

# 琉球大学学術リポジトリ

## 第2報

遊離糖および遊離アミノ酸の加熱前後における存在量の消長と揮発性カルボニル化合物生成に対する関係(食肉の風味成分に関する研究)(畜産学科)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 本郷, 富士弥, 加香, 芳孝, Hongo, Fujiya, Kako, Yoshitaka メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/4437">http://hdl.handle.net/20.500.12000/4437</a>

# 食肉の風味成分に関する研究

## 第2報 遊離糖および遊離アミノ酸の加熱前後における存在量の消長と揮発性カルボニル化合物生成に対する関係

本郷 富士弥\*・加香 芳孝\*\*

---

Fujiya HONGO and Yoshitaka KAKO: Studies on the compounds constituting meat flavor II. On the relations between the amount of free glucides and free amino acids existing in the various kind of meats before and after cooking and the generation of volatile carbonyl compounds

---

### I 緒 言

牛、豚および鶏などの食肉を加熱することによって、生肉中には含まれていない好ましい風味が、新たに生成されてくることは、よく知られている事実であるが、この様に加熱によって生成される肉の風味の前駆体は、主として生肉の水溶性区分にあり、おそらくこの区分中に含まれている糖とアミノ酸であって、加熱肉中に同定された比較的単純なカルボニル化合物は、主としてアミノカルボニル反応あるいは糖とアミノ酸が関与する他の相互反応によってその生成が説明づけられると考えられている。

たとえば、Wassermanら(16)は、牛肉を水抽出し、抽出液をカラムクロマトグラフィーによって、水溶性蛋白質、ペプチド、アミノ酸、糖類などに分離してそれぞれ加熱反応を行なった結果から、フレーバーの前駆物質は、水溶性の低分子物質で、その主成分がある種のグリコプロテインであることを指摘している。さらにMabroukら(11)は、ゲル濾過法で得た画分のなかでも最も肉の風味形成に関与している物質は2-デオキシ-D-リボースとシステイン酸およびメチオニンであると報告している。またWoodら(15)は、香気の原因は、アミノ酸と糖とによるMaillard反応によるものと考えを提出し、Macyら(8, 9)は、肉の抽出液を加熱するとアミノ酸の一部やリボースが減少するが、その事実と香気形成との関連を追求している。わが国では、稲神ら(6)が、豚肉を加熱したときに生ずる風味について研究し、香気の前駆物質は、肉の水溶性部分に存在する糖やアミノ酸などが主であると報告している。

本報では前報(5)に引き続き、各種食肉の加熱による風味生成に対し大きく関与すると考えられ

---

\* 琉球大学農学部畜産学科

\*\* 鹿児島大学農学部畜産製造学研究室

本論文の要旨は第23回西日本畜産学会大会(昭和47年11月)において報告した。

琉球大学農学部学術報告, 20: 245~261 (1973)

る, アミノカルボニル反応の主要反応因子, すなわち肉中の遊離糖および遊離アミノ酸の役割を調査するため, これら肉中での加熱前後における相対的な存在量の消長について検索し, 揮発性カルボニル化合物生成に対する関係を追求した。

## II 実験材料および方法

### 1. 実験材料

前報(5)とまったく同一の供試肉, すなわち牛, 豚および鶏(胸筋・後肢筋)の3種の家畜より採取したものを用いた。分析用肉試料の採取法には特に注意を払い, 前報(5)の揮発性カルボニル化合物の分析の場合に準じて実施した。

### 2. 実験方法

#### 1) 生肉および加熱肉中に存在する遊離糖の分離, 定量

生肉中に存在する遊離糖を分離するために, 挽肉とした生肉試料約10gを精秤し, 水20mlを加え, 10,000rpm, 5分間冷却しつつホモゲナイズした。次に水20mlを加え, 30分間冷室で攪拌し, メタノール500mlを徐々に加え攪拌後, 2~3分間室温に放置して濾過した。

次に, 加熱肉中に存在する遊離糖を分離するために, 試料肉10gを50ml容のニロフラスコに正確に秤取し, 水20mlを加え, 前報(5)第1図に示した装置と同称の装置を作成し, カルボニル化合物を捕集した場合と同様の条件で窒素ガスを通気させつつ加熱を行なった。加熱操作の終了後, 装置よりフラスコを取りはずし冷却して, 上に述べた方法と同称に20mlの水を加え, ホモゲナイズしたのち, メタノール500mlを加え濾過した。

生肉および加熱肉より得られたそれぞれの濾液に, 内部標準物質としてXyloseを添加, 減圧乾固後ベンゼンで脂肪および脂肪酸をくり返し抽出, 再び減圧乾固させたのち, 田村ら(13, 14)の方法に準拠してトリフルオロアセチル(TFA)誘導体法によるガスクロマトグラフィーを行なった。すなわち, ここで得られた乾燥残渣に, 水5mlを3回程度に使用しながら溶解し, Amberlite CG-120(H+), 12×13mmおよびAmberlite CG-4B(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), 12×30mmカラムを通過させて得られた溶出液を60°CのWater bath中で約0.5ml程度になるまで濃縮する。1%ナトリウムボロヒドリド(NaBH<sub>4</sub>)0.5mlを加え, 室温, 30分還元させて, これにAmberlit CG-120(H+)を発泡しなくなるまで加えたのち, 一旦濾過して樹脂を除き, 濾液を減圧乾固する。メタノール1ml加えて減圧乾固する操作を2, 3回繰り返したのち, 残渣に酢酸エチル0.1ml, 無水トリフルオロ酢酸(TFAA)0.1mlを加え, 室温で10分間放置, さらに窒素気流を用いて, 乾固し再び上記の反成試薬を加え, 15~30分反応させる。この1~2μlをガスクロマトグラフにかけた。

Table 1. Operating condition of Gas-liquid chromatography for free glucids in meat

Apparatus:	Shimazu GC-2C attached double flow controller, FID
Conditions:	Carrier gas: N <sub>2</sub> 25 ml/min Sensitivity: 10 <sup>2</sup> , Range V: 0.4 Chart speed: 5-10 mm/min
Column:	Glass, φ: 0.4×2000mm 2% XF 1105 on Chromosorb W, 60-80 mesh
Detector temp:	200° C
Column temp:	140° C

得られたクロマトグラムは、標品の Retention time により同定し、ピーク面積を半値巾法により測定し、添加した既知量の内部標準物質と比較することによって定量した。なお、ガスクロマトグラフィーの実施条件は、第1表に示した通りである。

## 2) 生肉および加熱肉中の遊離アミノ酸の分離、定量

挽肉とした生肉試料約10gおよび1.)において得られた加熱肉にそれぞれ約4倍容の95%エチルアルコールを加え、ブレンダーを用いて攪拌抽出後、ガラスフィルター(3G3)で濾過、濾液中のアルコールは減圧下で加温してできる限り除去、これにベンゼン約2mlを加えて脱脂する操作を数回くり返して得られた乾燥残渣に水10mlを加え、不溶解の部分は遠心分離により除去し、ほとんど乾固するに至らしめ、遊離アミノ酸分析用試料とした。

