マイワシ肉で見いだした新型の非酵素性戻り現象

塚正泰之, 志水 寛

(1991 年 7 月 3 日受付)

Another Type of Proteinase-independent *Modori* (Thermal Gel Degradation)
Phenomenon Found in Sardine MeatYasuyuki Tsukamasa*¹ and Yutaka Shimizu*²

We found another type of proteinase-independent *modori* phenomenon different from the ordinary type which we reported previously. In the case of this type of *modori*, gel-degradation occurred more severely the greater the temperature rise from 50°C to 85°C, while in the ordinary type it occurred evenly in a temperature range between 50°C and 85°C. These two types of *modori* seemed to be related to the magnitude of post mortem fall in muscle pH of the fish, because sardine muscle causing an extraordinary type of *modori* was found to have higher gel-forming ability, lower lactic acid content, and a higher value of muscle pH than those causing an ordinary type of *modori*. The presumption was proved positively by the fact that sardine mince in prerigor state treated by soaking in acidic saline water (0.3% NaCl, pH 5.8-6.0) had the ordinary type of *modori*, while the mince treated with neutral saline water (0.15% NaCl, pH 6.8) had the extraordinary type of *modori*.

著者らは、前報¹⁾でニシン目魚類のゲル形成特性を調べ、マイワシでは戻り現象が 65°C~85°C の温度帯で広範囲に様に起こることを報告した。これを普通型とすれば、今回それに較べて潜在ゲル形成能がはるかに高く、50°C から 85°C まで温度とともに直線的に劣化が進む異常型のマイワシが存在することを見いだした。これら 2つの型のマイワシの戻り現象では、(ウルメイワシ、¹⁾ウマヅラハギ、²⁾イトヨリダイ、^{3,4)}フナ⁵⁾や、稀にマイワシ⁶⁾でも発現する) 酵素性の戻り現象には必ず認められるミオシン重鎖 (MHC) の低分子化が見られず、ゲルの劣化は破断強度よりも破断伸びの上に明瞭に現れることが特徴である。これら 2つの型のマイワシ筋肉のゲル形成特性を比較し、その来因について検討を加えた。

実験方法

供試マイワシ 瀬戸内海、家島付近の定置網で 6 月と 11 月に漁獲され 1 日氷蔵された魚と、舞鶴沖の定置網で 1 月に漁獲された漁獲当日の魚を用いた。調理、採肉および肉糊の調製は 5°C の低温室で行った。

供試肉の一般成分の分析 水分は常圧乾燥法により、粗タンパク質はケルダール法により、粗脂肪はソックス

レー法により定量した。pH は供試肉に対して 4 倍量の蒸留水を加えてホモジナイズし、ガラス電極 pH メータで測定した。乳酸は、落し身に対して 2 倍量の 10% 過塩素酸を加えて磨砕して 10 時間放置した後、上澄液をミリポアフィルター GSWP (0.22 μm) で濾過して抽出液を得て、SCR 101H カラム (7.9 mmφ×300 mm) を装着した HPLC を用いて分離した。移動相には過塩素酸/水 (pH 2.1) を用い、流速は 0.8 ml、カラム温度は 45°C とし、カラムからの溶出液は 210 nm にてモニターした。

かまぼこゲルの調製 前報記載の方法¹⁾によって調製した肉糊を直径 3.0 cm、高さ 3.0 cm の金属製円筒容器の中に充填し、塩化ビニルフィルムで包み 50~85°C の温度帯で 10°C または 15°C 間隔で 20 分間 (または 15 分間) および 120 分間加熱し、氷水で急冷してかまぼこゲルを調製した。

ゲルの物性の測定および加熱ゲルの SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) 前報記載の方法¹⁾によった。すなわち、物性の測定は引っ張り試験と 10 段階評価の官能検査と折り曲げ試験により、SDS-PAGE は 10% ポリアクリルアミドゲルを用いて行った。

*¹ 丸大食品 (株) 中央研究所 (Central Research Institute, Marudai Food Co., Ltd., Midori, Takatsuki, Osaka 569, Japan).

