

生鮮刺身の色変わり特性と官能評価

* 上西由翁, 田住瑤子, 舟橋亜希, 安樂和彦

The characteristics of color change and sensory evaluation in fresh sashimi

KAMINISHI Yoshio, TAZUMI Youko, FUNAHASHI Aki and ANRAKU Kazuhiko

Keywords: myoglobin, L,a,b color system, colorimetric analysis, sensory evaluation, sashimi

Abstract

The characteristics of color change of fresh sashimi in ordinary meat of yellowfin tuna and skipjack tuna, and dark meat of yellowtail and amberjack were analyzed from colorimetric values at L,a,b. In storage at 4°C for 5 days, yellowfin and skipjack had a small hue change based on red color, and the color saturation was reduced. The change in color saturation was small for the dark meat of yellowtail and amberjack, and in contrast the hue turned brown with the increase of $\tan^{-1}(b/a)$. Spectral analysis of myoglobin at 540 nm and 577 nm, which are green and yellow absorption wavelengths, was performed by HPLC gel filtration. The color was evaluated for 28 yellowfin tuna in the Vietnamese market. When compared with the sensory evaluation of specialists and the analytical results of L,a,b, it was judged that the value of the product was evaluated by color saturation of red, not the brown discoloration with met-myoglobin, which is a general index.

水産物の品質評価には、化学的・物理的・生物学的なものから、現場に即した簡便な官能評価に基づくものがある。昨今、海外から日本へ、日本から海外への水産物の輸出入が増加する中で問題となるのが日本と海外の品質に対する感覚差である。特に、色調の善し悪しは購買の初動にあたるために、色調の評価に関する簡易で客観的な測定法と指標は重要となる。

色彩計において簡易で非破壊的に測色できる CIE L*, a*, b* (以下, L,a,b) 表色系は、人の感覚に近い均等な色空間であるとされ、L,a,b 空間の2点の異なる色の距離に対して知覚される色の差とよい相関を示し、色差式も定義されている。その際に、色を表現する上で重要なものが、色の3属性である。色の3属性は、「明度」「色相」「彩度」の要素から成り立っており、L,a,b 値から算出される。

生鮮魚の血合肉や赤身肉における色変わりについては、筋肉に含まれる色素タンパク質ミオグロビン (Mb) の酸化還元が関係する。近年の総説^{1,2)}によると、Mb が示す色は、水揚げ直後のデオキシミオグロビン (MbFe(II)) の暗赤色から、その後は酸素分子を結合したオキシミオグロビン (MbFe^{II}(O₂)) の鮮赤色になるが、安定していない。Mb の活性中心のヘム鉄 (プロトポルフィリン) が容易に酸化され、スーパーオキシドアニオン (O₂⁻) の放出をともなってヘム鉄の原子価が3価になり、メト型 (metMbFe(III)) の褐色に変色する。

生鮮魚の色変わりについては、カンパチやブリの刺身における血合肉のように冷蔵において1,2日で褐色の変色をとまなう、いわゆるメト化の速いものや、キハダやメバチのように冷蔵1週間程度でも色落ちが遅く、寿司だねとして利用されているものなど、魚種によって異なる。

* 鹿児島大学水産学部
〒 890-0056 鹿児島市下荒田 4-50-20
kaminisi@fish.kagoshima-u.ac.jp

ることが経験的に知られている。変色についてはメト化率が指標として知られているが、一般的な解釈としては、メト化率は褐色への変色の程度を示す指標とされる。

本研究では、数種類の生鮮刺身を用いて一週間程度の冷蔵保存においてL,a,b値を測色し、人から見た色変わりの感覚との関連性について分析した。また、市場で流通するマグロに対して、セリを担当する専門職人の色評価をL,a,b値から得られた色相・彩度の結果と比較して、商材の価値と色変わりとの関係について考察した。

実験方法

試料魚

試料魚として、市販のキハダとカツオ2検体(解凍)の刺身、ブリ(天然)の切り身、垂水市漁協より購入した生鮮カンパチフィレ、ベトナム市場でセリにかけられたキハダ(未凍結)からの尾部肉を用いた。カツオについては、市販の刺身を購入したために魚種を特定できず、カツオ1,2で表記した。それぞれ厚さで約0.7~2 cmの刺身あるいは切り身をドリップ吸水シートを敷いたトレーに置き、包装材に入れて所定の温度で冷蔵保存した。

