



Title	サンマ肉貯蔵中の酸素ガスによるトリメチルアミン-N-オキシドの分解抑制
Author(s)	佐藤, 渡; Sato, Wataru; 志子田, 立平 他
Citation	日本水産学会誌, 77(4), 665-673 https://doi.org/10.2331/suisan.77.665
Issue Date	2011-07-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/47147
Rights	© 2011 公益社団法人日本水産学会
Type	journal article
File Information	77_665.pdf



サンマ肉貯蔵中の酸素ガスによる トリメチルアミン-*N*-オキシドの分解抑制

佐藤 渡, 志子田立平, 埜澤尚範*

(2010年8月20日受付, 2011年3月16日受理)

北海道大学大学院水産科学研究院生物資源利用学分野

Effects of storage under gaseous oxygen on degradation of
trimethylamine-*N*-oxide in the muscle of Pacific saury

WATARU SATO, RIPPEI SHIKOTA AND HISANORI NOZAWA*

Laboratory of Marine Products and Food Science, Faculty of Fisheries Sciences, Hokkaido University, Hakodate,
Hokkaido 041-8611, Japan

In relation to the distribution to international markets of Pacific saury *Cololabis saira*, which is an abundant resource, we investigated methods for inhibiting the degradation of trimethylamine-*N*-oxide (TMAO) into trimethylamine (TMA), dimethylamine (DMA), and formaldehyde, which cause quality loss and characteristic fish odor. As a result, we identified that TMAO degradation during storage can be inhibited to a large extent by immersing the Pacific saury in sea ice and storing it at low temperature immediately after harvesting. Moreover, when highly fresh Pacific saury muscle was stored at 5°C under gaseous oxygen, the production of TMA and DMA during storage was inhibited when compared with storage under gaseous nitrogen. Furthermore, when Pacific saury fillets were stored under oxygen for 1 day at 5°C prior to frozen storage at -20°C, the generation of TMAO degradation products was inhibited in dark muscle during the subsequent frozen storage. These results indicate that gaseous oxygen had an inhibitory effect on the degradation of TMAO in the muscle of Pacific saury.

キーワード：酸素, サンマ, ジメチルアミン, トリメチルアミン, トリメチルアミン-*N*-オキシド分解物

世界における水産物の需要は年々拡大しており, 水産物の価値は非常に高いものとなっている。^{1,2)} 最近の資源量調査の結果, 日本近海・公海に 400~500 万 t のサンマ資源が存在することが発見されたが, 日本国内でのサンマ需要はすでに均衡化しており, 漁獲量が増加すれば単価が下がるという状況にある。³⁻⁵⁾ そこで新たに国際的流通商品としての利用が期待されているが, サンマは海外でほとんど知られていない魚種なので, 輸出先の需要や嗜好に柔軟に適應するためには, より高鮮度な, 付加価値のあるフィレ商品等を開発し, 国際的競争力を高めておく必要があると考えられている。^{2,6)}

本研究では特に魚の生臭みや品質低下の原因物質であるトリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO) の分解物に注目した。TMAO は海産動物組織に含まれる浸透圧調節物質で, 特にタラやエソの筋肉および内臓に多量に含まれている。⁷⁻¹¹⁾ TMAO が貯蔵中に分解すると, トリ

メチルアミン (TMA), またはジメチルアミン (DMA) とホルムアルデヒド (FA) が生じる。TMA は主に微生物の TMAO 還元酵素の作用によって生じ,¹²⁾ 魚の生臭みの原因となると考えられている。^{13,14)} またこの他に, 血合筋に内在性の TMAO 還元酵素の関与も推定されている。^{15,16)} 一方, DMA と等モル生成する FA は筋原繊維タンパク質を変性させ, タンパク質の溶解性, ゲル形成能, テクスチャーなどを低下させることが知られている。¹⁷⁻²⁰⁾ この TMAO の DMA と FA への分解反応は, 長年 trimethylamine-*N*-oxide demethylase (TMAOase) による酵素反応と考えられていた。しかし, 木村らによってこの反応が aspolin というポリアスパラギン酸様のアミノ酸配列を持つタンパク質と Fe²⁺ による酵素類似作用であることが明らかにされた。²¹⁻²³⁾ また, TMAO は凍結貯蔵中に Fe²⁺ と還元剤の存在下において無機的にも分解することが知られている。²⁴⁾

TMAO 分解物の生成抑制方法として, 岡らはエソを酸素ガス置換包装して貯蔵すると, ゲル形成能の低下が防止できることを報告している。²⁵⁻²⁷⁾ さらに最近, 木村らはスケトウダラ肉を酸素ガス中で 5°C および凍結貯蔵した場合 TMAO の分解が抑制されることを報告している。²⁸⁾

そこで本研究では, より高鮮度なサンマフィレを開発するための基礎研究として, これまであまり報告例のない, サンマ肉保蔵中の TMAO 分解物の消長に関する基礎的知見を得ることを第一の目的とした。ついでサンマ肉を酸素ガス置換包装して冷蔵保蔵し, 酸素ガスによる TMAO 分解物の生成抑制効果について検討した。さらに実用的な利用, すなわち高鮮度冷凍フィレの開発を想定して, 酸素ガス処理後にサンマ肉を凍結貯蔵した際の TMAO 分解物の生成抑制効果についても検討し, 酸素ガスの TMAO 分解物生成抑制機構について総合的に考察した。

試料および方法

実験材料 2007 年～2009 年の 9 月～11 月に釧路沖および岩手沖で漁獲したサンマ *Cololabis saira* を漁獲後ただちに船上にて -1.5°C の海水氷に浸漬し, 漁獲 40 h 以内にフィレを調製し実験に供した。これらのサンマは, 釧路水産試験場および岩手県水産技術センターより恵与された。本論文では, これらのサンマを以後「高鮮度サンマ」という。また比較のため 2008～2009 年の 10～11 月に函館市内の小売店で購入したサンマも使用した。このサンマは漁獲約 8 h 後に水揚げされ, その後陸上にて海水氷に浸漬保蔵されたもので, 漁獲約 40 h 後にフィレを調製し実験に供した。本論文ではこのサンマを以後「生鮮サンマ」という。

