イカ乾製品の褐変に及ぼすリボースの影響

大村 裕 治,^{1*} 岡崎恵美子,¹ 山下由美子,¹ 山澤 正 勝,² 渡 部 終 五³

(2003 年 7 月 4 日受付, 2003 年 9 月 25 日受理)

¹水産総合研究センター中央水産研究所, ²水産総合研究センター日本海区水産研究所,³東京大学大学院農学生命科学研究科

The influence of ribose on browning of dried and seasoned squid products

YUJI OMURA,¹ EMIKO OKAZAKI,¹ YUMIKO YAMASHITA,¹
MASAKATU YAMAZAWA² AND SHUGO WATABE³¹National Research Institute of Fisheries Science, Fisheries Research Agency, Yokohama, Kanagawa 236-8648,²Japan Sea National Fisheries Research Institute, Fisheries Research Agency, Suidocho, Niigata 951-8121,³Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-8657, Japan

The color of dried, seasoned and shredded squid products (“sakiika” in Japanese) often becomes brown, probably due to the Maillard reaction, which has been one of the most serious problems in “sakiika” product industries. In this study, we determined the change in the contents of neutral reducing-sugars such as ribose and glucose of common squid (*Todarodes pacificus*) in relation to the browning of the products during preservation. Sample squid frozen on board after fishing was thawed and mantle muscle was allowed to stand for 6 h at 5, 10 and 15°C. Samples with different grades thus prepared were boiled at 80°C for 20 min, freeze-dried, and ground into powder, which was named “dried-squid product browning model” and preserved for 30 days at 35°C. During thawing at 5°C and storage at 5, 10 and 15°C, ribose was accumulated in the mantle muscle of the squid, probably resulting from post-mortem degradation of ATP and related compounds. During preservation at 35°C, the browning rapidly occurred with the model samples prepared from any grade. It was noted that the content of ribose before storage at 35°C was higher in the model samples prepared from less fresh mantle muscle.

The b* value of color difference measured as a parameter of the browning rapidly increased during storage at 35°C, showing a high coefficient in the linear regression against the decrease of ribose ($R^2=0.76-0.83$). On the other hand, the decrease of glucose in the model samples showed no apparent relation to the b* value. These results suggest that ribose plays a major role in the browning of “sakiika”.

キーワード：さきいか、褐変、リボース、グルコース

イカ類は現在我が国で年間漁獲量が 50 万トンを超え、最も生産量の多い最重要魚介類のひとつとなっている。イカ類の多くは冷凍あるいは生鮮用として流通するが、加工品としての消費も多く、生産高が約 10 万トンに達する重要な水産加工原料である。¹⁾ 中でも、さきいかやイカ燻製品（いかくん）はイカ加工業生産額の約 1/2 を占める。

さきいかやイカ燻製品を含む水産乾製品は、一般に水分活性 Aw が低いために腐敗しにくく、常温で長期保存可能である。しかしながら保存中にメイラード反応による褐変を起こし易く、特に夏場の高温期に急速に褐変

することが従来から問題となっている。これまでにいくつかの研究がなされ、加工工程の煮熟温度を可能な範囲で高くすることにより褐変しにくくなること²⁾など、一応の成果はみられるものの、根本的な解決には至っていない。また、かつては流し網で漁獲されたアカイカが主な原料として使用されていたが、公海流し網漁業の禁止とともに、スルメイカおよび近縁種が主な原料として使用されるようになり、近海や沖合のスルメイカ漁業が好調な近年では、これに対応したイカ乾製品についての新たな知見の集積が急務となっている。

製造現場では、アカイカを主に使用していた時期か

ら, 鮮度低下した原料から製造した乾製品は褐変し易いことが経験的に知られてきた。また, イカ類は死後の ATP 関連化合物の分解速度が非常に速いことが多くの研究から明らかとなっている。³⁾ 水産乾製品の褐変に関しては Tarr によるタラ乾製品褐変の原因が ATP 関連化合物の分解に由来するリボースであることを明らかにした研究⁴⁾がある。これらの事実は, イカ類の死後に ATP 関連化合物の分解に伴って生成するリボースが褐変に関与することを強く示唆する。⁵⁾ 本研究はイカ類乾製品の製造中および保存中に起こる褐変現象の原因を明らかにするために, リボースに注目しつつ種々の原料鮮度のイカ類から乾製品を調製し, 貯蔵中の褐変進行および中性還元糖含量の変化を調べた。

