

博士学位論文
低水分魚肉加工食品のガラス状態
に関する研究

平成 15 年度

(2003)

東京水産大学大学院
水産学研究科
食品生産学専攻
食品冷凍学
橋本 朋子

序論

1. 研究背景

魚肉を原料とした加工食品は、日本のみならず世界中に多数存在している。加熱、乾燥、燻煙、発酵など、その加工方法の多様性に加え、魚それ自身が持つ性質の違いもあいまって、その特色は多種多様である。本来、加工処理は非常に足の早い魚介類の保存安定性を高める事が主な目的とされるが、その他にも、加工食品だけにしか見られない独特の性質を付加させる働きもある。これら魚肉加工品の食品としての品質は、微生物学的な安定性、味、香り、テクスチャー、色などといった種々の性質を多角的に検討し、それぞれ別個に得られた情報を総合した上で判断される。食品の品質を決定するこれらの性質は、温度や水分といった因子に強く影響される。そのため、これまでは品質制御のための有効な指標として、水分活性を利用するのが一般的とされてきた。水分活性は水の存在状態を考慮した平衡論に基づく概念で、食品成分と水との相互作用を反映する。食品の品質劣化の主原因とされる微生物は、一定の水分活性以下では増殖しない。また、乾燥、凍結、塩や糖の添加など、加工食品の品質を高めるために用いられる種々の手法はいずれも水分活性を低下させる。しかしながら、凍結食品、乾燥食品、中間水分食品の多くは本質的に非平衡状態にあると考えるべきであり、これら食品に対して水分活性のような平衡論に立脚した性質を指標とする事にはおのずから限界がある事は確かであろう。実際、食品においてしばしば見られる吸着・脱着過程のヒステリシスなどの問題は、食品中の水が非平衡状態にある事を反映しており、平衡論的概念では解釈が困難であった。つまり、食品の性質を本質的に理解、把握するためには、まず食品を非平衡状態にあるとみなした上で、分子運動性という観点からの議論を加える事が重要である。そこで注目されるのが「**ガラス転移**」の概念である。そもそも、魚肉加工食品の物理化学的状态といえば、これまでは漠然としたイメージでのみ捉えられており、加工中、あるいは貯蔵中における品質に関わる状態変化、およびその結果として生じる種々の物性変化を、系統的に把握しようとする試みはなされてこなかったと言える。しかしガラス転移概念は、それを可能にするための有効な手段として期待できる。

1-1 食品科学におけるガラス転移

「ガラス状態」とは、液体状態と同じ乱雑な分子構造を有しているにも関わらず、明らかな流動性を持たず、見かけ上は固体と同じ状態のことをいう。そのような状態にある物質は、ある特定の温度（ガラス転移温度； T_g ）を境にしてガラス状態↔液体状態（あるいはラバー状態）間の状態転移、すなわち**ガラス転移現象**を示す。ガラス転移現象は古くから合成高分子の分野では広く知られてきた現象であり、冷却や加熱過程における高分子セグメントのミクロブラウン運動の凍結・回復現象として理解されてきた。近年ではその概念が食品科学の分野にも取り入れられ、数多くの研究が進められている。食品及び生物系におけるガラス転移現象に付言した文献が初めて登場したのは古く 1960年代にさかのぼるが^{1,2)}、実際に広く注目を集めるようになったのは、1980年代になって、Slade と Levine が食品の品質安定性制御に対するガラス転移概念の有用性を提唱してからである^{3,4)}。ガラス転移概念は、食品を非平衡系とみなして、その性質を速度論的に解釈するものであり、その斬新性および普遍性から非常に大きな注目を集め、その後、世界中に食品の構成成分（糖、タンパク質、炭水化物など）、および実際の食品系に対するガラス転移研究が急速に広まっていった。これまでにガラス転移研究の対象となっている食品は、シリアルスナック^{5,6)}、乾燥野菜や果物⁷⁻¹⁴⁾、パン生地¹⁵⁾、粉ミルク¹⁶⁾、アイスクリーム¹⁷⁾など多岐に渡っており、これらの研究結果から、ほぼ全ての凍結食品、あるいは低水分食品が、全体的、あるいは部分的にガラス状態を取り得ることが明らかとなっている。

