

## 魚類缶詰の臭の改良に関する研究—Ⅱ

長田 博光・竹内伊公子・森岡美智子

### Improvement of Smell of Canned Fishes—Ⅱ

Hiromitsu Osada, Ikuko Takeuchi, and Michiko Morioka

The masking effect of various additives on the fishy smell of canned mackerel was examined and it was found that the liquid portion of tomato puree brought about a remarkable masking effect.

In the present study, in order to isolate the factor masking the fishy smell, the liquid portion of tomato fruit (Oju) was fractionated with ion exchange resin, and the effect of each fraction on masking the fishy smell of canned mackerel was examined.

The masking factors to the fishy smell of canned mackerel were contained in both the basic and neutral fractions in the liquid portion of tomato fruit.

The constituents of the basic and neutral fractions were examined with paper chromatography, ion exchange chromatography and high performance liquid chromatography.

It was found that significant amounts of fructose and glucose were contained in the neutral fraction, and of citric acid and pyroglutamic acid in the basic fraction.

魚類缶詰，特にサバ，イワシ水煮缶詰には特有の生臭い臭があり，この生臭い臭いをきらう人にはほとんど食味されない。

これらの缶詰の生臭い臭を抑制して好ましい臭にし，多くの人に好まれる缶詰にするために種々の物質を添加してその抑制効果を調べた。その結果，トマトピューレの水抽出液に著しい効果のあることが見出された<sup>1)</sup>。しかし，トマトピューレの水抽出液を添加すると，その中にまれている赤色素のリコピンにより肉が赤変する欠点がある。

本報では，この欠点を除去するためにリコピン含量の少ないトマト果実，すなわち黄寿トマト果実の水抽出液の生臭抑制効果を調べた。また，黄寿トマト果実の水抽出液の生臭抑制因子を明らかにするためにイオン交換樹脂を用いて酸性，塩基性及び中性区に分別し，それぞれの生臭抑制効果を調べ，同時にそれらの成分をペーパークロマトグラフィー，液体のクロマトグラフィーならびにイオン交換クロマトグラフィーで分析したので以下にその結果を報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 実験材料

トマト果実は東洋食品研究所農場で栽培されたものを実験に供した。

### 2. 分析方法

#### 1) 一般成分

一般成分は定法に従って分析した。

#### 2) リコピン<sup>2)</sup>

純品のリコピンが入手できないので，トマト果実をホモジナイズし，そのホモジネート10gをメタノールでよく洗浄し，メタノール可溶性色素を除去したのちベンゼンで赤色素を抽出し，

全量をベンゼンで100mlとし、487 nmの吸光度を測定し、その吸光度でリコピン含量を表わした。

### 3)遊離アミノ酸組成<sup>3)</sup>

遊離アミノ酸組成は日立液体クロマトグラフ 034 型で分析した。

### 4)有機酸組成<sup>1)</sup>

有機酸組成は島津LC-3A型を用い、島津ゲルSCR-101Hをカラム充填剤とし、分析した。検出器はSPD-2A型を用いた。また、酢酸・*n*ブタノール・水(1:4:5)を混合したのち水を除いた溶媒を展開剤とし、ブロム・クレゾール・グリーンを発色剤としてペーパークロマトグラフィーを行い、それぞれの有機酸の同定を行った。

### 5)糖組成<sup>5)</sup>

糖組成はDowex 1×4, 200~400メッシュ、珪酸塩型のイオン交換樹脂を用い、クロマトグラフィーを行い、フェノール硫酸法で定量した。また、有機酸の同定に用いた同溶媒を展開剤とし、アニリン・ヒドロジェン・フタレートを発色剤としてペーパークロマトグラフィーを行い、それぞれの糖の同定を行った。

