

## 魚類の凍結貯蔵中におけるエキス窒素の変化

西 元 諄 一

### Changes in the Amount of Nitrogenous Extractives in the Frozen-Fish Muscle during Storage

Jun-ichi NISHIMOTO

#### Abstract

Three kinds of fishes, mackerel, yellow-tail and bream were used as materials. Whole fishes were frozen in a sharp-freezer and stored in a cold box at  $-10$  and  $-20^{\circ}\text{C}$ . Aliquot samples were examined at varying times during six months' period of storage.

In general, the amount of mono- and di-amino fraction nitrogen and of total nitrogen in extracts from stored frozen fishes progressively decreased in early period of storage, and became unchangeable after two or three months' storage. Mono- and di-amino nitrogen, however, showed scarcely any change in the amount during six months' storage.

The extractive nitrogen in bream was less in amount than in mackerel or yellow-tail.

Extractive nitrogen content barely showed any variation with the change in the storage temperatures.

It is suggested that the amino-nitrogen content does not necessarily show a close relationship with the change of taste which occurs during the storage.

一般に冷凍魚は、鮮魚にくらべると不味であるといわれている。この魚肉の味に直接関係するのは魚肉成分のうちエキスと考えられるが、凍結魚を貯蔵したさいこれが如何に変化するかは食味上の変化との関連において興味ある問題である。

すでに魚肉エキス窒素量については、清水ら<sup>1)~6)</sup>が魚種別および季節別に詳細に研究し、さらに軟体動物筋肉のエキス成分についても報告している。そのうち冷凍に関するものでは、エビの冷蔵および凍結貯蔵中の変化が調べられ、グリシン含量が減少することをのべている<sup>3)</sup>。その他、冷凍魚については、古く大谷<sup>7)</sup>が、冷凍冷蔵中の自家消化について研究し、さらに小倉ら<sup>8)</sup>もエキスの変化に関する報告がなされている。最近では、清水<sup>9)</sup>がブリを冷蔵 ( $2^{\circ}\text{C}\pm 2$ ) したさいのアミノ酸、酸可溶有機燐およびヒスチジンや揮発性塩基窒素の消長を調べており、このような未凍結状態ではかなりの変化があることがしられた。また SAWANT ら<sup>10)</sup>は凍結魚肉中の全アミノ態窒素やアミノ酸含量を測定した。

以上のように、凍魚の味に重要な影響を及ぼすと考えられるエキス成分についての報告は、鮮魚についての研究より比較的少ない。また冷凍魚が不味であるというが、その原因については確からしい見解が得られていない。ゆえに赤身魚としてサバおよびブリを、白身魚としてはアオダイを丸のまま  $-20^{\circ}\text{C}$  の静止空气中で凍結し、 $-20^{\circ}\text{C}$  および  $-10^{\circ}\text{C}$  の両温度に貯蔵した場合におけるエキス中の窒素の変化について実験した。以下その結果についてのべる。

## 実 験

前報<sup>11)</sup>でのべた条件で試料を採取したが、ドリップの流出によるエキス分の損失を防止するため室温で完全に解凍することなく、その精肉部（血合肉を除く）を細碎し均一化して、魚肉の 10 倍量の水を加え、沸騰水中で 10 分間加熱後ろ過し、そのろ液をエキスとした。このエキスを常法<sup>12)</sup>により全窒素、アミド窒素、モノアミノ区全窒素、モノアミノ態窒素、ジアミノ区全窒素およびジアミノ態窒素の各区分に分割し、ケールダール法およびバンスライク法（5 分間反応値）によってその窒素量を測定した。

## 結 果

## 1. 凍結マサバのエキス

凍結マサバの貯蔵中におけるエキス窒素の変化については、ほとんど知られていないようである。一般には、凍結し、極低温に保管すれば、微生物や酵素の作用が非常に小さくなるので変化がほとんどないと考えられている。しかしながらエキスの分析結果は Fig. 1 のごとくである。

