

解凍中のカツオ肉の色変とその防止

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	尾藤, 方通
巻/号	41巻10号
掲載ページ	p. 1031-1037
発行年月	1975年10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



解凍中のカツオ肉の色変とその防止^{*1}

尾 藤 方 通

(1975年6月20日受理)

Effect of Thawing and Packaging Material on Discoloration of Frozen Skipjack Meat

Masamichi Biro^{*2}

The discoloration of meat from frozen skipjack (about 3 kg) during thawing in water or air at different temperatures (2, 10 and 20°C) was examined. The thawing rate of frozen skipjack in water was several times faster than that in air at the same temperature, and the change in meat color was very slight when thawed in water at 10 and 20°C, but rather marked when thawed in air at 2 and 20°C for 56 and 12 hr respectively.

Seven kinds of packaging materials with different oxygen permeabilities were used to determine the effect on the discoloration of frozen skipjack meat during storage. The meat, when vacuum-packed in cellophane-polyethylene-aluminum-polyethylene laminate, polyester-eval-polyethylene laminate, nylon-saran-polyethylene laminate, or cellophane-polyethylene laminate, satisfactorily retained its red color during 2 days' storage at 2°C. However, the meat vacuum-packed in nylon-polyethylene laminate or polyester-polyethylene laminate, both of which have higher oxygen permeability, was discolored faster, and the meat air-packed in polyethylene film much faster, during storage under the same conditions as above.

近年、南方漁場の開発にともない、カツオ船は大型化し、航海日数も1カ月を越えるようになり、漁獲物は船上で凍結されるものが多くなっている。これら凍結カツオは主として缶詰や節類などの加工原料として利用されており、生食用にされるものはこれまでのところ少ない。缶詰は輸出が大半であり、節類も大幅な増加は見込めないで、業界では国内消費を拡大するため生食用としての利用を伸ばそうとしている。ところで、船上でのカツオの凍結は食塩ブラインによる浸漬法が採用されているため、まず魚体内への食塩の侵入が品質上問題となる。ブライン凍結カツオでは、皮下5mmの肉層における食塩濃度が3%以上に達するものもみられ、この食塩濃度の増加とともに肉色の褐変や脂質の酸化などが著しく促進される。¹⁾ このブライン凍結時の魚体内への食塩侵入の度合は主としてブライン温度の高低によって影響されるので、食塩の侵入を防ぐにはブライン温度を-15°C以下に保ち、皮下肉を急速に凍結することが必要とされている。¹⁾ 生食用の場合、肉色が重視されるが、カツオ肉はマグロ肉よりも色変が速く、²⁾ 品質保持上の課題となっている。この点を解明するため、先に凍結貯蔵温度との関係について検討し、保色上の貯蔵温度としては-30°C以下が必要で、長期にわたるときには-40°Cぐらゐが適当であることを明らかにした。³⁾ 今回は解凍中および解凍後における色変の進行状態およびその防止法について検討を行ない、防止法について示唆を得たのでその結果について報告する。

実験および結果

肉色変化への凍結処理の影響

東京中央魚市場より購入した近海漁獲の水蔵カツオ3尾の普通肉より

^{*1} 東海区水産研究所業績 B 617 号^{*2} 東海区水産研究所 (Tokai Reg. Fish. Res. Lab., Kachidoki 5-5-1, Chuo-ku, Tokyo)

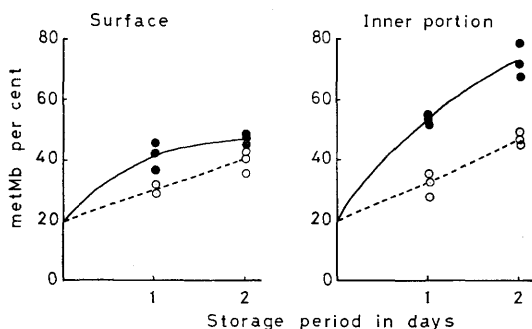


Fig. 1. Effect of freezing on metmyoglobin formation in skipjack meat (2.5×2.5×2.5 cm) during storage at 2°C.