この試料をアミノ酸分析用の試料希釈液(pH2.2)のクエン酸緩衝液で10ml定容としこれを希釈してその1mlについてアミノ酸自動分析計により分析を行なった。

得られたクロマトグラムは、あらかじめ同一条件で分析した標準アミノ酸溶液(0.05μM)のクロマトグラムと比較し、溶出位置によりアミノ酸を定性し、またいわゆるHW法により各アミノ酸の含量を算出した。分析は、柳本LC-5S型アミノ酸自動分析計を使用し、分析条件は、第2表に示した通りである。

**Table 2. Operating condition of amino acid analyzer for free amino acids in meat**

Apparatus:	YANAGIMOTO Model LC-5S	
CONDITIONS:	LINE-1 (basic)	LINE-2 (acidic and neutral)
Column:	0.9×10cm	0.9×70cm
Stationary phase:	AMINEX A-4	AMINEX A-4
Mobil phase:	0.35N Citrate buffer (pH: 5.28±0.01)	0.2N Citrate buffer (pH: 3.25±0.01, 4.25±0.01)
Column press:	9-10kg/cm <sup>2</sup>	24-25kg/cm <sup>2</sup>
Temperature:	52° C	52° C
Flow rate:	Buffer solution 100ml/hr. Ninhydrin reag. 50ml/hr.	
Buffer change time:	72 min.	
Chart speed:	9 inch/hr.	