試料および方法

スルメイカ試料 境港産の個体毎に凍結された船凍スルメイカ (*Todarodes pacificus*, 外套長 25~30 cm) を入手し, 水産総合研究センター中央水産研究所にて実験に使用するまで -40℃ で保存した。実験開始に当たって 1 個体ずつポリエチレン製袋に入れ, 5℃ 恒温室内で 12 時間解凍した。

解凍後のスルメイカの処理 解凍したスルメイカは, ポリエチレン製袋に入れたまま 6 個体ずつ 5℃, 10℃, 15℃ の 3 段階の温度で 6 時間保存した試料を準備した。

煮熟および凍結乾燥試料 (イカ乾製品褐変モデル) の調製 解凍後, 保存処理したスルメイカから外套膜を分離し, 剥皮してからエキスを調製用試料を採取した。残りの外套筋肉を 3 cm 角程度に細断した後, ナイロンポリエチレン (NP) 製袋 (ナイロンに低密度ポリエチレンをラミネートしたガス透過性の低いヒートシール用袋) に密封した。ここまでの作業は 5℃ の恒温室内で行った。その後 80℃ ウォーターバス中で 20 分間煮熟し, 終了後氷水に浸漬して急冷した。十分冷えてから内部試料を袋から取り出し, -20℃ で凍結してから真空凍結乾燥機 (FTS 製 FD2085) で凍結乾燥した。これをミルで粉末状にして “イカ乾製品褐変モデル” とした。褐変に影響する因子が増えることを避けるため, 調味料等の添加は一切行わなかった。

エキスの調製 解凍後, 所定温度 (5, 10, 15℃) で 6 時間保存した生肉, これを 80℃ で 20 分間煮熟した煮熟肉, さらに凍結乾燥した後の凍結乾燥肉の各々からエキスを調製した。

生肉と煮熟肉からは筋肉約 2 g を採取し, 10% 過塩素酸 (PCA) 5 mL を加えてガラス棒でよく潰してから, 3,000 × g で 5 分間遠心分離して上清を集めた。沈殿について, さらに 5% PCA 2 mL で洗う操作を 2 回繰り返す, これらの操作で得られた上清を合わせ, 氷冷しながら 10 M KOH で中和した。3,000 × g で 5 分間遠心

分離して沈殿した過塩素酸カリウムを除いた。沈殿に蒸留水 2 mL を加えて 3,000 × g で 5 分間遠心分離して沈殿を洗う操作を 2 回繰り返す, 上清を合わせて 25 mL に定容とし, エキス分析試料とした。⁶⁾

凍結乾燥後の粉末については, 約 0.5 g を採取して蒸留水 5 mL を加え, よく攪拌してから 3,000 × g で 5 分間遠心分離して上清を集めた。沈殿について同じ操作を 2 回繰り返す, 最初の上清と合わせて 25 mL に定容してエキスを分析試料とした。

リボースおよびグルコースの定量 中性還元糖 (リボースおよびグルコース) の定量には, ポストカラム蛍光反応-陰イオン交換 HPLC を使用した。⁷⁾ 0.05 M ホウ酸緩衝液 (pH 8.5) を流速 0.5 mL/min で送液し, 島津 Shim pack Isa07/S504 陰イオン交換カラム (φ4.0 mm × 30 cm) を使用してカラム温度 65℃ にて分離後, 2% ホウ酸-3% アルギニン反応液 (流速 0.5 mL/min) とともに 150℃ 反応槽中に導入した。約 5 分間加熱することで中性還元糖とアルギニンとを反応させて蛍光誘導体とし, 励起波長 320 nm, 蛍光波長 430 nm で測定して定量した。

