

生鮮刺身 4 種の MA 貯蔵（脱酸素剤）における品質管理

上西由翁^{1*}

Quality control on four types of fresh sashimi under MA storage (deoxidizer)

Yoshio Kaminishi^{1*}

Keywords: MA storage, met myoglobin, K value, TBA value, viable bacteria, expiration date

Abstract

Raw fish food such as sashimi generally lose freshness and spoil quickly, therefore the quality control is important. In this study, we investigated the quality preservation effect of deoxidizer on four types of sashimi (cultured amberjack, bonito, cultured red sea bream and fresh Atlantic salmon) under MA storage. The quality of fresh sashimi was evaluated using the following items; K value, L,a,b color measurement of lean and dark muscle, lipid oxidation (TBARS), viable bacteria count, and sensory evaluation.

The color tone of red-fleshed fish and blood meat due to the removal of oxygen was confirmed for its fading prevention effect using evaluation standards calculated from L, a, and b values. The number of viable bacteria was suppressed to 1/50–100 in deoxidized fractions (stored at 4°C for 4–7 days) compared to controls. The K value did not change regardless of the presence or absence of oxygen. In terms of sensory evaluation and TBARS, odor changes were particularly suppressed by removing oxygen. Based on the effects of MA storage for each species of fish, quality control items for comprehensively setting expiration dates were determined for each species.

近年、日本の和食のなかでも刺身や寿司などの生食文化は、和食を代表する料理として多くの国で食されるようになった。その一方で、水産物は一般的に鮮度低下や品質劣化が速いため、安全性や品質管理が重要となる。生鮮刺身の品質低下には、イノシン酸のような旨み成分の減少、赤身や血合肉の退色、脂質の酸化や風味の低下、腐敗菌の増加などがある。品質劣化では、ブリやカンパチのように血合肉の退色や風味の低下の速いものや、タイやキハダ、メバチのように色調や風味の低下が遅く、1週間程度の貯蔵においても寿司だねとして利用できるものなど、魚種によって異なることが経験的に知られており、さらに安全で風味などの品質を保持する方法が望まれている。

当研究室では、脱酸素剤により酸素を除去し、MA (Modified Atmosphere) 貯蔵された生鮮刺身の品質評価に関する研究を行ってきた。MA 貯蔵については古くから研究が行われており、近年では青果物を対象として微細孔フィルムを用いて自己呼吸の調整で最適な MA 包装条

件を検討したもの¹⁾、炭酸ガスによる静菌作用を利用した生鮮肉に関する三浦ら²⁾の総説や生鮮魚の貯蔵（田中ら³⁾、Bon Kimura ら⁴⁾、舟橋ら⁵⁾）などが報告されている。

生鮮刺身の MA 貯蔵では、舟橋ら⁵⁾は主にマグロやカツオを試料魚として脱酸素剤を用いて酸素を除去した状態で貯蔵試験を行い、次のような効果を報告している。

(1) 酸素の除去により、*Pseudomonas* 属などが減少し細菌叢は通性嫌気性の腸内細菌科が優勢になるが、細菌数は 4°C で 6 日間貯蔵において 1/100 に抑制され、優勢にはなるものの総数では腸内菌科も大きく減少した。

(2) VBN (悪臭) やポリアミンの生成は、酸素の除去による細菌数の減少で抑制された。

(3) 酸素の除去により、筋肉色素の赤色の退色は抑制された。

(4) 酸素の有無に関わらず K 値には差異はなく、温度履歴を変数として K 値はシミュレーションが可能であった。

(5) 酸素を除去した刺身の品質においては、品質低下

¹ 鹿児島大学水産学部 (Faculty of Fisheries, Kagoshima University, 4-50-20 Shimoarata, Kagoshima 890-0056, Japan)

* Corresponding Author, Email: kaminisi@fish.kagoshima-u.ac.jp

が最も速く現れるK値を重点的な品質指標として管理することが可能となる(QACCP:品質評価と重要管理点)。

このように、酸素の除去で品質保持効果は高くなるものの、一方では脱酸素剤とともに封入されたマグロやカツオにおいて、酸素を除去していない対照区に比べて貯蔵初期に色調が悪くなる場合がみられた。

そこで本研究では、脱酸素剤を用いたMA貯蔵において、初期の色調低下を考慮した脱酸素剤の封入法を最初に検討した。さらに、改良した封入法を使って、養殖カンパチ、カツオ、養殖マダイ、ノルウェー産の生鮮アトランティック・サーモンを試料魚として刺身パックを調製し、MA貯蔵試験を行った。これらの品質保持効果について各刺身に対するMA貯蔵の品質を評価項目ごとに評価し、安全性と品質を保証する消費期限の設定を試みた。

実験方法

試料魚

試料魚として、市販のカンパチあるいは漁協から直接入手した養殖カンパチ、魚類市場から直接購入したノルウェー産の空輸アトランティック・サーモン(未凍結、以下サーモン)、かつお公社よりぶえん鰹ロインの真空パックカツオ(凍結)、市販の生鮮マダイの4魚種と一部では市販のキハダ(凍結・解凍)を用いた。生鮮試料は、吸水シートを敷いたトレイにセットして、含気包装の対照区と窒素置換後に脱酸素剤を封入した脱酸素区、窒素置換して封入した窒素置換区の2あるいは3試験区で貯蔵試験を行い、それぞれを所定の温度で冷蔵保存した。脱酸素剤は、エージレスSS-200を用いた。酸素の除去は、酸素検知剤エージレスアイで確認した。脱酸素剤封入法については、結果で詳述する。

写真とL*,a*,b*による色調の評価

Canon EOS kiss X9の一眼レフカメラを用いて、撮影ボックス(LED5500K)内で撮影を行った。L*,a*,b*(以下、L,a,bと略)はiOSで作動する色彩計ポータブルカラーピッカーC「CUBE」あるいはコニカミノルタ製のCR-13を用いて測色した。なお、血合肉で面積が狭い場合にはL,a,bは測定していない。L,a,bの測定値は貯蔵初日を基準値として、貯蔵中のL,a,b値を使って色差(ΔE)、色相角差(Δh)と彩度差(ΔC)を算出し、知覚される色の差を既報⁶⁾の色の官能評価表に照合して評点をもって品質評価を行った。可食限界は3点である。

K値の測定とシミュレーション

魚肉の約2.0gに冷1MPCA 8.0mlを加えて細碎し、遠心分離後にその上清1.0mlへ1MKHCO₃を1.0ml加えて

中和した後、0.22 μ mフィルターでろ過してHPLCに供した。HPLCによる分析条件は、信和化工株式会社製のSTR-ODS-IIカラム(150×4.6mm)、カラムオープン40°C、100mMリン酸-トリエチルアンモニウム緩衝液(pH6.8):アセトニトリル=100:1、流速1.0mL/min、260nmの吸収波長をモニターした。K値のシミュレーションは、魚種ごとに求めたパラメータを用いて、Miki and Nishimoto⁷⁾、Kaminishi *et al.*⁸⁾の方法にしたがった。

生菌数とウェルシュ菌の検査

魚肉の生菌数の測定は、藤井⁹⁾の2.5%食塩BPG寒天培地を用い、25°Cで3~4日間培養した後にコロニーを計数した。

ウェルシュ菌の検出にはCW卵黄加寒天培地(日水製薬:カナマイシン不含)を用いて、アネロパック・ケンキ(三菱ガス化学(株))のもとで嫌気培養を行い、培養後のレシチナーゼによる黄色コロニー周辺のハローの観察と検鏡、カタラーゼ陰性から判断した。

TBAの測定

脂質の酸化の指標として、官能評価との関連性が高いチオバルピツール酸(TBA)を検出試薬として、柴田らが報告^{10,11)}しているTCA強酸系を改変した方法(未発表)で行い、官能評価の臭いとあわせて評価した。

