

市販品と同じ条件で冷蔵したカキむき身の核酸関連物質 および有機酸の変化

谷本昌太・青山康司・岡崎 尚

Changes in ATP and its related compounds and organic acid in oyster soaked in salt water at 3 °C

Shota TANIMOTO, Yasushi AOYAMA and Takashi OKAZAKI

Shucked oysters were soaked in the same weight of salt water as them and stored at 3 °C for 10 days to investigate changes in ATP and its related compounds and organic acid in the whole body and its adductor muscle under the distribution. In the whole body, the total amounts of ATP and its related compounds and AMP hardly changed throughout the storage period, while ATP and ADP decreased rapidly. In the adductor muscle, total amounts of ATP and its related compounds, ATP, ADP, AMP and IMP decreased rapidly during 1 day of storage and thereafter slowly decreased. Succinate in the whole body increased throughout the storage period, while acetate in the whole body and adductor muscle increased remarkably after 4 days of storage. A.E.C value in the whole body decreased linearly during storage. Succinate, acetate and A.E.C value in the whole body and acetate in the adductor muscle were useful for freshness indices of the shucked oyster soaked in salt water.

カキは、我が国で最も多く食される貝類の一つである。冷蔵品の流通は、殻付きまたはむき身で行われ、むき身の場合、その構造が軟弱なため海水中にカキを浮かべるという独特の方法がとられる。そのため、むき身は、流通中もある程度の期間、生存しているといわれている¹⁾。

漁獲後の貝類のエキス成分の冷蔵中における変化に関する研究のほとんどは、死後の変化についてである²⁻¹⁰⁾。一方、生きた状態(殻付き)で流通している貝類のエキス成分の変化についてはハマグリ²⁾、アサリ³⁾、ホタテガイ^{4,5)}について報告されている。Yokoyama et al.¹¹⁻¹³⁾は、カキを器官毎に分けてそれぞれの核酸関連物質の冷蔵中の変化について広範に調べ、その鮮度指標への応用を報告している。また、Murata et al.¹⁴⁾は、カキのむき身の非タンパク態窒素、トリメチルアミンおよび遊離アミノ酸の変化について報告している。前者は、カキを脱殻後、直ちに各器官ごとに切断して貯蔵しており、死後のエキス成分の変化を測定している。また、後者は、カキのむ

き身を気中に冷蔵した条件で、死後のエキス成分の変化を測定している。したがって、これらの結果は、実際に流通しているカキのむき身の冷蔵条件と異なっているため、冷蔵・流通中のむき身のエキス成分を表しているとは言えない。

そこで、本研究では、実際の流通方法を参考にして、脱殻直後のカキのむき身を海水中に10日間冷蔵(3 °C)し、核酸関連物質および有機酸の変化を調べ、さらにこれらの鮮度指標としての適用の有無を考察した。

実験方法

1. 試料

試料としては、1999年2月に広島湾で2年間養殖されたカキ *Crassostera gias* を広島市内の養殖業者から購入して用いた。カキは、前日に水揚げされ、次亜塩素酸ナトリウムで殺菌された清浄海水で一夜蓄養された。カキは

熟練者によりむき身にされ、直ちに、清浄海水中で冷蔵し、研究室に持ち帰った。

2. 貯蔵方法

むき身を同重量の冷清浄海水で洗浄し、むき身3個を同重量の冷清浄海水とともにガラス容器に入れて、密封し3℃で0～10日間貯蔵した。なお、むき身は、貯蔵7日目で官能的に初期腐敗の状態に達した。

3. 分析方法

生菌数の測定は、カキむき身3個に10倍重量の滅菌生理食塩水を加え、ストマッカーで混合均一化後、標準寒天培地(日水製薬(株)製)を用いて行った。なお、むき身カキを3℃で貯蔵したため、培養条件は、7℃で10日間とした¹⁵⁾。pHの測定はpHメーターにより測定した。

