

サバ、イワシ及びサンマ生肉並びに缶詰中の揮発性含硫化合物について

竹内伊公子・朽木由香子・長田 博光

Composition of Volatile Sulfur-containing Compounds in Raw and Canned Mackerels, Sardines and Mackerel Pikes

Ikuko Takeuchi, Yukako Kutsuki, Hiromitsu Osada

The black spots and stain often occur on the internal wall of canned foods, particularly, of canned baby clams, canned crab and canned tuna with brine. It is well known that the black spots and stain occur primarily by the reaction of hydrogen sulfide produced from the fish and shellfish with exposed iron or tin of internal surface of cans.

In this report, the contents of the volatile sulfur-containing compounds (VSC) in raw and canned mackerels, sardines and mackerel pikes were determined by using a GC equipped with a FPD, and the relation between the freshness of these fishes and the amount of the VSC in raw and canned materials was investigated, and the relation between the amount of the VSC and the formation of the black spots or stain on the internal wall of these canned fishes was also investigated.

As the freshness was lower, the hydrogen sulfide content was higher. The hydrogen sulfide content in mackerel was the lowest among the fishes examined and the formation of the black spots and stain on the internal wall of canned mackerel was not entirely recognized.

The hydrogen sulfide content in these canned fishes decreased slightly during storage.

水産物及び農産物にかかわらず、これらを缶詰にした場合、缶内面に硫化黒変の生じることがある。黒変成因物質としては缶詰のヘッドスペースガス中の揮発性含硫化合物 (VSC) の関与が考えられる。VSC中、特に硫化水素は缶内面のサイドシーム部や天蓋部などの露出金属と反応して、Black spotやStainを生ずることは古くから知られている¹⁾。

その他に黒変成因物質として、アスパラガス中の β 、 β' -ジチオールイソ酪酸²⁾、ルチン³⁾、鮭缶詰中のインドール核を有する有機化合物⁴⁾の関与などがいくつか報告されているが、その例は少ない。

VSC中、硫化水素やメチルメルカプタン類は缶詰の加熱殺菌工程中に内容物中の蛋白質や遊離の含硫アミノ酸などが分解して容易に生成するが、その他のVSC、例えば硫化カルボニル、二硫化炭素、硫化ジメチル及び二硫化ジメチルは、前駆物質イソチオシアネート類、メチルメチオニンスルホニウム塩及びS-メチルシスティンスルホキシドから分解生成することは容易に理解できるが⁵⁾、これら前駆物質の存在は魚貝類では確認されていない。

本報では、サバ、イワシ及びサンマ生肉並びにそれらの水煮缶詰中のVSC組成並びに含量について、また貯蔵中におけるそれらの変化を調べた。併せて、鮮度の違いによるVSC量の相異並びに市販缶詰中のVSC量について調べた。

実験方法

1. 試料

市販の生サバ、イワシ並びにサンマの購入直後のものを鮮度良好の試料とし、またそれぞれ室温に3時間放置して鮮度を低下させたものを鮮度不良の試料とした。

また、市販並びに当所で製造された缶詰を試料に供した。

2. 缶詰製造条件

鮮度良好及び生サバ、イワシ及びサンマを調理後、平2号のラッカー缶に220g詰め、60cm Hgで真空巻縮したのち、115°C、80分間加熱殺菌して、缶詰とした(この缶詰製造法を生詰法とした)。

また、生サバについては一部平2号のラッカー缶に220g詰め、100°C、30分間蒸煮脱水後、2%食塩水45gを添加して缶詰とした(この缶詰製造法を蒸煮法とした)。

3. 貯蔵条件

製造したそれぞれの缶詰を室温にし、3及び6カ月間貯蔵した。

4. 分析条件

揮発性塩基窒素(VBN)はConway法⁶⁾、硫化水素はAlmyらの方法⁷⁾、VSCは島津製作所製のガスクロマトグラフ(GC-3BFP)により測定した。

使用したガスクロマトグラフィの条件は、Table 1に示した通りである。

なお、VSCの標準試薬として、和光純薬製の二硫化炭素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル及び二硫化ジメチルのベンゼン溶液並びに製鉄化学製の硫化カルボニル及び硫化水素の窒素混合標準ガスを用いて定量曲線を作成、島津製作所製のデータ処理装置(クロマトパック:C-R2A)で試料中のVSCを定量した。

