魚肉の褐変に関する研究—II.

加熱による糖含量の変化と褐変

永 山 文 男

(1960 年 6 月 7 日受理)

STUDIES ON THE BROWNING OF FISH FLESH—II.
CHANGE OF SUGAR CONTENT BY HEAT PROCESS AND BROWNING

Fumio NAGAYAMA*

To know the role of sugar in the browning reaction, change of free reducing sugar content of fish flesh during heat processing was investigated.

Browning of fish flesh seemed to be independent of reducing sugar content (Table 1). Although amount of glucose, ribose, or total reducing sugars were decreased generally by autoclaving (Table 2), no linear correlation between the decreased amount of reducing sugar and the degree of browning of fish flesh. Also, no linear correlation was found between the content of free glucose or ribose and the degree of browning (Tables 3 and 4).

From these results, it is supposed that the differences of the degrees of browning among various species of fish are not only due to the content of free ribose or glucose, but due to another factors such as amino compounds which will combine with sugars.

The loss of sugars in the flesh by autoclaving was more or less greater in chopped state than in block (Table 5), but it appeared that there were no clear relationship between the state of flesh and the degree of browning. Browning of fish flesh by heat process is considered to be induced by the sugar-amino (protein) reaction.

It was tried to establish the indication of degree of browning by measurement of reflectance value (Table 7).

先¹⁾に自身魚肉の加熱による褐変について観察し、褐変の度合は魚種によりかなりの差があり、また同一魚種の場合でも鮮度の低下に伴い褐変度が増大する傾向のあることを報告した。したがって氷蔵等により鮮度低下を防げば褐変もある程度は抑えられる。これは、褐変を誘起する物費が、鮮度低下に伴い分解生成物として筋肉内に蓄積されることを示すものであろう。しかし魚肉の褐変度を増大させる効果の著しいリボースを添加した場合でも、魚種によつて褐変度にかかなりの差が認められる点から、すでにいわれているように遊離リボースの含量^{2,3)}のみが褐変度の大小を支配する主因子であるとは考えられず、他にも主要な因子の存在することを想定せねばならないのであるが、褐変の機構を明かにするために糖化合物の関連性を検討する必要がある。

魚肉中の遊離糖の定量法にも種々の問題があり、著者等は別に魚肉中の遊離糖の定量法について検討を加えた。すなわち、魚肉中にみられる遊離糖はグルコースおよびリリボースであつてフラクトースは遊離の糖としては全く認められない⁴⁾。また、魚肉の抽出液中にはグルコースおよびリボースのごとき還元糖の他にも還元性を示す化合物が混在する。そこで、そのような夾雑物をイオン交換樹脂によつて除去し、砒酸-モリブデン酸法とオルシノール法とを併用してグルコースとリボースの量を求めることにした。

その定量法によつて更めて加熱による魚肉中の糖含量の変化を観察し褐変との関連を検討してみた。

* 東京水産大学 (Tokyo Univ. Fish., Shiba Kaigandori-6, Minato-ku, Tokyo, Japan).

実 験

試 料 同一条件下で実験を行うためには活魚を供試することが望ましいが、各種の魚種を常時活魚として入手することが困難なため、市中の魚屋から随時購入した。

糖の定量 魚肉 5g を秤量し、水 20ml とホモジナイズ、遠心分離して沈澱を水 10ml 宛で 2 回洗滌、遠心分離、合した上澄に 7% Ba(OH)₂, 5% ZnSO₄ 各 5ml を加え遠心分離、沈澱は水で 2 回洗滌、上澄を合し Dowex 50 および Duolite A 4 で処理し、液を水で一定容にして砒酸-モリブデン酸法およびオルシノール法で糖を定量する。加熱処理の場合は、予じめ魚肉を秤量したものを加熱処理し、糖の定量値を処理前の試料重に対して計算した。糖定量法の詳細は別報参照のこと⁴⁾。

反射率 魚肉の反射率を測定する場合、測定面を均一ならしむことはきわめて困難である。そこで魚肉を小型の容器に入れ、上面に薄いスライドガラスを密着させて圧し、酸化マグネシアの純白面を 100% の対照として、ベックマン DU 型分光光度計に反射光測定装置をつけて反射率を測定した。

結果および考察

市販魚肉中の遊離還元糖量 市販の 12 種の魚肉について還元糖含量を測定した結果は Table 1 に掲げるように、12.7~84.8mg% の範囲であつた。還元糖含量の多いスズキ、マダロ、サケの 3 種はいずれも全く褐変しない種類であり、一方トビウオ、サバは還元糖量が少く褐変も起さない。ここにあげた 12 種中最も褐変度の大きいものはイサキであり、ついでカレイ類である。したがって魚肉の褐変度は魚肉中の遊離還元糖の量とは何ら直線的な関連性を有しないものと考えられる。

Table 1. Content of free reducing sugar in fish flesh.