カキ全体(以下むき身)と閉殻筋中のエキス成分は、過塩素酸を用いて抽出した¹¹⁾。核酸関連物質の分析は、Yokoyama et al.の方法¹¹⁾に従った。有機酸の分析は、日立製作所(株)製のHPLCを用いた有機酸分析システムにより行った。

4. 化学的鮮度指標の計算

$K^{16)}$ 、 $K^{11)}$ およびA.E.C値¹⁷⁾は次式より算出した。

$$K \text{ 値}(\%) = (\text{HxR} + \text{Hx}) / (\text{ATP} + \text{ADP} + \text{AMP} + \text{IMP} + \text{HxR} + \text{Hx}) \times 100$$

ここで、ATPはアデノシン3リン酸、ADPはアデノシン2リン酸、AMPはアデノシン1リン酸、IMPはイノシン酸、HxRはイノシン、Hxはヒポキサンチンを示す。

$$K' \text{ 値}(\%) =$$

$$(\text{IMP} + \text{HxR} + \text{Hx}) / (\text{ATP} + \text{ADP} + \text{AMP} + \text{IMP} + \text{HxR} + \text{Hx}) \times 100$$

$$\text{A.E.C 値}(\%) = 1/2(2\text{ATP} + \text{ADP}) / (\text{ATP} + \text{ADP} + \text{AMP}) \times 100$$

実験結果および考察

1. 核酸関連物質の変化

カキむき身の冷蔵中における核酸関連物質の変化を図1に示す。貯蔵前の核酸関連物質の総量は $3.55 \mu\text{mol/g}$ で貯蔵中にほとんど変化しなかった。AMPは貯蔵前の $1.30 \mu\text{mol/g}$ から貯蔵中にほとんど変化しなかった。ATPおよびADPは貯蔵前の 0.66 と $1.21 \mu\text{mol/g}$ から貯蔵10日目にそれぞれ 0.07 と $0.45 \mu\text{mol/g}$ に大きく減少した。IMPは貯蔵前の $0.24 \mu\text{mol/g}$ から貯蔵4日目の $0.94 \mu\text{mol/g}$ まで増加し、その後貯蔵7日目まで減少し、それ以降ほとんど変化しなかった。HxRは貯蔵前の $0.07 \mu\text{mol/g}$ から

