

Volumetric Phase Transition of Heat-Set Fish Meat Gel

Sawa Kouchi, Toshiaki Dobashi

(Department of Biological and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515) Fax: 81-0277-30-1427, e-mail: dobashi@bce.gunma-u.ac.jp

Takenobu Furukawa, Hisashi Ichikawa

(Division of Marine Biological Resources, Graduate School of Marine Science and Engineering, Nagasaki University, Nagasaki 852-8521) Fax: 81-095-844-3516, e-mail: ichinon@net.nagasaki-u.ac.jp

We have prepared a heat-set fish meat gel and myosin gel at various temperatures and measured one of characteristic properties of gel, volumetric phase transition, with and without urea in the solvent mixture acetone in water. We observed a rapid reduction of the gel volume in acetone. The volume reduction decreased with the heat-set temperature and increased slightly with urea, both for heat-set fish meat gel and myosin gel. This result suggests the volumetric phase transition of fish meat gel is attributed to the cross-linking at S1 and rod of myosin molecules.

Key Words: volumetric phase transition, heat-set fish meat gel, myosin gel, urea

1. 序論

現在、地球環境の保護の観点から生分解性プラスチックの開発が盛んに行われ、合成ポリマーからの転換がなされようとしている。しかし、天然成分のプラスチックは強度が弱いなどそのままでは実用的でないことから、実際には合成ポリマーとのブレンドやグラフトなどの処理をした複合材料が使われている。

一方、東アジア周辺漁場は水産資源が安定しており、多くの種類の魚が水揚げされている。魚の利用形態の中心は食用で、日本での加工食品の多くはかまぼこなどの練り製品であるが、味やサイズの問題からそのような用途に用いることができずに投棄される魚も多い。そのような魚の有効的、かつ容易な利用法が期待されている。市川らによれば、ミオシン含有率を高める等の処理を行った魚肉ゲルは大きな強度を持ち¹⁾、食品以外の分野における材料としても用いることのできる可能性がある。また我々は、魚肉ゲルの媒質を変えることによって体積相転移を引き起こすことを見出したことから、さまざまなアクチュエータやセンサーとしての応用も期待できる。そこで、魚肉ゲルの性質を調べることにより、未利用魚資源が高機能性の生分解性プラスチックの材料になり得ると考えた。材料としての応用を考える場合、簡単な操作で調製できることも重要である。この点を考えてかまぼこ調製の過程でできるスリミはその条件を満たしている。

さて、材料としての機能を制御するためにはその物理化学的性質を知らなければならない。魚肉の主要成分はミオシンとアクチンであり、この他にトロポミオシンなどが含まれている。魚肉の成分比や構造が、筋肉の弾性などの力学的性質を決定している¹⁾。スリミのゲルはこのうちミオシンが架橋して生成されると考えられている²⁾。ミオシン分子は構造上球状の頭部S1と棒状のロッドと呼ば

れる部分からなるが、頭部は温度によってミオシン分子間相互作用の程度を変化させ、ロッドは媒質の電解質濃度や水素結合の強さでミオシン分子間の結合程度を変化させると考えられている³⁾。

本研究では魚肉からスリミを調製し、加熱によってゲル化させて貧溶媒中におけるゲルの体積変化を検討した。また、水の構造を変化させる働きがあるとされる尿素を加えて、その影響を調べた。さらに、比較のためにミオシンのみからなるゲルを調製し、同様な実験を行った。

2. 実験

2.1 試料

茂木港に水揚げされる長崎県橘湾産のシログチ (*Argyrosomus argentatus*) の鮮魚を手し、供試魚とした。シログチの背部普通筋をミンチ肉にして7倍量のリン酸緩衝液で洗浄した後、60秒間ホモジナイズし、遠心分離後、上澄液を除いた。この沈殿物をすり身とした。スリミの成分は、ミオシン45、アクチン20、トロポミオシン14、トロポニン5、その他16%であった。スリミに30倍量の10mM NaHCO₃, 5mM 2-mercaptoethanolを含む脱イオン水中で6時間透析後、超遠心分離にかけ、水分を除去した。この沈殿の水分含量を求め、NaClを3%になるように添加し、脱イオン水を加えて水分含量を81%に調製し、5℃の低温室中にて20分間らいかいした。これを脱気し、厚さが1mmになるように2枚のガラス板の間に充填シラップで包んだ後、45, 60, 75, 90℃の各温度で60分間加熱し、加熱ゲルとした。加熱後、ただちに氷水中で急冷した。ゲルを室温に戻した後、ガラス板から取り出し、7mm×1mm×1mmの大きさに切断した。ミオシンは常法⁴⁾に従って調製し、イオン強度をとしてフィラメント形成させた後、超遠心脱水したものをを用いた。調製ミオシンの成分は、ミオシン85、アクチン3、トロポミオシン5、トロポニン2、その他5%であった。加熱ゲル

