魚肉たん白質の性状に関する研究—III.

かまぼこにおける β -構造たん白質の存在

丹羽 栄二・三宅 正人

(1971 年 3 月 9 日受理)

Physico-chemical Behavior of Fish Meat Proteins—III.

The Presence of β -Chains of Protein in “Kamaboko”

Eiji NIWA and Masato MIYAKE*

The conformation of the protein in “Kamaboko” was investigated by infrared absorption and X-ray diffraction studies, and the following results were obtained.

1) Infrared absorption spectrum of “Kamaboko” showed an amide I band at $1680\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ and an amide II band at $1550\sim 1520\text{ cm}^{-1}$.

2) X-Ray diffraction pattern of Kamaboko showed two reflections at $2\theta=28.5^\circ$ and $18\sim 19^\circ$, where θ is the angle of diffraction.

On the basis of these results, it is proposed that there exists a β -chain of protein, in addition to the α -helical and random coils, in “Kamaboko”.

前報^{1,2)}で、坐りによるゲル化におけるたん白質の網状構造について論じたが、このゲル化と、塩すり身を $70\sim 90^\circ\text{C}$ 付近に加熱した際に得られるさらに強固なゲル、すなわちかまぼこの足との差について論ずる必要がある。

足の形成についてはすでに多く報告されており³⁾、たん白質分子につながりが生じて網状構造を形成することに帰せられているが、これだけの説明では、坐りによるゲル化との差を明確に区別出来ない。

坐りによるゲルとかまぼこことでは、たしかに外観的あるいは食感的にも相当な差がみられ、また坐らせる時間を延長してもかまぼこは得られないので、その網状構造の相違点については、単に分子のつながりの程度の差といった量的な相違ではなく、むしろつながりの形式上の差といった質的な相違点が存在すると考えられる。

著者らはこの点について明らかにするため塩すり身とかまぼこについてX線回折図および赤外線吸収（以下IRと略記）スペクトルの検討を行なったところ、若干の興味ある知見を得たので報告する。

実験方法

かまぼこの調製法 伊勢湾で漁獲されたマアジ *Trachurus japonicus* から精肉を採り、ミンチにかけた後、生肉に対して10%量の水を添加して10分間空ざりし、ついで3%量の塩化ナトリウムを加えて15分間塩ざりしたものを、クレハロンチューブにつめた後、 85°C で30分間、加熱してかまぼことした。

IR測定 前報¹⁾と同様。

X線回折測定 前報¹⁾と同様。

実験結果および考察

かまぼこのIR-スペクトル 塩すり身およびかまぼこをKBr錠剤法で測定した結果をFig. 1に示し

* 三重県立大学水産学部 (Fac. of Fisheries, Pref. Univ. of Mie, Tsu, Japan)

Fig. 1. IR-Spectra of fish meat paste ground with NaCl (I) and of the paste boiled at 85°C for 30 min, "Kamaboko" (II).

Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of fish meat ground (I —), of the viscous paste ground with NaCl (II ---) and of the paste boiled, "Kamaboko" (III -.-).

また空すり身および塩すり身にみられる $2\theta = 13 \sim 16^\circ$ (ただし θ は回折角) における回折像はかまぼこにおいては新たに生じた $18 \sim 19^\circ$ 付近の回折像によつて不明瞭となる。BRAGG の条件式からこの新しい回折像の面間隔を算出すれば $4.9238 \sim 4.6669 \text{ \AA}$ となり β -構造において隣接平行するペプチド間の距離 ($4.75 \text{ \AA}$ 付近) にほぼ等しい⁴⁾。

同一条件でヘモグロビンおよびフィブロインについて測定した場合、つぎの結果を得た。

まずヘモグロビンでは結晶をそのまますりつぶして測定すれば 20° および 9.5° に強度がそれぞれ 210 および 160 c. p. s. の回折像を与える。

しかし、これに少量の水を加えてすりつぶして糊状として測定した場合は $27 \sim 30^\circ$ および $13 \sim 16^\circ$ に 2 つの回折像 (140 および 100 c. p. s.) を示し、このパターンは空すり身あるいは塩すり身のそれにほとんど一致する。この比較検討の結果、 α -ヘリックスの回折曲線は試料が水を含んでいる場合には結晶状の場合とは異なつて、水によるハローが影響して 28.5° および $13 \sim 16^\circ$ に極大値が現われるものと判断される。

