マグロ切り身のガス置換包装による品質保持*1

田中 幹雄, 西野 甫, 里見弘治, 横山理雄, 石田祐三郎

(1995年9月21日受付)

Gas-exchanged Packaging of Tuna Fillets

Mikio Tanaka,*2 Hajime Nishino,*2 Koji Satomi,*2
Michio Yokoyama,*3 and Yuzaburo Ishida*4

Changes in metmyoglobin (metMb) ratio to total Mb, viable bacterial numbers, sensory evaluation of odor, and K-value were examined for tuna fillets packaged with oxygen-nitrogen gas mixture in low gas-permeable plastic bags during 5°C storage. K-value was not affected by oxygen concentration. MetMb formation, growth of aerobic bacteria, and development of undesirable odor were inhibited by packaging containing less than 0.1% oxygen. Packaging with 4% and 9% oxygen were inferior to that with 21% oxygen (air) because of promoting metMb formation. Packaging with 70% oxygen was effective to keep the fresh red color of dorsal meat with low fat content for short time storage less than 3 days.

キーワード: マグロ, ガス置換包装, 酸素, 品質保持

わが国におけるガス置換包装に関する研究は、上岡ら,^{1,2)} 安田ら,^{3,4)} 藤井ら⁵⁾が行った例が見受けられ、ハマチを主としたいくつかの魚種については実用化の段階に入っている。

ところで、マグロに代表される赤身魚は冷凍保管が主であり、冷蔵条件における有効な品質保持技術は確立されていない。そこで著者らは、ガス置換包装をマグロに応用し、冷蔵条件下においてどの程度の品質保持効果が発現するかを調べることにした。とくに、本報においては、窒素と酸素を用いたガス置換を行い、主に酸素濃度とマグロ肉の保存性の関係に着目して検討を行った。

方 法

試料の調製 マグロ肉は、東京築地市場で購入したクロマグロ (*Thunnus thynnus*) の背肉、もしくはメバチ (*Thunnus obesus*) の背肉あるいは腹肉の一部を用いた。なお、購入の際は、未凍結で新鮮なものを選択し、氷冷しつつ研究室へ持ち帰り、速やかに実験に供した。

包装 縦8 cm×横6 cm×厚さ1 cmの大きさにスライスしたマグロ肉を、トレイ (HIPS, High Impact

Styrol) に置いた後、酸素透過性の小さいプラスチック袋 (呉羽化学製ベアフレックス EVOH/PP/EVA, 酸素透過度 60 ml/m²・day・atm at 30°C, 80%RH) に入れた。そしてガス混合機 (小野製作所製 CS-1 型) で調製した窒素と酸素の混合気体 (組成については、結果および考察の項で順次述べていく) をこの袋に置換封入し、ヒートシールしたものを酸素濃度の異なるガス置換区試料とした。また、ガス封入を行わずにヒートシールのみを行ったものを含気区試料 (以降、酸素濃度 21% 区とよぶ) とした。なお、包装袋の容量は、約 400 ml になるように留意した。

貯蔵 包装した試料を 5°C 冷蔵庫に貯蔵し、経時的に取り出して種々の測定に供した。冷蔵庫内の照明は無く、相対湿度は 70~80% であった。

メトミオグロビン (metMb) 生成率 (メト化率) の測定 マグロ肉の変色の指標としてメト化率を、尾藤⁷⁾の方法に従って測定した。すなわち試料抽出液の 540 nm と 503 nm の吸光度の比によって、全ミオグロビン (Mb) 中の metMb の割合 (%) を求めた。

生菌数の測定 試料 1 g (1 cm×1 cm×1 cm) を計り

*1 本研究の概要は、平成4年度日本水産学会春期大会において発表した。

*2 呉羽化学工業株式会社食品研究所 (Food Science Laboratories, Kureha Chemical Industry Co., Ltd., Hyakunin, Shinjuku, Tokyo 169, Japan).

*3 石川県農業短期大学食品科学科 (Department of Food Science, Ishikawa Agricultural College, Suematsu, Nonouchi, Ishikawa, Ishikawa 921, Japan).

*4 京都大学農学部 (Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606, Japan).

