

魚肉ミオシン・加熱ゲルにおける レオロジー特性の温度依存性

浜田盛承

Temperature Dependencies of the Rheological Functions
of Fish Myosin Gel

Moritsugu Hamada

Temperature dependencies of the storage modulus and puncture-test values of fish myosin gel were measured in order to clarify the mechanism of revelation of elasticity of Kamaboko or fish meat gel. According to the following equation derived from the thermodynamics of the deformation of an elastic body, the slope of a tangent of the $f-T$ curve shows the variation in entropy of an elastic body versus deformation under a constant temperature

$$f = (dE / dl)_T - T(dS / dl)_T$$

where f is stress ; E , inner energy ; l , sample length ; S , entropy ; and T , absolute temperature. Stress under a constant deformation (G , storage modulus), puncture force and puncture depth from the puncture test were measured in the range of 10—80°C. Storage modulus was also measured on the myosin gel to which chemical reagents were added in order to clarify the kinds of chemical bondings involved in the myosin gel. The slope of the tangent of the $G-T$ curve for myosin gel was negative over the temperature range of 10 to 80°C, and accordingly the entropy of the myosin gel was found to increase by deformation. Temperature dependence of the storage modulus of the myosin gel to which urea was added was small over the 10—80°C range, whereas that to which 2-mercaptoethanol (ME) together with N-ethylmaleimide (NEM) was added was almost the same with that of myosin gel without a chemical reagent. Accordingly, the contribution of hydrogen bonding and hydrophobic bonding was large, but that of disulfide bonding was found to be small in the myosin gel. From the temperature dependence of the storage modulus of the gel to which ME and NEM were added, the contribution of physical entanglement was considered to be significant in the high temperature region. Both puncture force and puncture depth did not increase as temperature increased. From the set of results of temperature dependencies of the rheological functions, the revelation of elasticity of Kamaboko was discussed using structure models of the myosin gel.

水産大学校研究業績 第1335号, 1990年12月11日受付.

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No.1335. Received Dec. 11, 1990.

本報告においては次の略号を用いた. SDS, ドデシル硫酸ナトリウム; ME, 2-メルカプトエタノール; NEM, N-エチルマレイミド.

1 緒 言

かまぼこは水晒した魚肉に食塩を加えてすり潰し、加熱した食品であり、その弾性に富んだテクスチャーが特徴的である。この弾性がどのようなメカニズムによって発現するかについては、従来大きな関心が払われ、いくつかの研究が報告されている。これらのうち、Takagi et al¹⁻⁶⁾あるいはNiwa et al⁷⁾の研究はそれぞれ別の観点からこの問題の解明を追求したものであり、いずれもかまぼこの弾性は基本的にはエントロピー弾性であると報告されている。弾性にはエントロピー弾性の外にエネルギー弾性があるが⁸⁾、かまぼこの弾性がエネルギー弾性であるという研究報告は見当たらない。

しかし、かまぼこの弾性がエントロピー弾性であると結論づけるには、上記報告の実験結果だけでは不十分ではないかと考えられた。そこで、塩溶性魚肉タンパク質の約3/4を占め、かまぼこにおけるゲル形成に必須であるミオシンを抽出して加熱ゲルを作り、そのレオロジー特性の温度依存性からかまぼこの弾性発現のメカニズムについて検討した。

2 弾性変形の熱力学⁹⁾

単位の大きさの弾性体を引張った時の張力 f は、熱力学第一法則、同第二法則およびHelmholtzの自由エネルギーを用いると、次式で表される。

$$f = \left(\frac{dE}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T \quad (1)$$

ここで、 E は内部エネルギー、 l は試料長、 T は絶対温度、 S はエントロピーである。式(1)によれば、 f と T の関係から等温伸長におけるエントロピー変化 $-(dS/dl)_T$ と内部エネルギーの変化 $(dE/dl)_T$ を知る事ができる。つまり、ある試料における f と T の関係が分かれば、ある温度における直線の勾配からエントロピー変化を、切片の大きさから内部エネルギーの変化を求めることができる。 f と T の関係において、その接線の勾配が正であれば $(dS/dl)_T$ は負となり、引張りに伴ってエントロピーは小さくなる。一方、勾配が負であればエントロピーは逆に増大することになる。

