第2図 エピガロカテキンガレート，ガリク酸，ピロカテキンの酸化防止性

第1表 ガリク酸，エピガロカテキンガレート，ピロカテキンおよびタンニン酸の抗菌性の評価

ガリク酸	タンニン酸	ピロカテキン	エピガロカテキンガレート
excellent (2 mm)	unsatisfactory	good	excellent (2 mm)

ル環呈色反応，ネスラー反応，昇華法による茶素の有無などを調べてみると，ピロール環呈色物，ネスラー試薬反応物，茶素をそれぞれ少量であるが認め，これら成分の抗酸化性，抗菌性およびガリク酸，エピガロカテキンガレートとの関係などについては検討していず，今回はフェノール化合物のみにとどめた。

要 約

(1) 茶葉から得たアルコール抽出物，水抽出の処理物中のフェノール化合物をペーパークロマトグラフィで検索し，アルコール抽出物中にはエピガロカテキンガレート，ガリク酸の2種を検出し，水抽出の処理物にはエピガロカテキンガレートを検出した。

(2) エピガロカテキンガレート，ガリク酸ともに酸化防止性および黄色ブドウ球菌に対し抵抗性を示した。

文 献

- 1) 梶本五郎：未発表。
- 2) 梶本五郎：栄養と食糧，**13**，(2)，82 (1960)。
- 3) 梶本五郎・中川すみえ：栄養と食糧，**13**，(4)，246 (1960)。
- 4) 大島康義：栄養と食糧，**13**，(2)，65 (1960)。
- 5) 梶本五郎・笠村貴美子・遠藤義臣：栄養と食糧，**14**，(4)，331 (1961)。

(1962年9月20日受理)

サバ普通肉の腐敗に伴うアミノ酸の消長について

星 野 直 司*

魚肉の腐敗に伴う諸成分の変化消長に関しては，種々の面から多くの研究が重ねられてきており，アミノ酸についても，その幾つかについて報告されている。

近年とくに，木俣ら¹⁾および清水ら²⁾³⁾によって，ヒスチジンについて多数魚種の筋肉エキス中の変化が，種々の条件下で追究され報告されてきており，また太田ら⁴⁾は魚肉の鮮度低下に伴う遊離チロジンの変化について報告している。これらは，いずれも1～2種類のアミ

ノ酸についての消長を化学的方法により分析したものである。ペーパークロマト法によりアミノ酸の消長について定性的実験を行なった報告として，天野ら⁵⁾の数種魚類についての，また DE ALMEIDA⁶⁾によるエビ肉の腐敗に関する報告などもある。さらに，SCHURR ら⁷⁾はラッテの筋肉および諸臓器の遊離アミノ酸について，短時間ではあるが，室温放置のさいの変化を追及し，大石⁸⁾はイシガレイの室温での腐敗に伴う遊離アミノ酸の消長を

* 農林省食糧研究所（東京都江東区深川浜園町2）

Changes of Amino Acid Contents of Putrefacted Ordinary Muscle of Mackerel. By NAOJI HOSHINO

測定し、アミノ酸の種類でその変化の様相が異なることを報告している。著者は、さき⁹⁾¹⁰⁾にサバ普通肉の発酵ならびに自己消化のさいのアミノ酸の経時的变化を追究して報告したが、今回は、前回⁹⁾¹⁰⁾と同一の試魚肉を用い、室温に放置したさいのアミノ酸の消長を、前回同様微生物法を用いて測定した。

実 験

1. 試 料

前報⁹⁾で述べたサバ普通肉のすりつぶし肉 100 g を広口びんに秤取し、同量の蒸留水を添加して、よく攪拌したものを室温 (30~23°C) に放置し 20, 44, 92 および 188 時間の各時間ごとに、別報⁹⁾と同様の方法で熱水抽出液を作製した。この液について、別報⁹⁾の条件でタングステン酸処理を行ない、遊離アミノ酸定量用試料を作製した。また、各アミノ酸の全量の変化については、188 時間経過したものと同量の 8 N 塩酸を加え、封管中で 121°C、6 時間加圧分解したものについて定量し、原肉中のそれと比較した。各時間経過試料より作製した熱水抽出液について、諸形態窒素および pH を測定した。

