サクシニル化グロビンの性状について

宮口右二*・米倉政実**・堤 将和**

Some Properties of Succinylated Globin Gel

Yuji MIYAGUCHI*, Masami YONEKURA** and Masakazu TSUTSUMI**

* Central Research Institute, Ito Ham, Moriya-machi,
Kitasouma-gun, Ibaraki-ken, 302-01** Faculty of Agriculture, Ibaraki University, Ami-machi,
Inasiki-gun, 300-03

Porcine globin was succinylated and gelation of the resulting succinylated globin was investigated. A succinylated globin solution adjusted to below pH 2.0 formed gel by heating above 70°C for 10 min. Breaking intension of the gel reached a maximum when the solution was heated at 80~90°C. The effects of various reagents on breaking intension of heat-induced gel were investigated. The addition of glucose, saccharose, citric acid, acetic acid and/or agar increased the rheological value of the gel. However, the salt (sodium chloride or calcium chloride) or gelatin inhibited the gelation of succinylated globin. Succinylated globin gel was stable in an acidic solution (pH 5.0) at 30°C, though it dissolved in alkaline (pH 9.0) or neutral (pH 7.0) solutions at the same temperature. Furthermore, the gel did not dissolve even if it was heated at 100°C in the acidic solution but broke down under the same conditions.

(Received Aug. 7, 1991)

本研究は豚血液血球部の有効利用を目的としたものである。

血液のヘモグロビン画分はヘム色素による着色のため利用しにくいのが実情であり、これを打開するため各方面で精力的な研究が行われてきた。その中の一つとして、ヘモグロビン画分からグロビンを調製し、グロビンとしての利用法が検討された^{1)~3)}。得られたグロビンは白色粉末であるため着色の問題は解決されたが、他の食品タンパク質にくらべ食品加工上特に優れた特性をもつものではなかった。そこでグロビンの加工特性の向上を目的として、グロビンの化学修飾が試みられ、若干の興味ある結果が得られた⁴⁾。著者らもサクシニル化グロビンを調製し、その性状を検討したところ、グロビンとは異なる性状を示すことを明らかにした⁵⁾。特にサクシニル化グロビンは強い酸性域で強固なゲルを形成することを確認した。

本研究では、得られたサクシニル化グロビンのゲル形成能、ならびにゲル安定性についてさらに検討したので、これについて報告する。

実験材料及び実験方法

1. グロビンならびにサクシニル化グロビンの調製

豚血液の血球部を溶血させた後、遠心分離を行って膜質部を除き、ヘモグロビン液を調製した。ヘモグロビン液から塩酸-アセトン法によりヘム部を除去し、グロビンを調製した⁶⁾。サクシニル化グロビンは、pH 8.0~9.0の間でグロビンに無水コハク酸を作用させて調製し、精製した⁵⁾。

2. サクシニル化グロビンの調製

サクシニル化グロビンを水に溶解後、指定の pH あるいは濃度となるようにした。この溶液を内径 37.5 mm、高さ 60 mm の秤量ビンに入れ、液の高さを 20 mm と

* 伊藤ハム(株)中央研究所 (〒302-01 茨城県北相馬郡守谷町)

** 茨城大学農学部 (〒300-03 茨城県稲敷郡阿見町)

した。これを指定の温度で 10 分間加熱した後、15℃ の水中で 30 分間冷却してゲルを調製した。なお、サクシニル化グロビンゲルに対する各種添加物の影響を調べる実験では、加熱する前にこれらの添加物を添加し、その後は前述と同様にゲル化を行った。

3. ゲルの強度の測定

ゲルの強度はレオメータ（不動工業製、NRM 2003 J 型）を用い、レオプロッター（不動工業製、FR-801 型）による演算値で示した。測定条件は、レンジ 180 g、テスト速度 2 cm/min、丸型平板プランジャー（径 15 mm）を用い、10 mm 進入とした。なお、本レオメータの場合、破断強度の他、破断応力、ヤング率、降伏値などの物性値も同時に表示されるが、これらの物性値はほぼ同じ傾向であったので、本報告ではゲルの強度を破断強度で示した。また、サクシニル化グロビンが低濃度の場合、あるいは加熱温度が低い場合、形成されたゲルの保形成が十分ではなかったため、ゲルの強度測定は、ゲル形成に用いた秤量ビンにゲルを入れたまま行った。