色調の分析

写真撮影は、一眼レフカメラを用いて、撮影ボックス(LED 5500K)内で撮影を行った。L,a,bの測定は、光源としてD50の拡散照明をもち、口径12.6 mm、SCI積分球方式でキャリブレーション機能を備えたポータブル色彩計CUBE(SOFTWARE TOO CORPORATION)を用いた。測色時はラップを敷くことなく、そのままで行った。

ベトナム市場でのキハダについては、尾部肉を厚さ約5 mmに切り取り、厚さ5 mmの塩ビ板に設けた直径10 mmの小孔に押し入れ、両端をカバーガラスで封じ、一定の厚みの計測標本を作製した。太陽光を光源として一眼レフカメラ(NIKON製D5300)で撮影後、RGBデジタルデータをL,a,bに変換して用いた。撮影時には(x・rite製ColorChecker Passport)を用いて、太陽光照明下でカメラのホワイトバランスを事前に調整した。

得られたL,a,b値は、次の式により色差(ΔE^*ab)、彩度差(ΔC^*)、色相角差(Δh^*ab)を算出した³⁾。以下、 ΔE , ΔC , Δh と表記する。

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

$$\Delta L = L_1 - L_2, \Delta a = a_1 - a_2, \Delta b = b_1 - b_2$$

$$\Delta C = (a_1^2 + b_1^2)^{1/2} - (a_2^2 + b_2^2)^{1/2}$$

$$\Delta h = \tan^{-1}(b_1/a_1) - \tan^{-1}(b_2/a_2)$$

HPLC ゲルろ過による Mb のスペクトル解析

測定部位の魚肉2.0 gを秤量し、9 mLの0.1 M冷リン酸ナトリウム緩衝液(pH 6.8)で細砕後、遠心分離(3,500 rpm, 10 min, 4°C)した。上清を採取し、沈殿を再び9 mLの0.1 M冷リン酸ナトリウム緩衝液(pH 6.8)で細砕し、遠心分離(3,500 rpm, 10 min, 4°C)、その後、20 mLにメスアップして、10倍希釈のミオグロビン(Mb)溶液を調製した。

HPLC分析では、Mb溶液を0.20 μ mのフィルター(Millipore, Millex LG)によりろ過し、試料液とした。HPLCゲルろ過(Inertsil WP300 Diol 5 μ m 4.6 \times 300 mm)での分析では、Mb標準物質の溶出時間とSoret帯およびQ帯の特徴的な吸収波長からMbを同定した。分析条件としては、移動相0.1 Mリン酸ナトリウム緩衝液(pH 6.8)で0.5 mL/min、カラムオープン30°C、フォトダイオードアレイ(島津, SPD-M20A)による260~700 nmで行った。

結果

マグロとカツオの普通肉ならびにブリの血合肉の色変わり

キハダ、カツオ1および2の刺身、ブリの切り身を4°Cで冷蔵した時の経日的な写真を示した(Fig. 1)。キハダとカツオ1においては、0日目から4日目の5日間で、大きな色の変化は少なく、赤色を基調として色調がくすみ色抜けしているようであった。一方、ブリの血合肉やカツオ2の普通肉では、赤色が茶色系統の色相に変化していた。特に、ブリにおいては、その変化が著しかった。

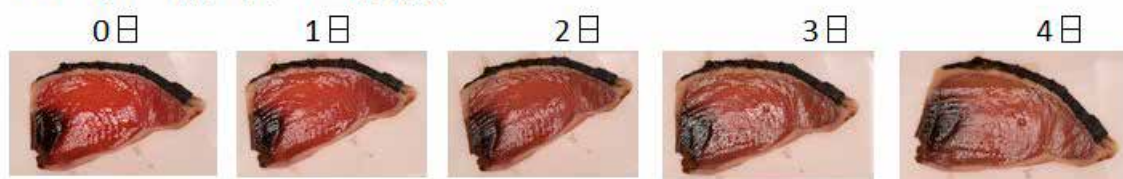
各刺身におけるL,a,b値と0日目に対するそれぞれの貯蔵日の色差(ΔE)および彩度差(ΔC)、ならびに色相角(h_{ab})とb/a値の結果をTable 1に示した。明度は、魚種ごとに0日目から4日目まではほぼ一定の値であった。キハダとカツオ1では、貯蔵日数の増加にともないa値とb値の両者が平行して減少しており、b/aの比率もほぼ同じ割合であった。一方、ブリの血合肉とカツオ2の普通肉では、a値が順次減少しているもののb値は増加あるいはほぼ一定の値を示し、特に、ブリの血合肉においてb/aは顕著に増加した。

