

## 塩蔵魚の品質に関する研究—IV\*

### 防腐剤による調味乾燥魚肉の揮発性酸生成抑制効果

稲 益 猷 二

Studies on Quality Improvement of Salted Fish—IV.  
Inhibitory Effect of Chemical Preservatives on Volatile Acid  
Production in Seasoned Dried Fish

By

Yūji INAMASU

Some investigations were made of the application of chemical preservatives, *i.e.* “furylfuramide”, 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)-acrylamide, and sorbic acid to prolong the shelf life of seasoned dried fish.

Results obtained may be summarized as follows:

1. The addition of “furylfuramide” to the minced mackerel meat seasoned with sugar and salt inhibited the tendencies to increase volatile acids and to decrease pH value during the storage. And, moreover, the addition of the preservative at 40 ppm counteracted completely the production of offensive sour smell during the storage conducted.
2. The combined use of “furylfuramide” (20 ppm) and sorbic acid (0.2%) was more effective in the prolongation of storage time of minced seasoned jack mackerel meat than the respective uses of two preservatives. The effectiveness in prolongation of storage time was confirmable when combined preservatives were used in the process of seasoned dried jack mackerel fillet.
3. When volatile acid production reached more than 100 mg%, the smell of seasoned samples became apparently offensive regardless of the use of preservatives.
4. Volatile acids obtained from the samples were separated by paper partition chromatography, and acetic, propionic, and butyric acids were main components.
5. The more the decrease of pH value is, the less the increase of volatile acids, during the storage conducted.
6. At the initial stage of storage, lactic acid increased rapidly in the samples

---

\* 水産大学校研究業績 第482号, 1966年8月31日受理  
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 482  
Received Aug. 31, 1966

treated with the combined preservatives, and thereafter it decreased gradually.  
7. The increase of volatile basic nitrogenous compounds was not so large as that of volatile acids.

## 緒 言

近年、糖類を使用する調味乾燥魚肉製品は需要がたかまっているが、夏季製造中に酸味酸臭を発生し、いちじるしく商品価値を落とすことがある。この酸味酸臭は魚肉に浸透した砂糖またはブドウ糖などが細菌により分解されて、生成した揮発性酸に起因すると考えられている<sup>1)</sup>。従来、揮発性酸の生成、およびその防止法についての研究は殺菌加熱食品であるかまぼこおよび、ソーセージ類では種種行なわれているが<sup>2)</sup>、<sup>3)</sup>、非加熱含糖食品である調味乾燥魚肉製品では行なわれていない。このような見地から、本研究では調味液浸せき中、ならびに、乾燥中の魚肉の揮発性酸生成に及ぼす防腐剤の影響を調べ、あわせて、揮発性塩基窒素量、pH および乳酸<sup>4)</sup>の消長についての実験結果も報告する。

## 実 験

### 1. 供試防腐剤およびその濃度

2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリル酸アミド[フリルフラマイド]: 10, 20 および 40 ppm, ソルビン酸カリウム: ソルビン酸として 0.2%。

### 2. 試 料

市販の新鮮なサバの肉部だけを細切し、または市販の細切したアジ肉に、食塩 2% および砂糖 8% を混合したものを対照試料とし、これにフリルフラマイドを各種濃度、または、ソルビン酸カリウムを上記濃度に添加したものを防腐剤添加試料とし、それぞれを 300g ずつ 500 ml ビーカーに入れ、ポリエチレンフィルムでおおったものを 30°C のふ卵器に納め、同時に水を満たした大型シャーレーを入れて、乾燥を防ぎながら好氣的に貯蔵して、実験に供した。

また、市販の新鮮なアジの頭を除き背開きした魚体を、食塩 5% および砂糖 10% 含有調味液に浸せきしたものを対照試料とし、上記調味液にフリルフラマイド 20 ppm およびソルビン酸カリウムを添加したものに浸せきした魚体を防腐剤添加試料とした。それぞれの試料を浸せき液とともに 30°C のふ卵器に入れ、2 日後取り出して、液から引き上げ室温 (15~20°C) に放置乾燥させ、必要時、それぞれの試料から 3 尾ずつを取り採肉し、その肉を混合摩砕して、分析に供した。

