

家庭規模の保存における脱酸素剤使用の有効性

杉山久仁子* 伊藤直子*
白鳥ひろみ** 渋川祥子*

Effect of Free Oxygen Absorber on the Quality in Domestic Food Storage

Kuniko SUGIYAMA*, Naoko ITOH*, Hiromi SHIRATORI**, Shoko SHIBUKAWA*

The effects of free oxygen absorber (FOA) on the quality in domestic food storage were investigated for the purpose of clarifying the availability. Seven kinds of fishes and two kinds of oily foods were chosen as samples. Some samples were stored in plastic containers at 3°C and some were in bags of airtight film at -20°C. Physical and chemical properties of samples were measured and sensory evaluations about appearance, odor and taste of both raw and cooked samples were performed.

As results of fishes' storage at both temperatures, packaging with FOA significantly delay the fat oxidation of fish surface. But at 3°C it didn't have the effect of the preservation of the freshness of fishes. At -20°C there were not significant differences in the sensory evaluations of samples cooked after storage. As the quantity of food at one time storage at home is small, it is necessary to consider the cost of the FOA and the package material in the availability of FOA in domestic food storage. About the two foods except for fish, there was no difference in the fat oxidation of food surface, therefore the necessity of using FOA was not recognized.

Keywords : Free oxygen absorber, Fish's storage, Refrigeration, Freezing, Fat oxidation

家庭規模で脱酸素剤を食品保存に使用することの有用性を確認し、その可能性を検討することを目的とした。試料には、魚7種と油脂を多く含む食品2種を用い、成形容器に入れて3°Cおよび非通気性フィルム包装で-20°Cで保存した。保存後、鮮度低下の理化学的測定、生の状態及び加熱調理後の官能検査を行い、色および臭い、味について調査した。

魚の保存では両保存温度ともに、脱酸素剤封入による効果は、魚肉表面の脂質酸化の抑制において顕著であることが確認された。冷蔵保存では腐敗の抑制および生きの良さの保持には効果が認められなかった。冷凍保存では、保存後加熱して食したときの評価にはっきりとは差が認められなかったことや、家庭規模では一度に保存する食品の量が少量であることから、脱酸素剤や包材のコストを合わせて検討する必要がある。他の2種の食品に関しては、表面の脂肪の酸化度にも保存条件による差は認められず、脱酸素剤を使用する必要性は認められなかった。

キーワード : 脱酸素剤、魚の保存、冷蔵、冷凍、脂質酸化

* 横浜国立大学教育学部 (〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台156) : Faculty of Education, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa, 240 ** 現三菱電機(株)静岡製作所 (〒422 静岡県静岡市小鹿3-18-1) : Shizuoka Factory, Mitsubishi Electric. Co. Ltd., 3-18-1, Kojika, Shizuoka-shi, Shizuoka, 422

1. 緒言

食品貯蔵中の変敗には、酸素が強く関与していることから、食品の品質保持のために酸素除去の方法として、ガス置換や真空パック包装や、脱酸素剤を封入した包装が行われている。特に脱酸素剤については酸素の除去能力が高く、使用方法が簡便であるために様々な食品に利用されるようになってきている。脱酸素剤が使用されるようになった当初は、おもに菓子類など加工食品の常温での保存に利用されていたが、現在では生鮮食品の冷蔵や冷凍保存にも利用されている。

水産製品における脱酸素剤の利用に関する研究は、サケ¹⁾、マサバおよびクロマグロ²⁾、マイワシ³⁾、すじこ⁴⁾、ウナギの白焼⁵⁾、半乾製品⁶⁾、乾製品⁷⁾、はんぺん⁸⁾と多く脱酸素剤による鮮度保持効果が報告されているが、これらの研究は主に流通段階での使用を目的とした研究であり、冷蔵および氷温温度での研究が多く、冷凍温度での研究は少ない。また、保存後の水産製品を食する際には加熱調理を行うことが多いが、保存中の臭いや色の変化は調理される前の状態でしか調べられていない。

本研究では、流通段階では脱酸素剤の有効性が一般に認められているにもかかわらず、家庭規模での使用がほとんど進んでいないことに着目し、脱酸素剤を家庭規模で使用することの有用性を確認し、その可能性を検討することを目的とした。試料には、高度不飽和脂肪酸を多く含み、鮮度の低下が早く、適切な保存方法の検討が重要であると考えられる魚と、油脂を多く含む食品を用い、冷蔵保存と冷凍保存にわけてそれぞれの保存法での有

効性を調べた。なお、保存後の試料は鮮度低下の理化学的測定、生の状態及び加熱調理後の官能検査を行い、色および臭い、味について調査した。

2. 実験方法

2.1 冷蔵保存

2.1.1 試料

試料にはイワシ、サンマを用いた。試料は横浜市内の鮮魚店から鮮度の良いものを購入した。イワシは手開き、サンマは3枚におろし試料とした。

2.1.2 保存方法

Fig. 1に示す脱気用密閉容器 (Vacu Products (Holland)) に試料をいれ蓋をしたのみの含気包装のものを対照区試料、さらにポンプで脱気したものを脱気区試料、速効性タイプの脱酸素剤 (日本曹達 セキュールBP-1000) をいれ、さらにポンプで脱気したものを脱酸素区試料とした。脱気は容器付属のポンプを20回上下させて行った。これら3条件

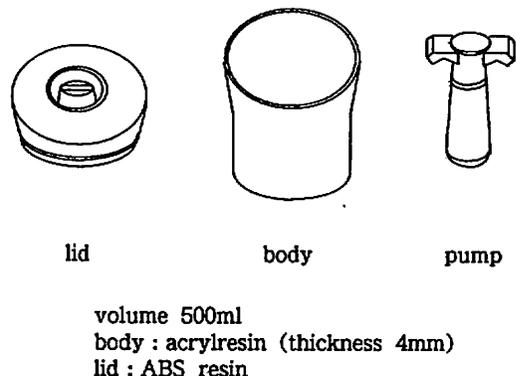


Fig. 1 Sample container for refrigeration storage

を家庭用冷凍冷蔵庫（松下電器産業 NR-F40SP1-W）の約3℃の冷蔵庫で1~7日間保存した。なお、脱酸素区試料については、空気もれをチェックするために酸素検知剤（日本曹達 セキュールK）を封入した。この検知剤は酸素濃度0.1%以下でピンク、0.1~1%で薄紫、1%以上で青色に変色すると言われている。試料は容器に1枚ずつ入れ、一定期間保存後に以下に示す測定を行うために、測定を行う保存日数分の試料をあらかじめ用意し保存した。

