

調味乾燥ウマズラハギの貯蔵中における褐変 脱酸素包装内でのメーラード反応のモデル試験

滝口 明秀

水産加工品には高度不飽和脂肪酸を含むものが多く、貯蔵中に脂質酸化に基づく色や臭いの劣化が進行しやすい。水産加工品の脂質酸化を窒素ガス充填包装や脱酸素剤封入包装等の脱酸素包装を用いて防止する方法は、添加物などによる酸化防止法に比べ今後適用範囲が広がる可能性がある。しかしながら、調味乾燥うまづらはぎは、脱酸素包装することによって、赤味の強い褐変を生じることを報告した。また、同様の現象がサキイカの包装貯蔵中においても生じることが知られていることから、色調が商品価値に大きく影響するこれらのものでは、脱酸素包装の使用には注意を払う必要がある。

そこで、うまづらはぎ肉の褐変要因であるアミノ酸と還元糖によるメーラード反応について、含気および脱酸素包装下でモデル試験を行い、包装方法により色調が異なる原因を調べ、脱酸素包装の調味乾燥ウマズラハギへの適用条件について検討した。

材料と方法

ウマズラハギ肉中の遊離アミノ酸組成の分析 ウマズラハギから頭、内臓、骨、皮を除去した肉部を用い、熱水抽出法によって遊離アミノ酸を抽出し、アミノ酸分析計（アトー社製、MLC-203）でアミノ酸組成を分析した。

アミノ酸混合物と還元糖によるモデル試験 アミノ酸混合物と還元糖の反応による各アミノ酸量の変化を調べるため、1gの微結晶セルロースに0.1Mのアミノ酸を16種類混合したものを1mlに0.0067Mのリボースもしくはグルコースを1ml添加し、真空凍結乾燥したものを材料とし、それぞれ含気包装、脱酸素包装条件下で30℃に20日間貯蔵し、貯蔵開始と終了時におけるアミノ酸組成をアミノ酸分析計によって測定した。また、試料の色調の変化も同時に測定した。色調の測定は測色色差計（日本電色工業社製、Σ90）によって行った。

このモデル試料をリン酸緩衝液によってpH6.8に調製したのも、上記の試料と同様に貯蔵し、アミノ酸

量の変化を測定した。

各アミノ酸と還元糖によるモデル試験 1gの微結晶セルロース（旭化成社、アビセルSF）に0.1Mの各アミノ酸1ml（和光純薬社、特級）に0.1Mのリボース（和光純薬社製、特級）もしくはグルコース（和光純薬社、特級）を1ml添加し、真空凍結乾燥したものを含気包装および脱酸素包装し、30℃の恒温器中に貯蔵し、色調、酸素消費量、二酸化炭素生成量を分析した。また、これらのモデル試料の酸素分圧の異なる包装条件下での色調の変化についても測定した。色調は測色色差計によって、酸素および二酸化炭素量はガスクロマトグラフィーによって測定した。

このモデル試料をリン酸緩衝液によってpH6.8に調製したのも、上記の試料と同様に貯蔵し、貯蔵中の変化を測定した。

包装方法は、含気および脱酸素包装は共に包装資材に酸素透過性の低いラミネートフィルム（ON15/EF-F15/PE60）を用い、脱酸素包装は包装内部を窒素ガスによって置換し、脱酸素剤を入れて密封した。なお、酸素および二酸化炭素量の測定は、15ml容のバイエル瓶に試料を含気状態で密封し、ヘッドスペースガスを分析した。

結果および考察

ウマズラハギ肉中の遊離アミノ酸組成を表1に示す。ウマズラハギ肉における遊離アミノ酸の主なものは、タウリンであり全体の約63%を占めている。その他で多いのは、リジン、アラニン、グリシン、アルギニン等であった。