取り、9 mlの滅菌生理食塩水で希釈し検液とした。この検液を、酵母エキスを添加した普通寒天培地（日本製薬製）に塗末して、30℃で2日間培養した後のコロニー数から、生菌数を算出した。

臭いの官能評価 開封後、4名の呉羽化学食品研究所員（男性2名、女性2名）が、速やかに試料の臭いを嗅ぎ、5点法による評価を行った。すなわち、ほぼ無臭の状態を5点、わずかな臭いを感じるが生食用として問題ない状態を4点、やや臭いが強く、劣化が認められる状態を3点、かなり臭いが強く、食用として不適当と思われる状態を2～1点とした。なお、パネル4名の評価点数の平均値を最終評価点とした。

K値の測定 酵素センサー（オリエンタル電気製）を用いた酵素法⁹⁾による測定を行った。

過酸化物質価（POV）の測定 包装袋内のメバチ腹肉試料を細切り後、無水硫酸ナトリウムとともに乳鉢ですり潰し、共栓付き三角フラスコに移してから、ジエチルエーテル100 mlを加えて、5℃冷蔵庫内で一晚放置する。この上澄み液から、ロータリーエバポレーターでエーテルを除去した残分をPOV測定用試料とした。POVの測定は、基準油脂分析試験法⁹⁾に準じて行った。

袋内酸素濃度の測定 袋内の気体をシリンジで10 mlサンプリングし、シルコニア式酸素分析計（東レエンジニアリング製）を用いて測定を行った。なお本測定

は、ガス置換区試料および含気区試料の調製直後のみ行った。

結果および考察

袋内酸素濃度とマグロ肉色の関係 0.04～33.0%の範囲で酸素濃度を変えた酸素-窒素混合気体を用いてガス置換包装を行ったクロマグロ背肉を3日間貯蔵し、そのメト化率と酸素濃度の関係を調べたところ、Fig. 1の結果が得られた。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、褐色化が認められた。さらに酸素濃度が増加し、2.5%以上になるとメト化率は約40%に低下し、肉は鮮赤色を示すようになった。ミオグロビン（Mb）が酸化されるときには、中間体として1分子の酸素と2分子のMbとの結合体が生じるが、¹⁰⁾ この分子比率を実現する状態がMbの半酸素飽和点であると考えられる。したがって、半飽和酸素圧条件下においてメト化が最も起こりやすくなると考えられるが、松浦らは、マグロMbの酸素解離曲線から、半飽和酸素圧は30℃条件下において約3 mmHg（酸素濃度0.4%）と推測しており、^{11,12)} さらに、クロマグロ肉から抽出したMbについて酸素分圧と自動酸化速度の関係を検討し、酸素分圧が3.3～4 mmHg（酸素濃度0.4～0.5%）のときに自動酸

Fig. 1. Effects of O₂ concentration on metMb formation of tuna fillets (*Thunnus thynnus*) stored in O₂ and N₂ gas mixture. Samples were stored at 5℃ for 3 days.

化速度は最大になることも確認している。これは Fig. 1 においてメト化率が最大となる酸素分圧条件と概ね一致していた。ところで、Mb の酸素解離曲線の温度依存性¹¹⁾を考慮すると、Fig. 1 のような 5℃ 条件においては、松浦らの結果よりもさらに低い酸素分圧下でメト化率は最大になると思われたが、そのようにはならなかった。この理由として、Fig. 1 は、雰囲気ガス調整袋内にマグロ肉を静置したときのメト化を調べた結果であり、松浦らの、Mb 溶液を撹拌しつつ行った実験と比べると、マグロ肉と Mb 溶液という Mb の置かれている条件が全く異なることや、Mb と酸素の接触条件が異なることなどが考えられる。

いずれにせよ、Fig. 1 の結果から、マグロ肉をガス置換包装して 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% 程度

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という二通りの方法が考えられた。

袋内酸素濃度が 21% 以下の場合におけるマグロ肉の保存性 試料としてメバチ背肉を用い、酸素濃度が 0.1% 未満、4%、9% という 3 種類の窒素-酸素混合ガス置換包装および含気包装を行い、貯蔵中におけるメト化率、生菌数、臭い、K 値の分析を行った結果を Fig. 2 に示した。

