

カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究II

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	山中, 英明 尾藤, 方通 横関, 源延
巻/号	39巻12号
掲載ページ	p. 1299-1308
発行年月	1973年12月

カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究—II

オレンジミートの主要原因物質について*

山中英明・尾藤方通・横関源延

(1973年8月20日受理)

Orange Discolored Meat of Canned Skipjack—II
The Main Compound Responsible for Orange Discoloration

Hideaki YAMANAKA**, Masamichi BITO**, and Motonobu YOKOSEKI**

The relationships between the degree of orange discoloration of cooked meat and pH value, amount of glycogen, K value and metmyoglobin % of frozen meat of skipjack were examined to elucidate the mechanism involved in the discoloration. High pH values and high concentrations of glycogen in frozen skipjack meat were closely related to the appearance of the orange discoloration in cooked meat.

It was further shown that the orange discoloration is caused by MAILLARD reaction as has been suggested by SHIMIZU *et al.*, and that the responsible sugar involved is not glycogen itself, but D-glucose-6-phosphate which is produced enzymatically from glycogen or D-glucose during thawing of frozen skipjack and at an early stage of cooking. D-Glucose-6-phosphate is considered to react with free amino acids and/or muscle proteins at high temperatures to produce the orange discoloration.

前報¹⁾でのオレンジミート原因物質検索のための添加実験において、グリコーゲンおよびD-グルコース-6-リン酸の添加によつて著しい黄褐変を起し、官能的にもカツオ缶詰のオレンジミートと酷似した肉色ならびに特有のカラメル臭を生じた。そこで、本報では種々の凍結カツオを用いて、カツオ肉のpH、グリコーゲン含量、メトミオグロビン%(メトヘモグロビンも含む)および鮮度の指標として選んだK値を測定し、次いで、それらの肉をカツオ水煮缶詰とほぼ同じ条件で2段加熱を行ない、黄褐変度との相関を調べた。さらに、黄褐変の反応機構を究明する目的で、凍結カツオの解凍から2段加熱後までの各段階で、グリコーゲン、D-グルコース-6-リン酸、 β -D(+)-グルコースを定量し、その変化量などから黄褐変原因物質を推定したので以下に報告する。

実験方法

試料 一本釣りで漁獲されたニューギニア沖、小笠原近海および千葉県近海の3群のカツオを用いた。詳細についてはTable 1に示した。凍結カツオは魚肉切断機で切断し、中央部の主に背肉を、また一部については腹肉を用いた。

黄褐変度の判定 前述¹⁾で述べた方法に準拠して行なつた。ただ、加熱のみはカツオ水煮缶詰の加熱条件に合致するように2段加熱を実施した。すなわち、まず、100°Cで100分間加熱後、15分間放冷し、次いで110°Cで90分間加熱した。加熱後、前報通り、液汁をトリクロル酢酸で除蛋白、遠心分離し、上澄の450 m μ の吸光度を測定し黄褐変度とした。また、肉色は肉眼的に、卍(強い黄褐変)、卍(中程度の黄褐変)、+ (弱い黄褐変)、-(正常)の4段階で表わした。

* 東海区水産研究所業績 B 585 号

** 東海区水産研究所 (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Kachidoki, Chuo-ku, Tokyo)

Table 1. Places and dates of catch and storage conditions of skipjack specimens used.

Specimen No.	Place of catch	Date of catch	Storage conditions
1-10	Near Ogasawara Islands	May 18, 1972	Frozen-stored at -39°C after air blast freezing at -43°C for 12 hr
11-13	Near New Guinea Island	October 12, 1972	Frozen-stored at -30°C after being allowed to stand at atmospheric temperature for 1.5 hr
14-15	Near New Guinea Island	October 13, 1972	Frozen-stored at -30°C after being allowed to stand at atmospheric temperature for 30 min
16-19	Near New Guinea Island	October 16, 1972	Frozen-stored at -50°C after being allowed to stand at atmospheric temperature for 20 min
20-26	Near New Guinea Island	October 28, 1972	Frozen-stored at -45°C after being allowed to stand at atmospheric temperature for 1 hr
27-30	Off the Cape of Nojima, Chiba Prefecture	Early April, 1973	Frozen-stored at -35°C after air blast freezing at -45°C

グリコーゲンの定量 凍結カツオ肉を用い、常法²⁾に従って、グリコーゲンを抽出し、硫酸加水分解によつて生ずるグルコースを HAGEDORN-JENSEN 法³⁾に従つて定量した。

