

加圧脱水すり身中の水和水の誘電特性

椎谷美佳*・川合祐史*・猪上徳雄

The Dielectric Properties of Hydrated Water during Pressed-dehydrating Process of Surimi

Mika SHIYA*, Yuji KAWAI* and Norio INOUE

はじめに

一般に食品の保水性はその物性に直接あるいは間接的に関係し、その品質特性に大きく影響を与えている。我が国独特の魚肉ねり製品の原料としては、冷凍すり身が広く利用されている。冷凍すり身は魚肉の水さらし脱水肉にポリリン酸塩および砂糖を添加し凍結したものであり、保水性維持と同時にタンパク質の凍結変性防止を考慮している。この冷凍すり身を原料として、かまぼこ製品、焼き物、揚げ物など各種多様なねり製品が製造されている。この冷凍すり身についてそれ自身が有する水の存在状態を知ることは、冷凍すり身そのものの品質、あるいは製品の品質と保水性との関わり合いを論ずるのに大いに役立つものと考えられる。

かまぼこに関連して、塩ずりや坐り、加熱など製造工程における水の状態、特に結合水区分の水の存在状態の変化について誘電特性を指標にして検討されてきた¹⁻⁴⁾。誘電特性による結合水区分の水の検出には何らかの方法によって自由水を減少させる必要があり、これまで、各種方法でかまぼこ試料を調製後、シリカゲル埋没法によって水分が5~7%となるよう乾燥し、微細粒子(粉末)状に粉碎後、蒸留水で湿潤させることによって水分量を調整したものを誘電特性の測定試料としていた⁴⁾。シリカゲル埋没法とは、試料を細切してセロハン紙に包んで、シリカゲル中に埋め冷蔵庫に保管し、毎日取り出して細切とセロハン紙、シリカゲルの交換を繰り返しながら約1週間乾燥するという方法である。この水分調整方法では脱湿(乾燥)および吸湿操作が加えられているため得られたデータをそのまま脱水前の試料にあ

てはめることはできないが、各試料間の測定値の差は脱水前の試料の水の存在状態の違いを反映していると考えられてきた。しかし、かまぼこが通常存在する状態とは大きくかけ離れており、より実際のかまぼこに近い状態での検討が必要である。

そこで本研究では、冷凍すり身FA級を原料とし、食塩添加や坐り工程を行わずに加熱試料を調製し、品質を損なわないよう短時間で加圧脱水を行い、誘電特性を調べることによってタンパク質周囲の水の存在状態を把握することを目的とした。

試料と方法

1. 試料の調製

原材料として、スケトウダラ冷凍すり身FA級〔工船すり身、添加物：ショ糖、ソルビトール、リン酸塩(Na)、水分量74.7%〕を用いた。冷凍すり身を室温で半解凍(1~2時間)し、フードプロセッサ(National MK-K56)を用いて空ずり(15秒×5回)した。次に、密封容器に充填(φ36×25 mm)して沸騰水中で20分間加熱した。これを30分流水冷却し裏ごしした後、ポリエステル100%製の布の間に15 gを直径8 cmの円形に広げ、さらに上下から約10 cm四方の紙(東洋No.526、厚さ0.70 mm)6枚ずつではさみ、油圧搾機で50あるいは100 kg/cm²で加圧脱水した。水分を吸収させ脱水を促すためにろ紙は1時間毎に交換した(ポリエステルの布はろ紙の繊維が試料に付着するのを防ぐために有効である)。加圧時間を調節することによって種々の水分量(約10~69%)の試料を調製し、加圧後には12 Mesh以下に細粒化し、水分の偏在を解消するため密封容器に移して冷蔵庫に一晩放置した(Fig. 1)。