エキス中の全窒素は、貯蔵期間の経過とともに減少する傾向であるが、 $-20^{\circ}\text{C}$  貯蔵では

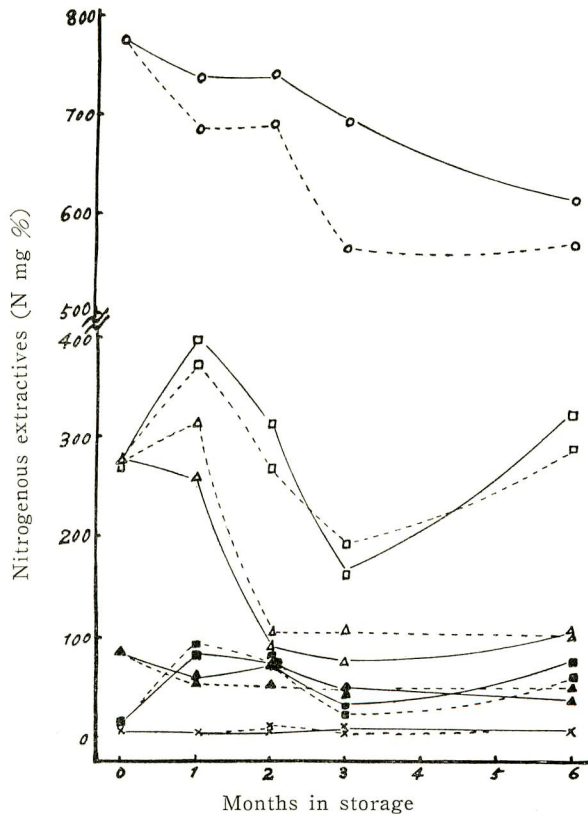


Fig. 1. Change of extractive nitrogen in frozen mackerel muscle during storage. (○: Total-N, △: Mono-amino fraction total-N, ▲: Mono-amino fraction amino-N, □: Di-amino fraction total-N, ■: Di-amino fraction amino-N, ×: Amide-N, —:  $-10^{\circ}\text{C}$ , ---:  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

貯蔵初期にかなり減少し3カ月経過後はほとんど平衡状態で変化のないことがみられた。なお、その減少は  $-10^{\circ}\text{C}$  より大きく低温貯蔵の効果がないようであった。

モノアミノ区全窒素量が全窒素中に占める割合はほぼ 40% 内外であるが、その量は貯蔵2カ月目に当初の約  $\frac{1}{3}$  に減少した。しかしながらその後の貯蔵ではほとんど変化なく、おおよそ 100 mg % のレベルを保つことが認められた。ジアミノ区全窒素量の全窒素に対する割合は大略 50~60% であったが、貯蔵1カ月目に 30~40% の増加を示し、その後しだいに減少し3カ月目には最高値の約  $\frac{1}{2}$  になったが6カ月目にはかなり増加した。

アミノ態窒素についてみるとモノアミノ区では貯蔵のはじめにやゝ減少の傾向であるが、貯蔵中ほとんど変化がないとみてよい。一方ジアミノ区では、ジアミノ区全窒素とまったく同じ傾向の変化であることが認められた。

## 2. 凍結ブリのエキス

凍結ブリの貯蔵中におけるエキス窒素についてもサバ同様にほとんどしられていない。ブリは赤身魚としてはうま味のある代表的な魚種であり、肉質がサバと異なり軟化しにくい。これを凍結貯蔵したさいのエキスの変化については Fig. 2 に示した。

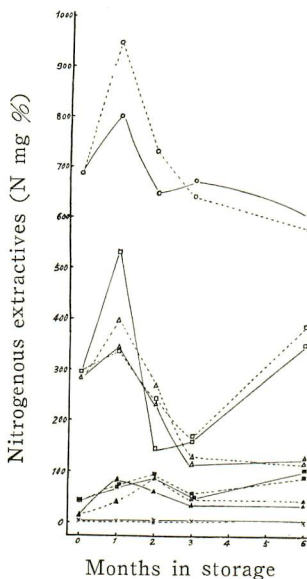


Fig. 2. Change of extractive nitrogen in frozen yellow-tail muscle during storage. (Each Symbol is the same as in Fig. 1.)

エキス中の全窒素はマサバと異なった変化で、 $-10^{\circ}\text{C}$  および  $-20^{\circ}\text{C}$  のいずれの貯蔵温度でも1カ月目にかなり増加し、その後減少した。

モノアミノ区全窒素量は、3カ月目まではエキス全窒素の傾向とまったく同様でその全窒素に対する割合はマサバのそれと似ている。その変化は、3カ月目から変動がないことがうかがえた。また、ジアミノ区全窒素量は1カ月目にかなり増加し、その後減少したが6カ月目にはまたかなり高いレベルの量が測定された。

各区分のアミノ態窒素についてみると、2カ月目に最高値となっており、モノアミノ区とジアミノ区のレベルはほぼ同じで 100 mg % 附近にある。その後減少するが、3カ月から

6カ月目の間は、値にほとんど変化なく、ジアミノ区ではむしろ増加している。ジアミノ態窒素のこのような変化はジアミノ区全窒素の変化曲線からみて当然のことであろう。

しかしながら、サバおよびブリのような赤身魚のモノおよびジアミノ態窒素は量的にも、またその変化も同じ傾向にあることを示した。

### 3. 凍結アオダイのエキス

白身魚のアオダイの結果は Fig. 3 に示した。前述の赤身魚と異なる点の一つは、エキス中の全窒素がはるかに少ないということである。しかし、その凍結貯蔵中の変化はマサバと同様に経過日数とともに減少した。

