HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	調味加工品サキイカの褐変に関する研究：Ⅰ．イカ胴肉の化学成分，アミノ酸および脂肪酸組成について
Author(s)	林，賢治；高木，徹
Citation	北海道大學水産學部研究彙報，30(4)，288-293
Issue Date	1979-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23697
Type	departmental bulletin paper
File Information	30(4)_P288-293.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北大水産彙報
30(4). 288–293. 1979.

調味加工品サキイカの褐変に関する研究
I. イカ胴肉の化学成分，アミノ酸および脂肪酸組成について

林　賢治*・高木　徹*

Browning of Dried-Seasoned Squid Product
I. On the chemical constituents for amino acids and fatty acids of squid mantles

Kenji HAYASHI* and Toru TAKAGI*

Abstract

The dried-seasoned squid product has been manufactured from the raw materials of squid. The appreciable browning caused during storage of dried-seasoned squid product resulted in valuelessness. To elucidate the discoloration was generally an important problem in the marine product industry.

In this report, the constituents of amino acids and fatty acids from the mantles, excluding skins, of four species of squid (*O. bartrami*, *T. pacificus*, *N. sloani sloani* and *I. illecebrosus*) were determined to clarify the chemical characteristics of raw materials for the food industry.

No differences among the four species of squid were observed on the lipid contents of the mantles, ranging from 0.1% to 0.3% on the wet weight basis. Phospholipids, sterols and free fatty acids were the major lipid components with hydrocarbons and triglycerides as the minor ones for the mantles of all squid. Triglyceride content had a relatively high level in the lipids of Newfoundland squid (*I. illecebrosus*). In the fatty acid compositions, 22:6 acid (43.0–51.3%) was of the predominant component, and 16:0 acid (16.0–26.6%) and 20:5 acid (11.6–19.4%) follow after. Major polyenoic acids (57.8–70.7%) were of the characteristics for fatty acids from the squid mantles excluding skins. The unsaturation of fatty acids from New Zealand squid (*N. sloani sloani*) was slightly lower compared with those of other species. The amino acid contents of glutamic acid, aspartic acid, arginine, lysine and leucine ranged from 50.3% to 53.8% of the total. No differences in the compositions of amino acids and fatty acids among the four species of squid were found.

The contents of polyenoic acids were changed during processing of the dried-seasoned squid product. The decompounded carbonyl compounds produced from polyenoic acids by oxygen, light and heat during processing might be one factor corresponding to the browning reaction.

緒　言

スルメイカ *Todarodes pacificus* は，これまで生鮮用消費を除くと，主として調味加工品サキイカの原料として利用されてきた。しかしながら，スルメイカの漁獲量は近年激減しており，調味加工品

* 北海道大学水産学部魚油化学講座
(*Laboratory of Chemistry of Fish Oil, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

の原料確保が問題となっている。そのため，最近では調味加工原料としてこれまで未利用資源であったアカイカ *Ommastrephes bartrami* が，スルメイカの代替として採用されており，さらにニュージランドイカ *Nototodarus sloani sloani* およびニューファンドランドイカ *Illex illecebrosus* も原料イカとして検討されている。

これら原料の多様化に伴ない調味加工品サキイカにおいて製品貯蔵中に生じる褐変が，重要な課題となりその防止策が望まれている。一般に，食品の調理・加工では，加熱したり貯蔵したりした製品に関連した褐変の現象が知られている。製品の極端な褐変は，風味・色の点で不快な変化をもたらし，さらに食品の栄養価に対しても悪い影響を与えるので，余分な褐変の防止がつよく要求されている。

食品の加熱または長期間の貯蔵の間に起る褐変の主な原因は アミン・アミノ酸・蛋白質と糖類・アルデヒド・ケトンとの間の糖・アミノ反応によるものと考えられている[1]が，その反応機構および反応要因についてはまだ不明の点が多い。

