

## オキアミミール保存中のカロチノイドの変化

田中 淑人\*・片寄 隆臣\*\*・片山 輝久\*

### Change of Carotenoids in Antarctic Krill Meal during Storage

Yoshito TANAKA\*, Takaomi KATAYOSE\*\* and Teruhisa KATAYAMA\*

#### Summary

To determine the storage condition for keeping carotenoids in Antarctic krill meal, the rate of discoloration was estimated under the following conditions: 1) adding antioxidant on processing meal, 2) storing meal at room temperature (15~20°C) and -15~-20°C, 3) storing meal in polyethylene bag in air, nitrogen and carbon dioxide. For estimating discoloration, the amount of carotenoid and astaxanthin ester was determined at 6 and 10 month after producing meal.

The amount of carotenoid and astaxanthin ester was decreased during storage and greatly decreased when stored at room temperature. Anti-oxidative treatment prevents the decrease of carotenoid and astaxanthin ester to some extent keeping both at room temperature and -15~-20°C. However, the keeping at -15~-20°C is more effective than anti-oxidative treatment. The krill meal stored at -15~-20°C could be used as carotenoid resource even at 10 months after producing meal. The substitution of air with nitrogen and carbon dioxide was not effective in the case of using polyethylene bag.

オキアミミールは水産動物の配合飼料として蛋白効率等の点から優れている事は実証されており、同時にアスタキサンチンを含有する点からタイ、クルマエビ等の着色配合飼料としての利用が期待される。特にマダイ、チダイの色調改善にはアスタキサンチン系カロチノイドの飼料への添加が必須であり<sup>1~8)</sup> アスタキサンチン含量の高い甲殻類等の資源が望まれる<sup>4)</sup>。

ところがカロチノイドは一般に光分解および酸化を受けやすく保存中漸次含量が低下していく。アスタキサンチンも例外ではなく、酸化を受け種々条件下で変化分解していく。

一方オキアミミールの生産は南極海域でのオキアミ操業が12月~2月の年1回であることから、オキアミミールの品質安定保証期間として8~10カ月が要求される。

オキアミのカロチノイド分布および含量についてはいくつか報告はあるが<sup>5,6)</sup>、オキアミミールの保存中におけるカロチノイドの消長に関するものは見当たらない。それゆえオキアミミール保存実験として抗酸化剤処理効果、保存温度、ガス置換効果について製造後6および10カ月後のカロチノイドおよびアスタキサンチンエステル含量を比較する事により調べた。

\* 鹿児島大学水産学部 (Faculty of Fisheries, Kagoshima University, Kagoshima, Japan)

\*\* 併極洋 営業部 生産管理課

### 試料および実験方法

1) 試料：オキアミは南極海域にて昭和55年1月採集したものでオキアミミールは以下の通り製造した。生オキアミ→ボイル (85°C 3分) →浸漬 (抗酸化剤溶液に5~10分浸漬) →水切→流動乾燥 (70°C) →粉碎, 抗酸化剤処理はフジミックス E-20 を用い, 0.1および0.3% 溶液で5~10分浸漬した。

2) カロチノイドの抽出：生オキアミ冷凍ブロックは直接アセトンにて抽出した。オキアミミールについては10%水を添加した後アセトンにて2回抽出した。使用したアセトン量はミール10gに対して100mlで2回抽出し, 2回目は一夜浸漬 (暗所, 室温) して抽出した。抽出液は合せ石油エーテルに転溶し濃縮後粗試料とした。

アセトン抽出後, 更に10%酢酸-アセトン溶液で抽出を行い淡黄色アセトン溶液を得たが, 吸収スペクトルおよびTLCにおけるRf値よりカロチノイドの分解物 (少くともアスタキサンチン以外のカロチノイド) と予想されたので酢酸添加による抽出は行なわなかった。