Surface...portion 0~3 mm deep from surface

Inner portion...portion 3~12.5 mm deep from surface

○, Raw meat; ●, Meat stored at 2°C after being pre-frozen for 3 hr at -40°C.

-40°C の冷蔵庫に貯蔵した。そして、体長約 50 cm, 体重約 3 kg のものを逐次とり出して実験に使用した。まず、解凍速度の影響を調べるため、解凍を 2°C, 20°C, 30°C の静止空気中および 2°C, 10°C, 20°C の静止水中で行なった。凍結魚体にドリルで穴をあけて、皮下 3 mm, 28 mm および 40 mm (魚体のほぼ最深部) の 3 カ所にサーミスターの感温部が達するように差し込み解凍中の温度変化を記録した。また、温度測定に魚体とは別の凍結カツオを使用して解凍後の肉色を調べた。すなわち、まず解凍前の met Mb 生成率測定用として凍結魚体の尾部より肉を採取したのち、魚体を 2°C と 20°C の空気中および 10°C と 20°C の水中で解凍を行なった。そして、皮下 40 mm の部位が -1~0°C に達したときを解凍終了とみなし、魚体の軀幹部の片身の各部位 (Fig. 3 に記載の箇所) の met Mb 生成率を測定した。このほか 20°C の水中で解凍後 2°C の空気中に 22 時間放置した場合について同様に met Mb 生成率を測定した。

解凍中の魚体各部位の温度変化を Fig. 2 に示した。空気解凍の場合、30°C, 20°C, 2°C と空気温度が低くなるにともない解凍に要する時間が非常に長くなる。そして、30°C, 20°C での解凍では皮下 3 mm と 40 mm の部位での温度差が大きく、2°C 解凍ではその差は小さいが深部では -5~-2°C 付近にとどまっている時間がとくに長い。一方水解除凍では、同温度の空気解凍のときよりも解凍に要する時間ははるかに短い。これら種々の方法での解凍所要時間を皮下 40 mm の部位が 0°C に達するまでの時間で比較してみると、空気解凍では 30°C のときには 5 時間 30 分、20°C ではその約倍の 12 時間であり、2°C ではさらに長時間を要し 56 時間後に -1°C に達していた。そして、この時の皮下 3 mm の部位ではそれぞれ 21°C, 15°C, 2°C と高温解凍ではかなり高くなっていた。一方、水解除凍での解凍所要時間は、20°C, 10°C, 2°C での解凍ではそれぞれ 3 時間、5 時間 30 分、22 時間 30 分で、20°C 解凍の場合は同温度の空気解凍に比べて所要時間は 1/4 に短縮された。そして、この時の皮下 3 mm の部位ではそれぞれ 15°C, 8.5°C, 2°C であった。

つぎに、20°C の水中および空気中、2°C の空気中にて解凍した魚体の met Mb 生成率を Fig. 3 に示した。20°C の水解除凍の場合には、解凍中での met Mb 生成率の増加はほとんど認められなかつた。また、図には示さなかつたが、10°C の水解除凍においても met Mb 生成率の明らかな増加はみられなかつた。しかし、20°C 空気解凍では部位によつて 8~9% の met Mb 生成率の増加がみられ、2°C 空気解凍では met Mb 生成率は著しく増加しとくに皮下肉 (図の 1 の部位) において顕著であつた。また魚体の解凍後の

2.5×2.5×2.5 cm の肉を切りとり、二分して次のように処理した。一つの区はポリエチレン包装して 2°C に貯蔵し、他の区は -40°C の冷蔵庫内に 3 時間放置して凍結したのちポリエチレン包装して 2°C に貯蔵した。これらの試料につき、貯蔵 1 日と 2 日後に表面肉と内部肉 (それぞれ表面より 3 mm の厚さの部分および以深の部分) のメト型色素生成率 (以下 met Mb 生成率と記することとする) を既報¹⁾の方法にしたがつて測定し、色変の進行を比較した。

