

アルギン酸オリゴ糖修飾によるシロザケ筋肉タンパク質の 食品素材化に関する研究

学位論文内容の要旨

北海道の沿岸地域において漁獲されるシロザケは、ホタテガイ、コンブ、スケトウダラとならぶ主要漁獲物の一つであり、安定した漁獲量を維持している。シロザケは主に産卵回帰期に沿岸で漁獲されるが、性成熟が進行して河川に遡上したシロザケの筋肉は、加工食品素材としてほとんど利用されていない。その理由としては、シロザケ筋肉が性成熟の進行に伴って水分含量が増加し、組織が脆弱化すること、また、筋肉中のプロテアーゼ活性が強くなり、肉質劣化が強く進行することなどが挙げられる。現在、産卵回帰したシロザケの消費は低迷しており、新技術の導入による用途の拡大が望まれている。

近年、食品タンパク質の機能改変技術として、化学試薬を使用しないメイラード反応を利用した糖修飾が注目されている。中でも魚肉タンパク質分子中にアルギン酸オリゴ糖（AO）を導入すると、その水溶化、乳化能の改変、化学的安定性の向上などの高機能化ができることが見いだされた。そこでこれらの知見をもとに製造した AO 修飾魚肉（以下、Meat-AO conjugate）を、食品素材として利用するための大量製造プロセスが確立できれば、魚肉タンパク質の本来の性質を改変した新規な食品素材の開発に貢献できると思われる。

本研究では、AO 修飾したシロザケ筋肉タンパク質の食品素材化を目指して、Meat-AO conjugate の大量製造プロセスの確立、AO 修飾反応の最適化と機能改変効果の検討、原料

の管理手法の確立，臭気低減化技術開発などの諸課題について検討した。

第一章では，性成熟度の異なるシロザケ筋肉を原料として，AO 修飾による Meat-AO conjugate の機能改変について検討した。その結果，原料魚の性成熟度合いや雌雄の区別なく AO 修飾によってシロザケ筋肉タンパク質が水溶化できることを確認した。また，この過程では魚肉タンパク質の酵素的分解が全く起きていないことを確認した。さらに，Meat-AO conjugate の臭気成分の測定結果から，脂質含量が低い採卵・採精後のシロザケが Meat-AO conjugate の原料として最適であると判断した。

第二章では，採卵・採精後のシロザケを原料とした Meat-AO conjugate の大量製造プロセスの開発と，原料の貯蔵条件について検討した。本章で考案した大量製造プロセスの概略は，原料魚肉の洗浄工程と糖修飾工程から構成される。この原料魚肉の洗浄工程において NaHCO_3 処理を用いることで，Meat-AO conjugate の溶解度を向上させることができた。また，優れた溶解性をもつ Meat-AO conjugate を製造するための原料魚の貯蔵可能期間は， $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 60 日程度であることが明らかとなった。この貯蔵期間の延長方法として，水分調節した洗浄魚肉に AO と冷凍変性防止剤であるソルビトールを混合した「冷凍中間素材」を開発したところ，約 1 年間凍結貯蔵してもほぼ同一の品質の Meat-AO conjugate が製造できた。このように，AO 修飾によるシロザケ筋肉タンパク質の水溶化が，生産規模に依らない普遍的な機能改変技術であることを示すと同時に，本研究で考案した大量製造プロセスが実用的な設備であることを明らかにすることができた。

第三章では，AO 修飾反応に影響をおよぼす Meat-AO conjugate の製造条件（AO 配合量，反応湿度，および反応温度）の検討をおこなった。その結果，Meat-AO conjugate を製造する際，溶解度と貯蔵性に影響のない範囲で AO 配合量の低減化に成功し，さらに適正な反応温度と湿度を確定することができた。

