

びん・缶詰の化学的品質評価法の検討(2)

| | |
|-------|--|
| 誌名 | 東海区水産研究所研究報告 |
| ISSN | 00408859 |
| 著者名 | 飯田, 遥 中村, 弘二 徳永, 俊夫 佐藤, 耕一 星野, 智巻 寺野, 重造 古川, 剛 |
| 発行元 | 東海区水産研究所 |
| 巻/号 | 107号 |
| 掲載ページ | p. 11-23 |
| 発行年月 | 1982年3月 |

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



びん・缶詰の化学的品質評価法の検討—II

マイワシ・サクラマス製品について

飯田 遙・中村弘二・徳永俊夫

佐藤耕一*・星野智巻*・寺野重造・*古川 剛*

Study on the Several Chemical Tests for Estimating the Quality of Canned Product-II. On the Canned Sardine and Masu-salmon

Haruka IIDA, Koji NAKAMURA, Toshio TOKUNAGA, Kooichi SATO,
Chimaki HOSHINO, Shigezo TERANO and Takeshi FURUKAWA

Abstract: In the previous paper, characteristics of several chemical tests for estimating the relation between the freshness of raw material and canned product were reported using mackerel as material. And it was found that IMP ratio, DAM ratio (DMA-N/TMA-N), ethanol content, histidine ratio (free histidine/total free amino acid) were useful to estimate the relation between the quality of raw materials and canned products.

This study was carried out to find out the effect of difference of fish species on the usefulness of these chemical tests using sardine and masu-salmon as materials.

The results obtained were as follows;

- 1) Determination of DMA-N ratio, IMP ratio, histidine-N ratio and ethanol content in canned products were useful index for estimating the quality of raw materials. But, the values of DMA-N ratio were different depending on the kind of fish. And usefulness of IMP ratio for estimating the quality was limited to the stage of initial change in freshness, on the contrary, ethanol content was useful in the later stages of storage. The usefulness of histidine-N ratio as an index for estimating the quality of raw material was limited to red meat fish.
- 2) Quality of raw materials used for canning could not be estimated by determination of histamine, volatile carbonyl compounds and volatile sulphur compounds.
- 3) Several commercial canned products were analyzed practically by these chemical tests. And the nature of raw materials used for canning were evaluated by considering the results obtained.

前報¹⁾では、びん・缶詰の品質を評価する目的で、種々の鮮度のマサバからびん詰を作り、各種の化学的測定を行った。すでによく知られているように、びん・缶詰の品質は原料魚の鮮度に最も強く影響される。

従って、びん・缶詰の品質評価には原料魚の鮮度を推定することが極めて有効である。前報の結果からは、製品のIMP比、エタノール含量、ヒスチジン-N比などを測定することにより、使用した原料魚の鮮度を推定できる可能性が示された。

本報告では、各種の化学的測定値の魚種による差異を調べる目的で、マイワシおよびサクラマスを用いて同様の実験を行なった結果について述べる。マイワシは前報で用いたマサバと同じ赤身魚として、サクラマスは非赤身魚で従来から缶詰原料として用いられていることにより選んだ。また、本報告で検討した方法によって、市販の各種缶詰を分析した結果もあわせて報告する。

試料及び実験方法

試料 東京築地中央市場で購入した新鮮なマイワシおよび船内凍結された日本海産のサクラマスを解凍後15日間にわたり氷蔵し、適宜取り出し実験に供した。

マイワシ(平均体重75g)は毎回10~12尾使用した。頭、内臓、尾部を除いた後、約3cmの巾で輪切りとし、部位および個体差を除くため、よくまぜ合せ、前報のマサバ同様60gずつびん詰にして実験に供した。

サクラマス(内臓抜きで平均体重530g)は毎回2尾ずつ使用した。3枚におろした後、約3cm角に切り、よく混合し、同じく60gずつびん詰とした。

びん詰の蒸煮脱気法、加熱殺菌法、分析用試料の調製法は前報と同じである。

分析方法 官能検査、DMA-N比、IMP比、ヒスチジン-N比、エタノール含量、アルデヒド類含量および揮発性含硫化合物含量の測定は前報と同じである。ヒスタミンはOPT蛍光法²⁾で測定した。遊離アミノ酸の分析は、試料液中のアミノ酸をアンバーライトCG120で分離した後、ブチルエステル化し、さらに無水ヘプタフルオロ酪酸誘導体としてGLC法で分析した。分析条件は、装置;島津GC-4BM,検知器;FID,カラム;2.6mm×2mガラスカラム,充てん剤;5%シリコンOV-17,カラム温度;100°Cで4分間保持した後、毎分5°Cずつ250°Cまで昇温,注入口温度;250°C,キャリアーガス;N₂,50ml/min,試料注入量2μlであった。なお、内部標準としてフェナントレンを使用した。

結果と考察

原料および製品の官能評価 氷蔵中の原料魚の官能評価と、各段階のびん詰製品の官能判定結果をTable 1に示した。

マイワシを1~3°Cの恒温器中に貯蔵すると、4日目に鮮度低下臭が発生した³⁾が、本実験では十分に施氷し、また魚体も大きいこともあり6日目まで十分食用可能であった。製品の官能判定は日本農林規格(JAS)の採点規準に従い、主として香味を対象に、良好なものを5、著しく劣るものを1とする5段階で行った。この採点法では5~3までを食用向け合格品の評点としている。氷蔵6日目までのマイワシで製造したびん詰の官能評点は3以上であった。8日目になると原料魚は、やや鮮度低下臭がし、肉質の軟化が観察された。この時点の製品の評点は2(香味が劣る)となった。8日目以降鮮度の低下が進み、15日目では腐敗臭と共に体表面にネトが発生し、製品の評点は1となった。

