

魚介類の死後変化と品質

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
巻/号	681
掲載ページ	p. 5-14
発行年月	2002年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



総説

魚介類の死後変化と品質

山中 英明*

(2001年1月24日受付, 2001年5月7日受理)

東京水産大学食品生産学科

Relation between Post Mortem Biochemical Changes
and Quality in the Muscle of Fish and Shellfish

Hideaki Yamanaka*

Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, Tokyo 108-8477, Japan

In order to prolong the pre-rigor period, live specimens of red sea bream and plaice were spiked at the brain and stored at 10°C and 5–10°C, respectively. Rigor mortis of cultured red sea bream developed more rapidly than of wild ones.

The rigor of scallop adductor muscle progressed most slowly at 5°C. It was most desirable that adductor muscle was washed in artificial seawater at 15°C for 20 min to remove bacteria and not to accelerate rigor mortis. Packaging with 100% oxygen gas was a practical method to retain the quality of scallop adductor muscle. The browning of cooked scallop adductor muscle was responsible for the Maillard reaction between glucose-6-phosphate and fructose-6-phosphate, and taurine and alanine. To prevent the browning it was necessary to cook live scallop adductor muscle immediately after exuviation and to cook frozen adductor muscle in the frozen state without thawing.

Soaking in potassium chloride solution followed by storage at low temperatures induced the aggregation of melanosomes in the skin and was useful to maintain the vivid skin color of the cultured red sea bream.

キーワード：死後変化, 品質, 死後硬直, マダイ, ホタテガイ, 硬化, 褐変, 体色

魚介類は死とともに筋肉中では生きている時とは著しく異なる変化が起こる。すなわち、生きている状態では酸素が十分に補給される好气的状態にあり、生体では分解とともに合成が起きている。しかし、死後は酸素の供給が断たれ、嫌气的状態となり、分解が一方的に進行する。死後変化としては、まず徐々に死後硬直 (rigor mortis) が始まり、ついには完全硬直状態となる。死直後から完全硬直までを“生き”の状態と称し、消費市場では活魚とほぼ同等の経済的価値で取引される。筋肉中にはATPがかなりの量存在している状態であり、完全硬直状態となるとATPはほぼ消失する。完全硬直が一定時間続いた後に解硬が始まり、硬直は徐々に解けてい

く。この状態を通常、鮮魚介類と称している。その後、軟化が起こり、さらに腐敗細菌の増殖に伴ってわずかに異臭が感じられる初期腐敗を経て、腐敗状態になる。魚介類では死後、筋肉の酵素すなわち内因性酵素作用による分解が起こるが、解硬以降は筋肉中に増殖した細菌による分解すなわち外因性酵素作用による分解が主に起きている。以上が死後変化の概略であるが、死後変化の進行とともに鮮度ばかりでなく、品質への影響が大きくなっていく。ここでは、いくつかトピック的なものを選び、述べることにする。

* Tel : +81-3-5463-0600, Fax : +81-3-5463-0627, E-mail : yamanaka@tokyo-u-fish.ac.jp

1. 魚類の“生き”の保持

活魚は水槽に生かした状態で流通される場合と消費地市場に入荷した時点または生産地における出荷時点で、延髄刺殺などによって即殺されて流通する場合とがある。前者は少量多量の品揃えや生簀保管による斃死損耗の負担などの関係で、消費地卸売市場での取り扱いに難点があるため、専門の活魚問屋による市場外流通が主体である。一方、後者は養殖海産魚の主産地である西日本地方で定着している流通方式で、“活けしめ魚”と通称され、延髄刺殺で即殺する（しめる）ことによって死後硬直を遅延させ、“生き”の状態すなわち死後硬直前の状態を維持させて上場する。この方式は水槽を必要としないので消費地市場での荷さばきが行いやすく、養殖ハマチ、マダイ、ヒラメの入荷量の多い京阪神地区の卸売市場では活魚と同等に評価して取引されている。活けしめ魚は商品価値の維持に限度があり、流通時間も限定される。しかし、死後硬直をより長く遅延させ得る処理方法によって、その流通性を向上させるならば、水槽による活魚流通より物流の経済性の面から合理的である。

そこで最初に、魚類の死後硬直を遅延させ、死後硬直前の状態（“生き”の状態）を長時間持続させることにより、テクスチャーおよび味の優れた高品質の魚を得るためには幾つかの方法がとりうる。まず致死条件であり、苦悶死した魚ではATP含量が極めて低く、直ちに死後硬直に入る。一方、即殺した魚ではエネルギーの消耗が少ないためATP含量が高く、硬直の開始が遅くなる。そこで、マダイを即殺後0℃および10℃に貯蔵した時のATP量の減少の様子と硬直指数との関係¹⁾を図1に示す。この結果から明らかなように、ATPの減少は0℃に貯蔵した場合の方が10℃貯蔵よりも速やかで、7時間後にATPは半減し、13時間で消失した。また、死後硬直の進行を硬直指数でみると、ATPの減少とと

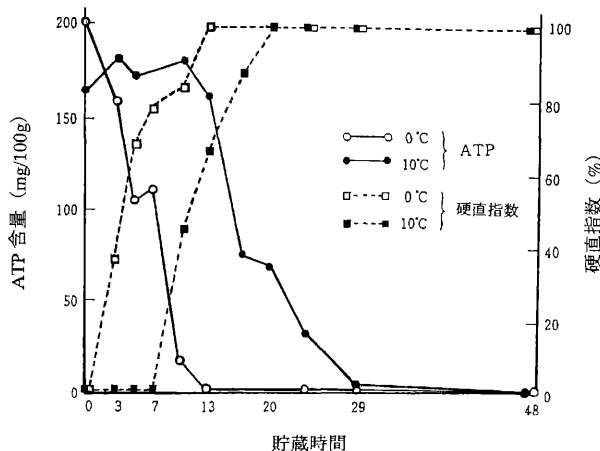


図1 0℃および10℃貯蔵した即殺マダイのATP含量と硬直指数の変化。

もに硬直が始まることわかる。すなわち、3時間後にすでに硬直は進行し、その後、時間とともに硬直は強くなり、ATPが消失した13時間後に完全硬直となった。48時間後もその状態は続き、図に示さなかったが、72時間後に解硬が観察された。一方、10℃貯蔵の場合、ATPは13時間後まではほとんど変化せず、その後減少が見られ、17時間後に半減し、29時間後ATPは消失した。硬直指数をみると、7時間後までは硬直は全く観察されず、7時間を過ぎると硬直が始まった。すなわち、0℃貯蔵に比較して10℃貯蔵では7時間遅れて硬直が進行した。20時間後に完全硬直に入り、48時間後もその状態は続き、図に示していないが72時間後に解硬がみられた。