4. ゲルの安定性

2. の条件で形成されたゲルを用い、pH 安定性ならびにゲルの溶解性を検討した。まず、ゲルを 1 cm³ の大きさに切り、これを pH が 5.0（酢酸緩衝液）、7.0（リン酸緩衝液）、9.0（Atkins and Pantin 緩衝液）の緩衝液 100 ml にそれぞれ入れ、沸騰水中で、あるいは 30℃ でゆっくり振とうし、ゲルが完全に溶解するまでの時間を測定した。

実 験 結 果

1. サクシニル化グロビンのゲル形成に対する pH の影響

加熱温度 100℃ において、pH の違いによるゲル強度の違いを Fig. 1 に示した。

Fig. 1, ならびに前報の結果⁵⁾から明らかなように、サクシニル化グロビンは pH 2.5 以上でゲルを形成しなかった。また、3% 濃度ではゆるやかな糊状となり、破断強度も 0 に近い値であった。5% と 7% 濃度では、同程度の強度であったが、9% 濃度では高い強度を示した。このように、サクシニル化グロビンの場合、5% 以上の濃度で、しかも酸性下で強いゲル形成が行われることがわかった。

2. サクシニル化グロビンのゲル形成に対する加熱温度の影響

pH 2.0 において、サクシニル化グロビンのゲル形成

に対する加熱温度の影響を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 から明らかなように、破断強度は 80~90℃ で高い値を示したが、100℃（沸騰状態）で加熱したものの強度はいずれも低い値となった。なお、ゲルは加熱温度が高くなるにしたがって透明になる傾向を示した。

3. サクシニル化グロビンゲルの破断強度に対する各種添加物の影響

サクシニル化グロビンゲルの破断強度に対する、タンパク質、糖、有機酸、塩類の添加の影響を、pH 2.0、加熱温度 100℃ の条件下で検討し、その結果を Table 1 に示した。

Table 1 から明らかなように、ゼラチンの添加はサクシニル化グロビンのゲル形成を阻害した。糖としてサ

Fig. 1 Effects of pH on gelation of succinylated globin

○: 3% succinylated globin (SG)
 ▲: 5% SG
 ■: 7% SG
 ●: 9% SG

Fig. 2 Effects of temperature on gelation of succinylated globin

Symbol (▲, ■, ●): See Fig. 1

ッカロースとグルコースを添加した場合、いずれも高濃度 (10%) で強度を上昇させた。有機酸 (クエン酸と酢酸) の場合も、高濃度になると強度は著しく増強された。特に、酢酸添加の場合高い強度が得られた。塩類としては塩化ナトリウムと塩化カルシウムについて検討したが、いずれもサクシニル化グロビンのゲル形成を強く抑制した。

サクシニル化グロビンのゲル形成に対する寒天の影響を、pH 2.0、加熱温度 100°C の条件下で検討し、Table 2 に示した。

Table 2 から明らかなように、寒天の添加によってサクシニル化グロビンの破断強度は増強された。

グルコース、酢酸および寒天はいずれもサクシニル化

グロビンの強度を増強させることが明らかになったので、次にゲルの破断強度に対するこれら三者の影響について検討した。

Fig. 3 に示したように、寒天とグルコースの共存下で酢酸を 8% 以上添加すると、破断強度は急速に上昇することが明らかになった。

4. サクシニル化グロビンの安定性

サクシニル化グロビンの安定性を pH、温度を変えて測定し、その結果を Table 3 に示した。Table 3 から明らかなように、サクシニル化グロビンは酸性域で安定であり、特に pH 5.0、30°C ではほとんど変化が見られなかった。また高温よりも室温付近で安定であり、この傾向は安定性がやや悪い中性、アルカリ性域でも認められた。なお、寒天やグルコース、酢酸を添加するとサクシニル化グロビンの安定性は増大した。

