

## 市販の調理冷凍食品の品質

### (1) 含窒素成分

中村泰彦・梶原さつ子・西村京子・江籠美雪

(1980年10月15日 受理)

## Quality of Prepared Frozen Foods in the Market

### (1) Nitrogen-Containing Constituents

Yasuhiko NAKAMURA, Satsuko KAJIHARA, Kyoko NISHIMURA and Miyuki EGO

近年、食生活の変化に伴い、調理冷凍食品が外食産業や家庭に急速に普及し、その生産量は年々増加の一途をたどっている。昭和51年の協会統計<sup>1)</sup>では、調理冷凍食品の生産高は年間274,001トンド、冷凍食品全体の67%に達している。さらに、その中の58%はコロケ、シューマイ、ハンバーグステーキ、ギョーザ、エビフライの5品目が占めている。コロケ、エビフライを除く3品目はもともと挽き肉を主要材料として使うため肉料理の1つと考えられるが、冷凍食品のように工場で大量に生産される場合には、生産コストや品質管理の面から、使用する原料も家庭で作る場合とはかなり異なっており、従ってその成分もホームメイドのものとは微妙な違いを生じてきていることが予想される。また一方、冷凍食品は日本冷凍食品協会の指導基準で $-18^{\circ}\text{C}$ に保管するよう指導されており、この温度では長期間安定に保つことができるが、流通過程での品温管理が十分でないと、微生物や酵素により、あるいは化学的に、食品成分が変化することもありうる。もちろん、製品の品質に関しては、昭和53年9月からハンバーグステーキなど9品目に日本農林規格(JAS)が適用され、材料の種類や肉配合量などが規定されることになり、また衛生面に関しては、食品衛生法による基準が適用されるほか、日本冷凍食品協会の自主規制も昭和53年から実施されている。しかし、調理冷凍食品の利用者層が広くなれば、今後はさらに流通末端での製品の成分分析が進められ、その結果が明らかにされる必要があるであろう。

このような見地から、調理冷凍食品の中でも利用度が高く、蛋白質に富む食品であるハンバーグステーキ、シューマイ、ギョーザ、肉だんごを取り上げ、それらの品質と関係深いと考えられる窒素含有成分を調べた。なお一般成分については、一部メーカー品の分析結果がまとめられ公表されている<sup>2)</sup>ので、ここでは省いた。

## 実験方法

### 1. 試料

アミノ酸組成分析用の試料は昭和52年5月から12月の間に、またその他の分析用の試料は昭和53

年5月から12月までの間に鹿児島市内の小売店数個所で購入した。購入後は分析に供するまで $-18\sim-15^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫に短期間保管したが、アミノ態窒素および揮発性塩基窒素の測定用の試料は、一部、故意に長期間貯蔵した。試料は銘柄数で合計ハンバーグステーキ11、シューマイ10、ギョーザ7、肉だんご5で、この中からいくつかを任意に選び分析した。

## 2. 総窒素

試料は包丁で細切し、さらに乳鉢で均一になるまですりつぶした。その0.5gに酸化剤（硫酸カリウムと硫酸銅の9対1混合物）7gと濃硫酸20mlを加えて酸化分解したのち、100mlに希釈し、その中の20mlを蒸留した。

## 3. アミノ態窒素

十分にすりつぶした試料7~25gに10倍量の冷水を加えて1時間抽出後濾過し、残渣はさらに10倍量の冷水で1回、10倍量の熱水で煮沸して1回抽出した。抽出液は濾過して合わせ、減圧濃縮後、等量の10%硫酸を加えて酸性とし、これにリンタンゲステン酸溶液を沈殿が生じなくなるまで加えて濾過し、水で200mlにした。この50mlに0.5%フェノールフタレイン溶液1ml、塩化バリウム2gを加えて溶かしたのち、飽和水酸化バリウム溶液で中和し、さらに5ml過剰に加えて、水で100mlにした。混合して15分間放置後濾過し、濾液80mlを0.2N塩酸でpH6.8にし、水を加えて100mlとした。この溶液20mlをホルモール滴定法<sup>3)</sup>により滴定した。

## 4. 揮発性塩基窒素

十分にすりつぶした試料10gに50mlの水を加え、室温で30分間浸出後、20%トリクロル酢酸溶液10mlを混和して濾過した。残渣は5%トリクロル酢酸溶液10mlで洗って濾過し、濾液を合わせて水で100mlにした。この溶液の揮発性塩基窒素をフォルイン法<sup>4)</sup>に従い測定した。ただし使用した水流ポンプの通気量が6.5l/分であったので、10mg%のシュウ酸アンモニウム溶液を用いて通気時間と回収率の関係をあらかじめ調べ、その結果から、通気時間は4時間とした。

