魚肉の褐変に関する研究—I.

加熱による白身魚肉の褐変

小野 豊樹・永山 文男

(東京水産大学)

Studies on the Browning of Fish Flesh—I.

Browning of White Flesh by Heat

Toyoki ONO and Fumio NAGAYAMA

It has been suggested that the browning of fish flesh should also be a result of the MAILLARD's reaction such as includes ribose as a main sugar element instead of glucose.

In the present paper, results of the experiment for disclosing the browning of white flesh of fish are reported. The degree of browning grew in parallel with the length of storage of flesh (Table 1), while the free reducing sugars increased during the storage (Table 2). Free reducing sugars were decreased by autoclaving. There was found no browning with flounder flesh below 120°, but the flesh was browned at 100° by glucose addition, and browning was found even at 80° by ribose addition (Tables 3, 4). There were found some differences in the tendency of browning among the flathead, rock-trout, and sea-bass from the experiment on the effect of ribose (Table 5). It is considered that the browning reaction in fish flesh will be induced by participation of some important elements beside reducing sugars.

植物性食品の褐変現象は古くから多くの研究がされており、大別して酵素的¹⁾及び非酵素的²⁾な褐変がある。一方動物性食品についての研究も近年多くなり、乳製品^{3,4)}、卵製品^{5,6)}、肉製品^{7,8)}等の褐変に関する報告がある。動物性食品の褐変は還元糖とアミノ化合物との縮合、いわゆる MAILLARD 反応に基くものであると考えられているが^{9,10,11)}、白身の魚肉の加熱処理による褐変も MAILLARD 反応によることが明かにされた^{12,13)}。しかし魚肉では乳及び卵製品の場合と異り、褐変を誘起する還元糖はグルコースより葡萄糖リボースであり、アミノ化合物はモデル実験^{10,11)}の場合と同様アルギニン、リジン、ヒスチジンであることが知られた。魚肉の褐変度が魚種により異なる点は、魚肉内にリボースを遊離させるリボシド・ハイドロラーゼの存在によるものであろうといわれる¹⁴⁾。

一般に白身の魚肉を缶詰製品とすることは稀で、例があつてもわが国では多くの場合有色の調味料を添加するために、鮭鱒、鯉鰯等元来肉色の濃い場合と同様に、或程度の褐変が起つても見逃され易いのではないかと考えられる。しかし一部の煉製品、塩干品、その他の魚肉製品の変色に関して、従来主に採り上げられて来た油脂及び肉色素以外の原因についても検討を要すると思われる。著者等は加熱処理による白身魚肉の褐変現象を観察し、その本質を明にし更には防止法を考究する基礎を得たいと考えているが、現在までに得た観察の結果を報告する。

実 験

試 料

アイナメ *Hexagrammos otakii*, コチ *Platycephalus indicus*, スズキ *Lateolarax japonicus*, ヒラ

メ *Paralichthys olivaceus* の活魚を試料とした。

褐変度の測定

肉片の色調を直接反射光により測定するのが望ましいが、今回は魚肉（固型のまま）10 g を 50 ml 容ビーカーに入れ、蒸留水または糖の溶液 10 ml を加え、蓋をして約 10 lb (110~120°) で1時間加圧蒸煮したもの、の液汁を、径 15 mm の比色管に移し、430 m μ のフィルターを用いて Hilger 光電比色計で吸光度を測定した。なお同時に肉眼検査も行つたが、吸光度 0.120 以上のものが肉眼的に明かに褐変したと認められるものであつた。

糖の定量

HAGEDORN-JENSEN¹⁵⁾ の滴定法によつて遊離の還元糖を定量した。

結果及び考察

鮮度と褐変度

魚肉の鮮度と蒸煮液汁の褐変度との関係を観察し Table 1 のような結果を得た。魚種により蒸煮液汁の吸光度は異なるが、一般に鮮度の低下に伴い褐変度は増加した。即ちアイナメの場合室温に1日放置した肉の蒸煮液汁の吸光度は新鮮肉の倍に達した。コチの液汁はアイナメより褐変度が強く、鮮度の低下により更に色が濃くなつた。スズキは極めて褐変を起し難い。氷蔵して鮮度低下を抑えれば同時に褐変も抑えられると考えられる。

遊離還元糖量

ヒラメの肉の遊離グルコース量をペーパークロマトグラフによつて分別定量して Table 2 に示すような

Table 1. Freshness and browning of fish flesh. To 10 g. of flesh 10 ml. of distilled water was added and autoclaved for 1 hour at 10 lb. (110~120°). Absorbancy of drip was measured at 430 m μ with 15 mm. tube.

