鱈長および黄肌鮪青肉に関する研究—III.

ニンヒドリン黄色呈色物質と鮪青肉との関係

篠 野 雄 一・俵 正

(1962 年 3 月 28 日受理)

STUDIES ON THE GREEN MEAT OF ALBACORE AND
YELLOWFIN TUNA—III.RELATIONSHIP BETWEEN A SUBSTANCE PRODUCING YELLOW COLOR
WITH NINHYDRIN AND THE GREEN MEAT OF TUNA

Yuichi SASANO and Tadashi TAWARA*

In the previous report, it was described that separation of the alcohol extract of the green meat or dark meat of albacore or yellowfin tuna by paper chromatography gave a spot of a substance of peptide nature producing yellow color with ninhydrin.

When raw green meat was boiled with a reducing compound added, the spot was no longer detectable on the chromatogram. When the substance separated from the extract of green meat was mixed with raw meat paste of good quality and the mixture boiled, such phenomena as discoloration and giving characteristic odor were observed, whereas the remaining extract was proven to be free of such action.

Thus, the substance producing yellow color with ninhydrin appears to be directly associated with development of green meat of tuna when subjected to boiling.

キハダならびにビンチョウマグロのアルコール抽出エキス中にペーパークロマトグラフィーでニンヒドリン黄色を呈するペプチドと思われる物質が存在するものとし、これが青肉と関連し、蒸煮して肉色良好となる肉中には、この物質 (Yellow spotted substance に因み以下 YS と略す) はほとんど見当たらないが、変色肉 (青肉ならびにダーク) 中には相当多量に認められることはさきに報告した¹⁾。

当時 YS は変色の直接原因ではなく、青肉ならびにダークである魚体の持つ何らかの生理的な違いを示す間接的な要因物質と考えていたのであるが、さらに実験を行なった結果、変色ならびに臭気発生の直接的要因としての作用もあることが認められた。

なお、青肉と相関関係が認められる肉水分含量について併せて報告する。

実 験 の 部

試料肉から YS の分離

生魚体を三枚に卸し半身をクッカーにて蒸煮して肉色を判定することにより、残りの半身の肉色度合を予め知った試料フィレーのなかで濃い青肉のものを用いて実験を行なった。

試料生青肉 8 g に 4 倍量の 95% アルコールを加え、ホモジナイザーで充分攪拌したのち濾過し、濾液のうち 20 cc を採りアルコールをとばした蒸発乾固物を水 1 cc に溶かし (この水溶液を以下単にエキスと呼ぶ) このうちの 0.02 cc をペーパークロマト用濾紙に塗布し、酢酸 : n-ブタノール : 水 (1 : 4 : 1) の溶媒で展開、風乾後ニンヒドリン発色を行なうと、青肉エキスでは Rf 0.52~0.54 に黄色 spot が現われるが、

* 大洋漁業株式会社研究所 (Taiyo Fish. Co., Ltd. Taiyo Res. Lab., 12-4 Nishigashi-dori, Tsukishima, Chuo-ku, Tokyo).

良好肉ではこれがまつたくない。

YS の単離は上記エキスをやや多量に角汙紙（東洋汙紙 No. 50 40 cm×40 cm）の一侧に帯状に塗布し、展開風乾後 Rf 0.52~0.54 のバンドの端をニンヒドリン発色させて位置を確認し、この部分を帯状に切り取ることを数枚繰り返し、その温水抽出液を集め濃縮したものを YS 単離液とした。

（1）還元剤、酸化剤の青肉および YS に対する作用

次亜硫酸ソーダを生青肉に加えて蒸煮すると正常肉同様な良好肉色を保持することはすでに報告されているが³⁾、次亜硫酸ソーダ、ニコチン酸アミド、アスコルビン酸ソーダ、グルコース、リボース、チオ硫酸ソーダをそれぞれ単独にキハダマグロの生青肉播身に 0.5% (w/w) 添加して蒸煮した結果、次亜硫酸ソーダおよびアスコルビン酸ソーダに変色防止効果が顕著であった。

そこで良好肉色となつたこれら試料蒸煮肉 8 g を採り、上記方法によりペーパークロマトグラム上の YS を調べると、薬品により肉色良好となつた青肉エキスでは YS が消失しており YS 以外のニンヒドリン陽性 spot は薬品無添加のものとまつたく変わっていないことが判つた。

消失した YS が汙紙上の別の位置に現われるようなこともない。

次に次亜硫酸ソーダを生青肉に添加せず青肉のエキスを 1% (w/w) 加えてみると、添加直後のエキス中にはクロマトグラム上に黄色 spot が認められたが、これを沸騰水浴中で 10 分間以上加熱したものには黄色 spot は認められなかつた（なお、添加後加熱せずに約 1 時間放置したものは黄色 spot がわずかに薄くなつていたが、消失せずに残存していた。もちろん、これは添加量にも左右されるものと考えられる）。

