かつお節のシラタに関する研究—II. 色調の灰白色化に関する分光光学的検索 (その II)

小 泉 千 秋

(1960 年 10 月 3 日受理)

STUDIES ON THE SHIRATA IN KATSUOBUSHI—II. SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES INTO THE DISCOLORATION OF KATSUOBUSHI UNDER STORAGE (PART II)

Chiaki Koizumi*

In the previous paper¹⁾, it has been stated that discoloration of *katsuobushi* is caused by disappearance of muscle pigment, this disappearance of pigment may perhaps be due to oxidative destruction of porphyrine ring, a prosthetic group of muscle pigment, for the discoloration is markedly accelerated by the action of atmospheric oxygen.

In the present paper, with the object of clearing the chemical relation between autooxidation of fat and development of *shirata* in a piece of *katsuobushi*, two series of experiment in model systems were carried out in which commercial hemin and skipjack head oil were employed. In the case of the reaction between pyridinehemichrome and skipjack oil in chloroform, pyridinehemichrome content remaining in the chloroform solution was in inverse proportion to the peroxide value of skipjack oil (Figs. 1 and 2). This result suggests the reaction of peroxide formed in skipjack oil with pyridinehemichrome in chloroform to the destruction of porphyrine ring. HAROWITZ et al²⁾ have attributed the discoloration of a hemoglobin solution through the reaction between unsaturated fatty acid and oxygen to the action of fatty acid peroxide formed by oxidation of unsaturated fatty acid. According to KEILIN et al³⁾, destruction of porphyrine ring by hydrogen peroxide causes methemoglobin solution to discolor.

A histological study with a piece of *katsuobushi* indicates that the fat goes distributed as fine drops in between the muscle fibers. Whether the fat in this state can act on muscle pigment in muscular tissue of *katsuobushi* has been investigated in a model experiment, using a gelatin-gel loaded with pyridinehemichrome and skipjack oil. The result obtained showed that pyridinehemichrome in the gelatin-gel did decrease when the latter was kept in direct contact with skipjack oil (Fig. 3). This result suggests that peroxide formed in skipjack oil can act on muscle pigment in muscular tissue even in such a state of isolated oil drops as in a piece of *katsuobushi*. Namely, the development of ashy white with the formation of *shirata* in chips of *katsuobushi* is likely to be due to disappearance of muscle pigment, and also in the discoloration of *katsuobushi* peroxide formed by autooxidation of skipjack oil may perhaps play a very important role.

前報¹⁾でかつお節がシラタになつて色調が灰白色に見えるのは節が含有する筋肉色素が消失するためであり、また節の灰白色化を空気中の酸素が著しく促進するが、空気中の酸素が筋肉色素の補欠分子族である porphyrine 環に直接作用して破壊するものであるか、あるいは節の他の成分がまず酸化し、その酸化生成物が二次的に porphyrine 環に作用するののかについては言及しなかった。

著者は脂肪含量の多い節はどシラタが多い傾向を認めたので、かつお節の灰白色化は節が含有する油脂の

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

自動酸化とある種の関係を有するものと予想した。市販 hemin とかつお頭油とを用いるモデル実験で、油脂が hemin に直接作用し得る均一溶液中においては供試油脂の過酸化価が高いほど hemin の消失は著しく、またかつお節の筋肉組織における筋肉色素と油脂の分布状態を考慮したゼラチンゲルを用いる不均一系のモデル実験においても hemin は油脂の作用によつて消失することを認めた。

HAROWITZ ら²⁾によれば、不飽和脂肪酸と酸素との作用によつてヘモグロビン溶液が褪色するのは、おそらく不飽和脂肪酸の自動酸化によつて生成する過酸化物がヘモグロビンに作用して、その補欠分子族である porphyrine 環を破壊するためであり、また KEILIN ら³⁾も過酸化水素がメトヘモグロビンに作用するとメトヘモグロビンの porphyrine 環が開裂して、その色調は無色になると報告している。