### 3) カロチノイドの分離および定量

四種吸着剤, 酸化マグネシウム, マイクロセル C, シリカゲル, アルミナにて分離を検討した結果, オキアミミールには $\alpha$ -および $\beta$ -カロチンは高含量には含まれていないところから, 分離能が良く比較的短時間で操作がすむマイクロセル C を用いてカラムクロマトグラフィーを行なった<sup>7)</sup>。分離区分はアスタキサンチンエステル区分, 未同定カロチノイド区分, アスタシンおよびアスタキサンチン区分および分解物区分の4区分に分画した。アスタキサンチンエステル区分は量的に最も高く重要な区分であるので, ケン化後 TLC によりアスタシンである事を確認した。実験結果としては主要なアスタキサンチンエステルの含量のみを示し, 他の区分は測定誤差が大きいため示していない。

定量は  $E_{cm}^{1\%}$  (石油エーテル) 2400<sup>8)</sup> を用いマイクロセル C カラムからのアスタキサンチンエステルの回収率69.3%を乗じて示した。

### 結果および考察

図・1に抗酸化剤無処理オキアミミールの種々保存条件でのカロチノイド含量を示す。オキアミミール製造時点における分析値が不明なためオキアミミール製造前の生オキアミを-20°C 冷凍したものを6カ月保存時点で測定して, 製造時における比較対照とした。

室温保存におけるカロチノイド含量は6カ月で38%, 10カ月で8%と著しく減少している。アスタキサンチンエステル含量についても同様の傾向である。それに比べ低温保存 (-15~-20°C) においてはカロチノイド含量において86% (6カ月), 51% (10カ月) アスタキサンチンエステル含量では81% (6カ月), 45% (10カ月) とかなり高い残存量を示している。この事は低温保存がカロチノイド分解防止に大変効果的である事を示している。

また窒素置換および二酸化炭素置換は空気における試験区と比べてもカロチノイドおよびアスタキサンチン含量共にほとんど差が見られなかった。この事は保存にポリエチレン袋を用いたためガス置換後短期間で空気が入り, ガス置換の効果はなかったと思われる<sup>9,10)</sup>。こ

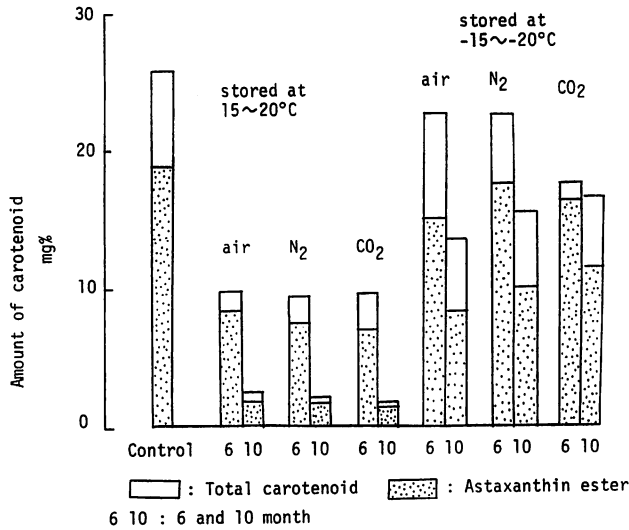


Fig. 1. Amount of total carotenoid and astaxanthin ester in krill meal at 6 and 10 month.

の結果は以下図2および3における結果においても同様であり、通気性の少ない機材で実験を行う必要がある。

図・2に0.1%抗酸化剤溶液に浸漬処理したオキアミミールの種々保存条件下での6カ月および10カ月後のカロチノイド含量を比較した。カロチノイド含量は室温で46%（6カ月）、13%（10カ月）、低温で92%（6カ月）、67%（10カ月）の残存率であり抗酸化剤処理による効果が室温および低温いずれの場合も見られる。この傾向はアスタキサンチンエステルについても同様である。

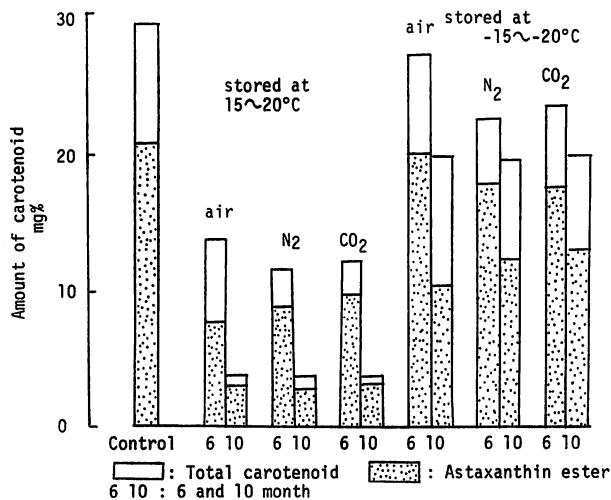


Fig. 2. Amount of total carotenoid and astaxanthin ester in krill meal treated with 0.1% antioxidant solution at 6 and 10 month.