2.1.3 測定項目

(1) 容器内ヘッドスペース中の空気組成

保存容器の蓋に取り付けた空気の出し口から、シリンジを用いて容器内のガスを1ml採取し、ガスクロマトグラフ（GC）法により、酸素、二酸化炭素の濃度を測定した。なお、脱気区および脱酸素区試料については、容器内が減圧になっているため、窒素を導入して常圧に戻してからサンプリングした。それぞれの測定条件を以下に示す。

(a) 酸素濃度

GC装置は島津 GC-4Bを用い、分析条件は、カラム：3mmφ×2000mm、カラム充填剤：Molecular sieve 13x (60/80 mesh)、カラム温度：室温、キャリアガス：水素、30ml/min、検出器：Thermal Conductivity Detector (TCD) とし、データ処理は島津クロマトパック C-RIAを用いた。標準は空気中の酸素とした。

(b) 二酸化炭素濃度

二酸化炭素は水素添加のラネーニッケル触媒 380℃を通して還元し、メタンのかたちで検出した。GC装置は島津 GC-4Bを用い、

分析条件は、カラム：3mmφ×2000mm、カラム充填剤：Porapak Q (60/80mesh)、カラム温度：80℃、キャリアガス：窒素、30ml/min、検出器：Flame Ionization Detector (FID) とした。標準は、窒素充填した容器に二酸化炭素を濃度1000ppmになるよう注入したものとした。

(2) 臭気成分の測定

魚臭成分として揮発性含硫化合物としてジメチルサルファイド、腐敗臭の原因となるアンモニウムイオン、なまぐさ臭であるトリメチルアミン濃度を測定した。それぞれの測定条件を以下に示す。

(a) ジメチルサルファイド (DMS) 濃度

保存容器中のヘッドスペースからシリンジを用いてガスを1ml採取し、GC法で測定した。GC装置は島津 GC-4CM PF型を用い、分析条件は、カラム：3mmφ×1000mm、カラム充填剤：Silicone OV-101 2% Chromosorb WHP (100/120 mesh)、カラム温度：室温、キャリアガス：窒素、30ml/min、検出器：FIDとし、データ処理は島津クロマトパック C-R6Aを用いた。標準はアセトン10ml、DMS10μl、ジメチルジサルファイド (DMDS) 10μlを混合し、10ml採取し、1Lの真空管に入れ窒素ガスを加えたものとした。

(b) アンモニウムイオン濃度

保存容器内にイオン交換水5ml入れ、水が容器内全体と魚の表面にいきわたるようにした後、水をろ過し、容器内の揮発量と魚の表面への付着量測定の試料とした。また、前述の処理を行った後の魚から直接抽出し、魚肉中の含有量の測定試料とした。抽出方法は以下の通りである。魚をクッキ

ングカッター（小泉成器）で20秒間摩砕し、0.5gを秤り取り、イオン交換水5mlを加え、3分間ホモジナイザー（柴田科学機器工業）で押しつぶし、抽出液をろ過した。残渣に再びイオン交換水を5ml加え、抽出を繰り返し、約10mlの抽出液を得た。採取された溶液にイオン交換水を加えて10倍に希釈し、アンモニウムイオン濃度をイオンクロマトグラフ法により測定した。測定装置は島津 液体クロマトグラフ LC-6Aを用い、分析条件は、導入量：20 μ l、カラム：Shim-pack IC-C1、カラム温度：40℃、移動層：5mM 硝酸、流速：1.5ml/min、検出器：島津CDO-6Aとし、データ処理は島津クロマトパックC-R3Aを用いた。

(c) トリメチルアミン濃度

測定試料の調製方法はアンモニウムイオン濃度測定時と同じ方法を用いた。試料を2 μ l 採取し、GC/MS-SIM法で分析した。GC/MS装置は島津 LKB-9000を用い、分析条件は、カラム：3mm ϕ \times 2000mm、カラム充填剤：Chromosorb 104、カラム温度：160℃、キャリアガス：ヘリウム、20ml/min、設定質量数：58とした。標準溶液はイオン交換水10mlにトリメチルアミン水溶液（28%、東京化成工業）を1 μ l 混合したものとした。

(3) K値

K値の測定は、鮮度計（オリエンタル電気KV-202）を用いて酸素電極法で測定した。試料の調整および測定方法は、大橋ら¹⁰⁾の報告する方法に従い、トリクロロ酢酸による抽出と複合酵素キット（オリエンタル酵母 K1 キット）を使用した。

(4) 脂肪酸量

それぞれの試料をクッキングカッターに入れ摩砕し、ホモジナイザーに移してジエチルエーテルを加えて粗脂肪の抽出を行い、この抽出液からエーテルを除いて得られたものを粗脂肪とした。さらに、粗脂肪に0.5N水酸化カリウム・アルコール溶液を加えて40℃で30分ケン化し、1N塩酸で中和した後100℃で溶媒を除去し、メタノール、濃硫酸、エーテルを加えメチルエステル化した。得られた脂肪酸のメチルエステル5 μ l を用いてガスクロマトグラフ法で分析した。GC装置は島津GC-4Bを用い、分析条件は、カラム：OV101 ステンレス製3mm ϕ \times 1000mm、カラム充填剤：Chromosorb WHP (100/120 mesh)、カラム温度：140℃、キャリアガス：窒素、30ml/min、検出器：FIDとし、データ処理は島津クロマトパックC-RIAを用いた。なお、充填カラムを用いた分析法では分離できない脂肪酸があるため、キャピラリーカラムを用いた分析も行った。装置はHewlett Packard 5890 Series GCを用い、分析条件は、カラム：J&W ヒューズドシリカキャピラリーカラム DB-23、カラム温度：80℃ \rightarrow 10℃/min \rightarrow 160℃ \rightarrow 5℃/min \rightarrow 240℃、キャリアガス：窒素、注入口圧力：50kpa、検出器：FIDとし、データ処理は島津クロマトパックC-R6を用いた。

(5) 表面の色

試料を白画用紙の上に置き、照度550ルクスにて画像解析装置（日本アヴィオニクス SPICCA）に入力し、R値及び一部の試料ではG値の分布および平均値を求めた。

(6) 官能検査

検査方法は順位法を用い、赤みの強さ、新鮮そうな色、生臭さ、干物臭さ、においの強さ、においの不快さ、総合的鮮度の7項目について調べた。なお、においに関する項目については、試料が見えないようにアルミホイルで蓋をし、上部の穴からにおいを判断させた。パネルは横浜国立大学教育学部調理学研究室教員および学生9名とした。なお、有意差の検定はクレーマーの検定表¹⁾を用いた。

