肉の自己分解に関する化学的研究 (第 10 報)*

肉の熟成中ミオグロビン及びその誘導体の变化について (その 1)

藤 巻 正 生 (東大農学部農芸化学科), 大 倉 礼 子 (日本罐詰協会研究部)

昭和 33 年 5 月 28 日 受 理

緒 言

著者の 1 人は前報⁽¹⁾までに肉の熟成中主として繊維状蛋白質の変化を実験してきたが、球状蛋白質の量的変化や肉の水抽出液の電気泳動図形の変化については熟成中著しい差異を認めるには至らなかった。しかしながら球状蛋白質の 1 つに属するミオグロビンがどのように変化するかはいわゆる肉色固定の目的からも重要と考えられるので生肉及び塩漬肉について熟成中のミオグロビンの変化をその化学的定量並びにその水抽出液の吸収曲線から追求した。それらの結果を報告する。

実 験 方 法

ミオグロビンの定量はシアンメトミオグロビンとして測定する I. D. Ginger 等の方法⁽²⁾によった。

肉の水抽出液の吸収曲線は挽肉に 5~9 倍量の蒸留水を加え、室温 (約 20°) に 1.5 時間攪拌後、遠心分離を行って得られた水抽出液について Coleman's junior spectrophotometer を用い、波長 400~600 mμ の吸収を測定した。

スルフヒドリルの定量は赤血塩の還元による減少を測定する梶田の方法⁽³⁾によった。即ち試料肉 2 g に M/15 磷酸塩緩衝液 10 ml, 蒸留水 10 ml, M/25 赤血塩溶液 1 ml を加えて 37° に 30 分間反応後蒸留水 9 ml, 20% トリクロル醋酸 10 ml を加えて 10 分間放置後濾過し、濾液について波長 415 mμ の吸光値を求め、これよりスルフヒドリルを算出し、システインとして示した。

アスコルビン酸の定量には C. M. Hollenbeck 等の方法⁽⁴⁾を参照して行った。

実 験 結 果 及 び 考 察

各種肉類のミオグロビンを定量した結果は第 1 表に示してある。

肉 の 種 類 肉 の 部 位	第 1 表 肉のミオグロビン含量							
	豚		牛		馬	鶏	きはだまぐろ	
	腿	肉	頸肉	腿肉	頸肉		普通肉	血合肉
ミオグロビン (mg/g)	0.44	1.41	2.73	3.56	6.28	0.14	1.09	11.91
								かじき まぐろ 普通肉

鶏肉、豚肉、牛肉、馬肉、魚血合肉の順にミオグロビン含量の増加すること、また感能による肉色の濃淡と肉のミオグロビン含量の多少とはほぼ一致することが判る。

次に贅肉熟成中ミオグロビン含量の変化は第 2 表に示してある。この場合肉を塩漬 (塩化ナトリウム+硝酸カリウム) したものの、肉にアスコルビン酸ナトリウムを添加して塩漬したものについても併せて実験した。

第 2 表 贅肉熟成中のミオグロビン量変化			
熟成日数	ミオグロビン mg/g		
(0~4°)	対照肉	塩漬肉*	アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉**
0	2.73	—	—
3	2.78	2.73	2.73
5	—	2.61	2.49
7	2.54	2.38	2.42
11	1.94	1.99	2.14

* 3% 塩化ナトリウム+1% 硝酸カリウム添加

** 同上+0.2% アスコルビン酸ナトリウム添加

ミオグロビンの減少は 5~7 日後より生じているが、各区によってそれほど著しい差異はみられず、11 日後アスコルビン酸ナトリウム添加区にミオグロビンが僅かに多く残存する結果が得られた。

これを肉の水抽出液の吸収曲線からみると、第 1 図に示してあるように、塩漬肉の場合波長 400~600 mμ に最大吸収がみられないのに反してアスコルビン酸添加塩漬肉の場合明らかに 540~545 mμ に最大吸収がみられ、ニトロソミオグロビンの最大吸収と一致し⁽²⁾、

* Chemical Studies on the Autolysis of Meats. Part X. On the Changes of Myoglobin and its Derivatives during the Ageing of Meats (1).