表2において、ウマズラハギ肉中に存在が確認された16種類のアミノ酸の標品を混合したものと、白身の魚肉中に存在することが知られている還元糖のリボースまたはグルコースを30℃で20日間反応させたときの色調と各アミノ酸の変化率を表2に示す。表中のa値は赤味度を、b値は黄味度を表し、脱酸素包装において含気包装よりa値が高くなったのは、リボースとアミノ酸混合物との反応で、グルコースとの反応では変

化は生じていない。リボースとアミノ酸混合物との反応で減少したアミノ酸は、フェニルアラニン、ヒスチジン、リジン、アルギニンで、含気および脱酸素包装はほぼ同様の变化であった。リン酸緩衝液を加えたものでは、加えない場合に減少したアミノ酸以外にタウリンの減少率が高くなっており、その他のアミノ酸においても減少がみられる。グルコースとアミノ酸混合物の反応では、タウリン、フェニルアラニン、ヒスチジン、リジン、アルギニンの減少率が高いが、その他のアミノ酸においても減少し、リン酸緩衝液を加えたものでもこれと似た減少傾向を示した。いずれの試験区分においても、含気と脱酸素包装による各アミノ酸の減少傾向はほぼ同様であり、包装方法の違いによって特別な組合せの反応は進行していない。

各アミノ酸と還元糖を含気および脱酸素包装下で30℃で20日間反応させたときの色調を表3に示す。リボースと各アミノ酸の反応では、含気および脱酸素包装ともにいずれの組合せでも変色しており、含気包装に比べ脱酸素包装で明らかにa値が高くなった組合せは、ヒスチジン、リジン、アルギニンである。グルコースと各アミノ酸との反応では、変色した組合せがイソロイシン、フェニルアラニン、ヒスチジン、リジン、アルギニンであり、この中で含気包装に比べ脱酸素包装でa値が高くなったのはリジンとの組合せだけであった。

リン酸緩衝液でpHを調製したアミノ酸と還元糖を含気および脱酸素包装下で30℃で20日間反応させたときの色調を表4に示す。いずれの組合せにおいても、

表1 16種類のアミノ酸と還元糖の反応によるアミノ酸の変化と変色 (%)

	リボース				グルコース			
			リン酸緩衝液				リン酸緩衝液	
	含気	脱酸素	含気	脱酸素	含気	脱酸素	含気	脱酸素
タウリン	98.2	97.3	75.8	78.6	72.2	73.0	76.4	83.9
アスパラギン	100	100	100	97.9	92.1	94.1	96.6	100
スレオニン	96.2	100	85.6	85.6	88.6	88.6	79.1	83.8
セリン	96.9	100	87.5	87.9	90.0	91.3	82.3	87.3
グルタミン酸	96.9	97.5	95.6	92.7	92.2	94.9	90.4	92.9
グリシン	99.4	100	99.6	95.7	96.5	98.5	91.8	95.5
アラニン	96.8	97.8	95.4	91.8	90.3	92.8	86.0	90.0
シスチン	91.2	93.9	86.1	86.3	96.9	99.2	83.6	87.9
バリン	96.8	96.6	94.1	91.4	89.3	92.4	84.8	89.2
イソロイシン	100	100	94.3	91.8	92.2	95.4	86.5	90.3
ロイシン	99.2	100	96.6	91.5	99.1	100	88.4	91.2
チロシン	95.8	96.8	93.5	90.7	94.3	96.4	87.8	90.7
フェニルアラニン	62.9	66.0	72.8	73.9	80.6	88.6	71.0	73.7
ヒスチジン	63.2	60.2	76.2	83.6	62.2	60.3	82.8	82.0
リジン	59.9	63.3	72.9	72.9	70.0	71.1	76.1	78.8
アルギニン	62.0	60.4	84.3	88.9	74.3	76.3	78.9	85.6
a	-0.7	-0.4	-0.3	0	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4
b	6.1	6.0	8.2	9.5	4.5	5.3	4.5	4.5