Species		Storage (day)	Absorbancy of drip	
Common name	Scientific name		Room temp storage.	Ice storage
"Ainame" Rock-trout	<i>Hexagrammos otakii</i>	0	0.065	0.065
		0.5	0.092	0.075
		1	0.129	0.085
		2	0.325	0.152
"	"	0	0.050	0.050
		1	0.132	0.085
		2		0.085
		3		0.135
		5		0.300
"	"	0	0.066	0.066
		0.5	0.113	0.099
		2	0.189	0.102
		4		0.170
		5		0.205
"Kochi" Flathead	<i>Platycephalus indicus</i>	0	0.200	0.200
		1	0.282	0.200
		2	0.350	0.230
		3		0.265
		4		0.285
		5		0.400
"Suzuki" Sea-bass	<i>Lateolabrax japonicus</i>	0	0.084	0.084
		1	0.098	0.077
		2		0.098
		4		0.105
		5		0.151

結果を得た。即ち殺した直後の実験を除いて、加圧蒸煮によつてグルコース量は約45mg %の減少を示した。殺した直後の試料で加圧蒸煮によるグルコースの増加がみられた点については今後なお検討を加えたい。

加熱温度と糖量と色

ヒラメの肉を種々の温度で30分処理すると、Table 3のように20°及び40°では解糖反応の進行により遊離還元糖は増加するが、60°では蛋

Table 2. Glucose in flounder (*Paralichthys olivaceus*) flesh.

Storage (day)	Glucose (mg. %)		Difference (mg. %)
	Fresh	Autoclaved	
0	47.4	68.1	+20.7
1	125.1	80.0	-45.1
2	138.7	95.7	-43.0
3	151.6	104.5	-46.0

Table 3. Effect of temperature on sugar content and colour of flounder flesh with and without ribose.

Temp., °C	Without ribose		With ribose*	
	Red. sugar, mg. %	Appearance	Red. sugar, mg. %**	Appearance
20	172.5	No change	316.5	No change
40	161.0	Slightly turbid	322.0	Slightly turbid
60	113.5	Beginning of coagulation	263.0	Beginning of coagulation
80	86.0	White	232.5	Light yellow
100	88.0	White	226.0	Light brown
120	82.5	Yellow	217.5	Brown

* 200 mg. %. ** Calculated as glucose.

白の凝固が始まり前二者より糖量は少い。80°, 100°の実験では更に還元糖が少く、肉片は肉眼的には凝固により白色不透明となり、120°では褐変が起つた。次に蒸溜水の代わりにリボースの溶液(200 mg %)を加え前同様に処理したところ、Table 3に示すように、処理温度の高い程還元糖量が減少し、120°の試験区だけでなく100°でも明かに褐変を起した。

リボース及びグルコースの影響

ヒラメの肉にリボースの溶液(200 mg %)及び同濃度のグルコース溶液を加え100°及び120°で1時間処理した場合、外観は、Table 4に示したようにリボース添加区は100°で褐変を起したがグルコース添加区は120°でも褐変度はリボースより小さかつた。そこでリボース添加量を変えて120°処理を行つたところTable 5のように、添加量の増加に伴い褐変度も大きくなつた。殊にコチの着色度は極めて大きく、一方スズキは最も褐変度が小さかつた。

以上の結果から考察して、加熱処理による魚肉の褐変度は魚種により異なるが、鮮度の低下が褐変度の増加をもたらし、魚肉を氷蔵することにより褐変がかなり抑えられることから、褐変反応は魚肉内の自己分解生成物に基くものであることは明かであり、また、魚肉にグルコース、リボース等還元糖を添加すれば褐変度が増すことから、魚肉内の遊離還元糖が一つの大きな因子となつていゝと考えられる。しかしグルコースはリボースに比し褐変を起す効果が小さいことはすでに他の研究者によつても明かにされていることであり^{12,13)}、カレイの場合遊離還元糖が125 mg %で明かに褐変しているにも拘らずスズキでは150 mg %でも褐変しないことなどは、通常の筋肉内解糖反応生成物であるグルコースが褐変因子としてさして重要なもの

Table 4. Effect of sugar on colour of flounder flesh during heat process.

