

スケトウダラすり身タンパク質の凍結変性に対する
還元直鎖オリゴ糖の抑制効果

三浦 靖, 高柳敏紀, 西村彰夫

(1991年12月13日受付)

Cryoprotective Effects of Hydrogenated Linear Oligosaccharides
on Walleye Pollack-Surimi Proteins during
Frozen Storage*¹Makoto Miura,*² Toshinori Takayanagi,*³ and Akio Nishimura*³

The cryoprotective effects of hydrogenated linear oligosaccharides on the denaturation of walleye pollack-surimi proteins stored in a frozen state at -30°C were studied by measuring the total activity of myofibrillar Ca-ATPase and evaluations of the gelling properties of surimi.

It was found that the cryoprotective effects of hydrogenated linear oligosaccharides (\overline{DP}_n 2.7 and \overline{MW}_n 462) were similar to those of sucrose and D-sorbitol without any deteriorative influences on the properties of surimi or kamaboko. It was also discussed that the cryoprotective effects of polyols on the fish muscle proteins were correlated to the amount of unfreezable water in surimi.

凍結・解凍に起因する生物の細胞や組織, および生体高分子の損傷に対する化学物質の保護作用に関して多くの研究がなされている。¹⁾ 魚肉冷凍すり身の製造の際には, スクロースおよび/または D-ソルビトールを 5~8 (w/w)% 添加してタンパク質の凍結変性を抑制しているのが, その代表的な応用例である。

タンパク質の加熱変性に対する抑制機構に関しては, 月向ら²⁻⁶⁾がグリセロールなどの直鎖ポリオール, イノシトールなどの環状ポリオール, およびグルコースなどの糖の水溶液中におけるキモトリプシンノーゲンやリゾチーム, コラーゲン, リボヌクレアーゼAなどと溶媒成分との相互作用の熱力学的解析を行い, ポリオールによるタンパク質の加熱変性抑制機構の解明を行っている。その結果, ポリオールの有するタンパク質の加熱変性抑制効果は, 水溶液中でこれらがタンパク質に選択的水和を起こすことによりその化学ポテンシャルを増加させて安定化させることであると述べている。さらに, 糖については equatorial 位の OH 基が多いほど, 直鎖ポリオールについては鎖長が長いほど, つまり OH 基数が多いほど変性抑制効果が大きいことを明らかにしている。

一方, タンパク質の凍結変性抑制に関しては系統的な

研究が少ない。松本ら⁷⁻⁹⁾はコイの筋原線維タンパク質の凍結変性に及ぼす糖および直鎖ポリオール, 糖アルコールの影響を Ca-ATPase 活性を指標にして検討した。その結果, 同モル濃度の添加ではスクロースが D-ソルビトールよりも凍結変性抑制効果が高く, その効果は系の pH が中性領域に保持されている場合に強く発揮されること, および凍結変性抑制効果が糖および糖アルコールの添加濃度により規定されることを報告している。さらに, タンパク質の凍結変性に対するカルボン酸と糖または糖アルコールとの共存の影響を検討し, 両者が協同的效果を示すと述べている。このほか各種糖や直鎖ポリオール, 糖アルコールなどのポリオールのマダラ冷凍すり身への利用¹⁰⁻¹³⁾が検討されている。しかしながら, 添加した溶質の構造と水分子の配列, 氷結晶の状態や不凍水量とタンパク質分子の水和との関連性, ならびに合理的で普遍性のあるタンパク質の凍結変性抑制機構の解明までには至っていないのが現状である。

著者ら¹⁴⁾は, 先にマサバの筋原線維タンパク質の加熱変性に及ぼすデンプン加水分解物, すなわち α -1,4-グルコオリゴ糖類 (マルトデキストリン類) の混合物である直鎖オリゴ糖ならびにその還元物である還元直鎖オリゴ

*¹ 冷凍すり身へのオリゴ糖の利用に関する研究—II.

*² 三菱化成(株) 総合研究所 (Research Center, Mitsubishi Kasei Corp., Kamoshida, Yokohama, Kanagawa 227, Japan).

*³ 三菱化成食品(株) (Mitsubishi-Kasei Foods Corp., Ichikawa Bldg., Ginza, Chuo, Tokyo 104, Japan).

