

また、ATPは生体内では通常 Mg^{2+} と結合しており、夏季のATPと Mg^{2+} 増加との関連が考えられる。各無機成分の変動は棲息環境の変化やホタテガイの成長など様々な要因が関与していると考えられ、今後さらに検討する必要がある。

上記の結果については、主に貝柱成分の季節的な変動とその生理的な意義について考察した。一方、貝柱を食品として評価する場合は、成分含有値が有効となるが、ホタテガイの摂餌による成長部分を評価する場合には、貝柱の1個当たりのグリコーゲン量やタンパク質量等の増加を考慮する必要がある。また、貝柱のグリコーゲン量が多くなると、タンパク質量にも影響するため、貝柱の呈味や食感にはこの2成分のバランスも重要と思われる。

ホタテガイ貝柱の呈味成分は先に示した遊離アミノ酸の他にAMPも同定されている³⁹⁾。AMPが苦味を抑制するという報告⁴²⁾もあり、その点でも呈味発現に寄与している可能性もある。鮮度の良いホタテガイから冷凍貝柱を製造した場合、解凍直後にはAMPが多量に蓄積する⁴³⁾。Fig.6に示したとおり、夏季には貝柱のATP関連化合物量が多く、加工条件によっては、他の時期に比べてAMPを多く蓄積することが考えられる。アルギニンは、特に乾かたて貝柱で顕著に増加する⁴⁴⁾ことが報告されている。これは脱殻工程での加熱処理の際に、アルギニンリン酸の急激な分解に伴って増加するためである。ホタテガイの鮮度管理や加熱方法によって、L-アルギニン量も減少することが予想される。今後は、L-アルギニンも含め呈味成分の残存を高めるような加工技術の開発が求められてくるだろう。また、呈味を有する遊離アミノ酸はグルタミン酸を除いて夏季に多いことが明らかとなった。Watanabeら⁴⁵⁾はクロアワビのエキス成分の季節変動を調べ呈味成分であるグルタミン酸、グリシン、AMPの総量は9月に多くなり、この時期クロアワビが美味になると報告している。貝柱の成長や呈味成分の季節変化を総

合的に評価すると、この地域のホタテガイの貝柱はクロアワビと同様に夏季が旬と考えられた。

第1章の要約

ホタテガイ貝柱の一般成分においては、グリコーゲン量は春から夏にかけて増加し、秋に向かって減少した。水分量はグリコーゲン量の変化と逆の傾向を示した。タンパク質量は春から秋にかけて増加し、その後減少した。1個当たりのグリコーゲン量とタンパク質量は春から夏にかけて増加し、秋に向かって減少した。このため、貝柱の成長のピークは夏季であることが明らかとなった。また、グリコーゲンとタンパク質の無水物値には負の相関関係があることが明らかとなった。

ATP関連化合物量については、春から夏にかけて増加し秋に向かって減少した。オクトピン量は産卵時期と8月~11月まで増加し、L-アルギニン量は産卵時期と10月にピークが認められた。遊離アミノ酸量は約2000~2600mg/100gと変動し、春から夏にかけて高くなった。遊離アミノ酸はタウリンとグリシンで6割以上を占め、味に関連するアミノ酸としてL-アルギニンの他にグリシン、アラニン、グルタミン酸が含まれていた。グルタミン酸量は5月に特異的に高く、10月で最小となり、プロリンは量的には少ないが明瞭な季節変動を示した。呈味を有する遊離アミノ酸はグルタミン酸を除いて夏季に多いことが明らかとなった。

Kは3月で480mg/100g,Naは3月で200mg/100g,Mgは8月で48.3mg/100gとそれぞれ最大となり、Caは約10mg/100g前後の値で、6月、8月に高い値を示した。また、灰分の30%以上を占めるKは灰分の季節変動とはほぼ一致していた。

以上の結果から貝柱の成長や呈味成分の季節変化を総合的に評価すると、この地域のホタテガイの旬は夏季であり水揚げが集中する時期と一致していた。

第2章 ホタテガイ生鮮貝柱の硬化発生要因

ここ10数年、北海道におけるホタテガイは、生産量の増大に伴い価格の低迷が問題となっている。一方、消費者の生鮮志向が強まってきている中で、冷凍貝柱から生鮮貝柱へと消費が移行しつつあるのが現状である。しかし、生鮮貝柱における流通の現場では、硬化と呼ばれる貝柱の表面が黒ずみ、触感的に弾力がなく硬くなる現象が品質上の問題となり、貝柱の価格低下をまねいている。この黒ずんだ貝柱は、魚類等でみられる硬直と同様の現象と思われる。この章においては、貯蔵条件、製造条件、流通条件と硬化発生要因との関係を明らかにするとともに

に、水揚げ時期による硬化発生の差異についても検討した。

2.1 生鮮貝柱の硬化に与える貯蔵温度の影響

水揚げ直後のホタテガイから貝柱を分離し、5℃、0℃、-3℃貯蔵中の貝柱成分の変化や硬化発現、物性および官能評価による品質変化について検討した。各温度帯で貯蔵した場合のホタテガイ生鮮貝柱の成分変化と品質変化の関係から鮮度指標を検索するとともに、生鮮貝柱の適切な貯蔵温度について検討した。