### 3. 測 定 方 法

(1) 総揮発性酸量: 内山<sup>2)</sup>の方法に準じて行なった。すなわち、試料約 50g に 5% 硫酸 100 ml および硫酸マグネシウム 50g を加えたものを、水蒸気蒸留して、その留出液 400 ml を 0.05 N 水酸化ナトリウム液で滴定して、試料 (生肉または乾物) に対する酢酸量として mg % で示した。

(2) pH 値: 試料約 5g に 10 倍量の水を加えてろ過し、ろ液をガラス電極 pH メーターで測定した。

(3) 揮発性塩基窒素量: CONWAY 微量ガス拡散検測器により、ホウ酸を吸収剤として常法<sup>5)</sup>のとおり行ない、試料 (生肉または乾物) に対する mg % で示した。

(4) 乳酸量: 除糖および除蛋白した試料液を CONWAY 微量ガス拡散検測器に入れ、硫酸セリウム液で

酸化して、アセトアルデヒドとして重亜硫酸塩中に拡散吸収させた後、ヨードメトリーによって測定した試料（生肉または乾物）に対する mg % で示した。

(5) 揮発性酸の組成：井上ら<sup>7)</sup>のヒドロキサム酸によるペーパー・クロマトグラフィーで検出した。揮発性酸量測定時の留出液をエチルエステル化して、塩酸ヒドロキシルアミンを加えたものを、水・ブタノールで展開し、塩化第二鉄で発色させた。

(6) 酸臭：官能判定によった。

### 実験結果および考察

#### 1. フリルフラマイドの添加効果

一般に調味乾燥魚は食塩 5～15% および砂糖 5～20% 含有調味液に 1～2 夜浸せきした魚体を乾燥する。この場合、調味液浸せき期間中の酸味酸臭の発生が問題になる。そこで、まず予備実験として、細切サバ肉に食塩 10% と各種濃度の砂糖を混合して貯蔵したところ、魚肉には異状が認められず、また、揮発性酸も減

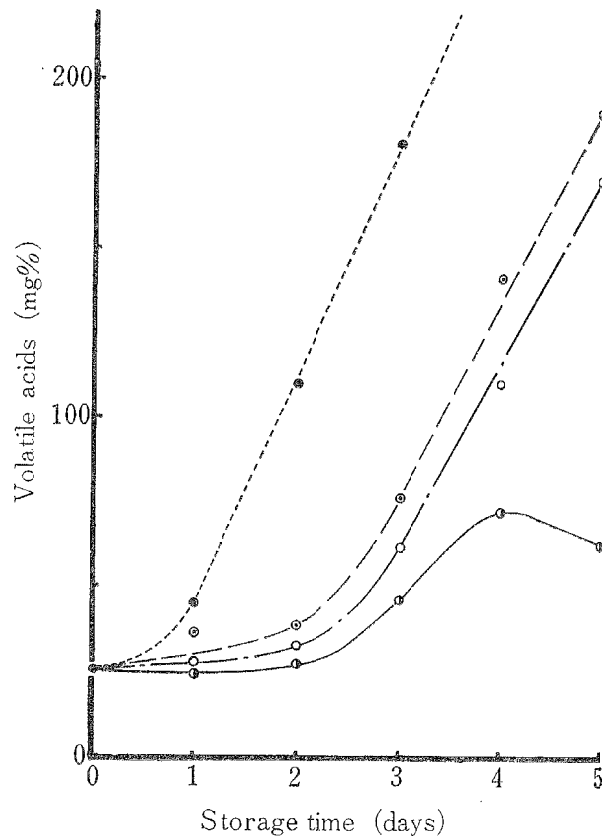


Fig. 1. Effect of "furylflumide" on volatile acid production in the minced mackerel meat seasoned with salt and sugar.

