

# 魚肉ゲル弾性と水の状態

## 1. 誘電特性からみたアミノ酸添加の影響

平岡 教子\* 横山 哲夫\*  
野崎 征宣\*\* 田端 義明\*\*

### Elasticity and the state of hydrated water of fish meat gel

#### 1. The effect of the addition of amino acids on dielectric property

by

Kyoko HIRAOKA\*, Tetsuo YOKOYAMA\*,  
Yukinori NOZAKI\*\*, and Yoshiaki TABATA\*\*

The effect of the addition of several amino acids on the dielectric properties of fish meat gels at different water contents were studied as a part of the investigation of jelly strength of fish meat gels and the state of water. From the plot of dielectric constant against water content, it was clarified that there were three hydrated states in all samples. At low water content, loss peak shifted toward lower frequencies as the water content increased in relation to the binding of hydrated water. On the contrary, at high water content, the loss peak shifted toward higher frequencies as the water content increased owing to the usual plasticizing effect. When amino acids containing ionic groups were added to the fish meat gel at 84 % water content, dielectric constant increased and jelly strength decreased from those values of reference sample (no addition). The addition of amino acid with SH group resulted in the highest jelly strength among all amino acids probably owing to the formation of S-S crosslinking.

#### 1. はじめに

生体系の水には氷点以下になっても氷結しない成分の水の存在が知られている。生体高分子の水和状況を表す量としては、いわゆる水含量、生体高分子近傍の水の滞在時間および水分子の配向の程度などが考えられる。これらの水の状態を研究するためには、誘電緩和やNMRなどの方法が有効である。例えば、吸湿した生体高分子あるいは高分子溶液の誘電率と誘電損失の測定によって、生体高分子近傍の水の双極子の再配向の緩和時間がわかる。ヘモグロビンや卵白および血清アルブミンについての誘電損失の測定から、これら

のタンパク質表面の水分子の状態は液体の水よりむしろ水に近い状態であると考えられている<sup>1)</sup>。GrantとSouthが水溶液中のヘモグロビンとミオグロビンについて $10^5 \sim 10^7$  Hzの範囲で誘電緩和を測定した結果、タンパク質分子の回転の緩和時間は約 $2 \times 10^{-7}$  sで、2分子層の水がタンパク質と一緒に回転していると報告している。また、合成高分子中の水の研究においても古くから誘電緩和法が用いられてきており、タンパク質と類似構造を持つポリアミド中の水分子についての報告<sup>2)</sup>もなされている。Bakerら<sup>3)</sup>は、0.88~8.7%含水ナイロン66の誘電率、損失の周波数、温

昭和61年4月30日受理

\*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

\*\*水産学部 (Faculty of Fisheries)

度依存性の測定から、水分子はアミド結合の分子間水素結合の中に入り込んで、水とアミド結合の間に水素結合ができる為、系全体として運動が容易になり、著しい可塑剤効果を示すと結論している。

生体系中におけるタンパク質の挙動を議論する場合にも、ポリアミノ酸の水和状態ならびに水和による高次構造の変化を検討することは重要である。ポリアミノ酸の水媒体中における形態変化は分子内および分子間の水素結合の交換反応として理解されており、このことはまた疎水性相互作用、静電的相互作用とも関連してくる。疎水性基を含むポリ-L-リジン塩酸塩<sup>4)</sup>では残基当たり5分子以上の水で $\beta \rightarrow \alpha$ 転移が起こるが、水素結合を形成しうる側鎖を含むポリ-L-アルギニン塩酸塩<sup>5)</sup>では逆に5分子以上の水で $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が起こることが報告されている。また、魚肉タンパク質(筋原繊維)のゲル形成においても水は重要な役割を果たしており、食品製造という実用面からも興味のある問題であり、多くの研究<sup>6,7,8)</sup>がなされてきている。魚肉タンパク質を食品製造の面から考えると、添加剤も重要な因子である。タンパク質自体の組成成分であるアミノ酸を加工過程で添加すると、タンパク質の網状構造形成及び水和状況に変化を起すことが推測される。