## 5. アミノ酸組成

乳鉢ですりつぶした試料10gを $110^{\circ}\text{C}$ で3時間乾燥したのち、ソックスレー抽出器を用いてエチルエーテルで16時間抽出し脱脂した。この脱脂試料を乳鉢で微粉末になるまで粉碎し、その7mgを試験管にとり、6N塩酸7mlを加えて封管し、 $110^{\circ}\text{C}$ で24時間加水分解した。分解終了後ロータリーエバポレーターで濃縮乾涸し、水2mlに溶解し、再び減圧下に乾涸させた。この溶解、乾涸の操作を3回繰り返す、最後にデシケーター中の水酸化ナトリウム上におき、塩酸を完全に除去した。これを0.2Mクエン酸緩衝液(pH2.2)に溶かしてアミノ酸自動分析計(日本電子、JLC-6AH型)にかけ、分析した。

## 実験結果および考察

### 1. 総窒素, アミノ態窒素, 揮発性塩基窒素

総窒素量は Fig. 1 に示すとおりで、品目別の最高値、最低値および平均値(カッコ内)は、ハ

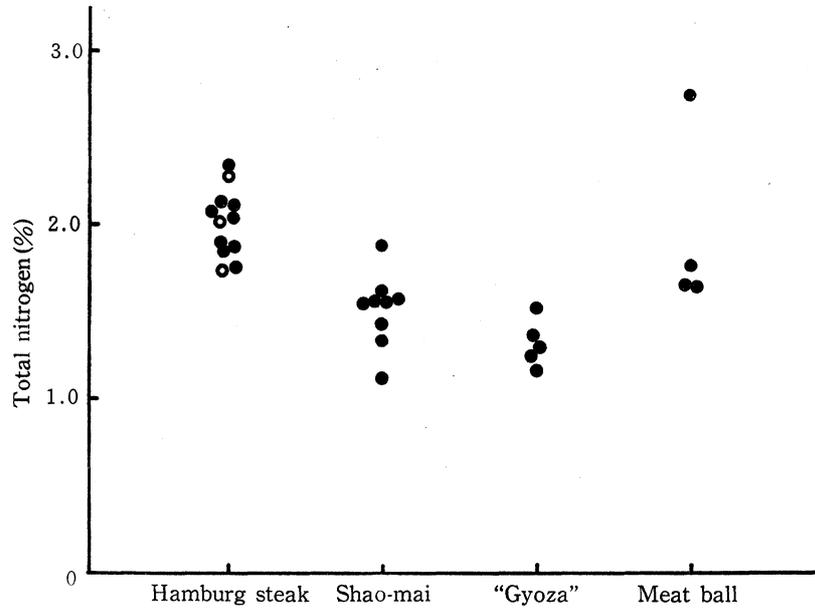


Fig. 1. Total Nitrogen Content of Prepared Frozen Foods.

0.5 g of the ground sample was digested with 7 g of catalyst mixture (90% potassium sulfate and 10% cupric sulfate) and 20 ml of concentrated sulfuric acid, and was diluted to 100 ml. 20 ml of the diluted digest was distilled using Parnas' micro Kjeldahl distillation apparatus. ●, frozen foods in the market; ○, home-made dishes.