かつお節の色調の灰白色化も節が含有する油脂の自動酸化によつて生成した過酸化物の作用に基づく porphyrine の酸化開裂によるものと考えられる。

実 験

I) かつお節のシラタの出現状態と脂肪含有量との関係

製造地の異なるかつお節の中心部の巾 4 cm、長さ 7 cm の矩形の部分を取り、ナイフで表面を薄く削りとり、また血合部分も除く。この矩形の節を更に皮付側と中骨側とにわけ、各々を鉋で削つて乳鉢で粉末となし、常法に従つて粗脂肪を定量する。また同時に節のシラタの出現状態を観察する (Table 1)。

II) hemin の消失に対する油脂の過酸化物の影響

a) クロロホルム溶液としての均一系における hemin の消失

市販 hemin の約 3 mg を 1 滴のピリジンに溶解して pyridinehemin としクロロホルムで 100 ml とする。一方あらかじめ種々の過酸化価を有するかつお頭油の約 0.1 g を 30 ml 容共栓三角フラスコに精秤しておく。この約 0.1 g のかつお頭油に前記 pyridinehemin のクロロホルム溶液の 20 ml をピペットを用いて速やかに加えて油脂を完全に溶解し、三角フラスコのヘッドスペース中の空気を窒素ガスで置換して密栓し暗所に放置する。1 時間および 22 時間放置後 350~450 m μ および 550~700 m μ 領域における吸収を測定して残存 hemin 量を比較する (Figs. 1~2)。

b) ゼラチンゲルを用いる不均一系における hemin の消失

市販 hemin の約 5 mg を 1 滴のピリジンに溶解して、pyridinehemin とし蒸留水で 20 ml とする。一方殆んど着色のない良質のゼラチン 10 g に 80 ml の蒸留水を加えて加熱溶解し放冷後、凝固する寸前に前記 pyridinehemin の水溶液の 20 ml を加えて攪拌し十分に混和する。次にこの pyridinehemin のゼラチン液を手早く径約 6 cm のシャーレーに厚さ約 1.5 cm に流し込み、冷蔵庫内で凝固させる。十分に凝固したらシャーレーから形が崩れないようにゼラチンゲルを抜き取り、あらかじめ径 9 cm のシャーレーの内面にかつお頭油 (過酸化価 1078 meq/kg) を薄く塗つておいた上に気泡の入らないように密着しておく。シャーレーの蓋をしてから、乾燥剤を除いた褐色デシケーター中に水平に置き、デシケーター中の空気をアスピレーターで除いてから、窒素ガスを送り込み、密封して暗所に放置する。2 日間放置後ゼラチンゲルと油脂との接触面から 3 mm までの部分と、3 mm から 6 mm までの部分から各々 4 g のゼラチンゲルを秤取し、20 ml の蒸留水をピペットを用いて加え、できるだけ低温にてゼラチンゲルを溶解する。放冷後濾過してから 350~450 m μ 領域における吸収を測定して残存する pyridinehemin の量を対照 (かつお頭油の代りに流動パラフィンを用いる) と比較する (Fig. 3)。

結 果 お よ び 考 察

前報でかつお節がシラタとなつて色調が灰白色になるのは節が含有する筋肉色素が消失するためであり、この筋肉色素の消失は porphyrine の酸化的な破壊によるものであらうと述べた。ヘモグロビンが過酸化物によつて破壊され、色調が褪色することは既に二、三の研究者によつて認められている。著者も油脂による pyridinehemin の消失のモデル実験において供試油脂の過酸化価が高いほど pyridinehemin

Fig. 1. A spectrophotometric showing of the oxidative destruction of pyridinehemichrome dissolved in chloroform advancing in the presence of peroxide.

