

9452 塩分による食品のガラス転移点制御と水産物の最適保存条件の研究

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 水産学部)

本研究は、食品のガラス転移点に対する塩分、水分、エキス成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の蓄積を目的としている。

既往の研究では、実際の食品に関してガラス転移点を測定した例は少なく、水産物に関しては、鯉節のガラス転移点が100℃以上であるという報告のみである。食品のガラス転移現象をモデル水溶液系と併せて広く検討した例はない。

ガラス転移とは、溶液を急冷した際に、分子が結晶化せず無秩序な配列のまま固化する現象である。ガラス状態では分子の拡散が極めて緩慢な為、物質は安定に保たれる。

これまでの研究より、魚種によりガラス転移温度が異なり水分の多い魚種はガラス転移温度が低いこと、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無く、食塩を20%程度添加することによりガラス転移温度が20℃以上下がること、水分含量の減少が20%程度の乾燥ではガラス転移点に変化しないことを見いだした。

本研究では、エキスのガラス転移点を支配する要因を追求する為、エキスを分子量10万以下、3万以下、1万以下に分画してガラス転移点及び比熱変化を測定し、分子量10万以下、3万以下、1万以下ではガラス転移点が、エキス全体より低いことが判った (Fig.1)。これにより、エキスのガラス転移点は分子量が10万よりも大きい成分に支配されていることが示唆された。

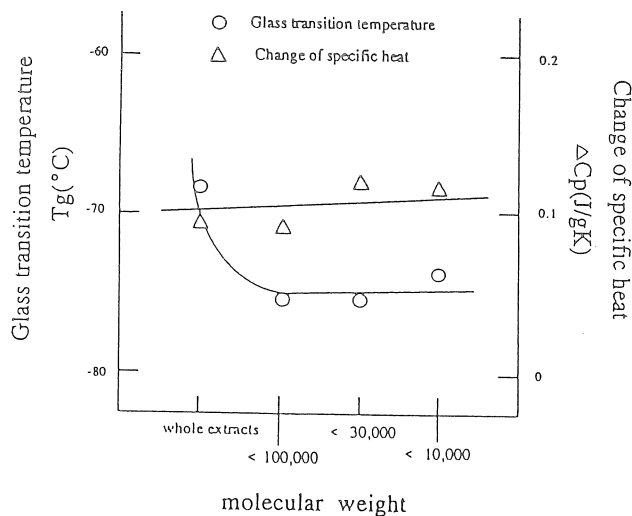


Fig.1 Effects of molecular weight on glass transition temperature and change of specific heat of red meat extracts of Bigeye tuna.

9452 塩分による食品のガラス転移点制御と水産物の最適保存条件の研究

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 水産学部）

1. 研究目的

本研究は、食品のガラス転移点と食品の成分、構造、冷凍操作条件の関係を研究し、最適な冷凍操作について基礎的なデータの蓄積を目的としている。

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起こすこと、ガラス転移温度以下では酵素活性の劣化などの反応が抑えられること、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、塩類、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、たんぱく質水溶液、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、上述の見地から、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、ガラス転移温度を実測した例は少なく³⁾、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少ない。水産物に関しては、カツオ節のガラス転移温度が100℃以上であるとする報告のみである⁴⁾。

昨年度ソルトサイエンス財団の研究助成を受けた研究⁵⁾（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）において、メバチマグロ赤身肉のガラス転移温度は一定の範囲内（-70℃付近）に観測され、冷却速度の影響は測定した範囲内（1℃/min～50℃/min）では影響がないこと、魚肉のガラス転移温度は、脂質含量に関係せず、水分、塩分の影響が大きいこと、魚肉とエキス（溶存有機物）のガラス転移温度は有意差が無いこと等が現在明らかとなっている。

本研究では昨年度に引き続き、冷凍法によって保存、流通される水産物の中でも、品質に対する冷凍条件の影響が大きいマグロについて、ガラス転移温度と含有成分との関係を検討する。常温保存可能な水産物であるカツオ節、サケとばについて、水分とガラス転移との関係を研究する。

2. 研究方法

メバチマグロ赤身肉について、エキス（溶存有機物）を分子量分画し（Millipore C3-GV）、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した。測定されたガラス転移温度から魚肉のガラス転移温度に対する塩分、水分含量、たんぱく質等の影響を検討した。