本実験においては、引張り力の代わりに動的剛性率 G' を求め、その温度依存性を調べた。剛性率はある一定のせん断歪みを与えた時の力であるから、 G' と T の関係は結局 f と T の関係と同じである。

3 供試魚および実験方法

3.1 供試魚

マダイ、*Pagrus major* およびマエソ、*Saurida undoquamis* を供試した。いずれの供試魚も、下関市内の魚市場から直接または鮮魚店を通して入手した。

3.2 ミオシンの調製

高士⁹⁾らの方法によってミオシンを調製した。すなわち、試料魚から普通肉を切り取り、あらかじめ冷却した肉ひき器でひき肉を得た。これを4倍量の低イオン強度の冷リン酸緩衝液(3.38 mM KH_2PO_4 、15.5 mM Na_2HPO_4 、 $I = 0.05$ 、pH 7.0)を用いて洗い、遠心分離(3,000×g, 10分間)して上清を除去した。再度洗浄をくり返し、筋形質タンパク質を除いた洗浄肉を得た。これに5mM ATP, 1mM MgCl_2 を含む0.45 M KCl/リン酸緩衝液($I = 0.1$, pH 6.4)をひき肉重量の3倍容量添加し、静かにかく拌しながら5分経過後に遠心分離(8,000×g, 15分間)して上清を得た。この上清を14倍量の冷純水中に静かに入れてゆっくり混合し、pH 7.0に調整後5℃に一夜静置した。上清をサイフォンで除き、沈殿を遠心分離(6,000×g, 10分間)して集めた。これを透析膜(Cellophane Tubing, 36/32 inch, 和光純薬工業社製)に入れたのち、ポリエチレングリコール粉末(M.W. = 20,000, 和光純薬工業社製)中で目的とするタンパク濃度になるまで脱水した。ここではミオシン濃度を77mg/gに調整した。

3.3 SDS-ゲルろ過

ミオシン試料を1% SDS, 1% ME, 25% グリセリンを含むリン酸緩衝液(pH 7.2)に溶かし、関ら¹⁰⁾の方法に従ってSDS-ゲルろ過を行った。ここで用いたゲルろ過担体はSephadex G-200である。各フラクションのタンパク質濃度はLowry法¹¹⁾によって測定した。

3.4 超沈殿の観察

筋形質タンパク質を除いた残渣に0.45 M KClを加え、5分間から24時間にわたって抽出時間を変えてミオシンを抽出した。抽出液を1mg/mlのミオシン溶液(0.1 M KCl)に調整したのち、1mM ATPを加えた。よくふり混ぜたのち静置し、超沈殿の現象を観察した。

3.5 ミオシン・ゲルの調製ならびにレオロジー特性の測定

3.2で調製したミオシン・ゾルに3% NaClを加え、氷冷下で10分間らい潰した。この塩すり肉を、3D-レオメーター(岩本製作所製)の試料容器(外筒)に入れ、80℃で20分間加熱してゲルを作った。加熱後温度をただちに10℃以下に下げ、30分間静置後10℃から80℃まで10℃間隔で温度を上げ、以後逆に温度を10℃まで下げた。各温度ではその温度に達したのち10分間そのまま保ち、ゲルの動的弾性率 G' を Markovitz¹²⁾ の式に従い測定した。測定の周波数は0.044 Hzとした。なお、測定に際しては、試料ゲルからの水分の蒸発を防ぐために、ゲルの上に3% NaClを入れた。一方、ゲルの強さを表す破断荷重と破断時の凹みの深さ(以下、破断凹みという)をレオメーター(不動工業社製、NRM-2002J型)を用いて測定した。この時の試料の調製は、まず上記の塩すり肉をアルミ製容器(φ31mm、高さ40mm)に約25mmの高さまで詰め、80℃で20分間加熱して行った。冷却後、 G' 測定の場合と同様に10℃から80℃まで昇温し、10℃ごとに測定を行った。なお、プランジャーの先端は5mm径の球形であり、押し込み速度は2cm/分とした。

3.6 ミオシン・ゲルにおける各種化学結合阻害剤

ミオシン・加熱ゲルにおける化学結合の種類を調べるために、各種化学試薬を加えてゲルを作った。用いた試薬は、水素結合ならびに疎水結合を阻害する尿素¹³⁻¹⁶⁾と、ジスルフィド結合を還元してスルフヒドリル基に開裂するME^{15,17-19)}である。それぞれの濃度は8Mならびに20mMとした。なお、MEを用いる時は開裂によって生じたスルフヒドリル基同士、あるいは外の遊離のスルフヒドリル基が再酸化されてジスルフィド結合に変化するのを防ぐために、SH試薬としてNEM^{15,20)}を15mM加えた。