メトミオグロビン%の測定 尾藤⁴⁾の方法に従つて測定し、加熱前における生肉の肉色の程度を調べた。

K 値の測定 江平⁵⁾の方法により凍結肉のまま過塩素酸抽出を行ない、その抽出液を小林ら⁶⁾の Dowex 1×4 Cl⁻型カラムクロマト法を用いて測定した。

pH の測定 氷冷しながら磨砕したカツオ肉 10 g に氷冷蒸溜水 4 ml を加え測定した。

D-グルコース-6-リン酸の定量 HOHORST⁷⁾の方法に従い、過塩素酸抽出を行ない、その除蛋白溶液を中和して基質とし、さらに NADP*, 塩化マグネシウムを添加し、これにグルコース-6-リン酸脱水素酵素を加えて反応させた。増加する NADPH** の 340 m μ の吸光度を経時的に測定し、その増加量から D-グルコース-6-リン酸量を算出した。

β -D(+)-グルコースの定量 D-グルコース-6-リン酸の定量に用いた試料溶液をそのまま用い、グルコースオキシダーゼによる酵素法^{8,9)}により定量した。この酵素は β -D(+)-グルコースに特異的に作用する。

反射スペクトルの測定 加熱カツオ肉を乳鉢でよく磨砕し、ガラス板で肉をはさみ、積分球を自記分光光度計にセットし測定した。なお、スペクトルは吸光度スケールで測定した。

結 果

カツオ肉の pH, グリコーゲン量, K 値およびメトミオグロビン%とオレンジミート発生との関係

まず、30 個体の凍結カツオ肉についての分析結果と 1 段加熱 (100°C , 100 分加熱) 後ならびに 2 段加熱 (放冷後さらに 110°C , 90 分加熱) 後の黄褐変度測定および肉色の官能判定の結果を一括して Table 2 に示した。

これらのカツオは、一、二を除き、K 値が 10% 以下であり、内山ら¹⁰⁾の報告に従えば、極めて新鮮な部類に入る。調べた範囲では K 値とオレンジミート発生とは関係がないように思われた。

また、メトミオグロビン%とオレンジミート発生との間にも全く関係がなかった。

前報¹⁾でグリコーゲンがオレンジミート原因物質の一つではなからうかと推定したが、Table 2 から明らかのように、凍結カツオ肉中のグリコーゲン含量の高いものほど加熱肉の黄褐変が著しかった。このグリコーゲン含量と黄褐変度との関係は Fig. 1 のようになり、相関係数は 0.865 で極めて高い相関を示し、回帰直線は $y=0.007x+0.068$ の式で表わせた。但し、x はグリコーゲン量、y は黄褐変度である。統計学的

* NADP: nicotinamide adenine dinucleotide phosphate.

** NADPH: 還元型 NADP.

Table 2. Relation of pH, amount of glycogen, K value and metmyoglobin % of frozen skipjack meat and the colors of cooked meat and juice.

Specimen No.	pH	Amount of glycogen (mg/100 g)	K value (%)	Metmyoglobin %	Optical density at 450 m μ of juice and organoleptic observation of cooked meat after 100 min of cooking at 100°C*	Optical density at 450 m μ of juice and organoleptic observation of cooked meat after further 90 min of cooking at 110°C*	
1	6.05	109	7.6	76.5	0.120	—	0.177 +
2	6.37	324	3.8	30.0	0.187	‡	0.419 ‡
3	5.79	21	3.8	60.5	0.059	—	0.088 —
4	6.50	340	2.4	28.5	0.201	‡	0.384 ‡
5	6.30	256	2.7	31.0	0.135	+	0.299 ‡
6	5.75	71	2.5	66.5	0.050	—	0.105 —
7	5.95	100	2.0	37.0	0.122	—	0.180 +
8	6.40	451	0.9	30.0	0.137	+	0.406 ‡
9	6.20	156	1.8	42.5	0.105	—	0.180 +
10	6.41	410	1.9	32.0	0.198	‡	0.415 ‡
11	5.78	37	2.9	33.0	0.060	—	0.076 —
12	5.85	231	0.8	37.0	0.054	—	0.157 +
13	5.75	71	4.7	42.5	0.061	—	0.123 —
14	5.63	91	3.7	34.5	0.052	—	0.075 —
15	5.70	51	3.3	37.0	0.062	—	0.149 —
16	5.67	187	2.0	29.5	0.128	+	0.202 ‡
17	5.75	185	7.3	44.0	0.103	—	0.225 ‡
18	5.58	142	1.7	36.5	0.087	—	0.121 —
19	5.71	98	3.6	31.0	0.063	—	0.132 —
20	5.72	45	9.3	20.0	0.048	—	0.083 —
21	5.80	39	4.5	20.0	0.044	—	0.128 —
22	5.72	39	17.0	21.0	0.053	—	0.081 —
23	5.70	38	4.1	24.5	0.054	—	0.083 —
24	5.82	12	3.6	24.0	0.049	—	0.063 —
25	5.68	73	3.3	24.5	0.050	—	0.085 —
26	5.80	35	7.9	16.0	0.069	—	0.090 —
27	5.70	170	12.8	29.0	0.116	—	0.155 +
28	5.69	44	3.0	30.0	0.062	—	0.112 —
29	5.72	122	4.9	20.0	0.079	—	0.138 +
30	5.74	330	2.1	22.0	0.057	—	0.107 —