次に、即殺したヒラメを0℃-20℃に貯蔵し、より詳細に硬直の進行を調べた結果²⁾を図2に示す。硬直の進行は0℃や20℃に比べて5℃-15℃の方が緩慢であったが、温度が高くなるほど完全硬直持続時間が短くなることが認められた。15℃では硬直は遅延するが、鮮度の保持が困難であった。したがって、硬直を遅延させる温度管理としては5℃-10℃に保持することが適当と考えられる。しかし、いったん完全硬直に達した後はそれをなるべく長く保持し、解硬を遅らせるのが望ましく、そのためには0℃に温度を下げるか、氷蔵すべきである。それによって鮮度低下を防ぐことができる。

天然および養殖マダイを即殺後0℃ならびに10℃に貯蔵した時の死後硬直の進行を硬直指数で示したのが図3である。³⁾この結果から、0℃貯蔵の養殖マダイが最も速やかに硬直が起こった。すなわち、4時間後に硬直が始まり、10時間後に完全硬直となった。やや遅れて0℃貯蔵の天然マダイが続き、16時間後に完全硬直状態となった。10℃貯蔵の養殖マダイは8時間後に硬直

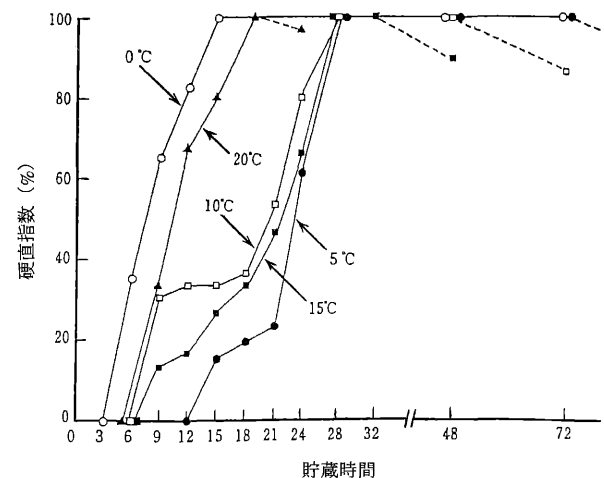


図2 0℃、5℃、10℃、15℃および20℃貯蔵した即殺ヒラメの硬直指数の変化。

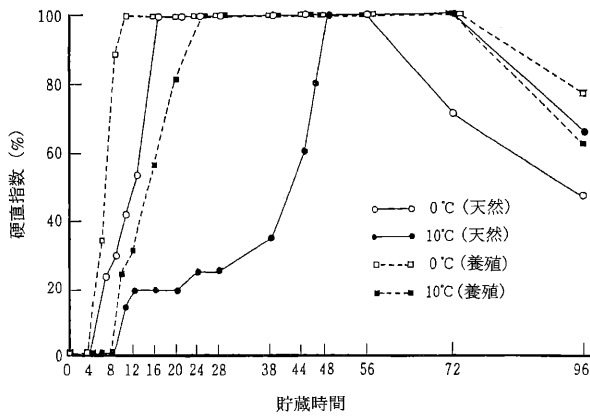


図3 即殺した天然および養殖マダイを0°Cおよび10°Cに貯蔵した時の硬直指数の変化。

が始まり、24時間後に完全硬直状態となった。一方、10°Cに貯蔵した天然マダイでは硬直の進行が極めて遅く、即殺後48時間経過してようやく完全硬直に入った。完全硬直の持続時間は養殖および天然マダイともに0°C貯蔵の方が10°C貯蔵よりも14時間ないし16時間長かった。また、養殖マダイの方が天然マダイよりも完全硬直の持続時間が長かった。以上の結果から、天然マダイを10°Cに貯蔵した場合、死後硬直前の状態（“生き”の状態）を長時間保持できることがわかった。養殖マダイでも10°C貯蔵の方が死後硬直を遅延させることができた。

0°Cより10°C貯蔵においてATPの減少が緩慢であり、したがって死後硬直が遅延する現象は、貯蔵温度が低いほど筋小胞体のCa²⁺取り込み能が低下し、そのため筋原線維内のCa²⁺濃度が高まり、Mg²⁺-ATPase活性が賦活されてATPの急激な分解が起こり、死後硬直が速まるためとされている。⁴⁾

関連して、マサバの場合、延髄を切断して即殺、-1°Cの海水氷中に入れてショック死、苦悶死の3区の中では、ATPレベルや破断強度が高く、死後硬直が遅れるのは延髄切断による即殺区であることが明らかにされている。⁵⁾さらに、即殺したマサバを-3°C、0°C、5°C、10°Cに貯蔵すると、5°Cと10°CでATPが高いレベルで保たれ、死後硬直は遅延した。しかし、10°CではK値の上昇が速く、また破断強度が5°Cよりも低かった。したがって、マサバでは即殺後5°Cに貯蔵することによって、“生き”の状態を保持し、刺身として食した時の強い歯ごたえを維持することが可能となった。⁶⁾マサバはどちらかというと身の軟らかい魚であるが、上記の原理を応用した関サバはコリコリとした歯ごたえがあり、刺身として好まれる高付加価値化したサバである。すなわち、関サバの場合、一本釣りで漁獲後、生簀に数日間蓄養し、需要に応じて出荷直前に活けしめを行い、

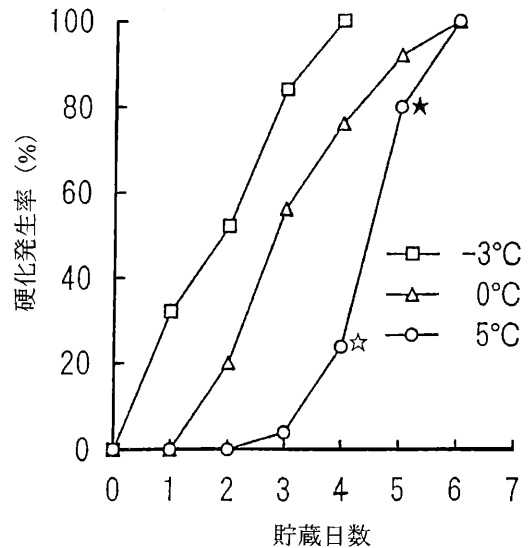


図4 ホタテガイ貝柱の-3°C、0°Cおよび5°C貯蔵中における硬化発生率。
☆, 初期腐敗; ★, 腐敗。

脱血後、5°Cで出荷、流通させている。破断強度が高く、死後硬直が遅延したサバである。活けしめ後5°Cで8~10時間後が最も美味であるといわれている。

2. ホタテガイ貝柱の硬化とその防止

近年、ホタテガイは生産量の増大に伴い、価格の低迷が問題となっている。一方、消費者の生食すなわちグルメ志向が強まっており、冷凍貝柱から生鮮貝柱へと消費が移行しつつあるのが現状である。しかし、生鮮貝柱における流通の現場では、貝柱の表面が黒ずみ、かつ魚類における死後硬直と同様の現象がみられる。触感的に弾力がなく、硬いことから硬化と呼ばれている。これらの貝柱は品質的に劣り、価格低下を招いている。この硬化の防止法を含め、現在、生鮮貝柱における高品質保持技術の開発が強く求められている。ホタテガイの死後変化についての研究の中で、貝柱の硬化に関するものはほとんどみられないのが現状である。