ATP 関連化合物の定量 ATP 関連化合物はマルチモードカラムを使用した HPLC で分析した。⁸⁾ 移動相として 0.2 M リン酸カリウム緩衝液 (pH 3.0) を流速 0.6 mL/min で送液し, Asahipak-GH320HQ カラム (φ7.6 mm × 30 cm) で分離後, 265 nm の吸光値を測定して定量した。

イカ乾製品褐変モデル貯蔵試験 イカ乾製品褐変モデルを約 5 g ずつ小分けして NP 製ヒートシール用袋に含気密封して 35℃ 恒温器中で, 0, 3, 7, 15 および 30 日間貯蔵した。所定日数に達した袋を開封して, 次項で述べるように L*a*b*色差計で色調変化を測定するとともに, エキス分析試料の還元糖を定量した。

色調変化の測定 色調の変化は東京電色製 TC-8600A 型 L*a*b*測色色差計を使用した。測定用セルに均一になるように試料 2 g 程度を入れ, 測定は 1 検体につき 3 回, 測定 1 回ごとに試料を袋に戻してサンプル全体を良く混和してから再度セルに導入して行った。3 回測定した結果の平均値をとって測定値とした。

水分測定 水分は, Kett 製 FD-240 赤外線自動水分計を使用し, 110℃ で恒量に達するまで加熱して測定した。

結 果

煮熟と乾燥による還元糖の変化 Fig. 1A に示したとおり, スルメイカ生肉中のリボース含量は 5℃, 6 時間保存では 14.0 μmol/g (乾燥重量当たり, 以下同じ), 10℃, 6 時間保存では 15.7 μmol/g, 15℃, 6 時間保存では 21.5 μmol/g と高温で保存処理したスルメイカほどリ

Fig. 1 Relationship between storage temperature after thawing of frozen squid (*Todarodes pacificus*) mantle muscle and the contents of ribose (A) and glucose (B). Raw, raw mantle muscle; boiled, after boiling at 80°C for 20 min; dried, freeze-dried after boiling at 80°C for 20 min.

リボース含量が高かった。煮熟により全ての温度保存処理区で減少した。 5°C , 6時間保存区と 10°C , 6時間保存区で凍結乾燥前後に顕著な差がみられなかった一方, 15°C , 6時間保存区では凍結乾燥過程で急速に減少した。

Fig. 1Bに示したとおり, グルコース含量には生肉の保存処理の温度による差はほとんどなかった。煮熟による減少は他の試験区では僅かであったが, 5°C , 6時間保存区は大きく減少した。グルコースは, 凍結乾燥により 5°C , 6時間保存区で増加したが, 他の試験区では顕著な増減はみられなかった。

乾製品の貯蔵中に起こる褐変について Fig. 2Aにイカ乾製品褐変モデルの 35°C 貯蔵中におけるリボース含量の変化を6個体の平均値として示した。水分は2.5~3%であった。色差計で1検体につき3回繰り返した測定値は, L^* 値, a^* 値, b^* 値ともに測定毎の差は非常に小さかった。

先述の Fig. 1Aに示したように, 貯蔵開始時点で保存処理温度によるリボース含量の差は, ほとんど認められなかった。その後, リボース含量は3つの試験区とも貯蔵初期において急速に減少し, 7日目を過ぎる頃から減少速度は緩やかとなった。30日目には貯蔵開始時に $10 \sim 11.7 \mu\text{mol/g}$ (wet: 湿重量当たり, 以下同じ)であ

Fig. 2 Changes in the contents of ribose (A) and glucose (B) of boiled/freezed-dried squid (*Todarodes pacificus*) mantle muscle during storage at 35°C . Frozen squid was thawed at 5°C and stored for 6 h at 5°C (◆), 10°C (●), and 15°C (▲). Subsequently boiled/freezed-dried samples were stored at 35°C for 30 days.