By Masao FUJIMAKI and Reiko OKURA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo and Canners Association of Japan)

第 1 図 肉の水抽出液の吸収曲線 (熟成 11 日)

A: アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉
B: 塩漬肉 (3% 塩化ナトリウム+1% 硝酸カリウム)

その生成を確認できる。

馬肉にいわゆる発色剤として硝酸カリウム及び亜硝酸ナトリウムを添加すると、亜硝酸塩の作用でミオグロビンが一旦酸化されてメト型を生じ^(5,6)、褐変することが第 2 図(1) に示されている。即ち対照肉(生肉)の水抽出液の最大吸収は波長約 550mμ (ミオグロビンに当る)に、発色剤添加後塩漬肉の場合約 495mμ (メトミオグロビンに当る)に最大吸収の存在することが判る。しかし第 2 図(2) に示してあるように、熟成 4 日後アスコルビン酸添加塩漬区が対照区より波長 540~550 mμ における吸収が大きくなり、還元状態⁽⁷⁾、或いはアスコルビン酸添加⁽⁴⁾の肉色固定における重要な役割を確認できよう。なおこの場合のミオグロビン含量及び pH の変化は第 3 表及び第 4 表に示してある。

第 3 表の結果から肉のミオグロビン含量はいわゆる発色剤を添加した塩漬区では対照に比べて明らかに減少して、第 1 表の結果と異なるようにみえたので屠殺直後の頸頭肉を試料として塩類添加の有無、ミオグ

第 6 表 (1) 頸頭肉熟成中ミオグロビンの変化

熟成日数	ミオグロビン mg/g		
(0°)	対照肉	塩漬肉*	アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉**
0	3.42	2.45	2.53
2	3.40	2.80	2.57
4	3.29	2.99	2.65
7	3.06	2.99	2.83
10	3.26	2.74	2.93
14	3.39	2.74	3.17

* 3% 塩化ナトリウム+1% 硝酸カリウム添加

** 3% 塩化ナトリウム+1% 硝酸カリウム+0.2% アスコルビン酸ナトリウム添加

第 2 図 (1) 馬肉の水抽出液の吸収曲線 (熟成 0 日)

A: アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉
B: 塩漬肉 (3% 塩化ナトリウム+0.1% 硝酸カリウム+0.01% 亜硝酸ナトリウム)
C: 対照肉 (生肉)

第 2 図 (2) 馬肉の水抽出液の吸収曲線 (熟成 4 日)

第 3 表 馬肉のミオグロビン含量 (屠殺直後)

	対照肉	塩漬肉*	アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉**
ミオグロビン (mg/g)	6.28	5.88	5.57

* 3% 塩化ナトリウム+0.1% 硝酸カリウム+0.01% 亜硝酸ナトリウム添加

** 3% 塩化ナトリウム+0.1% 硝酸カリウム+0.01% 亜硝酸ナトリウム+0.2% アスコルビン酸ナトリウム添加

第 4 表 馬肉熟成中 pH の変化

熟成日数 (0°)	対照肉	塩漬肉*	アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉**
0	6.29	6.36	6.27
2	6.28	6.03	6.29
4	6.09	5.98	6.15
6	6.40	6.29	6.40

* 第 3 表参照

第 5 表 肉のミオグロビンの定量に及ぼす発色剤の影響

発色剤	ミオグロビン mg/g			
	無添加		添加	
抽出回数	1	3	1	3
熟成日数 { 0	2.34**	2.42	2.00	2.11
7	1.89	1.84	2.00	2.06

