マイクロ波加熱したタンパク質練生地の水和特性

肥後温子*・野口 駿**

Changes of Hydration State by Microwave Irradiation in Mixtures of Protein Powder and Water

Atsuko HIGO* and Shun NOGUCHI**

* Kanto Gakuin Women's Junior College, 4834 Mitsuura, Kanazawa-ku, Yokohama 236-0032

** Kyoritsu Women's University, 1-710 Motohachioji, Hachioji-shi, Tokyo 193-0826

The changes of hydration state by microwave heating were examined using various mixtures of protein powder and water from the viewpoint of the changes in physical properties and the velocity of evaporation of water, because these were remarkably different from those by conductive heating under a certain limited range of water content.

1. The bound water content of 17 kinds of commercially available protein powder were determined to be 0.038~0.276 g of H₂O/g of dry matter by pulsed NMR method.

2. In comparison with the changes induced by conventional conductive heating, whole egg and egg albumin were more inflated, casein, gluten and soy globulin were more hardened, and gelatin was more softened by microwave heating.

3. The bound water content by pulsed NMR increased more rapidly and greatly after microwave heating, and the monolayer water contents of these samples determined with moisture sorption isotherms were much more, compared with those obtained by conductive heating.

4. In microwave heating, the water activity decreased rapidly in accordance with the proceeding of dehydration.

5. A correlation between the inflation phenomena and the changes of water states was observed. Then, a functional model was presented based on the data showing that changes in water-status were the most important factors for physical changes caused by microwave heating.

(Received Jan. 21, 1998 ; Accepted Mar. 30, 1998)

食品の熱処理は水の量的質的变化を伴うことが多く、水分移動や水の状態変化が直接間接の誘因となって物性変化が進行することは多い。水の状態変化が食品物性に及ぼす影響が次第に明らかになり、タンパク質の凝固やでんぶんの糊化などに、結合水が関与していることも解ってきた^{1)~3)}。しかし、タンパク質の高濃度練生地の水和特性については不明な部分が多く、マイクロ波加熱と関連した報告は皆無に近い。

電子レンジででんぶん性食品を加熱した際の硬化現象や、タンパク性練生地を加熱した際の膨化現象が比較的

低水分側でおきやすく、これら物性変化時に激しい水分蒸発がおきていることから、我々はこうした非伝熱的な変化に水和層を含めた水の動態変化が関与しているのではないかと推察し、検討してきた^{4)~6)}。低水分領域は総水分中束縛水の占める割合が高く、特にマイクロ波加熱では低い水分領域での昇温が速いので、自由水から結合水にいたるさまざまな状態の水の動態変化が誘因となって、物性変化が誘導される可能性がある。

マイクロ波加熱による硬化現象に伴って、パルスNMRの緩和時間から推定される結合水量や、等温吸着

* 関東学院女子短期大学 (〒236-0032 横浜市金沢区六浦町 4834)

** 共立女子大学 (〒193-0826 東京都八王子市元八王子町 1-710)

曲線より計算される単分子吸着水量が増加し、でんぷんの糊化が促進されることを報告したが⁵⁾⁶⁾、乾燥卵や卵アルブミン練生地は膨化時にも急速な水分蒸発、タンパク変性がみられたので⁴⁾、水の状態変化が物性変化に関与しているのではないかと思ひ検討した。

この際、タンパク質粉体の高濃度練生地についての測定値が少ないので、あらかじめ主要タンパク質について水合特性を調べた。

試料及び実験方法

1. 各種練生地の作成

17種類の市販タンパク質（いずれも粉体、表1参照）と乾燥全卵（キューピータマゴ製、水分5.8、タンパク質51.5、脂質42.0 g/100 g）に蒸留水を加え、泡立たないように静かに攪拌して加水率40または60%の練生地とし、密封して室温に一夜放置した後にパルスNMR測定を行うか、または一夜放置した後に以下の加熱処理を行なった。供試料の含水率は、加水率40%練生地の場合42~47%（乾物1 g当たり0.72~0.89 g）、加水率60%練生地の場合62~65%（乾物1 g当たり1.6~1.9 g）である。なお、卵アルブミンについては、加水率20~90%、含水率26、36、44、54、62、72、81、91%（乾物1 g当たり0.35~10.1 g）練生地を調製した。