さらに生青肉から抽出した YS 単離液に次亜硫酸ソーダを添加して加熱しても同様 YS はクロマトグラムから消失するのが認められた。

この現象は YS が還元剤の作用を受けるためと思われるが、良質肉および青肉の生播身に赤血塩、沃素酸カリのごとき酸化剤を 1% (w/w) 添加し蒸煮したが、新たに YS が生じたり、あるいは変化したりすることではなく、肉色もほとんど変化しなかつた。

次亜硫酸ソーダを加え YS を消失させた青肉および同エキスを上記酸化剤を加えて加熱し YS を調べたが、消失したままであつた（肉色も良好色となつた青肉が再び青肉色になることはなかつた）。

（2）冷凍貯蔵中の YS の変化と肉色との関係

鮪母船上で測定した生鮮時の肉中 YS とその蒸煮肉色との関係はさきに報告したが¹⁾、YS が長期冷凍貯蔵中に变化するかどうか、さらに貯蔵後の肉を蒸煮した場合、肉色が貯蔵前と異なるかどうか、また YS との関係はどうなるかについて調べるため、生鮮調査時の魚体の半身を船内冷凍して持ち帰り、これを陸上冷蔵庫に約 9 カ月（-15℃）貯蔵したのち解凍し、各魚体の肉中 YS の変化を調べ、さらに蒸煮して肉色状態を記録し、生鮮時母船上で記録した結果と比較すると Table 1 に示すごとくである。

この結果から（1）生鮮時肉中に存在する YS は長期間の貯蔵で増減することはほとんどなく、蒸煮肉色と YS 量との関係はほとんど変わらない。（2）蒸煮肉色 C 級の鮪で貯蔵後青肉と判定されたものが 1 例あつたが、この YS は貯蔵中に増加した。（3）生肉中の YS 量の多いものは蒸煮後も YS が残存するが、これは蒸煮時に発生する還元力との平衡に関係があり、YS が還元力当量以上存在するとクロマトグラムに黄色 spot として出現するのではなからうか。

蒸煮した肉の色調については、さらにビンチョウ、キハダそれぞれ数十尾を調べ、生鮮時と長期貯蔵後とを比較し、貯蔵中に良質肉が青肉に変化することはない、また青肉が良質肉に変わることもないことを確かめた。ただし、肉色判定限界線上のもので貯蔵後その等級の変わるものは、わずかながら認められた。

（3）YS の変色および臭気付着作用

青肉エキスをやや多量に良質生肉の播身に添加し（蒸煮した肉中に YS が認められる程度）、1 時間蒸煮すると、青肉様色調と臭気を帯びようになる。すなわち、クロマトグラムで濃厚な YS を含有する生青肉を試料とし、その 80 g に 95% アルコール 320 cc を加え、ホモジナイザーで攪拌抽出し、汙液の 200 cc を採り Flash-evaporator により約 1/10 に濃縮してアルコールを除いたエキスを播身 20 g（予め蒸煮して

Table 1. Change in the yellow spot developing substance by cold storage for 9 months.

No.	Grade of cooked meat before storage*	YS** in raw meat before storage	Grade of cooked meat after storage*	YS** in raw meat after storage	YS** in cooked meat after storage	No.	Grade of cooked meat before storage*	YS** in raw meat before storage	Grade of cooked meat after storage*	YS** in raw meat after storage	YS** in cooked meat after storage
1	A	—	A ~ B	—	—	12	B	+	B	+	—
2	A	—	A	—	—	13	C	+	C	+	—
3	A	—	A	—	—	14	C	+	C	+	—
4	A	—	A	—	—	15	C	+	C	+	—
5	A	—	A	—	—	16	D	+	C	+	—
6	A	±	A	±	—	17	C	±	D	+	+
7	A	±	A ~ B	±	—	18	D	+	D	+	+
8	A	±	A ~ B	±	—	19	D	+	D	+	—
9	A	±	B	±	—	20	D	+	D	+	+
10	A	±	B	±	—	21	D	+	D	+	+
11	B	±	B	+	—	22	D	+	D	+	+

* A: A grade for canned tuna in brine

B: B grade for canned tuna in brine or A grade for canned tuna in oil } Suitable for export

C: B grade for canned tuna in oil or Exceptional grade (Dark meat)

D: Green meat

** YS: A substance producing yellow color with ninhydrin.

肉色を調べクロマトグラフィーにより YS のないことを確かめ) に混ぜ、ポリエチレン袋に入れ約 1 時間蒸釜中で蒸煮する。対照として良質生肉 80 g から同様にエキスを調製し、これを良質生肉揺身に混ぜたものを蒸煮し比較した。対照はエキスを加えないで蒸煮した肉よりやや赤褐色を帯びるが、青肉様色調と臭気はまったくなかった。

