

# 乾燥過程中のスルメイカ筋肉中の水和水の挙動に及ぼす タンパク質特性の変化

藤田真由美\*・川合祐史\*・猪上徳雄

## Changes of Hydrated Water Caused by Protein Properties of Squid Muscle under Drying Process

Mayumi FUJITA\*, Yuji KAWAI\* and Norio INOUE

### はじめに

食品の食感に関わるテクスチャーはその食品の水の存在状態に大きく関わってくる。また、水はその食品の保藏性を大きく左右する。食品を劣化させる原因のひとつである微生物が、食品中の水を利用して発育・増殖するからである。食品を長期間保存するためには、微生物の増殖を抑制することである。そのために各種の食品原料に適した加工法が生み出され、冷蔵・冷凍技術が発展している現代でも、常温で保藏することに耐えうる様々な食品が開発され続けている。中でも乾燥による加工は、天日や冷風など自然条件を容易に利用できるため、紀元前から食品の貯蔵の目的で利用されてきた。しかし乾燥はタンパク質の変性や脂肪の酸化などの短所も伴う。したがって食品を乾燥する際には、その成分特性により最適な乾燥法を選択する必要がある。

常温で長期にわたって保存できる乾燥食品の一つとして、イカの乾製品である「するめ」があげられる。するめに関連しては、乾製品中に存在する水の運動性と水分量あるいは水分活性との関係<sup>1)</sup>、製造過程のあん蒸操作と多分子層収着水域の水和水の分布に関する研究<sup>2,3)</sup>がある。かまぼこの乾燥粉末の誘電特性から2種類の水和水の存在すること（单分子層収着水と多分子層収着水）およびタンパク質の特性の影響を受けていることが報告されている<sup>4)</sup>。また、冷凍すり身について約10~75%の水分範囲の加圧脱水過程での誘電緩和時間の不連続的な変動現象が報告されている<sup>5)</sup>。この現象は、タンパク質の分子間距離の接近による水分子の再配置による水の再構築が推定されているが、まだ証明されていない。

そこで本研究では、我が国の代表的な水産乾製品の一つである「するめ」をモデルとして、乾燥過程におけるスルメイカ外套膜（胴肉）中の水和水の存在形態および水和水分子の動き易さ（易動性）の変化を、誘電緩和時間（ $\tau$ ）を指標にして明らかにした。さらに、乾燥過程における試料タンパク質の変性が水和水の存在形態に及ぼす影響について検討した。

### 試料と方法

#### 1. 試料の調製

試料には船上で急速凍結したスルメイカ (*Todarodes pacificus*) を用いた。さい割して剥皮したスルメイカの胴肉外套筋）を恒温恒湿器（IG-42M、ヤマト科学）を使用して25および40°C、相対湿度60%で50時間まで送風乾燥を行った（それぞれN-25およびN-40とする。）。乾燥後、試料をラップで密閉して試料内部の水分を内部拡散させて均一化するために4°Cで一晩静置（あん蒸）した（Fig. 1）。

#### 2. 誘電特性の測定

調製した各乾燥試料は直径30 mmの円状に切り取り、誘電体損測定器（TR-10C、安藤電気）を使用して、30 Hz~3 MHzの周波数（f）で誘電率（ $\epsilon'$ ）と誘電損失（ $\epsilon''$ ）をそれぞれ測定した<sup>4)</sup>。log f -  $\epsilon''$  曲線から緩和周波数（ $f_\tau$ ）を求め、誘電緩和時間（ $\tau$ ）を算出した<sup>5)</sup>。

$\tau$  の値が大きいほど、水分子の動きは周りから抑制され、強い作用を受けていることを示す。

#### 3. 水分量および水分活性の測定

\* 北海道大学大学院水産科学研究院

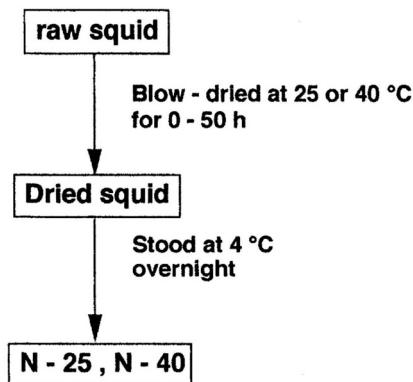
**Non-treated Squid**

Fig. 1. Preparation of dried squid samples.

各試料の水分量(%)は105°C常圧加熱乾燥法によって測定し、同時に乾量基準(無水物当たり)の水分量(g/g solid)も算出した<sup>5)</sup>。また、水分活性(Aw)はコンウェイユニットを用いる重量平衡法によって測定した<sup>1)</sup>。

## 4. タンパク質の自然蛍光の測定

調製した各試料を3.5×1.8 cmの大きさに切り取って固体試料ホルダーにセットし分光蛍光光度形(F-2000、日立)を用いて、励起波長288 nm、蛍光波長332 nmで試料表面のタンパク質に由来する蛍光強度を測定した。

## 5. 試料の可溶化率の測定

凍結保存(-70°C)されたスルメイカ外套筋乾燥試料を室温で自然解凍し、可溶化率の測定に供した。試料を細切し、各可溶化溶液に一夜浸漬して膨潤させ、3,000 rpmで1分間×3回ホモジナイズ(AM-3、日本精機)した。可溶化溶液と

