缶詰魚肉の K 値†

野本正雄*・大野 孝*・大橋 実**

Determination of *K* Value of Canned Fish Meat

Masao NOMOTO*, Takashi OHNO* and Minoru OHASHI**

* Kokusai Gakuin Saitama Junior College, 2-5,
Kishiki-cho, Ohmiya-shi, Saitama 330

** Moritex Laboratories Inc., 8-9, Sakuragaoka-cho,
Sibuya-ku, Tokyo 150

We determined the *K* values of canned fish meat, using a freshness meter, a kind of enzyme sensor, the accuracy of which was confirmed to be sufficient. The *K* values of canned pink salmon were extremely high, but unusual flavor was not detected. The *K* values of canned mackerel were also high. Any enzyme inhibitors, which might be extracted from fish or can during autoclave-treatment and induce the high *K* value when the enzyme reagent was applied, were not detected. From the results obtained, it was suggested that the unexpectedly high *K* values of canned fishes reflected the storage conditions of the raw materials. The freshness of the raw materials was also discussed on the basis of the values of IMP ratio calculated from $IMP(\%) \approx 100 - K(\%)$.
(Received Oct. 6, 1987)

市販鮮魚商品の魚肉中の ATP 分解物を分別定量して K 値[†]を求め、この値から鮮度を判定する方法は、実用性の高い科学的判定法として広く普及している。K 値の測定法として色々な方法が考案されているが、最も注目されている方法は、酵素反応と電気化学的デバイスを組み合わせた酵素センサー法である¹⁾。最近、この方式による簡易型の鮮度測定用装置がオリエンタル電気(株)によって開発され、1984 年末から“鮮度測定器 KV-101”²⁾として市販されるに至った。

著者らは前報³⁾で、この装置(以下、鮮度測定器と呼ぶ)の測定精度を検討し、さらに K 値による市販鮮魚商品の鮮度評価について報告したが、本報では魚肉缶詰商品について K 値測定を試みた。

生肉を直接缶につめるサケやサバの缶詰製造工程では、

高温滅菌によって魚肉中の酵素はすべて失活するが ATP 関連化合物はこの温度では安定なため、製品の K 値は滅菌直前の原料鮮魚の K 値をそのまま保持しているものと考えられる。従って、缶詰魚肉の K 値を測定すれば、原料の鮮度を推測できる。以下、鮮度測定装置を使用して実施した実験結果について報告する。

ATP 分解物の測定に基づく缶詰魚肉の品質評価に関して、HUGHES ら⁴⁾は水煮缶詰肉の ATP 分解物の Hx と原料魚の鮮度との関係について報告した。その後、藤井ら⁵⁾⁶⁾、徳永ら⁷⁾、および飯田ら⁸⁾はさらに詳細な検討を行い、マス、サバ、サケなどの原料魚肉と水煮缶詰肉の IMP、HxR および Hx を酵素法で定量して、これら 3 成分の IMP + HxR + Hx に対する比率(IMP 比、HxR 比、Hx 比)が、缶詰魚肉の味覚鑑定結果と強い

† 鮮度測定用酵素センサーの測定精度と鮮魚商品の K 値測定への応用(前報、文献3))

* 国際学院埼玉短期大学(〒330 大宮市吉敷町 2-5)

** モリテックス研究所(〒150 東京都渋谷区桜丘 8-9)

+ $K \text{ value } (\%) = (HxR + Hx) \times 100 / (ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx)$

Abbreviation: ATP (adenosine-triphosphate), ADP (adenosine-diphosphate), AMP (adenosine-monophosphate), IMP (inosine-monophosphate), HxR (inosine), Hx (hypoxanthine).

相関を示すことを報告している。著者らも K 値から IMP 比の近似値を算出し、これらの報告との対比を試みた。

実験材料および実験方法

1. 装置および測定法

使用した装置は、オリエンタル電気(株)の鮮度測定器 KV-101 である。測定操作は、同社の取扱説明書に従って実施した。精度検定には、同社製の標準液 (ATP, ADP, AMP, IMP, HxR, Hx の混合溶液、表示 K 値 45%) を用いた。

2. 魚肉缶詰および抽出法

魚肉缶詰は、大宮市内で無作為に購入した、国内大手水産会社 A 社、B 社、C 社の水煮缶詰で、魚種はカラフトマス (pink salmon, *Oncorhynchus gorbusha*) とマサバ (mackerel, *Scomber japonicus*) の 2 種である。測定部位は液汁および背側普通肉である。背肉は約 2g を採取し、皮を除き、4 ml の 10% トリクロロ酢酸を加えて乳鉢中でよく摺りつぶした後、東洋ろ紙 No. 6 でろ過する。ろ液にメチルレッドを加え、水酸化カリウム溶液で中和して抽出液を調製し、密栓、冷凍して測定日まで保存した。