### III 実験結果および考察

#### 1. 牛、豚および鶏肉の加熱前後に存在する遊離糖について

供試した各食肉の加熱前後に存在する遊離糖のガスクロマトグラムを第1～第8図に、またこれより得られた各糖の測定結果は、第3表に示す通りである。

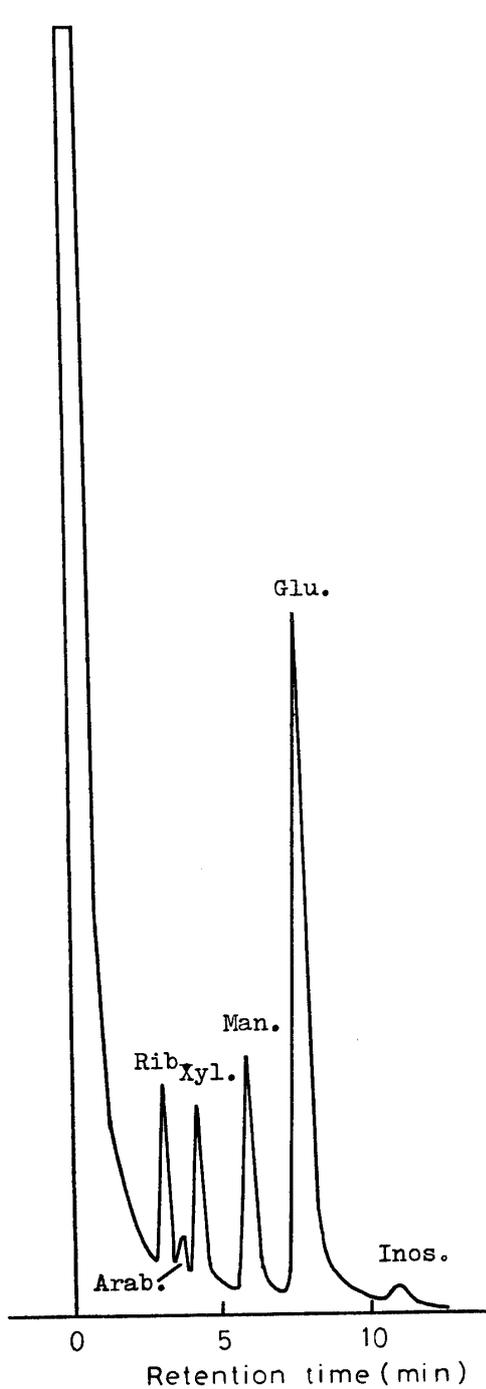


Fig. 1. Gas chromatographic separation of free glucides in fresh beef

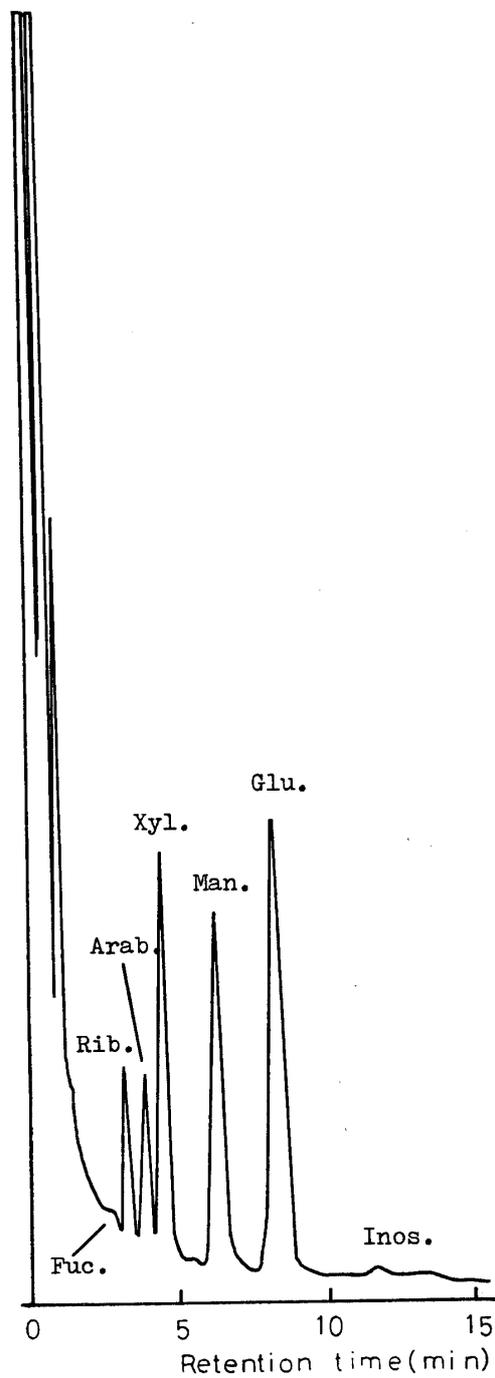


Fig. 2. Gas chromatographic separation of free glucides in cooked beef

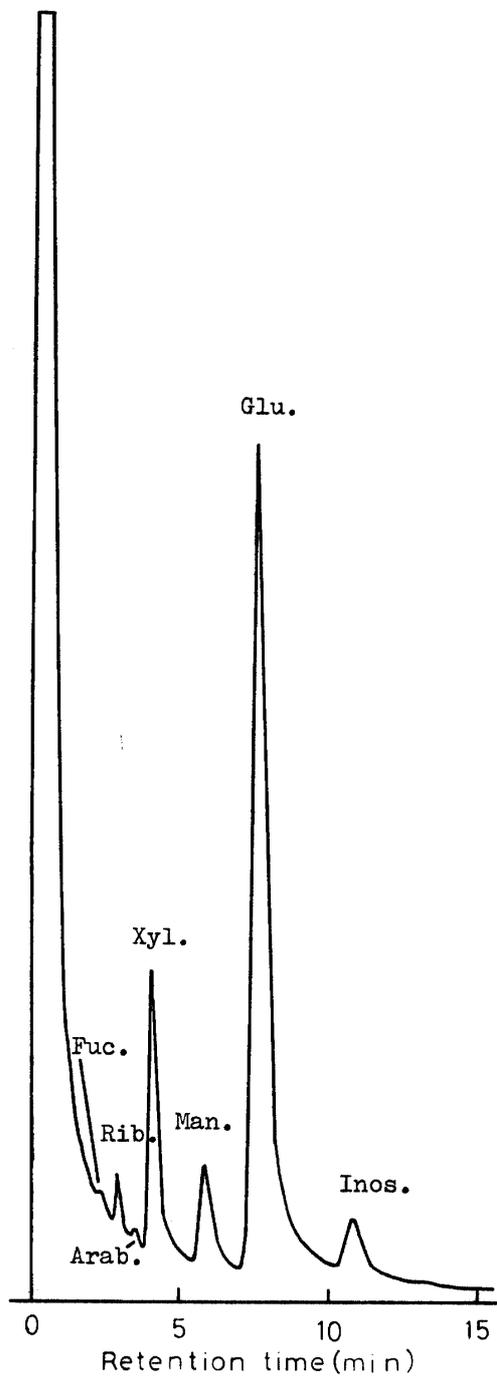


Fig. 3. Gas chromatographic separation of free glucides in fresh pork

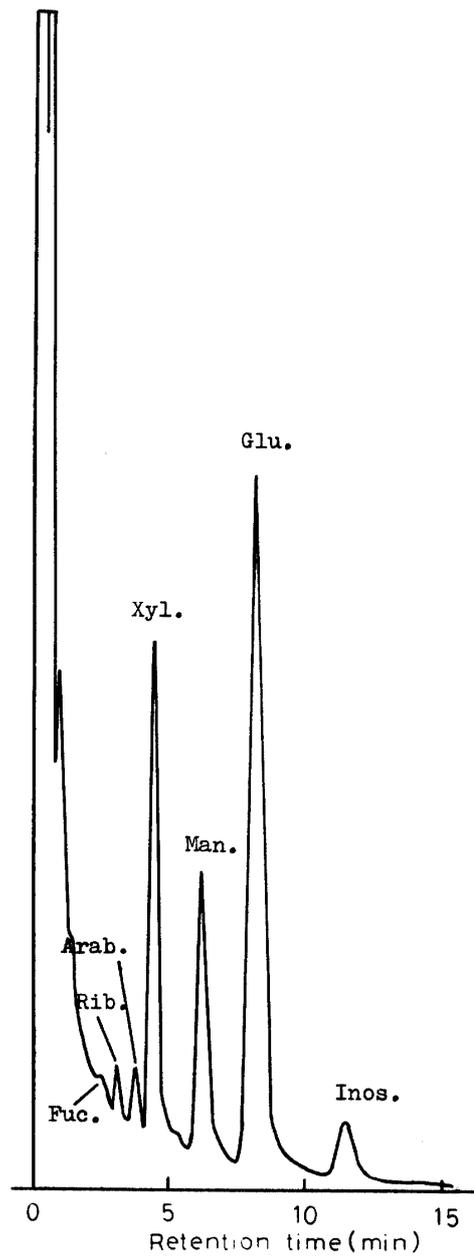
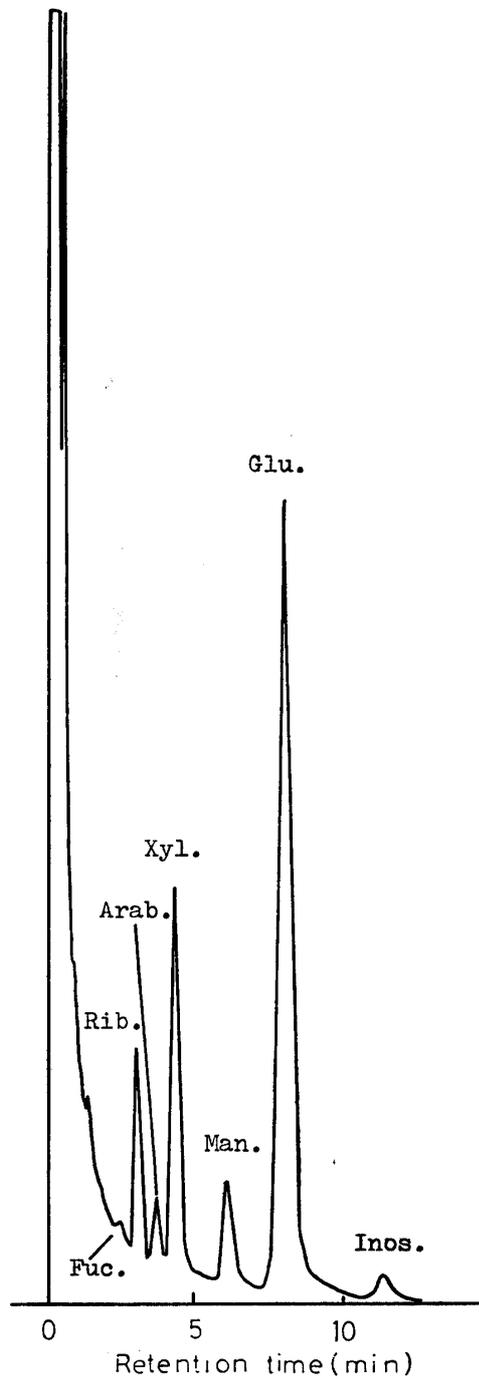
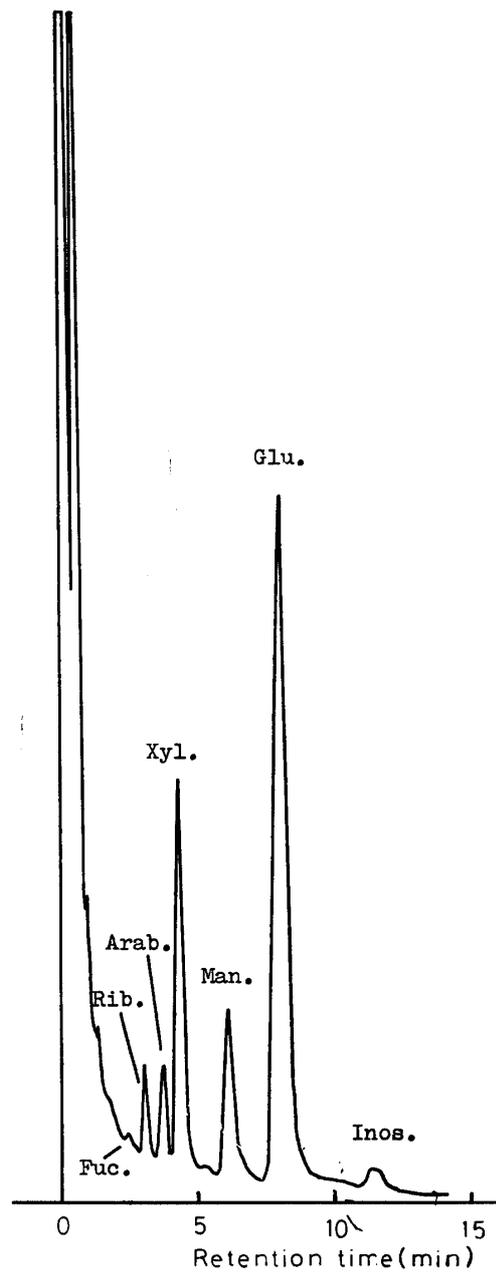


