魚肉ソーセージに関する研究—V.

魚肉ソーセージの色におよぼす L-アスコルビン酸
およびエリソルビン酸の影響*

清水 亘・遠藤 金次

(1961 年 6 月 20 日受理)

STUDIES ON FISH SAUSAGE—V.

EFFECT OF ERYTHORBIC ACID AND L-ASCORBIC ACID
ON THE COLOR OF FISH SAUSAGE.

Wataru SIMIDU and Kinji ENDO**

In order to obtain an objective measure of evaluating the surface color of fish sausage, reflectance spectra of fish sausage surfaces after various treatments (Fig. 1) and extinction ratios of them at $570/650\text{m}\mu$ (Table 1) were measured. It was confirmed that the ratio is useful to evaluate the surface color of fish sausage.

The effects of erythorbic acid on the formation of cured color and on the discoloration of fish sausage were compared with those of L-ascorbic acid, using E_{570}/E_{650} as an index in evaluating them. As shown in Table 1 and Fig. 2~4, the intensity of erythorbic acid in accelerating the color formation and protecting the discoloration was about the same as that of L-ascorbic acid.

魚肉ソーセージ類の色は畜肉製品の場合と同様に、その品質を左右する要因の1つであり、好ましい色の製品を造るために種種の工夫が行なわれている。赤身魚類を原料とする場合、その肉中に含まれるヘム色素を固定するために、亜硝酸処理を行なうのが普通である。このさい、色素固定を促進するため、さらに製造後の製品の退色を防ぐために、L-アスコルビン酸が用いられることが多い。

このL-アスコルビン酸の効果は、その還元力によるものであり、必ずしもL-アスコルビン酸でなくてもその目的を達するはずである。著者らはこのことを確かめるために、その効果を客観的に表現する方法を検討し、さらにL-アスコルビン酸とエリソルビン酸の効果と比較検討した。

* エリソルビン酸 (erythorbic acid) は別名を D-アラボアスコルビン酸または D-イソアスコルビン酸ともいい、L-アスコルビン酸の異性体の1つである。これらの構造式はそれぞれ次のようである。

エリソルビン酸

L-アスコルビン酸

** 京都大学農学部水産学教室 (Fisheries Dept., Kyoto Univ., Maizuru, Japan)

I. 色素固定および退色の程度の客観的表現

色を客観的に表現するのに C.I.E. system が一般に用いられているが、色の性質によっては便宜的に簡単な方法で表現される場合がある。人工着色料を含まないソーセージ類の色は、主として nitric oxide denatured globin hemochromogen と ferric denatured globin hemochromogen によつて支配されると考えられる¹⁾ ので、それらの量を知ることによつて一義的に色を規定することができるはずである。HORNSEY²⁾ はアセトンおよび含塩酸アセトンでこれら色素を抽出し、その量を直接測定した。ERDMAN ら³⁾ はこの2つの形のヘム色素の量の比と密接な関係にある E_{570}/E_{650} (波長 570 m μ および 650 m μ における吸光度の比) によつて色素固定および退色の程度を知ることができると報告している。橋本ら⁴⁾ は多種類の肉類の反射率曲線を求め、ERDMAN ら³⁾ とほぼ同様の波長における反射率の比を赤色度と称し、これによつてソーセージ類の色を表現している。著者らは E_{570}/E_{650} によつて魚肉ソーセージの色素固定や退色の程度を知ることができるかどうかを調べた。

試料および実験方法

試料: マグロ肉またはクジラ肉に 0.02% の亜硝酸ソーダと種々の量の還元剤を混合し、ただちに、または一夜冷蔵庫 (3~5°C) に放置した後、3% の食塩を加えて搗潰し、ライフアン・ケーシングに入れ加熱したものを用いた。

反射率測定: 島津製 QB-50 型分光光度計に反射率測定装置を取付けたものを用い、上記試料を輪切りにしたものの反射率を標準白板を対象として測定した。

実験結果

上記試料切口の切断直後および数時間放置後の反射率曲線の代表的なものを Fig. 1 に示す。この図の A および B はクジラ肉で造った試料の切口の反射率曲線であり、A は切断直後、B は A を室内に放置して退色

させたものである。C および D はマグロ肉で造った試料の切口の反射率曲線であり、C は切断直後、D は C を退色させたものである。

この結果、退色によつて 570 m μ 付近の反射率が増大し、650 m μ 付近のそれがいちじるしく減少することが明らかになった。また、図には示していないが、色素固定不完全な試料の反射率曲線が退色した試料のそれとよく似ていることも明らかになった。

このことから ERDMAN ら³⁾ の提案に従つて E_{570}/E_{650} によつて退色や色素固定の程度を表現することが可能と考えられるので、種々の試料について、その値を計算した結果を Table 1 に示す。この結果から分るように E_{570}/E_{650} は切断直後の切口では 2.3~2.8 であり、とくに好ましい色のものでは 2.67~2.80 であった。この値は退色によつて次第に小さくなり、ほぼ完全に退色したと認められるものでは 1.56~1.60 であった。

