

学位論文題名

CaCl<sub>2</sub> を利用した魚類冷凍すり身の  
製造に関する食品生化学的研究

学位論文内容の要旨

水産物製品は我が国における重要な加工食品群であるが、その主原料であるスケトウダラすり身の国内生産量は、近年の国際漁業秩序の変化に伴って減少傾向にある。そこで、未利用資源から冷凍すり身を製造する試みが活発に行なわれている。この研究の過程において、CaCl<sub>2</sub>を含む水中で魚肉を水晒し処理すると、その後の脱水を容易にするばかりでなく冷凍すり身のゲル形成能が改善される事実が見出された。この水晒し法は一般にカルシウム晒し法（本論文では、Ca晒し法と称する）と呼ばれ、現在、冷凍すり身の製造技術のひとつとして利用されている。しかし、Ca晒し法の効果とその技術原理については十分な検討が行なわれていないのが現状である。そこで著者は、Ca晒し法の技術原理を明らかにすることを目的として本研究を行なった。

本論文では、第一章において、CaCl<sub>2</sub>が魚類の筋原線維（Mf）の保水能（WHC）に及ぼす影響を定量的に解析し、その脱水に対する促進効果を他の塩類と比較しながら把握する試みを行なった。第2章と第3章では、Mfタンパク質の温度安定性に及ぼすCaCl<sub>2</sub>の影響を、Ca-ATPase活性を指標として魚種間で比較検討し、同塩によってMfタンパク質が不安定化する原因について検討した。第4章では、CaCl<sub>2</sub>が肉糊のゲル化とその過程で起こるミオシン重鎖（HC）の多量化反応に及ぼす影響を調べ、そのゲル形成能の改良効果を魚種間で比較した。そして、第5章においては、Ca晒し法を採用した冷凍すり身の製造過程で起こる魚肉タンパク質成分の収支とその製品の品質について検討し、その結果から、冷凍すり身製造におけるCa晒し法の効果を総括する試みを行なった。得られた結果は以下のとおりである。

- 【1】CaCl<sub>2</sub>が8種類の魚類MfのWHCに及ぼす影響を検討したところ、MfのWHCはイオン強度（I）が0.05～0.10に相当する同塩の存在下で最も低値となることを認めた。この傾向はSrCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaClおよびKClの場合にも同様に観察されたが、CaCl<sub>2</sub>にはMfのWHCを大きく減少させる作用があることを確かめた。またCaCl<sub>2</sub>がMfのWHCを低下させる効果の大きさは、系全体のIの影響を受けて複雑に変化し、さらにMfタンパ

ク質の変性に伴って小さくなることも明らかになった。

【2】 $\text{CaCl}_2$  (5~50mM) が10種類の魚類 Mf タンパク質の温度安定性に及ぼす影響を調べたところ、 $\text{CaCl}_2$  が Mf の WHC を低下させる低イオン強度下 ( $I = 0.26$ 以下) においては、同塩によって Mf タンパク質が受ける影響は小さかった。ただし、その影響の大きさは魚種によって異なり、スケトウダラやマダラのように温度安定性の劣る魚類の Mf タンパク質ほど強く不安定化する傾向を示した。一方、Mf が溶解する高イオン強度下 ( $I = 0.50 \sim 0.65$ ) においては、いずれの魚類の Mf タンパク質も  $\text{CaCl}_2$  によって著しく不安定化したが、その影響の大きさが魚種によって異なる傾向は低イオン強度下の場合と同様であった。

【3】Mf タンパク質の温度安定性が  $\text{CaCl}_2$  共存下において低下する原因を、カツオとスケトウダラの Mf およびミオシン B (MB) を用いて検討した。まず、①カツオ MB を 50mM  $\text{CaCl}_2$  で処理すると、その Ca-ATPase の熱変性様式は、単純な一次反応から初期に速く後期は遅い二段階の一次反応にしたがうように変化した。一方、スケトウダラの Mf と MB をそれぞれ 30mM および 50mM  $\text{CaCl}_2$  で処理すると、それらの Ca-ATPase は急速に失活したが、熱変性の様式は変化しなかった。そこで、1.0M ソルビトール共存下で  $\text{CaCl}_2$  処理を行ったところ、その MB・Ca-ATPase の熱変性様式は、カツオの場合と同様に二段階の一次反応にしたがうようになった。また、②50mM  $\text{CaCl}_2$  で処理した両魚類の MB・Ca-ATPase の熱変性様式は、F-アクチンの添加によって処理前と同じ単純な一次反応にしたがうようになり、その温度安定性がほぼ回復することが確かめられた。さらに、③  $\text{CaCl}_2$  処理によって MB から低イオン強度の溶媒中にアクチンとトロポミオシンが可溶化してくる事実を見いだした。以上の結果より、 $\text{CaCl}_2$  処理によって Mf タンパク質の温度安定性が低下するのは、同塩が Mf タンパク質中のアクチンを優先的に変性させ、ミオシンが解離状態になった結果起こったと判断した。

