凍結乾燥貝肉のヌクレオチドについて

On the Acid Soluble Nucleotides of the Freeze-Dried Muscle
of Some Marine Invertebrates

(昭和 42 年 8 月 15 日 受 理)

新 井 健 一 小 林 喜一郎 斎 藤 恒 行
(Ken-ichi Arai) (Kiichiro Kobayashi) (Tsuneyuki Saito)

Although detailed information on the behavior of ATP and related substances in freeze-dried foods is limited, the results of the author's experiments on the muscles of scallop, surfclam, and abalone have revealed that ATP and its related substances in these muscles are mostly fixed in the dehydrated state for 5 months, but when the products are softened with water for 1-10 minutes, the ATP is almost completely decomposed, resulting in the accumulation of AMP. It has been also found that the water-holding capacity of abalone muscle is inferior to that of scallop and surfclam.

著者らはすでに水産動物筋肉中のヌクレオチドおよびその分解産物について、魚類、甲殻類、軟体類、および貝類の代表的な種類を選び、その特異性を追求し、さらにその貯蔵条件との関係についても検討を重ねてきた。一方凍結乾燥食品については、その味、香、ビタミンその他の成分の保存性などが強調され、多くの関心を持たれているが、筋肉中のヌクレオチドの変化に関する研究はきわめて少ない。著者らはホタテ、ウバガイ、エゾアワビなどの貝類筋肉を使用し、凍結乾燥、乾燥製品の水戻しなどの操作作用によるヌクレオチドの変化を追跡し、結果を得たのでここに報告する。

実 験 方 法

1. 実験材料とその調製

ホタテガイ、ウバガイ、エゾアワビのそれぞれ生きている状態のものから試料小片 (3.0×3.0×1.0 cm) を切除し、これを -30°C で凍結し、小林の設計による凍結乾燥機によって真空度 0.2~0.4 mmHg, 乾燥温度 55~60°C によって乾燥試料を調製した。乾燥必要時間は 4~6 時間であった。

2. 水戻し

乾燥食品の利用の立場に立って水戻し実験を行なった。乾燥試料 0.4 g をとり、20 ml の蒸溜水に 1~10 分間浸漬し、これをガーゼによって表面に残る水分を除き、吸水した水分量をその重量変化から算出した。

3. ヌクレオチドの定量

新鮮筋肉の場合は 1 g, 凍結乾燥製品では 0.4 g をとり、常法通り過塩素酸で抽出、中和後、イオン交換樹脂

Amberlite IRA-400 (1 cm²×13 cm) 塩酸型に吸着、溶剤として NH₄Cl-HCl-NaCl 系を使用して溶出分析を行った。

実 験 結 果

1. 水戻しの状況

ホタテガイ、ウバガイ、エゾアワビの各凍結乾燥製品の水戻しを行ない、吸水した筋肉の重量に対する吸水量の百分率から、水戻りの程度を比較検討した結果を第 1 表に示す。その結果によると、ホタテガイ乾燥品は外観的にも多孔質の良質な製品となり、水戻しによって吸水

Table 1. Water holding capacity of dehydrated muscle (moisture content, % of total weight)

	scallop	surfclam	abalone
Fresh	79.8	76.7	70.8
Rehydration in H ₂ O 20° C. 1 min.	65.4	64.0	
Rehydration in H ₂ O 20° C. 5 min.	68.1	66.3	
Rehydration in H ₂ O 20° C. 10 min.	70.2	67.3	44.1
Rehydration in H ₂ O 20° C. 30 min.		68.9	45.2
Rehydration in H ₂ O 20° C. 60 min.			51.9
Rehydration in H ₂ O 0° C. 5 min.	68.0	66.2	49.2
Rehydration in AcOH 20° C. 5 min.	71.4	70.6	50.8

しやすく、高い水戻り率を示した。ウバガイもこれに匹敵する良い結果を得たが、エゾアワビ乾燥品は十分な水戻りを示さず10分で44%、1時間で52%に止まった。一般に浸漬時間を長くすれば水戻りは進行するが、筋肉中の可溶性成分の溶出が顕著となる。

2. 酸可溶性ヌクレオチド

ホタテガイについて得られた結果を第2表に示す。ホ

Table 2. Effect of freeze-drying and rehydration on acid soluble nucleotides of scallop muscle ($\mu\text{mole/g}$ muscle wet wt.)