* 北海道大学大学院水産科学研究院

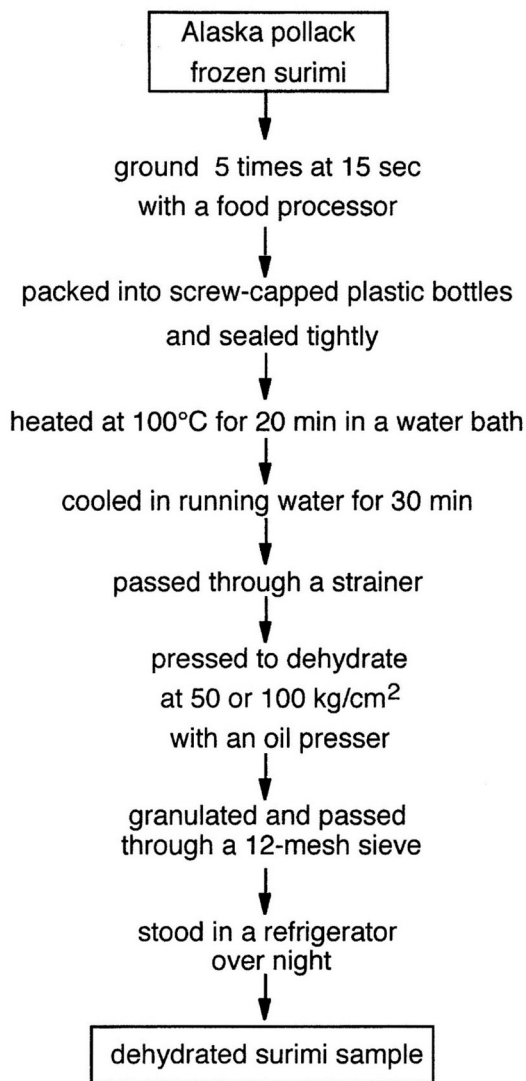


Fig. 1. Preparation of dehydrated surimi sample.

2. 誘電特性の測定

塩化ビニル製のセル（内径35 mm、高さ3 mm）に試料を詰め、SE-30型電極のステージにはさんで恒温槽に設置し、誘電体損測定器（安藤電気 TR-10C）を使用して、30 Hz～3 MHzの周波数（ f ）において誘電率（ ϵ' ）と誘電損失（ ϵ'' ）を測定した（用語説明参照）。 $\log f - \epsilon''$ 曲線の極大値を示す f （緩和周波数： f_r ）を求め、誘電緩和時間（ τ ）を算出した⁵⁾。

3. 水分の定量

誘電特性測定終了後の試料をすばやく重量既知のアルミ箔カップに移し、精秤した。これをヤマト科学製定温乾燥器（Drying Oven, DV-41）にて105°Cで24時間乾燥し、次いでデシケーター中で約30分間放冷した後秤量し、重量差により水分量（%）を求めた（常温加熱乾燥法⁵⁾）。

実験結果

(1) 加熱すり身試料の加圧脱水挙動

加熱すり身を油圧圧搾機で50あるいは100 kg/cm²で加圧脱水したときの脱水曲線をFig. 2に示した。50 kg/cm²では約1時間、100 kg/cm²では約2時間まで急激に脱水されたが、それ以後の変化は緩やかになり、100 kg/cm²では約8時間以降加圧時間を延長しても水分量9.8%からほぼ変動しなくなった。

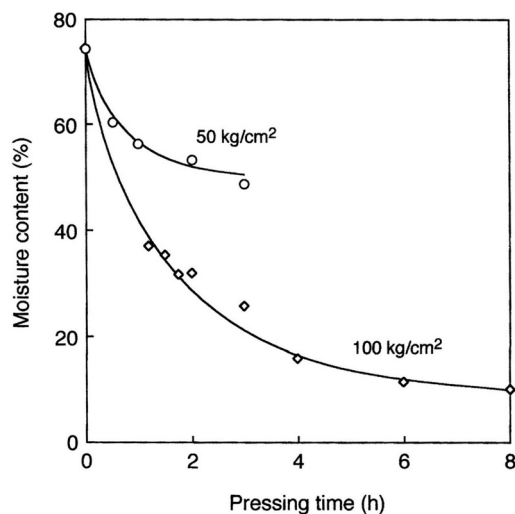


Fig. 2. Changes in moisture content of heated surimi samples during pressing process.