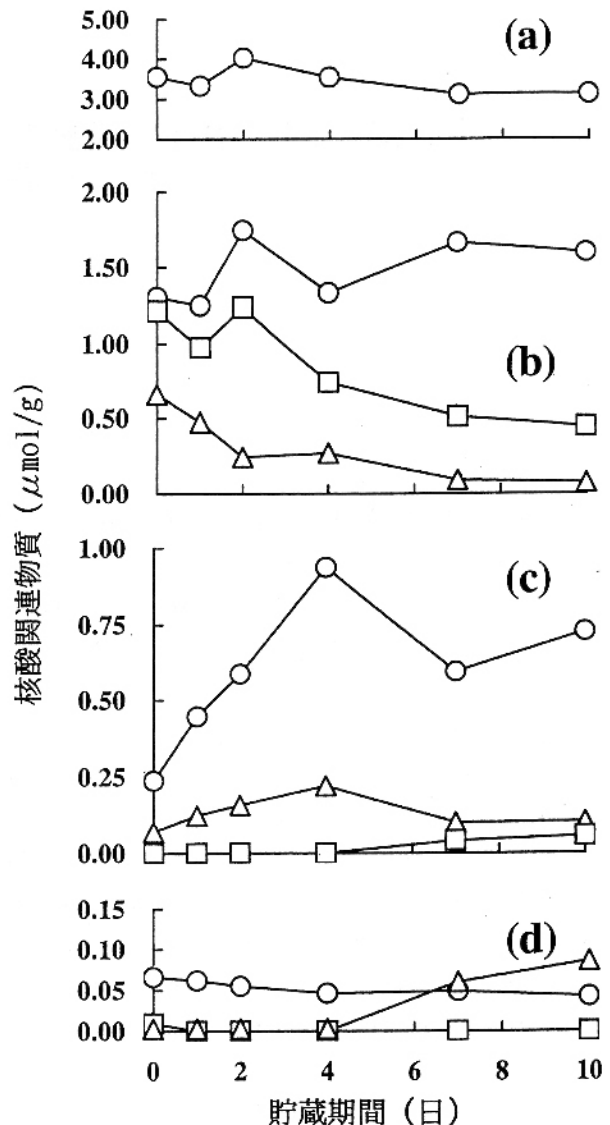


図1 カキむき身の冷蔵中における核酸関連物質の変化

a: ○, 核酸関連物質の総量; b: ○, AMP; △, ATP; □, ADP; c: ○, IMP; △, イノシン; □, ヒポキサンチン; d: ○, キサンチン; △, アデニン; □, アデノシン

カキのむき身は海水中に3℃で貯蔵した。

貯蔵中にほとんど変化しなかった。ヒポキサンチンおよびキサンチン(以下Xt)は、貯蔵4日目まで不検出でその後増加し、貯蔵10日目にそれぞれ $0.06 \mu\text{mol/g}$ と $0.09 \mu\text{mol/g}$ になった。アデノシン(以下ADR)は貯蔵中にほとんど検出されず、アデニン(以下AD)は貯蔵期間を通じてあまり変化しなかった。Yokoyama et al.¹¹⁾は、カキを器官ごとに分離し、それぞれを別々に貯蔵したときの核酸関連物質の変化を報告している。この報告における個別の器官の核酸関連物質の変化からむき身の核酸関連物質の変化パターンを推測すると、報告では貯蔵中に

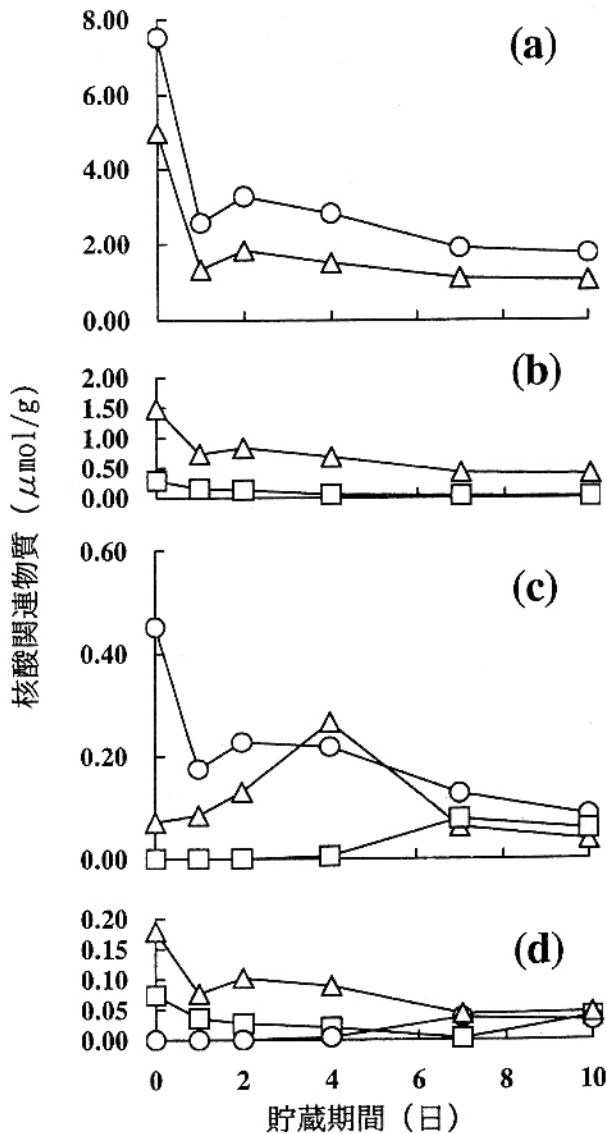


図2 カキむき身の冷蔵中における閉殻筋中の核酸関連物質の変化
 a: ○, 核酸関連物質の総量; △, AMP; b: ○, ATP; △, ADP; c: ○, IMP; △, イノシン; □, ヒポキサンチン; d: ○, キサンチン; △, アデニン; □, アデノシン
 冷蔵条件は、図1と同じ。

