クルマエビの冷凍貯蔵中の化学的变化と栄養価

池上幸江*, 鈴木孝彦*, 三枝正則*, 高居百合子*, 岩尾裕之*

Chemical Changes and Nutritive Value of Shrimps during Frozen Storage

Sachie Ikegami*, Takahiko Suzuki*, Masanori Mieda*, Yuriko Takai* and Hiroyuki Iwao*

Summary

The changes in chemical composition and nutritive value of shrimps, imported from Indonesia and Liberia, were determined after frozen storage at -20°C for 16 and 18 months respectively.

In both shrimps, the protein denaturation by frozen storage was not observed, whereas it by the rigor mortis occurred. On the other hand, phosphorus in the extracted lipid was increased and triglyceride disappeared in thin layer chromatograph after long term storage. This result shows that the hydrolysis of lipid occurred not in phospholipid, but in triglyceride in shrimp as compared with fishes.

The Shrimp from Liberia after frozen storage for 6 and 15 months was freeze-dried and administered to weanling rats of Wistar strain as the sole protein source. Growth curves, growth indices, such as body weight gain ratio, food consumption and food conversion, and protein digestibility were not significantly different between a short and a long term storage.

緒 言

冷凍水産物の利用が年々増加しているが、その中で、冷凍エビの消費も、食生活の欧風化あるいは高級嗜好にともなって、特に急速な増加をしてきた。

冷凍エビの品質について、内山ら¹⁾は魚類に対して適用された鮮度判定法である核酸関連物質の変化による方法²⁾によって測定することが望ましいと述べている。和田ら³⁾はこれより求めたK値を市販冷凍エビに当てはめ貯蔵期間は比較的短い(2カ月以内)ものが多いにもかかわらず、K値が高く、冷凍ショーケースの温度管理の必要性を指摘した。

鈴木ら⁴⁾は rock lobster (イセエビ類)の蛋白質の塩溶液に対する溶解性は冷凍貯蔵によって低下し、この可

溶性蛋白質についても超遠心像や粘度が冷凍貯蔵によって変化すると述べている。

このような化学的指標と冷凍エビの食品としての品質あるいは栄養価の関係については検討されていない。

松野ら⁵⁾はシバエビの蛋白質の栄養価を生物価とNPU (Net Protein Utilization) で表わし、カゼインより高いと述べている。小畠ら⁶⁾も、エビに類似したオキアミでもほぼ同様の結果を得ている。しかし、このような高い栄養価に対する冷凍貯蔵の影響については、報告されていない。

著者らは、輸入クルマエビの冷凍貯蔵中の化学的变化を蛋白質、脂質について検討し、更に栄養価を貯蔵初期と後期にラットによる動物実験を行って比較した。

* 国立栄養研究所

* The National Institute of Nutrition

実験方法

1. クルマエビの貯蔵

クルマエビは、インドネシア産(大きさ $16\frac{1}{20}$, White), リベリア産(大きさU10, white)をそれぞれ、漁獲後3カ月、1カ月に購入し、直ちに実験室内の -20°C のタテ型フリーザーに貯蔵した。エビは二種とも、殻付き、無頭の状態で2kg単位を氷中に3段のブロックとして箱詰めされている。

2. 化学分析

蛋白質の分析: エビは殻を除き、半ば解凍した状態で細かくきざみ、その2gを前報⁷⁾の方法に従って、5%食塩水に対する可溶性蛋白質の量をLowry法で定量した。トリクロル酢酸(TCA)除蛋白後の上清の窒素化合物はケールダール法によって定量し、窒素としてあらわした。

脂肪の分析: 蛋白質の分析の場合と同様にしきざんだエビ2gに5倍量の無水酢酸ナトリウムと混和、脱水し、この一定量をクロロホルム、メタノールで抽出し、脂質を定量した。この抽出脂質の一部を用いてパートレット改良法⁸⁾によってリンの定量を行った。

脂質の薄層クロマトグラフィーはプレートに DC-Fertigplatten Kieselgel 60 Merck, 展開溶剤に、石油エーテル-イソプロピルエーテル-酢酸(87.5:12.5:1)を用い、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 飽和70% H_2SO_4 を発色試薬とした。

ATP関連化合物の定量: 内山ら⁹⁾の方法に従って、Dowex 1×4 カラムによってエビ筋肉からの抽出液のATP(アデノシン-5'-トリリン酸)関連化合物を分離し、フラクションコレクターで2.5mlずつ分取して、356型日立2波長自記分光光度計によって、260nmの吸収を測定した。

3. 動物実験

飼料の調製: エビは前報⁷⁾の方法と同様に凍結乾燥し、粉末とし、蛋白質、脂質含量を定量し、Tab. 1に示す組成で飼料に調製した。なお、コントロールとしてエビの代わりにカゼインを用い、エビの栄養価をカゼインと比較した。又、動物実験による栄養価の検討は、エビの貯蔵6カ月と15カ月についてそれぞれ行ったため、実験時期による試験動物や他の飼育条件の相違からくる影響を統計的に処理するために、カゼインのコントロール群を用いた。