2.2 冷凍保存

2.2.1 試料

試料には冷蔵保存実験と同様にイワシとサンマ、およびハマチ、カツオ、サバ、サケ、アジの干物を用いた。ハマチは活魚を他の魚は鮮度の良いものを横浜市内の鮮魚店から、干物は三浦市内の干物製造業者から購入した。イワシは手開きにし、干物以外の他の魚については3枚におろし適当な大きさの切り身にし試料とした。また、油脂を多く含む食品として油揚げ、さつま揚げを横浜市内で購入し用いた。

2.2.2 保存方法

保存は、家庭用プラスチックフィルム(低密度ポリエチレン厚さ0.02mm)に入れ含気包装したものを対照区試料、非通気性フィルム(東洋アルミニウム ナイロン0.015mm、アルミ箔0.007mm、ポリエチレン0.040mmのラミネート)の袋に速効性タイプの脱酸素剤(日本曹達 セキュールCX-1000)と共に入れ密封したものを脱酸素区試料とし、以上2条件を家庭用冷凍冷蔵庫(東芝 GR-231ASA)の約-20℃の冷凍庫で1~4か月間

保存した。なお、脱酸素区試料については、空気もれをチェックするために酸素検知剤(日本曹達 セキュールK)を封入した。試料は袋に2切れずつ入れ、一定期間保存後に以下に示す測定を行うために、測定を行う保存日数分の試料をあらかじめ用意し保存した。

2.2.3 解凍方法

試料は実験を行う15時間前に冷凍庫から取り出し、約3℃の冷蔵庫内で自然解凍した。

2.2.4 調理方法

(1) 魚類

電気オーブン(松下電器産業 NB-6603)で、上下ヒーター、こげめ用の石英管ヒーターをつけて250℃に設定し、庫内中段で天板に保存条件の異なる試料を一つずつ載せ14分間焼いた。この間3分30秒で天板の向きを変え、7分で魚を裏返し、10分30秒で天板の向きを変え均一に焼けるようにした。

(2) 油揚げ

醤油15ml、みりん15ml、水120mlの調味液を鍋にいれ沸騰させ、油揚げを入れる。20秒間で裏返し、さらに20秒間煮た後、ざるに上げ汁気を切った。

2.2.5 測定項目

イワシ、サンマについては冷蔵保存同様K値、脂肪酸量の測定および生の状態での官能検査を行い、他の試料についてはTBA値、色の測定と生および加熱調理後の官能検査を行った。なお、さつま揚げのTBA値については、今回採用した方法では測定が困難であったため省略した。

(1) K値

2.1.3 (3) と同様に行った。

(2) 脂肪酸量

2.1.3 (4) と同様に行った。

(3) TBA 値

試料約10gを採取し、内山ら¹²⁾の方法に従い、抽出液(0.1% EDTA、0.1%ピロガロールを含む7.5%トリクロロ酢酸水溶液)20mlを加え、ホモジナイズした後、3000rpmで10分間遠心分離を行い、上澄を得た。上澄10mlに0.02Mチオバルビツール酸水溶液を加えて攪拌し、20分間沸騰浴中で加熱後、流水で3分間冷却し分光光度計(島津製作所 スペクトロニック 20A)で530nmにおける吸光度を測定した。

(4) 色

2.1.3 (5) と同様の方法で行った。ただし、データ入力の際の照度は色の変化が観察しやすいように試料により下記のように決めた。ハマチ、油揚げ、さつま揚げは260、サバ、干物は350、サケ440、カツオ470ルクスとした。

(5) 官能検査

2点嗜好試験法で行い、生の状態では赤みの強さ、新鮮そうな色、干物臭さ、においの強さ、においの不快さ、総合的鮮度の6項目を、加熱調理後については味覚検査を行い、においの良さ、おいしさ、身がしっとりしているかの3項目を調査した。なお、魚以外の試料については、生の状態での検査項目中、干物臭さ、赤みの強さを除き、色の濃さを加え5項目で行った。また、さつま揚げは生のままで味覚検査に供した。

3. 実験結果

3.1 冷蔵保存

冷蔵保存実験では市販の気密性の高い脱気用保存容器を使用し魚を保存した。この容器では付属のポンプで脱気することによって簡単に容器内の酸素濃度を低下させることができる。本実験では、脱酸素剤の有効性を調べるために、蓋をしただけの試料とポンプによる脱気を行った試料を、脱酸素剤を入れた試料と比較した。なお、脱酸素剤を使用した脱酸素区では容器内の酸素が除去されるまでの時間を短縮するために、脱気区同様にポンプで脱気を行った。

冷蔵保存実験はイワシとサンマを試料として実験を行ったが、2種の魚における結果は同様の傾向であったため、サンマにおける結

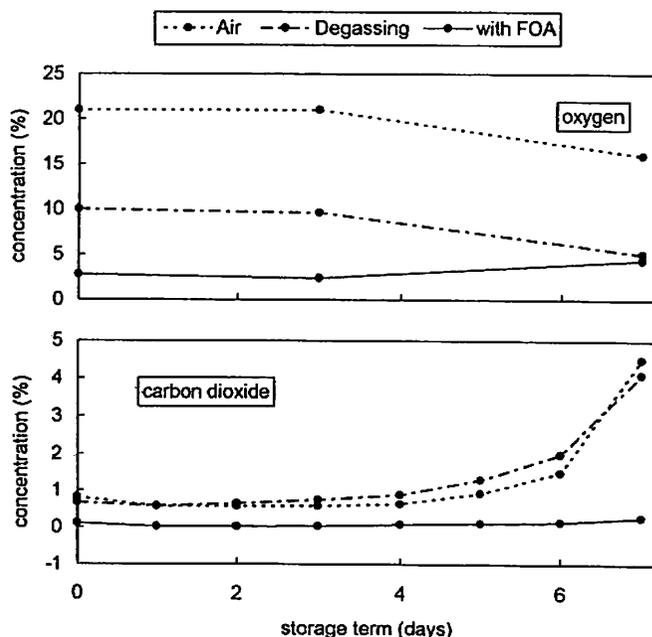


Fig. 2 Changes in concentration of headspace gases inside container during storage of pacific saury at 3°C

果を中心に示す。

保存容器内の気体組成の変化を知るため、酸素濃度及び、二酸化炭素濃度を測定した結果をFig. 2に示す。試料を容器に封入後数時間の時点では、酸素濃度は対照区で通常の大気中同様約21%、脱気区は約10%、脱酸素区は約3%であった。保存中の変化は保存後期に対照区、脱気区で酸素濃度の減少が認められた。これは保存中に酸化等が起こり酸素が消費されたためと考えられる。一方、二酸化炭素濃度は保存後期に、対照区、脱気区において増加がみられた。これらの気体組成の変化は微生物の繁殖によるものと考えられる。

