ひめがいの食品化学的研究

(第2報) 原料貝の冷蔵および冷凍貯蔵による品質への影響について

田代豊雄*・松井知波*・清水悦子*・長野智加恵*

Food Chemical Studies on "Himegai"

Part II. Effects on the quality of Himegai brought about by cold and freezing storage of Bakagai as its raw material

TOYOO TASHIRO, CHINAMI MATSUI, ETSUKO SHIMIZU and CHIKAE NAGANO

Bakagai (*Macra sulcataria* REEVE), which is the raw material for Himegai, was kept in cold storage (5°C) or stocked in the state of freezing (-20°C), and then the products made of raw materials, which were differently stored as above mentioned, were investigated with respect to those food qualities.

The Himegai which was made of the raw material kept in cold storage was of almost the same quality as that made of the fresh raw material, its taste and form being good, but in the case of the Himegai made of the frozen raw material the quality was markedly inferior.

The insoluble protein content in the Himegai made of the frozen raw material was higher than that in the Himegai made of the fresh raw material.

When the shellfish was kept in cold storage or stocked in the state of freezing, the activity of protease contained in its muscle became lower, but continued to be considerable. Therefore the taste was good even in the case of the Himegai made of the stored raw materials.

When the shellfish was frozen in the natural state with the shell on, the tissue broke and then the cell fluid flowed out and the extrapallial fluid permeated the tissue. As a result, potassium decreased and sodium and chlorine increased in the tissue, so that the taste was very salty in the case of the Himegai made of this raw material.

(Received July 9, 1970)

ひめがいの製造にあたって、原料貝を凍結死させると脱殻しやすい。また原料貝の収穫後に一度に処理できない場合には一時的な冷蔵および冷凍貯蔵が考えられる。そこで著者らは原料貝の冷蔵および冷凍によるひめがい製品の品質への影響を調べた。

試料および実験方法

1. 試料

愛媛県西条市および壬生川町の沖にて冬期に漁獲した

ばかがいを殻つきのまま、冷蔵の場合には 5°C、冷凍の場合には -20°C にて一定期間貯蔵し、ついで殻を剥ぎ内臓部をつぶして除き、水洗したものを原料貝の試料とした。またこの原料貝の斧足部に針金を通してつるし、3日間天日乾燥したものをひめがいの試料とした。

なお漁獲後、一部のものは脱殻し内臓を除いて冷凍した。しかしこのあととくに断わってなければ殻つきのまま冷凍した場合である。

2. 可溶性全窒素およびアミノ態窒素の定量

* 愛媛大学教育学部 (愛媛県松山市文京町 3)

Faculty of Education, Ehime University. Matsuyama, Ehime.

第1図 原料貝を冷蔵後に乾燥したひめがい

第2図 原料貝を冷凍後に乾燥したひめがい

前報¹⁾に記載のごとく、試料を温湯抽出し、その抽出液について可溶性全窒素はケルダール法により、アミノ態窒素はフォルモール滴定法により定量した。

3. 蛋白態窒素の定量

全蛋白態窒素、水溶性蛋白態窒素および塩溶性蛋白態窒素を定量した。抽出溶媒は試料に対し 19 倍量を用い、細碎には泡止ブレンダー²⁾を用いた。塩溶性蛋白態窒素の抽出には 0.6 M 塩化カリウム溶液³⁾を用いた。蛋白質の沈澱には三塩化酢酸（最終濃度 5%）を用いた。沈澱の分離には遠心分離を行なった。窒素の定量はすべてセミマイクロケルダール法によった。

4. 筋肉の蛋白分解酵素活性の測定

原料貝の試料に 2 倍量の 2% 塩化カリウム溶液を加え、低温にてホモジナイズし、遠心分離によって上澄液を得て粗酵素液とした。基質には ANSON 法⁴⁾によって調製した尿素変性の牛ヘモグロビン液を用いた。なおこれは pH 4.0⁵⁾に調製した。緩衝液は pH 4.0 の MACILVAINE のクエン酸リン酸塩緩衝液を用いた。

