

## 水産缶詰製造における廃液の利用に関する研究—Ⅲ

サバおよびサンマ煮汁の組成ならびにその脱臭について

長田 博光・前渕 絹子

### Studies on Utilization of Waste Water in Fisheries Canning Process—Ⅲ

#### On Components in Broths of Mackerel and Mackerel Pike and Elimination of Their Offensive Odor

Hiromitsu Osada and Kinuko Maebuchi

In order to utilize broths produced by process in mackerel and mackerel pike canning as food, their broths were adjusted at Brix 37° and the components of those were investigated, and then for the purpose of eliminating an offensive odor, the effects of the addition of some allyl compounds and of the dialysis were investigated.

It was found that the broths of mackerel and mackerel pike contained a considerable amount of protein, fat and histidine and also they contained a considerable amount of magnesium, but very little of copper, zinc, lead and arsenic.

In the case of the addition of allyl compound in their broths, an offensive odor of those was not completely eliminated, but in the case of the addition of allyl alcohol and allyl thioglycolic acid of 0.05~0.25 percents in their broths and of the dialysis of those with viscose tubing of 69 mm in diameter for one hour, an offensive odor of those was completely eliminated.

サバおよびサンマを始め多くの魚介類の味付、油づけ缶詰を製造する時、一度魚介類を蒸煮し、その煮汁を除去する工程がとられている。その煮汁には栄養上有用な成分が多く含まれている。

近年、鯨資源の減少に伴って捕獲制限がますます厳しくなっている。そのためにクジラエキスの生産量が減少し、ついには不足する事態も生ずるのではないかと考えられる。そこで、このクジラエキスに代るものとして、魚介類缶詰製造時に産出する煮汁の利用が考えられる。

本報では、サバおよびサンマの缶詰製造時に産出する煮汁を利用するために、それらの一般成分、金属および遊離アミノ酸含量について調べた。また、それらの煮汁を濃縮すると非常に強いアミン臭を発生するようになるが、そのアミン臭を除去することも合わせて試みたので、以下にその結果を報告する。

### 実験方法

#### 1. 実験材料

11月に漁獲された市販の生サバおよびサンマを実験に供した。

#### 2. 煮汁の調製

試料をそれぞれ 100°C、35分間蒸煮し、得られた煮汁をろ過し、減圧濃縮して Brix 37° に調製した。

## 3. 分析方法

## i) 一般成分の定量

一般成分の定量は常法に準じて行なった。

## ii) 金属の定量

鉄は0-フェナンスロリン法<sup>31)</sup>、銅はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム法<sup>32)</sup>、亜鉛、カドミウムおよび鉛はポーラログラフ法<sup>33)</sup>、マグネシウムは原子吸光分光分析法<sup>34)</sup>、ヒ素はジエチルジチオカルバミン酸銀法<sup>35)</sup>によって定量した。

## iii) 遊離アミノ酸の定量

遊離アミノ酸は第1報<sup>3)</sup>に記した方法に従って定量した。

## iv) アリル化合物の添加による煮汁の脱臭

サバおよびサンマ煮汁を玉ねぎと共に煮熟すると、魚臭（アミン臭）がかなり除去できることが認められた。この玉ねぎの除臭効果は玉ねぎに含まれている硫化アリル、アリルプロピル-2 硫化物等のアリル化合物<sup>36)</sup>がアミン類と結合し、不揮発性物質に変化したことに起因するものと考えられる。そこで、市販の数種のアリル化合物を煮汁に添加し、どのようなアリル化合物が除臭効果を有するかについて調べた。

用いたアリル化合物は和光純薬工業製のアリルアルコール、アリルチオグリコール酸、イソチオシアン酸アリルおよび硫化アリルの4種類である。

## v) アリル化合物添加後1時間透析による煮汁の脱臭

サバおよびサンマ煮汁にアリル化合物を添加するだけでは完全に魚臭を除去することができなかつたので、アリル化合物を添加したのち、viscose tube を用いて蒸留水中で1時間透析し、それぞれの脱臭効果を調べた。