ったリボース含量は $1.0 \sim 1.8 \mu\text{mol/g}$ (wet)にまで減少した。

Fig. 2Bにグルコース量の変化を各試験区の6個体の平均値として示した。この図では見かけ上, 一定の減少傾向を示したが, リボースとは異なり同じ試験区内で個体毎の定量値に非常に大きなばらつきがあった (Fig. 5参照)。

Fig. 3にイカ乾製品褐変モデルの貯蔵中の色調変化を $L^*a^*b^*$ 色差計の測定値として示した。 L^* 値は試料の明度を示すため, 褐変によって白っぽさを失うと減少するが, 測定値のばらつきがやや大きかった (データ未掲載)。また, a^* 値は赤みを帯びると高い値を示すが, スルメイカを試料としたイカ乾製品褐変モデルでは赤みを帯びることがなく, 試料毎に測定値のばらつきが大きかった (データ未掲載)。以上の結果から, L^* 値および a^* 値は褐変の指標として不適切と判断した。 b^* 値は黄色味を帯びると上昇する。スルメイカを試料とした場合, 褐変に伴って黄色味を強く帯びる傾向が肉眼的に認められ, 同時に b^* 値も上昇した。そこで, Fig. 3には

Fig. 3 Changes of b^* value of boiled/freezing-dried squid mantle muscle during storage at 35°C. Refer to the legend of Fig. 2 for the treatment of samples and their corresponding symbols.

貯蔵日数と b^* 値との関係を示した。貯蔵開始時には3つの試験区とも b^* 値は、ほぼ同じ値を示し、肉眼的にも差は認められなかった。35°C 貯蔵中に b^* 値は速やかに増加し、低温処理区ほど急速に増加した。すなわち5°C、6時間保存区では常に b^* 値が最も低い値を示した。10°C、6時間保存区と15°C、6時間保存区との間の差は非常に小さかった。

なお、貯蔵試験中のイカ乾製品褐変モデルの水分は2.5~3%の間にあり、褐変中の水分の変化は非常に小さかった。

Fig. 4 に乾製品褐変モデルのリボース含量と褐変の強さとの関係を示した。色差計による3回の繰り返し測定の結果、測定値の差はほとんどみられなかった。回帰分析した結果、相関係数 (R^2) は、5°C、6時間保存区で0.76、10°C、6時間保存区で0.81、15°C、6時間保存区で0.83と全ての試験区で高い直線的相関が示された。

一方、グルコース含量と b^* 値との関係を Fig. 5 に示したが、先にも述べたように個体毎のばらつきが大きく、回帰分析した結果も b^* 値との間の相関係数 (R^2) は低く、両者の間に相関は認められなかった。

考 察

煮熱と乾燥による還元糖の変化 本研究は、さきいかやイカ燻製品を代表とするイカ乾製品の褐変防止法開発のための基礎的な知見を得ることを目的として行った。しかし研究室で実際に製品を製造するのは困難なこと、およびイカ固有成分の褐変への影響を調べるために、調味料に類する成分の添加をせずにモデル的なイカ乾燥粉末（イカ乾製品褐変モデル）を調製して実験に供した。

Fig. 4 Relationship between the content of ribose and b^* value of boiled/freezing-dried squid mantle muscle during storage at 35°C. Frozen squid was thawed and stored for 6 h at 5°C (A), 10°C (B) and 15°C (C). Subsequently squid samples were boiled, freeze-dried, and stored at 35°C for 30 days.

本来さきいかは、解凍した原料イカの外套膜を50°Cの温水中で強く攪拌して剥皮した後、70~80°Cで煮熟し、1次調味してから110°C程度で圧延しながら焙焼した後、裂き工程を経て2次調味して製造される。⁹⁾

イカ類はATP関連化合物の分解速度が非常に速いことが知られている。³⁾ また、生物一般の核酸関連化合物の代謝過程で、イノシン(HxR)→ヒポキサンチン(Hx)への分解経路は2経路、すなわちイノシンホスホリラーゼの触媒により加リン酸分解を受け、リボース-1-

