

日本の水産物の高品質維持・加工技術について 第6回 「ATPの機能4」

元鹿児島大学教授 木村郁夫

ATPの機能 その4 ミオグロビンタンパク質の冷凍変性抑制

「ATP濃度を高く維持する方法とは」

アデノシン三リン酸（ATP）の機能を活用するということは、生体筋肉中にもともと存在するATPを利用するということになります。「ATPを添加するのですか？」とよく質問を受けますが、食品添加物のATPは存在せず、また、仮にATPを筋肉中に添加できたとしても、Caイオンが筋肉中に漏れ出ている状態では爆発的にATPが消費されてしまい、筋肉中のATP濃度を高く維持することはできません。筋肉中のATP濃度を高く維持する方法とは、生きているときに元々筋肉中に存在しているATP濃度を高く維持した状態で凍結するということになります。本方法が確立されれば、添加物無添加での技術構築ということになります。生体内のATPは、生きているときには恒常的に約10 mM程度の高濃度に維持されています。

（ところで、この濃度を維持する機能はとっても興味深い。一定濃度を維持するためには、どのようなメカニズムが働いているのだろうか？この問に対する明快な研究結果が昨年12月に理化学研究所の研究チームにより国際論文誌PNASに発表されました。グルコースからATPを合成する解糖系酵素の一つであるホスホグリセリン酸キナーゼが細胞内のATP濃度を感知して調整しているというものです。¹⁾この様な研究論文を読むとワクワクしますね）致死後、ATPの再生系は停止するので、時間の経過と共にATP濃度は低下します。致死後のATP濃度の低下速度は、致死前・致死過程において、例えば、水揚げ時に激動する・強いストレスを受ける・苦悶死した・海水温が高いなどの場合は、数時間以内にATPはほぼ消失します。夏場の海水温が高い時期、水揚げしたブリなどで“ヤケ”現象が見られることがあります。

体内中心部の筋肉が白くなり、水っぽく、物性も低く品質は悪いと評価されます。写真はマグロ肉のやけ肉です。“ヤケ”のメカニズムとしては、高水温下での水揚げにより強いストレスがかかり、pHが低下し、魚体温が高い状態となっているため、タンパク質が変性した結果“ヤケ”が発生するとされています。私は、ATP濃度の急速な低下が“ヤケ”現象の引き金になっているのではと考えています。ATPにはタンパク質の変性防止作用があります。²⁾ATPが存在すると酸変性や熱変性を抑制しますが、“ヤケ”肉ではATPが消失しておりpH低下や魚体温が高



い影響を受け易くなっているものと推察しています。“ヤケ”が発生するような高海水温期では、致死後の筋肉中の ATP を高濃度に維持するのは難しいと判断しています。

ATP 濃度を高く維持する方法としては、致死前のストレスを低くする、水揚げ時の激動を抑制する、即殺、冷却（ただし冷やしすぎない）などの処置が必要です。これは養殖場によって条件が異なるので、処理方法と ATP 濃度の残り方について検証をして、高濃度 ATP を残す方法について技術構築することが必要となります。また、凍結魚肉中の ATP 濃度を正確に測る必要があります。なお、分析中に冷凍肉の取扱方法を間違えると ATP は分解してしまいます。