(2) 脱水すり身試料の誘電分散と誘電損失

加圧脱水によって調製した水分量の異なるすり身試料の誘電特性について、周波数（ f ）と誘電率（ ϵ' ）との関係をFig. 3に示した。各試料とも同一水分量において、周波数が大きくなるに従って ϵ' が減少するという周波数依存性、すなわち誘電分散が認められた。これは、実験した水分量範囲内では、電場変化のサイクルが速くなるにつ

れて、水分子の回転がその変化に対応できなくなるためであり、すべての試料についても同様の傾向が見られた。高水分域（約50~75%）と低水分域（約10~25%）において、試料水分量が減少すると ϵ' は同じ周波数では小さくなるという従来からの報告と一致していた⁵⁾。しかし、水分量約30~40%の試料については、高水分試料のものより明らかに ϵ' が大きくなるという傾向が見られた。

水分量の異なるすり身試料の周波数 (f) と誘電損失 (ϵ'') との関係を図4に示した。高水分域（約50~75%）および低水分域（約10~25%）においては $\log f - \epsilon''$ 曲線において極大ピークが認められ、両水分域で水分量が減少するに従いこの極大値は低周波側にシフトした。約30~40%の水分域については、水分量約33%の試料でのみ1.4 MHzにピークが見られたものの、その他の試料については測定周波数内では明瞭なピークは見られなかった。

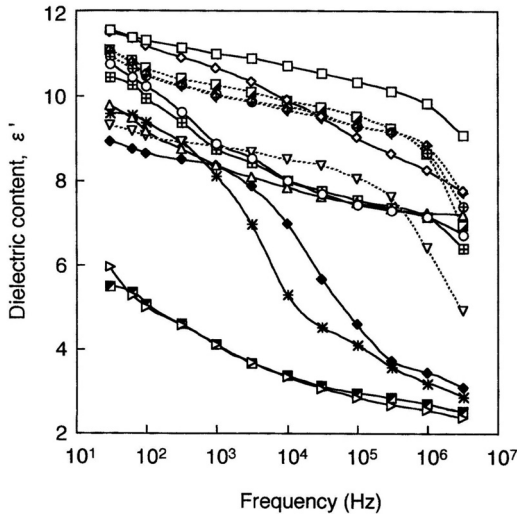


Fig. 3. Dielectric dispersion of dehydrated surimi samples of various moisture contents.

Moisture contents are □ 74.1%, ◇ 69.1%, ○ 57.0%, △ 53.4%, ▤ 48.7%, ⊠ 37.0%, ⊗ 35.4%, ▽ 33.2%, ▣ 31.5%, ◆ 25.7%, * 15.8%, ▷ 11.5%, and ▢ 9.8%.

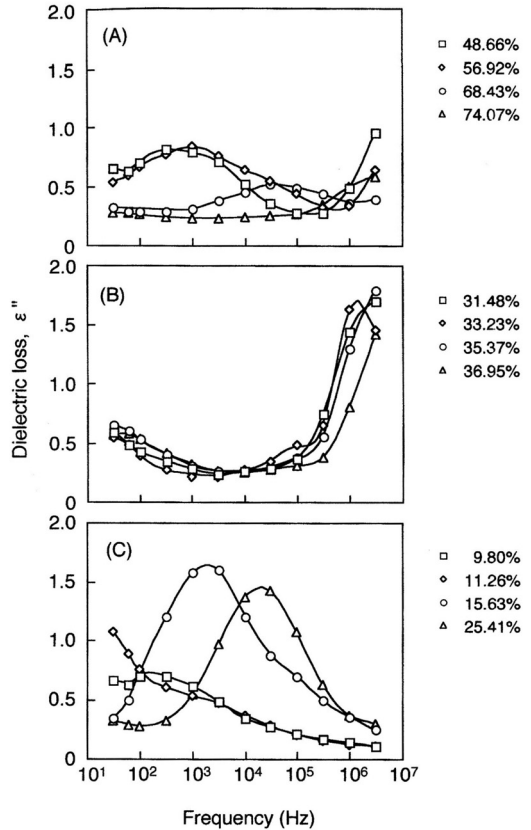


Fig. 4. Dielectric loss of dehydrated surimi samples.