そこでまず、ホタテガイ生鮮貝柱の貯蔵温度と硬化との関係について調べてみた。⁷⁾図4は-3°C、0°C、5°Cに貯蔵した時の硬化発生率を示したものである。5°Cでは硬化は2日目までは全くみられず、3日目で約5%と低い値であった。0°Cでは1日目には硬化はみられず、2日目に約20%、3日目に約55%、6日目に100%に達した。-3°Cでは1日目ですでに約30%が硬化し、2日目に約50%そして0°Cよりも2日早い4日目に100%に達した。このように貯蔵温度が低いほど硬化が速く進むことがわかった。すなわち、5°C流通が最も適しているといえる。しかしながら、5°C流通では官能判定によって4日目が初期腐敗と判定されているので、3

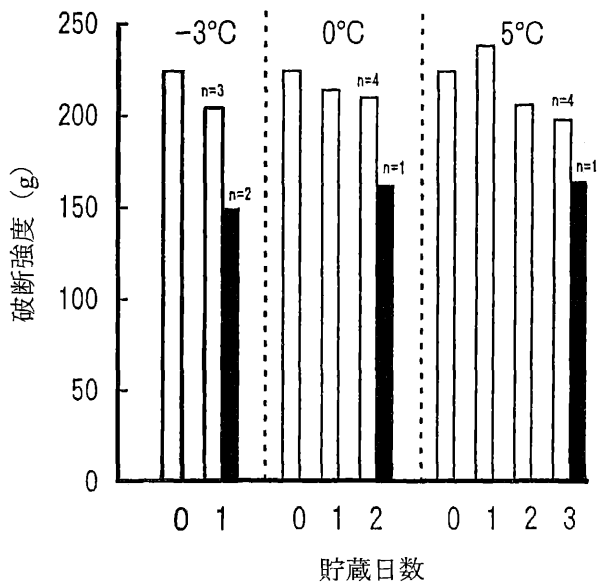


図5 ホタテガイ貝柱の -3°C , 0°C および 5°C 貯蔵中における破断強度の変化。
□, 非硬化; ■, 硬化。

日以内に消費されなければならない。

次に、破断強度の変化⁷⁾を図5に示す。破断強度は -3°C , 0°C , 5°C 貯蔵中に徐々に減少した。しかし、同じ貯蔵日数において黒で示した硬化したホタテガイ貝柱では顕著に破断強度が減少した。

pHの変化⁷⁾については、水揚げ直後は約6.9であったが、硬化していない貝柱は、 5°C では3日目で6.6, 0°C では2日目で6.7, -3°C では1日目で6.7の値を示した。しかし、硬化した貝柱では貯蔵温度に関係なく、硬化した時点でpHが約6.4と低い値を示した。

ATP関連化合物とK値の変化⁷⁾をみると、水揚げ直後においてATPは約70%を占めており、残りはADPがほとんどで、AMPもわずかに認められた。各温度に貯蔵中、硬化を起こしていない貝柱はATPが徐々に減少し、ADPはほとんど変化せず、AMPの増加がみられた。イノシンとヒポキサンチンはわずかに増加した。したがって、K値の上昇は小さかった。一方、硬化した貝柱では著しく様相を異にした。同じ貯蔵温度および貯蔵日数でも硬化を起こしていない貝柱に比較してATPは半減し、ADP, AMPはほとんど変化せず、イノシンとヒポキサンチンが顕著に増加した。その結果、K値の著しい上昇がみられた。

以上の結果、同じ貯蔵条件において、硬化した貝柱は硬化していない貝柱に比べて、破断強度、pHが低く、K値が高い値を示した。そこで、貝柱の硬化とpH、K値の関係⁷⁾についてまとめてみた。図6にその結果を示す。この図より明らかなように、pHが6.5以下、K値が20%以上になると硬化の発生することが明らかとな

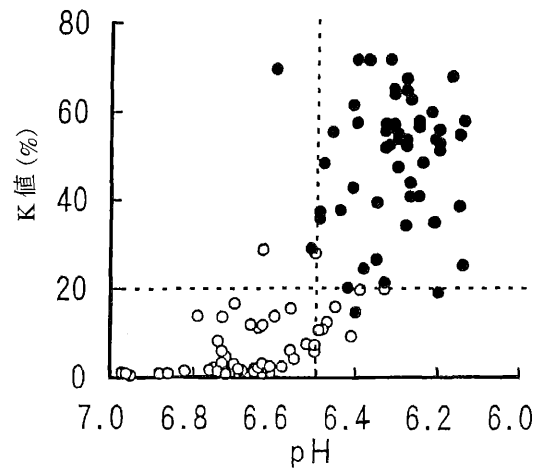


図6 ホタテガイ貝柱のpH、K値と硬化との関係。
○, 非硬化; ●, 硬化。

った。すなわち、pHおよびK値は貝柱の硬化というホタテガイの品質低下を判定するには重要な指標であることがわかった。なお、pHの低下については、ATPがATPaseの作用で分解する時に生成する水素イオンがpHの低下をもたらすと報告されている。⁸⁾硬化したホタテガイ貝柱はATPおよびpHの著しい低下がみられたことから、水素イオンの増加によるpH低下が起きたと考えられる。

さて、ホタテガイの生鮮貝柱は、砂を除去し、またシエルライフを延長するための除菌の目的で洗浄が行われる。そこで、無洗浄、5分間 15°C 蒸留水洗浄、10分間 15°C 蒸留水洗浄、20分間 15°C 蒸留水洗浄、20分間 15°C 人工海水洗浄の5区における貝柱を 0°C に貯蔵した時の硬化発生率を調べてみた。⁹⁾その結果を図7に示す。洗浄直後の貝柱は、人工海水洗浄区では外観上、貝柱表面に変化がみられなかったが、蒸留水で洗浄した試験区では貝柱表面にしわが多く観察された。洗浄による貝柱の重量は、人工海水洗浄ではほとんど変化しなかったが、蒸留水による場合では5分洗浄で約4%、10分洗浄では約6%、20分洗浄で約9%の増加が認められた。貯蔵1日後、対照区と人工海水洗浄区では外観的に変化が見られなかったが、蒸留水洗浄区では35~70%が硬化し、黒ずむのが観察された。貯蔵2日後、蒸留水洗浄区では100%硬化し、対照区で10%、人工海水洗浄区では硬化は見られなかった。貯蔵3日後に対照区で45%、人工海水洗浄区で20%の硬化がみられた。貯蔵4日後対照区で90%、人工海水洗浄区で70%の硬化が観察され、貯蔵5日後には、両区とも100%硬化した。

