

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

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	藤井, 建夫 平山, 昌広 奥積, 昌世
巻/号	55巻11号
掲載ページ	p. 1971-1975
発行年月	1989年11月

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

藤井建夫, 平山昌広, 奥積昌世, 安田松夫
西野甫, 横山理雄

(1989年5月10日受付)

Shelf-life Studies on Fresh Sardine Packaged with Carbon Dioxide-nitrogen Gas Mixture

Tateo Fujii,*¹ Masahiro Hirayama,*¹ Masayo Okuzumi,*¹ Matsuo Yasuda,*²
Hajime Nishino,*² and Michio Yokoyama*²

Changes in sensory evaluation, K-value, 2-thiobarbituric acid (TBA) value, trimethylamine (TMA), pH and viable bacterial numbers were examined for sardine *Sardinops melanostictus* packed under air, 20% CO₂-80% N₂ (v/v) or 80% CO₂-20% N₂ in plastic bags with low gas-permeability during 5°C-storage. Shelf-life was affected mainly by the appearance of rancid taste; samples packed under modified atmospheres had double the shelf-life of samples packed under air. The TBA number had high correlation with sensory analyses of the samples, while K-values showed no significant differences. The amounts of TMA decreased depending upon the enriched CO₂ concentration. Growth of aerobic bacteria was inhibited in samples containing 80% CO₂, although it was not significantly inhibited in samples containing 20% CO₂. Anaerobic bacterial numbers were little affected by CO₂.

鮮魚の貯蔵法に関する研究は、これまで主に低温利用という観点から行われてきたものが中心であったが、近年はこのほかに、ガス置換による方法にも関心がもたれている。この方法は、ガスバリアー性の高い包装容器内の気相を炭酸ガス (CO₂) や窒素ガス (N₂) 等で充填・置換して鮮魚またはそのフィレーを保存しようとするもので、微生物の増殖抑制だけでなく、肉色の保持、脂質酸化の防止など多面的な効果を期待することができ、実用面では、ガス置換装置以外に特別な設備を必要とせず、既存の低温流通システムをそのまま利用して保存効果をあげることが可能である。また、包装形態での流通が可能となるため、二次汚染の防止や流通コストの低減などの面でも有効と考えられる。従来は包装材のガスバリアー性が低く、包装内のガス置換が十分に行われななどの欠点があったが、最近はこの点も改善され、また、コールドチェーンなどの低温流通システムが完備され、さらに宅配便による産地から家庭までの低温配送システムが完成したことなどから、この方法の実用化が期待さ

れている。

ガス置換包装に関する研究は、主に畜肉について行われてきたものが多いが、最近では鮮魚を対象とした研究も見られるようになった。^{1,2)} 例えば Gray 氏³⁾ は blue fish など4種類の海産魚を用いて CO₂ の静菌効果を追究しており、Banks⁴⁾ は fin fish での炭酸ガス置換包装によるシェルフライフの延長効果について試験をしている。また Molin 氏⁵⁾ は Atlantic herring のフィレーについて、Mokhele 氏⁶⁾ は rockcod について、それぞれガス置換包装による貯蔵中の細菌相を検討している。わが国で鮮魚について行われた研究例は、上岡氏^{7,8)} がハマチ、カツオを用いて主に保色の目的で行った例のほか、安田氏⁹⁾ がハマチのフィレーについて、木村氏¹⁰⁾ がサバ、アジなどについて、また高間氏¹¹⁾ がスケトウダラのフィレーについて行った例が見られる程度である。

これら過去に行われた研究例の多くが、ガス置換包装の効果を微生物制御、肉色保持、脂質酸化の防止などのうち限られた側面から評価したものであることを考慮

*¹ 東京水産大学 (Tokyo University of Fisheries, Konan, Minato, Tokyo 108, Japan).

*² 呉羽化学工業(株)食品研究所 (Food Science Laboratories, Kureha Chemical Industry Co. Ltd., Hyakunincho, Shinjuku, Tokyo 106, Japan).

*³ 高間浩蔵, 西沢洋一, 岡重美, 鈴木聡: 昭和63年度日本水産学会春季大会講演要旨集, p. 84 (1988).