2. 加熱処理

食品に関連の深い卵アルブミン、グルテン、大豆グロブリン、カゼイン、ゼラチンの加水率40%練生地について、マイクロ波加熱（以下Mw加熱と略記）と熱伝導加熱（以下CH加熱と略記）とを行い、加熱後、水の状態変化を測定した。

Mw加熱は出力600 W・200 W相当の市販電子レンジ（日立MR6000）を用い、ピーカー内に入れた練生地50 gを開放状態でそれぞれ1、2、3分間、および3、6、9分間行い（加熱直後の温度は92~98℃、水分蒸発量は4~14 gであった）、CH加熱は同練生地を厚さ約1 cmに押し広げ、マイクロ波加熱と水分蒸発量が近似するよう140℃恒温器で20、40、60分間行った（内部温度は88~96℃、水分蒸発量は3~12 gであった）。なお、加水率20~90%の卵アルブミン練生地を、出力600 Wで2分間Mw加熱、140℃で40分間CH加熱したもの、および加水率40%の卵アルブミン練生地を種々の含水率まで加熱乾燥したものを調製し供試した。

3. パルスNMR法による結合水量の測定

一夜放置した練生地、または加熱直後に粗砕きした試料をセルに詰め、パルスNMR（Praxis社、PR-103、周

波数10.72 MHz）を用いて、スピン—格子緩和時間 T_1 （90°—90°パルス法）、スピン—スピン緩和時間 T_2 （90°—180°パルス法）を、測定温度32℃において測定後、得られた値を一定の仮定のもとに所定の方法⁷⁾により計算したものを用いて“結合水量”とし、結合水量とその相関時間（ τ_b ）を求めた。

4. 収着等温線、単分子吸着水量の測定

30℃大型恒温器内に各種飽和塩類で調湿したデシケーターを納め、その調湿環境下に粉碎した湿試料を2週間放置して脱着平衡とした後、135℃、3時間乾燥して収着水分量、単分子吸着水量を求めた。調湿はNaOH（相対湿度7.6%）、LiCl（11.3%）、 CH_3COOK （22.0%）、KF（28%）、 CaCl_2 （32%）、NaI（39%）、 K_2CO_3 （43%）、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ （52%）とし、単分子吸着水量はBET式⁸⁾によるパラメータ解析に従って求めた。

5. 水分活性の測定

種々の含水率までMw、CHで加熱乾燥した卵アルブミンを粗砕きし、2種類の水分活性装置（芝浦AwメータWA-351およびグンゼ産業Rotronic Hygroskop DT）に入れ、いずれの場合も $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温条件下で放置し、試料の雰囲気中の水蒸気量が一定値を示すことを確認して水分活性値とした。

実験結果及び考察

1. 各種タンパク質練生地の結合水量の比較

加水率40%と60%の各種タンパク質練生地について、パルスNMRによるプロトンの緩和時間 T_1 、 T_2 の測定を行ない、水が自由水と結合水の2状態系で存在し、両者間に速い交換があると仮定して“結合水量”とその相関時間 τ_b を求めた⁷⁾。

試料練生地は、加水量が少ないために作成直後には吸水および水和不完全であったが、密封して一夜放置すると流動性が増して外見上均一となり、測定値も安定しその後一定値を示した。32℃にて測定後、計算式にあてはめ“結合水量”に換算した値をTable 1に示す。17種類のタンパク質の相関時間 τ_b は $(2 \sim 8) \times 10^{-8} \text{ sec}$ 、うち過半数が $(3 \sim 4) \times 10^{-8} \text{ sec}$ となり、自由水の $3 \times 10^{-12} \text{ sec}$ より4桁高い値となっており、いずれも強い束縛領域の結合水であることがわかった。