「ATP による冷凍ブリ類血合肉の変色抑制」

前回も書きましたがマグロ等の普通肉やブリ等の血合肉の赤い色調は重要な品質要因です。ミオグロビン (Mb) は筋肉組織中の酸素貯蔵タンパク質であり、酸素と結合した oxyMb は鮮赤色であるに対して酸素を遊離しヘム鉄が Fe^{3+} に酸化した metMb は褐色を示します。Mb 中の metMb 比率をメト化率と呼び、品質指標として使われています。死後の筋肉では、鮮度低下や -20°C のような温度での貯蔵中にメト化は進行します。むき出し状態のヘム鉄ではメト化は秒単位で進行することから、死後の筋肉のメト化進行には組織中の酸素濃度低下と併せて Mb 分子の変性損傷の影響が考えられます。井ノ原らは、ミナミマグロ Mb を用いて pH 6.0, 7.5 の条件下、ATP を 0, 7.5 mM 存在させて 25°C におけるメト化率の進行を測定した結果、メト化速度は pH の影響を受け、ATP が不在状態では酸性 pH 下で速くなり中性域で遅くなるが、ATP が存在すると酸性 pH 下におけるメト化速度は ATP 濃度に対応して遅くなり、ATP 濃度 7.5 mM（生理的な濃度に近い）では酸性 pH の影響は見られなくなることを明らかにしました。³⁾ すなわち ATP 存在下で酸性 pH 下におけるメト化の進行は抑制されることが示されました。この結果は ATP が酸性 pH 下における Mb 分子の損傷を抑制していることを示唆するものです。当時は Mb と ATP の相互作用に関する報告は見られませんでしたので、とても面白い結果を得て私も唖ってしまいました。ATP を基質としないタンパク質である Mb に対しても何らかの影響を及ぼしていることになるためです。そこで、ATP の Mb 分子に及ぼす作用について、Mb の自家蛍光、溶液中の分子サイズ、表面電荷など考えられる指標について測定することにしました。その結果、Mb の自家蛍光は ATP 濃度に従って反応し、動的光散乱法で測定した見かけの分子量は ATP の有り無しで大きく異なり、Mb の表面電荷も ATP 存在下で変化することを確認しました。以上の結果から、ATP 存在下で Mb 分子は状態変化し収縮した状態になることを示唆していると考えました。Mb に対する ATP の作用を実際の冷凍魚肉で確かめるために、カンパチフィレを用いて冷凍貯蔵中に進行する血合肉のメト化に対して魚肉中に含まれる ATP がどのように影響するかを測定しました。⁴⁾ ATP 濃度の調整は、活けしめ後に冷却海水中に浸漬して行う脱血と魚体冷却の時間で対応しました。一定時間冷却後、フィレを -50°C で急速凍結し、その後 -20°C で 4 ヶ月間保存しメト化の進行を測定しました。その結果、ATP 濃度が低いフィレでは -20°C 1 ヶ月保存でメト化率は 50%を超えたのに対して、ATP 濃

度の高いフィレでは 4 ヶ月後でもメト化率 50% 以下を示し、ATP によるカンパチ冷凍血合肉のメト化抑制効果が認められました。

以上に得られた ATP が示す魚肉タンパク質の変性抑制効果に関する基礎研究成果を養殖ブリ冷凍品の生産流通に応用するために、養殖ブリ冷凍保存中のメト化抑制に必要な



冷凍 ATP ブリ 解凍後のフィレ

ATP 濃度の管理方法, 致死後の魚体内 ATP を高濃度に残すための水揚げ方法や高速魚体処理装置の開発, 解凍方法と解凍後の血合肉のメト化抑制方法に関する研究開発を生研支援センターの「攻めの農林水産業の実現に向けた革新的技術緊急展開事業(うち産学 の英知を結集した革新的な技術体系の確立)2014・2015 年度」, 「革新的技術開発緊急展開事業(うち地域戦略

プロジェクト) 2016~2018 年度」で進めました。高濃度 ATP を含有した冷凍フィレを生産するためには、水揚げ時の激動を抑えることや活けしめ後の放血と魚体冷却後のフィレ処理は迅速に行う必要があります。そのための装置として、電気刺激による鎮静化装置(ニチモウ)、高速ヘッド カット、内臓除去機(東洋水産機械)を開発し生産現場への納入が進んでいます。研究成果を利用した高濃度 ATP を含有する高品質冷凍ブリフィレの EU への輸出試験を行い、現地バイヤーから高品質であるとの評価が得られ、その後、ATP ブリの EU への輸出が継続しています。それまでは、航空貨物によるチルド輸送が行われていましたが、本方法の導入により冷凍輸送が可能となりました。

