

息環境の変化と季節的な貝柱硬化発生との関係についても調べた。

2.1では、生鮮貝柱を冷蔵5℃、氷蔵0℃、パーソナルフリージング-3℃の温度帯で貯蔵し、経時的に硬化発生率、ATP関連物質および破断強度の変化について調べた。貝柱の初期腐敗は5℃で4日目に発生したが、-3℃と0℃は7日目においても発生しなかった。一方、貝柱の硬化に関しては、貯蔵温度が低いほど速く発生した。即ち、硬化発生率は0、5℃では6日目、-3℃では4日目に100%となった。-3℃貯蔵ではpHの低下やATPの減少、それに伴うK値の上昇が最も速かった。硬化した貝柱は通常の貝柱と比較して、破断強度やpHが低くK値は高い値であった。K値が約20%以上、pHが約6.5以下になると貝柱に硬化が発生することが観察され、K値やpHは貝柱の品質低下の指標として適していることが明らかとなった。また、硬化した貝柱は通常の貝柱に比べ官能検査でも歯ごたえが劣っていると判定された。以上の結果から、-3℃貯蔵は硬化の発生が最も速く、生鮮貝柱の貯蔵温度としては不適切であることが明らかとなった。

2.2では、人工海水および蒸留水を使用し、洗浄時間を5~20分とし、各洗浄区で洗浄した貝柱を0℃に貯蔵し、硬化発生率、破断強度、筋繊維の収縮率およびATP関連化合物の変化を調べた。蒸留水で洗浄した直後の貝

柱は、吸水によって表面にしわが多く観察され、収縮により筋繊維が若干短くなり、重量増加も認められたが、硬化は観察されず、成分および破断強度に変化はなかった。洗浄後に0℃貯蔵した際の硬化発生率は蒸留水洗浄では2日目、無洗浄および人工海水洗浄では5日目に100%となった。また、貝柱は収縮率が約25%を超えると硬化の発生が観察された。蒸留水洗浄は無洗浄や人工海水洗浄に比べて貯蔵中に破断強度、ATPおよびpHは急激に低下し、K値は著しく上昇した。以上の結果から、ホタテガイ貝柱の蒸留水による洗浄は短時間であっても不適切であり、海水による洗浄が望ましいことが明らかとなった。

2.3では、水揚げ時期による品質変化、即ち1997年6月、9月、11月及び1998年4月に水揚げされたホタテガイの貝柱について、0℃貯蔵中の硬化発生率、ATP関連物質、L-アルギニン及びオクトピン量の変化を調べた。9月のホタテガイでは、4月のものに比べてATPとpHの低下、硬化の発現、オクトピン量の蓄積が著しく速かった。ホタテガイ貝柱は水揚げする時期によって、硬化による品質低下が異なることが明らかとなった。以上の結果から、海水温度が低い時期のホタテガイから貝柱を加工流通することによって、硬化による品質低下を抑制できることが明らかとなった。

第3章 ホタテガイ生鮮貝柱の高品質保持

第2章において生鮮貝柱の硬化発生要因について検討し、-3℃から5℃の間では、貯蔵温度が低いほど硬化発生による品質劣化が速いことを明らかにした。一方、5℃貯蔵では-3℃や0℃に比較して貝柱の硬化発生は遅延するが腐敗しやすいことから、生鮮貝柱の高品質保持技術を実用化するためには、細菌の増殖も抑制する技術開発が必要である。本章では、ガス置換包装および抗菌シートを用い、生鮮貝柱のシェルフライフの延長を図るとともに硬化を抑制する高品質保持技術開発を行った。

3.1 ガス置換包装による高品質保持技術

生鮮魚介類のシェルフライフを延長する手段の1つとしてパーソナルフリージングや氷温貯蔵などの研究¹⁰⁴⁾が行われてきた。また、ここ数十年、生鮮魚介類やフィレーを対象としたガス置換包装による貯蔵技術の研究が行われ、品質保持に関する研究成果が数多く報告¹⁰⁵⁻¹⁰⁹⁾されている。本節では生鮮貝柱のガス置換包装において注入するガス組成と5℃貯蔵中の貝柱の品質変化との関係について検討した。

3.1.1 炭酸ガスおよび窒素ガスの影響

実験方法

試料 1996年9月に北海道網走管内紋別漁場で水揚げされた地まき放流ホタテガイ(平均殻高111mm)から、貝柱(平均重量21.9g)を採取し3.3%の食塩水で洗浄後、水切りを行い試験に供した。供試貝柱を5個および25個ずつスチロール樹脂容器にのせ、旭化成キューパックに入れ真空包装機を用い脱気後、貝柱約100gおよび500gに対してそれぞれ約200mlおよび1000mlの炭酸ガス、窒素ガスをそれぞれ封入した(以下CO₂区、N₂区)。また、含気包装したものを含気区試料とした(以下含気区)。これら3区分の試料を5℃で貯蔵し、以下の各項目について経時的に調べた。

硬化発生率の測定 各試験区で貯蔵中の25個体について、第2章の2.1と同様に算出した。

破断強度の測定 各試験区から経時毎に5個ずつ取り出し、第2章の2.1と同様に測定した。

pHの測定 第2章の2.1と同様に測定した。

ATP関連化合物の測定 各試料は第2章の2.1と同様にサンプリングを行い第1章と同様に測定した。

有意差検定 有意差検定は第1章と同様に行った。

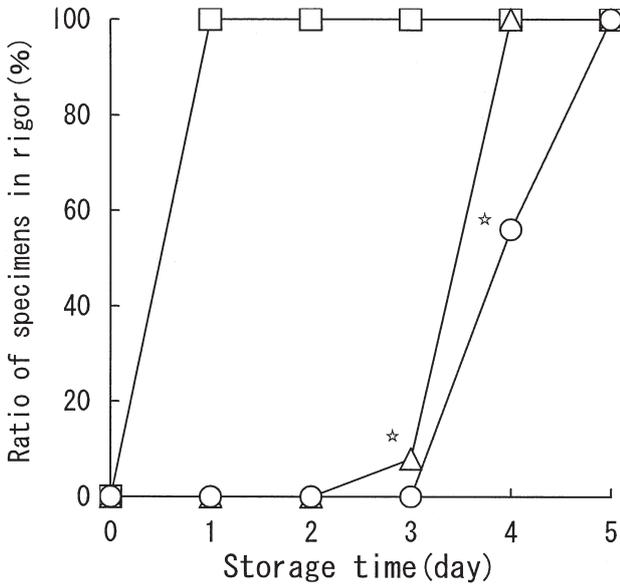


Fig. 39 Changes in the ratio of specimens in rigor during storage at 5 °C and sensory rating.
 ☆ : evaluated as initial decomposition.
 □ : CO₂, △ : N₂, ○ : air.

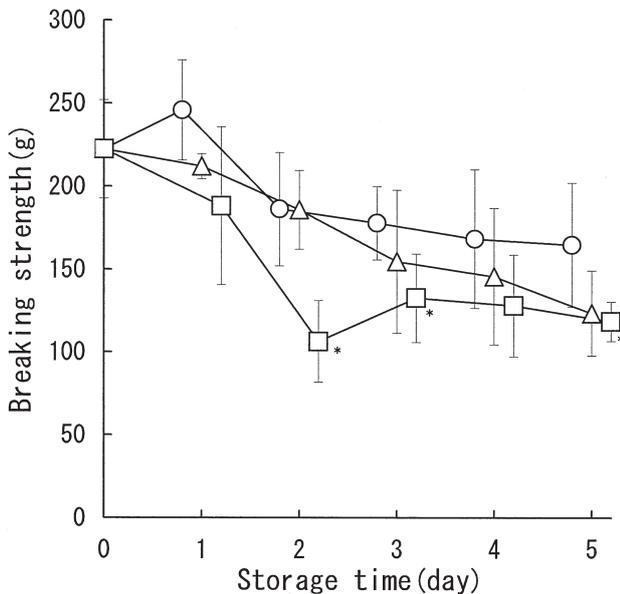


Fig. 40 Changes in the breaking strength during storage at 5 °C. Each value represents the mean ± S.D. of five samples. □ : CO₂, △ : N₂, ○ : air.
 *Significantly different from air storage of the same day value, p < 0.05.