Muscle	Nucleotides				
	HxR*	AMP	ADP	ATP	Total
Fresh	0	0.36	2.06	5.58	8.00
Frozen	0.04	0.34	2.01	5.40	7.79
Frozen, dehydrated	0.07	0.36	1.76	5.69	7.88
Rehydration in H_2O 20°C. 1 min.	0.36	4.88	1.39	0.39	7.02
Rehydration in H_2O 20°C. 10min.	0.79	4.44	0.68	0.13	6.04
Rehydration in H_2O 0°C. 5 min.	0.18	5.34	1.13	0.40	7.05
Rehydration in AcOH 20°C. 5 min.	0.14	2.12	3.01	2.06	7.33

* Sum of HxR and a small amount of Hx

タテガイ新鮮筋肉中の主成分は ATP であって、他に ADP とわずかの AMP が存在するが、これらの成分は凍結および乾燥の過程で全く変化せずそのまま保存される。しかし水戻しを行なうと、非常に顕著な変化が認められる。すなわち、20°C の蒸溜水にわずか1分間浸漬しただけで約90%の ATP は分解し、それにつれて AMP の量は増大した。この変化は 0°C の蒸溜水中でも起こった。一般に浸漬時間が長くなると分解はさらに進み、AMP に続いてイノシン (HxR) の生成が認められる。水と比較のため、3% の酢酸溶液を用いて浸漬実験を行なったが、この場合には分解はかなり阻止されたが、それでも ATP の約60%は分解して ADP, AMP に変化していた。

同様な実験をウバガイについて行なった結果を第3表に示す。この場合もホタテガイの場合と全く類似し、凍結乾燥によっては生鮮品と比較して全く変化のないことがわかるが、水戻しによって ATP は急速に減少し、AMP が主に増加する。蒸溜水の温度が 0°C のときはわずかに、そして 3% 酢酸溶液の場合はかなり分解が阻止されていた。また、浸漬にともなう可溶性成分の流出はホタテガイより多い傾向があった。

エゾアワビ筋肉について得られた結果を第4表にあげ

Table 3. Effects of freeze-drying and rehydration on acid soluble nucleotides of surfclam muscle ($\mu\text{mole/g}$ muscle wet wt.)

Muscle	Nucleotide				
	HxR*	AMP	ADP	ATP	Total
Fresh	0	0.17	0.75	3.56	4.48
Frozen	0	0.18	0.65	3.46	4.29
Frozen, dehydrated	0	0.21	0.62	3.66	4.49
Rehydration in H_2O 20°C. 1 min.	0	2.68	0.96	0.45	4.09
Rehydration in H_2O 20°C. 5 min.	0.20	2.50	0.64	0.19	3.53
Rehydration in H_2O 0°C. 5 min.	0	2.05	1.18	0.70	3.93
Rehydration in AcOH 20°C. 5 min.	0	0.44	1.29	2.35	4.08

Table 4. Effects of freeze-drying and rehydration on acid soluble nucleotides of abalone muscle ($\mu\text{mole/g}$ muscle wet wt.)

Muscle	Nucleotide				
	Ad	AMP	ADP	ATP	Total
Fresh	0	0.12	0.30	4.28	4.70
Frozen	0	0.10	0.31	4.30	4.71
Frozen, dehydrated	0	0.13	0.33	4.20	4.66
Rehydration in H_2O 20°C. 10min.	0	0.95	0.88	1.71	3.54
Rehydration in H_2O 20°C. 30min.	0	1.05	0.89	1.42	3.36
Rehydration in H_2O 0°C. 20min.	0	0.32	0.85	2.31	3.48
Rehydration in AcOH 20°C. 20min.	0	0.20	0.90	2.83	3.93

る。この場合もホタテガイ、ウバガイの場合とよく類似していた。すなわち、新鮮筋肉中の ATP, ADP, AMP 量は凍結および乾燥の過程で全く変化を受けないが、製品を水戻しするときは、かなり速い ATP の分解が起こる。浸漬時間が長くなると分解は一層進むが、ホタテガイ、ウバガイの場合ほど完全な消失はみられなかった。20°C で30分間浸漬しても、ATP はなお34%残存していた。0°C の蒸溜水および 3% 酢酸溶液に浸漬するときは ATP の分解はかなり阻止された。また、浸漬液中への可溶性成分の流出もホタテガイの場合と同程度であった。

次にホタテガイの凍結乾燥品を貯蔵し、筋肉中の酸可溶ヌクレオチドの変化を追跡した結果を第5表に示す。この結果によると、ホタテガイ筋肉乾燥品中の ATP を主成分とするヌクレオチドは、デシケーター中で5ヵ月間貯蔵しても全く変化せず、乾燥状態では製品はかなり

Table 5. Changes in acid soluble nucleotides in scallop muscle during storage (μ mole/g muscle wet wt.)