*² 神戸学院女子短期大学 (Kobe Gakuin Women's Junior College, Hayashiyama, Nagata, Kobe, Hyogo 653, Japan).

結果および考察

ゲルの劣化パターン 家島で6月に漁獲された普通型のマイワシ落し身を $50\sim 85^{\circ}\text{C}$ で20分間および2時間の

加熱して得たゲルの物性を破断強度 $S(\text{g}/\text{cm}^2)$ 、破断伸び $e(\Delta l/l_0)$ 及びゲル強度 $S \cdot e(\text{g}/\text{cm}^2)$ に分けて Fig. 1 に示した。Fig. 2 には、家島で11月に漁獲された異常型のマイワシ落し身ゲルの物性を同様に示した。異常型のマ

Fig. 1. Breaking strength, breaking elongation, and gel-strength of meat gels from sardine showing ordinary proteinase-independent *modori*-phenomenon during heating in a temperature range between 50 and 85°C .

Symbols indicate heating period; $\circ$, 20 min and $\bullet$, 120 min. Numerals show the sensory scores for "toughness of gels evaluated by the teeth cutting test": 0-1 paste or slushy, 2-3 very frail, 4-5 frail, 6 medium, 7-8 tough, and 9-10 very tough. A, B C, and D appended to the numerals indicate the result of a folding test: A no crack, B crack, C broken, D broken into two parts. Breaking strength, breaking elongation, and gel-strength represent mean values of three pieces.

Fig. 2. Breaking strength, breaking elongation, and gel-strength of meat gels from sardine showing extraordinary proteinase-independent *modori*-phenomenon during heating in a temperature range between 50 and 85°C .

Letters, symbols, and numerals indicate the same as in Fig. 1. Breaking strength, breaking elongation, and gel-strength represent mean values of three pieces.

イワシについては 11 月に 4 回供試したが毎回同様のゲル劣化パターンが得られた。その場合、魚を 2 日間氷蔵しても 50°C ゲルと 60°C ゲルの強度はほとんど変化しなかった (図示せず)。

(1) 潜在ゲル形成能。50°C 20 分間加熱ゲルのゲル強度 $S \cdot e$ を指標として普通型と異常型のマイワシの潜在ゲル形成能⁷⁾を比較すると、異常型のマイワシの方が約 55% も高い。この場合、破断強度 S と破断伸び e を別々に比較すると、 S は 14% しか高くはないのに対し e は約 35% 高くなっており、両型のマイワシ間の潜在ゲル形成能の違いは破断伸び e の違いによるところが大きかった。

(2) ゲル劣化と温度の関係。Fig. 1 の普通型のマイワシで 2 時間加熱したときのゲルの劣化を $S \cdot e$ の値で見ると、50°C から 65°C の間に劣化はほぼ完了しており、85°C まで温度を上げてそれ以上進行していない。

Fig. 3. SDS-PAGE patterns of 65°C gels prepared from both types of sardine.

A is the ordinary type caught in June, while B is the extraordinary type caught in November.

MHC, myosin heavy chain.

Table 1. Proximate compositions, lactic acid content, and pH value of sardine meats showing ordinary and extraordinary proteinase-independent *modori*-phenomenon

Sardine	Moisture (%)	Protein (%)	Fat (%)	Lactic acid ($\mu\text{mol/g}$ meat)	pH
Ordinary type	73.5	22.2	2.4	181	5.90
Extraordinary type	74.2	22.6	2.5	104	6.10

All values were obtained from single determination.

