サケ・マス類のカロチノイド色素の研究—Ⅲ.

サケ缶詰肉の褪色について (その1)

金光庸俊・松浦文雄

(1961年1月21日受理)

STUDIES ON THE CAROTENOIDS OF SALMON—III.
ON THE FADING OF THE RED COLOR IN CANNED SALMON (Part 1)

Tsunetoshi KANEMITSU and Fumio MATSUURA*

Identification of the pigments of canned red salmon was performed according approximately to the method previously reported. The chromatogram on CaCO_3 showed three bands when developed with 3% acetone in benzene (Fig. 1 and 2). It seems that the first and the second band correspond to the cis-isomers of astaxanthin derived by the processing, and the third, the main fraction, represents all-trans astaxanthin, an unchanged natural pigment (Fig. 1).

Changes in content of the pigments during the storage of canned red salmon were investigated, and it was ascertained that there were no significant changes during the storage period up to 15 months at room temperatures, although there were detected slightly higher contents of the pigment in the cans stored for 1~3 months, and the amount of the pigment in the separated oils showed an increasing tendency during the storage (Table 1).

It was found that the content of the pigment had fallen to about 64% of that of fresh muscle. It seems that the heating sterilization is responsible for such a remarkable loss in the pigment.

サケ・マス類缶詰ではその肉の色が製品価値を決定する重要な要素の1つとされ、缶詰の製造中、あるいは貯蔵中における褪色変化を妨ぐことができるならば製品の品質を著しく改善することが可能となる。本研究はこの褪色変化の防止を究極の目的として、まずその変化の実態を究明しようとしたものである。

〔I〕 サケ缶詰中の色素の同定

海産サケ肉の赤色がカロチノイド色素アスタキサンチンに因ることはすでに報告¹⁾したが、上記の目的のためにはまず缶詰中の色素を生肉のものと同一と考えてよいかどうか、あるいは変化生成物を含むとするならばいかなるものが含まれるか等のことを知る要がある。そこでまず生肉についての既報の方法に多少の変改を加えつつ缶詰製品内容物中のカロチノイド色素の同定を行なってみた。この場合、缶詰中の色素は便宜上浮上油中のものと筋肉中に含まれるものとに分けて行つた。

実験および結果

(1) 色素のクロマトグラフィーおよび吸光曲線の測定

筋肉は既報生肉について行なつたとほぼ同様の方法で処理し色素溶液を調製したが、この際使用する溶剤に多少の変改を加えた。すなわち筋肉をアセトン抽出、色素を *n*-ヘキサンに移行せしめて後、粉末濾紙クロマトグラフィーにより混在する脂質を除去、色素を今回はベンゼンに溶解した。浮上油の方はアセトン抽出を行なうことなく直ちに *n*-ヘキサンに溶解したが、その他の処理法は筋肉の場合と全く同様である。

* 東京大学農学部 (Lab. of Fish. Chem., Fac. Agr., The Univ., Tokyo).

まず筋肉および浮上油それぞれの色素区分のベンゼン溶液の吸光曲線を測定してみると両者の間にはほとんど差が認められない。次にこれらのベンゼン溶液を更に炭酸カルシウムを吸着剤とし、展開剤には3%アセトン-ベンゼン溶液を用いてクロマトグラフィーを行なつたところ、両者のクロマトグラムは酷似し、それぞれ3つの赤色の band を生じた(結果を模式的に Fig. 1 に示した)。これらの3つの band それぞれを溶離(吸着の強い方の band は6%アセトン-ベンゼン溶液を以て溶離)して得たベンゼン溶液の吸光曲線を測定したところ、筋肉および浮上油両者の場合における相対応する band はそれぞれ全く同一の吸光曲線を示すことが判つた。この3つの band の吸光曲線を Fig. 2 に示した。時に上記の主要な3つの band の他に更に吸着の強い第4の band を生ずることがあつたが、この band は溶離し難い上、量的にも少く、詳細に調べることができなかった。なお缶詰の貯蔵期間の長いものでは往々にしてその筋肉抽出物から粉末汚紙クロマトグラフィーによつて除去される脂質区分がかなりの赤味を呈した。この脂質区分を再度粉末汚紙クロマトグラフィーに附するとこの赤味を呈する物質を分離し得ることがある。吸着は弱く、450~470m μ (n-ヘキサン) に吸収極大を示す。ただし浮上油の場合はこのような現象が見られない。

Fig. 1. Chromatogram of the muscle pigments obtained from canned red salmon, developed with 3% acetone in benzene (adsorbent: calcium carbonate).