Table 1. Conditions of gas chromatography

Instrument	Shimadzu GC-3BFP
Detector	FPD
Column	0.3 X 300 cm 25% 1,2,3-Tris(2-cyanoethoxy) propane
Carrier gas	Nitrogen
Column temp.	70°C
Inject temp.	100 °C
Nitrogen gas flow	1 Kg/cm ²
Hydrogen gas flow	0.6 Kg/cm ²
Air	1 Kg/cm ²

5. VSCの捕集

ホモジナイズした試料を適当量秤取し、水35mlを加え、100ml容量の2つ口フラスコに移し入れ窒素ガス100ml/minの流速で10分間通気して、1、2、3-TCEPを詰めたU字型濃縮管に、液体酸素で冷却してVSCを捕集した。

6. VSCのGC-3BFPへの導入

島津製作所製の加熱導入装置(FLS-1)を用いて、VSCを捕集したU字型濃縮管からGC-3BFPへ間接導入した。

実験結果と考察

1. 生サバのVSCの含量

鮮度良好及び不良の生サバのVSC含量をTable 2に示した。

鮮度不良の生サバは、鮮度良好のものとは比べて、pH及びVBN値は僅かに高い値を示した。VSCとして、硫化カルボニル、硫化水素、メチルメルカプタン、二硫化炭素、硫化ジメチル及び二硫化ジメチルを検出した。そのうち、硫化カルボニル、硫化水素及びメチルメルカプタン量は、鮮度が低下すると著しく増加したが、硫化ジメチル及び二硫化ジメチル量は極めて少なく、鮮度による変化は余りみられなかった。

2. サバの蒸煮肉のVSC含量

鮮度良好及び不良の生サバをそれぞれ蒸煮し、それらのVSC含量をTable 2に示した。

両者共に、蒸煮によってVBN量及び硫化カルボニル、硫化水

素及びメチルメルカプタンなどのVSC量は著しく減少した。その原因として、蒸煮工程でこれら揮発性物質が気散したためと考えられる。

3. 生イワシ及びサンマのVSC含量

鮮度良好のイワシ及びサンマ生肉のVSC含量をTable 3に示した。

鮮度良好のイワシ及びサンマ生肉のpH及びVBN値は、Table 2に示した鮮度良好のサバ生肉のそれに比べて、かなり高い値を示した。また、イワシ及びサンマ生肉共に、鮮度が低下するとこれらの値は、より顕著に高い値を示した。

鮮度不良のイワシ及びサンマ生肉では、鮮度良好のそれらに比べて、VSC中硫化カル

Table 2. Relation between freshness and volatile sulfur-containing compounds of raw and pre-cooked mackerels

	(μg/100g)			
	Raw		Pre-cooked	
	1*	2**	1*	2**
COS	12.2	25.3	5.7	9.0
H ₂ S	4.0	10.3	2.4	9.1
CS ₂	TR	TR	0.2	0.2
CH ₃ SH	0.4	1.4	0.2	0.3
(CH ₃) ₂ S	TR	TR	TR	TR
(CH ₃) ₂ S ₂	TR	TR	TR	TR
pH	5.82	5.99	6.09	6.14
VBN(mg%)	10.7	11.2	6.9	7.6

* Fresh mackerel.

** Unfresh mackerel.

Table 3. Relation between freshness of raw sardine and mackerel pike and their volatile sulfur-containing compounds content

	(g/100g)			
	Sardine		Mackerel pike	
	1*	2**	1*	2**
COS	11.5	9.0	24.5	39.0
H ₂ S	11.0	322.0	12.0	280.1
CS ₂	4.2	0.4	0.5	0.3
CH ₃ SH	TR	1.7	TR	0.3
(CH ₃) ₂ S	1.3	1.3	0.3	0.1
(CH ₂) ₂ S ₂	0.3	TR	TR	TR
pH	5.99	6.16	6.16	6.65
VBN(mg%)	12.1	24.4	7.5	12.9

* Fresh material.

