

魚肉の鮮度低下に伴う“チロシン値” の変化について—III*

—フェノール試薬法による測定値の意義—

太田冬雄・西元諄一・城井達夫

On the Variation of “Tyrosine Value” in the Decrease of Fish-Muscle Freshness—III

—Elucidation of Estimation-Value by
Phenol Reagent Method—

Fuyuo Ota, Jun'ichi Nishimoto and Tatsuo Kii

先に著者らは、魚肉の鮮度指標としてのチロシン値の特徴を發展させる目的から、数種魚肉の鮮度変化にこの方法を応用し、初期腐敗以前の過程では、アンモニアよりも明瞭な段階的な変化を示し、且つ初期腐敗時の数値とほぼ一定の範囲を示すことから、初期腐敗以前の判定に役立つであろうし、更にそれが蛋白分解の程度を示すならその意味での品質判定に有効であろう事を報告した¹⁾。又その後キサントプロテイン反応をチロシン値の測定に應用し、従来のフェノール試薬法による測定値との比較を行い、キサントプロテイン法によつた値(XV)は殆どがフェノール試薬法によつた値(PV)より低く、従つてチロシン量としてはXVがより実際に近い事を見、一方チロシン量を蛋白分解の目安とする限りPVは魚種その他によつて蛋白分解度を示さない場合のあることを指摘した²⁾。

そこで今回は、上述の推察に基きこのPVが事実どの程度、蛋白分解度としてのチロシンの離脱を示すものであるか、且つその変化が主として細菌によるものか、或は肉質自身の作用によるものであるか、そして又XVと共に之らが実際に適用される為には、どの様な規準が必要であるか等を知る目的でこの実験を行つた。その結果、上述の諸点は、魚種によつて相異し、従つてその測定値の示す意義及び適用規準も自ら異なるべき事を明らかにする事ができた。

実 験

実験方法

新鮮な各種魚類の肉質を細碎し、各半量はそのまま(自然区)、他の半量にはクロロホルム・トルオール混液(1:4)を5%量加え充分混合防腐状態として密封(防腐区)、秋から冬の室温に放置、その間のアンモニア量をネスラー法³⁾、チロシン値をフェノール試薬法¹⁾、及びキサントプロテイン法²⁾で定量し、夫々の変化を追跡した。

アンモニアを定量したのは、防腐が充分であるかどうか(魚肉組織の作用のみではアンモニアは殆ど全く生成されないといわれる)を確かめる為と、一つにはチロシン値の変化の傾向に対比し、同時にチロシン値の初期腐敗相当量を推定する為で、その規準量としては、従来の揮発性塩基或はトリメチルアミンの場合の限界量⁴⁾又は著者らの結果⁵⁾等から一応20mg%とした。

* 本報の大意は、日本学会(東京、1954. 4)にて発表した。

尙前述した様に、夫々の方法によつたチロシン値は PV, XV, 又その防腐区の値は PV, XV として略示した。

結果

I— イワシ, アジ, ボラを用い, 8~20°C の室温に放置した場合の結果が, Figs. 1~3 である。

先ず, イワシの場合について見ると, PV, XV, PV 及び XV の変化は, いずれも同様の傾向で, 鮮度低下の当初より段階的に増加し, アンモニアのそれよりも急激であるが, 初期腐敗以後では反対にアンモニアが急激となる。且つ之を量的に見ると, PV, PV の初期腐敗時相当量(以下相当量と略称), 従つてそれまでの増加量(増加量と略称)は殆ど全く等しく, 一方 XV, XV では前者の増加量が後者より幾分高いが, 共に PV 等のそれに近い。

次にアジの場合は, PV のアンモニアに対する傾向は, イワシの場合と同様であるが, その当初量及び相当量はかなり低く, 又他の PV, XV, XV 等の変化も大部異なり, 鮮度が低下しても遙かに緩慢な増加をなすに過ぎない。