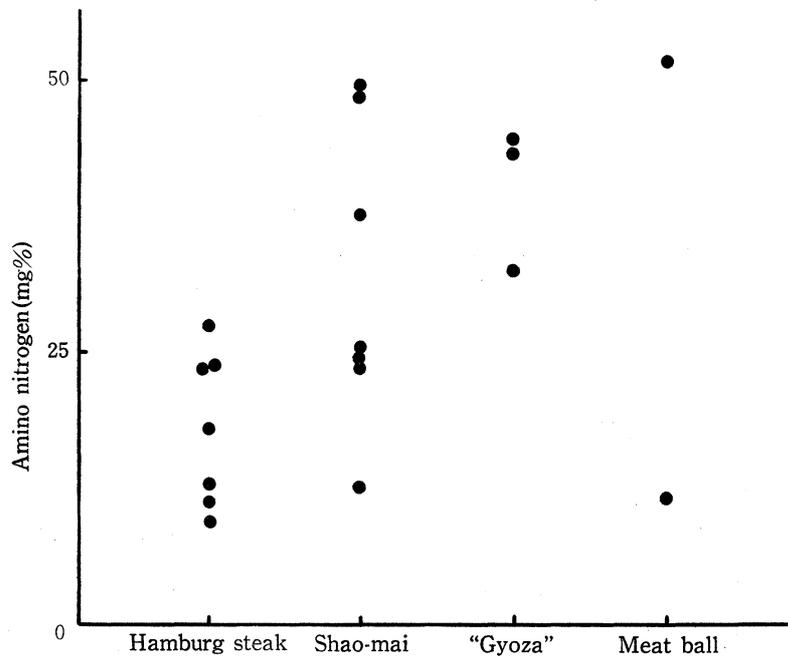


Fig. 2. Amino Nitrogen Content of Prepared Frozen Foods.

50 ml of the sample solution (100 ml), which was prepared from 7-25 g of the sample according to the procedure of water-extraction followed by removal of proteins, phosphates and carbonates, was titrated by the formol titration method. Detailed procedures were described in the text.

ンバーグステーキ 1.9~2.3 (2.0) %, シューマイ 1.1~1.9 (1.5) %, ギョーザ 1.0~1.4 (1.2) %, 肉だんご 1.6~2.7 (1.9) % であった。標準的配合例-1 に従い調製した未加熱のハンバーグステーキは、1.7~2.3 (2.0) % で、市販の冷凍品と差がなかった。

アミノ態窒素量は Fig. 2 に示すように、ハンバーグステーキ 9.4~27.6 (18.1) mg %, シューマイ 12.6~49.5 (31.6) mg %, ギョーザ 32.5~44.6 (40.1) mg %, 肉だんご 11.8~51.9 (31.8) mg % であった。揮発性塩基窒素と同様に、シューマイは銘柄間のばらつきが最も大きかった。製造後の保存期間とアミノ態窒素量との間の相関係数はハンバーグステーキでは 0.76, シューマイでは -0.33 となり、シューマイでは相関関係は認められなかったが、ハンバーグステーキでは保存期間の長いものほどアミノ態窒素が増加する傾向がみられた (Fig. 4)。

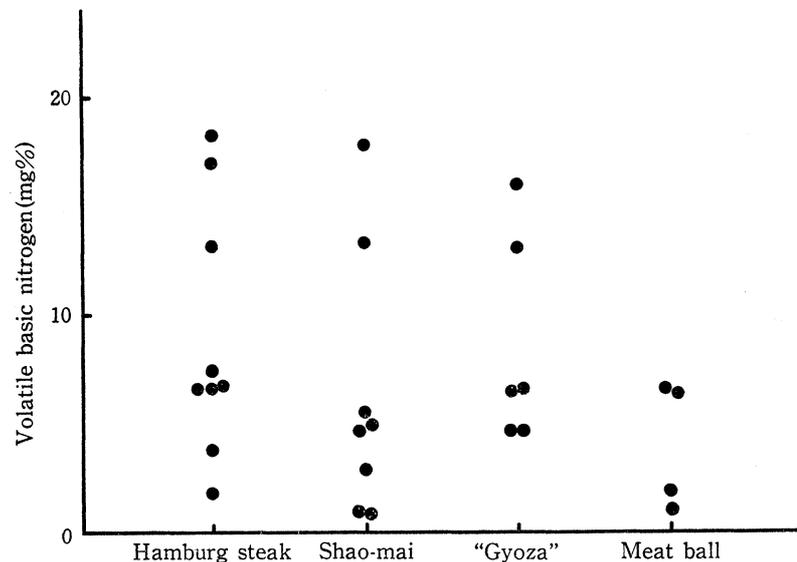


Fig. 3. Volatile Basic Nitrogen Content of Prepared Frozen Foods.

100 ml of the sample solution prepared from 10 g of the sample according to the procedure described in the text was distilled using Folin's apparatus under an air flow of 6 l/min for 4 hr at room temperature. Then the amount of ammoniacal nitrogen was measured.