* ‡: strong orange color, †: fairly strong orange color, +: weak orange color, —: normal color

には、標本数が 30 の場合、相関係数が 0.45 以上ならば 99% の信頼限界で有意であるといえる。なお、肉色の官能判定結果と本報において黄褐変度を表わすために採用した 450 m μ の吸光度との間には、吸光度が 0.3 以上では強い黄褐変、0.2-0.3 では中程度の黄褐変、0.13-0.2 では弱い黄褐変、0.13 以下では正常という大凡の関係がみられる。

天野ら¹⁴⁾が、ソーダガツオを用いた実験において、グリコーゲン量と乳酸量とは逆相関の関係があると報告している。そこで、次に、pH と黄褐変度との関係を Fig. 2 に示した。図より明らかなように、グリコーゲンの場合と同様、極めて高い相関関係が認められた。すなわち、カツオ生肉の pH の高いもの程、オレンジミートが発生した。相関係数は 0.884、回帰直線は $y=0.358x-1.934$ で表わせた。但し x は pH 値、y は黄褐変度である。

グリコーゲン添加によるオレンジミートの発生 グリコーゲン含量とオレンジミート発生との間に高い

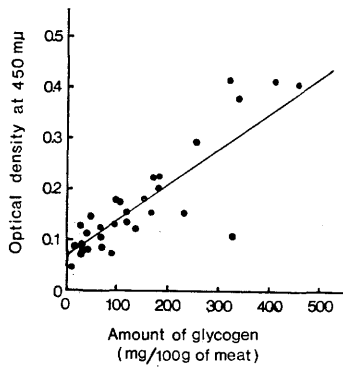


Fig. 1. Relation between the amount of glycogen in frozen skipjack meat and the degree of orange discoloration expressed as optical density at 450 m μ of juice after 2-stage cooking at 100°C for 100 min and further at 110°C for 90 min.

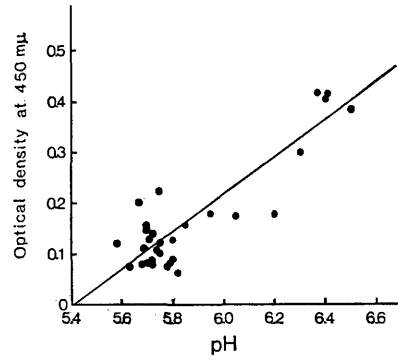


Fig. 2. Relation between pH of frozen skipjack meat and the degree of orange discoloration expressed as optical density at 450 m μ of juice after 2-stage cooking at 100°C for 100 min and further at 110°C for 90 min.

相関がみられたので、次に、Table 2 に示したカツオのうち、2 段加熱後も正常肉であつたカツオ 17 個体の生肉を用いて、これにグリコーゲンを 70 mg/10 g 濃度に添加して 2 段加熱し、黄褐変度を調べた。その結果を Table 3 に示したが、15 個体は強度あるいは中程度のオレンジミートを生じた。しかし、No. 18 のカツオは弱いオレンジミートしか生ぜず、また No. 30 のカツオはオレンジミートにならなかつた。同じ濃度のグリコーゲン量を加えたにもかかわらず、このようにオレンジミート発生に差異が出たのは、グリコーゲンと反応し黄褐変物質を生成する物質の多寡によるのではないかと考えた。オレンジミートは特有のカラ

Table 3. Degree of the orange discoloration of the meat cooked at 100°C and 110°C after 70 mg of glycogen was added to 10 g of normal meat.