3. 精度検定用鮮魚試料および抽出法

鮮魚試料は、大宮市内の小売店で無作為に購入したマイワシ (sardine, *Sardinia melanosticta*)、マアジ (horse mackerel, *Trachurus japonicus*) およびサンマ (saury pike, *Cololabis saira*) である。背側普通肉からの抽出液は、前項 2 と同様の操作で調製した。

4. 缶詰モデル実験用マサバ鮮魚および抽出法

マサバ鮮魚も大宮市内の小売店から無作為に購入した。骨皮付試料を調製する場合には、内蔵を除去したマサバ

一尾の胴体部分を幅 1 cm の間隔で 6 等分に輪切りにしたものの一片を用い、対照の骨皮除去試料の調製には、上記に隣接する輪切り肉から骨皮を取り除いた一片を用いた。これら一対の試料をそれぞれ同容量の魚肉缶詰の空き缶に入れ、サランラップで室閉し、120℃ で 30 分間、オートクレーブ中で加熱処理する。別の一対の試料はそれぞれ同容量のピーカーに入れ、同様にオートクレーブで処理する。残りの一対は加熱処理を行わず生試料として使用する。これらの 6 種のマサバ試料から、それぞれの抽出液を調製する方法は、前項 2 と同様である。

実験結果および考察

1. 測定装置の精度検定

鮮度測定器 KV-101 による K 値が内山らのカラムクロマト法⁹⁾による K 値と高い相関性をもち²⁾、また測定精度も良いことは前報³⁾で報告したが、さらに測定偏差値を再確認するために、標準液と鮮魚試料について検定を行った。実験結果を Table 1 に示す。いずれの場合にも、この装置の使用目的から考えて、十分な再現性が得られた。また、標準液添加量を変えて作成した検量線も、添加量と酸素消費量の相関について、良好な直線関係を示した。

2. 市販缶詰魚肉の K 値について

国内大手水産会社 A 社、B 社、C 社が市販しているカラフトマス水煮缶詰およびサバ水煮缶詰を無作為に購入し、これら缶詰魚肉の K 値を計測した。測定結果を Table 2 および Table 3 に総括する。また、加工原料の場合には、漁獲から加工までの時間経過中に ATP, ADP, AMP はほぼ消失する⁹⁾ことから、K 値は近似値として $K(\%) \approx 100 - \text{IMP 比}(\%)$ として示されるので、この式から算出した IMP 比をそれぞれの表に付記

Table 1 Examination of accuracy of the freshness sensor

Assay number	Sample	K value (%) obtained*			
		n	mean	SD	CV(%)
1	standard solution**	10	45.4	2.02	4.4
2	standard solution**	10	44.3	2.46	5.6
3	horse mackerel	10	11.5	1.45	12.6
4	sardine	10	7.3	1.11	15.2
5	saury pike (1)	10	30.7	1.49	4.9
6	saury pike (2)	10	42.5	2.48	5.8

*The K value (%) obtained was the mean value of each 10 times measurement.

** standard solution : $K(\%) = 45$ solution composed of 0.75 mM ATP, ADP, AMP, IMP each and 1.2 mM HxR, Hx each.

Table 2 Comparison of *K* values of canned pink salmon

Maker	Date of manufacture	Date of assay	<i>K</i> value(%)*	IMP ratio(%)**
A	'86.6.12.	'86.10.18.	74.4	25.6
"	'86.5.31.	'86.11.15.	73.1	26.9
"	'86.6.04.	'86.11.15.	70.2	29.8
"	'86.6.13.	'86.11.15.	73.0	27.0
"	'86.6.22.	'86.11.15.	80.8	19.2
B	'86.6.08.	'86.10.18.	74.4	25.6
"	'86.6.26.	'86.11.15.	77.3	22.7
"	'86.7.15.	'86.11.15.	67.5	32.5
"	'86.7.31.	'86.11.15.	63.9	36.1
"	'86.8.08.	'86.11.15.	71.9	28.1
C	'86.5.13.	'86.10.18.	60.6	39.4
"	'86.3.19.	'86.10.18.	66.8	33.2
"	'86.6.16.	'86.10.18.	63.2	36.8
"	'86.7.13.	'86.10.18.	61.8	38.2

* The *K* values are the mean values of duplicate measurement.

