

魚介類の微量成分

その生化学と食品化学

編集

池田 静徳

執筆者

池田 静徳

川合 真一郎

1983年 3月 100

坂口 守彦

佐藤 守

牧之段 保夫

吉中 禮二

山本 義和

恒星社厚生閣

執筆者紹介 (五〇音順)

- | | |
|--------|--|
| 池田 静徳 | 1921年生, 京都大学農学部卒, 農博.
現在, 京都大学農学部教授. |
| 川合 真一郎 | 1943年生, 京都大学農学部卒, 京大農博.
現在, 大阪市立環境科学研究所研究員. |
| 坂口 守彦 | 1939年生, 京都大学農学部卒, 京大農博.
現在, 京都大学食糧科学研究所助手. |
| 佐藤 守 | 1936年生, 鹿児島大学農学部卒, 京大農博.
現在, 京都大学農学部助教授. |
| 牧之段 保夫 | 1935年生, 京都大学農学部卒, 京大農博.
現在, 京都大学農学部助手. |
| 吉中 禮二 | 1937年生, 京都府立大学農学部卒, 京大農博.
現在, 京都大学農学部助手. |
| 山本 義和 | 1945年生, 京都大学農学部卒, 京大農博.
現在, 神戸女学院大学家政学部助教授. |



魚介類の微量成分その生化学と食品化学 定価 3200 円

昭和 56 年 6 月 15 日 初版 1 刷発行

編 者 池田 静徳
発行者 佐竹 久男
印刷所 祥文堂印刷

発行所

東京都新宿区三栄町 8
振替 (東京) 0-59600
Tel (359) 7371~5

株式
会社

恒星社厚生閣

© 1981

は じ め に

魚介類を人間の食料として利用する場合、その種類によって異なる体成分の特性に応じた漁獲物の処理や貯蔵、あるいは加工が必要とされるが、体成分の組成と性質はこれらの生物が生きているときの生理・生態・代謝の反映であることにまず注目しなければならない。もちろん、畜肉と魚介肉との相違に関しても同様である。このような観点から、本書は魚介類の生理・代謝の特性を最もよく反映すると考えられるエキス成分その他の微量成分について、それぞれの生理的意義、代謝、含有量、貯蔵中の変化および原料学的・食品学的性質を総合的に記述したものである。

微量成分としてまずとりあげた化合物は、遊離アミノ酸・トリメチルアミノオキシド・尿素などの非タンパク態窒素化合物、核酸関連物質、糖質、有機酸、揮発性化合物、ビタミンおよびミネラルである。このほかに重金属・農薬その他の環境汚染物質についても体内に蓄積されたこれらのいわゆる異物を体成分の一つとしてとらえ、蓄積・代謝機構を中心に記述した。また、魚肉の自己消化に重要な役割を有する筋肉プロテアーゼに関してもとくに章を設けて述べることにした。これらはいずれも重要な生理的役割を有する化合物、死後早期の生化学的变化に関与する成分、あるいは貯蔵・加工中に生成される物質であり、食品学的には味・香臭・色・テクスチャ・栄養価・安全性など食料としての品質を左右する要因物質である。

大学で水産化学を専攻する学生ばかりでなく、水産学部・学科に在籍する生物系の学生、および魚介類には比較的なじみの薄い農学系、理学系、家政系の学生にも“魚”とはどのようなものかを理解する一助となることを期待してできるだけ基礎的なところから解説するように努めた。同時に、この分野における研究者の役に立つことをも願って、各章ごとに主な文献をできる限り挙げることにした。

今回、分担執筆をお願いした諸氏は編者の主宰する“水産化学セミナー”の現メンバーおよびかつてのメンバーである。それぞれに中心的テーマをもって研究を続けながら、広い視野に立脚した水産科学者たらんことを目標としてい

はじめに

る同学の士ばかりである。各執筆者は個々の化学成分を分担することによって、魚を人間の側からばかりでなく魚自身の側からも観察しようという編者の趣旨に応じなければならなかった。もともと無理な注文といわねばならない。章によって重点のおき方が異なり、また若干の重複があるのはそのためである。これすべて編者の責任である。