しかし、Fig. 2 の異常型のマイワシの場合は、50°C から 85°C まで $S \cdot e$ は温度上昇と共に低下が進行している。この場合、異常型の 85°C 2 時間加熱ゲルの $S \cdot e$ が普通型の 65°C 2 時間加熱ゲルのそれとほぼ同じ値を示している点は注目される。

(3) ゲル劣化と時間の関係。普通型と異常型のマイワシゲルの 60~85°C 域における劣化パターン (Fig. 1, 2) を e の値で比較すると、両者とも劣化ははじめの 20 分間の加熱で生じてしまい、その後 2 時間の間に進行する劣化は各温度ほぼ一様でしかも軽微である。また、Fig. 3 の SDS-PAGE パターンに示されているように、この 2 つの型の劣化ゲルはいずれにも MHC が低分子化した徴候は認められなかった。典型的な酵索性の火戻りを起こすウルメイワシでは、60~70°C で 2 時間加熱して得られるゲルの $S \cdot e$ は 20 分間加熱ゲルのそれに較べて劣化が著しく、MHC は低分子化する。¹⁾ また、マイワシでも 60°C で MHC の低分子化を伴う酵索性の戻り現象が稀に認められている。^{6,7)} これら従来知られている戻りの現象と、今回報告する普通型と異常型のマイワシの戻り現象とは MHC の分解を伴わない点でその機構と異なっていることが推定できる。

産地、漁獲時期との関係 Fig. 1 および Fig. 2 の結果から、漁獲時期によって 50~85°C 域におけるゲルの劣化パターンの異なる 2 つの型のマイワシが存在することが推測されたので、改めて産地、漁獲時期の異なる 3 種類のマイワシ (和歌山で 3 月に、舞鶴で 5 月に、静岡で 10 月にそれぞれ漁獲された) のゲル劣化パターンを調べたところ、すべて普通型の劣化パターンを示した (データは図示せず)。このことから多くの場合、マイワシの非酵索性の戻り現象は普通型として現れ、特別な条件下で異常型が発現すると推察された。しかし、同じ家島で定置網漁獲されたマイワシに普通型と異常型が現れたことから、漁獲方法は両者の戻り発現に関与していないと考えられる。

供試肉の一般組成との関係 Table 1 に舞鶴で 1 月に漁獲された普通型のマイワシ肉と瀬戸内海家島で 11 月に漁獲された異常型のマイワシ肉の一般組成を示した。水分、粗タンパク質、および粗脂肪含量の点では、異常型のマイワシに特に変わった点は見られない。しかし、肉の pH は異常型のマイワシでは 6.1 もあり、5.90 まで

下がった普通型のマイワシに比べて明らかに高く、しかも、氷蔵2日目も6.0以下には下がらなかった。この家島の11月のマイワシ肉の乳酸含量は104 $\mu\text{mol/g}$ であった。今回 pH 5.90を示した舞鶴の1月のマイワシ肉の181 $\mu\text{mol/g}$ や、石川ら⁹⁾が報告している pH が6.0以下まで低下したマイワシの210 $\mu\text{mol/g}$ 前後と比べると著しく低い値である。橋本ら⁹⁾は、魚の筋原線維の Ca^{2+} -ATPase が、pH 6.0以下では6.0以上に比べて著しく低下しやすいことを報告している。pH が6.0以上にとどまる異常型では筋原線維の変性が軽微で、普通型に比べて潜在ゲル形成能は高く維持されており、60~85°C域におけるゲルの耐熱性も高いということかもしれない。

モデル実験 筋肉中の pH の違いがゲル劣化パターンに影響している可能性があるため、モデル実験によりそれを確かめようとした。マイワシの死後の pH 低下は極

めて速く進行するため、¹⁰⁾ 1月に舞鶴(田井)の定置網で捕獲されたマイワシを、水揚げ直後に船上で即殺して、直ちに氷水に浸漬し、30分後に落し身にして2区に分け、それぞれの所定の pH で浸漬処理を行った。1つは中性処理区で5倍量の0.2% $\text{NaHCO}_3 + 0.15\%$ NaCl に6時間浸漬したもので、最終的な浸漬液の pH は6.8であった。他の1つは酸性処理区で、この場合はまず5倍量の0.3% NaCl に浸漬した。4時間後の浸漬液の pH は6.0であったが(この時の落し身の pH は5.9であった)、1N HCl により pH 5.8に調整して更に2時間放置した後、1N NaOH を加えて pH を6.8まで戻した。その後、両区それぞれ元の落し身の重量になるまで脱水した後、2.5%の NaCl を加えて10分間擂潰して肉糊とし、成形、加熱してかまぼこゲルを調製した。Fig. 4に酸性処理区(pH 5.8)と中性処理区(pH 6.8)の温度-ゲル強度曲線を示した。酸性処理区では、 S の変化は50

Fig. 4. Effect of acidic and neutral soaking treatments for sardine minced meat on its S , e , and $S \cdot e$ curves in a temperature range between 50 and 85°C.