なお、この貯蔵試験は、冷蔵、氷蔵、パーシャルフリージングを想定して行った。

実験方法

試料 1995年11月に北海道網走支庁管内紋別漁場（水深30m、海水温度12.9℃）で水揚げされた地まき放流ホタテガイ（平均殻高117.6mm）から、貝柱（平均重量20.2g）を採取し試験に供した。貝柱各50個体をポリエチレン容器に入れ、5、0および-3℃に調整したインキュベーターにそれぞれ貯蔵した。

硬化発生率の測定 各温度で貯蔵中の貝柱25個について、貝柱表面が黒ずみ硬くなったものを硬化と判定し、その数から算出した。

破断強度の測定 各貯蔵温度から経時毎に5個ずつ取り出し、貝柱の閉殻横紋筋を高さ5mm、幅10mmに調製し、不動工業（株）のレオメーター（ピアノ線プランジャー、テーブルスピード5cm/分）により筋繊維に対して直角に剪断し、このとき得られる応力を破断強度（g）とした。

pHの測定 破断強度測定用と同じ試料についてそれぞれ貝柱の閉殻横紋筋の中心部から平滑筋の反対側に向かって扇型にナイフで採取し、試料とした。これに、10倍量の蒸留水を加えて直ちにホモジナイズし、pHメーターで測定した。

ATP関連化合物の測定 各試料はpHと同様にサンプリングを行い、前章と同様に測定した。なお、K値は以下の式によって算出した。

$$K \text{ 値 } (\%) = \frac{HxR+Hx}{ATP+ADP+AMP+HxR+Hx} \times 100$$

官能検査 官能検査は、貯蔵中の貝柱と水揚げ直後のホタテガイから分離した貝柱との比較について、食したときの「歯ごたえ」を3点比較法により評価した。検査に使用する貝柱は、破断強度の測定と同様の大きさに調製した。パネルは水産試験場職員6名、水産普及指導所職員4名の計10名とし、有意差検定は χ^2 検定²⁹⁾により行った。

有意差検定 実験区内および実験区間の有意差検定は前章と同様に行った。

結果

貝柱の硬化発生率と物性等に及ぼす温度の影響 5, 0, -3℃で2日間貯蔵したときの硬化の発生状況を、Fig. 11に示した。5℃では外観的に変化はみられなかったが、0℃では2～3個の貝柱が黒ずむのが観察された。この貝柱は、通常の貝柱に比べ弾力がなく非常に硬くなっており、硬化と判断された。一方、-3℃では全体の半数近い貝柱が硬化しているのが観察された。硬化した貝柱は通常の貝柱に比べて、筋繊維に沿って大きく収縮しているため、断面積が大きくなる特徴があった。また、貝柱部位においては、中心部や平滑筋側から硬化が起りやすい傾向が観察された。

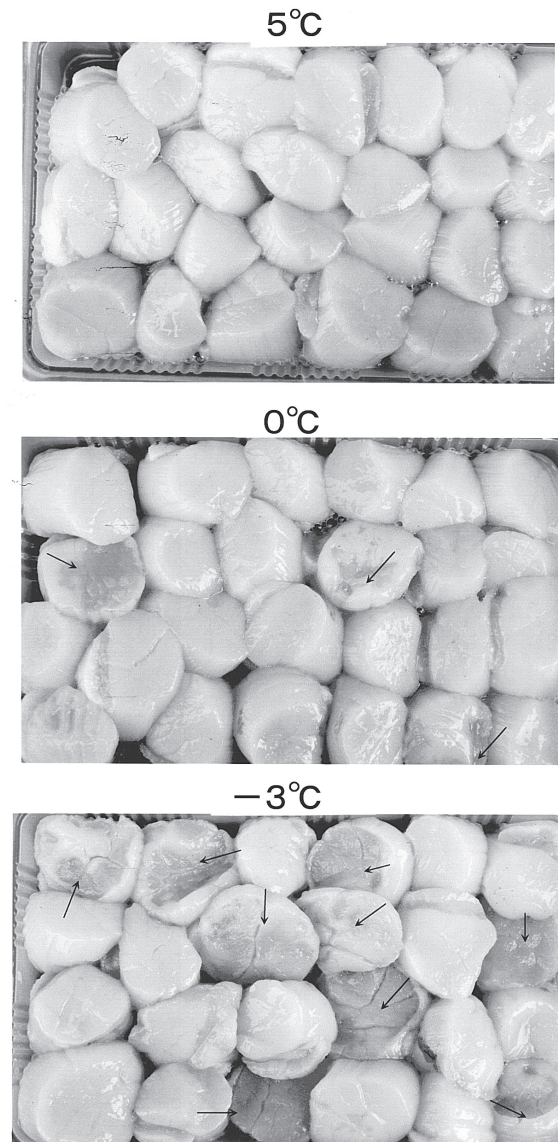


Fig. 11 Effects of temperatures on the rigor of adductor muscle at 2 days. Arrows indicate the rigor of adductor muscle.