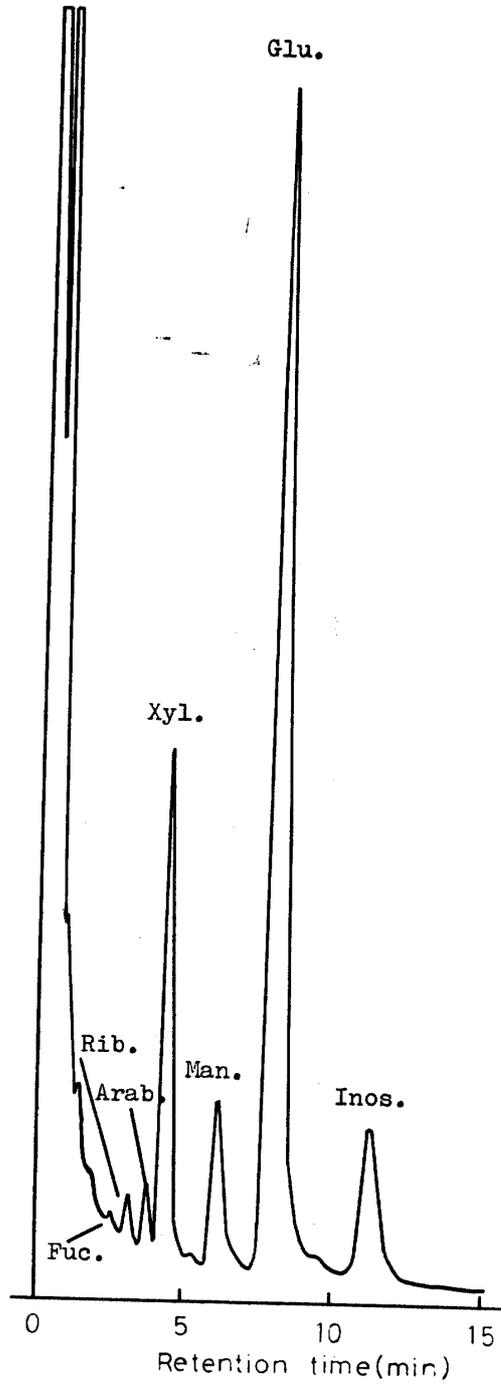
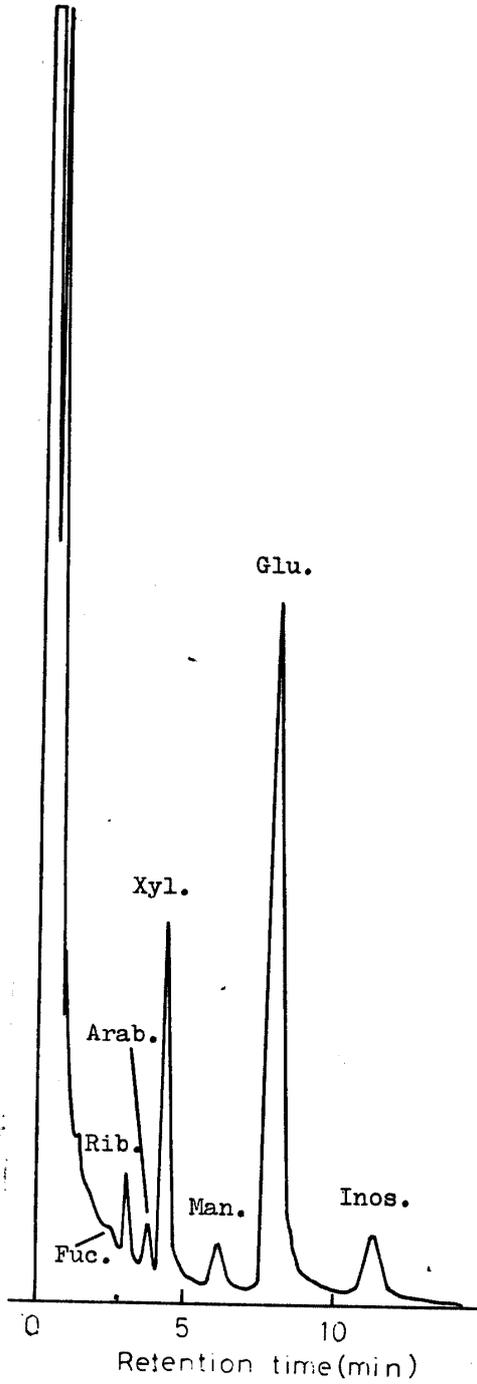
Fig. 4. Gas chromatographic separation of free glucides in cooked pork



**Fig. 5. Gas chromatographic separation of free glucides in fresh chicken breast meat**



**Fig. 6. Gas chromatographic separation of free glucides in cooked chicken breast meat**



**Fig. 7. Gas chromatographic separation of free glucides in fresh chicken thigh meat**

**Fig. 8. Gas chromatographic separation of free glucides in cooked chicken thigh meat**

この表から、生および加熱処理を行なったいずれの肉においても、フコース、リボース、アラビノース、マンノース、グルコースおよびイノシトールなどの存在が認められたが、その他に存在すると考えられるフラクトースおよびマルトースは検出することができなかった。この理由としては TFA 誘導体調製の際、糖を還元して糖アルコール TFA 誘導体とするためにフラクトースおよびマルトースは、この還元によってマンノースとグルコースとに分解される結果、同定することが不可能となるからであり、これらの糖類については、還元を行わずに直接揮発性誘導体とするトリメチルシリルエーテル (TMsi) 誘導体法 (7) によって確認されるものと考えられる。

**Table 3. Free glucid content found in unheated and heated beef, pork, chicken breast and thigh**

	Beef		Pork		Chicken			
	Unheated	Heated	Unheated	Heated	Breat		Thigh	
					Unheated	Heated	Unheated	Heated
Fucose	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace
Ribose	10.2	4.9	2.4	1.3	5.6	2.4	1.5	1.2
Arabinose	2.5	6.1	0.6	1.6	2.1	2.8	1.1	1.6
Mannose	32.1	22.6	9.1	13.3	8.2	9.9	3.0	7.8
Glucose	135.7	40.0	95.4	40.2	71.5	56.1	76.1	68.7
Inositol	5.5	trace	9.0	4.5	39.8	3.1	9.5	15.0
Total	186.0	73.6	116.5	60.9	127.2	74.3	91.2	94.3

These data were calculated on comparing the peak area of each glucid with that of Xylose used as internal standard in this experiment.