結果

硬化発生率は、Fig. 39に示したように含気区では4日目に約60%となり5日目で100%となった。N₂区では、含気区より1日速い3日目で硬化が発生し、その後わずか1日で硬化発生率が100%となった。CO₂区では他の区に比べて硬化の発生が極めて速く、硬化発生率は1日目において100%に達した。また、官能検査では、N₂区の3日目および含気の4日目で初期腐敗と判定されたが、CO₂区は5日目においても初期腐敗には至らなかった。

破断強度は、Fig. 40に示したように0日目に約220gであったが、貯蔵中には全ての試験区で低下する傾向を示した。含気区とN₂区は貯蔵中の破断強度に差が認められなかったが、CO₂区では破断強度が2日目までに半分以下まで低下し、含気区に比べて2,3,5日目で50~100g程度有意に低い値を示した。

pHは、Fig. 41に示したように0日目に6.9であったが、破断強度の変化と同様に、貯蔵中には全ての試験区で低下する傾向を示した。含気区とN₂区では2日以降、CO₂区では1日目から低下し始め、貯蔵3日目まではCO₂区、N₂区、含気区の順に低下が速かった。CO₂区は2日目までにpH6.2まで急激に低下したが、3日目以降は変化がなかった。一方、N₂区は初期腐敗に至った3日目からpHが急激に低下し、5日目で5.8まで低下した。貯蔵中の含気区とのpHの差は、CO₂区で1,2,3日目に0.4~0.6、

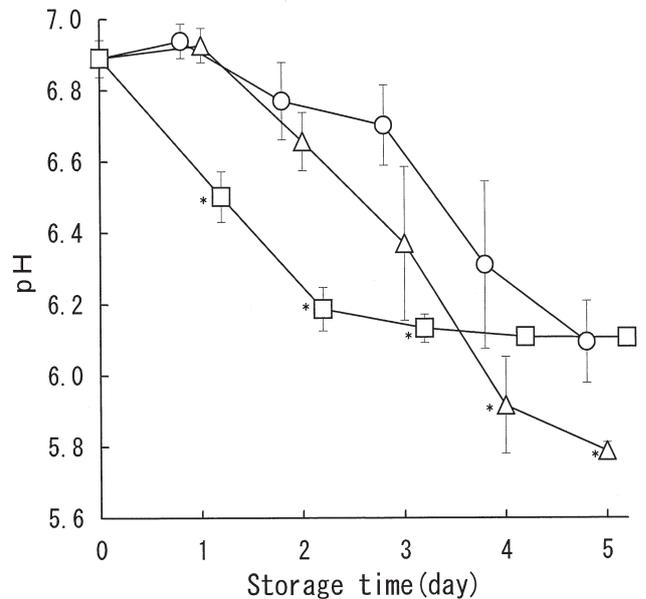


Fig. 41 Changes in pH values during storage at 5 °C. Each value represents the mean ± S.D. of five samples. □ : CO₂, △ : N₂, ○ : air.
 *Significantly different from air storage of the same day value, p < 0.05.

N₂区で4, 5日目に0.3~0.4有意に低かった。

ATP関連化合物の変化をFig.42に示した。貯蔵中のATPはpHと同様の変化を示し、CO₂区、N₂区、含気区の順に減少が速く、2日目にはそれぞれ、約2%、約50%、約60%とCO₂区での減少が顕著であった。さらに、CO₂

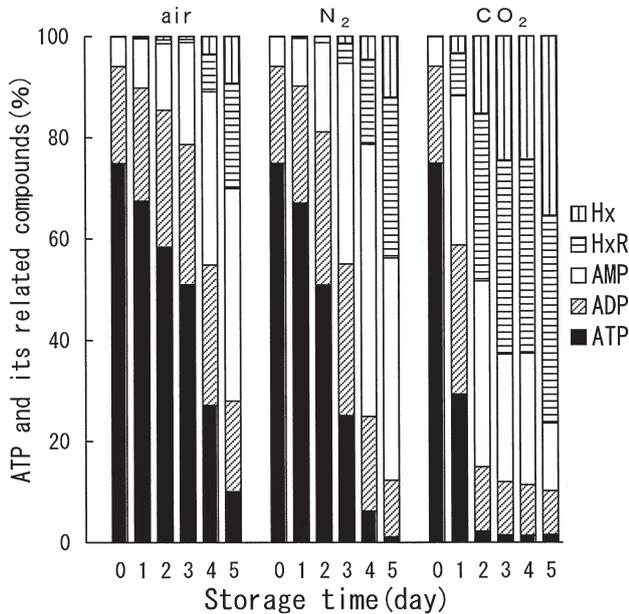


Fig.42 Changes in percentage distribution of ATP and its related compounds during storage at 5 °C.

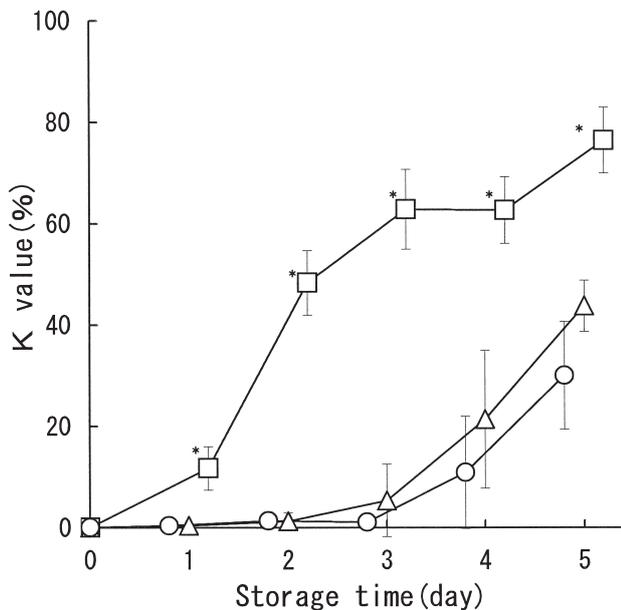


Fig.43 Changes in K values during storage at 5 °C. Each value represents the mean±S.D. of five samples. □ : CO₂, △ : N₂, ○ : air. *Significantly different from air storage of the same day value, p<0.05.

区では1日目からATPの著しい減少に伴いHxRおよびHxの増加が認められた。一方、含気区とN₂区では、それぞれ初期腐敗と判定された4日と3日目から、ATPの減少に伴いHxRおよびHxの増加が認められた。また、貯蔵中のAMPの増加は、N₂区で最も多く、CO₂区が最も少なかった。

K値は、Fig.43に示したように含気区とN₂区ではそれぞれ4日目、3日目から上昇を始め、5日目でそれぞれ約30%、約40%となった。CO₂区のK値は2日目ですでに50%近くになり、5日目で75%を越えた。貯蔵中の含気区との比較では、N₂区では差が認められなかったが、CO₂区では貯蔵1日目以降有意に高い値を示した。

3.1.2 酸素ガスの影響

実験方法

試料 1997年11月に北海道網走管内紋別漁場で水揚げされた地まき放流ホタテガイ (平均殻高109.4mm) から、貝柱 (平均重量18.2 g) を採取し3.3%の食塩水で洗浄後、水切りを行い試験に供した。供試貝柱を5個ずつスチロール樹脂容器にのせ、包材 (NY/EVAL-XL/PET, 酸素透過度: 1 ml/m² · day · atm 20°C 85%RH) に入れ、脱気後ガス置換機 (Crown社製) で調製した約400mlの気体 (O₂ : CO₂=100 : 0, 80 : 20, 60 : 40) を封入したものをガス置換区試料 (以下酸素区, 80 : 20区, 60 : 40区), 含気包装したものを対照区試料 (以下含気区) とした。これら4区分の試料を5°Cで貯蔵し、以下の各項目について経時的に調べた。

ガス組成 包装内の酸素、炭酸および窒素ガスの組成はガスクロマトグラフィー (日立G-3000) により行った。分析条件は下記のとおりである。

カラム: WG-100 (カラムサイズ 1/4" φ×1.8m GLサイエンス社製), カラム温度: 50°C, キャリヤーガス: He, 流量: 40ml/分, 検出器: TCD125mA

pHの測定 2.1と同様に測定した。

生菌数の測定 貝柱を切り取り、9倍量の50%人工海水 (Lyman and Flemingの人工海水を改変したもの¹¹⁰⁾) とともに30秒間ストマッキング処理したものを試料原液とした。生菌数は、試料原液を適宜希釈し、この希釈液とOkuzumiら¹¹⁰⁾の方法に準じて調製した培地を混合し、20°C 7日間培養後、出現したコロニー数より算出した。

