

おから漬の肉色劣化阻止作用*

中 村 泰 彦

Preventive action of okarazuke in deterioration of meat color

Yasuhiko Nakamura

食品の貯蔵を目的とした塩蔵法の1つにおからを充填剤として用いるおから漬があり、野菜や魚肉、鶏肉の貯蔵に一部で利用されている。このおから漬の保蔵性については、塩蔵物の組織の損傷が少なく色の劣化が起りにくいと言われているが、不明な点が多い。例えば色の保持については、それが空気の遮断による酸化抑制に基づくものか、おから自体の成分の化学的作用によるのかあるいは別に添加する物質の色素安定化作用などによるのか明らかでない。そこでまず畜肉を用いて、おから漬の肉色劣化阻止作用の有無とその原因について検討を行なった。

実 験 方 法

粉 末 濾 紙

東洋濾紙No.2の大型濾紙をカッターで細帯状に切り、水を加えてグラインダーまたはミキサーで繰返し処理して繊維を細かく碎き、塩酸、水酸化ナトリウムおよび水で洗って水分含量がおからと同じになるように調製した。一度塩蔵に使った濾紙を再利用するときは、水酸化ナトリウムと水でよく洗った後、加熱殺菌した。

肉

屠殺後5~8°Cで1~2日間冷蔵した豚の肩ロース(背最長筋)を、脂肪層を取り除いて約1cmの厚さに切って用いた。

塩 蔵 試 験

おからおよび濾紙に食塩を所定濃度になるように加えて均一に混合した後、500mlのビーカーの底に層状に敷き、その上に肉片をおき、肉片と充填物の間に空気が残らないようにおからまたは濾紙を詰めた。このようにして4段に肉片を漬け、覆いをして20°Cの暗所に貯蔵した。塩蔵における充填物と肉との割合は、重量比でほぼ2.5対1とした。亜硝酸ナトリウム添加の塩蔵は、肉片漬込み後の終濃度が食塩15%、亜硝酸ナトリウム50または100ppmとなるよう、対原料50%の水に溶解した液中に浸漬する方法をとった。

* 1974年11月9日受理

表面色の測定

日本電色工業製測色色差計 NDK-6B で直径 3 cm の試料台を用いて L, a, b を求めた。測定は試料の少なくとも 3 ケ所以上で行ない、その平均値をとった。また肉眼的評価は 6 色からなる畜試式豚標準肉色の最濃色を 1 点、最淡色を 6 点とし、5 人の審査員の評点の平均値をもって表わした。

反射スペクトルの測定

島津製作所製の自記分光光度計 MPS—50L で測定記録した。

ミオグロビン

Bowen らの方法¹⁾を一部簡略化して調製した。すなわち原法の 200~300 g, 5 分間遠心分離 3 回と静置自然沈下 6 回よりなる精製操作のかわりに、1,000 g, 10 分間遠心分離を 5 回行なった。

発色試験

ミオグロビン溶液におからまたは大豆の抽出物、pH7 のリン酸緩衝液およびトルエン 1 滴を加えて密栓し、35°C の定温器中においた。一定時間後遠心分離してその上清の 580nm の吸光度を測定した。抽出物のかわりに水を加えたものを対照とし、対照との吸光度の差で抽出物の発色力を表わした。反応液は終濃度で、ミオグロビンは 525nm の吸光度が約 0.4、抽出物は 1.0 または 0.5%、リン酸緩衝液は 0.6M となるようにした。

実験結果および考察

おから漬の肉色保持効果

おからは水分含量が高く腐敗しやすい上に、肉も微生物の繁殖に適した栄養物を含むため、長期の保蔵を目的とする場合には高い塩濃度が必要と思われる。しかし塩蔵肉の利用という点では食塩濃度は低い方がよいので、10~50% の範囲で食塩濃度別に塩蔵試験を行なった。Table 1 は塩蔵 30 日目の結果であるが、おからに塩蔵したものはいずれも対照の濾紙に漬けたものより a 値が高く、赤色の度合いが強いことが示された。このことは肉眼的評価でも確かめられた。

肉の赤色度の指標としては、特定波長の反射率²⁾または反射率の比³⁾、UCS 系の a 値⁴⁾⁵⁾、抽出色素の吸光度⁶⁾、K/S 値より求めたミオグロビン、オキニンミオグロビン、メトミオグロビンの含有率⁷⁾、肉眼による評点⁸⁾などがある。UCS 表色法の a 値はミオグロビンの存在形態や量を推定するには適当でないかわり、感覚的な赤色の度合いを簡単に表現できる点で優れており、新鮮肉や貯蔵肉の色の優劣を決めるのに用いられている⁴⁾⁵⁾。Rikert ら⁴⁾は、新鮮肉においても塩蔵肉においても a 値は色相、彩度と高い相関関係があるとしているが、おから漬肉の場合も、肉眼的な赤色の強さと a 値との間には比較的良好な対応がみられた。