はスリミと同様に調製した。

また、らいかい時に1M尿素を添加したものについても同様に加熱したところ、ゲル化した。そこでスリミとミオシンの尿素添加加熱ゲルを調製した。

2.2 測定

調製したそれぞれの加熱ゲルを、25℃においてアセトン、メタノール、エタノール、DMSOの各濃度の溶媒に7mm×1mm×1mmの矩形ゲルを入れて一定時間経過後、スリミゲルの体積変化を測定した。ゲルの体積は矩形ゲルの3片の長さを実顕微鏡下でノギスを用いて計測した。4種いずれの溶媒中でもゲルは等方性の収縮を生じたが、浸漬してから60分後には体積が一定となった。また、アセトン中での体積変化が最も大きかった。これより、以後の実験では貧溶媒としてアセトンを用いた。の浸漬時間は60分とした。

スリミ加熱ゲルをアセトン濃度0～100% (10%ごと)の水溶液に、60分間浸漬し、体積変化を測定した。次に、1Mの尿素、2Mの尿素を添加したアセトン水溶液(0～100%)に浸漬し、それぞれ体積変化を測定した。また、スリミに1M尿素を添加してから加熱した尿素添加ゲルについてもアセトン水溶液(0～100%)に60分間浸漬させ、同様に測定した。さらに、ミオシン加熱ゲルについてもスリミ加熱ゲルと同様の測定を行った。

3. 結果と討論

45, 60, 75℃に加熱したゲルは半透明であったが、90℃に加熱したゲルは白色となり大きな熱変性を受けたものと考えられたので、90℃で調製したゲルは別に考察される必要がある。

Fig. 1は、各加熱温度におけるスリミゲルのアセトン水溶液中での体積変化を示す。ゲル形成時の加熱温度が高いほど、体積変化は小さい。加熱温度の低い時は架橋点の数が少なく、アセトン水溶液に浸漬させたとき、ゲル内に貧溶媒であるアセトンが入り込み、ゲルは大きく収縮する一方、加熱温度が高いゲルでは架橋点が十分形成され弾性エネルギーが大きく、アセトン水溶液に浸漬させてもゲル内にアセトンが入り込みにくいので、体積変化は小さくなったと考えられる。データのバラツキはやや大きい。これはデータ採取に用いた試料は同じゲルから切り出したものではあるが、大きさや形にわずかの違いがあるために生じたものと考えられる。

Fig. 2は60℃加熱ゲルを0, 1, 2M尿素添加アセトン水溶液に浸漬させたときの結果を示す。水溶液中の尿素濃度の増加とともに体積変化の割合はわずかに大きくなっていった。この傾向は45℃及び75℃加熱ゲルでも見られた。このことは尿素存在による架橋点の数の減少を示唆しているものと思われる。一方、このようにアセトン水溶液に尿素を加えるかわりにスリミゲル調製時に1Mの尿素を添加したものとし、それをそれぞれ45℃で加熱し、ゲル化させてアセトン水溶液に浸漬させたところ、逆に尿素添加ゲルの方が尿素を加えないゲルより

も体積変化が小さかった。(結果は図示していない。)45℃以外の加熱ゲルでも同じ傾向を示した。このことは、尿素を添加してゲル化するとゲル内に保持できる水の量が少なくなり、アセトンに浸漬させた時の体積変化が小さくなったものと考えられる。

Fig. 3はスリミと同様にミオシンを45, 60, 75℃で加熱し、できたゲルのアセトン水溶液中での体積変化を示す。一方、Fig. 4はミオシン加熱ゲル(60℃)を0, 1, 2M尿素入りアセトン水溶液に浸漬させた時の体積変化を示す。ミオシンゲルはスリミほど大きな体積変化を起こさなかった。スリミに比べてゲルのネットワークに寄与しないと考えられるアクチンなどのミオシン以外の物質が少ないので、架橋が密な構造であると考えられる。しかし、溶媒に尿素が含まれる場合には架橋点の数が減って大きな体積変化を起こすと考えられる。

ゲルのネットワークが生ずるためには分子内に少なくとも2つ以上の官能基が存在している必要がある。ミオシンゲルでは頭部S1同士とロッド部分同士の架橋が考えられる (Fig. 5)。S1の架橋は加熱によって促進されることが知られている。尿素はS1部分よりも、ロッドの作るフィラメント凝集能を低下させることから、加熱温度依存性の体積変化量の減少、尿素添加による体積変化量の増加はそれぞれS1部分の架橋点、ロッド部分の架橋点における数の変化に起因するものと考えられる。

スリミはミオシン以外のアクチンやトロポミオシン、トロポニンなどを含んでいるが、これらはゲルネットワークの形成には直接寄与しないと考えられる。スリミ中ミオシンはおよそ5割、アクチンは2割を占めており、アクチンだけでは加熱ゲル形成をしないため、スリミ加熱ゲルでは、主にミオシン同士の架橋にアクチンなどが入り組んだ状態であると考えられる。スリミゲルとミオシンゲルの体積変化の挙動が定性的に同じであったことはスリミゲルの構造が基本的にミオシンゲルと同様であることを示唆し、また体積変化量がミオシンに比べ、スリミが大きかったことは、スリミではミオシン以外の成分がミオシン間の架橋を妨げていることを示唆しているものと考えられる。

