ガンマ線照射揚げかまぼこのアミノ酸含量および その貯蔵中における変化†

奥 忠 武*

The Amino Acid Content of Gamma-Irradiated Fried Kamaboko and the Change during Storage

(Changes in the Components of Gamma-Irradiated Fried Kamaboko Part I)

Tadatake Oku*

* Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture and Veterinary Medicine,
Nihon University 34-1, Shimouma 3-chome, Setagaya-ku, Tokyo, 154

In order to examine the changes in the amino acid content of fried Kamaboko (fried fish cake) by gamma-irradiation and by storage, samples of fried Kamaboko and its extractives were analysed using amino acid analyzer. Fried Kamaboko was prepared mainly from frozen ground Alaska pollock, packed and sealed under air in a cellophane film bag coated with polyvinylchloride. It was irradiated with a dose of 3 kGy and subsequently stored at 10°C for 56 days and 30°C for 21 days. The results obtained were as follows: (1) Eighteen individual amino acids of fried Kamaboko showed no loss as a result of irradiation. A small quantity of methionine sulfoxide and sulfone was formed by irradiation. (2) The total bacterial count per g of the irradiated sample was <30 before storage, and it was $10^4 \sim 10^6$ after 6~7 days at 30°C and over 10^7 after 14 days. The reduction of the total amino acid content (TAAC) of the irradiated sample was negligibly small after 14 day and about 4.5% after 21 days. The TAAC of the extractives increased rapidly up to 3.5 times that of 0 day's. (3) During 56 days storage at 10°C, there was no apparent change in the TAAC of the irradiated sample and also of the extractives. The combined treatment of irradiation and low temperature storage was found to be fairly effective.

(Received Jul. 12, 1982)

水産ねり製品はタンパク含量が高く、わが国特有の加工食品である。その生産量は年約 100 万トンと多く、蒸し板かまぼこ、ちくわ、揚げかまぼこが主製品である。これらは本来貯蔵性をもたせることを目的として製造されてきたものであるが、タンパクを主原料とした高含水量の多成分製品であるため、腐敗細菌の好培養基であり、ネットも発生し易く貯蔵性に乏しい。

水産ねり製品に対する放射線殺菌の実用化を考える場合、殺菌効果とともに栄養成分の低下、特にアミノ酸含量の変化を考慮しなければならない。また、揚げかまぼこの場合は、油の変質も重要な問題である。

菌学的立場からはすでに種々検討され、かまぼこに適する照射線量が 3 kGy であること¹⁾や蒸し板かまぼこ²⁾、ケーシング詰かまぼこ³⁾、リテーナー成形かまぼこ⁴⁾および揚げかまぼこ⁵⁾の場合、いずれも殺菌効果が高く貯蔵期間の延長が計れることなどが報告されている。また、蒸し板かまぼこではパッケージ照射した場合の吸収分布⁷⁾についても検討されている。

一方、かまぼこ類の主要な栄養成分であるアミノ酸の照射による減少や揚げかまぼこ中の油の照射に伴う変質に関しては未だ十分には検討されていない。さらに、照射かまぼこを貯蔵した場合、腐敗細菌の増殖にともない、

† ガンマ線照射揚げかまぼこの成分変化 (第 1 報)

* 日本大学農獣医学部農芸化学科 (〒 154 東京都世田谷区下馬 3-34-1)

これらの栄養成分がどのように変化するかを同時に測定した報告も見当たらない。

本報では、かまぼこ製造原料として最も一般的なスケトウダラ冷凍すり身を主原料とした揚げかまぼこについてガンマ線照射を行ない、そのアミノ酸含量と総菌数を非照射品と比較し、次に、照射品の貯蔵中における変化について検討した。

また、揚げかまぼこの構成タンパクは照射や腐敗細菌により分解されて、エキス中にペプチドやアミノ酸などとして易溶化されるので、各試料のエキス中のアミノ酸含量を調べ、揚げかまぼこタンパクの変化を検討した。