HxRが増加するのに対して、本研究ではHxRの大きな変化は認められなかった。

次に、カキむき身の冷蔵中における閉殻筋中の核酸関連物質の変化を図2に示す。総量は冷蔵前の7.53 $\mu\text{mol/g}$ から冷蔵1日目で2.58 $\mu\text{mol/g}$ (冷蔵前の約1/3)に急激に減少し、その後も減少して冷蔵10日目で1.74 $\mu\text{mol/g}$ (冷蔵前の約1/4)になった。ADP, AMP, IMPは総量と同様に、それぞれ冷蔵前の1.49, 4.98, 0.45 $\mu\text{mol/g}$ から冷蔵1日目で0.74, 1.32, 0.17 $\mu\text{mol/g}$ に急激に減少し、その後もゆっくりと減少して冷蔵10日目で0.40, 1.03, 0.08

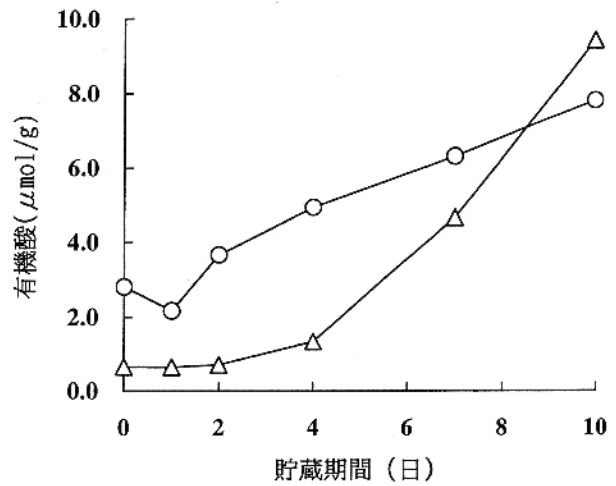


図3 カキむき身の冷蔵中における有機酸の変化

○, コハク酸; △, 酢酸
 冷蔵条件は、図1と同じ。

$\mu\text{mol/g}$ になった。ATPは冷蔵前の0.29 $\mu\text{mol/g}$ から連続的に減少して冷蔵10日目で0.02 $\mu\text{mol/g}$ になった。HxRは冷蔵前の0.07 $\mu\text{mol/g}$ から冷蔵4日目の0.27 $\mu\text{mol/g}$ まで増加し、その後冷蔵10日目まで減少した。ADR, ADは冷蔵中に減少した。HxおよびXtは、それぞれ冷蔵2, 4日目まで不検出でその後、若干増加した。カキの閉殻筋を単独で氷蔵したときの核酸関連物質の変化様式¹¹⁾は、冷蔵中に核酸関連物質の総量が若干減少し、AMP, IMPがいったん増加した後に減少し、HxR, Xtが直線的に増加するなど、本研究における変化様式と核酸関連物質の総量およびほとんどの核酸関連物質で異なっていた。岩本ら⁶⁾はイタヤガイを殻付きで生きた状態で冷蔵したときと閉殻筋を取り出して冷蔵したときで、閉殻筋の核酸関連物質の変化様式が異なっていることを示した。その原因としてイタヤガイの生息の有無をあげている。また、カキのむき身が海水中で生存することがこれまでに示されており¹⁾、本研究でもカキむき身をそのまま冷海水中で冷蔵していることから、ある時期まで生きていたと思われる。このような冷蔵方法の違いが核酸関連物質の変化の違いに影響を及ぼしている可能性がある。

本研究では閉殻筋の核酸関連物質の総量が冷蔵中に減少しており、閉殻筋単独で冷蔵した場合¹¹⁾の減少割合よりも顕著であった。この原因として、カキのむき身の生死の違いの他に海水中に閉殻筋から核酸関連物質が溶出している可能性もある。