【4】 $\text{CaCl}_2$  をカツオ、コイおよびスケトウダラの肉糊に添加し、そのゲル形成能とミオシン HC の多量化反応に及ぼす影響を調べたところ、 $\text{CaCl}_2$  は肉糊中のミオシン HC の多量化反応を加速し、破断強度を著しく高めるように働くことを見出した。この効果の大きさは、肉糊の  $\text{CaCl}_2$  濃度が 5~10mmol/kg (湿重量) で最大であった。肉糊のゲル化に伴う破断強度の増加速度とミオシン HC の減少速度 (=多量化速度) との間には強い正の相関関係が成立したので、同塩によって肉糊のゲル化反応が速められる理由は、ミオシン HC の多量化反応が加速された結果であると判断した。さらに、肉糊のゲル化反応とミオシン HC の多量化反応に対する  $\text{CaCl}_2$  による促進効果は、Mf タンパク質の温度安定性の高い魚類

の場合ほど顕著に認められた。それゆえ、これらの差は Mf タンパク質の構造性に関する魚種間の相違を反映しているものと推定した。

【5】以上で得た知見を参考にして Ca 晒し法を適用する条件を選定した後、同法を採用してシログチとスケトウダラの冷凍すり身を製造し、各製造過程における魚肉中の各種成分の挙動について検討した。その結果、①落とし身を 5 mM または 15 mM CaCl<sub>2</sub> 共存下で水晒し処理すると、Ca が肉質中に速やかに浸透し、その膨潤が抑制されるとともに、脱水工程において水分の除去が促進され、Mf タンパク質濃度の高いすり身の製造が可能となることを認めた。なお、水晒し処理から脱水に至る過程では肉質中の水溶性タンパク質量の減少と Mf タンパク質量の増加が平行して起こったが、これらの変化は肉質中の Ca 濃度が異なってもほとんど影響を受けなかった。したがって、冷凍すり身の製造における Ca 晒し法の効果は、水晒しにおける水溶性タンパク質の溶出を妨げることなく落とし身の保水能を制御し、その中に含まれる Mf タンパク質の濃縮を行なわせることにあると考えられる。また、② Ca 晒し法を採用した冷凍すり身の製造過程においては、特に水晒しから脱水に至る過程で Mf タンパク質の変性がわずかに進行するが、その収量増加のほうがそれを越えるほど大きいこと、③ 10 mmol/kg 以上の Ca を含む冷凍すり身では、そのゲル形成能が凍結貯蔵中に大きく劣化すること、さらに、④ 肉質中に浸透した数 mM の Ca によって肉糊のゲル化反応が促進され、そのゲル物性が強化されるが、この時、肉糊中のミオシン HC の多量化反応も著しく速やかに進行することを確かめた。

本論文の成果を総合すると、Ca 晒し法は、落とし身の保水能、冷凍すり身の凍結貯蔵性、およびそれから得た肉糊のゲル形成能などの全てに対して影響を及ぼし、結果として製品の品質を制御する極めて複雑な加工処理技術であるといえる。それゆえ、同法を採用して冷凍すり身を製造する場合には、原料魚肉の Mf タンパク質の温度安定性を考慮しながら、肉質中に浸透する Ca によって起こる Mf タンパク質の不安定化の度合い、肉糊のゲル物性の変化、および冷凍すり身の凍結貯蔵性の変化などを調べたうえで、その適用条件を選定することが必要である。

## 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 新 井 健 一  
副 査 教 授 信 濃 晴 雄  
副 査 教 授 関 伸 夫  
副 査 助 教 授 沼 倉 忠 弘  
副 査 助 教 授 猪 上 徳 雄  
副 査 助 教 授 今 野 久 仁 彦

水産物製品の主原料であるスケトウダラすり身の国内生産は、近年の国際漁業秩序の変化に伴って減少傾向にあり、未利用資源から冷凍すり身を製造する試みが活発に行われている。その研究の過程において、 $\text{CaCl}_2$  を含む用水で魚肉を水晒し処理すると、脱水を容易にするばかりでなく冷凍すり身のゲル形成能が改善される事実が見出された。この水晒し法は一般にカルシウム晒し法（Ca 晒し法）と呼ばれ、製造技術のひとつとして利用されている。しかし、Ca 晒し法の効果とその原理については十分な検討が行われていないのが現状であり、本研究は、その技術原理を明らかにすることを目的として行われたものである。得られた結果の中、特に審査員一同が評価した点は以下のとおりである。