L,a,b値から算出された彩度差(ΔC)と色相角(h_{ab})についてみると、キハダとカツオ1では、b/aから算出される色相角には大きな変化はみられないものの、彩度が低下していた。一方、カツオ2においては、彩度の低下に加えて色相角も増加した。ブリについてみると、色相角は大きく増加したが、彩度の減少はキハダやカツオ1に比べて小さく、ほとんど変化はみられなかった。色

キハダマグロ (4°C貯蔵)



カツオ1 (解凍、4°C貯蔵)



カツオ2 (解凍、4°C貯蔵)



ブリ (天然、4°C貯蔵)



Fig. 1. Color changes in several sashimi stored at 4°C for 5 days.

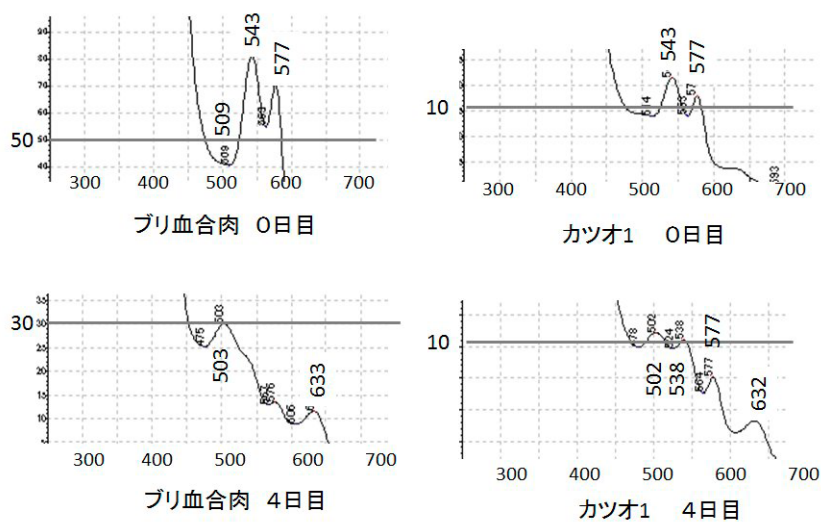


Fig. 2. Change in the spectrum of myoglobin with color change of fresh fish.

相角の変化量については、カツオ2で10~15°, ブリの血合肉で30°増加し、色相角の変化の増加につれて赤色系統から褐色への色の変化が起こっていた。

生鮮魚の色変わり特性とミオグロビンの吸収波長

HPLCのゲルろ過により、ヘモグロビンとミオグロビン画分を分離することが可能であった。ミオグロビン画分について250~750 nmの吸収波長をマルチスキャンした。Fig. 2に結果を示すが、ブリの血合肉の0日目においては、緑色と黄色の波長にあたる543と577 nmの吸収波長のピークが明瞭であるが、貯蔵日数の増加とともにピークは消失しながら大きく減少し、他方で赤色の吸収波長である633 nmの吸光度が増加した。一方、カツオ1においては、新たに503 nmと632 nmの吸収波長が出現し、543と577 nmのピークは明瞭でなくなるものの、全体のレベルの低下は小さかった。キハダにおいてはミオグロビン濃度が低く、今回は分析していない。

考 察

色変わり特性と官能評価

絶対的な色空間として、光の3原色R, G, Bを修正したXYZ表色系では、人が識別できる色差が色の領域によってかなり異なることが知られている。そこで、人間の感覚に近い均等な色空間として考案されたのがL,a,b表色系である。色には3属性(明度, 色相, 彩度)があり、L*値は明度にあたる。Fig. 3に示すように、色相(色合い)のa*は+で赤が強く-で緑が強くなる。b*は+で黄が強く-で青が強くなる。b/aは黄色系と赤色系の比率であり、その角度 $\tan^{-1}(b/a)$ が小さければ赤色系に、大きくなるにつれて黄色系が混ざり合った褐色になる。彩度(鮮やかさ)は原点からの距離を表し、原点から遠い色ほど彩度が高く鮮やかであり、原点に近づくほど無彩色となる。