考察

Fig. 1 の反射率曲線 A および C は多くの研究者によつて発表されている cooked cured meat の反射率曲線⁵⁾ とよく一致している。この曲線はわずかではあるが、550 m μ および 570 m μ 付近に吸光極大の存在を示している。これは hemochrome の特徴であり、魚肉ソーセージ類の色が畜肉製品と同様に nitric oxide denatured globin hemochromogen に負うところが大きいことを示すものである。反射率曲線 B お

Fig. 1. Reflectance spectra for fish-sausages.
A: Freshly exposed surface of whale-sausage.
B: Light-faded surface of whale-sausage
C: Freshly exposed surface of tuna-sausage.
D: Light-faded surface of tuna-sausage.

Table 1. The value E_{570}/E_{650} of cooked cured meat after various treatments.

Type of meat	Curing time	Antioxidant added	E_{570}/E_{650}	Color
Fleshly exposed surface				
Whale	0 hrs.	—	2.27	dull pink
	0	0.1% A*	2.31	"
	0	0.1% E	2.35	"
Tuna	0	—	2.25	"
	0	0.05% A	2.38	"
	0	0.2% A	2.38	"
	0	0.05% E	2.36	"
	0	0.2% E	2.36	"
	20	—	2.67	pink
	20	0.1% A	2.75	"
	20	0.1% E	2.80	"
Light-faded surface**				
Whale	0	—	1.58	brown
	0	0.1% A	2.05	brownish pink
	0	0.1% E	1.96	"
Tuna	20	—	1.60	brown
	20	0.1% A	2.00	brownish pink
	20	0.1% E	2.01	"

* A: L-ascorbic acid E: erythorbic acid

** Surface was exposed to light for 3~4 hours.

よび D は ERDMAN ら³⁾ が cooked cured meat を赤血塩水溶液で処理し酸化退色させた場合の反射率曲線によく似ていて、著者らの測定範囲では 550 m μ 付近にのみわずかに吸光極大を示している。また長波長部における反射率が A および C に比べてかなり減少している。これらは hemichrome の特徴であり、退色によつて hemochrome から hemichrome への変化が起つたことを明らかに示すものである。

Table 1 の値を FRDMAN ら³⁾ の結果と比較するとよく一致している。すなわち、氏らの場合、8 種の畜肉製品の新らしい表面の E_{570}/E_{650} は 2.42~2.82 (平均 2.59) で、これらを赤血塩で退色させた場合の E_{570}/E_{650} は 1.47~1.63 (平均 1.56) であった。

これらの事実は、魚肉中のヘム色素の光学的性質と畜肉類のそれとの類似⁶⁾ から当然予想されるところではあるが、魚肉ソーセージの色素固定および退色の機構が畜肉製品の場合と同様であることを示すものである。さらに E_{570}/E_{650} が畜肉製品の場合と同様に魚肉ソーセージの色素固定および退色の程度を示す指標となることが確かめられた。すなわち、 E_{570}/E_{650} は好ましい色のものでは 2.5 前後またはそれ以上、完全に退色したものでは 1.6 前後、色素固定不十分のものや中程度に退色したものでは、それらの中間の値を示すと考えられる。

II. 色素固定および退色におよぼすエリソルビン酸および L-アスコルビン酸の影響

エリソルビン酸のソーセージ類の色に対する影響についての報告は非常に少ない⁷⁾ が、その性質から考えて L-アスコルビン酸の場合とほとんど変わらないと思われる。この推定を確かめるために、この実験を行なった。

試料の製造および実験方法は第 I 部に記した通りである。

実験結果

(A) 色素固定におよぼす影響: 製造直後の試料の E_{570}/E_{650} を測定した結果は Table 1 の一部に示す通りである。この結果、エリソルビン酸と L-アスコルビン酸の色素固定促進効果は比較的小さく、むしろ

漬込み時間の影響のほうがはるかに大きいこと、エリソルビン酸と L-アスコルビン酸の影響の間にはほとんど差がないことが明らかになった。

(B) 退色防止効果: 試料の切口を露出して室内に放置したさいの E_{570}/E_{650} の時間的変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。この結果、還元剤を添加しない試料は約 3 時間でほとんど完全に退色するが、エリソルビン酸または L-アスコルビン酸を添加したものでは完全に退色するまでの時間がかかなり延長されること、エリソルビン酸と L-アスコルビン酸の退色防止効果の間にはいじむるしい差がないことが明らかになった。

試料をケーシングしたまま室内に放置し、一定時間ごとに輪切りにし、その切口の E_{570}/E_{650} を測定した結果は Fig. 3 に示す通りである。この試料は貯蔵中に外側から次第に退色した。還元剤の入っていない試