- (1)  $\text{CaCl}_2$  が魚類筋原線維（Mf）の保水能（WHC）に及ぼす影響を検討し、Mf の WHC は、イオン強度（ $I$ ）が0.05~0.10に相当する同塩の存在下で最も低値となることを、まこの傾向は  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  および  $\text{KCl}$  の場合にも同様に観察されるが、 $\text{CaCl}_2$  は Mf の WHC をより大きく減少させることを明らかにした。
- (2)  $\text{CaCl}_2$ （5~50mM）が魚類 Mf タンパク質の温度安定性に及ぼす影響を調べ、 $\text{CaCl}_2$  が Mf の WHC を低下させる低イオン強度下（ $I = 0.26$ 以下）では、同塩による Mf タンパク質の安定性に及ぼす影響は小さいが、その影響の大きさは魚種によって異なり、スケトウダラやマダラのように、本来温度安定性の劣る魚種の Mf タンパク質ほど強く不安定化する傾向を見出した。一方、Mf が溶解する高イオン強度下（ $I = 0.50 \sim 0.65$ ）においては、いずれの魚種の Mf タンパク質も著しく不安定化したが、その影響の大きさが魚種によって異なる傾向は低イオン強度下の場合と同様であることを明らかにした。
- (3) Mf タンパク質の温度安定性が  $\text{CaCl}_2$  共存下において低下する原因を、カツオとスケトウダラの Mf およびミオシン B（MB）を用いて検討した。まず、①Mf および MB を50mM  $\text{CaCl}_2$

で処理すると、その Ca-ATPase の熱変性様式が変化したが、F-アクチンの添加によって処理前の様式にほぼ回復することを確認した。さらに、②CaCl<sub>2</sub> 処理によって低イオン強度の溶媒中にアクチンとトロポミオシンが可溶化してくる事実を見出した。それゆえ、CaCl<sub>2</sub> 処理によって Mf タンパク質の温度安定性が低下するのは、同塩が Mf タンパク質中のアクチンを優先的に変性させ、ミオシンを解離状態にした結果として起こると判断した。

(4) カツオ、コイおよびスケトウダラの肉糊に添加した CaCl<sub>2</sub> は肉糊中のミオシン HC の多量化反応を加速し、破断強度を著しく高めるように働くことを見出した。この効果の大きさは、肉糊の CaCl<sub>2</sub> 濃度が 5~10mmol/kg (湿重量) で最大であるが、肉糊のゲル化に伴う破断強度の増加速度とミオシン HC の減少速度 (=多量化速度) との間には強い正の相関関係が成立するので、同塩によって肉糊のゲル化反応が速められるのは、ミオシン HC の多量化反応が加速された結果であると推定した。

(5) 以上の知見を参考にして、Ca 晒し法を運用する至適条件を選び、シログチとスケトウダラの冷凍すり身を製造し、各製造過程における魚肉中の各種成分の挙動について検討した結果、①落とし身を 5 mM または 15mM CaCl<sub>2</sub> 共存下で水晒し処理すると、Ca が肉質中に速やかに浸透し、その膨潤が抑制されるとともに、脱水が促進され、Mf タンパク質濃度の高いすり身の製造が可能となることを認めた。なお、水晒し処理から脱水に至る過程では肉質中の水溶性タンパク質量の減少と Mf タンパク質量の増加が平行して起こることを認めた。したがって、Ca 晒し法の効果は、水晒しにおける水溶性タンパク質の溶出を妨げることなく、落とし身の保水能を低下させ、Mf タンパク質の濃縮を行わせることにあると考えられる。②Ca 晒し法を採用した冷凍すり身の製造過程においては、水晒しから脱水に至る過程で Mf タンパク質の変性がわずかに進行するが、その濃縮効果のほうがそれを越えるほど大きいこと、③10mmol/kg 以上の Ca を含む冷凍すり身ではそのゲル形成能が凍結貯蔵中に劣化すること、さらに、④肉質中に浸透した数 mM の Ca によって肉糊のゲル化反応が促進され、ゲル物性が強化されるが、この時肉糊中のミオシン HC の多量化反応も著しく速やかに進行することなどを見出した。

本研究の成果から、Ca 晒し法は、落とし身の保水能、冷凍すり身の凍結貯蔵性、およびそれから得た肉糊のゲル形成能などの全てに対して影響を及ぼし、結果としてねり製品の品質を改善する極めて有用な加工技術であることが明らかになった。これらの知見は、資源として制約を受けているスケトウダラを冷凍すり身の原料として高度に利用するために非常に重要であるばかりでなく、未利用魚肉資源から冷凍すり身を生産する技術の開発にも大きな貢献をするものである。以上の点を高く評価して審査員一同は、申請者が博士 (水産学) の学位を授与される十分な資格があるものと判定した。