貯蔵温度30℃，日数20日

表中の数字は、貯蔵開始時を100として%であらわした。

貯蔵開始時の色調はa値が-0.5，b値が4.2であった。

表2 各アミノ酸と還元糖による変色

	リポース				グルコース			
	含気		脱酸素		含気		脱酸素	
	a	b	a	b	a	b	a	b
タウリン	0.7	9.8	0.5	10.1	-0.4	4.7	0.4	4.8
アスパラギン	-0.9	12.2	-1.1	11.8	-0.5	4.2	-0.5	4.3
スレオニン	-0.5	11.1	-0.5	11.3	-0.5	4.8	-0.5	4.6
セリン	-0.3	10.2	-0.2	11.7	-0.5	4.4	-0.4	4.4
グルタミン酸	-0.6	12.8	-0.7	11.2	-0.5	4.4	-0.4	4.4
グリシン	-0.4	5.2	-0.6	6.0	-0.4	4.1	-0.4	4.1
アラニン	-0.4	9.4	-0.3	11.3	-0.5	4.6	-0.5	4.3
シスチン	-0.5	5.5	-0.6	5.5	-0.4	4.1	-0.4	4.3
バリン	-0.6	12.9	-0.7	13.9	-0.6	4.9	-0.6	4.8
イソロイシン	-0.9	12.0	-1.0	13.1	-0.6	4.6	-0.7	5.0
ロイシン	-1.2	10.8	-1.0	12.8	-0.6	4.6	-0.6	4.6
フェニルアラニン	-1.2	13.6	-1.2	16.0	-0.7	4.8	-0.7	5.0
ヒスチジン	-1.0	17.0	-0.5	18.4	-0.7	4.8	-0.7	5.2
リジン	0.1	15.9	1.5	17.8	-0.6	9.1	-0.3	13.5
アルギニン	-0.1	11.3	1.0	12.7	-0.7	5.0	-0.8	5.9

貯蔵温度30℃，日数20日

表3 各アミノ酸と還元糖(リン酸緩衝液でpH6.8に調整)による変色

	リポース				グルコース			
	含気		脱酸素		含気		脱酸素	
	a	b	a	b	a	b	a	b
タウリン	2.6	17.6	2.3	18.6	-0.1	9.2	0.4	9.6
アスパラギン	-0.7	13.4	-1.0	14.3	-0.7	4.2	-0.7	4.3
スレオニン	-0.4	16.2	0.1	18.1	-0.6	5.2	-0.5	5.1
セリン	0.6	18.6	0.6	19.4	-0.6	5.5	-0.5	5.4
グルタミン酸	0	14.5	-0.1	15.1	-0.7	4.6	-0.9	5.0
グリシン	-0.9	12.4	1.0	12.6	-0.7	4.7	-0.7	4.8
アラニン	0.7	16.7	0.8	19.8	-0.6	5.3	-0.7	6.3
シスチン	-0.7	12.2	-0.7	12.3	-0.6	4.7	-0.6	4.8
バリン	-0.3	16.9	-0.3	19.2	-0.5	5.8	-0.6	6.9
イソロイシン	-0.3	17.1	-0.4	17.8	-0.5	5.7	-0.5	6.3
ロイシン	-0.3	16.5	-0.3	17.9	-0.3	5.6	-0.6	6.2
フェニルアラニン	-0.2	15.7	-0.5	18.4	-0.5	6.1	-0.6	6.6
ヒスチジン	0.2	18.4	0.6	19.3	-0.7	5.9	-0.6	6.2
リジン	1.9	18.4	3.3	18.7	0.1	11.3	0.7	13.4
アルギニン	0.8	17.7	2.0	18.5	-0.5	6.2	-0.6	7.5

貯蔵温度30℃，日数20日

リン酸緩衝液を加えることによってa, b値は大きくなった。また, リボースと各アミノ酸との組合せで含気包装に比べ脱酸素包装でa値が高くなったのはスレオニン, グリシン, ヒスチジン, リジン, アルギニンであった。グルコースと各アミノ酸の組合せでは, タウリンとリジンであった。

