水産物等の国際標準となる品質・鮮度指標に関する

調査研究報告書

平成 26 年 3 月 31 日

一般社団法人　日本海事検定協会
（食品衛生分析センター）
国立大学法人　鹿児島大学水産学部

要　旨

世界における水産物の需要は、人口の増加や水産物の健康への優れた効果などから増大し続けているが、今後益々高くなることが予想されている。さらに、日本の食文化である刺身や寿司などの水産物の生食が、欧米や中国など世界中に急速に普及してきている。日本の水産物も含め、刺身など生食用の高鮮度水産物のグローバル流通が活発化してきている。一方、魚の鮮度を評価する国際的な品質・鮮度指標は構築されていないのが現状である。

本調査では、水産物の国際標準となる品質・鮮度指標の開発・実用化のために必要となる基礎的な調査研究を進めた。昨年度は、水産物の鮮度指標として日本で開発研究され本調査でも基本的な指標として使用する K 値の分析方法について、より簡便で精度が良いサンプル調製法を構築した。これにより、水産の各現場で容易に多数のサンプル調製を行うことが可能となった。また、水産物の初期鮮度変化を測定する方法について、ゴマサバを試験対象魚として調査を行い、魚肉タンパク質の変性が速い魚種でのミオグロビンタンパク質の性状測定方法に工夫が必要となることが示された。

今年度は、各種魚種の ATP 核酸関連化合物と K 値の経時変化についてデータの収集を行ったので報告する。

本調査によって得られた結果や知見は、日本国内の水産物の鮮度研究のみならず、国際的な水産物の品質・鮮度指標の策定の基礎的なデータおよび方法として応用できるものと期待する。

目　　次

要旨　1

1. 本事業について　3
　1-1　報告書の適用範囲等　3
　1-2　事業目的　3

2. 研究背景と目的　4
　2-1　研究背景　4
　2-2　研究目的　4

3. 鮮度・品質測定方法の検討　5
　3-1 ヒラメ肉中の ATP 関連化合物の変化におよぼす貯蔵温度の影響　5
　3-2 マダイとニジマス筋肉 ATP 関連化合物の変化におよぼす致死条件と貯蔵温度の影響　12
　3-3 ティラピアとマアジ筋肉 ATP 関連化合物の変化におよぼす貯蔵温度の影響　20
　3-4 カンパチ筋肉 ATP 関連化合物の変化におよぼす貯蔵温度の影響　28

4. 総　括　32
　4-1　本研究により得られた知見・成果　32
　4-2　今後の方針　32

5. 文　献　32

1. 本事業について

1-1　報告書の適用範囲等

本報告書は、一般社団法人日本海事検定協会（以下、日本海事検定協会）と国立大学法人鹿児島大学（以下，鹿児島大学）の共同研究である「水産物等の国際標準となる品質・鮮度指標に関する調査研究」（以下、本事業）の適用範囲に基づく研究成果を取りまとめたものである。本事業の実施場所は鹿児島大学水産学部食品・資源利用学分野木村郁夫研究室および日本海事検定協会食品衛生分析センターである。また、鹿児島大学水産学部の研究協力機関として、北海道大学水産学部今野久仁彦研究室、東京海洋大学岡崎恵美子研究室、独立行政法人水産総合研究センター中央研究所水産物応用開発センター（村田裕子主任研究員）の参画を得ている。

1-2　事業目的

本事業は、水産物の国際標準となる品質・鮮度指標の開発・実用化のために必要な基礎的な調査研究を鹿児島大学と日本海事検定協会が共同で実施し、その成果を報告書としてまとめ公表するものである。

本事業の調査研究の成果については、国内外で広く活用されることにより、水産物の適正なグローバル流通に貢献するという波及効果が期待される。

本年は、水産物の鮮度測定方法の一つである K 値について昨年度構築した迅速測定方法を応用し、6 種の魚の 0～10℃における ATP 核酸関連化合物と K 値の経時変化を調査した。

2. 研究背景と目的

2-1　研究背景

水産物は、世界的な人口増加に対応する貴重な食糧資源であるとともに健康に良い食材としての評価から世界的に需要が増加しているが、米国、欧州、中国をはじめとして、その消費量の増加に伴い、今後も国際商品としての流通量が増大すると期待される。このため、国際商材として流通・消費される水産物の品質･鮮度評価をどのように科学的に行うかが大きな課題となってきている。