本報告では，イカを原料とした調味加工品の褐変現象について，その反応要因および褐変防止を追究する目的で，まずイカ4種（アカイカ・スルメイカ・ニュージランドイカ・ニューファンドランドイカ）の原料化学的な相違を検討するため，脂質組成，脂肪酸組成およびアミノ酸組成を分析した。また，サキイカ製造工程中における脂肪酸組成の変化についても調べた。イカ類胴肉の一般化学成分である水分・蛋白質・脂肪・灰分・全窒素・アミノ酸態窒素の含量についての報告[2,3]はあるが，アミノ酸および脂肪酸組成についての報告は少ないようである。

試料および実験方法

試料 試料イカとして，アカイカ，スルメイカ，ニュージランドイカおよびニューファンドランドイカを用いた。アカイカとスルメイカは，北海道近海で漁獲され，また後者2種はそれぞれニュージランド沖およびニューファンドランド沖で漁獲された。漁獲後，凍結された試料イカは，流水中解凍後胴肉部を分割して分析に供した。

水分測定および脂質抽出 水分は，赤外線水分計（ケット科学製）を用いて，また，脂質はクロロホルム・メタノール抽出法[4]により定量した。

脂質成分の定性 脂質成分は，薄層クロマトグラフィー分析で定性した。分析条件は，ワコーゲルB-5（和光純薬製）を250 μの厚さに調製し，プレート（20×20 cm）を110°C，60 min活性化したのち，試料を塗布して，石油エーテル-エーテル-酢酸（90:10:1, v/v）で展開した。成分の検出は，50%硫酸溶液を噴霧し，180°C で加熱焦化したのち，標品との比較によって定性した。

脂肪酸分析 脂質を1N KOH・エタノール溶液とともに加熱ケン化し，得られた混合脂肪酸は，BF_3・メタノール溶液[5]中で脂肪酸メチルとした。脂肪酸メチルのガスクロマトグラフィー（GLC）分析は，ガスクロマトグラフ：島津製 GC-6AM 型（水素炎イオン化検出器），カラム：ガラスカラム，3 mmφ×1.5 m，10% DEGS (Chromosorb WAW, 80-100 メッシュ，ガスクロ工業製)，カラム温度：185°C，キャリヤーガス：窒素，の条件で行った。脂肪酸組成比（ピーク面積%）は，GLC に接続されたクロマトパック E1A（島津製）により求めた。脂肪酸の同定は，標品の保持時間との比較，脂肪酸の炭素数・不飽和度と相対保持容量の関係および水素添加前後のクロマトグラムの比較から行った。水素添加は，混合脂肪酸メチルを n-ヘキサンに溶解し，5% パラジウム炭素触媒を用いて，室温・常圧下で水素を通気した。

アミノ酸分析 試料イカの胴肉（剝皮）の一部を肉厚ガラス管に入れ，塩酸を加えて6N の濃度にして封管し，110°C，24 hr 加熱して，蛋白質を加水分解したのち，アミノ酸の定量（アミノ酸自動分析機：日本電子製 JLC-6AM 型）を行った。アミノ酸含量は重量 % に換算した。

結果および考察

脂質含有率および脂質成分 イカ4種の胴肉の脂質含有率ならびに脂質成分の分析結果を表1および図1に示す。胴肉の脂質含有率は，4種とも有皮のものが剝皮のものより高く，表皮に脂質が比較的多く含有されていることを示した。イカ4種の胴肉（剝皮）の脂質含有率は，0.1～0.3%（湿重量当り）であり，佐々木ら[3]の結果とも一致していたが，種属間の差は明瞭でなかった。図1で明らかなように，イカ4種の胴肉（剝皮）の主要な脂質成分は，リン脂質，ステロール，遊離脂肪酸である。ニュージランドイカでは，他3種で微量であるトリグリセリドが少量存在した。また，アカイカ胴肉（有皮）の脂質中に，他3種には認められないステロールエステルが少量検出された。