まずメト化率については、貯蔵 1 日目までは、どの試料も約 25% であり、差は認められなかったが、3 日目になると、酸素濃度 4% 区と 9% 区がメト化率 40% まで増加した。一方、酸素濃度 0.1% 未満区と含気区は、メト化率の増加は認められなかった。貯蔵 5 日目になると、含気区もメト化率は 45% まで増加し、肉眼

Fig. 2. Changes in metMb ratio, bacterial count, odor score, and K-value during modified atmosphere storage of tuna fillets (*Thunnus obesus*) at 5°C.

●, $O_2 < 0.1\%$ ($N_2 = 100\%$); △, $O_2 = 4\%$; □, $O_2 = 9\%$; ○, $O_2 = 21\%$ (Air)

的にも変色が認められたが、酸素濃度 0.1% 未満区のメト化率は 35% にとどまり、まだ赤みをよく保持していた。この結果から、酸素濃度 0.1% 未満が変色防止上、最も望ましいといえる。なお、酸素濃度が 4% や 9% の場合は、かえって含気区よりも変色が進みやすい結果となった。前述のクロマグロ肉を用いた実験では、4% や 9% といった酸素濃度であれば、少なくとも貯蔵 3 日目までは含気区と同じ程度に色化されることが示されているので、このメバチ肉を用いた実験では、これとは異なる結果を得たことになる。この理由として、試料購入時の鮮度の違いなど、いくつかの要因が考えられる。

生菌数については、酸素濃度 0.1% 未満区、4% 区、9% 区は、貯蔵 3 日目までは、試料 1 g あたり 10^4 であり、貯蔵開始時から、ほとんど変化しなかったが、含気区は、 10^5 まで増加した。また、貯蔵 5 日目には、酸素

濃度 0.1% 未満区以外の試料は、 10^7 に増加した。海産鮮魚介類の細菌フローラは主に、*Pseudomonas*, *Vibrio* などのグラム陰性菌であり、これらの多くが好気性細菌であって、¹³⁾ 酸素濃度が低くなるにつれて増殖が抑制される。酸素濃度 9% 以下の試験区において、含気区よりも細菌の増殖が抑えられたのはこういった理由によるものであろう。また、*Pseudomonas* などの例では、酸素濃度が 0.1% でも増殖は可能であり、¹⁴⁾ このようなことを考えると、酸素濃度を 0.1% 未満にするだけでは十分とはいえないかもしれない。一般に細菌の増殖抑制には、二酸化炭素が用いられることが多く、腐敗細菌の多くは増殖が抑制される。¹⁵⁾ マグロの場合における二酸化炭素の静菌効果に関する検討は、今後の課題としたい。

臭いの変化については、酸素濃度 9% 区と含気区において、貯蔵 5 日目には、かなり強い生臭いが感じら

Fig. 3. Changes in metMb ratio, bacterial count, odor score, and K-value during modified atmosphere storage of tuna fillets (*Thunnus obesus*) at 5°C.

●, O₂ < 0.1% (N₂ = 100%); ○, O₂ = 21% (Air); △, O₂ = 70%

れるようになり、生食不可と判定された。一方、酸素濃度 0.1% 未満区と 4% 区は、貯蔵 5 日目においても若干の生臭みは感じられたが、まだ食用可能と判断できるレベルであった。

次に、K 値については、いずれの試料も 3 日目に約 25%，5 日目には約 40% にまで上昇し、試料間の差は認められなかった。鮮魚のガス置換包装については、一部の報告⁹⁾を除いて、K 値への影響は認められないとされているが、本実験においても同様の結果であった。なお、刺身として食されるマグロの K 値は 20% とされているが、¹⁶⁾ この指標を用いると、生食可能なシェルフライフは、3 日間と考えられる。

以上のように、メト化率、生菌数、臭いという 3 つの品質項目に関する評価の結果、酸素濃度 0.1% 未満区が、マグロ肉の品質保持上、最も好ましい結果を示し、K 値から仮定されるシェルフライフである 3 日間は、十分に品質が保持されることを確認した。