4 結 果

4.1 ミオシンの抽出時間

高士ら⁹⁾はコイ・ミオシンの抽出時間について検討し、7分間が適当であることを報告している。この抽出時間は畜肉におけるそれに比べると非常に短い²¹⁾。また、魚類では魚種によって抽出時間が異なるといわれているが、マダイあるいはマエツにおけるミオシンの最適抽出時間については報告されていない。そこで、純度の高いミオシンを得

るために、まず抽出時間の検討を行った。筋質タンパク質を洗い流したマダイの洗浄肉に0.45 MKClを加え、5分から24時間にわたって適宜抽出を行い、それぞれの抽出液について超沈殿の現象を調べた。その結果、抽出時間5分間を除き10分から24時間のいずれにおいても超沈殿の現象が見られた。超沈殿現象はアクトミオシンの存在を示すことから、抽出時間10分ですでにアクチンが抽出され始めることがわかった。そこで、以下の実験においては抽出時間を5分間とした。

4.2 抽出液中のミオシンの純度

マダイ普通肉の0.45 MKCl、5分間抽出によって得られたミオシンのSDS-ゲルろ過による溶出パターンをFig. 1に示す。

SDS-ゲルろ過による溶出パターンは、void volume (V_0) 付近の大きなピーク(P-1)と、それに遅れて溶出される2つの小さなピーク(P-2, P-3)から成った。これらの特徴的なピークの形状は、関ら¹⁰⁾がコイ筋肉から調製した

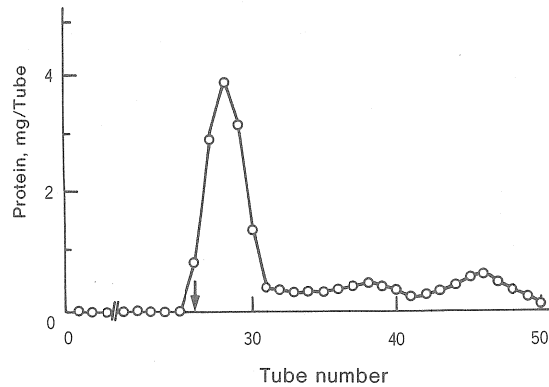


Fig. 1. Sephadex G-200 gel filtration of myosin in the presence of SDS.

Myosin from red sea bream *Pagrus major* was incubated overnight in 1%SDS-1%2-mercaptoethanol-5mM phosphate buffer (pH 7.2) at room temperature. Five milliliters of myosin were applied to a column (2.2cm × 90cm) of Sephadex G-200 equilibrated with 0.1% SDS-5mM phosphate buffer (pH 7.2). The protein was eluted with the same solution at room temperature and 5.0 milliliter fractions were collected. Void volume (V_0) indicated by the arrow was determined using Blue Dextran 2000. Protein was determined by the Lowry method¹¹⁾.

ミオシンのそれと同じであり、タンパク質の回収率は97.7%であった。西岡ら²²⁾の方法にしたがい、P-1、P-2およびP-3の面積比を求めたところ、それぞれ79.7%、7.8%および12.6%となり、西岡らが得たシイラ・ミオシンのそれとは多少異なる比率を示した。しかし、ミオシン含有率はシイラでは91.8%であったのに対して、本実験では92.3%となり、マダイ・ミオシンの純度はシイラ・ミオシンのそれとほとんど一致した。

一方、マエソについては、調製したミオシンの純度の確認は行わなかったが、ミオシンの抽出方法はマダイのそれと同じであること、5分間抽出液については超沈殿の現象が観察されなかったことから、マエソ・ミオシンの純度もマダイのそれと類似したものと推察された。

4.3 G' および破断特性値の温度依存性

マダイおよびマエソのミオシン・ゲルにおけるG'の温度依存性をFig. 2に、破断荷重ならびに破断凹みの結果をFig. 3に示す。

Fig. 2にみられるように、マダイ・ミオシンにおけるG'は昇温時および降温時のいずれにおいても温度が高いほど低い値を示した。G'の温度依存曲線は昇温時と降温時で重ならなかったが、その原因は再加熱による新しい結合の生