し、本報では、近年栄養学的な面から注目されつつあるマイワシについて、ガス置換包装が生食(刺身)用鮮魚としてのシェルフライフに及ぼす影響を、官能的、化学的および微生物学的側面から総合的に検討することにした。

実験材料および方法

試料 小田原漁港で水揚げされたマイワシ *Sardinops melanostictus* を氷冷しつつ実験室へ輸送し、直ちに実験に供した。マイワシは、トレイ (HIPS, high impact styrol) にのせた後、包材 (EVOH/P.O./P.O., 酸素透過度: 20~30 cc/m²·day·atm) にいれガス混合機 (小野製作所製 CS-1 型) で調整した気体 (CO₂: N₂=20: 80, CO₂: N₂=80: 20) をノズル封入 (5 l/min, 1 min) し、ヒートシールしたものをガス置換区試料、含気包装したものを対照区試料として用いた。これら3区の試料を 5°C で貯蔵し、以下の各項目について経時変化を調べた。

生菌数 マイワシの背の部分から切取った 1 cm×5 cm の表皮を含む筋肉 5 g を 45 ml の希釈水 (2.5% NaCl, 0.25% MgSO₄·7H₂O) とともにホモゲナイザー (日本精機製 AM-3) でホモゲナイズしたものを試料原液とし、必要に応じて 10 倍希釈を行い、この希釈液を 2.5% 食塩加 BPG 寒天培地 (ペプトン 5 g, 魚肉エキス 5 g, グルコース 1 g, NaCl 25 g, MgSO₄·7H₂O 2.5 g, KCl 1 g, 寒天 15 g, D.W. 1000 ml, pH 7.5) に塗抹し、20°C で 7 日間培養後のコロニー数から好気性菌数を算出した。嫌気性菌数は 2.5% 食塩加 ABCM 寒天平板 (ABCM 寒天培地 (市販品, 栄研) に 2.5% NaCl および 0.25% MgSO₄·7H₂O を添加, pH 7.5) を用い Gas Pak 嫌気システム (BBL) を用い、20°C 7 日間培養後、出現したコロニー数より算出した。

TBA 値 表皮および血合肉を除いた背部筋肉 (背肉) 約 400 mg を用い、Sinnhuber と Yu¹¹⁾ の方法に従った。TBA 値は試料 1 kg 中のマロンアルデヒドの mg

数として表わした。

K 値 酸素センサー (オリエンタル電気製) および酵素法¹²⁾によって測定した。

TMA Conway の微量拡散分析法¹³⁾によって定量した。

pH サンプル (筋肉) 10 g を蒸留水 40 ml とともにホモゲナイズしたものについてガラス電極 pH メーター (堀場製作所製 F-8E 型) を用いて測定した。

成分組成 粗タンパクはケルダール法 (硫酸銅触媒法)、粗脂肪はソックスレー法により、また、水分は Kett 赤外線水分計を用いて定量した。

ガス組成 包装内の O₂, CO₂, N₂ についてガスクロマトグラフィーによる分析を行った。O₂, N₂ 分析には、島津 GC-8A を用い、1) カラム: Molecular Sieve 13X 30/60, ガラスカラム 3 mmφ×3.5 m, 2) キャリアガス: He 32 ml/min, 3) 温度: カラム 50°C, 注入部/検出部 80°C, 4) 検出器: TCD の条件で測定した。また、CO₂ 分析には、島津 GC-8A を用い、1) カラム: Active Carbon 60/80, ガラスカラム 3 mmφ×1.5 m, 2) キャリアガス: He 60 ml/min, 3) 温度: カラム 50°C, 注入部/検出部 80°C, 4) 検出器: TCD の条件で測定した。

官能検査 表皮を除いた背肉部について、味、臭気、色の3項目の官能評価を行った。評価基準は5点法により、生食(刺身)用として鮮度の優れているものを5点、生食用として受容できる普通の品質のものを4点、やや劣化の認められるものを3点、生食に不適な品質のものを2点、初期腐敗に達したものを1点とした。

結果および考察

貯蔵実験に用いた鮮魚の成分は、水分 77.3%, 粗タンパク 18.2%, 粗脂肪 3.4%, pH 5.75, K 値 1.23, 生菌数は好気性菌が 5.1×10⁸/g, 嫌気性菌が 5.5×10⁶/g であった。これを上記のガス組成の条件下で貯蔵した際の包装内のガス組成の変化は Table 1 に示す通りで、CO₂ 20%

Table 1. Changes in the concentration of headspace gases inside the bag during storage at 5°C