- .....● : not added
- - -○ : added at 10 ppm
- · -○ : added at 20 ppm
- : added at 40 ppm

少する傾向にあった。したがって、本実験では、食塩 2% および砂糖 8% を混合したサバ肉に各種濃度のフ

リルフラマイドを添加した場合の変化を調べた。酸臭についての官能検査結果は第1表に、揮発性酸量および

Table 1. Effect of "furylfuramide" on the development of offensive sour smell of minced mackerel meat seasoned with salt and sugar during storage at 30°C.

Concentration of "furylfuramide" (ppm)	Storage time (days)					
	0	1	2	3	4	5
0	—	—	+	+	+	+
10	—	—	—	—	+	+
20	—	—	—	—	+	+
40	—	—	—	—	—	+

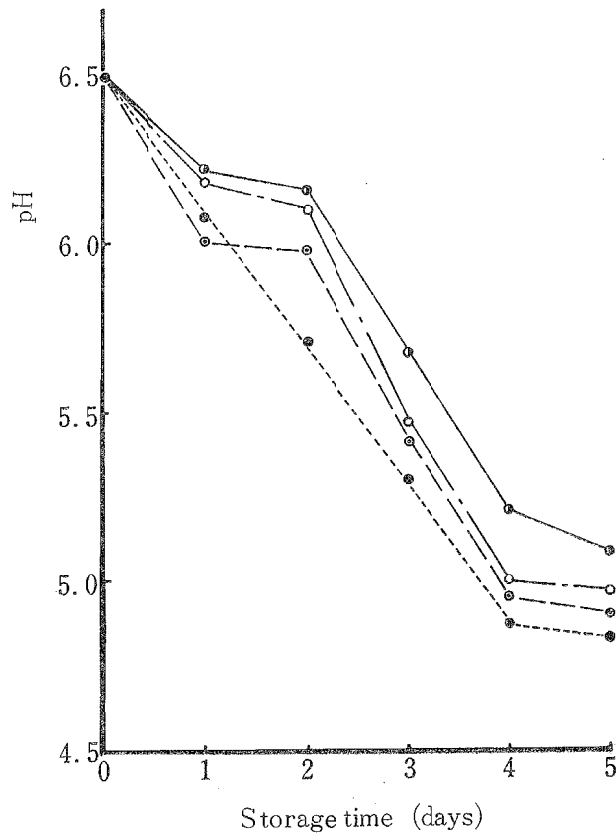


Fig. 2. Effect of "furylfuramide" on pH variation in the minced mackerel meat seasoned with salt and sugar.

- .....● : not added
- - -○ : added at 10 ppm
- · -○ : added at 20 ppm
- : added at 40 ppm

び pH 測定結果はそれぞれ第1および2図に示すとおりである。すなわち、酸臭はフリルフラマイド 40 ppm 添加試料では供試期間中感じられず、10 および 20 ppm 添加試料ではともに対照試料より 2 日おくらせて発生した。また、揮発性酸は対照試料では貯蔵 1 日後から急激に生成したのに対して、フリルフラマイド添加試

料区ではいずれもその添加濃度を増すにつれて急増期がおさえられた。この結果から、フリルフラマイドの添加は揮発性酸生成細菌の発育を抑制する効果があると考えられる。つぎに、pH 低下曲線の急減点と揮発性酸生成曲線の急増点がおおむね一致し、両曲線間には負の相関関係があるとみられるので、揮発性酸生成が pH 低下の主因となっていると考えられる。しかし、揮発性酸量が 100 mg % 付近の時、酸臭が感じられたのに対して、pH と酸臭との間には有意の関係は認められなかった。