各試料のL,a,bの測定値から算出される色相と彩度は、色相角が示す赤色系統から褐色系への変化量と、彩度が示す無彩色への変化、いわゆる暗くくすむような変化量としてとらえることができる。今回分析した試料の貯蔵中の変化では、色の3属性の中で明度Lの変化量は各試料において小さいことから、色変わりの特性として、色相と彩度の変化について分析を行った。

マグロとカツオの普通肉ならびにブリの血合肉における色変わり特性については、Table 1に0日目と比較したそれぞれの貯蔵日の値を示した。それらの値は、縦軸に色相(hab)を横軸に彩度(C)をとり、カンパチ血合肉のデータもあわせて貯蔵中の色相と彩度の変化量としてFig. 4にまとめた。その結果、横軸の彩度の変化が

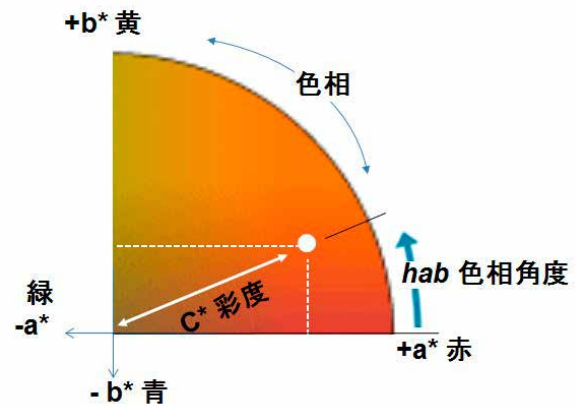


Fig. 3. Hue and saturation in the L, a, b color system.

Table 1. Color difference, saturation, hue angle obtained from L, a, b in various sashimi. (* p < 0.05)

Abbreviations: color difference (ΔE), saturation difference (ΔC), hue angle (hab)

(a) Yellowfin tuna							
Day	L	a	b	ΔE	ΔC	hab	b/a
0	26.7	13.3	7.9	0.0±1.1	0.0±0.9	30.7	0.59
1	27.6	12.3	6.4	2.0±2.2	-1.6±1.9	27.3	0.52
2	27.8	11.4	6.4	2.6±2.4	-2.3±2.0	29.2	0.56
3	28.8	10.1	5.2	4.6±2.4*	-4.1±2.8*	27.1	0.51
4	27.5	9.0	4.5	5.5±1.6*	-5.4±0.5*	26.5	0.50
(b) Skipjack tuna 1							
Day	L	a	b	ΔE	ΔC	hab	b/a
0	36.4	21.9	13.5	0.0±2.7	0.0±2.0	31.6	0.62
1	35.9	15.9	8.8	7.7±1.3*	-7.6±1.4*	29.0	0.55
2	37.3	12.5	7.1	11.4±1.8*	-11.4±1.7*	29.7	0.57
3	40.1	10.3	6.3	14.2±1.2*	-13.7±0.9*	31.5	0.61
4	38.2	9.5	6.0	14.7±2.6*	-14.6±0.3*	32.3	0.63
(c) Skipjack tuna 2							
Day	L	a	b	ΔE	ΔC	hab	b/a
0	30.6	12.9	6.9	0.0±1.1	0.0±0.9	28.1	0.53
1	30.9	6.1	2.9	7.9±2.2*	-7.9±1.9*	25.4	0.47
2	28.7	6.2	4.7	7.3±2.4*	-6.9±2.0*	36.8	0.75
3	31.9	5.4	4.7	7.9±2.4*	-7.5±2.4*	40.8	0.86
4	32.3	3.8	2.7	10.1±1.6*	-9.9±1.6*	35.1	0.70
(d) Yellowtail							
Day	L	a	b	ΔE	ΔC	hab	b/a
0	31.5	16.6	11.1	0.0±0.7	0.0±0.7	33.8	0.67
1	34.5	22.6	14.0	7.4±1.2*	6.7±1.2*	31.9	0.62
2	33.5	9.9	14.3	7.7±1.0*	-2.5±0.8*	55.3	1.45
3	34.6	8.0	15.3	10.0±0.5*	-2.6±0.3*	62.3	1.91
4	33.7	9.1	16.2	9.3±1.1*	-1.3±0.5*	60.6	1.77