サンマ肉のガスパック包装と貯蔵方法 漁獲 40 h 後の高鮮度サンマ (体長 31.0 ± 0.5 cm, 体重 142.1 ± 8.9 g, n=4) からそれぞれスキンオンフィレを調製し, 各フィレから約 5 g のサンマ切り身を得た。この切り身を, 四国加工機製のプラスチックバッグ「キャンズフィルム® B-type 活かすパック」(厚さ 90 μm × 11 cm × 20 cm, 酸素透過度 49 mL/m²・24 h・atm) に入れ, 一旦パナソニック機製密封パック器 BH-950 で脱気密封したのち, 「活かすパック」のガス充填口より 100% の酸素ガスおよび窒素ガスをフィルター (Millex®-FG50, Millipore Co.) を通してそれぞれ約 430 mL 充填した。この際, 同一個体のフィレの片方を酸素, もう片方を窒素ガスパック包装し, 対になるようにした。以上の操作は 5°C で行った。ついで各ガスパック包装を 5°C のインキュベーターで貯蔵し, 経時的に取り出して普通筋を採取し TMA, DMA 量を測定した。

同様に, 漁獲 1 h 後のサンマ (体長 26.2 ± 0.6 cm, 体

重 92.7 ± 10.7 g, n=3) および漁獲 4 h 後のサンマ (体長 30.7 ± 0.5 cm, 体重 150.2 ± 9.7 g, n=4) についてもガスパック包装して 5°C で貯蔵し, 7 日後に取り出して普通筋を採取し TMA, DMA 量を測定した。

生鮮サンマ (体長 30.6 ± 0.5 cm, 体重 141.3 ± 8.5 g, n=4) については, 同様にガスパック包装して 5°C で貯蔵し, 経時的に取り出した後, 切り身を普通筋と血合筋に分け, それぞれの TMA, DMA 量を測定した。

凍結貯蔵の方法 漁獲 40 h 後の高鮮度サンマ (体長 31.7 ± 1.3 cm, 体重 141.7 ± 10.1 g, n=8) のスキンオンフィレから約 8 g の切り身を調製し, 「活かすパック」に入れて, 前述と同様にパナソニック機製密封パック器 BH-950 で脱気密封包装した。これを以下の 3 試験区に分けた。すなわち, この脱気包装のまま -40°C で 24 h 個別急速凍結したもの (Vacuum), 前述と同様に酸素ガスを充填し 5°C で 24 h 貯蔵した後に, 切り身を取り出し, 別のバッグに入れて再び脱気包装し -40°C で 24 h 個別急速凍結したもの (O₂-Vacuum), そして酸素ガスを充填し 5°C で 24 h 貯蔵したもの (O₂ gas package) の 3 試験区に分け, それぞれ各処理後に -20°C で 1 週間および 3 ヶ月凍結貯蔵した (O₂ gas package は酸素ガスパック包装のまま冷凍した)。貯蔵後, 経時的に切り身を取り出し, 凍結状態で普通筋と血合筋に分け, それぞれの TMA, DMA 量を測定した。

ミンチ肉の貯蔵方法 生鮮サンマ (体長 31.3 ± 1.2 cm, 体重 135.8 ± 17.0 g, n=10) から普通筋と血合筋を採取し, それぞれ 10 尾分の筋肉を合わせて各 135 g の普通筋ミンチおよび血合筋ミンチを調製した。ついで両ミンチ肉を 45 g ずつ均等に混ぜた混合ミンチ 90 g を調製した。調製した各種ミンチ肉を 30 g ずつ 3 つに分け, それぞれアズワン株式会社製 CHIC シャーレ (直径 90 mm × 高さ 15 mm, ポリスチレン製, EOG 滅菌済) に入れ蓋をした。以上の操作は 5°C で行った。次に, 普通筋, 血合筋および混合ミンチ肉の入った各シャーレを, アズワン株式会社製真空デシケーター VS 型 (300 × 300 × 170 mm, 容量 7 L, アクリル樹脂製) に入れ, 真空デシケーターの 2 つのバルブのうち一方を開放し, もう一方から 100% の酸素ガスまたは窒素ガスをフィルター (Millex®-FG50, Millipore Co.) を通して約 20 L 流入させ容器内のガスを 98% 以上の酸素または窒素ガスに置換した。このデシケーターを 5°C で貯蔵し, 経時的に各種ミンチ肉を 3 g ずつ取り出して TMA, DMA 量を測定した。真空デシケーター容器内の酸素および窒素ガスは貯蔵 1 日ごとに約 20 L の酸素または窒素を流入させて交換した。空気中での保管は, シャーレのまま 5°C のインキュベーターに保管した。

貯蔵温度の影響 漁獲 40 h 後の高鮮度サンマ (体長 31.7 ± 0.5 cm, 体重 145.8 ± 14.9 g, n=6) および生鮮サ

ンマ (体長 31.0 ± 1.1 cm, 体重 138.2 ± 22.9 g, $n=6$) からスキンオンフィレを調製し, 約 5 g の切り身とし, これを前述の CHIC シャーレ (アズワン製) に保管し, 空気中において氷蔵 ($1 \pm 0.5^\circ\text{C}$), 5°C および 10°C で貯蔵した後, 経時的に取り出して普通筋を採取し TMA, DMA 量を測定した。

TMA, DMA, TMAO の定量 サンマ肉からの TMAO 分解物の抽出は, 木村らの方法²⁸⁾に準じて行った。TMA の定量は Dyer らの方法,^{29,30)} DMA の定量は銅—ジチオカルバメート法³¹⁾で行った。TMAO は Dyer らの方法²⁹⁾に従い, TMAO を TMA に還元して測定した。

有意差検定 試験区間の有意差検定は, Figs. 1~2 について Paired *t*-test により, それ以外は Student *t*-test により行った。

結 果

酸素ガスがサンマ切り身貯蔵中の TMA, DMA 生成に及ぼす影響 漁獲直後から海水氷に浸漬した高鮮度サンマ (漁獲 40 h 後) の切り身を, 酸素および窒素ガス置換包装し, 5°C で 7 日間まで貯蔵した際の普通筋の TMA および DMA 生成量を Fig. 1 に示す。高鮮度サンマ普通筋の初期 TMA 量は $0.17 \mu\text{mol/g}$ であったが, 窒素ガスパックでは貯蔵 7 日後に $1.19 \mu\text{mol/g}$ に増加していた。一方, 酸素ガスパックでは 7 日後でも $0.37 \mu\text{mol/g}$ と TMA 生成量が有意に少なかった。また, DMA も初期値が $0.02 \mu\text{mol/g}$ で, 窒素ガスパック貯蔵 7 日後に $0.37 \mu\text{mol/g}$ に増加したが, 酸素ガスパックでは 7 日後でも $0.17 \mu\text{mol/g}$ と生成が有意に抑制されていた。以上の結果から, サンマ切り身を酸素ガスパック貯蔵する