本研究では魚肉タンパク質(筋原繊維)のゲル形成能に及ぼす数種のアミノ酸の影響とゲル中の水の状態との関連性を、誘電特性の面から検討した。

## 2. 実験

### 2.1 筋原繊維の調製

筋原繊維(Mf)は、供試魚にシログチ(White croaker, *Argyrosomus argentatus*)を用い、加藤ら<sup>9)</sup>に準じた方法で低温(約5℃)で行った。Mfの一般成分は、水分87.1%、粗タンパク質12.4%、粗脂肪0.004%、粗灰分0.43%であった。

### 2.2 筋原繊維ゲルの調製

Mfを3mm目の肉挽機にかけた後、Mfに対し塩化ナトリウム3%並びにアミノ酸(Na-Glu, Glu-NH<sub>2</sub>, His, Lys·HCl, Gly, CySH)0.2%をそれぞれ添加し、水分含量が85%になるように所定量の水を加えて調整した。続いて、擂潰機(石川式18号)を用いて、低温室(約5℃)で10分間擂潰し肉糊とした、肉糊はケーシングに詰め、40℃で60分間、さらに90℃で30分間の2段加熱を行ったのち、直ちに氷水中で急冷した。こうして得られたゲルを、添加したアミノ酸によりNa-Glu-Mfゲルのように略称する。またアミノ酸

無添加のものも同様に処理し対照(control-Mfゲル)とした。室温に戻し、ゲル強度及びpHを測定した。

### 2.3 ゲル強度及びpHの測定

ゲル強度はゲルを厚さ2cmに切断し、フードチェッカー(サン科学製山本式)を用いて、破断時にプランジャー(直径0.5cm, 球状)にかかる応力(g)とくぼみ(cm)を室温(17~23℃)で測定した。pHは試料に少量の珪藻土及び蒸留水を加えて磨砕後、さらに蒸留水を加えて20倍容とし、ガラス電極pH計(東洋科学産業製PT-3D型)を用いて測定した。

### 2.4 誘電特性の測定

Mfゲルは細切したのち、セロハン袋に入れデシケーターのシリカゲル中に埋没、密封し、低温(約5℃)下で時々シリカゲル交換して脱水し、水分含量約10%からは真空デシケーター中減圧下で脱水した。任意の水分含量に脱水したMfゲルをアクリレート樹脂製測定用セルに詰めたのち、ステンレス製固体用電極間にはさみ、厚さを測定し、誘電体損測定器(安藤電気製TR-10c型)を用いて誘電率( $\epsilon'$ )及び誘電損失( $\epsilon''$ )を測定した。測定温度は25℃、測定周波数は30~

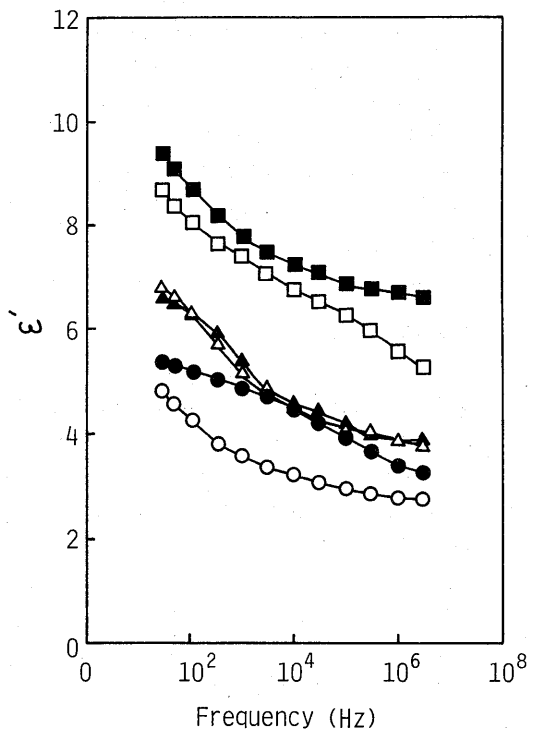


Fig. 1 Frequency dependence of  $\epsilon'$  of Glu-Na-Mf gel at 25°C at different water contents: ○ 7.27%, ● 10.91%, △ 16.41%, ▲ 20.98%, □ 25.63%, and ■ 39.93%.