日本においては水産物を食する文化・伝統が発達しており、魚の購入や調理における水産物の品質・鮮度判定は「刺身などの生食」と「加熱商材」あるいは「腐敗」について経験則等で行われ、国内的には特段不都合が起きてこなかったことから、水産物の鮮度・品質の科学的な評価指標の構築と流通や消費段階における研究成果の応用は必ずしも進んでいないのが現状である。

一方，水産物の鮮度・品質評価は、国や地域により方法や評価基準が異なっているが、水産物の国際取引においては、水産物の安全性を保証するために「腐敗や食中毒のリスク」に対する指標として温度履歴が使われている。例えば、日本から米国にブリなどの刺身商材を輸出する際には、輸送中の温度履歴が測定できるセンサーの使用が義務づけられ、それは USA-HACCP や EU-HACCP に対応する水産物の流通においては必須になっている。しかし、温度履歴による食中毒リスク対応指標は、水産物の鮮度・品質評価の基準としては十分とは言いがたいとの指摘がある。

2-2　研究目的

本事業は、水産物等の国際取引の活発化に対応して国際基準として通用しうる水産物等の鮮度・品質の科学的な評価指標の開発・実用化が要請されている状況にあって、それを推進するために必要となる基礎的な調査研究の実施を通じて水産物等の国際取引の円滑化に資するとともに、わが国の国民生活に不可欠な物資の安定供給の確保に貢献するものである。

以上のことから、本業務を円滑に進めさらに公益事業として知見を広く広めることを目的として、鹿児島大学水産学部、北海道大学水産学部、東京海洋大学、独立行政法人水産総合研究センター中央研究所水産物応用開発センター、日本海事検定協会の担当者から構成される委員会を設置した。

3. 鮮度・品質測定法の検討

3-1 ヒラメ肉中の ATP 関連化合物の変化におよぼす貯蔵温度の影響

（北海道大学大学院水産科学研究院　石　奇立、今野久仁彦）

ATP 関連化合物(Nuc と略す)の変化から求めた K 値は 50 年が経過しても重要な魚介類の鮮度指標として広く用いられている。K 値を測定するためには Nuc 中の成分の定量が必要だが、かなり自動化や簡便化されている。現在はほとんど HPLC で分析されている。成分の分離のための最適の分析カラムや溶媒条件も確定され、オートサンプラーを接続することで、人手を使わずに多数の試料が分析可能となっている。分析の自動化に比べ、魚肉からの試料調製は自動化できず、このステップが研究の律速段階となっている。この現実に接し、定量性を保ちつつ、簡便に Nuc(分析試料)を調製する方法を開発した。すなわち、HPLC の検出器の感度がよくなったことを考慮し、肉の 10 倍量の 5% 過塩素酸(PCA)溶液を用いることで、ホモジナイズなしの一回抽出で定量的な抽出が可能であることを示した。従来法では Nuc 抽出後に直ちに中和するという操作が求められているが、PCA 存在下での Nuc 中の ATP の酸分解を恐れてのことである。しかし、氷温であれば、8 時間程度は ATP の酸分解が無視できることを示し、この PCA 抽出の段階で待機できることを示した。これにより、多数の試料からの PCA 抽出を並行しながら行うことができるようになった。従来法では、さらに、遠心分離によるタンパク質の除去と上澄みに回収した Nuc 溶液の KOH による中和という煩雑な処理が必要であるが、中和点では急激に pH が動くため、大変気を使う操作である。それに代わる方法として、規定量の 1 M KOH 溶液を添加し、約 pH3 付近まで pH を上昇させる方法を提案した。この pH 条件では ATP の酸分解は無視でき、さらに、タンパク質の再溶解を防ぐことができた。この静置上澄みを膜ろ過することで、微細な懸濁物を除き、HPLC に供することができた。Nuc 溶液の長期間の冷凍保存を想定し、膜ろ過した pH3 の Nuc 溶液にリン酸緩衝液(pH7)を加え、中性条件で保存する方法も提案した。