Composition of atmosphere		Storage time (days)					
		0	1	2	3	4	7
Air	N ₂ (%)	79.5	79.5	79.5	80.3	79.2	81.4
	CO ₂ (%)	0	0.8	1.6	1.6	2.6	5.6
	O ₂ (%)	20.5	19.8	19.0	18.2	18.5	13.0
N ₂ : CO ₂ =80: 20	N ₂ (%)	80.0	80.9	81.1	81.2	78.7	78.5
	CO ₂ (%)	20.0	19.5	18.9	18.8	21.4	21.5
	O ₂ (%)	0.05	0.09	0.07	0.001	0.001	0.001
N ₂ : CO ₂ =20: 80	N ₂ (%)	23.9	27.5	27.6	27.1	28.2	25.5
	CO ₂ (%)	76.0	72.4	74.4	72.9	71.9	74.5
	O ₂ (%)	0.08	0.08	0.06	0.06	0.04	0.01

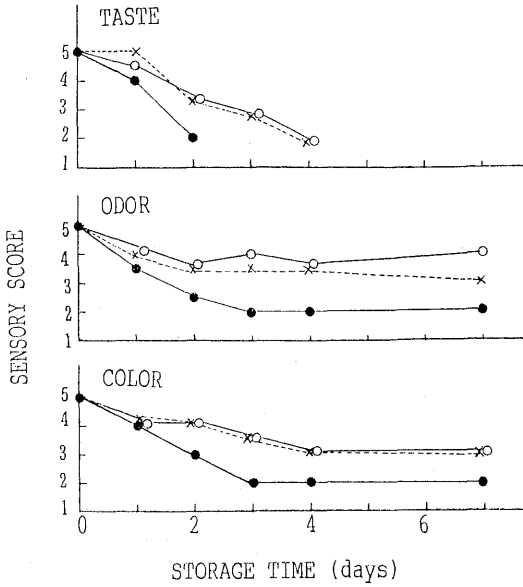


Fig. 1. Changes in sensory score during modified atmosphere storage of sardines at 5°C.
●—●: Air, ×---×: CO₂: N₂=20: 80, ○—○: CO₂: N₂=80: 20.

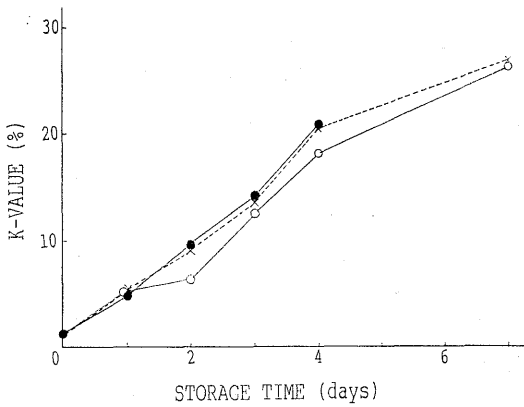


Fig. 2. Changes in K-value during modified atmosphere storage of sardines at 5°C.
●—●: Air, ×---×: CO₂: N₂=20: 80, ○—○: CO₂: N₂=80: 20.

区および CO₂ 80% 区の変化はわずかであったが、含気区では貯蔵日数とともに CO₂ が増大し、O₂ が減少した。

貯蔵中の試料の官能検査の結果は Fig. 1 に示す通りで、味、臭気、色のうち、最も早く生食用としての許容限度を下廻ったのは味で、含気区で 1.5 日目、ガス置換区で 3 日目であった。含気区のマイワシは油脂の変敗によると思われる酸味があった。臭いも含気区ではかなり生臭くなった。ガス置換によって、このような味や臭気

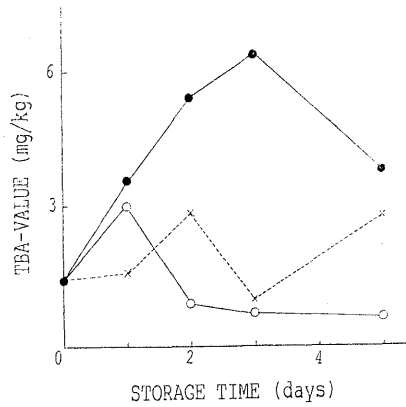


Fig. 3. Changes in 2-thiobarbituric acid value during modified atmosphere storage of sardines at 5°C.
●—●: Air, ×---×: CO₂: N₂=20: 80, ○—○: CO₂: N₂=80: 20.

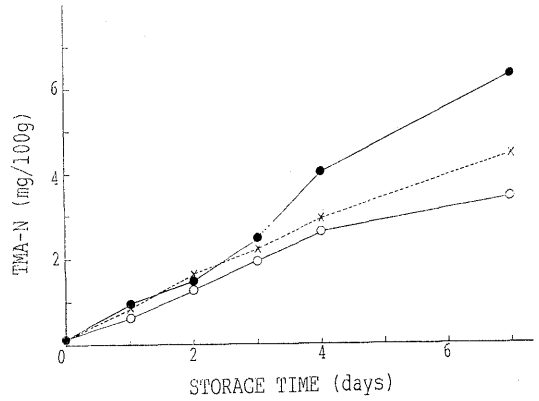


Fig. 4. Changes in trimethylamine during modified atmosphere storage of sardines at 5°C.
●—●: Air, ×---×: CO₂: N₂=20: 80, ○—○: CO₂: N₂=80: 20.