しては、①0.6 M KCl-20 mM Tis-HCl緩衝液(pH7.5)、②0.6 M KCl-1.5 M尿素-20 mM Tis-HCl緩衝液(H7.5)、③0.6 M KCl-8 M尿素-20 mM Tis-HCl緩衝液(pH7.5)を用いた。乾燥度合により可溶化溶液に用いる試料の量を調節し(0.3~1.0 g精粹)、全体で10 mlになるようにした。ホモジナイザーで均質化しきれなかったものは、乳鉢ですりつぶし均質化した。これら試料ホモジネートを10,000×gで30分間遠心分離した。遠心前の試料液のタンパク質濃度に対する上清のタンパク質濃度の割合として可溶化率(%)を求めた。なお、タンパク質濃度は牛血清アルブミン(画分V、A-4503、Sigma)を標準としてBCA(ビシンコニン酸)法<sup>6)</sup>により測定した。

## 6. 乾燥速度の測定

スルメイカおよびそれぞれの前処理を施したスルメイカの外套筋を適当な正方形に切り取り、恒温恒湿器乾燥し、経時的に重量の測定を行った。乾燥限界に達した試料を庫内から取り出して水分を測定し、固体重量を求めた。それをもとに各時間における含水率(g/g solid)および乾燥速度(g/g/h)を算出した。

## 結果と考察

(1) 乾燥過程における試料の誘電緩和時間 $\tau$ の変化

厚さ6.2 mmのスルメイカ試料を送風乾燥したところ、乾燥の進行に伴い本来の透明感のある乳白色から赤茶色に変化した(Table 1)。試料が乾燥限界になるまでに徐々に厚みが減少して2.4 mmになり、硬くクリスピーナテクスチャーになった。0~50時間の乾燥後、スルメイカ筋肉中の水分子の存在状態の変化を調べるために、各試料中の水分子の $\tau$ を測定し、試料水分と $\tau$ の対数との関係をFig. 2および3に示した。

Table 1. Changes in appearance and texture of squid samples during the drying process

	Texture	Color	Thickness
N - 25, 40	raw ↓ crispy	milk white ↓ reddish brown	6.2 mm ↓ 2.4 mm

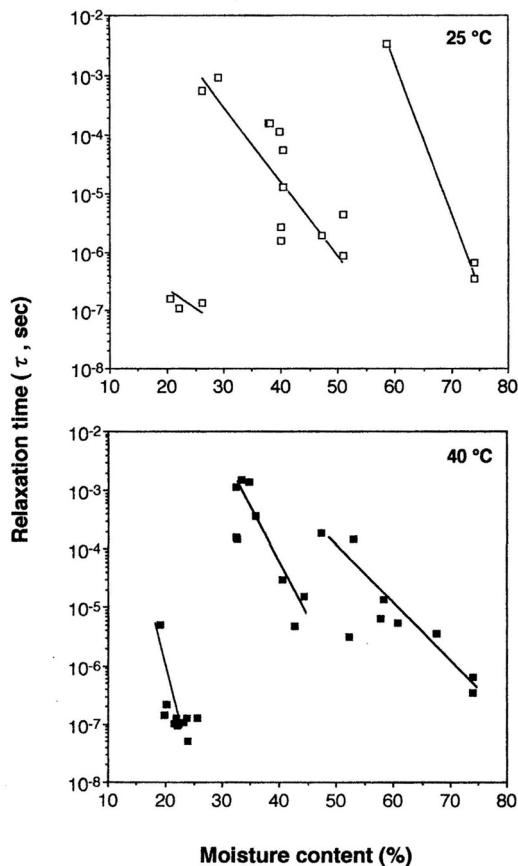


Fig. 2. Relationship between moisture content (%) and apparent relaxation time ( $\tau$ ) for squid dried at 25 and 40°C.

どちらの乾燥条件においても、水分量の減少に伴って不連続的に  $\tau$  の値の上昇と急落を繰り返した。未乾燥状態のスルメイカ外套筋の  $\tau$  の値が  $3.5 \times 10^{-7}$  秒であり、25°C送風乾燥試料 (N-25) では水分量58% (1.38 g/g solid) までにその値が  $3.3 \times 10^{-3}$  秒まで増大した。しかし乾燥が進行し水分量52~58% (1.08~1.38 g/g solid) で  $\tau$  値は  $8.5 \times 10^{-7}$  秒まで減少した。さらに乾燥が進んでいくと  $\tau$  の値は再び  $1.1 \times 10^{-3}$  秒まで増大し、水分量が約25% (0.33 g/g solid) 付近で再び減少した。

40°C送風乾燥試料 (N-40) では、乾燥することにより  $\tau$  が  $3.5 \times 10^{-7}$  秒から一時的に  $1.9 \times 10^{-4}$  秒まで増大した。水分量が44~47% (0.79~0.89 g/g solid) のとき  $4.8 \times 10^{-6}$  秒まで  $\tau$  の値が減少し