結果を Fig. 1 に示した。測定結果から明らかなように、凍結処理肉では非凍結肉よりも 2°C 貯蔵中での met Mb 生成が速やかで、とくに内部肉においてその差が著しかった。

解凍中の温度変化および肉色変化 ニューギニア東北沖で漁獲したカツオで、船上でブライン凍結したのち -30°C 付近の魚船内に約 2 週間貯蔵したものを、陸揚げ時に入手し、研究所の

色変状態を明らかにするために、20°C の水中で解凍後 2°C の冷蔵庫内に 22 時間放置した結果は、皮下肉および内部肉とも met Mb 生成率の増加が著しかった。

解凍肉の色変に及ぼす包装処理の影響

これまでの実験から、凍結カツオの解凍中の色変は解凍方法によつて防ぐことができるが、解凍後貯蔵しておくときには色変は進行する。マグロ生肉の場合にはセロファン・ポリエチレン・アルミ箔・ポリエチレン重層（いずれも厚さ 0.015 mm, 以下アルミと略記）による脱気包装が色変防止に効果的であつたので、⁴⁾ 酸素透過度の異なる種々の包装材によるカツオ肉の保色効果を検討した。

アルミ脱気包装の効果 まず、非通気性のアルミと通気性の大きいポリエチレンを使用してカツオ肉への保色効果を比較した。試料カツオは船上でブライン凍結後 -30°C 付近に約 2 週間貯蔵、その後 -40°C の冷蔵庫に約 2 年間貯蔵したもの 8 尾、そして参考のために、-40°C に約 2 年間貯蔵したメバチマグロ肉 2 試料を用いた。凍結カツオの背肉より 2.5×2.5×2.5 cm の肉を切りとり、またマグロ肉についても同様の大きさの肉をそろえ、ポリエチレン包装の場合には袋に凍結肉を入れ口をゴム輪で閉じた。アルミ脱気包装は、凍結肉を包装用の袋に入れ、真空包装機により真空度約 3 mmHg の状態で密封を行なつた。これら包装試料を

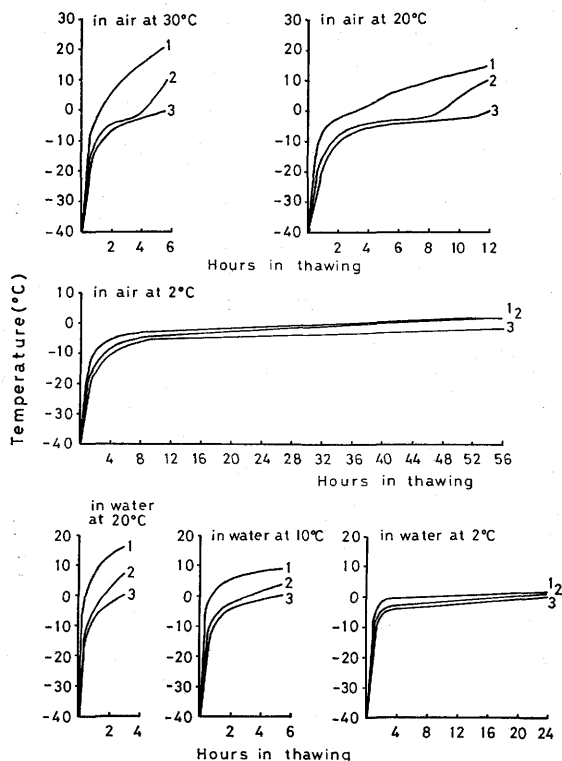


Fig. 2. Temperature changes at different portions of frozen skipjack (about 50 cm in body length, about 3 kg in body weight) during thawing in air and water at various temperatures.