における変化を遅らせることができた。肉色の評点は含気区では 3 日で 2 点まで下がったが、ガス置換区では 7 日後でも 3 点にとどまった。

貯蔵中の試料の K 値の変化を Fig. 2 に示す。マイワシの刺身の鮮度指標を、マグロなど¹⁴⁾と同様に K 値 20% と仮定すると、これに達するのに要する日数は、含気区とガス置換区の間ほとんど差異が認められず、いずれの場合も 4 日で、官能的判定の結果とは大きく異なった。これは官能検査による品質評価、とくに味の評価が油脂の酸敗によって大きく支配されるためで、マイワシのような油脂を多く含む魚種では、K 値だけでは鮮度判定は不十分であるといえる。官能的判定の結果は次に述べる TBA 値との間に高い相関が認められた。

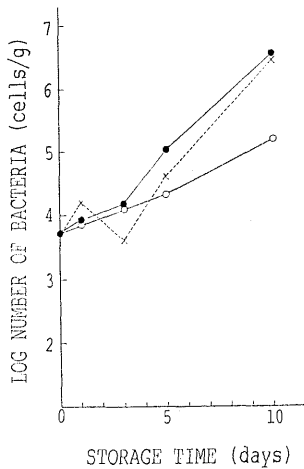


Fig. 5. Changes in viable cells of aerobic bacteria during modified atmosphere storage of sardines at 5°C.
●—●: Air, ×—×: CO₂: N₂=20: 80, ○—○: CO₂: N₂=80: 20.

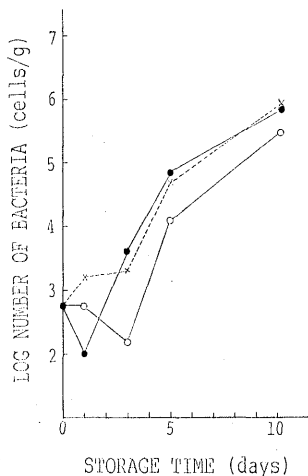


Fig. 6. Changes in viable cells of anaerobic bacteria during modified atmosphere storage of sardines at 5°C.
●—●: Air, ×—×: CO₂: N₂=20: 80, ○—○: CO₂: N₂=80: 20.

貯蔵中の試料の TBA 値の変化は Fig. 3 に示すように、含気区においては急激な上昇がみられたのに対し、ガス置換区の 2 試料間では顕著な差異は認められず、CO₂ 分圧の大小にかかわらず脂質酸化抑制効果が認められた。

TMA 量の変化は Fig. 4 に示すように、貯蔵初期においては 3 区間に差異が認められなかったが、4 日目以降含気区とガス置換区の差異は明確になり、CO₂ 分圧の高いものほど抑制に効果が認められた。この傾向と生菌数

の変化との相関は高かった。

生菌数については、好気性菌の生菌数変化を Fig. 5 に、嫌気性菌のそれを Fig. 6 に示す。好気性菌については 3 日目まではほとんど生菌数の増加が認められなかったが、その後、含気区および CO₂ 20% 区と、CO₂ 80% 区の差が顕著になり、CO₂ 80% の気相が菌の抑制に効果的に働いていることが示された。嫌気性菌についても同様の傾向が認められたが、生菌数の試料間の差は小さかった。

筋肉 pH の変化は、含気区、ガス置換区とも、貯蔵開始時 (pH 5.75) から徐々に上昇したが、3 区間に顕著な差異は認められず、7 日後にはいずれも 6.15 前後になった。一般に、CO₂ によるガス置換では、食品の pH 低下が認められることが多いが、^{15,16)} 今回の実験では pH の低下はみられなかった。また、静菌作用は pH 低下が主因ではないと考えられている¹⁷⁾が、上記の結果も間接的にこれを支持するものと考えられる。

官能検査の結果から明らかのように、マイワシの可食限界は、主に油脂劣化による味の変化によって決定されたが、ガス置換包装は脂質劣化の抑制に効果的で、その結果、官能的にみた品質に良好な結果を与えた。また本実験の結果から、ガス置換包装が肉色の保持においても有効であることが明らかになった。低温と気相の調節によって肉色変化をかなり効果的に抑制できると思われる。上岡¹⁸⁾によると、赤身魚 (切身) の保色に最も良好なガス組成は、CO₂ 10~15%, O₂ 2~3%, N₂ 82~88% であった。