破断強度の変化⁹⁾は、貯蔵中すべての試験区で低下がみられたが、人工海水洗浄区の低下が最も小さく、次いで対照区で、蒸留水洗浄区では著しく低下した。また、

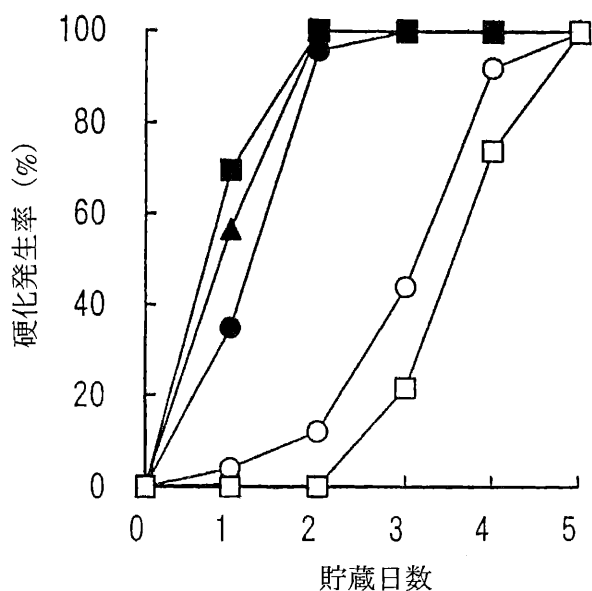


図7 ホタテガイ貝柱の洗浄と硬化発生率 (0°C貯蔵)。
○, 無洗浄; ●, 15°C蒸留水で5分洗浄; ▲, 15°C蒸留水で10分洗浄; ■, 15°C蒸留水で20分洗浄; □, 15°C人工海水で20分洗浄。

pHの貯蔵中の変化⁹⁾はほぼ破断強度と同じ傾向を示した。

ATP関連化合物⁹⁾に関しては、蒸留水洗浄区でATPの急激な減少とAMPおよびイノシンの著しい増加が認められた。しかし、人工海水で洗浄した貝柱では、ATPの減少が最も緩慢であった。また、K値⁹⁾については、対照区と比較した場合、人工海水洗浄区では貯蔵2日目に有意に低い値を示し、蒸留水洗浄区では洗浄直後ないしは貯蔵1日目を降は有意に高い値を示した。

これらの結果から、生鮮貝柱の洗浄工程で、5分程度の短時間でも蒸留水によって貝柱の洗浄を行うことは、貯蔵中のpHやATPの急激な減少、K値の上昇が認められ、さらに硬化の発生による品質低下が早まることがわかった。人工海水洗浄は無洗浄の場合に比べて明らかに有効であった。ホタテガイ貝柱の洗浄処理は“あらい”の処理と同様の効果を示す可能性がある。蒸留水で洗浄したホタテガイ貝柱では、細胞内への水の浸入によって筋小胞体などから、Ca²⁺が多量に漏出したことが硬化発生の一要因と考えられる。さらに、低温貯蔵によって筋小胞体へのCa²⁺取り込み能の低下が起こり、その結果、貯蔵中に硬化の発生が早まったものと推測された。

さらに、生鮮ホタテガイ貝柱のシェルフライフの延長と硬化発現の抑制を同時に可能にする品質保持技術の一つとして、ガス置換包装が考えられる。とくに、この場合、微生物の増殖抑制¹⁰⁻¹²⁾が目的となる。そこで、ホタテガイ貝柱を3.3%食塩水で洗浄後、水切りを行い試験に供した。包装内ガス組成は、酸素区、O₂:CO₂=

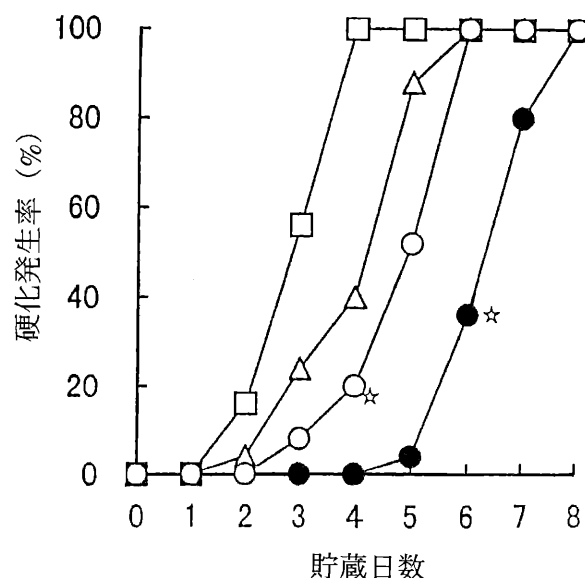


図8 ホタテガイ貝柱のガス置換包装と硬化発生率 (5°C貯蔵)。
●, O₂=100; △, O₂:CO₂=80:20; □, O₂:CO₂=60:40; ○, 含気区; ☆, 初期腐敗。

80:20区、O₂:CO₂=60:40区および含気区である。図8には5°C貯蔵中の硬化発生率と官能検査の結果¹³⁾を示す。貝柱の硬化は60:40区で最も早く、次いで80:20区、含気区と続き、酸素区で最も遅かった。60:40区では4日目、80:20区および含気区では6日目に100%硬化した。一方、酸素区は4日目まで硬化がみられず、5日目にわずかに硬化が発生した。6日目は初期腐敗と判定された。含気区の初期腐敗は4日目であるので、2日間シェルフライフが伸びたことになる。生菌数は0日目で10³(CFU/g)程度存在し、60:40区では貯蔵中に変化は認められなかったが、80:20区では緩慢な増加がみられ、次いで酸素区でかなり速やかに、そして含気区で最も速やかに増加が認められた。

ATPおよびpHは酸素区で最も緩慢に減少した。¹³⁾また、オクトピンは60:40区、80:20区で最も速やかに増加し、次いで含気区が続き、酸素区で最も緩慢に増加した。pH 6.5以下、オクトピンが15 μmol/g以上の貝柱で硬化が認められた。¹³⁾

以上の結果から、ホタテガイ生鮮貝柱のガス置換包装において、CO₂を混合した場合、静菌効果は認められたが、硬化が早まるため品質保持には適していないことが明らかとなった。なお、生鮮貝柱の窒素ガス100%置換包装では含気包装よりも初期腐敗が早まり、品質保持には適当でないことがわかっている。酸素区では貯蔵中の硬化発生やATPの減少が緩慢で、オクトピンの増加も最も遅かったことから、呼吸によるATPの再生産が含気区よりも効率的に行われたものと考えられる。さ