この確立した試料調製手法を用い、鮮度に及ぼす貯蔵温度の影響について検討した。すでに、多くの魚種の冷蔵貯蔵中の鮮度変化の研究成果が蓄積されている。これら過去の論文を見てみると、上で述べたように、Nuc 調製方法が煩雑であるため、どうしても経時変化を示す測定点の数が少なく、大まかな変化は追跡できるが、詳細な時間経過は議論するのが難しい状況である。本研究では、刺身食材としても重要魚種で、活魚として通年にわたり入手可能なヒラメを用い、様々な

温度で魚肉を貯蔵した時の ATP 関連化合物それぞれの変化を詳細に検討し、さらに K-値も計算した。

3-1-2 試験方法

試料として、活魚店で購入したヒラメ（養殖、天然、約 1 kg）を用いた。即殺後、皮膚、骨などを取り除いたフィレから魚肉(5－10 g)を切り出し、個々にラップに包み、0、5、10℃に設定した冷蔵庫に保管した。所定の貯蔵時間後に取り出し、その 1g を用い、昨年確立した方法[1)] で Nuc を抽出した。最終的な Nuc 成分の分析は、日本分光社製 HPLC システムと Shodex Asahipak GS-320HQ を用い、リン酸緩衝液(pH2.8)のアイソクラティック法で行った。

3-1-3 試験結果

(1) 魚肉の貯蔵形態の違いによる ATP 関連化合物の経時変化への影響

魚肉を貯蔵する場合、様々な形態が想定される。すなわち、魚体丸ごと、内臓除去の状態、三枚おろしの形態、刺身の柵としての貯蔵などが考えられる。魚体で保存する場合は皮膚が付いているので、魚肉は酸素から遮断されている、一方、包装しなければ、柵の形態では酸素に曝されることになる。さらに、研究レベルでは個体の違いの影響を除くため、同一個体の魚肉を用いた実験も必要となるが、その場合はさらに小さな魚肉での保存が必要となる。このような形態の違いにより鮮度変化（K-値変化）が大きく変化するなら、鮮度を議論する上で大きな障害となる。本研究では、まず同一の魚肉を用い、個体差の影響を取り除くことにした。さらに、貯蔵肉を冷蔵庫から瞬間的に取り出せるよう、一個の試料は 5-10g を個別に厳重にラップしたものを使用した。ラップで包んだのは、表面の乾燥を防ぐだけではなく、酸素との遮断の目的もある。この貯蔵形態での変化と約 400g の半身をそのまま貯蔵し、そこから魚肉を切り出す方法と比較したが、ほとんど差が認められなかった。さらに、フィレはラップで慎重に包んでいるが、外側と中心部で変化が異なる可能性も考えられた。そこで、経時的に魚肉を取り出し、表面の数 mm の部分および中心部から 1g を測りとり、これらを分析した。しかし、両者に大きな違いは見出されなかった。実際の魚体の保存では表面は表皮と鱗に覆われているので、そのモデルとみなしてよいと判断した。ラップで慎重に包んで保存する限り、場所ごとの違いは考えなくてもよいと判断した。

魚体が小さく 1 匹の魚肉では経時変化を追跡するだけの試料が不足する場合、また、平均的な変化を求めようとする場合は、数匹の魚肉をまとめ、ミンチに

して保存する場合がある。このミンチの鮮度変化が、魚体そのものでの経時変化と大きく違えば、モデル試料としては不適切となる。そこで、同一のヒラメから採取した魚肉を包丁で細切した後、調理用のスピードカッターでミンチにした。両条件の魚肉を保存し、鮮度への影響を調べた。ミンチの影響は明らかに認められた。ミンチにする操作により ATP の分解が顕著に進行し、ミンチ直後の試料を分析したところ、ブロック肉では ATP が Nuc のほとんどを占めていたのに対し、ミンチではすでに ATP は消失していた。筋肉中の ATP の分解は主に筋収縮のためのミオシンの Mg-ATPase が担っている。生きている魚肉では筋小胞体に Ca^{2+}が取り込まれており、筋肉中の Ca^{2+}濃度は低く保たれ、ATP の分解は抑制されている。筋肉は弛緩状態である。ミンチにすることで、筋小胞体の構造が破壊され、内部に貯蔵されていた Ca^{2+}が筋細胞に広がり、Mg-ATPase 活性が著しく活性化され、ATP の分解が促進されたと考えられる。ATP の消失に伴い生成するであろう ADP はほとんど検出されず、さらに次の化合物である AMP も検出されず、主要化合物として IMP が検出された。ADP、AMP がほとんど蓄積されないことはブロック肉で保存した場合も同じであるので、これらの分解に関わる酵素は高い活性を有していることを示している。よく知られているように、この IMP 分解が全体の速度を律速するという過去の結果を支持するものとなった。IMP からの先の反応については、ブロック肉とミンチでさほど差がなかった。もし、ATP 含量を鮮度の指標として用いる場合はミンチを用いることには大きな問題があるが、K-値を求めるだけであれば、ミンチを用いてもさほど問題がなさそうである。