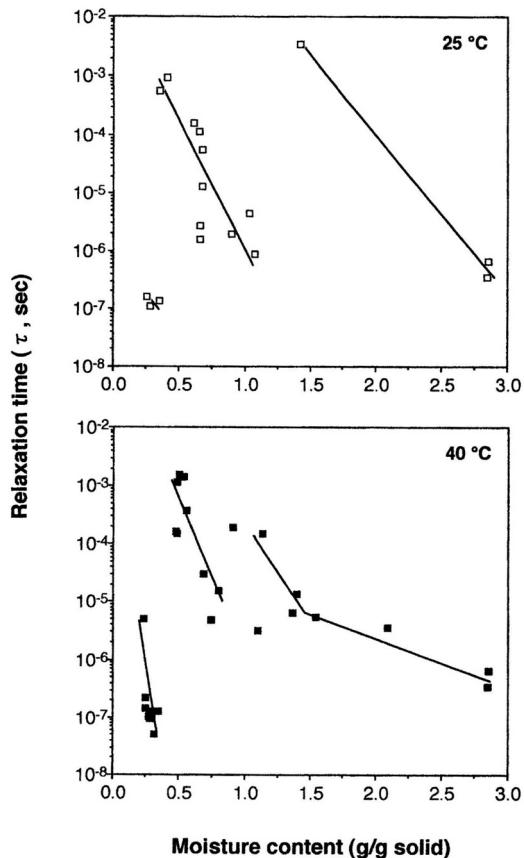


Fig. 3. Relationship between moisture content (g/g solid) and apparent relaxation time ( $\tau$ ) for squid dried at 25 and 40°C.

てその後再び増大し、水分量24~30% (0.32~0.43 g/g solid) のときに同じように急激に  $\tau$  の値が減少した。

N-25とN-40とを比較すると  $\tau$  の値が急激に減少する水分量が異なるが、これは乾燥速度の違いによるものであると思われる。また、水分活性と  $\log \tau$  の関係をみても水分- $\log \tau$  のときと同様に不連続な直線関係が得られた (Fig. 4)。

Cooke、Kuntz、上平が球状タンパク質の水和について3相モデルを提案し、タンパク質に接している水分子は  $>10^{-7}$  秒の緩和時間を持つと報告している<sup>7)</sup>。したがって、本実験で確認された水分子の  $\tau$  は  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  秒であるので、イカ肉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考えられる<sup>2,3)</sup>。

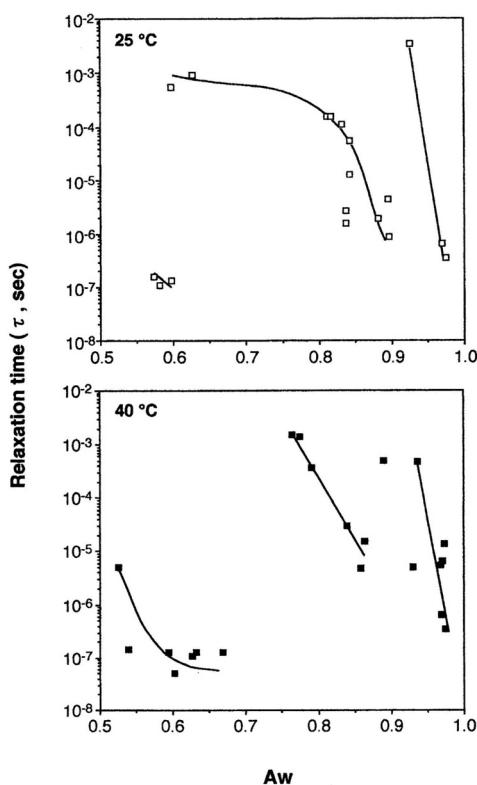


Fig. 4. Relationship between water activity ( $Aw$ ) and apparent relaxation time ( $\tau$ ) for squid dried at 25 and 40°C.

食品は電場におかれると食品中にランダムに存在している水分子が電場に配向し、電場からはずすと水分子は元のランダムな状態に戻るが、この水分子が元の状態に戻るまでに要する時間が誘電緩和時間  $\tau$  である。食品を乾燥させていくと、食品中に存在するタンパク質などから束縛を受けていない自由水は動き易いため、 $\tau$  は比較的短い、つまり易動性が高い。逆に、タンパク質などに結合している結合水は束縛を受けているため、易動性は比較的低い。つまり、一般的に考えると乾燥に伴って易動性の高い水の割合が低くなるので、 $\tau$  の値が長く（大きく）なる。

水上<sup>1)</sup>はかつお節、するめの粉末試料において、水分 $-log \tau$  の関係直線に屈曲点の存在を確認し、2種類の水の存在を確認している。しかし、本実験では水分の減少が進んでいるのにもかかわらず、再び易動性の高い（ $\tau$  が短い）水の出現が確認された。この現象は、スルメイカ特有のものではな

く、椎谷<sup>5)</sup>はスケトウダラ冷凍すり身の脱水過程における水分 $-log \tau$  の関係においても不連続な現象を報告している。

脱水はタンパク質の高次構造を破壊して変性を起こすため<sup>8)</sup>、このような不連続化現象は、水一タンパク質間の相互作用によるところが大きいと考えられ、乾燥（脱水）あるいはそれに伴うタンパク質の変性により、タンパク質周囲の水分子の存在が劇的に変化することに起因することが予想される。