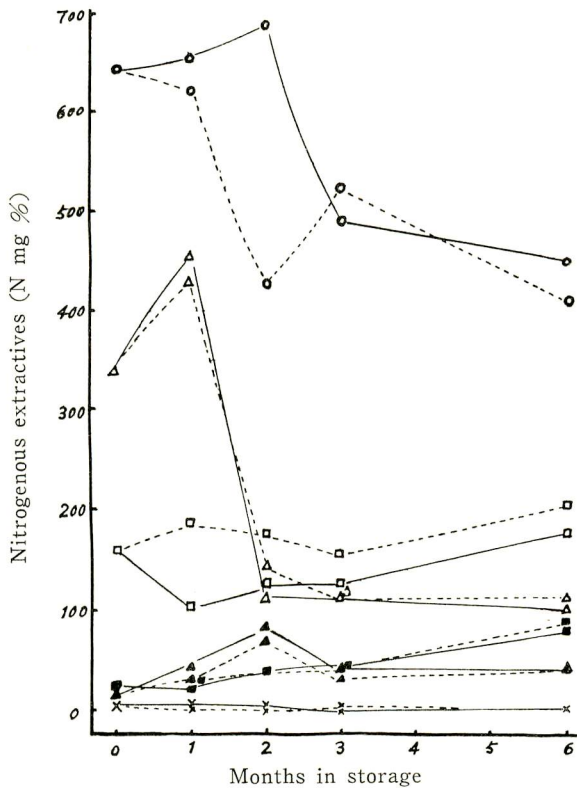


Fig. 3. Change of extractive nitrogen in frozen bream muscle during storage. (Each Symbol is the same as in Fig. 1.)

モノアミノ区全窒素量は、1カ月目に増加し2カ月目では激減し(約 $\frac{1}{3}$ になる)、その後ほとんど平衡状態である。ジアミノ区全窒素量は、赤身魚の約 $\frac{1}{2}$ でまた、赤身魚と反対にモノアミノ区全窒素量よりかなり少なく白身魚が赤身魚と異なる第二の点である。その貯蔵中の量的変化は顕著でなく、ほとんど変化しないものと考えられる。

モノアミノ態窒素量は貯蔵中一時増加するが(2カ月目)その後減少し、ほぼ当初のレベルで平衡状態となるようである。ジアミノ態窒素量はジアミノ区全窒素量と同様に赤身魚より少なく貯蔵中にほとんど変化しないようである。



## 考 察

魚肉を凍結貯蔵した場合、大谷<sup>7)</sup>は、サバおよびコイを用いた *in vitro* の実験において、まったくアミノ酸の増加を認めていない。しかし、小倉・富士川ら<sup>8)</sup>が行なったカジキマグロおよびヒラメについての結果では、温度条件が明らかでないがアミノ態窒素の減少を認めている。最近 SAWANT ら<sup>10)</sup>はマナガツオ、サバ等を凍結後  $-15^{\circ}\text{C}$  に貯蔵し、魚体中の全アミノ態窒素やアミノ酸量を測定し貯蔵中減少することを示している。

この実験においては、前述のようにエキス窒素に変化が認められ、大谷の実験結果とはまったく異なり、小倉・富士川らおよび SAWANT らの結果とはある期間同じ傾向（減少）を示した。なお全窒素が貯蔵初期に増加したが、その時期に水分の蒸発（乾燥）がとくに著しいことはなく、この原因は説明しがたい。その他のエキス窒素の変化の理由として、小倉・富士川らは、凍結による水分濃縮のため *condensation* の作用が行なわれたものらしく、もし凍結貯蔵が肉成分の *condensation* を誘い得るものとすれば、生鮮時の呈味成分として含有されていた諸種の化合物が、この縮合により漸次呈味液としての特性を失い、肉質を不味にし、タンパク質を粗硬にしているものと考えられるとのべている。また SAWANT らは、アミノ態窒素の減少はドリップとして構成成分が流出するためということに帰している。しかしこの実験ではドリップの流出を防止しているので、SAWANT らのようには考えられない。一方、縮合説は、アミノ区窒素の減少の説明にはなっても全窒素が減少するので凍結魚全体の窒素変化に対する十分な説明にはなり得ず矛盾する。なお、貯蔵初期にジアミノ区全窒素が増加し、その後減少したが、6カ月目にはまたかなり高い値となった。前報<sup>11)</sup>でみられるように6カ月貯蔵になると筋肉切片の顕微鏡観察では、かなり劣化した状態であり、貯蔵中における氷結晶の成長、あるいは当然予想される水分の昇華により体液が濃縮されたためだろうとも考えられるが、モノアミノ区窒素量の変化曲線および貯蔵初期に減少することを考慮するとこの推察はかならずしも正しいとはいえず、まったくこの原因は明らかでない。これらの原因については今後の研究にまたねばならない。