即ち, PV の当初量, 増加量は前のイワシの場合とほぼ同様であるが, 他の PV, XV, XV の増加量はいずれも少なく, PV の増加量の半ばにも達せずイワシの場合とは著しく異つている。又ボラでは各値のレベルは幾分低いが, その傾向は殆どアジの場合に似て, PV, XV, XV の増加量は PV の半ば以下に過ぎない。

II— サバ, タイ, イカを用い, 7~17°C の室温に放置した場合の結果が Figs. 4~6 である。

即ち サバの場合の各数値は夫々多少の差はあるが, いずれも放置時間と共に段階的に増加し, しかも各値の増加量も殆ど等しく, 前実験のイワシの場合に似ている。又タイの場合では, 夫々の傾向は大凡前述のボラの場合に似, 各値の量的関係も殆ど同様である。次にイカの場合では,

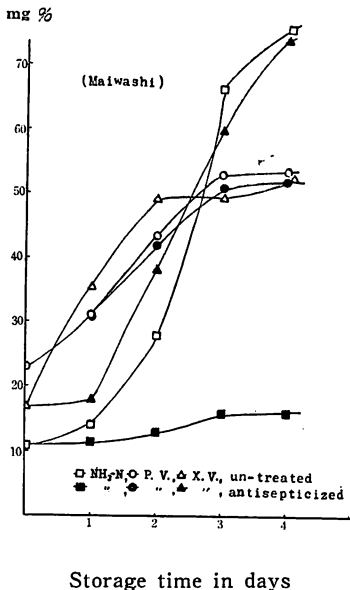


Fig. 1. Development of tyrosine values in muscle of *Sardinia melanosticta* during storage at 8-20°C.

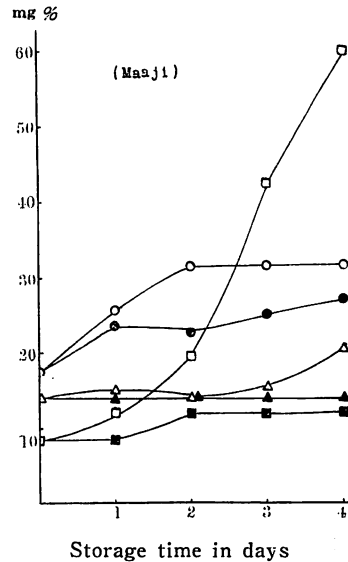
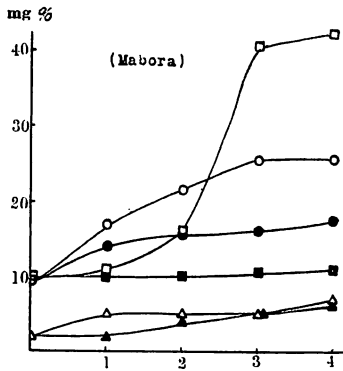


Fig. 2. Development of tyrosine values in muscle of *Trachurus japonicus* during storage at 8-20°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

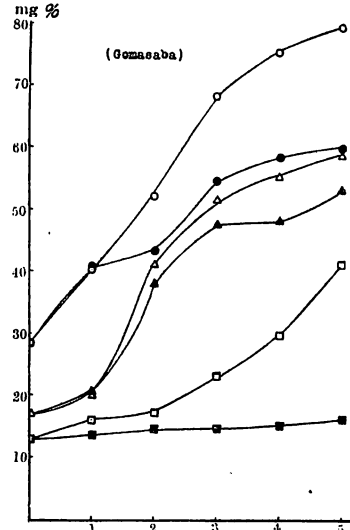
アンモニア, PV は共に急激な増加を示すが, 他はそれよりもかなり緩慢で, 特に PV は変化が少なく, タイ等に似ている. が, 一方各値のレベルはかなり高く, イワシ等に似, 全体としてはいづれともつかない.