と, TMA および DMA の生成抑制効果があることがわかった。

本実験で用いたサンマとは別個体であるが, 漁獲 40 h 後の高鮮度サンマ (体長 30.4 ± 1.5 cm, 体重 135.1 ± 19.1 g, $n=4$) の初期 TMAO 量は, 普通筋で $8.65 \pm 3.21 \mu\text{mol/g}$ ($n=4$), 血合筋で $9.48 \pm 1.90 \mu\text{mol/g}$ ($n=4$) であった。高鮮度サンマの 5°C 保蔵中の TMA, DMA 生成量は極めて少ないことが分かった。

高鮮度なサンマでは貯蔵中の TMA, DMA の生成量が少なかったため, より明瞭な酸素ガスの効果を確認するため函館市内の小売店で購入した生鮮サンマを用いて同様のガスパック貯蔵試験を行った (Fig. 2)。生鮮サンマの場合, 普通筋 TMA の初期値は $0.26 \mu\text{mol/g}$ と高鮮度サンマよりやや高かった。窒素ガスパックでは TMA 生成量が多く, 貯蔵 3 日目で $2.44 \mu\text{mol/g}$, 7 日後には $14.6 \mu\text{mol/g}$ になった。一方, 酸素ガスパックでは窒素ガスパックと比較して生成が非常に緩やかで, 3 日目で $0.62 \mu\text{mol/g}$, 7 日後でも $1.40 \mu\text{mol/g}$ と貯蔵中の TMA 生成が有意に抑制されていた。

生鮮サンマは高鮮度サンマに比べ貯蔵中の DMA 生成量が多かったが, 酸素と窒素ガスの差は小さかった。この理由は现阶段で良く分からない。今後, サンマ筋肉の TMAOase 様活性について詳細な研究が必要と思われる。

比較のため貯蔵中の血合筋の TMA, DMA の生成を調べたところ, 普通筋の場合と非常に良く似た変化であった。一般に魚類血合筋は普通筋に比べ TMAO, TMA, DMA が多く含まれているが,¹⁶⁾ サンマの場合は, 普通筋と血合筋で大差がないことが報告されており,⁹⁾ 本研究の結果と一致していた。

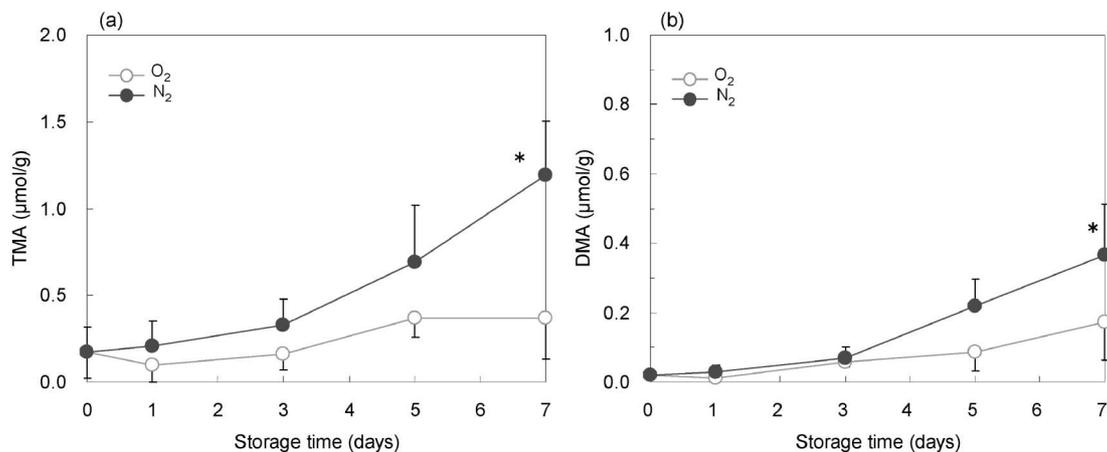


Fig. 1 Formation of TMA and DMA in Pacific saury (highly fresh) muscle slices in oxygen and nitrogen gas packages during storage at 5°C . After storage, TMA (a) and DMA (b) produced in ordinary muscles were measured. Values are means \pm standard deviations (a, $n=3$; b, $n=4$). *, Significantly different from oxygen gas package at the same storage time indicated ($P < 0.05$).