ATP関連化合物の測定 各試料は2.1と同様にサンプリングを行い、第1章と同様に測定した。

オクトピンおよびL-アルギニンの定量 第1章と同様に測定した。

D-乳酸の定量 分析試料液をNo11の方法¹¹⁾に従い、ペーリンガーマンハイム社製のFキットにより定量した。

有意差検定 有意差検定は第1章と同様に行った。

結果

貯蔵中の包装内ガス組成の変化をFig. 44に示した。試験開始時の含気区のガス組成はN₂ 78.9%, O₂ 21.1%であり、貯蔵中はN₂に変化はなかったが、O₂は8日目で9.1%まで減少し、逆にCO₂は12.5%まで増加した。酸素区のCO₂は貯蔵2日目から徐々に増加し、8日目で13.4%と含気区のCO₂とほぼ同じ値を示した。一方、80:20区、60:40区は貯蔵初期には一旦CO₂が減少したため、相対的にO₂が増加した。4日目以降は他の区と同様にO₂の減少に伴いCO₂が増加した。

貝柱の硬化発生率をFig. 45に示した。硬化発生率は、CO₂を混合した60:40区、80:20区、次いで含気区、酸

素区の順で速く上昇し、60:40区で4日目、80:20区および含気区で6日目、酸素区で最も遅い8日目に100%

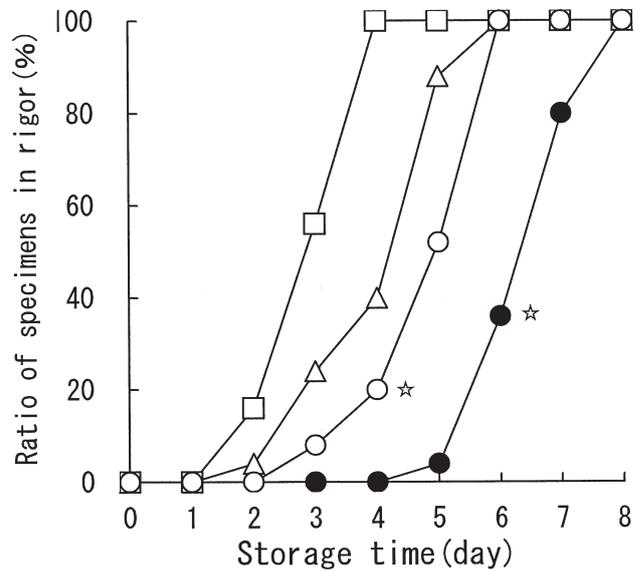


Fig. 45 Changes in the ratio of specimens in rigor during storage at 5 °C and sensory rating. ● : O₂=100, △ : (O₂ : CO₂=80 : 20), □ : (O₂ : CO₂=60 : 40), ○ : air. ☆ : evaluated as initial decomposition.

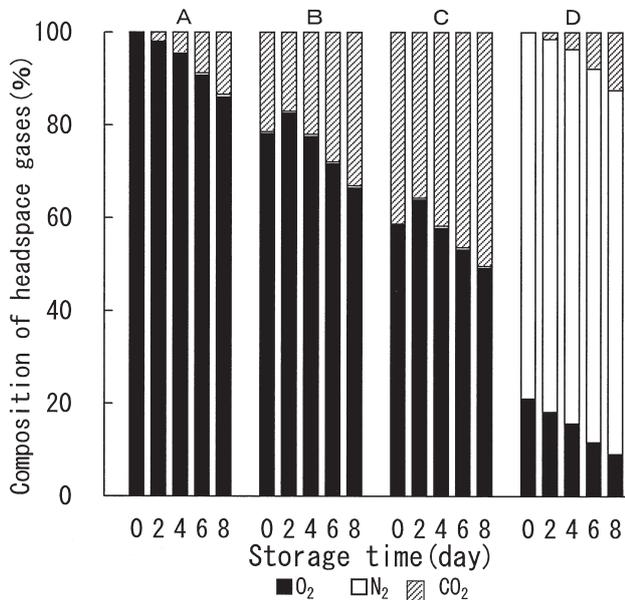


Fig. 44 Changes in the composition of headspace gases in the bag of scallop adductor muscle during storage at 5 °C. A : O₂=100, B : (O₂ : CO₂=80 : 20), C : (O₂ : CO₂=60 : 40), D : air.

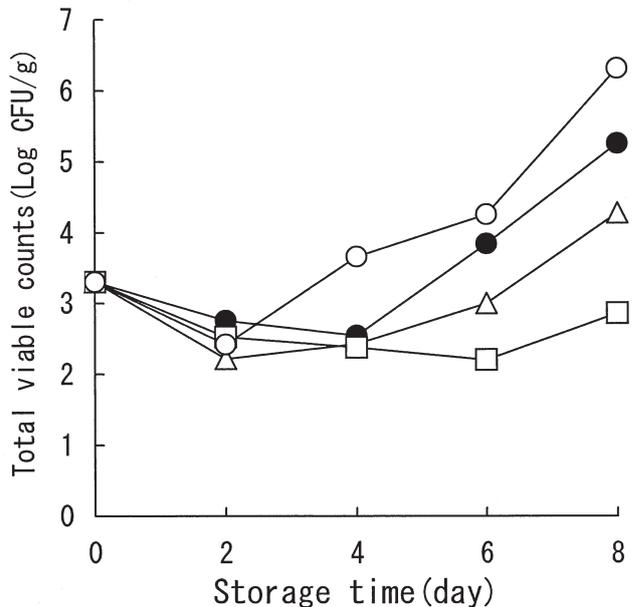


Fig. 46 Changes in total viable counts of the scallop storage at 5 °C and sensory rating. ● : O₂=100, △ : (O₂ : CO₂=80 : 20), □ : (O₂ : CO₂=60 : 40), ○ : air.

となった。また、臭いによる官能検査の結果、CO₂を混合した区では8日目においても腐敗臭は感じられなかったが、含気区と酸素区ではそれぞれ4日目と6日目に初期腐敗と判定された。

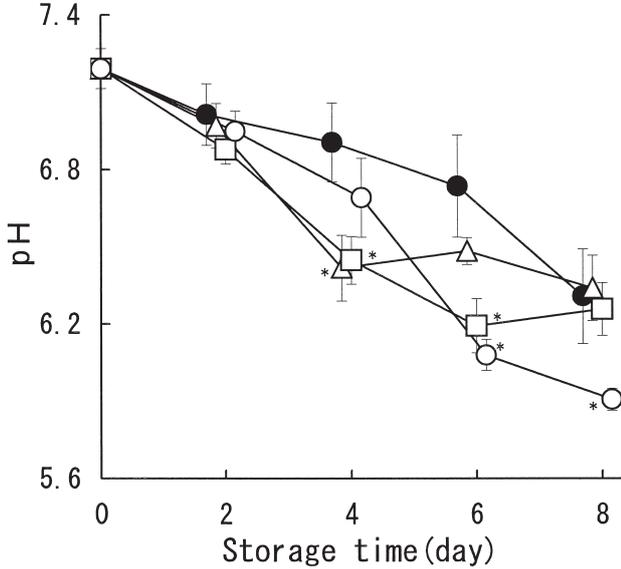


Fig. 47 Changes in pH values during storage at 5 °C. Each value represents the mean±S.D. of five samples. ● : O₂=100, △ : (O₂ : CO₂=80 : 20), □ : (O₂ : CO₂=60 : 40), ○ : air. *Significantly different from O₂ at the same day, p<0.01.

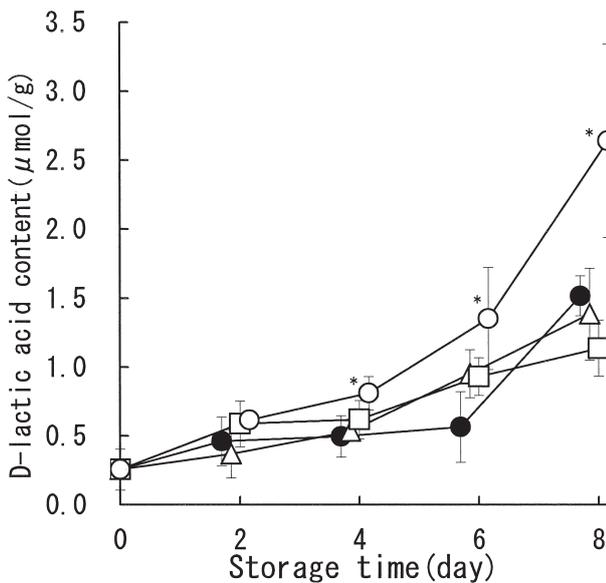


Fig. 48 Changes in content of D-lactic acid during storage at 5 °C. Each value represents the mean±S.D. of five samples. ● : O₂=100, △ : (O₂ : CO₂=80 : 20), □ : (O₂ : CO₂=60 : 40), ○ : air. *Significantly different from O₂ at the same day, p<0.01.