揮発性塩基窒素量は Fig. 3 に示すように、ハンバーグステーキ 1.9~18.3 (9.0) mg %, シューマイ 0.9~17.9 (6.4) mg %, ギョーザ 4.6~16.0 (8.6) mg %, 肉だんご 0.9~6.6 (3.9) mg % で、全体に銘柄間のばらつきが大きいですが、特にシューマイでは最高値は最低値の19倍にも達した。魚類では鮮度の低下と揮発性塩基窒素量の増加が密接な関係にあり、その量が鮮度判定の手段として使われている。調理食品のように複雑な材料組成のものでは、揮発性塩基窒素量だけで製品の鮮度を定めることはできないと思われるが、大まかな目安にはなるとと思われる。例えば、標準的配合例-2, 3, 4 に従って調製した未加熱の試料を冷蔵庫に放置したときの揮発性塩基窒素量の変化と官能試験の結果は Table 1 に示したとおりであった。これと比較すると、市販の調理冷凍食品の中には標準的配合試料の調製直後の値より高いものがかかなりあるが、ほとんどが異味、異臭が感じら

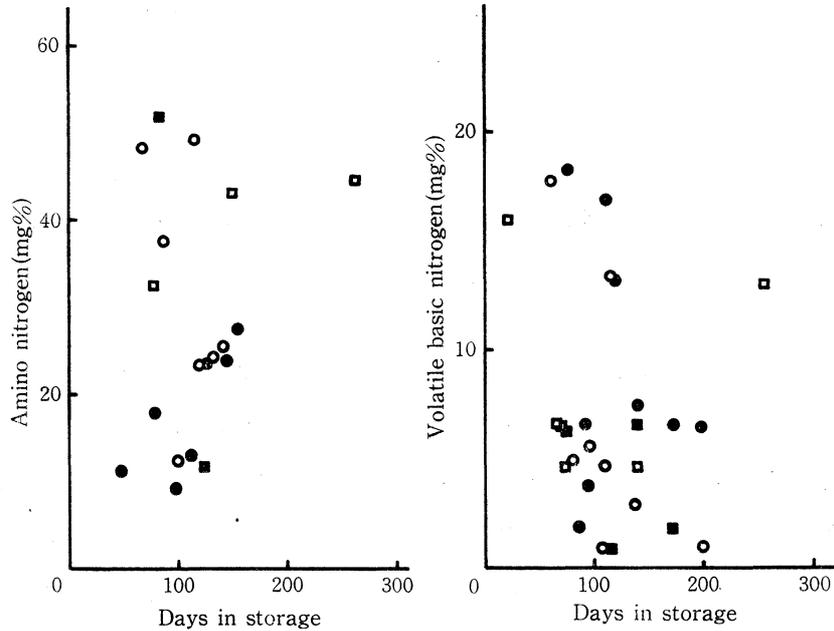


Fig. 4. Storage Periods of Prepared Frozen Foods and Their Amino and Volatile Basic Nitrogen Contents.

●, hamburg steak; ○, shao-mai; □, “gyoza”; ■, meat ball.

Table 1. Relationship between the Amount of Volatile Basic Nitrogen and Sensory Test Results.

Unheated dishes were made according to recipes 2, 3 and 4 and stored at 5°C. The measurement of the volatile basic nitrogen and the sensory testing of the dishes were conducted at 24-hr intervals.

Storage time(hr)	Hamburg steak		Stuffing of “gyoza”		Meat ball	
	VBN(mg%)	ST	VBN(mg%)	ST	VBN(mg%)	ST
0	12.5		12.7		3.5	
24	13.7		25.2		10.6	
48	16.9		27.0		21.6	UF, S
72	18.0	UF, S	30.6	UF, S	22.6	UF, S
96	18.9	UF, S	61.5	UF, S	23.0	UF, S

VBN, volatile basic nitrogen; ST, sensory test; S, sliminess; UF, undesirable flavour.

れるようになった時期の値より低かった。しかしこの限界値に近いものも1, 2みられた。保存日数と揮発性塩基窒素量との関係は Fig. 4 に示したが、相関係数はハンバーグステーキで0.21, シューマイで-0.34で、いずれも直接的な相関関係は認められなかった。このことは、揮発性塩基窒素含量の高い製品でも、その原因は貯蔵期間の長さではなく、製造時の配合原料などにあることを示すものと思われる。

