

# Imidazoleおよびアミノ酸誘導体によるたらこの発色法について

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	小泉, 千秋 野中, 順三九
巻/号	43巻4号
掲載ページ	p. 463-468
発行年月	1977年4月

## Imidazole およびアミノ酸誘導体によるたらこの発色法について

小泉千秋・野中順三九  
(1976年9月24日受理)

### Color Fixation of Salted Alaska Pollack Roe with Imidazole and Amino Acid Derivatives

Chiaki KOIZUMI\* and Junsaku NONAKA\*

The pink color of the salted Alaska pollack roe, "Tarako", which is cured with either nicotinamide and ascorbate or nicotinic acid and ascorbate is stable under anaerobic conditions. Under aerobic conditions, however, the fixed color of the salted roe product is markedly unstable and fades rapidly accompanying development of a dark hue during storage in a refrigerator.

The color fixation of the salted Alaska pollack roe with imidazole was studied, based on the finding that imidazole is capable of forming a fairly stable red pigment, a ferrihemochrome, with hematin and denatured myoglobin. The fresh roe, when salted with 12% NaCl, 0.5% imidazole, and 0.3% ascorbate, rapidly developed the stable red color which was presumed to be due to the formation of imidazole ferrihemochrome. The fixed color was red with some orange tints, slightly differing from the pink color developed by means of nitrite.

Similar results were obtained with histidine methyl ester and histidylhistidine both of which are capable of forming ferrihemochromes.

塩蔵すけとうたらこ（以下たらこと略記）を製造する際に、亜硝酸塩を使用するとたらこは美しい桃赤色に発色するが、これを使用しないと発色しないばかりでなく貯蔵中に速やかに変色することはよく知られている。しかし、たらこの製造には亜硝酸塩の使用は許可されていないので、これにかかわる新しい発色剤の開発が強く要望されている。

これまでの研究<sup>1-3)</sup>では、魚卵中の血色素とニトロソヘモグロビンと同様な還元型の色素である ferrihemochrome を生成する有機塩基が発色剤として注目され、試験されたが、現在までのところ十分な成果はあげられていない。その主な原因は、ferrihemochrome がきわめて酸化、退色し易いことにある。

一方、著者ら<sup>3)</sup>は imidazole（以下 Imid と略記）やある種のアミノ酸の誘導体が hematin や変性 myoglobin (Mb) と反応して赤色の ferrihemochrome を生成することを報告し、その中で ferrihemochrome はそれ自身が酸化型の色素であるから、食肉加工品や塩蔵魚卵製品などの発色に利用できれば、その後の貯蔵中に酸化による退色は起きないであろうと予想した。

このような観点から、Imid および 2, 3 のアミノ酸誘導体によるたらこの発色法を検討したので、その結果を報告する。

### 実 験

**試験管内における Imid ferrihemochrome の生成試験** 前報<sup>3)</sup>におけると同様に行なった。

**原料卵** 凍結貯蔵したすけとうたら卵を試験に際して室温で解凍して供試した。また、一部の試験には中央卸売市場で購入した生鮮卵を用いた。

**塩漬法** 原料卵 500 g を食塩 60 g と各種薬品（結果を参照）を含む 75 ml の水中に浸漬し、室温で約 3～4 時間手返ししながら塩漬し、水洗、水切り後、ポリエチレンフィルムで簡単に包装し、大型シャ

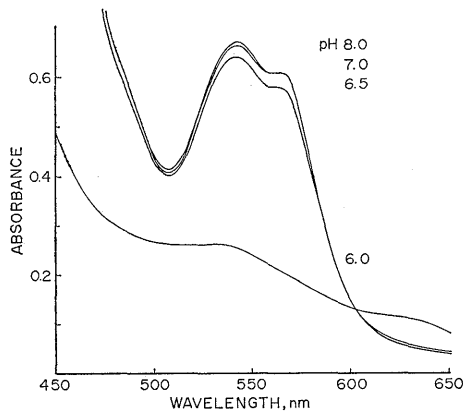
\* 東京水産大学 (Tokyo University of Fisheries, Konan-4, Minato-ku, Tokyo).