## 結果と考察

## 1. サバおよびサンマ煮汁の一般成分値

Brix 37° に調製されたサバおよびサンマ煮汁の一般成分値は表1に示したように、サバ煮汁には脂肪が非常に多く、またたん白質もかなり多く含まれていた。一方、サンマ煮汁にはたん白質と炭水化物がサバ煮汁よりも多く含まれていた。これらの数値は季節によっても、魚の大小によってもかなりの変動がある。特に脂肪含量の変動は著しいものと考えられる。

両者とも脂肪含量が多いので、これを食品として利用するためにはまずその脂肪を除去しなければならぬと考えられる。また、濃縮した場合非常に強い魚臭を発生するようになる。その一因は脂肪の酸化に起因するものと考えられる。

Table 1 Proximate composition in broths (Brix 37°) of mackerel and mackerel pike.

(%)

|               | Broth    |               |
|---------------|----------|---------------|
|               | Mackerel | Mackerel pike |
| Moisture      | 39.6     | 42.1          |
| Crude protein | 18.2     | 26.0          |
| Crude fat     | 34.1     | 12.0          |
| Crude ash     | 3.9      | 5.4           |
| Carbohydrate  | 4.2      | 14.5          |

## 2. サバおよびサンマ煮汁の金属含量

Brix 37° に調製されたサバおよびサンマ煮汁の金属含量は表2に示したように、両者の煮汁の金属含量のうちマグネシウムが最も多く含まれている。このようにマグネシウムが他の金属に比べて多いのは、生魚において、これが生理的に必要なために蓄積されたのか、あるいは海水成分によるものであるかは不明である。また、このマグネシウムは、生体内では容易に遊離しやすい状態か、あるいは遊離の状態で存在しているのではないかと考えられる。

銅、カドミウム、鉛およびヒ素等の有害金属含量は非常に少ないので、そのまま食品として利用しても食品衛生上無害と考えられる。

Table 2 Contents of metals in broths (Brix 37°) of mackerel and mackerel pike.  
(ppm)

|    | Broth    |               |
|----|----------|---------------|
|    | Mackerel | Mackerel pike |
| Fe | 14.50    | 5.05          |
| Cu | 1.38     | 1.13          |
| Zn | 16.00    | 7.00          |
| Pb | 0.13     | —             |
| Cd | —        | —             |
| Mg | 425.00   | 100.00        |
| As | 0.06     | —             |

## 3. サバおよびサンマ煮汁の遊離アミノ酸組成

サバおよびサンマ煮汁の遊離アミノ酸組成は図1に示したように、サバ煮汁のそれをもって代表したが、両者ともほぼ同様の組成を示し、中酸性アミノ酸ではタウリンが最も大きなピークを示した。また、塩基性アミノ酸ではヒスチジンが最も大きなピークを示し、システイン酸の位置に1つの未知アミノ酸のピークが認められた。