生菌数の変化をFig. 46に示した。生菌数は0日目で10³ (CFU/g)程度存在し、2日目に全ての区で減少した。4日目以降の生菌数は、60:40区では貯蔵中に変化は認められなかったが、その他の区では含気区、酸素区、80:20区の順で速く増加し、それぞれ8日目には、約10⁶, 10⁵, 10⁴ (CFU/g)となった。

pHの変化をFig. 47に示した。pHは0日目に7.1であったが、酸素区では6日目まで穏やかに低下し、80:20区および60:40区では4日目まで急激に低下した。8日目には酸素区、80:20区および60:40区で同じ値6.2を示した。含気区は4日目から6日目に急激に低下し8日目には他の区に比べて0.3ほど低い値であった。酸素区と他の区を比べた場合、80:20区の4日目、60:40区の4、6日目、含気区の6、8日目で顕著に低い値を示した。

D-乳酸の変化をFig. 48に示した。D-乳酸量は0日目で約0.2μmol/gを示し、貯蔵中は全ての区で増加した。80:20区および60:40区は貯蔵中徐々に増加し、8日目で1.4, 1.2μmol/gの値を示した。酸素区と含気区ではそれぞれ8日目、6日目にその増加が顕著であった。酸素区と他の区を比べた場合、含気区の4、6、8日目で倍近い高い値を示した。

ATP関連化合物の変化をFig. 49に示した。ATP関連化合物量は0日目に9.2μmol/gを示し、ATPは7.9μmol/gと全体の約86%を占めていた。ATPは60:40区、80:20

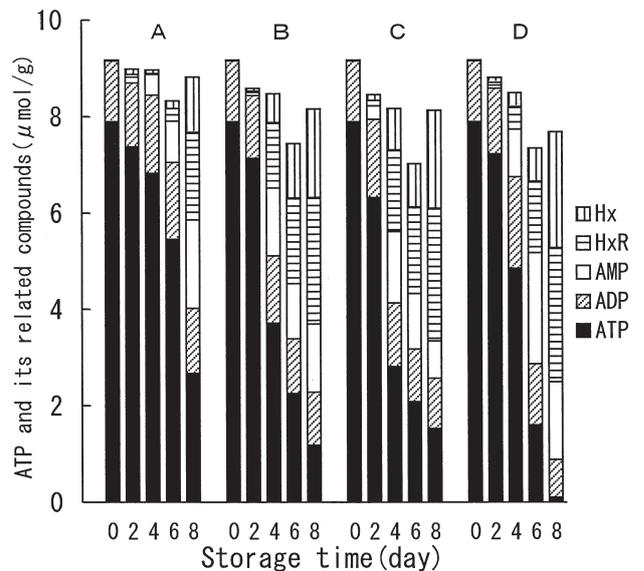


Fig. 49 Changes in content of ATP and its related compounds during storage at 5 °C. A : O₂ = 100, B : (O₂ : CO₂=80 : 20), C : (O₂ : CO₂=60 : 40), D : air.

区では4日目までの減少が著しく、それぞれ2.8, 3.7 $\mu\text{mol/g}$ の値を示し、6日目以降は徐々に減少した。酸素区のATPは6日目でも5.5 $\mu\text{mol/g}$ と他の区に比べて高い値であったが、8日目に2.7 $\mu\text{mol/g}$ まで急激に減少した。含気区のATPは4日目以降急激に減少し6日目に1.6 $\mu\text{mol/g}$ 、8日目にはほとんどなくなった。HxRとHxはCO₂を混合した60:40区、80:20区で4日目以降に急増し、酸素区と含気区ではそれぞれ8日目と6日目以降に増加した。

K値の変化をFig. 50に示した。K値は各区において2日目での変化が非常に少なかったが、4日目以降はCO₂を混合した60:40区、80:20区、次いで含気区、酸素区の順にその上昇が速かった。60:40区、80:20区では4日目にそれぞれ31, 23%と急激に上昇し、8日目には50%を越えた。含気区では4日目から6日目に急増し、8日目には60%以上となった。酸素区では、6日目まで5.1%と非常に低い値であったが、8日目には33%まで上昇した。酸素区と他の区を比べた場合、80:20区の4, 6日目、60:40区の4, 6, 8日目、含気区の6, 8日目で著しく高い値を示した。

オクトピンの結果をFig. 51に示した。オクトピン量は0日目に4.0 $\mu\text{mol/g}$ であり、2日目には各区において大きな変化はなかったが、4日目以降はK値と同様にCO₂を混合した60:40区、80:20区、次いで含気区、酸素区

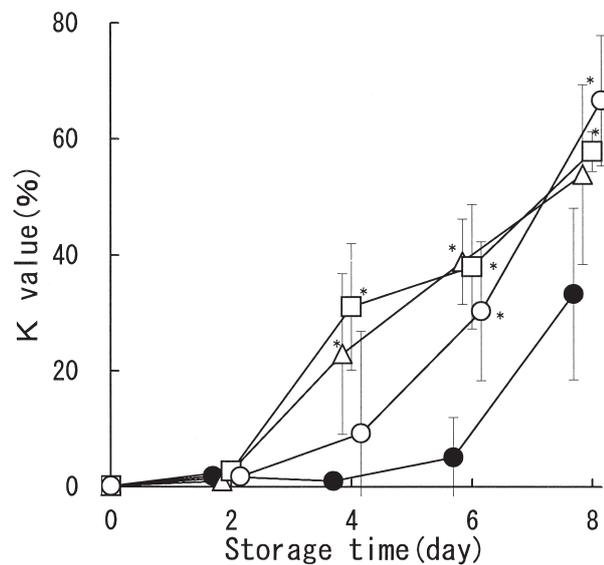


Fig. 50 Changes in K values during storage at 5 °C. Each value represents the mean \pm S.D. of five samples. ● : O₂=100, △ : (O₂:CO₂=80:20), □ : (O₂:CO₂=60:40), ○ : air. *Significantly different from O₂ at the same day, $p < 0.01$.

の順にその増加が速かった。60:40区、80:20区では4日目にそれぞれ約18, 22 $\mu\text{mol/g}$ まで増加し、8日目には30 $\mu\text{mol/g}$ を越える値を示した。含気区は4日目以降急

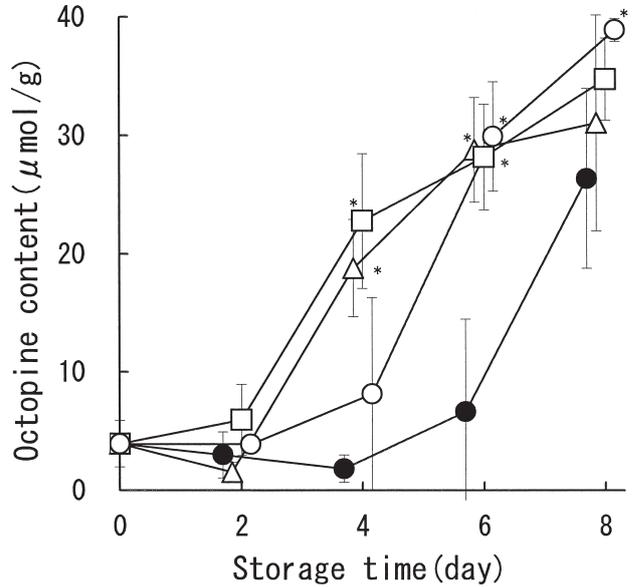


Fig. 51 Changes in content of octopine during storage at 5 °C. Each value represents the mean \pm S.D. of five samples. ● : O₂=100, △ : (O₂:CO₂=80:20), □ : (O₂:CO₂=60:40), ○ : air. *Significantly different from O₂ at the same day, $p < 0.01$.

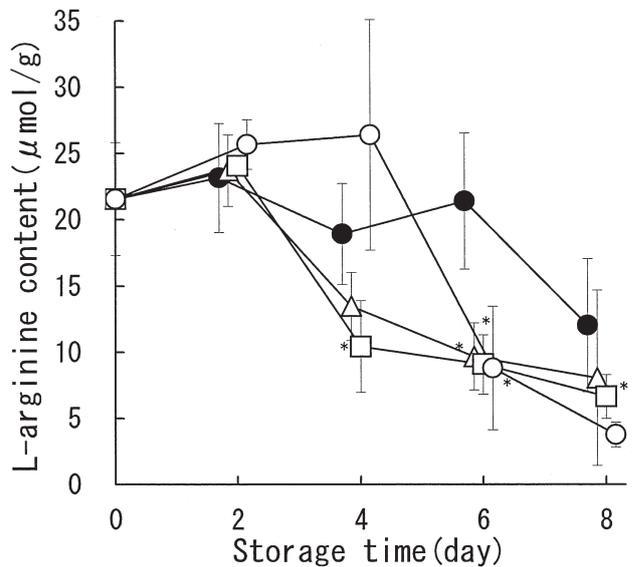


Fig. 52 Changes in content of L-arginine during storage at 5 °C. Each value represents the mean \pm S.D. of five samples. ● : O₂=100, △ : (O₂:CO₂=80:20), □ : (O₂:CO₂=60:40), ○ : air. *Significantly different from O₂ at the same day, $p < 0.01$.