Fig. 2. Absorption spectra in benzene of the fractions obtained by the chromatography (see Fig. 1). The main bands of each curves lie at about 487m μ (a), 480m μ (b) and 477m μ (c), respectively.

(2) 生肉色素との比較

前報においては炭酸カルシウムクロマトグラフィーに附する色素溶液は石油エーテル溶液であつた。今回これを前記のごとくベンゼン溶液に改めたのはこの方が色素の溶解度が大きく、石油エーテルを用いるよりも遙かに濃厚な色素溶液を用意し得ることならびにクロマトグラフィーに際しての分離能も良好なゆえである。この改良法で更めて生肉(冷蔵貯蔵10ヵ月)につき検討し直したところ、缶詰の場合と同様に3つの band に分れた。すなわち前報においては Ax.-Fr. A および Fr. B の2つの band を報告したが、ベンゼン溶液を用いる今回の方法ではこの Ax.-Fr. B は更に2つの band に分れ、都合3bandとして現われたものであることが判つた。これら3つの区分はそれぞれ缶詰色素の場合の各区分に対応した。このことは各対応区分の混合クロマトグラフィー試験によつて確認した。ところで缶詰の場合と生肉の場合とで異なる点は Ax.-Fr. A と Fr. B (実は2成分) との含有割合が違うことで、Fr. B に相当する区分が生肉では全色素量のわずか5%以下に過ぎないのに対して缶詰ではこれが約30%とかなり増加していることである。なお缶詰の場合 Ax.-Fr. B の中の2区分の量はほぼ同程度である。

考 察

以上の結果から缶詰製造、貯蔵に際し定性的には色素変化の少なくとも2つの事実が認められる。すなわち全トランス型アスタキサンチンよりシス型異性体と思われるものへ異性化することと、粉末汚紙に吸着さ

れ難い赤色色素の生成とである。ところで生肉中にも少量ながら含まれるシス異性体と思われる2種の色素が果して生体本来のものとして存在するか否かは明らかでないが、経験的には後者であると推察される。しかし缶詰中におけるこの色素量の増大が缶詰製造処理中、または貯蔵中の変化に基くことは全く疑問の余地がない。脂質区分中の赤味を呈する物質が油脂の酸化生成物でないことは可視部 470m μ 附近に微かながらも吸収極大の認められること、また一部が時に粉末沱紙に吸着されることなどによりほぼ明らかである。このものが古い缶詰にやや多くなる傾向を考え併わせて色素変化の更に進んだ段階のものと思われる。

〔II〕 ペニサケ缶詰中の色素の定量

サケ缶詰肉色の評価法としては単に経験のみに訴え、または color table 等と比較する視覚法、肉面よりの反射光を用いて分光光学的に測定する方法²⁾ など種々の方法が考えられ、現に行なわれてもいるが、前者の方法はかなり高度の熟練を要し、しかもなお信頼度が低い。後者は肉表面の物理的状态の影響が大きく、色調そのものを表すには適当であるが、本研究において測定を必要とするような色素量の変化をどの程度まで精確に捉え得るか疑問である。そこで直接色素量を測定する方法をとり度いと考え、前報⁸⁾における〔c〕法にはば準拠し色素抽出液の吸光値を測定し、この吸光が一応アスタキサンチンに基くものと仮定して色素量を求めるという方法をとった。ところで問題となるのは Fr. A すなわち全トランス型アスタキサンチンと Fr. B すなわちシス異性体と思われる色素との間には吸光係数にやや相違があり、しかも Fr. B の量的割合が生肉の場合よりも大きいこと、および粉末沱紙処理によつて除かれる脂質区分にも可視部に若干の吸光を示すところの赤色を帯びた物質が存在することで、したがって本定量値の精確度にも若干の難があり、少なくとも生肉の場合よりもやや精度の低いことは否めない。しかしながら前記 Fr. A 対 B の比率は缶詰の場合ある程度一定して現れること、脂質区分中の赤色を呈する物質に基く吸収はきわめて小さい等の理由により、本法による定量値は少なくとも試料相互間の比較の目的には充分使用に堪えうるものと思う。次にこの定量方法を用いてペニサケ肉の色素がその缶詰製造ならびに貯蔵中にいかなる変化を蒙るか、前項の定性的試験に対応して定量的な面から調べるべく二、三の試験を行なつた結果を記す。

