

## スケトウダラ卵由来の水溶性タンパク質を利用した 可食性フィルムの調製

谷口成紀<sup>†</sup>, 藤中愛恵, 吉田遥香, 山崎遼太郎, 大久保誠, 前田俊道

### Preparation of edible films from water-soluble proteins extracted from Walleye Pollack roe

Shigenori Yaguchi, Megumi Fujinaka, Haruka Yoshida, Ryoutarou Yamazaki,  
Makoto Ohkubo and Toshimichi Maeda

**Abstract** : Mentaiko, a seasoned cod roe, is one of the main food products in produced from the ovary of Walleye Pollock in Japan. Walleye Pollock roe is predominantly used in the preparation of Mentaiko, with limited other applications. This study showed the processing procedure for an edible film from the Walleye Pollock roe. A few conditions were identified wherein the film could be prepared during processing of the roe. In the first step, water-soluble proteins were extracted from roe samples employing a pH 12.0 phosphate buffer. The pH of this mixture was subsequently adjusted to pH 6.0, mixed with 1.0% transglutaminase and heated at 70°C for 20 min. Finally, the product was dried in silicon cases suitable for the preparation of edible films. Evaluation of the dried film indicated some improvement in terms of flexibility compared to similarly produced films. During the evaluation of various film-forming solutions, an increase in the amount of surface hydrophobic groups and/or surface sulfhydryl groups was associated with an increased film production. We showed that the edible film can be produced from the proteins of Walleye Pollock roe.

**Key words** : Alaska pollock, *Theragra chalcogramma*, food processing, roe, edible film

## 緒言

スケトウダラ卵巣は調味・加工され、たらこや明太子などとして利用されており、明太子は山口県や福岡県を中心とした地域における重要な水産加工品の一つである。しかしながら、明太子の生産量は減少傾向にあるとともに、贈答用の消費が減少し、‘切れ子’などに代表される価格の安い製品の消費が増加したことで、1世帯当たりの購入金額も減少傾向にある。各メーカーは従来の明太子をさらに加工した製品を販売するなどして消費の拡大へ向けた取り組みを模索している。明太子の製造において、選別・洗浄された原料卵は塩水漬けおよび調味料漬けにより粒の張ったプチプチとした食感を持つ明太子に加工される。この際、加工後の漬け汁には卵由来の水溶性と塩溶性タンパク質が

含まれており、廃棄するための排水処理に多くの経費が必要となっている。

可食性フィルムは糖類やタンパク質を主原料とした薄膜で、食品に対して水蒸気や香気などの透過あるいは各種成分の移動を抑制することで食品の品質を維持し、さらには食品のテクスチャーや保存性を向上させるために利用されるプラスチック製包材の代替品である<sup>1)</sup>。可食性フィルムは包装材としての役割だけではなく、食品自体の成分として食べられるため、環境汚染をもたらすことは無く、また、抗酸化剤や抗菌剤などの添加物を加えた場合には、脂質酸化や微生物および腐敗などによる食品劣化を防止でき、食品の貯蔵寿命を延長することができる。可食性フィルムは主成分としてタンパク質、多糖類、脂質などの自然生体ポリマーが利用され、その他の成分としてソルビトールやグ

リセリンなどの可食性の可塑剤が用いられている<sup>1)</sup>。タンパク質は自然界に大量に存在し、それ自体がフィルム形成能と栄養価を持つことから、大豆タンパク質<sup>2)</sup>やホエータンパク質<sup>3)</sup>、魚類の筋原線維タンパク質<sup>4)</sup>など広く研究されている。魚類のタンパク質では筋原線維タンパク質を調製したフィルムに関する研究が多く<sup>5-7)</sup>、魚卵に含まれるタンパク質を用いた研究はほとんどみられない。

魚卵には卵黄として胚発生に必要な栄養があらかじめ蓄積されており、その主な成分は卵黄タンパク質である。卵黄タンパク質はその前駆体であるピテロジェニンとして成熟期の雌の肝臓で合成され、血液によって卵巣に運ばれて卵母細胞に取り込まれて卵黄タンパク質として蓄積するとされている<sup>8)</sup>。明太子加工に利用されるスケトウダラ卵巣は、放卵を迎えるより前の成熟段階のもので、水分は66~73%程度、真子(熟卵、完熟子、成子ともいう)と呼ばれるものが良いとされ<sup>9)</sup>、食品加工原料としてよく利用される。放卵期である最終成熟期になると卵黄タンパク質は一部のタンパク質を除き分解され遊離アミノ酸に変化してしまうと報告されているが<sup>10)</sup>、最終成熟期より前の卵巣である真子には十分な量の卵黄タンパク質が蓄積していると考えられる。そこで本研究では、スケトウダラ卵の新しい利用方法として、明太子加工に利用される卵に含まれるタンパク質に着目し、タンパク質資源の有効利用を目的とした可食性フィルム食品の作製条件とその性質を検討した。