ーレーに入れて 5°C 前後の冷蔵庫に貯蔵した。一部の試験には卵のうを除いた卵粒を用いた。この場合には、水洗、水切りしないで小型シャーレーに入れ冷蔵貯蔵した。

**色調の測定法** たらこの内部から卵粒を取り出し、径 30 mm の標準セルに詰め、日本電色製測色色差計 ND-101 D 型を用いて L, a, b 値を測定した。これらの測定値のうち、たらこの発色は赤色系の色調を表わす a 値で評価した。卵粒を用いた試験では、空気に直接接触する表面部分と接触しない内部とについて測定した。

### 結果および考察

**試験管内における Imid ferrihemochrome の生成** すでに報告<sup>9)</sup>したように、Imid は met Mb とより尿素変性 Mb と ferrihemochrome をよく生成する。Imid と尿素変性 Mb とから生成する ferrihemochrome の可視部吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。Imid ferrihemochrome は pH 6.5 以上で 565 nm



**Fig. 1.** Dependence on pH of imidazole ferrihemochrome formation with urea-denatured Mb. Each solution contains 0.04 mM, metMb, 6M urea, 40 mM imidazole, and 0.1M phosphate.

と 540 nm 付近に明瞭な 2 つの吸収極大を有する。

これらの溶液の L, a, b 値を Table 1 に示す。溶液の pH 値が増大する従つて、Fig. 1 に示した吸収極大における吸光値ならびに Table 1 の a 値が増加した。この a 値は met Mb の場合より変性 Mb の場合の方が著しく高く、変性 Mb の方が赤色色素を形成し易いことを示す。

これらの結果は、Imid でたらこを発色させる場合には、塩漬液の pH 値を高くし、また卵中の血色素を何らかの方法で変性させた方がたらこはよく発色することを示唆している。

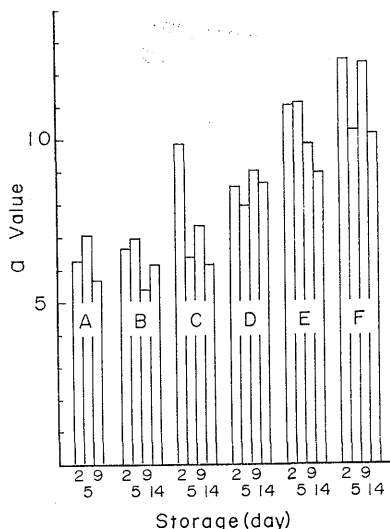
**Imid によるたらこの発色** 中村ら<sup>7)</sup>は Imid でたらこを発色させることができることを認めたが、その色調は空気酸化に対して不安定であると報告している。

そこで、まず Imid で発色したたらこの色調をニコチン酸 (NA)、ニコチン酸アミド (NAM) および亜硝酸塩で発色したたらこの色調と比較した。そ

**Table 1.** L, a, and b values in UCS diagram of imidazole ferrihemochrome solutions determined with a color difference meter. Of these values, the a value expresses the degree of redness of the solutions

pH	metMb (0.04 mM)			6M urea-denatured Mb (0.04 mM)		
	L	a	b	L	a	b
6.0	72.8	6.4	22.4	49.4	3.4	15.7
	75.3	2.0	20.4	71.2	1.3	23.7
6.5	72.1	7.6	22.6	55.0	21.0	27.4
	75.0	2.3	20.4	72.2	1.5	21.9
7.0	71.1	8.8	22.9	54.6	23.7	29.0
	77.2	1.4	19.2	70.5	1.7	23.1
8.0	69.8	11.0	23.5	54.6	25.7	30.4
	73.3	2.8	21.2	69.6	0.2	24.5

Top: with 40 mM imidazole. Bottom: without imidazole.



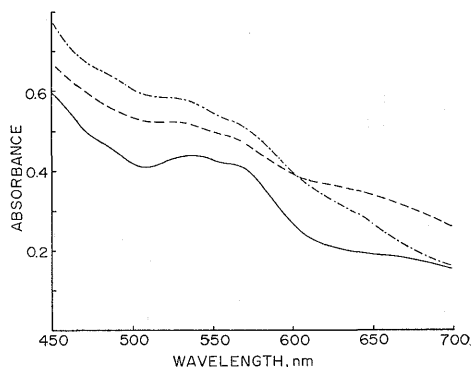
**Fig. 2.** A comparison of the colors of salted Alaska pollack roe developed with nicotinic acid (NA), nicotinamide (NA<sub>m</sub>), nitrite, and imidazole. The redness of the product is expressed by the a value. The roe were cured with 12% NaCl and the following additives at room temperature for 4 hr and then stored in a refrigerator at 5°C. A: none, B: 0.3% ascorbic acid, C: 0.5% NA and 0.3% ascorbic acid, D: 0.5% NA<sub>m</sub> and 0.3% ascorbic acid, E: 0.5% imidazole and 0.3% ascorbic acid, F: 10 ppm nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and 0.3% ascorbic acid.

