トリメチルアミンオキサイド分解物の量比による 魚類缶詰の品質判定—I

ビンナガマグロについて^{*1}

徳 永 俊 夫

(1975 年 2 月 12 日受理)

Studies on the Quality Evaluation of Canned Marine Products—I Determination of the Ratio of Dimethylamine to Trimethylamine in Canned Albacore

Toshio TOKUNAGA^{*2}

To clarify the relation between the freshness of raw fish and the quality of the canned product, authentic canned albacore meat prepared from fish stored for varying times was analyzed for the content of TMAO and its related compounds, TMA and DMA. The results obtained were summarized as follows:

1. The ratio of TMAO remaining undecomposed to the total content of TMAO and its related compounds is recommended as a convenient index for freshness of raw fish.
2. As considerable amounts of NH_3 and TMA are produced during heating in the canning process, it is impossible to evaluate the quality of the canned product by determining these compounds.
3. The ratio of DMA-N to TMA-N in the canned meat seemed to be a useful index for evaluating the quality of canned albacore.

缶詰の品質評価は主として官能検査によつて行なわれ、そのなかでも香味の判定結果が非常に重視されている。最近、藤井ら^{1,2)}は ATP 全分解物に対するヒポキサンチン (HX) およびイノシン酸 (IMP) 比の変化が官能検査の結果とよく一致し、缶詰品質の客観的指標となり得ることを報告している。著者は揮発性塩基成分の量比から缶詰の品質あるいは原料鮮度の推定が可能かどうかを確かめるため以下の実験を行なった。魚類缶詰中に含まれる揮発性塩基成分は主としてアンモニア (NH_3)、トリメチルアミン (TMA)、ジメチルアミン (DMA) である。これらのうち TMA は、鮮度低下の過程で細菌作用によつて増加するので、鮮度の判定法としてその測定が広く行なわれてきている。^{3,4)} 缶詰の場合は、加熱処理の工程で生成する揮発性塩基類が含まれるので、単にその含量を測定しても原料鮮度あるいは製品の品質を推定することは困難であるといわれている。⁵⁾ しかし先に報告⁶⁾したように、トリメチルアミンオキサイド (TMAO) の細菌による分解過程では主に TMA が増加するのに対し、魚類普通肉の加熱による分解の場合には TMA-N の生成とともにその量の 1/2 に近い DMA-N の生成を伴う。従つて、きわめて生鮮な原料を用いた缶詰中の TMA-N に対する DMA-N の比はほぼ 50% 前後であり、また鮮度低下によりすでにある程度の TMA が生成した原料を用いた缶詰中でのこの比は、当然低くなることが予想される。このような数値が、実際の缶詰の品質評価あるいは原料魚の鮮度の推定に適用できるかどうかを調べた。

^{*1} 東海区水産研究所業績 B611

^{*2} 東海区水産研究所 (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Kachidoki, Chuo-ku, Tokyo)

実験方法

原料魚とその処理法 1971年4月にGalapagos海域で漁獲され $-35\sim-45^{\circ}\text{C}$ に7か月貯蔵されたビンナガマグロを用いた。これらは 16.5°C の流水中で解凍し、そのまま同じ条件で116時間放置した。ほぼ24時間ごとにとりだし、揮発性塩基類の分析を行なうとともに缶詰を試作した。

缶詰試料 試料魚は通常の処理後、 102°C 、220分子備蒸煮し、肉詰後 113°C 、90分殺菌した。

分析方法 分析用試料は通常魚体の4部分、すなわち背および腹の中央部、側線上の前後部から普通肉2gずつをとった。缶詰の場合は、肉と液汁を十分に混和し、官能検査後に2gをとった。試料肉に25mlの5%過塩素酸を加え、暫時放置後に遠心分離($2800\times g$, 20分)して抽出液を得た。残渣は同じ方法で2回反復抽出し、抽出液は合せて中和後*に100ml定容とした。DMA, TMAの定量はそれぞれDOWDENの銅-ジチオカルバメート法⁷⁾、橋本らのピクレート改良法⁸⁾に従った。 NH_3 はCONWAYのユニットを用い微量拡散後にネスラー試薬で発色し、420m μ で比色する方法⁹⁾によった。