考 察

食品が持っているべき基本的特性の中には、栄養性、安全性、経済性、保存性などがあるが、その他にもテクスチャーと呼ばれる感覚要素がある。この要素は食品が「おいしさ」を発現する上からも重要な要素であり、この感覚を形成する食材は食品工業界でも広く求められている。

豚血液中に大量に含まれているヘモグロビン、栄養性、安全性、経済性の点では優れた食材であるが、特に優れた加工特性がないため、その利用性は低く、大部分は廃棄されているのが実情である。そこで著者らはヘモグロビン画分からグロビンを、さらにサクシニル化グロ

Table 1 Effects of reagents on breaking intension of succinylated globin gel

Reagent	Breaking intension (g/cm ²)
7% Succinylated globin gel	1.0
+ 3% Gelatin	0
+ 5% Gelatin	0
+ 1% Saccharose	2.0
+10% Saccharose	5.0
+ 1% Glucose	1.0
+10% Glucose	14.0
+ 1% Citric acid	1.0
+10% Citric acid	3.0
+ 1% Acetic acid	1.0
+10% Acetic acid	32.0
+ 1% NaCl	0
+10% NaCl	0
+ 1% CaCl ₂	0
+10% CaCl ₂	0

Table 2 Breaking intension of succinylated globin-agar mixture gel

Gel	Breaking intension (g/cm ²)
7% Succinylated globin gel	1.0
0.4% Agar gel	0
Mixture gel ¹⁾	3.0

¹⁾ Mixture gel of 7% succinylated globin and 0.4% agar

Fig. 3 Effects of acetic acid on gelation of succinylated globin

▲ : 7% SG
 ■ : 7% SG + 1% agar
 ● : 7% SG + 1% agar + 10% glucose

Table 3 Stability of succinylated globin gel in buffer solutions

Gel	pH Stability (min)		
		100°C	30°C
9% SG ¹⁾ -gel	5.0	BI ⁵⁾	S ⁶⁾
Mixture-gel of 9%SG and 0.4%A ²⁾	5.0	BI	S
Mixture-gel of 9%SG, 0.4%A, 10%G ³⁾ and 10%AA ⁴⁾	5.0	BI	S
9% SG-gel	7.0	2.5	8.0
Mixture-gel of 9%SG and 0.4%A	7.0	3.5	8.5
Mixture-gel of 9%SG, 0.4%A, 10%G and 10%AA	7.0	5.5	18.5
9% SG-gel	9.0	2.0	6.0
Mixture-gel of 9%SG and 0.4%A	9.0	2.5	7.0
Mixture-gel of 9%SG, 0.4%A, 10%G and 10%AA	9.0	4.0	15.5

¹⁾ SG : Succinylated globin

²⁾ A : Agar

³⁾ G : Glucose

⁴⁾ AA : Acetic acid

⁵⁾ BI : The gel was broken down but insoluble.

⁶⁾ S : The gel was stable

ピンを調製し、グロビンとサクシニル化グロビンの性状について比較検討した。その結果、サクシニル化グロビンはグロビンと比べ、中性付近での溶解性の増大やオボアルブミンの加熱凝集防止効果などいくつかの特性が見いだされたが、中でも酸性域でしっかりした保形性を示すゲルを形成した点が注目された⁵⁾。

ゲル形成能を有する食材として寒天、ゼラチンなどは広く食品加工で用いられているが、ゲルの特性は異なっている。またこれらのゲルは種々の処理を行うことによってその性状も変わることが知られている。例えば、寒天はアルカリ処理によってゲルの弾性が増加した⁷⁾。タンパク質の中にはサクシニル化によって物性が改良される場合もある⁸⁾⁹⁾。一方、フルーツゼリーなどのデザート類のゲル化剤として現在ゼラチンやカラゲナンが用いられているが、これらのゲル化剤は耐酸性が弱く、代替品が強く望まれている。この点、サクシニル化グロビンのゲルは酸性下で強いことから、耐酸性ゲル化剤として有効に利用できることが考えらる。