Specimen No.	Organoleptic observation of meat color after 100 min of cooking at 100°C*	Organoleptic observation of meat color and optical density at 450 m μ of juice after cooking at 100°C for 100 min and further at 110°C for 90 min*
3	—	### 0.320
6	+	### 0.481
11	+	### 0.325
13	+	## 0.265
14	+	### 0.409
15	—	## 0.280
18	—	+ 0.152
19	—	## 0.223
20	+	## 0.294
21	+	### 0.374
22	+	### 0.435
23	—	## 0.215
24	+	### 0.392
25	—	## 0.230
26	—	## 0.220
28	+	### 0.522
30	—	— 0.118

* ###: strong orange color, ##: fairly strong orange color, +: weak orange color, —: normal color

メル臭を生ずることから MAILLARD 反応と推定し、0.2 M 磷酸緩衝液 (pH 7.0) 10 ml にグリコーゲン、アミノ酸を各々 20 mg 溶解し、2 段加熱を行なつたが、いかなるアミノ酸を添加しても黄褐変しなかつた。

蒸煮肉にグリコーゲン、D-グルコース-6-磷酸および β -D(+)-グルコースの添加 そこで、グリコーゲンが酵素分解をうけて生じた物質が黄褐変に直接関与しているのではないかと考え、2 段加熱後、黄褐変を起こさない生肉を用いて、100°C で 100 分間蒸煮した肉をつくり、これにまずグリコーゲンを 70 mg/10 g 濃度に添加し、110°C、90 分間加熱してみた。その結果は Table 4 に示す通り、黄褐変は全く起こらず、酵素作用が関与している可能性が強くなつた。次に、酵素作用によつて生成する可能性のある D-グルコース-6-磷酸ならびに β -D(+)-グルコースをそれぞれ 40 mM に調製し、蒸煮肉に添加して 110°C、90 分間加熱してみた。結果は Table 4 に示す通り、 β -D(+)-グルコースではほとんど黄褐変を起こさなかつたが、D-グルコース-6-磷酸を添加するとかなり強く黄褐変した。

Table 4. Effects of three kinds of sugars on the orange discoloration of precooked meat of skipjack.

Compounds added to precooked meat	Concentration	Optical density at 450 m μ of juice	Organoleptic observation of cooked meat after 90 min of cooking at 110°C*
Glycogen	70 mg/10 g	0.084	—
D-Glucose-6-phosphate	40 mM	0.212	⊕
β -D(+)-Glucose	40 mM	0.107	—
Control	—	0.077	—

* ⊕: fairly strong orange color, —: normal color

肉中のグリコーゲン、D-グルコース-6-磷酸および β -D(+)-グルコース量の変化と黄褐変の関係 そこで、凍結カツオを用い、解凍開始時から 2 段加熱後までの各温度段階における上記 3 物質の量的変化と黄褐変の関係を調べてみた。まず、2 段加熱後強い黄褐変を示す試料魚 No. 2 の肉を用い、10°C で解凍、磨砕、包装し、加熱処理して、その間の種々の段階で取り出し、3 物質の定量を速やかに行なつた。その結果を Fig. 3 に示した。グリコーゲンは解凍および 10°C 冷却中に著しく減少し、加熱初期にほとんど消失した。一方、D-グルコース-6-磷酸は解凍および冷却中に急激に増加し、34°C に達する加熱 10 分間にさらに倍増し、その後一定になつた。1 段加熱終了時にかなり減少をみた。さらに、2 段加熱によつて D-グルコース-6-磷酸はほとんど消失した。 β -D(+)-グルコースは凍結状態では D-グルコース-6-磷酸よりもやや多く含まれているが、解凍および 10°C 冷却中に減少し、さらに、1 段、2 段加熱でわずかに減少した。pH は解凍および 10°C 冷却中に 6.30 から 6.20 とわずかに低下し、さらに加熱初期に 6.12 と少し低下した。なお、1 段加熱後の肉は弱い黄褐変を、2 段加熱後は強い黄褐変を示した。

次に、同じ No. 2 の肉を用い、加熱処理までを 30°C に保ちながら、上記と同じ実験を行なつてみた。その結果を Fig. 4 に示した。グリコーゲンは 30°C 放置中にほとんど消失してしまつた。一方、D-グルコース-6-磷酸は放置中にかなり増加したが、加熱初期にはほとんど増加せず、1 段加熱後やや減少し、2 段加熱で顕著に減少した。 β -D(+)-グルコースは前の実験とほとんど同じ経過を辿つた。pH は 30°C 放置中に 6.30 から 5.91 に低下した。なお、1 段加熱後の肉は正常であつたが、2 段加熱後、中程度の黄褐変を起こしていた。