家庭で作られる場合の標準的配合例

- ハンバーグステーキ 牛肉7対豚肉3の合ひき肉 80 g, 玉ねぎ 30 g, 食パン 12 g, 牛乳 12 ml, 卵 12 g, 塩, こしょう

2	ハンバーグステーキ	牛肉 7 対 豚肉 3 の合ひき肉 50 g, 玉ねぎ 25 g, 食パン 16 g, 牛乳 16 ml, 卵 5 g, 塩 1.5 g, こしょう
3	ギョーザのあん	豚ひき肉 75 g, ねぎ 15 g, 油 13 g, ごま油 3 g, しょうゆ 2 ml, 塩 1 g
4	肉だんご	豚ひき肉 30 g, 卵 6 g, ねぎ 2 g, でんぷん 1.2 g, 塩 0.3 g, しょうが汁少量, しょうゆ 1~2 滴

## 2. アミノ酸パターン

酸加水分解法によって定量できないシスチン, トリプトファンを除く16種のアミノ酸の N 1g 当りの含量をグラフにして Fig. 5 にあげた。比較のため, これら試料中のアミノ酸の主たる供給源であると考えられる牛肉, 豚肉, 小麦, 大豆のアミノ酸組成の文献値<sup>5)</sup>をもとに描いたグラフ (q, r, s, t) を同時に示した。後述するように, 標準的配合例での計算値と実測値には差があるが, その差を考慮したうえ, 図形の類似性から大まかに分けた。ハンバーグステーキ 6 試料中の半数のもの (a, b, c) は, グルタミン酸, プロリンが高くしてリジンが低いという小麦型に近いパターンであった。d はアラニンがやや低いが, リジンが高くしてアルギニンも高いという点で豚肉型に近いといえる。e はリジンが低くてアルギニン, プロリンがやや高い点で大豆型に近い。f は比較のための上記 4 パターンのいずれともいえない中間型のアミノ酸パターンを示した。家庭でハンバーグステーキを作る場合の材料は種々さまざまであるが, 一般に共通している材料はひき肉, 食パン, 卵, 玉ねぎである。これらを含む標準的な配合例-1 に従って調製した未加熱のハンバーグステーキを同様に測定して得たアミノ酸パターンは v のようになり, アルギニン, セリンがやや高くしてメチオニンが低いということを除けば, 大体, 牛肉・豚肉型に属するといえる。しかし, 市販の冷凍品は 1 例 (d) を除き, 牛肉・豚肉型とはかなり異なったアミノ酸パターンとなっており, 従ってアミノ酸組成に限って言えば, 家庭で作られるハンバーグステーキとは違った類型として理解することが必要であろう。

シューマイは 4 試料中 2 試料 (g, h) が, セリン, グリシン, フェニルアラニンが高くなってはいるが, プロリンが比較的 low くてアルギニンがバリンよりやや高いなど全体としては豚肉型寄りのパターンであった。i はプロリン, アルギニンが高い点で大豆型に近く, j はプロリンがアスパラギン酸より高くしてリジンが比較的 low という点で小麦型寄りのパターンであった。シューマイはもともと畜肉としては豚肉を使うものであることを考えると, 市販冷凍品で豚肉型のパターンがみられるのは当然といえよう。

ギョーザは k, l が大豆型で, m はアスパラギン酸が特に高い特殊な型であった。肉だんごは n, o が大豆型に近く, p は上記 4 種のパターンのいずれにも属しにくいパターンであった。ギョーザ, 肉だんごも標準的配合例では豚肉あるいは鶏肉が蛋白質の主要供給源となっているが, 市販冷凍品のアミノ酸パターンは, そのことから期待されるものとは異なっている。ここで取りあげた調理冷凍食品のアミノ酸パターンが畜肉型であるか否かは, その食品の品質を直接左右するようなもので