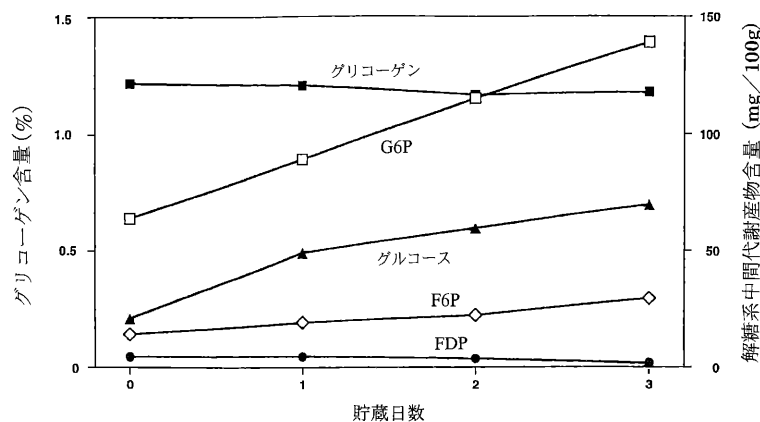


図9 5°C貯蔵したホタテガイ貝柱のグリコーゲンおよび解糖系中間代謝産物含量の変化。

らに、酸素区では含気区よりも初期腐敗が2日遅れた。これらから、ホタテガイ生鮮貝柱の流通には品質保持の面から酸素ガス置換包装が有効であった。¹³⁾

3. ホタテガイ貝柱の加熱褐変とその防止法

ホタテガイは近年、生産量が飛躍的に増大し、広く使用されるようになった。その閉殻筋すなわち貝柱はさしみ、すし種、洋風サラダなどとして生食されたり、各種の料理の素材とされる他に、缶詰、干物（乾貝柱）、くん製品、各種調味製品など種々の加工品の原料としても利用されている。このような加工品を製造する際に、加熱工程において褐変の発生がしばしば見られる。加熱褐変が起こると製品の外観が悪くなるばかりでなく、味やにおいなど風味も大きく低下するので、品質上望ましくない。そこで、加熱褐変発生の機構を明らかにし、それをもとに褐変発生を防止する方法を検討した。

ホタテガイ貝柱が加熱褐変した時の色やにおいから、この褐変はメイラード反応によるものと考えられた。この現象はカツオ缶詰のオレンジミート^{14,15)}とかなり似通っていた。メイラード反応は糖とアミノ化合物の反応であるが、アミノ化合物としては遊離アミノ酸の反応性が格段に高い。¹⁶⁾ 加熱褐変の強さは、貝柱3gと同重量の蒸留水とともに110°C、90分加熱し、得られた液汁3mLに10%過塩素酸1.5mLを加え、除蛋白後、450nmの吸光度によって加熱褐変度とした。吸光度が0.35以下では貝柱は褐変を示さず、0.35-0.40では弱い褐変、0.40-0.50では中程度の褐変、0.50以上では強い褐変を示し、風味も極めて悪かった。

まず、ホタテガイ貝柱を5°Cに貯蔵した時のグリコーゲン、グルコース、リン糖含量の変化¹⁷⁾を図9に示す。グリコーゲンは活貝時の1.22%から貯蔵3日目に1.17%へと漸減した。一方、グルコース6リン酸(G6P)、フラクトース6リン酸(F6P)、グルコースは活貝ではそれぞれ64, 14, 21 mg/100 g含まれていた

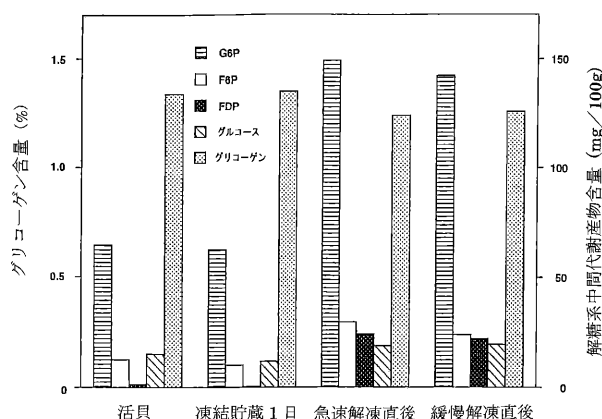


図10 活貝、凍結貯蔵1日、急速および緩慢解凍直後におけるホタテガイ貝柱のグリコーゲンおよび解糖系中間代謝産物含量の変化。

が、貯蔵中に増加がみられ、貯蔵3日目で活貝の2倍に達した。フラクトース1,6ニリン酸(FDP)はやや減少がみられた。G6PとF6Pの比率はほぼ一定で、6:1であった。低温貯蔵期間が長くなるにつれて徐々に加熱褐変が強くなった。

次に、活ホタテガイおよび凍結貯蔵、解凍ホタテガイの貝柱中の糖類の変化と加熱褐変について調べてみた。同一個体から活貝時、凍結貯蔵1日目、急速解凍直後、緩慢解凍直後にサンプリングし、グリコーゲン、グルコース、リン糖を定量した。その結果¹⁷⁾を図10に示す。活貝にはグリコーゲン1.34%、グルコース14.6 mg/100 g, G6P 64.5 mg/100 g, F6P 12.1 mg/100 g, FDP 1.3 mg/100 g含まれていた。急速凍結した貝柱(中心部が-70°Cに達するまでに3.5時間を要した)はほとんど変化がみられなかったが、この凍結貝柱を解凍(中心部が0°Cになるまでの解凍所要時間は15°C流水による急速解凍で45分、0°C静止空気中での緩慢解凍で4.5時間であった)すると、G6PとF6Pは約2倍、FDPは

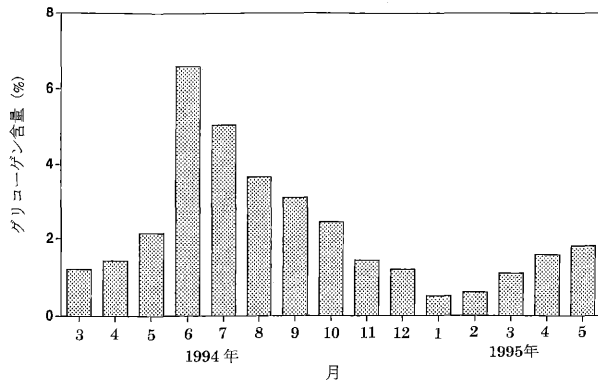


図11 ホタテガイ貝柱のグリコーゲン含量の季節変化。

約20倍に、グルコースは微増し、一方、グリコーゲンは減少がみられた。グリコーゲンの減少量はリン糖とグルコースの増加量に見合ったものであった。急速解凍と緩慢解凍の間では糖類の蓄積に有意差はみられなかった。活貝の貝柱は加熱しても褐変を起さず、凍結貯蔵1日および1か月の貝柱は凍結状態のまま加熱すると、同様に褐変はみられなかった。また、活貝貝柱を加熱した時と同じくホタテガイの味、香りがあった。しかし、凍結貝柱を解凍後加熱すると緩慢解凍、急速解凍のいずれの解凍方法をとった時にも強い褐変がみられ、さらに焦げ臭も感じられた。

G6PとF6Pがカツオ缶詰のオレンジミートと同様にホタテガイ貝柱の加熱褐変に関与していることがわかった。^{17,18)}しかし、グルコースは褐変にほとんど関与しなかった。また、メイラード反応に関するアミノ化合物として遊離アミノ酸のタウリンとアラニンであることがわかった。¹⁹⁾タウリン、アラニンをG6P、F6Pと混合して110℃、90分加熱すると強い加熱褐変が観察されたが、グルコースとは加熱褐変を起さなかった。