試験動物と飼育: 生後3週令の Wistar 系雄ラットを10日間予備飼育し、1群8匹に分け2週間飼育した。飼料、水は自由に摂取させ、飼育中の飼料摂取量、体重

Tab. 1. Composition of Diets

	Control (Casein)	Shrimp
Protein* ¹	14.80 g	14.88 g
Soy Bean Oil* ²	10.00	8.14
Salt Mixture* ³	4.00	4.00
Vitamin Mixture* ³	1.00	1.00
Choline Chloride	0.15	0.15
Vitamin A	300iu	300iu
Vitamin D ₂	0.75 μg	0.75 μg
α -Starch	70.05 g	71.83 g

*1 12% protein level

*2 10% fat level, Shrimp powder contains fat 18.6%

*3 These mixtures were purchased from Tanabe Amino Acid Research Foundation

を測定し、第2週目の5日間に糞を採取し、蛋白質の見かけの消化吸収率を求めた。

結果と考察

1. クルマエビの冷凍貯蔵中の化学的变化

Fig. 1, 2 はインドネシア産、リベリア産クルマエビ

Fig. 1. Changes of Soluble Protein and TCA-soluble Nitrogen Compound of Indonesian Shrimp during Frozen Storage

Fig. 2. Changes of Soluble Protein and TCA-soluble Nitrogen Compound of Liberian Shrimp during Frozen Storage

の冷凍貯蔵中の塩溶液に対する可溶性蛋白質の含量の変化を示している。インドネシア産クルマエビは貯蔵初期に可溶性蛋白質の含量が低下するが、その後再び上昇して、貯蔵10カ月ではほとんど貯蔵初期の含量に戻り、それ以降はほとんど変化が認められなかった。このような変化をする理由としては、魚獲後直ちに凍結されたために、貯蔵中に死後硬直が進んで、蛋白質の溶解性が低下したものと考えられる。

リベリア産クルマエビでは、試料入手時に死後硬直が解けはじめていた状態であったために、貯蔵初期に蛋白質の溶解度が上昇傾向にあり、貯蔵8カ月くらいで、ほぼ一定となり、その後の1年近くはほとんど変化がなかった。

これに対し、TCA(トリクロロ酢酸)可溶性窒素化合物の量を遊離窒素としてあらわすとインドネシア産、リベリア産、いずれもやや増加していく傾向が認められるが、その生成の機序については不明である。筋肉中の蛋白質は塩溶液に対して可溶性蛋白質である myosin が大部分で、この区分は冷凍変性を受けやすいが、これに対し、うすい塩溶液に溶ける sarcoplasmic と不溶性の stroma は冷凍変性を受けにくいといわれている。この実験に用いたインドネシア産、リベリア産のクルマエビでは、いずれも myosin 区蛋白質に、いわゆる冷凍変性はおこりにくいと考えられる。しかし、鈴木ら⁴⁾は rock lobster (イセエビ類)では、 -30°C で貯蔵した時でさえ6カ月には myosin 区蛋白質にかなり変性がすすみ、0.6 MKCl 抽出区分においても超遠心像や粘度と濃度の関係が貯蔵によって変化すると報告している。このような相違は、いわゆる shrimp と lobster のエビの種類のちがいに由来のかもしれない。

多くの魚類において、脂質、特に燐脂質の分解によって凍結貯蔵中に、遊離脂肪酸がふえることが知られている⁷⁾。これは phospholipase の活性が低温に貯蔵しても存在することによるといわれている。そこでエビ脂質の含量の変化のほか、抽出脂質中のリン含量を求めた。その結果は、Fig. 3, 4 に示すごとく、インドネシア産、リベリア産いずれのクルマエビでも長期貯蔵によってわずかにリン含量の増加することが認められた。したがって、クルマエビでは魚類と異なって、燐脂質の分解は起こらず、むしろ他の脂質成分の分解によって相対的なリン脂質含量の増加が見られたのではないと思われる。定量的な確認はおこなわなかったが、抽出脂質の薄層クロマトグラフィーでは貯蔵初期に認められたトリグリセライドのスポットが貯蔵後期ではほとんど存在しなかつ

Fig. 3. Changes of Lipid Content and Phosphorus Content in Lipid of Indonesian Shrimp during Frozen Storage

Fig. 4. Changes of Lipid Content and Phosphorus Content in Lipid of Liberian Shrimp during Frozen Storage

た。これらの結果から、クルマエビでは、一般的な魚類に見られるリン脂質の分解ではなく、むしろトリグリセライドの分解の可能性が考えられる。

また、魚類脂質では貯蔵中に酸化することが報告されているが、エビ抽出脂質では酸化変敗(TBA値)も確認されず、この点においても魚類と性質を異にすることがわかった。

次に、水産物の鮮度を示す核酸(ATP)関連化合物の変化を貯蔵後期のエビについて検討した。Fig. 5, 6 に示すように、インドネシア産、リベリア産いずれのクルマエビにおいても、ATPはほとんど分解して存在しないが、AMP(アデノシン-5'-モノリン酸)はかなり存在し、鮮度の低下を示す HxR (イノシン)、Hx (ヒポキサンチン)の生成も見られるが、食用としての鮮度は十分に保持されている。