### 6)缶詰の上部空隙のガス組成<sup>6)</sup>

缶詰の上部空隙のガス組成は島津FPD検出器を用いたガスクロマトグラフィーにより分析した。

## 3. トマト果実の水抽出液の調製

黄熟トマト果実をホモジナイズし、水を加えて減圧ろ過する。残渣は同様に水を加えて3回抽出し、ろ液を合わせて60°Cで減圧濃縮して一定量にした。

## 4. トマト果実の水抽出液の分画

黄熟トマト果実の水抽出液の分画は図1に示したように水抽出液をDowex 50W×8(H型)の

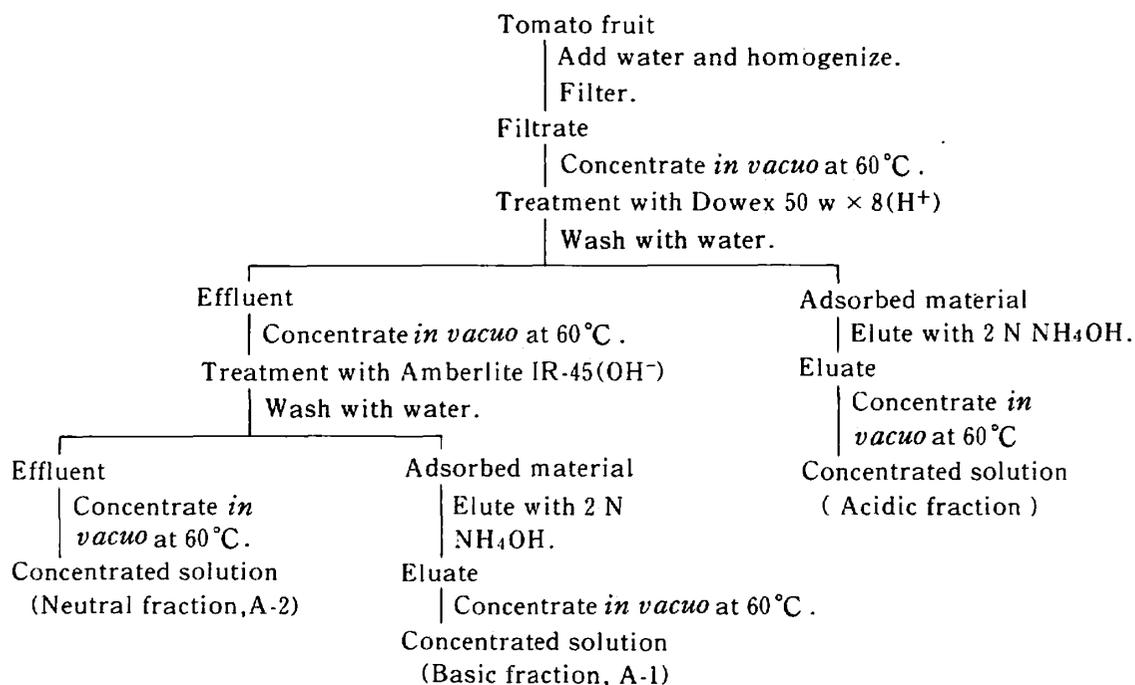


Fig.1. Fractionation of tomato fruit extract.

イオン交換カラムに通し、水で十分洗浄して吸着区と流出区に分ける。吸着区は2Nアンモニア水で溶出し、溶出液を60°Cで減圧濃縮して一定量とし、酸性区とした。一方、流出液は Amberlite

IR-45 (OH型) のイオン交換カラムに通し、吸着区と流出区に分ける。吸着区は2 Nアンモニア水で溶出し、溶出液を60°Cで減圧濃縮して一定量とし、塩基性区とした。一方、流出液は60°Cで減圧濃縮して一定量とし、中性区とした。

#### 5. 黄寿トマト果実の水抽出液の添加によるサバ缶詰の成分、臭及び色の変化

平2号缶にサバを詰め、蒸煮脱水したのち黄寿トマト果実の水抽出液の $1/2$ 濃度、当濃度及び2倍濃度の液をそれぞれ45 g 添加し、第1報に記した方法に従って缶詰とし、製造直後ならびに37°C、3カ月貯蔵後のそれらの成分、臭及び色の変化を調べた。

#### 6. 黄寿トマト果実の水抽出液の画分の添加によるサバ缶詰の成分、臭、色及び上部空隙中のガス組成の変化

平2号缶にサバを詰め、蒸煮脱水したのち黄寿トマト果実の水抽出液の酸性区の $1/2$ 濃度、当濃度の液を、塩基性及び中性区の $1/2$ 濃度、当濃度及び2倍濃度の液をそれぞれ45 g 添加し、同様に缶詰とし、製造直後ならびに37°C、1.5カ月貯蔵後のそれらの成分、臭、色及び上部空隙中のガス組成の変化を調べた。なお、色及び臭は五官によって判定した。