グリコーゲン量は貝類では季節変化することが知られている。グリコーゲン量の季節変化が解糖系代謝中間産物であるG6P、F6Pの蓄積量を変化させ、ホタテガイ貝柱の加熱褐変の発現に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、図11にグリコーゲン量の季節変化を示す。²⁰⁾グリコーゲンは著しい季節変化を示し、冬に最も低く、3月から5月にかけて増加し、6月に最も含量が高く、6.60%に及んだ。7月も5.03%と依然高く、8月以降徐々に減少がみられた。

グリコーゲン量がホタテガイ貝柱の加熱褐変に与える影響をみた。グリコーゲン量が0.75%、1.10%、7.36%である貝柱を5℃貯蔵した時のG6P量の変化を図12に示す。²⁰⁾活貝ではどの試料も褐変しなかった。すなわち、グリコーゲンが0.75%および1.10%の活貝ではG6Pは13 mg/100 g、グリコーゲンが7.36%の活貝でも26 mg/100 gと低かった。しかし、5℃貯蔵すると、

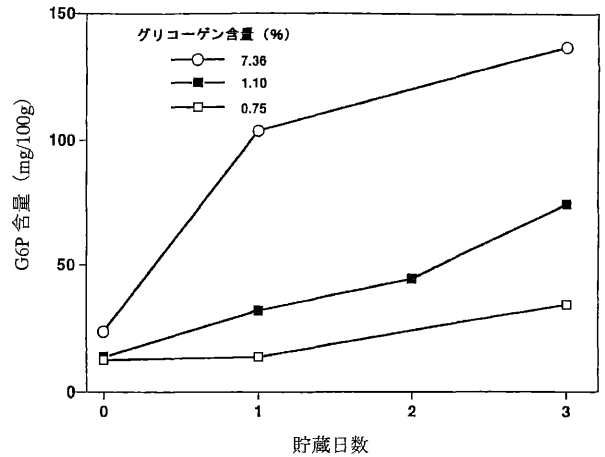


図12 グリコーゲン含量の異なるホタテガイ貝柱の5℃貯蔵中におけるG6P含量の変化。

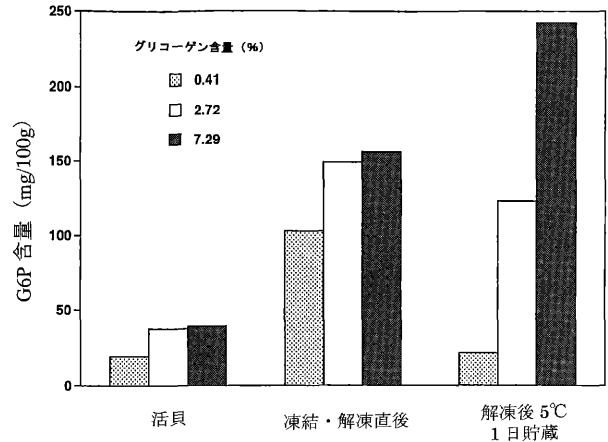


図13 グリコーゲン含量の異なるホタテガイ貝柱の凍結・解凍に伴うG6P含量の変化。

0.75%の試料では貯蔵3日後G6Pは31 mg/100 gとやや増加したが、加熱褐変は示さず、1.10%の試料は3日後G6Pは73 mg/100 gと約6倍に増加し、弱い加熱褐変を示した(加熱褐変度0.35)。一方、7.36%の試料では貯蔵1日ですでに104 mg/100 gと4倍に増加し、貯蔵3日後には137 mg/100 gに達し、強い加熱褐変を示した(加熱褐変度0.56)。

次に、図13にグリコーゲン量の異なるホタテガイ貝柱を凍結し、解凍後、低温に貯蔵した時のG6P量の変化を示す。²⁰⁾グリコーゲン量はそれぞれ0.41%、2.72%、7.29%の試料である。すべての試料とも活貝は加熱褐変を示さなかったが、解凍時にG6Pが急増し、加熱するとグリコーゲン0.41%のものでは加熱褐変度0.35の弱い褐変、グリコーゲン2.72%のものでは加熱褐変度0.43の中程度の褐変、グリコーゲン7.29%のものでは加熱褐変度0.59の強い加熱褐変を示した。グリコーゲン量

が2.72%と7.29%の試料は活貝のG6Pはともにほぼ36 mg/100 gであり、解凍中にはほぼ同量のG6Pが増加して、解凍直後のG6Pは約150 mg/100 gとなった。しかし、解凍後に5℃貯蔵すると、グリコーゲン2.72%の試料は貯蔵1日目にG6Pが130 m/100 gに減少し、加熱褐変度も0.38に減少したが、グリコーゲン7.29%の試料ではG6Pの増加が続き、5℃貯蔵1日目に240 mg/100 gに達し、加熱褐変度は0.68に増加した。一方、グリコーゲンが0.41%の試料では解凍後5℃貯蔵中のG6Pの減少はグリコーゲン2.72%の試料のそれよりも大きく、5℃貯蔵1日目には活貝の時に近いレベルまで減少し、加熱褐変を示さなくなった。

活ホタテガイ貝柱の加熱過程における解糖系関連化合物の変化¹⁸⁾と褐変の関連であるが、加熱初期のATPの減少とともにG6Pが急増した。すなわち45℃に達した時点でG6Pの蓄積は最大となった。¹⁸⁾ F6PはG6Pより遅れ、60℃まで増加が見られたが、G6Pよりも蓄積量は低かった。G6PおよびF6Pは110℃、90分加熱後に消失した。著者^{15,21,22)}はカツオ缶詰のオレンジミートの研究でG6P、F6Pの最大蓄積は50℃に達した時に起こると報告しており、ホタテガイの結果はやや異なっていた。

ホタテガイ貝柱の加熱褐変防止方法について、最後に少し述べることにする。多数のホタテガイに関して、活貝の状態とそれらを5℃に貯蔵中のG6PとF6Pの総量の変化を図14に示す。活貝では平均値70 mg/100 gであり、加熱褐変度は図示していないが、平均0.27で、ほとんどが褐変しなかった。5℃に1日貯蔵すると平均

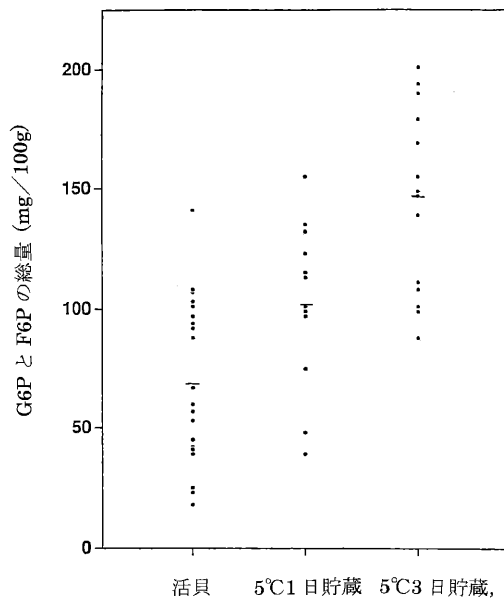


図14 活貝および5℃貯蔵中のホタテガイ貝柱のG6PとF6Pの総量の変化。

値は105 mg/100 gに増加し、加熱褐変度0.37と高くなり、弱い褐変を示すのがほとんどであった。5℃で3日貯蔵すると、平均値は150 mg/100 gに急増し、加熱褐変度0.44と増加し、中程度の褐変を示すのが大半であった。