臭いと風味からの総合的な評価

臭いは開封直後に嗅ぎ取られる「アロマ」として評価し、風味は食した後の鼻から抜ける「フレーバー」として評価した。総合評価は、臭いや風味、刺身の食感のすべてとした。評価基準は5段階で評価を行い、次の通りである。

臭い: 開封後の臭い(袋内含む)

- 5 異臭が全くない
- 4 わずかに臭いの変化を感じる
- 3 においの変化を明らかに感じる
- 2 不快な臭いである
- 1 とても不快な臭いである

風味: 食した際の風味

- 5 風味の低下を感じない
- 4 特に意識したときに風味の低下を感じる
- 3 明らかに風味の低下がある(可食限界)
- 2 いやな味を感じる(飲み込めない)
- 1 口に入れられる状態ではない

総合: 総合評価(外観や食感なども評価する)

- 5 切りたての風味を保持している
- 4 数時間冷蔵した刺身のようである

- 3 刺身としての可食の限界である
- 2 刺身では食べられない
- 1 食品として不適切である

結果および考察

MA パックの改良法

3種類の刺身を脱酸素剤とともに封入した状態で6℃貯蔵した時の1日目（購入日翌日）の写真をFig. 1に示す。脱酸素剤を封入後に密封したカンパチの血合肉では、鮮赤色がわずかではあるが鮮やかさが低下し、カツオやマグロの普通筋では対象区と比べると1日目において脱酸素区で色のくすみが見られた。色調には筋肉に含まれるミオグロビン（Mb）が関係し、酸化によりメト化されると褐色になり、商品価値を著しく低下させる。

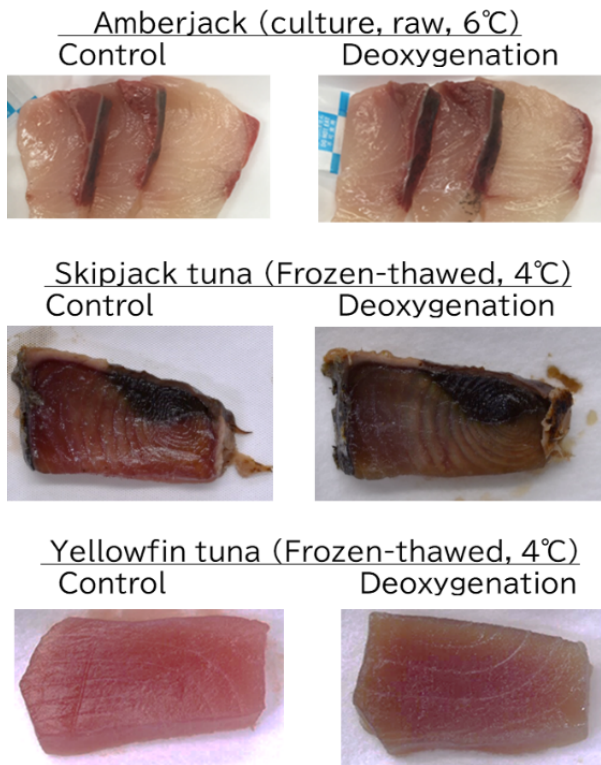


Fig. 1. Color deterioration of each sashimi enclosed under deoxidizer during 1 day.

メト化速度に及ぼす酸素濃度との関係において松浦ら¹²⁾は、クロマグロ肉から抽出したMbについて、酸素分圧が3.3~4 mmHg（酸素濃度0.4~0.5%）のときに自動酸化速度が最大になると報告している。田中ら³⁾は、ガス置換包装を行ったクロマグロを3日間貯蔵し、そのメト化率と酸素濃度の関係を報告している。その際、酸素濃度が0.05%以下ではメト化率は約20%であり肉は暗赤色を示していたが、酸素濃度が0.5~1.2%に増加するとメト化率は60%を越え、褐色化が促進される。Mbの

メト化を防止するためには、Mbの半飽和酸素圧付近を避けて、袋内酸素濃度を0.05%以下まで極力低く抑えるか、あるいは約2%以上と、ある程度高い濃度に設定する必要がある。

そこで、生鮮刺身をトレイにセットし、脱酸素剤を封入して、25℃と4℃における封入時間と酸素濃度を測定し、結果をFig. 2に示した。その結果、25℃と4℃それぞれにおいてはFig. 2(a,b)のようにメト化が進行しやすい酸素濃度にさらされている時間（四角枠で示す）が長いことがわかり、田中らが指摘するように0.1%以下に初期の酸素分圧を抑える必要がある。

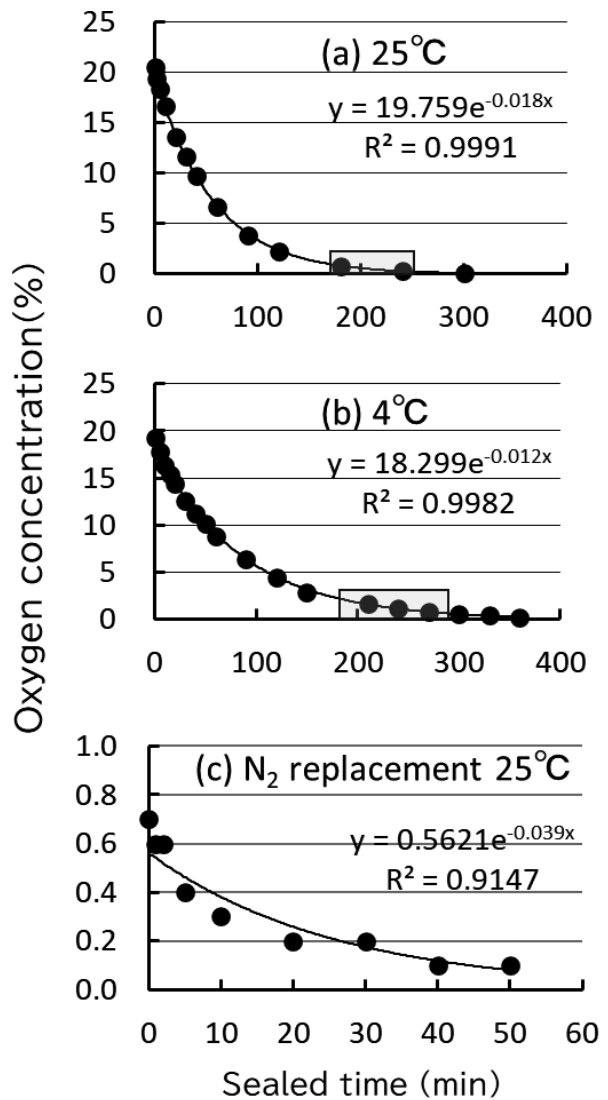


Fig. 2. Relationship between the enclosed time with deoxidizer and the oxygen concentration.

White square in the figure indicates a region of 0.5 to 1.5 (%) oxygen concentration.

The oxygen concentration measurement was (a) 25 °C, (b) 4 °C, and (c) nitrogen replacement.