缶詰の官能検査 輸出向けカツオ、マグロ缶詰の官能検査には開缶時の状態、香味、色調、肉質、熟度など多くの判定項目があるが、直接品質に関連した重点項目としては、香味と色調を挙げることができる。官能検査は日本缶詰検査協会の熟練した検査員1名によつて行なわれたが、本研究では主として香気を対象に判定し、a, a', b, b', CおよびDの6段階にランクづけを行なつた。通常これらのうちa, a' (一部許容範囲内のb, b'を含む)が“Fancy A”として輸出されている。

結果と考察

原料魚肉中のTMAO関連成分の分布 通常、缶詰工場に搬入されるビンナガマグロは凍結状態にあるが、これら原料魚の平均的鮮度を知る目的で、TMAOならびにその分解物の分布について調査した。清水市の3か所の缶詰工場(A, B, C)で各10尾ずつ、計30尾について測定した。なお試料の測定部位は、1尾につき背、腹の中央付近2か所とした。A工場の試料魚は、2時間ごとの換水で 16°C の水中に約6時間放置したものであるが、分析時の魚体中心温度は $-1\sim-2^{\circ}\text{C}$ であつた。BおよびC工場の試料は、分析時に半解凍の状態にあり、魚体中心温度はそれぞれ -10°C と $-5\sim-6^{\circ}\text{C}$ であつた。いずれも官能的には鮮度は非常に良好であつた。分析結果をFig. 1に示した。TMAO-Nの含量は試料群の違いによつ

Fig. 1. Contents of TMAO and its related compounds in raw albacore meat got at three different canning plants (A, B, C).

Ratio, $\text{TMAO-N} / (\text{TMAO-N} + \text{TMA-N} + \text{DMA-N})$

* TMAO 関連成分の分析には過塩素酸抽出液をそのまま試料とすることができるが、同じ試料について核酸関連物質の分析²⁾が行なわれたために中和操作が必要であつた。

て若干の差があるが、むしろ個体別の変動が著しく、特に C 工場における試料群では 1.4 mg から 20.5 mg/100 g までのばらつきがみられた。この結果は小泉らの報告¹⁰⁾と一致している。TMA-N 量はきわめて少なかったが、TMAO 含量と同様に個体差が大きく、0.1 mg 以下から 1.2 mg/100 g の間に幅広い変動がみられた。TMAO 含量に著しい個体差があるので、それから生成する TMA-N 量に差が生じるのはむしろ当然であり、このような個体変動の大きい TMA-N 量を鮮度判定の指標とすることはやや危険であるように思われた。DMA-N はすべての個体中に検出されたが非常に微量であり、かつマグロ類普通肉では貯蔵中の増加がほとんどないとみられる¹¹⁾ので鮮度の指標としては不適当である。しかし筋肉中の全 TMAO 関連成分、すなわち TMAO-N, TMA-N, DMA-N を合せた値に対する未分解 TMAO-N の割合を計算してみると、ほぼ 85~95%、平均 90% 付近に集中することがわかった。このような TMAO の残存比は個体による変動も小さくなり、鮮度の指標として実際のにもまた理論的にも適当と思われた。ビンナガマグロでは、鮮度良好な場合の残存 TMAO は 90% 前後にあるとみることができる。

貯蔵中の原料肉における TMAO 関連成分、 NH_3 含量の変化 原料魚の鮮度と缶詰品質との関係をみるためには、いろいろな鮮度段階の原料から製造したいわゆる標準缶をつくり比較検討する必要がある。標準缶製造に用いた原料魚の貯蔵中における揮発性塩基類の変化を Fig. 2 に示した。DMA-N 量は貯蔵の全期間を通じて 0.1~0.3 mg/100 g の範囲にあり、あまり変化しなかったが、これはマグロ普通肉中には DMA 生成に関与する酵素系がほとんど含まれず、¹¹⁾ かつ DMA が細菌作用によつて生成されることはまずないとみられる¹²⁾ので予想された結果である。TMA-N は増大の傾向にあり、70 時間以降で急増するが、その時点以降では個体差による変動が非常に大きかった。また NH_3 -N はこの貯蔵条件では変化が少なく、全期間にわたり 21~25 mg/100 g 程度であつた。以上のように、PMA, TMA, NH_3 の各成分の分析値はビンナガマグロの解度状態を表わすには適当でないように思われた。しかし前述の全 TMAO 関連成分に対する TMAO 残存比 (%) を求めて鮮度指標としてみると、Fig. 2 のように期間が長くなるにつれ段階的な低下を示し、個体変動も比較的少ない。大塚* は魚介類鮮度判定法として TMAO-N/TMA-N の比の測定を提案しているが、この方法はとくに TMAO 量の違いが大きい試料の比較の場合には適当と思われる。しかし魚介類の種類によつては、TMAO 由来の産物として DMA の生成も無視できない場合もあるので、TMAO 残存比 (%) をもつて鮮度の指標とする方が一般的にはより妥当であろう。ビンナガマグロでは、この値が 50% 以下になると官能的にやや鮮度低下が感じられるようになった。