(A) Higher moisture content, (B) Medium moisture content and (C) Lower moisture content.

(3) 脱水すり身試料の水分量と誘電率 (ϵ' , 10 kHz) との関係

各周波数における ϵ' と試料水分との関係をFig. 5に示した。いずれの周波数においても40~50%の水分域を境として、高水分域（約50~75%）と低水分域（約10~40%）ではそれぞれ試料水分と ϵ' との間にはそれぞれ相関性が認められた。そこで、両者のそれぞれの相関が高いと思われた10 kHzにおける ϵ' と試料水分との関係について、Fig. 6に示した。40~50%の水分領域では試料の ϵ' が不連続に変動しており、この水分領域でタンパク質周辺の水和状態が急激に変動し、その結果、低水分試料中にも高水分試料中の水と似た性質の水が現れたのではないかと推察された。

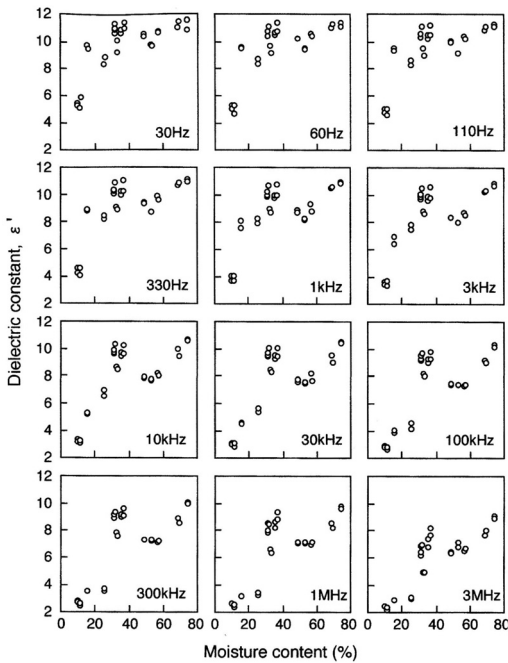


Fig. 5. Relationship between moisture content and dielectric constant of dehydrated surimi samples at various frequencies.

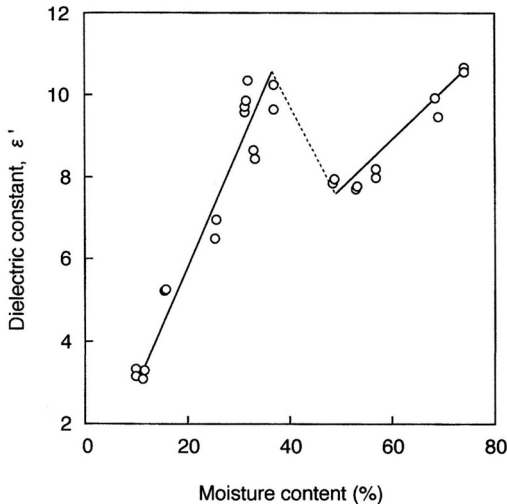


Fig. 6. Relationship between moisture content and dielectric constant (10 kHz) of dehydrated surimi samples.

(4) 脱水すり身試料の水分量と誘電緩和時間 (τ) との関係

$\log f - \epsilon''$ 曲線 (Fig. 4) から求めた誘電緩和時間 (τ) と各試料の水分量 (%) との関係を図. 7 に示した。高水分域 (約50~75%) においては $3.82 \times 10^{-6} \sim 1.60 \times 10^{-3}$ 秒、低水分域 (約10~25%) においては $1.13 \times 10^{-7} \sim 1.05 \times 10^{-3}$ 秒の範囲内で、 τ は水分量が減少するにつれて大きくなった。 τ の大きさは水分子の束縛の程度を表すものであり、本実験の結果は、両水分領域において同様の束縛状態を示す水が存在することを示している。水分量約33~40%の試料については $\log f - \epsilon''$ 曲線において明確なピークが現れず、 τ を求めることはできなかった。このように水分量約40%を境にして τ についても不連続的な変動が認められた。