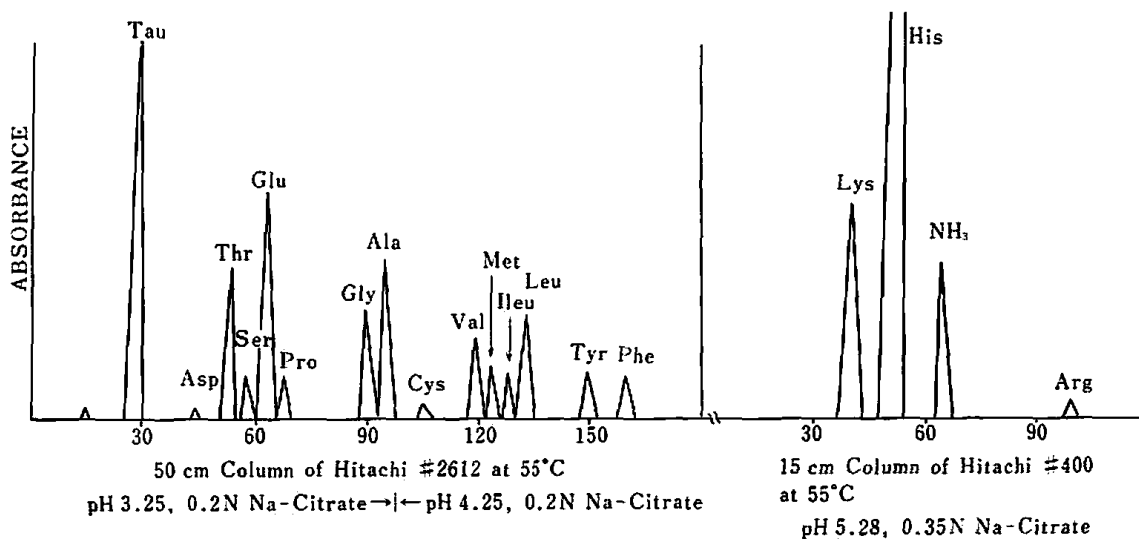


Fig. 1 Chromatogram of free amino acids in broth of mackerel.

## 4. サバおよびサンマ煮汁の遊離アミノ酸含量

Table 3 Contents of free amino acids in broths (Brix 37°) of mackerel and mackerel pike.  
(mg %)

|               | Broth    |               |
|---------------|----------|---------------|
|               | Mackerel | Mackerel pike |
| Aspartic acid | 3.3      | 10.0          |
| Threonine     | 33.3     | 36.2          |
| Serine        | 18.4     | 31.5          |
| Glutamic acid | 87.1     | 104.5         |
| Proline       | —        | 25.9          |
| Glycine       | 37.5     | 84.5          |
| Alanine       | 102.5    | 124.7         |
| Cystine       | —        | —             |
| Valine        | 29.3     | 46.9          |
| Methionine    | 18.7     | 26.1          |
| iso-Leucine   | 16.4     | 19.7          |
| Leucine       | 32.8     | 36.1          |
| Tyrosine      | 18.1     | 18.1          |
| Phenylalanine | 45.4     | 4.1           |
| Lysine        | 208.3    | 98.7          |
| Histidine     | 1,889.1  | 2,552.4       |
| Arginine      | 8.7      | 8.7           |
| Tryptophane   | —        | —             |
| Taurine       | 556.9    | 826.0         |
| Total         | 3,105.8  | 4,054.1       |

Brix 37° に調製されたサバおよびサンマ煮汁の遊離アミノ酸含量は表3に示したように、両者ともヒスチジンが最も多く含まれており、次いでタウリンが多く含まれていた。その他ではリジン、グルタミン酸、アラニンが多く含まれていた。

サバ、サンマ煮汁にヒスチジンがこのように多く含まれている理由は明らかではないが、多分、生魚のヒスチジンデアミナーゼ活性が弱いために蓄積されたのであらうと考えられる。

上記のアミノ酸以外にバリン、メチオニン、ロイシン等の必須アミノ酸も両者にはかなり含まれているので、両者は栄養的にもすぐれたものといえよう。

##### 5. アリル化合物の添加によるサバおよびサンマ煮汁の脱臭効果

Brix 37° に調製されたサバおよびサンマ煮汁の強い魚臭を除去するために、市販の4種のアリル化合物を添加し、その脱臭効果を調べた結果は表4～7に示したように、アリルアルコールを添加した場合、0.05～0.1%の添加で両者の魚臭はかなり除去できたが、ニンニク臭がわずかに残った。アリルチオグリコール酸およびイソチオシアン酸アリル添加の場合は0.025～0.05%の添加で両者の魚臭はかなり除去できたが、アリルアルコール添加の場合と同様にわずかにニンニク臭が残った。硫化アリル添加の場合はいずれの場合も両者の魚臭は除去できるが、著しいニンニク臭が残った。

