

(50)

低温生物工学会誌 (Cryobiology and Cryotechnology), Vol. 41, No. 2, 93~96, 1995.

## DSC 測定による凍結乾燥コイ筋原繊維の 貯蔵安定性の予測

水産庁中央水産研究所, \*東京水産大学食品生産学科  
松田由美子, 大熊ちさと\*, 高井陸雄\*, 鈴木 徹\*

### Estimation for Storage Stability of Freeze-Dried Carp Myofibrils by DSC Method

Yumiko MATSUDA, Chisato OHKUMA\*,  
Rikuo TAKAI\* and Toru SUZUKI\*

*National Research Institute of Fisheries Science, Ministry of Agriculture,  
Forestry and Fisheries, Kanazawa-ku, Yokohama 236,  
\*Tokyo University of Fisheries, Minato-ku, Tokyo 108*

In recent years, a possibility that glass transitions occur during food processings has been realized. And devitrifications at high temperature region were observed during a process of ascending temperature of foods presented in glassy state. On the other hand, studies of fish meat powder having gel forming and biological activities have been carried out with Alaska pollack, carp and sardin. The gel forming ability of the powder was obtained by adding stabilizers like sugars and using lyophilization. These fish meat powder made of myofibrils might be presented in glassy state. In the present paper, therefore, the relationship between glass transition and food preservability of these myofibrils was determined by using the differential scanning calorimetry (DSC).

Carp myofibrils were freeze-dried with sucrose, raffinose, dextrin, sorbitol, ovalbumin, etc. as a representative of each sort which is known as a material effected on transition into vitrification, and ground into powder, and then induced to DSC study.

As the results any transition seemed to devitrification was not found on the DSC patterns of these powders. On the other hand endo thermic heat peaks of DSC seemed to denaturations were observed around at 110°C.

### 緒 言

近年食品でガラス転移が起こる可能性が認められ、ガラス状態の食品では昇温過程で高温域での脱ガラス化が観察されるなど、示差走査熱量計 (DSC) による

研究が活発に行われている<sup>1)</sup>。ガラス状態は保存性と深い関わりがあると考えられている<sup>2)</sup>。

これまで、ゲル形成能のある鮮肉性魚粉の製造ならびに貯蔵に関してスケトウダラ<sup>3)</sup>、コイ<sup>4)</sup>、マイワシ<sup>5)</sup>について研究を行ってきたが、これら鮮肉性魚粉は糖等のタンパク安定剤を添加後凍結乾燥することによって得られる。鮮肉性魚粉のゲル形成能は筋原繊維の生物活性と関連しており、このような活性を持つ鮮肉性魚粉はガラス状態にあると考えられる<sup>6)</sup>。従って、ここでは高温域での脱ガラス化を観察し、貯蔵安定性との関

第41回低温生物工学会研究報告2。

[Key words: DSC pattern, Glass transition, Lyophilized myofibrils, Sugars, Denaturation; DSC パターン, ガラス転移, 凍結乾燥筋原繊維, 糖類, 変性]

係を調べることを目的にして基礎的実験を試みた。

### 実験方法

**材料** 活コイから筋原繊維を抽出し、二糖類のスクロース、三糖類のラフィノース、多糖類のデキストリン、甘味の少ない糖アルコールのソルビトール、卵アルブミンなどガラス化に影響を与えると知られる物質を添加後、凍結乾燥して粉末とした。無添加の筋原繊維についても同様に先行対照とした。

**貯蔵** 塩類のスラリーで相対湿度 (RH) 40% に調整したデシケーター中に粉末試料を入れ、温度35°C で2週間貯蔵した試料を作成し、貯蔵試料とした。

**DSC 測定** 貯蔵前と貯蔵後の上記の試料を耐圧型アルミセルに密封し、島津 DSC50 を用い、高温域での DSC 測定を行った。加熱速度：5.0°C/min, 温度範囲：室温~200°C。

### 結果及び考察

Fig. 1 及び 2 に DSC 昇温カーブを示す。いずれの DSC パターンにおいても脱ガラス化を示す典型的な転移点<sup>7)</sup>は見出せなかった。Fig. 3 はスクロース添加試料の DSC パターンを示しているが、一度昇温したも

のを急速に冷却し、再度昇温することを繰り返している。これは脱ガラス化状態から急冷したものはガラス状態にあると考えられるためにこの操作を行ったが、パターン 2, 3 にも脱ガラス化を示す転移点は明確には認められなかった。