## (2) 乾燥過程における試料表面のタンパク質疎水性の変化

誘電緩和時間  $\tau$  の変化から、乾燥によってタンパク質に変性が起こり、それが水分子の易動性に影響を及ぼす可能性が考えられたことから、試料の変性度合、特にタンパク質の疎水領域の乾燥による変化について検討した。試料全体の疎水性変化を明らかにするため、試料を粉碎せず固体状態のままで、試料表面の疎水性アミノ酸残基に由来する蛍光強度の測定を行った。

Fig. 5に示すように、どちらの乾燥温度条件においても、乾燥が進むにつれて試料表面の蛍光強度はある程度の増大と低下を繰り返しながら、徐々に増大し、疎水性アミノ酸残基の露出を伴う変性の進行が認められた。

N-25の乾燥過程では、含水率約1.22~1.86 g/g solid (水分量55~65%、以下同じ) で蛍光強度の増大が一時停滞し、それから含水率が約0.67 g/g solid (40%) に低下するまで蛍光強度の値が増大した。さらに乾燥が進むと含水率0.28~0.39 g/g solid (22~28%) 付近で増加していた蛍光強度の値がわずかに低下する傾向がみられた。乾燥過程で増加する誘電緩和時間  $\tau$  の値が急激に低下する含水率は1.08~1.38 g/g solid (52~58%) および約0.33 g/g solid (25%) であり (Fig. 2および3)、蛍光強度の様相が変化する点とほぼ一致している。

N-40の試料表面の蛍光強度は、N-25に比べて全体的にやや高い傾向にあったが、値が増大・低下する傾向は同じであり、含水率約1.00~1.50 g/g solid (50~60%) において蛍光強度の増大が停滞した。含水率0.96 g/g solid (49%) 以下になると再び増大し含水率約0.75 g/g solid (43%) で最大に達した。含水率が0.67 g/g solid (40%) に

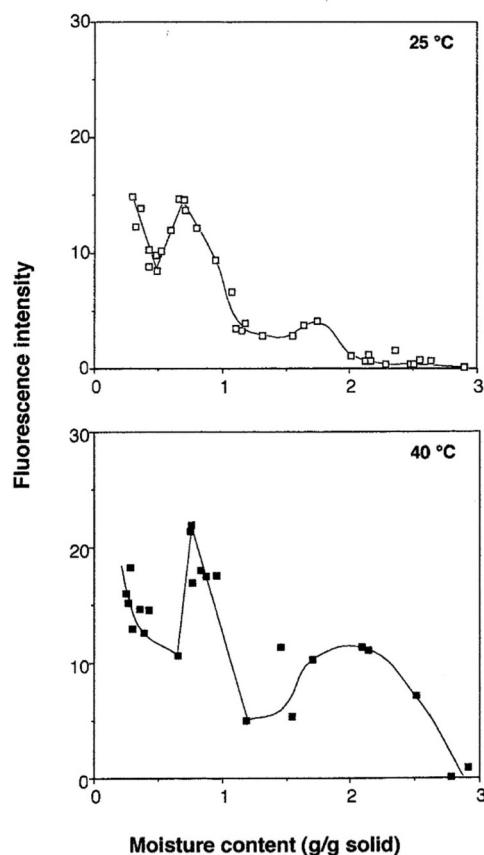


Fig. 5. Intrinsic fluorescence intensity of hydrophobic amino acid residue on surface of squid meat during the dehydration at 25 and 40°C.

Fluorescence intensity per 1% solid was represented with arbitrary unit.

なると蛍光強度は再度低下し、その後少しづつ増大した。

乾燥限界における蛍光強度を比較すると、N-40（水分量約20%、0.25 g/g solid）ではN-25の乾燥限界（水分量23%、0.30 g/g solid）のものより1.2%高かった。また、全体的に蛍光強度が40°C乾燥の方が高く、乾燥温度が高いと試料表面の疎水性が高くなり、タンパク質の変性が進むことが示唆された。

以上のように、N-40およびN-25試料において、 $\tau$ が急激に変化する水分域で蛍光強度にも明らかな変動が生じていた。このことから、タンパク質分子間の疎水性相互作用による凝集が $\tau$ 変動の要因の一つであるということが示唆された。

### (3) 乾燥過程における未処理試料中タンパク質の可溶化率の変化

前項では試料表面における疎水性アミノ酸残基の露出程度からタンパク質の疎水性変化について検討したが、さらに組織内部を含めた試料全体におけるタンパク質の変性度合を調べるために可溶化率の経時的変化を調べた。

スルメイカを25°Cおよび40°Cにおける送風乾燥の過程で経時的に取り出し、試料タンパク質の可溶化率の変化について、①0.6 M KCl-20 mM Tris-HCl、②0.6 M KCl-1.5 M尿素-20 mM Tris-HCl、③0.6 M KCl-8 M尿素-20 mM Tris-HClの三種類の緩衝液（いずれもpH 7.5）を可溶化溶液として用いた。可溶化溶液①～③が切断するとされる分子間の結合をTable 2に示した。

Table 2. Hypothetical cross-bridge cleaving properties of solubilizing reagents used in this study

Water	Non-specific association forces
0.6 M KCl	Ionic (electrostatic) bonds
1.5 M Urea	Hydrogen bonds
8 M Urea	Hydrogen bonds and non-polar (hydrophobic) bonds