$3 \times 10^6$  Hzの領域である。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 水分含量の誘電率への影響

図1に水分含量が異なる Glu-Na-Mfゲルの誘電率を周波数に対して示している。水分含量の減少に伴って、 $\epsilon'$ は同じ周波数では低くなっている。低周波数から高周波数になるにしたがって、 $\epsilon'$ は次第に低い値になり、どの水分含量においても周波数依存性を示している。Rosen<sup>10)</sup>はタンパク質粉末の誘電測定において、低水分(約6%)になると $\epsilon'$ は周波数依存性を示さず一定値をとると報告している。ゲルに強く束縛されている水は分極が抑えられ、 $\epsilon'$ は一定値をとるものと考えられるので、Glu-Na-Mfゲルもさらに脱水していくと周波数依存性を示さなくなると考えられる。測定周波数範囲では、電子分極は一定値をとり、双極子分極が誘電率に大きく寄与していると考えてよい。試料を電場の中においた時、十分に低い周波数では双極子は電場と同じ位相を保って配向することができるが、周波数が高くなるにつれて、双極子の配向は電場の変化より位相が遅れ、サイクルごとにエネルギーを吸収して熱として失い、 $\epsilon'$ は低下してくる、このときの双極子の位相の遅れをあらわしているのが誘電損失である。

任意の周波数 ( $10^3$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Hz)における $\epsilon'$ を水分含量に対してプロットすると図2に示すように、いずれの周波数においても2つの直線にわかれる。これ

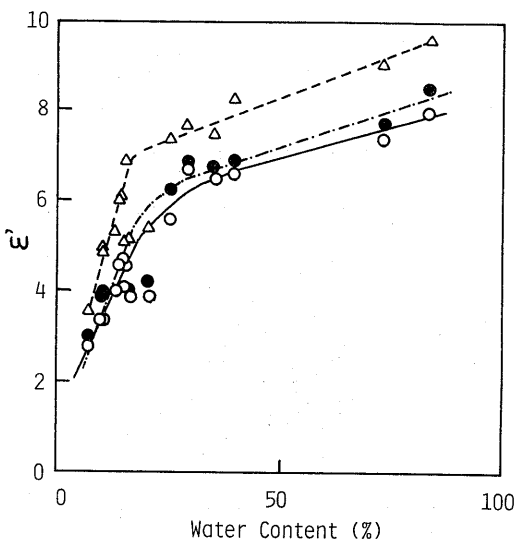


Fig. 2 Variation of  $\epsilon'$  of Glu-Na-Mf gel as a function of water content at 25°C at different frequencies:  $\circ$   $10^6$  Hz,  $\bullet$   $10^5$  Hz, and  $\triangle$   $10^3$  Hz

は水和状態の異なる水分子の存在を示唆している。周波数の増加に伴い、クニックは高水分含量へ移行し、不明瞭になっている。また、同じ水分含量において、周波数が増加するほど $\epsilon'$ は低くなっている。秋場ら<sup>10)</sup>は脱水ミオシンゲルにおいて水分活性0~0.14領域で $\epsilon'$ は一定になると報告している。Marirroら<sup>12)</sup>も骨中に存在する結合水量を誘電測定で決定し、結合水は双極子配向による誘電率への寄与はせず、むしろ無極性のようにふるまうと結論している。結合水領域では $\epsilon'$ の値も小さく、ほぼ一定になると考えられる。測定した水分範囲(7~85%)では $\epsilon'$ が一定値をとる領域は見出せない、結合水は7%以下と推測される。観察されたクニックの位置(18%)は中間水と自由水の境界であろう。他のアミノ酸添加ゲルもクニックの位置は若干異なるが(15~20%)、同様な傾向であった。