Table 1に示すように、“結合水量”が少ないのはゼラチン、リゾチーム、ポリペプトン、カゼインの0.038~0.102 g/g乾物であり、“結合水量”が多いのは大豆グロブリン、ヘモグロビンの0.220~0.276 g/g乾物であった。なお、加水率の異なる測定値を比較してみると、リ

Table 1 Bound water contents of commercially available protein powder determined by pulsed NMR

Protein sample			Bound water content	
Materials	Vendor	Water content (g/100 g powder)	Added water (g/g dry matter)	
			40%	60%
Gelatin	Junsei Kagaku Co.	12.3	0.057	0.038
Lysozyme, 6×cryst	Seikagaku Co.	5.2	0.072	0.070
Casein, from milk	Junsei Kagaku Co.	9.9	0.099	0.078
Casein, Hammarsten	Merck Co.	5.2	0.102	0.084
Polypepton	Daigo Eiyokagaku Co.	11.6	0.102	0.078
Egg albumin, 2×cryst	Seikagaku Co.	4.5	0.132	0.098
Egg albumin	Wacoo Junyaku Co.	7.0	0.148	0.101
γ-Globulin, from bovine	Miles Iebo. INC.	4.3	0.107	0.110
Fibroin, from silk	Wacoo Junyaku Co.	9.0	0.098	0.110
Myosin, from bovine muscle	Sigma Chem.	6.5	0.120	0.123
Collagen, from bovine muscle	Sigma Chem.	9.0	0.165	0.127
Lactoalbumin, from milk	Tokyo Kasei Co.	9.1	0.165	0.158
Glutenin, from wheat	Tokyo Kasei Co.	7.5	0.157	0.163
Serum albumin, from bovine	Armour Pharma, Co.	11.4	0.172	0.172
Gluten, from wheat	Wacoo Junyaku Co.	7.4	0.176	0.175
Soy globulin, from bean	Fuji Pro. R.	8.0	0.220	0.221
Hemoglobin, from bovine	Wacoo Junyaku Co.	3.8	0.262	0.276

ゾチーム, γ-グロブリン, フィブロイン, ミオシン, グルテニン, 血清アルブミン, 大豆グロブリン, ヘモグロビンは測定誤差の範囲で加水率 40% と 60% における“結合水量”がきわめてよく一致しており, 一方ゼラチン, ポリペプトン, カゼイン, 卵アルブミン, コラーゲンは, 加水率が高い 60% の方が加水率 40% に比べて, 2~3 割以上も値が小さくなった。差が認められた試料は加水率が増すと液化しやすくなるものが多く, 値に差が大きかったゼラチンと卵アルブミンは加水率が 40% から 60% に移ると, 固体から流動体に変化した。

結合水量としては, NMR 法および蒸気圧法によるリゾチーム 0.25, 0.34, 卵アルブミン 0.30, 0.33, 牛血清アルブミン 0.32, 0.40, ヘモグロビン 0.37, 0.42 (gH₂O/g タンパク質) の報告や⁹⁾¹⁰⁾, パルス NMR 法によるゼラチン 0.020~0.039, 卵アルブミン 0.069~0.144¹¹⁾, 0.20¹²⁾, 大豆タンパク質 0.26~0.28 (gH₂O/g タンパク質) の報告¹³⁾があり, 測定条件, 試料濃度, 換算方法などが異なるものの, 本測定値において“結合水量”の多い牛血清アルブミン, ヘモグロビン, 大豆タンパク質は文献値も大きく, “結合水量”の少ないリゾチーム, ゼラチンは文献値も小さいなど, 相対値として矛盾が無い結果となっ

た。また例えば, 相対湿度 0.92 における結合水量 (タンパク 1 g 当たり) が, リゾチーム<卵アルブミン<ラクトアルブミン, 血清アルブミン<牛血清ヘモグロビンの順になるとの報告とも一致している¹⁴⁾。