可溶化溶液①～③に対する乾燥前の試料の溶解度（%）は、いずれも約72%であった。乾燥過程におけるN-40の溶解度の変化を経時的に調べたところ、乾燥が進むにつれて可溶化溶液①および②に対する溶解度は低下する傾向にあったが、可溶化溶液③に対する溶解度はほとんど低下しなかった。N-40の乾燥限界における可溶化率は、Fig. 6に示すように、①51%、②60%、③70%となり、可溶化溶液①に対する溶解度は21%、②に対しては12%減少した。Benjakulら<sup>9)</sup>は、水分18.64%の乾燥イカでは0.6M KClに対する溶解度が低いことを報告しており、本研究の結果と一致している。

この可溶化率はタンパク質の多量化を含む変性指標として利用されているものであり、Table 2に示したように、可溶化溶液②と①に対する溶解度の差が水素結合を反映し、③と②に対する溶解度差が疎水結合を反映している。したがって、40°C乾燥によって試料中のタンパク質間に水素結合と疎水結合の両者が増加することが示唆された。

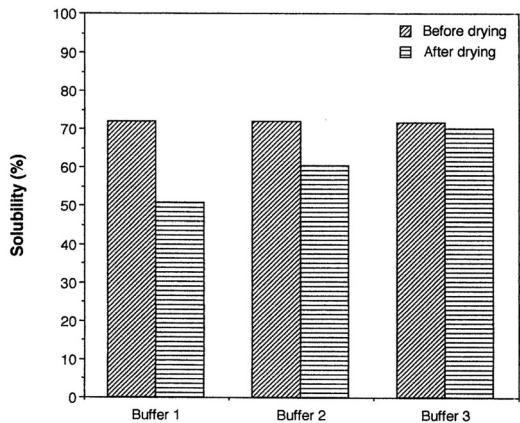


Fig. 6. Solubility of squid proteins against various solutions before and after the drying process at 40°C for 45 h.

Buffer 1: 0.6 M KCl–20 mM Tris-HCl (pH 7.5)

Buffer 2: 0.6M KCl - 1.5M Urea–20 mM Tris-HCl (pH 7.5)

Buffer 3: 0.6 M KCl - 8 M Urea–20 mM Tris-HCl (pH 7.5)

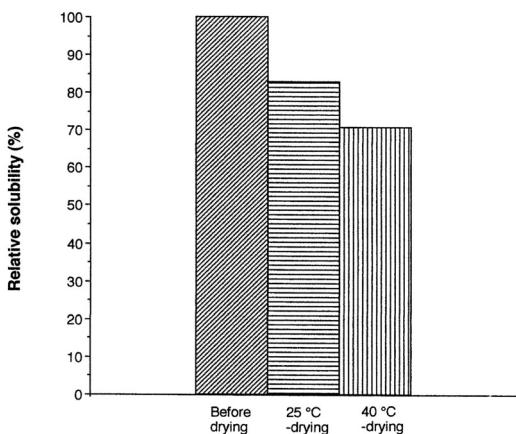


Fig. 8. Relative solubility of squid proteins against buffer 1 before and after the drying process at 25 and 40°C.

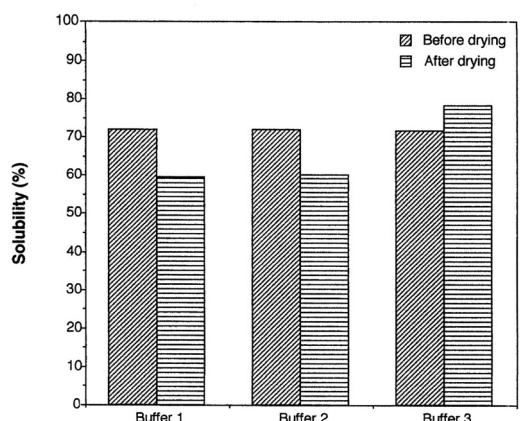


Fig. 7. Solubility of squid proteins against various solutions before and after the drying process at 25°C for 50 h.

Buffer 1: 0.6 M KCl–20 mM Tris-HCl (pH 7.5)

Buffer 2: 0.6M KCl - 1.5M Urea–20 mM Tris-HCl (pH 7.5)

Buffer 3: 0.6 M KCl - 8 M Urea–20 mM Tris-HCl (pH 7.5)

一方、N-25では、N-40に比べて乾燥前・乾燥後の可溶化率に大きな変化がみられず、乾燥期間を通して全体的に高い可溶化率を維持していた。可溶化溶液①～③に対する乾燥限界における溶解度(%)はFig. 7に示すように、③に対する溶解度は低下せず、①、②に対してはそれぞれ①13%、②12%減少した。この溶解性は乾燥過程における疎水結合の増加を反映するものと考えられる。

未乾燥試料の①に対する可溶化率を100%としたとき、乾燥後の可溶化率はそれぞれN-40が71%、N-25は83%であり (Fig. 8)、N-25はN-40に比べて、乾燥によるタンパク質の変性程度は低い。したがって、N-25の乾燥過程における分子の易動性変化に対して、タンパク質の変性凝集の寄与はN-40の場合より小さいことが示唆された。

#### (4) 乾燥過程における未処理試料の乾燥特性

食品を乾燥するに当たっては、乾燥温度と乾燥速度が食品中の水分やタンパク質の変化に大きな影響をおよぼす因子のひとつであると考えられる。そこでスルメイカの乾燥速度と誘電緩和時間の変化の関係について検討した。