Species		Reducing sugar*	Browning by autoclaving at 120°
Common name	Scientific name		
Hirame (Plaice)	<i>Paralichthys olivaceus</i>	52.8	+
Asaba (Flounder)	<i>Lepidopsetta mochigarei</i>	41.6	+
Aka-garei (Flounder)	<i>Hypoglossoides dubius</i>	59.2	++
Isaki (Perch)	<i>Parapristipoma trilineatum</i>	59.2	+++
Suzuki (Seabass)	<i>Lateolabrax japonicus</i>	84.8	—
Tara (Cod)	<i>Gadus macrocephalus</i>	48.8	—
Tobi-uo (Flying fish)	<i>Cyspelurus agoo</i>	12.7	—
Aji (Horse mackerel)	<i>Trachurus japonicus</i>	23.2	—
Maguro (Bluefin tuna)	<i>Thunnus orientalis</i>	76.8	—
Saba (Mackerel)	<i>Scomber japonicus</i>	16.4	—
Iwasi (Sardine)	<i>Sardinia melanosticta</i>	40.0	—
Sake (Dog salmon)	<i>Oncorhynchus keta</i>	64.0	—

* calculated as mg of glucose in 100g of fresh matter.

加熱に伴う遊離還元糖含量の変化 魚肉中の遊離還元糖は 120°, 1 時間の加圧蒸煮を行つた場合、一般に減少するもののようである。すなわち、Table 2 にみられるように加熱によつて遊離還元糖は加熱前の 50% 以下に減少する。しかしながら、遊離還元糖含量と褐変度とが相関しなかつたと同じように、加熱による遊離還元糖の減少度と褐変度との間にも明かな相関性が認められない。褐変のはなはだしいイサキと全く褐変しないタラの糖量の変化は全く同じような傾向を示している。また褐変度の大きいアカガレイは加熱により遊離糖が皆無となつているが、同程度の褐変を起すアサバ、ヒラメではかなりの糖が残存している。これとは全く反対に褐変しないスズキ、サケ、アジ等は 80% の遊離糖が失われている。この結果から、糖

の損失が褐変と直接関係があるとは認め難い。

加熱に伴う遊離グルコース含量の変化 前項ではグルコースとリボースを含めた遊離還元糖量について述べたが、グルコースのみについて分析したところ Table 3 のように、加熱によつてグルコースはほとんどあるいは完全に消失している。

Table 3 中で褐変の明かな魚種はアカガレイのみであるが、グルコース含量、加熱によるグルコースの減少度、いずれも褐変度と明かな相関がない。グルコースが加熱によつて還元性を有しない化合物を形成するものと考えられるが、どのような化合物となるかは本実験では明らかでない。しかし、もし糖-アミノ化合物であつても、恐らく褐色度の強いものではないか、あるいは褐色物質を形成したとしても、量的に呈色の明かな程ではないと思われる。ここで褐変度の大きいアカガレイについては、別の可能性を考慮する必要がある。すなわち、グルコースの量は褐変しないスズキの1/2であるが、加熱によつて結合すべきもう一つの因子、アミノ化合物が、褐変を誘起しやすい(すなわち糖と結合することによつて褐色度の強い化合物を形成しやすい)性質を有し、スズキあるいはタラのアミノ化合物は褐色を起し難い性質のものであるということも想定し得る。

加熱による遊離リボース含量の変化 グルコースについて行つたと同じような分析をリボースについて

Table 2. Content of reducing sugar in fish flesh before and after autoclaving for one hour at 120°.

Species	Before autoclaving	After autoclaving	Loss of reducing sugar	
	mg%	mg%	mg%	%
Hirame	52.8	25.6	27.2	51.6
Asaba	41.6	16.0	25.6	61.6
Aka-garei	59.2	0	59.2	100
Isaki	59.2	28.3	30.9	52.2
Suzuki	84.8	13.6	71.2	84.0
Tara	48.8	21.6	27.2	55.8
Aji	23.2	4.8	18.4	79.4
Sake	64.0	6.4	57.6	90.0

Table 3. Content of free glucose in fish flesh before and after autoclaving.

Species	Before autoclaving	After autoclaving	Loss of glucose	
	mg%	mg%	mg%	%
Aka-garei	24.0	0	24.0	100
Suzuki	52.8	0	52.8	100
Aji	6.4	0	6.4	100
Sake	49.6	0	49.6	100
Tara	24.0	4.8	19.2	80

Table 4. Content of free ribose in fish flesh before and after autoclaving.