Table 1 で食塩濃度別にみると、対照では濃度が高くなるに従い a 値が低下し逆に b 値が上昇して肉眼的にも色が悪化したが、おから漬の場合には 30% を境にそれより高くなるとむしろ a 値は上昇した。30% 以下では食塩濃度が低い方が色がよくなったが、10% では明らかに腐敗が起こり、20

Table 1. Concentration of NaCl and color of the salted meat.

Concentration of NaCl (%)	Test				Control			
	L	a	b	Visual color score	L	a	b	Visual color score
10	62.6	9.0	7.9	2.2	49.3	4.2	5.4	3.8
20	51.6	6.6	8.0	2.3	48.5	4.5	8.0	4.0
30	48.7	6.5	9.5	3.3	50.4	3.6	8.8	5.8
40	44.7	8.0	7.8	2.2	54.8	2.0	9.3	6.0
50	41.1	8.4	7.6	2.5	51.2	1.0	10.1	>6.0

The muscle of longissimus dorsi of pork was cut 1 cm thick and salted in okara or powdered filter paper containing NaCl at the indicated concentrations. After 30-days storage at 20°C, the color of the meat was measured on a color and color difference meter.

%でも揮発性塩基窒素が上昇してくるので、長期貯蔵には少なくとも20%より高い食塩濃度が必要である。

そこで食塩濃度を一応25%とし、貯蔵中の色の形成過程を追跡した (Fig. 1)。対照では貯蔵日数が増すにつれて a 値が低下し、肉の赤色が減じていったが、おから漬にした肉では1週間前後から a 値が上昇し、赤色がある程度回復することが認められた。a の最高値は新鮮肉のそれにはおよばないが、これはミオグロビンの酸化、分解のほか、浸透圧の差でミオグロビンの一部が肉汁とともに失われることも一因となっていると思われる。ちなみに肉片の水分は漬込み後急減するが、

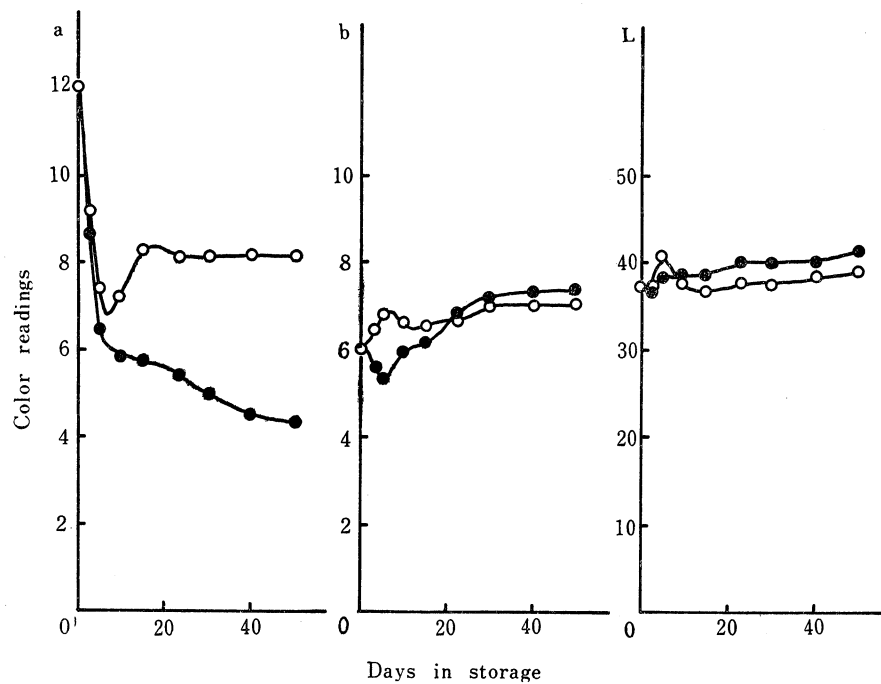


Fig. 1. Time course of color change in salting.

Experiments were performed as described in the legend to Table 1 except that the concentration of NaCl was 25% and the determination of color was carried out periodically. ○—○, okara; ●—●, filter paper.