** Unfresh material.

ボニル、硫化水素及びメチルメルカプタン量はいずれも多く含まれ、特に硫化水素量の増加が著しかった。その原因は、これらの魚種の違いによると考えられる。

4. 生詰並びに蒸煮法で製造したサバ缶詰中のV S C含量

缶詰製造直後並びに室温貯蔵1、3及び6カ月経過のサバ水煮缶詰中のV S C含量の変化をTable 4に示した。

Table 4. Changes in volatile sulfur-containing compounds content in canned mackerel during storage (μ g/100g)

	Storage period (months)							
	0		1		3		6	
	R *	S**	R *	S**	R *	S**	R *	S**
Fresh mackerel								
COS	10.6	9.2	16.5	8.1	27.6	21.1	18.8	14.0
H ₂ S	33.8	60.5	55.4	36.3	172.8	173.8	174.8	185.0
CS ₂	0.6	1.3	0.7	0.6	1.9	1.8	3.8	3.0
CH ₃ SH	2.1	1.9	1.3	TR	5.8	7.5	3.9	3.8
(CH ₃) ₂ S	2.3	2.5	1.9	2.3	4.8	5.1	4.9	4.0
(CH ₃) ₂ S ₂	0.2	0.5	0.2	0.2	0.1	0.1	0.3	0.2
pH	6.28	6.06						
VBN(mg%)	16.7	16.4						
Unfresh mackerel								
COS	15.9	12.8	10.9	6.4	20.4	18.9	8.6	9.6
H ₂ S	59.6	64.9	48.1	53.3	173.6	172.7	183.0	182.9
CS ₂	0.8	0.6	0.7	0.4	1.4	1.7	1.8	2.9
CH ₃ SH	3.2	3.0	1.3	TR	5.8	5.9	4.4	3.3
(CH ₃) ₂ S	2.3	2.5	2.5	1.5	3.9	5.1	7.7	4.5
(CH ₃) ₂ S ₂	0.2	0.4	0.2	1.5	0.1	0.2	0.3	0.3
pH	6.30	6.22						
VBN(mg%)	18.9	20.6						

* Raw mackerel meat was packed in Flat No 2 cans.

** Pre-cooked mackerel meat was packed in Flat No 2 cans.

缶詰製造直後では、鮮度良好及び不良のサバ生肉並びに蒸煮肉による水煮缶詰のpH、VBN及びV S Cのいずれも、Table 2に示したサバ肉及び蒸煮肉のそれに比べて高い値を示した。V S C中、特に硫化カルボニル及び硫化水素が著しい量を示した。

V S C中、硫化カルボニル及びメチルメルカプタンの量が、生詰及び蒸煮法の製造による違いがみられ、蒸煮法がより低い値を示した。硫化水素量は、製造直後のみ生詰及び蒸煮法による違い、鮮度による違いがみられ、鮮度不良の原料による及び蒸煮法による水煮缶詰がより高い値を示した。

1カ月経過すると、その値はバラツキが大きく、3～6カ月経過では、その値は著しく増加したが、鮮度の違い、製造法による違い及び貯蔵による変化はみられなかった。

缶内面硫化黒変の生成は、室温貯蔵6カ月経過後も全く認められなかった。硫化黒変は、硫化水

素と缶内面に露出した鉄や錫との結合により生成すると考えられるが、Table 4 に示した様に、缶内に多量の遊離の硫化水素を検出したにもかかわらず、サバ水煮缶詰では硫化黒変の生成はみられなかった。この原因として、サバ魚肉中の何らかの成分（例えば脂肪……）が黒変抑制に関与していると考えられる。

5. イワシ及びサンマ水煮缶詰中のV S C含量

製造直後並びに室温貯蔵1及び3カ月経過のイワシ及びサンマ水煮缶詰中のV S C含量の変化をTable 5 に示した。

イワシ及びサンマ水煮缶詰の製造直後のV S C、特に硫化カルボニル、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル及び二硫化ジメチルのいずれも、またpH及びVBN値も、イワシ及びサンマ生肉のそれに比べて高い値を示した。イワシ缶詰中の硫化水素量は、製造直後に比べて1カ月経過後に著しく増加し、鮮度の違いによる差もみられた。サンマ缶詰中の硫化水素量は、イワシ缶詰に比べてやや少ない量であったが、イワシ缶詰同様に鮮度の違いによる傾向を示した。