リン酸を生成する反応（プリンサルベージ経路）と、スクレオシドヒドロラーゼの触媒による加水分解を受けてリボースを生成する経路とが知られている。^{10,11} 前者の代謝経路により生成したリボース-1-リン酸は非還元性でメイラード反応に関与しないと考えられ、生時には肝臓でホスホリボムターゼによりリン酸基が転移されてリボース-5-リン酸となり、ペントースリン酸回路に取り込まれる。^{4,17} リボースは後者の反応経路を経て速やかに生成し、メイラード反応に最も関与しやすい中性還元糖のひとつである。¹² 本研究の結果から鮮度低下に伴って、生成したリボースはメイラード反応により分解される以外には、ほとんど変化せず蓄積するものと考えられた。なお、実際の加工工程ではリボースをはじめとしたエキス成分が煮熟液中に拡散すると考えられるため、その点を考慮した検討も必要である。

煮熟時には、初期の昇温過程で酵素反応が加速され、リボースが増加すると予測されたが、Fig. 1A に示したように全ての試験区で煮熟後にリボースは減少した。本研究では外套膜筋肉を 3 cm 角に細断して NP 製袋に重ならないように並べて密封してから 80℃ ウォーターバスに浸漬する方法をとったため、熱伝導効率の良さから昇温速度が十分に高く、早期に酵素系が失活したことでリボース含量が増大しなかったと考えられた。一方、煮熟中にリボース含量が減少したのは、生肉時に蓄積していたリボースが加熱によって促進されたメイラード反応の基質となったことが推測される。¹³ あるいは、昇温中にリボースが生成しつつも、その生成速度を上回ってメイラード反応により分解した可能性も考えられる。一方で、5℃、6 時間保存区でリボースおよびグルコースが特に大きく減少したが、この原因は不明である。

さきいかやイカ燻製の製造現場においても、低鮮度原料を使用する際には、煮熟温度を製品の品質を損なわない範囲でなるべく高くすることで、ある程度褐変が抑えられることが経験的に知られている。² これは先述のように昇温を速くすることによって早期に酵素系が失活してリボースの生成が抑えられるためと考えられる。

一方、凍結乾燥中は品温が十分に低いことからアミノ-カルボニル反応は起こらずリボースの分解は、ほとんど起きないものと当初は推測したが、Fig. 1A に示したように 15℃、6 時間保存区では、乾燥前後で急速にリボース含量が減少した。これは、15℃ 保存処理中にリボースが高濃度で蓄積し、凍結乾燥のような化学反応の進みにくい低温下でもメイラード反応によりリボースが分解したためと推測された。

グルコースは glycolysis や糖新生経路で生成する一方、解糖反応系において嫌氣的に分解される。肝臓ではいずれの反応経路も認められるが、筋肉細胞では解糖反応以外は活性が低い。¹⁵ 筋肉に貯蔵されているグリコー

ゲンには主にヘキソキナーゼによる分解を受けてグルコース-6-リン酸を生成して解糖反応に取り込まれる。イカ類では筋肉中にグリコーゲンが豊富に含まれていることは知られている¹⁶ が、死後における糖の消長については研究例がほとんどない。本研究では試料の冷凍スルメイカの漁獲から凍結されるまでの取り扱いが不明である。このため、スルメイカの死後におけるグルコースの消長については、本研究で明確な傾向を示すことは出来なかった。

乾製品の貯蔵中に起こる褐変について リボースは中性還元糖の中でも最もメイラード反応性が高い。¹² イカのエキス中にはリジン、アラニン、プロリン、ヒスチジンあるいはグリシン等褐変に関与しやすい遊離アミノ酸も多く含まれ、他にペプチドや種々のアミノ化合物も豊富である。¹⁷ また、スルメイカ筋肉中のミオシンと還元糖との反応によりミオシン重鎖が多量化すると同時に褐変が進むことが明らかにされており、¹⁸ これらの事実から、スルメイカの死後に生成したリボースは、イカ乾製品褐変モデルの 35℃ 保存中に、これらのアミノ化合物やタンパク質とメイラード反応して褐変の原因となったと考えられた。