本書は、魚介類の生化学と食品化学との境界領域、あるいは水産物の生産と利用との境界領域、に到達する道程のほんの一里塚である。今後さらに、本書ではとりあげなかった水分・タンパク質・脂質などの主成分についてはもちろん、他の微量成分たとえば色素・ホルモン・消化や代謝に関与する各種酵素・その他の特殊成分などについても、このような観点から総合的にとらえることによって、広く水産業の諸分野に貢献し得る“新しい水産化学”の体系化を図かりたいと念願している。諸賢の御批判を仰ぎたい。

昭和55年9月12日

編者 池田静徳

好評発売中

食品と容器の事典

缶詰技術研究会編

〔A5判・309頁・定価4800円〕

食品関連の技術者・研究者に必要な製造技術・機械・設備・容器・包装・原料・添加物・栄養・品質管理・衛生などの1624項目に詳細解説を付した新事典。

水産加工技術

太田冬雄著

〔A5判・334頁・定価3500円〕

水産資源の有効利用・製造コストの低減化・食物嗜好の変化に対処する新しい水産加工の在り方を製造原理・技術の側面より総点検する注目の新書。

イカの利用

須山・鴻巣・浜部・奥田著

〔A5判・232頁・定価2500円〕

イカ類の潜在資源量は大きく、また食味・加工適正等から注目を集める。このイカの資源・組織・化学的性質・鮮度保持・加工技術・栄養の知識を平易に解説する。

魚臭・畜肉臭

においの化学とマスキング

太田静行編

〔A5判・274頁・定価4000円〕

魚離れ現象の食止め策としての研究グループの成果を上梓するもので臭気本体の化学成分・抑臭・脱臭・マスキング技術・新調理法を科学と技術より検討する。

食品衛生学概論

天野慶之著

〔A5判・231頁・定価2000円〕

食品衛生行政は社会政策の一環であると天野博士は強く主張されその具体例をわが国食品衛生法の各条項に求め、豊富な事例を掲げて食品衛生法を解説する。

恒星社厚生閣

目 次

はじめに	(池田静徳).....	1
第1章 非タンパク態窒素化合物	(坂口守彦).....	2
§1. 非タンパク態窒素量		3
§2. アミノ酸		4
§3. ベタイン		10
§4. トリメチルアミンとその関連化合物		13
§5. グアニジン化合物		17
§6. イミダゾル化合物		22
§7. 尿 素		25
§8. その他		27
文 献		28
第2章 スクレオチドおよびその関連化合物	(池田静徳).....	32
§1. 魚介類組織のスクレオチド		34
1-1 肝(脾)臓のスクレオチド		34
1-2 魚類筋肉のスクレオチド		35
1-3 海産無脊椎動物筋肉のスクレオチド		36
§2. 魚筋肉の死後変化とスクレオチド		39
2-1 死後変化の概要		39
2-2 死後変化と ATP		40
2-3 魚筋肉の ATP 分解経路		42
2-4 生鮮度判定指標としての ATP 分解産物		44
§3. 海産無脊椎動物筋肉の ATP 分解経路		46
§4. 魚筋肉の NAD (H) および NADP (H)		48
文 献		50
第3章 炭水化物・有機酸	(池田静徳).....	52
§1. 炭水化物の体内分布		53
1-1 グリコーゲン		53

目 次

1-2	遊離の糖および糖リン酸	56
1-3	血 糖	57
1-4	ムコ多糖類を構成する単糖	57
§ 2.	炭水化物の代謝	58
2-1	解糖系および糖新生系	59
2-2	五炭糖リン酸回路	61
2-3	ウロン酸回路	62
2-4	グリコーゲン回路	63
2-5	クエン酸回路	64
§ 3.	魚筋肉の死後変化と解糖系	66
3-1	グリコーゲン分解経路	66
3-2	乳酸生成と魚肉の pH	66
3-3	魚肉の品質に及ぼす pH の影響	69
3-4	解糖中間体と加熱魚肉の褐変	71
§ 4.	海産無脊椎動物筋肉の解糖経路	73
4-1	軟体動物筋肉の解糖経路	73
4-2	甲殻類筋肉の解糖経路	75
§ 5.	有機酸	76
5-1	魚介肉の有機酸含有量	76
5-2	介類の味と有機酸	77
	文 献	79
第 4 章	魚筋肉プロテアーゼ	(牧之段保夫) 81
§ 1.	自己消化	81
§ 2.	筋肉プロテアーゼ	87
2-1	酸性プロテイナーゼ (カテプシン D あるいはカテプシン D 類似酵素)	89
2-2	中性プロテイナーゼ	93
2-3	アルカリ性プロテイナーゼ	97
2-4	エキソペプチダーゼ	102
	文 献	106