## 材料および方法

### フィルム作製

下関市市内業者を通じて購入した冷凍スケトウダラ卵巣(真子, UniSea, Inc., アメリカ)を $-45^{\circ}\text{C}$ 設定の冷凍庫に保管し、 $4^{\circ}\text{C}$ で一晩解凍して使用した。卵巣膜を除いた卵をガラスホモジナイザーにより3倍量の0.1 Mリン酸緩衝液(pH 3.0, 6.0, 12.0のいずれか)とともにすりつぶして懸濁液を得た。懸濁液を遠心分離し(8,000×G, 10分間,  $4^{\circ}\text{C}$ )、上清を回収してタンパク質濃度をLowry法<sup>11)</sup>により測定し、これを卵抽出液とした。異なるpHの緩衝液で抽出した卵抽出液を塩酸(食品添加物, 高杉製薬株式会社)または水酸化ナトリウム(食品添加物, 和光純薬工業株式会社)を用いてpH 3.0から12.0に再調整した後、タンパク質の最終濃度が2.0%になるように、蒸留水と可塑剤を加えて液量を調整して、自転公転ミキサー(ARE-310, 株式会社シンキー)で攪拌(2,000 rpm, 3分間)・脱泡(2,200 rpm, 5

分間)したものをフィルム作製溶液とした。フィルム作製溶液を $70^{\circ}\text{C}$ に保った恒温水槽で20分間加熱し、氷中で冷却後、シリコン樹脂製容器(SF104CUBE,  $5\times 5\times 5$  cm)を高さ1 cmにした容器に4.0 g入れ、 $25^{\circ}\text{C}$ に設定した送風定温恒温機(DKM400, ヤマト科学株式会社)内にて約24時間乾燥させた。可塑剤としてトランスグルタミナーゼ(以下TGaseと略記; SOBOL株式会社製GアップK, 成分含量: トランスグルタミナーゼ1%, 乳酸カルシウム75%, デキストリンと植物油脂他24%)を加えた場合は、 $70^{\circ}\text{C}$ に加熱する前に $35^{\circ}\text{C}$ にて60分間酵素反応させた。

### フィルムの性状

シリコン樹脂製容器からフィルム状の乾燥物が得られた場合、四隅付近と中央付近の5か所の厚さを測定してその平均値を1枚のフィルムの厚さとし、同一条件で得られた3枚のフィルムの厚さを平均したものを各フィルム作製条件間で比較した。また、引っ張り強度測定、水への溶解性の測定、Perez-Mateosら<sup>12)</sup>の方法に従ってタンパク質変性剤溶液に対する溶解性の測定を行った。引っ張り強度は、得られたフィルムを $15\times 40$  mmに切り出し、平衡締め付けタイプ引張チャック(TJ-3305, 株式会社山電)に固定して、レオメーター(RE3005S, 株式会社山電)によりステージの移動速度を0.5 mm/secにして測定を行った。引っ張り強度(MPa)は引っ張り強度(N)を断面積( $\text{m}^2$ )で除して算出した。水への溶解性の測定は得られたフィルムの一辺が3 mm以下になるように細断して、秤量した15 mL遠沈管にフィルム0.4 gと蒸留水10 gを加えて精秤した。フィルム片が蒸留水中に漂う状態で振とう機により1分間に30往復の速度で24時間振とうした。その後、 $12,000\times G$ で10分間遠心し、上清を精秤したガラスろ紙(GA-55, アドバンテック東洋株式会社)でろ過し、沈殿とガラスろ紙を $105^{\circ}\text{C}$ に設定した送風定温恒温機で2日間乾燥させた。デシケーター内で放熱した後、ろ紙と沈殿の乾燥物重量を測定し、使用したフィルム重量との差から溶解量(g)と水への溶解率(溶解量/フィルム重量 $\times 100$  (%))を求めた。タンパク質変性剤溶液に対する溶解性の測定は、4種類のタンパク質変性剤溶液0.6 M NaCl (S1), 1.0 M尿素を含む0.6 M NaCl (S2), 8.0 M尿素を含む0.6 M NaCl (S3), 8.0 M尿素および0.5 M 2-メルカプトエタノールを含む0.6 M NaCl (S4)を調製し、細断したフィルム0.1 gとS1溶液を試験管に入れ、回転子で攪拌しながら $30^{\circ}\text{C}$ に設定した電気定温孵卵器(IC43, ヤマト科学株式会社)で24時間反応

させた。その後溶液を遠心分離し (9,000×G, 20分間, 15℃), 上清をS1溶解液とした。S2からS4溶液でも同様の作業により溶解液を得た。各溶解液のタンパク質濃度をLowry法により測定した。なお, S4溶液とS4溶解液はそれぞれ透析用チューブ (36/32, Visking Co.) に入れ, S3溶液により十分透析したものを測定に用いた。