本測定値において“結合水量”が多いタンパク質は疎水性アミノ酸の割合が高い傾向があり¹⁵⁾, また“結合水量”が多いタンパク質は概して分子量が大きい傾向がある¹⁴⁾。ただし, ここでの“結合水量”は, T₁, T₂ 値を便宜上一定の仮定のもとに計算したものであり, これに関して水の拡散が自由に行なわれないなど種々制約が多いゲルの場合, T₁, T₂ 測定値を短絡的に水の運動性と結びつけるのは危険であるとの指摘もある¹⁶⁾。

2. タンパク質高濃度練生地の熱処理による形状変化

以上のうち食品と関連の深い練生地を電子レンジと恒温器で加熱し, 加熱焼成品の形状変化を観察した。Fig. 1 は乾燥全卵, 卵アルブミン, カゼイン, グルテンの加水率 40% 練生地, および卵アルブミンの加水率 30% 練生地をピーカーの底に押し拡げ, 出力 600 W 電子レンジと 140℃ 恒温器で加熱したものである。

写真にみられるように, 乾燥全卵, 卵アルブミンは Mw 加熱で激しく膨化伸長し, CH 加熱の数倍の高さと

Fig. 1 Physical changes of major protein samples (added water concentration of 40 or 30%) after microwave and conductive heating

Fig. 2 Changes in bound water content and correlation time τ_b of major protein samples after two way heating

—●—, Microwave 600 W --▲--, 200 W --○--, Conductive ; ----, non heated

なった⁴⁾。カゼイン、グルテン、大豆グロブリンは、Mw加熱で粘弾性の強い硬くて多孔質の組織体となり、CH加熱では粉状・粒状にはがれやすいもろい組織体となった。なお、卵アルブミン練生地の水加率を30%にすると、写真右端のように、加熱形状の差が膨化性と結着性の両方にみられた。

つまり、タンパク質練生地の中には、マイクロ波加熱によって膨化するもの、結着性が向上して硬化するもの、またゼラチンのようにむしろ軟化するものがあり、形状変化は様々に異なるものの、いずれもCH焼成品との間に差が認められることがわかった。

3. タンパク質高濃度練生地の熱処理による結合水量の変化

加水率40%の卵アルブミン、大豆グロブリン、カゼイン、グルテン、ゼラチン練生地(含水率43~47%)を、Mw 600 W加熱で1, 3分間、同200 W加熱で3, 9分間、140°C恒温器(CH 140°C)で20, 60分間熱処理し、水分蒸発量が3~4 gおよび12~14 gH₂O/練生地50 gに達した試料について、加熱15分~4時間後にパルスNMR測定し“結合水量”と τ_b を計算した。結果をFig. 2に示す。

図にみられるように、ほぼ全試料において加熱により

“結合水量”が増大し（T2が減少し）、特に Mw 600 W 加熱で増加傾向が大となった。増加傾向はいずれの試料も Mw 600 W > Mw 200 W > CH 140°C の順となり、加熱後の“結合水”の変動量（加熱4時間後の測定値から未加熱時の測定値を差し引いた値、g/g 乾物）は、Mw 600 W 3分、Mw 200 W 9分、CH 140°C 60分加熱において、卵アルブミンでは0.17, 0.09, 0.03, 大豆グロブリンでは0.11, 0.05, 0.04, カゼインでは0.09, 0.05, 0.02, グルテンでは0.08, 0.06, 0, ゼラチンでは0.19, 0.16, 0.14であり、加熱後の変動量が最も大きな試料は卵アルブミンであった。

しかし、測定値を外挿すると加熱直後にはかなり“結合水量”が少ないと推測でき、“結合水量”が減る結果も測定された。また一般に、加熱変性時において、タンパク分子周辺の水和層が除去されると考えられており、加熱後測定された水和層の変動は、いったん減少した“結合水量”が加熱後に再編成され増大する過程とみるのが妥当であろう。でんぷんに比べて加熱後“結合水量”の回復が速く、相関時間 τ_0 の変化が少なかったが（ゼラチンのみでんぷんと類似¹⁷⁾）。マイクロ波加熱によって水和層が大きく変化する状況が確認できたことは興味深い。