- 1...3 mm deep under the skin
- 2...28 mm deep under the skin
- 3...40 mm deep under the skin

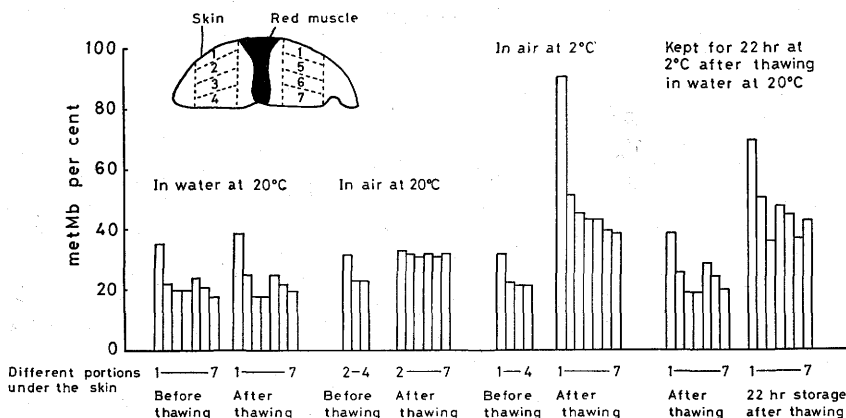


Fig. 3. Metmyoglobin formation in different portions of brine-frozen skipjack when thawed in water at 20°C and in air at 2°C and 20°C, and when kept for 22 hr in air at 2°C after thawing in water at 20°C.

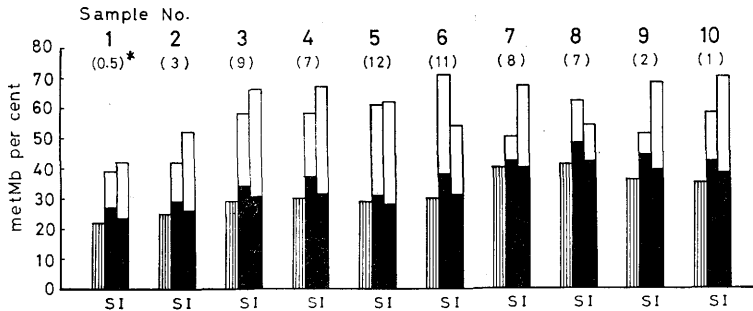


Fig. 4. Metmyoglobin formation after 1 day's storage at 2°C of frozen big-eye tuna (No. 1, 2) and skipjack (No. 3~10) meat (2.5×2.5×2.5 cm) air-packed in polyethylene film and vacuum-packed in cellophane-polyethylene-aluminum-polyethylene laminated film.

▨ before storage at 2°C

■ vacuum-packed in cellophane-polyethylene-aluminum-polyethylene laminated film

□ An increase of metmyoglobin of meat air-packed in polyethylene film in comparison with vacuum-pack in cellophane-polyethylene-aluminum-polyethylene laminated film

S...surface (portion 0~3 mm deep from surface)

I...inner portion (portion 3~12.5 mm deep from surface)

* K value (freshness estimation index) of frozen sample

2°C の恒温器に入れ、24 時間後に表面肉と内部肉の met Mb 生成率を測定した。なお、凍結肉について小林ら⁵⁾の方法に従って生鮮度 (K 値) を測定した。

結果を Fig. 4 に示した。ポリエチレン包装肉の 24 時間貯蔵後においては、マグロ肉で 17~27%、カツオ肉では 10~40% の met Mb 生成率の増加がみられ、カツオ肉において増加の著しいものが多かった。表面肉と内部肉との比較では内部肉の方の met Mb 生成率の高いものが多くみられた。しかし、アルミ脱気包装肉の場合には met Mb 生成率の増加は小さく、表面肉において最高で 8% の増加であり、内部肉での met Mb 生成率の増加は全くないか極めて僅かであった。なお、凍結カツオ肉の K 値は 1~12 の範囲であり鮮度はよい状態であった。