### フィルム作製溶液中の表面SH基量と表面疎水性基量の測定

卵抽出液のpHを3.0から12.0に段階的に調整した溶液を用いて, 表面疎水性基量と表面SH基量の測定を行った。表面疎水性基量の測定はKato and Nakai<sup>13)</sup>の手法によるANS (8-anilino-1-naphthalene sulfonate) 蛍光測定法に準じて行った。すなわち, タンパク質濃度が0.01%になるよう蒸留水を加えて調整した各溶液4 mLに0.4 mLの0.04% ANS溶液を加えた。ANS溶液を加えて室温で15分間静置した後, 蛍光分光光度計 (FP-8200, 日本分光株式会社) を用いて, 励起波長365 nm, 蛍光波長470 nmでの蛍光強度を測定した。基準液としてpHを再調整する前のpH 6.0またはpH 12.0の卵抽出液のタンパク質濃度を0.01%に調整した溶液をそれぞれ用い, 同様に分析した際の蛍光強度を1とした場合の相対強度として表面疎水性基量を算出した。また, 表面SH基量の測定はHabeb<sup>14)</sup>の手法に従い, タンパク質濃度が0.05%になるよう蒸留水を加えて調整した各溶液5 mLを用いた。それに0.01 M 2-ニトロ安息香酸

を含む10 mMリン酸緩衝液 (pH 7.0) を0.033 mL加えて攪拌し, 水中で60分間反応させた。その後遠心分離 (1,700×G, 10分間, 4℃) により上清を回収し, 分光光度計 (UV-1800, 株式会社島津製作所) により412 nmの吸光度を測定した。モル吸光係数 $1.36 \times 10^4$  (M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) を用いてタンパク質1 mgあたりの表面SH基量を算出した。

### 結果および考察

#### フィルムの性状

各種フィルム作製溶液から得られた回収物の状態をTable 1とFig. 1に示した。pH 3.0の卵抽出液におけるタンパク質濃度は $1.1 \pm 0.3\%$ であり, 2%を超えることがなく, フィルム作製溶液を調整することができなかった。また, pH 6.0と12.0の卵抽出液からは十分なタンパク質濃度 (pH 6.0:  $3.1 \pm 1.1\%$ , pH 12.0:  $5.0 \pm 0.4\%$ ) が得られたが, それらのpHを3.5から5.6の範囲に調整すると溶液全体が白濁し, 多量の沈殿が生じてフィルム作製は不可能であった。これまでにIwataら<sup>15)</sup>は, 魚類の水溶性タンパク質を原料として可食性フィルム作製を行う際に, その等電点付近ではフィルム作製溶液に沈殿が生じてフィルム作製が不可能であることを報告しており, pHを4.0と5.0に調整した場合はスケトウダラ卵に含まれるタンパク質の等電点付近であるため沈殿が生じ, フィルム作製が不可能であったと考えられた。pH 6.0の卵抽出液をpH 3.0に調整した条件では,

**Table 1** Effect of extraction pH, adjustment pH and added transglutaminase of films prepared from Walleye pollack roe

Extraction pH 6			Extraction pH 12		
Adjustment pH	Transglutaminase*	State after drying	Adjustment pH	Transglutaminase*	State after drying
3	-	film-like	3	-	film-like
3	+	film-like	3	+	film-like
4	-	not salvaged	4	-	not salvaged
5	-	not salvaged	5	-	not salvaged
6	-	granular	6	-	small pieces
6	+	sticky	6	+	film-like
7	-	small pieces	7	-	sticky
7	+	small pieces	7	+	granular
8	-	small pieces	8	-	sticky
8	+	small pieces	8	+	sticky
9	-	small pieces	9	-	sticky
9	+	small pieces	9	+	sticky
10	-	small pieces	10	-	sticky
10	+	small pieces	10	+	sticky
11	-	small pieces	11	-	granular
11	+	small pieces	11	+	granular
12	-	granular	12	-	small pieces
12	+	sticky	12	+	small pieces

\* -, no addition; +, addition

TGase無添加区とTGase添加区で共にフィルム状の乾燥物を得た (Table 1)。また, pH 12.0の卵抽出液をpH 3.0に調整したTGase無添加区とTGase添加区, pH 6.0に調整したTGase添加区の五つの条件でフィルム状の乾燥物を得ることができた。得られたフィルム表面に塩の析出などは見られず, 表面はなめらかであった。これらの条件で得られたフィルムの厚さは, pH 6.0の卵抽出液から作製したもの

の方がpH 12.0の卵抽出液から得られたフィルムよりも厚い傾向にあった (Table 2)。また, フィルムの水への溶解性を調べたところ, pH 6.0の卵抽出液をpH 3.0に調整したTGase無添加区では溶解率が83.8%と水に溶けやすい性状であり, pH 12.0の卵抽出液をpH 6.0に調整しTGaseを添加した区では38.9%と溶けにくい性質を示した (Table 2)。

