ジュール熱を利用したスケトウダラの低温加熱ゲルの品質

柴 眞, 沼倉忠弘, 新井健一

(1992 年 10 月 7 日受付)

Quality of Setting-Heating Gel from Salt-Ground Meat of Walleye Pollack by Joule Heat

Makoto Shiba,*¹ Tadahiro Numakura,*² and Ken-ichi Arai*³

Salt ground meat from walleye pollack was heated at 20~30°C for various periods by applying Joule heat and subsequently at 90°C for 30 min by water thermobath. The setting-heating gel thus formed was qualified by evaluating the gel strength and the cross-linking of myosin heavy chain. The quality of the setting-heating gel was then compared with that of the same gel formed by use of air thermobath heating at 20~30°C. The record of temperature of the salt-ground meat during the heating process was also investigated.

The results are as follows:

- (1) The gel strength of the setting gel formed at 20~30°C by either heating with joule heat or in a thermobath were similarly increased upon continued heating at 90°C, although the gel strength of the gel formed by joule heat was a little higher.
- (2) Under the condition when the gel strength of the setting gel increased, the cross-linking reaction of myosin heavy chain also accelerated.
- (3) Integrated value of heating temperature and period required to produce a setting-heating gel with the highest gel strength were almost the same between joule heat and air bath heating.

著者らは先にジュール熱を利用して塩すり身(肉糊)をゲル化させる装置を開発し、調製したかまぼこの品質について研究してきた。^{1,2),*4,5}そして前報³⁾では、肉糊を短時間内(40秒)に40~70°Cの一定温度とし、その温度で120分間保持して形成されるかまぼこの品質について調べた。その結果、調製されたかまぼこは、同じ温度の空気浴中で加熱したときに形成されるかまぼこと比べて、温度履歴(熱量)の関係からゲル物性が低く、ミオシン重鎖の多量化反応が強く起こっていないことを見出した。それゆえ、ジュール熱によって40~70°Cに加熱しても肉糊は坐りを起こさず、ゲル化してゆくものと判断された。

本研究では、ジュール熱を利用して、肉糊を30°C以下の一定温度に保持し、形成されるかまぼこの品質と坐り時間との関係を調べ、いわゆる坐りゲルが調製できる

かどうかを検討した。

実験方法

加熱ゲルの調製 スケトウダラ *Theragra chalcogramma* の冷凍すり身(日本水産 SA 級)を細切し、3% NaCl を添加して、小型サイレントカッターで、氷冷しながら20分間播潰した。すり上がり後の肉糊の品温は約8°Cで、pHは7.0であった。この肉糊を透湿性のセルロースチューブ(ユニオンカーバイト製ファイブラスケーシングφ: 5.7, L: 27 cm)に充填した後、サイリスタを組込んだ2連式定電流ジュール加熱装置³⁾によって、温度を20, 25および30°Cまで10~20秒で上昇させた。次にこの温度に16時間保持し、経時的にその一部を取り出し、以下の諸性状を調べた。一方、同じ肉糊の一部を塩化ビニリデンチューブ(φ: 3, L: 18 cm)

*¹ 全国蒲鉾水産加工業協同組合連合会蒲鉾研究所 (Kamaboko Reserch Institute, All-Japan Kamaboko Makers Association, Kandasakuma, Chiyoda, Tokyo 101, Japan).

*² 北海道大学水産学部水産食品製造実習工場 (Training Factory for Food Processing, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Minato, Hakodate, Hokkaido 041, Japan).

*³ 北海道大学水産学部食品学科 (Department of Food Science, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Minato, Hakodate, Hokkaido 041, Japan).

*⁴ 柴 眞: ジュール熱を利用したかまぼこの連続製造装置の開発および製品の特性, 日水誌, 受理.

*⁵ 柴 眞: 各種魚類の脱気塩すり身からジュール熱を利用して製造したかまぼこの品質, 日水誌, 投稿中.