2. 有機酸の変化

カキむき身の冷蔵中における有機酸の変化を図3に示す。むき身のコハク酸は貯蔵中に連続的に増加し、貯蔵前の $2.80\mu\text{mol/g}$ から10日目で $7.83\mu\text{mol/g}$ になった。酢酸は貯蔵前の $0.65\mu\text{mol/g}$ から2日目までほとんど変化なくその後、ゆっくりと増加し、4日目以降急激に増加して10日目で $9.54\mu\text{mol/g}$ になった。コハク酸は貝類の旨み成分の一つであり、これまでハマグリ²⁾、アサリ³⁾、ホタテガイ⁴⁾の貯蔵中に増加することが報告されている。本研究でもコハク酸は貯蔵中に増加することから、貯蔵によって旨みが増強されると考えられる。酢酸の場合、貯蔵4日目以降の急激な増加はカキの初期腐敗(7日目)と対応していた。

カキむき身の冷蔵中における閉殻筋中の有機酸の変化を図4に示す。閉殻筋のコハク酸は貯蔵中にほとんど変化しなかった。一方、酢酸は貯蔵前の $1.28\mu\text{mol/g}$ から4日目までほとんど変化なくその後、急激に増加し、10日目で $20.48\mu\text{mol/g}$ になった。同様にエッチュウバイの閉殻筋の死後変化においても酢酸が増加することが報告¹⁰⁾されている。

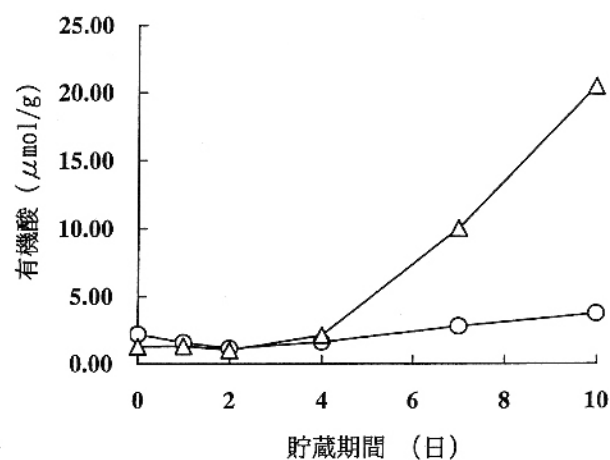


図4 カキむき身の冷蔵中における閉殻筋中の有機酸の変化

○, コハク酸; △, 酢酸
貯蔵条件は、図1と同じ。

このように、むき身のコハク酸は貯蔵中に連続的に増加し、むき身および閉殻筋の酢酸が初期腐敗の直前から急激に増加することから、これらの有機酸がカキのむき身の鮮度指標として利用可能であることが示された。

3. 生菌数およびpHの変化

カキむき身の冷蔵中における生菌数の変化を表1に示す。カキむき身の生菌数は、貯蔵中にほとんど変化しな

表1 カキむき身の冷蔵中における生菌数およびpHの変化

貯蔵期間 (日)	生菌数 (cfu)	pH
0	0.9×10^3	6.3
1	1.0×10^3	6.2
2	0.7×10^3	6.1
4	1.1×10^3	6.0
7	2.5×10^3	5.9
10	1.8×10^3	5.9

かった。このことから、むき身および閉殻筋における酢酸の増加に対する細菌の関与は、小さいと考えられた。

カキむき身の冷蔵中におけるpHの変化を表1に示す。pHは貯蔵前の6.3から減少して10日目で5.9になった。Cook¹⁸⁾はカキむき身の貯蔵中のpHの変化を測定し、カキの品質はpH6.0以上で優れており、pH5.0以下ではカキの腐敗が進行していることを報告している。本結果においても初期腐敗に達した貯蔵7日目にpHは、6.0以下に減少した。