魚の臭気性成分については、DMSは保存期間中に一定の変化は認められなかった。アンモニウムイオン、トリメチルアミンについては、保存期間の経過にともない魚肉中含有量、揮発量と魚肉表面の付着量ともに増加しており、腐敗が進んでいることが確認されたが、保存条件による顕著な差は認められなかった。DMSは、容器内ヘッドスペース中の空気を採取して測定したため、容器の表面に付着していたことも考えられる。これらの値からは脱気、脱酸素の効果を確認することはできなかった。

また、鮮度の尺度として測定したK値は保存前でイワシ、サンマともに10~20%と鮮度が高く、約1週間の保存でいずれの保存条件においても50~60%に上昇したが、保存条件間の差は認められなかった。

次に、脂肪の劣化度を知るために脂肪酸を測定した結果をFig. 3に示す。この測定は魚

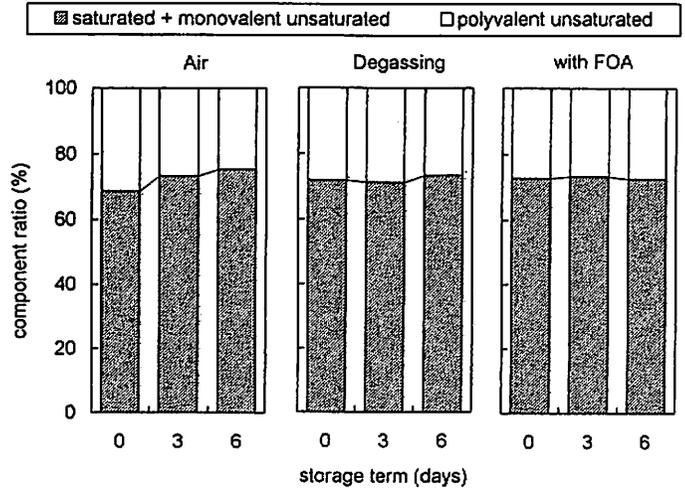


Fig 3 Changes in component ratio of saturated fatty acid and unsaturated fatty acid in pacific saury during storage at 3°C

肉の切り身の表面部分から採取したサンプルについての値である。脂肪酸含量は個体によってばらつきがあるため、脂肪酸の組成比に換算して保存中の変化を示した。なお、1価の不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸との分離が困難であるため、飽和脂肪酸および1価の不飽和脂肪酸を加算した量と2価以上の不飽和脂肪酸量との組成比とした。対照区では保存期間の経過につれて多価不飽和脂肪酸が減少していたが、脱気区や脱酸素区ではその変化が極小さいものであった。このことから酸素濃度が低い保存方法では魚肉表面部分の酸化が抑えられていたと考えられた。

次に脂肪酸の中でも生理作用が注目されているエイコサペンタエン酸 (EPA)、ドコサヘキサエン酸 (DHA) の測定結果をFig. 4に示す。保存前の含有量に対する残存率で示した。対照区でのEPA、DHAは脱気区や脱酸素区と比較して残存率が低いことがわかった。なお、保存3日目に観察された残存率の

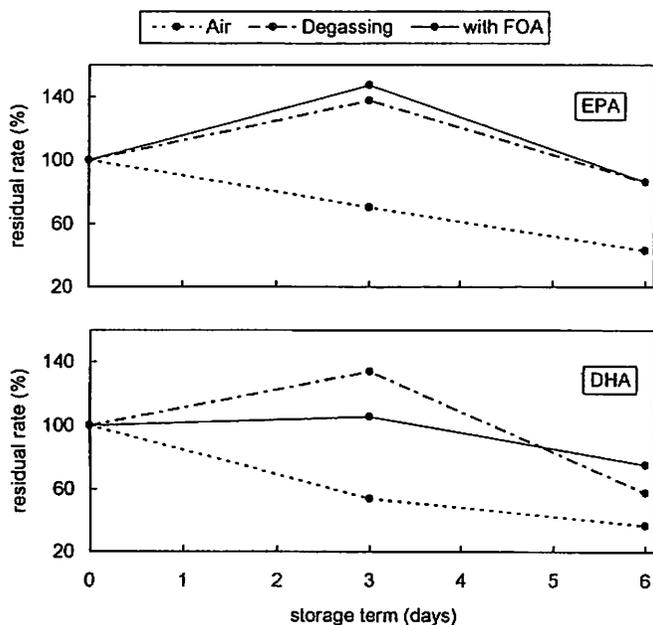


Fig. 4 Changes in concentration of EPA and DHA in pacific saury during storage at 3°C

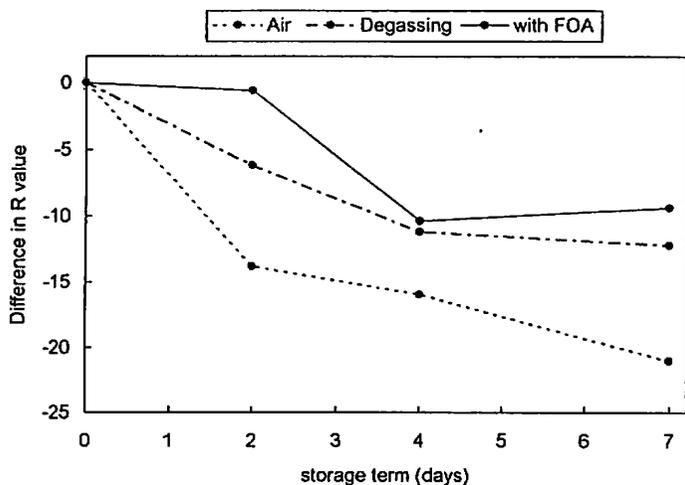


Fig. 5 Changes in surface color of pacific saury during storage at 3°C

増加についてはその原因が明らかでなく、今後の研究課題である。

次に表面の色の測定結果をFig. 5に示す。表面の色の赤味を示すR値の平均値を測定し、保存前と保存後のR値の差を色の変化量として示した。R値は値が高くなるほど赤みが強いことを示すため、保存期間が長くなるほど、赤みが失われていたことがわかる。これはミオグロビンが酸化されメトミオグロビンになったためと考えられる。この測定では、ばらつきが大きく保存条件間の有意差は認められなかったが、脱酸素剤試料は他の保存条件のものよりR値の変化が少なく、赤みが保たれる傾向がみられた。

次に生の状態での外観と臭いに関する官能検査の結果をFig. 6に示す。この表中クレマーの検定表の数値の範囲から外れたものが有意差があると判断される。その結果、脱酸素剤保存の魚は有意に干物臭さが抑えられ、臭いも弱く、赤みが強く、新鮮そうであり、そして総合しても新鮮そうであると判断されていた。一方、空气中保存は臭いが強く、赤みが弱く、新鮮そうな色ではなく、総合して最も新鮮ではないと判断されていた。また、保存期間が長くなると、さらに他の項目においても有意差が認められ、脱酸素剤保存が空气中保存よりも好まれていた。この官能検査は3回行いすべての結果にこの様な傾向がみられた。