に充填し, 20, 25 および 30°C の空気浴中で 16 時間保持し, 経時的に性状変化を調べ, ジュール加熱の場合と比較した。さらに, 坐り-加熱ゲルを作るために, 上の坐り処理後のものを湯浴で 90°C, 30 分間加熱した。

加熱ゲルの SDS-尿素混合液に対する可溶化と可溶化率の測定⁹⁾ 細砕した加熱ゲル 0.4 g を精秤し, 7.5 ml の 2% SDS-8 M 尿素-2% 2-メルカプトエタノール-20 mM Tris-HCl (pH 8.0) 溶液を加えて攪拌し, 100°C で 2 分間の加熱後に室温で約 20 時間攪拌溶解した。この可溶化液を 20,000×g で 30 分間遠心分離して得た上澄液を 10 倍に希釈後, その一定量に等容量の 15% トリクロロ酢酸を加えて, 室温に 30 分以上放置し, 再び遠心分離した。沈殿したタンパク質を風乾後, 1 N NaOH で溶解し, ビュレット法⁶⁾により比色定量した。そして塩すり直後の肉糊から可溶化したタンパク質量を基準とした相対値 (%) を求めて可溶化率とした。

SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法による加熱ゲル中の Mf タンパク質サブユニット組成の定量 加熱ゲルを SDS-尿素混液中に可溶化した後, Weber and Osborn⁶⁾の方法により 5% ポリアクリルアミドゲルを用いた SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法 (SDS-PAGE と略す) に供した。タンパク質の染色は Coomassie Brilliant Blue R を用いて行い, 脱色は 50% メタノール-7% 酢酸溶液を用いて約 7 時間, つづいて 7% 酢酸溶液でゲルの背景が透明化するまで行った。泳動ゲル上の筋原繊維タンパク質サブユニット成分の含量は, デンシトメーター (島津製作所 CS-910) を用いて 640 と 700 nm の吸光値の差として測定し, 各成分の染色強度の合計値に対する相対染色強度 (%) で表した。なお, 前報⁴⁾で述べたように, 泳動ゲル上の全染色強度が減少する場合は, これら泳動ゲル中に泳動できないような大きなサイズのみオシン HC 多量体が生成したためとみなして, その量を計算で求めた (この成分を以下 (HCn') と表す)。また, 坐りゲルが SDS-尿素混合液に不溶化するような場合には, この成分は特に巨大化したのみオシン HC 多量体とみなした (この成分を (HCn'') と表す)。これらの成分量をも加えて全染色強度を補正し, 泳動ゲル上の各バンドの泳動ゲルの歪を補正するため, 泳動ゲルの長軸に対して垂直な三方向から染色強度を測定し, その平均値を求めた。

加熱ゲルのゲル物性の測定 測定した加熱ゲルから厚さ 25 mm の試験片を切り出し, フードチェッカー (サン科学製) を使用して, 直径 5 mm の球形プランジャー (進入速度: 6 cm/min) で破断強度 (g) と破断凹み (cm) を測定し, その積をゲル強度として算出した。

結果および考察

加熱による肉糊のゲル物性の変化とみオシン重鎖の多量化 肉糊を 20°C でジュール熱および空気浴によって加熱し, 得られた坐りゲルのゲル物性を調べた結果を Fig. 1 に示した。破断強度 (BS), 破断凹み (Bs) およびゲル強度 (GS) はいずれも経時的に増加し, 最大値に達した後, その値を保つ傾向を示した。この時の BS, Bs および GS の増加はジュール熱よりもむしろ空気浴加熱の方が著しかった。次にこの坐りゲルを 90°C, 30 分湯煮して得られる坐り-加熱ゲルの BS と GS は加熱前に比べていずれも大きく増加し, いわゆる坐りの効果が見られたが, 時間の経過によって Bs はやや減少する傾向を示した。これはどの加熱法でも同じであったが, ジュール熱によって調製した坐り-加熱ゲルの方が, 空気浴加熱によって調製したものよりも, BS と GS は高い値に達するが, Bs は余り差がなかった。例えば, ジュール熱によって得た坐り-加熱ゲルの GS の最大値は 1050 g·cm に達したが, 空気浴加熱によったものは 850 g·cm

Fig. 1. Changes in gel strength, breaking strength, and breaking strain of setting and setting-heating gels as a function of setting time.