糖の影響を Ca-ATPase 活性を指標として評価した。そして、これらの変性抑制効果が冷凍すり身のタンパク質の凍結変性を抑制する目的で広範に用いられているスクロースや D-ソルビトールと同程度であることを報告した。

本報では、加熱変性抑制効果が比較的高かった還元直鎖オリゴ糖を冷凍すり身に対して実際に利用することを目的として、その魚肉タンパク質の凍結変性抑制効果を他のポリオールと比較した。

実験方法

試薬 糖としてスクロース (特級, 和光純薬 (株)), 直鎖ポリオールとして D-ソルビトール (特級, キンダ化学 (株)), 糖アルコールとして還元直鎖オリゴ糖 (商品名「オリゴトース H-70」, 三菱化成食品 (株)) を用いた。

なお、「オリゴトース H-70」は、いわゆる還元デンプン加水分解物 (数平均重合度 \overline{DP}_n 2.7, 数平均分子量 \overline{MW}_n 462) であり、その組成は、D-ソルビトール 2.8%, マルチトール 34.3%, マルトトリイトール 44.2%, マルトテトライトールからマルトデカイトールまで 12.8%, マルトウンデカイトール以上 5.9% である。¹⁴⁾ 他の試薬は、特級品を用いた。

なお、本論文中でも前報¹⁴⁾と同様に溶質の構造を明確にするために単糖還元物を直鎖ポリオール (グリセロールや D-ソルビトールなど)、還元末端が還元された糖を構成成分とする糖誘導体を糖アルコール (マルチトールやラクチトールなど)、グルコースやスクロースなどを糖、直鎖ポリオール、環状ポリオール (イノシトールなど)、糖アルコール、および糖を総称してポリオールと記載した。

冷凍すり身の調製 根室沖のオホーツク海にて漁獲されたスケトウダラ *Theragra chalcogramma* から常法により採肉、水晒し、異物除去、夾雑物除去、ならびに脱水処理して魚肉を調製した。現在の冷凍すり身製造方法に準拠して、得られた魚肉に対して重合リン酸塩を 0.3%, 各ポリオールを固形分 3.0 または 8.0% になるように添加して冷凍すり身を調製した。この際、各ポリオールは、すり身中でこれらの溶解性および魚肉への混合の均一性を向上させるために水溶液にして添加した。なお、すり身中のタンパク質の最終濃度を揃えるためにポリオールの添加量 3% の場合には添加量 8% との差である 5% 分の水を添加した。

これらの試料を -40°C で凍結し、 -30°C で貯蔵して所定の貯蔵期間の後、品質判定の試験に供した。

冷凍すり身の性状分析 冷凍すり身品質検査基準 (全国統一方法) の原料検査法¹⁵⁾に準じて水分, pH, ハンター白度, 色調を測定した。なお、ハンター白度および

U.C.S. 表色系による色調の測定には色差計 (MODEL 10000 DP, 日本電色 (株)) を使用した。

冷凍すり身からの筋原線維懸濁液の調製 所定期間冷凍貯蔵した冷凍すり身から加藤ら¹⁶⁾の方法を若干、変更して筋原線維を調製した。すなわち、冷凍すり身を細切し、その 5.0 g を秤量し、これに 0.16 M KCl, 40 mM Tris-HCl (pH 7.5) 緩衝液 (以下、Tris-HCl 緩衝液と略す) を 28 ml 加え、ホモジナイザー (エースホモジナイザー AM-7, 日本精機 (株)) を使用して氷冷しつつ、17,000 rpm で 7 分間ホモジナイズした。なお、ホモジナイズは、試料の温度上昇を防ぐために 30 秒間の休止時間をおきながら 1 分間ずつ 7 回繰り返した。次に、試料の全量を遠沈管に移入するために、Tris-HCl 緩衝液 72 ml で細切肉を洗い出して遠心分離した (4°C , $9,000\times g$)。得られた沈澱に 1% Triton を含有した Tris-HCl 緩衝液 100 ml を加えて十分に分散させた後、再び遠心分離 (4°C , $9,000\times g$) して脂質を除去した。引き続き得られた沈澱を Tris-HCl 緩衝液 100 ml に十分に分散させて遠心分離する操作を 3 回繰り返して重合リン酸塩やポリオールなどの添加物を除去した。最後に、得られた筋原線維をガラス製ハンドホモジナイザーで Tris-HCl 緩衝液に均一に懸濁させ、100 ml に定容した。

なお、以上の操作はすべて氷冷下で行って筋原線維タンパク質の変性を抑制するように注意した。

筋原線維 Ca-ATPase 活性の測定 筋原線維の Ca-ATPase 活性は、0.1 M KCl, 5 mM CaCl_2 , 25 mM Tris-Maleate 緩衝液 (pH 7.0) および 1 mM ATP の組成液で、 25°C で反応させて遊離する無機リン酸を比色定量¹⁷⁾し、全活性 ($\mu\text{mol}\cdot\text{Pi}/\text{min}\cdot 5\text{ g of surimi}$) を求めた。