Fig. 11に示したように、同じ貯蔵2日目でも温度により硬化の発生する割合が異なることから、貯蔵中における硬化発生率についてFig. 12に示した。硬化発生率

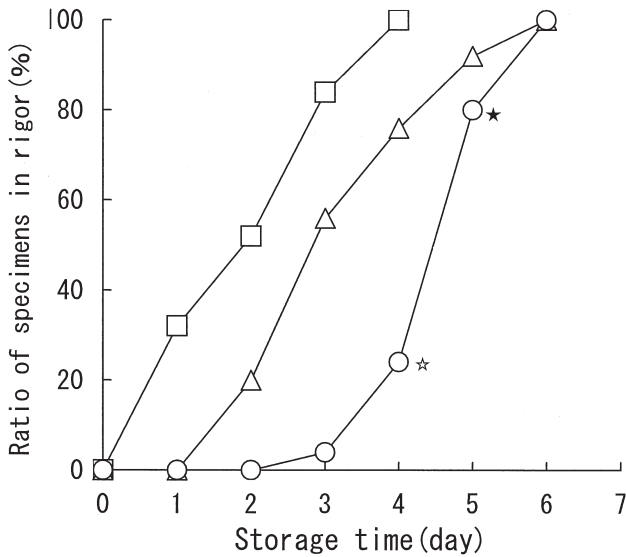


Fig. 12 Changes in the ratio of rigor during storage.
 □: -3°C, △: 0°C, ○: 5°C.
 ☆: evaluated as initial decomposition,
 ★: evaluated as decomposition.

は、5°Cでは3日目で約5%と低い値であったが、4日目以降急激に上昇し、6日目で100%となった。0°Cでは貯蔵2日目から硬化が発生し、硬化発生率は3日目で約55%、6日目で100%に達した。さらに、-3°Cでは貯蔵1日目から約30%が硬化し、5°Cや0°Cよりも2日速い4日目で全ての貝柱が硬化した。このように貯蔵温度が低いほど硬化発生率が速く増加する結果となった。なお、5°C貯蔵では、官能的に4日目に初期腐敗、5日目に腐敗と判定された。破断強度の変化をFig. 13に示した。水揚げ直後の貝柱の破断強度は、約220gであった。各貯蔵温度において、5°Cでは3日目以降、0°Cでは2日目および4日目以降、-3°Cでは3日目以降に水揚げ直後と比較して有意に低い値を示した。貯蔵7日目には各貯蔵温度とも約150gまで低下した。貯蔵中、0°Cでは5°Cに対して有意な差は認められなかったが、-3°Cでは3、4日目および6日目で有意に低い値を示した。

pHの変化をFig. 14に示した。pHは、水揚げ直後の値が最も高く6.9で、貯蔵中は温度が低いほどpHの低下が速い傾向が認められたが、6日目にはそれぞれ約6.2まで低下しほぼ同じ値となった。また、貯蔵5°C、0°Cおよび-3°Cそれぞれ1日目以降に水揚げ直後と比較して有意に低い値となり、0°Cおよび-3°Cでは5°Cに対し4日目で有意に低い値を示した。pHの変化は、先に示した破断強度の変化と類似していた。

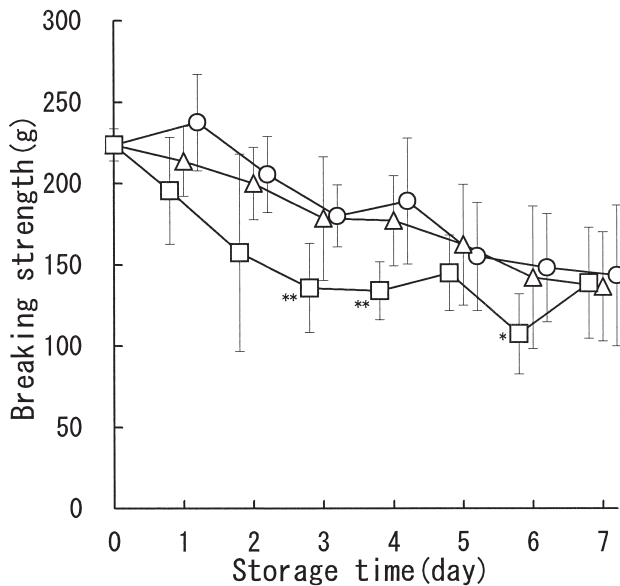


Fig. 13 Changes in the breaking strength during storage. Each value represents the mean±S.D. of five samples. □: -3°C, △: 0°C, ○: 5°C.
 *Significantly different from 5°C storage of the same day value, $p < 0.1$. **Significantly different from 5°C storage of the same day value, $p < 0.05$.