次に、凍結・解凍したホタテガイの場合のG6PとF6Pの総量の変化を図15に示す。凍結状態では平均75 mg/100 g (加熱褐変度0.30)でほとんど褐変せず、解凍直後では220 mg/100 g (加熱褐変度0.54)と急増し、ほとんどが強い褐変を示した。解凍後5℃、1日間貯蔵すると230 mg/100 g (加熱褐変度0.50)で同様にほとんどが強い褐変を示した。解凍後5℃、3日間貯蔵すると180 mg/100 g (加熱褐変度0.47)に減少し、中程度の褐変を示すものが大半であった。

ホタテガイ貝柱はグリコーゲン量が多く、かつ解糖系が緩慢に進行するのでG6P、F6Pが蓄積しやすい。

ホタテガイ貝柱の加熱褐変防止のためにはG6PとF6Pを蓄積させないことが必要である。このためには、

- (1) 活貝より分離後、速やかに加熱工程に入る。作業工程の都合上、剥き身を低温貯蔵する時はなるべく短時間にする。
- (2) 冷凍品を使用するときには凍結状態のまま加熱する。
- (3) 貝柱の温度が60-70℃に達するまでの加熱時間を短くする。

以上の点に留意することが必要である。

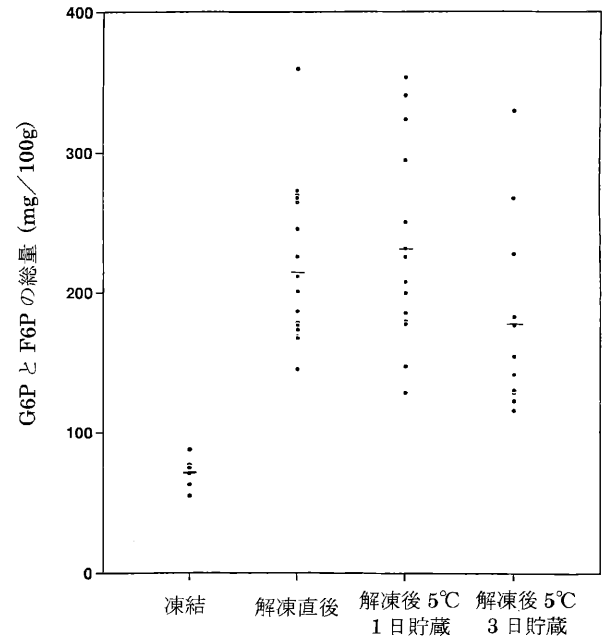


図15 凍結および解凍したホタテガイ貝柱のG6PとF6Pの総量の変化。

4. 赤色魚類の体色保持

赤色魚類の市場価格は外見上の色調によって著しく左右される。そのため、カロテノイド色素を含む飼料を用いた養殖マダイの色揚げなどの体色改善技術が開発され、広く応用されている。^{23,24)} 色揚げされたマダイの生時の色調は天然マダイのそれに匹敵するものであるが、致死直後から黒化し始め、これが評価を下げの一因となっている。一般に魚類の体色変化はその表皮から真皮にかけて存在する樹状細胞の色素胞の活動によることが知られている。²⁵⁾ マダイの表皮には主にメラニンを色素成分とする黒色素胞とアスタキサンチンを含む赤色素胞が存在する。養殖マダイの体色変化と黒色素胞の挙動がよく一致すること、また、致死後、直ちにカリウムイオンを含む人工海水に浸漬することによって、体色の黒化を効果的に防止できることを報告してきた。²⁶⁾ 一方、一般に市場などでは経験的に、マダイの致死後の体色保持のためには低温に保持した方がよいと考えられているが、科学的根拠は全く得られていない。また、温度が魚類の筋肉の死後変化に及ぼす影響に関する研究は多いが、温度と色素胞の挙動およびそれに伴う体色変化との関係を詳細に検討した例はほとんどない。そこで、貯蔵温度および浸漬塩溶液の組成などが色素胞の挙動に及ぼす影響を調べ、致死直後の養殖マダイの体色黒化防止法の確立を目的とした。

表1に示したように各種金属塩を含有する2種類の溶液を用いた。²⁷⁾ すなわち、生時の細胞外液のイオン組成をできるだけ変化させないように天然海水とほぼ同様の10 mmol/L KClを含む人工海水(10 K)および300 mmol/L KClを含む人工海水(300 K)を調製した。養殖マダイ活魚を延髄刺殺した後、10 Kおよび300 Kに浸漬し、0, 4, 10 および20°Cに貯蔵した。即殺直後、30分後、4時間後、24時間後および48時間後に、魚体表面を顕微鏡観察し、画像解析に供した。全視野における黒色素胞の占める面積比を拡散指数(DI)とし、色素顆粒の拡散度を示す指標とした。10 K溶液浸漬に比べて300 K溶液浸漬によって黒色素顆粒がより速やかに凝集する傾向がみられた。色素顆粒の挙動に関する浸

表1 試験溶液の陽イオン濃度 (mmol/L)*

陽イオン	試験溶液	
	10 K	300 K
Na ⁺	470	180
K ⁺	10	300
Ca ²⁺	10	10
Mg ²⁺	50	50

* 塩素イオンを個々の陽イオンに対するカウンターイオンとして使用した。

漬溶液および貯蔵温度の効果は30分以内に現れ、少なくとも48時間は持続した。

いずれの貯蔵温度でも30分以内という比較的短時間で黒色素顆粒が凝集したことから、0°Cおよび20°Cで視野を固定して連続的に、画像解析を行った。この結果²⁷⁾を図16に示す。固定視野における経時的観察結果については、個体によって黒色素胞の密度が異なるため、各視野におけるDIの最大値を100%とした場合の相対値で示すことにした。0°C貯蔵した10 K溶液浸漬区では、相対的DIは当初の100%から10分以内に約35%まで、20°C、10 K溶液に浸漬した場合には、相対的DIが当初の100%から60分後に60%程度まで緩やかに低下した。一方、0°C、300 K溶液では、5分以内に20%以下まで急激に低下したのに対し、20°C、300 K溶液では、10分以内に60%程度まで緩やかに低下し、その後ほぼ一定の値を示した。