カツオ普通肉について、熱変性させた魚肉のガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度に対する熱変性の影響を考察した。

サケ普通肉について、自然乾燥法により水分を調整し、同様にガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度に対する水分の影響を中心に考察した。

2.1 材料

メバチマグロ、カツオ、サケについて検討した。材料は、市場から購入した。サンプルは普通肉部分を用い、細かく切断後、10mg程度をサンプリングした。

2.2 各種成分の調整法

水分	約4℃で乾燥大気中に放置し、自然乾燥により適当な水分に調整した。
塩分	エキスに必要に応じて適当量のNaClを加えた。
エキス成分	冷却遠心機（トミー精工、ES-18GL）により、0℃、1万rpm、8000G、15min処理して得た上澄み液を、0.22 μ の遠心濾過チューブ（Millipore C3-GV）を用いて、2000G、10min処理し、これを全エキスとした。
分子量	全エキスを、分画分子量10万、3万、1万の遠心濾過チューブ（Millipore C3-GV）を用いて、それぞれ2000G 10min処理し、10万以下画分、3万以下画分、1万以下画分とした。

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

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、液体窒素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した。ガラス転移温度及び比熱変化の決定は、標準的な方法によった⁹⁾。

3. 研究結果

これまでの研究より、エキスのガラス転移温度が魚肉のガラス転移温度と変わらないことが判っている。ガラス転移を支配する要因を検討するため、エキスを分子量分画してガラス転移温度、及び比熱変化を測定した（Fig.1）。この図に見るとおり、分子量分画したサンプルのDSCカーブでは、比熱変化を表す熱流束のステップが、 -75°C 付近及び -55°C 付近の2箇所に観察された。これらの比熱変化に対するメバチマグロ赤身肉のエキスの分子量分画の影響を、低温側のステップ（Fig.2）、高温側のステップ（Fig.3）に示した。全エキスのガラス転移温度は -66°C 付近、分子量10万以下、3万以下、1万以下の画分のガラス転移温度は -75°C 付近であった。

カツオ節製造工程においては、煮熟が不十分であると魚肉が硬くなりにくいという経験的事実があり、煮熟が重要な工程の一つであることから、ガラス転移に対する煮熟の影響を検討した。カツオ魚肉を10mg程度サンプリングし、常温から -140°C まで冷却、昇温し、昇温する過程でのガラス転移を確認後、 100°C まで昇温し再度 -140°C まで冷却し昇温する過程でのガラス転移温度を測定し、煮熟前後のガラス転移温度を測定、比較した（昇温、冷却とも $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、Fig.4）。これより、カツオ生魚肉のガラス転移温度は、 -68°C 付近であり、加熱後のサンプルのガラス転移温度は、 -80°C 付近となり、ガラス転移温度に対する熱変性の影響が大きい事が明らかとなった。比熱変化についてはおおきな差は無かった。

サケ魚肉を 4°C で自然乾燥したサンプルのDSCカーブを（Fig.5）に示した。水分含量の減少が10%程度の乾燥では、ガラス転移温度に影響は無かった。また水分含量の減少が50%以上のサンプルでは、測定した範囲内（ $-140^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）にガラス転移は見られず、融解ピークも観測されなかった（Fig.7）。

4. 考察

メバチマグロ赤身肉のエキス（溶存有機物）を分子量分画したサンプルのガラス転移温度を測定したところ、分子量10万以下、3万以下、1万以下のサンプルについて、ガラス転移を示す熱流束のステップ状の変化が -75°C 付近、及び -55°C 付近の2箇所に観察された（Fig.1）。水溶液系のガラス転移

においては、ガラス転移点が2箇所あるとは考えられない。また、昨年度ソルトサイエンス財団に報告済みの研究結果の中で、メバチマグロ赤身肉エキスにNaClを加えガラス転移温度に対する塩分の影響を報告したデータにおいて、塩分を加えたエキスについて同様に2箇所のステップが観察された。その際は、加える塩分量を増加したサンプルについて再結晶ピークが観察されたので（Fig.6）、低温側のステップについてガラス転移と解釈できた。本研究では再結晶ピークが観察されず、どちらのステップをガラス転移とするか決定的な根拠は得られなかったが、昨年度の報告よりメバチマグロエキスのガラス転移温度が70℃付近だったので、低温側のステップがガラス転移と考えられる。