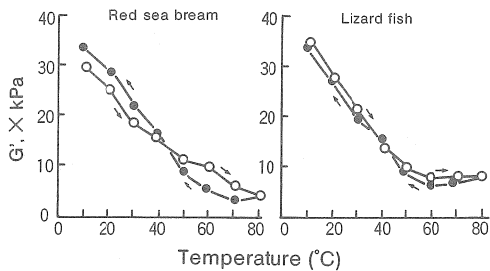


Fig. 2. Temperature dependencies of shear storage modulus, G' , of myosin gels prepared from red sea bream and lizard fish.

Myosin obtained as a precipitate after centrifugation was packed in cellophane tubing usually used for dialysis. It was concentrated to 77 mg/g in polyethylene glycol (M.W.=20,000) powder at 5°C. The concentrated myosin was then ground with 3% NaCl and heated at 80°C for 20 min. Shear storage modulus, G' , at 0.044 Hz was measured using a 3D-Rheometer²³⁾.

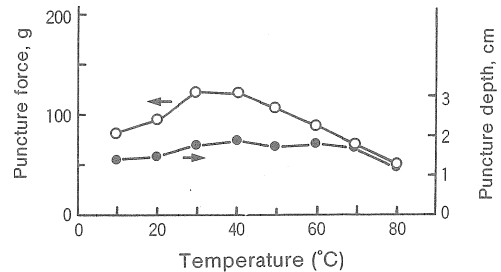


Fig. 3. Temperature dependencies of puncture force and puncture depth of myosin gel.

Myosin from red sea bream was adjusted to 77 mg/g and then heated at 80°C for 20 min after being ground with 3% NaCl. The puncture test of myosin gel, a test for measuring the force and depth required for the globular plunger to penetrate into the gel, was carried out as described in a previous paper²³⁾.

成あるいは測定誤差などによると考えられる。一方、マエソ・ミオシンの場合には両曲線はほぼ重なり、60°Cまでは温度が高いほどG'は小さく、60~80°Cではほぼ一定であった。このように、マダイとマエソではG'の温度依存曲線の形は多少異なったが、いずれも基本的には温度が高くなればG'は小さくなるとみてさしつかえない。したがって、G'-T曲線においてはいずれの温度においても接線の勾配は負またはゼロとなり、式(1)から分かるように等温伸張によってエントロピーは増大するかまたは変化しないことがわかる。

ミオシン・ゲルで得られたこのような結果は、Hamada et al²³⁾が得たかまぼこにおける結果とほぼ一致した。かまぼこは塩溶性タンパク質の中でもミオシンが主成分であることを考えれば、ミオシンとかまぼこのG'の温度依存性が一致することは当然のことであろう。

他方、破断特性の結果はFig. 3のとおりであった。破断荷重は30~40°Cにピークを示したが、破断凹みは全温度領域にわたってほぼ一定の値を示した。これらの結果はNiwa et al²⁴⁾のそれと一致した。ここで、破断荷重の温度依存性は、Fig. 2でみられたG'のそれとは全く異なった。その理由はG'が微小歪みを与えた時の硬さ、つまり剛性率であるのに対して、破断特性はゲルに大変形を与えた時の結果であり、両者は本質的には全く別の内容を表している²⁵⁾からである。

* 3つのピークの総面積に対するP-1とP-3の面積の百分率

う。

ミオシン・ゲルにおけるミオシン分子同士の結合を考える場合、Fig. 2 および Fig. 3 の結果は重要である。ミオシン・ゲルの G' が温度の上昇に伴って低下するということは、ミオシン分子間の化学結合が温度の上昇と共に弱まることを示している。温度の上昇と共に弱くなる化学結合は水素結合あるいは疎水結合などであることから、これらの結合はミオシン分子間の結合に主要な役割を担っていると考えられる。一方、塩溶性タンパク質のゲル形成に關与する化学結合としては、前記の2結合のほかにジスルフィド結合がある。したがって、Fig. 2 中のマエソでみられた60°C 以上における G' の一定値は、ジスルフィド結合あるいはミオシン分子のからまりなどによるものと推測される。