サクラマスでは、原料魚で8日目まで不快臭は感じられなかったが、肉質の軟化は8日目から観察された。10日目には原料魚に僅かに生ぐさ臭が感じられたが、この時点のびん詰製品の官能評点はまだ3であった。12日目には原料魚に初期腐敗臭、15日目には腐敗臭が感じられると共に体表上にネトが発生し、製品の官能評点は、それぞれ2,1となった。

このように、マイワシでは原料魚が外観的に鮮度低下すると、直ちに製品の評点も不合格の2あるいは1となったが、サクラマスでは原料鮮度と製品の評点との間にややずれがみられた。この原因は、前報で述べたアミノ・カルボニル反応などの魚種による差と共に、原料魚の官能評価が主に表皮や内臓から発生する臭気に基づいて行なわれたのに対し、製品の評価は内部の香味に基づいて採点されるため、魚体の小さいマイワシでは、前者の評価結果が直ちに後者の採点に現われ、魚体の大きいサクラマスでは幾分遅れて現われる

Table 1. Organoleptic inspection of raw fish and canned product.

| | | Organoleptic survey of raw fish | Organoleptic score* of canned product |
|-------------|----|--|--|
| Sardine | 0 | Very fresh, practically no odor | 5 |
| | 3 | Fresh | 4 |
| | 5 | Fresh | 4 |
| | 6 | Fresh Slight "fishy odor," edible enough | 3 |
| | 8 | Indication of decomposition | 2 |
| | 10 | Initial decomposition | 2 |
| | 12 | Decomposition | 2 |
| | 15 | Putrid, skin was slimy | 1 |
| Masu Salmon | 0 | Normal odor | 5 |
| | 3 | Normal odor | 4 |
| | 6 | Normal odor | 3 |
| | 8 | Normal odor, meat was softened | 3 |
| | 10 | Slight fishy odor" | 3 |
| | 12 | Initial decomposition | 2 |
| | 15 | Putrid, skin was slimy | 1 |

* Scores were given by JAS

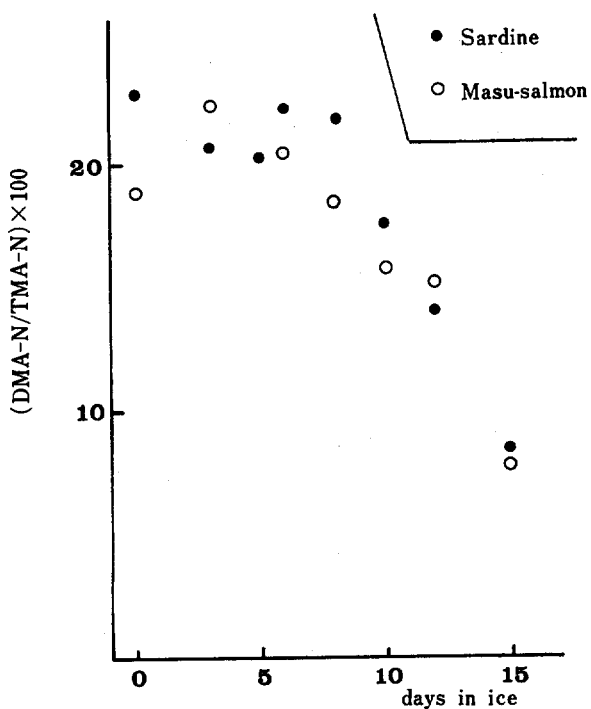


Fig. 1. Changes in DMA-N ratio* of canned products.

* DMA-N ratio: (DMA-N/TMA-N) × 100

ことになったものと思われる。

DMA-N 比による品質評価 加熱した水産加工製品の評価には、DMA-N 比が有用であることを前報で述べた。マイワシおよびサクラマスびん詰の DMA-N 比と原料魚の氷蔵期間の関係を Fig. 1 に示した。両魚種ともに鮮度の良い原料魚から製造した製品の値は前報のマサバの 30% より低く、20% 前後であった。マイワシでは 8 日目まではほぼ一定の値を示し、10 日目で降減少した。一方サクラマスでは 12 日目まで徐々に低下し、腐敗が明らかになった 15 日目では大きく減少した。

製品の DMA-N 比については、先にマグロ⁴⁾、カツオ⁴⁾、サバ¹⁾ 缶詰で原料の鮮度が比較的良好な段階の変化は小さく、原料の鮮度低下初期から、ほぼ直線的に急速に低下することを観察しているが、本実験のマイワシ、サクラマスでも同様な結果であった。しかし、マグロ製品ではその DMA-N 比が 40% 以上で原料品質が良好、20% 以下ではかなり不良と報告された⁴⁾ が、本実験では、0 日目の原料からの製品のその値は、原料鮮度が良いにもかかわらず、20% であった。このように、DMA-N 比は魚種により、製品の原料魚を評価する際の値が異なるので、同一の尺度を多くの魚種に当てはめることはできないと思われる。

