魚類缶詰中の ATP 分解物と品質の関係—I.

マス・サバ水煮缶詰中の ATP 分解物
と検査等級***

藤井 豊・野口栄三郎・蘇 国雄

(1968 年 8 月 7 日受理)

Relation Between the Quality of Canned Fish and Its Content of
ATP-breakdowns—I.ATP-breakdowns in Canned Pink Salmon and Mackerel
in Relation to their Inspection Grades

Yutaka FUJII*, Eizaburo NOGUCHI*, and Kuo-Hsiung SU**

As was shown in the previous paper¹⁾, the composition of ATP broken-down compounds in a canned fish clearly correlates the freshness of the raw fish used. The present paper deals with a correlation between the composition of ATP-breakdowns in canned fish samples and their inspection grades judged by their odour. The analysis for Hx, HxR and IMP was carried out using 5'-nucleotidase (or alkali phosphatase) in addition to nucleoside phosphorylase (EHIRA²⁾) and xanthine oxidase (JONES³⁾).

In the case of canned pink salmon a ratio of Hx (moles/g) to Hx+HxR+IMP (moles/g) corresponded to its inspection grade; the larger the ratio was, the less favorable the odour was (Fig. 5). In the case of mackerel, however, a ratio of IMP to Hx+HxR+IMP correspond better than that applying Hx as the numerator instead of IMP (Fig. 6).

From the above findings it was proposed that the analytical data of ATP-breakdowns in a canned fish may be adopted as an index of its quality.

われわれは、先に、ATP 分解物の構成のパターンが原料魚肉とその缶詰製品との間で、直線的な強い相関を示すことを認め、缶詰中の ATP 分解物の構成のパターンから原料魚の鮮度を推定できると述べたが¹⁾、一方、魚類缶詰では、原料魚の鮮度が製品の品質に強く影響することが広く知られている。このため、缶詰中の ATP 分解物の分析値から製品の品質の推定も可能ではないかと考え、先ず、マスおよびサバ水煮缶詰について、ATP 分解物の分析値と、現在缶詰の品質の表示に用いられている、日本缶詰検査協会で実施された香味についての検査等級との関係を調べた。

品質の観点から魚類缶詰中の ATP 分解物を調べた報告としては、僅かにニシンについて、原料肉と水煮缶詰中との Hx 量の間に直線関係を認めた HUGHES ら²⁾の研究がみられるのみである。しかし、KASSEMSARN

東海区水産研究所業績 B 495

* 東海区水産研究所 (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Chuo-ku, Tokyo, Japan)

** 東京教育大農学部食品製造化学教室 (Lab. Food Technol. Fac. Agri. Tokyo Univ. Education, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

*** 本報では以下の略号を使用する。

ATP: アデノシン 3 磷酸	IMP: イノシン酸	HxR: イノシン
ADP: アデノシン 2 磷酸	CMP: シチジル酸	Hx: ヒポキサンチン
AMP: アデニル酸	UMP: ウリジル酸	

ら³⁾や竹田ら⁴⁾によつても認められているように、魚肉中の Hx と HxR の蓄積状態は魚種によつて著しく異なっていること、また、魚肉中の ATP 分解物の含量も魚種⁵⁾や生理的条件の違い⁶⁾によつて、大きく変わることが知られているので、HUGHES らが用いた Hx 量のみによる追跡では、広範囲な魚種についての考察は困難と思われる。そこで本報では、ATP の分解物として Hx ばかりでなく、HxR および IMP も合せて分析した。

実験方法

試料 日本缶詰検査協会横浜検査所で検査された、マス (*Oncorhynchus gorbusha*) およびサバ (*Scomber japonicus*) 水煮缶詰の普通肉 3g を 5% 冷却過塩素酸溶液で抽出し、常法に従つて、一定容にしたものを -20°C で凍結保存して ATP 分解物の分析にあてた。また、普通肉 5g を蒸留水で抽出し、一定容としたものを揮発性塩基窒素 (VB-N) の分析にあてた。なお、試料缶はマスは平 2 号および 3 号缶、サバは 2 号および 4 号缶であつた。