続いて第四章では，溶解度を指標として Meat-AO conjugate の化学的・熱的安定性につ

いて検討した。その結果、Meat-AO conjugate は弱酸性から中性域の pH 範囲において高い溶解性を保持し、pH 5.5 付近では、60～80 °C で 1 時間加熱しても溶解状態が維持できることを明らかにした。また、凍結耐性を獲得していることも明らかにできたので、Meat-AO conjugate が酸処理と加熱殺菌を組み合わせることで効果的に微生物危害を排除でき、さらに凍結貯蔵が可能な優れた加工食品素材であると判断した。

第五章では、Meat-AO conjugate の製造過程における臭気変化について検討した。まず、AO 修飾過程を経ることによって、原料由来の含窒素化合物とカルボニル化合物の揮発量が低減化することを確認した。この変化は官能的にも認識でき、AO 修飾工程で Meat-AO conjugate の「サケ特有臭」と「生臭さ」が有意に低減化した。すなわち、AO 修飾工程が Meat-AO conjugate の機能性だけでなく嗜好性の改変にも寄与していることが明らかにできた。そして、Meat-AO conjugate の臭気は原料魚肉よりも低く、加工食品の原料として利用できるかと判断した。

なお、本論文で開発したガス検知管による臭気測定の結果は、官能的な臭気識別試験と一致する結果を得た。これは同臭気測定法が、簡易な品質評価法となりうる可能性を示しており、Meat-AO conjugate の製品開発だけでなく水産食品の臭気判定にも貢献するものと思われる。

最後に第六章において、エタノール処理による Meat-AO conjugate の臭気低減化を検討した。その結果、40 °C で Meat-AO conjugate のエタノール処理をおこなった場合には、高い溶解性を保持したままで臭気成分の発生量を効果的に低減化させることができた。さらに官能検査においても、エタノール処理によって Meat-AO conjugate のサケ特有臭、生臭さ、脂質酸化臭のすべてが低減化することを確認した。なお、これらの臭気変化は Meat-AO conjugate の脂質含量の低下を伴わず、臭気成分のうち、特に揮発性酸類の発生量を顕著に減少させていた。以上の結果から、主に揮発性酸類の減少が 40 °C でのエタノ

ール処理による臭気低減化効果と密接に関係しているものと判断した。なお、エタノール処理を Meat-AO conjugate の生産工程に導入するには、魚肉タンパク質に一定量の AO が結合していることと、エタノールを希釈せずに供することが必要条件であった。

以上、本研究の成果を総括すると、性成熟の進行したシロザケ筋肉から熱的・化学的に安定な水溶性魚肉タンパク質を実用規模で生産できる方法論を確立することができた。すなわち、シロザケを対象として、筋肉タンパク質の糖修飾技術が産業レベルで活用できることを証明したといえる。また、原料の季節的集中を排除しうる前処理方法を生産工程に組み込み、通年生産の可能性を提案した。さらに、水産食品の簡易な臭気測定技術を開発し、エタノール処理による当該食品素材の臭気低減化法を確立した。これら一連の成果は、さまざまな廃棄・未利用タンパク質の高度利用研究に応用できる汎用性の高い情報である。従来になく水産タンパク質の利用形態の開発に利用されることを期待したい。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 伯 宏 樹

副 査 教 授 今 野 久仁彦

副 査 教 授 川 合 祐 史

副 査 准教授 岸 村 栄 毅

学 位 論 文 題 名

アルギン酸オリゴ糖修飾によるシロザケ筋肉タンパク質の 食品素材化に関する研究

河川に遡上したシロザケの筋肉は、性成熟に伴う肉質劣化が進行しており、加工食品素材としてほとんど利用されていない。この未利用資源の高度利用については、従来からさまざまな研究開発がおこなわれてきたが、産業規模で確立された生産技術は僅かしかない。いっぽう近年、魚類の筋原繊維タンパク質中にアルギン酸オリゴ糖（AO）を導入すると、タンパク質化学的諸性状が変化して筋原繊維タンパク質が水溶化することが見いだされた。そこで申請者は、この知見を性成熟が進行したシロザケの利用技術開発に活用し、AO修飾したシロザケ筋肉タンパク質の食品素材化を試みた。