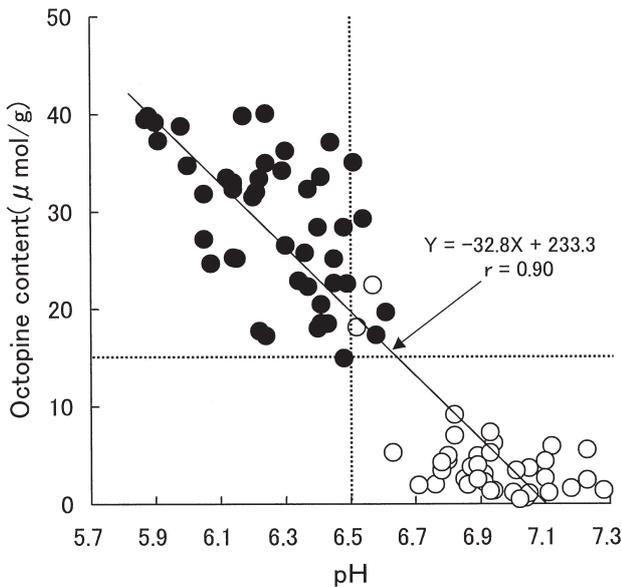


Fig. 53 Correlation between octopine content and pH in muscle during storage at 5 °C.
○ : Pre-rigor, ● : rigor.

増し6日目に約30 $\mu\text{mol/g}$ と高い値を示した。酸素区では6日目までの変化が非常に少なかったが、8日目には約26 $\mu\text{mol/g}$ まで増加した。酸素区と他の区を比べた場合、80:20区および60:40区の4, 6日目, 含気区の6, 8日目で著しく高い値を示した。

L-アルギニンの結果をFig. 52に示した。L-アルギニン量は0日目で約20 $\mu\text{mol/g}$ 存在し、貯蔵中はオクトピンとほぼ逆の変化を示した。80:20区と60:40区は2日目から4日目に約半分近く減少し、その後も徐々に減少した。含気区では4日目から6日目に急激に減少し、8日目には5 $\mu\text{mol/g}$ 以下となった。酸素区では6日目まで約20 $\mu\text{mol/g}$ の値で推移し、8日目に12 $\mu\text{mol/g}$ まで減少した。酸素区と他の区を比べた場合、80:20区の6日目, 60:40区の4, 6日目, 含気区の6, 8日目で半分以下の低い値を示した。

Fig. 53にpHとオクトピンの関係を示した。両者には負の相関関係があり、pHの低下とともにオクトピンが増加する傾向が認められた。また、pHが6.5以下、オクトピンが15 $\mu\text{mol/g}$ 以上の貝柱に硬化の発生が認められた。

考 察

CO₂とN₂混合ガス置換包装したマアジ¹⁰⁵⁾、マサバ¹⁰⁵⁾、マイワシ¹⁰⁶⁾およびサケ¹⁰⁷⁾フィレーに関する報告では、CO₂濃度の増加によって静菌効果が高まるとされている。

CO₂の静菌効果については詳細なメカニズムは解明されていないが、水に溶解したCO₂が炭酸イオンとなりpHを低下させることや、膜系酵素やTCAサイクル関連酵素の反応阻害が原因¹¹²⁾であることが報告されている。ホタテガイ貝柱の場合、Fig. 41, 47に示したようにCO₂区(100% CO₂) およびCO₂混合区(60:40区, 80:20区)では貝柱のpHが貯蔵初期に顕著に低下した。ガス組成ではFig. 44に示したとおり貯蔵2日目にCO₂濃度が低下していたことから、上記と同様の理由により生菌数増加が抑制された(Fig. 46)ものと推定される。一方、CO₂区およびCO₂混合区では、Fig. 42, 49に示したようにCO₂濃度が高いほど貝柱貯蔵中のATPの減少が著しく、それに伴う硬化発生も速かった(Fig. 39, 45)。また、CO₂区では、貯蔵中に包装容量が減少しており、貝柱中の水分にCO₂が溶解したものと思われる。従って、包装内にCO₂が存在する場合、CO₂の貝柱筋肉組織への浸透によってpHやATPの減少さらには細胞死へ影響したと考えられる。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単独または混合した場合、静菌効果は認められたが硬化発生が速まるため、品質保持には適さないことが明らかとなった。また、Fig. 39に示したようにN₂による生鮮貝柱のガス置換包装は、初期腐敗や硬化の発生が含気区に比べて速く、CO₂と同様に不適切であった。

貝柱の破断強度については、Fig. 40に示したとおりCO₂区では貯蔵2日目までに急激に低下しており、硬化発生に伴い組織構造が脆弱化したと考えられる。しかし、CO₂区では貯蔵1日目に全ての貝柱が硬化しており、前章の-3 °C 1日目に硬化した貝柱の破断強度(Fig. 19)とは異なる結果である。貯蔵温度の差や雰囲気ガス組成の違いが、硬化した貝柱の破断強度へ影響したと考えられ、今後さらに検討する必要がある。

D-乳酸は、Fig. 48に示したとおり酸素区および含気区で初期腐敗以降の増加が顕著であった。ホタテガイ閉殻筋の解糖系代謝最終産物はオクトピンとD-乳酸である⁵⁴⁾とされているが、D-乳酸の増加の程度は穏やかである。一方、ホタテガイ貝柱に細菌の増殖を抑制する抗菌剤を添加した貯蔵試験では、D-乳酸は添加区では穏やかに増加し、無添加区では急増する¹¹³⁾と報告されている。これらのことから、初期腐敗以降にD-乳酸が急増したのは細菌増殖が主因であり、D-乳酸の増加に対応して貝柱のpHも急激に低下したことを示唆するものである。また、N₂区についても含気区に比べて初期腐敗が速く、Fig. 41に示したとおりpHが顕著に低下しており嫌気性細菌の増殖が影響した可能性がある。

Hiltzら¹¹⁴⁾はカナダ産ホタテガイ(*Placopecten magellanicus*)閉殻筋を用いた氷蔵試験の中で、オクト

ピンの蓄積とpH低下がほぼ比例関係にあると述べている。今回の試験においてもpHとオクトピンの関係では、Fig. 53に示したとおり比例関係の特徴が認められたが、Hiltzら¹¹⁴⁾と異なるところは、pH6.5付近を境にオクトピンが急増し通常の貝柱(○)と硬化した貝柱(●)の2群に分けられたことである。軟体動物筋肉のオクトピン生成に関する総説(*Pecten maximus*)から得られた酵素を用いた場合、オクトピンを生成する最適pHは6.4にあるとしている¹¹⁵⁾。さらにWongsoら¹¹⁶⁾もホタテガイ [*Patinopecten (Mizuhopecten) yessoensis*]のオクトピンデヒドロゲナーゼの最適pHが6.5付近にあることを報告している。今回の試験でも貝柱のpHが6.5に低下したとき顕著なオクトピンの生成がみられた。第1節でpHが約6.5以下、K値が約20%以上になると貝柱に硬化が発生する傾向があることを述べた。オクトピンについても15 μ mol/g以上になると貝柱の硬化が認められ、貝柱の品質評価の指標となることが明らかとなった。

酸素ガス置換包装を利用した魚介類の品質保持については、マグロ切り身の肉色保持に効果があることが報告されている¹¹⁷⁾。また、畜肉でも高濃度の酸素ガス置換包装によって肉色を鮮赤色に発色させ、商品価値の向上を図る試みがなされている¹¹⁸⁾。しかし、酸素ガスは脂質の酸化を促進するため、カツオの血合肉では含気包装に比べてPOVの上昇が顕著であり¹¹⁹⁾、酸素ガス単独での使用は脂質量の多い食品には適さない。第1章でも述べたように貝柱は脂質量が非常に少ないため、この点においては問題ない。脱殻直後の貝柱を貯蔵した場合、数日間は貝柱に直接刺激を与えると一旦収縮したのち元の状態に戻る現象が観察できる。この現象から貯蔵中の貝柱の筋細胞自体はまだ生きており、刺激に対して反応したためと思われる。硬化した貝柱ではこの現象は起きないことから、貯蔵初期の段階では筋細胞自体が生きており、呼吸により酸素を消費してCO₂を排出していることが考えられる。このため、Fig. 44に示したとおり貯蔵中のCO₂増加は、貝柱の呼吸と貝柱に付着していた微生物の排出に起因するものであろう。