包装材の酸素透過度と保色効果 アルミ脱気包装の効果は明確に認められたので、次に酸素透過度の異なる 7 種の包装材を用いその効果を比較した。用いた包装材のうち、アルミ、ポリエステル・エパール・ポリエチレン重層 (以下エパールと略記)、ナイロン・サラン・ポリエチレン重層 (以下サランと略記)、ナイロン・ポリエチレン重層 (以下ナイロンと略記)、ポリエステル・ポリエチレン重層 (以下ポリエステルと略記) は酸素透過度がそれぞれ 0, 4, 10~15, 50, 120 ml/m²·24 hr·atm. (27°C, 関係湿度 65%) のものである。このほか、セロファン・ポリエチレン重層 (いずれも厚さ 0.04 mm, 以下ポリセロと略記。酸素透過度は不明) およびポリエチレンを用いた。試料肉は漁獲後直ちにブライン凍結しその後 -40°C に約 16 カ月貯蔵したカツオより採取した。凍結時に背側の部分より 1.5×2×2 cm の肉をとり、各包装材の袋に入れ、ポリエチレン包装は口をゴム輪で閉じ、他は先のアルミ脱気包装と同様に包装処理を行なった。包装後直ちに 2°C に 2 日間貯蔵した場合と、-40°C に 7 日間放置した後 2°C に 2 日間貯蔵した場合について試料肉全体の met Mb 生成率を測定した。

結果を Fig. 5 に示した。包装処理後直ちに 2°C に貯蔵した場合、アルミ、エパール、サラン、ポリセロによる脱気包装肉では 2 日後においても met Mb 生成率の増加は全く認められず、むしろ減少傾向を示した。なお、この 4 種の包装材の間においても僅少なながら met Mb 生成率に差があり、包装材の酸素透過

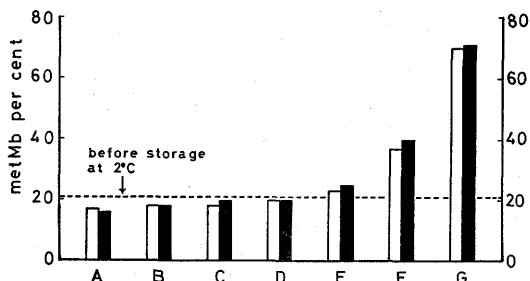


Fig. 5. Metmyoglobin formation in the skipjack meat ($1.5 \times 2 \times 2$ cm) when stored for 2 days at 2°C after packaging with several packaging materials of widely different oxygen permeabilities.

- A, vacuum-packed in cellophane-polyethylene-aluminum-polyethylene laminated film
 B, vacuum-packed in polyester-eval-polyethylene laminated film
 C, vacuum-packed in nylon-saran-polyethylene laminated film
 D, vacuum-packed in cellophane-polyethylene laminated film
 E, vacuum-packed in nylon-polyethylene laminated film
 F, vacuum-packed in polyester-polyethylene laminated film
 G, air-packed in polyethylene film
 □ stored immediately after packaging
 ■ stored after packaging and keeping for 7 days at -40°C

度が小さいほど met Mb 生成率が低い傾向がみられた。一方、これらの包装材よりも酸素透過度の大きいナイロン、ポリエステル脱気包装肉では met Mb 生成率が増加し、その増加の程度は包装材の酸素透過度の大きい方が著しかった。ポリエチレン包装肉ではさらに met Mb 生成率の増加が顕著であった。そして、包装処理後 -40°C に 7 日間貯蔵したのち 2°C に貯蔵した場合においても、包装後直ちに 2°C に貯蔵した場合とほぼ同様の met Mb 生成率を示していた。

考 察

凍結カツオを生食用として利用するに当つては、マグロ肉同様に肉色が商品価値をきめる重要な要素となる。ところが、カツオ肉はマグロ肉よりも貯蔵中の色変が速いといわれており、鈴木ら³⁾も $2 \sim 4^\circ\text{C}$ と -20°C での貯蔵試験でカツオ肉の方が明らかに色変し易いことを指摘している。さらに、ここでの実験結果 (Fig. 1) にみられるように短時間の凍結処理によつても解凍後の色変が促進される。このように、カツオ肉は本来の色変し易いという性質に加えて、解凍肉ではさらに色変の速さが倍加される状態となる。これまで凍結カツオの利用拡大が唱えられていながら実用化が進まなかつた原因の一つは、解凍中あるいは解凍後切身にして貯蔵する場合に上記のように色変が速く、生食用としての品質を著しく劣化させる点にあつたと思われる。凍結貯蔵法については一応の方策が得られている現在、この解凍中および解凍後における肉色変化を防止する方法はぜひとも確立しておく必要があると考えられる。

