

9358 塩分による食品のガラス転移点制御と水産塩干品保存法への応用

助成研究者:石川 雅紀(東京水産大学 水産学部)

共同研究者:井上 千春(東京水産大学)

本研究は、食品のガラス転移点に対する塩分、水分の影響を明らかにし、水産食品の保存法（特に冷凍保存）の改善の為の基礎的なデータを得ることを目的としている。

一般に、高塩分、低水分、低温は、食品の保存性を良くする事が知られており、それぞれが代替性を持つと考えられているが、特定の食品についても、それぞれの要素の効果についての統一的な知見は得られていないため、これらの要素について必ずしも最適に設計されているとはいえない。現状では、低塩、高水分の水産塩干品の低温保存条件については、実際に保存実験を行ない官能検査により評価するほかはない。

食品工学の領域では、上述の知見から、ガラス転移現象が冷凍食品の保存性に関して重要であると考えられているが、多成分からなり、複雑な構造を持つ食品に関しては、実証例はほとんどなく、水産物についての研究は見あたらない。ガラス転移温度を実測した例はアイスクリーム、凍結パン生地等のみである。これらの食品に関する既往の研究は、ほとんどが凍結保護剤としての糖類の効果に関する研究であり、塩分、水分、脂質等の食品成分とガラス転移温度の関係を広い範囲において測定した研究は見あたらない。

本研究では6種の魚のガラス転移温度を測定し、水分の多い魚種はガラス転移温度が低いことを見いだした (Fig. 1)。また、魚肉のガラス転移温度はエキスのガラス転移温度と有意差がなく、食塩の添加によって下がること、乾燥によっては変化しないことを見いだした (Fig. 2)。

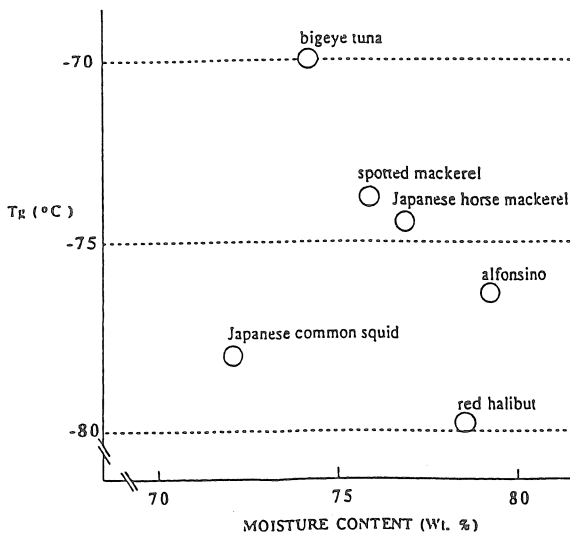


Fig. Correlation between glass transition temperature and moisture content.

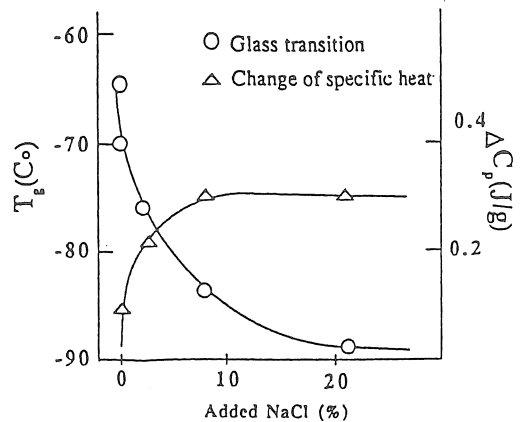


Fig. 2 The effect of NaCl on glass transition temperature and specific heat change of meat extracts of bigeye tuna.

9358 塩分による食品のガラス転移点制御と水産塩干品保存法への応用

助成研究者：石川 雅紀（東京水産大学 水産学部）

共同研究者：井上 千春（東京水産大学）

1. 研究目的

本研究は、食品のガラス転移点に対する塩分、水分の影響を明らかにし、水産食品の保存法（特に冷凍保存）の改善の為の基礎的なデータを得ることを目的としている。

食塩による浸透圧脱水法は、低温で処理できるため食品成分の熱変性を伴わない、水の相変化を伴わないため省エネルギー的である、設備が簡易である等の優れた特徴があり、食品の加工法として古くから利用されてきた。特に、水産食品の分野では、水産塩干品の製造法として重要である。

しかし、これらの浸透圧脱水食品は、近年の低塩化志向により、従来製品よりも低塩分・高水分の製品が好まれるようになってきた。これらの製品は、従来製品より保存性に劣るため、製造過程において冷凍保存されたり、流通段階でも低温流通する傾向が強くなっている。

一般に、高塩分、低水分、低温は、食品の保存性を良くする事が知られており、それぞれが代替性を持つと考えられているが、特定の食品についても、それぞれの要素の効果についての統一的な知見は得られていないため、これらの要素について必ずしも最適に設計されているとはいえない。現状では、低塩、高水分の水産塩干品の低温保存条件については、実際に保存実験を行ない官能検査により評価するほかはない。