魚肉中の溶存有機物のうち分子量が10万以上の画分を除いた系では、エキス全体の系よりもガラス転移温度が低いことが示された。よって、エキスのガラス転移温度について分子量10万以上の成分が重要であることが示唆された。

カツオについて、生魚肉と100℃まで加熱後の魚肉のガラス転移温度を測定し比較した結果、生魚肉では68℃、加熱後のサンプルでは80℃であることが判った。加熱により、ガラス転移温度に影響があり、ガラス転移温度が低下することから、加熱に伴う変性がガラス転移温度に影響することが示された。本研究において、ガラス転移温度に対する熱変性の影響が明確に示されたことは有益な結果である。

カツオ節の製造法は、魚肉を煮熟し風乾した後、焙乾、カビ付け、という工程による。本研究の結果とカツオ節のガラス転移温度が100℃以上である⁵⁾とする報告を考慮すると、製造工程中に起こる魚肉の変性または水分、塩分、脂質などの成分の変化によって、ガラス転移温度が80℃付近から100℃以上の範囲にわたり変化することが示唆された。

また、カツオで観察されたガラス転移に対する熱変性の影響と、メバチマグロのエキスの分子量分画の結果を考え合わせると、比較的分子量の大きく、熱によって非可逆的に変性する成分がガラス転移温度に影響を与えている可能性が示唆された。

サケについて、魚肉を風乾して水分含量を変えてガラス転移温度を測定したところ、水分含量の減少が10%程度の乾燥では、ガラス転移温度に影響しないことが判った。また、水分含量の減少が50%以上の乾燥（水分含量12.5%）では、測定した範囲内（140℃～30℃）にガラス転移が観察できず、融解ピークも観測できなかった（Fig.6,7）。このことは、水分含量14%程度のカツオ節のガラス転移温度が100℃以上であるという報告⁵⁾と矛盾しない。

5. まとめ

これまでの研究により、魚肉とエキスのガラス転移温度には有意差が無いことが判っている。

本研究の結果より、魚肉エキスに含まれる溶存有機物のうち比較的分子量の大きい成分がガラス転移温度に影響を与えていることが示唆された。

熱変性によりガラス転移温度が低下し、ガラス転移に対する熱変性の影響が明らかになった。

水分含量の減少が10%程度では、魚肉のガラス転移温度に差は無い。水分含量の減少が50%以上では測定した範囲内（-140～30℃）にガラス転移及び融解のいずれも起こらない。

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致します。

6. 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、p.54（1989）、リアライズ社、東京
- 4) 石川雅紀、井上千春、塩分によるガラス転移点制御と水産塩干品保存法への応用、（財）ソルトサイエンス研究財団平成5年度助成研究報告集II、p.347-358
- 5) 鈴木徹、小野規子、高井陸雄、DSCによるかつお節のガラス転移の検出（短報）、日本水産学会誌、Vol.61,No.3 p.389-390（1995）