ヒスタミンによる品質評価 マイワシの各鮮度段階の原料魚とそれからの蒸煮脱気後のヒスタミン含量の変化およびサクラマスの 15 日目の値を Fig. 2 に示した。マイワシのヒスタミン含量は当初の 0.5 mg/100 g 以下から 10 日目までの増加は少なかった。しかし、10 日目を以降腐敗が激しくなってから急増した。一方、サクラマスでは 15 日目まで低いレベルであった。

このようにヒスタミン含量は、遊離ヒスチジンの多い赤身魚であっても、低温で貯蔵された場合には、かなり鮮度低下しても増加しない場合がある。⁵⁻⁷⁾ 一方、遊離ヒスチジンの少ないサクラマスでは、ヒスタミンの生成は、ほとんど認められない。これらのことから、ヒスタミン含量をもって原料または製品の品質を

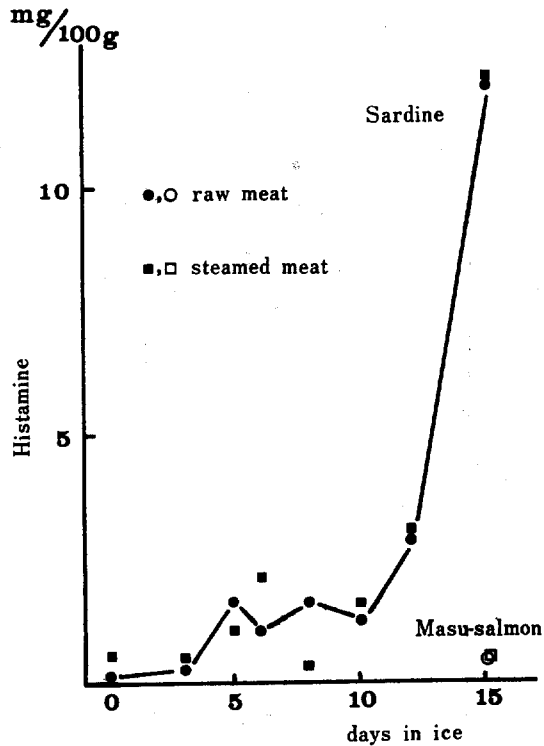


Fig. 2. Periodic changes in histamine content of raw fish during storage in ice, and effect of heat processing at 100°C (steamed meat) on the histamine.

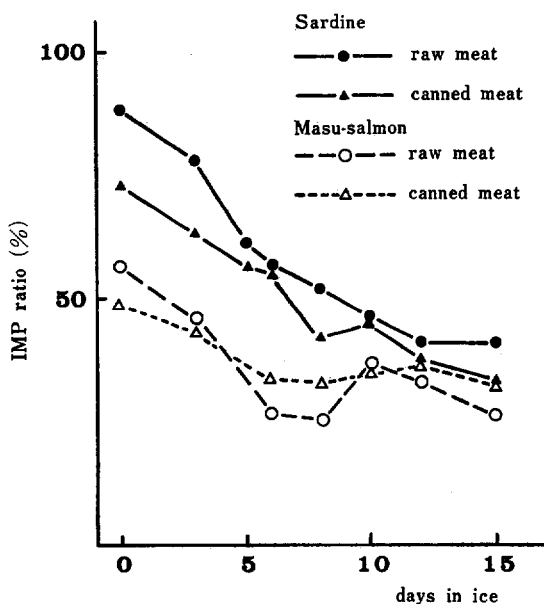


Fig. 3. Periodic changes in IMP ratio* of raw fish and the products during storage in ice.

* IMP ratio: $(\text{IMP}/\text{Hx} + \text{HxR} + \text{IMP}) \times 100$

評価することはむずかしいと思われる。

また、加熱による影響をみると、蒸煮脱気後にヒスタミン含量がやや増加する傾向にあるが、増加量は僅かであった。

IMP 比による品質評価 IMP 比の原料魚肉内の経時変化ならびに加熱による変化を Fig. 3 に示した。マイワシの IMP 比は原料魚の貯蔵期間の延長と共に低下するが、その低下傾向は前報のマサバに比べてゆるやかであり、サクラマスにおいてはさらに緩慢であった。製品の IMP 比はマイワシで 8 日目、サクラマスで 5 日目まで、ほぼ直線的に低下したが、それ以降の変化は、鮮度低下が進んでいるにもかかわらず、小さかった。

一方、IMP 比の加熱による変化は、マイワシでは低下がみられ、その低下傾向は鮮度の良い時期に大きかった。サクラマスにおいては、鮮度の良い時期では加熱による IMP 比の低下がみられたが、鮮度が低下すると逆に上昇する傾向がみられた。カツオ、マグロのような大型魚では、加熱の際、肉の中心部の酵素活性が失活するまでの温度上昇中に IMP の分解が進むことがある。しかし、本実験では細切肉を使用し、びん容量も小さいことから、加熱による IMP 比の低下に、酵素の影響は小さいと思われる。

前報でも触れたが、IMP 比の変化はきわめて鮮度の良い状態から、やや鮮度低下が感じられる状態までの原料で作られた製品については、有効に品質評価ができるといわれているが、鮮度低下が進むにつれて、この比の変化は小さくなるので、鮮度低下の後段の原料魚を用いた製品の品質評価には、必ずしも適切とは思われない。

なお、マイワシでは貯蔵開始時の IMP 比は約 85% で、前報のマサバと一致するが、サクラマスのそれは約 55% と低かった。本実験以外にもマス類については、入手原料の IMP 比が、かなり低くなっている例が報告⁹⁾されているが、原因は明らかにされていない。