本論文は6章より構成され、AO修飾によるタンパク質機能改変技術をシロザケ筋肉タンパク質の食品素材化に活用するため、AO修飾した魚肉タンパク質（以下、Meat-AO conjugate）の大量製造プロセスの確立、AO修飾反応の最適化と機能改変効果の検討、原料管理手法の確立、臭気低減化技術の開発などの諸課題が検討された。

まず第一章では、魚肉中のタンパク質分子がメイラード反応を介してAO修飾されることを確認した。そして得られた Meat-AO conjugate が、原料シロザケの性成熟度合いや雌雄の区別なく、AO修飾の進行に伴って速やかに水溶化することを明らかにした。このAO修飾の過程では魚肉タンパク質の酵素的分解が全く観察されず、さらに Meat-AO conjugate の臭気成分の測定結果から、脂質含量が低い採卵・採精後のシロザケが Meat-AO conjugate の原料として最適であると判断した。次に第二章では、採卵・採精後のシロザケを原料とした Meat-AO conjugate の大量製造プロセスの開発と、原料の貯蔵条件について検討した。本章で考案した大量製造プロセスの概略は、原

料魚肉の洗浄工程と糖修飾工程から構成されるが、優れた溶解性をもつ Meat-AO conjugate を製造するための原料魚の貯蔵可能期間は、 -25°C で 60 日程度と短期間であった。そこで、水分調節した洗浄魚肉に AO とソルビトールを混合した「冷凍中間素材」を開発し、これを約 1 年間凍結貯蔵してもほぼ同一の品質の Meat-AO conjugate が製造できることを示した。

第三章では、AO 修飾反応に影響をおよぼす Meat-AO conjugate の製造条件（AO 配合量、反応湿度、および反応温度）を検討した。その結果、Meat-AO conjugate を製造する際、溶解度と貯蔵性に影響のない範囲で AO 配合量の低減化に成功し、さらに適正な反応条件を確定することができた。そこで第四章では、溶解度を指標として Meat-AO conjugate の化学的・熱的安定性について検討した。その結果、Meat-AO conjugate は弱酸性から中性域の pH 範囲において高い溶解性を保持し、特に pH 5.5 付近では、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱しても溶解状態が維持できることを明らかにした。

第五章と第六章では、Meat-AO conjugate の製造過程における臭気変化について検討した。そして、原料由来の含窒素化合物とカルボニル化合物の揮発量の低減化を確認することによって、AO 修飾過程が Meat-AO conjugate の機能性だけでなく嗜好性の改変にも寄与していることを示すとともに、その臭気が加工食品の原料として利用可能なレベルまで低減化していることを示した。ただ、揮発性酸類の発生量は Meat-AO conjugate の製造過程では大きく低減せず、この点の改善が望まれた。そこで種々検討をおこなったところ、 40°C で Meat-AO conjugate のエタノール処理をおこなえば、高い溶解性を保持したままで揮発性酸類の発生量を効果的に低減化できることを示した。そして官能検査においても、エタノール処理によって Meat-AO conjugate のサケ特有臭、生臭さ、脂質酸化臭のすべてが低減化することを確認した。

本研究の成果を総括すると、性成熟の進行したシロザケ筋肉から熱的・化学的に安定な水溶性魚肉タンパク質を、産業規模で生産できる方法論を確立したといえる。すなわち、原料の季節的集中を排除しうる前処理方法を生産工程に組み入れ、通年生産が可能なシステムを提案した。また、Meat-AO conjugate が酸処理と加熱殺菌を組み合わせることで効果的に微生物危害を排除できる加工食品素材であることも示し得た。さらに、エタノール処理による当該食品素材の臭気低減化法を確立した。これら一連の成果は、「AO 修飾を用いて未利用シロザケ筋肉を食品素材化する」という研究目標を産業規模で達成したものであり、さらに各種未利用水産資源の高度利用に応用できる学術的知見を含んでいる。よって審査員一同は、申請者が博士（水産科学）の学位を受ける資格のあるものと判定した。