## 2. フリルフラマイドおよびソルビン酸の添加効果

上記の結果から、フリルフラマイドを魚肉ソーセージの法定添加基準量の 20 ppm と、同じくソルビン酸の 0.2% とをそれぞれ単用、または併用した場合の揮発性酸の生成を調べた。また、上記試験と平行して揮発性酸生成源の一つとみなされている乳酸に及ぼすこれら防腐剤の影響もみた。なお、この場合の試料は、酸味酸臭を発する調味乾燥魚がしばしば不衛生な環境で製造される実情を考え、とくに市販の細切アジ肉を使用した。前項のサバ肉の場合と、同様に処理調製した試料の酸臭についての官能検査およびペーパー・クロマ

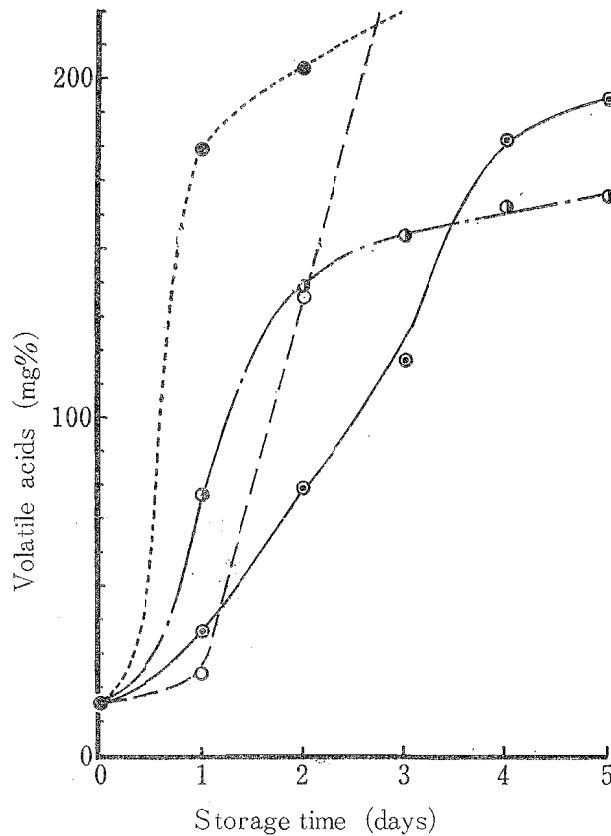


Fig. 3. Effect of "furylfuramide" and sorbic acid on volatile acid production in seasoned jack mackerel meat.

- .....● : control sample
- : added with "furylfuramide" at 20 ppm
- : added with sorbic acid at 0.2%
- : added with "furylfuramide" (20 ppm) and sorbic acid (0.2%)

トグラフィーによる揮発性酸組成の分析結果を第2表に、また、揮発性酸、乳酸、揮発性塩基窒素量および pH

測定結果をそれぞれ第 3, 4, 5 および 6 図に示した。すなわち、この場合の酸臭は全試料とも第 1 表の結果

Table 2. Detection of volatile acids by paper partition chromatography from seasoned jack mackerel meat treated with "furylfuramide" and sorbic acid during storage at 30°C.

Concentration of preservative		Days of storage detecting offensive sour smell and volatile acids				
"Furylfuramide" (ppm)	Sorbic acid (%)	Offensive smell	Formic	Acetic*	Propionic	Butyric
0	0	1	not detected	0	2	2
20	0	2	"**	0	3	3
0	0.2	2	"	0	3	3
20	0.2	3	"	0	2	3

\* Acetic acid was detected prior to storage primarily.

\*\* The trace of formic acid was detected at the 1st day of storage only.