この時期の紋別海域表層の海水溶存酸素量は約10ppmであり¹²⁰⁾、ホタテガイが棲息する水深においても大きな変化はないと思われる。貝柱を酸素ガス置換包装した場合、貝柱の水分に含まれる溶存酸素量は相当高くなっており、棲息環境下での状態より高濃度に溶解していると思われる。このため、酸素区での貝柱は、呼吸によるATPの再生産が含気区よりも効率的に行われ、貯蔵中のATPの減少(Fig. 49)が抑制され、オクトピン(Fig. 51)の増加や硬化発生(Fig. 45)も遅れたと考えられる。また、密閉状態のため排出されたCO₂が再度貝柱水分に溶解し、

あるいは排出されずに細胞内に蓄積するCO₂によって、酸素区の場合でも貯蔵期間が長くなるとpHが低下し硬化が発生したと考えられる。酸素区で硬化した貝柱は、貝柱表面より酸素ガスの影響の少ない中心部から凹んでくる特徴が認められた。これらのことから硬化の発生要因は排出されずに細胞内に蓄積したCO₂の影響が高いと思われる。細胞内のCO₂蓄積は硬化すなわち細胞死と関連しており、細胞からのCO₂の除去やpHの低下を抑制することが硬化防止の鍵と考えられる。さらに、Fig. 45に示したとおり酸素区では含気区よりも初期腐敗が2日ほど遅れたが、これは酸素区と含気区での酸素濃度の差が細菌の発育に影響した可能性が高い。一方、高濃度の酸素によって細胞内の酵素関連の活性なども大きく変化し生命維持にマイナスに働く要因も増えていたはずであるが、効率的な酸素呼吸の方が生命活動維持に大きく影響していたと考えられる。

以上の結果から生鮮貝柱の流通には、硬化発生や初期腐敗が遅延し品質保持が通常より2日程度延長される酸素ガス置換包装が有効であった。

3.2 抗菌シートによる高品質保持

近年、魚介類の刺身やボイル加工品等において、包装の際にドリップ吸収材を使用するのが一般的となっている。ドリップ吸収材にはドリップを吸収するだけでなく、抗菌性を持たせたシートを使用し、鮮度保持を図ろうとする商品も数多く出回っている。特に、絹織物を使用した抗菌シートについては、付加価値の高いアカザエビによる鮮度保持効果が確認されている¹²¹⁾。本節では、この抗菌シートによる5℃貯蔵中における貝柱の細菌学のおよび生化学的変化さらには硬化防止について検討した。

実験方法

試料 1996年11月に北海道網走管内紋別漁場で水揚げされた地まき放流ホタテガイ(平均殻高120mm)から、貝柱(平均重量25.5g)を採取し3.3%の食塩水で洗浄後、水切りを行い試験に供した。供試貝柱をFig. 54に示したようにペーパータオル(十條キンバリー製)、抗菌シート(小林製袋製)で包装し(以下タオル区、抗菌区)、無包装の貝柱(対照区)とともに5℃に貯蔵した。これら3区分の試料を、以下の各項目について経時的に調べた。

硬化発生率の測定 各区分で貯蔵中の25個体について、2.1と同様に算出した。

pHの測定 各試験区について5個ずつ取り出し2.1と同様に測定した。

ATP関連化合物の測定 各試料は2.1と同様にサンプリングを行い第1章と同様に測定した。

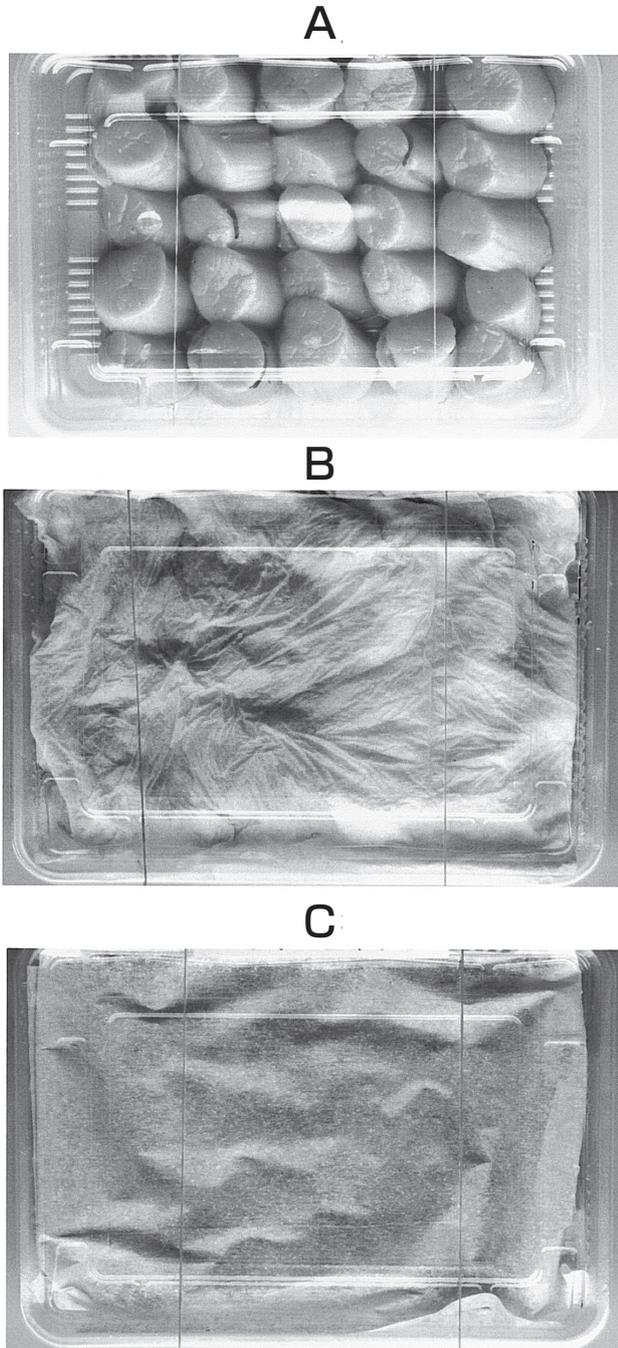


Fig.54 Scallop adductor muscle during storage at 5 °C by packaging methods. A: without wrapping, B: paper towel wrapping, C: antibacterial sheet wrapping.

生菌数の測定 藤井の方法²²⁾に従って行った。すなわち、培地はポリペプトン 5 g, 魚肉エキス 5 g, グルコース 1 g, NaCl 25 g, MgSO₄ · 7 H₂O 2.5 g, KCl 1 g を 1 L の蒸留水にて溶解後 1 N NaOHにてpHを7.5に調整し、これに寒天15gを加え、加熱溶解後、オートクレーブにて滅菌した。試料原液は、試料10gを無菌的に採取し、これに2.5%滅菌食塩水90mlを加え、ストマッキング処理し調製した。この10%乳剤を適宜希釈した後、あらかじめ48℃に冷却した培地を希釈液 1 mlに加えて混攪し、20℃ 5日間培養後、生じたコロニー数を計算して生菌数を算出した。

有意差検定 有意差検定は第2章の2.1と同様に行った。

結果

貝柱の硬化発生率の変化をFig. 55に示した。貝柱の硬化は、貯蔵3日目までは全ての試験区でその発生は認められず、対照区で4日目、タオル区で5日目、抗菌区で6日目に発生した。硬化発生率は対照区で6日目、タオル区と抗菌区で7日目に100%となった。また、全ての試験区において、硬化の発生と同時に初期腐敗と判定された。

pHの変化をFig. 56に示した。pHは0日目に7.2と比較的高く、貯蔵中においては対照と比較した場合、タオル区では若干低下が遅い傾向が認められ、有意な差はなかった。一方、抗菌区では対照に比べて明らかにpHの低下が抑制され、貯蔵中は0.1~0.3有意に高い値であった。

生菌数の変化をFig. 57に示した。生菌数は0日目で10² (CFU/g)程度と比較的少なく、貯蔵中に対照区とタオル区では増加する傾向があったが、抗菌区では貯蔵5日目までほとんど増加せず、対照およびタオル区に比べて増加が遅かった。また、図示していないが、対照区から発生したドリップ 1 ml当たりの生菌数は5日目で1.7 × 10⁴、6日目で4.1 × 10⁴、7日目で1.5 × 10⁵と貯蔵中に増加していた。