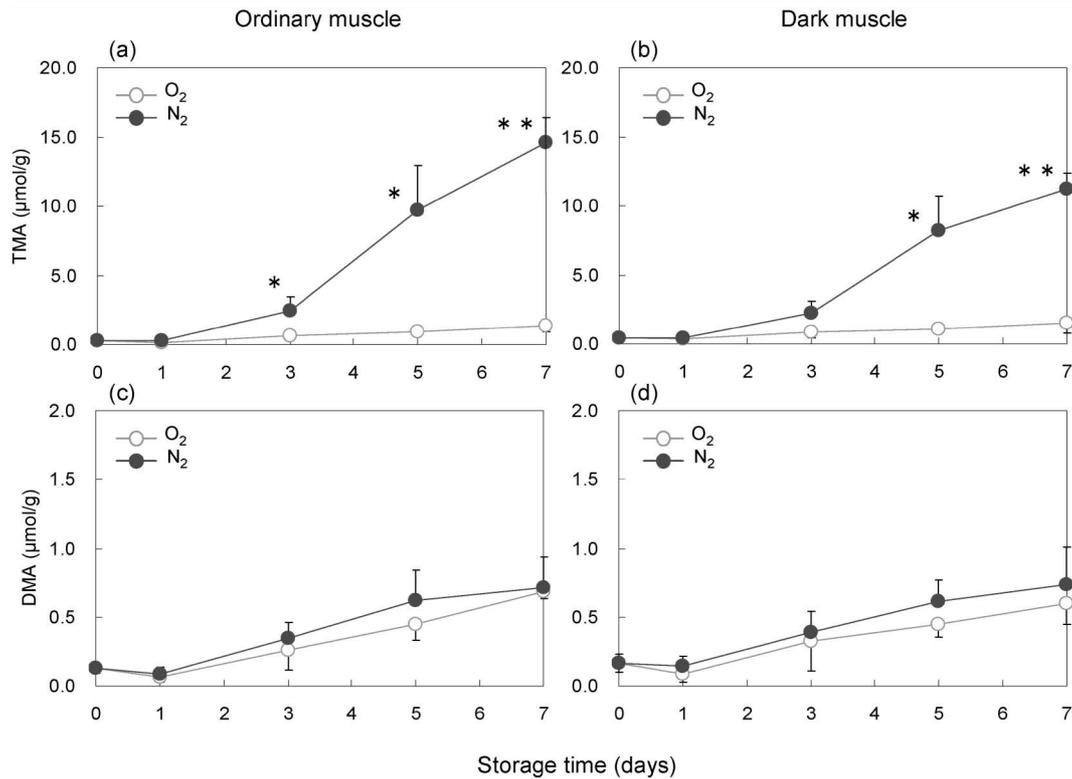


Fig. 2 Formation of TMA and DMA in Pacific saury (fresh) muscle slices in oxygen and nitrogen gas packages during storage at 5°C. (a) TMA in ordinary muscle; (b) TMA in dark muscle; (c) DMA in ordinary muscle; (d) DMA in dark muscle. Values are means \pm standard deviations ($n=4$). * and **, Significantly different from oxygen gas package at the same storage time indicated at $P < 0.05$ (*) and $P < 0.01$ (**), respectively.

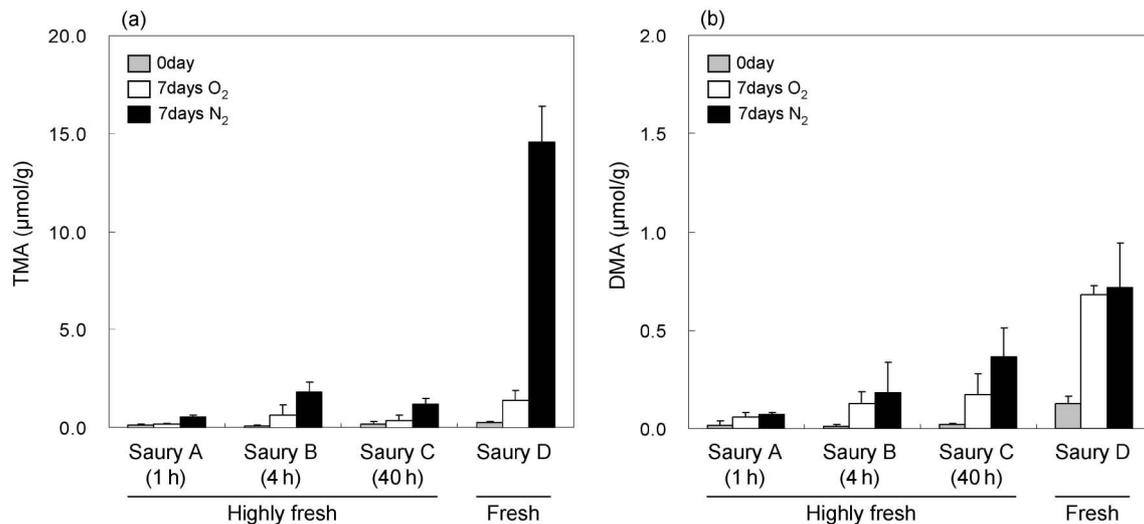


Fig. 3 Formation of TMA and DMA in various Pacific saury muscle slices in oxygen and nitrogen gas packages during storage at 5°C. After storage, TMA (a) and DMA (b) produced in ordinary muscles were measured. Values of saury C and D were from Figs. 1 and 2, respectively.

また、漁獲後ただちに海水氷に浸漬して輸送し、漁獲 1, 4, 40 h 後にフィレを調製した高鮮度サンマ、および生鮮サンマについて 7 日間貯蔵後の TMAO 分解物の生

成量を比較したところ、高鮮度サンマでは漁獲後の経過時間による生成量の差はほとんど見られず、いずれも生鮮サンマに比べて生成量が顕著に少なかった (Fig. 3)。

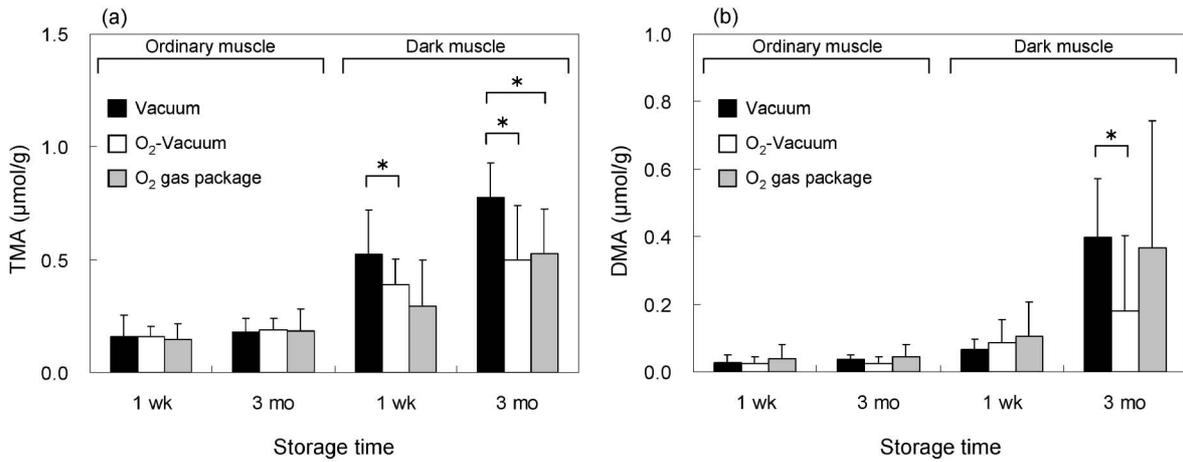


Fig. 4 Formation of TMA and DMA in Pacific saury (highly fresh) fillet during storage at -20°C . (a) TMA content; (b) DMA content. Values are means \pm standard deviations ($n=8$). *, Significantly different at $P<0.05$.