それとともに相当量のミオグロビンが充填剤へ溶出するのが観察された。L値は貯蔵が進むにつれて少しずつ上昇した。肉眼的には不透明さが増し、そのため長期貯蔵でa値が高く赤色が強い場合にも新鮮肉の色とはやや異なったものとなった。L, a, bとも漬込み後2週間くらいまでは変動が大きく、色の形成過程が複雑であることが推考されるが、その後は安定し、おから漬では対照よりa値が高く、b, L値は低くなった。おから漬肉では数ヶ月後でもa値が8~9の高いところであり、長期塩蔵の場合の肉の赤色保持におから漬が特に有効であることが確かめられた。

Fig. 1のa, L, b値の変化からみて、塩蔵肉の色形成の上で特徴的と思われる5, 12, 40日目の肉の reflex attenuance を Fig. 2, Fig. 3 にあげた。試料肉を常に同じ厚さに切るのは困難であるし、また塩蔵でのミオグロビンの溶出も不定であるので得られたスペクトルは定量的ではな

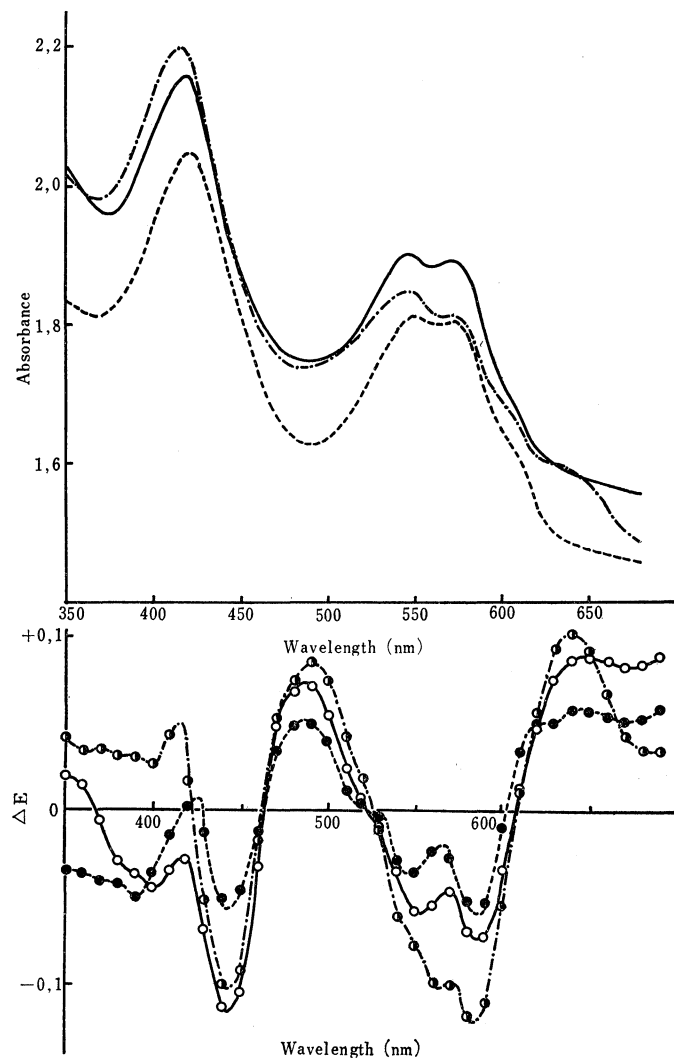


Fig. 2. Spectrum of reflex attenuance of the meat salted in okara and its variation from fresh one.

The reflex attenuance of the meat salted in okara was measured on a recording spectrophotometer. The concentration of NaCl was 25%. —, ○—○, 5days ; - - -, ●- - -●, 12days ; ···, ●····●, 40days.