## 結果と考察

### 1. トマト果実の一般成分及びリコピン含量

3種類のトマト果実の一般成分およびリコピン含量は表1に示したように、一般成分は3種類の間に大差はなく、黄寿トマト果実の炭水化物量が他の2種のそれに比べて若干少なかつたにすぎない。リコピン含量は黄寿トマト果実が最も少なく、ファイアーボール果実の約 $1/40$ 、チコ果実の約 $1/50$ 量であった。

このように黄寿トマト果実は他の種類のトマト果実に比べて一般成分量に差はなく、リコピン含量が非常に少ないのでサバ缶詰の臭の改良剤として他のトマト果実よりも適していると考えられる。

### 2. トマト果実の遊離アミノ酸及び有機酸組成

3種類のトマト果実の遊離アミノ酸及び有機酸組成は表2、3に示したように、黄寿トマト果実のそれらは他のトマト果実のそれらよりも多く含まれていた。特に遊離アミノ酸含量は他の約2倍多く含まれていた。アミノ酸のうち多く含まれている

ものはアスパラギン酸、スレオニン、セリン、グルタミン酸であった。有機酸はクエン酸、ピログルタミン酸、リンゴ酸が多く含まれていた。

これらの含有量は果実の熟度にかなり左右されるので、一概に黄寿トマト果実のそれらが多いとはいえない。

Table 1. Contents of general Components and lycopene in tomato fruit. (%)

	Ouju	Fireball	Chico
Moisture	95.31	95.17	95.02
Protein	1.28	0.81	0.78
Fat	0.26	0.24	0.08
Carbohydrate	2.52	3.22	3.49
Ash	0.63	0.56	0.63
Lycopene	0.03	1.30	1.61

#### Analysis of lycopene :

Ten g tomato fruit was homogenized with 50 ml methyl alcohol. The methyl alcohol layer was discarded and the residue was extracted with 100 ml benzene and the optical density at 487 nm of the benzene layer was measured in a photoelectric colorimeter.

Lycopene content was determined by the optical density.

Table 2. Contents of free amino acids in tomato fruit.

Amino acids	(mg%)		
	Ouju	Fireball	chico
Asp	53.5	27.7	37.9
Thr	84.3	25.7	30.9
Ser	42.3	19.9	24.5
Glu	249.0	129.9	150.6
Pro	0	0	0
Gly	3.1	1.2	1.3
Ala	9.9	5.8	13.6
Cys	—	Trace	Trace
Val	2.8	1.4	2.5
Met	2.5	1.9	1.7
Ileu	4.7	2.5	3.2
Leu	5.6	2.8	3.3
Tyr	3.0	5.6	2.7
Phe	13.1	7.3	10.2
Lys	8.7	5.5	4.8
His	5.6	3.6	4.3
Arg	8.1	4.1	4.6
Total	496.2	244.9	296.1

Table 3. Contents of organic acids in tomato fruit.

Organic acids	(mg%)		
	Ouju	Fireball	chico
Lactic acid	4.7	—	—
Citric acid	533.8	478.9	303.8
Malic acid	25.5	85.3	23.9
Oxalic acid	5.2	2.5	2.7
Pyroglutamic acid	34.8	14.1	18.9
Fumaric acid	0.1	Trace	Trace
Total	604.1	580.8	349.3

3種間で遊離アミノ酸と有機酸含量には差があるが、組成間には相違がないので、これらの含有量の多い、しかもリコピン含量の少ない黄寿トマト果実の水抽出液を本実験に用いることは最適と考えられる。

### 3. 黄寿トマト果実の水抽出液の添加によるサバ缶詰の成分、臭及び色の変化

黄寿トマト果実の水抽出液を添加した場合のサバ缶詰の成分、臭及び色におよぼす影響は表4に示したように、製造直後では、当濃度あるいは2倍濃度の液を添加すると食塩水添加区に比べてpHが少し低下し、硫化水素量も $\frac{1}{3}$ ～ $\frac{1}{5}$ に減少した。臭は抽出液の濃度が高くなると生臭がなくなり、トマトの果実臭が少し感じられるようになった。肉色は当濃度の液を添加すると少し褐変し、2倍濃度の液の添加ではかなり褐変していた。