Minced meat from walleye pollack was ground with 3% NaCl and heated at 20°C for various times by applying Joule heat or with an air thermobath. The setting gel (a, c) thus obtained was subsequently heated at 90°C for 30 min to prepare the setting-heating gel (b, d).

Gel strength (○), breaking strength (●), and breaking strain (×) were measured with a rheometer using a ϕ 5 mm plunger.

(a), (b) Air thermobath.

(c), (d) Joule heat.

Fig. 2. Changes in myofibrillar protein subunits of setting and setting-heating gels as a function of setting time.

The setting (a, c) and setting-heating (b, d) gels were as in Fig. 1, and were solubilized into 2% SDS-8 M urea-2% mercaptoethanol-20 mM Tris buffer (pH 8.0). A fixed amount of soluble protein was applied to SDS-polyacrylamide gel electrophoresis in a method reported previously (Ref. 4). The content of each subunit was determined densitometrically and expressed as a relative intensity (%) taking the total intensities of protein applied as 100%.

(a), (b) Air thermobath.

(c), (d) Joule heat.

Upper part of (a)~(d):

(○) Myosin heavy chain (HC).

(●) Actin containing tropomyosin (A).

(△) Moving component between HC and A (X_1).

(▲) Faster moving component relative to A (X_2).

Lower part of (a)~(d):

(□) Cross-linked myosin heavy chain, slower moving relative to HC (CHn).

(◇) Cross-linked myosin heavy chain, too large to enter into the gel (HCn').

(▽) Cross-linked myosin heavy chain, largest molecule insoluble into the SDS-urea medium (HCn'').

程度であった。

Fig. 2 は Fig. 1 に示した坐りゲルと坐り-加熱ゲル中の Mf タンパク質サブユニット組成を、SDS-PAGE 法により沼倉らの方法⁴⁾で調べた結果である。20°C で加熱中に、肉糊中のミオシン重鎖 (HC) が減少し、ミオシン重鎖の多量体 (HCn') が増加した。しかし、さらに巨大なサイズのミオシン重鎖多量体 (HCn'') の生成は僅かであった。なお、アクチン (A)、トロポミオシン (TM)、未同定の成分 (X_1 と X_2) には大きな変化は見られなかった。20°C で加熱後、90°C で加熱すると、ミオシン重鎖の多量化がさらに進み HCn' の量が多くなるが、その他の成分の量と傾向はほとんど変わらなかった。ジュール熱による場合は、空気浴加熱の場合に比べて、ミオシン重鎖 (HC) の量とその減少程度はほとんど同じであるのに、生成するミオシン重鎖多量体の組成は異なり、HCn' の生成がより速く起った。これは前者の坐り-加熱ゲルの高い BS と GS に寄与しているように見える。

肉糊を 25°C で加熱した坐りゲルと、次いで 90°C で加熱して得た坐り-加熱ゲルのゲル物性の坐り時間による変化を調べた結果を Fig. 3 に示した。坐りゲルと坐り-加熱ゲルの BS、Bs および GS の経時変化は、20°C で加熱した場合と良く似るが 25°C で加熱する場合の方

Fig. 3. Changes in gel strength, breaking strength, and breaking strain of setting and setting-heating gels as a function of setting time.

The setting gel (a, c) and setting-heating gel (b, d) were prepared as in Fig. 1, except that the salt ground meat was heated at 25°C.

Gel strength (○), breaking strength (●), and breaking strain (×) were measured as also in Fig. 1.

(a), (b) Air thermobath.

(c), (d) Joule heat.

Fig. 4. Changes in myofibrillar protein subunits of setting and setting-heating gels as a function of setting time.

The setting (a, c) and setting-heating gels (b, d) were the same as in Fig. 3.