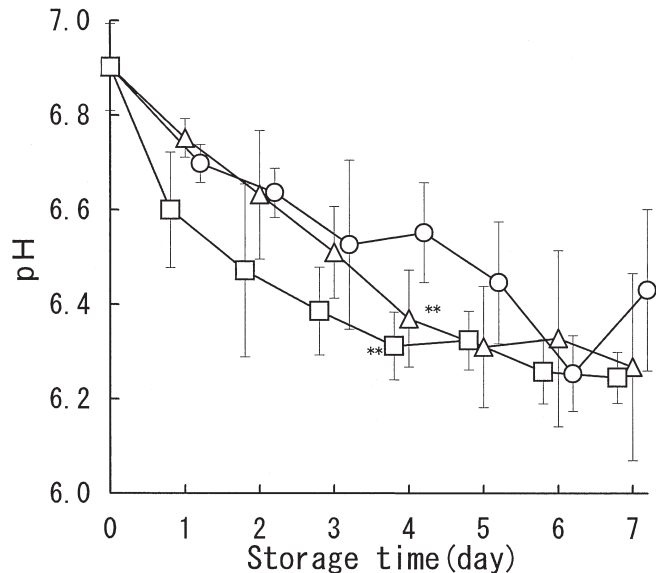


Fig. 14 Changes in pH values during storage. Each value represents the mean±S.D. of five samples. □: -3°C, △: 0°C, ○: 5°C.
 **Significantly different from 5°C storage of the same day value, $p < 0.05$.

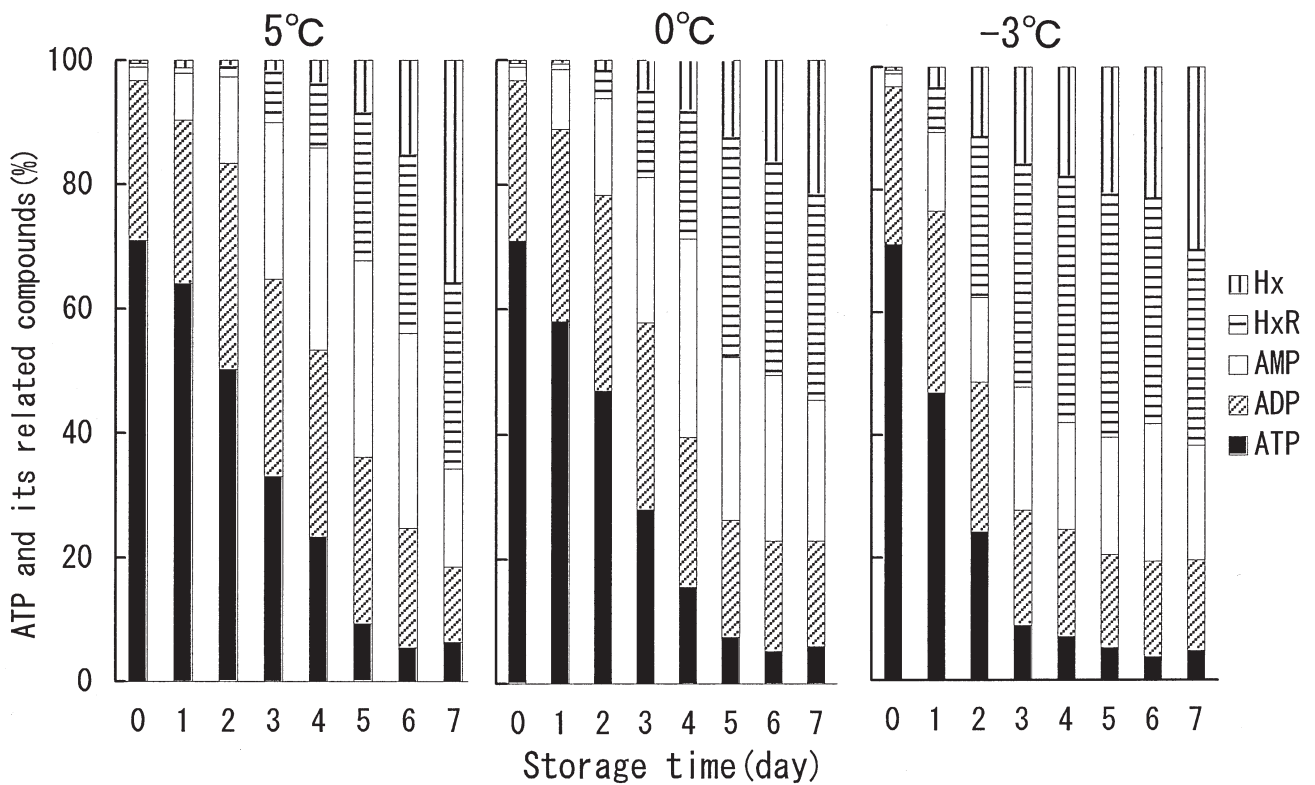


Fig. 15 Changes in percentage distribution of ATP and its related compounds during storage.

