

# 5'-ヌクレオチド類による缶詰食品の風味改良\*—V

水産缶詰食品中の5'-ヌクレオチド類の消長

毛利威徳・寺田潤子・青山延子・橋田 度

## FLAVOR IMPROVEMENT OF CANNED FOODS WITH 5'-NUCLEOTIDES—V

### CHANGES OF 5'-NUCLEOTIDES IN FISHERY CANNED FOODS

Takenori Mouri, Junko Terada, Nobuko Aoyama,  
and Wataru Hashida

The distribution patterns of 5'-nucleotides in several kinds of *Crustacea* and *Mollusca* were determined by column chromatography using Dowex 1x8 resin. Also the changes of 5'-nucleotides during canning process of these fishery foods were investigated by 5'-nucleotidase assay and column chromatography.

Two fractions of baby clam (*Venerupis semidecusata*) extracted with cold perchloric acid and fractionated by chromatography were identified as 5'-AMP and 5'-UMP, from results of UV absorption assay, paper chromatography, and chemical assay of base, ribose, and 5'-phosphate. Amounts of 5'-nucleotides in raw and boiled flesh of several kinds of foods are shown in Table 2. 5'-AMP and 5'-UMP were found to be the major components belonging to 5'-nucleotides of *Crustacea* and *Mollusca*. During the boiling process (blanching and heat-sterilization) of baby clam and Zuwaigani (*Acanthodes armatus*), a total of 5'-nucleotides was increased to about twice or threefold of initial value. Major parts of increase of them was observed in 5'-AMP fraction.

#### はじめに

水産食品は、生食用または加工食品として一般的に利用されるが、一方食品工業としては、重

\* 缶詰時報 Vol. 44No. 2 62 (1965) 所載

脚注…本報においては、次の略号を使用する。

5'-AMP : 5'-アデニル酸

5'-CMP : 5'-シチジル酸

5'-UMP : 5'-ウリジル酸

5'-GMP : 5'-グアニル酸

5'-IMP : 5'-イノシン酸

ADP : アデノシン・ダイホスフェート

ATP : アデノシン・トリホスフェート

要な缶詰原料として使用されている。既に旨味成分の5'-イノシン酸（以下5'-IMP）含量を中心に、水産食品類の核酸成分に関連しては齊藤<sup>(1)</sup>、藤田<sup>(2)</sup>、富山<sup>(3)</sup>、中島<sup>(4)</sup>、Jones<sup>(5)</sup>、小俣<sup>(6)</sup>らの報告がある。その結果、水産食品中には一般魚類のように5'-IMPが存在しているものがあり、また軟体動物、甲殻類の一部等のように5'-IMPの見出されないものが報告されている。

私たちは、5'-IMPの認められないと思われる軟体動物、甲殻類を主体にその5'-ヌクレオチド分布のパターンを明らかにするとともに、缶詰工程における5'-ヌクレオチドの消長について検討した結果を報告する。

## 実験の部

### 1. 実験方法

1-1 供試標準物質 定性、定量のための標準物質としては、前報<sup>(7)</sup>に準ずる。

1-2 試料およびその調製法 供試水産物は次のごときものである。通称くるまえば、するめいか、しじみがい（いそしじみ）、あわび、かきは市販品、ずわいがには山陰地方産、しばえびは冷凍市販品である。

1-3 カラムクロマトグラフィーまたは総5'-ヌクレオチド測定のための試料を調製するために、次の方法で抽出した。貝類の生身は、貝殻を割ってそのままを過塩素酸抽出、また煮熟的肉は100°C 5分間煮沸したものを過塩素酸抽出した。あわび、くるまえば、するめいか、あさはりは80°C 3分間煮沸して過塩素酸抽出、しばえびは解凍した後過塩素酸抽出した。また缶詰工程中の試料の調整は、その処理を行った後過塩素酸抽出した。過塩素酸抽出法は、氷冷下で10%過塩素酸溶液、次に2回5%過塩素酸溶液とともにホモジナイズし、遠沈して抽出液を合併し5N・KOHで中和し、沈殿物を除いて試料とした。