本研究では、メト化しやすい時間帯を速く通過させる

ための方法として、脱酸素剤を入れた後にパック内の空気を窒素ガスで循環させる方法を取り入れた。その結果、Fig. 2cのように、この方法により酸素濃度が0.5%近くまで低下した状態になり、40分で0.1%以下にすることが可能となった。今回は手で窒素ガスの入れ替えを行ったが、機器を用いることで効率よく、さらに酸素濃度を低下させることが望ましい。

色調およびL,a,bの経日変化

各種刺身の経日変化の写真については、Fig. 3に紙面の関係で変化が認められた一部について抜粋した。また、L,a,b値の測定値は、貯蔵開始時のそれらと比較した色差、彩度差、色相角差を算出した。

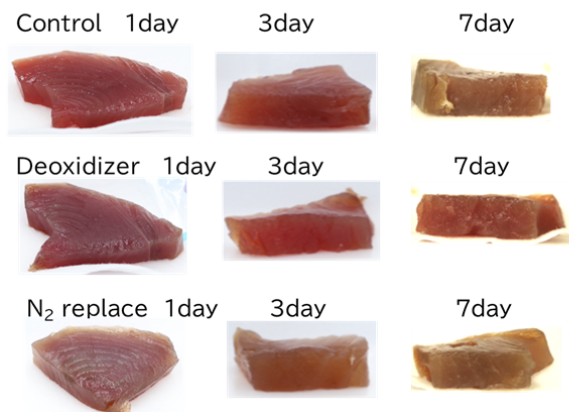
カツオにおいては、0日目は半解凍状態で測定したためにL値やa値、b値が高く、かなり鮮やかな色彩を持った状態にであった。そのためにTable 1に示すように、L,a,b値では0日目に比べて1日目の対照や脱酸素区の彩度差に大きな低下がみられたが、見た目の色調は実際に市販されている鮮度の良いカツオの色であった (Fig. 3a)。7日目の脱酸素区では対照区に比べて彩度差や色相角差で4程度の差で、色の官能評価表⁶⁾では隣接比較すると差が認められる程度の変色であった。一方、窒素置換区では褐色への変化を示す色相角差で大きな違いがみ

られた。窒素置換区では酸素分圧で約0.5%付近であり、松浦ら¹²⁾や田中³⁾らの報告のように0.5%程度の酸素分圧でメト化が最大化されたためと思われる、窒素置換して保存する場合は酸素分圧に留意する必要がある。

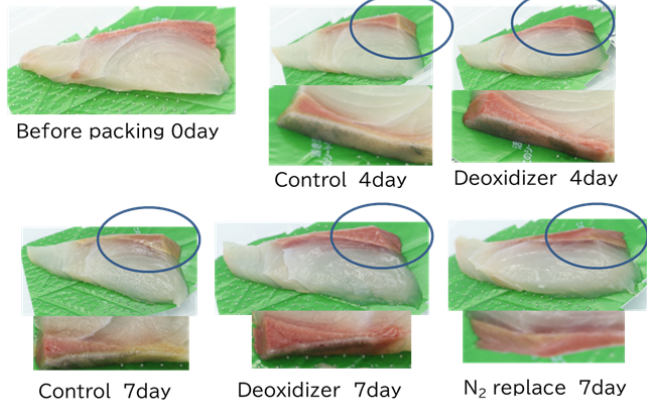
カンパチ血合肉の場合、Fig. 3bのように色調が対照区で褐色化したのに対して脱酸素区では保持されており、脱酸素剤の著しい効果が認められた。市販のカンパチでは血合肉の面積が狭くL,a,b値の測定ができなかったため、漁協より購入したカンパチのブロックを用いて実験を行い、6°Cで4日間貯蔵した時の写真とL,a,b値から算出された経日的なb/aをFig. 4に示した。また、L,a,b値から算出された色差等においてb/aは色相の変化の指標であり、それぞれの色の差はTable 2に示すように、対照区では色相角において大きな変化が認められた。色の表現は明度、彩度、色相の3属性から数値化が可能で、魚における色の変化については既報に詳述⁶⁾している。色相角は赤色a値と黄色b値の比率から算出され、b/a値が増加することは赤色から黄色を帯びた褐色へ変色していくことを示しており、カンパチの血合肉においては鮮やかさの変化よりも褐色への変化が著しく起こっていることが窺えた。

養殖サーモンにおいては、Fig. 3cのように冷蔵中のピ

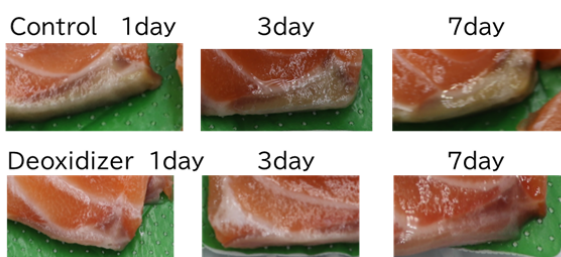
a. skipjack tuna (4°C)



b. amberjack (4°C)



c. Atlantic salmon (6°C)



d. Red sea bream (6°C)

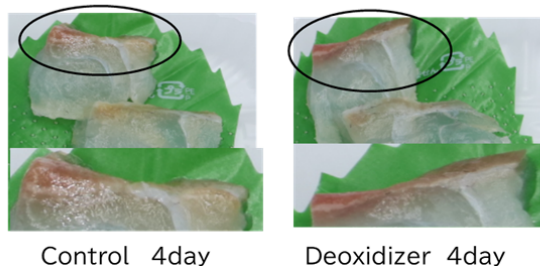


Fig. 3. Changes in color when various sashimi are stored in the control and deoxidizer fractions.

ンク色は対照区で色がくすんだようになるが、脱酸素区では維持されていた。また、表皮に残っている血合肉では明らかに対照区で褐色化が起こったのに対し、脱酸素区では色調は保持されていた。養殖サーモンのピンク色は、飼料に添加された主にカロテノイド系色素のアスタキサンチンで、カンタキサンチンも微量に存在しているといわれる。鈴木ら¹³⁾は、流通されている養殖サケ・マス類中のカロテノイド系色素と酸化防止剤を分析した。サーモン肉中のカロテノイド系色素は不安定で光により退色しやすいために、養殖アトランティック・サーモンには酸化防止剤としてBHTとビタミンCが検出されている。このような抗酸化剤が含まれている場合でも、酸素を除去することで色調を安定して保持することが分かった。

貯蔵期間中のマダイについては、白身魚であるものの表皮から背部と腹部の間の血合肉で対照区では3日目あたりから褐色化が起こり、4日目の拡大写真のように受け入れられないようなメト化が起っていた(Fig. 3d)。一方、脱酸素区では、4日目の拡大写真のように色の変化は少なかった。また、普通肉においても写真では変化が見づらいが、対照区では透明感が少なくなっていたものの、脱酸素区では初期の透明感を維持していた。このように、カンパチやサーモン、マダイの血合肉に対して

は、特に白身魚の血合部であっても脱酸素剤によるMA貯蔵では効果が非常に高いと思われた。

以上のように、脱酸素剤とともに刺身を封入することで、カツオのような赤身魚への効果よりも血合肉の褐色化が大きく抑制されることが分かった。赤色から褐色への色相変化に関しては、ブリやカンパチの血合肉を対象にL,a,bの測定と目視による官能評価を複数回繰り返して比較検討した。その結果、a値とb値からの色相角(hab)でおよそ $hab < 40^\circ$ が刺身としての変色の許容限界であった。この色相角は赤色から褐色への移行領域にあたり、簡易的な判断基準としては色相角で $hab < 40^\circ$ 付近にあたる $b/a < 0.8$ を褐色化の指標として示しているが、商品としての閾値は0.8-0.9の範囲と考えている。

K値の変化

魚肉中の核酸の中でATP関連物質は、ATP(アデノシン3リン酸)→ADP→AMP→IMP(イノシン酸)→HxR(イノシン)→Hx(ヒポキサンチン)と分解され、鮮度のよいものではATP、ADPを多く含み、HxRやHxは少ない。

$$K \text{ 値} = (\text{HxR} + \text{Hx}) / (\text{ATP} \sim \text{IMP} + \text{HxR} + \text{Hx}) \times 100$$

これを利用してK値が鮮度の指標とされているが、IMPは魚の旨み成分であり、ATP分解過程における律速反応をもつ。すべての魚種に対して、鮮度が良好なもの

Table 1. Color difference (ΔE), saturation difference (ΔC), and hue angle difference (Δh) in each stored fractions compared with skipjack tuna sashimi at 0 day.

