

## 鮮魚の鮮度低下に及ぼす貯蔵温度の影響

呉 茲華\*<sup>1</sup>, 三嶋 敏雄\*<sup>2</sup>, 橘 勝康\*<sup>2</sup>  
 槌本 六良\*<sup>2</sup>

## The Influence of Storing Temperatures on the Lowering in Freshness of Fish

Tze Hua WU\*<sup>1</sup>, Toshio MISIMA\*<sup>2</sup>, Katsuyasu TACHIBANA\*<sup>2</sup>  
 and Mutsuyosi TSUCHIMOTO

The lowering in freshness of fish stored in three methods with different storing temperatures, icing (0°C), partial freezing (-3°C, PF) and freezing (-22°C) was studied. In PF the speed of lowering in freshness measured in terms of pH, TVB-N and K value was slower (one-third, a half and a half, respectively) than in icing, but much faster than in freezing. The relative activity of Mf Ca<sup>2+</sup>-ATPase lowered with the lapse of storage time in PF and freezing, and much more slowly in the former, while the activity remained almost unchanged in icing.

The present results suggested the adequacy of PF for the storage of fish for an intermediate period up to one month. The economy of energy by storage in PF is also worthy of attention.

**Key word:** パーシャルフリージング partial freezing; pH; 揮発性塩基態窒素 TVB-N; K値 K-value; 筋原繊維 Ca<sup>2+</sup>ATPase Mf Ca<sup>2+</sup>ATPase

現在、氷蔵と凍結貯蔵は鮮魚の貯蔵方法として広く用いられており、漁業生産や市場流通における貯蔵方法の主流をなしている。しかし、前者の氷蔵は特別な設備を要さず簡便であるものの、貯蔵期間が約1~2週間と短く、また、後者も貯蔵期間に対する不満はないものの、凍結に伴う品質の劣化が大きく、いずれの貯蔵方法も問題点をかかえている。

ところで、近年、内山ら<sup>1)</sup>によって提唱されたパーシャルフリージング貯蔵(以下PF貯蔵と呼ぶ)は、従来の氷蔵と凍結貯蔵の接点に位置し、いわゆる両貯蔵法の欠点を緩和した中期貯蔵(2週間以上1カ月まで)を目標とする新しい貯蔵法として注目されている。このPF貯蔵に関する既往の研究をみると、内山ら<sup>1)</sup>や角田ら<sup>2)</sup>、伊達ら<sup>3)</sup>、江平ら<sup>4)</sup>はいずれも凍結貯蔵に比べて筋肉たん白質の変性を遅らせるのに極めて有効であると報告している。また、奥積

は<sup>5)</sup>寄生虫や細菌が-3°C PF貯蔵中に死滅ないし減少する知見を報告している。さらには、PF貯蔵は生鮮品に限らず、加工品のウナギ蒲焼<sup>6)</sup>、シラス干し<sup>7)</sup>、ウニ<sup>8)</sup>などにおいても氷蔵よりも大幅に貯蔵期間が延長されることを認めている。しかし、藤井ら<sup>9)</sup>や原ら<sup>10)</sup>はPF貯蔵による組織の破壊を報告しており、PF貯蔵の品質劣化に対する有効性については異論のあるところである。

一方、著者の中国においては、最近、食生活の向上に伴い、水産品に対して新鮮さが求められると同時に、沿岸から内陸までの遠距離流通が要望されている。このような現況において、-30~-40°Cという超低温貯蔵の良否はともあれ、PF貯蔵は極めて省エネルギー的であり、実用化も比較的容易であると考えられ注目される。

そこで、本報では、PF貯蔵と中国の具体的な低温

\* 1 中華人民共和国廈門水産学院食品工程系

\* 2 長崎大学水産学部水産栄養学研究室

貯蔵の実情である氷蔵及び約 $-20^{\circ}\text{C}$ 凍結貯蔵の生鮮魚に対する品質低下の差違を把握し、PF貯蔵の有用性を明らかにしようと試みた。