このような推論は、下記の理由によってミオシン・ゲルの弾力がエネルギー弾性に基づくものであることを暗示している。すなわち、ゴムにエントロピー弾性が生じるのはゴムを構成するポリ・イソプレン分子間に van der Waals 力のような弱い凝集力のみしか關与していないために、ポリ・イソプレンは活発にミクロブラウン運動を行うことができるからに外ならない。一方、ミオシン・ゲルでは構成分子のミオシン間に水素結合、疎水結合、あるいはジスルフィド結合などの強い結合力が關与しているため、ミオシン分子は活発なミクロブラウン運動を行うことができないと考えることができる。したがって、ミオシン・ゲルの弾力は、エントロピー弾性ではなくエネルギー弾性によるのではないかと推測された。

しかし、このような推論は Takagi et al¹⁻⁶⁾、Niwa et al⁷⁾ が報告した「かまぼこの弾力の本質はエントロピー弾性である」という結論とは異なることになる。そこで、上記の推論の妥当性を確かめるために、まず、ミオシン・ゲルにおける水素結合、疎水結合あるいはジスルフィド結合の關与を調べるため、これらの結合を阻害する試薬を加えて調製したそれぞれのミオシン・ゲルについて、 G' の温度依存性を調べた。

4.4 G' に及ぼす尿素添加の影響

ミオシンに3% NaClを加えてらい潰した後に8M尿素を加えたミオシン・ゾルは、らい潰中に多量の空気を抱き込んだ。この空気を除くために試料を減圧下に置いたが、空気を十分に除去することはできなかった。ここでは G' の温度依存性を調べることを目的としたので、多少の空気を含んだ状態のミオシンを加熱してゲルを作り、 G' の測定に用いた。その結果を Fig. 4 に示す。

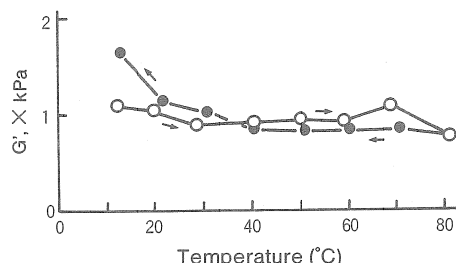


Fig. 4. Temperature dependence of G' of myosin gel to which 8M urea was added.

Myosin was extracted from the ordinal muscle of lizard fish and was ground with 3% NaCl. The myosin sol thus obtained was further ground with 8M urea, degassed under reduced pressure, and then heated at 80°C for 20 min.

この結果に見られるように、調製したゲルは空気を含むために G' は小さかった。しかも、温度が上昇しても G' はほとんど一定値を示した。尿素を加えたミオシン・ゲルにおいては水素結合ならびに疎水結合は存在しないと考えられるので、得られた G' は主にジスルフィド結合あるいは物理的なからまりに基づくものと考えられる。また、この結果から Fig. 2 で得られた低温における G' の増大は水素結合ならびに疎水結合に起因することが明らかである。一方、温度が上昇しても G' はほぼ一定値を示すことから、 $G'-T$ 曲線の傾きはほぼゼロとなる。すなわち、式(1)の傾き $-(dS/dl)_T$ はゼロとなり、等温伸張によってエントロピーは変わらないことになる。

4.5 G' に及ぼす ME ならびに NEM の添加の影響

ジスルフィド結合を還元開裂し、生成したスルフヒドリル基を NEM で修飾したミオシン・ゲルにおける G' の温度依存性を Fig. 5 に示す。

この結果にみられるように昇温時と降温時の曲線は重ならず、Fig. 2 における結果と同様に、測定温度が高いほど G' は低かった。このように、ジスルフィド結合が存在しないと考えられるゲルにおいて、70~80°C の高い温度においても 7.0~8.0 kPa の高い G' を示したということは、Fig. 2 からの推論、すなわち「高温での G' はジスルフィド結合あるいは物理的なからまりによる」という考えとは多少異なる。つまり、高温ではミオシン・ゲルの G' を生じる原因はジスルフィド結合ではなく、ミオシン分子間の物理的なからま

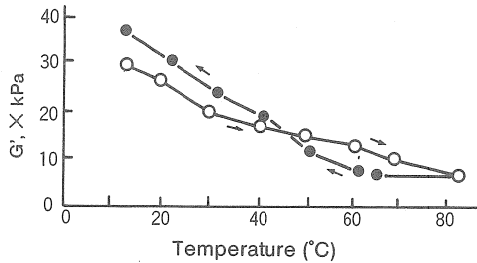


Fig. 5. Temperature dependence of G' of myosin gel prepared with the addition of 2-mercaptoethanol and N-ethylmaleimide.