### 1-4 分析方法

個々の5'-ヌクレオチド量はDowex 1×8を用いるカラムクロマトグラフィーによった。方法は前報<sup>(7)</sup>に準ずる。なお、あさりの画分同定のために径2cm、長さ30cmの大型カラムを用いた。カラムからの溶出位置が260m $\mu$ 吸収をPeakとするフラクションを集めて濃縮同定した。総5'-ヌクレオチド量は、中島氏らによる酵素法によった。すなわち、5'-ヌクレオチダーゼにより遊離される磷酸量を測定した。

## 2. 実験結果

### 2-1 あさり各画分の同定

あさりむき身の100°C 5分煮出液の紫外吸収曲線は、260m $\mu$ 付近に明瞭なPeakが認められ、これから核酸成分の存在が推定される。あさりむき身100gを過塩素酸抽出法によって抽出した上澄液505ml（UV<sub>260</sub>=5050）を大型カラムを通過させた。そのクロマトグラムは図1のごとくである。

A・B・C・D・E・F・G・Hの8個の画分を得たが、画分D・Eの紫外部吸収曲線を描くと、D・Eともに260m $\mu$ 付近に最大吸収を示し核酸成分であると考えられる。図2のごとくである。

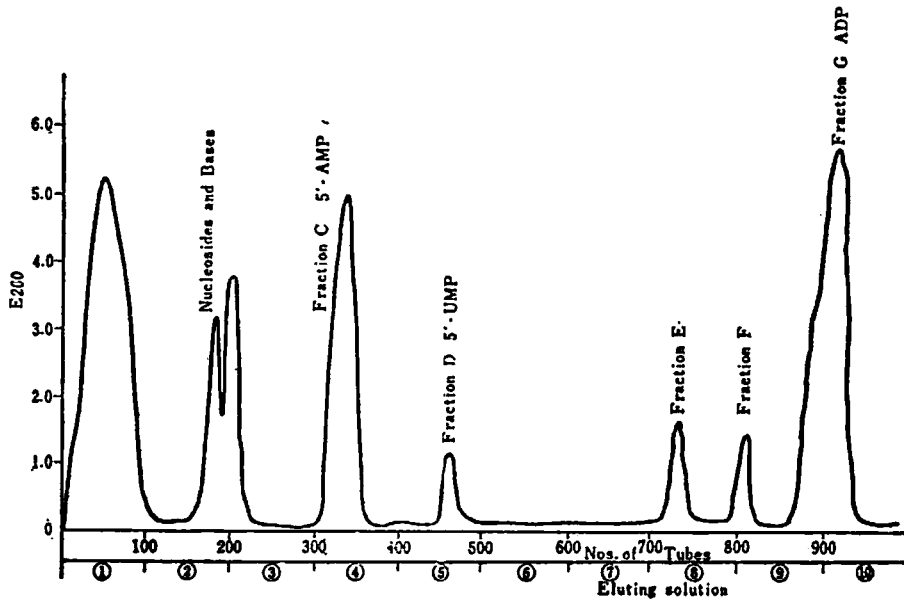
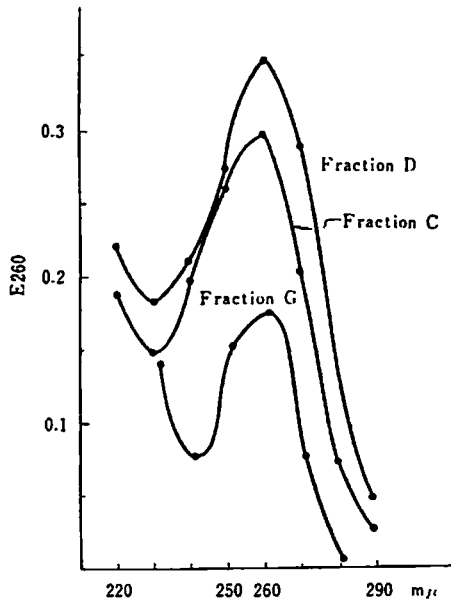


Fig. 1. Chromatogram of perchloric acid extract of Asari (baby clam, *Venerupis semidecusata*), a large scale column.