4. 化学的鮮度指標の変化

カキむき身の冷蔵中におけるK, K', A.E.C値の変化を図5に示す。K値は、貯蔵中にほとんど変化せず、10日目でも5%であった。K'値は貯蔵前の9%から4日目の33%まで増加し、その後ほとんど変化しなかった。A.E.C値は貯蔵前の40%から貯蔵中に連続的に減少し10日目で14%になった。Yokoyama et al.¹¹⁾は、外套膜、エラ、体幹部のA.E.C値¹¹⁾は鮮度指標として有効であることを報告している。本研究の貯蔵条件においてもむき身のA.E.C値は、貯蔵日数に対して直線的に減少し、鮮度指標として利用可能なことが示された。

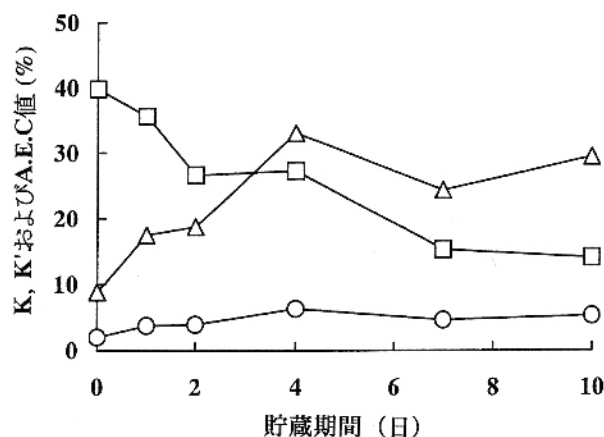


図5 カキむき身の冷蔵中におけるK, K', A.E.C値の変化

○, K値; △, K'値; □, A.E.C値
貯蔵条件は、図1と同じ。

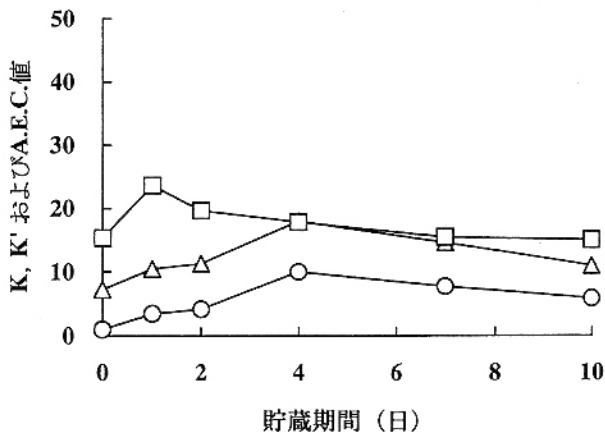


図6 カキむき身の冷蔵中における閉殻筋中のK, K', A.E.C.値の変化

○, K値; △, K'値; □, A.E.C.値
 貯蔵条件は、図1と同じ。

カキむき身の冷蔵中における閉殻筋中のK値, K'値, A.E.C.値の変化を図6に示す。K値, K'値, A.E.C.値はいずれも貯蔵中に特徴的な変化を示さず、カキの鮮度指標として不適であった。

以上の結果から、むき身のA.E.C.値, コハク酸, 酢酸また閉殻筋の酢酸は、カキむき身の鮮度指標として有用であることが明らかになった。

要 約

流通中におけるむき身および閉殻筋の核酸関連物質と有機酸の変化を調べるためにカキのむき身をカキと同重量の海水中に3℃で10日間冷蔵した。

- (1) むき身の核酸関連物質の総量およびAMPは、貯蔵中にほとんど変化せず、ADPおよびATPは急速に減少した。
- (2) 閉殻筋中の核酸関連物質の総量, ADP, AMP, IMPは、貯蔵1日間で急激に減少し、その後もゆっくりと貯蔵中に減少した。
- (3) むき身のコハク酸は貯蔵中に増加し、むき身および閉殻筋の酢酸は貯蔵4日目から急激に増加した。
- (4) むき身のA.E.C.値は貯蔵中に直線的に減少した。一方、むき身のK値, K'値および閉殻筋のK値, K'値, A.E.C.値は、いずれも貯蔵中に特徴的な変化を示さなかった。
- (5) 以上の結果から、むき身のA.E.C.値, コハク酸, 酢酸また閉殻筋の酢酸は、カキむき身の鮮度指標として有用であることが明らかになった。