鮮度良好、不良のイワシ及びサンマ水煮缶詰のいずれも、貯蔵中に硫化水素量が著しく増加したが、サバ水煮缶詰の場合と同様に缶内面硫化黒変の生成は全く認められなかった。

サバ、イワシ及びサンマ水煮缶詰では、このように多量の硫化水素の生成にも

かかわらず、缶内面硫化黒変が生成しなかった理由として、缶内面の露出した鉄や錫の有無だけでなく、これらサバ、イワシ及びサンマ魚肉中に硫化黒変の生成を抑制する物質の存在が考えられる。

6. 市販缶詰並びに当所で製造した各種缶詰中のV S C含量

市販缶詰並びに当所で製造した各種缶詰のpH及びV S C含量と缶内面硫化黒変の度合との関係をTable 6 に示した。

アサリ、マグロ及びサバの水煮並びに味付缶詰のpH及びV S C、特に硫化水素量を比べると、それぞれの味付缶詰のpHは低く、硫化水素量の生成も少なかった。缶内面硫化黒変の生成も味付

Table 5. Changes in volatile sulfur-containing compounds content in canned sardine and mackerel pike ($\mu\text{g}/100\text{g}$)

	Storage period (months)					
	0		1		3	
	1*	2**	1*	2**	1*	2**
Sardine						
COS	57.0	79.0	49.0	54.0	50.5	64.5
H ₂ S	308.0	307.0	611.0	662.0	603.9	676.9
CS ₂	0.4	0.3	0.8	0.7	0.7	1.0
CH ₃ SH	1.9	1.9	1.4	2.2	1.7	3.0
(CH ₃) ₂ S	1.4	1.4	2.7	3.7	2.7	2.7
(CH ₃) ₂ S ₂	0.1	0.1	TR	0.1	0.2	0.1
pH	6.09	6.12				
VBN(mg%)	18.4	20.7				
Mackerel pike						
COS	85.0	86.0	57.8	74.1	124.7	110.7
H ₂ S	322.0	320.0	249.4	369.7	491.2	672.2
CS ₂	TR	0.5	0.5	0.6	1.0	0.9
CH ₃ SH	2.0	2.0	1.6	2.6	3.6	3.2
(CH ₃) ₂ S	1.4	1.4	2.7	2.7	2.8	2.7
(CH ₃) ₂ S ₂	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4
pH	6.43	6.51				
VBN(mg%)	28.4	28.7				

* Fresh material.

** Unfresh material.

Table 6. Relation between volatile sulfur-containing compounds content in canned fishes and shellfishes and degree of blackening on internal wall of those

	pH	VSC content ($\mu\text{g}/100\text{g}$)						Degree of blakening
		COS	H ₂ S	CS ₂	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ S ₂	
In brine								
Cuttlefish	6.50	5.6	41.2	TR	0.37	0.25	0.13	-
Baby clam	6.02	0.1	180.3	TR	3.41	1.76	0.52	++
Salmon	6.33	4.3	162.9	0.72	1.40	1.72	0.29	+++
Cod	6.79	2.0	184.1	0.21	TR	0.01	TR	+
Mackerel	6.05	10.0	136.5	0.25	0.24	0.09	0.01	-
Albacore	6.12	5.8	184.8	1.20	2.00	1.64	0.03	++
Schrimp	6.54	4.7	183.0	0.24	1.37	1.17	TR	-
Antartic								
krill	6.15	2.4	30.9	0.08	0.08	0.34	0.01	-
Kaniashi								
kamaboko	6.87	10.4	133.2	0.20	1.10	0.05	0.07	+
Taraba gani	6.89	6.1	41.1	0.20	TR	0.05	0.03	++
In seasoning								
Cuttlefish	5.61	5.5	35.0	TR	0.37	0.26	0.10	-
Mackerel	5.91	6.1	39.7	0.25	0.22	0.85	0.01	-
Albacore	5.78	5.8	86.1	1.20	2.20	1.81	0.09	-
Baby clam	5.81	0.6	74.3	2.24	4.08	1.44	0.12	-
In oil								
Antartic								
krill	7.26	3.8	32.5	0.09	TR	0.43	TR	-
Mackerel	6.20	2.3	75.5	0.57	TR	0.27	0.01	±