ヒスチジン-N 比による品質評価 氷蔵中のマイワシとサクラマスおよびそれらの加熱肉とびん詰のヒスチジン-N 比を Fig. 4 に示した。

マイワシでは原料魚の貯蔵期間の経過にともない、ヒスチジン-N 比はほぼ直線的に低下したが、その値

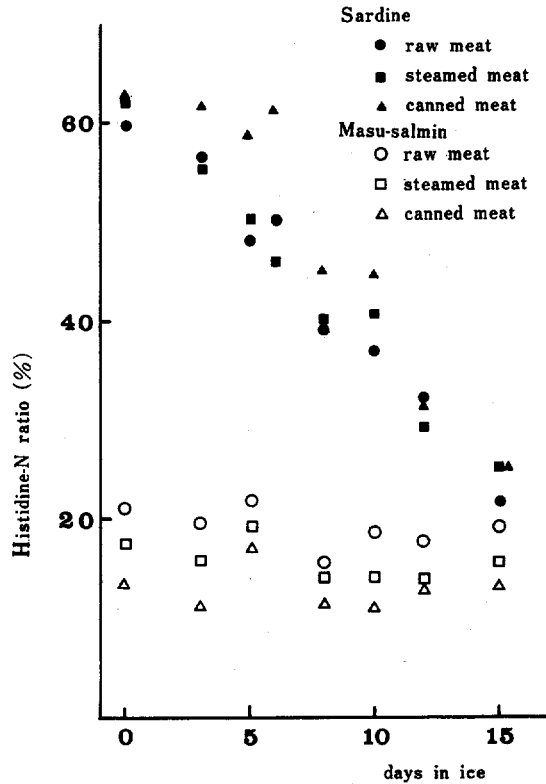


Fig. 4. Periodic changes in histidine-N ratio* of raw fish during storage in ice, and effect of heat processing at 100 °C (steamed) and 115 °C (canned) on the histidine-N ratio.

* histidine-N ratio: (free histidine-N/total free amino acid-N) × 100

は、鮮度の良い時期には60%前後、やや鮮度が低下すると40%前後、明らかに鮮度低下が認められると30~20%を示し、前報のマサバの値とよく一致した。

一方、サクラマスでは原料魚の貯蔵期間の影響はほとんど認められず、15~20%の一定レベルで変らなかった。

蒸煮脱気、加熱殺菌の工程で、サクラマスのヒスチジン-N比はそれぞれ低下する傾向を認めたが、マイワシにおいては、それぞれの工程による一定の変化は、特に認められなかった。

前報および本実験で得られた結果からみて、ヒスチジン-N比は、遊離ヒスチジンの多いイワシ、サバのような赤身魚に限定すれば、広い鮮度段階で鮮度評価に有効と思われる。

マイワシの0日目と、15日目の遊離アミノ酸ガスクロマトグラムを Fig. 5 に示した。この図でみられるように、アラニン、グリシン、ロイシン、グルタミン酸等の多くのアミノ酸は貯蔵中の鮮度低下と共に増加したが、ヒスチジンは極端に減少した。このように多くのアミノ酸は魚の死後、自己消化と細菌のもつプロテナーゼの作用で増大するが、ヒスチジンは、ヒスタミンやウロカニン酸への分解が急速なため、逆に氷蔵中に減少したと思われる。遊離ヒスチジンは貯蔵開始時(約800 mg/100 g)に比べ15日目(約200 mg/100 g)では約600 mg/100 g 減少している。しかしヒスタミンの生成は、この間約12 mg/100 g である。このことから相当量のウロカニン酸が生成されていると思われるが、本実験では検討しなかった。しかし、このガスクロマトグラムにより、Fig. 4のマイワシのヒスチジン-N比の変化が再確認できた。

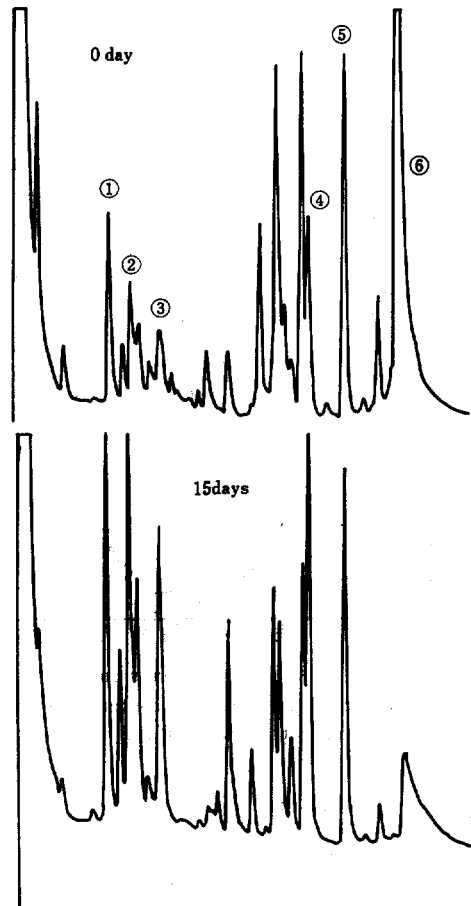


Fig. 5. Comparison in free amino acid composition of sardine stored for 0 and 15 days in ice.
 1: alanine 2: glycine 3: leucine 4: glutamic acid
 5: internal standard 6: histidine