少なく、縦方向の色相が褐色に大きく変色するブリとカンパチの血合肉と、キハダやカツオ1のように色相の変化は少なく、彩度の鮮やかさが低下するもの、カツオ2

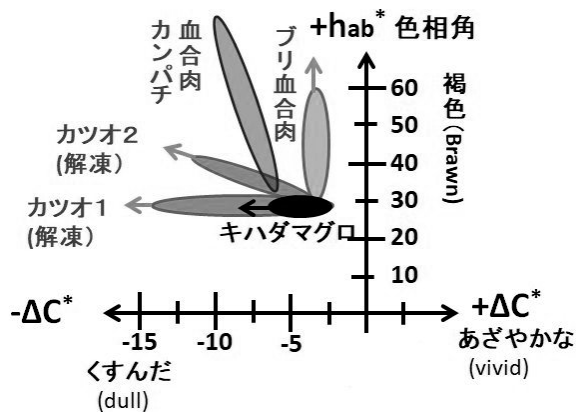


Fig. 4. Changes in saturation (ΔC^*) and hue angle (hab^*) during storage of various sashimi at 4°C for 5 days.

According to the visual sensory evaluation, the hue angle around $hab > 40^\circ$ was the permissible limit of the sashimi color. This hue angle corresponds to the transition area between red and brown in the color chart of Fig. 3, and to 0.8 of b/a .

のように両者の変化を伴う色変わりを示すものに分類された。図示はしないが、色差は色相と彩度に明度を合わせた全体としての変化の大きさを表すには適するが、生鮮刺身の色がどのように変化するかを知る際には、色相と彩度で分けるのが望ましいと思われた。

色相に関しては、ブリやカンパチの血合肉を対象に L, a, b の測定と目視による官能評価を複数回繰り返して比較検討した。その結果、色相角 (hab) でおよそ $hab < 40^\circ$ が刺身としての変色の許容限界であった。この色相角は、Fig. 3の色表に照らし合わせると赤色から褐色への移行領域にあたり、簡易的な判断基準としては色相角で 40° 付近にあたる $b/a < 0.8$ が刺身としての変色の許容範囲であった。

色変わり指標と官能評価から評語の設定

写真に示す刺身の色の違いを、色相角や彩度の変化量と比較して Table 2 にまとめた。ここでは貯蔵初日を基準として、貯蔵後の彩度差と色相角差に対する見た目の色の変化を標語として表した。

例えば、彩度差と色相角差で 0~3 では測定値の誤差の範囲もしくは識別困難な領域にあった。また、彩度差と色相角差で 3~10 の範囲では、両者を並べて比較すると色の差が認識できた。それ以上の変化については、10~15 で刺身としての許容限界の範囲にあり、15 以上では刺身としては受け入れがたいと判断した。ここで設定した数値は、現在得られたデータ間での範囲であり、分析値を積み重ねていくにつれて範囲が変化することもあり得る。

このように知覚される色差の表現に標語を与えること

で、色変わりの程度を共通した用語で区別できる利点がある。また、測色値と比較した評点を 5~1 点に設定することで、官能評価の客観的な指標となりうると考えている。今回は、貯蔵初日を基準点として用いたが、後述するキハダのように基準点をあらかじめ設定することで、測定値を職人の評価と比較することも可能と思われる。

色変わり特性とミオグロビンの吸収波長

HPLC のゲルろ過により、容易にヘモグロビンとミオグロビン画分を分離でき、吸収スペクトルを得ることが可能であった。特定波長の吸光度の増加は、対象とする物体からその波長の色を吸収し、私たちは反射した補色を見ることになる。魚肉が鮮赤色の際にはミオグロビンの 543 nm の緑色と 577 nm の黄色に特徴的な吸収波長があり、これらの吸光度が高い場合は緑色と黄色は反射されにくくなり、残った赤色が補色として認識される。

Fig. 2 のように、ブリの血合肉では貯蔵日数が経つにつれて、2 つの特徴的な吸収波長が消失した。これを Fig. 3 の色表に照らしてみると、543 nm のピークの消失で緑色が反射されて結果として赤色の a 値は減少し、577 nm の消失で黄色は増加して b 値は上昇する。赤色が減少して黄色が増加することで、 b/a 値の増加をとめない血合肉は褐色に色相を変える。一方、カツオ 1 の場合は、1 週間の貯蔵においても 2 つのピークの形を残しつつ減少するため全体的に原点方向に移動し、結果として彩度が減少する。ブリの血合肉とカツオ 1 に対する Mb のスペクトル変化の違いについては、特に、ブリでは全体的なピーク高が大きく低下することから Mb 含量の減少が考えられ、その減少が Mb の分解に由来することも考慮して現在、分析中である。