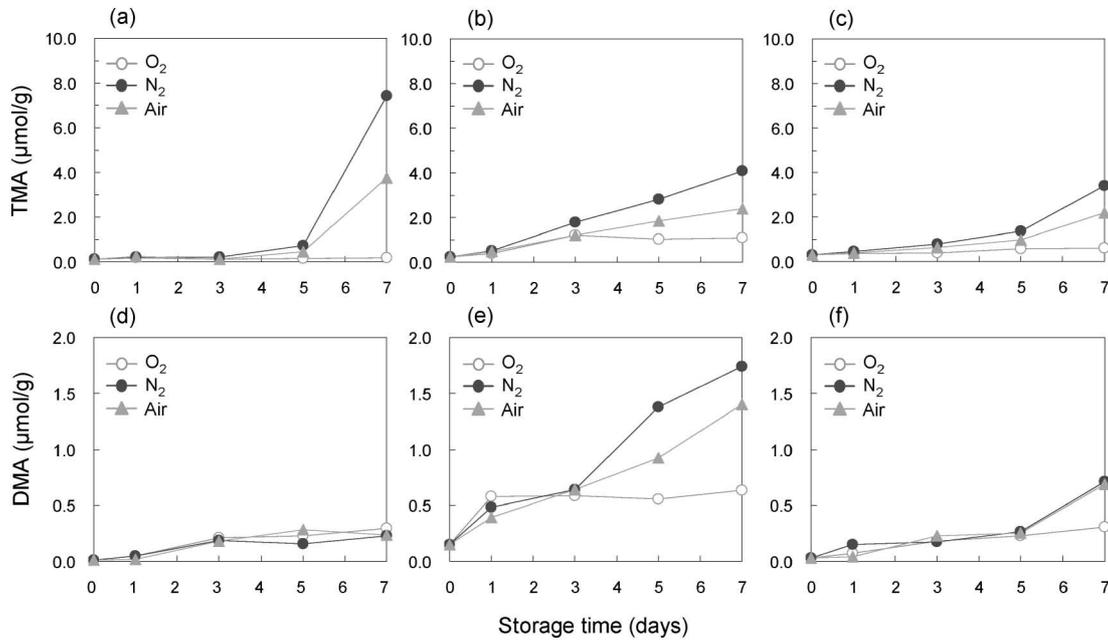


Fig. 5 Formation of TMA and DMA in minced Pacific saury muscle during storage at 5°C . Minced ordinary (a, d) and dark muscles (b, e), and mixed mince (c, f) of fresh Pacific saury were stored in oxygen gas, nitrogen gas, and air at 5°C . After storage, TMA (a, b, c) and DMA (d, e, f) produced were measured.

事前酸素ガス処理がサンマフィレ冷凍保蔵中の TMA, DMA 生成に及ぼす影響 高鮮度サンマフィレを 5°C で 24 h 酸素ガス処理した後に、脱気包装または酸素ガスパックのまま -20°C で凍結貯蔵し、TMAO 分解物の生成を調べた (Fig. 4)。普通筋の TMA 生成量は、いずれの試験区も凍結貯蔵 1 週間後で $0.16 \mu\text{mol/g}$ 、3 ヶ月でも $0.18 \mu\text{mol/g}$ と TMA がほとんど増加しておらず、酸素ガス処理の効果は確認できなかった。一方、血合筋では酸素処理によって貯蔵 1 週間および 3 ヶ月後の TMA の生成量が対照の脱気包装に比べて 20~40% 抑

制されていた。

また DMA に関しては、普通筋ではいずれの試験区も生成が $0.1 \mu\text{mol/g}$ と低く酸素処理の差は見られなかった。血合筋では、貯蔵 1 週間では差が見られなかったが、貯蔵 3 ヶ月後に、酸素-脱気包装で DMA の生成量が約 50% 抑制されていた。ただし、酸素ガスパック包装のまま凍結貯蔵したフィレでは個体差が大きく、明瞭な DMA 生成抑制効果は確認できなかった。

以上の結果、事前酸素処理 1 日後にサンマ肉を凍結貯蔵した場合でも血合筋の TMA, DMA 生成が若干抑

制されることがわかった。

サンマミンチ肉貯蔵中の TMA, DMA 生成に及ぼす酸素ガスの影響 より明瞭な TMA, DMA の変化を確認するため, 生鮮サンマ肉を普通筋と血合筋に分けてミンチ肉とし, 酸素ガス, 窒素ガスおよび空气中, 5°C で貯蔵試験を行った (Fig. 5)。

TMA は, 普通筋ミンチでは 3 試験区とも貯蔵 3 日目まで増加せず, 5 日目で窒素ガス下, 空气中貯蔵で微増し, 7 日後に窒素ガス下で 7.41 $\mu\text{mol/g}$, 空气中で 3.77 $\mu\text{mol/g}$ となったが, 酸素ガス下では 0.18 $\mu\text{mol/g}$ と貯蔵開始時からほとんど増えていなかった。これらの変化は切り身を貯蔵した場合 (Fig. 2) と良く似ていた。一方, 血合筋ミンチではいずれも 3 日目まで 1.2~1.8 $\mu\text{mol/g}$ まで TMA が徐々に生成していた。これは切り身や普通筋ミンチでは見られなかった変化である。以降も窒素ガス下, 空气中では増加し, 7 日目にはそれぞれ 4.09, 2.40 $\mu\text{mol/g}$ となったが, 酸素ガス下では 3 日目以降の生成が抑制されていた。混合ミンチは普通筋と血合筋の中間の結果であった。

DMA については, 普通筋ミンチでは 3 試験区とも生

成量が 0.2 $\mu\text{mol/g}$ 以下と低いため, ガス処理の差違が分からなかった。一方, 血合筋では, いずれの試験区も保蔵 1 日目で DMA が 0.5 $\mu\text{mol/g}$ 程度生成し, 窒素ガス下, 空气中では 3 日目以降も増加してそれぞれ 1.74, 1.40 $\mu\text{mol/g}$ (7 日目) となるが, 酸素ガス下では 1 日目以降の生成が抑制されていた。以上のように, 普通筋ミンチは切り身と類似した変化であったが, 血合筋ミンチでは, 切り身での貯蔵に比べて, TMAO 分解物の生成が促進され, 酸素ガスの効果が明瞭に見られた。

貯蔵温度の影響 サンマの切り身をプラスチックシャーレに入れ, 氷蔵 ($1 \pm 0.5^\circ\text{C}$), 5°C, 10°C で貯蔵し, 貯蔵温度が TMA, DMA の生成に及ぼす影響について調べた (Fig. 6)。当然予測された結果であるが, 10°C で貯蔵した場合, TMA 生成量が最も多く, 高鮮度サンマの場合, 貯蔵 3 日目で 1 $\mu\text{mol/g}$ を超え, 7 日目には 5.47 $\mu\text{mol/g}$ となったが, 氷蔵では 7 日目でも 0.55 $\mu\text{mol/g}$ であった。貯蔵 7 日後の DMA 量は 10°C では 0.59 $\mu\text{mol/g}$, 5°C では 0.48 $\mu\text{mol/g}$ であったが, 氷蔵では 0.15 $\mu\text{mol/g}$ と低かった。高鮮度サンマの 5°C の結果は, 切り身を窒素ガスパック貯蔵した結果 (Fig. 1) と