かまぼこの調製 冷凍すり身品質検査基準 (全国統一方法) の原料検査法¹⁵⁾に準じて無デンプンかまぼこを調製した。すなわち、石臼型擂潰器で 3 分間荒ざりした後 NaCl をすり身重量に対して 3% 添加し、更に 12 分間塩ざりして肉糊に仕上げた。得られた肉糊を折径 48 mm の塩化ビニリデンチューブに充填し、1 段加熱の場合は 90°C で 30 分間加熱し、2 段加熱の場合は 20°C で 20 時間の坐り処理の後、 90°C で 30 分間加熱処理した。加熱処理後、直ちに冷水中で十分に冷却し、 25°C で一夜放置した後に品質判定した。

かまぼこの性状分析 冷凍すり身品質検査基準 (全国統一方法) の原料検査法¹⁵⁾に準じて水分, pH, ハンター白度, 色調を測定した。

かまぼこの力学特性測定 冷凍すり身品質検査基準 (全国統一方法) の原料検査法¹⁵⁾に準じて貫入試験ならびに折り曲げテストを行った。貫入試験はレオメータ (NRM-2002 J, 不動工業 (株)) を用い直径 5 mm の球形プランジャーを装着し、試料台移動速度 60 mm/min で、

高さ 25 ± 1 mm の円柱状に切断した品温 25°C のかまぼこについて破断強度 (押し込み強度, gw) と破断変形 (凹み, mm) を測定した。

また、折り曲げ試験は、かまぼこを厚さ 3 mm に輪切りにして5段階法で評価した。ちなみに評点は、5; 4 つ折りにして亀裂無し, 4; 2 つ折りにして亀裂無し, 3; 2 つ折りにして徐々に亀裂が入る, 2; 2 つ折りにしてすぐ亀裂が入る, 1; 指で押すと崩れる, である。

坐りゲルの調製 西本ら¹⁸⁾の方法に準じた。すなわち、冷凍すり身が完全に解凍しないうちに、約 5 mm 角の立方体状に細切して調理用カッター (スピードカッター MKK 7, 松下電器 (株)) で 2 分間予備的に播潰した後、すり身重量に対して 2.5% の NaCl を添加して 3 分間播潰し肉糊を調製した。なお、播潰は試料の温度上昇を防ぐために 30 秒間の休止時間をおきながら 30 秒間ずつ 6 回繰り返した。すり上がり温度は 5°C 以下であった。この肉糊をパレットナイフでこねながら脱泡した後、プラスチック製円筒型容器 (直径 37 mm, 高さ 20 mm) に気泡が混入しないように充填し、蓋で密閉して 30°C の恒温水槽中に保持して坐りを行わせ、ゲル化させた。所定の時間後に試料容器を氷水中に浸漬して坐りを停止させた。

かまぼこの調製では 20°C で坐りを行ったが、坐りゲルの調製では 30°C で坐りを行った。それは、スケトウダラすり身における坐り温度とゲル強度に関して沼倉ら¹⁹⁾が、坐り一未加熱ゲル (本研究での坐りゲル) では 30°C 坐りの方が 20°C 坐りより早期にゲル強度の最大

値に到達すること、ならびに坐り一加熱ゲル (かまぼこに相当) のゲル強度の最大値が坐り温度 20°C と 30°C のいずれにかかわらず殆ど同様であることを報告しているからである。したがって、本研究では実験の効率化から坐り温度を 20 と 30°C の 2 種類で使い分けた。

坐りゲルの力学特性測定¹⁸⁾ 坐りゲルを試料容器から取り出して、2 kg 用ロードセルを装着したレオメータ (レオナー RE-3305, (株) 山電) を使用し、円柱状の坐りゲル (直径 37 mm × 高さ 20 mm) の貫入試験を室温で行い、破断強度 (gw) と破断変形 (mm) を測定した。なお、レオメータには直径 5 mm の円柱型プランジャーを装着し、試料台移動速度 0.5 mm/s で操作した。

結 果

冷凍すり身の性状 -30°C で 1, 23, 52 週間の冷凍貯蔵したスケトウダラ冷凍すり身の水分, pH, ハンター白度, 色調を Table 1 に示した。