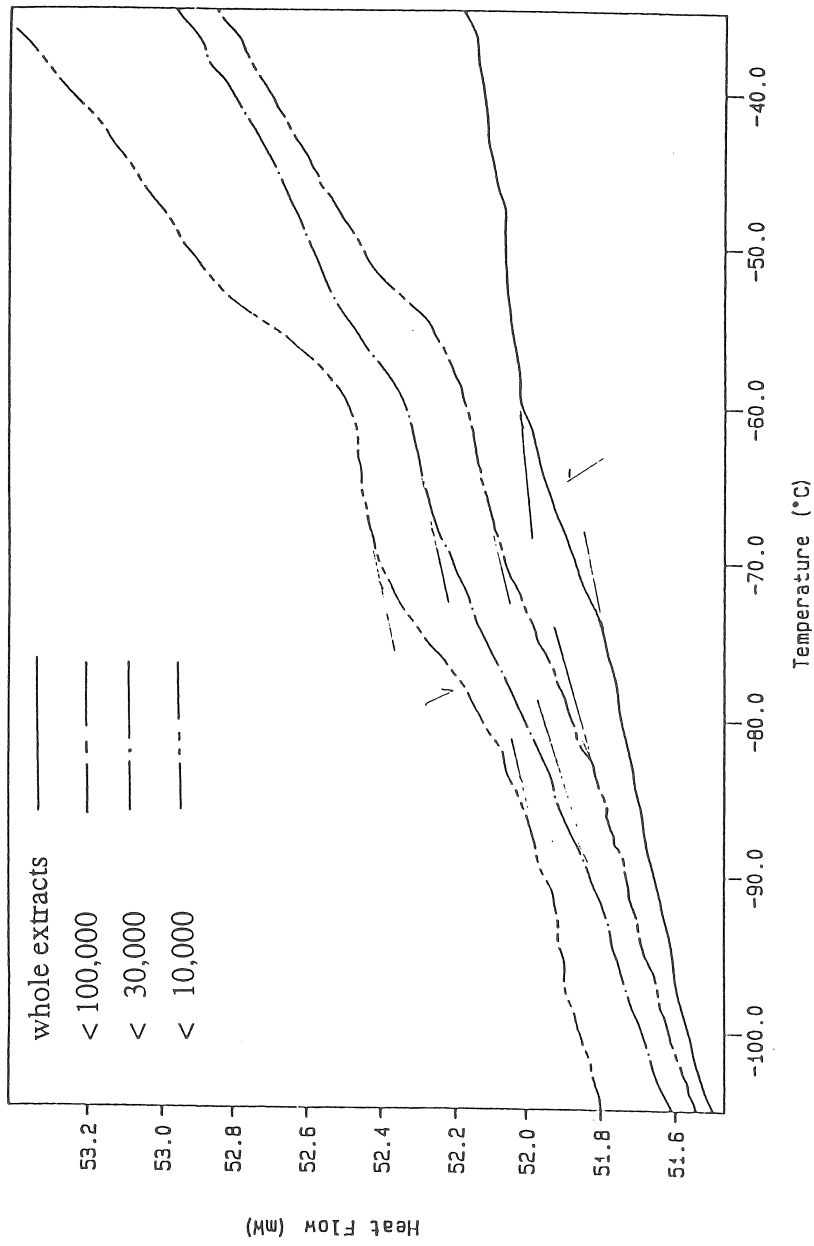


Fig.1 DSC curves of graduated molecular weight samples of red meat extracts of bigeye tuna.