** The IMP ratio was calculated as follows : $IMP(\%) \div 100 - K(\%)$.

Table 3 Comparison of *K* values of canned mackerel

Maker	Date of manufacture	Date of assay	<i>K</i> value(%)*	IMP ratio(%)**
A	'86. 1.18.	'86.12.17.	42.5	57.5
"	'86. 2.08.	'86.12.15.	44.5	55.5
B	'86. 2.27.	'86.12.17.	45.3	54.7
C	'85.12.14.	'86.12.17.	48.9	51.1
"	'86. 1.20.	'86.12.06.	34.8	65.2

* The *K* values are the mean values of duplicate measurement.

** The IMP ratio was calculated as follows : $IMP(\%) \div 100 - K(\%)$.

した。

カラフトマス缶詰魚肉の *K* 値はかなり高く、60~80% の数値を示している (Table 2)。供試した 3 社の製品間では特に顕著な差異は見られず、C 社の製品が若干低い値を示しているように思われる。各社製品の製造年月日による差異も認められなかった。内山らに鮮魚の鮮度評価基準¹⁰⁾¹¹⁾を適用すると、これらの *K* 値は鮮度が著しく低下した魚肉のそれに相当するものである。前報³⁾で述べた鮮魚商品 (マアジ、マイワシ) の保蔵試験では、*K* 値が 50% を超えると明らかな異臭が感知された。しかし、これらの缶詰魚肉では異臭や異味は感じられなかった。

一方、藤井らの報告⁶⁾を参照して、IMP 比から Table 2 の結果を検討すると、C 社の IMP 比はいづ

れも 30% 台の値を示し、漁獲後 24 時間以内の原料から製造されたものの値に相当する。また、A 製品の IMP 比は一例を除いて 20% 台の値を示し、24 時間以上放置された、鮮度の落ちた原料から製造された製品の値に相当する。

サバ缶詰についても 40% 台の *K* 値が計測され (Table 3)、内山らの鮮魚評価基準¹⁰⁾¹¹⁾からは高鮮度品とは言えない。

なお、藤井らの報告⁶⁾では、缶詰製造中の酵素による IMP の分解によって、缶詰肉の IMP 比は原料肉に比べて約 20% 低くなると述べられている。しかし、我々の行ったモデル実験では、加熱操作の前後における *K* 値の大幅な変化は見られなかった (Table 4 参照)。この相異は加熱滅菌工程における温度上昇の経時変化の違

Table 4 Comparison of K values of mackerel with or without autoclave-treatment

Sample*		K value (%) obtained**		
heating	bone & skin	exp. 1	exp. 2	exp. 3
raw meat	without	26.9	32.1	10.9
"	with	28.3	28.6	17.9
heated in a can	without	30.7	30.2	13.3
"	with	37.0	30.0	23.9
heated in a beaker	without	30.0	30.0	16.7
"	with	35.1	33.3	26.7

*Some samples contained in a can or a beaker are treated in an autoclave at 120°C for 30 min, together with or without bone and skin. As the control, raw fish meat was employed, with or without bone and skin.

**The K values are the mean values of duplicate measurement. Each experiment was repeated over three times.

いによるものと思われる。したがって、市販缶詰の原料鮮度を K 値から判定する場合、厳密には、製造現場の滅菌工程における原料肉温度の経時変化、IMP 分解酵素の熱安定性と作用至適温度などを検討する必要があるように思われる。

3. K 値測定に影響する酵素阻害物質の存在について

前述のように、鮮度測定器で計測した缶詰魚肉の K 値は、生鮮魚肉の鮮度評価基準を大幅に超えるものであった。そこで著者らは、缶詰を高温滅菌する際に何らかの物質が魚の皮や骨、あるいは缶などから溶出し、鮮度測定器に利用する酵素の働きを阻害するために、異常な K 値を招来するのではないかと考えて、一つのモデル実験を試みた。この実験試料には、カラフトマスが入手できなかったため、市販のマサバ鮮魚を用いた。小売店から購入したマサバ一尾から、実験材料・実験方法の項に述べたような方法で、ほぼ均質な試料 6 片を切り取り、骨皮付群と骨皮除去群の各 3 片 2 群を調製する。これをさらにオートクレープ処理して、ピーカー内加熱処理試料、空き缶内加熱処理試料、無処理生試料の 6 試料とし、それぞれの抽出液の K 値を鮮度測定器で計測した。この実験は別個のマサバ個体について 3 回繰り返して実施し、得られた実験結果を Table 4 に総括した。

Table 4 から明らかなように、鮮度測定器の測定偏差の範囲で、上記の 6 試料群の K 値はほぼ同水準の測定値を示し、特定の試料群の K 値が顕著に高いという結果は得られなかった。このことは、マサバの骨や皮からの加熱抽出物、あるいは缶詰空き缶からの溶出物中には、鮮度測定器に使用する酵素を阻害するような因子が存在しないことを示唆するものである。