そこで、次に 2 段加熱後も黄褐変を起こさない No. 3 のカツオを 10°C で解凍、磨砕し、同様な実験を行なつてみた。結果を Fig. 5 に示したが、グリコーゲン、D-グルコース-6-磷酸、 β -D(+)-グルコースの量も極端に低かつた。凍結肉の pH も 5.8 と低く、解糖系が乳酸までかなり進んだことを示すものである。1 段、2 段加熱後の肉色は正常であつた。すなわち、D-グルコース-6-磷酸がある程度生成する肉でないと黄褐変しないわけである。

D-グルコース-6-磷酸-L-ヒスチジン系の黄褐変 D-グルコース-6-磷酸が直接の黄褐変原因物質である可

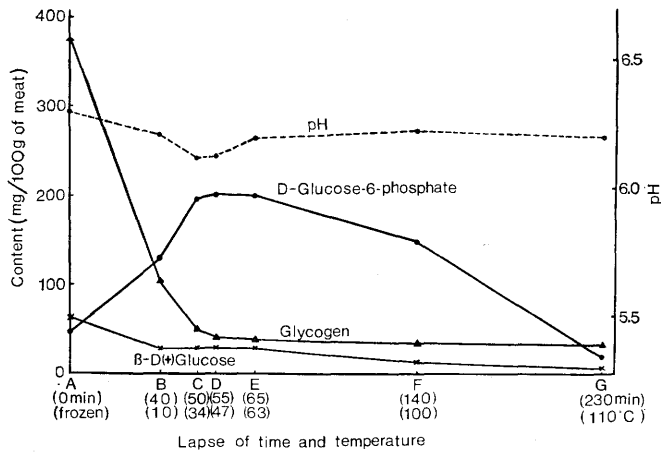


Fig. 3. Changes in amounts of glycogen, D-glucose-6-phosphate and β -D(+)-glucose in skipjack meat during thawing and storage at 10°C and subsequent cooking. Specimen No. 2 of skipjack was used (see Tables 1 and 2).

A: frozen meat, B: after 40 min of thawing and storage at 10°C, C: after 10 min of cooking (temperature 34°C), D: after 15 min of cooking (temperature 47°C), E: after 25 min of cooking (temperature 63°C), F: after 100 min of cooking at 100°C resulting in weak orange color (+) of meat, G: after further 90 min of cooking at 110°C resulting in strong orange color (###) of meat.

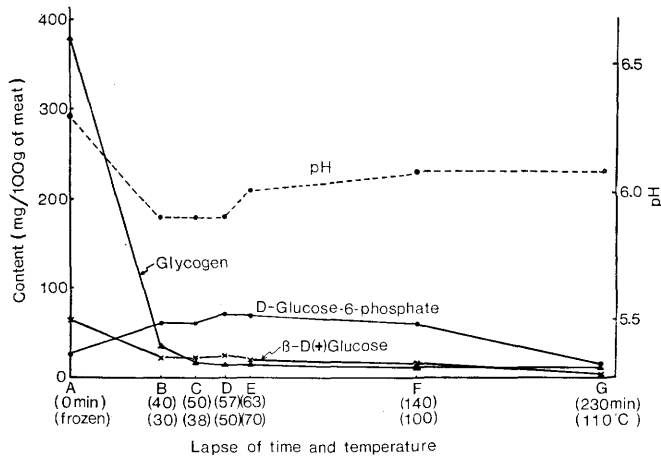


Fig. 4. Changes in amounts of glycogen, D-glucose-6-phosphate and β -D(+)-glucose in skipjack meat during thawing and incubation at 30°C and subsequent cooking. Specimen No. 2 of skipjack was used (see Tables 1 and 2).

A: frozen meat, B: after 40 min of thawing and incubation at 30°C, C: after 10 min of cooking (temperature 38°C), D: after 17 min of cooking (temperature 50°C), E: after 23 min of cooking (temperature 70°C), F: after 100 min of cooking at 100°C resulting in normal color (-) of meat, G: after further 90 min of cooking at 110°C resulting in fairly strong orange color (++) of meat.