Fraction	Control			Deoxidizer			N ₂ replacement		
	ΔE	ΔC	Δh	ΔE	ΔC	Δh	ΔE	ΔC	Δh
1	12.0	-11.8	5.3	13.0	-12.6	3.7	12.6	-12.6	0.2
3	15.0	-14.2	4.2	12.8	-12.3	4.4	16.7	-15.2	25.4
7	15.9	-15.6	8.8	14.7	-13.8	4.3	16.5	-15.0	28.7

*On 0 day, the color of sashimi was quite bright due to partially thawing. Therefore, sashimi on first day had a large color difference from one of 0 day.

Table 2. Changes in color difference etc. of amberjack sashimi during stored at 6°C.

Fraction	Control				Deoxidizer			
	ΔE	ΔC	Δh	b/a	ΔE	ΔC	Δh	b/a
0	0	0	0.0	0.48	0	0	0	0.48
1	8.3	1.3	4.2	0.57	3.2	-2.6	0	0.48
2	10.7	1.4	22.8	1.13	4.5	-3.5	2.0	0.52
3	21.4	6.5	46.0	3.00	4.4	-3.1	4.7	0.58
4	20.8	9.2	53.8	5.33	5.7	4.0	8.7	0.68

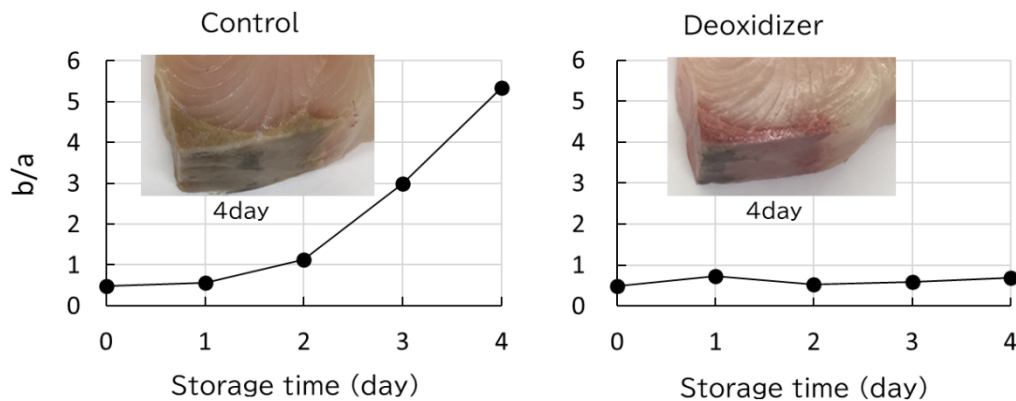


Fig. 4. Changes in color and hue of amberjack blood meat during storage from the viewpoint of b/a.

ではK値は低く、即殺魚で5%以下、高品質の刺身ではK値が20以下であると内山^{14,15)}らは報告している。K値は、刺身の鮮度とイノシン酸由来の旨味の有効な指標の一つとされており、魚種ごとにK値の増加速度は異なる。カツオのK値について増加速度は速く、4°Cで1日間の貯蔵の間にK値で10の上昇が見られた (Fig. 5)。K値は酵素反応で起こるために酸素の有無で影響を受けず、舟橋ら⁵⁾の報告と同様に、対照区と脱酸素区において差はみられなかった。また、K値のシミュレーションでは実測値の結果と良く一致しており、カツオの刺身のK値が1桁のレベルであれば、シミュレーションでは4°Cで翌日にK値20に達することになる。

カンパチのK値についても Fig. 6 のように、カツオと同様に対照区と脱酸素区で差はみられなかった。K値の実験に供したカンパチは市販品で行ったために初期値で15であったが、実際に漁協より直接購入したカンパチのK値の初期値は1.7であった。データは示さないが、漁協から直送されたカンパチを6°Cで貯蔵すると概ね5日後にK値は20に達し、K値からみて5日間は鮮度の良い状態の刺身として食することができる。また、K値は温度履歴を変数としてシミュレーションすることが可能で、いくつかの論文で報告されているように^{8,9)}、本実験

においてもよく一致し、K値を指標として刺身の消費期限を設定する場合には有用な指標と考えられる。

養殖サーモン刺身のK値については、購入時でK値が60を超過していた (Fig. 7a)。これは、K値の一般的な評価としては初期腐敗に相当する。このように購入時点で高いK値を示したのは、ノルウェーから冷蔵で2日かけて搬入されたためと思われる。また、購入後のK値の上昇も1日で20以上も増加し、対照区と脱酸素区ともにほとんど差は認められず、K値の変化量からみてマダラなどと同等に低下速度が極めて速い魚種といえた。一般的な刺身では、K値90は完全な腐敗状態と報告されることが多いが、実食すると後述するように刺身として生食可能な状態であった。

マダイ刺身を6°Cで貯蔵した際のK値変化を Fig. 7b に示した。K値の変化については、今まで調べた魚種において対照区と脱酸素区では変化がないことを報告した。マダイにおいては、2日目まではほぼ同じK値を示したが、3日目以降に対照区で急増した。この理由は多くの研究者により指摘されているように細菌数の増加によるもので、腐敗域の細菌数の増加によりイノシン酸の消費が原因と考えられる。マダイはK値から見た鮮度低下が遅い魚種であることが知られており、今回使用した初期のK

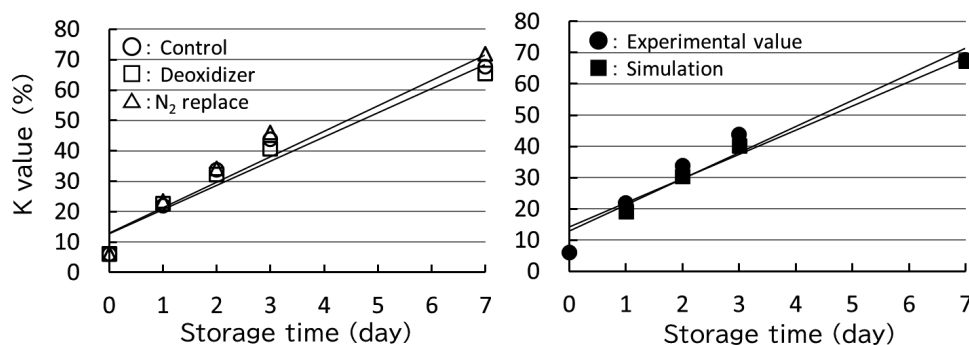


Fig. 5. K value of skipjack tuna sashimi based on experiments and simulations during stored at 4°C.

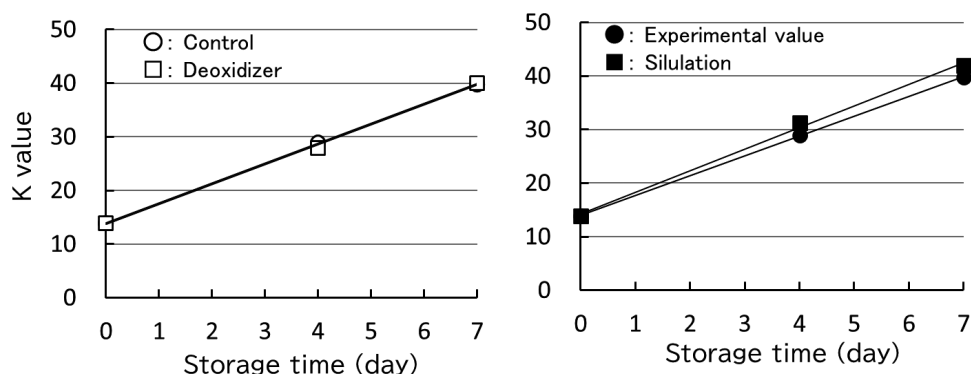


Fig. 6. K value of amberjack sashimi based on experiments and simulations during stored at 6°C.