本実験で青肉エキスの半量を良質生肉揺身に加え蒸煮したものは YS が現われず変色もわずかであった。これは良質肉の蒸煮時の還元力が大きいと推定する。

変色ならびに臭気付着要因が青肉エキスのどの部分に在るのかを確かめるため、次のごとき分画を行なった。すなわち、上記青肉のアルコール抽出液の 200 cc を Flash-evaporator で約 10 cc に濃縮し、エーテル可溶部分を分離し、このものからエーテルを留去した油状残渣を (A) とする。水可溶部分を 5 枚のクロマト用紙 (東洋用紙 No. 50 40 cm × 40 cm) の一側に約 25 cm の带状に塗布し、YS 単離の項で述べた方法で単離液を作り (濃縮液量約 5 cc) これを (B) とする。各用紙の試料塗布部を同様温水抽出し濃縮したものを (C) とし、(B) (C) 以外の用紙展開部分の抽出濃縮液を (D) とする。

(B) (C) (D) 3 種の試料液のうち (C) (D) は赤褐色で芳香を有するが、(B) は黄色で特有の不快感があり、次亜硫酸ソーダを添加すると黄色は脱色されて無色となる。

(A) (B) (C) (D) 4 試料液をそれぞれ単独に 20 g の良質生肉揺身に混ぜ、ポリエチレン袋に入れて 1 時間蒸煮した結果、(B) を添加したもののみ変色し、(A) (C) (D) は対照と同じであった。変色肉の色は青肉とは若干異なり、灰味がかった黄褐色を呈する。臭気は (A) (C) (D) が芳香を有するのに対し、(B) のみ異臭を生じ、芳香は認められなかった ((A) はわずかに油やけ臭が付着した)。

この結果から青肉エキス中の変色ならびに異臭付着の因子は YS にあることが判かった。しかし、この作用がペプチドと思われる YS のどのような作用基によるものかは不明であり、魚体中に YS がいつ、どのようにして生成或は分解して生ずるものかについても明らかでない。

青肉とは無関係に魚肉中にニンヒドリンで黄色を呈する物質を認めた報告²⁾があるが、これが同一物質であるかどうかは未検討である。

(4) 変色肉と筋肉水分含量

生肉の水分含量を測定し、その蒸煮肉色級と比較すると Table 2 のごとくになり、水分含量の多いものは肉色不良の傾向が認められた。

Table 2. Relationship between the quality grade and moisture contents in cooked meat.

(a) Yellowfin tuna

Moisture Grade of cooked meat*	70%	71%	72%	73%	74%	75%	76%	77%	Total
A	1	2	5	0	3	0	0	0	11
B	0	0	1	4	1	1	0	0	7
C	0	1	0	1	0	2	2	1	7
D	0	0	0	0	4	2	1	1	8

(b) Albacore

Moisture Grade of cooked meat*	below 70%	70%	71%	72%	73%	74%	Total
A	8	9	18	7	0	0	42
B	1	4	9	7	1	0	22
C	1	2	7	2	2	1	15
D	1	0	2	5	6	1	15

* Grade is same as in Table 1.

(a), (b) の有意差検定を行なうと次のごとくなり、いずれも相関係数は高度に有意である。

(a) $r=0.6413$ 検体数 33 における有意水準は 0.515 } 危険率 0.001%
 (b) $r=0.5346$ " 94 " " 0.33 }

要 約

1. 青肉に次亜硫酸ソーダまたはアスコルビン酸ソーダを添加して蒸煮すると青肉色が消えるが、このさい YS もクロマトグラム上で消失する。
2. 上記還元剤により消失した YS は酸化剤を作用させても再び現われない。
3. 良質生肉に酸化剤を添加して蒸煮しても青肉にはならず YS も生じない。
4. 生鮮肉中に認められる YS は長期冷凍貯蔵後でもほとんど変化なく消失することはない。生鮮時の YS と蒸煮肉色との関係は貯蔵後も同様である。
5. 長期冷凍貯蔵により青肉が良質肉になつたり、良質肉が青肉になつたりすることはない。ただし、肉色判定の限界線上にあるもので度合の多少変わるものはある。
6. 生肉中に YS を多量に含有するものは蒸煮後の肉中にも相当量 YS が残存する。
7. 青肉エキスをやや多量良質生肉搗身に添加して蒸煮すると青肉様色調と臭気を帯びるようになる。
8. 青肉エキスを4区分に分画して良質肉に添加して蒸煮し、YSの部分にのみ変色と臭気付着の要因があることが判つた(ただし変色色調は灰味黄茶であつた)。
9. 青肉から分離した YS 単離液は濃縮するとそれ自体黄色を呈し不快臭をもつが、次亜硫酸ソーダを加えると脱色される。
10. 青肉と肉の水分含量とは相関がある。

終りに臨み本研究に終始御指導をいただいた東京已博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 篠野雄一, 小野才止, 俵 正, 東 克己: 本誌, 27, 586~592 (1961).
- 2) 藤巻正生, 荒川信彦, 渡辺美代子: 農化, 33, 190~193 (1959).
- 3) Brown, W. D., Tappel, A. L. and Olcott, H. S.: Food Research, 23 (3), 262~268 (1958).