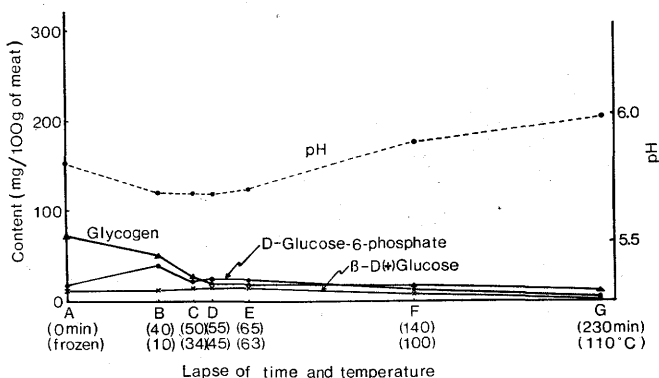


Fig. 5. Changes in amounts of glycogen, D-glucose-6-phosphate and β -D(+)-glucose in skipjack meat during thawing and storage at 10°C and subsequent cooking. Specimen No. 3 of skipjack was used (see Tables 1 and 2).

A: frozen meat, B: after 40 min of thawing and storage at 10°C, C: after 10 min of cooking (temperature 34°C), D: after 15 min of cooking (temperature 45°C), E: after 25 min of cooking (temperature 63°C), F: after 100 min of cooking at 100°C resulting in normal color (—) of meat, G: after further 90 min of cooking at 110°C resulting in normal color (—) of meat.

Table 5. Effects of D-glucose-6-phosphate, β -D(+)-glucose and α -D-glucose-1-phosphate on the orange discoloration in sugar-L-histidine system. Twenty mg of each sugar and 20 mg of L-histidine were dissolved in 10 ml of 0.2 M phosphate buffer, pH 7.0 and optical density at 450 m μ of each solution was measured after 100 min of heating at 100°C and after further 90 min of heating at 110°C.

System	Optical density at 450 m μ after 100 min of heating at 100°C	Optical density at 450 m μ after further 90 min of heating at 110°C
D-Glucose-6-phosphate+L-Histidine	0.077	0.240
β -D(+)-Glucose+L-Histidine	0.025	0.076
α -D-Glucose-1-phosphate+L-Histidine	0.002	0.014

能性が強くなってきたので、次にモデル系で実験を行なってみた。すなわち、0.2 M 磷酸緩衝液 (pH 7.0) 10 ml に D-グルコース-6-磷酸を 20 mg, カツオ肉中に多い L-ヒスチジンを 20 mg 溶解し、2 段加熱を行ない 450 m μ の吸光度を測定した。同時に、 β -D(+)-グルコース、 α -D-グルコース-1-磷酸も行なってみた。その結果を Table 5 に示した。D-グルコース-6-磷酸添加の場合、1 段加熱後は顕著でなかつたが、2 段加熱によつて強い黄褐変を起こした。 β -D(+)-グルコースは弱い黄褐変を、 α -D-グルコース-1-磷酸は全く黄褐変しなかつた。

正常肉、オレンジミート、人工オレンジミートの反射スペクトル D-グルコース-6-磷酸添加によつて作った人工オレンジミートは缶詰オレンジミートや Table 2 に示した No. 2, 4, 8, 10 などのオレンジミートと比較して、官能的に肉色、臭などは極めてよく似ていた。そこで、肉色に関してさらに詳しく検討するために、2 段加熱後の正常肉とオレンジミート、および D-グルコース-6-磷酸を添加して作った人工オレンジミート、ならびに正常缶詰肉と缶詰オレンジミートの反射スペクトルを測定した。この結果を Fig. 6 に示したが、正常肉および正常缶詰肉では 410 m μ と 535 m μ にピークがみられた。一方、オレンジミート、人工オレンジミート、缶詰オレンジミートの場合、三者のスペクトルは極めてよく似ていたが、410 m μ と 535 m μ の吸収はほとんど消失していた。なお、図には示さなかつたが、還元剤のヒドロサルファイトを

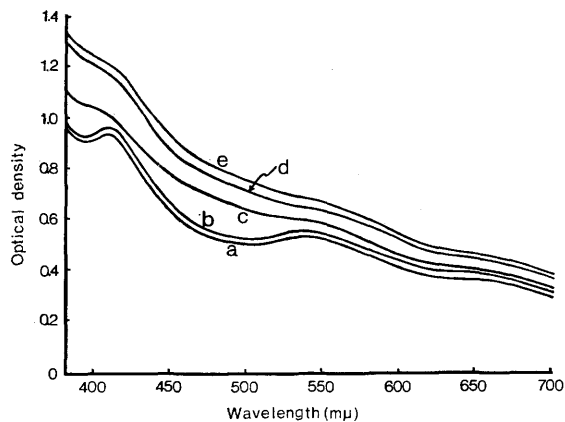


Fig. 6. Reflectance spectra of the normal cooked meat, the intrinsic orange discolored meat and the orange discolored meat provided artificially by addition of D-glucose-6-phosphate. a: normal meat of canned skipjack, b: normal cooked meat (specimen No. 3 was used), c: intrinsic orange discolored meat (specimen No. 2 was used), d: orange discolored meat provided artificially by addition of 150 mg of D-glucose-6-phosphate in 100 g of skipjack meat, e: orange discolored meat of canned skipjack.