いずれの試料の DSC パターンでも脱ガラス化を示す転移点が観察されなかった原因としては、a) 凍結乾燥試料と同様な手順で調整した筋原繊維のスクロースならびにソルビトールを添加した試料の T<sub>g</sub>' が乾燥処理温度よりかなり低い点にあったことを考えると、ガラス状態を保持できなかった、b) DSC 測定時の操作条件が最適化されていなかった。c) 次に述べるタンパク変性点に組み込まれた、等が考えられるため更に検討したい。

Fig. 1 及び 2 に示した多くの DSC パターンには 110°C 近辺に吸熱ピークが認められた。Fig. 3 によると、パターン 1 で認められた吸熱ピークはパターン 2 及び 3 では認められず、これはタンパク変性点と思われた。この熱変性に要するエンタルピー変化 $\Delta H$ を求めた。 $\Delta H$ を求めるための線引きは人為的誤差が入るが、大凡 Table 1 のようになった。対照と比較するといずれの $\Delta H$ も高い値を示した。ただしデキストリン

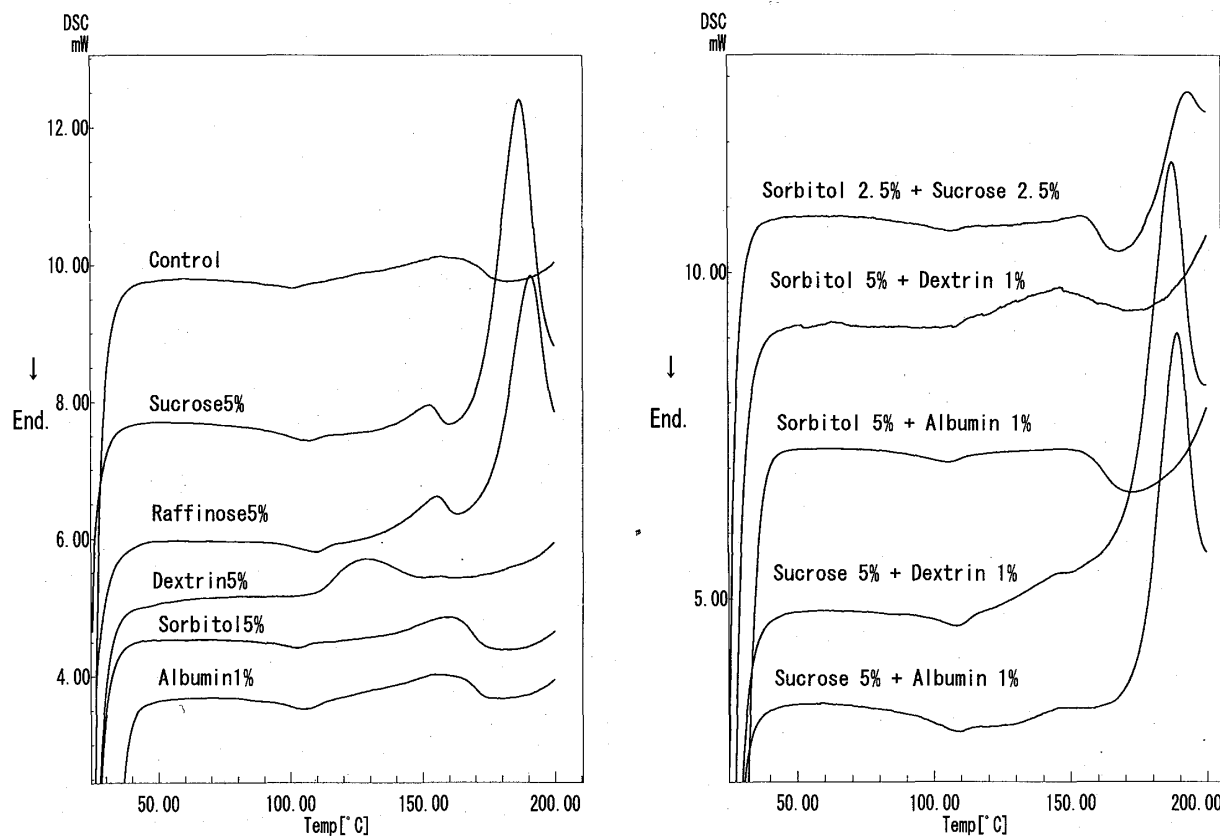


Fig. 1. DSC heating curves of lyophilized carp myofibrils containing different additives.