マイクロ波熱によるタンパク質の水和量の変化に関する報告は皆無に近く、熱伝導加熱による変化については、わずかに増加するか、未加熱値と差が無いか減少するなど定説が無い^{18)~20)}。

4. 高濃度練生地の熱処理に伴う水分蒸発速度、結合水量、膨化伸長度の変化

卵アルブミンの低水分練生地をマイクロ波加熱すると、激しい水分蒸発がおき、膨化発泡によってタンパク質表面積が増えていることを前述した⁴⁾。自由水と結合水との間で交換が行なわれているとすれば、水分蒸発の影響が水和層にも及び、タンパク変性が促進されることも考えられる。

Fig. 3は Mw 600 W 1, 2, 3分、Mw 200 W 3, 6, 9分、CH 140°C 20, 40, 60分加熱した加水率40%卵アルブミン試料について、各加熱試料の水分蒸発速度（単位時間当たりの水分蒸発量⁴⁾）、“結合水量”の変動幅（Fig. 2の解説参照）と、膨化による伸長度（加熱時の最大高さから未加熱時の高さを差し引いた値）との関係を示したものである。

各加熱試料の水分蒸発速度（gH₂O/分/練生地100g⁴⁾）は、Mw 600 W で約9.0, 200 W で約2.7, CH 140°C

Fig. 3 Relations between fluctuation of inflation length and that of water states; velocity of evaporation of water and fluctuating range of bound water

で約0.5 gH₂O/分、膨化による伸長度は Mw 600 W で6.8~9.0 cm, Mw 200 W で1.6~4.2 cm, CH 140°C で0.1~0.3 cm と加熱法ごとに近似した値となり、“結合水量”の変動幅も Mw 600 W > Mw 200 W > CH 140°C の順（Fig. 2 参照）となって、水分蒸発速度、“結合水量”の変動幅、膨化伸長度間には互に相関関係が認められた。

つまり、マイクロ波加熱では水分蒸発速度が速く、タンパク質周辺の水和状態の変化も大きいため、水の動態変化が誘因となって膨化が促進される可能性がある。硬化・老化時や⁶⁾⁷⁾¹⁵⁾ゲル化時に結合水量が増える¹¹⁾との報告もあるので、図1のように焼成品の物性形状が様々に異なるにもかかわらず、加熱試験に用いた全試料に水和層の変化がみられ、水和層が再編成されるにつれて結合水量が増加したものと思われる。

5. 等温収着曲線と単分子吸着水量

“結合水量”の変化を別の角度から確認するために、次に卵アルブミン、大豆グロブリン、カゼインおよび乾燥全卵の加水率40%練生地を、Mw 600 W 3分、CH 140°C 60分加熱試料、未加熱試料について脱着後の等温収着曲線を調べ、単分子吸着水量を計算した（いったん乾燥すると、脱水変性の影響が無視できなくなるので脱

着法を用いた)。

Fig. 4 にみられるように加熱試料はいずれも低湿度での収着水分量が多く、特に Mw 加熱したものは脱着後の水分量が多くなる傾向がみられ、BET 式に従って単分子吸着水量 (g/g 乾物) を計算すると、それぞれ Mw, CH 加熱試料、未加熱試料において、卵アルブミン 0.076, 0.071, 0.067, 大豆グロブリン 0.102, 0.095, 0.085, カゼイン 0.069, 0.066, 0.065, 乾燥全卵 0.054, 0.050, 0.046 となった。この単分子吸着水量は、パルス NMR 法による結合水量に比べて 1/2~2/3 と少なかったが、大豆グロブリン、Mw 加熱に関する値が大きいなど相対値としてよく対応していた。