得られたフィルム状の回収物は破損しやすかったが, 一部の条件で作製したフィルムでは引っ張り強度の測定が可能であった (Table 2)。pH 12.0の卵抽出液をpH 6.0に調整しTGaseを添加した区のフィルムの引っ張り強度測定の結果, 引っ張り強度は $43.10 \times 10^{-3}$  MPa, 伸び率は8.48%であった。これはpH 6.0の卵抽出液をpH 3.0に調整した時に得られたフィルムとほぼ同程度の引っ張り強度であったが, 伸び率は2倍以上あり, より伸長性に富むフィルムであった。今回得られたフィルムは, クロカジキ水溶性タンパク質から調整した可食性フィルム (3.55 MPa, 40-75%)<sup>15)</sup>, 筋原線維タンパク質フィルム (17 MPa, 23%)<sup>9)</sup>などより低い物性値を示したことから, スケトウダラ卵から作製したフィルムは既存のタンパク質フィルムより脆く, 伸縮性に乏しいものであった。

タンパク質フィルムを作製する場合には, 水溶性タンパク質に代表される球形タンパク質を繊維状, 偽繊維状タンパク質に変換することが重要である。魚類水溶性タンパク質のフィルム化は, フィルム形成溶液に水溶性タンパク質が溶解し, 加熱やその他の要因で変性すること, さらに, フィルム形成溶液から水が蒸発することでタンパク質濃度が増加し, タンパク質分子間の相互作用により不溶化してフィルム状になると考えられている<sup>15)</sup>。そこで, フィルムタンパク質の結合様式を明らかにするために, 各種タンパク質変性剤溶液 (S1からS4溶液) に対するフィルムタンパク質の溶解率を測定した。S1溶液はフィルムタンパク質間のイオン結合を, S2溶液はイオン結合と水素結合を



**Fig. 1** Dried salvages of each film-forming condition from water-soluble protein of Walleye pollock roe. (1) Typical appearance of non-film like salvages. (2) Film-like salvages of each condition (extraction pH → adjusted pH + transglutaminase (TGase)). White bars showed 20 mm.

**Table 2** Effect of extraction pH, adjustment pH and added transglutaminase of film thickness, solubility in water, tensile strength, and tensile elongation of salvaged films

Extraction pH	Adjustment pH	Transglutaminase*	thickness** (mm)	solubility in water** (%)	tensile strength** (MPa)	tensile elongation** (%)
6	3	-	0.059±0.007ab	83.8±4.7a	0.043±0.024	3.18±0.67b
6	3	+	0.073±0.005a	57.5±3.8b	0.034±0.015	3.01±0.49b
12	3	-	0.038±0.002c	53.9±1.2b	ND	ND
12	3	+	0.043±0.006bc	60.8±1.5b	ND	ND
12	6	+	0.043±0.003bc	38.9±0.3c	0.043±0.006	8.48±0.97a

\* -, no addition; +, addition

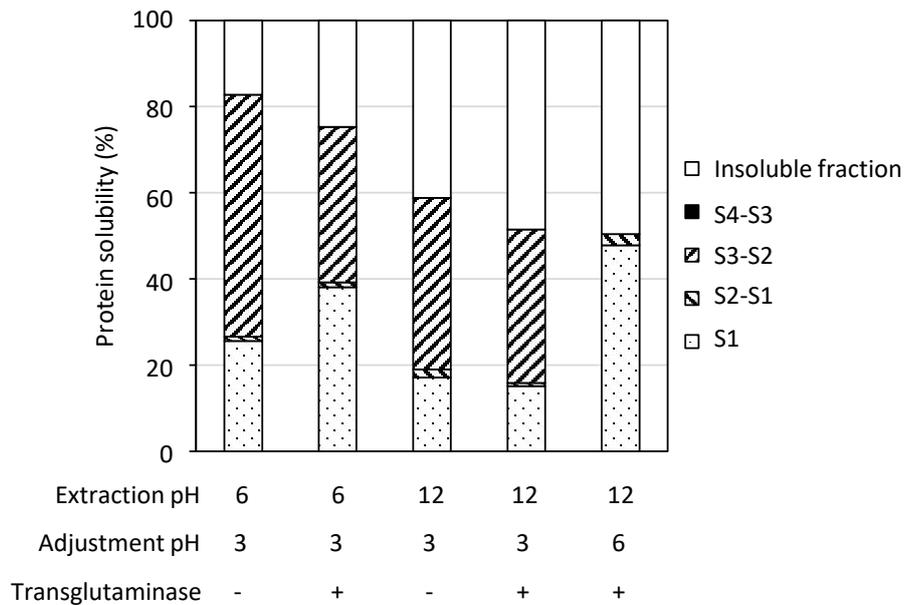
\*\*Means ± standard deviation, n=3. Values in the same column with different letters are significantly different ( $P < 0.05$ , Tukey's test). ND, not done.