(52)

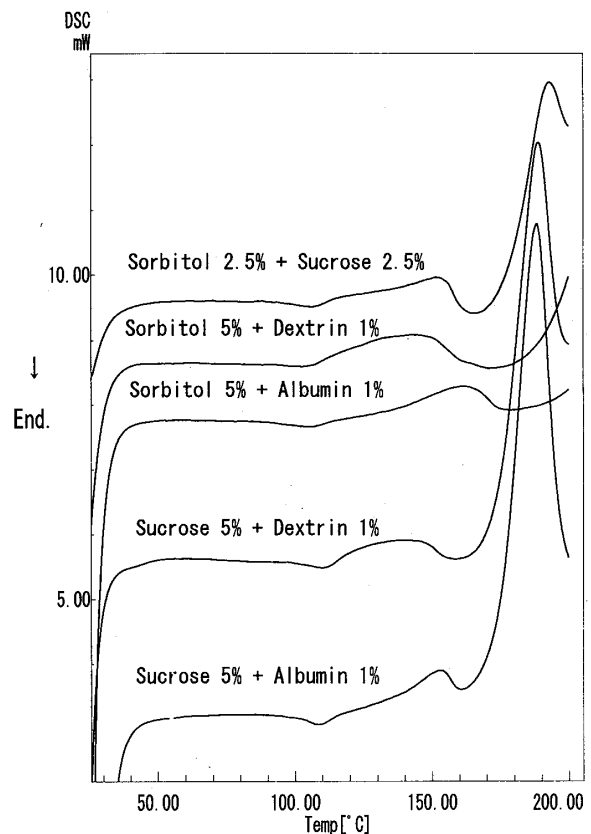
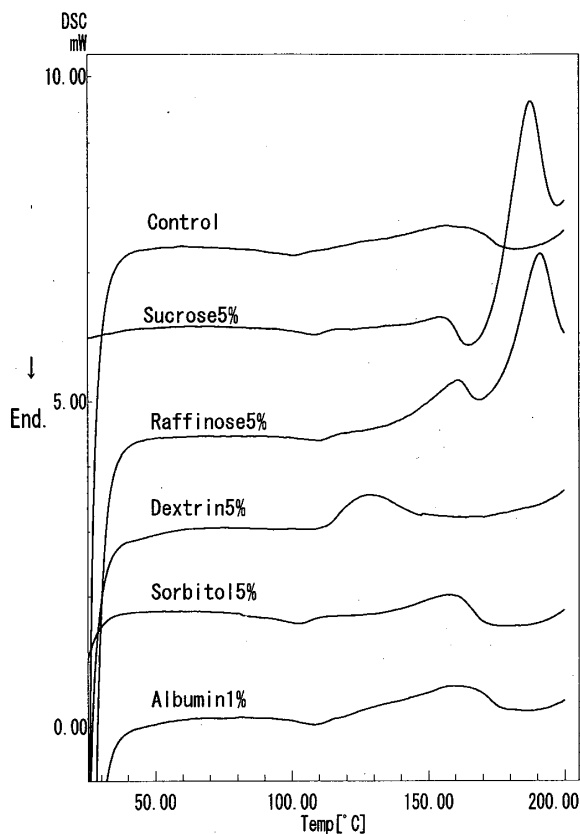


Fig. 2. DSC heating curves of lyophilized carp myofibrils containing different additives after storing for 2 weeks at relative humidity of 40% and temperature of 35°C.

添加試料では読みとれないものもあった。ΔHが高い値を示すことは、試料が未変性であったことを意味するものであり、上記の結果からすると糖等の添加は、タンパク質の安定性を助けていると考えられる。

相対湿度40%、温度35°Cで2週間貯蔵したものとならないものについてΔHを比較したところ、ΔHは貯蔵の前後で変化しないか、あるいは貯蔵後に減少した。

いくつかの試料について ATPase 活性を調べたところ、スクロースとラフィノース添加試料では貯蔵前後で ATPase 活性は変わらず、いずれも高い値を示した。しかし、対照とデキストリン添加試料では、ATPase 活性は初め高かったが貯蔵中に激減した。

ΔHと ATPase 活性との関係を調べることを試みたが、対照のΔHはいずれも小さく、デキストリン単独添加試料ではΔHは読みとれないなど、ΔHと ATPase 活性との関連は明瞭には認められなかった。この点に関しては更に検討したい。