近年水溶液系の物理化学の領域でガラス転移の研究が進み水溶液系では、溶液を急冷した場合氷結晶生成温度よりも低い温度でガラス転移をおこすこと、ガラス転移温度以下では酵素活性が低下すること、ガラス転移温度は溶質濃度の関数で表せることが判ってきた¹⁾²⁾。これらのモデル水溶液系の研究では、糖類、アミノ酸類、などの2成分系に関するデータ（相図）の蓄積が進み、現在は、蛋白質水溶液系、3成分系に関する研究が焦点となっている。

食品工学の領域では、上述の知見から、ガラス転移現象が冷凍食品の保存性に関して重要であると考られているが、多成分からなり、複雑な構造を持つ食品に関しては、実証例はほとんどなく、水産物についての研究は見あたらない。ガラス転移温度を実測した例はアイスクリーム、凍結パン生地等のみである。これらの食品に関する既往の研究は、ほとんどが凍結保護剤としての糖類の効果に関する研究であり、塩分、水分、脂質等の食品成分とガラス転移温度の関係を広い範囲において測定した研究は見あたらない。

食品を工学的に扱うためには、問題となる系の平衡関係に関する知見が必要である。しかし、食品は一般に多成分系であるから厳密な意味での相図を作成することは事実上不可能であり、モデル水溶液系の研究のみからは、食品におけるガラス転移現象の十分な理解に達することは難しい。食品そのもののガラス転移温度に関する系統的なデータの蓄積とモデル水溶液系での知見をあわせ、それらを普遍的に説明する食品のモデルの構築が必要と思われる。

2. 研究方法

各種の魚肉試料について、水分、塩分、脂質含量の異なる魚肉試料とエキス成分を調製し、示差走査型熱分析装置(Perkin Elmer DSC-7)、によりガラス転移温度を測定する。測定されたガラス転移温度についてモデル水溶液系や高分子化学の領域での知見をあわせて魚肉についてガラス転移温度に対する塩分、水分、脂質含量の影響を定量的に明らかにする。

2.1 材料

マアジ、マグロ、サワラ、スルメイカ、アカガレイ、キンメダイについて検討した。材料は、市場から購入した。サンプルは普通肉部分を取り、細かく切断混合後、10mg程度をサンプリングした。

2.2 各種成分の調整法

水分 DSC用アルミサンプルパン上で自然乾燥法により適当な水分に調整した。

塩分 NaCl溶液に魚肉を浸漬する。エキスは、必要に応じて適当量のNaClを入れた。

エキス分 0.22 μ の遠心濾過チューブ(Millipore C3-GV)を用いて2000G 10min.処理した。

2.3 各種成分の分析法

水分 熱重量分析により定量した。

塩分 熱重量分析により定量した。750℃で灰化後の残留物をNaClと見做して計算した。

2.4 ガラス転移温度の測定

示差走査型熱分析装置(Perkin Elmer DSC-7)により適当な冷却速度で冷却した試料を、昇温する過程での熱流束を測定し、ガラス転移温度を測定する。

一般に示差走査型熱分析装置を用いてガラス転移を示す物質を測定すると、昇温時にFig.1のようなDSC曲線が得られる。非晶質固体(ガラス)から過冷却液体への転移が比熱の変化(増加)による熱流束の増加としてステップ状の変化として観測される。更に高温側では、過冷却液体の再結晶化による発熱ピークが観測される場合がある。魚肉もしくはエキスに関しては融解ピークと重なるため観察されない場合が多かった。

ガラス転移温度と比熱変化の決定は標準的な方法によった。³⁾

3 研究結果

メバチマグロ赤身試料のDSC曲線の例をFigs.2-1,2に示す。試料9.03mgを10℃から130℃まで、冷却速度1℃/minで冷却し、10℃/minで昇温したケースである。

冷却時には7.9℃で凍結に伴う鋭い発熱ピークがみられる。Fig.2-1では0℃付近で融解に伴うブロードな吸熱ピークがみられるが、-70℃付近を拡大すると(Fig.2-2)-70℃付近で熱フラックスが吸熱側にステップ状に増加し、試料の比熱が増加したことが観察された。この変化は、細かい温度の相違を別にすると、サンプル、魚種によらず観察され、再現性も良好であった。

この変化をガラス転移によるものと見做して以後の解析を進めた。

ガラス転移は非平衡状態から非平衡状態への転移であり、速度過程がその値に関与する。冷却速度がガラス転移温度に及ぼす影響を明らかにするためにメバチマグロ赤身をサンプルとして冷却速度を変えてガラス転移温度を測定した。測定した範囲（1℃/min～50℃/min）では、ガラス転移温度は冷却速度に依存しなかった（Fig. 3）。

いくつかの異なるサンプル（メバチマグロ赤身）についてガラス転移温度を測定し、ばらつきを検討した。全てのサンプルで68℃～71℃の範囲に入っていた。

6種の魚種（メバチマグロ、マアジ、スルメイカ、サワラ、アカガレイ、キンメダイ）の普通肉のガラス転移温度、比熱変化と水分を測定した。

Figs. 4-1,2 ガラス転移温度と比熱変化を水分含率に対してプロットした。Figs. 4-1,2 にみるとおり、スルメイカを別にすると、他の魚種では水分含率とガラス転移温度、比熱変化はよい相関があった。