Minced meat prepared from fresh sardine was immediately divided into two parts. One was soaked in 5 volumes of 0.3% NaCl solution (final pH was 6.0) for 4 h and then the pH was adjusted to 5.8 with HCl and kept for 2 h, and the other was soaked in 5 volumes of 0.2% $\text{NaHCO}_3 + 0.15\%$ NaCl solution (final pH was 6.8) for 6 h. After adjusting the pH to 6.8, both parts of meat were dewatered up to the same weight as the initial weight and then served to gel preparation.

Symbols indicate the heating time: ○, 15 min; ●, 120 min.

Letters and numerals indicate the same as in Fig. 1. Braking strength, breaking elongation, and gel-strength represent mean values of three pieces.

°C から 85°C の間で小さいのに対して、 e は 50°C から 65°C の間で大きく低下し、85°C まで温度を上げて もそれ以上劣化しない上記普通型の劣化パターンが得られた。一方、中性処理区では、 S が 50°C から 65°C まではあまり低下しないものの 65°C から 85°C の間で大きく低下し、 e も 50°C から 85°C の間で直線的に低下した。また、50°C の S と e の値はともに酸性処理区より顕著に高く、これまた上述の異常型の劣化パターンと酷似している。以上の結果は普通型と異常型のマイワシが死後筋肉の pH 履歴の違いによって生成されることを強く示唆している。

死後の筋肉 pH の変化のパターンは漁獲前の摂餌条件や致死条件により異なることが考えられる。異常型のマイワシは、飢餓状態におかれたために筋肉中のグリコーゲン含量が普通型のマイワシに比べて少なく、死後の解糖作用によって生成する乳酸量も少なくなり、pH の低下が軽微であった (pH 6.1) ものと推測される。マイワシの筋原線維の変性は肉中の pH が 6.1 以上ではそれ以下の場合に較べて軽微なため、異常型マイワシの潜在ゲル形成能が普通型マイワシのそれよりも顕著に高くなったと考えられる。また、普通型と異常型の両方で 50°C から 65°C にかけて同程度の劣化が生じていると仮定すれば、戻り性の違いを、潜在ゲル形成能の低い普通型では 65°C に達した段階で劣化が終点まで到達するために

85°C まで同じレベルを保つのに対して、異常型は潜在ゲル形成能が高いため温度が 65°C に達してもゲル劣化はまだ最終点まで到達せず、85°C まで温度上昇とともに劣化が進行すると説明できる。

文 献

- 1) 塚正泰之, 志水 寛: 日水誌, **55**, 529-534 (1989).
- 2) H. Toyohara, T. Sakata, K. Yamashita, M. Kinoshita, and Y. Shimizu: *J. Food Sci.*, **55**, 364-368 (1990).
- 3) H. Toyohara, and Y. Shimizu: *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 255-257 (1988).
- 4) M. Kinoshita, H. Toyohara, and Y. Shimizu: *J. Biochem.*, **107**, 587-591 (1990).
- 5) M. Kinoshita, H. Toyohara, and Y. Shimizu: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **56**, 1485-1492 (1990).
- 6) 塚正泰之, 志水 寛: 日水誌, 投稿中.
- 7) 志水 寛, 町田 律, 竹並誠一: 日水誌, **47**, 95-104 (1981).
- 8) 石川宣次, 中村邦典, 藤井 豊: 東海水研報, **No. 90**, 59-66 (1977).
- 9) 橋本昭彦, 新井健一: 日水誌, **44**, 1389-1393 (1978).
- 10) 石川宣次, 中村邦典, 藤井 豊, 山野玄三, 杉山豊樹, 篠崎和夫, 飛田清, 山口安男: 東海水研報, **No. 99**, 31-42 (1979).