(2) 貯蔵温度を変えた時の ATP 関連化合物の変化

本実験では試料の温度をなるべく精度よく規制する目的もあり、小さな魚肉を試料とした。目的の貯蔵温度に達する時間はかなり短いと考えられたが、どのくらいの速度で冷却が起きているのかを知るため、魚肉に温度ロガーを差し込み、実際の温度履歴を追跡した。例として、10℃の魚肉を 0℃の冷蔵庫に移した場合では、約 2 分で 1℃付近まで冷却され、4 分で所定の温度に達した。実際の魚肉の貯蔵期間のスパンは 1 週間にわたるので、この冷却速度は十分に大きいと判断した。

そこで、同一魚体から得たヒラメ肉を 0、5、10℃の冷蔵庫に保存し、肉中での ATP の分解経過を追跡した(図 1、A、B、C)。

Fig.1 A （0 ℃ 保蔵）

Fig.1 B (5 ℃ 保蔵)

Fig.1 C　（１０℃　保蔵）

Fig. 1 種々温度で貯蔵した時の ATP 関連化合物量の変化

ラップで包んだヒラメ肉を 0 (A), 5 (B), 10 (C)℃の冷蔵庫で保存した。Nuc はヒラメ肉 (1 g) から 10 ml の冷却 5% PCA で 15 分抽出し、各含量は肉中の量に変換して表示した。

凍結前の魚肉には約 8mmol/kg の ATP が認められ、それ以外の成分は無視できる程度であったので、魚の即殺処理が適切に行われたことが確認された。ATP の消失はほぼ 1 日の間で起こった。この変化に対して、あまり貯蔵温度の影響は認められなかった。これまで、0℃の方がかえって 5℃より早い ATP 消失が起きると報告されているが、ここでは、そのような効果は確認できなかった。なお、この貯蔵温度を変えた貯蔵実験を何回か繰り返したが、0℃の方が 5℃より早い ATP 消失が起きた場合もあった。いずれにしても、ATP の消失はかなり早かった。ATP の消失に対応して増加する成分は ADP、AMP ではなく IMP であった。すなわち、ATP が消失してからは IMP の動向を追跡することになる。IMP はイノシン（HxR）に変化するが、IMP の減少に対応して増加するのはヒポキサンチン(Hx)であった。

この結果は、生成した HxR がただちに Hx に変化していることを示す。この変化に関わる酵素活性が非常に高いことが推定された。HPLC の分析ではすべての Nuc 関連化合物が定量されるが、実質的には IMP、Hx 二つの化合物の分析で十分であることを示している。

HPLC が導入される前の陰イオン交換樹脂を用いた簡便な K-値測定では、この原理に基づいて測定されていた。pH7 の条件ですべての Nuc を陰イオン交換樹脂に吸着させる。その後、溶媒 I(1 mM HCl)で弱く結合している HxR と Hx を溶出し、強く結合しているリン酸を含む IMP などを溶媒 II(0.6 M NaCl, 10 mM HCl)を使って溶出させ、それぞれの画分に含まれる化合物量に相当する 250nm での紫外吸収から K-値が簡便的に求められた。なお、以前の方法ではイオン交換樹脂への吸着のために Nuc 溶液の pH を厳密に pH7 か微アルカリに調整する必要であったが、HPLC を用いた方法ではそのような必要はない。にもかかわらず、HPLC 用の試料調製でも不必要な pH 調整を含む従来法が使われていたのである。昨年開発した方法は、HPLC を想定し、このステップを大幅に簡便化した。