2. 定量方法

(1) 全窒素、熱水可溶性窒素、 α -アミノ態窒素およびアミノ酸：別報⁹⁾と同様である。

(2) pH：東洋濾紙 KK 製の pH 試験紙を用いて測定した。

結果と考察

全窒素、可溶性窒素、 α -アミノ態窒素および pH についての経時的变化を第 1 図に示した。全窒素は経時的にやや減少傾向を示し、可溶性窒素および α -アミノ態窒素

は増加する。また、pH は次第に中性側に移り、188 時間目で 6.8 となった。以上の傾向は、木俣ら¹⁾、清水ら²⁾のサバ肉の腐敗のさいの変化についての観察とほぼ符合している。

12 種の遊離アミノ酸の経時的消長を第 1 表に示したが、20 時間経過後ではヒスチジンの減少を除き、いずれのアミノ酸も増加し、とくに、ロイシンに著るしい。この遊離態のものの増加は、いまだ試料にほとんど腐敗臭なく、したがって腐敗微生物の影響少なく、一方的に自己消化による魚肉蛋白のアミノ酸遊離化が進んだためと考えられる。この点、前報¹⁰⁾の自己消化の場合と比較し、アミノ酸の遊離度がリジンを除いて似ていることから推定される。しかしながら、44 時間目では遊離ロイシン、リジン、メチオニンの特異的な増加を除いて、他のアミノ酸はいずれも 20 時間目のものに比して、1/2~1/4 量に減少し、腐敗臭もかなり感じられるようにな

第 1 図 サバ普通肉の腐敗に伴う諸形態窒素および pH の変化

第 1 表 サバ普通肉の腐敗に伴うアミノ酸量の経時的变化

アミノ酸		Arg	His		Lys	Tyr	Cys	Met	Ser	Thr	Leu	Val	Asp	Ala
時間														
遊離アミノ酸	0	0.95	38 ^a	39 ^b	0.53	1.5	0.75	0.56	1.1	1.5	1.1	0.44	0.23	2.0
	20	2.7	32	37	2.6	15	1.2	7.6	4.5	13	22	8.5	8.7	30
	44	0.90	32	35	7.3	5.8	0.20	10	1.3	4.6	27	4.7	2.7	9.6
	92	4.1	35	38	4.4	3.4	4.1	2.3	5.5	7.3	6.3	11	6.8	10
	188	2.9	36	40	23	2.9	5.2	2.3	4.0	7.6	6.0	7.2	1.9	16
全アミノ酸	0	1.1	2.1	2.2	2.1	0.80	0.38	0.87	1.1	1.0	1.5	2.1	2.1	1.3
	188	0.57	1.6	1.6	1.6	0.51	0.30	0.54	0.68	0.70	0.78	1.1	1.6	1.7
残存率 %		54	76	73	76	64	77	62	62	70	52	52	76	130

注：* 鮮肉中の全アミノ酸量を 100 として、遊離アミノ酸量を % で示した。

** 試料の塩酸加水分解物中のアミノ酸量を鮮肉中の % で示した。

a は *Leu. mesenteroides* を、b は *Leu. citrovolum* をそれぞれ定量菌株として用いた。

第 2 表 回 収 率

(%)

アミノ酸 試料	Arg	His*	Lys	Tyr	Cys	Met	Ser	Thr	Leu	Val	Asp	Ala
1	96	98	105	95	100	94	95	103	104	96	102	96
2	98	97	106	91	101	96	96	106	103	95	104	94