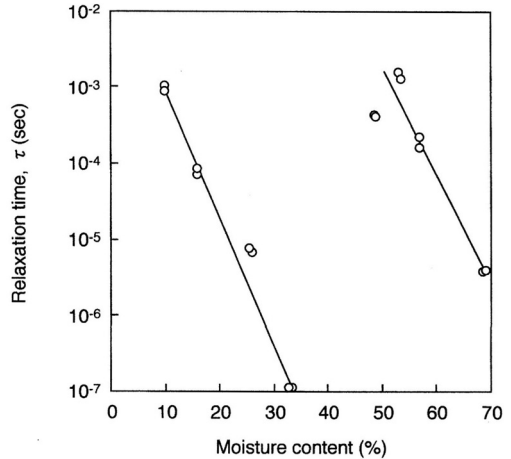


Fig. 7. Relationship between moisture content and relaxation time (τ) of dehydrated surimi samples.

(5) 脱水すり身試料の誘電率 (ϵ' , 10kHz) と誘電緩和時間 (τ) との関係

高水分試料 (約50~75%) および低水分試料 (約10~25%) において、誘電率 (ϵ' , 10 kHz) の値が小さくなるに従って τ の値は大きくなるという傾向が見られ、高水分領域、低水分領域の2本の直線を引くことができた (Fig. 8)。全体的に ϵ' の値が大きい方の直線が高水分試料、小さい方の直線が低水分試料に相当する。すなわち、高水分領域と低水分領域には同様の挙動を示す水が存在することがこのことから推察された。

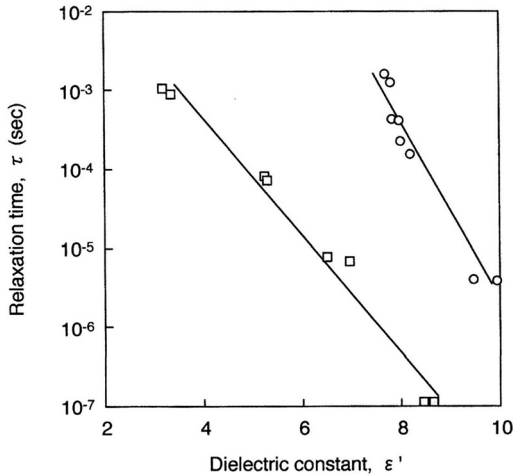


Fig. 8. Relationship between dielectric constant ϵ' (10 kHz) and relaxation time (τ) of dehydrated surimi samples at various moisture contents.

○; Lower moisture content,
□; Higher moisture content

考察

脱水しない水分量約75%の試料(冷凍すり身)は自由水が多いため、本研究で使用した誘電体損測定器の測定可能周波数(f)範囲(30 Hz~3 MHz)の $\log f - \epsilon''$ 曲線においては明瞭な極大ピークは認められなかった。本実験で検出された水の誘電緩和時間は $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 秒であることから、筋原繊維タンパク質では結合水と準結合水を含めた区分に相当する水であるといえる⁶⁾。試料を加圧脱水して水分量を減少させていくと測定周波数範囲内に ϵ'' のピークが現れ、約50%までは水分が減少するに従い ϵ'' ピークが低周波数側にシフトし(Fig. 4)、誘電緩和時間(τ)は長くなった(Fig. 7)。このことは、自由水区分の水が除かれることにより結合水区分の水が検出されるようになり、さらに脱水が進むことによってより束縛度が大きい水を検出していることを表している。

水分量約30~40%になったとき ϵ'' のピークは認められなくなり(Fig. 4)、さらに水分を減少(約10~25%)させると再び高水分試料のものと同様に ϵ'' のピークが検出され、水分の減少とともに高水分域と同様に低周波数側にシフトした

