

## 凍結カツオの品質に対する化学的特性値の関係

太田 冬雄\*・御木 英昌\*・是枝 登\*\*

### Relation of Chemical Variables of Frozen-stored Skipjack with the Sensory Quality

Fuyuo OHTA, Hidemasa MIKI and Noboru KOREEDA

#### Abstract

The correlations were examined between the organoleptic quality-scores of frozen-stored skipjack and their values of chemical characteristics; acid value (AV), peroxide value (POV), thiobarbitric acid (TBA) value, metmyoglobin (MMb) ratio, nucleotides-degradation degree (KV), the solubility (PS) and ATPase activity (AA) of actomyosin.

1) Quality-scores given for round fish in frozen state were generally higher than those for fillets prepared immediately after being thawed. 2) KV, MMb ratio, AV and POV correlated highly with sensory scores, respectively, whereas any of TBA value, PS and AA did insignificantly. 3) Combination of KV with MMb ratio or with POV seemed to be more effective index of quality than otherwise. 4) Some interaction was suggested to have occurred between the change of MMb and that of POV.

凍結魚の品質の客観的指標としての理化学的特性については、すでに多くの研究があり、有用ないくつかの特性が見出されているが、それぞれの適用性についての成果は必ずしも一致していない。例えば ANDERSON ら<sup>1)</sup> は古くから有用とされる脂質酸敗度 (TBA-値) が *herring* の品質に密接に関連することを認めているが、BOTTA ら<sup>2)</sup> は *halibut* では相関がないとし、又近年 DYER ら<sup>3)</sup> によって凍結魚品質変化の主要因子として指摘注目されているたん白質 (塩溶性) 溶出性にしても LAUDER ら<sup>4)</sup> の *redfish* についての結果では必ずしも品質に関連しなかったとしている。これらの不一致の原因は、種々考えられるが、中でも魚種による肉質性状の相違は主要な一因であると思われる。すなわち、肉質性状の違いは当然品質変化における特性値の表われ方に影響するからである。従って上記特性値における不一致は必ずしも指標としての不適を意味するものではなく、むしろ魚種別ないしは、近縁の魚種群別への選択的適用の図られるべきことを示唆していると思われる<sup>5)</sup>。

この様な観点から、この実験では凍結カツオを対象にその官能的品質に対する数種化学的特性値の関係をしらべ、これらの結果から品質指標としての特性およびその適用上の問題、並びに特性値相互の関係を考察した。

\* 鹿児島大学水産学部食糧保蔵学講座 (Laboratory of Food Preservation, Faculty of Fisheries, Kagoshima University)

\*\* 鹿児島県水産試験場 (Kagoshima Prefectural Fisheries Station)

## 実 験

### 試 料

鹿児島および枕崎市場に昭和49年10月～12月に陸揚げされた氷蔵カツオを数尾ずつ4回合計25尾を入手し、その都度  $-25^{\circ}\text{C}$  又は  $-40^{\circ}\text{C}$  にて空気凍結後、約  $-10^{\circ}\text{C}$  の商用冷蔵庫に保管。その中から適宜1～2尾づつをとり出し実験に供した。試料カツオの漁場および大きさ(体長 cm, 体重 kg, 各平均)は次の通りであった。鹿児島沖産 41.6, 1.2; 宮崎沖産 50.2, 3.0; 臥蛇島沖産 58.9, 3.3; 久米島沖産 55.3, 3.7。

### 官能検査

検査は、冷凍魚(とくに、カツオ)の生産業者および鮮魚取扱業者各3～5名をパネルとし、各試料個体毎に前者が凍結魚について、後者が解凍後のフィレーの一つについて行なった(解凍はビニールシートで二重に包み、 $15^{\circ}\text{C}$  水中で行ない、魚体表層が  $5^{\circ}\text{C}$  に達した時に三枚に卸した)。検査は、5段階評点法(5, 良い; 4, やや良い; 3, 普通; 2, やや劣る; 1, 劣る)により、外観、肉質および総合について評価した。