エタノール含量による品質評価 氷蔵中のエタノール含量の変化を Fig. 6 に示した。前報でも述べたように各工程での加熱による含量変化は少なかったため、各鮮度段階での生原料、蒸煮脱気試料、加熱殺菌試料についての測定値を分布巾で示した。

マイワシでは、6日目まで1~2 ppm であったが、原料魚で鮮度低下の徴候が感じられ、製品評点が2となった8日目では7~5 ppm と増加し、以降鮮度低下と共に急増した。

一方、サクラマスでは10日目まで0.7~1.5 ppm と低いレベルであったが、原料魚で初期腐敗、製品評点が2と採点された12日目は3 ppm 前後に増加し、15日目には18 ppm 前後にまで急増した。このようにエタノール含量は、鮮度低下の徴候が出てから以降は、官能検査と良く一致した。また、これらの試料で、鮮度低下の初期に得られた値は、先に報告³⁾したマイワシ、サバ、スケトウダラ、アジ等の鮮度低下の目安であるエタノール含量3~5 ppm と一致した。しかし、エタノールが主として微生物の産物であることから、微生物が増殖する以前のエタノール含量はほぼ一定である。このことから鮮度低下の徴候が現われる以前の鮮度段階をエタノール含量で推定することはできない。

揮発性カルボニル化合物による品質評価 氷蔵中のマイワシのエタノール、プロパナール量の変化を

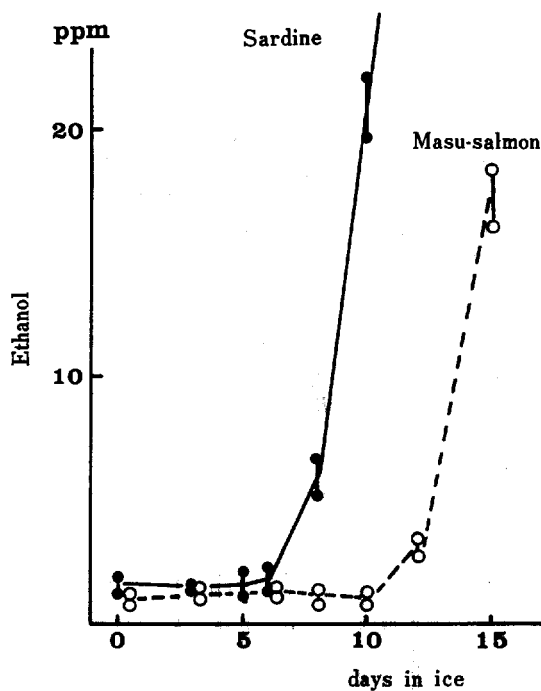


Fig. 6. Periodic changes in ethanol content of raw fish and the products storage in ice.

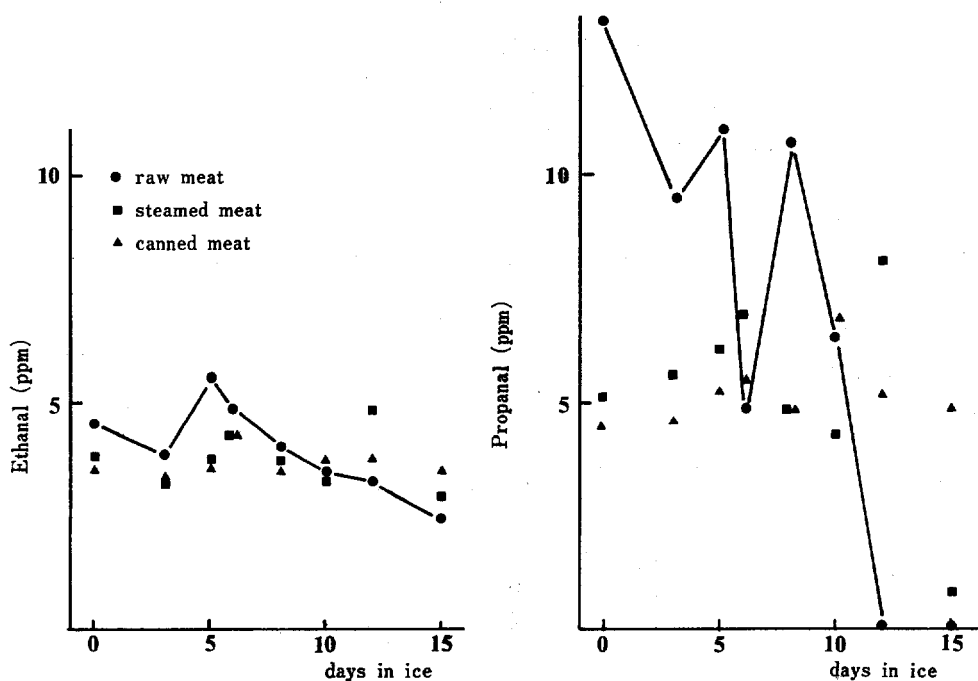


Fig. 7. Periodic changes in carbonyl compounds of raw sardine during storage in ice, and effect of heat processing at 100°C (steamed) and 115°C (canned) on the carbonyl compounds.