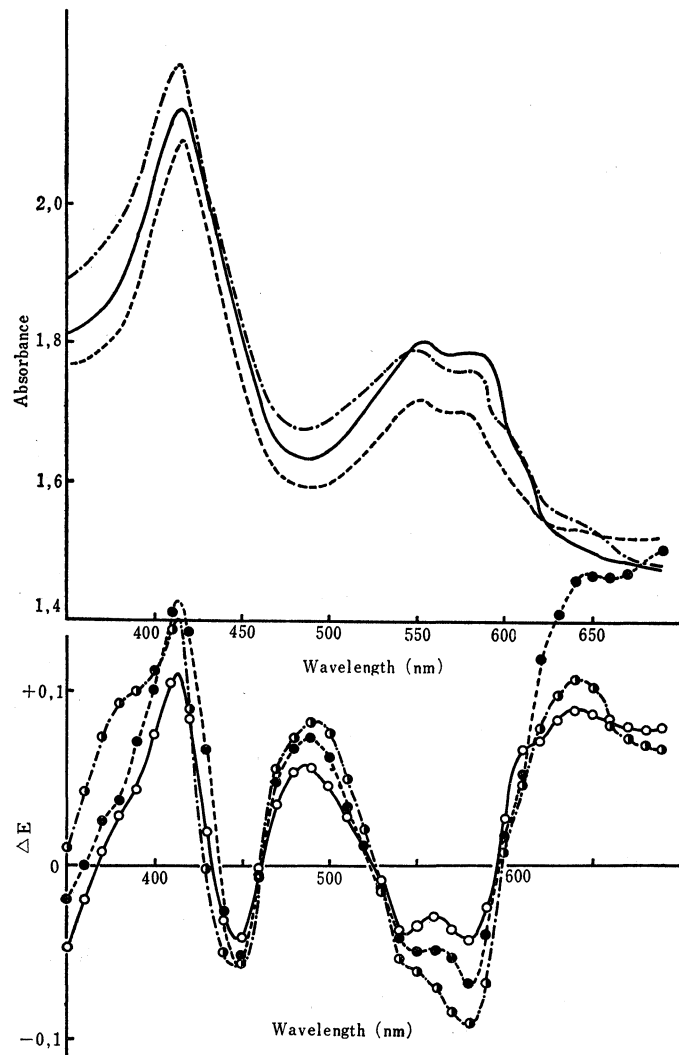


Fig. 3. Spectrum of reflex attenuation of the meat salted in powdered filter paper and its variation from fresh one.

Others were the same as in Fig. 2 except that the meat was salted in powdered filter paper.

い。しかし肉色の変化がミオグロビン、オキシミオグロビン、メトミオグロビンの相互変化に基づくものと仮定すると、この3者の吸収の isobestic point である 525nmの吸収を重ね合わせることにより、これらミオグロビン誘導体の占める割合の変化を推定することができる。ΔEは新鮮肉のスペクトルとの差をそのようにして求めたもので、+はそれよりの増加を、-はそれよりの減少を示すものである。塩蔵により490nm, 640nmの吸収が増加し、450nm, 545nm, 580nmのそれが低下することが全般的に認められたが、その程度は貯蔵日数により、またおから漬と対照とで異なっていた。すなわち対照では630nmのΔEは5, 12, 40日と日を追って増加し、545nmおよび580nmのそれは5, 40, 12日の順に減少した。おから漬の場合には、この3波長における新鮮肉のスペクトルとの隔り、つまりΔEの絶対値は12, 5, 40日の順に小さくなった。また630nmならびに545nmおよび580nmでのΔEの絶対値は5日と12日ではおから漬と対照でほとんど同じかむしろ対照が小

さかったが、40日では明らかにおから漬の方が小さくなった。これらのスペクトルの変化はつぎのように解釈することができよう。おから漬、対照とも塩蔵後十数日まではオキシミオグロビンの酸化が進みメトミオグロビンが増加してくるが、その後おから漬ではおからの還元作用によりメトミオグロビンの還元が起こり、メトミオグロビンは減少しオキシミオグロビンが増加する。対照は、恐らく肉自身の還元力によりオキシミオグロビンが少し増えるが、酸化は抑えられずメトミオグロビンはさらに増加していく。この推定はL, a, bの経時変化からも支持される。

塩蔵肉色の安定性

食塩濃度25%で30日間塩蔵した肉片を取り出し、シャーレに入れて8°Cの暗所に放置し、その表面色を経時的に測定した。空気にさらすとおから漬、対照ともa値が低下し退色したが、対照に比べるとおから漬の方がより高い値を保っていた (Fig.4)。同じ塩蔵肉に8°Cで肉表面340luxの強さの蛍光灯を照射すると、a値の低下は暗所においた場合よりやや大となり (Fig.5), 光の照射が退色を促進する結果が得られた。比較のため亜硝酸ナトリウムを含む食塩水溶液中に10日間漬けた肉の値をあげたが、これと比べるとおから漬肉のa値の低下度は暗所ではより大で、蛍光灯下ではより小であった。おから漬肉の色は空気酸化に対してはかなり不安定であるが、可視光線に対して