### 化学分析

官能検査されたフィレーと対になるフィレーより背肉の一定部位を採り、次の各項目についてそれぞれの方法で分析した。すなわち、メトミオグロビン(MMb)の生成率は尾藤ら<sup>6,7)</sup>、ヌクレオチド分解度(KV)はEHIRAら<sup>8)</sup>およびJONESら<sup>9)</sup>、アクトミオシンの溶出性(PS)および酵素活性(AA)はDYER<sup>10)</sup>および川島ら<sup>11)</sup>、脂質酸敗度(TBA値)はWITTEら<sup>12)</sup>の諸方法又はこれに準じた方法により、さらに脂質の過酸化物質(POV)および酸価(AV)は常法によった。なお各測定は分析試料毎に2ヶづつについて行なった。

## 結 果

### 品質の官能評価

官能検査における各パネルの評点は、凍結魚についてのもの、解凍魚(フィレー)についてのもの、それぞれの中では有意差は認められなかった( $P < 0.05$ )が、両者の比較では明らかに差があり、Fig. 1に見られる様にフィレーについての評点が凍結魚についてのものより低く、フィレーについての評価がきびしかったといえる。このような違いは、評価される時点における試料魚の状態、パネルの経験内容から考え、むしろ当然とも思われ、従ってこの実験における化学的特性値を対比させるための品質としての評点には、凍結魚についてのもの、又はフィレーについてのものに限定して以下適用せざるを得なかった。

### 品質に対する特性値の関係

前述の理由から品質の評点に凍結魚についての結果をあて、これに対する各化学的特性値(MMb生成率, KV, PS, TBA値, POVおよびAV)の関係をFig. 2に示した。

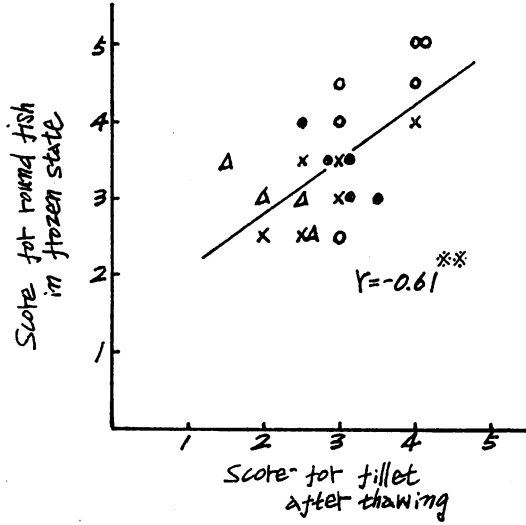


Fig. 1. Comparison of organoleptic scores for frozen skipjack and their fillets. (○, ●, △ and ×: Lots A, B, C and D. \*\*\*:  $P < .01$ )