一般に CO₂ によるガス置換包装は、静菌効果を期待して行われることが多いが、本実験では CO₂ 20% の気相では十分な静菌効果を得られなかった。畜肉類においては、保色も併せて CO₂ 20% 程度が用いられることが多いが、¹⁹⁾ 魚肉においては、さらに高い CO₂ 分圧が必要と思われる。

今回の試験結果から、鮮度が低下しやすいマイワシも、ガスバリアー性の高い包装材料に入れ、CO₂ と N₂ で置換包装し、低温で流通させることにより、鮮魚としてのセルフライフを延長できることがわかった。鮮魚のガス置換包装は、魚種の特性に合った適切なガス組成を設定することにより大きな鮮度保持効果も期待でき、今後の鮮魚流通に貢献するものと思われる。

要 約

マイワシを用いて CO₂, N₂ 混合ガス置換包装による貯蔵効果を調べた。水揚げ直後のマイワシをガスバリアー性の高い包材に入れ、調整した気体 (CO₂: N₂=80: 20, 20: 80) を封入後ヒートシールしガス置換区とした。対照区として含気包装を行い、ともに 5°C で貯蔵した。

鮮度の評価は、官能検査（味、色、臭気）、K 値、TBA 値、TMA、生菌数（好気性菌、嫌気性菌）について行った。

(1) 官能検査では、味の要素が最も早く不可食限界に達し、シェルフライフは含気区で 1.5 日、ガス置換区で 3 日であった。不可食限界に達したマイワシには油脂の変敗によると思われる酸味があった。

(2) K 値には顕著な差が認められなかった。

(3) TBA 値は官能検査値と高い相関がみられ、ガス置換は抑制に効果的であった。

(4) TMA は CO₂ 分圧の高いものほど抑制された。

(5) 生菌数は、好気性菌に対し CO₂ 80% 区において静菌効果がみられ、CO₂ 20% 区では含気区との差が小さかった。嫌気性菌に対する CO₂ の静菌作用は小さかった。

文 献

- 1) S. K. Wolfe: *Food Technol.*, **34**(3), 55-58 (1980).
- 2) K. L. Parkin and W. D. Brown: in "Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products" (ed. by R. E. Martin), Westport, 1982, pp. 453-465.
- 3) R. J. H. Gray, D. G. Hoover, and A. M. Muir: *J. Food Prot.*, **46**, 610-613 (1983).
- 4) H. R. Banks: *J. Food Sci.*, **45**, 157-162 (1980).
- 5) G. Molin, I. Stenström, and A. Ternström: *J. Appl. Bacteriol.* **55**, 49-56 (1983).
- 6) K. Mockhele, A. R. Johnson, E. Barrett, and D. M. Ogrydziak: *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 878-883 (1983).
- 7) 上岡康達, 西川清文, 岡 弘康, 満田春馬, 酒井博行, 山本賢治: 愛媛工試報告, **17**, 35-42 (1979).
- 8) 上岡康達, 金子洋子: 愛媛工技研究報告, **20**, 48-56 (1982).
- 9) 安田松夫, 西野甫, 千葉時子, 中野久子, 横山理雄: 包装研究, **8**(1), 1-4 (1987).
- 10) 木村 凡, 村上正忠, 藤沢浩明: 水産大学校研究報告, **37**, 129-136 (1989).
- 11) R. O. Sinnhuber and T. C. Yu: *J. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, **26**, 259-267 (1977).
- 12) 大橋 実, 宇津木義雄: 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.
- 13) M. Yamagata, K. Horimoto, and C. Nagao: *J. Food Sci.*, **34**, 156-159 (1969).
- 14) 内山 均, 江平重男, 小林 宏, 清水 亘: 日水誌, **36**, 177-187 (1970).
- 15) M. Y. Wang and W. D. Brown: *J. Food Sci.*, **48**, 158-162 (1983).
- 16) K. L. Parkin and W. D. Brown: *J. Food Sci.*, **48**, 370-374 (1983).
- 17) G. Finne: *Food Technol.*, **36**, 128-133 (1982).
- 18) 上岡康達: 養殖, **17**(11), 66-69 (1980).
- 19) L. L. Young, R. D. Reviere, and A. B. Cole: *Food Technol.*, **42**, 65-69 (1988).