**Imid で発色したたらこの血管の吸収スペクトル** は、亜硝酸塩添加区を除いてはいずれも特異吸収のないなだらかなスペクトルで、発色に伴う血色素の変化を知ることができなかつた。そこで、たらこの表面に分布している血管の吸収スペクトルを測定した。その結果を Fig. 3 に示す。Imid 添加区および亜硝酸塩添加区の血管は明るい赤色に発色していたが、NA<sub>m</sub> 添加区の場合には黒褐色を呈していた。

Imid 添加区のスペクトルには 565 nm と 535 nm 付近に 2 つの吸収極大が認められ、これは Fig. 1 に示した尿素変性 Mb と Imid とから生成する ferrihemochrome のスペクトルに類似している。すなわち、血管中に Imid ferrihemochrome が生成していることを示す。このことから、おそらくたらこ中にも Imid ferrihemochrome が生成しているものと思われる。

**Imid による発色に及ぼす酸化剤の影響** Imid ferrihemochrome は酸化型の色素であるから、魚卵が本来持っている潜在的な還元力を酸化した方が、ferrihemochrome の生成に有利であると思われる。そこで、たらこの発色に及ぼす臭素酸カリの影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

Imid に臭素酸カリを併用して製造したたらこは一般に暗い感じを与え、色が悪かつた。製造直後および冷蔵 5 日目までは、臭素酸カリの使用量の多い方が少ないものより a 値が高く、色調もよいが、14 日目になると使用量に関係なく臭素酸カリ添加区は全て色調は悪かつた。

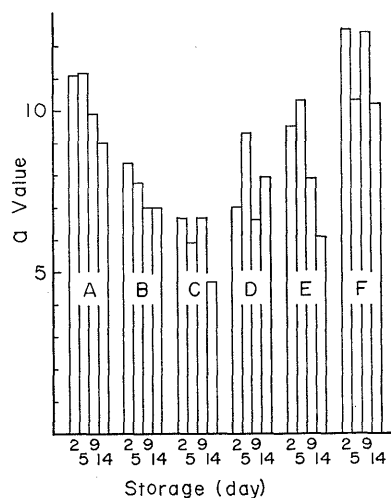


**Fig. 3.** Absorption spectra of blood in the vessels distributed immediately beneath the surface of roe cured with imidazole, NA<sub>m</sub>, and nitrite. Imidazole: —, NA<sub>m</sub>: ---, Nitrite: -·-·-.

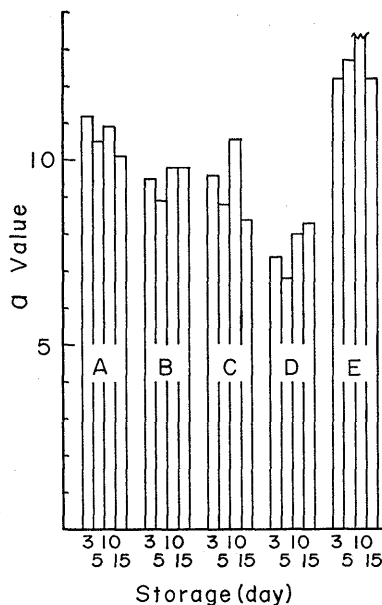
の結果を Fig. 2 に示す。無添加区、アスコルビン酸のみを添加した試験区および NA 添加区の a 値はいずれも低く、色調は悪かつた。NA<sub>m</sub> 添加区の場合には、空気に直接触れていない部分はやや発色したので値はやや高かつたが、表面の直接空気に触れている部分の色調は前 3 者と同様に悪かつた。

これに対して、Imid 添加区は a 値が高く、また官能検査による表面の色もよく、その色調は貯蔵中にもかなり安定していたが、冷蔵の後期になつてやや退色した。また、Imid で発色したたらこは亜硝酸塩で発色したものよりややオレンジ色を帯びていた。

上記の試料の卵粒の可視部における吸収スペクトル



**Fig. 4.** Effect of imidazole in combination with potassium bromate on the color of salted Alaska pollack roe. The roe were cured with 12% NaCl and the following additives at room temperature for 4 hr and then stored in a refrigerator at 5°C. A: 0.5% imidazole and 0.3% ascorbic acid, B: 0.5% imidazole, C: 0.5% imidazole and 0.02% bromate, D: 0.5% imidazole and 0.05% bromate, E: 0.5% imidazole and 0.1% bromate, F: 10 ppm nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) and 0.3% ascorbic acid.