本研究では、すり身のタンパク質の最終濃度を揃えるためポリオールを魚肉に対して 3% 添加する際には、添加量 8% との差に相当する 5% 分の水を添加した。すり身でもポリオール 3% 添加系の方がほぼ 5% 高い水分を示しており、溶質液がすり身に均一に混合されたことが考えられた。各区分の pH についても 7.6 前後であり重合リン酸塩がすり身中に均一分散したことが示された。また、還元直鎖オリゴ糖をすり身に添加して冷凍貯蔵しても pH やハンター白度, 色調に影響しないことが確認された。

Table 1. Characterization of walleye pollack-frozen surimi containing hydrogenated linear oligosaccharides

Polyol	Content (%)	Storage time (week)	Moisture (%)	pH	Hunter Whiteness	Color		
						L	a	b
Sucrose	3	1	80.6	7.6	21.6	49.7	-0.4	4.3
		23	80.6	7.5	23.4	51.8	-0.9	4.6
		52	80.8	7.5	23.8	52.3	-1.2	4.7
	8	1	75.6	7.5	19.6	47.2	-0.3	4.0
		23	75.5	7.5	20.2	47.9	-0.9	4.0
		52	76.7	7.5	19.9	47.5	-1.2	3.9
D-Sorbitol	3	1	80.6	7.6	22.7	51.0	-0.4	4.6
		23	80.5	7.5	22.5	50.9	-0.8	4.7
		52	80.7	7.5	22.3	50.4	-1.3	4.4
	8	1	75.7	7.6	19.9	47.6	-0.4	4.0
		23	75.9	7.5	20.9	48.8	-0.9	4.2
		52	76.4	7.5	20.5	48.2	-1.4	4.0
Hydrogenated linear oligosacchprides	3	1	80.5	7.6	22.2	50.6	-0.5	4.7
		23	80.6	7.5	23.2	51.7	-0.9	4.7
		52	80.9	7.5	23.1	51.6	-1.2	4.8
	8	1	75.3	7.6	20.8	48.9	-0.3	4.4
		23	75.6	7.5	20.8	49.0	-0.9	4.5
		52	75.9	7.5	20.3	48.2	-1.2	4.2

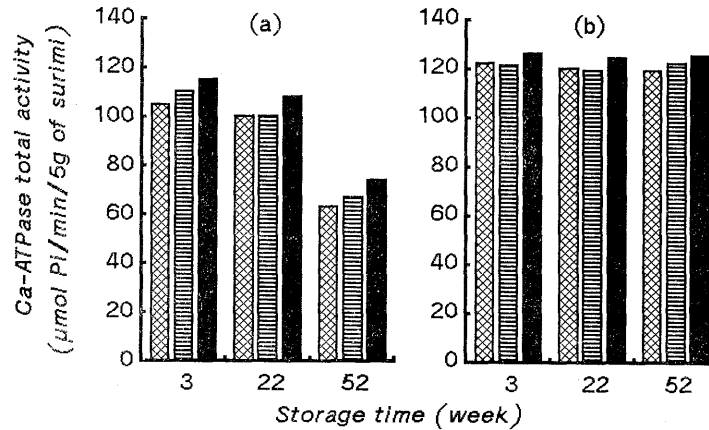


Fig. 1. Changes in Ca-ATPase total activity of myofibrils from frozen surimi as a function of storage time at -30°C .

Polyols were supplemented to the surimi at concentrations of (a) 3 and (b) 8%.

▨, Sucrose containing surimi; ▤, D-sorbitol containing surimi; ■, hydrogenated linear oligosaccharides containing surimi.

冷凍すり身の筋原線維 Ca-ATPase 全活性 すり身にポリオールを3および8%添加した系を調製し、 -30°C で3, 22, 52週間の冷凍貯蔵した冷凍すり身の筋原線維タンパク質のCa-ATPase全活性を測定した結果をFig. 1に示した。

ポリオール3%添加系 (Fig. 1 (a)) では冷凍貯蔵期間が長くなるにつれて全活性は低下し、特に冷凍貯蔵22週間と52週間の間に全活性が著しく低下した。また、冷凍貯蔵全期間にわたり、全活性は還元直鎖オリゴ糖>D-

ルビトール>スクロースの順に高かった。

一方、ポリオール8%添加系の全活性は、Fig. 1 (b)に示したように全活性の低下が殆ど見られなく、しかもポリオールの種類による差が3%添加系に比較して小さくなった。つまり、還元直鎖オリゴ糖を添加した系で他の系よりも全活性が若干高いものの、スクロース添加系とD-ソルビトール添加系には有意差が無かった。