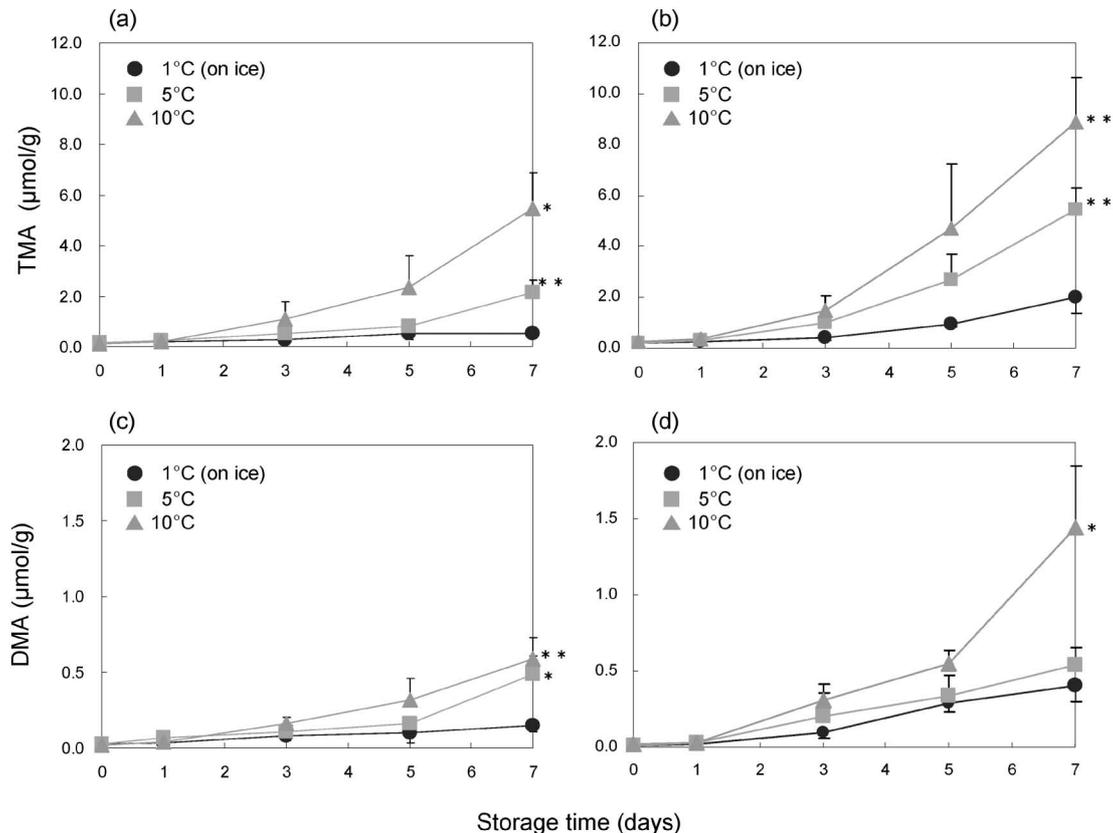


Fig. 6 Effect of temperature on the formation of TMA and DMA in Pacific saury muscle slices during storage. The muscle slices of highly fresh (a, c) and fresh Pacific saury (b, d) were stored at various temperatures. After storage, TMA (a, b) and DMA (c, d) produced in ordinary muscles were measured. Values are means \pm standard deviations ($n=3$). * and **, Significantly different from storage on ice at the same storage time indicated at $P < 0.05$ (*) and $P < 0.01$ (**), respectively.

類似しており、空気中よりも酸素ガス下の方が TMAO 分解物の生成が抑制されるものと思われた。また、いずれの保蔵温度においても高鮮度サンマの TMAO 分解物生成量は生鮮サンマでの生成量より少なく、漁獲直後の取扱いの重要性が再確認された。

考 察

本研究では、高鮮度サンマフィレを開発するための基礎研究として、サンマ肉保蔵中の TMAO 分解物の消長を調べ、ついでサンマ肉を酸素ガス置換包装して冷蔵保蔵し、酸素ガスによる TMAO 分解物の生成抑制効果について検討した。

高鮮度サンマの 5°C 保蔵中の TMA, DMA 生成量は極めて少なかったが、サンマ切り身を酸素ガスパック貯蔵すると、TMA および DMA の生成抑制効果があることがわかった (Fig. 1)。そこで生鮮サンマを用いて酸素ガスの効果を再検討した結果、特に顕著な TMA 生成抑制効果が見られた (Fig. 2)。また、高鮮度サンマでは漁獲後の経過時間による TMAO 分解物の生成量の差はほとんど見られず、いずれも生鮮サンマに比べて生成量が顕著に少なかった (Fig. 3)。以上の結果から、サンマ肉の TMAO 分解物の生成を抑制するには、漁獲後ただちにサンマを清浄な海水氷に浸漬し、魚体温をすみやかに 1°C 以下に低下させるといった操作が非常に重要であることが示唆された。高鮮度サンマを更に酸素ガス置換包装することにより、効果的に TMA 生成を抑制することができると思われる。魚肉を 0°C 以上で貯蔵した場合、貯蔵初期には DMA が増加するが、数日後には微生物の作用により TMA が急激に増加することが知られている。^{8,32)} TMAO 還元酵素を有する微生物には、大腸菌などの腸内細菌科の細菌の他、*Alteromonas* 属、*Photobacterium* 属、*Vibrio* 属の細菌が知られており、いずれも嫌気条件下において TMAO を最終電子受容体として用いるため、TMA が生成すると考えられている。¹⁴⁾ よって酸素ガス下では、これら微生物による TMAO 還元作用が阻害され、その結果としてサンマ肉の TMA 生成が抑制されたのではないかと考えられた。