Muscle	Nucleotide				
	HxR	AMP	ADP	ATP	Total
Frozen, dehydrated	0	0.35	1.17	4.55	6.07
Stored in dessicator for 5 months	0.03	0.60	1.06	4.52	6.21
Stored at room temp. for 30 days	0	1.74	2.62	1.68	6.04
Rehydration in H ₂ O 27°C. 5 min.	0.47	3.11	1.19	0.47	5.24
Stored at 6°C. for 24 hours after rehydration	5.02	0.27	0.34	0.09	5.72

安定していることを示す。しかし、30°C のふ卵器中では、30日間の貯蔵によって ATP の分解は徐々に進んでいた。乾燥品について水戻しを行なうと、既述の通り、ATP→AMP の変化が主に起こるが、水戻し後さらに 6°C で 24 時間貯蔵すると、AMP→HxR の変化がさらに進んでいた。そして全体の約 90% は HxR となっていた。

考 察

ホタテガイ、ウバガイ、エゾアワビなど貝類筋肉中の ATP は凍結乾燥の過程では全く分解せず、製品の水戻しによって急速に分解することがわかったが、分解は単に脱リン酸されるだけでなく、筋肉の保蔵実験によって見出された分解生成物と同種の化合物が見出されている²⁾。したがって筋肉を凍結する過程では、筋肉中に存在していた ATP 並びに関連物質の分解に関与するいくつかの酵素活性は保存され、これらの酵素系は水戻しによって急速に復元するものと考えられる。この事実はホタテガイ凍結乾燥筋肉の貯蔵実験においても認められる。すなわち乾燥品中の ATP を主成分とする関連化合物は、デシケーター中で 5 カ月間貯蔵しても全く変化しない。し

たがって乾燥状態では製品はかなり安定していることがわかるが、30°C のふ卵器中で 30 日間貯蔵すれば、ATP の分解は徐々に進み、水戻しを行なうと既述の通り、ATP→AMP の変化が主として起こるが、貯蔵時間の経過とともに AMP→HxR の変化が進む。これらのことから考えて筋肉中の ATP-ase, myokinase, phosphatase, deaminase などの諸酵素作用は凍結乾燥によって大きな影響を受けることなしに保存され、水分が与えられてその活性が改めて確認されたことになる。なお、ATP を中心とする関連化合物の変化は、新井³⁾が新鮮筋の自己消化過程において明らかにした諸点と全く一致している。

要 約

ホタテ、ウバガイ、エゾアワビなどの貝類筋肉を凍結乾燥し、さらにこれを水戻しして、これらの操作中に起こる ATP および関連化合物の変化を追求した。その結果、凍結乾燥の段階では何れの筋肉の場合もこれらの成分含量は新鮮筋のそれと全く一致して殆んど変化の無いことを認めた。また、水戻しに際しては、ホタテ、ウバガイではかなりよく復元されたが、アワビでは復元性はきわめて悪かった。さらに酸溶性ヌクレオチドについては、ATP はきわめて短時間のうちに変化して主として AMP の蓄積するのが認められ、さらに浸漬時間を長くすると、AMP から HxR の生成するのが認められた。また、凍結乾燥品をデシケーター中で 5 カ月にわたり保存した場合でも変化はなかったが、これを水戻しすると同時に ATP の急速な変化が認められた。したがって乾燥食品を水分をさけて保存した場合は筋肉中に含まれる酵素もかなり長期にわたって活性を復元できる状態にあることを知った。

文 献

- 1) 斎藤恒行：日本水産学会誌，27，461 (1961)
- 2) Arai, K. & Saito, T. : *Nature*, 192, 451 (1961)
- 3) 新井健一：日本水産学会誌，32, 174 (1966)

(北海道大学水産学部)