37°Cに3カ月間貯蔵した場合、製造直後に比べて硫化水素量がいずれの缶詰も著しく減少してい

た。臭は抽出液の濃度が高くなるとトマト果実臭が強くなっていた。肉色は製造直後の場合とほとんど変わりなく抽出液の濃度が高い場合褐変度合が著しくなった。また、揮発性塩基窒素、アンモニアおよびトリメチルアミン含量はいずれもあまり差はなく、貯蔵中に若干の増減が認められたにすぎなかった。

Table 4. Changes in Components, smell and color of canned mackerel by the addition of tomato fruit (Ouju) extract.

(Immediately after production)							
Liquid added	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g%)	VBN (mg%)	NH <sub>3</sub> (mg%)	TMA-N (mg%)	Fishy smell	Color
1	6.10	169.9	38.8	29.6	5.45	++	-
2	5.96	107.1	39.6	26.9	5.70	+	-
3	5.81	59.7	41.0	31.6	5.10	-	+
4	5.66	32.8	41.3	32.7	5.35	-	++

(After storage for 3 months at 37°C)							
Liquid added	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g%)	VBN (mg%)	NH <sub>3</sub> (mg%)	TMA-N (mg%)	Fishy smell	Color
1	6.19	49.4	40.7	33.1	5.55	++	-
2	5.91	10.7	42.5	34.0	5.60	+	-
3	5.92	9.4	39.7	31.2	5.70	-	+
4	5.68	6.4	46.6	35.8	5.63	-	++

(n=3)

1 : 4% brine.

2 : diluted (1 : 1) tomato extract.

3 : tomato extract

4 : concentrated (to a half volume) tomato extract.

Fishy smell : ++ noticeable.

+ slight.

Color : + light brown.

++ dark brown.

以上のように黄寿トマト果実の水抽出液を添加すると、その濃度が高いほど生臭の抑制効果は大きいですが、肉色が褐色に変色したりトマト果実臭を生じる欠点が発生した。この褐変の生成はトマト果実の水抽出液に含まれている糖類とサバ肉中の遊離アミノ酸との反応によると考えられる。

#### 4. 黄寿トマト果実の水抽出液の画分の添加によるサバ缶詰の成分、臭、色及び上部空隙中のガス組成の変化

黄寿トマト果実の水抽出液をイオン交換樹脂によって分画した3区をそれぞれ平2号缶にサバ肉を詰め蒸煮脱水したものに添加した場合の成分、臭、色及び上部空隙中のガス組成の変化は表5、6に示したように、製造直後の場合、酸性区には生臭の抑制因子は含まれていなかった。生臭抑制因子は主として塩基性区と中性区に含まれていた。なかでも塩基性区は低濃度の液の添加でもその抑制効果が著しかった。塩基性区を添加すると生臭は著しく抑制されるが、pH、硫化水素及びトリメチルアミン含量の変化はなく、揮発性塩基窒素、アンモニア含量は食塩水添加区に比べて約3倍に増加していた。また肉色の変化はほとんど認められなかった。

中性区を添加した場合、低濃度の液の添加では生臭抑制効果は少なかったが、濃度が高くなるとその効果は顕著であった。濃度が高くなるとpHは若干低下し、硫化水素量は $1/2 \sim 1/4$ に減少していた。一方、揮発性塩基窒素、アンモニア及びトリメチルアミン含量の変化は僅かしか認められなかった。肉色は濃度が高くなると褐変することが認められた。

Table 5. Changes in components, smell and color of canned mackerel by the addition of each fraction of tomato fruit (Ouju) extract.