#### 3. 2 水分含量の誘電損失への影響

図3に Glu-Na-Mfゲルの $\epsilon''$ の周波数変化を示す。 $\epsilon''$ のピーク位置は水分含量によって複雑に変化してお

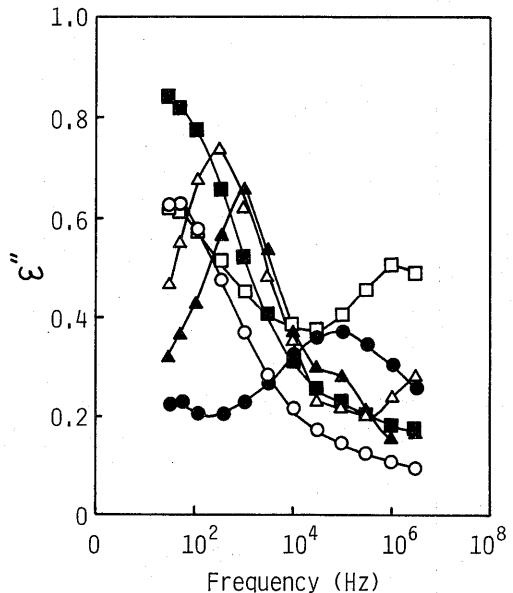


Fig. 3 Frequency dependence of  $\epsilon''$  of Glu-Na-Mf gel at 25°C at different water contents (symbols as in Fig. 1).

り、10~30%で出現している。 $\epsilon''$ のピークは、7~8%の低い水分含量では30Hz以下の低い周波数域に、30%より高い水分含量では $3 \times 10^6$  Hz以上の高い周波数域に存在すると考えられる。

水分含量が10.91から16.41%と増加するにつれピーク位置は低周波数側に移行しているが、それ以上の水

分含量では高周波数側に移行している。このことは水分含量16.41%付近で水和の状態が変化していることを示唆している。図2においてクニックが観察された水分含量が18%であり、両者はよく一致している。一般に極性高分子に可塑剤を添加した場合、図4<sup>13)</sup>に示すように $\epsilon''$ ピークは可塑剤の添加量が増加するにつ

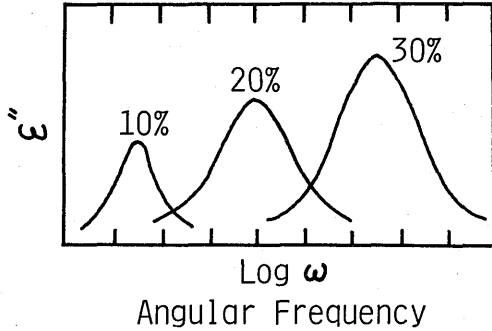


Fig. 4 The effect of plasticizer content (given as % plasticizer) on the loss index of a polar polymer as a function of frequency (room temperature).

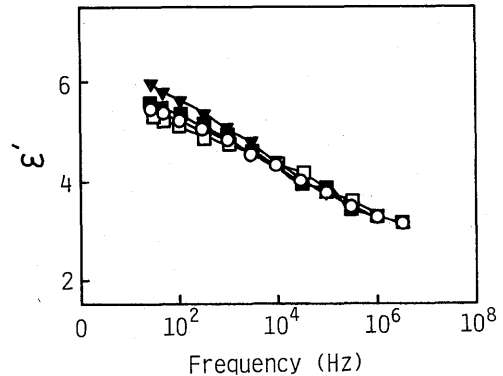
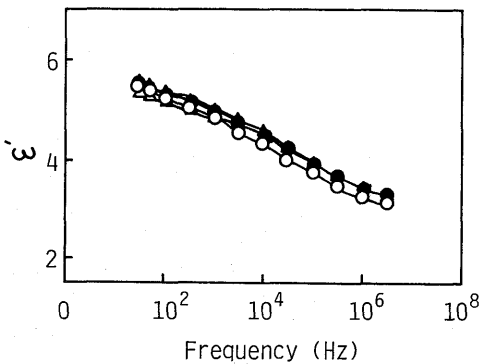


Fig. 5 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon''$  of Mf gel with 10% water content at 25°C: ○ control, ● Glu-Na, △ Glu-NH<sub>2</sub>, ▲ Lys·HCl, ▼ CySH, □ Gly, and ■ His.