Temp. (°C)	100	120
Flesh	White	Yellow
Flesh + ribose	Light brown	Brown
Flesh + glucose	Yellow	Light brown

Table 5. Effect of ribose on browning of flesh by autoclaving.

Species Ribose added	"Ainame" 1	"Ainame" 2	"Kochi"	"Suzuki"
0	0.050	0.066	0.200	0.080
1	0.075	0.109	0.302	0.084
2	0.085		0.350	0.099
3	0.112	0.122	0.372	
4	0.123		0.380	
5	0.130	0.130	0.391	0.107
6	0.131	0.140		0.110
7		0.141	0.410	0.120
8		0.145	0.426	0.168
9		0.152		0.191
10	0.195	0.156	0.467	0.195

Ribose was added to 10 g. of flesh (mg). Colour of autoclaved drip was measured in the same manner as in Table 1.

でないことを示すものであろう。そこでリボースが褐変因子と考えられるのであるが、リボース添加量を変えた場合、魚種によつて褐変度の増加にかなりの差異が見られるのは、糖以外に褐変の重要な因子が存在することを明かに示すものであろう。

今後褐変因子となる還元糖の種類及び糖以外の因子を明かにし、魚肉の褐変現象の機構を追究したいと考える。

要 約

1. 白身の魚肉の加熱処理による褐変を観察した。

2. 褐変度は魚種により異なるが、鮮度の低下により褐変度を増し、魚肉を氷蔵すれば褐変度の進行は抑え

られる。

3. グルコース及びリボースを添加すれば褐変度が増大するが、グルコースよりもリボースが褐変度を増大させる効果が遙に大きい。

4. リボースを添加してもスズキは極めて褐変を起し難く、コチは無添加でも褐変し、かつリボース添加によつて褐変度を著しく増す。

5. 魚肉の褐変には糖以外の因子が重要な役割を演じていると考えられる。

本研究は一部文部省科学研究費によるものであることを附記する。

文 献

- 1) M. A. JOSLYN and J. D. PONTING: *Adv. Food Res.*, **3**, 1 (1951).
- 2) E. R. STADTMAN: *ibid.*, **1**, 325 (1948).
- 3) S. T. COULTER, R. JENNESS and W. F. GEDDES: *ibid.*, **3**, 45 (1951).
- 4) A. Z. HODSON: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 694 (1950); *J. Am. Dietetics Ass.*, **27**, 488 (1951); *Food Res.*, **17**, 168, 467 (1952); *ibid.*, **19**, 224 (1954); *Food Technol.*, **10**, 221 (1956).
- 5) D. SCOTT: *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 727 (1953).
- 6) A. F. CARLIN and J. C. AYRES: *Food Technol.*, **7**, 268 (1953).
- 7) R. L. HENRICKSON, D. E. BRADY, C. W. GEHRKE and R. F. BROOKS: *Food Technol.*, **9**, 290 (1955); *ibid.*, **10**, 1 (1956).
- 8) M. C. BURNETT, C. W. GEHRKE and D. E. BRADY: *J. Agr. Food Chem.*, **3**, 524 (1955).
- 9) J. P. DANEHY and W. W. PIGMAN: *Adv. Food Res.*, **3**, 241 (1951).
- 10) J. E. HODGE: *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 928 (1953).
- 11) K. V. GIRI, P. B. RAMARAO, and R. RAJAGOPALAN: *Food Res.*, **18**, 217 (1952).
- 12) H. L. A. TARR: *Progress Rept. Pacific Coast Statns., Fish. Res. Bd. Canada*, **74**, 17 (1948); **92**, 23 (1952); *J. Fish Res. Bd. Canada*, **8**, 74 (1950); *Nature*, **171**, 344 (1953); *Food Technol.*, **8**, 15 (1954).
- 13) H. L. A. TARR and H. M. BISSETT: *Progress Rept. Pacific Coast Statns. Fish. Res. Bd. Canada*, **98**, 3 (1954).
- 14) H. L. A. TARR: *Food Proceedings*, **13**, 309 (1954); *Biochem. J.*, **59**, 386 (1955).
- 15) H. C. HAGEDORN and B. N. JENSEN: *Biochem. Zs.*, **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923).