料では約 10 日で、還元剤の入っている試料では約 20 日でフィルムに密着した部分はほとんど完全に退色するようである。輪切りにした切口ではその中心部が退色していないので、その切口の E_{570}/E_{650} の値には予期したほどの変化が示されていないが、この場合もエリソルビン酸と L-アスコルビン酸の退色防止効果の間には差がないようである。

貯蔵中の退色の過程をさらに正確に知るための 1 つの手段として、試料を輪切りにしたものを真空包装して貯蔵し、 E_{570}/E_{650} の変化を測定した結果を Fig. 4 に示す。この場合 L-アスコルビン酸の退色防止効果はエリソルビン酸よりわずかに優れているようであるが、その差は小さい。エリソルビン酸添加の場合も L-アスコルビン酸添加の場合も、添加量が多いほど退色防止効果は大きい。しかしその量の差から期待されるほど大きい効果の差は認められなかった。

Fig. 2. Effect of erythorbic acid and L-ascorbic acid on the discoloration of fish sausage surface exposed to light.

○: Control.
×: 0.1% L-ascorbic acid added.
△: 0.1% erythorbic acid added.

Fig. 3. Effect of erythorbic acid and L-ascorbic acid on the discoloration of fish sausage during storage.

○: Control.
×: 0.1% L-ascorbic acid added.
△: 0.1% erythorbic acid added.

Fig. 4. Effect of erythorbic acid and L-ascorbic acid on the discoloration of fish sausage surface vacuum-packed during storage.

×: Control.
●: 0.05% L-ascorbic acid added.
○: 0.2% L-ascorbic acid added.
▲: 0.05% erythorbic acid added.
△: 0.2% erythorbic acid added.

考 察

色素固定のさいの原料肉中のヘム色素（以下ミオグロビン，Mb で代表する）の変化はつぎのように考えられている。すなわち，普通ヘム色素は MbO_2 として存在し，まず亜硝酸によつて酸化され met Mb となり，つぎに肉中の遊離 SH 基，添加した還元剤などによつて還元され Mb となり，これが還元的状態で亜硝酸から生ずる酸化窒素と結合して比較的安定な NOMb となり，加熱によつてグロビン部が凝固することによつて色素固定が完了する¹⁾。これらの変化のうち met Mb の Mb への変化の速度は他の変化に比べて遅く，色素固定の程度はこの変化の速度に大きく依存している。Table 1 に示したように還元剤を添加した試料の E_{570}/E_{650} が無添加のものに比べて大きいことは，WATTS ら⁸⁾ がヘモグロビンを用いて行なつたモデル実験の場合と同様に，met Mb の Mb への変化が速くなつた結果として色素固定が促進されたことを示すものと思われる。しかしながら，その促進の程度は，HORNSEY⁹⁾ が色素固定の程度とシステイン量の間に正の相関があることを明らかにしているように，肉自身がかなりの還元力を持つていたので還元剤を添加しても，WATTS ら⁸⁾ のモデル実験の場合ほど大きくないようである。むしろ漬込み時間の影響のほうがはるかに大きい。

退色のさいのヘム色素の変化は第 I 部の考察で述べたように hemochrome の hemichrome への変化であり，photochemical oxidation¹⁰⁾と考えられている。この酸化は Fig. 2~4 に示されるようにエリソルビン酸および L-アスコルビン酸によつてかなり防止される。そして，その退色防止効果はエリソルビン酸と L-アスコルビン酸の間に大きい差はないと考えられる。

III. 要 約

1. 種種の条件で処理した魚肉ソーセージの切口の反射率曲線および E_{570}/E_{650} を測定した結果， E_{570}/E_{650} が色素固定および退色の程度を客観的に示す指標として有用なことを明らかにした。
2. エリソルビン酸および L-アスコルビン酸の色素固定促進効果および退色防止効果を調べた結果，両者の間に大きい差のないことを明らかにした。

文 献

- 1) WATTS, B. M.: *Adv. Food Res.*, **5**, 1 (1955).
- 2) HORNSEY, H. C.: *J. Sci. Food Agric.*, **7**, 535 (1956).
- 3) ERDMAN, A. M. and WATTS, B. M.: *J. Agric. Food Chem.*, **5**, 453 (1957).
- 4) 橋本吉雄・安井 勉: 日畜会報, **26**, 77 (1955).
- 5) 例えば TAPPEL, A. L.: *Food Res.*, **22**, 479 (1957).
- 6) 松浦文雄・橋本周久: 本誌, **20**, 946 (1955).
- 7) 高畑京二: ニュー・フード・インダストリィ, **2**, (6), 47 (1960).
- 8) WATTS, B. M. and LEHMANN, B. T.: *Food Res*, **17**, 100 (1952).
- 9) HORNSEY, H. C.: *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 114 (1959).
- 10) KAMPSCHMIDT, R. F.: *J. Agric. Food Chem.*, **3**, 510 (1955).