生肉および加熱肉ともに検出されたフコースは、いずれの肉中にも痕跡程度しか認められず定量することは不可能であった。リボースは、生肉、加熱肉ともに牛肉中に最も多く含まれ、それぞれ 10.2 mg%、4.9 mg% と豚肉中の含量の約 4 倍を示し、また鶏肉では、後肢筋よりもむしろ胸筋中に多く存在することが認められた。アラビノースは、リボースと同様、生肉、加熱肉いずれも牛肉中に最も多く認められ、それぞれ 2.5 mg% および 6.1 mg% であったが、いずれの肉中にも検出された糖類のうちでは最も少なく、加熱によってかなり遊離しやすいものと考えられた。同様に、マンノースも生肉、加熱肉ともに、牛肉中に最も多く、豚の生肉 9.1 mg% の約 4 倍量含まれ、鶏肉では、胸筋、後肢筋ともに少なく、胸筋中にやや多く存在することが認められた。

生肉および加熱肉中に存在する遊離糖のうちでは、グルコースがいずれの肉中にも圧倒的に多く、生肉では、牛肉中 135.7 mg%、豚 95.4 mg%、鶏肉では胸筋 71.5 mg%、後肢筋 76.1 mg% とわずかに後肢筋中に多く存在していた。生肉中に存在するイノシトールは、グルコースやマンノース含量とは反対に小動物ほど多く含まれる傾向を示し、牛肉では 5.5 mg% と最も少なく、鶏肉では、胸筋中に 39.8 mg% と後肢筋の約 4 倍量存在し、特に多く含まれることが注目された。

ここで、検出された各糖の生肉中の総量では、牛肉、鶏肉胸筋、豚肉および鶏肉後肢筋の順に高い値を示し、特に牛肉中には、グルコース、マンノースおよびリボースなどが多量に存在し、鶏肉では、胸筋、後肢筋いずれもイノシトール含量の多いことが特徴として認められた。さらに生肉、加熱肉を問わ

いずれの肉中にもグルコース含量が最も多く、このことは動物の死後変化として著名な、死後の筋肉内における嫌氣的グリコリシスの結果として貯蔵されていたグリコーゲンの急速な分解によるものと考えられる。さらにグルコースは、マンノースと共に大動物ほど量的に高い値を示す傾向が認められた。

**Table 4. Change of free glucid content from beef, pork, chicken breast and thigh after heating for 8 hrs.**

(%)

	Beef	Pork	Chicken	
			Breast	Thigh
Ribose	-52.0	-45.8	-57.1	-20.0
Arabinose	+144.0	+166.7	+33.3	+45.5
Mannose	-29.6	+46.2	+20.7	+160.0
Glucose	-70.5	-57.9	-21.5	-9.8
Inositol	-100.0	-50.0	-92.2	+57.9
Total	-60.4	-47.7	-41.6	+3.4

第4表は、第3表に示した各供試肉中のそれぞれの糖含量を100とした場合の加熱による変化率を示したものである。供試肉中のすべてのリボースは、加熱により減少することが認められ、牛、豚および鶏肉胸筋では約50%の減少率を示し、後肢筋の減少率が20%とわずかに低い値を示した。各供試肉いずれも、リボースおよびグルコースは減少することが認められ、その減少率はリボースに比べ牛、豚肉ともにグルコースの方がやや高い値を示したが、鶏肉ではむしろリボースの減少が著しかった。これに対し、アラビノースは加熱によりすべて増加することが認められ、その増加率は、鶏肉にくらべ牛、豚肉に顕著であった。またマンノースも牛肉以外は、すべて増加し、イノシトールは、牛、豚および鶏肉胸筋では減少することが認められたが、鶏肉の後肢筋では、むしろ約60%の増加が認められた。

各供試肉の加熱による増減率を相対的に比較してみると、牛、豚および鶏肉の順に高い減少率を示していたが、後肢筋では加熱により増加することが認められた。

以上の様に、各食肉中に存在する遊離糖類は、フレーバーの前駆物質としてアミノカルボニル反応に伴う食肉特有の香気の形成に極めて重要な影響を与えているものと考えられ、なかでも加熱によっていずれの食肉においても量的に高い値を示しながら損失を招いたグルコースおよびリボースは、食肉の風味の基本的な部分を形成する上からも特に重要な作用を有するのではないかと考えられる。このことは、リボースおよびグルコースがフレーバーの前駆体として重要であることを提唱しているMacyら(9)の報告に一致するものと考えられた。

## 2. 牛、豚および鶏肉の加熱前後に存在する遊離アミノ酸について

食肉中に存在する遊離アミノ酸は、遊離糖と共に食肉フレーバーの前駆体の基本部分をなすものと考えられていることは、前項で述べた通りである。ここでは、この遊離アミノ酸のアミノカルボニル反応に伴う食肉の加熱による香気形成に対する役割を調査するために、各供試肉の加熱前後における相対的な存在量の消長について検討を加えた。

牛肉の加熱前後における遊離アミノ酸含量を測定した結果は、第5表に示す通りである。生肉中には、ヒスチジンが最も多く、次いでアラニン、スレオニンおよびロイシンなどが比較的高い値を示した。これに対し、シスチン、タウリンおよびアスパラギン酸などは、特に低い値を示していた。

**Table 5. Free amino acid content in unheated and heated beef**

(mg%)

Free amino acid	Unheated	Heated	Change from unheated sample
Lysine	19.30	17.25	-10.6 (%)
Histidine	107.68	88.75	-17.6
Ammonia	5.04	9.84	+95.2
Arginine	16.03	11.50	-28.3
Taurine	3.50	3.75	+7.1
Aspartic acid	2.40	2.40	—
Threonine	37.40	12.39	-66.9
Serine	16.19	18.50	+14.3
Glutamic acid	18.54	19.72	+6.4
Proline	5.30	6.68	+26.5
Glycine	15.76	15.46	-1.9
Alanine	43.48	40.27	-7.4
Cystine/2	4.09	3.84	-6.1
Valine	18.98	17.81	-6.2
Methionine	14.03	12.83	-8.6
Isoleucine	20.99	20.20	-3.8
Leucine	28.86	28.33	-1.8
Tyrosine	15.53	2.86	-81.6
Phenylalanine	18.17	17.18	-5.5
Total	411.26	349.56	-15.0