これらの結果から、低温処理により養殖マダイの黒色化を効果的に防止できることが明らかとなった。また、塩化カリウム濃度の濃い溶液への浸漬を併せて行くと、相乗効果によって黒色化に対する防止効果が強くなることが明らかとなった。

300 mmol/Lのカリウムイオン存在下、20°Cなどの比較的高温で24時間以上貯蔵すると、黒色素顆粒だけでなく、赤色素顆粒まで強く凝集し、体色が白色化する現象が認められた。逆に0°Cなどの低温では、黒色素顆粒が凝集し、赤色素顆粒が完全に凝集しないという現象が認められ、黒色素胞と赤色素胞の挙動が一致しない結果が得られた。

実際の応用では、魚体を冷却することにより黒色素顆粒は凝集し、一方、赤色素顆粒は拡散する。さらに塩化カリウム水溶液を噴霧することによって黒色素顆粒を直ちに凝集させる。この方法により、簡便かつ容易に養殖

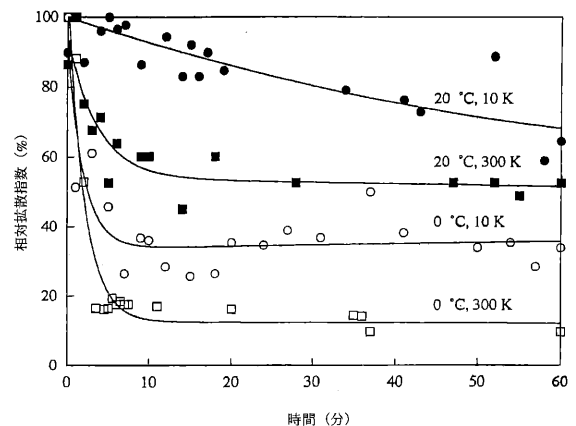


図16 10 Kおよび300 K人工海水浸漬マダイの0°Cおよび20°C貯蔵中における黒色素顆粒の相対拡散指数の変化。

マダイの体色黒化を効果的に防止できることが分かった。²⁷⁾

文 献

- 1) 岩本宗昭, 井岡 久, 斎藤素子, 山中英明. マダイの死後硬直と貯蔵温度との関係. 日水誌 1985; **51**: 443-446.
- 2) Iwamoto M, Yamanaka H, Watabe S, Hashimoto K. Effect of storage temperature on rigor-mortis and ATP degradation in plaice *Paralichthys olivaceus* muscle. *J. Food Sci.* 1987; **52**: 1514-1517.
- 3) 岩本宗昭, 山中英明. 天然ならびに養殖マダイにおける死後硬直の顕著な差異. 日水誌 1986; **52**: 275-279.
- 4) Watabe S, Ushio H, Iwamoto M, Yamanaka H, Hashimoto K. Temperature-dependency of rigor-mortis of fish muscle: myofibrillar Mg^{2+} -ATPase activity and Ca^{2+} uptake by sarcoplasmic reticulum. *J. Food Sci.* 1989; **54**: 1107-1110 and 1115.
- 5) 望月 聡, 佐藤安岐子. マサバおよびマルアジ筋肉の死後変化に対する致死条件の影響. 日水誌 1996; **62**: 453-457.
- 6) 望月 聡, 上野洋子, 佐藤公一, 樋田宣英. マサバ筋肉の死後変化に及ぼす致死後の貯蔵温度の影響. 日水誌 1999; **65**: 495-500.
- 7) 木村 稔, 成田正直, 野俣 洋, 金子博実, 山中英明. ホタテガイ貝柱の硬化に与える貯蔵温度の影響. 日水誌 1997; **63**: 621-626.
- 8) Hochachka PW, Mommsen TP. Proton and anaerobiosis. *Science* 1983; **219**: 1391-1397.
- 9) 木村 稔, 成田正直, 野俣 洋, 潮 秀樹, 山中英明. ホタテガイ貝柱の硬化に与える洗浄の影響. 日水誌 1999; **65**: 103-107.
- 10) 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ートの細菌数. 水大校研報 1989; **37**: 129-136.
- 11) 藤井建夫, 平野昌広, 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. 日水誌 1989; **55**: 1971-1975.
- 12) Ohta T, Sakai S. Modified atmosphere storage of chum salmon (*Oncorhynchus keta*) fillets. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 1995; **42**: 536-539.
- 13) 木村 稔, 成田正直, 今村琢磨, 潮 秀樹, 山中英明. ガス置換包装によるホタテガイ生鮮貝柱の高品質保持. 日水誌 2000; **66**: 475-480.
- 14) 山中英明, 尾藤方通, 横関源延. カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究—II. オレンジミートの主要原因物質について. 日水誌 1973; **39**: 1299-1308.
- 15) 山中英明, 尾藤方通, 横関源延. カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究—III. 解糖系代謝物の解凍ならびに加熱中の変化. 日水誌 1974; **40**: 941-947.
- 16) 山中英明. カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究—V. 黄褐色に関与するアミノ化合物. 日水誌 1975; **41**: 357-363.
- 17) Kawashima K, Yamanaka H. Effects of cold storage, freezing and thawing on browning of cooked scallop adductor muscle. *Fisheries Sci.* 1995; **61**: 1031-1034.
- 18) Kawashima K, Yamanaka H. Relation between glycolysis and browning of cooked scallop adductor muscle. *Fisheries Sci.* 1996; **62**: 800-805.
- 19) Kawashima K, Yamanaka H. Free amino acids responsible for the browning of cooked scallop adductor muscle. *Fisheries Sci.* 1996; **62**: 293-296.
- 20) Kawashima K, Yamanaka H. Influences of seasonal variations in contents of glycogen and its metabolites on browning of cooked scallop adductor muscle. *Fisheries Sci.* 1996; **62**: 639-642.
- 21) 山中英明. カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究—IV. G6PならびにF6Pの蓄積原因(1). 日水誌 1975; **41**: 217-223.
- 22) 山中英明. カツオ缶詰のオレンジミートに関する研究—VI. G6PならびにF6Pの蓄積原因(2). 日水誌 1975; **41**: 573-578.
- 23) Fujita T, Satake M, Watanabe T, Kitajima C, Miki W, Yamaguchi K, Konosu S. Pigmentation of cultured red sea bream with astaxanthin diester purified from krill oil. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1983; **49**: 1855-1861.
- 24) 森 徹. 養殖魚の体色改善. 「海洋生物のカロテノイド」(幹 渉編)恒星社厚生閣, 東京, 1993; 59-68.
- 25) 藤井良三. 「色素細胞」東大出版, 東京, 1976; 81-113.
- 26) Lin MO, Ushio H, Ohshima T, Yamanaka H, Koizumi C. Skin color control of the red sea bream (*Pagrus major*). *Lebensm.-Wiss. Technol.* 1998; **31**: 27-32.
- 27) 林 茂群, 潮 秀樹, 大島敏明, 山中英明, 小泉千秋. 養殖マダイ色素顆粒のカリウム凝集に対する温度の相乗効果. 日水誌 1998; **64**: 280-285.