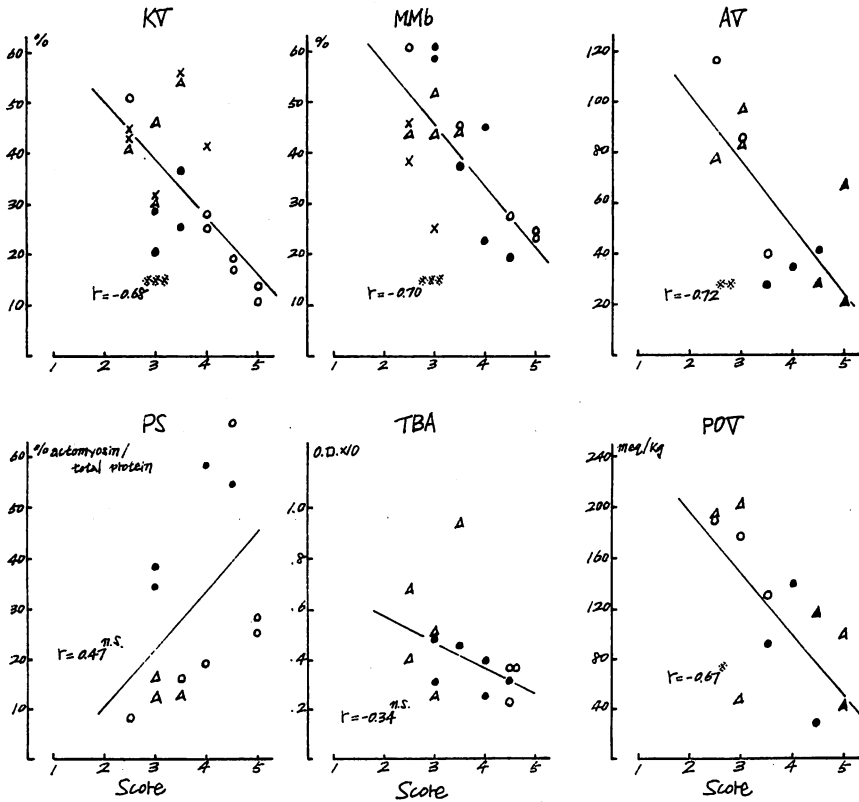


Fig. 2. Relations of chemical characteristics values in frozen-stored skipjack to the sensory quality. (○, ●, △ and ×: Lots A, B, C and D. \*, \*\* and \*\*\*: significant at 5, 1 and 0.1% levels, respectively. n. s.: not significant)

すなわち概観的には、どの特性値も品質に関連しているが、関連の程度は特性の種類によってかなり相違していることが分る。この相違を図上記載の相関係数  $r$  その他からみると一層明瞭で、MMb 生成率および KV は共に品質に対しほぼ同程度に高い相関があり、回帰直線における標準誤差も、官能評点 1 ユニット以内で小さく、品質に対する関連性は試験された特性値中最も大きかった。その点 AV は  $r$  の有意性、POV は標準誤差の点で多少劣ったが MMb、および KV の場合の関連性に近く高かった。しかし、TBA 値および PS は共に相関は有意でなく、標準誤差も官能評点 1 ユニットのほぼ 2 倍あり、品質に対する関連性は著しく低かった。なお図示しなかったが、AA の品質に対する関連性も PS の場合に類似し低かった。以上の品質に対する関連性の傾向は、官能的品質に解凍後のファイレーについての評点をあてた場合も同様であった。従って凍結カツオの品質指標としての適性はすでに一部は一般に知られている様に、この実験での特性中では、MMb、KV、POV および AV において高いといえる。尤も TBA 値が POV と同様脂質酸化度を示しているに拘らず相関が低かったのは、この測定値に示される TBA 反応物質が従来の方法と一部異なり、試料肉の三塩化醋酸可溶物質のみを対象としている<sup>12)</sup> ことに原因しているのかもしれない。

## 考 察

### 化学的特性の品質指標としての適用

MMb、KV、POV および AV が品質指標として適用されるためには、その適用性がどの程度であり、又適用上どの様な条件が必要か等が明らかにされる必要がある。しかしこれらの考察のためにはこの実験における試料、データ数は必ずしも十分でなく、むしろ過少と思われるので、前述の実験結果を基礎にはしても一応の推定に止まらざるを得ない。以下このことを前提に、前記適用性に関し若干の考察を試みた。

まず、相関係数  $r$  から求められる寄与率は、MMb 生成率、KV、POV および AV と共に約 50% であり高くはない。そこでこれを高めるため重相関、回帰分析を試みてみた。すなわち Fig. 2 の結果から得られる品質に対する MMb、および KV の重相関係数は 0.79、従って寄与率は約 63% と上昇し重回帰における平均誤差も各単回帰における 0.6 ユニットに対し、0.5 ユニットで小さくなった。そこでさらに MMb、KV、POV および AV の各 2 種を組合せた場合の品質に対する関係を総合的に求めた。すなわち、Fig. 2 における 4 種の特性に共通する試料データについてそれぞれにおける単相関係数、重相関係数および偏相関係数を算出した。その結果が Table 1 で、いずれの組合せの場合も重相関により係数従って寄与率は高まり、この結果では、MMb および KV の単相関係数が Fig. 2 の場合よりかなり高いためもあって総合的にみても寄与率は約 65% 以上、とくに KV が組合せに入った場合には約 80% 以上であった。このことは、品質指標としての適用における特性複合利用の有用性を示すものといえる。

そこで問題は、特性値の定量方法上の問題は別として、どの様な特性の組合せが適当かということになる。しかし、この点は Table 1 の各組合せにおける偏相関係数からある程度推定できる様に思われる。すなわち品質に対するそれぞれの組合せにおける各特性値の影響度をみると、POV-MMb、AV-KV の場合はそれぞれ MMb 又は KV のみが単独に影響して

Table 1. Correlations between acid value (AV), peroxide value (POV), metmyoglobin (MMb) ratio, nucleotides-degradation degree (KV), and sensory quality (y) in frozen-stored skipjack.