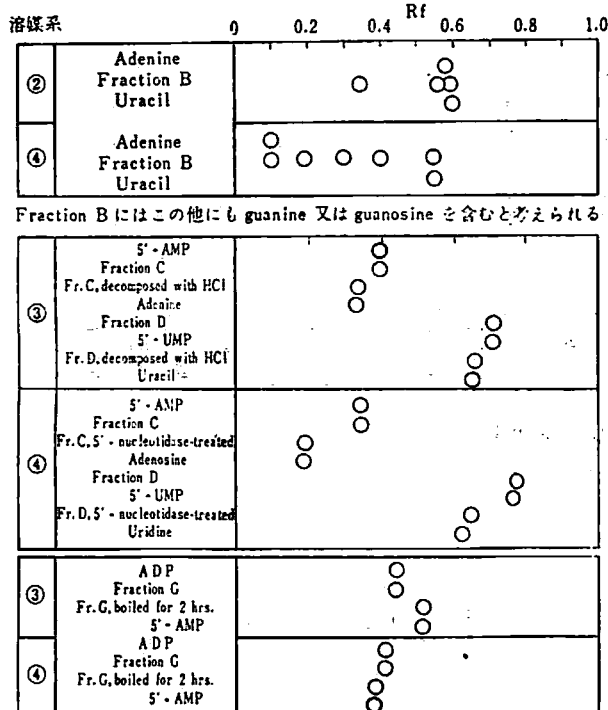


塩基、リボース、磷酸のモル比は表1のごとくである。

Fig. 2. Absorption curves of Asari fractions C and D.

Table I. Molar ratios of ribose and 5'-Phosphate to base in Asari fractions D, E, and G.

Fractions	Base	Ribose	5'-Phosphate
C	1.00	0.85	0.85
D	1.00	—	1.07
G	1.00	1.09	—



溶媒系 ② n-propanol·conc. ammonia water·water(60:30:10)  
 ③ iso-propanol·conc. HCl·water (65:16.7:18.3)  
 ④ saturated (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> water · 1M · sodium acetate · isopropanol (85:20:2)

Fig. 3. Identification of some fractions of Asari with paperchromatography.

クレオチド組成をカラムクロマトグラムから計算すると、表2のごとくである。

かつお節の旨味と呼ばれる 5'-IMPは、くるまえば、しばえびには相当量含有しており、旨味として考慮すべきであると考えられる。また、そのほかは 5'-AMPが主体でこれも旨味として幾分か貢献しているのではないかと考えられる。

### 2-3 数種の水産缶詰について製造工程中の5'-ヌクレオチドの消長

各水産物の缶詰製造中の各工程における個々の5'-ヌクレオチド量と、総5'-ヌクレオチド量を測定した。前者はカラムクロマトグラフィーによって測定し、総5'-ヌクレオチド量は5'-ヌク

図3はペーパークロマトグラフィーの一部を示した。画分DおよびEはそれぞれ、5'-AMP、5'-UMPと一致した。

また画分 D・Eに5'-ヌクレオチダーゼを作用するとアデノシン、ウリジンに一致した。1N・HCl で分解するとアデニンとウラシルに一致した。これらのことから画分 D・Eは、それぞれ5'-AMPと5'-UMPであることが確認された。画分Aは核酸成分は少ないと考えられ、画分Bは混合物でありアデニン、ウラシルが存在することが溶媒〔2・3・4・5〕<sup>(7)</sup> で認められた。