市場のキハダの色変わり特性と職人による官能評価

一週間程度の生鮮魚の色変わりには、色相が褐色になる場合と、彩度の低下により色がくすむ変化があることを上述した。このような色変わりは色相では b/a の増加が、彩度の低下には $(a^2 + b^2)^{1/2}$ の ΔC の減少が指標となりうる。これらの分析法を市場で流通しているキハダに適用して、職人の評価と比較した。

キハダ 28 尾の測色は、Fig. 5 に示す方法で行った。すなわち、マグロの尾肉を塩ビ枠にはめ込み、太陽光を光源としてカメラを用いて RGB を測色し、Lab に変換した。マグロは、ベトナムのビンディン省で 2017 年 10 月に水揚げされたものである。官能評価は、長年、日本の魚市場でマグロのセリを行っている職人により、ベトナム市場において A, B, C, D の 4 段階で色を評価した。A は日本の市場でセリに堪えうるレベルであり、B につ

Table 2 Scores and terminology of sensory evaluation corresponding to saturation and hue differences.

呼称評点	彩度差	色相角差	知覚される色差の表現
識別境界	0~2	0~2	測色機器の誤差の範囲にあり, 人が識別不能
5	0~3	0~3	訓練を積んだ人が再現性をもって識別できる限界
色差認識	3~10	3~10	隣接比較で色差を認識 ・色相では, 同色系変色と認識 ・彩度では, 「あざやかさの差」の認識
許容限界	10~15	10~15	色差より彩度と色相での比較が有効 ・色相では, 色の変化を識別 ・彩度では, 「あざやかさの差」を識別
3			
色変区別	15~	15~	細分化された系統色で区別される差 ・色相では, 別の色として区別 ・彩度では, 形容語で区別
2~1			

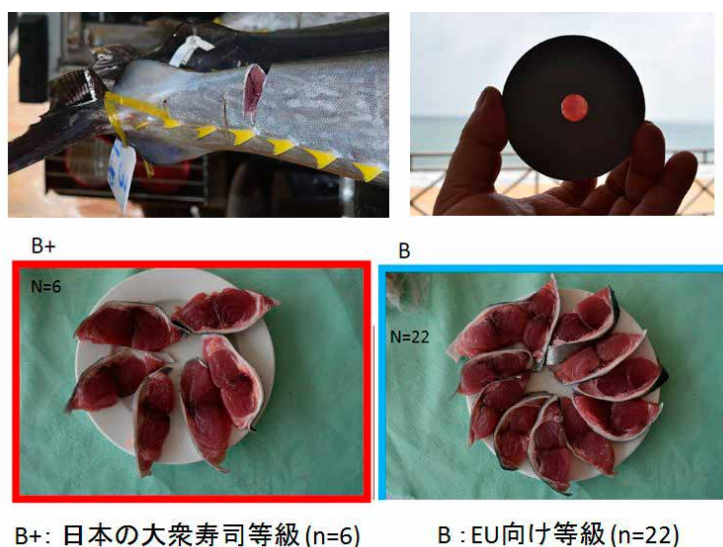


Fig. 5. Color measurement method of yellowfin tuna using a single-lens reflex camera.

いてはAよりランクが下がり, B+で日本の大衆寿司店で利用できるレベル, B-はEU向けのレベルである。今回はカメラでの撮影像で分析を行ったが, 職人の評価が太陽光の下で行われていることから, 同様に太陽光を光源として用いた。当日は, Aレベルのマグロが水揚げされず, B+レベルでNo.1~6までの6本が水揚げされた。B+評価の中でa値が最も高いものを基準値のNo.1として, それぞれの評価を行った。

Fig. 6に示すようにa値を基準にならべると, B+レベルのNo.1~6までの低下は小さく, B-レベルのNo.7~28と明確に異なることから, 職人の評価の差はa値の差であることがわかった。彩度差(ΔC)で比較すると, B+グループのCの差が小さい鮮やかさを維持したものが高い評価であり, その差はC値で-10以内であった。彩度差(ΔC)の10はTable 2の官能標語でみると, 隣接比較で差を感じる範囲である。一方, メト化のように褐色の指標となりうるb/aでは, B+とB-レベルのマグ