Species	Before autoclaving	After autoclaving	Loss of ribose	
	mg%	mg%	mg%	%
Aka-garei	44.0	4.0	40.0	90.9
Isaki	103	3.1	99.9	97.0
Suzuki	40.0	48.0	- 8.0	- 20.0
Tara	28.0	4.0	24.0	85.7
Aji	16.0	8.0	8.0	50.0
Maguro	52.0	116	-64.0	-123
Saba	20.0	24.0	- 4.0	- 20.0
Iwasi	20.0	48.0	-28.0	-140
Sake	12.0	4.0	8.0	66.7

も行つてみた。その結果は Table 4 に示すように、褐変度のはなはだしいイサキとアカガレイは遊離リボースの含量が比較的多く、加熱によつて 90% 以上が失われている。アジ、サケ、タラの遊離リボースも加熱によつて失われるが、これらの魚種で褐変が認められないのは、グルコースの項で述べたようにアミノ化合物の種類によることと、最初にある遊離リボース量が肉眼的に褐変を認めさせるほど充分でないこと等が原因として考えられる。しかしスズキ、サバ、イワシ、マグロについてはリボースの量からは説明することができない。これら4種の魚肉は褐変もみられず、リボース量は加熱によつて増加している。しかもスズキ

とマダロの最初のリボース含量は褐変を起すアカガレイのリボース含量と同じかそれ以上である。第 I 報で報告したように、リボースを添加すれば褐変度は増大するから、褐変の重要な因子の一つはリボースであろうという点は Tarr の報告に一致するものであるが、サケ、タラについて著者等が得た値は Tarr の報告と必ずしも一致しない。加熱によつて恐らく核酸系物質の分解が起り、生じたりボースが他の物質と結合する場合と、遊離のまま存在する場合とがあつて Table 4 のような分析結果を与えるものであろうが、リボースが失われずにあることは、糖以外の、リボースと結合すべき褐変因子が存在しないことを示すものと思われる。

加熱に伴う遊離還元糖量の変化と肉の状態 魚肉を切身のまま加熱処理した場合と、挽肉にして加熱した場合とで遊離還元糖量の変化に差があるか否か比較してみた。その結果は Table 5 に示すように、タラ、イサキともに余り顕著ではないが、切身のまま加熱したものの方が、挽肉よりもやや糖の減少度が小さい。一般に加圧蒸煮した場合、肉の切断面が最も強く着色するが、これは組織が破壊されることにより褐変を齎す因子が多量に生じやすいことを示すものであろう。

Table 5. Form of flesh and sugar content after autoclaving.

Sugar	Species	Form	Before autoclaving	After autoclaving	Loss of sugar	
			mg%	mg%	mg%	%
Glucose	Tara	Block	24.0	9.6	14.4	60.0
		Chopped		4.8	19.2	80.0
	Isaki	Block	trace	31.6	—	—
		Chopped		27.5	—	—
Ribose	Tara	Block	28.0	8.0	20.0	71.4
		Chopped		4.0	24.0	85.7
	Isaki	Block	103	3.1	99.9	97.0
		Chopped		0	103	100

Fig. 1. Absorbance of autoclaved drip of fish flesh at different wave lengths.

Flesh was autoclaved for 1 hour at 120° with equal volume of water. Drip was filtered by the help of Standard Super Cell, and residue was washed with equal volume of water. A, "Isaki"; B, "Tobi-uo".

加熱処理による着色 イサキおよびトビウオの挽肉にそれぞれ水を等量加え 120°, 1 時間加熱した後、更に水等量を加え攪拌し、珪藻土を加えて濾過した濾液の吸光度を測定した結果は Fig. 1 のごとくである。可視部に特異的な吸収帯は認められない。褐変のはなはだしいイサキの液汁に TCA, エタノール, 醋酸鉛あるいは水酸化バリウム-硫酸亜鉛のとき蛋白沈澱剤を加えると、褐色物質はほとんど沈澱するようにみえる。したがつて魚肉の加熱の際に起る糖アミノ反応は遊離の糖とアミノ酸によるものよりもむしろ、カゼ

Table 6. Nitrogen and sugar content in flesh of "Isaki".