(Fig. 4)。すなわち、本来ならば水分の減少に伴い比較的運動性の大きい水分子は消失して、誘電緩和時間がより長く、運動性の小さい水分子のみが残ると考えられるが、水分の減少が進んでいるにもかかわらず再び運動性の大きい(τ が短い)水の存在が不連続的に確認されたことは興味深い(Fig. 7)。このような低水分域から高水分域の範囲(水分量約10~75%)における不連続的な変動はいままで認められていない。本実験で検出された水の誘電緩和時間は $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 秒であることから、筋原繊維タンパク質では結合水と準結合水を含めた区分に相当する水であるといえる⁶⁾。

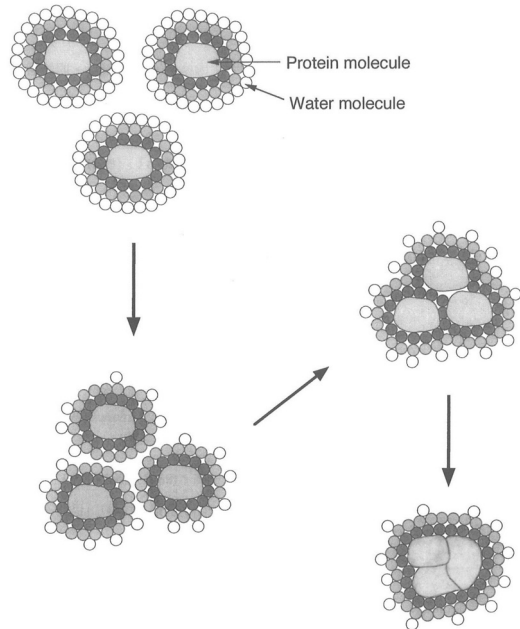


Fig. 9. A proposed model of the behavior of water molecules around protein molecules during dehydration.

このような現象の原因としては、次のような機構が考えられる(Fig. 9)。試料を脱水するに従い、自由水が除かれ結合水区分の水までもが減少し、タンパク質のごく近傍の水分子のみが残っている状態まで達する。このときにはタンパク質の分子間距離も接近し、複数のタンパク質分子が塊状に配列すると見かけ上の有効表面積が減少し、分子周囲をとりまく水分子が再配置され、水和水が再構築されるものと予想される。このような状

態では、低水分域でも高水分域と同様の緩和時間の水分子の挙動が観測されるようになる。脱水に伴う水和水の再構築現象は30~40%の水分域を境として生じると考えることができる。また、水和水の再構築はさらに脱水が進行すると繰り返される可能性も考えられる。

本研究では、かまぼこの形成過程を想定し、すり身試料を100℃、20分間という条件で加熱しているため、タンパク質はすでにある程度の変性状態にあるので、室温条件下で数時間の加圧処理を行ったとしても、加熱変性の程度がさらに大きくなるとは考えにくい。また、加圧によるタンパク質の変性は約1000 kg/cm²から起こることが報告されており⁷⁾、100 kg/cm²以下という圧力条件下ではすり身タンパク質の加圧変性は起こらず、水和水の再構築現象に加圧処理は影響しないと考えられる。

一方、急激な脱水によってタンパク質周囲の水和水の状態が劇的に変化することは、タンパク質の極性領域が分子内部に埋没し疎水領域が表面に露出するようなたんぱく質分子の立体構造の変化を促進する可能性があり、疎水結合によって複数のタンパク質分子が会合して分子塊を形成することも水和水の再構築現象に大きく関わると考えられる。

本研究では、脱水すり身試料の誘電特性の解析によって、脱水過程におけるタンパク質周囲の水分子の再配列と水和水の再構築現象が起こることを見出し、その機構について提案したが、さらに実験的に確認と証明が必要である。

まとめ

冷凍すり身の加圧脱水過程中的の水の運動性（動き易さ）を誘電緩和時間（ τ ）により検討した。

1. 水分量の減少に伴い τ が長くなるが、水分量約40%付近で不連続的に τ が短くなり、それ以下の水分量に減少するに従い再度 τ が長くなる現象が確認できた。
2. 低水分域から高水分域の範囲（水分量約10~75%）における結合水と準結合水を含めた区分の τ の不連続的な変動を認めた。
3. このような結合水と準結合水を含めた区分において τ の明らかな不連続的な変動が認められたこと理由は、タンパク質分子間距離が接近し、水分子の再配置により、水和水の再構築の