ロに明瞭な差はなく, 職人の評価とは必ずしも一致していないことがわかった。色差(ΔE)の比較ではある程度の関連性はみられるが, 彩度差(ΔC)のように明瞭なものではなかった。したがって, 職人からみたキハダの色調の評価は, 赤色の鮮やかさに着目した評価であると判断された。

赤身魚においては, 従来はメト化率が色調の指標として用いられることが多かったが, 生鮮刺身として一週間程度の色変わり指標には, 褐色に変色する色相の変化に加えて, 鮮やかさである彩度の変化も評価の対象となりうると思われる。

今回, ミオグロビンの色変わりにおいて, プリヤカンバチの血合肉(カツオ2では普通肉)で色相が変化する場合と, キハダやカツオ1の普通肉で彩度が低下する場合がみられた。これらの違いのメカニズムについて, ミオグロビン濃度や電子伝達系に影響するミトコンドリア含量の組織の違い, 魚種特異的なタンパク質分子構造の

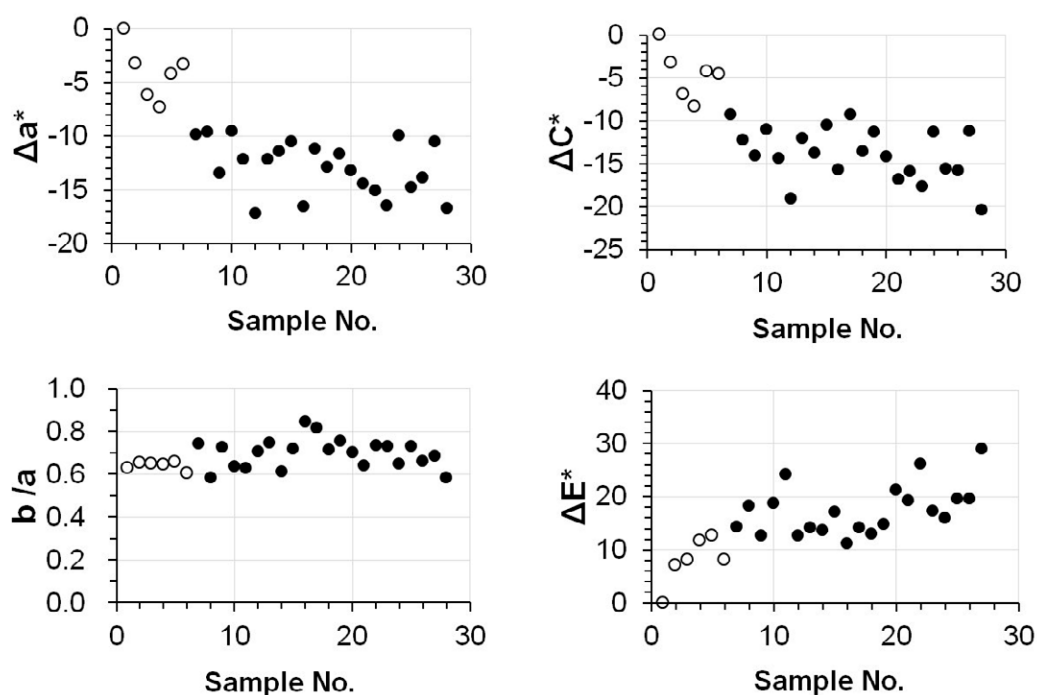


Fig.6. Relationship between quality assessment of yellowfin tuna by specialist and colorimetric values. Open circles are B+ level that can be used at Japanese popular sushi restaurants, and closed circles are B- level for the EU.

違いの観点から検討中である。

謝辞

本研究の一部は、独立行政法人国際協力機構の支援によるマグロ漁業の近代化のための漁獲技術及び資機材の普及・実証事業の一部として実施した。研究の実施にご協力いただいたベトナム・ビインディン省・農業農村開発局に感謝申し上げます。

引用文献

- 1) Mark P. Richards (2013). Redox Reactions of Myoglobin. *Antioxid Redox Signal*. 18(17): 2342–2351.
- 2) 四釜慶治, 松岡有樹, 菅原芳明 (2001). ミオグロビン・ヘモグロビンの自動酸化反応. *生物物理*, 41(2): 74–79.
- 3) 小寺宏暉 (2004). 色空間の発展. *日本画像学会誌*, 43(2): 73–81.