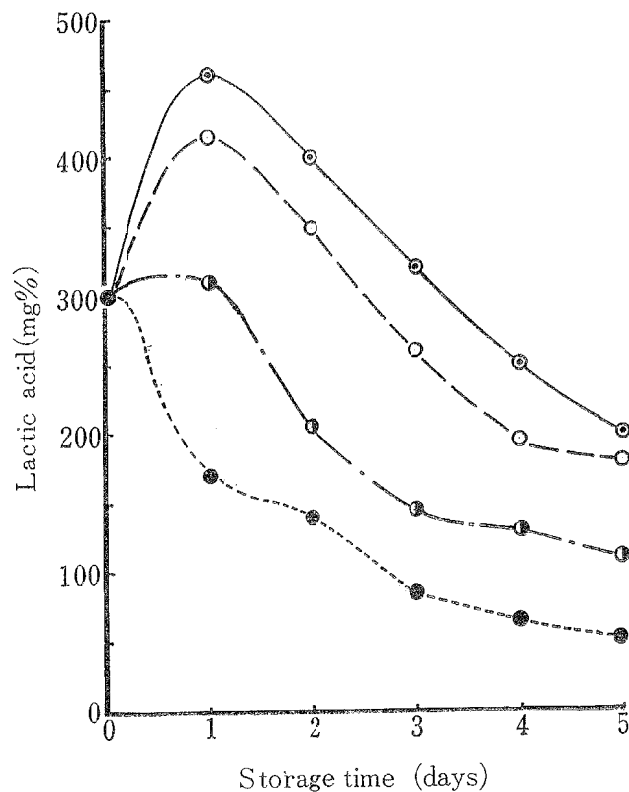


Fig. 4. Effect of "furylfuramids" and sorbic acid on the changes of lactic acid in seasoned jack mackerel meat.

- .....● : control sample
- : added "with furylfuramide" at 20 ppm
- ⊖-⊖-⊖ : added with sorbic acid at 0.2%
- ⊙——⊙ : added with "furylfuramide" (20 ppm) and sorbic acid (0.2%)

より 1~2 日早くあらわれ、また、第 3 図の揮発性酸生成速度およびその急増点も第 1 図の結果に比べてい

ちじるしく早い。とくに、これらの相違は対照およびフリルフラマイド単用添加試料においてあきらかである。これは魚種の相違にもよると考えるが、主として、その細菌付着数が多く、しかも、それが対数的発育期直前にあったためではないかと想像される。しかし、この場合の酸臭発生時の揮発性酸量も前項の結果と同様に 100 mg % 以上であった。これは内山<sup>2)</sup>のかまぼこについての 60 mg % と相違するが、本試料が非加熱食品であるのに原因すると思われる。第 3 図における、各試料の酸臭発生までの揮発性酸生成曲線を比

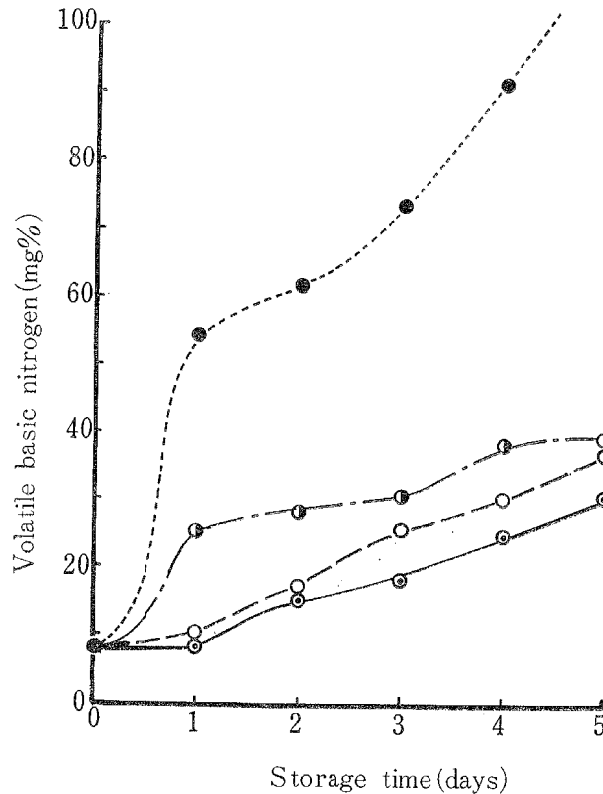


Fig. 5. Effect of "furylfuramide" and sorbic acid on the production of volatile basic nitrogenous compounds in minced jack mackerel meat seasoned with salt and sugar.