実 験

(1) 試 料

1959年5~6月北洋サケ・マス母船に乗船の機会を得たので次のような考慮の下にペニサケ原料魚を集め母船上において常法通り缶詰を製造し常温で貯蔵した。原料生肉中の色素量にはかなりの個体差があるもので、同一漁場で同時に漁獲され、体重(2.0~2.2kg)、体長(54~56cm)、性別(雌)を揃えたがやはり肉色に差違が認められる。そこでこれらの内から肉眼的に見て色調の相似たものを選び集めて原料肉とした。また脂肪含量をもできるだけ揃えるため魚体の油含量の低い尾部肉は除外した。

(2) 定 量 法

まず缶詰(半ポンド缶)を開缶、缶斗上に倒立し(5分間放置)、液汁および油分を50cc容メスシリンダーに受ける。ここに得られた油分をいわゆる浮上油として扱うこととした。まず筋肉部は骨および皮等をできるだけ除き、乳鉢中にて磨砕、色の濃さに応じてその5~10gを秤取、これを既報⁸⁾のごとくアセトンで色素を抽出し、抽出液を合し100ccに定容し、No. 4 ガラスフィルターで沱過する。なお筋肉の一部を以つて水分および粗脂肪の定量にあてる。ここに得られた色素溶液につき477m μ の吸光値を測定し、アスタキサンチン標品のアセトン溶液における吸光係数 $E_{1\%}^{1\text{cm}}(477\text{m}\mu) = 2,200$ を用い、筋肉中のアスタキサンチン量を算出した。次に浮上油は同じく色の濃淡に応じてその1~2gを秤取、アセトンを加え10~20ccに定容した上、No. 4 ガラスフィルターで沱過、吸光値を測定した。

結 果 と 考 察

前記ペニサケ缶詰試料(1~15カ月、常温貯蔵)の分析結果をTable 1に示した。以上の分析結果は同

Table 1. Changes in content of "astaxanthin" pigment during the storage of canned red salmon*.

Storage in months	Oil**			Muscle**	
	Weight (g)	E _{1cm} ^{1%} (477 mμ) in acetone	Total amount of pigment (mg)	Crude fat (%)	Content of pigment on dry basis (mg%)
1	8.75 (1.820)	0.0205 (0.00250)	0.080 (0.0175)	6.43 (1.490)	9.25 (0.575)
3	6.30 (0.383)	0.0263 (0.00435)	0.075 (0.0129)	4.48 (0.359)	9.33 (0.378)
4	7.68 (2.060)	0.0260 (0.00425)	0.093 (0.0390)	5.73 (0.555)	8.50 (0.513)
5	9.33 (1.965)	0.0260 (0.00707)	0.105 (0.0100)	6.30 (0.336)	7.53 (0.940)
6	6.70 (1.350)	0.0328 (0.00538)	0.103 (0.0275)	5.53 (0.758)	8.35 (0.556)
7	8.93 (0.368)	0.0295 (0.00476)	0.120 (0.0141)	7.63 (1.420)	7.58 (0.585)
8	5.83 (1.260)	0.0278 (0.00450)	0.073 (0.0090)	5.15 (1.341)	7.88 (1.060)
9	8.30 (2.865)	0.0293 (0.00570)	0.108 (0.0041)	6.00 (2.135)	8.45 (0.533)
10	9.25 (0.875)	0.0363 (0.00633)	0.150 (0.0155)	7.30 (1.490)	8.18 (0.565)
15	7.65 (4.063)	0.0375 (0.00431)	0.130 (0.0768)	5.50 (1.320)	7.53 (0.925)

* A half-lb. salmon tin was used.

All values are means of 4 samples, and values in parenthesis represent the standard deviations (σ_e).

** The contents of the cans were separated into liquid (oil and water) and solid (muscle, skin and bone) as shown in the text.