このようにアリル化合物を添加すると魚臭はかなり除去できるものもあるが、反対にアリル臭が残る欠点が認められる。

Table 4 Effect of addition of allyl alcohol on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl alcohol (%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|-------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                   | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                 | ++++           | -           | ++++                | -           |
| 0.025             | ++             | -           | ++                  | -           |
| 0.05              | ++             | ++          | ++                  | -           |
| 0.10              | -              | ++          | -                   | +           |
| 0.25              | -              | ++          | -                   | +++         |
| 0.50              | -              | +++         | -                   | +++         |
| 1.00              | -              | ++++        | -                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

Table 5 Effect of addition of allyl thioglycollic acid on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl thioglycollic acid (%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|------------------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                              | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                            | ++++           | -           | ++++                | -           |
| 0.025                        | ++             | -           | +++                 | +++         |
| 0.05                         | -              | ++          | +++                 | +++         |
| 0.10                         | -              | ++          | -                   | +++         |
| 0.25                         | -              | ++          | -                   | +++         |
| 0.50                         | -              | +++         | -                   | +++         |
| 1.00                         | -              | ++++        | -                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

Table 6 Effect of addition of allyl isothiocyanate on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl isothiocyanate (%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|--------------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                          | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                        | ++++           | -           | ++++                | -           |
| 0.025                    | ++             | ++          | ++                  | ++          |
| 0.05                     | -              | ++          | -                   | ++          |
| 0.10                     | -              | ++          | -                   | +++         |
| 0.25                     | -              | +++         | -                   | +++         |
| 0.50                     | -              | +++         | -                   | ++++        |
| 1.00                     | -              | ++++        | -                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

Table 7 Effect of addition of allyl sulfide on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl sulfide<br>(%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|----------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                      | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                    | ++++           | —           | ++++                | —           |
| 0.025                | —              | +++         | —                   | +++         |
| 0.05                 | —              | +++         | —                   | ++++        |
| 0.10                 | —              | ++++        | —                   | ++++        |
| 0.25                 | —              | ++++        | —                   | ++++        |
| 0.50                 | —              | ++++        | —                   | ++++        |
| 1.00                 | —              | ++++        | —                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

## 6. アリル化合物添加後1時間透析によるサバおよびサンマ煮汁の脱臭効果

アリル化合物添加後1時間透析によるサバおよびサンマ煮汁の脱臭効果の結果は表8～11に示したように、アリルアルコール添加の場合、サバ煮汁では透析効果はほとんど認められなかったが、サンマ煮汁では透析効果が認められ、0.05～0.25%の添加で完全に脱臭できた。

アリルチオグリコール酸添加の場合、サバ煮汁では透析効果が認められ、0.05～0.1%の添加で完全に脱臭できたが、サンマ煮汁では透析してもあまり効果はなく、0.05%添加の場合やや魚臭が残った。

イソチオシアン酸アリル添加の場合、いずれの場合も両者とも透析すると魚臭は除去できるが、ニンニク臭が残った。また、硫化アリル添加の場合、いずれの場合も両者とも透析効果はほとんど認められず、かなり強いニンニク臭が残った。

以上の結果のように、サバ、サンマ煮汁の魚臭はアリル化合物を添加しただけでは完全に除去できないが、アリル化合物を添加した後1時間程度透析することによりある種のアリル化合物を添加した場合完全に脱臭できる。すなわち、サバ煮汁ではアリルアルコールを、サンマ煮汁ではアリルチオグリコール酸を添加すると脱臭効果の著しいことが認められた。

このようにサバおよびサンマ等の魚類の煮汁の著しい魚臭はそれぞれの煮汁に適したアリル化合物を極少量添加したのち、1時間程度透析することにより完全に脱臭できると考えられる。

Table 8 Effect of addition of allyl alcohol and of dialysis for one hour on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl alcohol<br>(%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|----------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                      | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                    | ++++           | —           | ++++                | —           |
| 0.025                | ++++           | —           | ++                  | —           |
| 0.05                 | ++++           | —           | —                   | —           |
| 0.10                 | ++             | —           | —                   | —           |
| 0.25                 | ++             | —           | —                   | —           |
| 0.50                 | ++             | —           | —                   | +           |
| 1.00                 | ++             | —           | —                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