塩分の影響を検討するためにメバチマグロ赤身サンプルを5%、15%のNaCl溶液に漬け細かく切断したサンプルのDSC曲線をFig. 5に示した。食塩水につけると、食塩濃度があがるほどガラス転移温度が低下し、比熱変化が大きくなることがわかる。

乾燥の影響を検討するためにメバチマグロ赤身サンプルを4℃で自然乾燥し乾燥前のサンプルのDSC曲線と比較した。Fig. 6をみると、水分71.8%から67.5%に乾燥した程度では、ガラス転移温度、比熱変化ともに有意の差が無いことがわかる。

食塩水につけたサンプルは食塩水濃度により違いが認められたが、サンプル中の水溶性成分の溶出も同時に進行していた。70℃付近にみられる魚肉のガラス転移は魚肉中の水と蛋白の相互作用と考え、エキスに注目してエキスのガラス転移を観測した。

Fig. 7にメバチマグロ赤身とエキスのDSC曲線を示した。傾きは異なっているが、ガラス転移温度、比熱変化に有意の差はない。

エキスのガラス転移が魚肉サンプルと変わらないことから、塩分、乾燥（脱水）の影響はエキスを用いて検討した。

エキス中の溶質をNaClとその他の溶質に分けて考えると、エキスに脱水もしくは加水したサンプルを用いることにより、Fig. 8の直線Aの上の点でのガラス転移温度が測定できる。また、エキスにNaClを加えることにより直線B上の点でのガラス転移温度を求めることができる。

直線A上ではおもに水分が変わっている。測定結果をFig. 9に示したが、測定した範囲では、ガラス転移温度に対する影響は少ない。

直線B上ではおもにNaClが変わっているが、ガラス転移温度はNaCl濃度の増加とともに低下し、比熱変化は大きくなっている（Fig. 10）。加えた塩分21.3%のデータではガラス転移後に明確な再結晶化ピークが観察される。これは、食塩水につけた魚肉の結果を同じ傾向であり、NaClが可塑剤として働いていることを示している。この結果をエキスに加えた塩分に対してプロットした（Fig. 11）。エキスに加える塩分が少ない領域で急激にガラス転移温度が低下している。

4 考察

メバチマグロ赤身を用いてガラス転移温度を測定したところ、測定した冷却速度の範囲内（1℃/min～50℃/min）では冷却速度の影響は観測されず、ほぼ一定の値であった（Fig. 3, Table 1）。異なる魚体のサンプルについても検討したが、メバチマグロ赤身肉のガラス転移温度は-68℃～-71℃の範囲に入っていた（Table 2）。中トロ、大トロ（脂質未測定につきデータ未公表）についてもこの範囲に入っていた。保存条件、季節変化など、検討すべき点はある、この値を持ってメバチマグロの代表値とするわけにはいかないが、今後データの蓄積を進める上で、バラツキが少なく、安定した値が得られる条件がわかったのは有益な結果である。

6種の魚種の普通肉についてガラス転移温度を測定した結果-70℃～-80℃の範囲にあることがわかった。スルメイカを除いて、ガラス転移温度、比熱変化ともに水分含率と負の相関があった（Figs. 4-1, 2）。この相関が何に起因するか、また、スルメイカだけ異なる理由などは、今後の研究に待たなければならないが、メバチマグロ赤身については魚肉とエキスがガラス転移に関しては同じ挙動を示していることから、エキス成分に注目して研究を進める事が当面重要と思われる。

魚肉サンプル、エキスともに塩分は可塑剤として働き、ガラス転移温度を下げる方向に作用していた。

魚肉、エキスともに水分含率を10～20%下げる程度の乾燥（脱水）ではガラス転移温度はあまり大きな影響は認められなかった（Fig. 9）。水分の減少にともない、塩分は増加し、ガラス転移温度を下げる方向に作用するはずである。水分が減少してもガラス転移温度が低下しなかったことから、溶質のうち塩分以外の成分は濃度の増加とともにガラス転移温度を上昇させる作用があると結論できる。

エキスはさまざまな成分からなるが、そのうち主要な物質のガラス転移現象に関する働きは今後明らかにする必要がある。

謝辞

本研究に助成を頂いたソルトサイエンス財団に深謝いたします。

5 文献

- 1) H. Levine and Slade S.: Cryostabilization Technology: Thermoanalytical Evaluation of Food Ingredients and Systems, Thermal Analysis of Food, Elsevier Applied Science, 221-305, 1990
- 2) H. Levine and Slade S.: Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low-moisture polymeric systems, Water Science Reviews 3, Cambridge University Press, 79-185, 1988
- 3) 中村茂夫、II-13 ガラス転移温度の決め方、新熱分析の基礎と応用、日本熱測定学会編、p54 (1989)、リアライズ社、東京
- 4) J. Zarzycki: Glasses and the vitreous state, Cambridge University Press, p14(1991)