切断するため、フィルム形成に關する水素結合はS2とS1に対するタンパク質溶解率の差 (S2-S1) により算出される。さらに疎水性結合までを切断するS3溶液に対する溶解率の差 (S3-S2) からフィルム形成に關する疎水性結合の割合が、(S4-S3) の値からジスルフィド結合の関与が求められる。S4溶液に溶解しない部分を不溶性画分とした。フィルム形成がみられた五つの条件でのタンパク質変性剤への溶解性を見ると (Fig. 2), いずれのフィルムもS4溶液への溶解率 (S4-S3) は非常に低く、フィルムが得られた条件に含まれるジスルフィド結合はごくわずかであると考えられた。フィルムができたのは全てpH 3.0またはpH 6.0に調整した酸性条件であり、酸性条件下ではSH基の反応性が低く<sup>16)</sup>、ジスルフィド結合は多く生成されなかったことが原因ではないかと考えられる。pH 6.0の卵抽出液をpH 3.0に調整した条件では不溶性画分は20%前後であり、また、S2溶液への溶解 (S2-S1) はほとんど見られなかった。この抽出と調整条件のTGase無添加区はS3溶液への溶解率 (S3-S2) がS1溶液への溶解率 (S1) の2.2倍であったが、TGase添加区はS1溶液とS3溶液への溶解率が同程度であった。pH 12.0の卵抽出液をpH 3.0に調整した場合はTGase無添加区、TGase添加区ともに不溶性画分が最も大きく、次いでS3の疎水性結合、S1のイオン結合の順であり、TGase無添加区とTGase添加区の間に大きな違いは見られ

なかった。一方、pH 12.0の卵抽出液をpH 6.0に調整してTGaseを添加した場合は、約半分は不溶性画分であり、残りの大部分をS1のイオン結合が占めていて、pHを3.0に調整して得られたその他のフィルムとは大きく異なっていた。使用したTGaseの至適pHは8.0付近であったが、pH 6.0でもその20~30%程度の活性がみられたことから (データ未発表), TGaseの働きによりタンパク質の架橋が促進され、不溶性画分の増加が起こり、他のフィルムより機械的性質が優れたフィルムが得られたものと考えられた。また、S3溶液への溶解性はpHを3.0に調整した酸性条件下では高いが、pH 6.0に調整した場合は低かった。翁ら<sup>17)</sup>は魚類すり身タンパク質から可食性フィルム作製を行い、フィルム形成には疎水性結合の関与する割合が高いが、特に酸性条件下ではフィルム形成溶液中のタンパク質の表面疎水性基量の増加に伴って、フィルム中の疎水性結合の割合も増加すると述べており、本研究で酸性に調整した条件でフィルムが得られた事にも関係しているものと考えられた。

**フィルム作製溶液中の表面疎水性基量と表面SH基量**

pH 6.0およびpH 12.0の卵抽出液を各pHに調整した条件でANS蛍光法により表面疎水性基量を測定したところ、どちらの卵抽出液でもpH 3.0に調整した時に最大値を示し