実験方法

1. 試料

揚げかまぼこは、スケトウダラ(*Theragra chalcogramma*)冷凍すり身 SA 級(大洋漁業(株)、洋上物)と C 級(北海道漁連、陸上物)を主原料としたものである。その原料組成は、SA 級 50.0、C 級 50.0(いずれも 5%の砂糖、4%の D-ソルビットールと 0.2%のポリリン酸塩を含む)、食塩 3.4、馬鈴薯デンプン 8.0、グルコース 1.0、砂糖 3.3、シーズニング 2.0 と水 12.0 部である。これは市販品と同じ一般的な組成であり、保存料や殺菌剤は無添加である。この組成は伊藤ら⁹⁾の場合と同一である。これを十分すり上げた後、 $7 \times 5 \times 0.9$ cm の大きさに成形し、大豆油を用い $110 \sim 120 \pm 5^\circ\text{C}$ で 5 分、次いで $160 \pm 5^\circ\text{C}$ で 1.5 分揚げ、室温まで放冷後 K-セロファ袋を用い 1 個ずつ含気包装した。

2. 照射条件

試料は包装後直ちに 5°C に半日保ち、当日から翌日にかけて東海区水産研究所の Co 60 ガンマ線照射装置(1070 Ci)を用い、室温(17°C)で適正線量¹⁾といわれる 3 kGy の照射を行なった。

3. 貯蔵条件

試料の貯蔵は、低温の 10°C で 56 日間または高温の 30°C で 21 日間である。

4. 粗タンパク、水分と pH の測定

粗タンパクは常法のセミ・マイクロ・ケルダール法で、水分は常法の 105°C 乾燥法で測定した。pH はニードル形複合電極(堀場 No. 6201-10 T 型)を試料の切口を変えながら数個所に差込み測定をし、平均値を求めた。

5. 総菌数の測定

試料の包装袋の表面をエタノールを含んだ綿で拭い、開封後試料をハサミで細切し、この 5 g に 45 ml の滅菌水を加えホモジナイズした上澄を原液とする。原液 1

ml を 9 ml の滅菌水に加え、さらに段階的に 10 倍希釈をくり返し、各希釈液につき標準寒天培地(日本製薬(株)製、酵母エキス 2.5 g、ペプトン 5.0 g、グルコース 1.0 g、寒天 15.0 g、滅菌水 1 l、塩化ナトリウム 20.0 g、pH 7.0)を用いて、常法(平板培養法で $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 、48 時間培養)により総菌数を測定した。試料は、同一貯蔵条件のものから任意に 2 個(2 袋)を選んだ。

6. アミノ酸分析

(1) エキスの調製⁹⁾

試料を 2 個用いてそれぞれを 4 等分し、異なる部位の 4 片ずつ、すなわち 1 個分相当約 25~30 g を精秤した。これをホモジナイザーで粉碎後、3 倍量の 80%エタノール(v/v)で 80°C 、30 分の攪拌抽出後、5000 rpm で 20 分遠心分離して上澄を集めた。残渣に対して同様の抽出を 2 回、合計 3 回抽出を行ない、これらを合せてエキス試料とした。このエキス試料を 35°C 以下で減圧濃縮して 25 ml に定容し、以下の加水分解用試料とした。

(2) 加水分解

加水分解に用いた試料量は、固形の揚げかまぼこでは 1 g、また上記エキスの場合は 5 ml である。トリプトファン以外のアミノ酸については常法に従って、試料に 6N 塩酸を加え、 110°C 、20 時間、脱気封管中で加熱し、次に 35°C 以下で減圧濃縮乾固し、クエン酸緩衝液(pH 2.2)により希釈してアミノ酸定量用検体とした。一方、シスチンの定量用検体は、あらかじめ SCHRUM らの過蟻酸酸化法⁹⁾でシステイン酸にした後に、上記加水分解を行なった。