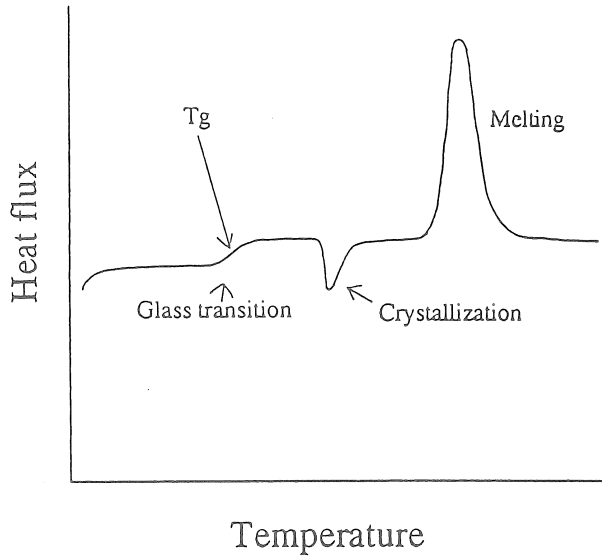


Fig. 1 Typical DSC curve of glass transition.

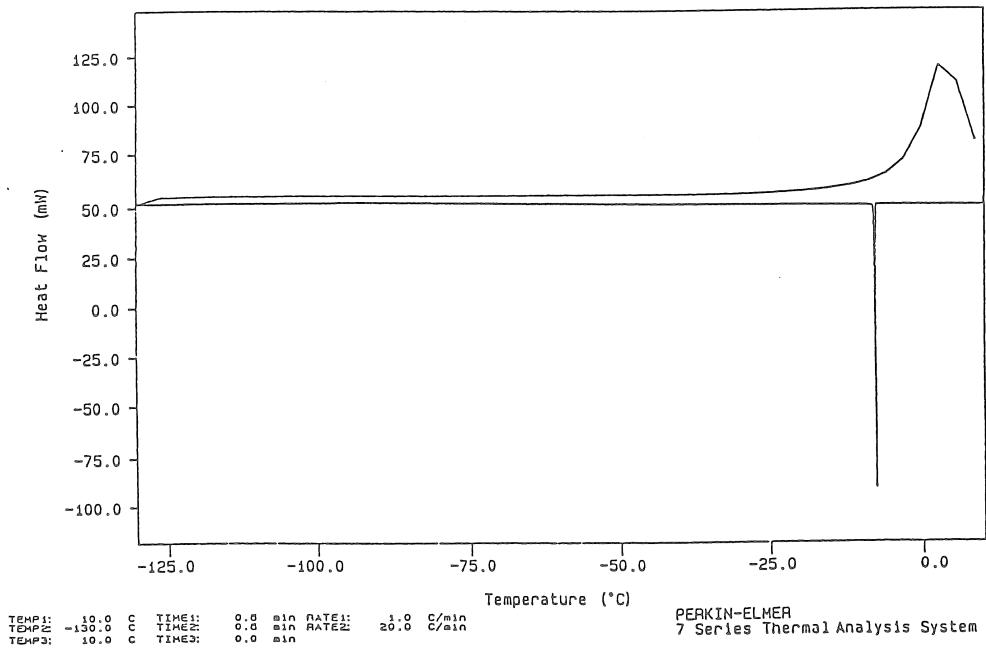


Fig. 2-1 DSC curve of red meat of bigeye tuna.

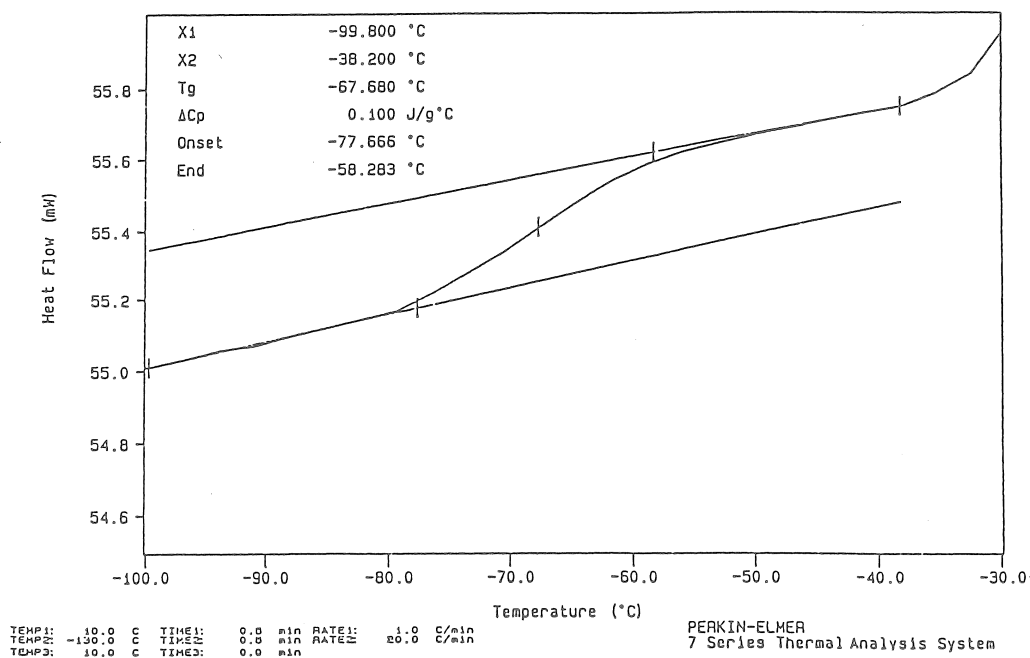


Fig. 2-2 DSC curve of glass transition of red meat of bigeye tuna.