ATP関連化合物の変化をFig. 58に、K値の変化をFig. 59にそれぞれ示した。ATPは3日目までは各区に差がなかったが、4日目以降には対照区、タオル区、抗菌区の順位にATPの減少が早い傾向が認められた。特に貯蔵6日目でのATPは、対照区で6%、タオル区で20%、抗菌区で42%とその差が大きくなり、逆にAMPとHxRは対照区で最も増加した。K値は3日目まで変化はなかったが、4日目で対照区に比べてタオル区、抗菌区ともに有

意に低かった。抗菌区は6日目までK値が低い値であったが、7日目には急激に上昇し40%を超える値を示し、

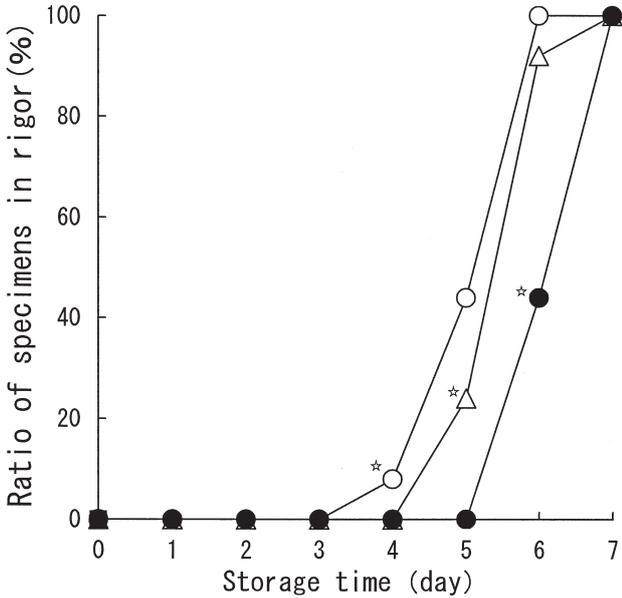


Fig.55 Changes in the ratio of specimens in rigor during storage at 5°C. ○:without wrapping, △:paper towel wrapping, ●:antibacterial sheet wrapping. ☆:evaluated as initial decomposition.

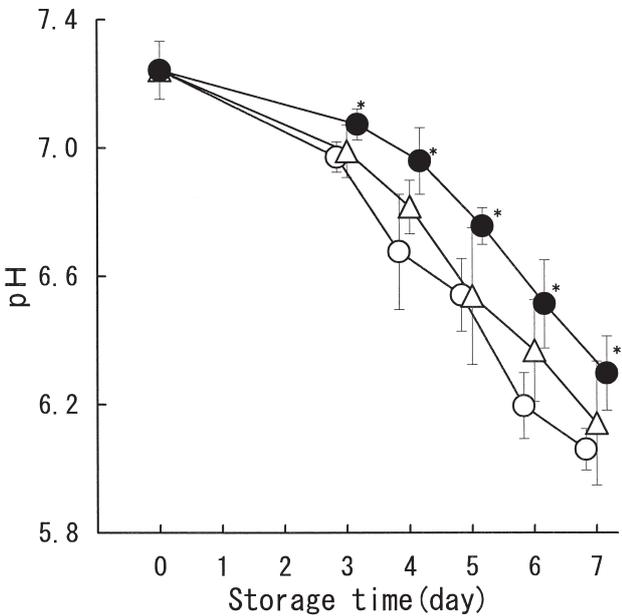


Fig.56 Changes in pH values during storage at 5°C. Each value represents the mean±S.D. of five samples. ○:without wrapping, △:paper towel wrapping, ●:antibacterial sheet wrapping. *Significantly different from without wrapping at the same day value, $p < 0.05$.

他の区との差もほとんどなくなった。

考 察

本試験で用いた抗菌シートには光半導体セラミックスと銀が用いられていた。光半導体セラミックスは、酸化還元力が高く殺菌作用があり¹²³⁾、さらに銀イオンは抗菌性があることが知られている¹²⁴⁾。それらの効果により貯蔵中の生菌数の増加を抑制したものと考えられる。一方、タオル区でも対照区に比べて初期腐敗が遅れたが、これは、貯蔵中に発生したドリップの大部分をペーパータオルが吸収しており、腐敗臭は貝柱よりもタオルのほうが強く、その中で細菌が増殖したものと考えられる。すなわち、貝柱の腐敗臭は付着した洗浄水や発生するドリップによる影響が大きいものと思われる。このため、貝柱の洗浄工程での洗浄後の水切りを低温でしっかりと行うことが重要と思われた。また、貝柱やドリップに接触するシートや包装資材に抗菌性を持たせれば貝柱の鮮度保持に有効であることが示唆された。

ATPの減少はFig. 58に示したように、対照区に比べて抗菌区で顕著に遅かった。電子水を利用した魚介類の鮮度保持試験において、ホタテガイむき身に通電処理を行うと貯蔵中のpH低下やATPの減少が抑制されると報告

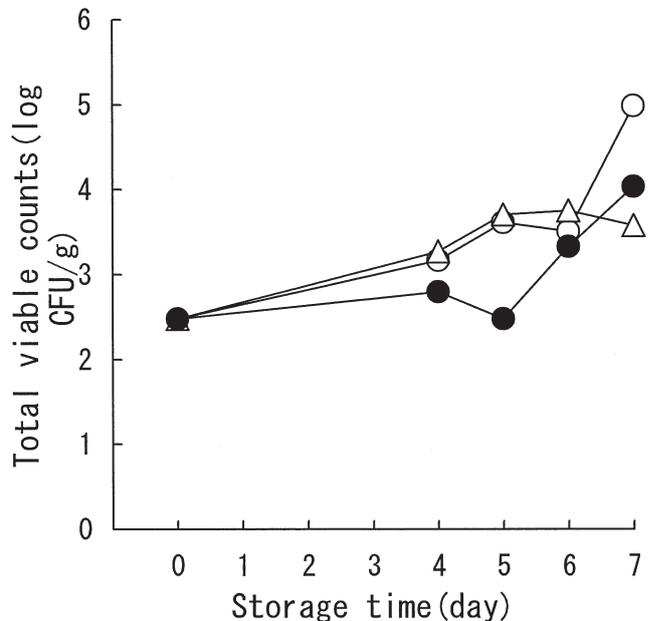


Fig.57 Changes in total viable counts of the scallop adductor muscle during storage at 5°C. ○:without wrapping, △:paper towel wrapping, ●:antibacterial sheet wrapping.

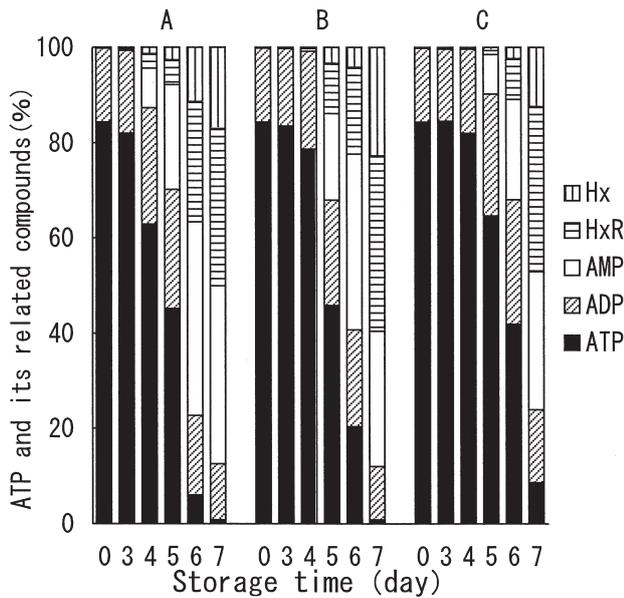


Fig.58 Changes in percentage distribution of ATP and its related compounds during storage at 5 °C. A: without wrapping, B: paper towel wrapping, C: antibacterial sheet wrapping.

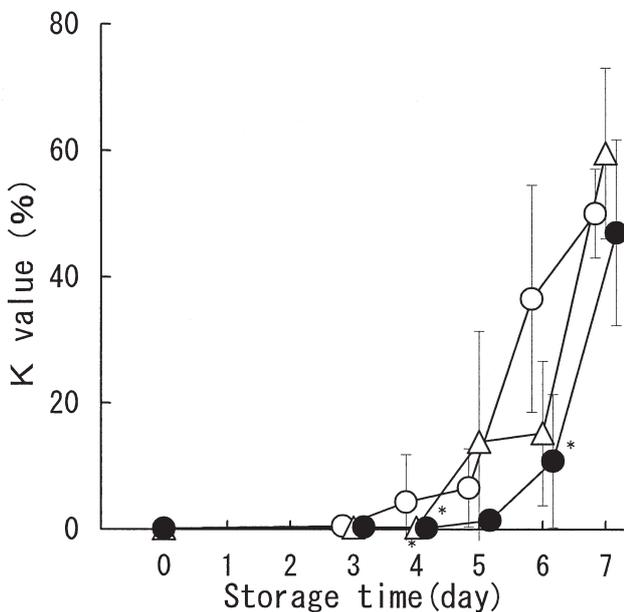


Fig.59 Changes in K values during storage at 5 °C. Each value represents the mean±S.D. of five samples. ○: without wrapping, △: paper towel wrapping, ●: antibacterial sheet wrapping. *Significantly different from without wrapping at the same day value, $p < 0.05$.