サクシニル化グロビンゲルは耐酸性であるという特性の他に、食品に添加される種々の添加物によって、破断強度は著しく増強された。特にグルコースや酢酸の添加は効果的であった。また寒天は酸性に弱いゲル化剤であるが、サクシニル化グロビンとの混合物は、これらの単独使用よりも強い破断強度を示した。このことからサクシニル化グロビンは寒天ゲルの耐酸性を増強させる効果

を持つことが示唆された。またサクシニル化グロビンゲル、あるいはこれにグルコースと酢酸を添加したゲルは、酸性溶液 (pH 5.0) 中で極めて安定であった。比較的多くの食品がこの酸性域付近に分布していることを考えると、このような性状は食品加工の観点からも好都合であると思われる。なお、サクシニル化グロビンにグルコースや酢酸などを添加した場合のゲル強度増大効果の詳細な検討は行っていないが、これらの添加物は親水性物質であるため、サクシニル化グロビンゲルの保水性の増加に関与しているのではないと思われる。一方、塩類は親水性物質ではあるが、塩析効果が強いいため、ゲル化を妨げたものと思われる。サクシニル化グロビンとゼラチンの混合物はゲルを形成しなかった。この理由は今のところ不明であるが、興味ある現象なので、今後詳細に検討したいと思っている。

以上、サクシニル化グロビンゲルに関する結果は、豚血液の有効利用及び新しい耐酸性ゲル化剤の開発にも直結し、食品工業上大きな意味をもつものと考えらる。

要 約

豚血液のグロビンをサクシニル化してサクシニル化グロビンを調製した。得られたサクシニル化グロビンはゲル形成能を有していたので、そのゲル形成の条件ならびにゲル特性について検討した。

(1) サクシニル化グロビンは、5%以上の濃度、pH

2.0 以下で加熱するとゲル化した。加熱温度 80~90°C で高い破断強度が得られた。

(2) サクシニル化グロビンゲルの破断強度は、グルコース、サッカロース、クエン酸、酢酸、寒天などの添加物の添加によって著しく増強されたが、ゼラチンや塩類の添加はサクシニル化グロビンのゲル化を抑制した。

(3) サクシニル化グロビンゲルは、30°C、酸性域 (pH 5.0) で安定であったが、アルカリ性域 (pH 9.0) では容易に溶解した。なお、酸性域で沸騰水中に放置した場合、ゲルは崩壊したが、溶解することはなかった。上記添加物の添加は、同じ条件下でサクシニル化グロビンゲルの安定性を増大させた。

本研究の一部は、伊藤記念財団の研究助成金を受けて行われたものであり、深謝いたします。

文 献

- 1) 斎藤昌義・清水 誠・山内邦男：日食工誌, 34, 223 (1987).
- 2) CRENWELGE, D.D., DILL, C.W., TYBOR, P.T. and LANDMAN, L.A.: *J. Food Sci.*, 39, 175 (1974).
- 3) HAYAKAWA, S., OGATA, T. and SATO, T.: *J. Food Sci.*, 47, 1415 (1982).
- 4) 中村豊郎：学位論文 (1988).
- 5) 宮口右二・境 久美子・米倉政実・堤 将和：日食工誌, 36, 720 (1989).
- 6) TYBOR, P.T., DILL, C.W. and LANDMAN, W.A.: *J. Food Sci.*, 40, 155 (1975).
- 7) WATASE, M. and NISHINARI, K.: *Food Hydrocolloids*, 1, 25 (1986).
- 8) 芳賀聖一・大橋登美男・山内 清・藤代宣彦・清水勝利：日食工誌, 35, 691 (1988).
- 9) PAULSON, A.T. and TUNG, M.A.: *J. Food Sci.*, 53, 817 (1988).

(平成 3 年 8 月 7 日受理)