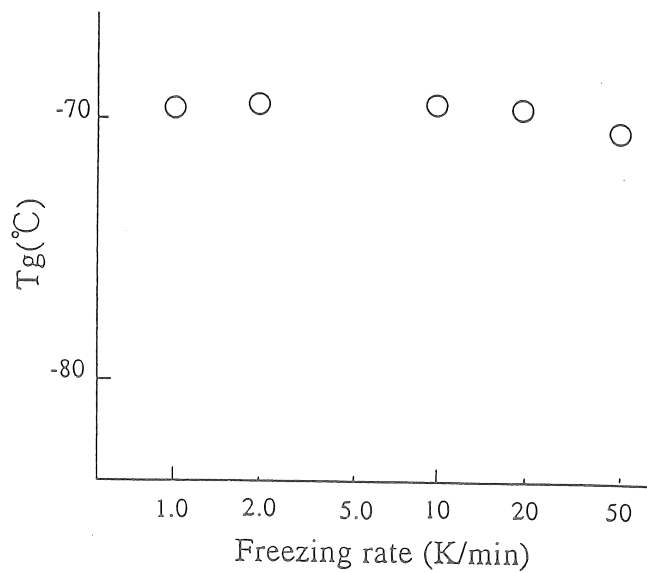


Fig. 3 Effect of freezing rate on glass transition temperature.

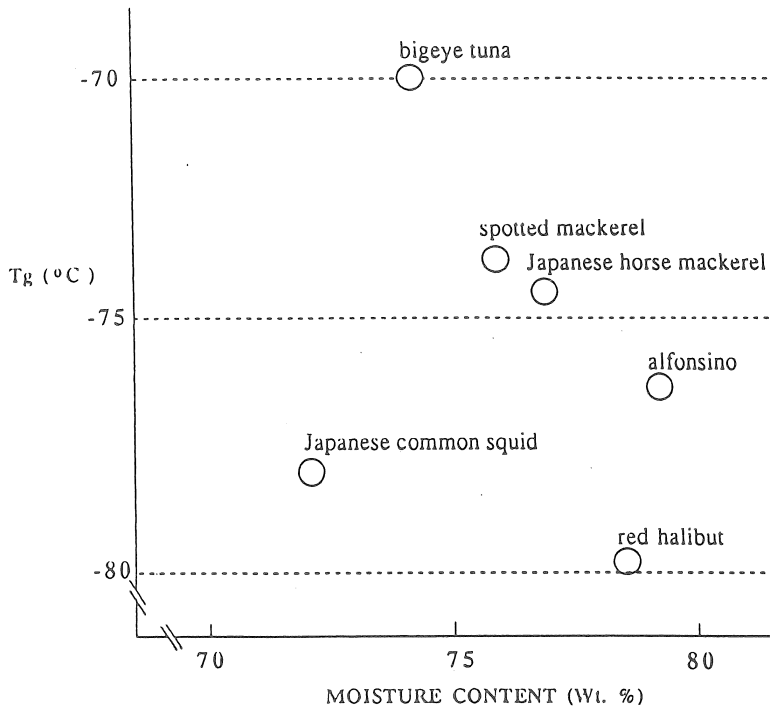


Fig. 4-1 Correlation between moisture content and glass transition temperature.

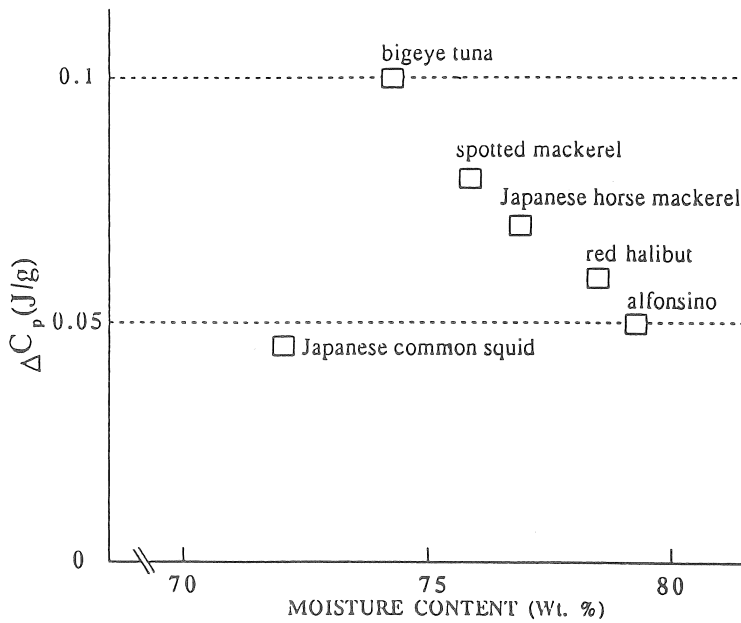


Fig. 4-2 Correlation between moisture content and specific heat.