熱容量や粘度など、ガラス状物質の持つ様々な物理化学的性質は、 T_g を境にして劇的に変化する。ガラス状物質が T_g 以下にある場合、系の粘度は 10^{13} Pa s という実験的スケールでは測定不可能なほどの高い値を有すると定義されており¹⁸⁾、そのために内部の分子運動性は著しく制限される。食品の品質劣化に関わる諸現象、例えば結晶化¹⁹⁻²¹⁾、酸化^{22,23)}、香気成分の散逸²⁴⁾などの諸現象は分子の拡散に伴って進行するので、ガラス状態にある食品はそれらの劣化反応が著しく抑制される。また、乾燥工程中に生じるコラプス、ケーキングなどといった物理的な劣化現象²⁵⁻²⁷⁾、あるいは低水分食品に特徴的なクリスピーなテクスチャー^{28,29)}も、ガラス転移現象と密接に関わりあっている事が分かっている。以上の事から、ガラス転移概念が食品の製造時、あるいは保存時に生じるあらゆる現象を網羅している事が分かる。したがって、食品の物理化学的状態を理解する

上で、系のガラス転移温度を知る事は非常に重要である。実際、現在ではガラス転移温度は、食品を扱う上で非常に有用な基準温度であることが広く認識されている。

しかしながら近年になって、メイラード反応のような食品の品質に関わる現象が、 T_g 以下においてもなお、非常にゆっくりではあるが進行する事が明らかとなった³⁰⁻³²⁾。この現象は、 T_g が必ずしも食品の品質安定性を制御するための絶対的な指標ではない事を示している。合成高分子においては、 T_g 以下でも系の運動性が完全には凍結されず、主鎖の内部回転などにより、非常に長い時間スケールで分子の配置変化が進行している事が一般的によく知られている³³⁾。ガラス状態にある物質は熱力学的に非平衡な状態にあるため、たとえ T_g 以下であっても、長期間の保存中にエネルギー的により安定な低方向へと緩和していく性質がある。この現象は観測する熱力学量によって、エンタルピー緩和あるいは体積緩和と呼ばれる。そしてこの現象が、食品成分である糖³⁴⁻³⁸⁾や炭水化物³⁹⁻⁴³⁾、更にはタンパク質⁴⁴⁾においても同様に起こる事が示され、 T_g 以下で進行する劣化反応との相関性に対して、現在注目が集まっている⁴⁵⁾。その一方で、現段階では、食品そのものを対象とした研究例は報告されていない。食品の緩和現象に関する研究はまだ発展段階であり、今後急速に広まる事が予測される。 T_g 以下で生じる分子の配置変化が食品の巨視的物性に影響を及ぼし得るという可能性は、ガラス状食品の品質を理解・制御する上で、その緩和現象についても同時に考慮する必要性を強く示唆している。

1-2 水産食品のガラス転移

以上のように、食品科学におけるガラス転移概念の重要性が広く示されているにも関わらず、水産食品を対象としたガラス転移研究は非常に少ないと言っても良い。生鮮魚の冷凍保存、及び低温輸送時における鮮度保持技術の重要性から、生鮮魚におけるガラス転移研究例はいくつか報告されているが、その対象はメバチマグロ⁴⁶⁻⁴⁸⁾、キハダマグロ⁴⁹⁾、サバ⁵⁰⁾、タラ^{46,51,52)}をはじめとした比較的狭い範囲の魚種に限定されている。これら生鮮魚肉のガラス転移温度は、 -70°C 前後の超低温域にあるという報告と、 -15°C 前後の比較的高い温度域にあるという報告の2種類が存在し、どちらが魚肉の正しい T_g であるかは、現段階でも議論が続いている。その一方で、マグロ肉を -70°C 程度の温度で冷凍保存すると、鮮度指標となる K 値の進行速度が抑えられること⁴⁹⁾、あるいはタラ魚肉の凍結粉碎に要する破断応力が -80°C 付近で変化する事⁵³⁾などが報告され、超低

工条件の違いによって、それぞれに大きく異なった状態を取るため、すべての食品を網羅出来るような情報を得る事は困難である。よって本研究では、魚肉加工品を製造する際に、その製品の状態を左右する上で最も基本的で重要な工程である、「加熱」、「乾燥」という2つの処理工程に着目し、この両工程を加えられた食品に限定して研究対象とする事にした。

本研究の目的は、低水分魚肉加工食品におけるガラス転移概念の適用性を探り、実用的に利用可能な系統的データを取得する事にある。そのためには、まず低水分魚肉加工食品食品が実際にガラス状態を取り得ることを確認する必要がある。そこで、カツオ節を低水分魚肉加工食品における一つの典型的なモデル食品とみなし、熱分析によるガラス転移現象の検出、そのガラス転移温度に及ぼす水分含量の影響について検討した。同時に数種類の加工魚肉に対しても同様の検討を加え、より広い範囲の魚肉加工品に対するガラス転移概念の適用性を探った。更に、低水分魚肉加工品のガラス転移現象は魚肉中のどのような成分に起因するのか、そして低水分魚肉加工食品のガラス状態がどのような状態にあるのか、などについても詳細な検討を加えた。最終的には、実用的な見地から、加熱・乾燥という低水分魚肉加工食品を製造する上で最も重要な加工工程における条件の違いが、製品のガラス状態にどのような影響を及ぼすかについても調べた。