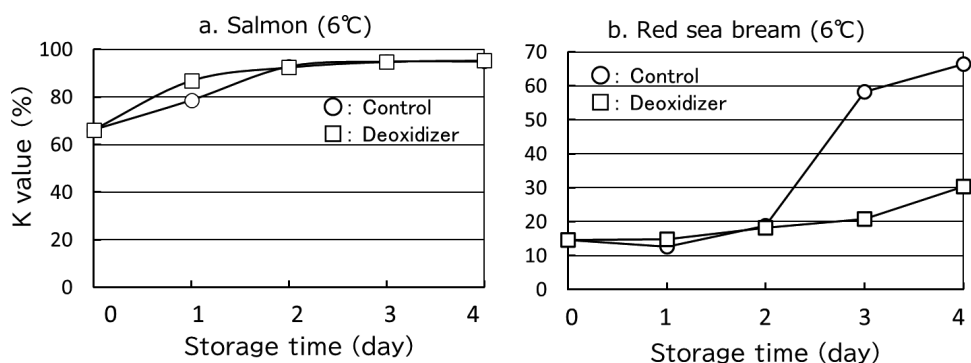


Fig. 7. Change in K value of salmon sashimi and red sea bream sashimi stored at 6°C.

値で15の刺身であっても、脱酸素剤では6°Cで4日目の貯蔵でも15程度の増加しか起こらない。鮮度が良く初期値が5以下であれば、5日間の貯蔵でもK値から見て高品質の刺身として利用できることが推察される。

生菌数の変化

カンパチを4°Cで、マダイとサーモンを6°Cで貯蔵した際の生菌数の変化について測定した。カンパチの1週間貯蔵後の結果をTable 3に示すが、市販の刺身を使ったために初発菌数が 10^5 (cfu/g)レベルと比較的高かった。そのため、対照区の生菌数は7日目に対照区で 10^7 (cfu/g)レベルの腐敗状態に達したが、窒素置換区では 10^6 (cfu/g)レベル、脱酸素区では 10^5 (cfu/g)レベルまで細菌の発育を抑制することが可能であった。

サーモン刺身の初発菌数は 10^4 足らずのレベルであり、生鮮刺身の細菌数としては一般的な値であった (Fig. 8a)。6°Cでの貯蔵において対照区の細菌数は4日目には 10^7 (cfu/g)レベルに達したが、脱酸素区でのそれは 10^5 (cfu/g)レベルにとどまった。マダイ刺身の初発菌数は 10^4 超のレベルにあり、6°Cで4日間貯蔵後の対照区で 10^8 (cfu/g)レベルに、脱酸素区で 10^6 (cfu/g)レベルであった (Fig. 8b)。

脱酸素剤によるMA貯蔵において、今回用いた試料で共通した効果のひとつに、細菌の増殖抑制効果がある。

細菌の増殖速度を横軸に貯蔵日数、縦軸に細菌数の対数値をプロットして傾きを求めた。その傾きから増殖速度を算出し、Table 4に増殖速度のn次数と5日間貯蔵した際の増加倍数を示した。カンパチでは2点で増殖速度を計算したために、傾きから算出した抑制効果は1/8倍程度となるが、実際には4日後の対照区で 2.9×10^7 cfu/g、脱酸素区で 8.3×10^5 cfu/gで約1/35の抑制効果があった。サーモンとマダイの対照区と脱酸素区での抑制効果は、それぞれで約1/20と1/150であった。舟橋ら⁹⁾は、メバチ刺身を脱酸素剤と封入して10°Cで6日間貯蔵した際に初発菌数で 10^2 レベルが対照区で 10^6 レベルに、脱酸素区で 10^4 レベルにとどまり、脱酸素区で約1/100の抑制効果を報告しており、ほぼ同様の結果が得られた。

肥田ら¹⁶⁾は刺身の腐敗のレベルとして、日本における食品の一般細菌数測定の公定法である標準寒天培地で35°Cの培養において 10^6 (cfu/g)レベルを初期腐敗と報告した。本研究では、藤井ら⁹⁾のカツオエキスを含むBPG培地で低温細菌を考慮して25°Cの培養で生菌数を測定しており、当研究室での測定では公定法の前者に対して10倍近く検出数が高かった。今回の得られた脱酸素区の結果では、各刺身の初発菌数はそれぞれ異なるものの、貯蔵後の分析や増殖速度からの換算値においても調理初期の微生物管理が十分であれば、脱酸素区では細菌

Table 3. Change in viable bacterial count of amber-jack sashimi during stored at 4°C.

Storage (day)	Fraction	Viable bacteria (cfu/g)
0	Control	1.4×10^5
4	Control	1.2×10^5
	Deoxidizer	2.1×10^4
7	Control	2.9×10^7
	Deoxidizer	8.3×10^5
	N ₂ replace	4.7×10^6

Table 4. Bacterial growth rate during storage of each sashimi and increase fold after 5 days.

Fish species	Fraction	Growth Rate (10 ⁿ / day)	Multiplication (/ 5day)
Amberjack (4°C)	Control	0.609	272
	Deoxidizer	0.391	36
Salmon (6°C)	Control	0.778 (r = 0.997)	1,294
	Deoxidizer	0.455 (r = 0.918)	66
Red sea bream (6°C)	Control	0.872 (r = 0.993)	3,076
	Deoxidizer	0.325 (r = 0.950)	20

数から見て品質のレベルは保証されると思われる。

また、舟橋ら⁵⁾はメバチ刺身を脱酸素剤と封入して10°Cで6日間貯蔵後、対照区と脱酸素区から30コロニーずつを釣菌し属レベルで細菌叢を比較した結果、酸素の除去により好気性細菌の *Pseudomonas* 属が減少し、通性嫌気性細菌の *Enterobacteriaceae* (腸内細菌科) の割合が増加したものの、腸内菌科の総数からみると減少したと述べている。さらに、生菌数増加の抑制は、VBN のような腐敗や魚臭の発生の抑制、ヒスタミンの蓄積を抑制したと報告している。細菌がもたらす刺身の食中毒としての腸炎ビブリオ菌は通性嫌気性ではあるが、通性嫌気性菌でも酸素を除去すると一般的には増殖が抑制されることから、食品の安全性や品質保持の観点から MA 貯蔵の効果は大きいと考える。

一方、無酸素状態になると偏性嫌気性菌の発育が危惧される。偏性嫌気性細菌には、ボツリヌス菌やウェルシュ菌のような *Clostridium* 属による重篤な食中毒を引き起こす細菌が存在する。ウェルシュ菌の最低発育温度は FDA のデータによると 3.3°C であり、この点を考慮して冷蔵で規定している最も高い温度である 10°C でマダイとキハダを貯蔵し、ウェルシュ菌が検出されないかを確認した。その時の細菌数は、対照区でマダイとキハダともに 10⁹ (cfu/g) レベルであり悪臭をともない完全に腐敗し、脱酸素区では 10⁸ (cfu/g) レベルで腐敗に達してい

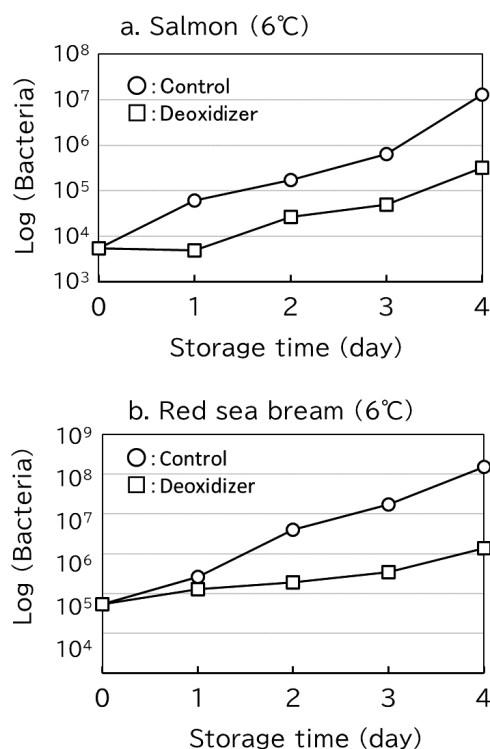


Fig. 8. Change in viable bacterial count of salmon and red sea bream sashimi during stored at 4°C.