The volumes of the water in the liquid varied from 23 cc to 45 cc, and its average value was 30.9 cc and the weights of solid, from 182 g to 192 g, average value, 191.3 g. The moisture of muscle was 68.7% on an average, varying from 66% to 71%.

時に行なつた官能検査（筋肉および浮上油それぞれについての肉眼的所見）と概ね一致した。

本表からまず筋肉中の色素量は缶詰内容物全体の色素量の大部分を占めており、浮上油中の全色素量は筋肉中の色素量のわずか2%または以下に過ぎないことが判る。したがつて缶詰中の色素全量の変化を論ずる場合には筋肉中の含量のみを以つてしても大過ないといえよう。今これにしたがつて缶詰中全含量の変化を見てみると試験した1ないし15カ月の間の貯蔵では、1および3カ月のものが他に較べてやや色素量が高いようであるが、4カ月以降のものでは15カ月貯蔵まで著しい変化は認められない。したがつてこの程度の貯蔵期間中の褪色はそれほど重要な問題ではないように思われる。

次に浮上油中の色素量についてみると貯蔵中に次第に増加の傾向があることが吸光度からも、また浮上油中の色素全量の数字からも明らかである。この結果は長期貯蔵したものは製造後日の浅いものに比して開缶時の色調が良いという事実と一致する。これは恐らく貯蔵中に筋肉中の色素が浮上油中に漸次移行したためと解する他ない。ところで浮上油の色調は缶詰評価上重要な要素であつて、概して色調の濃厚であることが好ましいことはいうまでもない。にもかかわらずこの色素量が前記のごとく缶詰全体の色素量から見ればごくわずかな部分だということは意外なほどであり、製品管理の上から示唆に富む点と考えられる。

缶詰原料に用いた原料ベニサケ肉の一部を冷凍して持ち帰り色素含量を調べたところ、鮮肉中平均3.4 mg%, 乾物量に対して約13.2 mg%であつた。一方缶詰肉ではTable 1に見るごとく乾物量に対して平

均 8.3mg% 程度であつて、これに浮上油中に移行した色素量を加算しても合計わずかに 8.4mg% 程度に過ぎない。これらの数値から缶詰中の色素量の低下を推定すると大約 36.4% 減となる。これらのことを貯蔵中の変化の少ないことと考え合せると、褪色の主な原因が缶詰製造時、特に加熱による変化に基づくと推定される。

最後に記し度いことは色素量の分析結果が官能検査の結果と概ね一致することを先に述べたけれども、缶詰によつて特に筋肉の場合その色調と定量の結果とが必ずしも一致しないことが時にあつたことである。このような例は筋肉の赤色がやや黄色味を帯びるような場合に多いが、この黄色味を呈する理由なりあるいはそのものの本体については今のところ判らない。なお一般に考えられている通り、浮上油中の色素量が多く浮上油そのものの量も多いものは外観もよく、かような缶詰では筋肉内の油含量、色素含量もまた比較的高く、したがつて外観もよかつた。生肉のときすでに油含量の多いことが色素量の多いことと平行するのか、あるいは缶詰製造時色素に対し何らかの保護作用をなすのかということは判らないが、とにかく油含量の多いことは色の点からいつでも歓迎すべきもののようである。

要 約

ベニサケ缶詰内容物中の色素の分析を行ない：

- 1) 全トランス型アスタキサンチンの他にそのラス異性体と思われる 2 種の色素を見出した。
- 2) 缶詰貯蔵中の変化を調べたところ、1 ないし 15 カ月の貯蔵期間中には著しい変化は見られなかつた。また生肉中の色素量と比較して 3 割強の減少となつていた。

終りに臨み、本実験に当り、サケ・マス母船に乗船の機会を与えられ、種々便宜を図つて頂いた日本水産株式会社、ならびに試料を提供して下さいた日魯漁業株式会社に厚く感謝の意を表する。なお本研究費は一部文部省科学試験研究費の支出を仰いだ。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 金光庸俊・青江 弘：本誌，24，209 (1958).
- 2) P. J. SCHMIDT and D. R. IDLER: Food Technol., 12, 44 (1958).
- 3) 金光庸俊・青江 弘：本誌，24，555 (1958).