魚肉の呈味について、清水<sup>13)</sup>は、自身魚類が古くなるにしたがって不味になるが、赤身魚類ではやゝ古くなって味を増す事実があることを指摘し、赤身魚類ではエキス中に遊離ヒスチジン量が非常に多く、しかも美味な季節および古くなって味を増すときその含量が増加する等のことからヒスチジンが赤身魚類の味に関係することを推定している。第1, 2, 3図によるとモノアミノ区、ジアミノ区のアミノ態窒素は貯蔵初期に一時増加するが以後減少している。魚肉のうま味がこれらのアミノ態窒素量と関連あるものとすれば、マサバおよびブリでは、モノアミノ区窒素の変化割合がジアミノ区窒素より大きくないし、またモノアミノ区窒素が呈味に大きな影響がないといわれているから、ジアミノ区窒素が最高値となる1~2カ月貯蔵のものがうま味のあるものということになる。他方白身魚類のアオダイでは、各アミノ区窒素の変化傾向は赤身魚とほぼ同じであるが、その絶対量が少なく、一般にいわれるように、凍結した白身魚は不味であるということになるのであろう。しかし官能検査によると<sup>11)</sup>赤身魚類が貯蔵1~2カ月で生鮮時よりとくにうま味を感じることなく、エキス中のアミノ態窒素量のみがうま味を左右する重要な因子とはいえないようであるが、官能検査では、魚肉の脂肪含量、筋肉線維の硬軟および組織の状態などによる舌触りが関係し、これらの影響のためアミノ態窒素量の影響を強調しえないのかもしれない。

## 要 約

マサバ、ブリおよびアオダイを凍結後、 $-10^{\circ}\text{C}$  および  $-20^{\circ}\text{C}$  で貯蔵し、一定期間ごとにそのエキス中の各種窒素量を測定し、つぎの結果を得た。

1. 全窒素、モノおよびジアミノ区全窒素量は概して貯蔵日数の経過にしたがって減少したが、2～3カ月貯蔵から平衡になった。
2. モノおよびジアミノ態窒素はほとんど変化しないかまたは減少し、ある期間後は平衡になった。
3. 白身魚のアオダイでは、赤身魚のマサバ、ブリよりエキス全窒素および各区分全窒素量は少なく後者のほぼ  $\frac{1}{2}$  の値を示した。
4. 貯蔵温度によるエキス中の各種窒素量の変化は、顕著な差がみられなかった。
5. 凍結魚の食味とアミノ態窒素量とはかならずしも平行的関係にはないようであった。

本研究について御指導賜わった京都大学清水 亘教授、また御援助賜わった東京水産大学岡田郁之助教授、同田中和夫助教授、さらに有益な御教示並びに御便宜を賜わった本学太田冬雄教授に深く感謝申し上げます。なお終始熱心の実験に協力された井原幹夫氏に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 清水 亘 (1949) : 日水誌, **15**, 28.
- 2) 清水 亘 (1949) : 日水誌, **15**, 35.
- 3) 清水 亘・藤田真夫 (1954) : 日水誌, **20**, 720.
- 4) 清水 亘・遠藤金次 (1954) : 日水誌, **20**, 723.
- 5) 遠藤金次・清水 亘 (1955) : 日水誌, **21**, 127.
- 6) 清水 亘・遠藤金次 (1956) : 日水誌, **22**, 413.  
他に清水 亘 (1957) : 水産物のエキスと味, 61～70, (日本水産学会シンポジウム).
- 7) 大谷武夫 (1928) : 水産学会報, **5** (1), 52.
- 8) 小倉善平・富士川 膠・小野豊樹外 (1932) : 朝鮮水試昭和5年度事業報告 (製), 20.
- 9) SIMIDU, USIO (1960) : "Study on cold storage of fish", 京都大学学位論文.
- 10) SAWANT, D. L. and N. G. MAGAR (1961) : *Food Technol.*, **15**, 347.
- 11) 西元諄一 (1962) : 本誌, **11** (1), 42.
- 12) 京都大学農学部農芸化学教室編 (1961) : "新改版農芸化学実験書 (第2巻)", 543, (産業図書 K.K. 東京).
- 13) 清水 亘 (1958) : "水産利用学", 139 および 145, (金原出版 K.K. 東京).