	Simple correlation coefficient r	Partial correlation coefficient					
		r					
AV-y	-0.72***	-0.92***	-0.49 <sup>x2</sup>	-0.20	—	—	—
POV-y	-0.67**	-0.50 <sup>x2</sup>	—	—	-0.16	-0.57 <sup>x1</sup>	—
MMb-y	-0.80***	—	-0.66*	—	-0.60*	—	-0.37
KV-y	-0.89***	—	—	-0.77**	—	-0.86***	-0.71*
AV-POV	0.52 <sup>x1</sup>	0.07	—	—	—	—	—
AV-MMb	0.61*	—	0.08	—	—	—	—
AV-KV	0.74***	—	—	0.31	—	—	—
POV-MMb	0.76***	—	—	—	0.50 <sup>x2</sup>	—	—
POV-KV	0.50 <sup>x1</sup>	—	—	—	—	-0.29	—
MMb-KV	0.78 <sup>†</sup> *	—	—	—	—	—	0.25
Multiple correlation coefficient		$r_{AV-POV-y}$ 0.80*	$r_{AV-MMb-y}$ 0.85***	$r_{AV-KV-y}$ 0.90**	$r_{POV-MMb-y}$ 0.81*	$r_{POV-KV-y}$ 0.93***	$r_{MMb-KV-y}$ 0.91***

\*\*\*, \*\*, \*,  $x_1$  and  $x_2$ : significant at 0.1, 1, 5, 10 and 20% levels, respectively.

いるのに対し、これら以外の組合せでは、一方が主に影響してはいるが他方の特性もかなりの程度複合的に影響していることが推定されるからである。このことは前者の場合には当然複合利用としての意義はないことを意味し、事実重相関による寄与率も単相関の場合に比しほとんど増加がみられない。しかもこれらの場合に共通して興味あることは、組合せの2種の特性値の変化がそれぞれ同様の食品化学的作用に基づいていることである。すなわちPOV-MMbにおける両特性値の変化は共に非酵素的酸化作用によるものであり、又、AV-KVの場合は共に酵素的分解作用によることは周知の事である。従って品質の複合指標としての特性には、それぞれの変化をもたらす作用の異なったものが組合わされるべきものと指摘される。そしてこの事を前記寄与率と合せて考慮すれば、この実験の結果からみる限りPOV-KV又はMMb-KVが複合指標として適当といえる。勿論この様な特性の複合的適用は、応用上煩雑さを増すことになるが、元々凍結保管魚の品質変化の内容は鮮魚の場合とは必ずしも同じでない<sup>5)</sup>から上述した様な作用因の異なる特性値の複合利用は当然考慮されてよいと思われる。事実すでにCONNELら<sup>14,15)</sup>は凍結codおよびhalibutの品質指標として、たん白質溶出性とヒポキサンチン又はトリメチルアミンの複合が適当な事を報告している。

そこで、さらにこれら特性値を複合して適用した場合の品質への回帰を求めてみると、Fig. 2のMMb-KVの結果からは $y=5.49-0.026KV-0.029MMb$ が得られ、これによると両特性値の15~20%の変動が品質の1ユニットに響くことになり、一方これから推定される品質上の限界は官能評点2.5相当値をとると両特性値とも55%となる。又この場合品質評点に解凍後のフィレーについての結果を採ると、 $y=4.61-0.0297KV-0.0197MMb$ が得られ、上記同様の限界値は約42%となりきびしいものとなる。しかしこれらの値は既に一般的に知られている値<sup>7,15)</sup>の範囲に大体一致した。

