



Title	サケ罐詰の製造に関する研究：第5報 冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について (5)サケ冷凍貯蔵中の揮発性物質の消長
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), 336-340
Issue Date	1956-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22943
Type	departmental bulletin paper
File Information	6(4)_P336-340.pdf



サケ罐詰の製造に関する研究

第5報 冷凍魚を原料としたサケ水煮罐詰の冷凍臭について

(5) サケ冷凍貯蔵中の揮発性物質の消長

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

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

(5) Changes in the volatile compounds in salmon meat during cold storage

Eiichi TANIKAWA, Terushige MOTOHIRO and Shigeo SHOJI

Abstract

With the same samples as described in the previous paper²⁾, changes in the volatile compounds in salmon meat during cold storage have been observed by means of paper chromatography. The results obtained are summarized as follows:

(1) Many compounds of volatile bases and acids have appeared steadily throughout the cold storage period. This tendency is the most remarkable in the sample which was unfresh in its initial quality, and less in the sample treated with "Sustane 1-F". This indicates that the addition of "Sustane 1-F" to fish prevents a decomposition of meat tissue.

(2) In the sample which was fresh in initial quality, the components of volatile base were cadaverine and piperidine, while in the sample which was unfresh in initial quality, cadaverine, piperidine; agmatine, amylamine have been recognized. Therefore, considering from the results obtained in earlier works of this series, a part of the particular odor in the refrigerated warehouse which is loaded with salmon, would be caused by the decomposition products of salmon meat protein.

(3) As components of volatile acids, only formic acid was detected in the earlier part of storing period. In a later stage of the storing period, higher fatty acids than formic acid have appeared successively.

(4) If the cold storage should be prolonged, great quantities of volatile compounds would be formed. Therefore the storage of salmon in freezing chamber for more than 50 days and the use of salmon which was not fresh in initial quality, must be avoided if it is desired to manufacture a good canned product.

著者等は先に冷凍サケを収容した冷蔵室内の空気中の臭気を検索しピペリジン、カダベリン、トリメチルアミン、蟻酸、 δ -アミノバレラルデヒド、アセトアルデヒド、フォルムアルデヒド、メルカプタン様臭物質、アムモニア、エチレン、硫化水素、燐化水素を認知し¹⁾、更に之等の物質の中塩基、酸及びアルデヒド類はサケ肉を冷凍貯蔵した際、成分脂肪又は蛋白の化学変化により産生されるものと想定した²⁾。

本報ではサケ冷凍貯蔵中における之等揮発性物質の中、揮発性塩基及び揮発酸の消長について報告する。

実 験

試 料:

前報²⁾と同様にして -15°C に冷凍貯蔵したサケ肉及び冷凍前に sustane 1-F を以て処理したサケ肉を実験に供した。

実験方法:

揮発性塩基 磨細したサケ肉 50g を蒸溜用フラスコに取り、10%苛性ソーダを注加して、水蒸気蒸溜する。受器には 1 N 塩酸 2 cc を入れ冷却器の先端を塩酸溶液中に浸す。40分間水蒸気蒸溜した後、溜液を湯浴上で濃縮し、殆んど乾固せしめる。之に蒸溜水を加えて約 1 cc となし前報の如く、一次元上昇法により、ペーパー・クロマトグラフ法を行い、ニンヒドリンで顕色した。

揮発性脂肪酸 Fink³⁾等の方法により揮発酸をエステル化し、之をヒドロオキザム酸カリとした後、濾紙クロマトグラフにより分離検出した。濾紙クロマトグラフの実験条件は前報²⁾に記した。

結果及び考察

上記の方法によつて実験し、得られた結果は次の如くである。即ち第 1 報には揮発性塩基窒素量及び揮発酸量の変化を総括したが、此の中揮発性塩基量の変化は既に示してある⁴⁾ 故、揮発酸量の変化を図示すれば第 1 図の如くなる。

Table 1. Changes in the amounts of volatile basic nitrogen and volatile acids 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
	Volatile acid (mg%)	0.3	0.4	0.6	0.7	1.7	1.7	2.8
Unfresh salmon in initial quality	NH ₃ -N(mg%)	17.0	17.8	23.0	26.8	30.0	33.4	
	Volatile acid (mg%)	0.1	0.8	1.4	1.7	2.5	3.1	
Sustane 1-F added salmon	NH ₃ -N(mg%)	5.0	12.3	10.0	11.7	10.8	12.5	
	Volatile acid (mg%)	0.3	0.8	0.8	1.3	1.5	2.6	

又、第 2 表ではペーパー・クロマトグラフ法により検出された揮発性塩基並びに揮発酸組成を示したが、之を図示すれば第 2 図及び第 3 図の如くである。

第 1 表及び第 1 図に示された結果をみるに、各試料共に貯蔵日数が増加すれば揮発酸量は増加している。此の事は多くの研究者によつても報告されているが⁵⁾、肉組成中の高級脂肪酸の低次化、若くはアミノ酸の還元的分解により生じたものと考えられる。一方、揮発酸組成の増加量を試料別に考察すれば、不鮮試料は新鮮試料に比較して高い値を示し、これは上記の理由により理解し得られる。sustane 1-F 添加試料は新鮮試料の場合と略々同程度の増加量を示した。然し貯蔵中期においては Mahon & Chapman⁶⁾により報告され