かまぼこの性状 -30°C で1, 23, 52週間の冷凍貯蔵後のスケトウダラ冷凍すり身から調製した無デンプンか

Table 2. Characterization of kamaboko prepared from the surimi containing hydrogenated linear oligosaccharides

Polyol	Content (%)	Storage time (week)	Moisture (%)	pH	Hunter Whiteness	Color		
						L	a	b
Sucrose	3	1	78.1	7.4	47.6	72.6	-1.8	4.9
		23	78.0	7.2	48.2	72.9	-2.1	4.7
		52	78.3	7.3	46.6	72.2	-2.1	5.3
	8	1	73.6	7.4	46.0	71.7	-1.6	5.2
		23	73.6	7.2	47.1	72.5	-2.1	5.2
		52	74.3	7.3	46.6	72.5	-2.1	5.7
D-Sorbitol	3	1	78.0	7.4	47.9	72.9	-1.7	5.0
		23	78.2	7.2	47.8	72.6	-2.1	4.8
		52	78.5	7.3	47.7	73.0	-2.2	5.3
	8	1	73.8	7.4	46.2	71.5	-2.0	4.8
		23	74.0	7.2	46.9	71.9	-2.3	4.8
		52	74.4	7.3	46.5	72.1	-2.2	5.4
Hydrogenated linear oligosaccharides	3	1	78.0	7.4	47.0	72.2	-2.0	4.9
		23	77.9	7.2	48.3	72.9	-2.1	4.7
		52	78.3	7.3	47.8	73.2	-2.1	5.5
	8	1	73.8	7.4	46.4	71.8	-1.8	5.0
		23	73.8	7.2	47.3	72.5	-2.1	5.1
		52	74.2	7.3	46.9	72.6	-1.9	5.6

まぼこの水分, pH, ハンター白度, 色調をまとめて Table 2 に示した。

還元直鎖オリゴ糖は, かまぼこの pH やハンター白度, 色調に影響しないことが確認された。特にハンター白度は, かまぼこの商品としての品質を規定する重要な因子であるので, 還元直鎖オリゴ糖の利用は可能であると考えられた。また, かまぼこを調製する際に冷凍すり身を解凍するが, その際にはいずれのすり身においてもドロップは生じなかった。

かまぼこの力学特性 ポリオールを 3 あるいは 8% 添

加し, 所定の冷凍貯蔵期間を経た冷凍すり身を用いて, 1 段加熱 (坐り工程無し) および 2 段加熱 (坐り工程有り) して調製したかまぼこの破断強度と破断変形を測定した結果をそれぞれ Fig. 2, 3 に示した。

ポリオール 3% 添加系では, 90°C で 30 分間の 1 段加熱によって調製したかまぼこの破断強度が, 冷凍貯蔵全期間にわたりほぼ同等であった (Fig. 2 (a))。しかし, 破断変形は D-ソルビトール添加系で若干大きく, 冷凍貯蔵に伴う低下が他の系よりも小さかった。一方, 20°C で 20 時間の坐り工程の後に 90°C で 30 分間加熱した

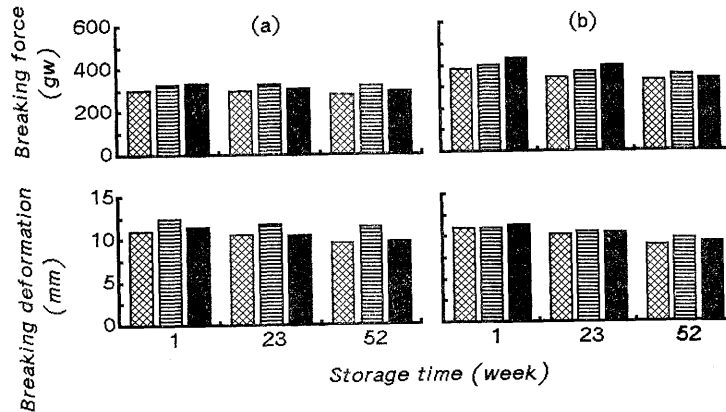


Fig. 2. Effects of polyols on the change in mechanical properties of kamaboko prepared from surimi during frozen storage.

Polyols were supplemented to the surimi at a concentration of 3%. The surimi was frozen at -40°C , then stored for 1, 23, and 52 weeks at -30°C . The kamaboko was prepared (a) without and (b) with pre-heating, i.e. 'suwari', process for 20 h at 20°C . Breaking force (top row) and breaking deformation (bottom row) were measured as mechanical properties.