ヒラメを 0℃で貯蔵した場合(図 1A)、含量が最大値に達した 2 日以降、IMP の値は 6 日までほとんど高い値を維持し、その後急激に減少した。5℃の場合(図 1B)も IMP の含量は 2 日で最大値に達し、5 日までは高い値を維持した。その減少は 0℃より 1 日早く移行した。さらに温度を上げ、10℃とした場合は(図 1C)、低温の場合より早く貯蔵 1 日で IMP 量は最大値に達した。さらに、IMP の値はただちに減少に移行し、高く維持される期間はほとんど検出されなかった。また、低温の場合は Hx の蓄積は IMP の維持に対応して認められなかったが、10℃の場合は IMP 分解に対応して Hx の蓄積が認められた。すなわち、0℃から 5℃への 5℃の温度上昇に比べ、5℃から 10℃への 5℃の温度上昇の方がかなり影響を与えることが示された。低温貯蔵では高レベルでの IMP 量の維持が認められたが、低温で分解酵素の活性が低いためだけでは説明できなかった。それは、貯蔵後半に起きる急速な IMP 分解があるという事実である。もし、温度による酵素反応速度が原因ならこのような現象は起こるはずはない。すなわち、魚肉で起きている酵素反応は、一般的な溶液中の酵素活性とは同じでないことを示している。

これらの分析結果に基づいて、K-値を計算した(図 2)。多くの研究者による報告によれば、貯蔵中の K-値の変化には魚種による違いが大きいことが知られている。ヒラメは K-値上昇が緩やかな魚種であることを確認した。しかし、貯蔵中の K-値上昇の様子を詳細に見てみると、単純な変化でないことがわかる。

Fig. 2 種々温度で貯蔵した時の K-値の変化

Fig. 1 で得られた結果から、全体に占める HxR+Hx 量の%を K-値として計算した。

10℃貯蔵の場合は貯蔵期間の延長に伴い、ほぼ直線的に K-値上昇が起き、6 日で 100%に達した。一方、0、5℃の場合は初期の上昇は緩やかで、0℃では 6 日までは 20%以下を維持しているが、7 日目に大きく上昇している。この急激な上昇は初期から上昇している 10℃の速度より大きい。5℃の場合も同じように、貯蔵 5 日までは 25%くらいであるが、6 日に上昇に転じている。この急激な上昇はやはり 10℃での変化よりも激しい。この理由として、IMP 分解が初期に緩やかで後期に一気に減少するという二相性を示すことの表れでもある。ヒラメの鮮度変化に対して貯蔵温度は大きく影響を与えるが、鮮度指標である K-値の変化の様子そのものにも貯蔵温度が影響を及ぼすことが明らかになった。

今後は、貯蔵温度を変化させた場合の温度の影響、低温貯蔵中に観察された二相的な変化の原因を明らかにする必要がある。

3-2　マダイとニジマス筋肉 ATP 関連化合物の変化におよぼす致死条件と貯蔵温度の影響

（データ提供 水産総合研究センター村田裕子、文書作成木村）

マダイとニジマス筋肉の ATP 関連化合物の変化におよぼす致死条件と貯蔵温度の影響について測定を行った。致死方法としては即殺と苦悶死にて試験を行った。

3-2-1　マダイ（その１）

(1) 試験方法

「即殺」: マダイを小水槽に移し、タモ網ですくい揚げ延髄刺殺にて即殺した。魚体サイズを測定後、3 枚に卸し肉をフィレとした。フィレ肉を 3 等分しジップロック袋へ入れ、0、 5、 10℃で保存した。一定時間毎に ATP 関連化合物の 10%冷 PCA 溶液による抽出操作を行い、HPLC 分析を行った。

(2) 試験結果

マダイの K 値上昇の進行は非常に遅い。ATP 濃度の低下と消失に対応して IMP 濃度が増大し、その後、IMP 濃度のゆっくりとした低下が見られ、Hx の蓄積が認められた。これらの反応速度には、保管温度依存性が認められた。