分析方法 ATP 分解物の分析はカラム回転式迅速定量法⁵⁾ および酵素法を用い、VB-N の分析は CONWAY ら⁷⁾の微量拡散法によつた。

酵素法については、Hx が酸化して生ずる尿酸を $290\text{m}\mu$ の吸光値から求め、Hx 量を算出する JONES ら⁸⁾の xanthine oxidase 法や、さらに、nucleoside phosphorylase を併用して Hx と HxR を同時に定量する江平ら⁹⁾の方法があるが、本報では、上記 2 種の酵素の外に 5'-nucleotidase も併用して、Hx, HxR および IMP を同時に定量した。この方法は、酸抽出液の $0.5\sim 1.0\text{ml}$ ずつと磷酸緩衝液 pH 7.6 の 2ml ずつを、それぞれ、4 本の tube に採り、tube 2 に xanthine oxidase (A 液) 0.5ml (0.03 units を含む)、tube 3 に A 液および nucleoside phosphorylase (B 液) 0.5ml ($0.5\text{ }\mu\text{g}$ を含む)、tube 4 に A 液、B 液および 5'-nucleotidase (C 液) 0.5ml (24 units を含む) を加え、蒸留水で 5ml として攪拌後、 37°C 恒温槽中で 40 分反応させる。反応後 tube 1 を対照として各 tube の $290\text{m}\mu$ の吸光値を求め、tube 2 から Hx 量、tube 3 と tube 2 の吸光値の差を利用して HxR 量、tube 4 と tube 3 の吸光値の差を利用して IMP 量を算出した。この方法によつて、Hx, HxR, IMP の標準溶液を用いて求めた検量線を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Standard curves of Hx, HxR and IMP.

して IMP 量を算出した。この方法によつて、Hx, HxR, IMP の標準溶液を用いて求めた検量線を Fig. 1 に示す。

Hx $80\text{ }\mu\text{g}$, HxR $200\text{ }\mu\text{g}$, IMP $240\text{ }\mu\text{g}$ までは、吸光値との間に直線関係が成立した。なお、C 液として 5'-nucleotidase の代りにアルカリ性 phosphatase を用いても、 $\text{M}/10\text{ NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 緩衝液 pH 10.7 (0.2% Na_2HPO_4 を含む) と、B 液 $2.5\text{ }\mu\text{g}/0.5\text{ml}$ および C 液 $100\text{ }\mu\text{g}/0.5\text{ml}$ の濃度の使用で全く同様の結果を得た。本実験での使用酵素は xanthine oxidase は Worthington Biochemical Co. 製、nucleoside phosphorylase と alkali phosphatase (Type II) は C. F. Boehringer 製、5'-nucleotidase は武田薬品工業 K. K. 製で、標品試薬の Hx, HxR, IMP は C. F. Boehringer 製であつた。

実験結果および考察

Fig. 2 は、マス水煮缶詰肉中の VB-N 量と香味についての検査等級の比較である。香味は、魚類缶詰の検査項目の中の重要項目の一つとして、缶詰の最終等

Fig. 2. Relation between the volatile base-N content in canned pink salmon and their inspection grades judged by their odour.

Grades: a, highest; b, moderate; c, lowest.

級の決定にも重要な意味を持つており、しかも、原料魚の鮮度の影響を最も受け易い検査項目といわれている。このため、この実験の目的に適したものと考えて、a, a', b, b', c の 5 つの検査等級を缶詰の品質の表示に用いた。

缶詰肉中の VB-N 量と検査等級の間には全く関連がみられず、分析値の大部分は等級と無関係に、25~60 mg% の範囲に分布している。この量は、鮮魚肉中の VB-N 量と較べてかなり高くなっているが、その原因は、加熱によつて低分子化合物が分解してアンモニアを生ずるためといわれている¹⁰⁾。

Fig. 3 は、ATP 分解物の構成成分と香味についての検査等級との関係を調べた結果である。この場合の構成比には、bases+nucleosides および nucleoside monophosphates 画分の 260 m μ の吸光値の合計に対する、前者の画分の同波長での吸光値の百分比を用いた。

検査等級が a から c へと低くなるにつれて、構成比も明らかな増加傾向を示し、等級の低下とともに、缶詰中の ATP 分解物がより分解が進んだ状態になることがわかる。しかし、この構成比の数値上の変化は非常に小さいため、等級相互間の測定値の重複が著しい。この原因は、前報¹⁾で述べたように、魚類缶詰製造の際には、加熱による缶詰内容物の温度の上昇期間中に、魚肉中のリボ核酸などの分解によって、CMP,

Fig. 3. Relation between the composition of ATP-breakdowns in canned pink salmon samples and their inspection grades judged by their odour.

Fig. 4. Relation between the percentage of IMP to Hx+HxR+IMP in canned pink salmon samples and their inspection grades judged by their odour.

UMP, GMP および AMP が新しく出現または増加するが、これらの nucleotides が nucleoside mono-phosphates 画分中に IMP と一緒に測定されるので、等級低下に伴う bases+nucleosides 画分比の増加が、上記のような小さい数値変化になったものと思われる。

そこで、この nucleotides の影響を取り除くため、Hx, HxR および IMP を酵素法によつて単独に測定し、 $\text{IMP}/\text{Hx}+\text{HxR}+\text{IMP}$ の百分比と検査等級の関係を調べた結果が Fig. 4 である。

a の等級毎の分析値は、主に 20~40% の高い値を示し、a' との差はかなり顕著である。しかし、a' 以下の等級では百分比が零のものが大部分であるため、等級間には全く差を認めることができない。この結果は、マス水煮缶詰の原料魚肉中に IMP が存在するのは、香味の等級が a と a' に相当する缶詰の原料魚だけで、それ以下の等級の場合には、IMP が全くみられないような原料魚が使用されることを示すものであろう。