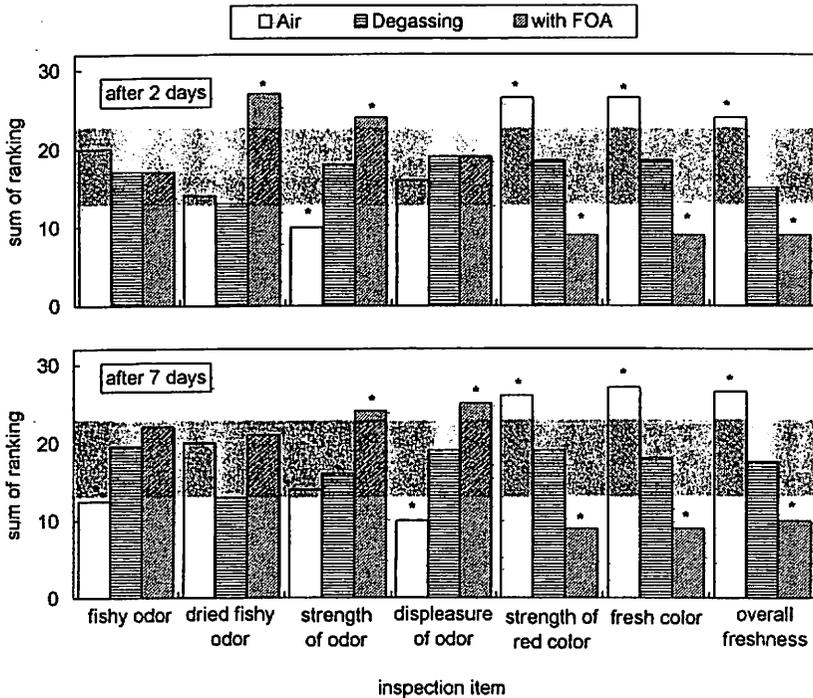


Fig. 6 Sensory scores of pacific saury during storage at 3°C (n=9)
 * ; significant at 5% level
 [shaded area] ; the range of Kramer's test table

3.2 冷凍保存

冷凍保存では、家庭用冷凍冷蔵庫の容量や保存容器の耐性などから、袋に試料を入れ保存した。冷蔵保存の場合とは異なり、袋と試料がほぼ密着しており、袋内の空気組成を測定することは困難であったため、測定を行わなかったが、脱酸素区で保存終了時に酸素検知剤の色がピンク色であったことから判断すると、十分酸素濃度は低い状態であったと考えられる。

3.2.1 イワシ、サンマ

まず、冷蔵保存と同様イワシ、サンマを用いてK値、脂肪酸含量の測定、生の状態での官能検査を行った結果を示す。

魚のK値をイワシ、サンマで測定した結果をFig. 7に示す。K値は冷蔵保存と同様、保

存期間の経過にともない上昇したが、両魚ともに脱酸素区の方が対照区に比べてK値の変化が抑えられていた。

脂肪酸量の測定では、組成比には保存条件による明らかな差は認められなかった。エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸測定の結果をFig. 8に示す。EPA、DHAともに、対照区の方が脱酸素区よりも常に値が低く、このことから酸素濃度を低くして保存することはEPA、DHAの減少を抑えることに効果があると言える。

生の状態において、外観について官能検査を行った結果をFig. 9に示す。75日間の保存において有意な差は認められなかったが、脱酸素区の方が対照区に比べてにおいが弱く、赤身が強く、新鮮そうな色であり、においお

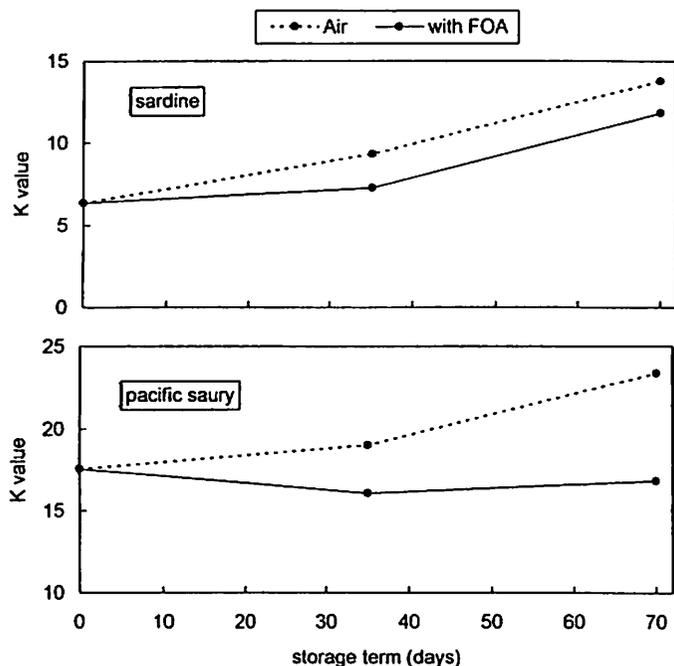


Fig. 7 Changes in K value in pacific saury and sardine during storage at -20°C

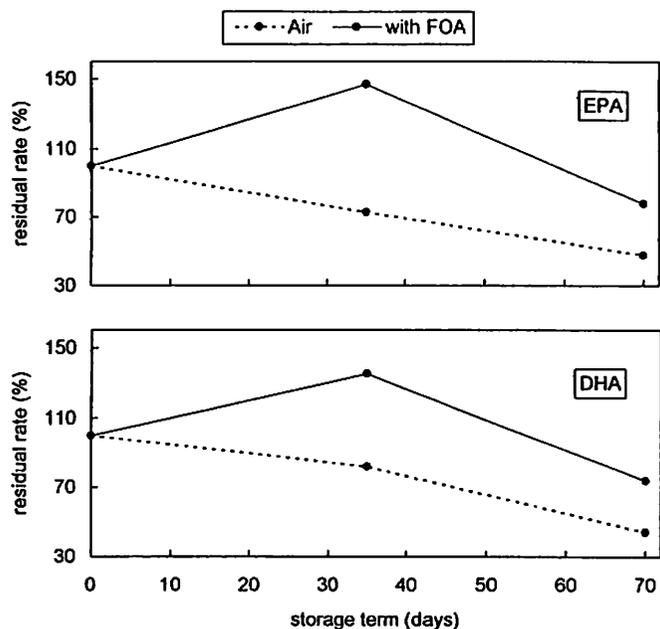


Fig. 8 Changes in concentration of EPA and DHA in pacific saury during storage at -20°C