### 2-2 水産食品中の個々の5'-ヌクレオチドの分布

数種の水産食品の抽出液（前報参照<sup>(8)</sup>）についての5'-ヌ

Table II. Amounts of individual 5'-nucleotide in perchloric acid extracts of some kinds of sea foods

Samples		Frac. C	5'- AMP	5'- UMP	5'- IMP	Frac. G	ADP	ATP
Kurumaebi, boiled meat ( <i>Penaeus japonicus</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> * μ mol/g	0.5 +**	35.5 2.38	0.1 +	17.2 2.64	0 0	6.0 0.39	0.7 0.04
Surumeika, boiled meat ( <i>Ommastrephes</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	1.7 +	2.5 0.09	2.5 0.11	0 0	1.3 +	4.8 0.15	1.9 0.08
Sijimigai, boiled meat ( <i>Nuttallia olivacea</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g		1.2 0.03	5.5 0.22	0 0	5.7 +	1.0 0.02	1.9 0.08
Awabi, boiled meat ( <i>Haliotis gigantea</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	0 0	21.0 1.20	0 0	0 0	0.3 0.19	0.3 0.19	
Zuwaigani, raw meat ( <i>Acanthodes armatus</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	4.9 +	3.9 0.14	4.0 0.16	0 0	0 0	2.6 0.28	0.8 0.08
Zuwaigani, boiled meat	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	0.3 +	16.5 0.52	2.6 0.33	0 0	0 0	2.6 0.15	0.7 0.03
Asari, raw meat ( <i>Venerupis semidecussata</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	0.4 +	2.9 0.31	0.4 0.05	0 0	1.8	4.9 0.52	5.9 0.63
Asari, boiled meat	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	1.0 +	12.5 1.25	0.9 0.13	0 0	0 0	8.1 0.80	2.2 0.22
Shrimp, raw meat ( <i>Penaeus joyneri</i> )	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	2.5 +	3.0 0.08	+ +	+ +	0 0	0 0	+ +
Shrimp, boiled meat	Distribution of U V <sub>260</sub> μ mol/g	1.4 +	1.8 0.03	+ +	+ +	0 0	0 0	0 0

\* : % of absorbancy at 260mμ of each fraction to a total absorbancy of the sample which was applied on column.

\*\* : trace.

レオチダーゼ法によった。5'-ヌクレオチダーゼ法の回収率はあさり缶詰、かに缶詰を対象とした場合は、表3のごとくである。この場合標準試料としては、5'-リボヌクレオチドナトリウム(武田薬品製品)を使用した。これを添加した場合の回収率は、92~94%で満足なものであった。実際の測定値でも同時に回収率の試験を併行して測定値の補正を行った。

Table III. Recoveries of 5'-nucleotides in measurement with enzymatic method.

Canned food	Samples	5'-Nucleotide measured (μ mol)	5'-Nucleotide recovered (μ mol)	Recovery (%)
Asari (Baby clam)	meat 1 g	0.437		
	" and Ribotide 0.392 μ mol	0.798	0.361	92.1
Zuwaigani (Red crab)	meat 0.5 g	0.396		
	" and Ribotide 0.206 μ mol	0.591	0.195	94.5
	" and Ribotide 0.412 μ mol	0.769	0.373	90.5
	" and Ribotide 0.618 μ mol	0.954	0.558	90.5

Table IV. Changes of a total of 5'-nucleotides during canning of Asari.