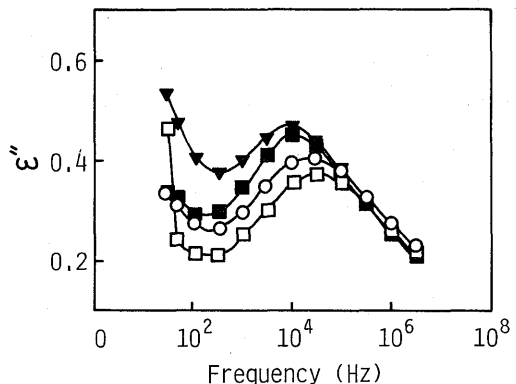
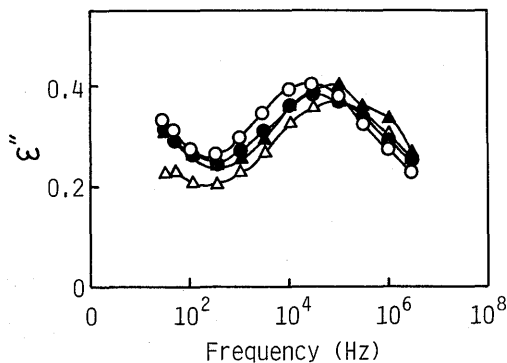


Fig. 6 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon''$  of Mf gel with 10% water content at 25°C (symbols as in Fig. 5).

れ、高周波数側に移行する。系の粘度の低下とともに双極子分極は電場変化に追従しやすくなるからである。しかし、低水分含量では水分子は高分子に強く束縛され、分極が困難になり、逆可塑化効果を示し、 $\epsilon''$ ピークは低周波数側に移行する。図3の挙動はこのように解釈できる。

### 3. 3 アミノ酸添加の誘電率、誘電損失への影響

図5~11にcontrol-Mfと各種アミノ酸添加ゲルの $\epsilon'$ と $\epsilon''$ の周波数変化を、水分含量約10, 20, 35, 85%について示している。水分含量10%即ち中間水領域では、 $\epsilon'$ はCySH-MfとHis-Mfゲルはcontrol-Mfゲルよりわずかに低く、他のものは高くなっている。 $\epsilon''$ ピーク位置もCySH-MfとHis-Mfゲルはcontrol-Mfゲルより低周波数側に、他のものは高周波数側に移行している。これはCySH-MfとHis-Mfゲルは水分子を強く束縛していることを意味している。CySHはSH基を、Hisはイミダゾール基を有している為と考えられる。

自由水が生じ始めると(水分含量20, 35%), 全て

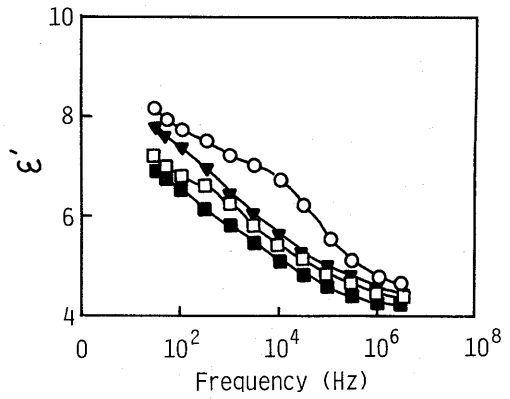
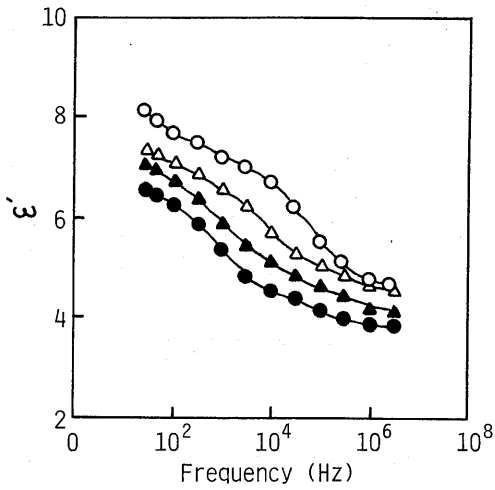


Fig. 7 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon'$  of Mf gel with 20 % water content at 25°C (symbols as in Fig. 5).