されている¹²⁵⁾が、その機構については不明である。今回の抗菌シートの場合、光半導体微粒子の酸化還元作用によって貝柱が通電された様な状態となり、pH低下の抑制やATP減少の抑制さらには硬化発生を抑制した可能性も考えられるが、そのメカニズムは通電処理と同様に不明である。今後の課題であるが、暗所における対照実験などを組み入れた実験を行うことにより、光の関与の有無程度は明らかにできるものと考えられる。前節で示したように、腐敗に伴いpHが低下するのは微生物が生産するD-乳酸の影響が大きいものと考えられた。本試験では、初期腐敗に至った段階で硬化が発生しており、D-乳酸の増加によってpHが低下し、硬化が発生したものと考えられる。抗菌シートの使用により、微生物の増殖さらにはD-乳酸の増加を抑制できれば、硬化の発生を遅延できると考えられた。

本試験では、Fig.54に示したように、抗菌シートの使用では、貝柱自体を包み込んで行った。これは抗菌シートの効力をより効果的に発揮させるための仕様であるが、実際の流通を考慮すると容器の外側から貝柱が見えることが望ましい。また、包み込みが必要でない抗菌資材としては、ワサビ抽出物を利用した抗菌シートがある。これはワサビ抽出精油（アリルイソチオシアナート）の持つ抗菌・防かび効果¹²⁶⁾によるものである。実際、ワサビ抽出物による予備試験を行ったところ、ワサビ臭が貝柱に移行するため、生で食する場合にはこのようなタイプの抗菌シートは不適であった。今回使用した抗菌シートについては、改良の必要もあると思われるが、貯蔵中の生菌数の増加やATPの減少に伴う硬化の発生も抑制しており、その有用性が明らかとなった。

第3章の要約

第3章では、ガス置換包装や抗菌シートを用いた新しい技術を利用し生鮮貝柱の貯蔵中の生化学的、細菌学および硬化発生状況について検討し、高品質保持技術を開発することを目的とした。

3.1では、生鮮貝柱のガス置換包装による品質保持について検討した。3.1.1においては注入するガスを100%CO₂、100%N₂および含気の3区分とし、5°C貯蔵中の硬化発生率、破断強度、pHおよびATP関連物質について調べた。また、3.1.2においては注入するガス組成を100%O₂、80%O₂+20%CO₂、60%O₂+40%CO₂および含気の4区分とし、5°C貯蔵中の硬化発生率、生菌数、ATP関連物質、オクトピンおよびD-乳酸について調べた。100%CO₂ではATPの減少やpHの低下が速く、貯蔵1日目ですべての貝柱が硬化した。また、20%CO₂と40%CO₂も、細菌の増殖は抑制されたが100%CO₂と同様に硬化

の発生が速く生鮮貝柱の品質保持には不適當であった。100%N₂は初期腐敗や硬化の発生が含気包装に比べて速く、生鮮貝柱の品質保持には適さないことが明らかになった。100%O₂では含気包装よりも貯蔵中の硬化発生、ATPの減少、pHの低下およびオクトピンの蓄積も同様に遅延した。また、オクトピンは15 μ mol/g以上になると貝柱の硬化が認められ、貝柱の品質評価の指標となることが明らかとなった。

3.2では、生鮮貝柱に抗菌シートおよび抗菌性を持たないペーパータオルを使用し、5℃貯蔵中の硬化発生率、生菌数、pHおよびATP関連化合物の変化について通常の流通形態の貝柱（対照区）と比較検討した。貝柱の硬

化は、対照区で4日目、ペーパータオルで5日目、抗菌シートで6日目と最も遅く発現した。生菌数は抗菌シートでは貯蔵5日目までほとんど増加せず、対照に比べて増加が遅かった。また、ペーパータオルでは、腐敗臭が貝柱よりもタオルのほうが強く、ペーパータオル中で細菌が増殖したと考えられる。pHは、対照区に比べて、抗菌シートでは明らかに低下が抑制されており、ATPの減少も同様の傾向が認められた。K値についても、対照区と比べてペーパータオルは差がなかったが、抗菌シートでは上昇が遅かった。以上の結果より、生鮮貝柱の流通にはシェルフライフが2日程度延長される酸素ガス置換包装や抗菌シートの使用が有効であると思われる。

第4章 総括的考察

近年、大都市の市場ではより高鮮度、高品質な生鮮食品に対する需要が強くなっているが、大消費地から遠い北海道は、輸送に時間や経費がかかるため、製品の価格や鮮度にも他の生産地に比べてハンディキャップを負っている。また、ホタテガイ生産量の増大にともなってホタテガイやその加工製品の価格が低下している状況にある。ホタテガイの安全性や高品質をアピールすることにより付加価値向上や消費拡大を図っていくことが重要である。ホタテガイ貝柱製品の消費拡大には消費地での鮮度、品質評価が重要な鍵と考えられるが、それらの基準は視覚による評価項目が多く、客観的な基準の策定が必要である。しかし、ホタテガイ加工製品の客観的な品質基準やこれをクリアする加工技術の開発はまだ行われていない。貝柱製品の品質的な基準を策定する上で、貝柱の成分変動を把握しておくことが重要な課題の1つである。このため、第1章ではホタテガイの原料性状や高品質な貝柱加工品製造のための適性を把握するため、貝柱の成長や一般成分およびエキス成分の季節変化について検討した。一般成分の季節変化では、1個当たりのグリコーゲンとタンパク質量は餌環境が良い春から夏にかけて増加しており、貝柱の成長のピークは夏季であることを明らかにした。また、グリコーゲンとタンパク質の無水物値には負の相関関係があり、水分とグリコーゲン量から簡易的にタンパク質量を推定できることを明らかにした。さらに両成分の負の相関関係から、貝柱の呈味や食感にはこの2成分のバランスが重要であることを示した。貝柱歩留りは夏季に高くなっており、さらに水分量も相対的に低くなるため、夏季は加熱処理や乾燥工程を伴う加工製品に向く時期であると考えられた。また、灰分は無機成分の30%以上を占めるカリウム量により大きく変動し、その変動は海水の塩分濃度が大きく関与しているものと考えられた。

オホーツク海域では春から夏にホタテガイ生息環境の水温が上昇するため、この時期ホタテガイの代謝活性が活発になり、呼吸量の増加に伴って貝柱のATP関連化合物量も増加するものと考えられた。

オクトピンは産卵時期と8月~11月まで増加しており、この時期に代謝に必要なエネルギーをグリコーゲンからも得ていたと考えられた。アルギニンについても産卵時期と10月にピークが認められた。オクトピンやアルギニンの季節変動は、産卵期など代謝活動が活発になる時期に変動しており、貝柱の代謝活動の状態を示す指標となる可能性を示した。

遊離アミノ酸量は約2000~2600mg/100gと変動し、春から夏にかけて高くなっていった。遊離アミノ酸はタウリンとグリシンで6割以上を占め、味に関連するものとして先に示したアルギニンの他にグリシン、アラニン、グルタミン酸が含まれていた。グルタミン酸は5月に特異的に高く、10月で最小となっており、この変動には産卵や餌環境などが関与していると推定されるが、現在のところ不明である。プロリンは量的には少なく、味への関与も低いと思われるが明瞭な季節変動を示しており、今後の検討が重要と思われる。呈味を有する遊離アミノ酸はグルタミン酸を除いて夏季に多いことを明らかにした。以上の結果から、貝柱の成長や呈味成分の季節変化を総合的に評価すると、紋別地域のホタテガイの旬は夏季であり水揚げが集中する時期と一致していた。また、ホタテガイの鮮度管理や加熱方法によって、呈味成分であるAMPや遊離アミノ酸量も変化するため、呈味成分を保持させる加工技術の開発が重要である。

生鮮ホタテガイの流通においては、東京など大都市向けの殻付きホタテガイは大部分が東北産であり、地理的に不利な北海道では生鮮貝柱や冷凍貝柱が主流となっている。北海道産の生鮮貝柱は本州向けには主に航空機を