## 実験方法

**試料魚** 試料魚には長崎県橘湾で一本釣り漁獲したササノハベラ (*Pseudolabrus japonicus*) を用い、水槽に生かしたものを実験に供した。なお、この魚種のK値から見た生鮮度低下速度 (K値上昇率) は、著者が所在している厦門 (アモイ) に近接する亜熱帯海域の種々の魚種のそれと比較すると、ほぼ中位であった<sup>11)</sup>。

**貯蔵法および試料の採肉** 活魚の後脳部を切断して即殺し、 $0^{\circ}\text{C}$  (氷蔵) と $-3^{\circ}\text{C}$  (PF貯蔵) 及び $-22^{\circ}\text{C}$  (凍結貯蔵) の各温度にそれぞれ23日間、35日間、42日間貯蔵した。なお、魚体はいずれの場合も二枚重ねのポリエチレン袋に入れ、魚体が氷や氷水に直接ふれたり、乾燥したりしないように注意を払った。また、PF貯蔵は碎氷中に食塩を約1.6~2.0%加え常時 $-3^{\circ}\text{C}$ に保持した。

試料の採肉は適時、背部普通筋肉から行った。測定項目はpH、TVB-N (揮発性塩基態チッ素)、ATP関連化合物及び筋原繊維 (以下Mfと略す)  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPaseの比活性であった。なお、個体差を考慮して、各貯蔵温度とも3尾より採取した。

**pHの測定** 背肉1gを精秤し、蒸留純水10mlを加えてポリトロンホモジナイザーで十分に破碎した後、3000rpmで5分間遠心分離し、その上澄のpHをガラス電極pHメーターで測定した。

**TVB-Nの定量** 定量は微量拡散法<sup>12)</sup>によった。

**ATP関連化合物の抽出と測定** ATP関連化合物の抽出は内山らの方法<sup>13)</sup>に従った。即ち、背肉約1gを精秤し氷冷した10%と5%の過塩素酸溶液で抽出した後、10Nと1NのKOHでpH6.4に調整し、中和過塩素酸溶液で10mlに定容した。直ちに測定に供さない場合は $-30^{\circ}\text{C}$ に凍結して保存した。

測定は梶本らの方法<sup>14)</sup>に従い、高速液体カラムクロマトグラフィー法で行った。即ち、逆相分配カラム ( $\mu$ -Bondasphare C18)、展開溶媒に0.05M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ と0.05M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ の等比混合液 (pH6.8) を用い、流量1.0ml/min、吸収波長254nm、カラム保持温度 $25^{\circ}\text{C}$ の条件で行った。

**Mf- $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase比活性の測定** Mfの調整は加藤らの方法<sup>15)</sup>に準じた。即ち、背肉約4gを取り、

氷冷した1% TritonX-100, 0.10M KCl, 0.04M Tris-maleateを含むTris buffer (pH7.0) 40mlと共に、冷却下で3分間ホモジナイズした後、3000rpm (750×g)で15分間冷却遠心分離した。得られた残渣に0.10M KCl-0.04M Tris-HCl buffer (pH7.0) 70mlを加えて懸濁させ、3000rpmで7分間冷却遠心分離し、上澄が透明になるまでこの操作をくりかえした。得られた沈殿を0.10M KCl-0.04M Tris-HCl (pH7.0) 60mlに懸濁し、一層のガーゼを通して結合組織を除き、Mf懸濁液とした。この懸濁液中のたん白質の定量はビュレット法<sup>16)</sup>によった。

Mf- $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase比活性の測定は0.10M KCl, 5mM  $\text{CaCl}_2$ , 1mM ATP, 20mM Tris-maleate, pH7.0, 懸濁液のたん白質濃度2~3mg/ml, 反応温度 $25^{\circ}\text{C}$ における最大反応速度下で生成する無機リン酸を比色定量して行った。一次反応にしたがってMfたん白質1mgが1分間に生成する無機リン酸量を比活性値とした。なお、Mfが0.10M KCl中で懸濁状態であるので、反応は振盪器を使ってよく攪拌しながら行った。