これらのことから, 脱酸素包装下におけるリジン, アルギニン, ヒスチジンと還元糖の反応で含気包装の場合より赤味の強い褐変が進行することが判明した。また, リン酸緩衝液のような褐変促進因子³⁾が加わった場合には, ほとんどのアミノ酸と還元糖の反応で褐変が生じ, このとき包装方法によって色調に違うものが多くみられた。

酸素の有無によって色調の異なる組合せがみられたため, 脱酸素包装時にリボースとの反応でa値が高くなったアミノ酸(リジン, ヒスチジン, アルギニン)と変化しなかったアミノ酸(アラニン)を, 酸素充填包装, 含気包装, 窒素ガス充填包装, 脱酸素包装し30℃に20日間貯蔵して色調を調べた結果を表4に示す。リジン, ヒスチジン, アルギニンでは, 酸素濃度の高い試験区ほどa値が小さくなる傾向を示し, アラニンでは酸素濃度によるa値の違いは認められなかった。しかし, アラニンとリボースの反応においても, 酸素濃度の低い試験区においてb値が高くなっており, 色調は強くなった。

表2の結果から, 酸素の有無によるメーラード反応の速度には違いが認められなかったにもかかわらず, 酸素濃度が高いほど色調が薄いことから, メーラード反応もしくはメーラード反応生成物の褐変物質への酸素の作用が推測された。

含気包装下でのアミノ酸とリボースの反応による酸

表4 リボースとアミノ酸の酸素分圧の異なる条件での変色

包装区分		酸素	空気	窒素	脱酸素
リジン	a	1.5	1.9	3.3	3.3
	b	19.0	18.4	18.7	18.7
ヒスチジン	a	0.2	0.2	0.4	0.6
	b	18.5	18.4	19.2	19.3
アラニン	a	0.7	0.7	0.7	0.8
	b	16.0	16.7	19.9	19.8
アルギニン	a	0.6	0.8	1.6	2.0
	b	17.5	17.7	18.6	18.5

貯蔵温度30℃, 日数20日

素の消費量と二酸化炭素の生成量を表6に示す。酸素の消費量の多いアミノ酸は, ヒスチジン, リジン, アルギニンで, これらは脱酸素包装によって赤味の強い褐変が進行した試験区である。また, 二酸化炭素の生成量も酸素消費量と同様に, 脱酸素包装によって赤味の強い褐変を生じたアミノ酸において多かった。

メーラード反応におけるストレッカー分解時に二酸化炭素が生成されることは知られており, 褐変度合の強い組合せにおいて二酸化炭素が多く生成されたことはこのことによるものと考えられる。しかし, メーラード反応に伴う酸素の消費は知られておらず, 反応自体には酸素は消費されないものと考えられる。このため酸素の減少は, メーラード反応の結果生じた褐変物質による消費であり, 酸素の存在下では褐変物質への酸素の影響が推測される。

リン酸緩衝液によってpHを調整したグルコースとリジンの組合せを脱酸素包装によって60日間貯蔵した後, 含気包装に戻したときのa値に変化を図1に示す。含気包装に比べ脱酸素包装では貯蔵60日目までa値が大きくなっているが, 含気包装に戻した貯蔵60日以後はa値が低下している。

このことから, 脱酸素包装下において蓄積した褐変物質においても, 酸素の存在下に置くと脱色が進むことが判明した。

以上の結果から, 酸素の有無によってメーラード反応の速度は影響を受けないが, 褐変物質が酸素の作用を受け一部が分解されるため, 分解を受けないで蓄積される脱酸素包装では褐変が速く進行したように見えるものと推測された。これとよく似た褐変物質の分解は, オゾンとの接触時において生じることが知られており, 酸素の作用もオゾンと同様のものであろうと

表5 アミノ酸とリボースによる酸素の消費量と炭酸ガスの生成量

	-O ₂ ml	+CO ₂ ml
タウリン	0.01	0.02
スレオニン	0.04	0.11
グリシン	0.01	0.01
ヒスチジン	0.21	0.15
リジン	0.72	0.27
ク (リン酸)	1.38	0.55
アネギニン	0.53	0.37