よび外観を合わせて新鮮そうであると判断された。脱酸素保存では、赤色の退色とにおいの発現が抑えられていたものと考えられる。

3.2.2 他の魚および油脂を含む食品

サンマ、イワシを試料とした実験により、冷凍保存における脱酸素剤使用の効果が明らかになったが、このことは脂肪の酸化と表面の色の退色を抑制する効果であると考えられる。そこで、試料を他の種類の魚（ハマチ、カツオ、サバ、サケ、アジの干物）および油脂を多く含む食品に広げ、脂肪の酸化の程度を知るための簡易な測定方法としてTBA値を、表面の色の変化を客観的に測定する方法として画像処理装置を用いた色の測定を行った。なお、官能検査は、一般に食品を冷凍保存した後、加熱を行ってから食することが多いため、生および加熱後の官能検査を行った。

まず、ハマチのTBA値の結果をFig. 10に示す。保存期間とともに値が上昇したが、脱酸素区では対照区よりも値が低く酸化が抑えられていた。他の魚でも同様な傾向が認められたが油揚げについては保存条件の差は認められなかった。これは、揚げ油に酸化防止剤が添加されていたためではないかと考えられる。

表面の色についてはいずれの魚においても、脱酸素区の方が赤みが強い傾向が認められた。赤みの違いを

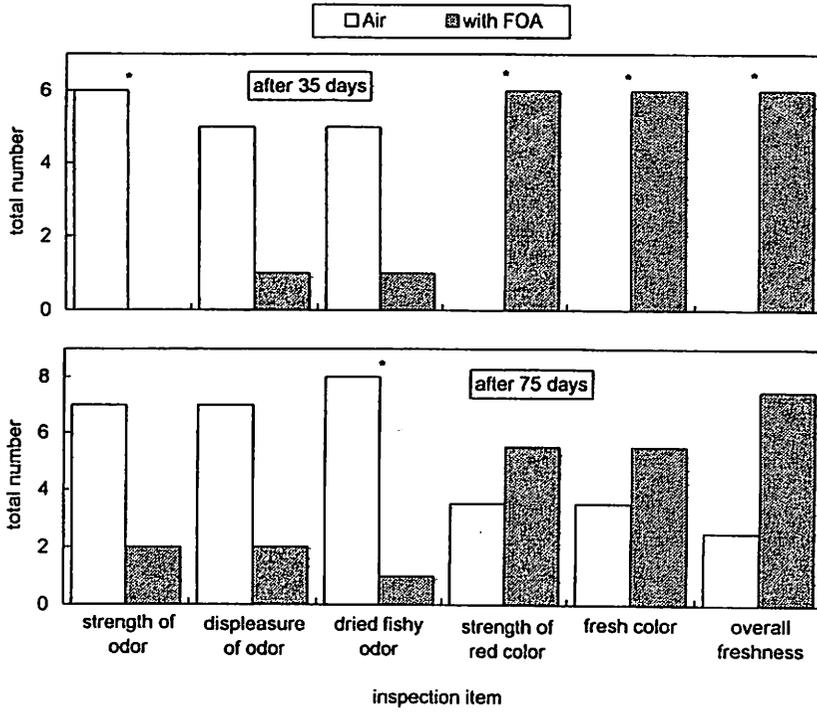


Fig. 9 Sensory scores of Pacific saury during storage at -20°C (n = 6 (35days), n = 9 (75days))
* ; significant at 5% level

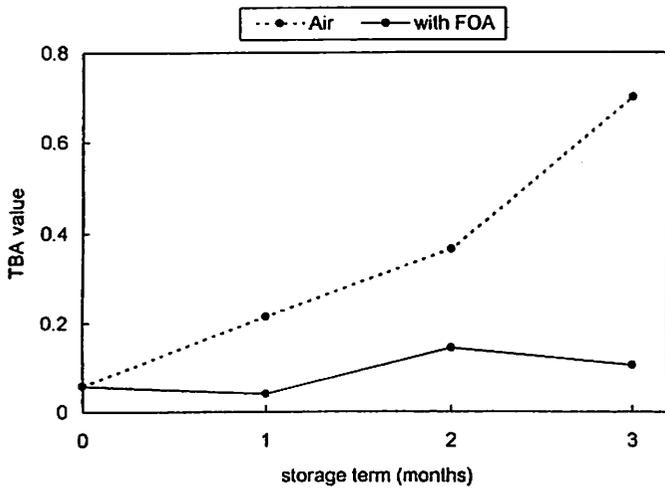


Fig. 10 Changes in tiobarbituric acid value (TBA value) of yellowtail during storage at -20°C

画像処理装置でR値として測定した結果においても、冷蔵保存の結果と同様、脱酸素区の方がR値の変化が抑えられており、赤みが保たれていることが確認された。なお、油揚げおよびさつま揚げに関しては保存期間が進むにつれG値が減少し、色が濃くなっていたが、保存条件間の差は認められなかった。

次に、カツオでの官能検査の結果をFig. 11に示す。上図は、生でのにおい、外観についての質問項目、下図は加熱調理後の食べたときの評価に関する質問項目である。生の時のにおい、外観については有意差が

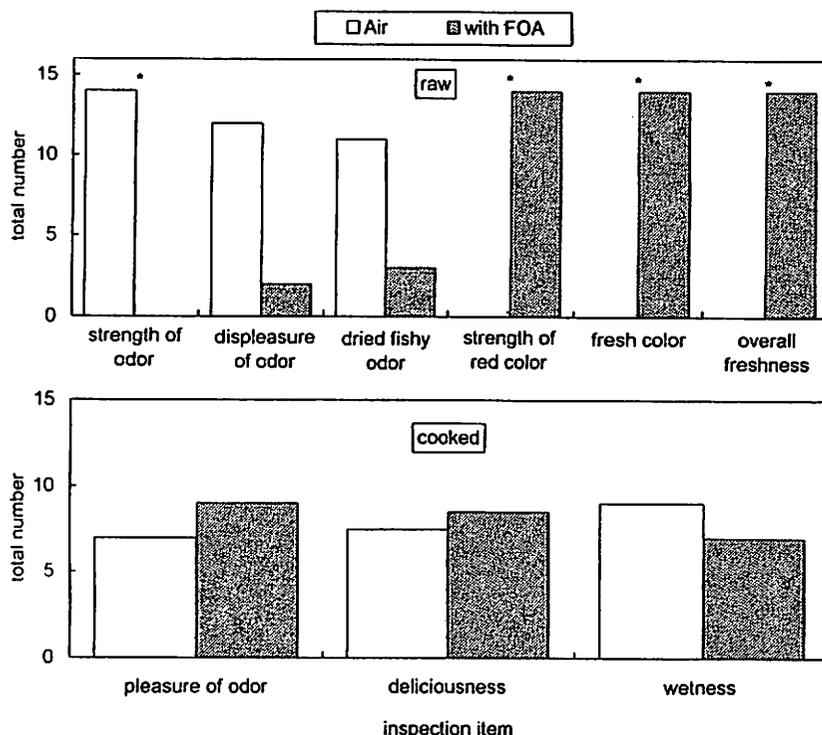


Fig. 11 Sensory scores of raw skipjack and cooked one after storage of 2 months at -20°C ($n=14$ (raw), $n=16$ (cooked))
* : significant at 5% level