微量添加すると、419 $m\mu$ 、525 $m\mu$ および 555 $m\mu$ にピークを生じたが、正常肉あるいは正常缶詰肉に添加した場合の方が、オレンジミートに添加した場合に比較して3ピークとも明瞭であつた。これらの反射スペクトルの結果は野中ら¹²⁾が報告したスペクトルとよく一致していた。

考 察

缶詰オレンジミートが特有のカaramel臭を発することやその色調から、清水ら¹³⁾も報告しているように MAILLARD 反応によるものではないかと著者らは推定していた。当初、凍結カツオのグリコーゲン量と黄褐変度との間に高い相関が認められたことから、グリコーゲンが直接 MAILLARD 反応を起こすものと考え、各種アミノ酸や蛋白なども反応させてみたが、どれも黄褐変を起こさなかつた。蒸煮肉にグリコーゲンを加えても黄褐変を起こさなかつたが、D-グルコース-6-リン酸を蒸煮肉に添加したところ、黄褐変を起こしたことから、解糖系酵素が関与していることが明らかとなつた。そこで、グリコーゲンの酵素分解によつて生ずる中間代謝物質のうち特に前報でも報告したように、量的にも多く、黄褐変を起こす D-グルコース-6-リン酸と β -D(+)-グルコースに焦点を合わせてみた。Fig. 3 および Fig. 4 に示した通り、解凍から加熱初期までの段階でグリコーゲンは激減し、それと逆比例の関係で D-グルコース-6-リン酸が増加し、量的にもグリコーゲンはほとんど D-グルコース-6-リン酸に変化するらしい。40°C-50°C までの酵素作用で生成した D-グルコース-6-リン酸は酵素の失活と共に一定のレベルを保ち、100°C 付近に達すると一部 MAILLARD 反応を起こし減少する。さらに2段加熱で、温度が 110°C になると MAILLARD 反応はさらに著しく進行し、加熱後、D-グルコース-6-リン酸はほとんど MAILLARD 反応に使われて消失し、肉は黄褐変を起こしたと説明できる。Fig. 3 の場合、10°C に冷却して行なつたので、pH の低下はわずかで、D-グルコース-6-リン酸はかなり蓄積していたと考えられる。加熱前に 30°C に放置した場合 (Fig. 4) は、pH が 0.4 も低下したことからみて、解糖作用がさらに進み D-グルコース-6-リン酸も酵素分解され、乳酸が多量生成したものと思われる。この場合、D-グルコース-6-リン酸が量的にかなり少なくなり、結果的には、2段加熱後、中程度の黄褐変をしたにとどまつた。牛肉の場合であるが、低温に保つた場合の方が hexose monophosphate の濃度が高いという報告¹⁴⁾がある。この D-グルコース-6-リン酸の生成と温度との関係は黄褐変防止の上からみて重要な課題と思われるので、今後なお精査する必要がある。

さらに、Fig. 5 の場合は、すでに解糖のすすんだ肉についてであり、グリコーゲン含量は少なく、D-グルコース-6-リン酸も少量しか生成しなかつたため、黄褐変しなかつたと考えられる。

β -D(+) グルコースの黄褐変への関与については、D-グルコース-6-リン酸に比較して解凍後量的に多くなく、また蒸煮肉に添加した場合やモデル系での反応をみても、1 段および 2 段加熱によつて確かに β -D(+) グルコースは減少するけれども、黄褐変への関与は少ないように思われる。

すなわち、D-グルコース-6-リン酸がオレンジミートの原因物質として大きな役割を演じているとみてほぼ間違いのないと思われる。その D-グルコース-6-リン酸はグリコーゲンから生成されるものであるから、凍結肉中のグリコーゲンが間接的な原因物質ともいえよう。要約すればカツオ缶詰の黄褐変現象は 2 段階からなつてゐる。すなわち、第 1 段は凍結カツオの解凍ないし加熱初期におけるグリコーゲンの酵素分解による D-グルコース-6-リン酸の生成と蓄積。第 2 段はさらに加熱がすすんだ高温度での D-グルコース-6-リン酸とアミノ酸または蛋白との MAILLARD 反応の促進である。また、この MAILLARD 反応は 100°C (缶詰工程での蒸煮温度) よりも 110°C (缶詰工程での殺菌温度) で顕著に起きるといえる。なお、この他に、D-グルコース-6-リン酸単独のカラメル化も十分に考えられるので、この点に関して検討中である。