	Equivalent amount of samples (g)	5'-Nucleotide assayed ( $\mu$ mol)	5'-Nucleotide ( $\mu$ mol/g)	Content per Can (g)	5'-Nucleotide ( $\mu$ mol/Can)
Raw material	5.0	2.0	0.40	194	78
Boiled and stripped meat	4.29	6.35	1.48	166	246
Meat before stuffing	5.41	2.45	0.45	210	95
Solid, after canning sterilization	3.56	2.63	0.74	138	102
Liquid, after canning sterilization	4.33	3.22	0.74	168	124

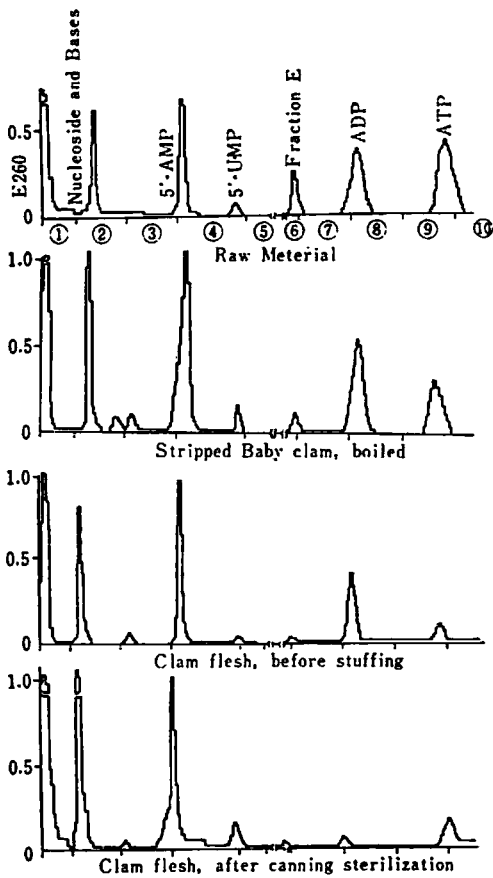


Fig. 4. Changes of 5'-nucleotides during canning processes of Asari (baby clam)

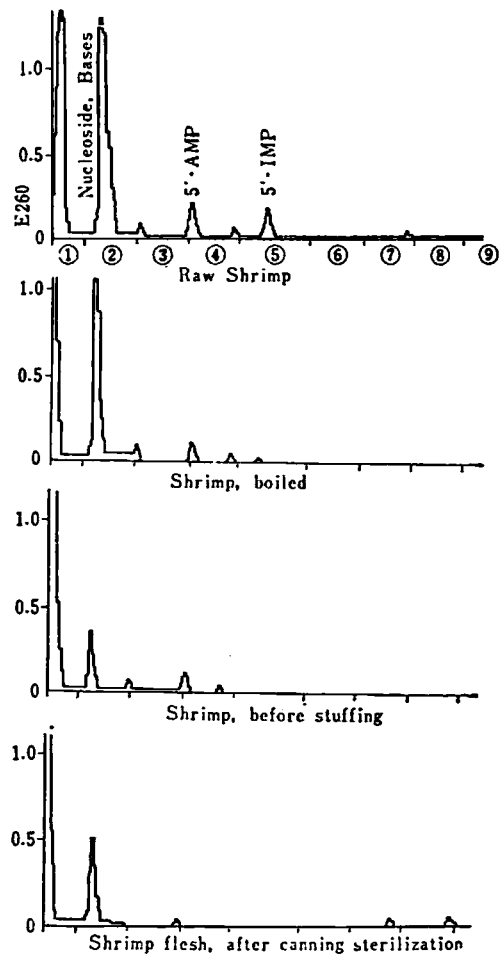


Fig. 5. Changes of 5'-nucleotides during canning processes of Shiba-ebi (shrimp)

### 2-3-1 あさり缶詰処理工程における歩留り

製造工程は常法どおり<sup>(9)</sup>行った。各処理工程中の総5'-ヌクレオチド量の消長は、表4のごとくである。原料が煮沸後剥身または肉詰前貝肉から缶詰殺菌まで5'-ヌクレオチド量は2~3倍程度増加の現象がある。これは加熱処理中に Nucleoside polyphosphate の分解、また高分子核酸からの分解が考えられる。また一方水洗によって5'-ヌクレオチドの減少があることも認められる。それらの工程処理中における個々の5'-ヌクレオチド量のクロマトグラムは、図4のごとくである。