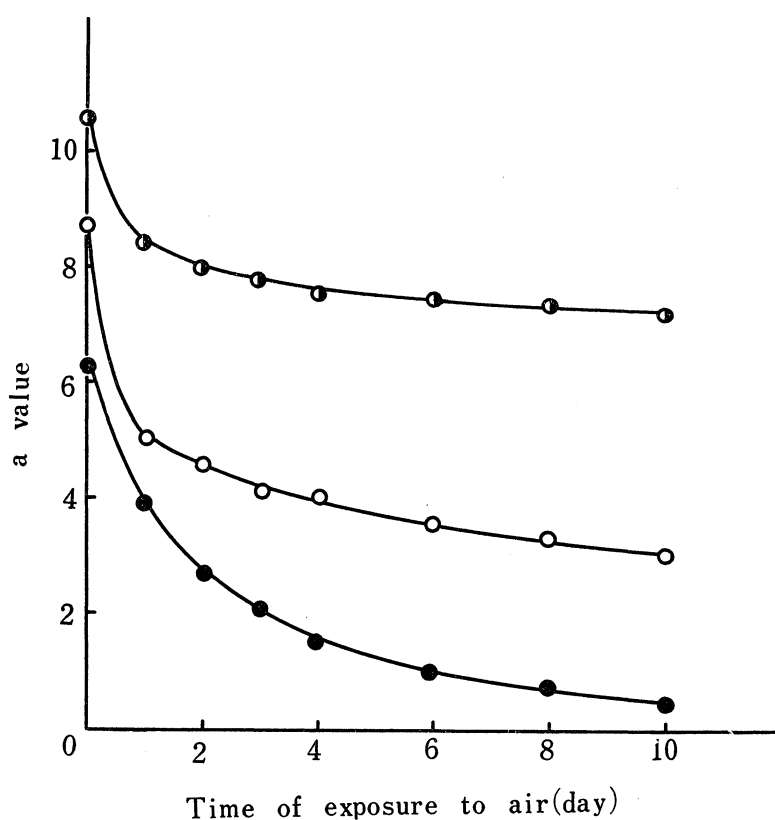


Fig. 4. Stability of formed meat color to air.

The meat salted for 30 days at the NaCl concentration of 25% was enclosed in petri dishes and stood in the dark at 8°C. The methods of salting were described in the legend to Table 1. ○—○, okara ; ●—●, filter paper ; ◐—◑, NaNO₂.

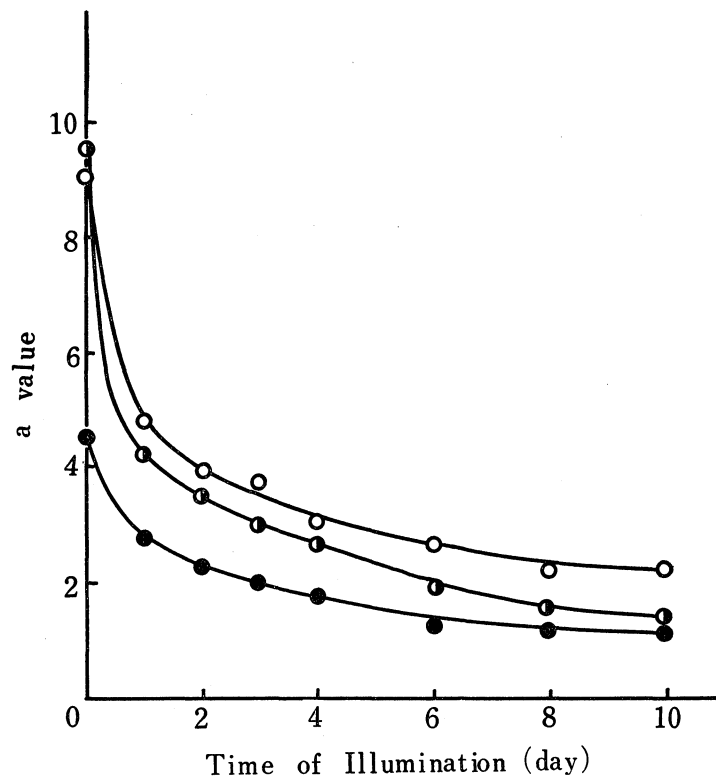


Fig. 5. Stability of formed meat color to light.

The meat in petri dishes was illuminated with a 20-watt white fluorescent lamp at a distance of 35cm. The intensity of light attained 340 lux on the surface of the dishes. Others were the same as in Fig. 4.