酵素活性測定の反応条件は酵素液 1、基質 1、緩衝液 2 の割合で、35°C にて 1 時間反応させた。反応後は生成するチロシン量をフェノール試薬法⁴⁾により定量し、チロシン 1 μg に相当する酵素量を 1 単位 (PU) とした。

第1表 原料貝の冷蔵後の製品ひめがいの品質

冷蔵 日数	外観および味	可溶性 全窒素 (%)	アミノ態 窒素 (%)	アミノ態窒素 可溶性全窒素×100
0	{形, 色良好, 旨味強し	2.59	0.94	36.3
3	"	2.47	0.99	40.1
7	"	2.25	0.86	38.2
11	{品質悪し, 多少臭気あり	—	—	—

なお比活性の算出にあたっての蛋白質の定量には Low-RY らの銅-フォーリン試薬法⁶⁾を用いた。

5. カリウム, ナトリウム, および塩素の定量

試料（ひめがいでは 2~3 g, 原料貝では 20~30 g）を 500°C にて 7 時間電気炉を用いて灰化した。灰分の半量を分取し、濃硝酸に溶解し、湯煎上にて蒸発乾固した。乾固物を水に溶解し 100 ml 定容にした。これについてカリウムおよびナトリウムを蛍光分析法により定量した。

残りの半量の灰分を取り、水に溶解して 100 ml 定容にし、MOHR の硝酸銀法⁷⁾によって塩素を定量した。

実験結果および考察

1. 原料貝の冷蔵および冷凍によるひめがいの品質におよぼす影響

原料貝の冷蔵（7 日間）後に乾燥加工したひめがいを第 1 図に、冷凍（7 日間）の場合のものを第 2 図に示した。また原料貝の冷蔵後につくられたひめがいの品質を第 1 表に、冷凍の場合のものを第 2 表に示した。

第2表 原料貝の冷凍後の製品ひめがいの品質

冷凍 日数	多観および味	可溶性 全窒素 (%)	アミノ態 窒素 (%)	アミノ態窒素 可溶性全窒素×100
0	{形, 色良好, 旨味強し	2.59	0.94	36.3
7	{長形に延び, 多少淡色, 旨味強いが, 多少塩味あり	1.9	0.69	36.3
15	{長形に延び, 淡色になる, 旨味あるが, 塩味あり	1.81	0.67	37
30	{長形に延び, 淡色, 旨味あるが, 塩味強し	1.65	0.63	38.2
45	"	1.6	0.5	31.3
60	"	1.5	0.48	32.0

第1表のごとく原料貝を冷蔵してもひめがいの品質はほとんど変わらず、味、外観ともに良好である。しかし原料貝の冷蔵可能な限度は1週間である。

冷凍の場合には凍結による組織の破壊のためひめがいは著しく長形に延びる。第2表のごとく可溶性全窒素およびアミノ酸窒素がいずれも減少しているのは冷凍貯蔵後に解氷し水洗するためである。しかしなお旨味があり、また塩味もつく。

2. 原料貝の冷凍による蛋白態窒素量の変化

原料貝を殻つきのまま冷凍した場合に、冷凍前後の試料の溶出蛋白態窒素量を第3表に示した。

第3表によれば、冷凍後の試料では全窒素をはじめ各種の可溶性窒素量がすべて減少している。これは凍結による組織の破壊のため細胞内液の流失によるものである。冷凍後は冷凍期間に関係なく水溶性および塩溶性蛋白態窒素の溶出量はほとんど変化せず、蛋白質の溶解性のレベルでの変性はほとんどないと思われる。

原料貝を乾燥してひめがいに加工した場合の溶出蛋白態窒素量の変化および原料貝を冷凍後に乾燥したひめがいの溶出蛋白態窒素量を第4表に示した。

第4表によれば、ひめがいの製造すなわち原料貝の乾燥によって可溶性蛋白態窒素が著しく減少し、蛋白質の変性は大きい。また原料貝を冷凍貯蔵後に乾燥したひめ

がいで、冷凍しないものに比し可溶性蛋白態窒素が著しく減少している。これは原料貝の冷凍後の洗浄による可溶性蛋白態窒素の流失もあるが、第3表の冷凍生貝の溶出蛋白態窒素量と考え合わせるならば、冷凍後の乾燥によって蛋白質の不溶化が非常に増大していることがわかる。