これより生原料では Polyphosphate である ADP, ATP が多く存在しているが、加熱処理に伴って ADP, ATP が減少し、それに対応して5'-ヌクレオチドが増している。また塩基、ヌクレオサイドの増加現象を認めた。また高分子核酸からの分解については、後報に譲りたい。

### 2-3-2 しばえび缶詰処理工程における歩留り

製造法は常法どおり凍結肉であったために解凍工程が加わっている。あさりと同じように処理工程中の総5'-ヌクレオチド量について示すと表5のとおりである。

あさりと異り、加熱処理によって順次総5'-ヌクレオチド量は減少を認めている。またしばえびについての個々の5'-ヌクレオチド量のクロマトグラムは図5のごとくであり、生原料(解凍後)に既に Polyphosphate の存在が認められない。従って加熱処理により生原料に5'-ヌクレ

Table V. Changes of a total of 5'-nucleotides during canning of Shiba-ebi (shrimp, *Penaeus joyneri*)

	Equivalent amount of samples (g)	5'-Nucleotide assayed ( $\mu$ mol)	5'-Nucleotide ( $\mu$ mol/g)	Content per Can (g)	5'-Nucleotide ( $\mu$ mol/Can)
Raw material (thawed meat)	5.0	0.60	0.12	251	30.1
Boiled meat	2.39	0.12	0.05	120	6.0
Solid, after canning	1.82	0.05	0.03	92	2.2
Liquid, after canning	1.50	0.03	0.02	75	1.5

オチドとして存在していたヌクレオチドが塩基、ヌクレオサイドに分解が認められ、一方 Polyphosphate からの分解がないため総5'-ヌクレオチドの減少が認められた。

### 2-3-3 ずわいがに缶詰処理工程における歩留り

製造法は常法どおり行い、また処理工程中の総5'-ヌクレオチド量は表6のとおりである。あさりと同じように加熱処理により5'-ヌクレオチドが増加し、また一方水洗工程で減少が認められている。個々の5'-ヌクレオチドについてのクロマトグラムは、図6のごとくである。あさり製造工程中と同じような変化をすることがわかった。

Table VI. Changes of a total of 5'-nucleotides during canning of Zuwaigani (red crab)

Samples	5'-Nucleotides μ mol/g
Raw meat	0.21
Boiled meat (high temperature boiling)	0.76
Meat before stuffing (high temperature boiling)	0.45
Meat after canning sterilization (high temperature boiling)	0.83
Meat after canning sterilization (low temperature boiling)	0.64

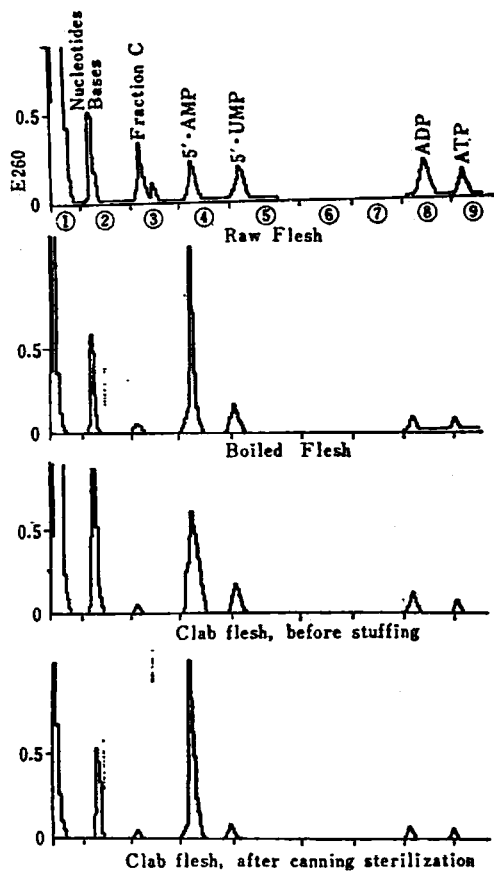


Fig. 6. Changes of 5'-Nucleotides during canning processes of Zuwaigani (red crab)