The hatching patterns are the same as those described in Fig. 1.

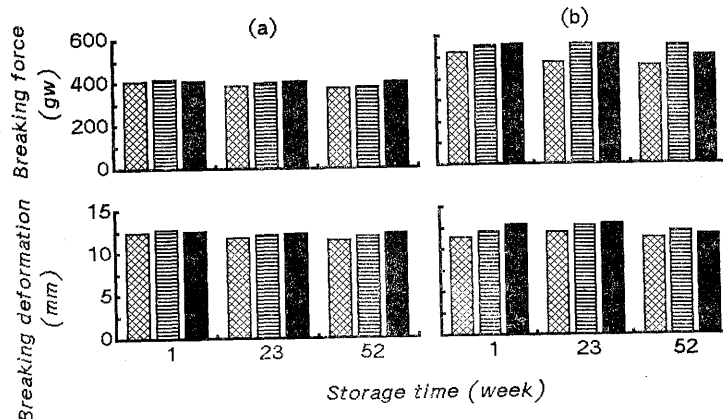


Fig. 3. Effects of polyols on changes in mechanical properties for kamaboko prepared from surimi during frozen storage.

The frozen storage of surimi and the preparation of kamaboko were conducted as described in Fig. 2, except that the concentration of polyols was 8%.

The hatching patterns are also the same as those described in Fig. 1.

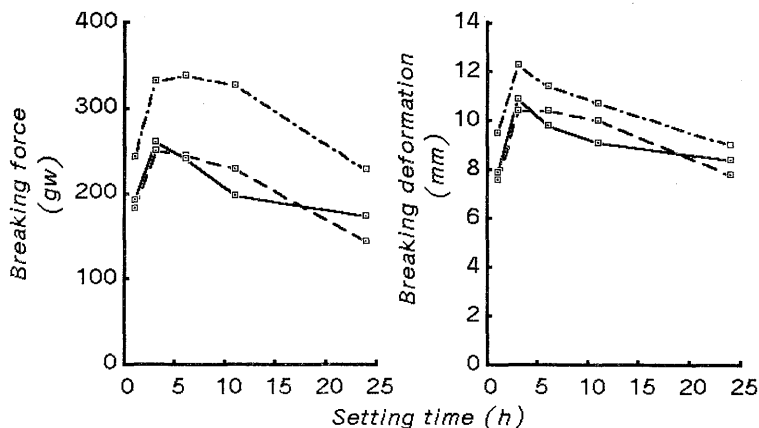


Fig. 4. Changes in mechanical properties of salted meat paste prepared from polyol-supplemented surimi during setting.

Setting was conducted at 30°C. Breaking strength and breaking deformation were measured.

----, Sucrose; - · - · -, D-sorbitol; —, hydrogenated linear oligosaccharides.

2段加熱かまぼこ (Fig. 2 (b)) では、破断強度および破断変形ともにいずれの系も同等であった。

一方、ポリオール 8% 添加系では、Fig. 3 (a) に示したように、1 段加熱かまぼこの破断強度と破断変形が冷凍貯蔵全期間にわたり、ほぼ同等であった。ところが、2 段加熱かまぼこの破断強度と破断変形は、D-ソルビトール添加系および還元直鎖オリゴ糖添加系の方がスクロース添加系より高かった (Fig. 3 (b))。

折り曲げ試験では、すべての系が冷凍貯蔵全期間にわたり 5 段階評価で 5 であり、かまぼことして十分な力学特性を有していた。

ところで、D-ソルビトールがスケトウダラの肉糊の組織化に対して抑制的に作用し、破断強度の増加速度を小さくしている、すなわち坐りを遅延していること* が指摘されている。したがって、一定温度で一定時間の坐り条件では真のかまぼこ形成能を評価していない可能性があるため、本実験で採用した坐り時間の妥当性を確認するために、坐りゲルの力学特性の坐り時間依存性を測定した。Fig. 4 は、ポリオールを 8% 添加して -30°C で 16 ヶ月間冷凍貯蔵したすり身を用いた場合の結果である。還元直鎖オリゴ糖、D-ソルビトール、およびスクロースを添加したいずれの系も破断強度と破断変形が最大に達する時間がほぼ同等であった。よって、本実験での坐り条件でも妥当であると考えられた。しかし、破断強度ならびに破断変形の最大値は D-ソルビトール添加系が還元直鎖オリゴ糖あるいはスクロース添加系よりも大きかった。