BET 式による単分子吸着水量 (g/g 乾物) に関して、卵アルブミン 0.057~0.064, 乾燥全卵 0.036, 0.047²⁰⁾ の報告があり、本報の測定値は若干高めであるが、脱着の方

が値が大きくなりやすいことや、BET 式による吸着水量は表面積と密接な関連があることが知られているので²¹⁾、膨化し多孔質となった試料を中心に結合水量が増加したものと思われる⁴⁾。

6. 加熱乾燥に伴う水分活性の低下

水分活性 (A_w) と水分含量の関係をとらえた等温収着曲線に加熱法の差がでたので、 A_w 値にも違いがある可能性があると調べた。Fig. 5 は卵アルブミン試料を種々の時間 Mw, CH 処理し、2 種類の 방법으로 A_w 測定した後、横軸を含水量 (左) または加熱時間 (右) として示したものである。

含水率 44% の卵アルブミン練生地は A_w 0.96 を示し、Mw, CH 加熱を繰り返すと含水率、 A_w とも低下する (2 種類の測定法の値は測定誤差範囲で一致したので合わせて示してある)。加熱時間と水分活性との関係を

Fig. 4 Moisture sorption isotherms determined with desorption process of major protein samples and resultant values of monolayer water content

Fig. 5 Lowering of water activity accompanied with dehydration; relation between A_w and water content (left), A_w and heating time (right)

示すと、 A_w が約0.7にまで低下するのにマイクロ波加熱では約2分、熱伝導加熱では約30分を要し、低水分域で水分蒸発速度が速く、水分活性を効率よく低下させるマイクロ波加熱の効果が再認識できる結果となった。

しかし、加熱法間において水分活性値を比較すると、含水率の似た両加熱試料の測定値は測定誤差範囲で類似しており、例えば含水率21.5~21.8%でMw, CH試料とも A_w 0.86 (± 0.02), 含水率17.2~17.5%で A_w 0.80 (± 0.02), 含水率10.2~10.6%で A_w 0.54 (± 0.03)を示し、有意差は認められなかった。

7. 含水率の違いが水和層に及ぼす影響

以上、低水分練生地において水の動態変化を測定してきたが、含水率の異なる試料についても調べた。

Fig. 6は加水率20~90%卵アルブミン練生地を、出力600Wで2分間Mw、または140°Cで40分間CH加熱し、加熱15分~4時間後にパルスNMRにおける“結合水量”の変化を調べたものである。未加熱時の卵アルブミン練生地は含水率62~91%で液状、26~44%で固体状、54%で半固体状を呈し、“結合水量”は含水率62~91%において0.09~0.10 gH₂O/g乾物、 τ_b は(4~6) $\times 10^{-8}$ sec、含水率26~54%において0.12~0.15 gH₂O/g乾物、 τ_b は(7~10) $\times 10^{-8}$ secとなり、液状から固体状になると“結合水量”が約1.5倍になった。

高含水率の試料においても、加熱によって“結合水量”が増加したが、加熱法の差は少なく、含水率62~91%練生地では両加熱法とも0.11~0.13 gH₂O/g乾物となった。含水率54%ではMw加熱0.16~0.18, CH加熱0.13~0.14 gH₂O/g乾物と加熱法の差を生じ、44, 35%では

Fig. 6 Fluctuating ranges in bound water content of egg albumin with various water mixtures after heating

Mw加熱0.21~0.27, CH加熱0.14~0.17 gH₂O/g乾物となつて、さらに差が大きくなった (Fig. 2, Fig. 6参照)。

8. マイクロ波加熱による非伝熱的な物性変化・水の状態変化に関する概念図

Fig. 7は、マイクロ波加熱によって非伝熱加熱的な変化がおきる要因を、水の状態変化を中心に説明したもの

Fig. 7 Fluctuational model for various states of water induced by heating process (upper), and process model for protein and hydration layer (lower)

で、上図は結合水の占める割合 (Fig. 6 参照) と水分蒸発量など水の状態をモデル化して示したもの、下図はタンパク分子周辺の水和層の変化をモデル化して示したものである⁴⁾。