特性値相互の関係

各特性値の変化が相互にどの様に影響し合っているかは、品質指標の問題とは離れるが、品質変化の基本的問題として重要である。この事をこの実験の結果から考察するのは本来無理と思われるが、前述の相関分析の結果 (Table 1) から考察した様に、品質に対する特性値複合における影響度が、ある組み合わせの場合には1つの特性値のみに帰せられた事からすると、各組み合わせにおける特性値間の偏相関係数からの考察は、特性値相互の関係に対し多少とも意味をもつ様に思われる。その点、Table 1の結果からみると、ほとんどが有意性がないか、あっても確率的に低く、相互関係は認め難い。ただ POV-MMb のみは20%水準で有意であり、これを前提とする限りこれらの間には相互関係があるものと推測される。そしてこのことは、ヘム化合物が脂質酸化に対し触媒として促進的に、又その高濃度では抑制的に作用するという事実<sup>16-18)</sup> からみても納得される。この事を発展させると確率的には極めて低いが AV 又は POV と KV との変化の間にも何らかの影響関係があるといえるだろう。

### 総 括

凍結カツオの官能的品質に対する数種の化学的特性値 (MMb 生成率, KV, PS, PA, TBA 値, POV, および AV) の関係をしらべ、これら特性の品質指標としての適用性および適用上の条件などについて考察した。

- 1) 品質に対する官能評価は、凍結魚についての冷凍魚取扱業者の場合よりも解凍ファイルについての鮮魚取扱業者の場合に低かった。
- 2) 官能的品質に対する特性値の関連性は、MMb 生成率, KV が同程度に高く POV, AV がこれに近く高かったが、TBA 値, PS, PA ではいずれも低く品質との相関が認められなかった。
- 3) KV と MMb 又は POV との複合が、品質指標としてより有効なことが推定された。
- 4) MMb 生成率と POV の変化の間には何らかの影響関係のあることが示唆された。

終りに、この実験の遂行に多大の援助をいただいた大洋水産株式会社の大海冷凍課長および終始実験に協力された本学水産学部の仁科晴義、谷口昭宏の両君に深く感謝申上げる。又、随時適切な助力をされた水産学部の西元諄一助教授および原田良一君、ならびにこの実験に深い関心を寄せ協力された日本缶詰検査協会中田政一理事に感謝の意を表す。

### 文 献

- 1) ANDERSON K. and C. E. DANIELSON (1961): *Food Technol.*, **15**, 55-71.
- 2) BOTTA J. R. and J. F. RICHARD (1973): *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, **30**, 63-69.
- 3) DYER W. J. (1951): *Food Res.*, **16**, 522-526.
- 4) LAUDER J. T. and W. A. MACALLUM (1971): *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, **27**, 1589-1606.
- 5) 太田冬雄 (1974): “魚の品質” (日本水産学会編), p. 157-161, 恒星社厚生閣, 東京.
- 6) 尾藤方通 (1965): 日水誌., **31**, 534-539.
- 7) 尾藤方通・桐山宏子 (1973): 東海区水研報告, 75号, 75-86.

- 8) EHIRA S., H. UCHIYAMA, F. UDA and H. MATSUMIYA (1970): *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **36**, 491-496.
- 9) JONES N. R. and J. MURRAY (1964): *J. Sci. Food Agric.*, **15**, 680-690.
- 10) DYER W. J. (1950): *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **7**, 585-593.
- 11) 川島孝省・新井健一・斉藤恒行 (1973): 日水誌., **39**, 207-214.
- 12) WITTE V. C., G. F. KRAUSE and M. E. BAILEY (1970): *J. Food Sci.*, **35**, 582-585.
- 13) CONNELL J. J. and P. E. HOWGATE (1968): *J. Sci. Food Agric.*, **19**, 342-353.
- 14) CONNELL J. J. and P. E. HOWGATE (1969): *J. Sci. Food Agric.*, **20**, 469-476.
- 15) 内山均・小林宏・江平重男・清水亘 (1970): 日水誌., **36**, 177-181.
- 16) TAPPEL A. L. (1955): *J. Biol. Chem.*, **217**, 721-733.
- 17) LEWIS S. E. and E. D. WILLS (1963): *Biochim et Biophys. Acta.*, **70**, 336-338.
- 18) HIRANO Y. and H. S. OLCOTT (1971): *J. Am. Oil chem.*, **48**, 523-524.