注：試料 1. 原肉を 44 時間腐敗させた試料より作製したタングステン酸処理液に、各アミノ酸の既知濃度の標準液を加えた。

試料 2. 原肉を 188 時間腐敗させた試料について上記試料 1 と同様にして作製した。

* この値は *Leu. mesenteroides* を定量菌株として用いたさいの定量値より算出。

り、微生物の急激な増殖が行なわれていることを示している。さらに、92 時間目では 44 時間目に比較してロイシン、メチオニンの激減とリジン、チロジンが 2/3 量へと減少するのを除き、他のアミノ酸はいずれも数倍量に増加する。このことは、増殖する微生物の多様性を示し、また、自己消化および微生物の産生するプロテアーゼによるアミノ酸遊離化が、微生物による分解、利用を上回るためと考えられる。188 時間経過後では、92 時間目のものに比して、リジンの増加、アスパラギン酸の減少の著しさを除けば、他の遊離アミノ酸量には大差は見られない。

上述の結果から、腐敗の進むにしたがって、遊離アミノ酸は、その種類によってかなり異なった消長を示し、可溶性窒素および α -アミノ態窒素は経時的増加を示すが、その窒素の構成は時間とともに差異を示すと考えられる。なお、ヒスチジンの消長は木俣ら¹⁾、清水ら²⁾の成績と比較して、92 時間以後著者の場合は増加が続く点異なった変化を示している。著者の場合、このヒスチジンの定量にあたっては、第 1 表にも示したように、異なった定量菌株を用いて定量を繰返した結果である。GINGAR ら¹¹⁾も指摘するように、ペプチドの利用の少ない *Leu. mesenteroides* を用いての定量結果は、おそらくこれを利用する *Leu. citrovorum* を用いての結果より幾分低い値を得ているが、両者ともにほぼ一致した傾向を示している。したがって、上述の相違は付着微生物の相違や、その増殖過程の差異に起因すると考えられる。

つぎに、第 1 表下段に、原肉と 188 時間腐敗後の試料を加水分解したものの各アミノ酸値を示した。この全量は、腐敗物では残存量を示す訳であるが、この場合は微生物体に移行したものが含まれるので、微生物体内でのアミノ酸相互の代謝も考えねばならないが、これらの点も含めてアルギニン、ロイシン、バリンは半減し、ついでメチオニン、ゼリン、チロジンは 60% 台となり、シスチン、ヒスチジン、リジン、アスパラギン酸ではその

残存率は 77~79% となる。そしアラニンのみは残存率が 130% となり、原肉よりも増加している。この点は、別報¹⁰⁾の *Bac. mesentericus*~*Bac. subtilis* を発酵微生物として分解した場合に類似した結果を示しており、付着微生物中のアラニンを集積するものが増殖したためと推定される。

第 2 表に本定量試験にさいして、各試料に定量用標準アミノ酸液を添加して、その回収率を測定した結果を示したが、ほぼ満足し得る回収率を示していると考ええる。なお、この試験は、定量用乳酸菌に対する抑制~促進作用の有無の検定であって、アミノ酸前駆物質および代謝物質の定量結果への影響は知ることができない。

要 約

サバ普通肉のすりつぶし肉を室温 (30~23°C) に放置したさいの腐敗に伴う、12 種アミノ酸の遊離態および全量の経時的変化を微生物法を用いて追究した。その結果、アミノ酸の種類によって消長の様相は異なり、188 時間経過後の残存率はアラニンの 130% を除いて、いずれも減少する傾向を示すが、その程度は相違する。また、熱水可溶性窒素、 α -アミノ態窒素および pH は、腐敗の進むに従い増加するが、全窒素はやや減少する傾向を示す。

文 献

- 1) 木俣正夫・河合 章：京大食糧科研，5，21 (1951)；10，11 (1952)；11，88 (1953)；12，29 (1953)。
- 2) 清水 亘・黒川慶昭・池田静徳：京大食糧科研，12，41，49 (1954)。
- 3) 清水 亘・日引重幸：日水産，21，357，331，365 (1955)。
- 4) 太田冬雄・鯉坂比呂志：鹿児島大水产，3，98 (1953)。
- 5) 天野慶之・尾藤方道：東海水産研，6，10 (1953)。