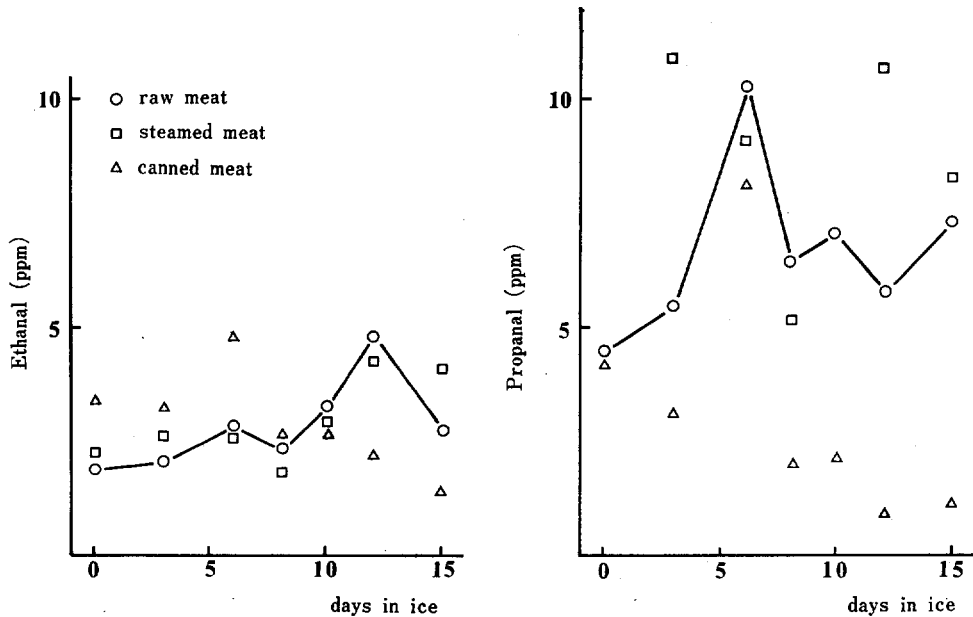


Fig. 8. Periodic changes in carbonyl compounds of raw masu-salmon during storage in ice, and effect of heat processing at 100°C (steamed) and 115°C (canned) on the carbonyl compounds.

Fig. 7 に、サクラマスの結果を Fig.8 に示した。著者らは先に、冷凍貯蔵中の丸干しイワシでカルボニル化合物が経時的に増加することを認めたが⁹⁻¹⁰⁾、本実験の水蔵では、このような変化は認められなかった。

エタナールはマイワシ、サクラマス共に低いレベルではほぼ一定の範囲に収まり、製品に限れば水蔵全期間を通じて一定の値を示した。また、加熱によるエタナールの変動は小さかった。

プロパナールは水蔵期間中複雑な変化を示し、また加熱により大きく増減し、一定の傾向は得られなかった。

これら低分子カルボニル化合物は主として脂質の酸化により生成すると思われるが、冷凍と異なり、水蔵では、魚体表面から揮散する、氷冷用水がとけた水の中へ流出する、冷凍より高温の水蔵中では他の成分とのより急速な反応が進行するなどの原因で、図にみられたような低いレベルで推移したものと考えられる。

以上のことから水蔵魚を原料とした場合、揮発性カルボニル化合物は品質評価の指標とはなりにくい。

一方、エタナールは冷凍中には短期間で増加する⁹⁾が、今回得られた結果をみると、加熱による変化は小さく、水蔵では増加しないことから、製品に使用された原料魚が、冷凍か否かを判定する材料となり得る可能性がある。

揮発性含硫化合物による品質評価 マイワシの揮発性含硫化合物量の経時的、工程別変化を Table 2 に示した。生原料の状態では、硫化水素、メチルメルカプタンが貯蔵期間の経過と共に増加する傾向にあったが、ジメチルサルファイドを含めて、量的には微量であった。加熱により硫化水素、ジメチルサルファイドは増加したが、一定傾向は見出せなかった。次にサクラマスの測定結果を Table 3 に示した。サクラマスでは生原料魚の貯蔵中にメチルメルカプタンが、マイワシとは逆に、減少傾向を示したが、加熱後の製品では一定の傾向は認められなかった。いずれにせよ、含硫化合物は、前駆体の量や加熱により、大きく変動するので、製品中の含量から原料鮮度を推定することは困難である。

各測定値の品質評価に対する有効性のまとめ びん・缶詰の成分を分析し、測定値から原料魚の鮮度を推定する目的で本実験を行い、各測定値の品質評価に対する有効性を検討して来たが、結果を一括して Table 4 に示した。

Table 2. Changes in contents of volatile sulphur compounds in raw sardine during storage in ice, and the effect of heat processing at 100°C (steamed) and 115°C (canned) on the contents of volatile sulphur compounds.

| Days in ice | Hydrogen sulphide | Methyl mercaptan | Dimethyl sulphide |
|-----------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | ng/g | | |
| Raw meat | 0 | Tr | Tr |
| | 3 | Tr | Tr |
| | 5 | Tr | Tr |
| | 6 | 2 | Tr |
| | 8 | 2 | 4 |
| | 10 | Tr | 3 |
| | 12 | 2 | 3 |
| | 15 | 6 | 5 |
| Steamed meat | 0 | 3 | Tr |
| | 3 | 3 | Tr |
| | 5 | 2 | Tr |
| | 6 | 2 | Tr |
| | 8 | 2 | Tr |
| | 10 | 3 | 2 |
| | 12 | 4 | Tr |
| | 15 | 15 | Tr |
| Canned meat | 0 | 18 | 5 |
| | 3 | 23 | 7 |
| | 5 | 10 | Tr |
| | 6 | 4 | Tr |
| | 8 | 8 | Tr |
| | 10 | 4 | Tr |
| | 12 | 12 | Tr |
| | 14 | 45 | 6 |
| | | | 49 |
| | | | 1600 |
| | | | 31 |
| | | | 14 |
| | | | 36 |
| | | | 22 |
| | | | 50 |
| | | | 63 |