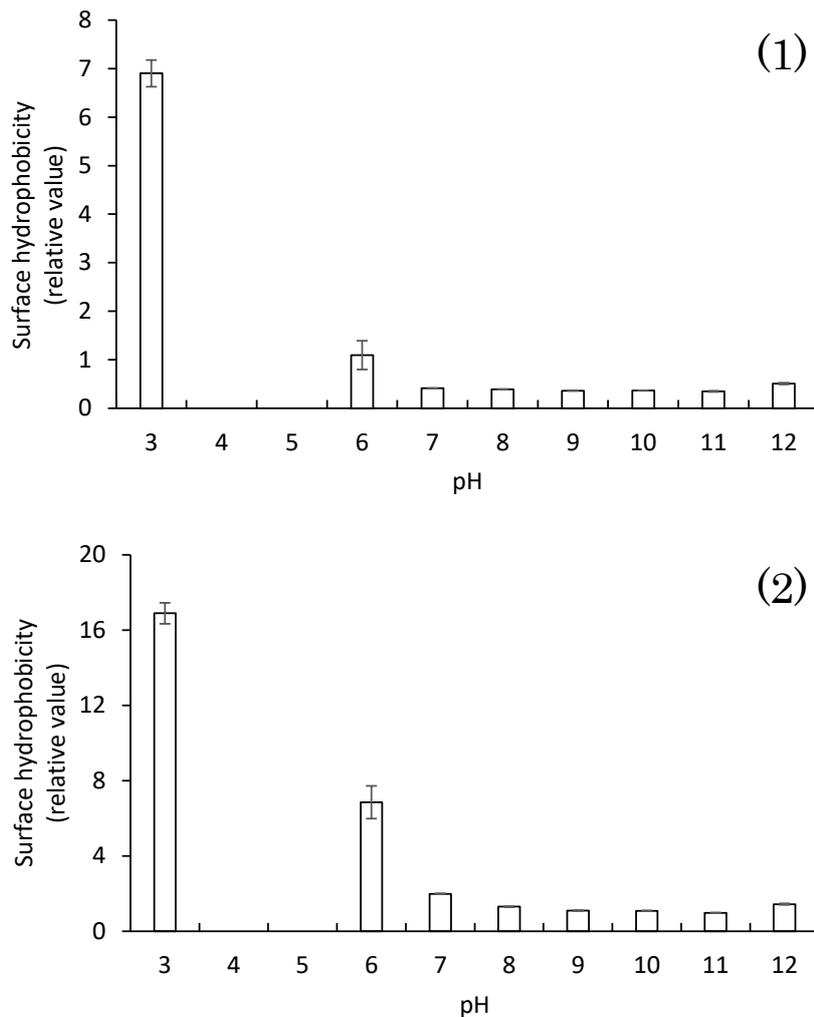


**Fig. 2** Protein solubility of edible films prepared from Walleye Pollock roe in various protein denaturant solutions. ' + ' and ' - ' show the transglutaminase addition or no addition in film-forming solutions, respectively. S1: 0.6 M NaCl, S2: 1.0 M Urea/0.6 M NaCl, S3: 8.0 M Urea/0.6 M NaCl, S4: 8.0 M Urea/0.5 M 2-mercaptoethanol/0.6 M NaCl.

た (Fig. 3)。このことから、フィルム内の疎水性結合の割合が高かったpHを3.0に調整した条件では、フィルム形成溶液において表面疎水性基を多く有しており、フィルム化の進行に伴って、疎水性結合が多く形成されたものと考えられた (Fig. 2)。どちらのpHで抽出した場合でもpH 6.0に調整した場合にやや高い表面疎水性基量を示していた。pH 6.0の卵抽出液をpH 6.0に調整した場合は卵抽出原液の1.1倍であったものの、pH 12.0の卵抽出液をpH 6.0に調整した場合は卵抽出原液の6.9倍となった。pH 12.0の卵抽出液からはpH 3.0と6.0に調整した両方の条件でフィルム状の回収物を得たため、pHの再調整による表面疎水性基量の増加がフィルム形成に重要な役割を果たしたものと考えられた。

次に、同様に測定したフィルム作製溶液中の表面SH基

量は、pH 6.0の卵抽出液ではpH 3.0に調整した時に最大となり、次いでpH 7.0, 6.0, 8.0の順で他より高い値を示した (Fig. 4)。また、pH 12.0の卵抽出液ではpH 6.0に調整した時に最大となっており、フィルム状の回収物が得られたほとんどの条件で高い表面SH基量が観察された。フィルムが得られた調整条件であるpH 3.0や6.0は、酸性プロテアーゼの至適pH 3.0付近や、一部魚種で報告されている卵内のカテプシンBの至適pH 5.5<sup>10)</sup>の付近であった。したがって、これらのpHに調整されたフィルム形成溶液中では、卵由来プロテアーゼの働きによりフィルム形成溶液中の水溶性タンパク質が低分子化を起し、タンパク質分子の露出面積が増加し、タンパク質内部の疎水性基とSH基がタンパク質分子表面に多く露出したのではないかと考えられる。その後のフィルム作製時の70℃での加熱を受けてプロテ



**Fig. 3** Effect of adjustment pH on surface hydrophobic group of the film-forming solutions with no transglutaminase prepared from two different buffer extractions (1) pH 6.0, (2) pH 12.0) of Walleye pollock roe.

アーゼは失活し、タンパク質分子の絡み合いが疎水性結合を介して進むことで、タンパク質ネットワークが形成され、フィルム状の回収物が得られたものと考えられた。また、pH 6.0の卵抽出液でpH 7.0と8.0に調整した際に高い表面SH基量がみられたが、これらの条件では表面疎水性基量は低かったことから、フィルム状の回収物を得るためには表面疎水性基量と表面SH基量が一定の水準まで増加する必要があると考えられた。Iwataら<sup>15)</sup>は、魚肉のすり身を使った可食性フィルム作製において、表面疎水性基量はフィルム作製液のpHと加熱する時間によって変化し、70℃のpH 4と10のフィルム作製溶液では加熱開始から3分または5分間で最大となり、その後の加熱により徐々に減少していくことを報告している。さらに同報告には、表面SH基量はpH 10のフィルム作製液では3分間までは70℃の