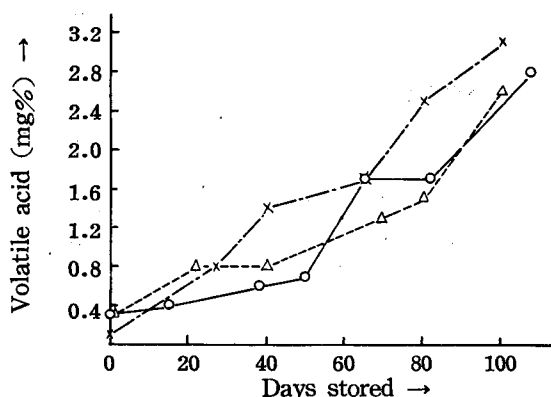


Fig. 1. Changes in the amounts of volatile acids

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

ている如く、肉組成の分解は或る程度抑制され、その増加量も少ない。

之等の結果は第3図に示された揮発酸組成の消長によつても明らかに知られる。即ち各試料の間では鮮度が低下していれば揮発酸組成は比較的初期の段階より検出され、而かもその組成は単一なものから次第に複雑となる。此の事は Hillig & Clark⁷⁾の結果と一致している。又 sustane 1-F 添加試料では、その肉組成の分解が阻害されると考えられるが、これは揮発酸組成の検出される時期が新鮮試料の場合と比較して可成り遅れていることによつても判る。

第2図は揮発性塩基組成の消長を示したが、その消長は揮発酸組成の場合と同様な傾向を有し、不鮮試料は新鮮試料と比較してその揮発性塩基組成は冷凍貯蔵中、初期

Table 2. Components of volatile bases and acids, detected by paper chromatography

Sample		Days stored						
		0	15	38	50	65	82	108
Fresh salmon in initial quality	Volatile base	none	none	none	none	Cadaverine	"	"
	Volatile acid	none	none	none	none	Formic acid	"	"
Unfresh salmon in initial quality	Volatile base	Cadaverine	"	Piperidine	"	Agmatine	"	Amylamine
	Volatile acid	none	none	Formic acid	"	Acetic acid	"	Propionic acid
Sustane 1-F added salmon	Volatile base	none	none	none	none	none	Cadaverine	
	Volatile acid	none	none	none	none	none	Formic acid	

の段階より出現し、経過日数の増加に伴つて多種類に亘り検出された。sustane 1-F 添加試料の揮発性塩基組成の消長も無添加試料と比較して、極めて簡単であつて、肉組成の分解が阻止されることが伺われる。

著者等は既に、サケを収容した冷蔵庫の臭気を検索し、揮発性塩基としてカダベリン、ピペリジン、トリメチルアミンを検出したが、本実験では此の中、カダベリン、ピペリジンを認めた外、鮮度低下したサケよ

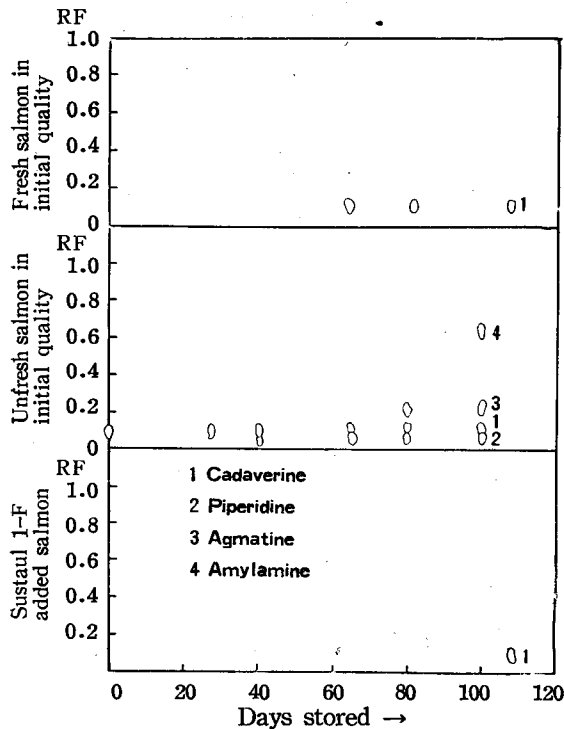


Fig. 2. Variations of the components of volatile bases in salmon meat during cold storage

より巻締に至るまでには調理、水洗等の操作を経ているので、之等組成成分の流去乃至は逸散が考えられる。而かも反対に、罐詰内では殺菌時に揮発酸及び揮発性塩基量が増加するので、夫等の組成成分の種類も増加するのではないかと考えられる。