- .....● : control sample
- : added with "furylfuramide" at 20 ppm
- .-● : added with sorbic acid at 0.2%
- : added with "furylfuramide" (20 ppm) and sorbic acid (0.2%)

較すると、その防腐剤効果は、わずかながらフリルフラマイドおよびソルビン酸併用、フリルフラマイドおよびソルビン酸単用の順で大きい。なお、これらの曲線からフリルフラマイドおよびソルビン酸の細菌発育阻害様式をみると、フリルフラマイドは誘導期延長型<sup>8)</sup>であり、ソルビン酸は対数期抑制型<sup>9)</sup>である。したがって、阻害様式を異にする防腐剤の併用による防腐効果の向上が期待されるが、石原ら<sup>10)</sup>はフリルフラマイドとソルビン酸の相乗効果を認めていない。しかし、本試験結果では、きわめてわずかではあるが、併用効果が認められ、複合型を示している。また、揮発性酸組成の分別では、酢酸が供試期間中に終始検出されたのに対し、ギ酸は酸臭発生前の一部の試料にあらわれ、ただちに消失している。プロピオン酸は酸臭を

感じる前後に検出され、酪酸はこれより多少おくれて出現した。各試料間での揮発性酸の種類による検出状況には大差が認められなかった。これらは赤松<sup>3)</sup>の魚肉ソーセージを好氣的条件で貯蔵した場合の揮発性酸の組成と類似し、本ペーパークロマトグラフィーでもプロピオン酸、または、酪酸が検出された時、完全に変敗したといえる。ついで、pH 低下曲線と揮発性酸生成曲線との関係が負の相関を示すことは、第1および2図の場合と全く同様で、酸臭発生までのpH 低下抑制効果はほぼ揮発性酸生成抑制順位と同じ、すなわ

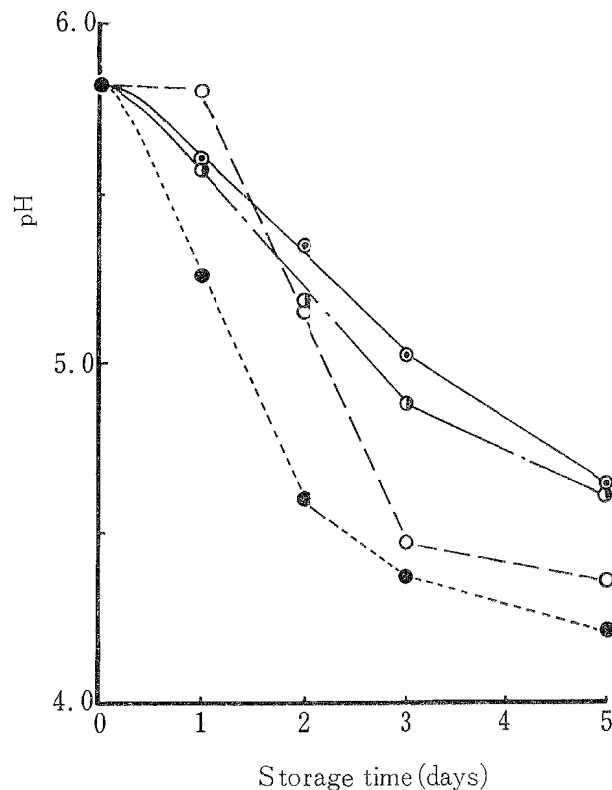


Fig. 6. Effect of "furylfuramide" and sorbic acid on pH variation in minced jack mackerel meat seasoned with salt and sugar.