先述のように 15℃、6 時間保存区で乾燥中に急激にリボースが減少したが、イカ褐変モデル貯蔵開始時の色調は他の試験区と比較して明確な差は認められなかった。メイラード反応においてメラノイジンと総称される褐変色素の生成は多段階の複雑な反応を経る。¹⁹ 貯蔵試験開始時点では、褐変中間体の生成まで反応が進んでいたものの、褐変色素生成までには至っていなかったためと考えられた。一方、5℃、6 時間保存区では、生肉時のリボース含量が低く、また、煮熟、乾燥、貯蔵中のメイラード反応によるリボース分解量も 3 試験区中では最も少なかったことから、メラノイジンの形成も緩慢となり、10℃、6 時間保存区および 15℃、6 時間保存区よりも低い b* 値を示したのと考えられた。このことは、鮮度低下した原料イカを使用した場合に褐変し易いという製造現場での経験的な知見を裏付けている。

イカ乾製品褐変モデルを 35℃ で貯蔵した場合、褐変とともにリボースは急速に減少し、グルコースは漸次減少する傾向にあった。そこで、5℃、6 時間保存区、10℃、6 時間保存区および 15℃、6 時間保存区の試料から調製したイカ乾製品褐変モデルを 35℃ で 0~30 日間保存したときの全ての検体について、リボース含量と色調変化 (b* 値) との関係を図 4 に示した。また、Fig. 5 にはグルコースと b* 値との関係を示した。両図から明らかなように、褐変の進行とリボース含量には高い相関が認められたのに対し、グルコースとの間には相関は認められなかった。このことは、リボースがスルメイカ乾製品の褐変に関与していることを強く示唆している。

Fig. 5 Relationship between the content of glucose and b^* value of boiled/freezed-dried squid mantle muscle during storage at 35°C. Refer to the legend of Fig. 4 for the treatment of samples and their corresponding symbols.

本研究の結果では、イカ乾製品の褐変に対するグルコースの寄与は小さかったが、即殺後直ちに煮熟処理した場合には、血リンパ中にグルコースが残ることで貯蔵中に褐変に影響してくることも考えられる。

イカは筋肉脂質の大部分をコレステロールが占め、中性脂肪は少ない。魚類乾製品の褐変は「油焼け」が主な原因であり、この場合メイラード反応に関与するのは主に中性脂肪を構成する脂肪酸の自動酸化生成物の直鎖アルデヒド等である。²⁰⁾ 同じ魚類乾製品でも筋肉中に中性脂肪の少ないタラでは、死後変化で生成するリボースが

褐変の主な原因であることが明らかとなっている。⁴⁾ 一方、カツオのオレンジミートやホタテガイ乾製品の褐変は、高鮮度な筋肉に豊富に含まれるグリコーゲンが急速凍結した後の解凍時に急速に分解され、グルコース-6-リン酸、フラクトース-6-リン酸、フラクトース-1,6-二リン酸等の還元性の強い糖リン酸が蓄積して褐変の原因になるとされている。²²⁻²⁴⁾ 本研究の結果から、スルメイカ乾製品の褐変には死後に生成するリボースが大きく寄与している可能性を確認出来たが、糖リン酸あるいはリン脂質や不飽和脂肪酸の酸化と褐変との関係についても今後検討する必要がある。いずれにしても、漁獲から製造工程に至る過程、とくに致死前後の取り扱い方によって製品が褐変し易くなるか否かに大きく影響するものと考えられる。船上で漁獲後に速やかに凍結しなかったり、工場で解凍後に低温保持しなかったりすると、リボースの急速な蓄積を招き、その結果として製品が褐変し易くなると考えられる。

死後の鮮度変化と乾製品の褐変との関係については今回試料とした冷凍イカで調べるのは難しかったことから、さらに高鮮度な試料を対象にして詳細に検討する必要がある。今後は、活スルメイカを試料として死後における還元糖および糖リン酸の消長を詳細に調べ、それらが乾燥品の褐変におよぼす影響を明らかにする予定である。