は比較的安定で、いわゆる Cured meat color より光の影響を受けにくいものと考えられる。

おからの有効成分

おから漬肉の色の維持にはおからの成分が関与していることが推察できたので、それを確かめるため、まず Fig.6 のようにしておからの成分を抽出、大別した。

肉を実際に塩蔵してその赤色を a 値で表現するという方法は実用的ではあるが、使う肉自体の色の違いや塩蔵時の状態などに起因する試料間の測定値のばらつきが大きいことや、肉の微妙な色の違いを1つの尺度で測り比較することにも限界がある点で、必ずしも好ましいものとは言えない。そこで系を単純化し、肉色の主因と考えられるミオグロビンまたはその誘導体におからあるいは大豆の抽出物を作用させることによって、肉色維持の有効成分を検索しようと試みた。すなわちメトミオグロビン溶液におからの抽出物を加えて孵置し、赤色の発現を580nmの吸収増大で調べた。

Table 2 は24時間および50時間作用させた結果であるが、透析外液を加えたものが最も強く発色し、ついで透析内液、クロロホルム—メタノール不溶部の順であった。内液での発色は透析不十分によるものとも考えられるが、孵置初期の発色力がかなり強いので、別の非透析性物質によるものかも知れない。クロロホルム—メタノール不溶部は本来脂溶性タンパク質画分であるが、おからの場合水分含量が高いため最初のクロロホルム—メタノール抽出で水易溶性成分が抽出される可能性があり、透析外液あるいは内液中の有効物質の混入によるのではないかと思われる。おからの透析

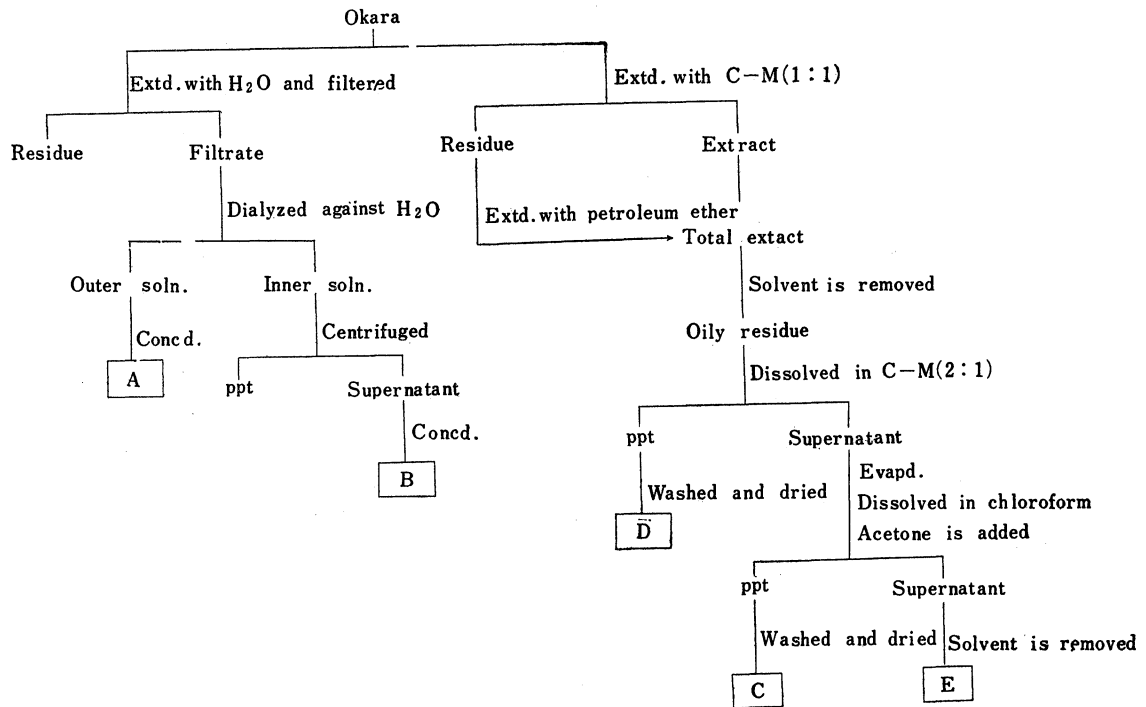


Fig. 6. Preparation of extracts from okara

Table 2. Color developing effect of extracts from okara.

Fraction	ΔE at 580 nm	
	a*	b*
A	0.405	0.246
B	0.343	0.060
C	0	0
D	0.003	0.048
E	0	0

* The concentration of the extract and the incubation time were 1%, 24hr (a) and 0.5%, 50hr (b) respectively.

A mixture of 0.5ml metmyoglobin solution, of which optical density at 525nm was about 4.0, 0.05 or 0.025g okara extract as solid, 3.0ml 1.0M phosphate buffer of pH7.0, in a total volume of 5.0ml, was incubated with 1 drop of toluene at 35°C for a given period. Color developing potency was assayed as follows. The reaction mixture was centrifuged and filtrated, then the optical density of the filtrate was measured at 580nm, and that of the reaction mixture without the extract was subtracted from this. For abbreviation, see Fig.6.