(Immediately after production)							
Liquid added	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g%)	VBN (mg%)	NH <sub>3</sub> (mg%)	TMA-N (mg%)	Fishy smell	Color
1	5.96	99.5	38.3	20.5	7.12	++	-
2-1	5.96	101.7	45.2	24.9	7.67	+	+
2-2	5.94	111.0	51.3	25.9	7.82	+	+
3-1	5.92	105.4	71.5	55.2	7.90	-	±
3-2	6.05	100.0	108.6	84.8	6.88	-	±
3-3	5.97	101.9	172.6	149.3	6.98	-	+
4-1	5.72	41.6	28.9	19.5	4.80	+	-
4-2	5.78	44.4	31.6	20.8	4.93	-	+
4-3	5.69	22.3	32.3	19.7	5.97	-	++

(After storage for 1.5 months at 37°C)							
Liquid added	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g%)	VBN (mg%)	NH <sub>3</sub> (mg%)	TMA-N (mg%)	Fishy smell	Color
1	5.97	36.6	38.8	24.7	6.93	++	-
2-1	5.96	48.8	44.9	29.2	5.80	-	-
2-2	5.89	54.2	50.3	35.6	5.92	-	-
3-1	5.84	17.8	67.3	33.7	4.05	-	±
3-2	6.03	30.9	102.9	83.1	5.58	-	±
3-3	6.01	38.3	177.9	145.4	6.33	-	+
4-1	5.77	10.0	29.5	21.9	4.30	-	+
4-2	5.77	4.7	34.2	22.0	5.67	-	++
4-3	5.66	3.9	34.1	22.4	6.05	-	++

(n=3)

1 : 4% brine.

2-1: diluted (1 : 1) acidic fraction of tomato fruit extract.

2-2: acidic fraction of tomato fruit extract.

3-1: diluted (1 : 1) basic fraction of tomato fruit extract.

3-2: basic fraction of tomato fruit extract.

3-3: concentrated (to a half volumes) basic fraction of tomato

4-1: fruit extract.

4-2: diluted (1 : 1) neutral fraction of tomato fruit extract.

4-3: neutral fraction of tomato fruit extract.

concentrated (to a half volumes) neutral fraction of tomato fruit extract.

37°Cに1.5カ月間貯した場合、いずれの画分を添加した缶詰でも硫化水素量がかなり著しく減少しており、いずれの画分にも生臭抑制効果が認められた。すなわち、酸性区を添加した場合野菜臭を有しており、中性区の添加では芳香を有していた。また塩基性区を添加した場合は、濃度が低いと生臭がなくなり、野菜臭も芳香も感じられないが、濃度が高くなると中性区の場合と同様に芳香を有していた。肉色は製造直後の場合とほとんど変わらず、酸性区の添加の場合その変化は認められなかったが、中性区の添加ではかなり褐変していた。塩基性区の添加の場合はその濃度が高いと少し褐変が認められた。揮発性塩基窒素、アンモニア、トリメチルアミン含量及びpHはいずれの缶

詰でも僅かな増減が認められたにすぎなかった。

上部空隙中のガス組成は、酸性区を添加した場合、メチルメルカプタンやジメチルサルファイドがかなり多く含まれていたが、塩基性及び中性区を添加した場合はいずれもそれらの量は少量であった。

37°C貯蔵における酸性区添加缶詰に生臭抑制効果が認められたのは、酸性区に多量含まれているメチルメルカプタンとジメチルサルファイドの作用によると考えられる。

#### 5. 黄寿トマト果実の水抽出液の中性区及び塩基性区の成分組成

サバ缶詰の生臭抑制因子を含む中性区及び塩基性区の成分組成は図2及び表7、8、9に示したように、中性区にはフラクトースとグルコースが多量含まれており、その他に少量のシュクロースと数種のアミノ酸及び有機酸が含まれていた。これらのアミノ酸、有機酸は非常に微量であるので、生臭抑制にはほとんど関与しないと考えられる。中性区の生臭抑制因子は主としてフラクトースとグルコースと考えられる。

一般に魚類の味付缶詰の場合、他の油漬、水煮缶詰に比べて硫化水素の生成量が少ない。その原因は調味料として用いた砂糖、しょう油の作用によると考えられる。このことから中性区を添加した場合、硫化水素の生成量が少ないのはその中に含まれているフラクトースとグルコースの作用によると考えられる。また芳香を生じるのはこれらの糖とサバ肉に含まれているシスチンやシステイン等の含硫アミノ酸とが殺菌加熱中に反応して芳香を有する化合物を生成したためと考えられる。

塩基性区にはリジン、ヒスチジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸とクエン酸、リンゴ酸、ピログルタミン酸及びシュウ酸を多量含んでいた。塩基性区の生臭抑制因子はこれらの塩基性アミノ酸と有機酸と考えられる。サバ缶詰の生臭を抑制するのはこれらの成分が殺菌加熱中に他の成分と反応して生じた香が生臭をマスクするのではないかと考えられる。

Table 6. Changes in constituents of head-space gas of canned mackerel by the addition of each fraction of tomato fruit (Ouju) extract.