3. 原料貝の冷蔵および冷凍による筋肉蛋白分解酵素の活性の変化

原料貝の冷蔵による筋肉蛋白分解酵素の活性の変化を第5表に、冷凍の場合のそれを第6表に示した。

第5、第6表からわかるように、原料貝の冷蔵、冷凍によって筋肉蛋白分解酵素の活性は急速に低下してゆく。しかし冷蔵、冷凍いずれの場合も1週間後に当初の活性の約60%を保持しており、冷凍の場合には45日後でも約40%の活性を持続している。そのため原料貝を冷蔵、冷凍後に乾燥加工したひめがいに旨味が生ずるのである。

4. 原料貝の冷凍によるカリウム、ナトリウムおよび塩素の含有量の変化

原料貝の冷凍による生貝のカリウム含有量の変化を第7表に、そのひめがいのカリウム含有量の変化を第8表に示した。

貝は殻を剥ぐ時に相当量の組織外液(外套膜外液)が流出する。殻つきのまま冷凍した場合には細胞内液の流出による灰分の損失もあるが、組織外液の浸透により灰

第3表 原料貝の冷凍による蛋白態窒素量の変化

冷凍 日数	水分	全窒素	全蛋白態 窒素	水溶性 蛋白態窒素	水溶性 非蛋白態窒素	塩溶性 蛋白態窒素
	貝肉に対する%			全窒素に対する%		
0	85.2	1.97	1.32	20.4	23.8	31.0
4	—	1.66	1.15	11.4	15.1	20.6
7	—	1.57	0.95	10.6	17.2	—
15	—	1.29	—	—	—	19.7
32	86.7	1.29	0.92	12.2	14.7	22.7
46	—	1.32	0.93	10.7	13.8	20.8

第4表 原料貝の冷凍および乾燥による蛋白態窒素の変化

試料	水分	全窒素	全蛋白態 窒素	水溶性 蛋白態窒素	塩溶性 蛋白態窒素
	貝肉に対する%			全窒素に対する%	
原料貝(生)	85.2	1.97	1.32	20.4	31.0
ひめがい(乾物)	6.0	13.82	9.1	10.2	19.3
原料貝冷凍3日目ひめがい	—	13.06	9.3	5.1	11.4
原料貝冷凍7日目ひめがい	—	12.96	9.4	4.1	—

第5表 原料貝の冷蔵による筋肉蛋白分解酵素の活性の変化

冷蔵日数	比活性 (PU/蛋白質 mg)	活性比率 (%)
0	57	100
3	46	81
7	32	56
11	24	42

第6表 原料貝の冷凍による筋肉蛋白分解酵素の活性の変化

冷凍日数	比活性 (PU/蛋白質 mg)	活性比率 (%)
0	57	100
3	43	76
7	37	65
17	26	46
45	23	40

第7表 原料貝の冷凍によるカリウム含有量の変化

冷凍 日数	殻つき冷凍貝		殻なし冷凍貝		殻つき冷凍貝		殻なし冷凍貝	
	水分 (%)	灰分 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	カリウム (%)	水分 (%)	灰分 (%)	カリウム (%)
0	84.6	1.48	1.48	0.30	0.30			
7	86.0	1.61	—	0.14	—			
15	—	1.73	—	0.15	—			
24	—	—	1.59	—	0.25			
30	82.9	1.81	—	0.15	—			
42	—	—	1.39	—	0.25			

第8表 原料貝の冷凍によるひめがいのカリウム含有量の変化

冷凍日数	殻つき冷凍の場合のひめがい		
	水分 (%)	灰分 (%)	カリウム (%)
0	6.5	8.95	1.50
3	5.8	11.07	0.86
14	5.6	10.59	0.79
30	6.3	12.21	0.82