Fig. 4 の結果から、マス缶詰の検査等級との関係を調べるための ATP 分解物の構成比としては、 $\text{IMP}/\text{Hx}+\text{HxR}+\text{IMP}$ の比は不適當であつて、ATP の分解がより進んだ状態を区別できる他の構成比が必要と思われたので、次に $\text{Hx}/\text{Hx}+\text{HxR}+\text{IMP}$ の百分比を用いて、検査等級との関係を調べた結果が Fig. 5 である。

この図では、全等級にわたつてかなり顕著な比の違いを認めることができる。特に、a と a' および b と b' の等級間では差が非常に大きくなつてゐるため、仮に、a, a' および b, b' および c の 3 グループへの分類を想定すれば、相互のグループ間での測定値の重複は僅かであることからみて、この比による 3 グループへの分類はかなり高い精度で行なうことができよう。

Fig. 6 は、サバ水煮缶詰について、マス缶詰と同様に、 $\text{IMP}/\text{Hx}+\text{HxR}+\text{IMP}$ の百分比と香味についての検査等級との関係を調べた結果である。

サバでは c の等級缶が得られなかつたが、図にみられるように、全等級について明瞭な測定値の減少傾向を認めることができる。すなわち、a と a', a' と b, b と b' のように隣接等級間では、相互に重複した測定値が相当数認められるが、1 つ間を置いた等級、すなわち、a と b, a' と b' 間では、測定値の重複が

Fig. 5. Relation between the percentage of Hx to Hx+HxR+IMP in canned pink salmon samples and their inspection grades judged by their odour.

Fig. 6. Relation between the percentage of IMP to Hx+HxR+IMP in canned mackerel samples and their inspection grades judged by their odour.

ほとんどみられない結果になっている。このため、サバ缶詰でも、Hx, HxR および IMP の構成比を用いて、2, 3 のグループへの品質の分類が十分可能と思われる。また、サバ缶詰では、 $Hx/Hx+HxR+IMP$ の比を用いると、マスの場合とは逆に、a, a', b などの高い等級缶で Hx 量が少ないため、この比の値が小さくなり、等級間の差が認め難かつた。

このように、マス缶詰が、Hx を中心とした構成比によつて、全等級間にはつきりした差を認めることができたのに対して、サバ缶詰では、IMP を中心にした構成比による分類が有効であつた。その理由は、サバの場合は、マスと比較して漁場が近いので、IMP 含量の高い鮮度の良好な缶詰原料魚が使用されているためと予想される。

以上の結果からみて、マス、サバ水煮缶詰のように原料魚の鮮度が製品の品質に強く影響する缶詰では、缶詰中の主な ATP 分解物である Hx, HxR および IMP の構成比から、品質の推定が可能と思われる。なお、このような方法による缶詰の品質推定は、従来の缶詰の品質検査が官能検査を主体にしている点からみて、化学的観点からの興味の持たれる方法と思われるが、また、缶詰の品質管理の面からも、原料魚の鮮度の影響を明らかにするための有効な手段と考えられる。さらに、このためには、今後、より多くの種類の缶詰について検討を続ける必要がある。

本実験の遂行にあたり、缶詰の検査資料および試料缶詰の提供を受けた、日本缶詰検査協会横浜検査所の御子柴所長を始め、検査員各位ならびに実験計画に御協力戴いた同協会新村理事に深く感謝する。

要 約

マス、サバ水煮缶詰中の VB-N および ATP 分解物を分析し、製品の品質表示の一要素である香味との関係を調べた。

VB-N 量と缶詰の品質との間には、全く関連性がみられなかつたが、ATP 分解物では品質との間に強い相関が認められ、Hx, HxR および IMP の構成比から、缶詰の品質を 3 グループ程度に分類すると、かなり高い精度で分類が可能と思われた。なお、この際指標として用いる構成比としては、マス缶詰は $Hx/Hx+HxR+IMP$ 、サバでは $IMP/Hx+HxR+IMP$ が適当であつた。

文 献

- 1) 藤井 豊: 東海水研報告, 55, 1~9 (1968).
- 2) R. B. HUGHES and N. R. JONES: *J. Sci. Food Agric.*, 17, 434~436 (1966).
- 3) B. O. KASSEMSARN, B. S. PERZ, J. MURRAY, and N. R. JONES: *J. Food. Sci.*, 28, 28~37 (1963).
- 4) 竹田正彦・示野貞夫: 高知大学術報告, 13, 225~230 (1964).
- 5) 金子徳五郎・竹内昌昭・藤井 豊: 日本水産学会年会講演要旨 p. 51 (1968).
- 6) 見元孝一・藤井 豊: 東海水研報告, 46, 69~78 (1966).
- 7) E. J. CONWAY and A. BYNE: *Biochem. J.*, 27, 419~422 (1933).
- 8) N. R. JONES and J. MURRAY: *J. Sci. Food Agric.*, 15, 763~774 (1964).
- 9) 江平重男・内山 均: 日本水産学会年会講演要旨 p. 67 (1967).
- 10) 谷川英一: “缶詰の科学” p. 167 生活社 (1949).