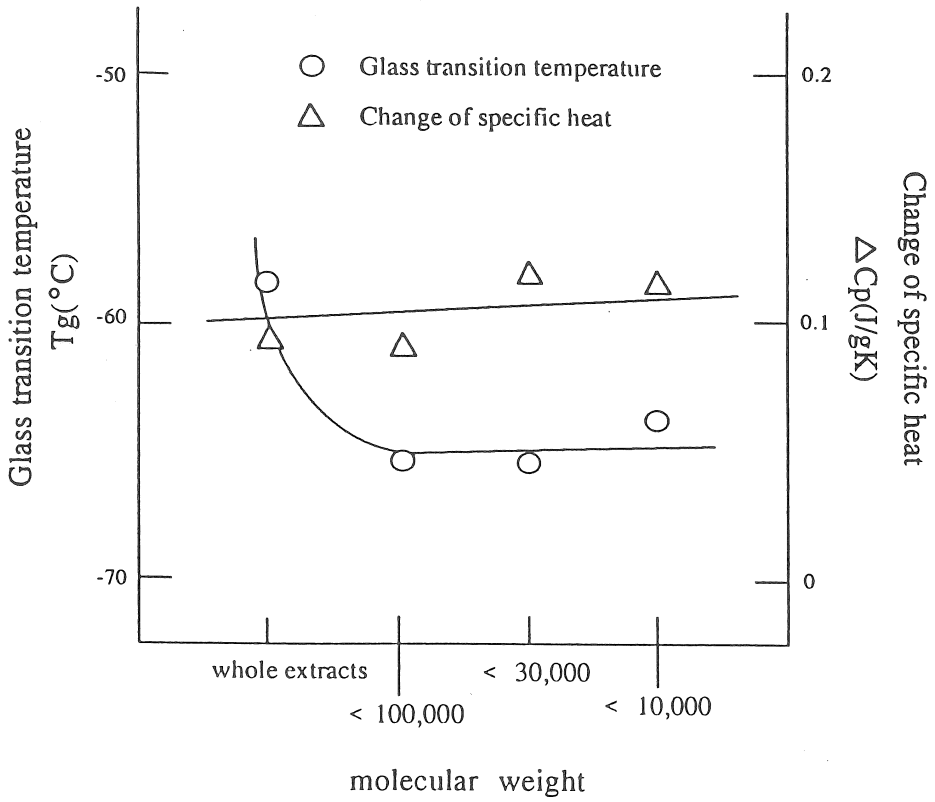


Fig.2 Effects of molecular weight on glass transition temperature and change of specific heat of red meat extracts of Bigeye tuna.

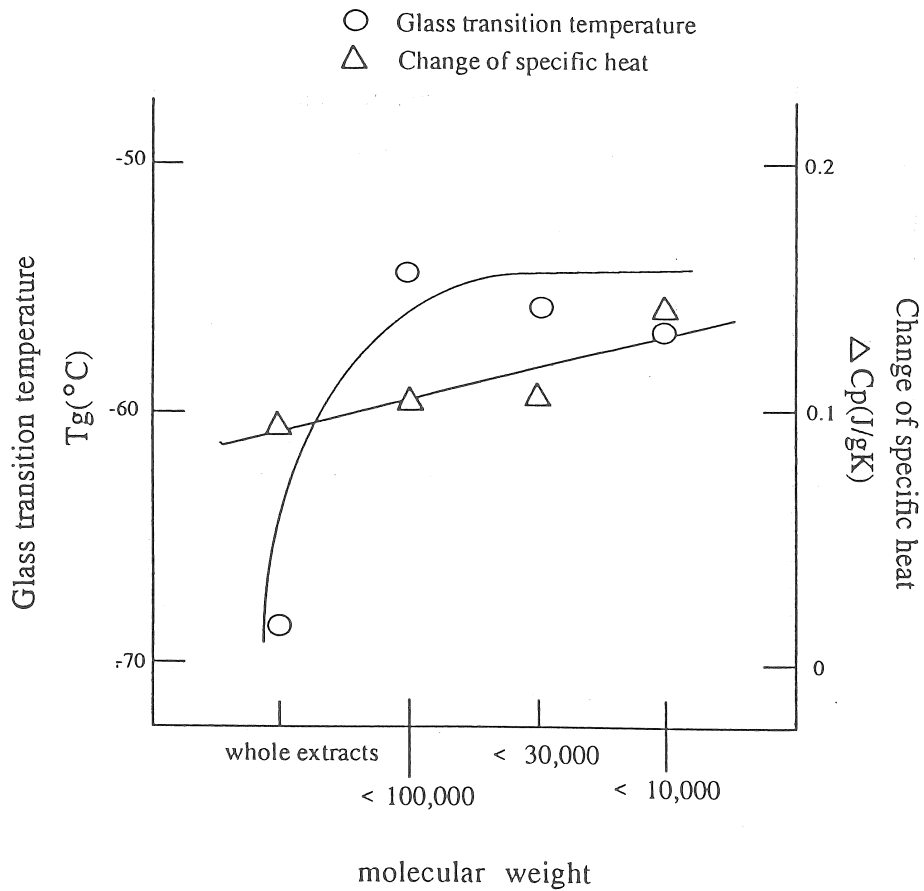


Fig.3 Effects of molecular weight on glass transition temperature and change of specific heat of red meat extracts of Bigeye tuna.