た。

キハダの7日目の試料を CW 寒天培地に塗抹し、所定の時間で培養したところ、対照区と脱酸素区で黄色のコロニーが検出された。CW 寒天培地上では、ウェルシュ菌の特徴的なレシチナーゼによるコロニー周辺の溶解(ハロー)が観察されるが、両培地のコロニーではレシチナーゼでの溶解はみられなかった。また、顕微鏡観察では桿菌ではあるが胞子の形成が認められず、カタラーゼ活性も陽性で、ウェルシュ菌の陰性とは異なっていた。マダイにおいても、同様の結果が得られた。このように今回の実験では、過酷な貯蔵条件下でもウェルシュ菌は発育していないことが分かった。

ボツリヌス菌やウェルシュ菌のような *Clostridium* 属の食中毒細菌では致死率が高く、あるいは大型の食中毒を引き起こしやすいことが知られている。Kimura *et al.*¹⁷⁾ は、ウェルシュ菌をシャーレに接種し、窒素ガスで100%置換された環境下で30°C、24時間の培養を行ったところ発育は認められず、CO₂ ガスの刺激で発育すると報告している。星野ら^{18,19)} は、脱酸素剤を用いた嫌氣的包装中での *C. botulinum* type E を接種した各種食肉を脱酸素剤 (SS-100) とともに包装し、5°C と 12°C で保存してボツリヌス菌の増殖について検討した。その結果、12°C で1ヶ月あまり保存したとき、鶏ささ身挽き肉と羊スライスでは脱酸素剤の使用の有無にかかわらずボツリヌス菌

は増殖したが、その増殖の程度は肉種によって異なっていたと報告している。しかし、5℃ではいずれの接種菌量でもボツリヌス菌の増殖は認められていない。また、CO₂ガスは12℃では発育に必要としないが、最低発育温度近くの5℃ではCO₂を要求することも述べている。5℃貯蔵の脱酸素剤環境下ではボツリヌス菌の生育が顕著に低下するが、それは脱酸素剤のCO₂吸収作用によりCO₂がゼロ、または、低濃度に保持されるための効果であることも報告している。本実験において接種試験は行っていないが、10℃以下の低温で1週間程度の貯蔵では、偏性嫌気性細菌の増殖は問題ないと考えている。

TBA値と臭い等からの総合的な官能評価

各種刺身を0日(購入日)から4日間貯蔵した際の官能評価の結果をTable 5にまとめた。また、脂質の酸化による臭いの変化を調べるために、マダイを除く3種の刺身のTBA値をFig. 9に示す。図中の数値は、官能評価の総合評価の数値を書き入れている。

カツオのTBA値と官能評価の実験に用いたカツオは、量販店で購入したものをを用いた。TBA値については脱酸素剤区でほとんど変化がないのに対して、対照区では僅かな増加が見られた(Fig. 9a)。官能評価では脱酸素剤区において2日目でも酸化臭は感じなかった一方で、対照区においては3、4日目で脱酸素剤区と比べて酸化臭が強く感じられた。カツオは今回測定した対照区のTBA値の中では最も変化が少なかったが、これはカツオに含まれる脂質の含量が少ないためと思われる。しかし、少量の脂質の酸化でも、その臭いは官能的には受け付けられないものであった。

総合的な評価では、カツオの刺身は対照区で1日目まで刺身として食することができるが、脱酸素剤区では2日目まで刺身で可能であった。脱酸素剤区では、3日目で風味が低下しているが、これは酸味が感じられたためである。官能評価の実験に供した刺身は量販店で購入されたもので、凍結までの履歴や凍結温度と期間、調理後の時間は不明である。経験的には、カツオは風味の低下が速く、脱酸素剤を用いてもその効果は1日程度、延長できるだけで、MA貯蔵の効果は低いと思われる。

カンパチ刺身については普通肉と血合肉をそれぞれ切り分けて、対照区と脱酸素剤区での貯蔵中におけるTBA値と官能評価を行った(Fig. 9b, c)。普通肉だけの貯蔵では、TBA値は貯蔵初日に比べ対照区と脱酸素剤区ともにほとんど変化がなかった。試験に用いたカンパチは量販店で購入したために初日でも官能評価で4点と少し低い評価であったが、対照区でも官能評価においても2日目までの3日間、可食できる状態であった。一方、

血合肉では対照区で色の低下とともに激しい酸化臭が感じられ、色の変化とともにTBA値も急増した。血合肉の色が悪い刺身では経験的に強い脂質の酸化臭が感じられ、刺身として敬遠されている一因と思われた。

漁協より直接購入したカンパチ刺身を食したところ、Table 5fのように対照区では2日間貯蔵で油焼け臭が明確に感じられた。その時の褐色度の変化をTable 2に示すが、悪臭が明確に感じ取れた2日目の血合肉のb/a値で1.12と褐色化がはっきりと分かるようになった一方で、脱酸素剤区ではb/a値で貯蔵開始日と同等の0.52と赤色を保ち、官能評価でも5を維持していた。これは、血合肉の色調の変化と臭いの変化が密接に関連していることを示唆している。この理由については、色素タンパク質ミオグロビンと脂質の酸化が相互的に関連し、高度不飽和脂肪酸の存在とメト化との関連性を示唆する結果を得ており、次回に報告したい。

総合的な評価では、対照区のカンパチ刺身における血合肉の変色や臭いの変化からみて翌日まで刺身で可食でき、脱酸素剤区では4日間刺身として利用が可能であった。今回は量販店から購入したカンパチを試料としたが、漁協より直接購入した刺身では5日間、脱酸素剤区では可食でき、臭いや色調の観点から脱酸素剤を用いた効果は極めて大きいと考えている。

養殖サーモンのTBA値では、Fig. 9dのように対照区で2日目までに上昇がみられたが、4日目には減少した。これは、TBAに反応する脂質の中間酸化物であるマロンアルデヒドが分解したことによる。脱酸素剤区ではTBA値の変化は非常に小さかった。官能評価では、対照区でTBA値の上昇にともない2日目には風味の低下が著しく劣化し、刺身としては食することができない状態であった。対照区の臭いは主として酸化臭であったが、細菌数の増加とともに初期腐敗の状態も示しており、複合的な臭いに変化しつつあった。一方、脱酸素剤区では、いわゆるアロマやフレーバーの観点から変化の程度は低く、4日目まで刺身としては可食の範囲にあった。総合的な判定としては、サーモンの可食を左右する因子として風味が占める割合は高いと感じた。養殖サーモンにおいては、従来、刺身の良い指標とされるK値は刺身としての評価では判断できず、むしろ臭いに制約されると感じた。

マダイの実験では3日目からK値の急増が見られ、その原因が後述する細菌数の増加の影響であった。マダイの官能評価では、対照区では3日目から魚臭や腐敗臭が感じられたためにTBA値の測定は行わなかった。一方、脱酸素剤区ではそのような臭いはせず、実際に4日目の

Table 5. Sensory evaluation on each sashimi during storage

a. Skipjack tune

Storage (day)	0	1	2	3	4
Control					
Smell (aroma)	5	3	2	2	1
Flavor	5	3	1	1	1
Evaluation	5	3	1	1	1
Deoxidizer					
Smell (aroma)	5	4	4	3	2
Flavor	5	4	3	1	1
Evaluation	5	4	3	1	1

b. Amberjack (ordinary muscle)

Storage (day)	0	1	2	3	4
Control					
Smell (aroma)	5	5	3	3	1
Flavor	4	4	3	2	1
Evaluation	4	4	3	2	1
Deoxidizer					
Smell (aroma)	5	5	4	3	2
Flavor	4	4	4	3	2
Evaluation	4	4	4	3	2

c. Amberjack (blood meat)