前報⁴⁾²²⁾に示したように、マイクロ波加熱では低含水域練生地において昇温速度がより速くなる誘電加熱特性があり、低含水領域における水分蒸発速度が熱伝導加熱法と比べて桁違いに速くなる。例えば卵アルブミン練生地 50 g の場合、含水率約 80% では昇温速度が約 9 倍、水分蒸発速度が約 6 倍であるが、含水率約 40% では昇温速度、水分蒸発速度とも約 20 倍になる計算となる⁴⁾。

一方、低含水域は総水分中束縛水の占める割合が高く、卵アルブミン練生地の場合、総水分中パルス NMR による“結合水”の占める割合が含水率 80% 付近では 1% 以下、含水率 30~40% では 15~35% と桁違いに高くなる計算となる (Fig. 6 参照)。なお、不凍水量などの結合水量は NMR 法、単分子吸着水量より数倍多く報告

されているので²¹⁾、低含水域は多重層吸着水などの弱い束縛水を含めると大半がなんらかの束縛をうけた水で占められていると推察できる (以上, Fig. 7 上)。

こうした低含水域の練生地をマイクロ波加熱すると、激しい水分蒸発、水和層の変化に伴って一連の非伝熱的な変化が進行し、熱伝導加熱と大きく異なる Mw 加熱特有の物性変化がみられる (Fig. 1 参照)。特に、物性変化が緩慢になる自由水が不足した水環境において、マイクロ波加熱では水分蒸発速度が増大し、タンパク変性やでんぶんの糊化など水との相互作用の強い変化が引き起こされる点に注目すべきであろう。

前述したように⁴⁾、マイクロ波加熱では水分制限下にもかかわらず脱水変性が進み、膨化発泡してタンパク分子の表面積が増大する。球状タンパク質の結合水量は表面積と関連があるとの報告があり²³⁾、さらに熱処理による極性基の露出、吸着表面の拡大、組織内の水分散なども水量の増加原因としてあげられる¹⁹⁾²⁰⁾。低含水域では、固体分子の物理的な接近によって水和層が強化されるので、低含水試料をマイクロ波処理した場合には、タンパク分子のアンフォールディング化、吸着表面の増大に含水率の低下効果が加わって、従来の加熱法ではみられないような強固な水和層が形成された可能性がある。なおマイクロ波加熱では、大量の水分蒸発によって試料表面が湿熱的環境にあるので、吸着表面が増えれば結合水量が増加する可能性があり、一方熱伝導加熱ではタンパク変性が緩慢で水和表面が増えないばかりか、加熱によりケースハードニングと呼ばれる水不足の表面層ができる可能性もあり、結合水量が増加しにくい原因が多いと推定される (以上, Fig. 7 下)。

水分子を動かすマイクロ波加熱効果については理論的な説明はあるが実験的な裏付けに乏しい²⁴⁾。その点、でんぶん性食品の硬化現象、タンパク質練生地水の膨化現象などマイクロ波加熱による一連の非伝熱的な物性変化が、水和層を含めた水の動態変化を誘因として説明できたことは興味深い。

要 約

タンパク質練生地をマイクロ波加熱すると、水分制限下にもかかわらず水分蒸発が速く、熱伝導加熱と異なる特有の物性変化がみられるところから、水分子の挙動とその派生効果に注目して調べた。なおこの際、低含水領域における水量の報告が少ないので、各種練生地について未加熱時の“結合水量”測定を行なった。

(1) 17 種類の市販タンパク質についてパルス NMR

測定を行ない、一定の仮定のもとに換算した結果、“結合水量”は0.038~0.276 g/g 乾物となり、少ないのはゼラチン、リゾチーム、ポリペプトン、カゼイン、多いのは大豆グロブリン、ヘモグロビンであった。なお、低含水領域は“結合水”の占める割合が高くなることがわかった。