袋内酸素濃度が高濃度 (70%) の場合のマグロ肉の保存性 牛肉や豚肉などの畜肉の場合、高濃度の酸素を含んだガス置換包装を行い、肉中の Mb の酸素化によって、オキシミオグロビン (oxy Mb) を生成させ、鮮赤色に発色させることによって、商品価値の向上を図る試みがなされている。¹⁷⁾ 著者らは、マグロにおいても、同様の効果が得られるか否かについて検討を行った。

Fig. 2 の実験で用いたのとは異なるメバチ背肉を試料として、酸素濃度が 70% の窒素-酸素混合ガス置換包装を行い、比較のために酸素濃度 0.1% 未満区と含気区も設けて、Fig. 2 と同様の条件で貯蔵と分析を行った。7 日間の貯蔵を行ったときの結果を Fig. 3 に示した。

メト化率については、貯蔵 3 日目まで 3 区とも、ほとんど同じ水準で推移したが、5 日目以降は酸素濃度 70% 区は急速にメト化が進行し、7 日目には 80% 以上にも達した。また、含気区も、5 日目以降、酸素 70% 区に次いで高いメト化率を示した。最もメト化率が低く抑えられたのは、酸素濃度 0.1% 未満区であった。ところで、貯蔵 3 日目までの段階では、酸素濃度 70% 区が最も鮮やかな赤色を呈していたが、これは高濃度の酸素によって生じた oxyMb によるものと考えられる。

生菌数については、含気区が最も多く、次いで 70% 区、0.1% 未満区の順であった。酸素濃度 70% の細菌数は、含気区よりも若干少なかったが、高濃度の酸素が何らかの細菌増殖抑制作用を示したのかもしれない。この点については、今後さらに詳細な検討が必要である。

臭いについては、貯蔵 5 日目以降、酸素濃度 70% 区と含気区は、生臭みと油脂の酸化臭が強く感じられ、明らかに食用不可と判断された。一方、酸素濃度 0.1% 未満区は、若干の生臭みは感じられたものの食用可能といえるレベルであった。

Fig. 4. Changes in odor score and POV during modified atmosphere storage of oily tuna belly meat (*Thunnus obesus*) at 5°C.

●, $O_2 < 0.1\%$ ($N_2 = 100\%$); ○, $O_2 = 21\%$ (Air); △, $O_2 = 70\%$

K 値については、Fig. 2 の実験と同様に、3 区間の顕著な差は認められなかった。ここでも、K 値が 20% に達するまでの期間をシェルフライフと仮定するならば、それは 2 日ないし 3 日間程度と考えられる。この 2 日から 3 日間の貯蔵期間における品質保持を考えた場合、いずれの試験区でもとくに問題はなかったが、70% という高い酸素濃度のガス置換包装は、畜肉の場合と同様に、マグロ肉の鮮やかな発色を実現するという点で、他の試験区よりも優れていた。また、酸素濃度 0.1% 未満区は、3 日間以上の貯蔵を行った場合においては、他の試験区と比較したときの品質保持効果が顕著に優れていた。

ところで、Fig. 4 は、メバチ腹肉を試料として、Fig. 3 と同様の包装を行い、貯蔵中における臭いと POV を測定した結果である。酸素濃度 70% 区は、貯蔵 3 日目には顕著な酸化臭を呈し、POV も他の試験区よりも大幅に高い値を示した。すなわち、腹肉のように油脂を多く含む部分について、70% という高い酸素濃度のガス置換包装を行うことは、油脂の酸化を著しく促進するため不適当といえる。したがって、高濃度の酸素によるガス置換包装は、油脂含量の少ない部位の肉を 2~3 日程度の短期間貯蔵する場合に限って有効であると考えられ、その適用にあたっては注意が必要である。