トリプトファンの定量では、試料をデンプン含有 4.2N 水酸化ナトリウム溶液中で処理する HUGLI らの方法¹⁰⁾に準じた。これらのいずれの加水分解も 2 連で行なった。

(3) アミノ酸の定量

各検体(0.5 ml)をアミノ酸自動分析計(日立 KLA-5 型)に添加し分析した。

実験結果および考察

1. 照射揚げかまぼこ

(1) 粗タンパク、水分、pH および総菌数

照射品の粗タンパク、水分、pH および試料 1 g 当りの総菌数は、それぞれ 12.2%、67.9%、6.59 および <30 で、非照射品のそれらはそれぞれ 12.0%、68.1%、6.62 および <30 であった。粗タンパクと水分含量は、日本食品成分表の値¹¹⁾(それぞれ試料 100 g 当り 12.3 g と 66.2 g)と近似した結果であった。この結果から、照射による

Table 1 Amino acid content of fried Kamaboko
before and after irradiation

(mg/100g sample)

Amino acid	Unirradiated		Irradiated (3 kGy)		Reference data ²⁾
	Mean	Experimental error ¹⁾ (%)	Mean	Experimental error (%)	
Glu	1844.5	4.0	1835.3	3.5	1750
Asp	1314.9	2.3	1299.1	3.0	1500
Lys	1107.0	1.9	1084.9	1.6	1030
Leu	917.7	4.4	916.8	3.4	830
Arg	789.0	2.1	756.7	2.2	730
Ala	663.7	2.7	655.7	1.3	610
Ileu	561.5	4.7	549.7	4.1	540
Val	545.6	3.4	535.8	3.3	400
Thr	458.2	3.7	453.2	2.3	480
Gly	452.1	0.4	451.2	1.7	440
Phe	437.3	2.2	420.2	3.0	420
Tyr	402.5	2.4	392.4	3.0	360
Ser	358.1	3.9	354.2	5.0	380
His	345.4	3.4	338.5	5.4	310
Met	321.6	2.2	306.5	4.2	310
Pro	309.4	4.6	298.6	3.7	400
Cys	130.1	5.9	125.2	10.9	120
Try	102.1	3.7	100.1	9.2	90
Total	11 060.7	2.9	10 874.1	3.3	10 690
NH ₃	13.0	1.5	15.9	6.3	—
MetSO ³⁾	0	—	d*	—	—
MetSO ₂ ⁴⁾	0	—	d	—	—

1) Experimental error = (difference/mean value) × 100

2) Reference date from "The Amino Acid Composition of Foods in Japan (1966)"

3) Methionine sulfoxide

4) Methionine sulfone

* Detected

粗タンパク、水分、pH の変化はほとんどないことが判った。また、照射品の外観と色調は非照射品と差が認められなかった。

(2) アミノ酸含量

Table 1 に照射前後の揚げかまぼこのアミノ酸分析の結果を示した。結果は2連で分析した平均値と、その実験誤差の百分率 ((差/平均) × 100) で示した。表中に日本食品アミノ酸組成表¹³⁾の値を対比させた。

照射による各アミノ酸の損失はなく、イソロイシンからセリンまでの18種アミノ酸の含量の合計でも、損失は実験誤差を考慮すると認められなかった。この結果は、UNDERDAL ら¹³⁾がタラ切身に本実験と同線量の3 kGy 照射をして、15種のアミノ酸を調べた結果と類似してい

る。

Table 1 の18種アミノ酸以外に、照射によりメチオニンの酸化生成物であるメチオニンスルホキシドおよびスルホンが検出された。メチオニン水溶液にガンマ線照射を行なった場合、これら以外にホモシステイン酸、ホモセリン、 α -アミノ酪酸などの生成が報告¹⁴⁾されているが、本実験においてはそれらは検出されなかった。