A; Control. B and B'; A added with 0.0993g of skipjack head oil (P.V.: 8.55meq/kg, I.V.: 209.2, S.V.: 188.1, A.V.: 2.64)*, kept stood for an hour (B) and 22 hours (B') in the dark and examined after the dilution with 5 volume portions of chloroform. C and C': A added with 0.0984g of skipjack head oil (P.V.: 51.2meq/kg, I.V.: 209.2, S.V.: 189.1, A.V.: 3.25), kept stood for an hour (C) and 22 hours (C') in the dark and examined after the dilution with 5 volume portions of chloroform. D and D': A added with 0.0997g of skipjack head oil (P.V.: 137.8meq/kg, I.V.: 202.0, S.V.: 191.8, A.V.: 2.70), kept stood for an hour (D) and 22 hours (D') in the dark and examined after the dilution with 5 volume portions of chloroform.

* P.V.: Peroxide value, I.V.: Iodine value, S.V.: Saponification value, A.V.: Acid value.

Table 1. Relation between the formation of ashy white *shirata* and the content of fat in *katsuobushi* (*kamebushi*, a type of manufacture with each body side muscle).

Place of production	Size (cm)	Weight (g)	Section*	Moisture (%)	Crude fat (%)	Crude fat in dry matter (%)	Average of crud fat (%)	Development of <i>shirata</i> **
Izu	21.5×7.5	230	B S	14.7 14.9	1.3 3.1	1.5 3.6	2.6	±
"	18.5×6.0	130	B S	14.4 14.1	3.9 5.6	4.6 6.5	5.6	+
"	21.0×7.0	198	B S	16.9 16.2	7.4 10.5	8.9 12.6	10.8	⦿
Tosa	20.5×7.5	164	B S	15.4 15.3	3.2 5.0	3.8 5.9	4.9	+
"	20.0×7.0	172	B S	15.4 15.2	2.5 4.3	3.0 5.0	4.0	±
"	21.0×7.0	175	B S	14.1 13.8	4.1 5.9	4.8 6.9	5.9	⦿
Satsuma	21.0×7.0	173	B S	15.5 15.0	2.2 4.0	2.6 4.7	3.7	±
"	21.5×7.0	181	B S	14.4 13.0	1.9 3.6	2.2 4.1	3.2	±
"	20.0×7.0	151	B S	15.7 14.1	7.1 8.0	8.4 9.3	8.9	⦿

* B: A portion near the backbone. S: A portion near the skin.

** ±: An ashy white develops hardly.

+: An ashy white develops a little in a portion near the skin.

⦿: An ashy white part occupies 1/2~1/3 of the volume of the *katsuobushi* piece.

Fig. 2. A spectrophotometric illustration of the oxidative destruction of pyridinehemichrome dissolved in chloroform advancing in the presence of peroxide.

A: Control. B: A added with 0.0993g of skipjack head oil (P.V.: 8.55meq/kg, I.V.: 209.2, S.V.: 188.1, A.V.: 2.64)*, and measured after keeping stood for an hour in the dark. C: A added with 0.0984g of skipjack head oil (P.V.: 51.2meq/kg, I.V.: 209.2, S.V.: 189.1, A.V.: 3.25) and measured after keeping stood for an hour in the dark. D: A added with 0.0997g of skipjack head oil (P.V.: 137.8 meq/kg, I.V.: 202.0, S.V.: 191.8, A.V.: 2.70) and measured after keeping stood for an hour in the dark.

* P.V.: Peroxide value, I.V.: Iodine value, S.V.: Saponification value, A.V.: Acid value.

の消失は著しいことを認めた (Figs. 1~2)。

かつお節が含有する油脂は多くの不飽和脂肪酸を含有しているために、その長い製造期間中あるいは製了後の貯蔵中に自動酸化してかなり多量の過酸化物を生成しているものと考えてよいであろう。また脂肪含量の多い節ほどシラタが多い傾向があり (Table 1), 特に油の多い皮付側と腹部にはシラタが多いことを考え合せれば、かつお節がシラタとなつて灰白色に見えるのは空気中の酸素が節の筋肉色素に直接作用するためであると考えよりも、節が含有する油脂の自動酸化生成物である過酸化物の作用によるものと考えの方が適切であろう。