マダイ 即殺 フィレー5℃保管
2012年11月27日　481g

マダイ 即殺フィレー10℃保管
2012年11月27日　400g

3-2-2　マダイ（その２）

(1) 試験方法

「即殺ミンチ」: マダイを小水槽に移し 2〜3 時間後に水槽の水を減らした後氷を投入し冷却した。マダイが落ち着いたらタモ網ですくい揚げ断頭をして即殺した。魚体サイズを測定後、3 枚に卸し肉を細切した。細切した肉をサンプリング後、肉を 3 等分しジップロック袋へ入れ、0、5、10℃で保存した。一定時間毎に ATP 関連化合物の 10%冷 PCA 溶液による抽出操作を行い、HPLC 分析を行った。

(2) 試験結果

本試験で採用した氷で温度を下げてから活き〆した場合、即殺直後のミンチ肉中の ATP 濃度は約 80%と非常に高い値を示した。保管 1 日で ATP はほぼ消失していた。IMP の分解と Hx の生成は、保管温度依存性を示していた。この変化速度は、①のフィレ保存に比べて、ほぼ同様の傾向を示した。

マダイ即殺ミンチ肉5℃保管
2013年8月19日　957g

マダイ即殺ミンチ肉10℃保管
2013年8月19日　957g

3-2-3　マダイ（その３）

(1) 試験方法

「苦悶死」：マダイを小水槽へ移し、タモ網ですくい挙げて空気中で放置し致死した後断頭した。魚体サイズを測定後、3 枚に卸し皮を除去した。フィレをジップロックにいれ 0、10℃で保存した。一定時間毎に ATP 関連化合物の 10%冷 PCA 溶液による抽出操作を行い、HPLC 分析を行った。

(2) 試験結果

本致死法での致死直後の筋肉内 ATP 濃度はかなり高く、マイルドな苦悶死と考えられる。HxR、Hx の生成速度は、即殺区に比べてやや速い傾向を示しているが、1 尾による試験であるので即殺と苦悶死区の差について検体数を増やして確認を予定する。

3-2-4　ニジマス

(1) 試験方法

「即殺」：ニジマス：タモ網ですくい揚げ、断頭をして即殺した。魚体サイズを測定後、３枚に下ろしジプロックにいれ 0、5、10℃で保存し一定時間毎にサンプリングし、ATP 関連化合物の 10%冷 PCA 溶液による抽出操作を行い、HPLC 分析を行った。

(2) 試験結果

ニジマスでは、筋肉中に ATP が 45&存在している段階で IMP が約 40%生成することが認められ、さらに、生成した IMP は急速に HxR へと分解して蓄積し、さらに、Hx の経時的な蓄積が確認された。K 値上昇は非常に速い魚であった。ニジマスを海で養殖したサーモントラウトはチリで養殖され、グローバルに流通している需要魚種であり、今後サーモントラウトについても検討を行う予定にする。

ニジマス即殺　フィレー　0℃保管
（1）
2014年2月5日　102.2g

ニジマス即殺　フィレー　5℃保管
（1）
2014年2月5日　102.2g

ニジマス即殺フィレー 10℃保管
（1）
2014年2月5日　86.7g

3-3　ティラピアとマアジ筋肉 ATP 関連化合物の変化におよぼす貯蔵温度の影響

（データ提供　東京海洋大学　岡﨑惠美子・中澤奈穂・高元沛・坂西夏樹・阿部周司、文書作成木村）

3-3-1　ティラピア

(1) 試験方法

ティラピア（活魚、東京海洋大学にて飼育）を水槽から取り上げ後、一尾ずつ活き〆処理した。魚体サイズが小さいため、1 尾につき 4 回のサンプリングを行ない 1 条件につき、n=3（別個体）で測定し、平均値を算出。50 尾使用した。

平均尾叉長(cm)	平均重量 (g)
19.8±1.7	149.3±33.2

試験項目は、K 値（サンプリングは常法１）により抽出し、日本海事検定協会にて HPLC 分析）および、pH（10 倍量の 0.02M モノヨード酢酸を加えてホモジナイズ後）を測定した。

(2) 試験結果

保管温度 0、5、10℃にて保存した。魚体温度は次ページに示す。魚肉 pH は活き〆直後で約 7.1 を示し、その後 1 日保存で 6.3～6.5 に低下した。経日とともに、pH6.4 から上昇傾向が見られる。白身のティラピアの特徴が認められた。

ATP 核酸関連化合物濃度の変化については、保管温度別、化合別データおよび K 値について、p22-25 に示した。各内容についての報告は p25 にまとめた。

Temperature changes in 0℃
25
20
15
10
5
0
温度(°C)
0
50
100
150
200
250
300
時間(分)

