

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 大村 裕治

イカ類乾製品製造業で「ソフトさきいか」は最も主要な製品となっているが、貯蔵・流通中に黄褐色ないし赤褐色に変色する劣化現象が夏季を中心に頻発し、品質保持上大きな問題となっている。この変色は糖-アミノ反応に起因するものと推測され、製造工程中の脂質酸化、死後のグリコーゲン分解で生成するグルコース-6リン酸(G6P)やフルクトース-6リン酸(F6P)の蓄積、などが原因として推定されたが特定されておらず、根本的な防止法は確立していない。

本研究ではまず、イカ類乾製品の主原料であるスルメイカ(*Todarodes pacificus*)につき、市販の平均的鮮度の冷凍品を解凍して外套筋を80℃で20分間加熱後、調味料無添加で凍結乾燥して粉末化しイカ類乾製品のモデル(イカ乾製品褐変モデル)とした。これを含気および除酸素条件下、35℃で貯蔵したところ、含気貯蔵では市販製品でみられる褐変と同様に黄色を呈し、測色色差計で測定した $b^*$ 値が増加したが、除酸素貯蔵では赤色を呈して同測定計で求めた $a^*$ 値が増加した。

次に、イカ乾製品モデルからクロロホルム-メタノール(1:1, v/v)混液で脂溶性成分を除いたところ、未処理の乾製品モデルと同様に褐変したが、水溶性成分を除いた場合にはほとんど褐変しなかった。水溶性成分のうち分子量14,000以上のタンパク質を分画した高分子成分画分を乾製品モデルに添加しても褐変は促進されなかったが、低分子成分画分(エキス成分)を添加したところ、市販の製品と同様な色調変化を示した。

次に、市販冷凍スルメイカおよび活スルメイカから乾製品モデルを調製して35℃で15日間貯蔵試験を行った。解凍直後のスルメイカのATP、ADPおよびAMPの合計量はATP関連化合物総量の58%であった。即殺スルメイカはATP、ADPおよびAMPの合計量がATP関連化合物の88%以上を占めた。冷凍スルメイカから調製した乾製品モデルを35℃で貯蔵したところ、15日目の $b^*$ 値は16.5と測定され、即殺スルメイカから調製したモデルの同期貯蔵後の $b^*$ 値(10.7)の約1.5倍であった。また、冷凍スルメイカ乾製品モデルのリボース含量は貯蔵開始時に6.5  $\mu\text{mol/g}$ (乾重量)であったが35℃貯蔵中に急速に減少し、 $b^*$ 値との間に高い直線的相関関係( $R^2 = 0.724$ )がみられた。即殺スルメイカ乾製品モデルの貯蔵開始時のリボース含量は0.8  $\mu\text{mol/g}$ (乾重量)と冷凍スルメイカ乾製品モデルと比べて著しく低かった。

そこで、活スルメイカおよび対照の活ヤリイカヤリイカ(*Loligo bleekeri*)を対象に即殺後5℃で0~24時間貯蔵中におけるATP関連化合物、糖類および遊離アミノ酸の変化を調べた。即殺後5℃で0~12時間貯蔵したスルメイカと0~24時間貯蔵したヤリイカのリボース含量は0.02~0.12  $\mu\text{mol/g}$ (湿重量)と低く、これらから調製したイカ乾製品モデルの35℃貯蔵中の褐変は緩慢で15日間貯蔵後も $b^*$ 値は8.8~10.1であった。スルメイカはATP関連化合物の分解が速く、即殺後5℃で24時間貯蔵したときのリボース含量

は  $2.8 \mu\text{mol/g}$  (湿重量) と著しく高かった。5°C で 24 時間貯蔵したスルメイカから調製した乾製品モデルは、35°C 貯蔵中に著しく褐変して 15 日目の  $b^*$  値は 13.5 に達し、同条件下のヤリイカ乾製品モデルの 10.1 より有意に高かった。スルメイカ乾製品モデルのリボース含量と  $b^*$  値との間に高い直線的相関関係 ( $R^2 = 0.767$ ) が認められた。乾製品モデル 35°C 貯蔵中のグルコース含量と  $b^*$  値との間に相関関係は認められなかった。G6P および F6P 含量も  $b^*$  値との間に相関関係は認められなかった。

即殺直後および 5°C 貯蔵中の試料の遊離アミノ酸ではスルメイカ、ヤリイカとも Tau, Gly, Ala, His, Arg および Pro の合計量が遊離アミノ酸総量の 90% 以上を占めた。5°C で 24 時間貯蔵したヤリイカから調製したモデルのアミノ酸総量は 35°C 貯蔵 0 日目の  $1071 \mu\text{mol/g}$  (乾重量) から 15 日目の  $399.7 \mu\text{mol/g}$  (乾重量) へと著しく減少したが  $b^*$  値との間に相関関係は認められなかった。

次に、リボース、グルコース、G6P、F6P およびアミノ酸類 (Gly, Ala, Pro, His, Arg, Lys, Tau) につき、分析値とほぼ同濃度、スルメイカから調製した乾製品褐変モデルにそれぞれ添加して 35°C で貯蔵したところ、リボースと G6P を添加した場合にのみ顕著に褐変がみられた。G6P の添加により生じた褐変は、含気、除酸素いずれの条件下でも黒褐色を呈した。一方、リボースを添加した場合、G6P ほど色調変化は顕著でなかったが、市販のイカ類乾製品にみられる傾向と一致した。ヤリイカから調製した乾製品褐変モデルにリボースを添加して 35°C で貯蔵したところ著しく褐変し、その色調変化はスルメイカを原料とした市販乾製品にみられる傾向と一致した。

以上、本研究により、ソフトさきいか等のイカ類乾製品の褐変の主原因物質は死後変化で ATP 関連化合物の分解により蓄積するリボースであることが実証された。また、イカ類乾製品の褐変を防止するには原料を高鮮度のうちに加熱し、ATP 関連化合物の分解酵素系を失活させてリボースの蓄積を防ぐことが最も有効と結論された。本研究はイカ類乾製品の褐変防止法開発への契機となることも期待され、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認めた。