文 献

- 1) 新川英明, 牡蠣の生物学, 第1版(英文社, 東京), pp.98-109 (1988).
- 2) Chiou T.K., Lin J.F. and Shiau C.Y., Changes in extractive components and glycogen in the edible meat of hard clam *Meretrix lusoria* during storage at different temperature. *Fisheries sci.*, **64**, 115-120 (1998).
- 3) 鴻巣章二, 柴生田正樹, 橋本芳郎, 貝類の有機酸, とくにコハク酸含量について. *栄養と食糧*, **20**, 186-189 (1966).
- 4) 榎本俊樹, 滝沢裕子, 大山秀夫, ホタテガイの嫌気順応に伴う旨味成分の変動, *栄食誌*, **49**, 349-353 (1996).
- 5) 永峰文洋, 山田達道, 松原 久, 福田 裕, 生鮮ホタテガイの水温冷蔵中の鮮度変化, 青森県水産加工研究所報告, **49**, 22-27 (1988).
- 6) 岩本宗昭, 山中英明, 渡部終五, 橋本周久, 種々の貯蔵温度におけるイタヤガイ閉殻筋中のATP化合物の消長, *日水誌*, **57**, 153-156 (1991).
- 7) Kawashima K. and Yamanaka H., Effects of storage temperatures on the post-mortem biochemical changes in scallop adductor muscle. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **58**, 2175-2180 (1992).
- 8) Wongso S. and Yamanaka H., Changes in content of extractive components in the adductor muscle of noble scallop during storage. *Fisheries Sci.*, **62**, 815-820 (1996).
- 9) Wongso S. and Yamanaka H., Extractive components of the adductor muscle of japanese baking scallop and changes during refrigerated storage. *J.Food Sci.*, **63**, 772-776 (1998).
- 10) Ban M., Ushio H. and Yamanaka H. Postmortem biochemical changes in muscle of *Buccinum striatissimum* during storage., *Fisheries Sci.* **64**, 482-486 (1998).
- 11) Yokoyama Y., Sakaguchi M., Kawai F. and Kanamori M., Changes in concentration of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **58**, 2125-2136 (1992).
- 12) Yokoyama Y., Sakaguchi M., Kawai F. and Kanamori

- M., Effect of storage temperatures on postmortem changes of ATP and its related compounds and freshness indices in oyster tissues. *Fisheries Sci.*, **60**, 217-223 (1994).
- 13) Yokoyama Y., Sakaguchi M., Azuma Y., Kawai F. and Kanamori M., Postmortem changes of ATP and its related compounds in oyster tissues in the presence of antibiotic chloramphenicol. *Fisheries Sci.*, **62**, 312-316 (1996).
- 14) Murata M. and Sakaguchi M., Changes in contents of free amino acids, trimethylamine, and nonprotein nitrogen of oyster during ice storage. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **52**, 1975-1980 (1986).
- 15) 食品衛生検査指針，微生物編，第1版，監修厚生省生活衛生局（社）日本食品衛生協会，東京），pp.235-238 (1990).
- 16) Saito T., Arai K. and Matsuyoshi M., A new method for estimating the freshness of fish. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **24**, 749-750 (1959).
- 17) Atkinson DE., The energy charge of the adenylate pool as a regulatory parameter. Interaction with feedback modifier. *Biochemistry*, **7** 4030-4034 (1968).
- 18) Cook D.W., Microbiology of bivalve molluscan shellfish. In "Microbiology of marine food products," eds. Ward, D.R. and Hackney, C. R., Van Nostrand Reinhold, pp19-39 (1991).