(2) 練生地をマイクロ波加熱すると、卵アルブミン、乾燥全卵は激しく膨化発泡し、カゼイン、グルテン、大豆グロブリンは粘弾性が強い凝固物となり、またゼラチンは溶けたように軟らかくなった。

(3) 卵アルブミン、カゼイン、グルテン、大豆グロブリン、ゼラチンとも、マイクロ波加熱後パルスNMRによる“結合水量”が増加し、熱伝導加熱法より多くなった。ただし、加熱法による差がみられたのは一部の水分域のみであった。

(4) 水分蒸発速度、“結合水”の変動量、膨化による伸張度の間には相関性があり、マイクロ波加熱では水の動態変化が誘因となって一連の非伝熱的な変化が進行していることが示唆された。

(5) マイクロ波加熱試料は脱着後の収着水分量、単分子吸着水量が多くなった。

(6) マイクロ波加熱法では水分活性が急速に低下した。

以上より、低水分域における水の状態変化が、マイクロ波加熱による一連の非伝熱的な物性変化の重要な誘因であろうと推察した。

本研究のために助力をいただきました中部電力基礎技術研究所、ならびに助成のために多大なご尽力をいただきました名古屋大学名誉教授市川眞人氏、同大学名誉教授家田正之氏に心より感謝します。

文 献

- 1) 野口 駿：食品と技術，3 (1994)。
- 2) ROCKLAND, L.B. and BEUCHAT, L.R. : Water Activity, Theory and Application to Food, Marcel Dekker, New York and Basel, U.S.A. (1987)。
- 3) 長嶋伸也：化学と生物，18, 593 (1980)。
- 4) 肥後温子・野口 駿・和田淑子：食科工，44, 703 (1997)。
- 5) 肥後温子・野口 駿：日食工誌，34, 781 (1987)。
- 6) 肥後温子・島崎通夫・野口 駿・中沢文子：家政誌，34, 474 (1983)。
- 7) 中沢文子・野口 駿・高橋淳子・加藤昌子：家政誌，31, 541 (1980)。
- 8) 柴崎一雄・大谷史郎・深野駿一：日食工誌，14, 296 (1967)。
- 9) HARVEY, S. and HOEKSTRA, P. : *J. Phys. Chem.*, 76, 2987 (1972)。
- 10) 野口 駿：New Food Industry, 19 (4), 44 (1977)。
- 11) NOGUCHI, S. and SATO, Y. : *J. Home Econ. Jpn.*, 42, 697 (1991)。
- 12) HANSEN, J.R. : *J. Agric. Food Chem.*, 24, 1136 (1976)。
- 13) TANTEERATARM, K., WEI, L. S., STEINBERG, M.P. and YAMASHITA, N. : *J. Food Sci.*, 55, 130 (1990)。
- 14) 伊勢村寿三：タンパク質化学，24, 共立出版 (1979)。
- 15) 島田和子：New Food Industry, 23 (6), 61 (1981)。
- 16) 渡部徳子：食科工，44, 816 (1997)。
- 17) 肥後温子・島崎通夫・中沢文子・野口 駿：家政誌，35, 178 (1984)。
- 18) KUNTS, I.D. and KAUZMANN, W. : *Adv. Protein Chem.*, 28, 239 (1974)。
- 19) 藤尾雄策・林 信行：Foods Food Ingred J., 155, 44 (1993)。
- 20) 上原康忠・日吉 明・高野克巳・鴨居郁三・小原哲二郎：日食工誌，32, 718 (1985)。
- 21) 野口 駿：New Food Industry, 36 (12), 15 (1994)。
- 22) 肥後温子・島崎通夫：家政誌，41, 585 (1990)，同41, 733 (1990)。
- 23) MIURA, N., ASAKA, N. and MASHIMO, S. : *Biopolymers*, 34 (3), 357 (1994)。
- 24) METAXAS, A.C. and MEREDITH R.J. : Industrial Microwave Heating (IEEE Engineering Series 4), Peter Peregrinns Ltd. U. K. (1983)。

(平成10年1月21日受付，平成10年3月30日受理)