(a), (b) Air thermobath.

(c), (d) Joule heat.

The abbreviations used are the same as in Fig. 2.

が全体的変化がやや速く起こり、ジュール加熱の GS および BS の値が空気浴加熱に比べ高くなった。また坐り効果が明らかに認められるが、これはジュール加熱、空気浴加熱のいずれでも同じであった。

ジュール加熱によって調製した坐り-加熱ゲルの物性は、空気浴加熱によって調製した場合に比べて、BS と GS が高い値となり、Bs は余り変わらなかったが、この結果も 20°C で加熱した場合と良く似ている。

Fig. 4 は Fig. 3 に示した坐りゲルと坐り-加熱ゲル中の Mf タンパク質サブユニット組成を調べた結果である。坐りゲルと坐り-加熱ゲル中のミオシン重鎖の減少とミオシン重鎖の多量体の生成などの経時変化は、20°C で加熱した場合よりも速く進むことを除けば、よく似た傾向を示した。すなわち、25°C の加熱によって HC が減り、HCn と次いで HCn' が増加したが、それに続く 90°C 加熱では HCn' がより大きく増加した。しかし、他の成分には変化が見られなかった。ジュール加熱による場合、空気浴加熱の場合に比べて、ミオシン重鎖の減少と量はほぼ同じであるが、生成するミオシン重鎖の多

Fig. 5. Changes in gel strength, breaking strength, and breaking strain of setting and setting-heating gels as a function of setting time.

The setting gel (a, c) and setting-heating gel (b, d) were prepared as in Fig. 1, except that the salt-ground meat was heated at 30°C.

Gel strength (○), breaking strength (●), and breaking strain (×) were measured as also in Fig. 1.

(a), (b) Air thermobath.

(c), (d) Joule heat.

量体の組成がやや異なり、HCn と HCn' の生成がやや多かった。この結果は Fig. 3 に示した坐り-加熱ゲルの高い BS と GS に対応しているようにも思われる。

肉糊を 30°C で加熱し、坐りゲルと坐り-加熱ゲルのゲル物性を坐り時間と比較した結果を Fig. 5 に示した。坐りゲルと坐り-加熱ゲルの BS, Bs および GS の経時変化は、20, 25°C で加熱した場合とよく似た傾向を示したが、30°C における変化は全体的にかなり速く起った。また坐り効果は認められるものの、20, 25°C の場合よりもその度合いはやや小さく、いずれの加熱法によっても同じであった。30°C では、ジュール加熱と空気浴加熱のいずれの加熱法によっても、坐りゲルと坐り-加熱ゲルのゲル物性はほとんど同じで、BS, Bs, GS はほぼ同値となった。

Fig. 6 は Fig. 5 に示した坐りゲルと坐り-加熱ゲル中の Mf タンパク質サブユニット組成を調べた結果である。坐りゲルと坐り-加熱ゲル中のミオシン重鎖の減少とミオシン重鎖の多量体 (HCn と HCn') の経時変化は、20~25°C の場合よりもかなり速く進むことを除けば、よく似た傾向を示した。すなわち、HC が減って HCn

Fig. 6. Changes in myofibrillar protein subunits of setting and setting-heating gels as a function of setting time.

The setting (a, c) and setting-heating gels (b, d) were the same as in Fig. 5. The solubilization of the gels and the SDS-PAGE of soluble protein were made as in Fig. 2.

(a), (b) Air thermobath.

(c), (d) Joule heat.

The abbreviations used are the same as in Fig. 2.