認められ、脱酸素区の方が臭いが弱く、新鮮そうであると判断された。加熱調理後の食べたときの評価については有意差は認められなかったが、脱酸素区が好まれる傾向にあった。

次に、他の魚も合わせて官能検査の結果を一覧表にしたものをTable 1に示す。生の状態での外観についてはほとんどの魚に有意差が認められ、脱酸素剤による効果が認められた。においについてもサケを除いて有意差が認められ、有意差が認められないものも対照区の方がにおいが強いという傾向にあった。

また、加熱調理後の食べた時の評価については保存条件間に有意差はほとんど認められ

なかったが、ハマチ、カツオ、サバ、干物は脱酸素区が対照区より好まれる傾向にあった。

油揚げ、さつま揚げについては、生での外観では保存条件の差は認められず、においについて有意差が認められ、脱酸素区でにおいが抑えられていた。一方、油揚げを加熱調理後食したときの評価では魚と異なり、脱酸素区の方が対照区よりも有意ににおいが良いと判断された。ただし、生および調理後の対照区の試料で冷凍臭さが感じられていることから、対照区では包材を通して冷凍庫内においが移ったことが考えられ、脱酸素剤の効果とは断定できなかった。

Table 1 Results of sensory tests for freezing storage

Kids of fish, storage term	Raw						Cooked		
	Odor			Appearance			Odor	Taste	
	Strength	Dis-pleasure	Dried fishy	Strength of red color	Fresh-ness	Overall fresh-ness	Pleasure	Delicious-ness	Wetness
Skipjack									
1 month	*			*	*	*			
2 months	*	*			*	*			
3 months	*		*	*	*	*			
Mackerel									
1 month	*	*	*	*	*	*			
2 months				*	*	*			
Dried horse mackerel									
1 month	*			*	*	*			
2 months		*		*	*	*			
3 months				*	*	*			
Salmon									
1 month					*	*			
2 months				*	*	*			
Yellowtail									
1 month	*	*		*	*	*			
2 months	*			*	*	*			
3 months	*	*		*	*	*			

* ; Significant at 5% level

4. 考 察

本実験では、家庭で行われる食品の簡便な冷蔵・冷凍保存に脱酸素剤を使用することの有効性を明らかにするために、数種の魚および油脂を含む食品を酸素濃度の異なる条件下で保存し、理化学的測定および官能検査を行ない比較検討した。従って、保存は家庭用の冷凍冷蔵庫を用い、保存容器は市販の気密性の高い容器または包材を使用した。

魚肉保存中の鮮度低下の進行の測定には、死直後から進行する酵素作用による ATP 分

解生成物を測定して生きの良さを判定する方法 (K 値) と、細菌の作用によって生じる物質の生成量を測定して腐敗の初期段階を判定する方法を用いた。また、官能的な方法では外観や臭気などを判断させた。

冷蔵保存においては、使用した保存容器内の空気組成の測定結果から、脱気区では脱気により空気が約半分は取り除かれていた。一方、脱酸素区では脱酸素剤を入れ、さらに脱気を行ったが、保存開始日 (保存後数時間) では酸素が約 3% 残存しており、酸素濃度の十分に低い値は得られなかった。これは、本

実験で使用した脱酸素剤は速効性タイプのものであったが、脱酸素に要する時間が25℃で0.5~1日であること、さらに低温保存した場合は酸素吸収速度が遅れること、脱気により容器内の空気が流れにくくなり脱酸素が遅れたことなどの理由から、まだ十分に酸素が吸収されていなかったことが考えられる。数日間保存した後の脱酸素剤試料の酸素濃度については、容器の気密性に問題があり、保存中にリークがおきていたことが考えられる。また、空気組成の測定を行う前に容器内を常圧に戻すために窒素を充填した時や空気をサンプリングした時に実験誤差などが生じていたことも考えられる。しかし、試料と共に封入した検知剤では、保存終了時に完全な青色への変色は認められなかったことから、3%の値には疑問が残り、より低い濃度であった可能性がある。以上のことから、家庭用の保存容器を利用する手軽な保存法では脱酸素剤の使用により酸素濃度を抑えることはできるが、流通などで利用される場合のような理想的な濃度 0.1%以下に維持することは困難であると考えられる。

これらの保存条件では、本実験で行った3種のいずれの保存方法においても、保存初期からトリメチルアミンやアンモニウムイオンの増加が確認され、細菌による腐敗が進行していることが確認された。また、腐敗に先行して進む酵素的な変化である生きの良さの低下(K値の増加)は大きく、保存容器内のヘッドスペースの酸素濃度の違いによる影響は観察されなかった。

廣川ら⁹⁾はマイワシを4℃で保存した結果、保存7日においてのみ脱酸素剤使用で含気包装よりも魚肉中のトリメチルアミン窒素の生

成量が抑えられていたこと、K値は保存7日間では包装の違いによる影響は認められなかったことを報告している。また、内山ら⁶⁾のトビウオの半乾製品、中村ら⁷⁾のマアジの開き干しでの研究においても、細菌による腐敗に対する脱酸素剤の効果は認められなかったことが報告されている。これらの結果からも、冷蔵温度での保存においては保存期間がかなり長い場合は、腐敗の進行の抑制に脱酸素剤の効果が見ることが予想されるが、保存初期においては脱酸素剤の効果はほとんど存在しないと推察される。

一方、酸化の抑制については、TBA値やPOV等の化学的測定において、脱酸素剤を使用した保存実験のほとんど全てにおいて顕著な抑制効果が報告されている。本実験においても、脂肪酸組成、EPA、DHA量の測定では、脱酸素剤使用の試料において、不飽和脂肪酸の減少が抑制されていた。従って、魚のように脂肪含有量の比較的多い食品では、脱酸素剤の使用により、酸化の進行を顕著に抑制できることが確認された。