## 結 果

**筋肉pHの変化** 即殺後のササノハベラを $0^{\circ}\text{C}$ 、 $-3^{\circ}\text{C}$ 、 $-22^{\circ}\text{C}$ の各温度に貯蔵し、その間のpH変化をFig. 1に示した。

$0^{\circ}\text{C}$ 貯蔵では、pHの低下はかなり速やかで、10日目にほぼ最低値のpH6.7に達した。その後、pHは急激に上昇し、23日目にpH7.3に達した。PF貯蔵では、 $0^{\circ}\text{C}$ 貯蔵に比べて貯蔵温度がわずかに $3^{\circ}\text{C}$ しか違わないにもかかわらず、pHの低下は極めて緩慢で、32日目まで低下を続け、その後、pH6.7の最低値に達した後上昇のきざしがうかがわれた。凍結貯蔵では、pHの低下は貯蔵6週間目においても、即殺時点よりも僅かな低下を示すにとどまり、常時pH7.0以上のレベルを保持した。筋肉pHの経日的変化からみた鮮度保持は、PF貯蔵が $0^{\circ}\text{C}$ 貯蔵に比べて、約3倍近く延長されるよううかがわれた。

**TVB-Nの変化** 各貯蔵温度のTVB-Nの増加量はFig. 2に示した。TVB-Nの経日的な増加は $0^{\circ}\text{C}$ >PF>凍結の順に速かった。 $0^{\circ}\text{C}$ の場合では、16日目より急激な増加がみられ、先のpHの上昇の時相よりも若干遅れる傾向であった。その後、23日目には32mg/100gの高値を示し、官能的にも顕著な腐敗状態を呈した。 $-3^{\circ}\text{C}$ の場合では、貯蔵初期に $0^{\circ}\text{C}$

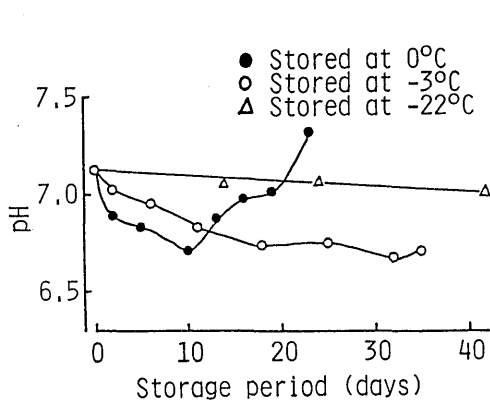


Fig. 1. The change in pH of the dorsal white muscle in bambooleaf wrasse with passage of time stored in three methods with different storing temperatures, icing ( $0^{\circ}\text{C}$ ), partial freezing ( $-3^{\circ}\text{C}$ , PF) and freezing ( $-22^{\circ}\text{C}$ ).

貯蔵の場合と同様なレベルの低下がみられたものの、その後ゆるやかな上昇を続け32日目に急激な上昇のきざしがうかがわれた。しかし、35日目においてもそのレベルは $19\text{mg}/100\text{g}$ を示すにとどまり、官能的にも初期腐敗の状態を呈さなかった。また、先の pH の経日推移と対応してみると、32日目まで TVB-N が増加したにもかかわらず、pH は低下し続け、 $0^{\circ}\text{C}$  貯蔵の場合と様相が異なった。 $-22^{\circ}\text{C}$  では、増加がもっと遅れ、6週間目においても  $9\text{mg}/100\text{g}$  を示し、極めて長期間高鮮度状態を保持した。ところで、初期腐敗の TVB-N レベルは、一般に  $20\sim 40\text{mg}/100\text{g}$  とされており、この点からあらためて各貯蔵温度のレベルをみると、 $0^{\circ}\text{C}$  が18日目に  $20\text{mg}/100\text{g}$  に達したのに対して、 $-3^{\circ}\text{C}$  では35日目と遅く、 $-3^{\circ}\text{C}$  が  $0^{\circ}\text{C}$  に比べて約2倍保存期間が延長されていた。これらの結果より、 $0^{\circ}\text{C}$  と  $-3^{\circ}\text{C}$  という極めて小さな貯蔵温度の違いが細菌作用による TVB-N の生成に重要な差を生じさせたと考えられた。