が増加し、次いで HCn' が増加したが、 90°C で加熱した坐り-加熱ゲルでは HCn' がより大きく増加した。ジュール加熱による場合では、空気浴加熱による場合とは、ミオシン重鎖の減少、それに伴うミオシン重鎖の多量体 (HCn と HCn') の生成量は、ほとんど同じで差が認められなかった。これは二つの加熱法によって得た坐りゲルと坐り-加熱ゲルの BS と GS が同じであることと良く対応している。

加熱による肉糊の温度変化と履歴 ジュール熱を使用して加熱した場合と、空気浴によって加熱した場合の肉糊の品温の変化を自記記録し、結果を Fig. 7 (A, B) に示した。これによると、ジュール熱を利用した場合は肉糊の品温は僅か 10~20 秒後に所定の温度に達し、その温度を保持したのに対して、空気浴を使用した場合、品温は初期に急速に、後期には緩慢に上昇して所定の温度に達した。すなわち、そこに達するまでには、8 から 20°C では 60 分間、 25°C では 70 分間、 30°C のときは

Fig. 7. Changes in internal temperature of salt-ground meat during heating by applying Joule heat.

The minced meat was ground with 3% NaCl and heated as in Fig. 1. During heating at 20°C (c), 25°C (b), and 30°C (a), the internal temperature of salt-ground meat was recorded automatically using a thermister thermometer.

(A) Joule heat.

(B) Air thermobath.

80 分間を要し、その間をジュール加熱に比べ緩慢に通過している。言い換えれば、上記 2 種の加熱法では、肉糊の温度履歴はかなり相違しており、その違いが形成されるかまばこのゲル物性に影響を及ぼしている可能性が推測される。

Fig. 7 の結果を基にして、肉糊に加えられた熱量を肉糊の品温と加熱時間との積として求め、ゲル物性との関係を Fig. 8 (a) に、またミオシン重鎖の多量化との関係を Fig. 8 (b) に示した。この結果によると、 20°C 、 25°C および 30°C で加温してから調製した坐り-加熱ゲルの物性とゲル中で起こったミオシン重鎖の多量化反応は、いずれも極めて少ない熱量で、最大に達していることが示された。これはジュール熱による場合と空気浴中で加熱す

Fig. 8. Temperature-time dependencies of increase in gel strength of salt-ground meat and change in myosin heavy chain in it.

The maximum gel strength (and breaking strength) of the setting-heating gel formed at 20, 25, and 30°C and decrease in myosin heavy chain [$-\Delta(\text{HC})$] together with the formation of cross-linked myosin heavy chains [$\Delta(\text{HCn} + \text{HCn}' + \text{HCn}'')$] in the same gel were estimated from the data shown in Figs. 1~6. The integral value (temp. $\times$ time) of the internal temperature of salt-ground meat and the period of heating was estimated from the data shown in Fig. 7.

- (a) Maximum gel strength (and breaking strength) versus (temp. $\times$ time).
Maximum gel strength by Joule heat at 20 (○), 25 (△), and 30 (□)°C, or with air thermobath at 20 (●), 25 (▲), and 30 (■)°C.
Breaking strength at maximum gel strength by Joule heat at 20 (○), 25 (▽), and 30 (◇)°C, or with air thermobath at 20 (●), 25 (▼), and 30 (◆)°C.
- (b) $-\Delta(\text{HC})$ or $\Delta(\text{HCn} + \text{HCn}' + \text{HCn}'')$ at maximum gel strength versus (temp. $\times$ time).
 $-\Delta(\text{HC})$ by Joule heat at 20 (○), 25 (△), and 30 (□)°C, or with air thermobath at 20 (●), 25 (▲), and 30 (■)°C.
 $\Delta(\text{HCn} + \text{HCn}' + \text{HCn}'')$ by Joule heat at 20 (○), 25 (▽), and 30 (◇)°C, or with air thermobath at 20 (●), 25 (▼), and 30 (◆)°C.