何れにせよ各試料共に冷凍貯蔵日数が長期化すれば、夫等の揮発性塩基及び揮発酸はその種類も量も共に増加し、又鮮度が低下した試料では此の傾向が一層顕著となる故、罐詰原料としてのサケは長期間(50日間以上貯蔵すること、及び不鮮原料の使用は避けるべきである。

要 約

前報に記したと同様な試料を用い、サケを冷凍貯蔵した際生ずる揮発性塩基、揮発酸組成の消長をペーパー・クロマトグラフ法により検索した結果を要約すれば次の如くである。

(1) 揮発性塩基及び酸の組成は冷凍貯蔵の期間を通じて漸次多種類となつて来る。而かも此の傾向は不鮮原料において最も著しく、sustane 1-F 添加試料では著しい変化はない。従つて sustane 1-F 添加により、サケ肉組成成分の分解が抑制されていることが判つた。

(2) 揮発性塩基組成は最初の鮮度が良好であつた試料では、カダベリン、ピペリジンが認められた。最初の鮮度が低下していた試料では、カダベリン、ピペリジン、アミルアミンを検出した。それ故、前報の結果と併考して、サケを収容した冷蔵庫の臭気はその一部はサケ肉に由来することが判つた。

(3) 揮発酸組成としては蟻酸がサケの冷凍貯蔵中最初に出現し、以後経過日数に伴つて次第に高次化することが認められた。

リアグマチン、アミルアミンを検出した。従つて、サケを収容した冷蔵室の臭気は、その一部はサケ肉に由来すると考えられる。更に新鮮肉及び sustane 1-F 添加試料からはカダベリンを認めたのみであつて、ピペリジン、アグマチン、アミルアミンは検出されなかつた。それ故、前報における冷蔵庫内のサケには鮮度の低下した魚体もあつたものと思われる。然しアグマチン、アミルアミンは凍結貯蔵期間が可成り長期間とならなければ検出されず、且つ鮮度低下したサケのみより検出されている故、上記の冷蔵庫内のサケは余り長期間冷凍貯蔵したものでないことが判る。揮発酸組成にあつてもサケを収容した冷蔵室から呈臭成分として蟻酸が分離されており、この物質は各試料共に貯蔵後日数を経てから検出されているので、肉組成成分の分解後に生成し、之が冷蔵室内に揮発して呈臭成分となつたものと思われる。

上記の如く、サケの肉組成中より検出された揮発性塩基組成及び揮発酸組成は罐詰製造時にそのまま罐内に移入されるものであるか否かは未明であり、例えば冷凍原料

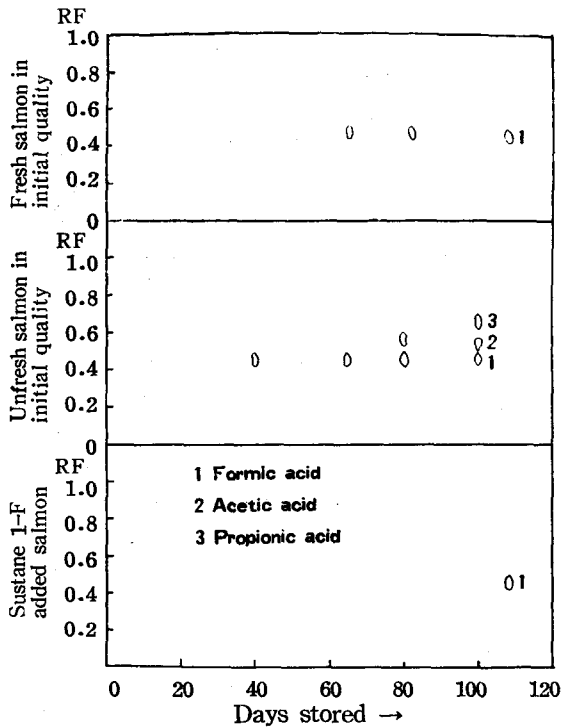


Fig. 3. Variations of the components of volatile acids in salmon meat during cold storage

(4) 長期間冷凍貯蔵すれば、揮発性物質は多種且つ多量に亘つて生成する故、罐詰原料としてのサケは長期間貯蔵すること(50日以上、)及び不鮮原料の使用は避けるべきである。

文 献

- 1) 谷川・元広・庄司 (1955). 北大水産彙報 6 (4), 320.
- 2) ————— (1955). 北大水産彙報 6 (4), 325.
- 3) Fink, K. & Fink, R. M. (1949). *Proc. Soc. Expt. Biol. Med.* 70, 654.
- 4) 谷川・元広・庄司 (1955). 6 (4), 331.
- 5) 浅川 (1953). 日水誌 19 (4), 555.
- 6) Mahon, J. H. & Chapman, R. A. (1943). *J. Am. Oil, Chemists' Soc.* 30, 34.
- 7) Hillig, F. & Clark, E. P. (1938). *A. O. A. C.* 21 (4), 688.