* 3% 塩化ナトリウム+0.1% 硝酸カリウム

** 比色時に発色剤を添加したとき 2.36 mg/g

第 6 表 (2) 犢肉熟成中 pH, スルフヒドリル及び添加アスコルビン酸の変化

熟成 日数 (0°)	対 照 肉		塩 漬 肉*		アスコルビン酸ナトリウム 添加塩漬肉**		
	pH	スルフヒ ドリル†	pH	スルフヒ ドリル†	pH	スルフヒ ドリル†	アスコルビン 酸 (mg/g)
0	5.93	0.97	5.95	1.15	5.98	4.36	1.22
2	5.70	1.21	5.92	1.58	6.00	4.66	1.19
4	5.70	1.27	5.90	2.12	6.10	4.42	1.09
7	5.90	1.27	5.72	1.94	5.79	4.12	0.70
10	5.81	0.97	5.80	1.51	5.82	2.24	0.29

* 及び ** 第 6 表 (1) 参照

† システイン mg% として示す

ロビン抽出回数, 熟成日数がミ
オグロビン定量値に及ぼす影響
を実験した。その結果は第 5 表
に示してあるように, 発色剤添
加によって定量値は減少し, し
かも比色時における発色剤の添
加やミオグロビン抽出回数の影
響はほとんど認められなかった
ので発色剤添加により肉のミオ
グロビン含量は変化するものと

考えられる。なお熟成 7 日後の結果では第 2 表の場合と異なり発色剤添加区にミオグロビン含量が多かった。

これについて犢頭肉を試料として対照肉, 塩漬肉 (発色剤添加), アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉熟成中のミオグロビンの変化をその定量値及び肉の水抽出液の吸収曲線より追求した。その結果は第 6 表及び第 3 図

第 3 図 (1) 犢肉水抽出液の吸収曲線 (熟成 0 日)

A: アスコルビン酸ナトリウム添加塩漬肉
B: 塩漬肉

第 3 図 (2) (熟成 2 日)

第 3 図 (3) (熟成 4 日)

に示してある。表にあるように, 発色剤を添加すると直ちにミオグロビン含量は減少する。そして対照肉においては熟成 (0°) 7 日までは減少し, 以後増加する。塩漬肉においては逆に, 発色剤添加直後減少を示したミオグロビンは増加して 4~7 日で最大となり, 以後減少を示す。アスコルビン酸添加塩漬肉においては熟成の進行とともにミオグロビンは増加を続けた。この場合の pH, スルフヒドリル, 添加アスコルビン酸の変化は第 6 表 (2) に示してある。

ミオグロビンからニトロソミオグロビンへの変化や生成ニトロソミオグロビン保持のために還元状態の必要なことは明らかである⁽⁷⁾が, スルフヒドリルとミオグロビンとの間に直接判然とした関係は得られなかった。例えばアスコルビン酸添加区においては赤血塩の

第 3 図 (4) (熟成 10 日)

第 3 図 (5) (熟成 14 日)

還元によってスルフィドリルとして測定される値は大きい, ミオグロビン含量はアスコルビン酸無添加の塩漬肉の場合とほぼ等しく, 対照肉の場合に比してはるかに少い。また肉の熟成中もスルフィドリルとミオグロビン量の変化との関係は各区の肉によって異った傾向が示されている。しかしながら肉の熟成中ミオグロビンの変化やニトロソミオグロビンの生成は第3図より明らかなように水抽出液の吸収曲線から認めることができよう。即ち(A)アスコルビン酸添加塩漬肉と(B)無添加塩漬肉において発色剤添加直後は(A), (B)ともに波長 550~555 m μ (ミオグロビン) に最大吸収を有するが, 熟成2日後は(A), (B)ともにその最大吸収は波長 545 m μ (ニトロソミオグロビン, 但し 577 m μ の方は最大吸収が認められない) に転じ((A)の吸収が(B)のそれより大きい), 4日後には(A)と異り, (B)には最大吸収が認められず, 以後14日まで同様の傾向を示した。