た。これより明らかなように塩すり身ではアミド I およびアミド II 吸収帯がそれぞれ 1650 cm^{-1} および 1550 cm^{-1} 付近にみられ、たん白質は大部分の α -ヘリックスから成立つていていることを示す。これに対してかまぼこの IR-スペクトルではアミド I 吸収帯が $1680 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ に幅広く分散し、またアミド II 吸収帯についても、その吸収極大が 1520 cm^{-1} に移行している。この結果はかまぼこの内部には α -ヘリックスが存在しているほかに、 β -構造が新たに生成したことを示している。当然加熱したことによつてランダムコイルも増加すると思われるが、ランダム・コイルの吸収はアミド I 吸収帯 (1655 cm^{-1}) では α -ヘリックスの吸収に、またアミド II 吸収帯 (1535 cm^{-1}) では β -構造のそれと重なるので、この IR-スペクトルではランダム・コイルの存在を確実に断言することは出来ない。

なお構造既知のたん白質とこれらの結果を比較するため、 α -ヘリックスを多く含むことが知られているヘモグロビン (牛血製) の結晶および β -構造を持つことが知られているフィブロインについてその IR を KBr 錠剤法で測定した。

その結果ヘモグロビンでは 1650 cm^{-1} および $1550 \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ にアミド I および II 吸収帯がみられ、大部分の α -ヘリックスと一部のランダム・コイルから成り立っていることを示し、またフィブロインでは 1625 cm^{-1} および 1520 cm^{-1} に β -構造特有のアミド I および II 吸収帯がみられる。

かまぼこの X 線回折図 Fig. 2 にかまぼこの X 線回折図を空すり身、塩すり身のそれと対比させて示した。この結果からかまぼこでは塩すり身に比較して X 線回折強度が増加し、分子の配列に規則性が生じてきたことを意味する。

このことについては生肉を凍結乾燥したものについて同一条件でX線回折を測定すれば 20° および 9.5° に回折像 (170 および 104 c. p. s.) を与え、これを復水させれば回折曲線はふたたび Fig. 2 における空すり身と同じパターンにもどることからも支持される。

つぎにフィブロインについては結晶状態で測定した場合も、これに水を加えて糊状として測定した場合でも回折像はまったく変わらず 26.5° に低い鋭いピーク (80 c. p. s.) と 20° に強大な回折像 (200 c. p. s.) を与える。

これらの標品との比較によつて考察すれば α -ヘリックスの回折図は水によつて影響され $2\theta=28.5^\circ$ および $13\sim 16^\circ$ 付近にその極大値を生ずること、また β -構造では水の影響を受けにくいことが判明した。したがつてかまぼこの回折曲線のさいに現われた $18\sim 19^\circ$ の極大は β -構造の生成によると推定される。なお Fig. 2 では 26.5° における回折像がみられないが、この理由については、回折像そのものが本来低いのに加えて、 28.5° の強大な回折像のために打消されているとみるべきであろう。

またランダム・コイルの生成については、その構造の不規則性のゆえにX線回折図からも積極的には証明されない。

かまぼこのたん白質の高次構造について 以上の実験事実からかまぼこのたん白質中には α -ヘリックスのほか、 β -構造たん白が含まれていることが推定された。この点において α -ヘリックスと一部のランダム・コイルから成り立つている坐つたゲルとは本質的に異なっている。この β -構造はたん白質の分子内あるいは分子間結合に関与するものであつて、かまぼこの内部においても、この構造がたん白質分子相互の結合に大きな影響を持つことは容易に考えることが出来る。また、このほか、生肉にくらべて肉質自体が過収縮を起こしていることから、クロス β -構造の存在も可能性がある。

最後にランダム・コイルの生成については本実験では直接証明されなかつたが、坐りの過程のように中間温度に放置するだけでも生成することから、 85°C というような比較的高温ではその生成は十分考えうる。

文 献

- 1) 丹羽栄二・三宅正人：本誌，**37**，877~883 (1971).
- 2) 丹羽栄二・三宅正人：同誌，**37**，884~890 (1971).
- 3) たとえば 清水 亘：水産ねり製品，p. 196，光琳書院 (1966).
- 4) たとえば R. E. DICKERSON：in "The Proteins" (H. NEURATH ed.), Vol. 2, p. 603~778, Academic Press, New York (1964).