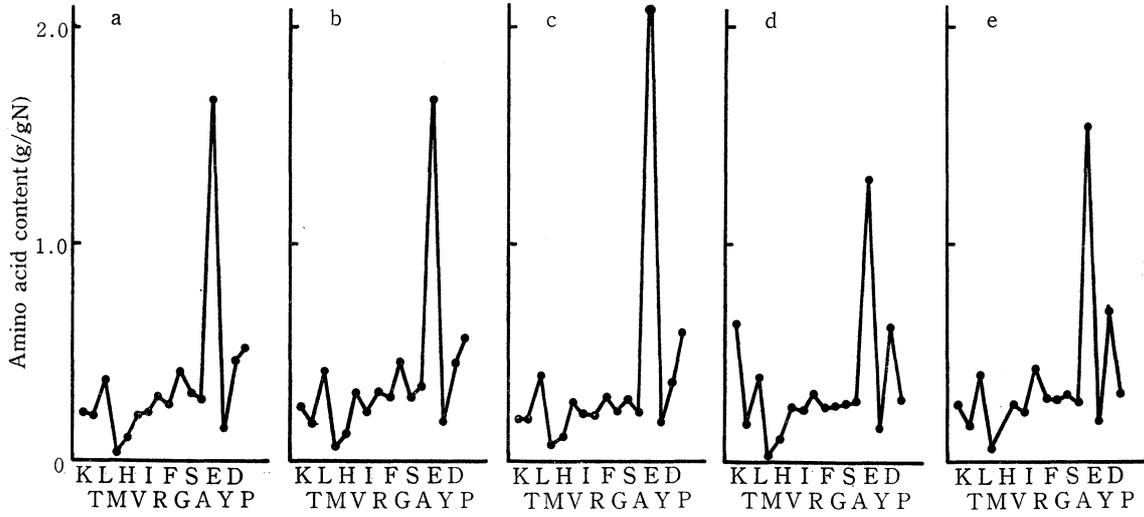


Fig. 5-1

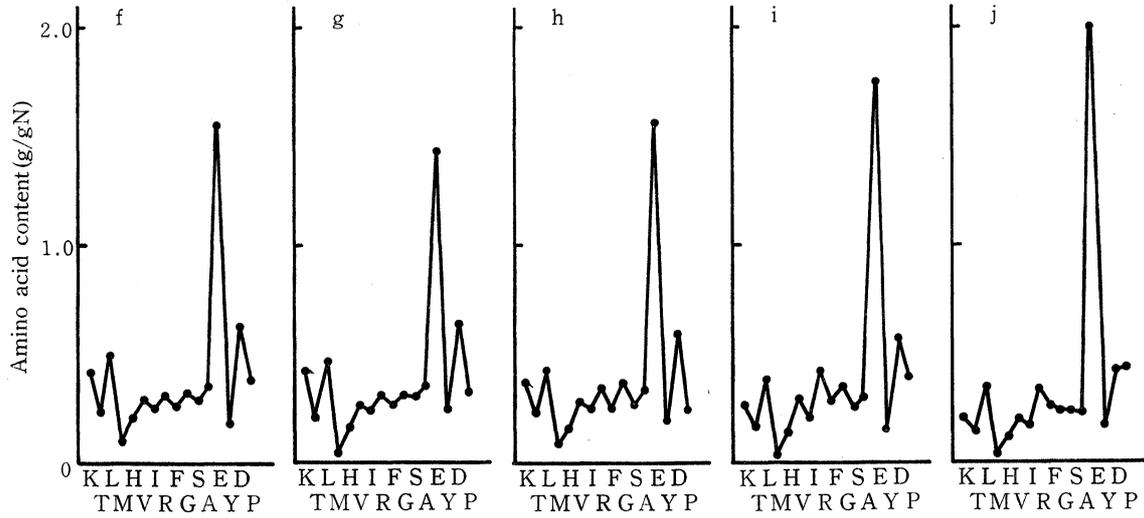


Fig. 5-2

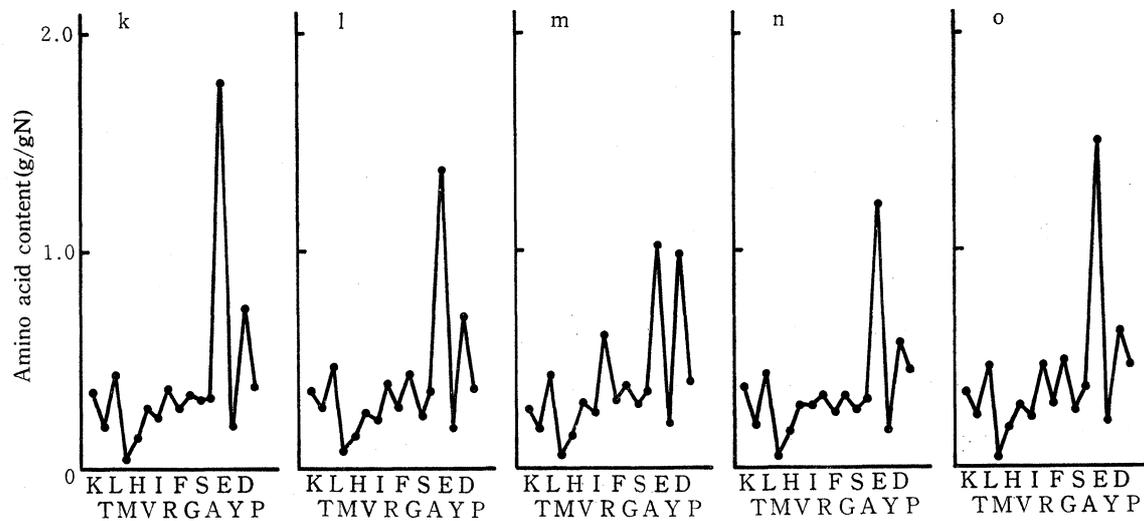


Fig. 5-3

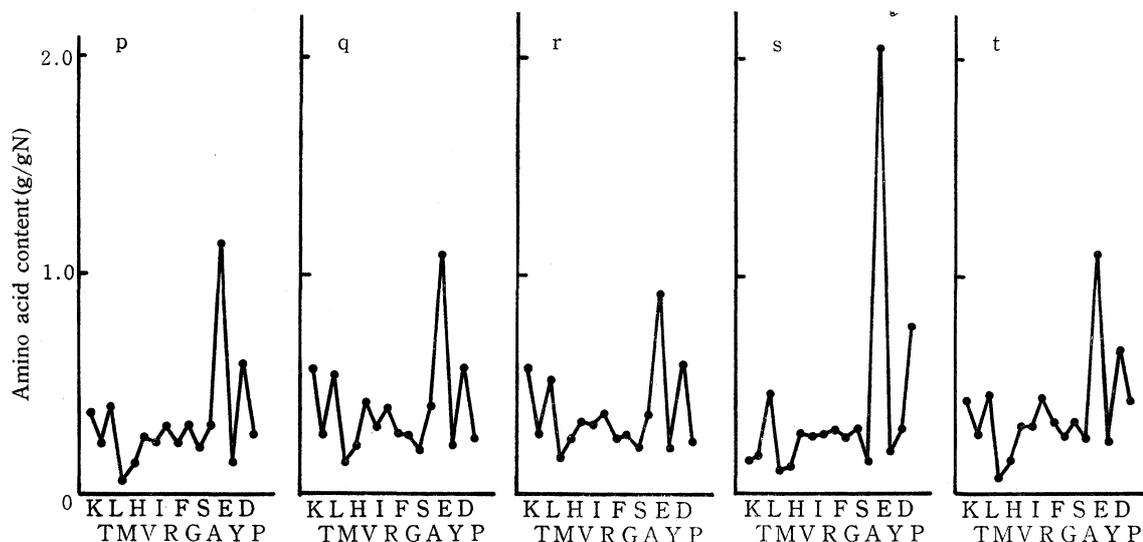


Fig. 5-4

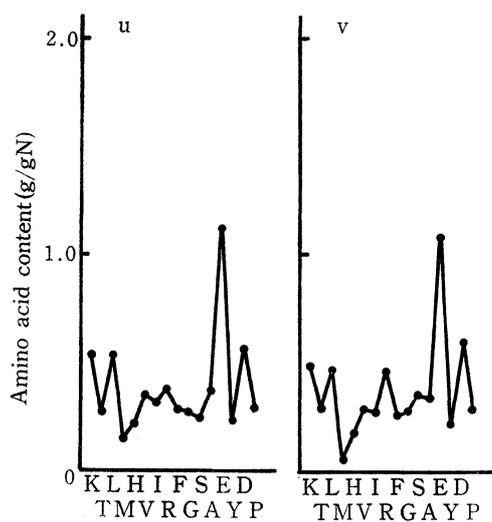


Fig. 5-5

Fig. 5. Amino Acid Patterns of Prepared Frozen Foods.

The dried, defatted and ground sample (7 mg) was hydrolyzed with 7 ml of 6 N HCl at 110°C for 24 hr. After the HCl was removed in the usual manner, the residue was dissolved in 0.2 M sodium citrate buffer, pH 2.2 and analyzed on a Japan Electron JLC-6AH amino acid analyzer. a-f, hamburger steak; g-j, shao-mai; k-m, "gyoza"; n-p, meat ball; q, beef; r, pork; s, wheat; t, soybean; u, calculated data for home-made hamburger steak; v, home-made hamburger steak. Abbreviations for amino acids: K, lysine; T, threonine; L, leucine; M, methionine; H, histidine; V, valine; I, isoleucine; R, arginine; F, phenylalanine; G, glycine; S, serine; A, alanine; E, glutamic acid; Y, tyrosine; D, aspartic acid; P, proline.