加熱処理を行なうことによって、大部分のアミノ酸類の減少が認められ、なかでもチロシンの減少率は、81.6%と最も高い値を示し、次いで生肉中にも比較的少量に存在するスレオニン、66.9%またアラニン、28.3%の減少を示した。一方、プロリン、セリン、グルタミン酸およびタウリンなどは、増加することが認められ、特にプロリンの増加率26.0%が顕著であった。Macyら (12) は、牛肉における不揮発性成分の加熱前後 (77°C) における影響を調査し、加熱によって遊離アミノ酸の総量が増加すると云う結果を報告しているが、その理由として加熱時における蛋白質のHydrolysis、組織中のカタゼンあるいは他の蛋白分解酵素の作用などを指摘している。

しかしながら、本実験の結果では生肉中に存在する遊離アミノ酸の総量は、加熱 (98°C) することによって約20%の減少が認められ、Macyら (12) の結果とは一致しなかった。

Table 6. Free amino acid content in unheated and heated pork (mg%)

Free amino acid	Unheated	Heated	Change from unheated sample
Lysine	7.02	5.85	-16.7 (%)
Histidine	64.70	67.03	+3.6
Ammonia	3.47	8.14	+134.6
Arginine	3.66	1.39	-62.0
Taurine	10.89	8.51	-21.9
Aspartic acid	1.20	1.06	-11.7
Threonine	35.02	3.57	-89.8
Serine	14.19	3.99	-71.9
Glutamic acid	2.65	5.59	+110.9
Proline	12.01	6.68	-44.4
Glycine	18.92	18.17	-4.0
Alanine	27.53	28.51	+3.6
Cystine/2	2.89	2.40	-17.0
Valine	5.97	4.69	-21.5
Methionine	3.59	4.18	+16.8
Isoleucine	3.94	3.15	-20.1
Leucine	5.12	4.46	-12.9
Tyrosine	3.06	2.86	-6.5
Phenylalanine	2.48	2.31	-6.9
Total	228.30	182.54	-20.1

豚肉の加熱前後に存在する遊離アミノ酸類を測定した結果は、第6表に示した通りである。生肉中の含量は、ヒスチジンが最も高い値を示し、次いでスレオニンおよびアラニンの順であったが、これは牛肉中の含量とほとんど同様の傾向を示していた。また特に含量の少ないアミノ酸として、牛肉同様シスチンおよびアスパラギン酸さらにグルタミン酸などが認められたが、タウリンは、牛肉中のそれと比較してむしろ高い値を示していた。これらのほとんどのアミノ酸は加熱により牛肉の場合と同様に減少することが認められ、特に生肉中にも比較的多く存在するスレオニンの減少は、約90%と最も高い値を示し、次いでセリン、アルギニンおよびプロリンなどの順であった。これに対し、グルタミン酸、アラニンおよびヒスチジンなどは、逆に増加することが認められ、グルタミン酸の増加は生肉の約2倍となり最も高い値を示した。Macyら(9)は、加熱によるヒスチジンの増加はカルノミンおよびアンセリンなどのHydrolysisに基づくものであると報告している。豚肉における遊離アミノ酸の総量は、生肉中228.3mg%と牛肉中の324.7mg%と比較してかなり低い値を示していたが、加熱した肉では、185.5mg%であり、牛肉の加熱による減少率が15%であるのに対し、約20%とやや高い値が認められ、Macyら(9)が、牛肉の水溶性区分の透析物中の遊離アミノ酸を測定して加熱を行なった減少率とほとんど同

じ結果を示していた。

鶏肉の胸筋および後肢筋中に存在する遊離アミノ酸を測定した結果は、それぞれ第7表および第8表に示す通りである。生肉の胸筋中に存在する遊離アミノ酸は、ヒスチジンが最も多く、次いでスレオニン、セリン、グルタミン酸およびアラニンなどが比較的多く含まれていたが、後肢筋では、タウリン、スレオニンおよびアラニンなどの含量が高い値を示していた。胸筋および後肢筋において特に低い含量を示すアミノ酸として、シスチン、この他に胸筋ではタウリン、後肢筋ではイソロイシンおよびフェニルアラニンなどであった。加熱により牛および豚肉中の遊離アミノ酸の大部分は、減少することが認められたのに対し、鶏肉では、胸筋および後肢筋ともにほとんどが増加することが認められた。胸筋では増加率の高いアミノ酸として、リジン、グリシンおよびチロシンなどであり、後肢筋では、チロシン、セリンおよびフェニルアラニンなどであった。

**Table 7. Free amino acid content in unheated and heated chicken breast meat**

Free amino acid	Unheated	Heated	Change from unheated sample (mg%)
Lysine	16.67	36.26	+117.5 (%)
Histidine	88.44	104.27	+17.9
Ammonia	5.42	10.15	+87.3
Arginine	14.63	18.81	+28.6
Taurine	3.00	2.75	-8.3
Aspartic acid	13.04	17.30	+32.7
Threonine	25.02	15.96	-36.2
Serine	22.91	26.91	+17.5
Glutamic acid	21.78	27.95	+28.3
Proline	10.36	9.67	-6.7
Glycine	12.31	17.87	+45.2
Alanine	20.13	24.23	+20.4
Cystine/2	1.20	1.20	—
Valine	11.72	14.99	+27.9
Methionine	9.85	13.13	+33.3
Isoleucine	10.23	13.91	+36.0
Leucine	16.53	20.99	+27.0
Tyrosine	12.25	17.56	+43.3
Phenylalanine	9.25	11.89	+28.5
Total	324.74	405.80	+25.0

Table 8. Free amino acid content in unheated and heated chicken thigh meat

Free amino acid	Unheated	Heated	(mg%)	
			Change from unheated sample	
Lysine	7.02	9.65	+37.5	(%)
Histidine	12.41	15.21	+22.6	
Ammonia	3.41	8.45	+147.8	
Arginine	6.97	8.71	+25.0	
Taurine	41.05	47.06	+14.6	
Aspartic acid	17.57	22.36	+27.3	
Threonine	35.97	9.05	-74.9	
Serine	14.29	21.44	+50.0	
Glutamic acid	9.71	11.18	+15.1	
Proline	12.89	5.99	-53.5	
Glycine	10.66	12.16	+14.1	
Alanine	17.64	21.03	+19.2	
Cystine/2	1.20	—	—	
Valine	4.92	6.09	+23.8	
Methionine	4.49	5.67	+26.6	
Isoleucine	3.41	4.72	+38.4	
Leucine	5.77	8.13	+40.9	
Tyrosine	4.49	6.94	+54.6	
Phenylalanine	3.96	5.62	+41.9	
Total	217.82	229.46	+5.3	

このように、加熱によって増加したアミノ酸は水溶性あるいは不溶区性分に存在するペプチド類の Hydrolysis によるものとも考えられ、ある意味では発生する香気に深く関係していると思われる。しかしこのことが食肉特有の香気の差の形成に特別な影響をもたらすものであるかどうかは、今後さらに検討を重ねる必要があると思われる。