要 約

新鮮なマグロ肉切り身について、酸素透過性の小さい包装材料を用いて、異なる酸素濃度の酸素-窒素混合ガス置換包装を行い、5℃保存時におけるメト化率、生菌数、臭い、K 値の経時変化を調べた。その結果、K 値については酸素濃度による影響は認められなかった。酸素濃度が 0.1% 未満という非常に低濃度の場合において、メト化率や生菌数は低く抑えられ、また臭いの悪化も緩慢であり、最も優れていた。酸素濃度を 4% あるいは 9% にすると、含気包装よりもメト化が速く進行する傾向であった。また、酸素濃度を 70% と高濃度にするには、油脂含量の少ない背肉を 3 日間以内の短期間貯蔵する場合は、肉の鮮赤色の発色が強まり、有効であったが、腹肉のように油脂含量の多い部位については、酸化劣化が著しく促進されるため、不適であった。

文 献

- 1) 上岡康達, 西川清文, 岡 弘康, 満田春馬, 酒井博行, 山本賢治: ガス充填包装冷蔵による養殖ハマチフィレの鮮度について. 愛媛工試報告, 17, 35-42 (1979).
- 2) 上岡康達, 金子洋子: ガス充填包装によるカツオフィレの肉色保持. 愛媛工試研究報告, 20, 48-56 (1982).
- 3) M. Yasuda, H. Nishino, T. Chiba, H. Nakano, and M. Yokoyama: Preservation of freshness of yellowtail fillet packaged using carbon dioxide-nitrogen gas mixture. *Packaging Technology and Science*, 2, 135-139 (1989).
- 4) 安田松夫, 西野 甫, 田中幹雄, 千葉時子, 中野久子, 横山理雄, 小川信二: 養殖ニジマスの二酸化炭素混合ガス置換包装による鮮度保持. 包装研究, 9, 25-29 (1989).
- 5) 藤井建夫, 平山昌弘, 奥積昌世, 安田松夫, 西野 甫, 横山理雄: 二酸化炭素・窒素混合ガス置換包装による生鮮マイワシのシェルフライフ. 日本誌, 55, 1971-1975 (1989).
- 6) 木村 凡, 村上正忠, 藤沢浩明: ガス充填包装貯蔵した海産魚フィレの細菌数. 水産大学校研究報告, 37, 129-136 (1989).
- 7) 尾藤方通: メトミオグロビンの測定. 水産生物学・食品学実験書 (斉藤恒行, 内山 均, 梅本 滋, 川端俊治編), 恒星社厚生閣, 東京, 1974, pp. 275-280.
- 8) 大橋 実, 宇津木義雄: 酸素センサーと酵素を用いた K 値の迅速測定システム. 魚の低温貯蔵と品質評価法 (小泉千秋編), 恒星社厚生閣, 東京, 1986, pp. 48-56.
- 9) 日本油化学協会: 過酸化物質. 基準油脂分析試験法, 日本油化学協会, 東京, 1986, 2.4.12-86.
- 10) H. A. Harper: ハーパー・生化学 (三浦義彰監訳), 丸善, 東京, 1982, pp. 43.
- 11) 松浦文雄, 橋本周久: 血合筋肉の化学的研究-12. マグロ・ミオグロビンの酸素解離曲線. 日本誌, 27, 162-165 (1961).
- 12) 松浦文雄, 橋本周久, 黄川田 稔, 山口勝巳: 魚類ミオグロビンの自動酸化速度について. 日本誌, 28, 210-216 (1962).
- 13) 奥積昌世: 生鮮魚介類の微生物とその制御. *New Food Industry*, 27, 23-31 (1985).
- 14) D. S. Clark and T. Burki: Oxygen requirements of strains of *Pseudomonas* and *Achromobacter*. *Can. J. Microbiol.*, 18, 321-326 (1972).
- 15) J. A. Daniels, R. Krishnamurthi, and S. S. H. Rizvi: A review of effects of carbon dioxide on microbial growth and food quality. *J. Food. Prot.*, 48, 532-537 (1985).
- 16) 内山 均, 江平重男, 小林 宏, 清水 亘: 揮発性塩基窒素, トリメチルアミン, ATP 関連化合物の魚類鮮度判定法としての測定意義. 日本誌, 36, 177-187 (1970).
- 17) 富岡芳彦, 安田松夫, 土屋恵美子, 横山理雄: 牛肉の保存性におよぼす酸素ならびに炭酸ガスの影響. 日食工誌, 30, 25-32 (1983).