第5章 揮発性化合物	(吉中禮二)	110
§1. 生鮮魚介類およびそれらの貯蔵・加工品の揮発性化合物		110
1-1 揮発性含硫化合物		110
1-2 揮発性脂肪酸		113
1-3 揮発性含窒素化合物		114
1-4 揮発性カルボニル化合物		116
1-5 その他の揮発性化合物		120
§2. 魚介臭における揮発性化合物の役割		122
2-1 生鮮魚介臭		124
2-2 鮮度低下魚介臭		125
2-3 乾燥魚介臭		127
2-4 発酵魚介臭		128
2-5 煮熟魚介臭		129
2-6 焙焼魚介臭		130
2-7 焙乾魚介臭		130
§3. 魚介類の異臭に関連する成分		133
3-1 餌料由来の異臭成分		134
3-2 環境水由来の異臭成分		135
文 献		138
第6章 ビタミン	(佐藤 守)	143
§1. ビタミンA (レチノール, レチナール)		146
1-1 構造および化学的性状		146
1-2 ビタミンAの生理作用		147
1-3 ビタミンA欠乏症および要求量		148
1-4 魚介類のビタミンA含有量		148
§2. ビタミンD (エルゴカルシフェロール, コレカルシフェロール)		150
2-1 構造		150
2-2 ビタミンDの生理作用		150
2-3 魚類のビタミンD要求性		150

目 次

2-4	魚介類のビタミンD含有量	151
2-5	プロビタミンD	151
§ 3.	ビタミンE (トコフェロール, トコトリエノール)	152
3-1	構造および化学的性状	152
3-2	ビタミンEの生理作用	153
3-3	ビタミンE欠乏症および要求量	153
3-4	魚介類のビタミンE含有量	153
3-5	魚肉の保蔵とビタミンE	154
§ 4.	ビタミンK	156
4-1	構造および生理作用	156
4-2	ビタミンK欠乏症および要求量	157
§ 5.	ユビキノン (コエンザイムQ)	158
5-1	構造および化学的性状	158
5-2	ユビキノンの生理作用	158
5-3	魚介類のユビキノン含有量	159
§ 6.	ビタミンB ₁ (チアミン)	161
6-1	構造および化学的性状	161
6-2	ビタミンB ₁ の生理作用	161
6-3	ビタミンB ₁ 欠乏症および要求量	161
6-4	ビタミンB ₁ 分解酵素 (チアミナーゼ)	162
6-5	魚介類のビタミンB ₁ 含有量	162
6-6	水産加工および貯蔵中におけるビタミンB ₁ の消長	163
§ 7.	ビタミンB ₂ (リボフラビン)	163
7-1	構造および化学的性状	163
7-2	ビタミンB ₂ の生理作用	164
7-3	ビタミンB ₂ 欠乏症および要求量	164
7-4	魚介類のビタミンB ₂ 含有量	166
§ 8.	ビタミンB ₆ (ピリドキシン, ピリドキサル, ピリドキサミン)	167
8-1	構造および化学的性状	167
8-2	ビタミンB ₆ の生理作用	168