DMA-N 比, ヒスチジン-N 比は共に原料魚とびん詰製品の値が近似的であり, かつ官能評価とも相関が高い有効な指標である。しかし, 前者においては魚種により値が異なること, 後者においては遊離ヒスチジン含量の多い赤身魚のような魚種に限られることが難点である。また, ヒスチジン-N 比は調味料, たとえばグルタミン酸ソーダなどの添加があった場合には適用ができない恐れがある。

IMP 比, エタノール含量は, 共に加熱による変化が小さく, 官能判定の結果とも良く一致したが, 前者は比較的鮮度の良い段階での数値変化が大きく, 鮮度の低下に従い変化量は小さくなった。一方, 後者は逆に鮮度低下が著しくなるに従い, 大きく変化した。このように, 両者はそれぞれ指標として有効な鮮度範囲が, 前半および後半に別れ, 狭くなっている。また, エタノール含量は, 後の実例で示すが, 醗酵調味料, たとえば, ショウユ, ミソなどが添加された場合には極端に過大な値となり, 品質評価には適用できない。

ヒスタミン含量は, マイワシでは加熱による変化は小さかった。しかしマイワシのように遊離ヒスチジンの多い魚種でも 0~1°C と比較的低温で原料魚を貯蔵するとヒスタミンの生成は容易には起らず, 腐敗がかなり明らかになってから生成された。また, 遊離ヒスチジンの少ない魚種では終始低いレベルであった。こ

Table 3. Changes in contents of volatile sulphur compounds in raw masu-salmon during storage in ice, and the effect of heat processing at 100°C (steamed) and 115°C (canned) on the contents of volatile sulphur compounds.

| Days in ice | Hydrogen sulphide | Methyl mercaptan | Dimethyl sulphide | |
|-----------------|----------------------|---------------------|----------------------|------|
| | ng/g | | | |
| Raw meat | 0 | 22 | 420 | Tr |
| | 3 | 7 | 100 | 6 |
| | 6 | 4 | 222 | 6 |
| | 8 | 11 | 270 | 9 |
| | 10 | 3 | 160 | Tr |
| | 12 | Tr | 95 | Tr |
| | 15 | Tr | 74 | Tr |
| Steamed meat | 0 | 27 | 216 | 5 |
| | 3 | Tr | 39 | 15 |
| | 6 | Tr | 24 | Tr |
| | 8 | 5 | 28 | 8 |
| | 10 | 5 | 20 | Tr |
| | 12 | 5 | 19 | Tr |
| | 15 | 7 | 19 | Tr |
| Canned meat | 0 | 18 | 69 | 102 |
| | 3 | 15 | 48 | 3000 |
| | 6 | Tr | 32 | 38 |
| | 8 | 29 | 246 | 132 |
| | 10 | 33 | 654 | 126 |
| | 12 | 12 | Tr | 56 |
| | 12 | 12 | Tr | 123 |

のことから、比較的低い温度で貯蔵された原料魚あるいはその製品ではヒスタミン含量は品質の目安とはならない。

揮発性のカルボニル化合物量および含硫化合物量は加熱による影響が一定でなく、官能判定とも高い相関はみられなかった。従って、これらの分析値をもって品質の評価は困難である。ただ、エタナールは冷凍中に増加し、加熱の影響も小さいことから、他の成分の分析結果ともあわせて、原料魚が冷凍魚であったか否かの指標には使えそうである。

市販缶詰に対する応用 市販缶詰の分析結果を Table 5 に示した。但しトマトソース漬け缶詰は国内産ではあるが、輸出用なので、国内では市販されていない。また、液汁と固形部とに分けて測定したところ、ヒポキサンチン (Hx) 比、IMP 比およびヒスタミン含量は、両者の測定値がほぼ同じ値を示し、その他の測定項目についても、1, 2 の例外を除いて大差はなかった。

アルデヒド含量については、いき値¹¹⁾を大きく越える 20~30 ppm の試料があり、これらは当然異臭が感じられるはずであるが、調味液の成分によってマスクされているらしく、試食してもとくに異臭は感じられなかった。

サバの水煮缶詰は IMP 比が低く、エタノール含量が比較的多いことから、原料魚の鮮度が良くなったと推定される。

Table 4. Usefulness of chemical tests for estimating the freshness of material use for canning.

| | Usefulness | Characteristics |
|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| DMA-N ratio | Comparatively high | Variable depend on kind of fish. |
| Histamine content | Low | Specially in fish stored at low temp. |
| IMP ratio | High | For good quality fish. |
| Histidine ratio | High in red flesh fish | Not applied for white flesh fish. |
| Ethanol content | High | For poor quality fish. |
| Aldehyde content | Low | Usefull for frozen fish |
| Volatile sulphur content | Low | |

Table 5. Analytical results of some commercial canned products.