III—キハダマグロ, ブリを用い, 6~14°C に放置した場合の結果が Fig.7 及び 8 である. 之によると前者では, PV は段階的に増すが, PV はやや緩慢で, 一方 XV, XV もかなり腐敗するまでは殆ど同様の数値で比較的緩慢に増加し, PV の増加量も他のそれよりは遙かに多く,



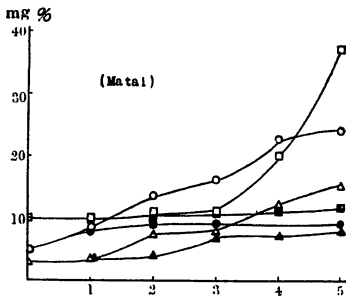
Storage time in days

Fig. 3. Development of tyrosine values in muscle of *Mugil cephalus* during storage at 8—20°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.



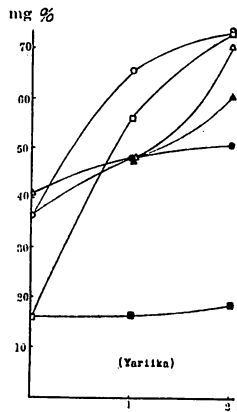
Storage time in days

Fig. 4. Development of tyrosine values in muscle of *Scomber Tapeinocephalus* during storage at 7—17°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.



Storage time in days

Fig. 5. Development of tyrosine values in muscle of *Pagrus major* during storage at 7—16.5°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.



Storage time in days

Fig. 6. Development of tyrosine values in muscle of *Doryteuthis bleckeri* during storage at 7—16.5°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

且つ XV, XV のレベルは共に低くボラ等に似ている。しかし PV のレベルが著しく高く、この点ではむしろイワシ等に類似し、特徴的である。又後者の場合は、各変化はやや急激であるが、傾向としては前者に似ている。しかし XV, XV の増加量は PV のそれに殆ど一致し、この点ではイワシ等に類似し、一方 PV の増加量が意外に少なく、且つ XV のレベルがイワシ、サバ等に比し遙かに低く、結局上述のいずれの魚種の場合とも異なっている。

IV—メバチ、メカジキについての結果（放置温度、8~18°C）が Fig. 9 及び 10 である。即ちメバチの変化は、XV がかなり段階的に急激に増加する点を除けば、大凡前項のキハダマグロの場合に類似している。又メカジキの場合は、一目他のこれまでの例と異なっている事が観察される。即ち各値は極めて緩い変化をたどり、アンモニアの初期腐敗への到達もかなりおそ

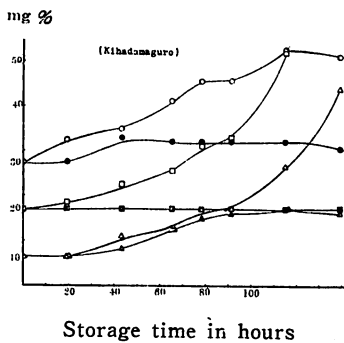


Fig. 7. Development of tyrosine values in muscle of *Neohymnus macropterus* during storage at 6—14°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

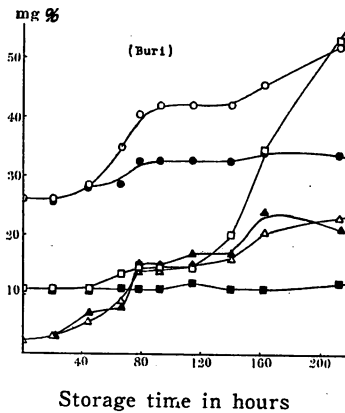


Fig. 8. Development of tyrosine values in muscle of *Siora quinqueadiata* during storage at 6—14°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

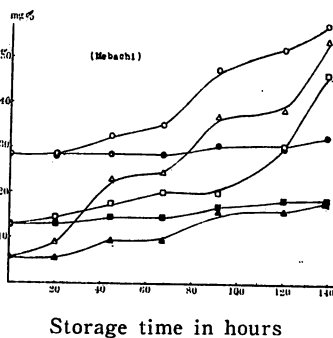


Fig. 9. Development of tyrosine values in muscles of *Parathunnus sibi* during storage at 8—18°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