Fig. 9に試料の水分と乾燥速度との関係を示した。25°Cと40°Cの両乾燥条件において恒率乾燥期間および二段階の減率乾燥期間の存在が確認された。イカは多孔質ではないが、このような傾向は

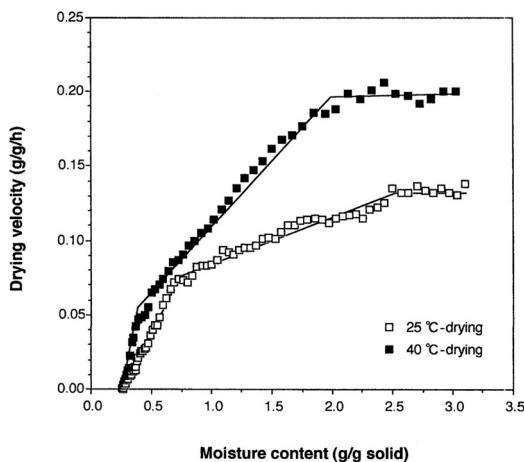


Fig. 9. Drying characteristic curves of non-treated squid meat during the drying process at 25 and 40°C.

凍り豆腐などの多孔質の食品に多いといわれている。石鹼やゼラチンゲルなどの均質物質は恒率乾燥期間を欠き、減率乾燥期間だけが存在することが知られている<sup>10)</sup>。また同じ水産物でも、進藤ら<sup>11)</sup>はティラピアすり身の脱水過程において恒率乾燥期間が存在せず、二段階の減率乾燥期間だけが存在することを指摘している。

N-25の恒率乾燥期間は、含水率が2.53~3.12 g/g solidの範囲に相当し、平均乾燥速度は0.13 g/g/hであった。含水率が2.53 g/g solid（限界含水率）になると減率乾燥期間に入り、乾燥速度は徐々に小さくなっていた。水分量が0.729 g/g solidまで減少すると乾燥速度は0.07 g/g/hまで落ち、ここで第二段減率乾燥期間に入った。ここから水分の出入りが平衡になるまで第一段減率乾燥期間に比べ急激に速度が低下した。平衡含水率は0.26 g/g solidであった。

N-40の恒率乾燥期間は、含水率2.03~3.12 g/g solidの範囲に相当し、平均乾燥速度は0.2 g/g/hであった。乾燥速度はN-25に比べ約1.5倍であり、これは乾燥温度の高さによるものであると思われる。N-40の限界含水率が2.03 g/g solidであり、その後急激に乾燥速度が低下し始めた。含水率が0.41 g/g solid、乾燥速度が0.05 g/g/hまで低下した時点で第二段乾燥速度に入り、さらに急激に乾燥速度が低下した。平衡含水率は0.26 g/g solidであり、N-25とほぼ同じであった。N-

40はN-25と比較すると同じ含水率のときの乾燥速度が常にN-25より上回っており（Fig. 9）、水分が平衡に達する時間も早かった（Fig. 10）。40°Cという乾燥温度ではそれほど目立った上乾きも起きておらず、25°Cより効率的な乾燥が行えると思われる。

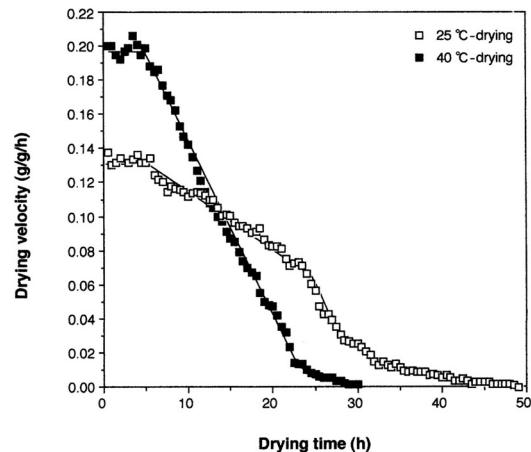


Fig. 10. Time course of drying velocity of non-treated squid meat during the drying process at 25 and 40°C.

誘電緩和時間  $\tau$  が急激な低下をみせた含水率は、N-25では1.08~1.38 g/g solidおよび0.33 g/g solidであり、含水率-乾燥速度の関係で屈曲点がみられた水分量2.53 g/g solidおよび0.729 g/g solidとは一致しなかった。またN-40も同様に  $\tau$  の値が急激に低下した含水率が0.79~0.89 g/g solidおよび0.32~0.43 g/g solidであり、含水率-乾燥速度の関係で屈曲点がみられた含水率は2.03 g/g solidおよび0.41 g/g solidとはあまり一致していないかった。恒率乾燥期間では、食品の受熱量がすべて水分の蒸発に費やされるため食品温度は一定であり、その表面での水分蒸発量と食品内部から表面へ移動する水分量が平衡状態にある。減率乾燥期間になると食品内部から表面へ移動する水分量が減少し、食品表面の含水率が低下して、受熱量の一部が食品温度の上昇に費やされるようになる。恒率乾燥期間から減率乾燥期間へ移行する時点の含水率が限界含水率であり、試料の受熱量が水分蒸発に使える期間から試料自身の品温を上げるのに費やされる期間への移行点である。した