**ATP 関連化合物の変化** 各貯蔵温度下の ATP 関連化合物の変化をそれぞれ Fig. 3, 4, 5 に示した。即殺直後ではいずれの貯蔵温度の場合も ATP が75%前後の高値を示し ADP 及び AMP のレベルは極めて低かった。また、それらの貯蔵中の経日低下は ATP の低下に呼応していた。従って、ここでは ATP+ADP+AMP の3合計%の経日低下で示した。 $0^{\circ}\text{C}$  と  $-3^{\circ}\text{C}$  では、いずれの場合も ATP+ADP+AMP の低下は極めて急速で、2日目に約18%しか残っていなかった。それらの分解産物であり呈味

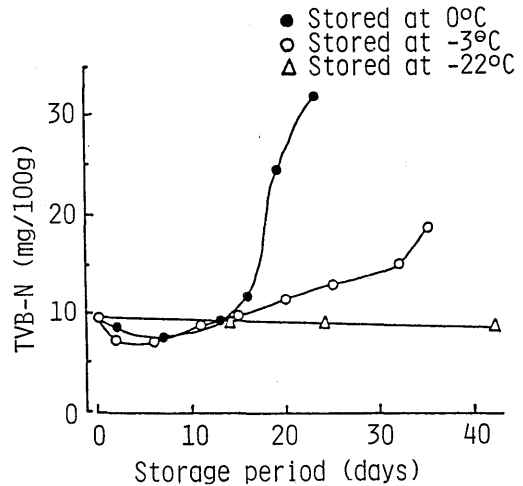


Fig. 2. The change in total volatile basic nitrogen (TVB-N) of the dorsal white muscle in bambooleaf wrasse with passage of time stored in three methods with different storing temperatures, icing ( $0^{\circ}\text{C}$ ), partial freezing ( $-3^{\circ}\text{C}$ , PF) and freezing ( $-22^{\circ}\text{C}$ ).

成分でもある IMP はそれらの変化に逆呼応して急増加したが、その到達したレベルは  $0^{\circ}\text{C}$  74%、 $-3^{\circ}\text{C}$  78%で若干  $-3^{\circ}\text{C}$  が高く、また、その後の経日的な IMP の低下においても、 $-3^{\circ}\text{C}$  が  $0^{\circ}\text{C}$  より遅れる傾向であった。従って、HxR と Hx の K 値の経日上昇は  $-3^{\circ}\text{C}$  が  $0^{\circ}\text{C}$  に比べてわずかに遅かった。しかし、保存期間20日前後においては、この K 値よりみた生鮮度低下速度の  $0^{\circ}\text{C}$  と  $-3^{\circ}\text{C}$  との差違は先に述べた pH や TVB-N の鮮度低下の違いよりも非常に小さかった (Fig. 6)。一方、 $-22^{\circ}\text{C}$  では ATP+ADP+AMP 及び IMP、K 値のいずれも、その経日変化は他の2つに比べても極めて小さかった。

**Mf-Ca<sup>2+</sup>-ATPase 比活性の変化** Mf-Ca<sup>2+</sup>-ATPase 比活性の経日変化は各貯蔵温度下で異なった (Fig. 7)。 $0^{\circ}\text{C}$  では、貯蔵の23日目において官能的に腐敗魚と判定されたが、比活性値は  $0.211\mu\text{mol}/\text{mg}/\text{min}$  でほぼ即殺直後のレベルを維持していた。 $-3^{\circ}\text{C}$  では、35日目の比活性値は  $0.171\mu\text{mol}/\text{mg}/\text{min}$  で、 $0^{\circ}\text{C}$  のそれに比べていくぶん低いようにうかがわれた。他方、 $-22^{\circ}\text{C}$  では比活性値に著明な経日の低下が認められ、42日目に  $0.144\mu\text{mol}/\text{mg}/\text{min}$  の低い値を呈した。