Storage (day)	0	1	2	3	4
Control					
Smell (aroma)	3	2	1	1	1
Color hue	red	brown	brown	brown	brown
Deoxidizer					
Smell (aroma)	3	3	3	3	2
Color hue	red	red	red	red	red

d. Atlantic salom

Storage (day)	0	1	2	3	4
Control					
Smell (aroma)	5	4	2	1	1
Flavor	5	4	3	1	1
Evaluation	5	4	2	1	1
Deoxidizer					
Smell (aroma)	5	5	3	3	3
Flavor	5	5	4	4	4
Evaluation	5	5	4	4	3

e. Red sea bream

Storage (day)	0	1	2	3	4
Control					
Smell (aroma)	5	4	3	1	1
Flavor	5	5	3	1	1
Evaluation	5	4	3	1	1
Deoxidizer					
Smell (aroma)	5	5	5	4	3
Flavor	5	5	5	3	3
Evaluation	5	5	4	3	3

f. Amberjack* (ordinary + blood meat)

Storage (day)	0	1	2	3	4
Control					
Evaluation	5	4	3	1	1
Deoxidizer					
Evaluation	5	5	4	4	3

* Obtained from Fisheries cooperative

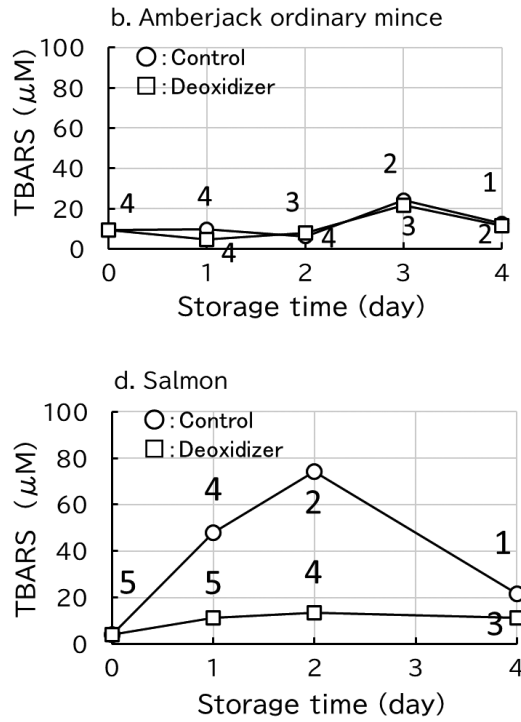
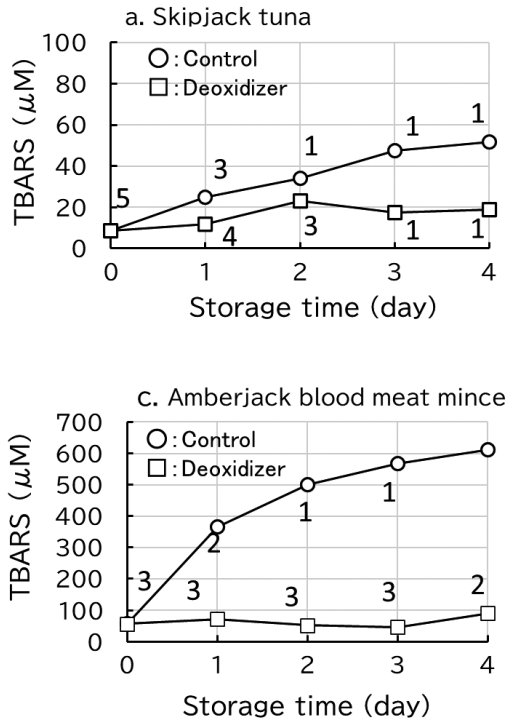


Fig. 9. Changes in TBARS value of each sashimi during storage

刺身を食したところ、刺身として食することが可能であった。マダイのような白身魚には、魚臭の前駆体であるトリメチルアミノオキシドが赤身魚より多く含まれており、細菌の増加によって魚臭のトリメチルアミンやジメチルアミンが臭いの主因になる。前述のカンパチやカツオ、サーモンについては脱酸素剤により脂質の酸化臭が抑制され、マダイでは細菌数の抑制により魚臭抑制効果への影響が大きかった。

各測定値と官能評価による消費期限

Table 6 と Table 7 に最大可食日数と消費期限をまとめた。定義については次の通りとした。

(1) 各項目に示す数値は、購入後の可食限界日数を示す。例えば、表中の数値1は購入当日が可食の限界日であり、貯蔵日数（とすると翌日が可食限界となるため）を表してはいない。

(2) 各魚種を6℃あるいは4℃で貯蔵した際、対照区と脱酸素区における色調、K値、TBA値と臭いの各実験で得られたデータをもとに、可食限界日数について表にまとめた。

(3) 官能評価では、臭いの評価で開封後の臭い（いわゆるアロマ）、風味で実食後に鼻から抜ける臭い（フレーバー）を、食感の評価を合わせた評価で、刺身としての可食限界は3点を基準点として、可食限界日数を求めた。

(4) 総合評価は、官能評価を含めてK値、臭い、色調の項目で、可食限界の3に達した日を指した。

(5) 一般的な家庭での冷蔵庫の温度は4℃であるが、量販店やコンビニ等ではショーケースの温度はわずかに高く、6℃で管理する場合がある。これらを勘案して一部の試験では貯蔵温度を6℃に設定した。

対照区の品質項目で最も速く劣化するの、多くの場合は血合肉の色調劣化と臭いの変化であった。K値は刺身の優れた指標とされているが、K値20%はイノシン酸の蓄積による旨味を考慮した職人からみた高品質のレベルである。これは、高度な味覚を反映したもので、一般的にはK値が20%程度であれば自己消化や生菌数の増加、あるいは、細菌がもたらす悪臭に達しないために、高品位の刺身の指標とされてきたと思われる。しかし、K値が20%以下でも、例えば、カンパチ血合肉のようにメト化にともなう褐色化が先行して退色し、それにともない脂質が油焼けして酸化臭が品質劣化の指標となる場合がある。これらの劣化原因は酸素であり、脱酸素剤を封入した刺身では、酸化による退色や風味の劣化抑制に大きな効果が得られた。脱酸素剤によりK値よりも品質劣化の速い風味やメト化が抑制されることで、次の品質の指標となるK値の低下が品質管理のよい指標となり、

これに集約した品質管理が可能となる。

これらの可食限界日数をTable 6にまとめた。その中で総合評価に強く影響する項目は脂質の酸化による臭いとミオグロビンのメト化にともなう色調の変化であり、これらは酸化が原因であるため、カツオを除く他の3魚種では脱酸素剤の封入により最大可食日数が延長できた。

次に、可食限界日数から消費期限の設定を試みた。消費期限の設定には、Table 6の総合評価の基準日に安全係数0.8をかけた値を消費期限と定義した。総合評価の基準日を消費期限としなかった理由としては、温度変動等の予期せぬ品質低下のリスクを避けるためである。また、安全係数を0.8としたのは、通常の商品業界で採用されている係数であり、また、養殖魚の真空・冷蔵パックにおいても貯蔵中の大腸菌群の検査結果を基準として適応している事例によった。さらに、MA貯蔵した際に、各魚種において特に重点的に注意して監視する項目についてもTable 7に記載した。この中で、マダイについては購入時の初発菌数が高く、実験値から得られた数値ではカッコ内のように消費期限が短くなるが、通常のパックされた刺身の初発菌数レベルであれば貯蔵中の一般細菌数による影響が軽減するために消費期限を修正した。

消費期限では脱酸素剤で刺身を封入することで、脂質の酸化による臭いや血合肉の退色、細菌の発育抑制により酸素の除去で影響されないK値を重点的な品質管理項目として設定が可能となる。この点については、既報³⁾のQACCP（Quality Assessment and Critical Control Point）で述べたが、K値に集約した品質管理が可能となれば、K値は温度履歴からシミュレーションが可能であり、あらかじめ消費期限を予測できる。仮に、K値20%を消費期限の管理基準あるいは許容限界（CL; Critical Limit）とすると、シミュレーションにより消費期限が日時で算出可能となる。わが国では、消費者や目利きにより生鮮刺身の品質をそれぞれで判断するため、官能評価を含めた網羅的な品質基準はない。海外では個人による生鮮魚の判断基準が曖昧なために、Torry Scoresheets, EU Scheme, QIM（Quality Index Method）など、古くから官能評価による判断基準が設定されてきた。今回の研究成果は、脱酸素剤による品質保持効果を利用したものであり、管理項目を絞り込むことでシミュレーションが可能となることから、海外での流通に応用が可能と考える。また、目利きを必要としないことからコンビニなどでの品質管理に有用な手段となり得るかもしれない。近場のコンビニで購入できることになれば、高齢化社会における生鮮刺身の提供に貢献できると考えている。

Table 6. Edible limit days on each fish sashimi in control and deoxidized fractions from the viewpoint of quality tolerance.