がってタンパク質の熱変性は減率乾燥期間において促進されると考えられる。すなわち、乾燥過程において $\tau$ の値が上昇し急激に低下に転じる点は、恒率乾燥期間→第一段減率乾燥期間および第一段減率乾燥期間→第二段減率乾燥期間と移行する点

とは無関係であり、これらの乾燥様式を通してタンパク質分子同士の接近またはタンパク質分子同士の変性凝集が生じることに起因するものと考えられる。

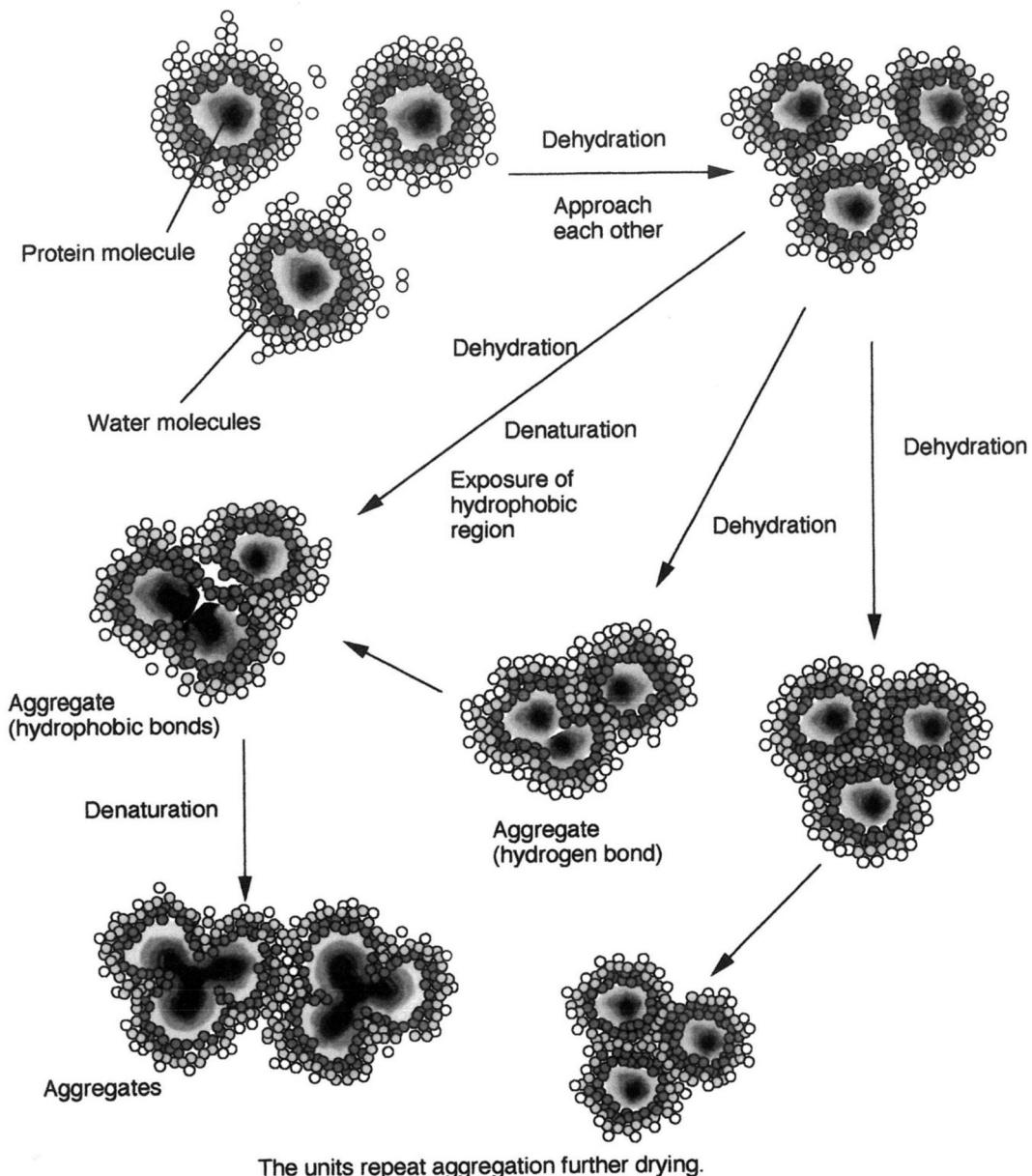


Fig. 11. Predicted models of rearrangement of water molecules surrounding protein during the dehydration.

### (5) 乾燥過程における未処理試料の水分子の存在形態の変化

前項までは、乾燥過程における未処理イカ肉中の水分子の易動性変化およびタンパク質の物理化学的変化について検討してきた。その結果、乾燥度の上昇に伴う水分子の自由度の低下という一般的な規則性に反して、乾燥が進行したイカ肉中の水分子においても高い易動性が見うけられることがあった。この $\tau$ の不連続的な現象について、乾燥に伴うイカ肉タンパク質の疎水性の変動および可溶化溶液に対する溶解度の低下から、Fig. 11のように乾燥過程におけるイカ肉中の水分子の存在状態の変化を推察した。

試料の水分量が比較的多い場合、乾燥とともに易動性の高い水を取り除かれていくことにより、相対的に易動性の低い水の割合が高くなり、 $\tau$ の値は増大する。その後、試料の水分量がさらに減少すると $\tau$ の値が急激に低下する現象は、乾燥によってタンパク質の周りの水の存在状態が激変したことを反映していると考えられる。