8-3	ビタミン B ₆ 欠乏症および要求量	168
8-4	魚介類のビタミン B ₆ 含有量	170
§ 9.	ナイアシン（ニコチン酸およびニコチンアミド）	171
9-1	構造および化学的性状	171
9-2	ニコチン酸およびニコチンアミドの生理作用	172
9-3	ニコチン酸欠乏症および要求量	173
9-4	魚介類のニコチン酸含有量	175
§ 10.	パントテン酸	176
10-1	構造および化学的性状	176
10-2	パントテン酸の生理作用	176
10-3	パントテン酸欠乏症および要求量	177
10-4	魚介類のパントテン酸含有量	177
§ 11.	葉酸（プテロイルグルタミン酸）	179
11-1	構造および化学的性状	179
11-2	葉酸の生理作用	179
11-3	葉酸欠乏症および要求量	180
11-4	魚介類の葉酸含有量	180
§ 12.	ビオチン	182
12-1	構造および化学的性状	182
12-2	ビオチンの生理作用	183
12-3	ビオチン欠乏症および要求量	184
12-4	魚介類のビオチン含有量	185
§ 13.	ビタミン B ₁₂ （シアノコバラミン）	186
13-1	構造および化学的性状	186
13-2	ビタミン B ₁₂ の生理作用	187
13-3	ビタミン B ₁₂ 欠乏症および要求量	188
13-4	魚介類のビタミン B ₁₂ 含有量	188
§ 14.	コリン	189
14-1	構造および化学的性状	189
14-2	コリンの生理作用	190

14-3 コリン欠乏症および要求量	190
14-4 魚介類のコリン含有量	191
§ 15. イノシトール (ミオ・イノシトール)	192
15-1 構造および化学的性状	192
15-2 イノシトールの生理作用	193
15-3 イノシトール欠乏症および要求量	193
15-4 魚介類のイノシトール含有量	194
§ 16. ビタミン C (L-アスコルビン酸)	196
16-1 構造および化学的性状	196
16-2 アスコルビン酸の代謝	196
16-3 アスコルビン酸の生理作用	199
16-4 アスコルビン酸欠乏症	200
16-5 魚類のアスコルビン酸要求量	200
16-6 魚介類のアスコルビン酸含有量	201
文 献	203
第 7 章 無機質	(山本義和) 209
§ 1. 無機質の生理的意義と体内含有量	209
1-1 元素の必須性判定法	209
1-2 水生動物における必須元素の含有量と生理機能	211
1-3 魚介類可食部の無機質含有量	214
§ 2. 魚類の無機質要求	215
2-1 無機質の吸収経路	215
2-2 養魚飼料に無機塩混合物添加の必要性	216
2-3 カルシウムおよびリンの必要性	217
2-4 鉄の必要性	220
2-5 マグネシウムの必要性	221
2-6 微量元素の必要性	222
§ 3. 食品衛生上有害な重金属	225
3-1 魚介類筋肉の重金属濃度	225
3-2 重金属の魚体内分布	229

3-3 マグロ筋肉における水銀の分布と存在形態	231
3-4 魚筋肉からの水銀除去法	231
§ 4. 魚介肉の変色および脂質酸化に及ぼす無機質の影響	232
4-1 変 色	232
4-2 脂質の酸化	233
4-3 ストラバイト	236
文 献	236
第 8 章 環境汚染物質 (川合真一郎)	240
§ 1. 水生生物の体内における各種汚染物質濃度	240
1-1 重金属	240
1-2 化学物質	243
§ 2. 生物濃縮	249
2-1 生物濃縮とは	249
2-2 濃縮係数	250
2-3 水界の汚染指標としての水生生物	253
2-4 水生生物の生理学的特性と汚染物質のとり込み	256
§ 3. 水生生物の体内における汚染物質の挙動および運命	259
3-1 重金属の生体内における化学形	259
3-2 メタロチオネイン	262
3-3 水銀のメチル化	265
3-4 化学物質の代謝	266
§ 4. 食品衛生学上の問題と今後の課題	272
文 献	274
索 引	277

魚介類の微量成分

その生化学と食品化学

第1章

非タンパク態窒素化合物

組織を熱水または適当な除タンパク剤で処理し、生じた沈殿物を取り去った溶液の中には様々な化合物が含まれている。これらをエキス成分 (extractives) と呼ぶ。この中で分子中に窒素をもつものが**非タンパク態窒素化合物** (non-protein nitrogenous compound) であり、大部分は低分子量のものである。