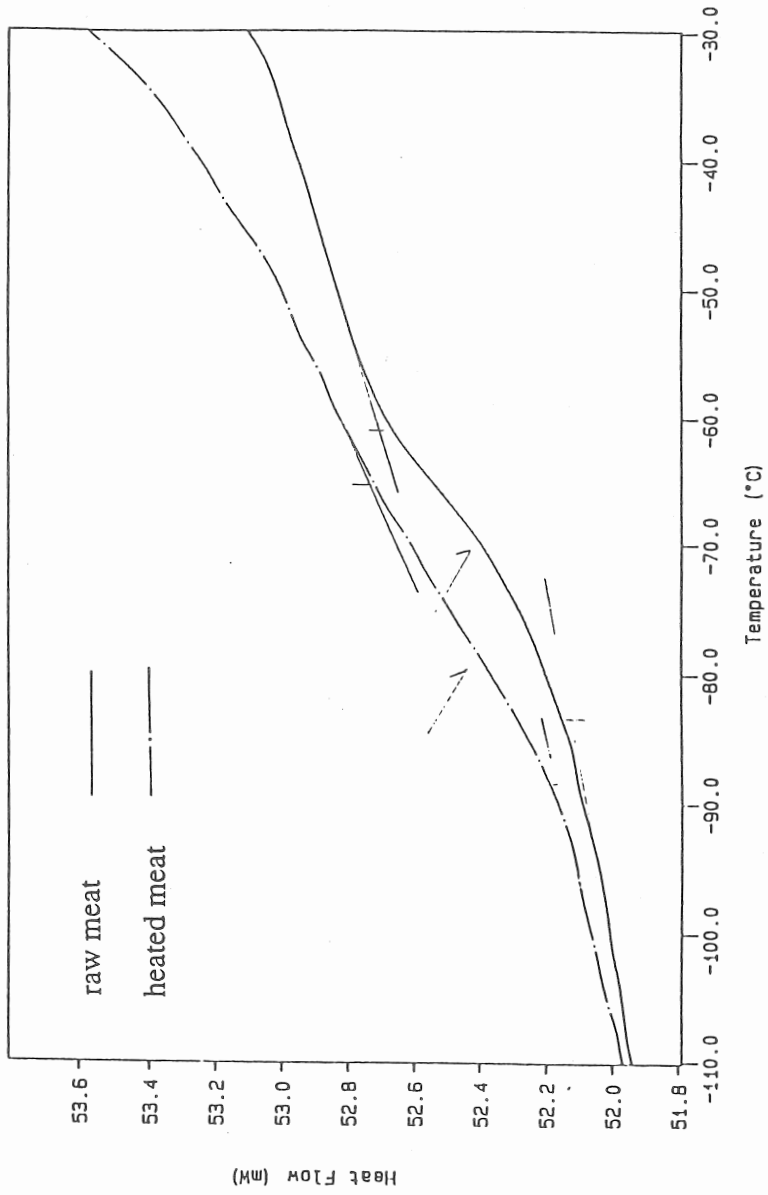


Fig.4 DSC curves of Oceanic bonito

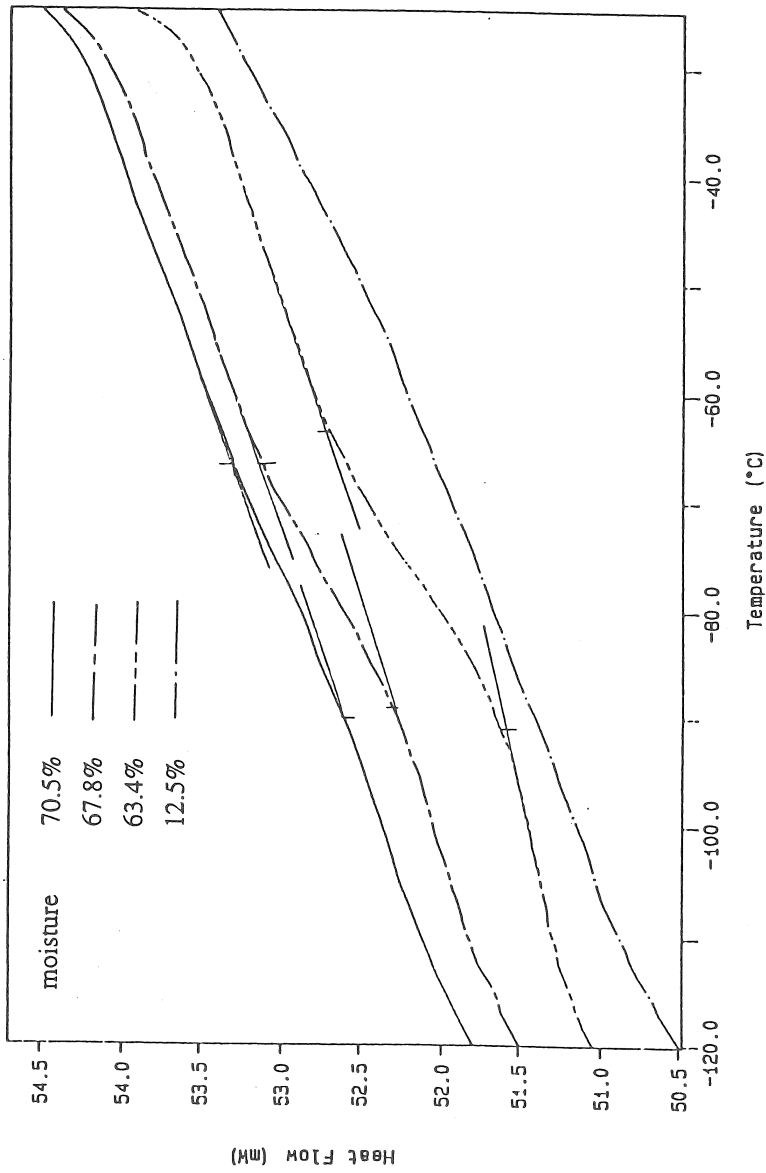