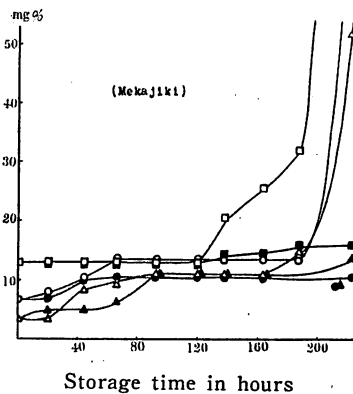


Fig. 10. Development of tyrosine values in muscle of *Xiphias gladius* during storage at 8—18°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

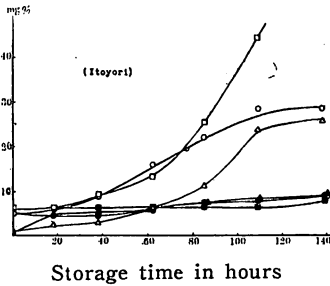


Fig. 11. Development of tyrosine values in muscle of *Euthyoapteroma virgatum* during storage at 14–18°C. Each symbol is the same as in Fig. 1.

い。しかも各増加量は殆ど等しく、この点ではイワシ、サバ等の傾向に似ているが、一方夫々のレベルはいずれも甚だ低く、むしろボラ等のそれに過ぎず、結局この魚種も他とは異っている。

V-イトヨリについての結果（放置温度、14～18°C）が Fig. 11 で、その傾向は初期腐敗後の XV がやや段階的ではあるが、全体として前述のボラ、タイの場合に似てをり、各値のレベルも低く、PV の増加量に対する他のそれも半ば若しくはそれ以下に過ぎない。

考 察

1) 魚肉を自然放置した場合の変化を見ると、その変化の程度は魚種によつて相異なるが、いずれも放置時間と共に漸増し初期腐敗頃より急激となる。しかし防腐状態ではいずれも殆ど全く増加しない。従つてアンモニアが、鮮度指標としての意義を持ち得る事はいうまでもなく、一方従来組織作用のみではアンモニアは殆ど全く生成されないといわれる事とも一致し、次項以下記載の防腐区におけるチロシン値の変化は組織作用の結果と考えてよいと思う。

尤も鮮度指標としては量的な問題が重要であるが、本実験の結果から見ると、その当初量は 5～16 mg %、大部分は 10 mg % 前後である。故に一般にこの程度がアンモニアの新鮮時含量と見てよいであろう。又初期腐敗量は、その生成状況や、先に実験方法の項で述べた様な点から、20 mg % とするのが適当ではないかと思われるが、漁獲直後でもかなりの量を含む場合のあり得る事が報告され⁶⁾、又本実験の結果でも一般に白色魚肉の当初量が赤色魚肉のそれよりも低い傾向が見られるので、之については、更に次の機会に検討したい。

2) PV, XV 共にいずれの魚種においても、鮮度低下に伴つて増加するが、PV の方がより段階的で XV では魚種により緩漫な場合があり、初期腐敗以前の鮮度の段階がアンモニアによるよりも PV に於て明瞭であろうとした前報¹⁾での推察と一致する。従つて鮮度指標としては PV が XV よりも適当な事になる。しかしその数値は殆どいずれの場合も XV よりも高く種類によつては著しく差があり、この値にはチロシン以外のもの大きく加わっている事が明らかで、チロシンを対象とする意味では、XV がより実際量に近いものと考えられ、この点も前報²⁾での結果と一致する。

3) 次に之らの変化の傾向を防腐状態のそれに比較して見ると、その関係は明らかに魚種によつて相異なるが、之が雑然としてではなくある程度の群別の特色をもっている事が分る。即ちその顕著な一つは、イワシ、サバ等の赤色魚肉の場合であつて、これらの PV, XV, PV 及び XV はいずれも鮮度低下と共にかなり明瞭に、しかも殆ど同様の数値で増加し、且つ各増加量も殆ど等しく、結局この事は之らの魚種における PV の内容が XV のそれと殆ど同様で、つまりチロシンを主体とするものであり、しかも之が主として組織酵素の作用即ち自己分解によつたものである事を意味すると考えられる。従つてこの場合の PV は自己分解による蛋白分解度を示していると考えてよいであろう。