従って肉の熟成中ミオグロビンを中心とする肉色の変化はミオグロビンの化学的定量によるよりも肉の水抽出液吸収曲線から追求されることが判った。なおこのような生肉を加熱したときに発現するいわゆる固定された肉色については別の方法で実験した結果を次に報告する。

要 約

(1) 各種肉類のミオグロビンを化学的に定量した。

(2) 肉, 塩漬肉(アスコルビン酸ナトリウム添加及び無添加)の熟成中ミオグロビンの化学的定量及び肉の水抽出液の吸収曲線からミオグロビンの変化を追求した。ミオグロビンの定量の結果肉の熟成中その減少は5~7日(0~4 $^{\circ}$)後に生じる傾向が得られた。肉の熟成中ミオグロビン及びその誘導体の変化は肉の水抽出液の最大吸収の位置及びその吸収の強さから追求され, 特にアスコルビン酸添加の肉色固定における効果を水抽出液の吸収曲線の結果から認めることができた。

終りに終始御懇篤な御指導を賜った東大教授佐々木林治郎先生に厚く御礼申し上げるとともに, 種々御教示を戴いた東大教授桜井芳人先生, 神立 誠先生に御礼申し上げます。また本実験に御援助を与えられた社団法人日本罐詰協会常務理事熊倉 悟氏, 試料肉の入手に御厚配を戴いた全国畜産株式会社高尾技師に謝意を表する。

(1) 藤巻正生, 荒川信彦: 本誌, 32, 858(1958).	(5) 橋本吉雄, 安井 勉: 日畜会報, 26, 203 (1955).
(2) I. D. Ginger et al.: <i>J. Ag. Food Chem.</i> , 2, 1037 (1954).	(6) K. A. Walsh, Dyson Rose: <i>J. Ag. Food Chem.</i> , 4, 352 (1956).
(3) 梶田昭彦: 生化, 26, 547 (1954).	(7) Betty M. Watts et al.: <i>ibid.</i> , 3, 147 (1955).
(4) C. M. Hollenbeck, Rosmarie Monahan: <i>Food Technol.</i> , 9, 624 (1955).	

肉の自己分解に関する化学的研究 (第11報)*

肉の熟成中ミオグロビン及びその誘導体の変化について (その2)

藤 卷 正 生 (東大農学部農芸化学科), 長谷川雅子 (お茶の水女子大学家政学部)

昭和33年5月28日受理

前報⁽¹⁾において塩漬肉の熟成中に生ずるミオグロビンの変化, ニトロソミオグロビンの生成はミオグロビンの化学的定量よりも肉の水抽出液の吸収から追求されることが判った。しかしながら肉加工品の場合のように, 加熱に伴って発現する肉色の色素は上記の方法で抽出されず, 従って肉の塩漬, 加熱によって生ずる肉色の固定機構或いは塩漬条件と加熱肉の肉色との関係などを明らかにするためには従来硝酸塩, 亜硝酸塩の変化⁽²⁾或いは加熱肉について切断面の各波長における反射率の測定⁽³⁾を追求する方法などがとられた。

しかし最近塩漬加熱肉の色素であるニトロソミオクロモゲンがアセトン, エーテルによって抽出されることが判った⁽⁴⁾のでその方法を検討後, 肉の塩漬条件(肉の熟成, 塩漬剤の量及び種類, 塩漬期間)或いはコンビーフ罐詰製造に用いられているという加温塩漬⁽⁵⁾(ホットキュアリング)が加熱肉の発色に及ぼす影響を実験し,

* Chemical Studies on the Autolysis of Meats. Part XI. On the Changes of Myoglobin and its Derivatives during the Ageing of Meats (2).

By Masao FUJIMAKI (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo) and Masako HASEGAWA (Faculty of Home Economics, Ochanomizu University)