非タンパク態窒素化合物の一つ一つは水産動物の組織あるいは細胞内で物質のプール(pool)を形づくっている。こまかくみると、このプールはある物質の移入と移出の差から成り立っている。移入の側には、たとえば細胞外の体液からの搬入による供給や他物質からの合成およびタンパク質や核酸など高分子物質からの分解による供給がある。一方、移出の側には、細胞外の体液への放出による消失や他物質への分解および高分子物質への組み込みによる消失がある。この模様を図 1-1 に示した。この図において、移出の側も移入の側も生体

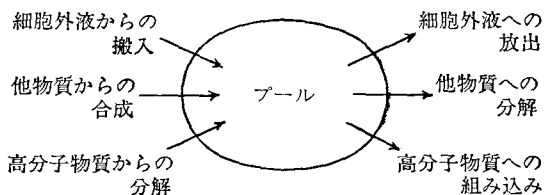


図 1-1 細胞内における非タンパク態窒素化合物のプール形成

内の調節作用によって厳密に制御されているから、動物の性、年齢、生理状態などが一定でありさえすれば、プールの大きさは常に一定に保たれることになる。したがって、このプールは動物の種によって固有の大きさをもつことになるので、古くから比較生化学的な見地から多くの関心が寄せられてきた。生理学的にみても、非タンパク態窒素化合物の中には重要なものが含まれており、それらは水産動物にとって浸透圧の調節やエネルギー供与など生命活動に不可

欠の役割を果たすことが知られている。

水産動物の組織に見い出される非タンパク態窒素化合物の中には食品にうま味を与えるものがあるところから、その成分分析には数多くの報告がみうけられる。また一方ではこの化合物の中には水産物の鮮度低下あるいは腐敗を特徴づけるものがあるので、現在でも食品貯蔵学的観点から研究が進められている。本章では、幾つか重要な非タンパク態窒素化合物をとりあげて、その生合成や代謝などをも含めて、上述の問題について解説する。

§ 1. 非タンパク態窒素量

個々の化合物について述べる前に非タンパク態窒素(non-protein nitrogen)の含有量について触れておかなければならない。非タンパク態窒素量というのはすべての非タンパク態窒素化合物に含まれる窒素の総和を示す量であり、水産動物の種類や組織などによって異なっている。

まず、新鮮な筋肉中の非タンパク態窒素量の種差について述べる。魚類では硬骨魚類の非タンパク態窒素量はマグロ、カツオ、サバなどのいわゆる赤身魚類に多く(500~800 mg/100 g)、マアジ、スズキなどの中間色魚類がこれにすぎ(350~500 mg/100 g)、タイ、ヒラメなどの白身魚類になるとさらに少なくなっている(200~350 mg/100 g)。一方、サメ、エイなどの軟骨魚類には著しく多く、赤身魚類の量のほぼ2倍にも達する¹⁾。また、哺乳類のクジラでは400~800 mg/100 g といったところである²⁾。

無脊椎動物のエビ、カニなど甲殻類には一般に多くの非タンパク態窒素量が含まれている(700~900 mg/100 g)¹⁾。軟体動物に含まれている量は種によって著しく異なる。イカの類には甲殻類とほぼ同量が見い出されているが、貝類では種によって著しく変動し、たとえばホタテガイではおよそ800 mg/100 g を含むが、淡水産のマルタニシやシジミでは白身魚類の量よりもはるかに少ない(70~120 mg/100 g)³⁾。

このように動物の種によって差が大きいため、脊椎動物と無脊椎動物との間で量の違いを一般的に論ずることは困難である。海産の魚類では軟骨魚の方が硬骨魚よりもこの量に富むということはできる。また分析例は少ないけれども、無脊椎動物では、海産のものは淡水産のものよりも量が多いようである。脊椎

動物、無脊椎動物ともに量が多い場合には、幾つかの特殊な物質が多量に含まれている。この点については各節の中でふれる。

非タンパク態窒素量の部位や組織による違いは表1-1に示してある。軟体類のアワビ、マガキ、およびスルメイカでは内臓と筋肉との間に差はみられない。赤身魚類のマサバでは筋肉とくに普通肉に量が多く、肝臓や血合肉には少ないようであるが、マアジ（中間色魚類）やスケソウ（白身魚類）では血合肉と普通肉との間に差はあまりない。