以上のように総5'-ヌクレオチドは、主に5'-AMPが主体をなすものであり、その増加は Polyphosphate からの分解が主体であると考えられる。また水洗による減少は、水によってヌクレオチドが洗い流されるものと思われる。

### 3. 考 察

食品工業ことに缶詰原料処理工程中の核酸成分の変化については、報告がほとんどみられないので、私たちはそれらの処理工程において5'-ヌクレオチドの消長を検討した。イオン交換カラムクロマトグラフィーによるパターンは、前報<sup>(8)</sup>で示したように5'-AMP、5'-UMPが主体であるが5'-IMP、5'-GMPにほとんど見出されなかった。本報では原料を煮沸することによって、5'-ヌクレオチドが2~3倍増加することを認めた。その原因は水産食品とくにかに、あさり等においては齊藤氏<sup>(1)</sup>、Jones氏<sup>(10)</sup>等が言っているように、Nucleoside polyphosphateからの分解が主体で、その分解も酵素による

分解であると思われる。また高分子核酸からの分解も考えなくてはならないと思うが、今後検討したい。原料肉詰後加圧殺菌することによっても2倍程度5'-ヌクレオチド量が増加しているがその原因としては Nucleoside polyphosphate、高分子核酸の加熱による分解が考えられるが、そ



れらについては今後検討したい。

## 要 約

あさり等約7種の水産食品を対象にして、食品化学的見地から5'-ヌクレオチド類の分布を調べた。あさり過塩素酸抽出物について画分の同定を行った。5'-UMP、5'-AMPの存在を認めしたが、5'-CMPの存在は微量のために確認することは出来なかった。

一般に貝類、あわび、かに、しばえびには3種の5'-ヌクレオチドが普遍的に認められたが2'-一、3'-ヌクレオチドはほとんど見出されなかった。えび類においては5'-IMPの存在を認めた。缶詰工程中において煮沸することまた加圧殺菌によって総5'-ヌクレオチド量が2~3倍程度増加した。従ってグルタミン酸との相乗効果によって幾分かは旨味に影響することであろう。

終りにのぞみ、終始ご懇切なご指導を賜りました大阪大学寺本教授、当大学学長志賀博士に深謝致します。

なお貴重な薬品、試料を提供されかつご援助を賜った 武田薬品工業KKおよび缶詰を試作していただいた林業産業KK柳川工場、鳥取缶詰KKの皆様方に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- (1) 齊藤恒行：化学，13,10 (1960).
- (2) 藤田孝夫・橋本・森高・日水誌，25,177,312 (1959). 藤田孝夫・橋本・森高：日水誌，26,907 (1960).
- (3) 富山・北原・大山・阿部：日本水産学会秋期大会報告 (1962).
- (4) 中島・藤田・鎌田・市川：農化，35,797,803 (1961).  
中島・藤田・鎌田・市川：農化大会講演会 (1961福岡).
- (5) Jones, N.R.・J. Murray：Biochem J.,16,59 (1959).
- (6) 小俣・江口：日水誌，28,630 (1962).
- (7) 橋田・毛利・志賀・西川・寺本：日本醸酵工学会誌41,420 (1963).
- (8) 橋田・毛利・志賀・寺本：日本醸酵工学会誌，42,434 (1964).  
毛利・橋田・志賀・寺本：日本醸酵工学会誌投稿中
- (9) 熊倉悟：缶詰製造講義 (1961).
- (10) Kassemarn, B. Perez, J. S. Murray J. and Jones N.R.：J. Food Sci., 28,28 (1963).