缶詰ではみられなかった。

アサリ、マグロ及びサケ水煮の pH は高い値を示し硫化水素量も極めて多かった。そして缶内面に+から+++程度の硫化黒変の生成がみられた。

一方、サバ及び小エビ水煮缶詰の pH は高く、硫化水素量もかなり多かったが、缶内面硫化黒変の生成はみられなかった。

タラバガニ水煮缶詰の pH が高く、缶内面硫化黒変の生成も著しかったが、硫化水素量は少なかった。その理由として、硫化水素が缶内面塗料、C - エナメルに吸収されたためと考えられる。

カニ足カマボコ缶詰の pH が高く、硫化水素量もかなり多かった。また、ラップ部に硫化黒変の生成がみられたが、この硫化黒変は Black spot とみられ、アサリ、マグロ及びサケ水煮缶詰のサイドシーム部に生成した硫化黒変の Stain とは明らかな違いがみられた。

この様に、缶内面硫化黒変の生成は、魚貝類味付缶詰では全くみられないが、これらの水煮缶詰では、かなり度合の硫化黒変を生成した。タラバガニ缶詰の様に塗料の影響で硫化水素量が少ない

と考えられる例とは逆であるが、サバ水煮缶詰の場合、硫化水素の生成が多いにもかかわらず、硫化黒変の生成はみられなかった。

要 約

サバなどの生肉及び缶詰肉中の揮発性含硫化合物（V S C）をGC - F P Dにより検索した。

1. 魚肉中のV S Cとして、硫化カルボニル、硫化水素、二硫化炭素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル及び二硫化ジメチルが検出された。
2. サバ、イワシ及びサンマ生肉について、V S C量と鮮度との関係を明らかにした、鮮度が低下したサバでは、鮮度良好のものに比べてpHが高く、V B N及びV S C量が多かった。イワシ及びサンマでは、V S C、特に硫化水素量がかなり多く、魚類の違いによって鮮度の低下が異なり、V S C量に明らかな差がみられた。
3. 鮮度良好及び不良の生サバ並びにそれぞれの蒸煮肉のpH、V B N及びV S C量を比較した。鮮度良否に関係なく、蒸煮肉のpHは高いが、V B N及びV S C量は減少して、明らかな違いがみられた。
4. サバ、イワシ及びサンマ缶詰肉中のV S C量は、生肉に比べてかなり増加がみられた。
5. サバ水煮缶詰では、貯蔵3カ月経過すると、著しく硫化水素を生成し、イワシ及びサンマ水煮缶詰についても、同様の傾向がみられたが、これらのいずれにも、缶内面に硫化黒変の生成はみられなかった。
6. 市販缶詰及び当所で製造した缶詰中、サバ、マグロ及びアサリ味付缶詰では、硫化水素量は少なく、缶内面硫化黒変は全くみられなかった。マグロ、アサリ及びサケ水煮缶詰中の硫化水素量は極めて多く、硫化黒変もかなり生成していた。硫化水素量の多かったサバ水煮缶詰では、硫化黒変の生成はみられず、硫化水素量と硫化黒変の生成との相関関係は認められなかった。

文 献

1. 日本缶詰協会編：「缶詰製造講義 第1巻」, p 366 (1961).
2. Jansen, E. F.: *J. Biol. Chem.*, 176, 657 (1948).
3. Lueck, R. H.: *J. Agric. Food Chem.*, 18, 607 (1970).
4. 山田紀作, 田中端穂: 缶詰時報, 37, 72 (1958).
5. 白木善三郎: 「食品のにおい」, 光琳書院, p 200 (1969).
6. 厚生省編: 「衛生検査指針 第3巻」, p 13 (1960).
7. Almy, L. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1381 (1925).