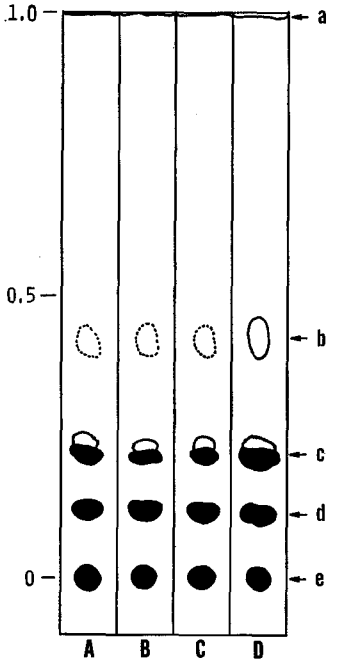

Fig. 1. Thin-layer chromatograms of the lipids from the squid mantles excluding surface skin.
A: *O. bartrami* B: *T. pacificus*
C: New Zealand squid
D: Newfoundland squid
a: Hydrocarbons b: Triglycerides
c: Fatty acids d: Sterols
e: Phospholipids

脂肪酸組成 イカ4種の胴肉（剝皮）の脂肪酸組成を表2に示す。イカ4種とも，脂肪酸組成中の最多成分は，22:6酸（43.0～51.3%）であり，次いで16:0酸（16.0～26.6%），20:5酸（11.6～19.4%）の含有率が高かった。また，22:6酸と20:5酸を主成分とする全ポリエン酸は，57.8～70.7% の高含有率を示した。これはイカ4種の胴肉（剝皮）の脂質脂肪酸の特性と考えられ，イカ4種間の脂肪酸組成に顕著な種差は認められなかった。ニュージランドイカの脂肪酸の不飽和度指数337.8は，他3種の不飽和度指数378.0-408.8に比較して僅かに低値を示し，脂肪酸の不飽和度に若干の相違がみられた。これは，イカ類の生息環境の温度，餌脂質とも関連があるものと思われた。

アミノ酸組成 イカ4種の胴肉（剝皮）のアミノ酸組成を表3に示す。イカ4種とも，比較的多量に含有されるアミノ酸は，グルタミン酸，アスパラギン酸，アルギニン，リジン，ロイシンであり，これら5種のアミノ酸含量は，全アミノ酸の50.3～53.8% に達した。一般に，軟体動物では魚肉に比較して，グルタミン酸およびアルギニンが多い傾向にあること[6]と一致した。アミノ酸組成において，イカ4種の種属間に顕著な差異は認められなかった。

サキイカ製造工程中の脂肪酸組成の変化 イカ胴肉（剝皮）の脂質脂肪酸は，22:6酸および20:5酸のポリエン酸を多量に含有している。これら脂肪酸は，サキイカ製造工程中，酸素・光・熱などによって酸化分解を起すことも予測され，また，その酸化分解物はサキイカの褐変反応に関与する一要因になるものと考えられる。そこで，水産調味品を製造している食品工場のサキイカ製造工程における脂肪酸組成の変化を調べた。アカイカを原料としたサキイカ製造工程の概略は，胴肉原料→脱皮(加熱)→1次調味→乾燥(加熱)→あん蒸→ダルマ製品→2次調味→圧焼(加熱)→伸展・細裂→3次調味→乾燥(加熱)→サキイカ製品，となっている。その工程中，(1) ダルマ製品，(2) 圧焼後のもの，(3) 3次調味後のもの，(4) サキイカ製品，の各試料の脂質脂肪酸組成を分析した（表4）。Lot No.