加熱により著しく上昇するがその後はやや減少していくこと、pH 4では加熱によりあまり変化しないこと、および、pH 12では0分間加熱時間が最大で、3分間以降はやや減少したまま保たれることも報告している。このことから、本研究で行った70℃20分間の加熱条件を変更することで、フィルム状の回収物が得られなかったpHに調整したフィルム作製溶液においても、表面疎水性基量および表面SH基量を増加させ、結果的にフィルム状の回収物を得られる可能性があることが示唆された。しかしながら、pH 12.0の卵抽出液をpH 6.0に調整したTGase無添加区ではフィルムを得られず、TGase添加区でのみフィルムを得られたことから、フィルム作製溶液において表面疎水性基量および表面SH基量の増加が起こることだけではフィルム形成に十分な条件とは言えない可能性が残された。すなわち、TGase

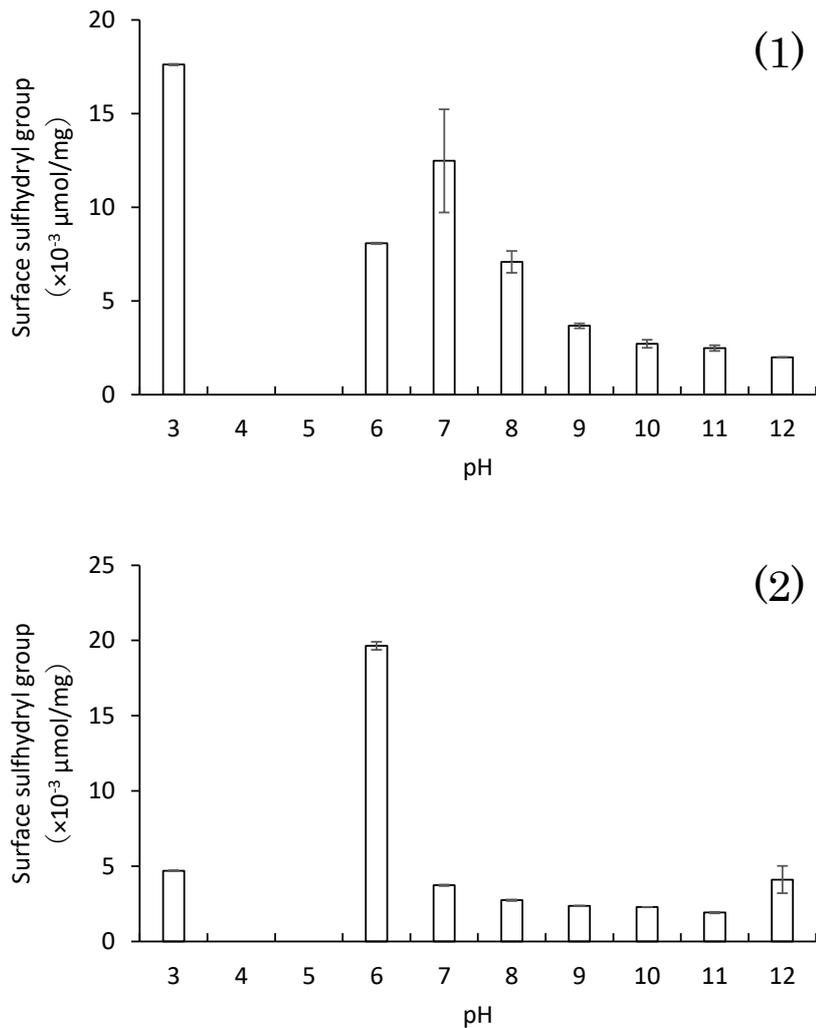


Fig. 4 Effect of adjustment pH on surface sulfhydryl group of the film-forming solutions with no transglutaminase prepared from two different buffer extractions ((1) pH 6.0, (2)pH 12.0) of Walleye pollock roe.

の働きによりフィルム作製溶液中のタンパク質の架橋形成が促進されることで安定したフィルム形成が可能になると考えられる。

本研究では、スケトウダラ卵をpH 12.0で抽出し、その抽出液をpH 6.0に調製してTGaseを添加したものがフィルムとして最も好ましい性質であった。しかしながら、その条件で作製したものを含めて本研究で得られたフィルムはいずれも機械的性質にすぐれなかったが、魚類水溶性タンパク質から作製した可食性フィルムにおいて、可塑剤としてグリセロールとポリエチレングリコールを加えた場合<sup>18)</sup>やラウリン酸やリノール酸をはじめとした各種脂質を加えた場合<sup>19)</sup>、引っ張り強度や引張伸び率およびその他の性質が改善したという報告がある。そのため、スケトウダラ卵由来の可食性フィルムにおいても、新たに可塑剤を添加することで破れにくい性質に改善する事ができるのではないかと考えられる。また、たらこや明太子などとして利用されるスケトウダラ卵巣とは異なり、マグロ類やブリ類など卵巣の利用が積極的に行われていない魚種も多く、本研究の知見を基にこれらの卵巣由来タンパク質のフィルム化技術を構築することができれば、未利用資源の有効利用が可能になると思われる。