4. 魚肉缶詰の原材料の鮮度について

カラフトマスやサバの水煮缶詰は、高温滅菌工程を経て製造されている。この加熱工程で魚肉中の酵素はすべて失活するから、それ以後の ATP 系化合物の分解は完全に停止する。従って、市販水煮缶詰の魚肉の K 値は、加熱工程直前の使用原料の K 値をそのまま保持していると考えられる。

これらの市販缶詰魚肉の K 値を鮮度測定器で計測したところ、異常に高い測定値が得られた。また、原料魚の骨や皮、あるいは缶材料からの熱抽出物中には、鮮度測定器による測定値を高めるような特異な因子が存在するという確認は得られなかった。従って、鮮度測定器で計測された K 値は、加熱工程直前の原料魚肉の K 値に対応したものと推定できる。

しかし、加熱工程の条件によっては、工程中に酵素による IMP の分解が進み、IMP 比が低下する（K 値が上昇する）という報告⁶⁾もあることから、K 値による缶詰肉の鮮度評価を行う場合には、製造現場の加熱工程における原料魚肉の経時的温度変化の実状、IMP 分解酵素の熱安定性や作用至適温度との相関などについて、配慮する余地があるように思われる。今後さらに、魚肉缶詰メーカーおよびその評価機関などにおける詳細なデータの蓄積と検討を期待するものである。

要 約

鮮度測定器 KV-101 を利用してカラフトマスおよびマサバ水煮缶詰魚肉の K 値を測定し、原料魚の鮮度推定を試みた。また、得られた K 値から近似的に IMP 比を算出し、既往の研究結果との対比を行った。

(1) 大手 3 社のカラフトマス水煮缶詰魚肉の K 値は全体に高い測定値を示した。中でも A 社の製品が 70% ~80% の K 値を示したのに対し、C 社の製品はすべて 60% 台の K 値に留まり、両者の間に差異が認められた。なお、B 社製品の K 値は両者の中間値を示した。サバ水煮缶詰の K 値も 40% 台の高い測定値を示した。

(2) 缶詰の加熱滅菌時に酵素阻害物質が溶出し、鮮度測定器の計測精度に影響する可能性を検討したが、そのような因子の存在は確認されなかった。

(3) オートクレープ処理によるモデル実験では、加熱工程の前後における K 値の大幅な上昇は認められなかった。この実験結果と既往の文献⁶⁾との対比から、K 値による缶詰商品の鮮度評価に当たっては、製造現場における加熱滅菌工程の実情も配慮する必要があることが示唆された。

この実験を行うに当たり、鮮度測定器の貸与、試薬の提供、操作指導などを頂いたオリエンタル電気(株)、オリエンタル酵母工業(株)の関係者各位に感謝します。また、研究の実施に関し格別のご配慮を頂いた本学学長大野誠博士に謝意を捧げます。なお、K 値測定を分担した原沢めい子、中田典江、戸谷美津子、海老名直美、大塚妙子ら本学卒業生の各位に感謝します。

文 献

- 1) 渡辺悦生：計測技術，15，1 (1987)。
- 2) 大橋 実・宇津木義雄：魚の低温貯蔵と品質管理，水産学シリーズ 60 巻，日本水産学会編（恒星社厚生閣，東京），p 48，1986。
- 3) 野本正雄・大野 孝：日食工誌，34，1310 (1987)。
- 4) HUGHES, R.B and JONES, N.R.: *J. Sci. Fd. Agr.*, 17, 434 (1966)。
- 5) 藤井 豊・野口栄三郎・蘇 国雄：日水誌，34，1031 (1968)。
- 6) 藤井 豊・広瀬孔孝・手塚 久・野口栄三郎：日水誌，35，665 (1969)。
- 7) 徳永俊夫・飯田 遥・中村弘二・寺野重造・古川 剛・佐藤耕一・星野智巻：東海水研報，107，1 (1982)。
- 8) 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：東海水研報，107，11 (1982)。
- 9) 内山 均・角田聖齊：日水誌，50，263 (1984)。
- 10) KARUBE, I., MATSUOKA, H., SUZUKI, S., WATANABE, E. and TOYAMA K.: *J. Agric. Food Chem.*, 32, 314 (1984)。
- 11) 内山 均・江平重男・加藤 隆：魚の品質，水産学シリーズ 4 巻，日本水産学会編（恒星社厚生閣，東京），p. 81，(1981)。
- 12) 内山 均・江平重男・小林 宏・清水 亘：日水誌，36，177，(1970)。

(昭和 62 年 10 月 6 日受理)