Table 1. *Lipid and water contents of the squid mantles.*

Species		Size		Water content	Lipid content	
		cm	g	%	wet wt %	dry wt %
O. bartrami	[A]	58.6	617.1	73.4	1.5	5.7
	[B]	74.0	905.0	78.4	0.2	0.8
T. pacificus	[A]	31.8	109.0	75.6	1.1	4.7
	[B]	36.4	123.0	79.0	0.3	1.5
New Zealand squid	[A]	42.8	238.8	78.6	0.7	3.4
	[B]	38.0	182.0	77.3	0.1	0.4
Newfoundland squid	[A]	53.7	285.7	80.4	0.4	1.9
	[B]	61.5	358.0	80.3	0.1	0.6

[A]: mantle including surface skin [B]: mantle excluding surface skin

Table 2. *Fatty acid compositions of the squid mantles excluding surface skin.*

Fatty acid*	*O. bartrami*	*T. pacificus*	New Zealand squid	Newfoundland squid
		Peak area %		
14:0	0.3	0.3	1.4	0.5
16:0	18.3	16.0	26.6	16.8
18:0	6.3	4.3	3.6	3.7
16:1	0.9	trace	1.8	1.2
18:1	3.5	4.3	3.8	5.4
20:1	5.3	3.5	2.8	5.5
20:4	1.0	2.9	1.1	2.1
20:5	15.4	15.9	11.6	19.4
22:6	47.4	51.3	43.0	43.5
Others**	1.6	1.5	4.3	1.9
ΣSaturated	25.6	21.0	33.1	21.6
ΣMonoenoic	9.9	8.0	8.8	12.2
ΣPolyenoic	64.5	70.7	57.8	66.0
ΣBranched	—	0.3	0.3	0.2
Total UI***	378.0	408.8	337.8	381.3

* No. of carbon atoms: no. of double bonds

** To include the minor components of 14:0, 15:0, 16Br, 17:0, 17:1, 18Br, 18:2, 19:1, 18:3, 20:2, 21:5, 22:5

*** Unsaturation index=fatty acid double bond×%

2 のダルマ製品から サキイカ製品までの脂肪酸組成の変化をみると，22:6 酸および 20:5 酸を主成分とするポリエン酸含有率は，ダルマ製品 57.3% からサキイカ製品 50.8% へと減少する傾向が認められた。これは，ポリエン酸の一部が，製造工程中に酸化分解を起した結果と推定されたが，Lot No. 1 ではポリエン酸の減少は顕著でなかった。

実験に供したアカイカ，スルメイカ，ニュージランドイカおよびニューファンドランドイカは，いずれもスルメイカ科に属するイカ類である。これら 4 種イカ類の胴肉（剝皮）の化学成分，すなわち脂質含量，脂質組成，アミノ酸および脂肪酸組成において著しい種差は認められなかった。

Table 3. *Amino acid contents of the squid mantles excluding surface skin.*

Amino acid	*O. bartrami*	*T. pacificus*	New Zealand squid	Newfoundland squid
		Weight %		
Aspartic acid	9.6	10.1	9.8	10.1
Threonine	4.6	4.9	4.7	4.9
Serine	4.1	4.5	4.1	4.3
Glutamic acid	17.1	18.1	16.7	17.9
Proline	6.5	5.5	7.2	4.0
Glycine	5.3	4.6	5.4	4.7
Alanine	5.5	6.2	6.4	6.1
Cystine	1.3	1.9	1.8	1.9
Valine	4.3	4.7	4.4	4.6
Methionine	2.0	1.3	2.0	1.7
Isoleucine	4.5	5.0	4.6	4.8
Leucine	8.0	8.2	7.9	8.2
Tyrosine	3.0	3.1	3.0	3.0
Phenylalanine	3.9	4.1	3.9	4.0
Histidine	2.9	2.6	2.2	2.2
Lysine	8.1	8.5	8.0	8.7
Arginine	9.3	6.7	7.9	8.9

Table 4. *Changes of lipid content and fatty acid composition during processing of the dried-seasoned squid product.*