Fig.5 DSC curves of Salmon

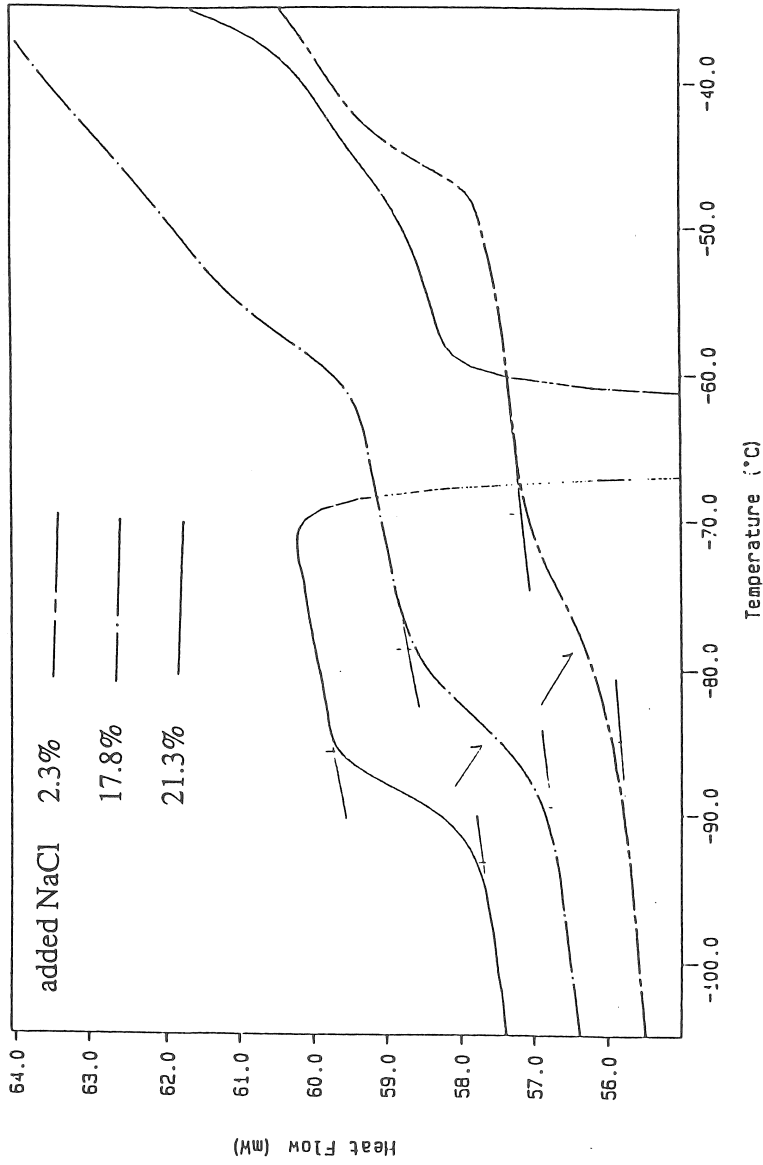


Fig.6 DSC curves of red mest extracts
of bigeye tuna added with NaCl.