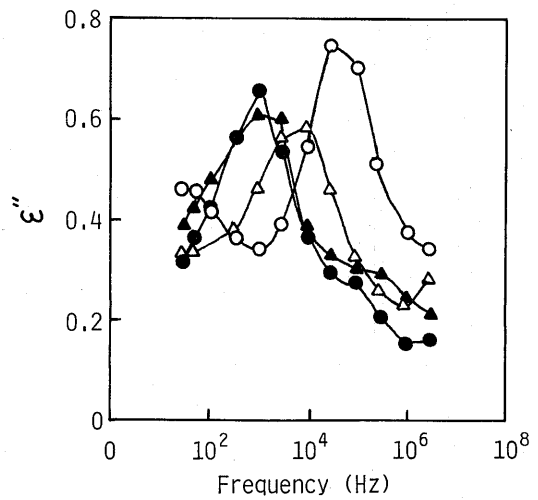
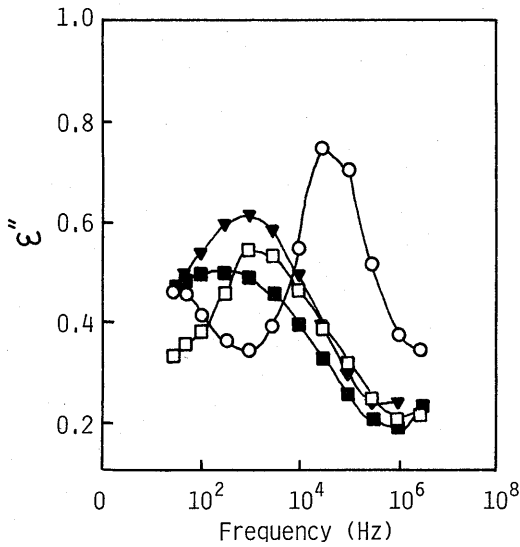


Fig. 8 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon''$  of Mf gel with 20 % water content at 25°C (symbols as in Fig. 5).

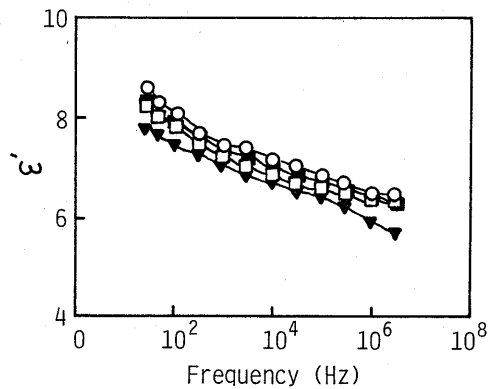
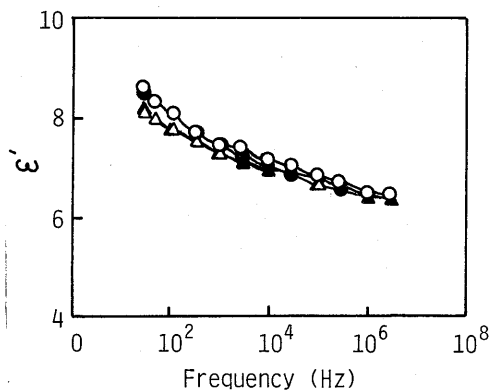


Fig. 9 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon'$  of Mf gel with 35 % water content at 25°C (symbols as in Fig. 5).