| | | Hx ratio (%) | IMP ratio (%) | Histamine mg/100 g | DMA/DMA × 100 | Ethanol ppm | Aldehyde ppm Ethanal Propanal | |
|-------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------------|---------------|-------------|----------------------------------|-------|
| Mackerel (Boiled) | solid liquid | 10.4 | 38.7 | 0.54 | 34.6 | 5.7 | 13.8 | — |
| | | 9.1 | 40.3 | 0.32 | 19.3 | 4.0 | 6.0 | 1.3 |
| Mackerel (In tomato sauce) | solid liquid | 8.8 | 54.7 | 0.36 | 26.5 | 1.3 | 12.5 | 6.9 |
| | | 10.8 | 50.5 | 0.27 | 24.6 | 3.4 | 29.3 | 3.0 |
| Pink Salmon (Boiled) | solid liquid | 12.2 | 43.1 | — | 24.9 | 1.0 | 2.6 | 4.0 |
| | | 10.6 | 44.3 | — | 23.8 | 0.5 | 2.0 | 1.0 |
| Sardine (In tomato sauce) | solid liquid | 6.9 | 70.7 | 0.70 | 33.0 | 0.1 | 25.3 | 12.0 |
| | | 7.3 | 69.5 | 0.32 | 27.2 | 0.2 | 21.5 | 2.4 |
| Sardine (Seasoned with shoyu) | Solid liquid | 7.3 | 67.9 | 1.30 | 32.5 | (414) | 4.8 | trace |
| | | 8.6 | 69.5 | 1.25 | 24.8 | (434) | 7.5 | — |
| Tuna (Seasoned With shoyu) | solid liquid | 16.3 | 41.6 | 1.07 | 39.4 | (837) | 7.7 | — |
| | | 16.0 | 47.4 | 1.04 | 33.2 | (829) | 9.8 | — |

サバのトマト漬けとイワシのトマト漬けの缶詰は IMP 比が高く、エタノール含量が少ないため原料鮮度が良いと思われたにもかかわらず、エタノール含量が多かった。エタノールは冷凍中に増加することから、これらの缶詰原料は冷凍品を使用したものと思われる。

カラフトマスの水煮缶詰は IMP 比が低くなっているが、本報告のサクラマスの結果でも、当初から 50% 近辺であった。マス類缶詰については、サバ缶詰などに比べて IMP 比が低くても官能評点には差がないという結果も報告⁸⁾されているため、他魚種の缶詰と比較して IMP 比の値が低いことだけで、原料鮮度が悪かったとは言えない。

イワシとマグロの味付缶詰はエタノール含量が異常に多い。これは主として、味付けに使用されたショウ

ユに由来すると思われる。従って、ショウユやミンあるいはミリンのようにエタノールを含有している醸造調味料を添加した製品では、エタノール含量は原料鮮度を判定する指標にはならない。この理由により表中ではカッコを付した。

以上のような結果からみて、製品の成分分析により原料の鮮度を推定する場合は、原料魚種、鮮度の段階、添加物の有無などを考慮し、幾つかの測定値から総合的な判定を行う必要がある。

要 約

びん・缶詰の成分を分析し、使用された原料魚の鮮度を推定する上に有効な指標を見出す目的で以下の実験を行った。前報では、マサバを用いて鮮度の異なる原料からびん詰を作り、原料魚の鮮度と製品の品質に対する官能評価を実施すると共に各種の化学的分析を行った。

本報告では魚種の違いによる差をみるために、マイワシとサクラマスを用いて同様の実験を行い、同時に、各種市販缶詰を分析し、幾つかの指標となる測定値によって原料魚の鮮度を検討した。

その結果、DMA-N 比とヒスタジン-N 比は原料と製品の高い相関があり、有効な指標と思われたが、前者は魚種により数値が異なり、後者は赤身魚に限って有効であった。また、IMP 比は比較的鮮度の良い段階で、エタノール含量は鮮度低下が進行した段階で有効な指標と思われた。

一方、ヒスタミン含量は低温貯蔵原料や遊離ヒスタジンの少ない魚種に対しては品質評価の指標として適用できず、揮発性カルボニル化合物、揮発性含硫化合物の含量は、原料鮮度を推定する指標とはなり難かった。

市販缶詰の分析結果から、鮮度低下原料、冷凍原料を用いたと思われる製品を指摘した。また、エタノール含量は醸造調味料を使用した製品では、品質評価には適用できなかった。

終りに当り、本実験に御援助を頂いた東京農林規格検査所の中尾治広、花原 順の両技官、および缶詰試料の御便宜を頂いた日本缶詰検査協会の諸氏に深謝致します。

文 献

- 1) 徳永俊夫・飯田 遙・中村弘二・寺野重造・古川 剛・佐藤耕一・星野智巻：本誌，107，1—10 (1982).
- 2) PETER A. LERKE and LAURENCE D. BELL：J. Food Sci., 41, 1282—1284 (1976).
- 3) 飯田 遙・徳永俊夫・中村弘二・太田佳子：本誌，104，83—90 (1981).
- 4) 徳永俊夫：本誌，101，1—129 (1980).
- 5) EDMUNDS W. J. and EINTENMILLER R. R.：J. Food Sci., 40, 515—519 (1975).
- 6) FERNÁNDEZ-SALGUERO J. and MACKIE I. M.：J. Food Technol., 14, 131—139 (1969).
- 7) HARDY R. and SMITH J. G. M.：J. Sci. Food Agric., 27, 595—599 (1976).
- 8) 藤井 豊・広瀬孔孝・手塚 久・野口栄三郎：日水誌，35，665—671 (1969).
- 9) 飯田 遙・中村弘二・徳永俊夫：本誌，98，77—85 (1979).
- 10) 飯田 遙・中村弘二・徳永俊夫：本誌，98，87—92 (1978).
- 11) 三輪勝利：本誌，81，185—269 (1975).