「島嶼圏水産物の高品質冷凍品流通への応用」

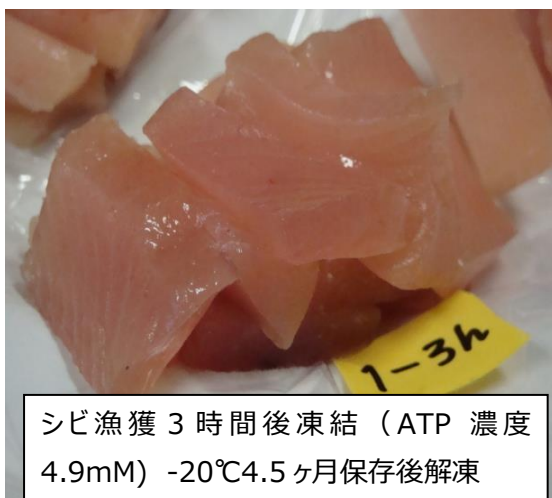
魚肉中の ATP を利用した魚肉の冷凍変性を抑制する技術は、島嶼圏などの流通不利地域の水産物の高品質流通を可能とするものです。私たちは鹿児島県与論島で応用研究を



与論島海域で漁獲したシビ

行いました。与論島は鹿児島本土から約 600 km 離れていて、フェリーで 20 時間ほどかかる距離です。与論島の水産物について、高濃度 ATP を含有した冷凍フィレの製造に関する基礎研究を与論町漁協と行いました。漁協の加工場の一部を借りて鹿児島大学奄美群島研究拠点与論水産実験室とし、アルコールブライン凍結装置などを持ち込み、共同研究を行いました。魚体重数 kg のキハダ(現地ではシビと呼称)や 10 kg を超えるカマスサワラなどを釣り上げ、船上で活けしめ処理し魚船内の氷冷海水溶液中で放血と魚体冷却を行い、各魚種の致死後の経過時間と ATP 濃度の低下に関して漁船上でサンプリングしデータを積み上げ、高濃度 ATP を実現する鮮度管理条件を明らかにしました。漁船に乗りなれていない学生にとっては船酔いにかかることもありましたが、頑張って

試験を遂行してくれました。高濃度 ATP が残る冷凍フィレを試作し、冷凍保存解凍後の品質を地元のホテル・旅館・飲食店の調理関係者に評価していただいたところ、漁獲



後数時間のものに近い高品質品であると結論されました。なお、解凍方法は、ATP を高濃度を含むため急速解凍すると解凍硬直を起し多量のドロップが出て肉はスカスカになってしまうことから、緩慢解凍が必須となります。この情報を付けたブランドとするために、鹿児島大学では“ATP シビ”や“ATP カマスサワラ”等の“ATP 魚”の商標を取得しました。ATP シビなどの販売では漁獲から冷凍加工および解凍方法まで

含めた技術情報を伝える必要があるため、レストランや飲食店等への業務販売を専門に行っている鹿児島の会社がコンセプトを理解して与論町漁協と取り組み、流通がなされています。

ATP は魚肉の冷凍保存性に大きな影響を及ぼしますが、これは K 値を測定すると“0”の段階で、いわば超高鮮度状態にあると考えていただければと思います。冷凍品に高濃度の ATP を残すような製造技術はとても高いレベルのものです。日本産水産物の海外輸出を優位に進める技術ですので、是非、チャレンジしていただきたいと思います。

参考論文

- 1) Hiromasa Y. et al. “Molecular mechanism of glycolytic flux control intrinsic to human phosphoglycerate kinase”, PNAS, 10.1073/pnas.2112986118
- 2) 木村郁夫 筋肉内 ATP による変性抑制 日水誌 2016 ; 82 : 954
- 3) Inohara K. et al. Suppressive effect of ATP on autoxidation of tuna oxymyoglobin to metmyoglobin. Fish. Sci. 2013; 79: 503 - 511.
- 4) 井ノ原康太ら 筋肉内 ATP による冷凍カンパチ血合肉の褐変抑制 日水誌 2014; 80: 965 - 972