そこで、まず魚体の解凍方法について検討を行なつた。魚体中心部まで解凍する速さは同温度において水解凍の方が空気解凍よりもはるかに速く、 20°C の場合でみると水解凍では 3 時間で空気解凍の $1/4$ に短縮される (Fig. 2)。しかもこの 20°C と 10°C の水解凍では色変の進行がほとんど認められなかつた (Fig. 3)。一方、 20°C と 2°C の空気解凍では解凍終了までに色変の進行がみられる (Fig. 3)。この色変進行の違いについては、水解凍では解凍所要時間が短いのにに対し、空気解凍の場合 20°C では 12 時間、 2°C ではさらに長時間を要していることが原因と考えられる。マグロ肉の場合にも 2°C 解凍において色変

が著しく、⁹⁾ この理由として“色変の著しい温度帯”⁷⁾の $-5 \sim -2^{\circ}\text{C}$ 付近に長くどまつているためであろうと推察したが、カツオの解凍においても同様の現象がみられたわけである。なお、解凍中皮下 5 mm までの肉層の色変が最も大きい、これはブライン凍結時に侵入した食塩が大きく影響しているものと思われる。最近、空気凍結カツオの生食用としての評価が高まり、カツオ漁船では 4~5 kg のカツオをセミエアーブラスト凍結するものが多くなりつつある。このような原料では凍結貯蔵時および解凍時での皮下肉の色変は軽減されるはずである。

ところで、水解凍の場合の水温度としては、冷凍タラ、ハドック、ニシン、ヒラメでは $15 \sim 18^{\circ}\text{C}$ の範囲が推奨されており、⁹⁻¹⁰⁾ また 1972 年の国際冷凍協会の勧告¹¹⁾でも 20°C 以下とされている。本実験でも 20°C ないし 10°C での解凍でよい結果が得られており、解凍を速く行なうことを考えれば $20 \sim 15^{\circ}\text{C}$ での水解凍が丸の冷凍カツオの場合適当と考えられる。なお、この場合にも従来からいわれているように魚体は半解凍時に切断処理を行なつた方が処理もし易く、また品質保持の上でも有利であるので、この点を考慮すれば解凍時間はさらに短縮されよう。