3. 本論文の構成

本論文は以下の6章から構成されている。

第1章の「理論的背景と実験手法」では、本研究の基礎となるガラス転移現象の理論的背景について概説し、更に本研究で用いられた実験手法の詳細について述べる。

第2章の「低水分魚肉加工食品のガラス転移測定」では、実際に低水分魚肉加工食品がガラス状態を取り得るのかを明らかにする事を目的として行った実験、およびその結果について述べる。本章では、カツオ節を低水分魚肉加工食品のモデル例として取り上げ、熱分析による T_g の決定、そしてその T_g に及ぼす水分含量の影響について詳細に検討した。その結果、市販カツオ節がガラス状態にあり、その T_g が明確な水分含量依存性を示す事が明らかとなった。また、より広い範囲の食品に対するガラス転移概念の適用性を探るため、ここではマグロ、サバ、タラ、タイといった日本人に非常になじみの深い魚種を対象に、DSC を用いたガラス転移現象の測定を行った。加熱乾燥処理が加えられたこれらの低水分加工魚肉においても、カツオ節と同様に明確なガラス転移現象が確認され、一定の条件下ではガラス状態を取り得ることが明らかとなった。更にこれら魚肉における T_g の水分含量依存性挙動が魚種によって若干異なっている事が明らかとなり、ガラス転移現象が魚種の違いによる影響を受ける事が示された。

第3章の「魚肉から抽出した筋形質タンパク質、筋原繊維タンパク質のガラス転移測定」では、魚肉ガラス転移現象の原因となる成分を明らかにする事を目的として行った実験、およびその結果について述べる。ここでは魚肉の主成分となる筋肉タンパク質に着目し、実際に2種類の魚（カツオ・タラ）の筋肉から2種類のタンパク質成分（筋形質・筋原繊維）を分離抽出し、乾燥・加工処理を加えた上で、それぞれの成分におけるガラス転移現象の測定を行った。その結果、魚肉のガラス転移現象がタンパク質成分によるものである事、更にはタンパク質以外の低分子量成分の影響も無視できない事が示された。そして異なる魚種から抽出されたタンパク質成分の挙動比較から、魚種によるガラス転移挙動の違いは、両者のタンパク質成分、特に筋原繊維タンパク質区分における性質の違いが反映されたものであることが明らかとなった。

第4章の「エンタルピー緩和測定によるガラス転移温度以下における低水分魚肉加工食品の状態把握」では、低水分魚肉加工品のガラス状態についての理解を深める事を目

的として行った実験、およびその結果について述べる。ここでは、ガラス状物質において重要な特性の一つである、 T_g 以下で進行するエンタルピー緩和現象に着目した議論を行った。測定対象にはモデル食品としてカツオ節を用い、DSCにより T_g 以下の温度で保存した場合に生じたエンタルピー緩和量を測定し、その緩和過程の保存温度・保存時間依存性について検討した。その結果、他のガラス状物質と同様に、カツオ節のエンタルピー緩和現象も保存温度、保存時間に依存する事が明らかとなった。更に既存の理論式を用いて解析する事により、カツオ節の T_g 以下における分子運動性に関する情報の取得を試みた。その結果、ガラス状態下における安定性の指標となる緩和時間 τ の値を求める事が出来た。また、保存中における緩和の進行が、合成高分子の場合と同様に、食品の巨視的物性に影響を与えるのかについての検討も行い、緩和の進行が試料の水分吸着能を低下させる事を明らかにした。

第5章の「低水分加工魚肉のガラス状態に及ぼす加工条件の影響」では、低水分魚肉加工食品の製造時における操作条件の違いが、魚肉のガラス状態にどのような影響を及ぼすのかについて知る事を目的として行った実験、およびその結果について述べる。まず、そもそも加熱変性がタンパク質のガラス転移現象とどのように関わっているのかを知るために、モデルタンパク質を用いて熱変性前後の T_g およびエンタルピー緩和挙動の比較を行った。その結果、タンパク質の熱変性に伴う構造変化が、熱変性前後のガラス状態に影響を及ぼしている可能性が示された。次に、加工条件の違いが魚肉のガラス状態に及ぼす影響について検討するために、加熱・乾燥条件の異なるカツオ魚肉を試料として T_g 測定、エンタルピー緩和測定を行い、そのガラス状態に関するデータを取得した。その結果、魚肉のガラス状態が加工条件の違いに大きく影響を受ける事が明らかとなった。

以上、第6章で研究内容の総括を行う。