蒸煮中の揮発性塩基類の変化 マグロ缶詰の製造では、肉切り後に蒸煮工程がある。今回は平均 103°C、220 分の蒸煮をしたが、この処理で揮発性塩基類の含量がどう変化するか調べた。結果を Table 1 に示した。生肉の NH_3 -N 含量は平均して 22~24 mg/100 g であるが、蒸煮によつて 34~38 mg/100 g まで増加した。この NH_3 量は原料の貯蔵期間とは全く関連がなく、また殺菌時の高温加熱によつてさらに増えると思われるので、 NH_3 量は缶詰品質判定の尺度とはなり得ない。マグロ、カツオなどの赤身魚では、TMAO

Fig. 2. Changes in amounts of ammonia and volatile amines in albacore meat during the storage at 16.5°C.

---△---, NH_3 -N; —○—, DMA-N;
---●---, TMA-N; —●—, TMAO-N/
TMAO-N+TMA-N+DMA-N

* 大塚 滋・池上義昭・富永哲彦：日本水産学会春季大会口頭発表（1969）

Table 1. Increase in volatile base-N in albacore meat during pre-cooking (mg/100 g)*

Time of storage (hr)		0	24	48	72	96	116
NH ₃ -N	Before cooking	23.7	23.7	24.0	22.5	22.8	23.1
	After cooking	34.0	38.0	35.9	34.9	35.9	38.1
TMA-N	Before cooking	0.5	0.7	0.8	0.9	2.0	1.1
	After cooking	2.2	2.7	2.1	1.2	2.4	1.4
DMA-N	Before cooking	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2
	After cooking	1.0	1.2	0.9	0.4	0.6	0.3
TMAO-N	Before cooking	3.0	2.7	2.4	1.1	1.4	0.7
	After cooking	0.7	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2

* Figures are the average value of eight parts from two fish.

の加熱による分解が比較的容易に進行することは既報⁹⁾のとおりであるが、蒸煮の段階で既に TMAO の約 80% が TMA と DMA に分解される。このように、蒸煮肉、缶詰肉の DMA, TMA 含量は全く生原料の TMAO 量によって支配されるので、これらの含量の多少を単に比較するのみでは原料魚の鮮度を推定することはできないと考えられる。

Fig. 3. TMA-N contents in canned albacore of different grades. Figures show the average value.

TMAO 分解の過程を、貯蔵中の変化と加熱時の変化に分けてみると、次のような特徴的な違いがある。すなわち、貯蔵中に細菌作用によって TMAO が分解する場合には、大部分が TMA となり DMA の生成は非常に少ない¹¹⁾のが普通である。一方加熱による分解では TMA, DMA とともに増大し、魚類普通肉の場合のそれらの量比はほぼ 2:1 に近い。⁹⁾ このような関係から、TMAO の細菌による分解がほとんど起きていないきわめて生鮮な魚肉を加熱した時に生成する TMA と DMA の比 ($\text{DMA-N/TMA-N} \times 100$) は 50% 前後のはずであり、TMAO の分解が進み、鮮度の低下した原料魚ではこの比が 50% より低くなることが予想される。こうして得られる DMA-N/TMA-N の比と実際の缶詰の品質との関連を次に検討した。

解凍後 16.5°C に 116 時間まで貯蔵した原料から、ほぼ 24 時間ごとに試料をとり、それから造った缶詰の DMA-N/TMA-N 比と貯蔵時間との関係を Fig. 4 に示した。解凍直後の原料から製造した缶詰の DMA-N/TMA-N 比はおおよそ 45~55% であるが、原料の貯蔵時間の経過とともに次第に低下している。