Temperature changes in 5℃
25
20
15
10
5
0
温度(°C)
0
50
100
150
200
250
300
時間(分)

Temperature changes in 10℃
25
20
15
10
5
0
Temperature(℃)
0
50
100
150
200
250
300
時間(分)

核酸関連化合物の変化（温度別）

核酸関連化合物の変化（化合物別）

ティラピアを0, 5, 10℃保管時のHxR量の変化
HxR比率（%）
20%
18%
16%
14%
12%
10%
8%
6%
4%
2%
0%
0
2
4
6
8
10
12
14
保存日数（日）
0℃
5℃
10℃

ティラピアを0, 5, 10℃保管時のHx量の変化
Hx比率（%）
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
2
4
6
8
10
12
14
保存日数（日）
0℃
5℃
10℃

ティラピアの ATP の分解速度（p23 データ）は、５℃＞０℃＞１０℃の順を示し、活き〆後の筋肉内 ATP 濃度を維持するための温度と生息温度との関係を考察する上で興味深いデータとなっている。活き〆後 1 日目で IMP 濃度は最高値となりその後分解が進むが、IMP の分解後 Hx が蓄積することが p24 データから認められた。K 値変化には、温度依存性が明確に認められた。

3-3-2　マアジ

(1) 試験方法

マアジ（活魚、静岡県にて蓄養、活魚車で運搬）を搬入後、氷水に投入した。

1 回目：　2012 年 11 月活魚購入

2 回目：　2012 年 12 月活魚購入

3 回目：　2013 年 1 月活魚購入

平均尾叉長(cm)	平均重量 (g)
22.3±2.0	113.8±10.0

試験項目は K 値であり、サンプリングは今野による抽出法（平成 24 年度報告書記載内容参照）を用いた。

(2) 試験結果（K 値）

マアジの ATP は１日で分解消失後 IMP が蓄積し、その後、0℃と 5℃では HxR が蓄積するが、10℃では HxR の蓄積後保管４日頃から Hx の蓄積が認められた。（p27 データ）0℃と 5℃における K 値上昇に比べて、10℃での到達 K 値が高い値を示した。

核酸関連化合物の変化

0℃保管時の各種核酸関連化合物の推移
各種核酸関連化合物の相対比（%）
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
Day
ATP
ADP
AMP
IMP
HxR
Hx

5℃保管時の各種核酸関連化合物の推移
各種核酸関連化合物の相対比（%）
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
Day
ATP
ADP
AMP
IMP
HxR
Hx

10℃保管時の各種核酸関連化合物の推移
各種核酸関連化合物の相対比（%）
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
Day
ATP
ADP
AMP
IMP
HxR
Hx

3-4　カンパチ筋肉 ATP 関連化合物の変化におよぼす貯蔵温度の影響

（鹿児島大学水産学部　小池博希、牧野ひかり、戸田成彦、緒方由実、袁春紅、木村郁夫、日本海事検定協会 杉浦恭子、蔭山 聖、山口範章）

鹿児島地区では、ブリ類の養殖が盛んであり日本国内のみならず国外への輸出も行われている。ブリ類は欧米での鮨のネタとして人気があり重要な商材である。グローバル市場で使える鮮度指標を構築することは、今後の輸出事業を活性化する上でも重要である。

本報告では、活き〆したカンパチの ATP 核酸関連化合物の経時変化を測定したので報告する。

(1) 試験方法

鹿児島水産市場にて活カンパチ（3.7～4.8kg）を活き〆処理（延髄刺殺、神経抜き）を行い、その後、海水氷溶液に 30 分間浸漬し脱血と冷却をした後フィレ処理（スキンオン）として，ポリラップに包み 0℃と 10℃で保管した。

保管時の温度変化を図に示したが、0℃では設定温度に到達するまでに約２日間を要している。

ATP 核酸関連化合物濃度の分析は、昨年度今野が報告した方法[1)] で PCA 抽出を行い、日本海事検定協会にて HPLC 分析を行った。魚肉 pH、乳酸量の変化も測定した。