以上の結果から判断すると、揚げかまぼこに対して3 kGy の照射を行なった場合のアミノ酸 (18種) の損失はほとんどないものと考えられた。

(3) エキスのアミノ酸含量

エキス中のアミノ酸の分析結果は Table 2 に示した。非照射品 エキスの全アミノ酸含量は平均値で98.0 mg

Table 2 Amino acid content of fried Kamaboko extractives before and after irradiation (mg/100 g sample)

Amino acid	Unirradiated		Irradiated (3 kGy)	
	Mean	Experimental error ¹⁾ (%)	Mean	Experimental error (%)
Glu	15.2	3.9	13.9	4.3
Asp	10.2	3.9	9.3	4.3
Lys	11.3	5.3	9.3	6.4
Leu	6.4	6.3	5.6	3.6
Arg	4.0	10.0	3.5	11.4
Ala	9.2	2.2	8.9	4.5
Ileu	3.1	6.5	2.7	7.4
Val	4.9	8.2	4.4	4.5
Thr	4.8	4.2	4.2	4.8
Gly	7.8	2.7	7.3	2.8
Phe	4.7	4.3	3.9	5.1
Tyr	1.7	11.8	0.8	12.5
Ser	4.7	4.3	4.2	4.8
His	2.3	8.7	2.0	10.0
Met	2.6	7.7	0	—
Pro	2.8	7.1	2.4	8.3
Cys	1.7	11.8	0.9	11.1
Try	0.5	12.0	0.3	13.3
Total	98.0	5.2	83.6	5.3
NH ₃	13.0	3.1	15.9	6.3
MetSO ₂ ²⁾	0	—	d*	—
MetSO ₂ ³⁾	0	—	d	—

1) Experimental error = (difference/mean value) × 100

2) Methionine sulfoxide

3) Methionine sulfone

* Detected

で、これは非照射品の全アミノ酸含量の平均値 11 060.7 mg の約 0.9% 相当であった。

照射によるエキス中のアミノ酸の変化を平均値でみると、メチオニン消失、システイン、チロシンは約半分に、トリプトファンは 40% の消失、他のアミノ酸は 20% 以下の減少であり、結局、エキス中の全アミノ酸含量の照射による減少は約 15% であった。しかし、これは非照射品の全アミノ酸含量の平均値に対して約 0.1% 相当に過ぎず、実験誤差を含めて考えるとこの減少は問題にならないものと思われる。

2. 貯蔵中の照射揚げかまぼこ

(1) 粗タンパク、水分、pH および総菌数の変化

揚げかまぼこを照射後 10°C および 30°C に貯蔵した場合の粗タンパク、水分、pH の変化は Fig. 1 に、総菌数

の変化は Fig. 2 に示した。30°C 貯蔵区の pH は経時的に上昇傾向を示したが、粗タンパク、水分、10°C 貯蔵区の pH には大きな変化が認められなかった。

30°C 貯蔵区では、非照射品は 2 日目でネットが、3 日目に異臭が生じ、1 g 当りの総菌数は初期の変敗といわれる 10^{5.5} に達した。一方、照射品では照射直後 < 30 であったが、漸増し 6~7 日後に 10⁴~10⁶ に達し、ネットはみられないがカビの発生が認められ、約半数のものに僅かに異臭が感ぜられ、14 日目に 10⁷ 近くに達した。21 日目に 10⁷ を越し、半数以上にガスの発生に伴う包装袋の膨張が認められた。

10°C 貯蔵区では、非照射品は 6 日目に総菌数が 10² に達し、以降急増し、13~14 日目にカビが発生したが、ネットは認められなかった。照射品では、総菌数の増加速度は遅

Fig. 1 Changes in crude protein, moisture and pH of irradiated fried Kamaboko during storage

Stored at 10°C ●—● and 30°C ○—○.
Irradiated with 3 kGy.