外液を加えて発色させた溶液の吸収スペクトルは Fig.7 のように 545nm と 580nm に吸収極大を持ち、オキシミオグロビンの文献値⁹⁾と一致した。生大豆および加熱大豆よりの透析外液で発色させたときもほぼ同様であった。

水に浸漬後磨砕した大豆、およびこれを加熱したものから作った透析外液を加えて試験した結果、これらはおからの透析外液と同程度の発色力を持っていたが、加熱処理したものは未加熱のも

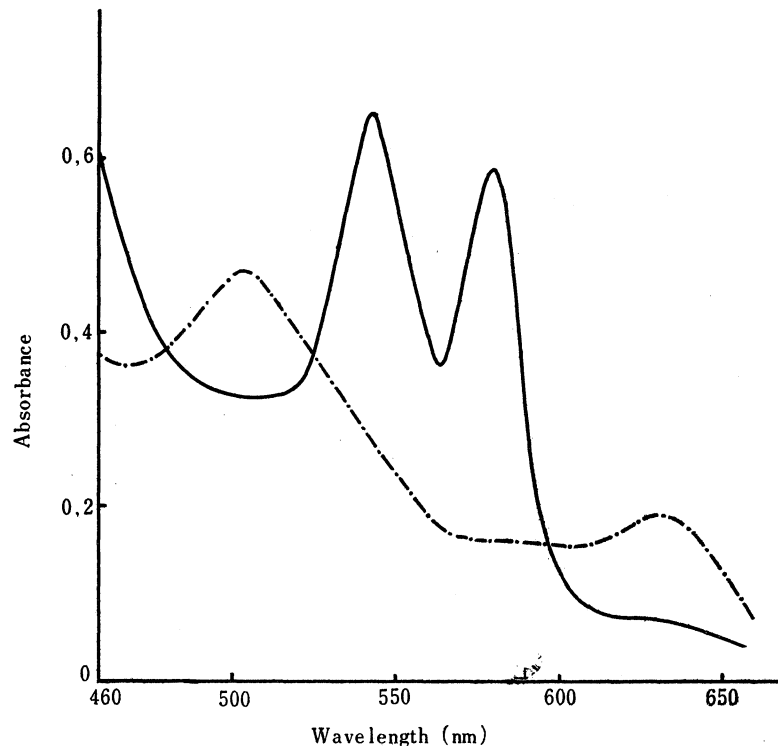


Fig. 7. Absorption spectrum of the reaction mixture.

Absorption spectrum was estimated of the reaction mixture with (—) or without (---) the outer solution from okara.

Table 3. Comparison of different origins.

Origin	ΔE at 580nm
Raw soybean	0.383
Boiled soybean	0.431
Okara	0.351

In stead of okara extracts, 0.5ml of 10% solution of water-soluble and dialyzable ingredients from a few different origins was added and incubation was carried out for 24hr. Others were the same as in Table 2.

のより効力が大であった (Table 3)。また大豆からの透析外液を加熱処理してメトミオグロビン溶液に作用させると、Fig.8 に示すように加熱しない場合と異なり、2段階の発色をするようになり、しかも試験した範囲内では加熱時間が長い程発色力が大となる傾向がみられた。

これら発色試験の結果は、おから漬肉の赤色維持に関係している成分がおからに由来するものであり、水溶性低分子物質であることを示唆しているが、水溶性の非透析性物質の寄与も完全には否定しえない。Wattら¹⁰⁾は Cured meat color においてはタンパク質の SH 基が発色に大きく寄与し、この際短時間の加熱は分子内に埋れた SH 基の出現を促進することによって発色を助長するが、89°C、5 分間以上では SH 基の分子間再結合などのため逆に発色不良になると報告している。豆腐製造の加熱条件は 100°C、5 分間程度であるが、おからの内部温度はその後かなり長い時間高