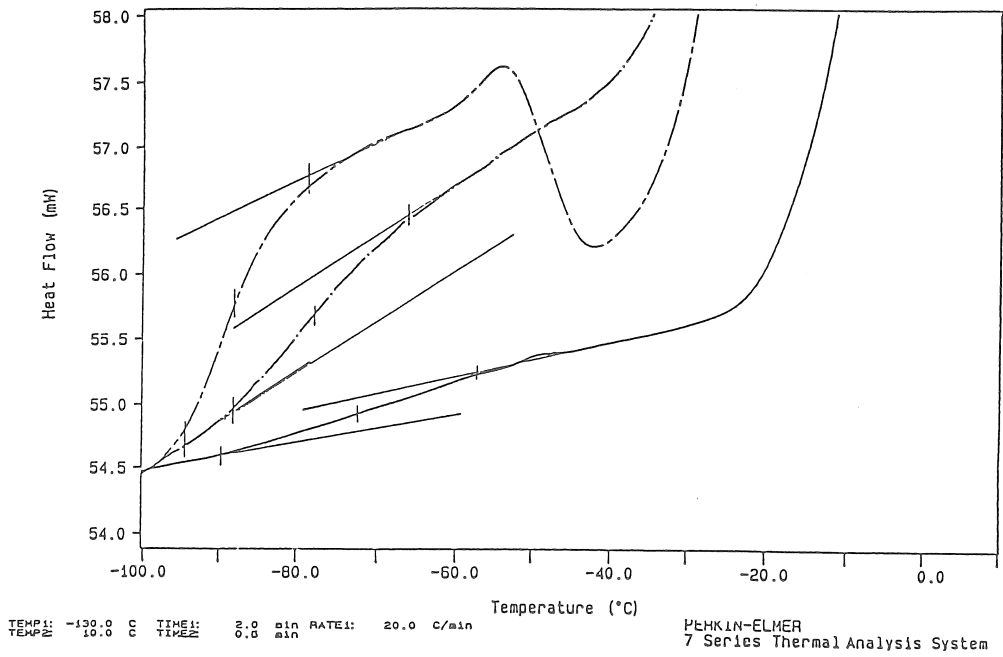


Fig. 5 DSC curves of red meat of bigeye tuna immersed in NaCl solutions.

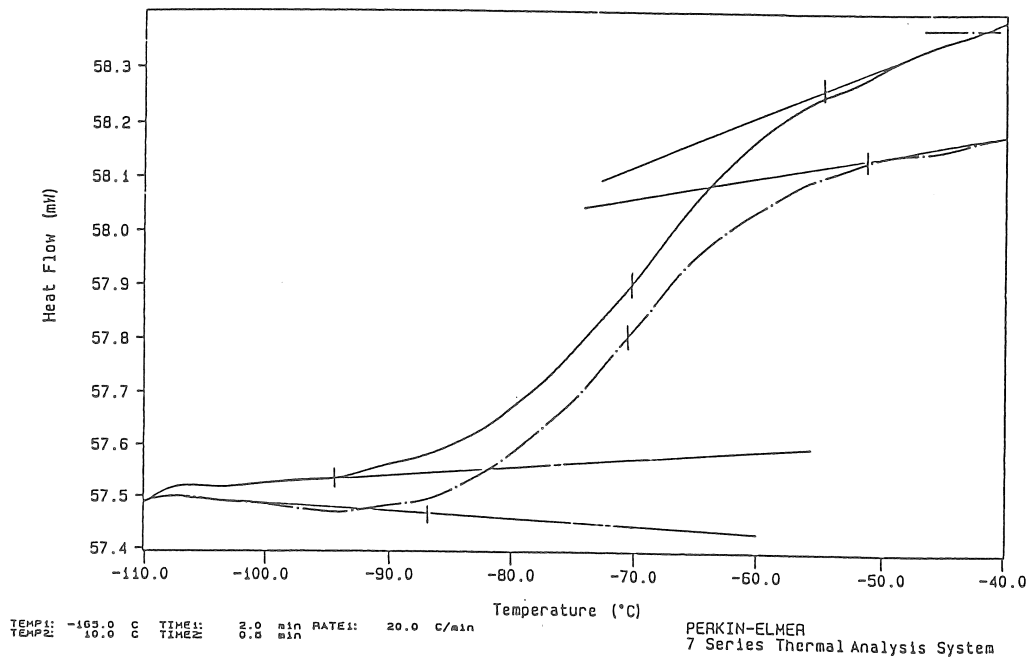


Fig. 6 DSC curves of dried red meat of bigeye tuna.