## 考 察

魚類の死後の筋肉 pH の低下は貯蔵温度が低いほど呼応して遅かった。これは、筋肉中グリコーゲンの嫌氣的分解による乳酸の生成量の違いに起因し、

解糖系酵素の活性が温度に強く依存したためと考察された。引き続き pH の上昇は、氷蔵が PF 貯蔵に比べて顕著に速く (Fig. 1)、大旨細菌分解を指標とした TVB-N の経日的上昇の知見 (Fig. 2) とほぼ呼応していた。これらの結果は、魚種は異なるが、角田ら<sup>2,7)</sup>、内山ら<sup>6)</sup>、江平ら<sup>4)</sup>、の知見とよく一致してい

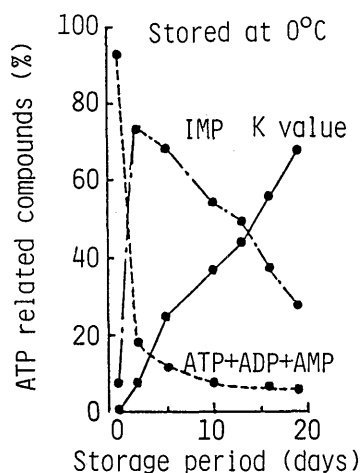


Fig. 3. The temporal changes in relative values of ATP related compounds and K value of the dorsal white muscle in bambooleaf wrasse stored by icing (0°C).

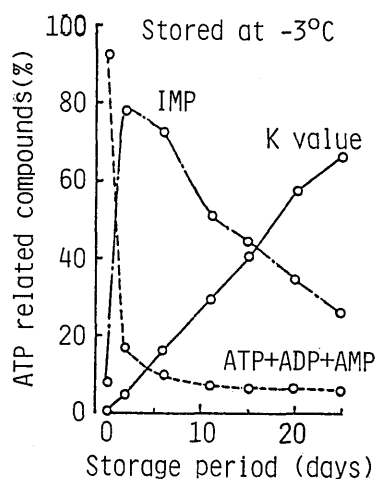


Fig. 4. The temporal changes in relative values of ATP related compounds and K value of the dorsal white muscle in bambooleaf wrasse stored by partial freezing (-3°C, PF).

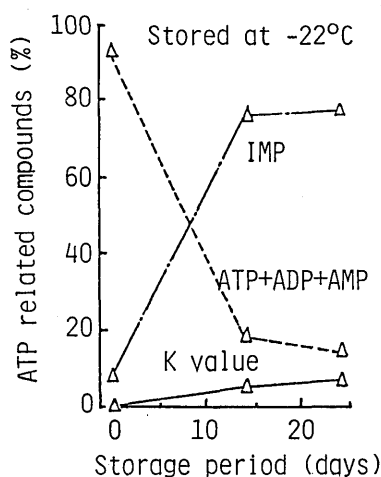


Fig. 5. The temporal changes in relative values of ATP related compounds and K value of the dorsal white muscle in bambooleaf wrasse stored by freezing (-22°C).

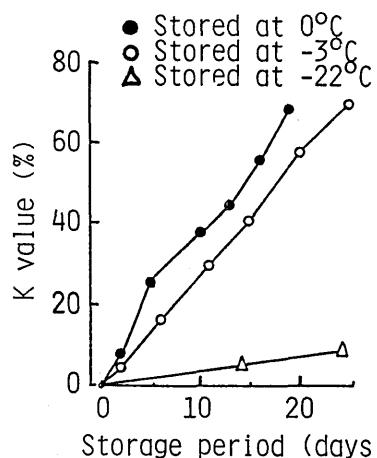


Fig. 6. Comparison of temporal changes in levels of K value in bambooleaf wrasse stored by three methods with different storing temperatures, icing (0°C), partial freezing (-3°C, PF) and freezing (-22°C).