鶏肉では、加熱によって減少したアミノ酸類として、胸筋でタウリンおよびプロリン、後肢筋ではスレオニンおよびプロリンなどであった。これらの減少は、胸筋にくらべ後肢筋の方がやや高い値を示していた。胸筋および後肢筋において測定された遊離アミノ酸の総量は、生肉ではそれぞれ 324.7 mg% および 217.8 mg% であり、加熱肉ではそれぞれ 405.8 mg% および 229.5 mg% となり、生肉および加熱のいずれも、胸筋中に存在する遊離アミノ酸の方が、後肢筋中のそれと比較して高い値を示していた。これらの結果は、Miller ら (10) が、肉用種鶏および産卵鶏の胸筋および後肢筋中に存在する遊離アミノ酸を調査した結果とほぼ一致していた。

次に、供試した各食肉中に存在する遊離アミノ酸の総量は、生肉で牛肉が最も高い値を示し、次いで鶏肉胸筋、豚肉および鶏肉の後肢筋の順であった。加熱することによってアミノ酸の減少が認められた

のは、牛および豚肉であり、加熱による減少率は、それぞれ15%および20%とほぼ近似した値を示すことが認められたのに対し、鶏肉では逆に、胸筋および後肢筋ともに増加することが認められ、これらの増加率はそれぞれ24.9%および5.3%であった。また各肉いずれにおいても、ヒスチジン、アラニンおよびスレオニンなどが量的に多く含まれていたが、アスパラギン酸およびシスチンなどは、比較的低含量で存在していた。

各供試肉中に存在する遊離アミノ酸のうちで、香気形成に最も重要な特定のアミノ酸を検出することが、今後の問題の一つと考えられ、遊離糖と共にフレーバーの前駆体として、香気形成に最も関係の深い成分の一つであり、これにはペプチド類もまた重要な役割を演じているものと考えられる。

### 3. 牛、豚および鶏肉中に存在する遊離糖および遊離アミノ酸の加熱前後における存在量の消長と揮発性カルボニル化合物生成との関係について

一般に食品の加熱による揮発性カルボニル化合物の生成には、その食品中に存在するアミノ酸や糖との加熱反応によるアミノカルボニル反応に由来する場合と遊離脂肪酸やトリグリセリドの加熱分解などに由来する二つの場合が主として考えられている。

食肉の加熱による香気成分形成の基本となる前駆体も、生肉中に存在するアミノ酸と糖であると考えられており(1, 8, 9, 11, 15, 16, 18), たとえば加熱した食肉の揮発性物質の中に同定された比較的単純なカルボニル化合物, アルコール, 酸, 含窒素化合物および含硫化合物などは, アミノカルボニル反応を根拠にして, あるいはアミノ酸と糖の含む他の相互反応によるかして, その生成が説明つけられるものと考えられている。たとえば, Casyら(2)は, グルコースと個々のアミノ酸の混合物をボイルすることによって揮発性カルボニル化合物や揮発性硫黄化合物の存在を認めている。肉の脂肪部に由来する揮発性カルボニル化合物としてHornsteinおよびCroweら(3, 4)は, 牛の脂肪を酸素と接触させずに加熱した場合と空気中で加熱した場合とでは, 両者の間に差のあることを指摘して, 結局脂肪が, 空気中で加熱されたときに分解し, 特有のカルボニル化合物を生じ, 香気形成への重要なファクターとなることを報告している。また最近, Yamatoら(17)は, 窒素気流中で150°Cに加熱された牛脂から約10種のカルボニル化合物を同定し, これらの化合物が, 別にアミノカルボニル反応によって生成されたカルボニル化合物との相互作用によって牛肉固有の香気成分形成に貢献していることを示している。このように脂肪は, 脂溶性化合物の貯蔵庫として作用し, これらの加熱による揮発, あるいは酸化などによってカルボニル化合物が官能的に有意な量に生成し, 特徴ある香気を形成する一助となるものと考えられる。前報(5)において供試した各食肉より得られた揮発性のカルボニル化合物は, Yamatoら(17)の同定したほとんどのカルボニル化合物を含んでいることが推定され, 各供試肉のいずれもその存在の状態は, 質的, 量的にほとんど同様の傾向を示すことが認められた。本実験においては, 牛および豚肉中に存在する遊離アミノ酸は, 加熱によってほとんどが減少することが認められたのに対し, 鶏肉では, そのほとんどが増加することが認められた。また, 牛および豚肉中に存在する遊離糖は, 生肉中の含量が比較的高く, かつ加熱による損失率も高いグルコースおよびリボースが, アミノカルボニル反応に伴うカルボニル化合物の生成に大きく貢献しているものと考えられる。鶏肉では, グルコースの含量が, 牛および豚肉中のそれと比較して非常に低い値を示し, またイノシトールの含量の高いことが特徴として認められ, さらには若干の高沸点カルボニル化合物の存在が推定されたこと(5)などから, 生成するカルボニル化合物は, 鳥類としての脂肪の性質が大きく影響されるものと考えられる。

以上のことから, 前報(5)で得られた揮発性カルボニル化合物も, アミノカルボニル反応および脂肪の分解反応などに由来するものであり, この両者の反応によって生成される香気は, 相乗的に作用することによって, それぞれ特有の香気を展開させるのに重要な貢献をしているものと考えられる。

## IV 要 約

屠殺後同一条件で処理した牛、豚および鶏肉などの加熱時に形成される香氣成分の前駆体の基本部分をなすと考えられる遊離糖および遊離アミノ酸の加熱前後における相対的な存在量の消長について調査し、揮発性カルボニル化合物生成に対する関係を追求した。

遊離糖は、田村らの方法に準拠してトリフルオロアセチル (TFA) 誘導体法によりガスクロマトグラフを用いて定量し、遊離アミノ酸は、アミノ酸自動分析計により分析を行なった。

加熱前後に存在する遊離糖として、いずれの肉中にもフコース、リボース、アラビノース、マンノース、グルコースおよびイノシトールなどが検出された。

生肉中に存在する遊離糖の総量は、牛、鶏胸筋、豚および鶏後肢筋の順であり、特に牛肉中には、グルコース、マンノースおよびリボースが多く、鶏肉では、胸筋、後肢筋のいずれも牛および豚肉にくらべイノシトールが多く存在していた。また、各食肉とも、グルコース含量が最も高い値を示し、マンノースと共に大動物ほど高い値を示す傾向が認められ、加熱によってグルコースおよびリボースの減少が顕著に認められた。

加熱前後に存在する遊離アミノ酸を測定した結果、その総量は生肉では牛肉が最も高く、次いで鶏胸筋、豚および鶏後肢筋の順であった。またいずれの肉中にもヒスチジン、アラニンおよびスレオニンなどが量的に多く、一方、アスパラギン酸およびシスチンなどは、比較的低含量で存在していた。