さらに高鮮度冷凍フィレの開発を想定して、酸素ガス処理後にサンマ肉を凍結貯蔵した際の TMAO 分解物の生成抑制効果を検討したところ、血合筋の凍結貯蔵 1 週間および 3 ヶ月後の TMA 生成量が対照の脱気包装に比べて 20~40% 抑制されていた (Fig. 4)。TMA 生成の主な要因は TMAO 還元酵素を持つ微生物の作用と考えられているが、¹²⁾ 凍結貯蔵中は微生物の作用は起こらない。スケトウダラでは普通筋、血合筋いずれも凍結貯蔵中に TMA は生成しないことが報告されている。¹⁷⁾ しかし、マグロ、カツオ、マイワシなどの血合筋では凍結貯蔵中にも TMA が生成するため、これらの魚の血

合筋には TMAO 還元酵素が存在すると推定されている。^{15,16)} サンマの血合筋にも同様に TMAO 還元酵素が存在し、酸素ガスがこの酵素作用を阻害するため TMA の生成が抑制されるのではないかと推察された。

一方、DMA に関しては、凍結貯蔵 3 ヶ月後に、酸素一脱気包装で血合筋の DMA の生成量が約 50% 抑制されていた。凍結貯蔵中のスケトウダラ肉を 1 日酸素処理後に -20°C で 14 日間凍結貯蔵した場合、DMA の生成が 50% 以下に抑制される。²⁸⁾ 凍結貯蔵中の DMA の生成は aspolin と Fe²⁺ による酵素類似作用、²¹⁻²³⁾ または凍結中に Fe²⁺ と還元剤の存在下で起こる無機反応²⁴⁾ が考えられる。いずれも Fe²⁺ が重要な因子であり、事前酸素処理による Fe²⁺ の酸化により凍結中の DMA 生成が抑制されたのではないかと推察された。

さらにミンチ肉を用いて、酸素ガスの TMAO 分解物生成抑制機構について検討した結果、サンマ肉をミンチ状にすると血合筋に内在する TMAO 還元酵素の作用が促進され TMA が一定量生成するが、酸素ガス下では還元酵素作用が阻害され、または TMAO 還元酵素を持つ微生物の生育が阻害されて、以降の TMA 生成が抑制されるのではないかと推定された。DMA については血合筋ミンチ肉で顕著な生成抑制効果が見られた (Fig. 5e)。DMA の生成には Fe²⁺ が重要な役割を果たしている。血合筋にはヘモグロビンやミオグロビンが多く、肉中に Fe²⁺ が多量に存在する。³³⁾ このため、血合筋ミンチでは aspolin と Fe²⁺ による内在性の酵素類似作用が促進されて保蔵初期に DMA が生成するのではないかと考えられた。しかし、この反応には酸化された Fe³⁺ を Fe²⁺ に還元するシステムが必要である。³⁴⁻³⁶⁾ よって酸素ガス下では、この Fe³⁺ の還元系が阻害され、1 日目の以降の DMA 生成が抑制されたのではないかと推定された。

以上の結果、サンマ肉の初期 TMA, DMA 含量はスケトウダラ等に比べて低く、窒素ガス下に 5°C で 1 日保蔵しても、TMAO 分解物はほとんど増加しなかったため、この段階では魚臭やタンパク質変性などの品質劣化への影響は小さいことが推察された。しかし、高鮮度サンマと生鮮サンマを比較すると、生鮮サンマではそれ以降の TMA, DMA 生成が増加していたので、より高鮮度な、付加価値の高いサンマフィレ等の加工品を製造するには、まず漁獲直後にサンマをただちに海水氷に浸漬し、魚体温を急速に 1°C 以下に低下させて清潔に管理することが有効であることが分かった。さらにサンマ肉を酸素ガス下で貯蔵することで TMA, DMA の生成を抑制することが可能であった。また、事前に 1 日程度の酸素ガス処理を行った後に凍結貯蔵した場合でも、特に血合筋における TMAO 分解物の生成が抑制されることが分かった。よって、装置やコストの問題を別にすれ

ば, サンマを漁獲後ただちに海水氷に浸漬し, 40 h 以内にフィレに加工して, 酸素ガス下に一旦保管してから急速凍結すると, 冷凍保蔵中の TMA, DMA 生成が少ない高鮮度サンマフィレを製造できると思われる。ただし, 酸素ガスは TMAO 分解物の生成抑制に一定の効果をもっている反面, タンパク質や脂質の酸化を引き起こし, 別の品質低下の要因ともなるため, 今後, 必要最小限の酸素濃度や処理時間の調査も含めて, 両者のバランスを総合的に検討することが必要であると思われる。