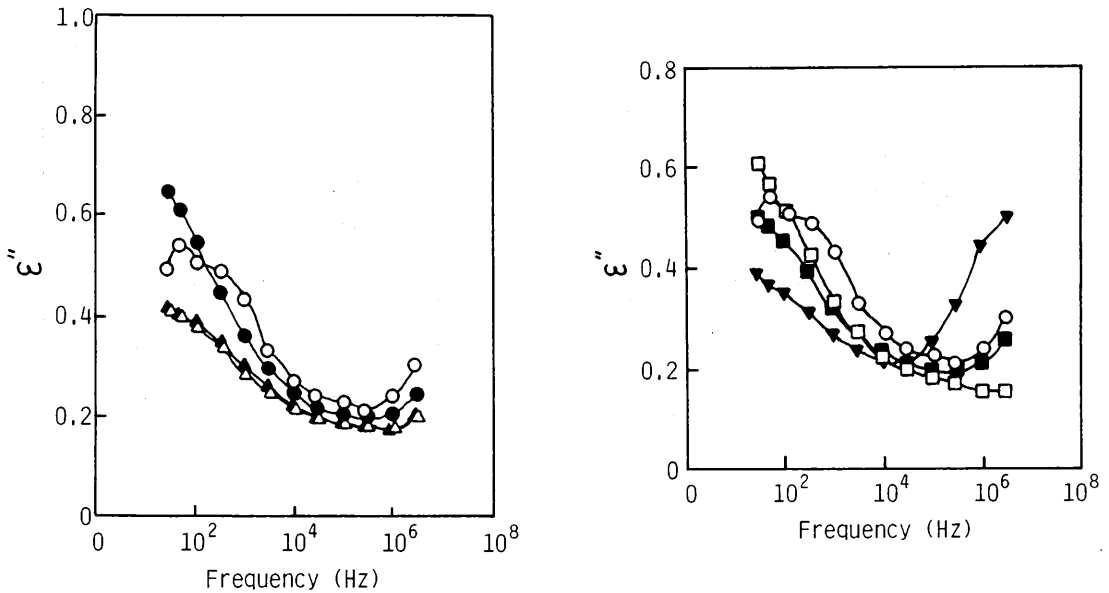


Fig. 10 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon''$  of Mf gel with 35 % water content at 25°C (symbols as in Fig. 5).

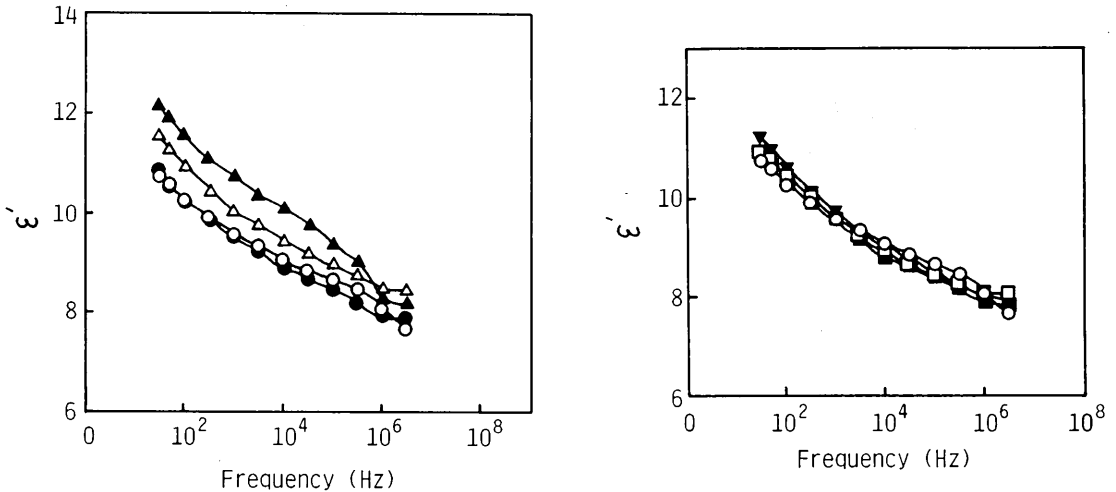


Fig. 11 Effect of added amino acids on frequency dependence of  $\epsilon'$  of Mf gel with 85 % water content at 25°C (symbols as in Fig. 5).