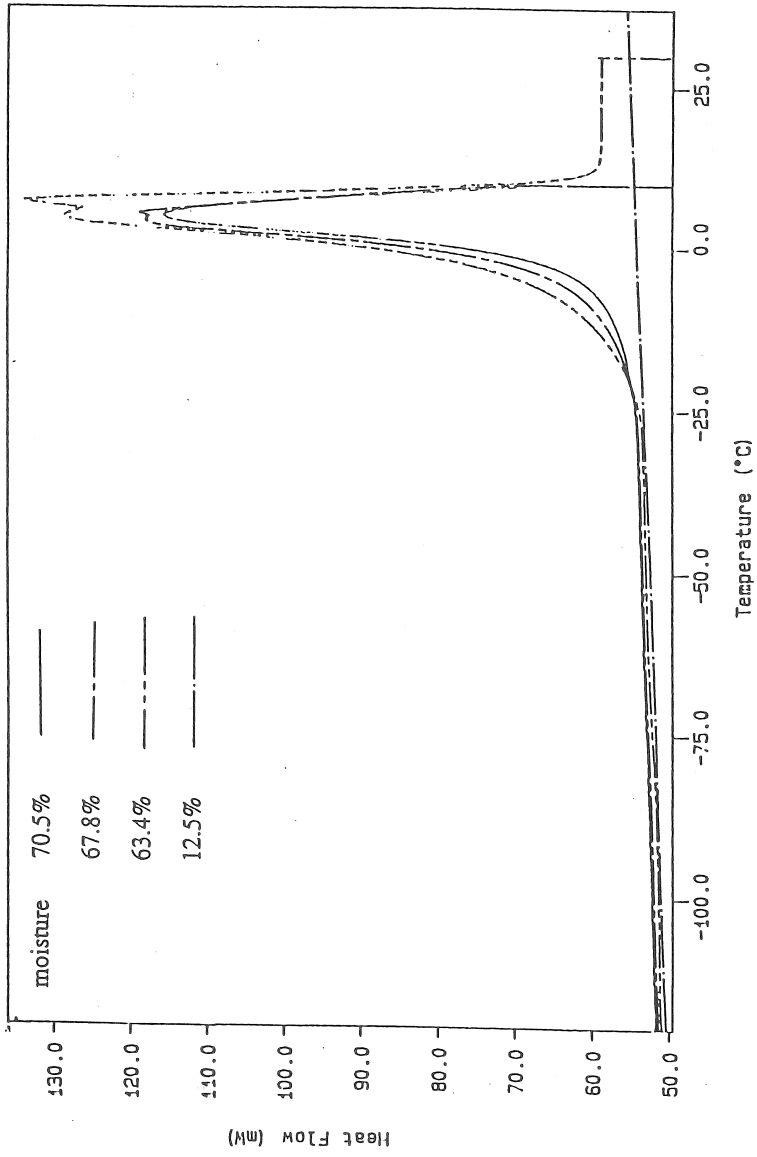


Fig.7 DSC curves of salmon

Control of glass transition temperature of food by salt
and the study of optimum storage condition of fisheries 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, moisture, protein and other substances on glass transition temperature of fisheries products to aid the development of a better storage technology of fisheries products.

The extracts of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) were squeezed from red meat by centrifugation. The extracts samples were further fractionated by centrifugal ultra filtration (<100,000 <30,000 <10,000). The glass transition temperatures (T_g) of each sample were about -66°C (whole extracts), -75°C (<100,000 M.W.), -75°C (<30,000 M.W.), -72°C (<10,000 M.W.). The T_g of bigeye tuna was shown to depend on certain substances of which molecular weights are larger than 100,000.

The T_g of raw meat of oceanic bonito (*Katsuwonus pelamis*) was about -68°C. The T_g of heated meat of Oceanic bonito was about -80°C. The effect of heat denaturation on glass transition temperature of oceanic bonito was evident.

The T_g of dried meat of salmon (*Oncorhynchus keta*; moisture 70.5%-63.4%) did not depend on moisture contents. Both T_g and melting point (T_m) of dried meat of salmon (moisture 12.5%) were not found within the temperature range from -140°C to 30°C.

The effect of protein on glass transition temperature could be suggested.