4. 文献

- 1) 常江州、市川寿、野田奈々恵、後藤信治、長富潔、野崎征宜；塩ざりコイ筋原繊維タンパク質の加熱ゲル形成に及ぼす加熱温度およびトランスグルタミナーゼ製剤の影響、日水誌、64, 671-677(1998)。
- 2) 沼倉忠弘、関信夫、木村郁夫、豊田恭平、藤田孝夫、高間浩蔵、新井健一；坐りによる肉糊のゲル形成とミオシンの交差結合反応、日水誌、51, 1559-1565(1985)。
- 3) K. Samejima, H. Yamauchi, A. Asgar, and T. Yasui ; Agric. Biol. Chem., 48, 2225-2232(1984)。
- 4) 高士令二、新井健一、斎藤恒行；魚類筋肉構成タンパク質に関する研究-I、日水誌、36, 165-168(1970)。

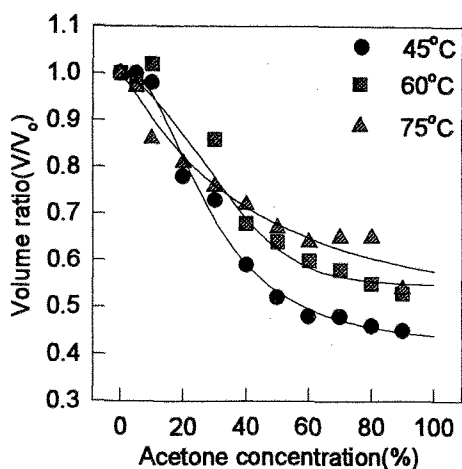


Fig.1 加熱温度の異なるスリミゲルをアセトン溶媒に浸漬させたときの体積変化

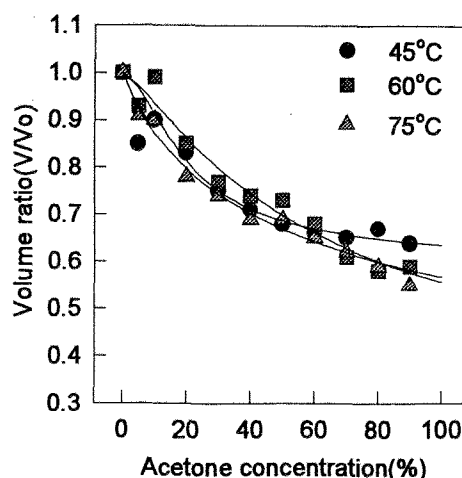


Fig.3 加熱温度の異なるミオシンゲルをアセトン溶媒に浸漬させたときの体積変化

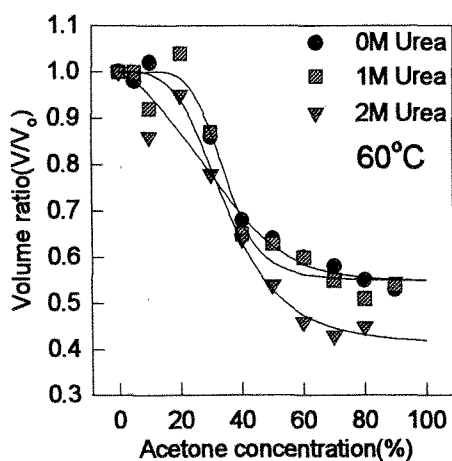


Fig.2 すり身加熱ゲルを 0, 1, 2M 尿素添加アセトン溶媒に浸漬させたときの体積変化

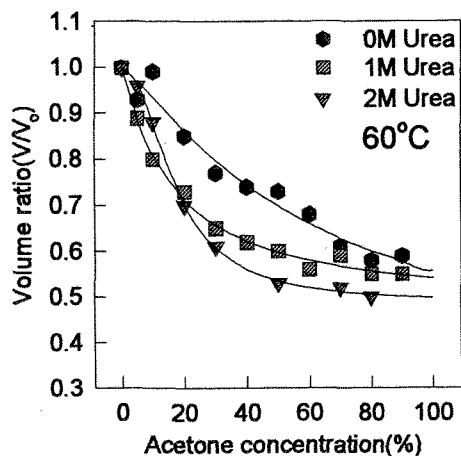


Fig.4 ミオシン加熱ゲルを 0, 1, 2M 尿素添加アセトン溶媒に浸漬させたときの体積変化

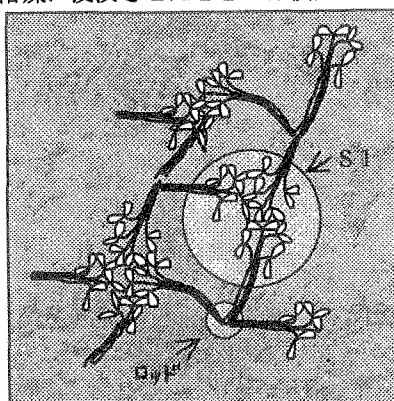


Fig.5 ミオシンゲルの模式図