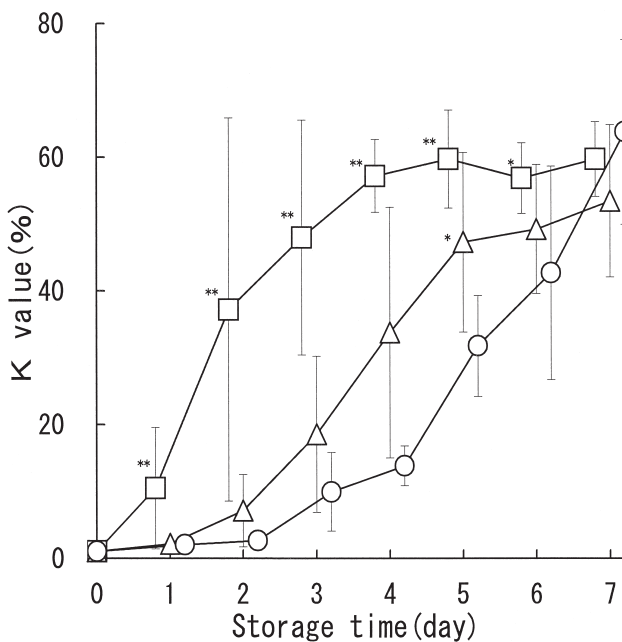


Fig. 16 Changes in K values during storage. Each value represents the mean \pm S.D. of five samples. \square : -3°C , \triangle : 0°C , \circ : 5°C . *Significantly different from 5°C storage of the same day value, $p < 0.1$. **Significantly different from 5°C storage of the same day value, $p < 0.05$.

ATP関連化合物およびK値の変化をFig. 15, 16に示した。ATP関連化合物は、水揚げ直後ではATPが約70%、ADPが約25%、AMPが約2%であり、HxRやHxはほとんど検出されなかった。ATPは $-3, 0, 5^{\circ}\text{C}$ の順に貯蔵温度が低いほど速く減少し、逆にHxRは貯蔵温度が低いほど速く増加する傾向が認められた。HxもHxRと同様に -3°C で増加が最も速かったが、貯蔵7日目においては逆に貯蔵温度が高い 5°C での増加が顕著であった。K値は 5°C では2日目以降、 0°C および -3°C では1日目以降に水揚げ直後と比較して有意に高い値を示した。貯蔵中は温度が低いほどK値の上昇が速く、貯蔵2日目において 5°C と 0°C は10%以下と低い値であったが、 -3°C は40%と顕著に高い値を示した。4日目以降のK値は -3°C では、約60%と一定であったが、 5°C では約20%から約60%まで急激に上昇する傾向を示した。また、 0°C では5日目、 -3°C では1日目以降6日目まで 5°C に対して有意に高い値を示した。

硬化貝柱の性状 上記の試験では貯蔵中に取り出した貝柱5個体の平均値を示したが、硬化していない貝柱と硬化した貝柱に分かれたため、5個体の中でさらに区別して検討した。

破断強度の変化をFig. 17に示した。硬化していない貝

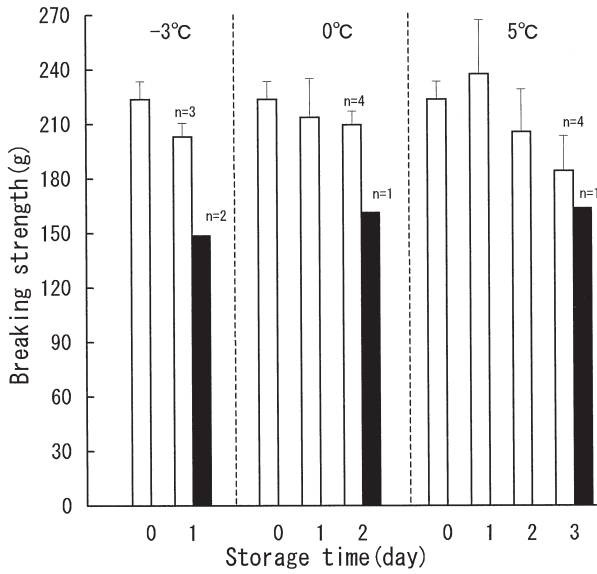


Fig. 17 Changes in the breaking strength during storage. □ : not rigor, ■ : rigor.

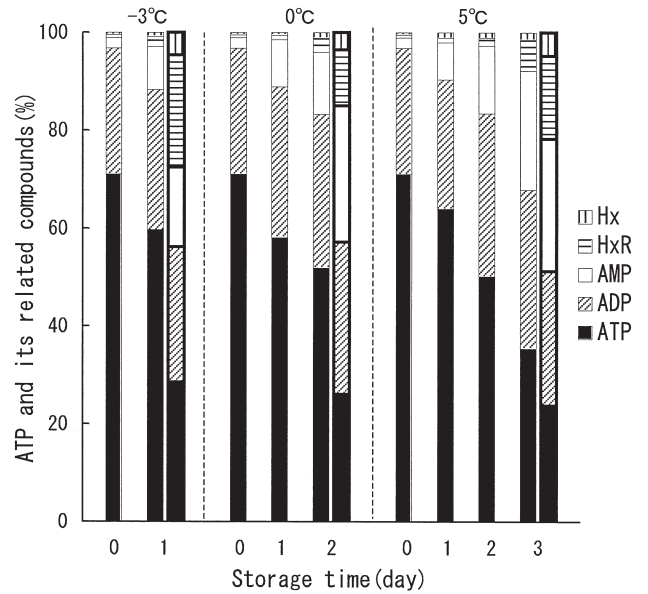


Fig. 19 Changes in percentage distribution of ATP and its related compounds during storage. □ : not riogr, ■ : rigor.