Table 9 Effect of addition of allyl thioglycollic acid and of dialysis for one hour on elimination of an offensive odor in boths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl thioglycollic acid (%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|------------------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                              | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                            | ++++           | -           | ++++                | -           |
| 0.025                        | ++             | -           | +++                 | +++         |
| 0.05                         | -              | -           | ++                  | +++         |
| 0.10                         | -              | -           | -                   | +++         |
| 0.25                         | -              | +           | -                   | +++         |
| 0.50                         | -              | ++          | -                   | ++++        |
| 1.00                         | -              | ++++        | -                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

Table 10 Effect of addition of allyl isothiocyanate and of dialysis for one hour on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl isothiocyanate (%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|--------------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                          | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                        | ++++           | -           | ++++                | -           |
| 0.025                    | -              | ++          | +                   | +           |
| 0.05                     | -              | ++          | -                   | +           |
| 0.10                     | -              | ++          | -                   | +++         |
| 0.25                     | -              | ++          | -                   | +++         |
| 0.50                     | -              | +++         | -                   | ++++        |
| 1.00                     | -              | ++++        | -                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

Table 11 Effect of addition of allyl sulfide and of dialysis for one hour on elimination of an offensive odor in broths of mackerel and mackerel pike.

| Allyl sulfide (%) | Mackerel broth |             | Mackerel pike broth |             |
|-------------------|----------------|-------------|---------------------|-------------|
|                   | Fish smell     | Allyl smell | Fish smell          | Allyl smell |
| 0                 | ++++           | -           | ++++                | -           |
| 0.025             | -              | ++          | ++                  | -           |
| 0.05              | -              | ++          | -                   | ++          |
| 0.10              | -              | +++         | -                   | ++          |
| 0.25              | -              | ++++        | -                   | +++         |
| 0.50              | -              | ++++        | -                   | ++++        |
| 1.00              | -              | ++++        | -                   | ++++        |

++++ : Remarkable.    +++ : Considerable.    ++ : Slightly.    + : Faintly.

## 要 約

サバおよびサンマの味付、油づけ缶詰製造に際して産出する煮汁を食品として利用するために、それらの一般成分、金属ならびに遊離アミノ酸含量について調べた。

一般成分は両者ともたん白質および脂肪含量がかなり多かった。金属は、両者ともマグネシウムがかなり多いが、銅、鉛、カドミウム含量は非常に少なかった。遊離アミノ酸は、ヒスチジンが最も多く、次いでタウリンが多く含まれていた。また、バリン、メチオニン、ロイシン等の必須アミノ酸もかなり含まれていた。

Brix 37° に調製された煮汁の強い魚臭を除くために、市販の4種のアリル化合物の添加効果ならびにそれを添加したのち、1時間透析した場合の効果について調べた。その結果、アリル化合物を添加しただけでは完全に脱臭できなかったが、アリルアルコールを0.05~0.25%添加したのち、1時間透析するとサンマ煮汁では完全に脱臭できた。また、サバ煮汁では、アリルチオグリコール酸を0.05~0.1%添加したのち、1時間透析すると完全に脱臭できた。その他の場合は魚臭が残ったり、あるいはニンニク臭が残ったりして完全には脱臭できなかった。

## 文 献

- 1) Fortunen, W.B. and Mellon, M.G. : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 10, 60 (1938).
- 2) Sandell, E.B. : "Calorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd, Ed, N.Y. 1959, p. 449.
- 3) 石橋雅義・藤永太郎 : ポーラログラフ分析法, 丸善, 東京, 1956, p. 380, 383.
- 4) 長田博光・後藤郁子 : 栄養と食糧, 20, 349 (1968).
- 5) Evans, R.J. and Bandemer, S.L. : Anal. Chem., 26, 595 (1954).
- 6) 長田博光・前掲絹子 : 缶詰時報, 54, 925 (1975).
- 7) 岩田久敬 : 食品化学, 養賢堂, 東京, 1961, p. 400.