表1-1 水産動物の部位・組織別の非タンパク態窒素量^{3,4,5)} (mg/100g)

種 類	部位・組織	非タンパク態窒素
アワビ	内 臓	419 [438]
マガキ	内 臓	573 [348]
スルメイカ	内 臓	640 [509]
マサバ	肝 臓	202 [434]
	血 合 肉	391 [512]
マアジ	血 合 肉	325 [385]
スケソウ	血 合 肉	302 [293]

[]内は同時に定量された筋肉（魚類の場合は普通肉）中の含有量。

上述のような要因のほかに、非タンパク態窒素量は、当然のことながら、動物の年齢、性、種々の生理的要因などによっても変動することが考えられる。これらの詳細は今後の研究に待たなければならない。

§2. アミノ酸

非タンパク態窒素化合物のうち、アミノ酸 (amino acid) は種々の水産動物について分析の行われた例が多い。筋肉が主たる可食部であることと、通常では動物の体内で量的に大きな割合を占めていることなどの理由から、この組織を分析対象とした例が多い。表1-2に軟体類および甲殻類筋肉中のアミノ酸組成を示した。この表でみると、概してグリシン(glycine)、タウリン(taurine)、アルギニン(arginine)、アラニン(alanine)、およびプロリン(proline)が多いことがわかる。すでに前項でふれたように、甲殻類や一部の軟体類で非タンパク態窒素量が著しく多いのはこのような種類のアミノ酸含有量が高いことに原因があるといえよう。

甲殻類や軟体類を塩分濃度の異なった外囲環境に適応させると、動物の種に

表1-2 軟体類および甲殻類筋肉中の遊離アミノ酸含有量⁽⁴⁻¹⁰⁾ (mg/100 g)

	アサリ	ホタテガイ	アオリイカ	オウギガニ	クルマエビ	オキアミ
アスパラギン酸	21	3	(-)	15	(-)	52
スレオニン	13	35	9	30	13	54
セリン	24	55	27	158*	133	43
グルタミン酸	103	137	3	62	34	35
プロリン	16	80	749	239	203	217
グリシン	329	1950	831	190	1220	116
アラニン	130	132	181	173	43	106
バリン	14	21	3	20	17	63
メチオニン	11	22	7	9	12	34
イソロイシン	10	7	6	17	9	48
ロイシン	20	8	12	33	13	86
チロシン	16	3	8	20	20	48
フェニルアラニン	20	3	2	13	7	53
リジン	25	12	29	18	52	145
ヒスチジン	9	11	48	16	16	17
アルギニン	94	97	983	397	902	266
タウリン	664	769	160	50	150	206

(-) : 検出せず。* アスパラギン、グルタミン、およびサルコシンを含む。

表1-3 魚類(硬骨魚類・軟骨魚類)および鯨類筋肉中の遊離アミノ酸含有量^(9,14,15) (mg/100 g)

	アンコウ	ヒラメ	マフグ	マアジ	マサバ	キハダ	ネズミザメ	イワシクジラ
アスパラギン酸	2	(+)	1	1	(-)	1	7	1
スレオニン	23	4	10	15	11	3	7	3
セリン	12	3	4	3	6	2	10	7
グルタミン酸	17	6	4	13	18	3	12	1
プロリン	22	1	13	6	26	2	7	4
グリシン	63	5	20	10	7	3	21	4
アラニン	18	13	22	21	26	7	19	12
バリン	6	1	2	6	16	7	7	5
メチオニン	2	1	(+)	1	2	3	6	2
イソロイシン	2	1	2	1	7	3	5	2
ロイシン	5	1	3	5	14	7	8	4
チロシン	3	1	2	1	7	2	5	3
フェニルアラニン	3	1	1	1	4	2	4	2
リジン	65	17	128	54	93	35	3	4
ヒスチジン	5	1	1	289	676	1220	8	2
アルギニン	9	3	20	3	11	1	6	7
タウリン	75	171	123	75	84	26	44	4

(+) : 痕跡量, (-) : 検出せず。