分量は徐々に増加する。しかし殻なし冷凍では組織外液の影響なく、灰分は減少する。

カリウムは動物では一般に細胞外液に比べ、内液に多い。原料貝の冷凍によってカリウムは減少するが、これは組織の破壊による細胞内液の流失による。殻つきの場合には内臓除去後の水洗により、その消失は大きい。

原料貝の冷凍によるナトリウム含有量の変化を第9表に、また塩素の含有量の変化を第10表に示した。

ナトリウムおよび塩素は一般に細胞内液よりも外液に比較的に多い。貝のナトリウムおよび塩素は殻つき冷凍直後急速に増加し、その後は冷凍期間に比例して増加してゆく。これは貝の組織の破壊により、組織外液（外套膜外液）の食塩が組織内部まで浸透してゆくためであろう。そのため原料貝を殻つきのまま冷凍した後に加工したひめがいは塩味がつよい。

要 約

(1) 原料貝を冷蔵してもひめがいの品質はほとんど変わらず、味、外観ともに良好である。しかし冷凍では味、外観ともに著しく劣る。

(2) 原料貝を冷凍すると組織の破壊のため、可溶性窒素成分の流失があるが、冷凍後は冷凍期間に関係なく可溶性蛋白態窒素量はほとんど変わらず、溶解性レベルでの蛋白質の変性は少ない。

(3) 原料貝の乾燥により可溶性蛋白態窒素は著しく減

第9表 原料貝の冷凍によるナトリウム含有量の変化

冷凍日数	殻つき冷凍貝 (%)	殻なし冷凍貝 (%)	殻つき冷凍のひめがい (%)
0	0.2	0.2	1.16
3	—	—	1.53
7	0.27	—	—
14	—	—	1.74
24	—	0.2	—
30	0.35	—	2.0
42	—	0.2	—

第10表 原料貝の冷凍による塩素含有量の変化

冷凍日数	殻つき冷凍貝 (%)	殻なし冷凍貝 (%)	殻つき冷凍のひめがい (%)
0	0.26	0.26	0.94
3	—	—	2.3
7	0.6	—	—
14	0.74	—	2.6
24	—	0.22	—
30	—	—	3.1
42	—	0.23	—

少する。原料貝の冷凍貯蔵後の場合には乾燥による蛋白質の不溶化はさらに大きい。

(4) 原料貝の冷蔵、冷凍により筋肉蛋白分解酵素の活性は低下するが、冷蔵、冷凍いずれの場合も、1週間後に当初の約60%の活性を保持している。そのため原料貝の冷蔵、冷凍後につくられたひめがいの場合も旨味を有している。

(5) 原料貝を殻つきのまま冷凍すると、組織の破壊による細胞内液の流失および組織外液（外套膜外液）の浸透のためカリウムは減少し、ナトリウムおよび塩素が増加する。そのため原料貝の冷凍後につくられたひめがいは塩味がつよい。

文 献

- 1) 田代豊雄・近藤秀子・酒井利子：食品工誌，14，(11)，504 (1967)。
- 2) 右田正男・松本重一郎：日水誌，22，561 (1957)。
- 3) 黒木証吉・木村進：農産加技研誌，8，(6)，302 (1961)。
- 4) ANSON, M.L.: *J. Gen. Physiol.*, 22, 79 (1938).
cf. SUMNER, J.B. and SOMERS, G.F.: *Chemistry and Methods of Enzymes*, 3rd ed. (Academic Press), p. 167; p. 174 (1953)。

-
- 5) 田代豊雄・松井知波：日本食品工業学会第15回大会講演(1968年4月18日). 23, p. 38 (1966).
- 6) LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FARR, A.L. and 7) PIERCE, W.C. and HAENISCH, E.L.: Quantitative
RANDALL, R.J.: *J. Biol. Chem.*, 198, 265 (1951). Analysis, 3rd ed. (John Wiley & Sons, Inc.),
cf. 日本化学会編：実験化学講座，第3版(丸善), p. 303 (1955).
- (1970年7月9日受理)
-