Liquid added	(ng/ml)		
	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S
1	3.1	3.8	0.3
2-1	1.2	30.4	1,560
2-2	26.3	8.2	470
3-1	6.3	15.6	42
3-2	6.1	8.8	7.7
3-3	14.3	9.3	1.2
4-1	0.2	10.6	0.5
4-2	0.2	11.6	0.8
4-3	0.3	6.6	0.5

(After storage for 1.5 months at 37°C)

Table 7. Content of free amino acids in fractions A-1 and A-2 of tomato fruit (Ouju) extract.

Amino acids	(μg/ml)	
	A-1	A-2
Asp	1.01	0.25
Thr	0	2.50
Ser	0	5.33
Glu	0	2.16
Gly	0	0.43
Ala	0	0.68
Met	3.85	0
Ileu	1.53	0
Leu	0	0.57
Lys	56.9	6.99
His	35.7	0
Arg	23.5	0
Total	122.49	18.91

A-1 : Basic fraction.

A-2 : Neutral fraction.

Table 8. Contents of organic acids in fractions A-1 and A-2 of tomato fruit (Ouju) extract.

Organic acids	(mg%)	
	A-1	A-2
Lactic acid	5.7	3.6
Citric acid	9,789.0	85.0
Malic acid	595.4	0
Oxalic acid	216.5	3.9
Pyroglutamic acid	1,168.4	11.7

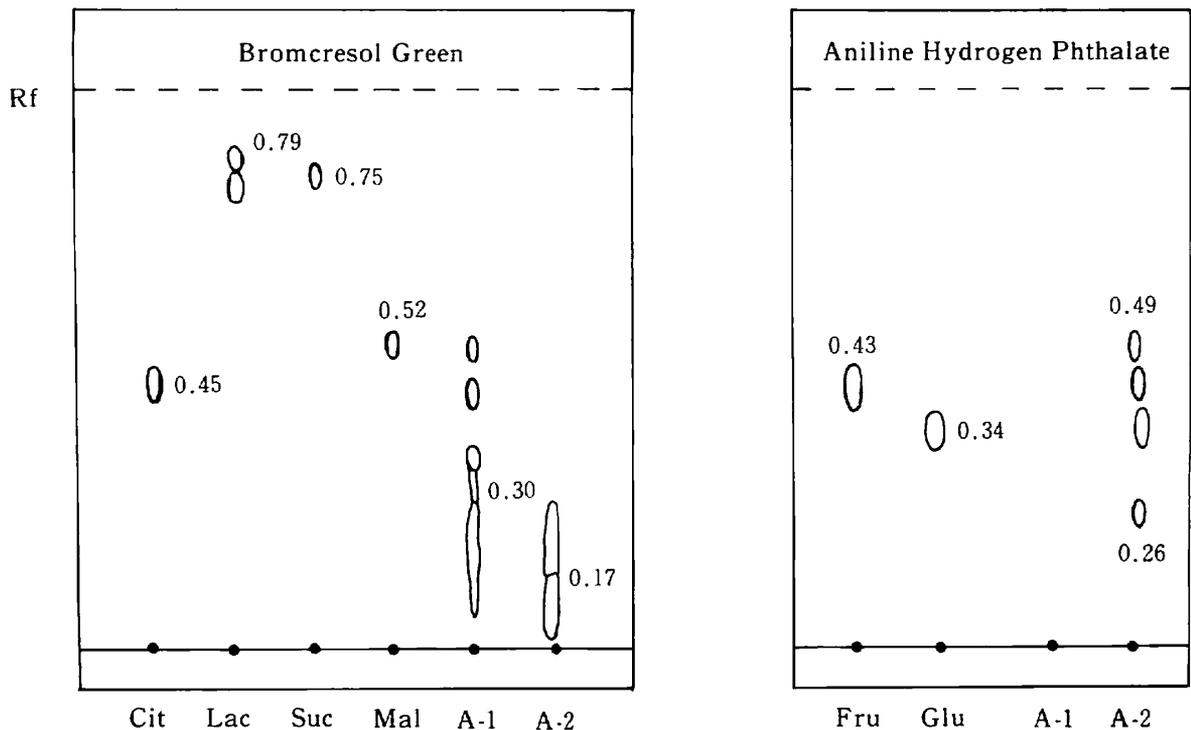
A-1 : Basic fraction.