はもちろんだ。しかし、蛋白質の栄養価が必須アミノ酸の量と相互比によって決まることを考慮すると、蛋白質含量の高い食品においては、そのアミノ酸組成が品質（特に栄養的）判定の1つの指標として使われることが望ましい。

なお、標準的配合例-1により調製した場合のアミノ酸組成を各材料のアミノ酸組成から計算して図示するとuのようになり、実測値からのパターンvと比べるとセリン、アルギニンが高く、メチオニンが低い。これは主に分析法の不備に原因があると思われる。本実験で用いたクロマトグラフィーの溶出条件では、スレオニンとセリンのピークの分離が不十分であったこと、アルギニンの溶出図形が非対称的になることが多いこと、また加水分解の際にメチオニンはかなり分解していると考えられることなどである。従って、より正確なアミノ酸パターンを決めるためには、これらの点についてさらに検討する必要がある。

## 要 約

市販の調理冷凍食品のうち、ハンバーグステーキ、シューマイ、ギョーザ、肉だんごの4品目の総窒素、アミノ態窒素、揮発性塩基窒素、アミノ酸組成を測定し、品質との関連を考察した。総窒素は、ハンバーグステーキ1.9~2.3 (2.0) %、シューマイ1.1~1.9 (1.5) %、ギョーザ1.0~1.4 (1.2) %、肉だんご1.6~2.7 (1.9) %、アミノ態窒素は、ハンバーグステーキ9.4~27.6 (18.1) mg %、シューマイ12.6~49.5 (31.6) mg %、ギョーザ32.5~44.6 (40.1) mg %、肉だんご11.8~51.9 (31.8) mg %、揮発性塩基窒素は、ハンバーグステーキ1.9~18.3 (9.0) mg %、シューマイ0.9~17.9 (6.4) mg %、ギョーザ4.6~16.0 (8.6) mg %、肉だんご0.9~6.6 (3.9) mg %であった。揮発性塩基窒素量は各品目とも銘柄間のばらつきが大きく、かつ家庭で用いられている材料配合で調製したものより高い値を示すものが多かった。保存日数と揮発性塩基窒素含量との間には相関関係はみられなかった。アミノ酸組成を牛肉、豚肉、小麦、大豆の4つのパターンに類別すると、ハンバーグステーキでは小麦型が多く、シューマイでは豚肉型が、ギョーザ、肉だんごでは大豆型が多かった。

## 文 献

- 1) 昭和51年冷凍食品に関連する諸統計, 日本冷凍食品協会, (1977)
- 2) 香川芳子 (編): 会社別・製品別市販食品成分表, 女子栄養大学出版部, (1978)
- 3) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之 (編): 食品分析ハンドブック, p. 58, 建帛社, (1969)
- 4) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之 (編): 食品分析ハンドブック, p. 50, 建帛社, (1969)
- 5) 科学技術庁資源調査会 (編): 日本食品アミノ酸組成表, 大蔵省印刷局, (1966)

## Summary

The amount of total nitrogen, amino nitrogen and volatile basic nitrogen and the composition of amino acids were determined for four groups of prepared frozen foods in the market from 1977 to 1978. The approximate ranges of the nitrogen content and the averages (in brackets) were as follows.

Hamburg steak: Total nitrogen 1.9-2.3(2.0)%; amino nitrogen 9.4-27.6(18.1) mg%; volatile basic nitrogen 1.9-18.3(9.0) mg%.

Shao-mai: Total nitrogen 1.1-1.9(1.5)%; amino nitrogen 12.6-49.5(31.6) mg%; volatile basic nitrogen 0.9-17.9(6.4) mg%.

"Gyoza" (a dumpling stuffed with minced meat): Total nitrogen 1.0-1.4(1.2)%; amino nitrogen 32.5-44.6(40.1) mg%; volatile basic nitrogen 4.6-16.0(8.6) mg%.

Meat ball: Total nitrogen 1.6-2.7(1.9)%; amino nitrogen 11.8-51.9(31.8) mg%; volatile basic nitrogen 0.9-6.6(3.9) mg%.

The amount of volatile basic nitrogen varied widely from brand to brand in each group. In many brands, the values were higher than those of the corresponding dishes made in the home. No direct relationships between the storage time and the amount of volatile basic nitrogen were found. The patterns of amino acid composition of hamburg steaks resembled the pattern of wheat in 3 brands out of 6. The pork-type pattern was predominant in shao-mai, while the soybean-type pattern was predominant in "gyoza" and meat balls.