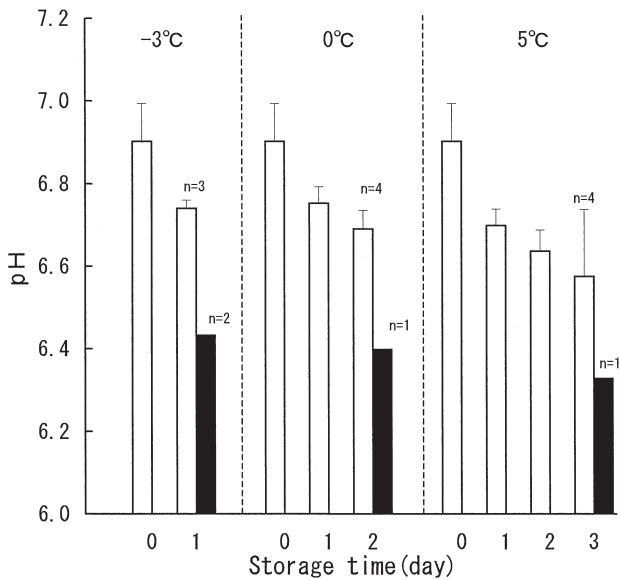


Fig. 18 Changes in pH values during storage. □ : not rigor, ■ : rigor.

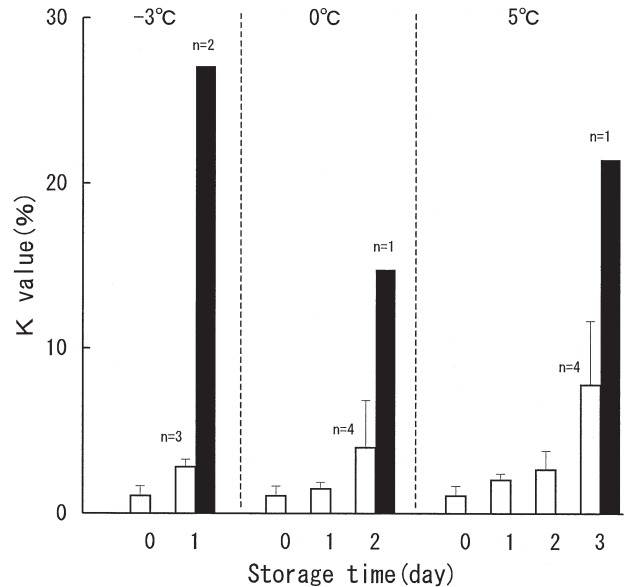


Fig. 20 Changes in K values during storage. □ : not rigor, ■ : rigor.

柱は、5°Cでは3日目で約190g、0°Cでは2日目で約200g、-3°Cでは1日目で約200gの値を示した。同じ貯蔵日数でも硬化した貝柱では貯蔵温度に関係なく約150gと低い値を示した。官能検査は、硬化していない貝柱では当日に水揚げされたホタテガイの貝柱に比べて有意な差は認められなかったが、硬化した貝柱では貯蔵

温度に関係なく歯ごたえが劣ると評価された ($p < 0.05$)。即ち、貯蔵温度に関係なく、貝柱が硬化した時点で破断強度は低い値を示し ($p < 0.05$)、官能検査でも有意な差が生じる結果となった。

pHの変化をFig. 18に示した。水揚げ直後は約6.9であったが、硬化していない貝柱は、5°Cでは3日目で約

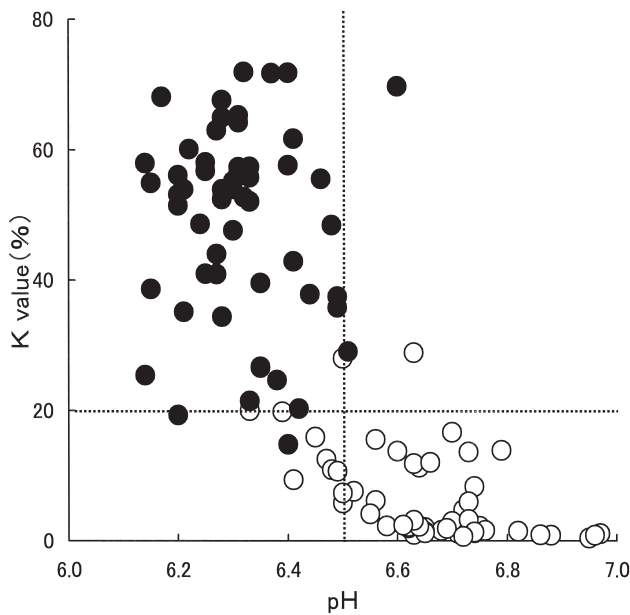


Fig. 21 Correlation between pH and K values.
○ : not rigor, ● : rigor.