考 察

現在の冷凍すり身製造においては、脱水魚肉に対して 5~8% のスクロースおよび/または D-ソルビトールを添加して魚肉タンパク質の凍結変性を抑制しているが、これはすり身の水分量に対して 0.3~0.5 M に相当している。²⁰⁾ 本研究では、ポリオールの有する魚肉タンパク質の凍結変性抑制効果を明確に把握するためにポリオールを低濃度 (3%) と実際のすり身製造で行われている添加濃度 8% で添加した。

スケトウダラ冷凍すり身の筋原線維の Ca-ATPase 活性からタンパク質の凍結変性挙動を評価すると、還元直鎖オリゴ糖 ≧ D-ソルビトール、スクロースの順に凍結変性抑制効果が高いと判断されるが、かまぼこ形成能からすり身の品質評価を行うと、かまぼこの調製を 1 段加熱と 2 段加熱で行った場合に若干の差はあるが、概ね、還元直鎖オリゴ糖、D-ソルビトール ≧ スクロースの順に良好であった。加藤ら¹⁶⁾ が報告しているように、筋原線維の Ca-ATPase 活性は通常のすり身の品質評価には有効な指標である。しかし、実際のすり身製造において使用されているスクロースや D-ソルビトール以外のポリオールを添加した冷凍すり身では、筋原線維の Ca-ATPase 活性とかまぼこ形成能とは等価な指標ではない可能性がある。仮にすり身中のタンパク質が変性していなくても、かまぼこ調製の各工程で、ポリオールの種類によっては各種成分における化学変化に影響を及ぼしていると考えられるからである。すなわち、ポリオールが坐りを遅延すること、* タンパク質の加熱変性を抑制するこ

* 新井健一: 昭和 62 年度魚介類有効栄養成分利用技術研究成果の概要, 水産庁, 1988, pp. 1042-1055.

と、などはよく知られている。さらには塩すり工程中にタンパク質の水和状態を変化させることなどが推察される。したがって、冷凍すり身の品質保持の目的でポリオールを利用する場合には、ポリオールの有するタンパク質の凍結変性抑制効果を考慮することは勿論のこと、坐り工程などのかまぼこ製造工程にかまぼこの成分に対する影響や、商業規模で実施するには更に褐変などのかまぼこの色特性および風味に及ぼす影響を考慮しなければならない。

さらに、ポリオールによるタンパク質の凍結変性抑制効果の詳細を研究するためには、すり身中の水の存在状態に注目する必要があると思われる。それはすり身中の不凍水量と筋原線維タンパク質の凍結変性抑制効果とにに関連があると予想されるからである。すなわち、松本ら²¹⁾は、糖、直鎖ポリオール、および糖アルコールを使用し、各々のコイの筋原線維タンパク質の凍結変性抑制効果を Ca-ATPase 活性を指標として評価した。その結果、変性抑制効果はラクチトール (変性抑制効果値, E が 10.8) > D-グルコース (6.7) ≒ スクロース (6.2) = マルチトール (6.2) > D-ソルビトール (5.3) = マルトース (5.3) > D-マンニトール (変性抑制効果を全く示さなかった) の順に高いことを報じている。そして、この順位が類似していることを理由にして、ポリオールによるタンパク質の凍結変性抑制が、加熱変性抑制のメカニズムと同じであると推定している。一方、20(w/w)% のポリオール水溶液の不凍水量: W_g' (g 不凍水/g ポリオール) が Levine ら^{22,23)}によって DSC で系統的に測定されている。 W_g' は多い順にマルチトール (0.59) ≒ スクロース (0.56) > D-グルコース (0.41) > マルトース (0.25) ≒ D-ソルビトール (0.23) > D-マンニトール (共晶してしまうので不凍水量に影響を及ぼさない) であることが報告されている。今後、上記の観点での系統的な検討が望まれる。