- .....● : control sample
- : added with "furylfuramide" at 20 ppm
- .-● : added with sorbic acid at 0.2%
- : added with "furylfuramide" (20 ppm) and sorbic acid (0.2%)

ち、両防腐剤併用、フリルフラマイドおよびソルビン酸単用試料の順で大きかった。また、乳酸量の低下も前記の揮発性酸生成抑制と同じ順位で抑制された。しかし、両防腐剤併用およびフリルフラマイド単用試料では乳酸が一時増加し、ソルビン酸単用試料では最初平衡を保ったが、その後、いずれも減少する傾向を示した。この貯蔵初期に乳酸が増大するのは、フリルフラマイド耐性の乳酸生成微生物の発育によるものかも知れない。この原因については目下研究を継続している。なお、防腐剤の揮発性塩基窒素生成の抑制効果も揮発性酸生成の抑制順位と一致したが、その生成量は揮発性酸ほど大きくはなかった。

以上の結果から、両防腐剤の併用がもつとも揮発性酸および塩基窒素量の生成をおさえ、また、乳酸量の減少およびpHの低下を抑制して、酸臭の発生をおくらせた。しかし、本来の防腐効果の点からはまだ不十分であるが、調味液浸せき1~2夜という供試条件では目的を達している。



### 3. 調味乾燥魚の製造試験

調味材混合肉におけるフリルフラマイドおよびソルビン酸の併用防腐効果はそれほど大きくなかったが、魚体乾燥中の影響をみるため、市販の新鮮なアジの調味液に浸せき中および室温に放置乾燥中のpHならびに乾物量に対する乳酸量、揮発性酸および塩基窒素量を測定した。その結果を第7図に示した。すなわち、防腐

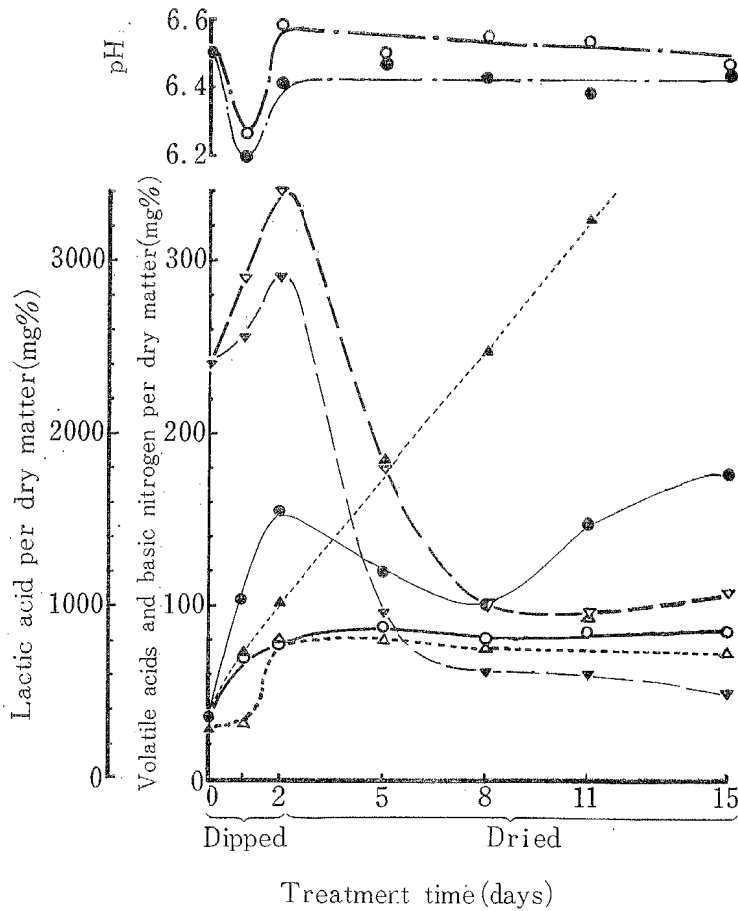


Fig. 7. Effect of combined preservatives ("furylfuramide" and sorbic acid) on the changes of volatile acids, volatile basic nitrogenous compounds, lactic acid, and pH value in the process making seasoned dried jack mackerel fillet.

