フグみりん乾に現れる白斑様物質について—I.

丸 一 禎 蔵・島 津 禎 彦

(島根県水産試験場)

On the White Spots Appeared on the Surface of the
Seasoned and Dehydrated Globe-Fish, "Hugu-Mirinbosi"—I.

Teizo MARUICHI and Yoshihiko SHIMAZU

The seasoned and dehydrated globe-fish (Hugu-Mirinbosi" in Japanese) is highly prized as one of the marine products in Shimane prefecture. The above mentioned product is produced about 113 tons every year within the limits of this pref., and is consumed mainly in the western district of Japan, especially Hiroshima pref., and Yamaguchi pref., When this product is left alone for 2~3 days the white spots tend to appear on the surface. The commercial value of this product is deteriorated by appearing of such spots.

In the present investigation the authors have studied on the chemical nature of these white spots, and it has been proved that they were the crystals of tyrosine.

本県殊に石見地方におけるみりん乾製品は、その大部分がフグを原料としたものである。現在本県における生産高は年間約3万貫程度で数量的には必ずしも多くないが特産品としては重要視する必要がある。日本水産製品誌の河豚乾製品の項中にも本県の名は見えており、フグの加工は相当古くから行われていたらしい。

該製品は製造後2~3日頃より製品の表面に白斑様物質を生じ、そのため外観を損ひ販路の開拓に障害を与えて居り、これの防止法の解決が強く要望されている。筆者等はこの白斑様物質の本体及び出現原因を究明すれば自ら防止法は判明するであろうと考えて標題の研究を行つたのでその結果を報告する。

実 験

1. 試料 市販フグみりん乾製品の表面に生じた白斑物質をメスにて剝離したものを試料として用いた(製品200匁より10~20mgの白斑物質を得る事が出来る)。みりん乾はマフグを淡水で洗滌後頭部及び内臓を除き、剥皮後30分~1時間水晒を行い、3枚に卸し片身を更に薄く開き調味液に1夜浸漬後竹簀に並べ天日乾燥したものである。

2. 実験: Fig. 1 右側は製品に白斑物質の生じた状態を示す(左側は製造直後のもの)。白斑物質を熱水より再結晶し、Fig. 2 に示す結晶を得た。本結晶はミロン氏反応陽性であつて、水、アルコール、エーテル、醋酸及び苛性ソーダ溶液には溶解しないが熱水、塩酸及び稀硫酸液には溶解する。磷酸塩の反応は示さない。

白斑物質約10mgをとり、蒸溜水10ccに加熱溶解し、20%三塩化醋酸液4ccを加えて濾過し、濾液を

鉛状に濃縮した液を 3×40 cm の濾紙(東洋濾紙 No. 52)の一端より 5 cm の距離に附着し (Spot の径 5 mm 以下), 常法の如くフェノール (0.1% アンモニア加) にて 16~18 時間展開し (室温 $20 \sim 23^{\circ} \text{C}$), ニンヒドリンにて発色せしめアミノ酸の Rf 値を求め 0.62 の値を得た。之値は別に L-tyrosine を用い同様な操作によつて得た Rf 値と完全に一致する (佐竹氏²⁾ の著書によると 0.66)。従つてフグみりん乾の表面に表はれる白斑物質はチロシンの結晶である。

Fig. 1 LEFT · Normal products RIGHT · Showing the appearing condition of the white spots on the products.

Fig. 2 Crystals which recrystallised the white spots from hot water.

考 察

上記実験結果より明かなように、フグみりん乾表面に表われる白斑様物質はチロシンであることが判つた。水産加工品にチロシンが析出する例として魚類酢漬品³⁾, 雲丹焼蒲鉾罐詰⁴⁾, 及び油漬アンチョビー^{(5) (6)}がある。その他まだ本体は不明であるが白粉の生ずるものとして小鯛⁷⁾及び赤むつみりん乾⁸⁾が報告されている。

チロシンの出現過程については目下追究中であるが、本県の製造原料とされるフグは底曳物である点及び乾燥には竹簀を使用している関係上乾燥がおそい点等に原因するのではなからうか。そして生成されたチロシンは水に難溶性のため乾燥により析出するのであろう。該製品を冷蔵庫に保管中でも又白斑物質の未析出品でも焼けば、白斑物質が析出するのは矢張り上記の理由によると思われる。又業者は製品に白斑物質が指紋様に出るのは手指からの分泌物がフグ肉成分と作用するのではないかといつているが、これは調味液中のゼラチン (所謂製品にテリを出すため使用する) が乾燥時手指の接触した部分だけ破壊されるので、その部分の脱水が他に比べて早い為指紋様に白斑が出現するのであろう。

終に臨みペーパークロマトグラフについて御教示下された島根県衛生研究所小倉技師、兵庫県水産試験場藤沢浩明氏、試料について御協力賜わった米原三七雄、佐々木清一、松下信一の各氏、写真版作成に当たられた当水試稲葉技師、橋本安信氏に深謝する。

摘 要

1. フグみりん乾表面に現れる白斑様物質について調べた。
2. 白斑物質の本体はチロシンであることを認めた。

文 献

- 1) 農商務省水産局：“日本水産製品誌”，(1935)，P. 149～154.
- 2) 佐竹一夫：“クロマトグラフ”，共立出版（1952），P. 87.
- 3) 木村金太郎：“水産製造全書”上巻，大日本水産会（1938），P. 571.
- 4) 荒木丑平，高安三次，伊藤保吉：“雲丹焼蒲鉾白色物に関する試験”，水産試験成績総覧，水産試験場，(1931)，P. 362～363.
- 5) 助川輝武，草刈明：“油漬アンチョビーに析出する白色斑点について-I”，兵庫水試報告第6号，P. 53～58. (1950).
- 6) 助川輝武，藤沢浩明：“油漬アンチョビーに析出する白色斑点について-II” 兵庫水試報告第7号 (1952) 別刷.
- 7) 増田秀次郎，高橋甚吉：“味酢乾製造試験（小鯛）”，水産試験成績総覧，水産水産試験場，(1921)，P. 266～267.
- 8) 島根水試事業報告，(1927).