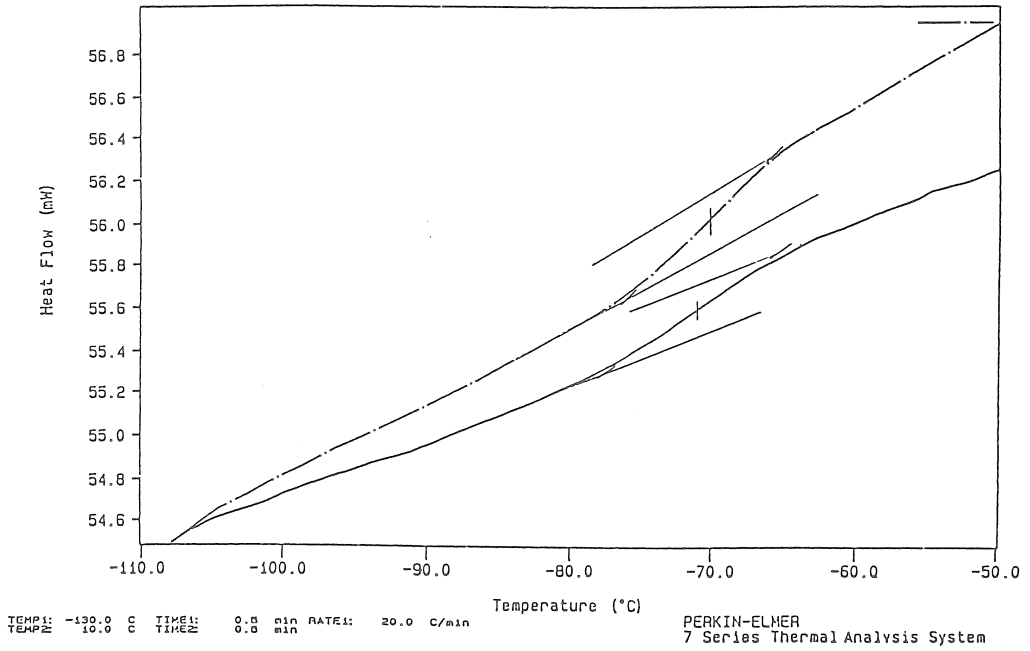


Fig. 7 DSC curves of red meat and its extracts of bigeye tuna.

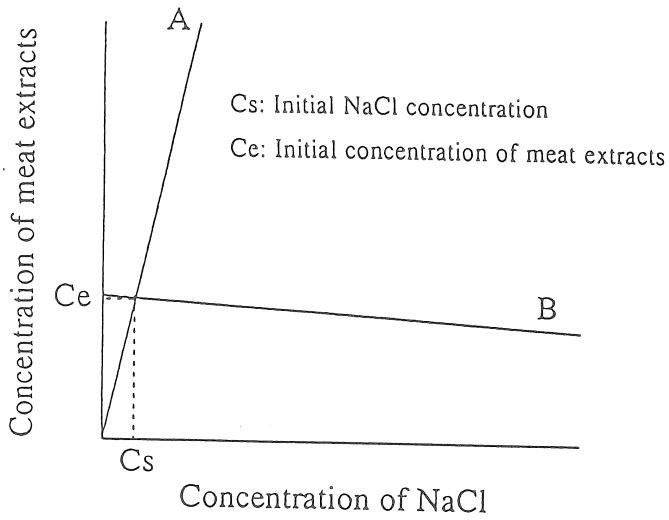


Fig. 8 Experimental condition.

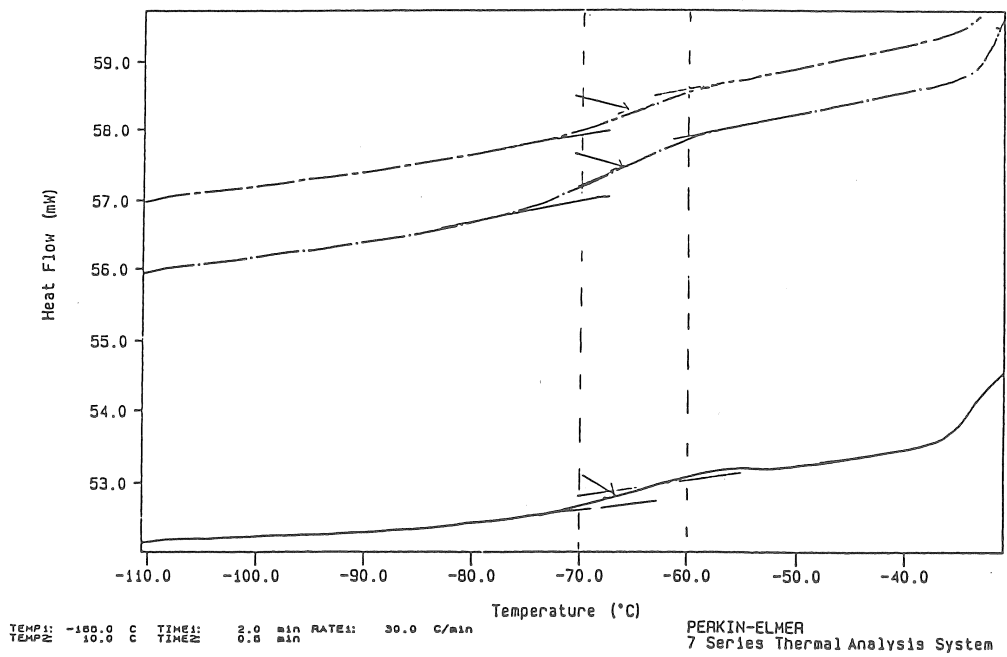


Fig. 9 DSC curves of deluted or concentrated meat extracts of bigeye tuna.