官能検査においては、におい、外観とともに脱酸素剤使用の試料が良いと判断されていた。先に記述した腐敗臭の原因となる成分の分析では、脱酸素剤の効果は認められなかったが、ここでのにおいの違いは、脂肪の酸化臭によるものと考えられる。このことは、廣川ら⁹⁾が試料保存容器内の揮発性成分の分析を行った結果、脱酸素剤使用によりアルデヒド類の増加抑制が顕著であったと報告していることから推察される。魚肉表面の色はR値の測定でも赤味が保持されていることが確認されたが、これまでの研究においても魚および魚加工製品において、脱酸素剤封入によ

り顕著に赤みが保持されることが報告されており、特に中村ら⁷⁾ はマアジ開き干しでの実験結果より、長期間貯蔵により腐敗が進行しても、外観から判断することは困難であるとしている。

以上のことから、試料表面の脂肪の酸化は顕著に抑制されており、においや外観を良い状態で保持することはできるが、鮮度の低下抑制には効果がないことが確認された。家庭で魚製品を保存する際には、においや外観だけではなく、腐敗の進行や生きの良さが保たれるか否かが重要な判断基準の一つになると考え、家庭用の保存容器を使用した魚の冷蔵保存では脱酸素剤を使用することの有効性は小さいものと判断した。

冷蔵温度よりも低い温度貯蔵での脱酸素剤の使用についての研究は、氷温域で報告されている例があるが、冷凍域では藤井⁹⁾ のすじこを -25°C で保存した報告以外にはほとんど存在しない。冷凍保存における脱酸素剤利用の研究の遅れは、従来冷蔵保存で利用されていたタイプの脱酸素剤は冷凍下では反応が極端に遅く、冷凍温度域用の脱酸素剤の開発が遅れたことに起因している。本実験では、冷凍保存域でも使用できる脱酸素剤を使用し、保存実験を行った。

イワシとサンマのK値の測定結果より、本実験で行った保存期間内では、両保存方法ともかなり鮮度が保たれていたと判断される。また、脱酸素剤使用によりさらにK値の増加が抑制されていた。ただし、この酵素作用による反応系に酸素がどのように関与しているのかは明らかではない。

脂肪の酸化については、脂肪酸組成の測定では一定の傾向は認められなかったが、高度

不飽和脂肪酸であるEPAおよびDHAは脱酸素剤使用により減少が抑制されていることから、酸化の抑制効果と判断される。また、他の魚についてTBA値を測定した結果においても、脱酸素剤使用の脂質酸化の抑制効果が確認された。

官能検査においては、本実験で使用したほとんどの魚で冷蔵保存の結果と同様、生の状態ではにおいおよび外観において脱酸素剤使用の試料が有意に良いと判断されていた。イワシおよびサンマについてはK値から判断すると充分鮮度が保たれている状態であると考えられるため、やはりここでの違いは、腐敗ではなく、脂質の酸化によるものと考えられる。一方、加熱調理後の試料については、脱酸素剤保存の試料が好まれる傾向は見られたが、有意な差はいずれの魚においても認められなかった。加熱によって生じる加熱臭により、生の状態では感知できた酸化臭の違いがマスクされたものと考えられる。これは、Dyerら¹⁰⁾ が魚を解凍後調理した場合、原料鮮度の相違が明確にされにくいことを報告していることから、本実験で行った程度の生の状態での違いは加熱調理後には判断されにくいものと考えられる。しかし、試料加熱前の臭気には差があったことや、有意差は認められないものの脱酸素剤を使用した試料において加熱後の味が好まれる傾向にあったことから、全く効果がないとの断定もできない。小規模での脱酸素剤の使用の実用性については、脱酸素剤・包装材のコストおよびそれらの流通販売の方法によっては、今後家庭規模で使用することを検討する余地が残されていると判断される。

なお、魚以外の油脂を含む食品について

は、魚とは異なり表面の脂肪の酸化度には保存条件による差は認められず、これは製造過程で使用する油に酸化防止剤が含まれていたためと考えられた。また、官能検査においても包材の通気性の違いによる移り香によって、対照区でにおいが好まれない結果となったが、脱酸素剤使用の効果によるものとは判断されず、本実験においては脱酸素剤を使用する必要性は認められなかった。

5. 結 論

魚製品を家庭用の保存成形容器を使用した冷蔵および非通気性フィルム包材を使用した冷凍で保存した結果、脱酸素剤封入による効果は、魚肉表面の脂質酸化の抑制において顕著であることが確認された。冷蔵保存では細菌による腐敗の抑制および生きの良さの保持については、効果が認められなかった。家庭用成形容器の使用では、容器内酸素濃度を0.1%以下に維持することは困難であり、保存容器の選定などさらに検討する必要がある。一方、冷凍保存では保存後加熱調理して食した時の評価に顕著な差が認められなかったことや、家庭規模では一度に保存する食品の量が少量であることから、脱酸素剤の利用には脱酸素剤や包材のコストを合わせて検討する必要がある。

6. 謝 辞

脱酸素剤および包材を提供していただいた東洋アルミニウム株式会社、K値の測定機器を提供して下さいました三菱電機株式会社生

活システム研究所に感謝いたします。また、脂肪酸、臭気成分の測定においてご指導ご協力下さいました横浜国立大学環境科学研究センター花井義道助手に感謝いたします。

<引用文献>

- 1) 若松修司、調理科学、19 (3), 153 (1986)
- 2) 鄭昌家、松宮政弘、望月篤、大竹茂夫、日大農獣医報、45, 249 (1988)
- 3) 廣川由紀、木咲弘、日本家政学会誌、41 (7), 647 (1990)
- 4) 藤井裕一、包装技術、30 (9), 1116 (1992)
- 5) 内山均、江平重男、角田聖斎、内山つね子、中村寿夫、内田洋二、東海水研報、102, 31 (1980)
- 6) 小柳津周、萩原博和、成瀬宇平、調理科学、22 (4), 305 (1989)
- 7) 中村邦典、石川宣次、藤井建夫、東海水研報、115, 39 (1985)
- 8) 中山善晶、食品の包装、20 (1), 72 (1988)
- 9) 藤井建夫、野間田泰、奥積昌世、安田松夫、西野甫、横山理雄、日本包装学会誌、1 (1), 53 (1992)
- 10) 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、p.48 (1986)
- 11) 二宮恒彦、調理科学、4 (3), 165 (1971)
- 12) 内山均、江平重男、内山つね子、増沢一、東海区水研報、95, 1 (1978)
- 13) Dyer, W. J., Fraser, I., Macintosh, R. G. and Myer, M. J., J. Fish. Res. Bd. Can., 21, 577 (1964)

(原稿受付1994年1月31日)

(審査受理1994年9月13日)