図・3に0.3%抗酸化剤溶液に浸漬処理したオキアミミールの前述条件下でのカロチノイドおよびアスタキサンチンエステル含量を示した。カロチノイド残存率は、室温で57% (6カ月) 23% (10カ月), 低温で79% (6カ月) 72% (10カ月), アスタキサンチンエステル残存率は室温で73% (6カ月), 15% (10カ月), 低温で106% (6カ月), 79% (10カ月) であり全体として抗酸化剤浸漬液0.3%の効果が現われている。

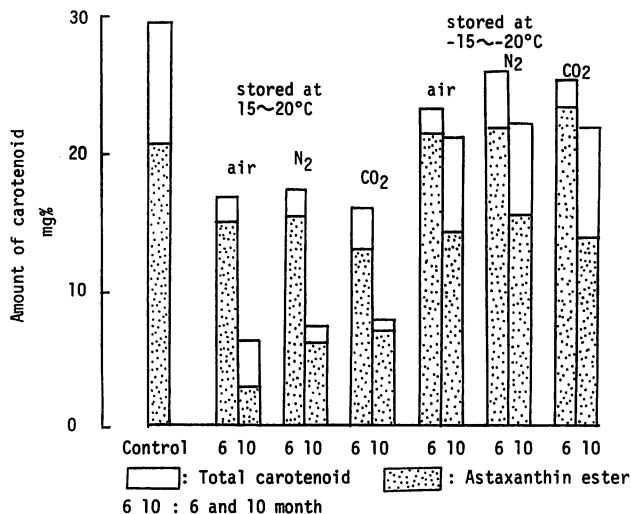


Fig. 3. Amount of total carotenoid and astaxanthin ester in krill meal treated with 0.3% antioxidant solution at 6 and 10 month.

今回用いた生オキアミおよびオキアミミールの主要カロチノイドはアスタキサンチンエステルであり総カロチノイド含量の96~51%を示しアスタシンおよびアスタキサンチン含量はいずれの場合も少量であった。

定量の再現性を知るため二つの試験区について三度定量を行なったところ、カロチノイド総量, アスタキサンチンエステル含量については±10%程度の誤差であった。

今回の実験において、抗酸化剤処理し低温に保存したオキアミミールは10カ月後においてもアスタキサンチンエステル含量は10mg%以上残存しており、マタイ, チダイ等の色調改善に十分に利用できると思われる。

## 謝 辞

本研究に供した生オキアミおよびオキアミミールは株式会社極洋より供与を受けたもので、ここに感謝いたします。

## 文 献

- 1) Y. TANAKA, T. KATAYAMA, K. L. SIMPSON and C. O. CHICHESTER: *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **42**, 1177-1182 (1976).

- 2) 片山輝久：水産動物のカロテノイド（日本水産学会編），恒星社厚生閣，41-59（1978）.
- 3) 田中淑人：油脂研究会抄録 B シリーズ，**12**, 1-6（1980）.
- 4) 今田 克：水産動物のカロテノイド（日本水産学会編）恒星社厚生閣，108-122（1978）.
- 5) B. CZECHUGA and B. KLYSZEJKO: *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Biol.*, **XXV**, 567-600（1977）.
- 6) A. CLARKE: *J. Exp. Biol. Ecol.*, **43**, 221-236（1980）.
- 7) D. B. RODRIGUEZ, Y. TANAKA, T. KATAYAMA, K. L. SIMPSON, T. C. LEE and C. O. CHICHESTER: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 819-822（1976）.
- 8) 金光庸俊，青江 弘：日本水産学会誌，**24**, 209-215（1958）.
- 9) 湯山 恵：New Food Industry, **22**, 28-32（1980）.
- 10) 有光 茂：冷凍空調技術，**31**, 70-83（1980）.