Seasoning solution : composed from sodium chloride 5 %, sugar 10 %, "furylfuramide" 20 ppm, and sorbic acid 0.2 %.

Seasoning process : dipped in seasoning solution for 2 days at 20°C.

- : pH value of control sample
- : pH value of the sample treated with preservatives
- ▲.....▲ : volatile acids of control sample
- △.....△ : volatile acids of the sample treated with preservatives
- : volatile basic nitrogenous compounds of control sample
- : volatile basic nitrogenous compounds of the sample treated with preservatives
- ▼——▼ : lactic acid of control sample
- ▽——▽ : lactic acid of the sample treated with preservatives

剤併用の試料魚は対照試料魚より揮発性酸および塩基窒素量が浸せきおよび乾燥中もはるかに少なく、一方、防腐剤併用の試料魚における乳酸量の増減およびpH値の低下は対照試料魚よりもいちじるしかった。なお、

対照試料魚は揮発性酸の急増がはなはだしく、8日目には試料生肉に対し100 mg % をこえており、11日目には、かすかに酸臭を発生し、ねとを生じ、また、かびも発生しはじめた。これに対して防腐剤併用試料魚はなんら異状を認めず、揮発性酸および塩基窒素の生成傾向もわずかであるので、なお相当期間の貯蔵も可能であろう。

## 要 約

フリルフラマイドおよびソルビン酸を無加熱の含糖魚肉に添加し、揮発性酸生成の抑制効果などを調べ、つぎの結果を得た。

1. フリルフラマイド40 ppm を添加した食塩2% および砂糖8% 混合サバ肉の30°C, 5日間の好氣的貯蔵では揮発性酸を低量におさえ、しかも、酸臭を発生しなかった。
2. 微生物による汚染のおそれのある市販の細切アジ肉に対しては、フリルフラマイド20 ppm およびソルビン酸0.2% の併用が上項(1)の条件ではやや効果があった。
3. 酸臭を発生するのは揮発性酸量100 mg % 以上の時であった。
4. 酸臭発生時、ペーパークロマトグラフィーによりプロピオン酸と酪酸を検出した。
5. 揮発性酸生成曲線とpH低下曲線とは負の相関関係があることを認めた。
6. (2)項の防腐剤の併用により、貯蔵初期において、揮発性酸および揮発性塩基窒素の生成を抑制したが、乳酸の生成量は防腐剤を使用しないものより大きかった。
7. フリルフラマイド20 ppm およびソルビン酸0.2% 含有調味液に浸せきした魚体は、対照試料に比較して、乾燥中の品質が優良であった。

## 文 献

- 1) 野中順三九・橋本芳郎・高橋豊雄・須山三千三, 1965: “水産食品学”, 恒生社厚生閣, p. 256.
- 2) 内山 均・横山和吉, 1953: 日水産, **18**, 709.
- 3) 赤松幹夫, 1960: 日水産, **26**, 588.
- 4) 植村定治郎・福見秀雄・柳田友道, 1960: “微生物生理学”, 朝倉書店, p. 587.
- 5) CONWAY E. J. 著・石坂音治訳, 1952: “微量拡散分析および誤差論”, 南江堂, p. 82.
- 6) \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, p. 215.
- 7) 井上吉之・野田万次郎, 1951: 農化, **24**, 291.
- 8) 小嶋秩夫・河端俊治・興津知明, 1965: 日水産, **31**, 934.
- 9) 芝崎 勲・笠原徳太郎・照井堯造, 1962: 醸酵工学誌, **40**, 36.
- 10) 石原 忠・保田正人・柴田恵司, 1966: 日本農学大会水産部会講演要旨, p. 72.