缶詰の香気と TMA-N 量 試作した標準缶について、香気によって判定された品質と TMA 量を比べてみると (Fig. 3) 両者になんの関係もみられない。缶詰中の TMA を測定しても原料魚の鮮度の推定は不可能であることは前述のとおりであるが、原料魚中に含まれる TMAO 量が非常に高い場合には、その加熱分解によって生成するアミンも多くなり、その臭気が香気に影響することもあるし、また青肉を生成して色調をそこなうなど官能的評価を低下させることが考えられる。このような場合には TMA 量と香気には一定の関係が生じることが予想される。本実験で用いた原料は TMAO 量が非常に低かったため、香気や色調になんらの影響も現われなかったものと思われる。

缶詰中の DMA-N と TMA-N の比によって原料鮮度を推定する試み 魚類普通肉における

同じ経過時間の原料からのものでも個体差があるが、その平均値の変動をみると、貯蔵時間が 50 時間くらいまではあまり大きな変化はないが、70 時間目にかけてかなり大幅に低下してこの比が 40% 以下の缶詰が多くなり、さらに 116 時間後では 30% 以下の缶詰の割合が高くなっている。この結果を前記の原料魚肉の TMAO 残存比の変化 (Fig. 2) との関係でみると Fig. 5 のようになり、それぞれのグループ別の平均値を用いて計算すると $Y=0.345X+19.76$ という回帰直線で表わされる直線関係と、 $r=0.988$ というきわめて高い相関係数が得られた。ここで X は原料肉の TMAO 残存比、 Y は缶詰肉の DMA-N/TMA-N

Fig. 4. Relation between the storage period of raw meat before canning and the ratio of DMA-N to TMA-N in canned albacore meat.

Figures show the average value.

Fig. 5. Relation between the ratio of TMAO to total TMAO and its related compounds in raw meat and the ratio of DMA-N to TMA-N in canned meat of albacore.

The vertical and horizontal bars on each point show the fluctuation of values.

比である。この結果は、原料魚肉あるいは缶詰肉のどちらか一方の分析値を求めれば相互に他の一方の品質を推定できる可能性を示している。

次に同じ缶詰試料についての DMA-N/TMA-N 比と香気による評価との関係を見ると、Fig. 6 に示したように官能検査の評価が低下するに従い DMA-N/TMA-N 比も低下する傾向が明らかである。

以上のように缶詰肉の DMA-N/TMA-N 比を測定することにより、製品の品質さらに原料鮮度のおよその目安を得る可能性を確かめることができた。きわめて大まかに表現すれば、ビンナガ缶詰の場合、DMA-N/TMA-N 比がおよそ 40% 以上であれば製品の品質、原料魚の鮮度は良好であり、30% 程度でやや不良、20% 以下ではかなり鮮度低下した原料魚を使用したものと判断されるであろう。

缶詰肉における DMA-N/TMA-N 比と Hx/(Hx+HxR+IMP) 比との関係 先に触れたように、同じ試料について本報では TMAO 関連成分の

Fig. 6. Relation between the ratio of DMA-N to TMA-N and the grade of canned albacore. Figures show the average value.

Fig. 7. Relation between the ratio of DMA-N to TMA-N and the ratio of Hx to total ATP-breakdowns in canned albacore.

●, Meat; ■, Juice

量比の測定による缶詰品質の評価法としての有用性は、貯蔵初期のものより中期以降の原料からの缶詰に対して発揮されるものと思われる。ATP 関連化合物の酵素的分解産物を対象とする品質判定法はきわめて生鮮な原料に対しむしろ有効であるのに対して対照的であり、これらの2つの方法を組み合わせれば非常に広い範囲の品質の変化を追跡できると考えられる。

本法を実際のマグロ缶詰の品質判定に適用する場合の問題点 Fig. 6 にみられるように本法による測定値はふれが比較的大きい。その原因について次のようなことが考えられる。蒸煮工程中に生成する揮発性塩基類は、一部は揮散するがその量は恐らく魚体の部位によつて異なるであろうし、また DMA と TMA の揮発性には若干の差異がある。また加熱によつて生成する DMA-N と TMA-N の量比は、筋肉に含まれるミオグロビン、ヘモグロビンの量によつて影響され、それらのヘムたん白量が多い時には DMA-N/TMA-N 比は一般に低くなる傾向にある。⁶⁾ これらのことが測定値を変動させる原因とみられるが、この影響を少なくするようなサンプリング法の確立が必要である。