る場合のいずれでも同じであった。おそらく、ジュール熱を利用するときに肉糊の品温 (25°C の場合) が設定温度に達するまでに要する時間が 15 秒間であり、また空気浴では 70 分間と短時間であるのに対して、形成されるゲルの物性が最大値に達するのに要する時間が、両加熱法ともに 8 時間と非常に長いことから、2 種の加熱法による相違が認められないのは当然なように思える。言い換えれば、いずれの加熱法によっても、比較的少ない熱量で肉糊中のミオシン重鎖は効果的に多量化し、相対的に高いゲル物性の構成に寄与しているように推察される。

本実験における 20~30°C で加温する場合、加熱温度とその温度におかれた時間の積算値が 15°C $\cdot$ h になったときゲル強度は最大値 (700~1300 g $\cdot$ cm) となり、またミオシン重鎖の減少量とその多量体の生成量 (HCn+HCn'+HCn'') が最大値の約 30% に達している。一方

先に報告したように、⁸⁾ 40°C 以上の高温で肉糊を加熱するときに、ジュール熱を利用すると、積算値が 5~20°C $\cdot$ h においてゲル強度は 650~900 g $\cdot$ cm に達するものの、20~30°C で加温したときの値よりやや低かった。また空気浴中で高温に加熱したときは、積算値が 30~50°C $\cdot$ h において、本実験における 20~30°C の場合に匹敵する高いゲル強度 (900~1300 g $\cdot$ cm) に達し、ミオシン重鎖多量体の生成量 (20~30%) も多かった。

しかし、本実験で 20, 25 および 30°C の加温に供したすり身原料はそれぞれ異なるロットのもので、ゲル化の実験を行なった期日も相違しているため、製品 (坐り-加熱ゲル) の物性の優劣を単純に比較することは出来ない。それゆえ本実験の結果からスケトウダラ肉糊の坐りが起こる最適温度を推測することも妥当でないと考えられる。おそらく 20~25°C の間に至適な温度域があるように推察されるが、筆者らの開発したジュール熱を利用

した加熱装置では、10数時間にわたって肉糊を室温より低い温度域に保つことは困難なので、これ以上の実験は出来なかった。特に 15°C 以下の低温で加温するジュール加熱装置には別の温度制御系を装備する必要がある。

要 約

スケソウダラの肉糊を、ジュール熱を利用して20~30°C で 16 時間坐らせ、経時的に 90°C で 30 分間加熱した。形成された坐り-加熱ゲルの品質をゲル強度とミオシン重鎖の多量化から評価し、その品質を空気浴を使って 20~30°C で予備加熱して作った同ゲルの品質と比べた。また加熱過程における肉糊の品温の経時変化も調べたところ、次のような結果を得た。

(1) 20~30°C で形成された坐りゲルのゲル強度は、ジュール熱と空気浴加熱のいずれの方法による場合も、続く 90°C の加熱で大きく増加した。ただし、ジュール熱による方がその値がやや高かった。

(2) ゲル強度が増加するような加熱条件下では、坐りゲル中のミオシン重鎖の多量化も著しく進行した。

(3) 最高のゲル強度を示す坐り-加熱ゲルを調製するために要した加熱温度と時間の積算値は、どちらの加熱法でもほぼ同値となった。

(4) 以上の成果から、ジュール熱によっても坐りゲルと坐り-加熱ゲルを調製出来ることが確かめられた。

文 献

- 1) 柴 眞: ジュール熱を利用したかまぼこの加熱製造装置とゲル物性. 日本誌, **58**, 895-901 (1992).
- 2) 柴 眞, 沼倉忠弘: ジュール熱を利用してスケトウダラすり身から製造した加熱ゲルの品質. 日本誌, **58**, 903-907 (1992).
- 3) 柴 眞, 沼倉忠弘: ジュール熱を利用したスケトウダラの高温加熱ゲルの品質. 日本誌, **58**, 1945-1953 (1992).
- 4) 沼倉忠弘, 溝口 竜, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 関 伸夫, 新井健一: 加熱により変質したスケトウダラすり身の坐り形成能とミオシン重鎖の交差結合能. 日本誌, **55**, 1083-1090 (1989).
- 5) A. G. Gornall, C. J. Bardawill, and M. M. David: Determination of serum protein by means of biuret reaction. *J. Biol. Chem.*, **177**, 751-766 (1949).
- 6) K. Weber and M. Osborn: The reliability of molecular weight determination by dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis. *J. Biol. Chem.*, **244**, 4406-4412 (1969).