Fig. 2 Changes in total bacterial count of fried Kamaboko during storage

Storage at 30°C (unirradiated ●—● and irradiated with 3 kGy ○—○)
Storage at 10°C (unirradiated ▲—▲ and irradiated with 3 kGy △—△)

延され、56日目まで 10^2 程度であり、外観的異常も認められず、低温貯蔵と照射の併用効果が明らかであった。

(2) アミノ酸含量の変化

照射品を30°Cおよび10°Cで貯蔵した場合の各アミノ酸量の分析結果は、Fig. 3に示した。また、各アミノ酸(18種)量を合計した結果とアンモニアの定量結果はFig. 4に示した。図中の結果は、2連で分析した平均値で、実験誤差は垂線で表わした。Fig. 3中には、30°C貯蔵区の1～6日目までの各アミノ酸量の結果が、7日目の結果に比べて実験誤差範囲はほぼ同じで、各含量は高い値であったので示していない。また、10°C貯蔵区の7、14、28、35、42、49日の各アミノ酸量の結果は、照射直後の結果と大差がなかったので示していない。

30°C貯蔵区の各アミノ酸の減少は、平均値で見ると漸

Fig. 3 Changes in the amino acid content of irradiated fried Kamaboko during storage

Stored at 30°C ○—○ and 10°C ●—●.
Irradiated with a dose of 3 kGy.
Vertical lines indicate experimental errors.

減傾向であるが、実験誤差を考え併せると14日目まで照射直後と大差が認められなかった。21日目において、ロイシン、イソロイシン、バリン、スレオニンなどの減少は極くわずかであったが、アルギニン、リジンや含量の少ないトリプトファン、シスチン、プロリン、メチオニンなどの減少は少量ずつ認められた。18種のアミノ酸量の合計の平均値でみると、21日目まで照射直後の約4.5%の減少であった。アンモニアの生成は21日目まで照射直後の約7倍に達した。このアミノ酸の漸減する結果は、タラ肉の腐敗の場合¹⁵⁾と類似した傾向であった。

一方、10°C貯蔵区の各アミノ酸の変化はみられなかった。すなわち、揚げかまぼこに対する照射(3 kGy)と低温(10°C)貯蔵の併用効果が顕著に認められた。

(3) エキスの全アミノ酸含量の変化

照射品を30°Cおよび10°Cで貯蔵した場合のエキスのアミノ酸(18種)量を測定し、合計した結果はFig. 4に示した。

10°C貯蔵区のエキスの全アミノ酸含量の変化は見られず、アンモニアの生成量の増加も僅少であった。一方、

Fig. 4 Changes in the total amino acid content (TAAC) of irradiated fried Kamaboko and of its extractives during storage. TAAC of the extractives during storage at 30°C Δ — Δ and 10°C $\blacktriangle$ — $\blacktriangle$, TAAC of irradiated fried Kamaboko during storage at 30°C $\circ$ — $\circ$ and 10°C $\bullet$ — $\bullet$, and ammonia content of irradiated fried Kamaboko during storage at $\square$ — $\square$ and 10°C $\blacksquare$ — $\blacksquare$. Irradiated with a dose of 3 kGy. Vertical lines indicate experimental errors.

30°C貯蔵区の揚げかまぼこのアミノ酸は、Fig. 3に示したように14日目まではほぼ変化が見られないが、エキスの全アミノ酸含量は7日目で照射直後の約1.8倍に、14日目で約2.2倍に、21日目には約3.5倍に達し、揚げかまぼこタンパクの加水分解の進行が明らかであった。

この結果、10°C貯蔵区では、照射揚げかまぼこタンパクの変化はほとんど起っておらず、30°C貯蔵区では、14日目で照射品のタンパクの約0.9%、21日目で約1.9%が主に微生物により加水分解、易溶化されエキス中へ移行したことが判った。