謝 辞

本研究は、水産庁研究事業「水産物品質保持技術開発基礎調査事業」の一部として行ったものである。

文 献

- 1) 平成 13 年度 農林水産統計年報。(農林水産省統計情報部)。
- 2) 作木田善治, 柳谷 智, 松原 久. サキイカ, ダルマの褐変におよぼす煮熟温度, 塩分浸透度について. 青森県水産物加工研究所報告 昭和 58 年度 1983; 73-75.
- 3) 山中英明. 「魚介類の鮮度判定と品質保持」—水産学シリーズ 106 (渡邊悦生編) 恒星社厚生閣, 東京. 1955; 13-15.
- 4) Tarr HLA. Post-mortem changes in glycogen, nucleotides, sugar phosphates, and sugars, in fish muscles—A review. *J. Food Sci.* 1966; **31**: 846-854.
- 5) 山澤正勝. 魚介肉の死後変化と加工品の褐変. 農林水産研究ジャーナル 1933; **16**: 33-38.
- 6) 江平重男, 内山 均, 宇田文昭. 「水産生物化学・食品学実験書」(斉藤恒行, 内山 均, 梅本 滋, 河端俊治編) 恒星社厚生閣, 東京. 1974; 16-36.
- 7) 島津液体クロマトグラフ アプリケーションレポート No. 4⁴⁾ 島津製作所.
- 8) 永峰文洋, 福田 裕, 石川 哲. 高速液体クロマトグラフィーによる K 値の測定. 青森県水産物加工研究所報告 昭和 60 年度 1985; 111-116.
- 9) 石川宣次. 「イカーその生物から消費まで」(奈須敬二, 奥谷恭司, 小倉通男編) 成山堂書店, 東京. 1996;

- 287-289.
- 10) 示野貞夫. 「水産生物化学」(山口勝巳編) 東京大学出版会, 東京. 1991; 56-71.
 - 11) 中野俊樹, 伊藤恵真, 中川孝之, 永山文男. 魚介類イノシン分解酵素の特性. 日水誌 1990; **56**: 633-639.
 - 12) 加藤博道. 「食品の変色の化学」(木村 進, 中林敏郎, 加藤博道編) 光琳, 東京. 1995; 292-296.
 - 13) Francisco JH, Manuel A, Rosario Z. Effect of pH and temperature on comparative nonenzymatic browning of proteins produced by oxidized lipids and carbohydrates. *J. Agric. Food Chem.* 1999; **47**: 742-747.
 - 14) 山中英明. 「水産利用原料」(野中順三九編) 恒星社恒星閣, 東京. 1997; 195-206.
 - 15) 示野貞夫. 魚類の炭水化物代謝に関する報告. 高知大学水産実験所報告, 1974; **2**: 1-107.
 - 16) 須山三千三. 「水産利用化学」(鴻巣章二, 橋本周久編) 厚生社恒星閣, 東京. 1992; 113-114.
 - 17) 須山三千三, 小林博文. イカ類外套筋の遊離アミノ酸と4級アンモニウム塩基の組成. 日水誌 1980; **46**: 1261-1264.
 - 18) Tanaka M, Chiba N, Ishizaki S, Takai R, Taguchi T. Influence of water activity and Maillard reaction on the polymerization of myosin heavy chain in freeze-dried squid meat. *Fish. Sci.* 1994; **60**: 607-611.
 - 19) 並木満夫, 林 建樹. Maillard 反応—最近の進歩. 化学と生物 1983; **21**: 368-380.
 - 20) 滝口明秀. カタクチイワシ乾製品の乾燥・貯蔵中における脂質酸化および褐変. 日水誌 1987; **58**: 489-494.
 - 21) Elliot WH, Elliot DC. 生化学・分子生物学. (清水孝雄, 工藤一郎訳) 東京化学同人, 東京. 1999; 145-150.
 - 22) 山中英明. ブライン凍結カツオを原料とした缶詰におけるオレンジミート発生. 冷凍 1977; **52**: 999-1016.
 - 23) Kawashima K, Yamanaka H. Relations between glycolysis and browning of cooked scallop adductor muscle. *Fish. Sci.* 1996; **65**: 800-805.
 - 24) 山中英明. ホタテガイ貝柱の硬化および褐変とその防止法. 冷凍 2002; **77**: 1019-1025.