謝 辞

本研究は, 新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業「サンマのグローバル商品化のための高鮮度・高効率加工技術の開発」の一部として実施したものであり, 関係各位に深謝の意を表します。また, 高鮮度サンマの提供にご協力いただいた釧路水産試験場の野俣洋氏, 辻浩司氏, 岩手県水産技術センターの内記公明氏, 上田智広氏, 水産総合研究センター東北区水産研究所八戸支所の上野康弘氏, 同北海道区水産研究所の関谷幸生氏, 森岡泰三氏, 包装資材の提供にご協力いただいた四国化工株式会社の関係各位に感謝申し上げます。また本研究を行うにあたりご指導を賜りました鹿児島大学 木村郁夫教授, 北海道大学 関伸夫名誉教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 上野康弘. 漁業生産と流通加工業の相互関係と現状の問題点。「新しい漁業のデザイン」(上野康弘, 熊沢泰生, 稲田博史編)恒星社厚生閣, 東京. 2010; 25-41.
- 2) 多屋勝雄. 世界的な水産物需要の動向. 水産海洋研究 2008; **72**: 132-133.
- 3) 上野康弘, 酒井光夫. 日本近海で利用拡大が期待できる資源—サンマ・アカイカ。「新しい漁業のデザイン」(上野康弘, 熊沢泰生, 稲田博史編)恒星社厚生閣, 東京. 2010; 42-64.
- 4) 上野康弘, 巢山 哲, 中神正康, 納谷美也子, 伊藤正木. 平成 20 年度サンマ太平洋北西部系群の資源評価, 我が国周辺水域の漁業資源評価. 水産庁, 2009; 243-292.
- 5) 時松靖之. さんま棒受け網漁業の変遷と現状の課題について. 水産海洋研究 2008; **72**: 118-119.
- 6) 木村郁夫. 水産物を国際流通させるために必要な条件と規格. 水産海洋研究 2008; **72**: 134-135.
- 7) Dyer W. Amines in fish muscle. VI. Trimethylamine oxide content of fish and marine invertebrates. *J. Fish. Res. Board Can.* 1952; **8**: 314-324.
- 8) 天野慶之, 山田金次郎. タラ類筋肉中のホルムアルデヒド形成について. 日本誌 1964; **30**: 430-435.
- 9) 徳永俊夫. 魚類血合肉中のトリメチルアミンオキシドならびにその分解—I. 普通肉と血合肉における TMAO, TMA, DMA の含量. 日本誌 1970; **36**: 502-509.
- 10) 原田勝彦. 魚介類におけるホルムアルデヒドとジメチルアミンを生成する酵素に関する研究. 水産大学校研究報告 1975; **23**: 163-241.
- 11) Kimura M, Takeuchi K, Kimura I, Seki N. The existence of aspolin and its trimethylamine-*N*-oxide demethylating activity in the muscle of fresh water fish. *Fish. Sci.* 2005; **71**: 904-913.
- 12) Sakaguchi M, Kawai A. Electron donors and carriers for the reduction of trimethylamine *N*-oxide by *Escherichia coli*. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1977; **43**: 437-442.
- 13) 平野敏行. 魚介類のにおい—魚類。「水産物のにおい」(小泉千秋編) 恒星社厚生閣, 東京. 1989; 31-41.
- 14) Sotelo CG, Rehbein H. TMAO-degrading enzymes. In: Haard NF, Simpson BK (eds). *Seafood Enzymes*. Marcel Dekker, Inc. 2000; 167-190.
- 15) 徳永俊夫. 魚類血合肉中のトリメチルアミンオキシドならびにその分解—II. 貯蔵中における DMA, TMA の生成. 日本誌 1970; **36**: 510-515.
- 16) 河端俊治. トリメチルアミンオキシド還元酵素に関する研究—I. 回遊魚血合肉中におけるトリメチルアミン態窒素増加の特異性. 日本誌 1953; **19**: 505-512.
- 17) 徳永俊夫. 冷凍スケトウダラの品質におよぼすトリメチルアミンオキシド分解物の影響. 日本誌 1974; **40**: 167-174.
- 18) Castell CH, Smith B, Neal W. Production of dimethylamine in muscle of several species of gadoid fish during frozen storage, especially in relation to presence of dark muscle. *J. Fish. Res. Board Can.* 1971; **28**: 1-5.
- 19) Reece P. The role of oxygen in the production of formaldehyde in frozen minced cod muscle. *J. Sci. Food Agric.* 1983; **34**: 1108-1112.
- 20) Spinelli J, Koury B. Nonenzymic formation of Dimethylamine in dried fishery products. *J. Agric. Food Chem.* 1979; **27**: 1104-1108.
- 21) Kimura M, Seki N, Kimura I. Occurrence and some properties of trimethylamine-*N*-oxide demethylase in myofibrillar fraction from walleye pollack muscle. *Fish. Sci.* 2000; **66**: 725-729.
- 22) Kimura M, Seki N, Kimura I. Purification and characterization of trimethylamine-*N*-oxide demethylase from walleye pollack muscle. *Fish. Sci.* 2000; **66**: 967-973.
- 23) Takeuchi K, Hatanaka A, Kimura M, Seki N, Kimura I, Yamada S, Yamashita S. Aspolin, a novel extremely aspartic acid-rich protein in fish muscle, promotes iron-mediated demethylation of trimethylamine-*N*-oxide. *J. Biol. Chem.* 2003; **278**: 47416-47422.
- 24) 木村メイコ, 関 伸夫, 木村郁夫. 0°C 以下の温度におけるトリメチルアミン-*N*-オキシドの酵素的および非酵素的分解. 日本誌 2002; **68**: 85-91.
- 25) 岡 弘康, 王 錫昌. エソのゲル形成能に及ぼすガス置換包装の影響. 冷凍空調論文集 2003; **20**: 49-56.
- 26) 平岡芳信, 管 忠明, 黒野美夏, 平野和恵, 松原 洋, 橋本 照, 岡 弘康, 関 伸夫. トカゲエソの貯蔵中に生成するホルムアルデヒドがかまぼこの品質に及ぼす影響. 日本誌 2003; **69**: 796-804.
- 27) 王 錫昌, 成田公義, 平岡芳信, 逢坂江理, 岡 弘康. エソ類の低温貯蔵中に起るホルムアルデヒドの生成とゲル形成能の低下に及ぼす酸素の影響. 日本誌 2003; **69**: 82-84.
- 28) 木村メイコ, 竹内規夫, 埜澤尚範, 水口 亨, 木村郁夫, 関 伸夫. スケトウダラ肉貯蔵中のトリメチルアミン-*N*-オキシドの分解機構と酸素ガスによる分解抑制. 日本誌 2006; **72**: 911-917.
- 29) Dyer WJ, Dyer FE, Snow JM. Amines in fish muscle. V. Trimethylamine oxide estimation. *J. Fish. Res. Board Can.* 1952; **8**: 309-313.
- 30) Dyer WJ. Amines in fish muscle. I. Colorimetric determi-

- nation of trimethylamine as the picrate salt. *J. Fish. Res. Board Can.* 1945; **6**: 351–358.
- 31) Dyer WJ, Mounsey YA. Amines in fish muscle. II. Development of trimethyl amine and other amines. *J. Fish. Res. Board Can.* 1945; **6**: 359–367.
- 32) Castell CH, Neal WE, Dale J. Comparison of changes in trimethylamine, dimethylamine, and extractable protein in iced and frozen gadoid fillets. *J. Fish. Res. Board Can.* 1973; **30**: 1246–1248.
- 33) 松浦文雄, 橋本周久. 血合筋肉の化学的研究—I. 魚類筋肉中のヘモグロビン, ミオグロビン及びチトクロームの定量. 日水誌 1954; **20**: 308–312.
- 34) Welch KD, Davis TZ, Aust SD. Iron autoxidation and free radical generation: Effects of buffers, ligands, and chelators. *Arch. Biochem. Biophys.* 2002; **397**: 360–369.
- 35) Richardson DR, Ponka P. The molecular mechanisms of the metabolism and transport of iron in normal and neoplastic cells. *Biochim. Biophys. Acta* 1997; **1331**: 1–40.
- 36) Breuer W, Epszstein S, Cabantchik ZI. Iron acquired from transferrin by k562 cells is derived into a cytoplasmic pool of chelatable iron (II). *J. Biol. Chem.* 1995; **270**: 24209–24215.