そしてもう一つの顕著なグループは、タイ、ボラ、イトヨリ等の白色肉の場合で、その変化は、PV はかなり段階的に増すが、他の XV, PV, XV は共に緩漫な増加をなすに過ぎず、PV の増加量に対する他のそれは半ば若しくはそれ以下で低く、結局この事は之らの魚種における PV の示す内容が、XV とはかなり異なつたものを含み、つまり過半はチロシンでなく、しかもそれが主として細菌の作用によつたものである事を示すものと考えられる。そして同時に之らの群別の差異が、主としてその自己分解作用の強弱によるものである事が当然考えられる。

しかし他の大型の魚種では、必ずしも単純でなく、キハダマグロ、メバチの場合は赤色肉ではあつても、この類の変化の傾向は前のタイの場合に似、従つてその鮮度低下における PV の意義も同様に考えてよいのであるが、後述の様に之らグループの PV のレベルは共に前のタイ等の場合に比し著しく高く、むしろイワシ等に似た数値を示し前述の群とは異なつていゝと考えられる。尚イカの変化も之らに類似している様に思われる。又ブリでは PV の増加量が XV, XV のそれより遙かに低く、XV を主としてチロシンとすることが不合理となり、それ以外のものを示すことが考えられ、又メカジキにしても、PV, XV 共に甚だレベルが低く、しかも変化が著しく緩漫で、肉質が分解変化し難いものと考えられ夫々異つており、少くも之らの魚種における PV がチロシンを主体とするものでなく、且つ之が主として細菌作用によつたものであろう事だけはいえそうであるが、単に白色肉、赤色肉といった程度では特徴づけ難く、夫々異なつた性状をもつものと考えられる。

4) 更に PV, XV の当初量及び初期腐敗相当量は、共に魚種によつてかなり相異なるが、群別にはほぼ一定の傾向が見られる。即ちボラ、タイ、イトヨリ等の白色系のものは、PV は当初量 10 mg % 以下、相当量 20~25 mg % で共に他の魚種に比し低く、又その XV も 5 mg % 以下、相当量凡そ 10~15 mg % で同様に他の種類より低い。一方イワシ、サバ、キハダマグロ、メバチ、ブリ等の赤色肉、及びイカは当初量 20~30 mg %、相当量 35 mg % 以上で前のグループよりかなり高い。ただ XV では、イワシ、サバ、イカ等は当初 15 mg % 以上、相当量 40 mg % 以上で共に高いが、キハダ、ブリ等の大型魚は当初 5 mg % 前後、相当量は大凡 20 mg % で一般に低く異なつていゝ。又メカジキは、PV, XV 共に著しく低く、タイ等に類似している。この様な傾向は、PV についての前報の結果にも見られたが¹⁾、その中でカマス、キス等がむしろイワシ、サバ等に近い数値として示されたのは、之らが白色魚肉ではあつてもタイ等とちがつたグループとして考えられるべきものと思われる。

しかも之らの群別の相異が、前述の PV, XV の変化の傾向に基く群別と殆ど一致し、之ら群別の性状の特徴が窺われる。

従つて、PV, XV を鮮度指標とする為には、この様な群別に対する規準に於て為されるべきであり、同時にその値の示す意義に於て利用されるべきものと考えられる。この事は鮮度判定指標としての不便さを示す事にはなつたが、一方之らの相異が、夫々の魚肉の性状の差異によつて表われたものとして注目され、特に大型魚の性状が、他とはかなり異なり且つその各々が又異なつたものであり、従つて鮮度変化にも影響していることが考えられ、関心が持たれる。

総 括

魚肉の鮮度指標としてのチロシン値を、従来のフェノール試薬法及びキサントプロテイン法によつて測定し、夫々の変化を魚種別に比較検討し、その示す意義と実際に適用される場合の規準を求めた。