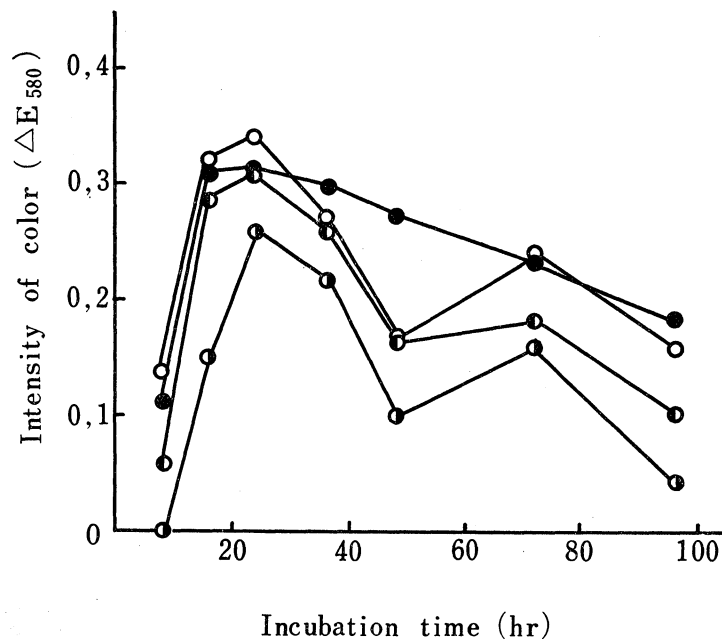


Fig. 8. Effect of heating on color developing activity.

The same as in Table 3 except 0.5ml of the solution from raw soybean was heated at 100°C for the indicated times before addition. ●—●, 0min ; ◐—◐, 5min ; ◑—◑, 30min ; ○—○, 60min.

く保たれるため、SH基が遊離のままおからの中に残ることは期待できず、従っておからのタンパク質が肉色保持作用の主要因子とは考えにくい。一方大豆の水抽出透析外液での成績は、有効成分が2種以上あり、比較的熱に安定な低分子還元性物質とアミノ・カルボニル反応などでの還元性反応生成物を含むとの考えを支持するようにみえるが、原因物質については明らかでない。

要 約

おからに塩蔵した肉は10~50%の食塩濃度範囲で対照よりa値が高く、肉眼的にも赤色の強い評点を得られ、おから漬が塩蔵の際の肉色劣化を阻止することが確かめられた。この色は塩蔵状態では長期間安定であったが空気にあふると退色し、光は退色をやや促進した。おから漬肉の吸収スペクトルは新鮮肉のそれにより近いものであった。一方おから抽出成分のメトミオグロビン溶液に対する発色力は水抽出透析外液画分が最大であった。大豆の透析外液も効果があり、このものは加熱により別の物質によると思われる発色能をあらたに獲得した。これらのことから、おから漬肉の赤色維持に寄与している物質は水溶性、透析性であり、大豆中にもともと存在する低分子成分のほか、豆腐製造の加熱工程での反応により生成する物質をも含み、その作用はメトミオグロビンを還元することにあると推定した。

この研究にあたり、種々ご援助いただいた林ミキ子教授に厚く謝意を表します。また実験に協力された水流洋子さんに感謝します。

文 献

- 1) Bowen, W.J. : J. Biol. Chem., **176**, 747 (1948).
- 2) Kraft, A.A. and Ayres, J.C. : Food Technol., **8**, 290 (1954).
- 3) Setser, C., Harrison, D.L., Kropf, D.H. and Dayton, A.D. : J. Food Sci., **38**, 412 (1973).
- 4) Rikert, J.A., Ball, C.O. and Stier, E.F. : Food Technol., **11**, 520 (1957).
- 5) Dean, R.W. and Ball, C.O. : Food Technol., **14**, 222 (1960).
- 6) Gantner, G. : Z. Lebensmittel Untersuch. Forsh., **11**, 277 (1960).
- 7) Pierson, M.D., Collins-Thompson, D.L. and Ordal, Z.J. : Food Technol., **24**, 129 (1970).
- 8) Hegarty, P.V.J. : J. Sci. Fd. Agric., **20**, 685 (1969).
- 9) Bowen, W.J. : J. Biol. Chem., **179**, 235 (1949).
- 10) Watts, B.M., Erdman, A.M. and Wentworth, J. : Agric. Food Chem., **3**, 147 (1955).

Summary

The color of the meat salted in okara was investigated, compared with that in powdered filter paper as control. A value and visual color score showed the okarazuke-meat was better in redness than control. The red color formed was unchanged under the salting conditions for a long time, but faded on exposure to air. It was relatively stable to light. The spectrum of reflex attenuation of the meat more resembled fresh one.

The dialyzable ingredients of a water extract of okara developed strongly the color of metmyoglobin solution, and the absorption spectrum of the reaction mixture coincided with that of oxymyoglobin. The undialyzable fraction was also responsible to coloration, but the activity was low. Water-soluble and dialyzable ingredients from raw soybean were also effective in color-development and the efficacy was increased with prolonged heating.

From these results it is presumed that okarazuke will keep the red color of the meat through reducing metmyoglobin formed in salting to oxymyoglobin by means of water-soluble materials of low molecular weight.