A-2 : Neutral fraction.

Table 9. Contents of saccharides in fraction A-2 of tomato fruit (Ouju) extract.

saccharides	(mg/ml)
	A-2
Sucrose	1.8
Fructose	174.5
Glucose	78.3

A-2 : Neutral fraction.



Solvent : Forty ml n-butanol was mixed with 10 ml glacial acetic acid and 50 ml distilled water.

The mixture was thoroughly shaken in a separating funnel and allowed to stand. The aqueous layer was discarded.

Fig.2. Paper chromatograms of organic acids and saccharides in fractions A-1 and A-2 of tomato fruit extract.

## 要 約

サバ缶詰の生臭抑制にはトマトピューレの水抽出液が有効であることを見出した。しかしこの抽出液を添加するとその中に含まれているリコピンにより肉が赤変する。そこでリコピン含量の少な

い黄寿トマト果実の水抽出液を添加して生臭抑制効果を調べた。

黄寿トマト果実は他のトマト果実に比べてリコピン含量は $1/40 \sim 1/50$ 量であったが、一般成分量、遊離アミノ酸及び有機酸含量はそんな色なく、後の2者は他のトマト果実よりかなり多く含まれていた。

黄寿トマト果実の水抽出液を添加したサバ缶詰では、製造直後の場合、当濃度及び2倍濃度の液を添加した缶詰は食塩水を添加した缶詰に比べてpHが少し低下し、硫化水素は $1/5$ に減少していた。そして生臭はほぼ完全に抑制された。肉色は濃度が高くなると褐変した。37°Cに3カ月間貯蔵した場合も製造直後の結果とほぼ同様であり、生臭はほぼ完全に抑制されたが、添加濃度が増加すると肉色は褐変した。なお、他の成分の変化は製造直後、37°C、3カ月貯蔵後ともに僅かであった。

次に黄寿トマト果実のどのような区分に生臭抑制因子が含まれているかを明らかにするために、水抽出液をイオン交換樹脂を用いて酸性、中性及び塩基性区に分別し、それぞれのサバ缶詰の生臭抑制効果を調べた。その結果、製造直後では、中性区及び塩基性区に生臭抑制効果が認められ、37°C、1.5カ月間貯蔵すると3区とも生臭抑制効果が認められた。中性区を添加した場合肉はかなり褐変し、塩基性区の添加でもその濃度が高いと肉は少し褐変した。硫化水素を除いた他の成分の変化は僅かであった。上部空隙中のガス組成は酸性区を添加した缶詰に多量のメチルメルカプタンとジメチルサルファイドの存在が認められた。

中性区には多量のフラクトース、グルコースと微量のシュクロースの他に数種のアミノ酸と有機酸が微量含まれていた。塩基性区にはリジン、ヒスチジン、アルギニン等の塩基性アミノ酸と多量のクエン酸、リンゴ酸、ピログルタミン酸およびシュウ酸が含まれていた。

終りに当り本実験のために特別に黄寿トマト果実を栽培し、提供頂いた東洋食品研究所、宮崎正則博士に深謝致します。

## 文 献

- 1) 長田博光、竹内伊公子、森岡美智子：缶詰時報, 60, No. 9, 75, (1981).
- 2) 木村進：トマト加工品の品質改善講習会テキスト, p. 47, (1969).
- 3) 波多野博行：アミノ酸自動分析法, 化学同人 (1964).
- 4) J. K. Palmer and D. M. List: J. Agr. Food. Chem., 21, 903 (1973).
- 5) 実験化学講座, 23, 421, 439, 丸善, (1973).
- 6) 元広輝重、山下二郎、服部孝雄：食工誌, 23, 583 (1976).
- 7) 竹内伊公子：財団法人東洋食品研究所顧問会議事録, 19, 16 (1980).