1) PV, XV は共に鮮度の低下によつて増加するが、その傾向は PV がより段階的である。しかしその値は、XV よりも高くチロシン以外のものの参加が考えられ、従つて XV は、より実際のチロシン量に近いものと推察される。

2) PV, XV の変化の傾向及び夫々の値は、魚群別に特色が見られる。即ち、イワシ、サバ等では、PV, XV 及び夫々の防腐区の値も共に同様の傾向で増加し、従つてこの類の PV は、チロシンを主体とし、しかも之が自己分解によつたものと考えられる。且つこの類のチロシン値のレベルは、他のそれよりも高い。

又タイ、イトヨリ等では、PV は段階的に増すが、他の値の変化はいずれも緩慢で、この場合の PV の過半はチロシン以外のものと思われ、しかも之が細菌作用によつたものと考えられる。且つこの類のチロシン値のレベルは一般に低い。

又マグロ類、ブリ等での変化は、タイ等の場合に似た傾向であるが、その値の程度は、PV, XV に於て、又魚種によつて夫々異なり、上述のいずれとも異なる性状をもつものと推察される。

従つて、PV, XV を鮮度判定の指標とするためには、性状の類似する魚群別の規準において、又その値の示す意義において利用されるべきものと考えられる。

終りに、本実験の一部に使用した活性炭を提供された武田薬品 K. K., 及びその御幹旋の労を賜つた本学高田教授に感謝の意を表する。

Résumé

The authors examined on the variation of tyrosine value during spoilage of many species of fish, using both the usual method with phenol reagent and the method based on xanthoprotein reaction, in order to elucidate the significance of tyrosine value and the scale with which the fish-quality is to be measured. Results obtained were as follows:

(1) Both P. V. and X. V. (showing tyrosine value estimated by phenol reagent method and by the xanthoprotein method; the following is the same.) increased with the lowering of fish-freshness, and the increasing rate of the former was more gradual than that of the latter, but the value of the former was higher than the latter or was nearly the same.

Thus, X. V. was considered to represent more approximate tyrosine-quantity in fish muscle than P. V.

(2) The variation and the value levels of P. V. and X. V. varied with the groups of fish species. Namely,

i) In the case of red flesh fish (such as sardine, mackerel), both P. V. and X. V. increased similarly in either antisepticized or un-treated conditions.

Therefore, these P. V. were presumed to be consisted almost wholly of tyrosine produced by autolytic action. And the level of tyrosine value of these fishes at both fresh and incipient spoilage stages, was higher than that of the others.

ii) In the case of white flesh fish (such as sea-bream, grey-mullet), P. V. increased gradually, but X.V. and P.V., X.V. in antisepticized condition very slowly.

Therefore, these P. V. was presumed to be composed mainly of non-tyrosine matters, which were probably formed by bacterial action.

Moreover, the value level of these groups was found to be generally low.

iii) The variation of P. V. and X. V. in tuna and yellow-tail showed similar tendency with that of white flesh fish, but the value level varied with the difference of the fish species.

This rendered us to assume that the nature of these fishes was different not only from any fish groups mentioned above, but from one another.

From these results it was perceived that P. V. and X. V. might be applied as an index of fish-quality under the discriminating scale and significance for several groups of fish species similar in the nature of muscle.

文 献

- 1) 太田冬雄, 鯨坂比呂志: 本誌, 3 (1), 98—102 (1953)
- 2) 太田冬雄, 西元諄一: 本誌, 3 (2), 33—37 (1954)
- 3) 太田冬雄: 日本水誌, 17, 309—312 (1951)
- 4) W. J. DYER: J. Fish. Res. Bd. Can., 6, 351—358 (1945)
F. E. DYER and W. J. DYER: J. Fish. Res. Bd. Can., 7, 449—460 (1949)
- 5) 太田冬雄, 鯨坂比呂志: 本誌, 5, 134—139 (1956)
- 6) 天野慶之, 尾藤方通, 河端俊治: 日本水誌, 19, 487—498 (1953)