明太子を食した時に、卵巣膜は口の中で溶けることは無く、容易にかみ切ることができない場合もあり、口の中に異物感を残すことがある。スケトウダラ卵から得られたフィルムは一定の範囲で水への溶解性を持っていたことから、口に含んだ際の異物感は、スケトウダラの卵巣膜よりは少ないものと考えられる。本研究で得られたフィルムを卵巣膜の代用として袋状に成型し、中に調味した卵を入れた疑似卵巣を作ることができたら、容易に歯で噛み切ることができ、また、口の中である程度溶ける疑似卵巣膜フィルムとして利用価値があると考えられる。そのためには、袋状に成型するためのシール性をはじめとした種々のフィルム特性のさらなる研究が必要である。

下関市内の明太子加工業者から、ある一日の明太子製造に使用した調味残液（漬け汁）を譲り受けて、そこに含まれる水溶性タンパク質濃度と塩濃度を測定したところ、それぞれ1.9%と8.1%であった（データ未発表）。この調味残液に含まれるタンパク質はスケトウダラ卵内のタンパク質が明太子加工時の漬け汁に流出したものであると考えられる。排水として処理される漬け汁であるが、一定量の卵由来タンパク質を含むため可食性フィルム作製の原材料に使える可能性がある。そのためには、漬け汁に含まれる食塩

や食品添加物の影響やタンパク質の濃縮を検討する必要があるため、今後、明太子加工時に生じる漬け汁を可食性フィルム作製の原料に使用するための条件についても検討を行っていきたい。

## 引用文献

- 1) Krochta JM, Mulder-Johnston CD: Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol*, **51**, 61-74 (1997)
- 2) Soliman EA, Tawfik MS, El-Sayed H, Moharram YG: Preparation and characterization of soy protein based edible/biodegradable films. *Am J Food Technol*, **2**, 462-476 (2007)
- 3) Gounga ME, Xu SY, Wang Z: Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. *J Food Eng*, **83**, 521-530 (2007)
- 4) Okamoto S: Factors affecting protein film formation. *Cereal Foods World*, **23**, 256-262 (1978)
- 5) Gontard N, Thibault R, Cuq B, Guilbert S: Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J Agric Food Chem*, **44**, 1064-1069 (1996)
- 6) Cuq B, Aymard C, Cuq JL, Guilbert S: Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. *J Food Sci*, **60**, 1369-1374 (1995)
- 7) Sobral PJA, Monterrey QES, Habitante AMQB: Glass transition study of Nile Tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. *J Therm Anal Calorim*, **67**, 499-504 (2002)
- 8) Wallace RA: Vitellogenesis and oocyte growth in nonmammalian vertebrates. In: Browder LW (ed) "Oogenesis" Vol. 1. Plenum Press, New York, 127-177 (1985)
- 9) 今西一・中谷光男：明太子開発史－そのルーツを探る－. 株式会社成山堂書店, 東京 (2008)
- 10) 松原孝博・大久保信幸・澤口小有美・玄浩一郎：魚類における卵黄の蓄積・分解・利用機構の解明. 水研センター研報, **24**, 91-97 (2008)
- 11) Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ.

- Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J Biol Chem.* **193**, 265-275 (1951)
- 12) Perez-Mateos M, Lorenzo H, Montero P, Borderias AJ: Rheological and biochemical characteristics of high-pressure and heat induced gels from blue whiting (*Micromesistius poutassou*) muscle proteins. *J Agric Food Chem*, **45**, 44-49 (1997)
- 13) Kato A, Nakai S: Hydrophobicity determined by a fluorescence probe method and its correlation with surface properties of proteins, *Biochim Biophys Acta - Protein Structure*, **624**, 13-20 (1980)
- 14) Habeeb AFSA: Reaction of protein sulfhydryl groups with Ellman's reagent, *Method Enzym*, **25**, 457-464 (1972)
- 15) Iwata K, Ishizaki S, Handa A, Tanaka M: Preparation and characterization of edible films from fish water-soluble proteins. *Fish Sci*, **66**, 372-378 (2000)
- 16) Wada R, Fujita Y, Kitabatake N: Effects of heating at neutral and acid pH on the structure of  $\beta$ -lactoglobulin A revealed by differential scanning calorimetry and circular dichroism spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1760**, 841-847 (2006)
- 17) 翁武銀: 可食性すり身フィルムの開発に関する研究. 東京海洋大学大学院博士論文 (2008)
- 18) Tanaka M, Iwata K, Sanguandeeikul R, Handa A, Ishizaki S: Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water-soluble proteins. *Fish Sci*, **67**, 346-351 (2001)
- 19) Tanaka M, Ishizaki S, Suzuki T, Takai R: Water vapor permeability of edible films prepared from fish water soluble proteins as affected by lipid type. *J Tokyo Univ Fish*, **87**, 31-37 (2001)