その他、TMAO 含量が非常に低い原料魚においては、定量誤差が測定値に与える影響が大きくなるので注意が必要である。

要 約

冷凍ビンナガマグロを試料とし、解凍後の貯蔵中における鮮度変化を TMAO 関連成分の測定によつて調べた。また異なる鮮度段階の原料から標準缶をつくり、原料鮮度と缶詰品質との関連について、化学分析と香気に重点をおいた官能検査の両面から検討し次の結果を得た。

1. 原料魚貯蔵中に生成する TMA-N 量は個体差が大き過ぎ鮮度の指標としては不十分であつたが、全 TMAO 関連成分に対する未分解 TMAO の割合は個体差も少なく、比較的良好な官能の鮮度と対応した。鮮度良好な場合の TMAO の残存率は 90% 前後であり、50% 以下になるとやや鮮度低下が認められるようになった。
2. 缶詰中の NH_3 , TMA など熱処理の工程で生成する分を含むので、それらの含量を測定しても原料鮮度を推定することはできない。
3. 缶詰中の TMA-N に対する DMA-N の比 (%) により、製品品質および原料鮮度のおよその見当をつけることが可能である。きわめて生鮮な原料からの缶詰ではこの比はほぼ 50% に近く、いくぶん鮮度が低下して TMA の蓄積した原料からの缶詰ではこの比は低下する。

面から検討を加え、藤井ら⁹⁾は核酸関連成分の変化から原料魚の鮮度と缶詰品質との関係について追求した。そして Hx 比と缶詰の香りには非常に高い相関があり、ビンナガマグロではその比が 30% 以下の場合には良好な製品であることを報告している。同一試料群についての DMA-N/TMA-N 比と Hx 比の分析結果を対比してみると Fig. 7 のようになり、両者にかかなり高い相関のあることがうかがわれる。この結果からも DMA-N/TMA-N 比が 40% 以上では品質良好、20% 以下で品質がかなり不良という関係を認めることができる。

マグロ普通肉の貯蔵中における TMAO の分解は専ら細菌作用によるので、原料貯蔵の初期から中期にかけては非常にゆるやかな変化を示し、細菌作用が比較的活発になる中期以降において目立つた変化を示すのが普通である。従つて TMAO 関連成分の

本研究を行なうに当り終始御協力いただいた当水産研究所原料化学研究室の各位，原稿の校閲をしていただいた岡田 稔部長，三輪勝利，藤井 豊両室長に謝意を表する。また試料缶詰の官能検査を実施していただいた日本缶詰検査協会および原料入手，試料缶の製造にご協力いただいた清水水産株式会社に御礼申しあげる。

文 献

- 1) 藤井 豊・広瀬孔孝・手塚 久・野口栄三郎： 本誌，**35**，665-671 (1969).
- 2) Y. FUJII, K. SHUDO, K. NAKAMURA, S. ISHIKAWA, and M. OKADA: This Bull., **39**, 69-84 (1973).
- 3) たとえば S. A. BEATTY: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **4**, 63-68 (1938).
- 4) S. HORIE and Y. SEKINE: *J. Tokyo Univ. of Fish.*, **42**, 25-31 (1956).
- 5) 藤井 豊・野口栄三郎・藤 国雄： 本誌，**34**，1031-1035 (1968).
- 6) 徳永俊夫： 本誌，**41**，535-546 (1975).
- 7) H. C. DOWDEN: *Biochem. J.*, **32**, 455-459 (1938).
- 8) 橋本芳郎・岡市友利： 本誌，**23**，269-272 (1957).
- 9) 波多野博行・桐田智子： 生化学領域における光電比色法 各論 **2**，南江堂，東京，1958，pp. 43-46.
- 10) C. KOIZUMI, H. KAWAKAMI, and J. NONAKA: This Bull., **33**, 131-135 (1967).
- 11) 徳永俊夫： 本誌，**36**，510-515 (1970).
- 12) 笹島正秋： 東海水研報，**55**，205-214 (1968).