	Fresh	Heated	
		100°	120°
Soluble nitrogen, %	0.68	0.46	1.19
Amino nitrogen, mg%	468	453	513
Free glucose, mg%	59.1	51.7	27.5
Free ribose, mg%	0	23.6	3.05

イン等の場合⁵⁻⁸⁾と同様に、主として糖-蛋白反応によるものと考えられる。Table 6 にあげたように、加熱によるアミノ態Nの含量変化はさして明かでなく、可溶性 N が明かに増加していることと、蒸煮液汁の色が肉片そのものより濃いように見えることから、褐変反応は可溶性蛋白が関与するように思われるが、窒素化合物については更めて検討したい。

魚肉の反射率を測定すると Fig. 2 のような曲線が得られる。すなわち生肉では 410m μ に明かな谷があり、500m μ 附近に緩かな肩がみられる。100° に加熱した場合には、この傾向を保つたまま全般的に反射率は増加する。しかし 120° に加熱すると谷および肩は消え、同時に反射率は減少する。生肉と 120° 加熱の肉とを比較した場合 410m μ の反射率はほとんど等しく、最も差の大きいのは 450m μ である。魚肉の変色は糖-蛋白反応以外に筋肉色素、血色素、油脂等の変色も含まれるのであつて、反射率の値を以て直接褐変の指標とすることは必ずしも妥当でないが、著者はつぎのような計算によつて大凡の褐変度を表わすことを試みた：

$$K = \frac{R_{410}}{(R_{450})^2} \times 10^2$$

ただし R_{410} は 410m μ の反射率、 R_{450} は 450m μ の反射率である。この計算式によつていくつかの試料について K を求めると Table 7 のようになる。すなわち、肉片をそのまま測定した試料 2 では K の値がかなり開いているが、測定面の不均一性を避けるために水とともにホモジナイズした試料 1 では肉眼的観察

Fig. 2. Reflectance of fish flesh (Isaki) at different wave lengths.

Reflectance was measured on flesh homogenate with equal volume of water which had been added before heat process. A, fresh; B, heated at 100°; C, heated at 120° (block); D, heated at 120° (chopped).

Table 7. Reflectance of fish flesh (Isaki).

Wave length m μ	Fresh		Heated at 100°		Heated at 120°		
	1*	2#	1*	2#	1a*	1b**	2#
410	13.0	8.1	30.1	28.3	14.6	12.1	4.1
425	21.2	10.3	33.0	32.3	16.0	14.1	4.7
450	42.5	19.8	45.0	41.8	20.2	17.9	5.8
500	54.0	24.5	62.8	57.5	27.5	24.0	8.9
$K \left(\frac{R_{410} \times 10^2}{(R_{450})^2} \right)$	0.73	2.06	1.49	1.62	3.60	3.78	12.2

* Reflectance was measured on homogenate with equal volume of water which had been added before heat process.

+ Flesh was chopped before heat process.

Reflectance was measured without addition of water and homogenization.

と比較して K の値が相当適確に褐変度を表わすものとする。この点について現在測定例を多数得ていないので、今後更に検討を加えたい。

要 約

1. 加熱による魚肉の褐変と還元糖量の変化について観察した。
2. 褐変は筋肉中の遊離還元糖の含量と直接の関係がない。また遊離還元糖は一般に加熱によつて減少するが、その減少度と褐変度との間には直線的な相関が認められない。
3. 遊離のグルコースおよびリボースの含量ならびに加熱による減少度も褐変とは直線的相関を示さない。
4. 魚種による褐変度の差は、単に遊離リボースあるいはグルコースの含量のみによつて決定されるものでなく、それら糖と結合すべきもう一つの因子すなわちアミノ化合物が重要な役割を演じているものと考えられる。
5. 魚肉を加熱した際に起る褐変は、糖-アミノ化合物（主として蛋白）反応に基くものと思われる。
6. 反射率を測定しその値から褐変度を表わす係数を算出することを試みた。

終りに本研究を御指導下さった小野豊樹教授ならびに分析に協力された池上義昭氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 小野・永山：本誌，24 (10)，833～836 (1959).
- 2) H. L. A. TARR: *Nature*, 171, 344 (1953).
- 3) H. L. A. TARR: *Food Technol.*, 8 (1), 15～19 (1954).
- 4) F. NAGAYAMA, T. ONO, F. SAKAI and T. KINOSHITA: *J. Tokyo Univ. Fisheries*, 45 (2), 163～171 (1959).
- 5) C. H. LEA and R. S. HANNAN: *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 313～325 (1949).
- 6) V. M. LEWIS and C. H. LEA: *Biochim. Biophys. Acta*, 4, 532～534 (1950).
- 7) C. H. LEA and R. S. HANNAN: *Biochim. Biophys. Acta*, 5, 433～456 (1950).
- 8) K. V. GIRI, P. B. RAMA RAO and R. RAJAGOPALAN: *Food Research*, 18 (2), 217～222 (1952).