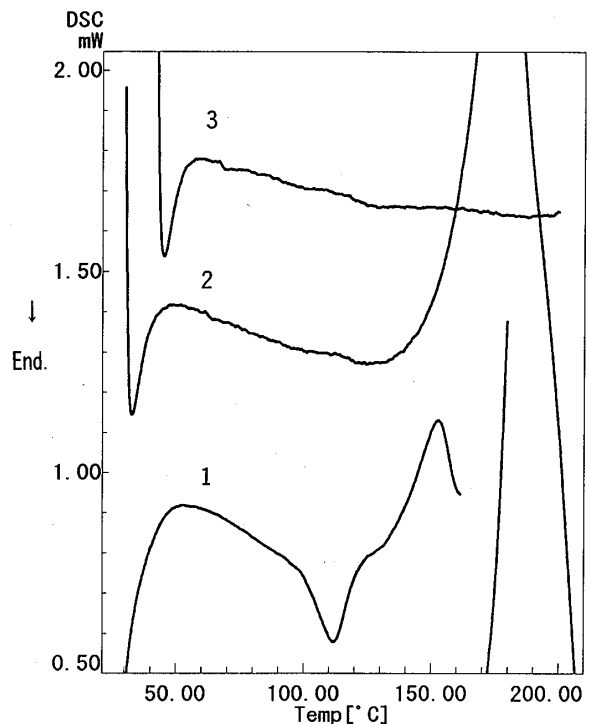


Fig. 3. DSC heating curves of lyophilized carp myofibrils containing 5% sucrose. 1. First, 2. Second and 3. Third, heating scan of the same sample.

**Table 1.** Changes in enthalpy ( $\Delta H$ ) by heat denaturation of lyophilized carp myofibrils containing different additives**1. Before storage**

Sample	Additives (%)	Water (%)	Protein (g/g of sample)	Weight (mg)	Total $\Delta H$ (J)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ (J/g of protein)
Control	0	6.5	0.876	6.1	6.6	1.09	1.24
Sucrose	5		0.618	8.7	44.8	5.15	8.33
Raffinose	5		0.618	8.5	37.2	4.38	7.09
Dextrin	5		0.618	8.6			
Sorbitol	5		0.618	7.3	27.1	3.71	6.00
Albumin	1		0.809	8.0	18.6	2.33	2.88
Sorbitol & Sucrose	2.5+2.5		0.618	8.2	37.4	4.56	7.38
Sorbitol & Dextrin	5+1		0.584	10.2			
Sorbitol & Albumin	5+1		0.584	11.0	33.2	3.02	5.17
Sucrose & Dextrin	5+1		0.584	12.5	39.5	3.16	5.41
Sorbitol & Albumin	5+1		0.584	10.4	36.9	3.55	6.08

**2. After storing for 2 weeks at relative humidity of 40% and temperature of 35°C**

Control	0	9.5	0.848	4.5	5.2	1.15	1.36
Sucrose	5		0.598	6.5	18.9	2.90	4.85
Raffinose	5		0.598	5.8	15.0	2.59	4.33
Dextrin	5		0.598	9.1			
Sorbitol	5		0.598	8.5	32.5	3.82	6.38
Albumin	1		0.783	7.3	16.6	2.27	2.90
Sorbitol & Sucrose	2.5+2.5		0.598	9.9	43.4	4.38	7.32
Sorbitol & Dextrin	5+1		0.565	9.3			
Sorbitol & Albumin	5+1		0.565	8.4	23.4	2.79	4.94
Sucrose & Dextrin	5+1		0.565	11.1	18.6	1.68	2.97
Sucrose & Albumin	5+1		0.565	11.6	24.9	2.15	3.81

## 文 献

- 1) Slade, L. and H. Levine: *In* "Advances in Food and Nutritional Research", J. E. Kinsella, ed., Academic Press, San Diego (1994), in press.
- 2) Slade, L. and H. Levine: *In* "Food Structure—Its Creation and Evaluation", J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell, eds., Butterworths, London, p. 115(1988).
- 3) 松田：日水誌, **35**, 1110(1969).
- 4) 松田：日水誌, **45**, 737(1979).
- 5) Matsuda, Y., Y. Kozakai, and K. Kakuda: *In* "Proceedings of the XVIIIth International Congress of Refrigeration", Vol. IV, IIR, Paris, p. 1701(1991).
- 6) Suzuki, T. and F. Franks: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3283(1993).
- 7) 鈴木, 小野, 高井：日水誌, **61**, 389(1995).