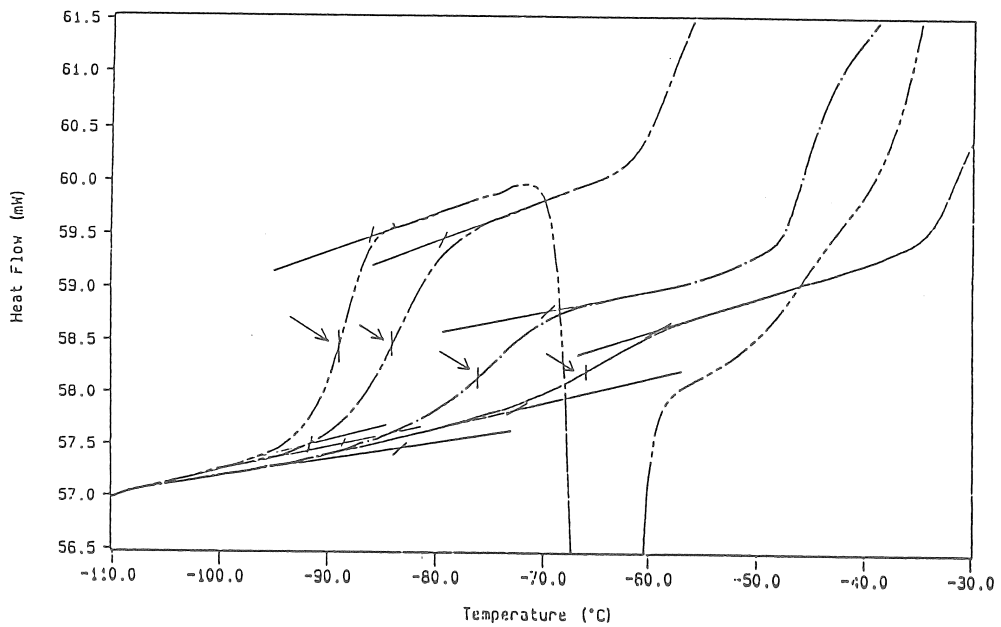


Fig.10 DSC curves of meat extracts of bigeye tuna added with NaCl

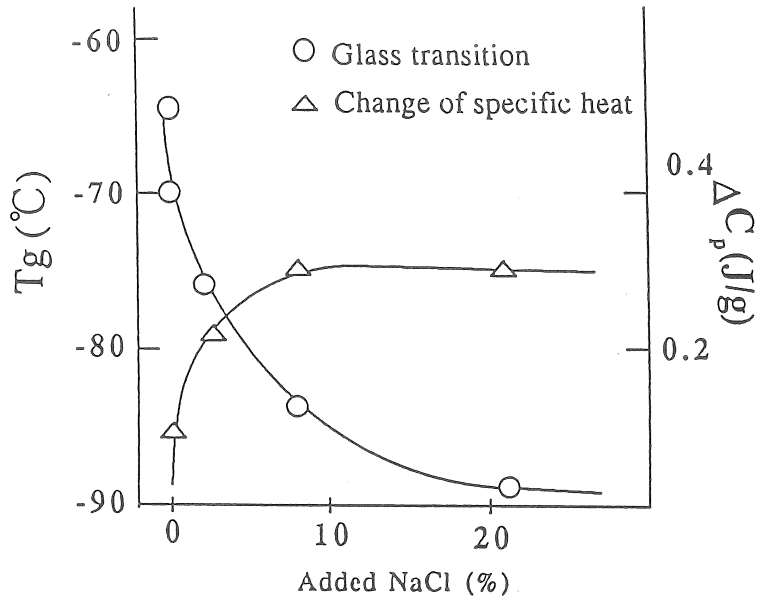


Fig. 11 The effect of NaCl on glass transition temperature and specific heat change of meat extracts of bigeye tuna.

Control of glass transition temperature of food by salt
and its application to storage of salted and dried products.

Masanobu ISHIKAWA and Chiharu INOUE

Department of Food Science and Technology, Faculty of Fisheries
Tokyo University of Fisheries

Summary

The aim of this study is to collect fundamental data of the effect of salt and water on the glass transition temperature of fisheries products to aide the development of a better storage technology of fisheries products.

The glass transition temperatures (T_g) of several samples of red meat of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) were within the range between $-71\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the T_g did not depend on the freezing rate of samples.

The T_g , change of specific heat and water content of six fishes: bigeye tuna, yellowfin horse mackerel (*Trachurus japonicus*), spotted mackerel (*Scomberomorus niphonius*), red halibut (*Hippoglossoides dubius*), alfonsino (*Beryx splendens*) and Japanese common squid (*Todarodes pacificus*) were measured. The T_g and the specific heat change could be correlated well with the water content of the five fishes except Japanese common squid.

The T_g of meat samples of bigeye tuna were similar to the T_g of its meat extracts .

Both of the T_g of meat samples of bigeye tuna or its meat extracts appreciably decreased by the addition of NaCl. In the other hand, the drying of the meat or the meat extracts from 71.8% to 67.5% did not change T_g . The dilution and the concentration of the meat extracts also did not affect the T_g .