のアミノ酸添加ゲルは control-Mfゲルにくらべて $\epsilon'$ は低い値をとる。また、 $\epsilon''$ ピークは水分含量20%では低周波数側に移行しているが、35%ではピークは見出せない。添加したアミノ酸は Mfゲルの水和を抑制するよりむしろ水和サイトとして働いていると考えられる。秋場ら<sup>11)</sup>はミオシンと蔗糖添加ミオシンの誘電率と水分活性を測定し、水の運動性が蔗糖によって束縛されていると報告している。図11からわかるように水分含量が85%とかなり高くなってくると con

trol-Mfゲルより高い $\epsilon'$ をもつものもあり、添加したアミノ酸が水の運動性を束縛するだけではないと考えられる。自由水が生じ始めてからも Mfゲル、アミノ酸、水分子の三者の水和状態は複雑に変化している。

### 3. 4 ゲル強度と誘電率

表1に水分含量85%の各種アミノ酸添加 Mfゲルのゲル強度 (jelly strength) 及び pHを示す。Lys·HCl-Mf, Glu-NH<sub>2</sub>-Mf, Glu-Na-Mfゲル

は $\epsilon'$ は(図11) control-Mfゲルより高く、ゲル強度も小さいか同じ位である。Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>など、イオンを含むアミノ酸を添加した Mfゲルは、イオン化グループのための体積変化が大きくなり、ゲル強度は小さくなると考えられる。また、双極子分極の配向も容易になり、 $\epsilon'$ は高くなる。高いゲル強度を示す CySH-Mfゲルは、S-S結合を形成し、ゲル網目が強固になり、水をより強く束縛すると考えられる。先に記述した図6の $\epsilon''$ ピークの挙動はこれをうらづけている。

Table 1. Effect of amino acids on the elasticity of Mf gel

System	pH	Jelly strength (g · cm)
control	7.03	116
Na-Glu	7.02	117
Glu-NH <sub>2</sub>	7.14	113
His	7.18	132
Lys·HCl	7.11	107
Gly	7.05	131
CySH	7.18	229

#### 4. おわりに

魚肉ゲルに6種類のアミノ酸を添加し、水分含量を変化させ誘電特性を測定した。どのアミノ酸を添加したのも水和状態の異なる3種類の水分子が存在することがわかった。中間水領域では水分含量の増加とともに $\epsilon''$ ピークは低周波数側に移行し逆可塑性効果を示した。水分含量84%のゲルはゲル強度も測定し、イオン化グループをもつアミノ酸を添加したものは、 $\epsilon'$ は高く、ゲル強度は小さくなることを見出した。今後体積変化の測定などを行うとゲル弾性と水の状態がより明確になるであろう。

本研究を行うにあたって御助言を頂いた北海道大学水産学部<sup>※</sup>秋場稔教授に謹んで深謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 上平, 化学総説, No. 11 (イオンと溶媒), 191 (1976).
- 2) R. H. Boyd, J. Chem. Phys., 30, 1276 (1959).
- 3) W. O. Baker and W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2171 (1942).
- 4) Y. N. Chirgadze and A. M. Ovsepyan, Biopolymers, 11, 2179 (1972).
- 5) M. Suwalsky and W. Tranb, Biopolymers, 11, 623 (1972).
- 6) 鈴木, “食品の水”(日本水産学会編), (1973). 34, 恒星社厚生閣
- 7) 丹羽, 中山, 浜田, 農化, 49, 449 (1975).
- 8) 秋場, 木村, 水産ねり製品技術研究会誌, 4, 1 (1979).
- 9) 加藤, 内山, 塚本, 新井, 日水誌, 43, 857 (1977).
- 10) D. Rosén, Phys. Med. Biol., 12, 367 (1967).
- 11) 中野, 秋場, 安井, 日食工誌, 514 (1979).
- 12) A. A. Marino, R. O. Becker, and C. H. Bachman, Phys. Med. Biol., 12, 367 (1967).
- 13) H. F. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, Encyclopedia of polymer Science and Technology, Vol. 5, (1966) 597, John Wiley & Sons. Inc.