た。しかし、pH 値 (Fig.1) と TVB-N 値 (Fig.2) の両値の経日推移を詳細にみると (Fig. 8), 氷蔵では pH の上昇と TVB-N の上昇がよく呼応していたのに対して、PF 貯蔵では TVB-N が上昇した時相においても pH の低下が続き、両貯蔵温度で著しい違いが認められた。この点について、細菌作用による TVB-N の生成を先の解糖系酵素の場合と同様に貯蔵温度の違いによる温度依存性だけでは説明することはできない。氷蔵と PF 貯蔵で細菌の増殖や死滅が著しく異なったことや<sup>9)</sup>、氷蔵が速い時相で pH7.0付近に到達し、その pH 域が細菌の発育に至適であったため<sup>17)</sup>などが考えられた。

生きの良さ、即ち筋肉の生化学的鮮度低下を指標とした K 値では、その上昇速度は氷蔵、PF 貯蔵、凍結貯蔵の順位で速く、IMP 分解酵素の温度による活性の違いに依存したと考察された<sup>11)</sup>。

Mf-Ca<sup>2+</sup>-ATPase 比活性の貯蔵による低下は、凍結貯蔵が著しく大であったが、氷蔵ではほとんど低下が認められず、PF 貯蔵では低下が軽度であった。江平ら<sup>18)</sup>や福田ら<sup>19)</sup>も氷蔵と凍結貯蔵の違いにおいて同様の知見を報告している。PF 貯蔵で用いた -3°C 貯蔵温度は従来の冷凍技術の知見からみて最大氷結晶生成帯の中心付近であり、組織に対する損傷が大きいことが考えられるが、内山ら<sup>20)</sup>は -3°C±0.5°C に貯蔵した魚肉の電子顕微鏡観察での微細構造 (Z バンドの状態を含む) が即殺時と大差なく、その Mf たん白質の変性も -30°C の凍結よりむしろ緩慢であったと報告している。

PF 貯蔵は、生きの良さや初期腐敗、たん白質の変

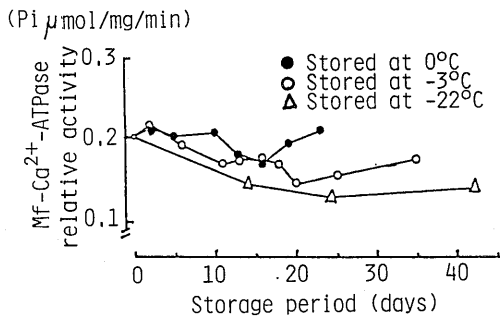


Fig. 7. Comparison of temporal changes in relative activity of Mf Ca<sup>2+</sup> ATPase in bambooleaf wrasse stored by three methods with different storing temperatures, icing (0°C), partial freezing (-3°C, PF) and freezing (-22°C).

性等の鮮度低下速度を評価する様々な指標からみて、極めて有効な貯蔵方法であり、殊に初期腐敗や魚肉たん白質の変性に関して有効性が大であると考察された。従って、PF 貯蔵による貯蔵期間の延長は中国において遠距離流通にも充分活用される範囲にあると考えられ、中期間の貯蔵方法として極めて有用であると考察された。しかし、田中は<sup>21)</sup>PF 貯蔵を組織学的面より検討し、筋細胞の組織変性、結合織の破壊などの特徴的な面を指摘しており、これに伴うドリップ量の増加や身われなどが考えられる。この点については、現在本報に併行して行った結果をまとめており、追って報告する。

文 献

- 1) 内山 均, 江平重男, 内山つね子(1978): Partial Freezing による養殖コイの鮮度保持——活魚輸送に代る方法として——, 東海水研報, No.94, 105—118.
- 2) 角田聖斎, 江平重男, 内山 均(1984): Partial Freezing による魚類の鮮度保持——サバ, イシガレイ, アジ筋肉内諸物質の貯蔵中の清長——, 東海水研報, No.113, 43—65.
- 3) 伊達郁子, 角田聖斎, 内山 均(1984): Partial Freezing による魚の鮮度保持, 家政学雑誌, No.12, 7—13.
- 4) 江平重男, 内山 均, 角田聖斎(1984): Partial

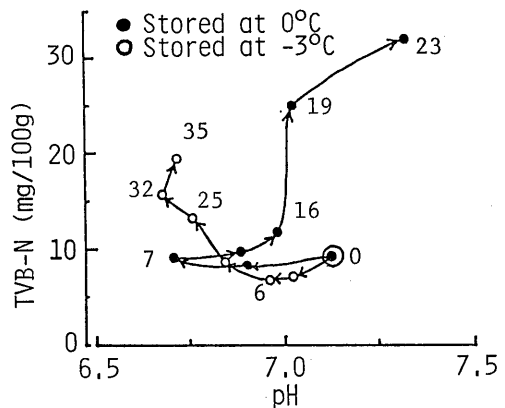


Fig. 8. The relationship between levels of pH and total volatile basic nitrogen (TVB-N), both changing with the passage of storage time, in the fish shown in Fig.1 and 2. The numerical figures beside the dots denote the storage period in days.