加熱により、牛および豚肉中に存在するアミノ酸のほとんどは、減少することが認められ、特に牛肉では、スレオニンおよびチロシン、豚肉ではスレオニンおよびセリンの減少が著しかった。これに対し鶏肉では、いずれもプロリンおよびチロシンの減少が認められたこと以外、ほとんどのアミノ酸の増加が認められた。

以上のことから、牛および豚肉中のグルコースおよびリボースは、生肉中の含量が比較的高く、また加熱による損失も大であることから、アミノカルボニル反応に伴う基本的な香氣の形成に大きく貢献しているものと考えられた。これに対し鶏肉では、グルコース含量が低く、加熱による損失も低いこと、加熱により遊離アミノ酸のほとんどが増加すること、さらには若干の高沸点カルボニル化合物の存在が推定されたことなどから、生成するカルボニル化合物は、脂肪の性質に由来する影響が大であると考えられた。

本研究に際し、有益な御指導御助言を賜りました鹿児島大学農学部小島正秋教授に心から感謝の意を表します。なお、アミノ酸分析の実施に便宜を与えられた同大学農学部福永隆生助教授にも厚く御礼を申し上げます。また、貴重な牛肉試料を心よく提供して下さった鹿児島県畜産試験場長、故川原善之技師、同試験場、安田三郎技師、豚肉試料を提供して下さった鹿児島県養豚試験場、横山豪郎技師ならびに鶏肉試料を提供して下さった鹿児島県養鶏試験場、持田行盛技師の皆様にも厚く御礼申し上げます。

## 文 献

1. Batzer, O. F., Santoro, A. J., Tan, M. C. and Landman, W. A. 1962 Beef flavor. Identification of some beef flavor precursors, *J. Agr. Food Chem.*, **10** : 94~96
2. Casey, J. C., Self, R. and Swin, T. 1965 Factors influencing the production of low-

- boiling volatiles from foods, *J. Food Sci.*, **30** : 33~34
3. Hornstein, I., Crowe, P. F. and Sulzbacher, W. L. 1960 Constituents of meat flavor: beef, *J. Agr. Food Chem.*, **8** : 65~67
  4. ————, ———— 1960 Flavor studies on beef and pork, *J. Agr. Food Chem.*, **8** : 494~498
  5. 本郷富士弥, 小島正秋 1973 食肉の風味成分に関する研究, 第1報 揮発性カルボニル化合物について, *琉大農学報*, **20**: 229~243
  6. 稲神馨, 山本以知彦 1966 食品の加熱香気 (1) 豚肉香気の前駆物質, *九大農学芸*, **22**: 241~250
  7. 池田徳治 1968 蛋白質核酸酵素 (別冊) 生物化学実験法 XI糖質実験法, P49~59共立出版
  8. Macy, R. L., Naumann, H. D. and Bailey, M. E. 1964 Water soluble flavor and odor precursors of meat. I. Qualitative study of certain amino acids, carbohydrates, non-amino acid nitrogen compounds, and phosphoric acid esters of beef, pork and lamb, *J. Food Sci.*, **29** : 136~141
  9. ————, ————, ———— 1964 Water soluble flavor and odor precursors of meat. II. Effects of heating on amino nitrogen constituents and carbohydrates in lyophilized diffusates from aqueous extracts of beef, pork and lamb, *J. Food Sci.*, **29** : 142~148
  10. Miller, J. H., Dawson, L. E. and Bauer, D. H. 1965 Free amino acid content of chicken muscle from broilers and hens, *J. Food Sci.*, **30** : 406~411
  11. Mabrouk, A. F., Jarboe, K. and O'Connor, E. M. 1969 Water soluble flavor precursors of beef. Extraction and fractionation, *J. Agr. Food Chem.*, **17** : 5~9
  12. Macy, R. L., Naumann, H. D. and Bailey, M. E. 1970 Water soluble flavor and odor precursors of meat. 5. Influence of heating on acid-extractable nonnucleotide chemical constituents of beef, lamb and pork, *J. Food Sci.*, **35** : 83~87
  13. Tamura, Z. and Imanari, T. 1957 Nanogram order analysis of sugars by gas liquid chromatography, *Chem. Pharm. Bull.*, **15** : 246~247
  14. 田村善蔵 1959 第9回島津ガスクロマトグラフィー講座実習テキスト, 糖およびアミノ糖のガスクロ分析 P13~15
  15. Wood, T. 1961 The browning of ox-muscle extracts, *J. Sci. Food Agr.*, **12** : 61~69
  16. Wasserman, A. E. and Gray, N. 1965 Meat flavor. I. Fractionation of water-soluble flavor precursors of beef, *J. Food Sci.*, **30** : 801~807
  17. Yamato, T., Kurata, T., Kato, H. and Fujimaki, M. 1970 volatile carbonyl compounds from heated beef fat, *Agr. Biol Chem.*, **34** : 88~94
  18. Zaika, L.L., Wasserman, A. E., Monk, C. A. and Salay, J. 1968 Meat flavor. 2. Procedures for the separation of water-soluble beef aroma precursors, *J. Food Sci.*, **33** : 53~58

### Summary

Changes in relative amounts before and after cooking of free glucides and free amino acids existing in the meats of beef, pork, chicken breast and thigh meat treated under the same conditions after slaughter and considered to constitute basic portions of the precursor of flavor due to cooking were studied and the relation to the formation of volatile carbonyl compounds was pursued.

Free glucides were determined, in accordance with the method of Tamura et al., by the trifluoroacetic acid derivative process and in applying gas chromatography, while free amino acids were analyzed by means of an automatic amino acid analyzer.

As free glucides existing before and after cooking, fucose, ribose, arabinose, mannose, glucose and inositol were detected in all the meats.

The total amount of free glucides existing in raw meats was largest in beef followed by chicken breast muscle, pork and chicken thigh meat in this order, with beef being high in the content of glucose, mannose and ribose, while chicken, both breast and thigh meat, contained more inositol in comparison with beef and pork. On the other hand, in each meat the glucose content showed the highest value, indicating along with mannose a trend of higher values in larger animals, while a marked decrease in glucose and ribose due to cooking was observed.

As a result of measurement of free amino acids existing before and after cooking their total amount in raw meats was largest in beef followed chicken breast meat, pork and chicken thigh meat in this order. Further, histidine, alanine and threonine, etc. were larger in quantity in any meats, while aspartic acid and cystine, etc. were existing in a relatively low content.

Most amino acids existing in beef and pork were found to decrease by cooking and especially the decrease of threonine and tyrosine was conspicuous in beef and that of threonine and serine in pork. On the other hand, in chicken, except a decrease observed in proline and tyrosine, most amino acids were found to increase.

From the abovementioned it is considered that glucose and ribose in beef and pork being relatively high in content in raw meats and large in loss due to cooking are contributing greatly to the formation of basic flavor following aminocarbonyl reaction. On the other hand, in chicken, glucose was found to be low in content and loss due to cooking, most amino acids increased due to cooking and further the existence of certain carbonyl compounds with a high boiling point could be assumed, from which it is considered that the influence originating from fat is great on the generation of carbonyl compounds.