しかしながら、かつお節中の脂肪の分布状態を組織学的に観察してみると、油脂は筋肉線維間に細かい粒状となつて存在し、著者がかつお頭油と pyridinehemichrome の両者をクロロホルムに溶解して反応させた実験条件と実際とはかなり異なる。そこで、実際の節中の油脂の分布状態を考慮して、かつお頭油と pyridinehemichrome との不均系における反応をゼラチンゲルを用いるモデル実験で検討した。結果は Fig. 3 に示す通り、対照区 (かつお頭油の代りに流動パラフィンを用いた) はゼラチンゲルの表面においても、内部においても pyridinehemichrome の残存量は多少減少している程度で殆んど変わらないが、かつお頭油を用いた試験区のものには内部においては変わらないが、油脂との接触面において pyridinehemichrome は減少し、明らかにかつお頭油中の過酸化物がゼラチンゲル中の pyridinehemichrome に作用したことを示している。しかしかつお頭油がどの程度まで内部のゼラチンゲル中の pyridinehemichrome に作用したかは不明である。いずれにしても、これらのことはかつお節の筋肉線維間に粒状に分布する油脂も筋肉中

Fig. 3. A spectrophotometric demonstration of the oxidative destruction of pyridinehemin-chrome added to a gelatin-gel piece kept in contact with skipjack head oil.

A: Initial content of added pyridinehemin-chrome in gelatin-gel. B: Relative content of pyridinehemin-chrome found remaining in the surface layer of a gelatin-gel piece kept in contact with skipjack head oil (P.V.: 1078 meq/kg)* for 2 days in the dark. B': Relative content of pyridinehemin-chrome found remaining in the inner part of a gelatin-gel piece kept in contact with skipjack head oil (P.V.: 1078 meq/kg) for 2 days in the dark. C: Relative content of pyridinehemin-chrome found remaining in the surface layer of a gelatin-gel piece kept in contact with paraffine liquid for 2 days in the dark (control). C': Relative content of pyridinehemin-chrome found remaining in the inner part of a gelatin-gel piece kept with paraffine liquid for 2 days in the dark (control).

* P.V.: Peroxide value.

の色素に充分作用し得ることを示している。すなわち、かつお節がシラタとなつて灰白色に見えるのは節が含有する筋肉色素が消失するためであり、この筋肉色素の消失は節が含有する油脂が空気中の酸素の作用によつてまず自動酸化し、その酸化生成物である過酸化物が二次的に筋肉色素の porphyrine 環に作用してこれを破壊するためであろう。

要 約

かつお節のシラタが灰白色に見えるのは節が含有する筋肉色素が消失するためであることはすでに報告した。節中の筋肉色素が消失する原因について市販 hemin とかつお頭油を用いるモデル実験で分光光学的に検討した。pyridinehemin-chrome とかつお頭油との、クロロホルム溶液としての均一系の反応においては供試油脂の過酸化物価が高いほど pyridinehemin-chrome の減少は著しく、またゼラチンゲルを用いる不均一系の反応においても pyridinehemin-chrome は減少し、油脂が pyridinehemin-chrome に作用し得ることを認めた。以上のことから、かつお節がシラタになつて灰白色に見えるのは筋肉色素が消失するためであり、筋肉色素の消失は節が含有する油脂の酸化生成物である過酸化物によつて破壊されるためであろう。

終りに臨み、懇篤なる指導と校閲を賜つた東京水産大学野中順三九博士に対し謹んで感謝の意を表する。また実験材料を提供された株式会社かねにんべん専務高津照五郎氏に感謝する。

文 献

- 1) 小泉千秋・野中順三九: 本誌, 26 (12), 1210~1215 (1960).
- 2) FELIX HAUROWITZ, PAULA SCHWERIN and M. MUTAHAR YENSON: *J. Biol. Chem.*, 140, 353~359 (1941).
- 3) D. KEILIN and E. F. HARTREE: *Nature* 166, 513~514 (1950).