温度履歴

赤色　0℃保存
青色　10℃保存

(2) 試験結果

魚肉の pH と乳酸量の経時変化を以下に示した。即殺直後の pH は 7.0 付近であり、その後 pH 5.4 程度まで低下する。保存 2 日頃までは、0℃保存で低下速度が遅いが、その後は 0℃、10℃の差が認められなくなった。その傾向は乳酸量の生成でも認められ、保管 50 時間では 10℃で高い値を示し、その後、0 ℃保管と差が認められなくなった。

図　0℃、10℃における魚肉 pH の変化

図　0℃、10℃における魚肉中の乳酸量の変化

図　即殺カンパチの 0℃、10℃における ATP 核酸関連化合物の変化

ATP は 24 時間保管で 0℃、10℃のいずれもほぼ消失した。保管 2 日以降で K 値の上昇が認められ、10℃の方で K 値上昇速度が速い結果を示した。K 値の上昇速度は遅い魚種のグループに分類される。

４．総　括

4-1　本研究により得られた知見・成果

本調査では，水産物の国際標準としての品質・鮮度指標の開発・実用化のために必要とされる基礎的な調査研究を進めた。今年度は，鮮度指標候補の ATP 核酸関連化合物の消長と K 値変化および pH と乳酸含量変化等について、ヒラメ、マダイ、ニジマス、ティラピア、マアジ、カンパチを対象に致死条件（即殺あるいは苦悶死)、保管温度（0, 5, 10 ℃)、保管形態（フィレ、ミンチ）の影響を調査した。各魚種に特有な経時的変化が確認できた。この様なデータの収集を詳細に行いデータブック化すれば、各魚種の鮮度・品質について科学的な評価を行うことが可能となることが明らかとなった。

今回調査を行った魚種の中でグローバル流通がなされているのは、ティラピア（近年養殖白身魚として流通量が増大)、カンパチ（刺身・鮨商材として欧米、香港等へ輸出）である。また、ニジマスは海水中で養殖するとサーモントラウトとして流通している。今回の試験でニジマスの ATP 核酸関連化合物の変化は非常に速く、K 値の上昇も速いことが明らかとなったが、サーモントラウトでニジマスと同様の K 値変化をするかを今後明らかにすることも必要である。

4-2　今後の方針

水産物の鮮度測定で基礎的な測定方法である K 値分析の有効性が再確認される結果が得られている。世界の流通市場で科学的な裏付けが明らかな魚の鮮度と品質を評価する方法として K 値および本事業で研究している評価方法の応用が可能となるように、現在グローバル流通されている魚種に調査研究を集中し，各魚種の死後における ATP 関連化合物の消長を測定し，魚種特性を明らかにする。また，実用的な鮮度変化や品質の指標の策定に応用する基礎データを集積するために, 各種の魚を０から 10℃に保蔵したときの, pH, 乳酸量, K 値, 魚肉 Mf ATPase, Mf の塩溶解性，ミオグロビン性状の変化について明らかにする。これらのデータを総合的に利用し，鮮度・品質指標を明らかにする科学的データブック等の作成を行う。

文献

1) 平成２４年度　水産物等の国際標準となる品質・鮮度指標に関する調査研究報告書、一般社団法人　日本海事検定協会ホームページ

水産物等の国際標準となる品質・鮮度指標に関する調査研究委員会
委員一覧　（敬称略）

（職名は平成 26 年 3 月現在）

	氏　名	所　　属
委員長	木村郁夫	国立大学法人鹿児島大学水産学部　教授
	袁　春紅	国立大学法人鹿児島大学水産学部　准教授
	岡崎恵美子	国立大学法人東京海洋大学食品生産化学部門　教授
	今野久仁彦	国立大学法人北海道大学大学院水産学研究院　教授
	村田裕子	独立行政法人水産総合研究センター中央研究所　主任研究員
	新堀清正	一般社団法人日本海事検定協会 理事 食品衛生分析センター長
事務局	杉浦恭子	一般社団法人日本海事検定協会 食品衛生分析センター 課員
	蔭山　聖	一般社団法人日本海事検定協会 食品衛生分析センター 課員

委員会開催日：　第１回 平成 25 年 7 月 20 日（日本海事検定協会）
第２回 平成 25 年 11 月 24 日（函館市はなびしホテル会議室）
第３回 平成 26 年 3 月 11 日（日本海事検定協会新分析センター）