- 6) DE ALMEIDA, M.E.W.: *Rev. inst. Adolfo Lutz*, **15**, (1), 158 (1955).
 7) SCHURR, P.E., THOMPSON, H.T., HENDERSON, L.M. and ELVEHJEM, C.A.: *J. Biol. Chem.*, **182**, 29 (1950).
 8) 大石圭一: 北大水産, **10**, 319 (1960).
 9) 星野直司: 食糧研, **16**, 39 (1962).
 10) 星野直司: 食糧研, **16**, 43 (1962).
 11) GINGER, I.D., WACHTER, J.P., DOTY, D.M. and SCHWEIGERT, B.S.: *Food Research*, **19**, 410 (1954).

(1962年9月21日受理)

夏柑油の着色に関する研究

服 部 達 彦*・小 西 正*

オレンジ油は一般に赤橙～橙黄色を呈する透明な精油で、特有の香気を有するが、国内産の夏柑 (*Citrus Aurantium L. subsp. natsudaidai Hayata*) の果皮から、冷圧法によって搾油した夏柑油は、暗褐色に着色したものが多く、中には異臭さえともなうものがあって、これがさらに退色し、ターペンタインフレーバーを発生するなど、変質が速やかで、安定性が悪い。このために、とくに香料資源としての国内産の冷圧夏柑油の価値がいちじるしく低いものとなっており、この方面においての用途は、外国産の冷圧オレンジ油に、ほとんど独占されているのが現状である。

著者らはこの点から、国内産の冷圧夏柑油の改良を目的として、その着色の原因およびフレーバーの改良に関して実験したので、以下に報告する。なお、本実験に使用した冷圧夏柑油はすべて、和歌山県日高郡産の夏蜜柑の果皮からローラー搾油したものである。

着 色 の 機 構

現在採用されている搾油方法をみると、搾油機には鉄製または鉄と砲金製のローラー搾油機を用い、搾油した油がいちじるしい暗褐色を呈している。一方、ステンレススチール製のローラー搾油機によって搾油した油は美しいオレンジ色を呈しているので、国内産の冷圧夏柑油の着色は搾油機、とくにローラーからの金属の混入に原因するものと推定し、つぎの実験で、これを確めた。

冷圧夏柑油の着色のモデルテスト

(1) 試 料

夏柑油……ステンレススチール製搾油機による油 (金属イオン陰性)

peel water……夏柑果皮を磁製乳鉢で粉碎し、ガーゼ2枚重ねで濾過して得た果皮抽出液。夏柑 300 g 1個より 12 cc を得る。

鉄粉……試薬用鉄粉。

(2) 操 作

A……夏柑油 10 cc

B……夏柑油 10 cc + peel water 4 cc

以上を強振後油層を分取する。

C……peel water 4 cc + 鉄粉 0.2 g…強振…+夏柑油 10 cc

以上を強振後油層を分取する。

以上によって得た A, B, C を透過率測定に用いる。

(3) 透過率測定

器機: Erma Type CT 光電光度計

条件: filter No. 70, ブランクは蒸留水, cell は径 15mm の円筒 glass cell

(4) 透過率測定結果

第1図のごとくであり、C が明らかに褐色に着色した。

以上により、金属、とくに鉄が冷圧夏柑油の着色の原因の一部をなしていると考えられる。一方、ステンレススチール製搾油機によって搾油した冷圧夏柑油を 5% H_2SO_4 液で洗い、この稀硫酸洗液に黄血塩液を加えて

* 高砂香料工業株式会社 (東京都大田区本蒲田 4-2)

Studies on the Darkening of Natsudaidai Oil. By SATOHIKO HATTORI and TADASHI KONISHI.