- Freezing によるマイワシの鮮度保持——貯蔵中の生化学的鮮度と細菌学的鮮度——, 東海水研報, No.114, 103—105.
- 5) 奥積昌世 (1986) : 魚の低温貯蔵と品質評価法 (小泉千秋編), 恒星社厚生閣刊, 東京, pp 106—116.
  - 6) 内山 均, 江平重男, 角田聖斎, 内山つね子, 中村寿夫, 内田洋二 (1980) : 水産半乾製品 (水分約70%) およびウナギ白焼の長期新貯蔵法, 東海水研報, No.102, 31—49.
  - 7) 角田聖斎, 内山 均 (1983) : Partial Freezing によるシラス干しの長期新貯蔵法, 東海水研報, No.111, 43—53.
  - 8) 内山 均, 角田聖斎, 内田洋二 (1984) : Partial Freezing による生ウニの長期新貯蔵法, 日水誌, 50, 839—843.
  - 9) 藤井建夫, 田中武夫 (1982) : パーシャルフリージング貯蔵後の魚肉の鮮度, 昭和57年日水学会春期講演要旨, 238.
  - 10) 原 奈保, 松村恒男, 渋谷祥子 (1984) : 家庭における零度付近での食品の保存の有効性, 食品と低温, 10, 86—90.
  - 11) M. Tsuchimoto, T. Misima, T. Utsugi, S. Kitajima S. Yada, T. Senta, and M. Yasuda (1986): The Speed of Lowering in Freshness of Fishes in Several Waters and the Effect of the Habitat Temperature on the Speed, Nippon Suisan Gakkaishi, 52, 1431—1441.
  - 12) 厚生省編 (1960) : 食品衛生検査指針 I (IV), 13—16.
  - 13) 江平重男, 内山 均, 宇田文昭 (1974) : 水産生物化学・食品学実験書 (斎藤恒行, 内山 均, 梅本 滋, 河端俊治編), 恒星社厚生閣刊, 東京, pp 17—31.
  - 14) 槌本六良, 三嶋敏雄, 宇津木照洋, 北島俊一, 矢田殖朗, 保田正人 (1985) : 動揺の激しい船内での ATP 関連化合物の分離定量法——逆相分配カラムによる高速液体カラムクロマトグラフィ法——日水誌, 51, 1363—1369.
  - 15) 加藤 登, 内山 均, 塚本志朗, 新井健一 (1977) : 魚類筋原繊維 ATPase の生化学的研究, 日水誌, 43, 857—867.
  - 16) 梅本 滋 (1974) : 水産生物化学・食品学実験書 (斎藤恒行, 内山 均, 梅本 滋, 河端俊治編), 恒星社厚生閣刊, 東京, pp 203—217.
  - 17) 相磯和嘉, 加藤 博編 (1978) : 食品衛生学概説, 光生館, 東京, pp 15.
  - 18) 江平重男, 内山 均 (1979) : 氷蔵魚類の鮮度低下に伴う筋原繊維タンパク質の変性——即殺時から腐敗に至る間の  $Ca^{2+}$  ATPase 活性および抽出性の変化——日水誌, 45, 121—127.
  - 19) 福田 裕, 柞木田善治, 新井健一 (1984) : マサバの鮮度が筋原繊維タンパク質の冷凍変性に及ぼす影響, 日水誌, 50, 845—852.
  - 20) 内山 均 (1986) : 魚の低温貯蔵と品質評価法 (小泉千秋編), 恒星社厚生閣刊, 東京, pp 96—99.
  - 21) 田中武夫 (1983) : 昭和56年度多獲性赤身魚の高度利用技術開発研究成果の概要, 水産庁研究部研究課.