Fish species	Fraction	Evaluation	K value	Smell	Color
Skipjack tuna (4°C)	Control	2	3	3	2
	Deoxidizer	3	3	5	5
Amberjack (4°C)	Control	2	5	2	2
	Deoxidizer	5	5	5	5
Salmon (6°C)	Control	2	1*	2	2
	Deoxidizer	4	1*	5	5
Red sea brea (6°C)	Control	2	3	2	3
	Deoxidizer	5	5	5	5

The numbers in the table indicate the storage days of the edible limit.

Table 7. Expiry date of each sashimi according to quality tolerance during MA storage.

Fish species	Fraction	Evaluation	Index	Expiry date
Skipjack tuna (4°C)	Control	2	smell, K value	1.6
	Deoxidizer	3	K value	2.4
Amberjack (4°C)	Control	2	color, smell	1.6
	Deoxidizer	5	K value	4
Salmon (6°C)	Control	2	smell, color	1.6
	Deoxidizer	4	viable bacteria	3.2
Red sea brea (6°C)	Control	2	smell, color	2.4 (1.6)
	Deoxidizer	5	K value	4 (3.2)

The expiry date was calculated by multiplying a safety factor of 0.8 to the edible limit day in the comprehensive evaluation.

謝 辞

本研究を遂行していくにあたり、実験を行っていただいた大学院生の韓青佑氏、4年生の別府雄樹氏、池田敬士郎氏、村山佳寛氏をはじめ、研究室の学生に心から感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 勝見直行, 石川豊, 北澤裕明, 遠藤昌幸, 鬼島直子, 安達あい (2013). エダマメの微細孔フィルムを用いた最適な MA 包装条件. 日本食品科学工学会誌, 60 (6): 295–300.
<https://doi.org/10.3136/nskkk.60.295>
- 2) 三浦和行, 成田静香, 戸田由紀, 野市哲也, 富田昌俊, 森田幸雄 (2019). ガス置換包装された食肉の保存性. 日本食品微生物学会雑誌, 36 (1): 53–57.
<https://doi.org/10.5803/jsfm.36.53>
- 3) 田中幹雄, 西野甫, 里見弘治, 横山理雄, 石田祐三郎 (1996). マグロ切り身のガス置換包装による品質保持. *Nippon Suisan Gakkaishi* 62(5): 800–805.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/suisan1932/62/5/62_5_800/_pdf
- 4) Kimura B., T. Murakami and H. Fujisawa (1991). Microbial flora of jack mackerel *Trachurus japonicus* fillets stored retail packages containing different gas atmospheres at 5°C. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 57: 573.
- 5) A. Funahashi, Y. Kaminishi., T. Itakura. (2014). A proposal for quality assessment and critical control point on fresh fishes packed with deoxidizer (MA storage), *Memoirs of Faculty of Fisheries Kagoshima University*, 63: 1–8.
<http://hdl.handle.net/10232/00030008>
- 6) 上西由翁, 田住瑤子, 舟橋亞希, 安樂和彦 (2019). 生鮮刺身の色変わり特性と官能評価. *Mem. Fac. Fish. Kagoshima Univ.*, 68: 1–7.
<http://hdl.handle.net/10232/00030918>
- 7) H. MIKI and J. NISHIMOTO (1984). Kinetic Parameters

- of Freshness-lowering and Discoloration Based on Temperature Dependence in Fish Muscles. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries* 50 (2): 281–285.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/suisan1932/50/2/50_2_281/_pdf/-char/en
- 8) Y. Kaminishi, K. Nakaniwa, M. Kunimoto, H. Miki (2000). Determination of K-value using freshness testing paper and freshness prediction of the finfishes stored at some different temperatures by the kinetic parameters. *FISHERIES SCIENCE*, 66: 161–165.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/fishsci1994/66/1/66_1_161/_pdf/-char/en
- 9) 藤井建夫 (1985). 水産食品の生菌数測定法の検討. 東海区水産研究所研究報告 118 号 : 71–79.
<https://agriknowledge.affrc.go.jp/RN/2010340631.pdf>
- 10) 柴田宣和・衣巻豊輔 (1979). 水産食品油脂の TBA 測定法の検討 I 水蒸気蒸留法. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries* 45(4): 499–503.
<https://doi.org/10.2331/suisan.45.499>
- 11) 柴田宣和・衣巻豊輔 (1979). 水産食品油脂の TBA 測定法の検討 II 単層法. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries* 45(4): 505–509.
<https://doi.org/10.2331/suisan.45.505>
- 12) 松浦文雄, 橋本周久, 黄川田楨, 山口勝巳 (1962). 魚類ミオグロビンの自働酸化速度について. *日本水産学会誌*, 28 (2): 210–216.
<https://doi.org/10.2331/suisan.28.210>
- 13) 鈴木敬子, 貞升友紀, 平田恵子, 嶋村保洋, 船山恵市, 小川仁志, 伊藤弘一, 石本琢磨, 道端伸行 (2006). 東京健安研七年報. *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P.H.*, 57: 219–222.
<http://www.tokyo-eiken.go.jp/assets/issue/journal/2006/pdf/57-34.pdf>
- 14) 内山均・江平重男 (1970). (総説) 核酸関連化合物からみた魚類鮮度化学研究の現状. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, Vol 36 (9): 977–992.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/suisan1932/36/9/36_9_977/_pdf/-char/ja
- 15) 内山均, 江平重雄, 小林宏, 清水亘 (1970). 揮発性塩基, トリメチルアミン, ATP 関連化合物の魚類鮮度判定としての測定意義. *日本水産学会誌*, 36: 177–187.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/suisan1932/36/2/36_2_177/_pdf/-char/ja
- 16) 肥田崇, 岩崎啓子, 野村秀一 (2014). 市販刺身の細菌汚染状況. *Nagasaki International University Academic Institutional Repository*, 14: 205–214.
<https://core.ac.uk/download/pdf/51457482.pdf>
- 17) Kimura B., T. Murakami, and T. Fujii (1997). Growth of selected food spoilage and pathogenic bacteria under modified atmosphere. *Fisheries Science*, 63: 1030–1034.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/fishsci1994/63/6/63_6_1030/_pdf/-char/ja
- 18) 星野純・藤波一男・上野一恵 (1986). 脱酸素剤嫌気下での微生物の挙動に関する研究, 第 2 報 微生物の生育におよぼす CO₂ ガスの影響. *食品と微生物 Vol.3*, No.2: 95–100.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsfm1984/3/2/3_2_95/_pdf/-char/en
- 19) 星野純・上野一恵 (1992). 脱酸素剤嫌気下での微生物の挙動に関する研究 (第 4 報 低温下での *Clostridium botulium* type E の増殖). *Jpn. J. Food Microbiol.* 9(3): 151–157.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsfm1984/9/3/9_3_151/_pdf/-char/en