要 約

揚げかまぼこにガンマ線照射（3 kGy）を行なった場合、また、照射品を引き続き貯蔵した場合のアミノ酸含量の変化を調べる目的で、スケトウダラ冷凍すり身を主原料とした揚げかまぼこを用い、揚げかまぼこそのエキス中のアミノ酸量を測定した。同時に、総菌数、粗タンパクなども測り、以下の結果を得た。

(1) 揚げかまぼこの18種の個別アミノ酸の照射による損失はほとんどなかった。(2) 照射により、メチオ

ニンの酸化生成物であるメチオニンスルホキシドおよびスルホンが僅かに生成された。(3) 照射品の30°C貯蔵では、1 g 当りの総菌数は照射前で <30 、6～7日後に $10^4 \sim 10^6$ に、21日後に 10^7 を越えた。照射品の全アミノ酸含量は14日後においても照射直後と大差がなく、21日後に約4.5%の減少が認められた。しかしながら、エキス中の全アミノ酸含量は経日的に急増し、21日後に照射直後の3.5倍に達し、微生物による揚げかまぼこタンパクの分解、易溶化が明らかに認められた。(4) 照射品を10°Cで56日間貯蔵した場合、揚げかまぼこおよびエキス中のアミノ酸含量に顕著な変化は全く認められず、照射と低温貯蔵の併用効果が明白であった。

終りに、本研究の遂行に当り終始御指導を戴いた白井和雄教授に深謝致します。

Co-60 ガンマ線照射装置の使用の御許可を下された水産庁東海区水産研究所の篠山茂行ならびに戸澤晴己の両技官に対し、また総菌数測定の実験の御指導を戴いた同篠山茂行技官に感謝致します。さらに、試料の調製を願った株式会社紀文に対し謝意を表します。

本報告をまとめるに当り、有益御助言を賜った東海物産株式会社食品研究所佐藤友太郎所長ならびに農林水産省食品総合研究所梅田圭司技官に感謝致します。

本報告の概要は、1980年12月第11回日本食品照射研究協議会大会（東京）で発表した。

文 献

- 1) 篠山茂行：東海水研報，No. 70, 57 (1972).
- 2) 篠山茂行：東海水研報，No. 75, 39 (1973).
- 3) 篠山茂行・柴 真・山本常治：東海水研報，No. 82, 97 (1975).
- 4) 伊藤 均・飯塚 廣：日食工誌，25, 14 (1978).
- 5) 篠山茂行：東海水研報，No. 87, 25 (1976).
- 6) 伊藤 均・SIAGIAN, E. G.: 日食工誌，26, 342 (1979).
- 7) 久米民和・橋 宏行・青木章平・佐藤友太郎：日食工誌，24, 72 (1977).
- 8) SHEWAN, J.M., FLETCHER, L.I., PARTRIDGE, S.M. and BRIMLEY, R. C.: *J. Sci. Food Agric.*, 3, 394 (1952).
- 9) SCHRUM, E., MOORE, S. and BIGWOOD, E.: *Biochem. J.*, 57, 33 (1954).
- 10) HUGRI, T. E. and MOORE, S.: *J. Biol. Chem.*, 247, 2828 (1972).
- 11) 科学技術庁資源調査会編：三訂補日本食品標準成分表（大蔵省印刷局），p. 78 (1980).
- 12) 科学技術庁資源調査会編：日本食品アミノ酸組成表（大蔵省印刷局），p. 52 (1966).
- 13) UNDERDAHL, B., NORDAL, J., LUNDE, G. and EGGUM, B.: *Lebensm.-Wiss. u. Tech.*, 6, 90 (1973).
- 14) KOPOLDOVA, J., LIEBSTER, J. and GROSS, E.: *Rad. Res.*, 30, 261 (1971).
- 15) SHEWAN, J. M. and JONES, N.R.: *Food Agric.*, 8, 491 (1957). (昭和57年7月12日受理)