	Lot No. 1				Lot No. 2			
	Processing stage**							
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Lipid wet wt %	2.6	2.6	2.9	3.1	2.8	3.2	2.7	3.5
dry wt %	4.7	4.4	5.1	4.9	4.9	5.8	4.6	5.3
Fatty acids*	Peak area %							
14:0	0.9	1.0	0.6	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7
16:0	24.5	29.1	28.6	26.4	23.5	23.1	24.2	23.3
18:0	7.2	6.6	5.4	6.1	6.1	6.0	6.0	6.5
16:1	3.6	0.7	3.4	0.6	0.5	0.2	0.3	0.4
18:1	4.3	7.4	5.7	7.0	3.2	6.6	8.4	8.7
20:1	5.7	4.4	5.3	7.5	6.2	6.0	5.1	6.6
18:2	0.7	3.7	2.5	2.9	0.6	1.4	3.0	2.7
20:4	1.1	0.9	1.5	1.9	2.5	1.8	1.5	1.7
20:5	12.7	11.4	11.3	11.2	12.3	12.9	11.6	10.4
22:6	35.8	32.6	32.7	32.8	39.2	36.6	34.3	33.5
Others*	3.5	2.2	3.0	2.8	5.3	4.6	4.8	5.5
ΣSaturated	33.8	37.6	35.5	34.3	31.3	30.5	31.7	31.4
ΣMonoenoic	14.7	13.0	14.9	15.9	11.3	14.2	15.3	17.3
ΣPolyenoic	51.1	49.4	49.2	49.4	57.3	55.3	52.5	50.8
ΣBranched	0.4	trace	0.4	0.4	0.1	trace	0.5	0.5

* See footnote of Table 2.

** I: Semidried-seasoned squid product, II: Roasting under pressing, III: 3rd seasoning, IV: Dried-seasoned squid product

糖・アミノ反応は，アミノ基とカルボニル基とを有する物質が反応して最終的には褐色のメラノイジンを生ずる反応であるが，この反応を促進させる要因として，pH，温度，水分含量などが知られている。サキイカ製造における糖類，アミノ酸類の調味添加および加熱・乾燥工程からみて，サキイカ製品は褐変反応を起す条件にあるといえる。また，イカ胴肉（剝皮）の脂質脂肪酸は，22:6 酸，20:5 酸を主成分とするポリエン酸含有率が高いことから，ポリエン酸が熱・酸素・光によって酸化分解を受けて，アルデヒド，ケトン，ケトヒドロキシ化合物，エポキシ化合物などを生成する可能性もあり，これら生成物は褐変反応の要因となりうる。サキイカ製造における褐変防止は，原料イカの化学成分の特性を考慮するとともに，原料鮮度・原料の大小・肉厚などの相違によって製造工程中，適正な加熱・乾燥条件の設定など，原料にあった工程管理を画り，また，製品の貯蔵にも配慮する必要がある。

終りに，アミノ酸分析について御教示いただいた本学部米田勤助手並びに実験に協力された富永祐生君に感謝します。また，実験材料の調製に御便宜下さった KK 合食並びに KK 朝日食品に厚く御礼申し上げます。アミノ酸分析は，北海道大学薬学部の自動アミノ酸分析機によった。

文　　献

1) Eskin, N.A.M., Henderson, H.M, and Townsend, R.J. (川村信一郎訳) (1974). 食品の生化学, p. 250. 医歯薬出版, 東京.
2) 佐藤昭彦・坂本正勝・船岡輝幸 (1975). イカの利用加工試験. 第 1 報 冷凍ツメイカ，ムラサキイカの肉質性状，表皮色素および肉組織について. 北水試月報 **32**(7), 1–22.
3) 佐々木政則・相沢 悟 (1975). 各種イカの利用加工特性に関する研究. 同誌 **32**(12), 11–40.
4) Bligh, E.G. and Dyer, W.J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, **37**, 911–917.
5) Morrison, W.R. and Smith, L.M. (1962). Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol. *J. Lipid Res.* **3**, 600–608.
6) 土屋靖彦 (1962). 水産化学. 水産学全集第 17 巻, p. 447, 恒星社厚生閣, 東京.