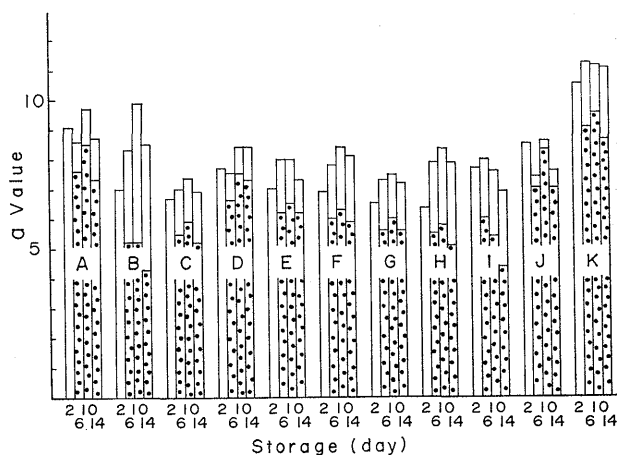


**Fig. 5.** Effect of imidazole concentration on the color of salted Alaska pollack roe. The roe were cured with 12% NaCl, 0.3% ascorbic acid, and the following additives at room temperature for 4 hr and then stored in a refrigerator at 5°C. A: 0.5% imidazole, B: 0.2% imidazole, C: 0.1% imidazole, D: 0.05% imidazole, E: 10 ppm nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ).

一方、還元剤であるアスコルビン酸を Imid に併用したものとししないものとを比べると、Fig. 4 から明らかなように併用したものの a 値が高く色調もすぐれていた。試験管内で Imid とアスコルビン酸の混合溶液に met Mb を添加しても、また Imid、尿素およびアスコルビン酸の混合液に met Mb を添加しても、これらの溶液の吸収スペクトルは ferrihemochrome の生成を示し、ferrohemochrome の生成は認められなかつた。このことと、前述の血管の吸収スペクトル測定の結果とを考え合せると、アスコルビン酸を併用してもたまた中には Imid ferrihemochrome が生成するものと思われる。したがって、Imid によるたまたこの発色におけるアスコルビン酸の役割は Imid ferrihemochrome の生成そのものに関与しているのではなく、もつと間接的な、例えば脂質の酸化に伴う heme 色素の分解を抑制する抗酸化剤としての役割も考えられる。この点に関しては現在検討中である。

**発色に及ぼす Imid 濃度の影響** 次に、Imid の使用量と発色の程度および冷蔵中における色調の安定性との関係を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。Imid の使用量が減少するに伴なつてたまたこの色調は悪くなる。原料卵に対して 0.5% 以上の濃度については試験しなかつたが、少なくともこの程度は使用する必要がある。

**その他の発色条件の検討** 前述のように、Imid は変性 Mb と pH 値が酸性側より中性付近で、また met Mb とより変性 Mb と ferrihemochrome をよく生成する。そこで、塩漬液の pH 値およびタンパク変性剤の発色に及ぼす影響を調べた。その結果では、pH 値の調節も、またタンパク変性剤として使用した 5%



**Fig. 6.** A comparison of the colors of salted Alaska pollack roe developed with amino acid derivatives. The roe were cured with 12% NaCl and the following additives at room temperature for 3 hr and then stored in a refrigerator at 5°C. Bars indicate a values for inner portions of the salted products while dotted areas within the bars indicate values for surface portions of the products. The amino acid derivatives were used at a concentration of 7.4 m moles per 100 g of the roe which is equivalent to a concentration of 0.5% imidazole. A: 0.5% imidazole and 0.3% ascorbic acid, B: 0.5% NAM and 0.3% ascorbic acid, C: histidine methyl ester, D: C plus 0.3% ascorbic acid, E: phenylalanine ethyl ester, F: E plus 0.3% ascorbic acid, G: tyrosine ethyl ester, H: G plus 0.3% ascorbic acid, I: histidylhistidine, J: I plus 0.3% ascorbic acid, K: 10 ppm nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) and 0.3% ascorbic acid.