15ml容のバイエル瓶中に0.1Mのアミノ酸およびリボースを2mlずつ入れ, このときの酸素の消費量と炭酸ガスの生成量

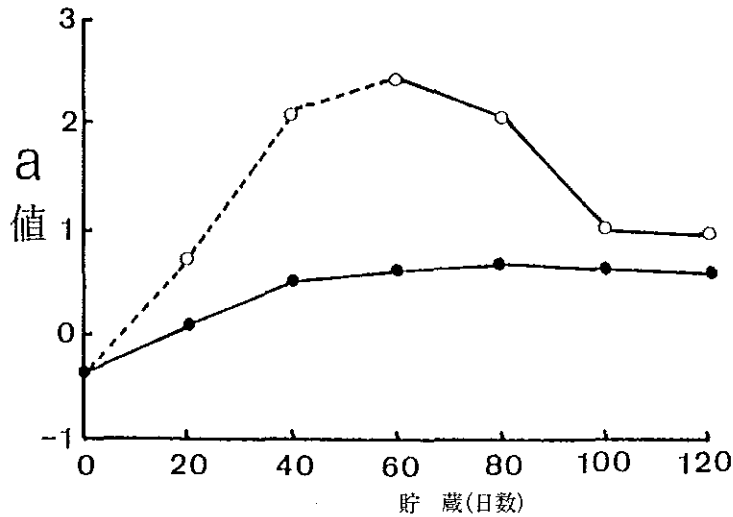


図1 30℃貯蔵中のグルコース・リジン(リン酸緩衝液使用)のa値の変化

-----○----- 脱酸素包装
 —○— 60日間脱酸素包装後の含気包装
 —●— 含気包装

考えられる。

脱酸素包装で赤味の強い褐変の原因となるアミノ酸は、褐変速度が速いことで知られているリジン、ヒスチジン、アルギニンが主なもので、還元糖では急激な褐変にはリボースが、長期の貯蔵中の褐変の原因にはグルコースが関与しているものと推測される。

脱酸素包装によって水産加工品が赤味の強い褐変を生じる条件は、室温で貯蔵および流通され、褐変要因がメラード反応によるアミノ酸等のエキス成分を多く含んだ製品が考えられる。これに該当する製品としては白身の魚、イカ、タコおよび貝類の乾燥品があり、これらについては脱酸素包装によって赤味の強い褐変の生じる可能性のあることを考慮しておく必要がある。

要 約

1. 調味乾燥うまづらはぎの脱酸素包装時に生じた赤味の強い褐変の原因を究明するため、ウマツラハギ肉中から検出された遊離アミノ酸と同じ種類の標品のアミノ酸と還元糖とを含気および脱酸素包装内で反応させるモデル実験を行った。
2. 還元糖とアミノ酸の反応速度は、酸素の有無によっ

て変化しなかった。

3. 還元糖とアミノ酸の反応で、脱酸素包装によって赤味の強い褐変を生じるアミノ酸の主はものはリジン、ヒスチジン、アルギニンであった。
4. リジン、ヒスチジン、アルギニンは酸素濃度が低いほど赤味の強い褐変を生じた。
5. 脱酸素包装で赤味の強い褐変を生じたアミノ酸と還元糖の組合せほど、含気包装したときに酸素を多く消費した。
6. 含気包装では酸素による褐変物質の分解が生じるのに対し、脱酸素包装では酸素の影響を受けず褐変物質が蓄積するため、赤味の強い褐変が生じたものと推測された。

文 献

- 1) 滝口明秀：千葉水試研報，46，49-51 (1989)
- 2) 山澤正勝・鈴木和彦・小澤千恵子：日本水産学会春季大会講演要旨，PP.146 (1988)
- 3) 永山文男：日水誌，28，49-54 (1962)
- 4) 山口直彦：ニューフードインダストリー，33，76-80 (1991)