(2) の試料表面のタンパク質疎水性の変化および(3)のタンパク質の可溶化率の変化の結果より、N-40、N-25試料とも乾燥によってある程度タンパク質の変性が進行したことが明らかである。よって、乾燥により水を取り除かれることに伴ってタンパク質分子が接近し、さらに乾燥温度下における熱変性によって疎水領域が露出し、その分子間に疎水結合が形成されることによって凝集が促進されるために見かけの分子界面表面積が減少し、残存する水分子がタンパク質分子凝集体の周囲に再分布したものと考えられる。N-25は、乾燥による変性がN-40ほど進行していないと考えられた。一方、N-40においては、乾燥によって分子間水素結合の増加もみられ、それがタンパク質分子凝集体形成促進に関わっていると考えられた。

### まとめ

本研究では水産乾製品で代表的な「するめ」をモデル食品として想定し、乾燥過程にスルメイカ胴肉中に存在する水分子の誘電緩和時間( $\tau$ )の変化を調べ、乾燥中に起こると思われるタンパク質の変性との関わりを明らかにすることを目的として行った。

1. 未処理のスルメイカ外套筋を25°Cおよび40°C

の送風乾燥に供し、 $\tau$ を求めたところ、乾燥度の上昇に伴い $\tau$ の値が増大と減少を繰り返す現象が認められた。

2. 乾燥過程における試料タンパク質の物理化学的状態変化(疎水性および可溶化率)を調べたところ、 $\tau$ が急激に低下した水分域において試料表面の疎水性に変化があった。
3. また、試料の内部組織を含めた変性の指標として可溶化率を求めた。その変化から、乾燥によってタンパク質分子間の水素結合と疎水結合が増加していることが明らかになった。25°C乾燥では40°C乾燥よりも可溶化率は低下しなかった。
4. 40°C乾燥では、乾燥によってタンパク質分子が接近し、水素結合がタンパク質分子間に形成されること、さらに乾燥温度下における熱変性によって疎水領域が露出し、その分子間に疎水結合が形成されることにより凝集して、見かけ上表面積が小さくなったタンパク質分子の周囲に残存する水が再分布したことが示唆された。
5. 25°C乾燥は比較的低温であり、可溶化率の以下の程度も40°C乾燥に比べて小さいが、同様の $\tau$ の不連続化現象が観察されており、この現象に対してはタンパク質変性が必須ではないか、あるいはタンパク質変性は必要だがその程度には影響されない、ということが考えられた。
6. 以上より、スルメイカの乾燥過程において特定の水分域で水分子の易動性変化の不連続性は、タンパク質を取りまく水分子配列の再配置が起こることに起因し、乾燥過程における試料の脱水と収縮によって相対的にタンパク質の密度が高くなつて、タンパク質分子同士が接近して集合体を形成し、水分子が配置されるみかけの分子界面表面積が減少することが大きな要因となることが判明した。
7. さらに、40°C乾燥のようにタンパク質の変性によって疎水結合、水素結合等が形成される場合には、分子間相互作用が強化されることにより、タンパク質分子の凝集が促進されることも強く関わっていることを明らかにした。

### 引用文献

- 1) 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.

- 2) 小辻一幸, 猪上徳雄, 川合祐史 (2017) : イカ胴肉乾燥品中の水和水の挙動 (1) あん蒸操作について, 函館短期大学紀要, 43, 9-16.
- 3) 小辻一幸, 猪上徳雄, 川合祐史 (2018) : イカ胴肉乾燥品中の水和水の挙動 (2) 煮熟とあん蒸処理の影響について, 函館短期大学紀要, 44, 1-7.
- 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) 椎谷美佳, 川合祐史, 猪上徳雄 (2020) : 加圧脱水すり身の水和水の誘電特性, 函館短期大学紀要, 47, 19-25.
- 6) P. K. Smith, R. I. Krohn, G. T. Henmanson, A. K. Mallia, F. H. Bartner, M. D. Prevenzano, E. K. Fujimoto, N. M. Goeke, B. J. Olson, and D. C. Klenk (1985) : Measurement of protein using bicinchoninic acid. *Anal. Biochem.*, 150, 76-85.
- 7) 上平恒, 逢坂昭 (1989) : 生体高分子の水和. 「生体系の水」講談社, 東京, pp105-132.
- 8) 鈴木たね子 (1973) : 水産食品中の水一核磁気共鳴 (NMR) による測定ー. 「食品の水一水分活性と水の挙動」(日本水産学会編) 恒星社厚生閣, 東京, pp25-37.
- 9) S. Benjakul, W. Vesessanguan, M. Tanaka, S. Ishizaki, A. Taluengphol, and U. Chichanan (2000) : Physicochemical and textural properties of dried squid as affected by alkaline treatments. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 2142-2148.
- 10) 千葉英雄, 橋爪斌, 板倉辰六郎, 清田久輝 (1970) : 食品工学実験所 (京都大学農学部食品工学教室編) 下巻, 養賢堂, 東京, pp617-622.
- 11) 進藤穰, 上新学, 御木英昌 (2000) : 魚肉すり身中の勝原纖維タンパク質の変性と限界含水率との関係. 日本水産学会誌, 66, 726-730.