現在、防止法として、冷却海水での予冷が行なわれているが、この処理は解糖系の酵素作用を促し、肉中の D-グルコース-6-リン酸含量を低下させることによつてオレンジミートの発生を防止することができると解釈できよう。また、グリコーゲン含量が高い凍結カツオの場合、解凍処理を適当に施して解糖系の酵素を働かせ、グリコーゲンや D-グルコース-6-リン酸を乳酸まで分解させればオレンジミートは発生しないはずであり、今後、防止法として検討されるべきであろう。本実験の Fig. 3 と Fig. 4 もこの方法が可能であることを示すものである。

以前のカツオ保蔵法としての水氷法は、予冷の延長であり、その間にグリコーゲンが分解し、さらに D-グルコース-6-リン酸も分解し乳酸に移行したため、水氷貯蔵のカツオではオレンジミートが発生しなかつたわけである。ところが、一本釣りで漁獲後直ちにブライン凍結する方法が採用されると共に、極めて鮮度の良い状態でカツオが凍結されるようになったため、グリコーゲンが高いレベルで保たれ、解凍および加熱初期に D-グルコース-6-リン酸が蓄積し、缶詰にするとオレンジミートが多発するのであろう。ブライン凍結そのものが原因ではないかといわれたことがあつたが、和田ら* の実験や本実験でエアブラスト凍結カツオでオレンジミートが発生していることから、ブラインそのものが原因ではない。むしろ一本釣りカツオや竿釣りビンナガの場合、オレンジミートが発生しやすいと言つた方がよいであろう。延縄漁獲のビンナガは一般にオレンジミートの発生が少ないといわれている。これは、延縄では魚が鉤にかかつてから漁獲されるまで水中に長時間放置されるため、その間体力を消耗し、グリコーゲンの減少をとまなうためであろうと考えられる。

K 値の低い鮮度のよいカツオでオレンジミートの発生するものとしなないものがあるが (Table 2), おそらく凍結までの船上処理の差異によるものであろう。一般に解糖は漁獲時の苦悶状態において著しく進行するものであり、船上処理の仕方により、グリコーゲン量に差異が出るものと思われる。

終りに臨み、御教示いただいた東京水産大学永山文男助教授に厚く御礼申し上げる。また、K 値測定の際に御指導いただいた当研究所内山均室長、江平重男技官に厚く謝意を表す。さらに、実験に助力された高見沢光子嬢に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 山中英明・尾藤方通・横関源延：本誌，39，1293-1298 (1973).
- 2) 藤井暢三：生化学実験法(定量篇)，第 9 版，南山堂，東京，1949，p. 216.
- 3) C. S. HANES: *Biochem. J.*, 23, 99 (1929).
- 4) 尾藤方通：本誌，35，218-226 (1969).

* 和田 卓・沢田敏雄・長谷川 薫・奈良正人：第 7 回水産物利用加工試験研究連絡会議資料 (1973).

- 5) 江平重男: 魚肉ソーセージ協会報, **179**, 1-12 (1970).
- 6) 小林 宏・内山 均: 東海水研報告, **61**, 21-26 (1970).
- 7) H. J. HOHORST: in "Methods of Enzymatic Analysis" (ed. by H. U. BERGMEYER), Academic Press, New York, 1963, pp. 134-138.
- 8) A. S. HUGGETT and D. A. NIXON: *Biochem. J.*, **66**, 12 (1957).
- 9) 福井作蔵: 還元糖の定量法, 東大出版会, 東京, 1973, pp. 137-143.
- 10) 内山 均・江平重男・小林 宏・清水 亘: 本誌, **36**, 177-187 (1970).
- 11) 天野慶之・尾藤方通・河端俊治: 同誌, **19**, 487-498 (1953).
- 12) J. NONAKA and C. KOIZUMI: 同誌, **39**, 237 (1973).
- 13) 清水泰幸・尾藤方通: 同誌, **39**, 551-556 (1973).
- 14) R. P. NEWBOLD and R. K. SCOPES: *Biochem. J.*, **105**, 127-136 (1967).