6.6, 0℃では2日目で約6.7, -3℃では1日目で約6.7の値を示した。硬化していない貝柱は、貯蔵中に各温度で徐々にpHが低下したが、貯蔵1日目においては、貯蔵温度による差がなく約6.7を示した。一方、硬化した貝柱では、貯蔵温度に関係なく硬化した時点でpHが約6.4と低い値を示した。

ATP関連化合物およびK値の変化をFig. 19, 20に示した。水揚げ直後のATPは約70%であったが、貯蔵中における硬化していない貝柱のATPは徐々に減少し、5℃では3日目に約40%, 0℃では2日目に約50%, -3℃では1日目に約60%の値を示した。一方、硬化した貝柱では、貯蔵温度に関係なくATPが約30%と著しく低い値を示し、逆にHxRやHxは硬化していない貝柱に比べて高い値を示した。K値については、硬化していない貝柱において、5℃では3日目に約7%, 0℃では2日目に約4%, -3℃では1日目の約3%とわずかに上昇した。一方、硬化した貝柱では、貯蔵温度に関係なく硬化した時点でK値が15~28%と著しく高い値を示した。同じ貯蔵条件において硬化した貝柱は硬化していない貝柱に比べて破断強度、pHが低く、K値が高い値を示したことから、貝柱の硬化とpH、K値の関係について検討した。貝柱の硬化とpHおよびK値の関係をFig. 21に示した。その結果、硬化した貝柱と硬化していない貝柱が2群に分けられ、pHが約6.5以下、K値が約20%以上になると貝柱に硬化が発生する傾向が認められた。

考 察

ホタテガイの生鮮貝柱については、東京、大阪等の大都市への出荷が増加している。一方、消費先は従来の寿司店から一般量販店へと拡大する傾向にある。しかし、貝柱の硬化が品質上の問題となっており、早急に解決する必要がある。すなわち、生鮮貝柱は、食べたときの歯ごたえが大きな特徴であり、それを維持することが重要である。

生鮮魚介類の流通については、ATP関連化合物の消長と死後硬直の関連からIwamotoら⁴⁶⁾によるヒラメについての研究があり、0℃より10℃に貯蔵したほうがATPの減少が緩慢で、硬直も遅延するとしている。このような現象は、ヒラメの他に魚類では、カレイ⁴⁷⁾、マダイ^{48,49)}、イシダイ⁵⁰⁾、貝類ではイタヤガイ⁵¹⁾、ヒオウギガイ⁵²⁾で観察されている。魚類では、貯蔵温度が低いほど筋小胞体のCa²⁺取り込み能が低下し、そのため筋原繊維内のCa²⁺濃度が高まり、Mg²⁺-ATPase活性が賦活され、ATPの急激な分解により死後硬直が速まるものとされている⁵³⁾。ホタテガイについても、Fig. 11, 19に示したように-3, 0, 5℃貯蔵の順に硬化の発生が速く、硬化した貝柱ではATPが著しく減少していたことから、同様のメカニズムであると推定される。また、同じ貯蔵温度においても個体により硬化の発生に差が生じていたことから、筋小胞体のCa²⁺取り込み能や筋原繊維のMg-ATPase活性が個体により異なっていたものと考えられる。

pHの低下については、一般的には乳酸の蓄積によるものと考えられているが、Kawashimaら⁵⁴⁾の報告では、乳酸は-3℃貯蔵中においてはほとんど増加していない。これは、解糖系の最終段階でピルビン酸の大部分が乳酸に変換されたのではなく、アルギニンと結合しオクトピンを産生するためである。一方、Hochachkaら⁵⁵⁾はATPがATPaseの作用で分解するときに生成する水素イオンがpHの低下をもたらすと報告している。貯蔵中における貝柱のATP減少とpH低下はほぼ一致しており、特に硬化した貝柱において顕著であった。従って、pHの低下はATP分解による水素イオン増加の関与も否定できない。また、硬化による激しい収縮によって細胞膜などが破壊され、細胞質が流出しpHに影響を与えた可能性もある。ATPとpHの関連から、pHの低下を抑制できれば、間接的に硬化の発生を遅延できると考えられる。

Fig. 17に示したように、硬化貝柱の発現に伴い破断強度が低下していたが、官能検査でも水揚げ直後の貝柱に比べて歯ごたえが劣っていた。図示していないが、円柱プランジャーで表面の硬さを測定したところ、硬化した貝柱では通常の貝柱に比べて倍近く高い値を示し硬く

なったと言える。円柱プランジャーでの測定は硬くなる硬化現象を、ピアノ線による剪断は食したときのもろい歯ごたえを示すものと思われる。豊原ら⁵⁶⁾、岡ら⁵⁷⁾は硬直現象と肉質の硬さの変化は異なると指摘しており、貝柱の硬化現象すなわち筋収縮と破断強度および官能的な歯ごたえは一致せず、むしろ筋肉レベルでは脆弱化していることが考えられる。畑江ら⁵⁸⁾は筋肉のほぐれやすさが物性に関与していると報告し、Andoら^{59,60)}は主にコラーゲンからなる細胞外マトリックスの強度が物性に関与していると報告しており、ともに組織構造の脆弱化について強調している。生鮮貝柱は、食した際に繊維感が強く感じられるが、硬化した貝柱では繊維感がなくなっており、脆弱化の要因は組織構造の物理的な損傷が大きく影響していた可能性もある。一方、フゲ⁶¹⁾では死後硬直後も破断強度の低下が認められず、また、冷蔵中のニジマス筋肉の軟化についてはV型コラーゲンの溶解性を要因とする報告⁶²⁾もある。硬化現象による歯ごたえの低下が細胞外マトリックス構造の脆弱化が要因であるとすれば、組織学的なアプローチとコラーゲン量の差や内因性の酵素の影響について検討する必要がある。