和田⁸⁾は、市販エビの鮮度を著者らと同様の方法で測定し、鮮度判定指数であるK値(ATP関連化合物による260nmの吸収に対するHxRとHxによる260nmの吸収の百分率)と、保管期間との関係を求めている。これによると保管期間が2カ月以上をすぎるとK値はほと

Fig. 5. Ion-exchange Chromatogram of Acid-soluble Nucleotide in Indonesian shrimp muscle taken after storage for 16 months

Fig. 6. Ion-exchange Chromatogram of Acid-soluble Nucleotide in Liberian shrimp muscle taken after storage for 18 months

んど30%以上となり、かならずしも良好な鮮度が保たれていると言いがたく、店頭冷凍食品保管ショーケースの温度管理に問題があると指摘している。著者らの結果で

Fig. 7. Growth Curve of Rats Fed on Frozen Shrimp

は、 -20°C の16カ月あるいは18カ月の貯蔵でもかなりの品質が保持されており、市販エビの鮮度低下の速さは保管状態、特に温度に問題があるものと思われる。

2. クルマエビの冷凍貯蔵による栄養の変化

Fig. 7は、リベリア産クルマエビの6カ月貯蔵と15カ月貯蔵後の凍結乾燥粉末をラットに投与した場合の成長曲線を示している。6カ月貯蔵ではコントロールとしたカゼインにくらべて、クルマエビの方が栄養価が高いように思われる。しかし、Tab. 2に示す各種の栄養価を示す指標では、この貯蔵6カ月の成長の差は有意なものではない。貯蔵15カ月ではクルマエビとコントロールであるカゼインとの差はほとんどなく、これは Tab. 2の結果にも反映している。Tab. 2に示す各種の指標に対して、クルマエビの貯蔵の影響を分散分析によって検討したが、いずれも有意な結果は得られず、各種の化学分析で得た結果とも合わせて考えると、クルマエビの冷凍貯蔵はすぐれた方法といえる。

Tab. 2. Effect of Frowzen Period on Nutritional Parameters of Shrimp in Rats

Storage Period Diet	6 monrhs		15 months	
	Shrimp	Control	Shrimp	Control
Body Weight Gain Ratio* ¹	$0.94 \pm 0.14^{*2}$	0.79 ± 0.06	1.00 ± 0.03	0.95 ± 0.03
Food Conversion* ³	2.56 ± 0.06	2.76 ± 0.11	2.70 ± 0.07	2.62 ± 0.06
Food Intake	207.5 ± 4.3	184.1 ± 7.6	228.0 ± 11.9	209.2 ± 7.2
Protein Digestibility* ⁴	93.54 ± 0.48	93.98 ± 0.19	93.42 ± 0.42	93.81 ± 0.44

*¹ Body weight gain/initial body weight

*² mean $\pm$ SEM

*³ Food intake/body weight gain

*⁴ (nitrogen intake-fecal nitrogen)/nitrogen intake $\times 100$

要 約

輸入冷凍クルマエビの貯蔵による化学的变化と栄養価について、インドネシア産、リベリア産2種を-20℃でそれぞれ16カ月、18カ月間貯蔵することによって検討し、次のような結果を得た。

1. 2種のエビとも貯蔵中に死後硬直による蛋白変性は認められたが、蛋白質に対する冷凍変性は認められなかった。また、TCA可溶性窒素化合物は貯蔵中にわずかな増加が認められた。

2. クルマエビでは魚類に一般的な燐脂質の分解は認められず、むしろトリグリセライドの分解が示唆され、また、酸化変敗もみられなかった。

3. インドネシア産、リベリア産いずれのクルマエビでも、ATP関連化合物からみた鮮度はかなり良好に保持されていた。

4. リベリア産クルマエビを、6カ月貯蔵、15カ月貯蔵後、それぞれ凍結乾燥粉末とし、Wistar系幼雄ラットに投与し、その栄養価を比較したところ、カゼインと

ほぼ等しく、貯蔵による影響も認められなかった。

文 献

- 1) 内山貞夫・天野立爾・近藤龍雄・田辺弘也：食衛誌, 15(4), 301 (1974)
- 2) S. Ehira, H. Uchiyama, F. Uda and H. Matsu-miya : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 36(5), 491 (1970)
- 3) 和田俊・臼井勉・高橋豊雄：栄養と食糧, 26(3), 167 (1973)
- 4) T. Suzuki and D. G. James : *Bull. Takai Reg. Fish. Lab.* No 56, 125 (1968)
- 5) 松野信郎・岩谷昌子・田村盈之輔：栄養学雑誌, 29 (6), 10 (1971)
- 6) 岩谷昌子・小島義樹・田村盈之輔：栄養学雑誌, 35 (2), 101 (1977)
- 7) 高居百合子・池上幸江・岩尾裕之・渋谷邦雄・田中厚巳：本誌, 3 (4), 158 (1977)
- 8) F. Parker and N. F. Peterson : *J. Lipid Research*, 6, 455 (1965)