起こることに起因すると推定された。

用語説明

①誘電率（ ϵ' ）

水分子の構造は、電気陰性度の大きい酸素原子とそれに比べて電気陰性度の小さい水素原子からなっているため、酸素原子は負に、水素原子は正に帯電した電子双極子を形成している。双極子モーメントを持つ水分子にコンデンサー内で外部電場を作用させると、水分子は電場の方向に配向して分極が起こる。この分極効果を誘電率（ ϵ' ）という。水分子の双極子モーメントは特異的に大きいため、水の誘電率も異常に大きく、試料中に微量でも水が存在すれば、誘電率は著しい変化を示す。誘電率は、試料の厚さ（ts）とその試料の持つ電気容量（C）から次式で求めることができる。

$$\epsilon' = C \cdot ts$$

一般に周波数が低いほど誘電率は高く、周波数が高くなるにつれ誘電率は低くなる。また、水分量が少ないと誘電率も低いという傾向がある。

②誘電損失（ ϵ'' ）

誘電体に交流電場を加えた時に電気エネルギーの一部が熱として失われる現象、またはその量という。電気分極が電場の変化に対して遅れを持つことによってこのエネルギー損失が生じる。周波数（ f ）と誘電損失（ ϵ'' ）の関係を表した $\log f - \epsilon''$ 曲線におけるピークは誘電率の分散曲線（ $\log f - \epsilon'$ ）の変曲点と一致し、このとき最大のエネルギーが吸収されることがわかっている。また、一般的な傾向として、水分量が減少すると $\log f - \epsilon''$ 曲線のピークは低周波数側へ移り、水分量が増加すると高周波数側へ移る。

③緩和周波数（ f_r ）

上記のように、周波数（ f ）に対して誘電率（ ϵ' ）および誘電損失（ ϵ'' ）をプロットすると、ある周波数以上の電場で、水分子の配向は周りの分子の抵抗などによって電場の速さに追従することができなくなり、結果として誘電率が急激に減少し（誘電分散）、誘電損失は著しく大きくなり極大値を示す。このような現象を誘電緩和といいこのときの周波数を緩和周波数（ f_r ）という。

④誘電緩和時間 (τ)

平衡状態にある水分子に電場を作用させたとき、水分子は配向する。そして電場をとったとき、水分子が元の状態に戻るために要する時間を誘電緩和時間 (τ) という。 τ の値が大きいくほど、試料内の水分子の運動性が小さいことを示している。 τ は緩和周波数 (f_r) から次式を用いて求めることができる。

$$\tau(\text{sec})=1/(2\pi \cdot f_r)$$

引用文献

- 1) 斎藤義則, 藤 毅 (1979) : 魚肉すり身中の水の存在状態について, 昭和53年度北海道大学水産学部食品製造学講座卒業論文, pp.1-88.
- 2) 寒川正隆 (1989) : 『かまぼこ』の水の状態, 昭和68年度北海道大学水産学部食品製造学講座卒業論文, pp.1-123.
- 3) 讃井和彦 (1991) : 『かまぼこ』の水の存在状態～NaClの影響～, 平成2年度北海道大学水産学部食品製造学講座卒業論文, pp.1-29.
- 4) N. Inoue, R. Hamahata, Y. Minegishi, and H. Shinano (1993) : The dielectric properties and mobility of hydrated water in dehydrated kamaboko. Nippon Suisan Gakkaishi, 59, 1381-1388.
- 5) 猪上徳雄, 水上統太 (2014) : 乾燥品中に存在する水の運動性について, 函館短期大学紀要, 40, 13-19.
- 6) 上平恒, 逢坂 昭 (1989) : 「生体系の水」, pp.63-64, pp.112-118, 講談社, 東京.
- 7) 昌子 有, 佐伯宏樹 (1989) : 高圧処理による魚肉・畜肉の加工・保蔵, 「食品への高圧利用」(林 力丸編), pp.75-87, さんえい出版, 京都.