魚肉のATP分解の生化学的研究において、K値⁶³⁾が提唱されてから約半世紀が過ぎ、その間カラム法⁶⁴⁾に代わってより迅速なHPLCによる分析法^{27,65)}が確立され、さらには魚肉の鮮度判定にK値を使用したバイオセンサーの開発⁶⁶⁾なども行われた。鮮度指標として用いられているK値は、一般的には細菌の繁殖によるHxRやHxの増加で上昇しており低温ほど緩慢に上昇する⁶⁷⁾と考えられているが、イタヤガイ閉殻筋³¹⁾の貯蔵初期では-3℃および0℃区よりも5℃および10℃区の方が緩慢なことが報告されている。ホタテガイについても同様の傾向が認められ、Fig. 15, 19に示したように-3℃では0℃や5℃に比べてAMPよりもHxRの蓄積が著しく、さらに硬化した貝柱では顕著にHxRが増加していた。このため、HxRの急増は、細菌の繁殖によるものではなく、ATPの急激な減少が影響していると考えられる。貝柱の硬化は、ATPの分解に伴う激しい筋収縮が主因と思われるが、その際に貝柱が黒ずむことから細胞死を引き起こしていた可能性がある。pHが6.5以下になると硬化の発生頻度が高くなっており、この付近から貝柱筋肉の細胞死が顕著になり、その細胞死が呼吸によるATP生産を停止し、AMP以降の分解が加速された可能性が考えられる。

一般に魚類では漁獲時にすぐ死ぬものや、しばらく生きていたものなどがあり、漁獲時の状態やしめる方法などによってその後の品質低下が大きく異なることが知ら

れている⁶⁸⁻⁷⁰⁾。ホタテガイは殻付きの状態でも低温に保管すれば2~3日生きています。しかし、貝が弱った状態では貝柱のATPが減少している可能性があり、脱殻後の貝柱の細胞死が速まり、結果的に硬化の発生を速めると考えられる。生鮮貝柱を製造する際には、水揚げ当日または低温保管1日目までのホタテガイを使用することが望ましいと思われる。貯蔵温度によるK値の変化は、Kawashimaら⁵⁴⁾の報告と同様であり、Fig. 16に示したように低温ほど上昇が速かった。このため、一般的な鮮度指標としてのK値では、ホタテガイ貝柱に対しては適さない。また、他の貝類⁷¹⁾や甲殻類⁷²⁾でもK値が鮮度指標として適さないことが明らかとなっているが貝類の鮮度保持にはA.E.C.値^{*3)}が有用との報告⁷³⁻⁷⁵⁾もある。A.E.C.値については60%以下になると硬化の頻度が高くなる傾向が認められたが、30%でも硬化していない貝柱もあり、本研究ではバラツキが大きく指標として適していなかった。一方、pHやK値はFig. 21に示したように貝柱の硬化との関連があり、即ちK値が約20%以上、pHが約6.5以下になると貝柱に硬化が発生することが観察され、品質低下の指標として適していることが示唆された。また、Fig. 11に示したように、-3℃貯蔵の場合には硬化の発生が最も速いことから、生鮮貝柱の貯蔵温度としては不適切であることが明らかとなった。

2.2 生鮮貝柱の硬化に与える洗浄の影響

ホタテガイ生鮮貝柱製品は、細菌汚染の少ないもの砂の混入がないもの、さらには貝柱の硬化が少ないものほど品質が良いとされ、価格も高いのが流通の現状である。このため、貝柱を衛生的に洗浄処理するとともに流通中の硬化の発生を抑制する技術の開発が急がれている。

オホーツク海におけるホタテガイの生産は大部分が地まき放流により行われているため、水揚げされたホタテガイ殻内には砂が混入している。このようなホタテガイから生鮮貝柱を製造する際に殺菌海水や殺菌水の使用による貝柱の洗浄は不可欠となっている。貝柱の洗浄は砂の除去と除菌を目的として行われるが、洗浄条件がその後の貯蔵中における貝柱の硬化に与える影響を検討する必要がある。近年、コイ⁷⁶⁾、クルマエビ⁷⁷⁾、カニ⁷⁸⁾、スズキ⁷⁹⁾において“あらい”に関する詳細な研究が行われたが、洗浄した後、貯蔵した場合の品質変化について調べた研究はほとんどない。

ここでは、実際の加工工程での洗浄を想定し、生鮮貝柱の適切な洗浄条件の把握や硬化発生との関係について検討した。

*3 Adenryate Energy Charge (%) = $0.5 \times (2 \times \text{ATP} + \text{ADP}) / (\text{ATP} + \text{ADP} + \text{AMP}) \times 100$