謝 辞

本研究を行なうに当たり、御指導を賜った北海道大学水産学部教授 新井健一博士ならびに青森県水産物加工研究所課長 福田裕博士 (現在、農林水産省、中央水産研究所、加工流通部) に深く感謝申し上げる。また、ポリオールによるタンパク質変性抑制機構に関して貴重な御示唆ならびに御意見を頂いた名古屋大学農学部助教 月向邦彦博士、およびタンパク質の凍結変性機構に関して貴重な御意見を頂戴した京都大学食糧科学研究所教授 土井悦二郎博士に深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 準井 昭: 凍結保存—動物・植物・微生物—(酒井 昭編), 朝倉書店, 東京, 1987, pp. 1-2.
- 2) K. Gekko and S. N. Timasheff: Mechanism of protein stabilization by glycerol. Preferential hydration in glycerol-water mixtures. *Biochemistry*, **20**, 4667-4676 (1981).
- 3) K. Gekko and T. Morikawa: Thermodynamics of polyol-induced thermal stabilization of chymotrypsinogen. *J. Biochem.*, **90**, 51-60 (1981).
- 4) K. Gekko: Calorimetric study on thermal denaturation of lysozyme in polyol-water mixtures. *J. Biochem.*, **91**, 1197-1204 (1982).
- 5) K. Gekko and S. Koga: Increased thermal stability of collagen in the presence of sugars and polyols. *J. Biochem.*, **94**, 199-205 (1983).
- 6) K. Gekko and Y. Idota: Amino acid solubility and protein stability in aqueous maltitol solutions. *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 89-95 (1989).
- 7) 松本行司, 大泉 徹, 新井健一: コイ筋原線維たんぱく質の冷凍変性に及ぼす糖の保護効果. 日水誌, **51**, 833-839 (1985).
- 8) 松本行司, 新井健一: 筋原線維タンパク質とソルビトールなど添加物の濃度が冷凍変性に及ぼす影響. 日水誌, **53**, 2195-2199 (1987).
- 9) 松本行司, 新井健一: コイ筋原線維タンパク質の冷凍変性に対するカルボン酸類と糖類の協同保護効果. 日水誌, **53**, 2187-2193 (1987).
- 10) J.-W. Park, T. C. Lanier, and D. P. Green: Cryoprotective effects of sugar, polyols, and/or phosphates on Alaska pollack surimi. *J. Food Sci.*, **53**, 1-3 (1988).
- 11) J. Sych, C. Lacroix, L. T. Adambounou, and F. Castaigne: Cryoprotective effects of lactitol, palatinol and polydextrose on cod surimi proteins during frozen storage. *J. Food Sci.*, **55**, 356-360 (1990).
- 12) K.-S. Yoon and C.-M. Lee: Cryoprotectant effects in surimi and surimi/mince-based extruded products. *J. Food Sci.*, **55**, 1210-1216 (1970).
- 13) J. Sych, C. Lacroix, L. T. Adambounou, and F. Castaigne: Cryoprotective effects of some materials on cod-surimi proteins during frozen storage. *J. Food Sci.*, **55**, 1222-1227, 1263 (1990).
- 14) 三浦 靖, 西村彰夫, 高柳敏紀: マサバ筋原線維の加熱変性に対する直鎖オリゴ糖および還元直鎖オリゴ糖の抑制作用. 日水誌, **57**, 1957-1963 (1991).
- 15) 昭和 55 年 冷凍すり身品質検査基準 (全国統一方法), 社団法人 全国冷凍魚肉協会.
- 16) 加藤 登, 野崎 恒, 小松一宮, 新井健一: スケトウダラ冷凍すり身の一新品質判定法, 冷凍すり身の筋原線維 ATPase 活性とかまぼこ形成能の関係. 日水誌, **45**, 1027-1032 (1979).
- 17) 高橋泰常: 各論 2, 生化学の領域における光電比色法, 関根隆光, 笹川泰治, 森田繁広, 木村徳治, 倉富一興編, 南光堂, 東京, 1962, pp. 13-14.
- 18) 西本真一郎, 橋本昭彦, 関 伸夫, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 新井健一: スケトウダラ肉糊の坐り中に起るミオシン重鎖とゲル強度の変化に影響する要因. 日水誌, **53**, 2011-2020 (1987).
- 19) 沼倉忠弘, 関 伸夫, 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).
- 20) 新井健一: 冷凍すり身の化学, 水産物製品質技術研究会誌, **10**, 385-394 (1985).
- 21) 松本行司, 新井健一: 魚類筋原線維タンパク質の熱変性と冷凍変性に対する糖類保護効果の比較. 日水誌, **52**, 2033-2038 (1986).
- 22) H. Levie and L. Slade: Water as a plasticizer, Physicochemical aspects of low-moisture polymeric systems, in "Water Science Reviews" (ed. by F. Franks), Vol. 3, Cambridge University Press, New York, 1988, pp. 79-185.
- 23) H. Levie and L. Slade: Interpreting the behavior of low-moisture foods, in "Water and Food Quality" (ed. by T. M. Hardman), Elsevier Applied Science, London, 1989, pp. 71-134.