つぎに、解凍した切身や魚体を 0°C 付近に貯蔵しておくとき色変が著しく進行するので、この色変防止のためマグロ肉の例⁴⁾に倣つて、通気性の小さい包装材による脱気包装の効果を調べた。まず非通気性として代表的なアルミを使用して、凍結貯蔵約 2 年間で鮮度もかなり異なる (K 値が 1~12) カツオ肉で試験した結果は保色効果が顕著に認められた (Fig. 4)。つづいて酸素透過度の異なる種々のプラスチックフィルムを使用して、脱気包装処理を行なつた結果では、エパール、サランなど酸素透過度の小さい包装材ではアルミ同様に著しい保色効果がみとめられた (Fig. 5)。このことは、カツオ肉の色変には酸素の影響が極めて大きいことを示すものである。元来、ミオグロビン (以下 Mb と略記) の自動酸化速度は酸素分圧が低くなるにしたがつて大となり Mb の半飽和酸素分圧付近において最大となることが知られており、^{12,13)} この半飽和圧はマグロ Mb の場合 15°C において 0.5 mmHg 付近にあるといわれ、¹⁴⁾ 温度の低下にともなつてこの値はさらに小さくなる。カツオ Mb の自動酸化と酸素分圧との関係については知られていないが、マグロ Mb の場合に当てはめて考えれば、脱気包装した 6 種の包装内部は大気圧状態のときよりも色変し難い半飽和圧以下の極度に低い酸素分圧状態にあつたものと考えられる。アルミ以外の包装材では外部からの酸素の侵入が多少あるが、一方、 2°C 程度ではカツオ肉自体の酸素消費が活発なため、¹⁵⁾ エパール、サラン包装では貯蔵中包装内部は極めて低い酸素分圧状態に保たれ色変が進行しなかつたものと推察される。本実験に使用したポリセロの酸素透過度は知られていないが、その保色効果からみてサラン (酸素透過度 10~15) にほぼ相当するものと思われる。なおこの実験において、アルミ脱気包装肉などでは 2°C 貯蔵中解凍前よりもかえつて肉色がよくなる結果がみられた。このような現象はマグロ肉⁴⁾や牛肉¹⁶⁾を通気性の小さい包装材で脱気包装したときにもみられ、おそらく met Mb 還元酵素系¹⁷⁾の作用によるものと考えられる。また、包装処理後 -40°C に 7 日間放置してから 2°C に貯蔵したときも、 2°C に直ちに貯蔵したときと同様の保色効果が認められた。なお、ここで 2°C での貯蔵期間を 2 日としたのは、内山ら¹⁸⁾が氷蔵カツオの刺身としての貯蔵限界を約 2 日間としていることにしたがつたものである。

以上の諸結果から、丸の冷凍カツオの解凍には $20 \sim 15^{\circ}\text{C}$ の水解凍が適当であり、また解凍後の肉色変化を防ぐには、凍結時あるいは解凍時に切身を酸素透過度が $10 \sim 15 \text{ ml/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$. あるいはそれ以下の包装材でもつて脱気包装したのち 0°C 付近に貯蔵する方法が適当と考えられる。

終りに臨み、包装材の入手についてお世話いただいた東洋製缶、東洋鋼鋳総合研究所、岸本 昭部長、小林美博氏に厚く御礼を申し上げる。

文 献

- 1) 尾藤方通・桐山宏子: 東海水研報, **75**, 75-86 (1973).
- 2) 鈴木信興・橋本周久・松浦文雜: 本誌, **39**, 35-41 (1973).
- 3) 尾藤方通・桐山宏子: 東海水研報, **75**, 87-94 (1973).
- 4) 尾藤方通: 本誌, **35**, 218-226 (1969).
- 5) 小林 宏・内山 均: 東海水研報, **61**, 21-26 (1970).
- 6) 尾藤方通: 本誌, **36**, 402-406 (1970).
- 7) 尾藤方通・本間 進: 同誌, **33**, 33-40 (1967).
- 8) H. W. MAGNUSSON and J. C. HARTSHORNE: *Comm. Fish. Review*, **14**, 8-23 (1952).
- 9) W. J. DYER, W. A. MACCALLUM, and D. I. FRASER: *Prog. Repts. Atlantic Coast Stations*, **66**, 9-12 (1957).
- 10) M. R. HEWITT: Freezing and Irradiation of Fish (ed. by R. KREUZER), Fishing News (Books) Ltd., London, 1969, pp. 201-205.
- 11) International Institute of Refrigeration: Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. 2nd ed., Paris, 1972, pp. 140.
- 12) P. GEORGE and C. J. STRATMANN: *Biochem. J.*, **51**, 418-425 (1952).
- 13) 松浦文雜・橋本周久・黄川田 楨・山口勝巳: 本誌, **28**, 210-216 (1962).
- 14) 松浦文雜・橋本周久: 同誌, **27**, 162-165 (1961).
- 15) M. S. GORDON: *Science*, **159**, 87-90 (1968).
- 16) A. J. CUTAIA and Z. J. ORDAL: *Food. Tech.*, **18**, 757-760 (1964).
- 17) C. SHIMIZU and F. MATSUURA: *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 468-475 (1971).
- 18) 内山 均・鈴木たね子・江平重男・野口栄三郎: 本誌, **32**, 280-285 (1966).