尿素および 5% エチルアルコールの添加もほとんど発色に影響しなかつた。

また, Imid の一部を NAM で代替できるか否かを試験したが, NAM の添加量に関係なく Imid 濃度が減少すればたらこの発色は悪くなつた。

以上のように, Imid にアスコルビン酸を併用すれば, 亜硝酸塩によるほど鮮やかな桃赤色ではないが, たらこをかなり強い赤色に発色させることができる。また, その色調は予想通り安定で 2 週間程度の冷蔵に充分耐えることが判明した。さらに, 中央卸売市場で購入した生鮮卵を用い, Imid, アスコルビン酸および通常たらこの製造に用いられている人工着色料を併用してたらこを製造し, 約  $-18^\circ\text{C}$  に 5 か月間凍結貯蔵試験を行なつた。その結果, Imid で発色したたらこの色調は長期の凍結貯蔵にも耐えることが確認された。

**アミノ酸誘導体による発色** 前報<sup>9)</sup>で示した hematin および変性 Mb と ferrihemochrome を形成することが確認された有機塩基のうち, histidine methyl ester (His-Me), phenylalanine ethyl ester (Phe-Et), tyrosine ethyl ester (Tyr-Et) および histidylhistidine (His-His) について, たらこの発色効果を試験した。すなわち, 卵のうを除いた卵粒に食塩 12%, 水 15% および 0.5% Imid に相当するモル濃度 (7.4 mmoles/100 g) のアミノ酸誘導体を添加して塩漬し, 冷蔵中における色調の変化を調べた。比較のために, Imid, NAM および亜硝酸塩添加区も作成した。その結果を Fig. 6 に示す。貯蔵中における表面部分の色調の変化を比較すると, a 値が示すように His-His および His-Me の場合にはアスコルビン酸を併用したものの方が単用のものより色調がよく, またこれらの試験区は Imid 添加区とほぼ同様によく発色し, 貯蔵中の退色もほとんど認められなかつた。

一方, Phe-Et および Tyr-Et の場合には, たらこは充分に発色しなかつた。その原因は, Phe-Et は比較的水に難けにくく, また Tyr-Et は卵粒を漂白したように変色させるためである。

このように、Imid, His-His および His-Me などはたらこを発色させる作用を有するが、現在までのところ食品添加物として許可されていないので発色剤として直ちに使用することはできない。

### 要 約

Imid および 4 種類のアミノ酸誘導体による塩蔵すけとうたらこの発色を検討し次の結果を得た。

- 1) 原料卵に対して 0.5% Imid と 0.3% アスコルビン酸により、たらこは亜硝酸塩による発色よりややオレンジ色を帯びた赤色に発色する。
- 2) この発色は Imid ferrihemochrome の生成に基づくものと推定される。
- 3) Imid で発色したたらこは、Imid ferrihemochrome が酸化型の色素であるために、長期の凍結貯蔵後もほとんど退色しない。
- 4) Histidine methyl ester および histidylhistidine も同様にたらこを発色させる作用を有する。

終りに、本研究を行なうに当り多大な御援助を頂いた全国たらこ協会に感謝する。なお、研究費の一部は文部省科学研究費によつた。

### 文 献

- 1) 鳥谷部憲男・長田美治・猪川喜久夫：北水試月報，**28**(3)，10-20 (1971).
- 2) 福見 徹・中村全良・渡辺徹哉・白杵睦夫：同誌，**28**(8)，2-18 (1971).
- 3) 福見 徹・中村全良・渡辺徹哉・白杵睦夫・鳥谷部憲男・長田美治・猪川喜久夫：同誌，**28**(8)，19-32 (1971).
- 4) 福見 徹・渡辺徹哉・中村全良・白杵睦夫：同誌，**28**(9)，7-22 (1971).
- 5) 福見 徹・田元 馨・小野塚 馨・木田健治・北林 透・川合義春・鳥谷部憲男：同誌，**28**(10)，2-9 (1971).
- 6) 福見 徹・田元 馨・中村全良・渡辺徹哉・小野塚 馨・木田健治・白杵睦夫・北林 透・川合義春・鳥谷部憲男：同誌，**28**(10)，10-34 (1971).
- 7) 中村全良・白杵睦夫・福見 徹：同誌，**29**(1)，22-42 (1972).
- 8) 小泉千秋・野中順三九：本誌，**40**，789-797 (1974).
- 9) C. KOIZUMI, ARACELI L. V. MAGLALANG, and J. NONAKA: This Bull., **43**, 455-461 (1977).