Acta* 9, 293.

アミノ・カルボニール反応の成立にはアミノ基及びカルボニール基の存在が必要とされるが、冷凍貯蔵時には前記の如く、自家消化、酸化的分解等により遊離状態の窒素化合物が生成し、之等化合物が先に報告した如く冷蔵庫内のアルデヒド類、例えばフォルムアルデヒド乃至はアセトアルデヒド等と結合する素地が考慮される。Tarr⁴⁾の報告によればサケ肉に含有されるリボース量は僅かであるので、アミノ・カルボニール反応は顕著に生起しないと述べている。従つて肉組成中の反応因子として糖類は重視されない。サケはタラ、カレイ等の自身の魚と異なり、その肉色は赤色である故、アミノ・カルボニール反応が生起しても概して看過されるのではないと思われる。何れに