Myosin was extracted from the ordinal muscle of lizard fish and then ground with 3% NaCl. The myosin sol was further ground with 20mM 2-mercaptoethanol and 15mM N-ethylmaleimide and then heated at 80°C for 20 min.

りが主ではないかと推測される。また、65~70°Cより低い温度で温度の低下と共に G' が高くなるのは、Fig. 2およびFig. 4の結果から推測されたように、ミオシン分子間の水素結合ならびに疎水結合によるものであろう。

Fig. 5の結果を以上のように解釈すれば、ミオシン・ゲルにおけるミオシン分子間の架橋はゴムにおけるポリイソプレン同士間の van der Waals 力のような弱い結合ではなく、水素結合、疎水結合、ジスルフィド結合ならびに物理的からまりなどの強い結合であるといえる。

4.6 ミオシンの濃度と破断特性値の関係

4.3~4.5の結果から、ミオシン・ゲルにおけるミオシン分子間の結合には水素結合、疎水結合、ジスルフィド結合あるいは物理的からまりなどが大きく関与することがわかった。しかし、上記の論議はいずれもミオシン・ゲルに微小歪みを与えた時の結果であり、破断特性をこれらの結果のみによって明らかにすることはできない。そこで、ミオシン分子間の架橋についての知見を深めるために、ミオシンの濃度によって破断荷重などの破断特性がどのように変化するかを検討した。この目的のための実験に用いたミオシンの濃度は77, 100および150mg/gの3種類であり、それぞれのゲルについて破断荷重および破断凹みを測定した。それらの値の対数値とタンパク濃度との関係を示したのがFig. 6である。

この結果にみられるように、破断荷重については濃度との間に直線関係が見られたが、破断凹みについてはそれが見られなかった。したがって、破断荷重はミオシン濃度の

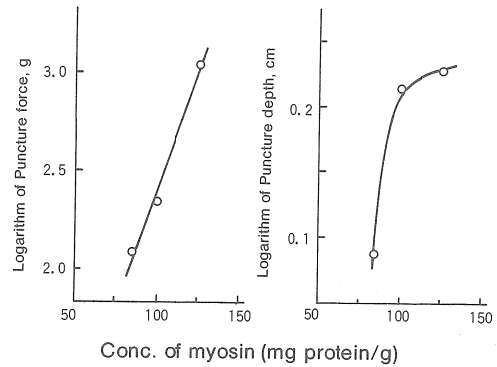


Fig. 6. Relationship of the logarithm of the puncture force and puncture depth versus myosin concentration.

増加につれて指数関数的に増大するが、破断凹みについてはある値以上で一定の値をとるように見える。破断荷重の結果から、ミオシンの濃度が増大するにつれて、近接するミオシン同士が種々の化学結合あるいはからまりの数を指数関数的に増大させることがわかる。

5 考 察

弾性物質に変形を与えた後、力を除くと元の形に戻る。たとえば、ゴムやバネはいずれも引張って手を離すと元に戻る。しかし、この両者が元に戻る弾性の発現機構は根本的に異なる。すなわち、前者では引張ることによってポリイソプレンの分子が整然と並ぶようになるので、エントロピーは次第に小さくなる。このエントロピーを大きくしようとして弾性が発現する。一方、後者では引張ることによって鉄の原子間距離がずれたり、結合角が変わるために内部エネルギーが増大し、これを小さくしようとして弾性が生じる。前者の弾性はエントロピー弾性、後者のそれはエネルギー弾性と呼ばれている⁸⁾。

かまぼこを引張った時に元に戻ろうとする原因がエントロピー力によるものとすれば、かまぼこの弾性はゴムのそれと同じことになる。ここで、ゴムの弾性の特徴は次の3つに要約される。

- 1) 弾性率が低い
- 2) 元の長さの何倍にも伸びる
- 3) 温度が上がると張力が増す

1)は、ゴムが不規則に屈曲した長鎖状の分子(ポリイソ

プレン) から成り, van der Waals 力のような弱い分子間力で凝集していることによる。2)の理由は, 引張る前のポリイソプレンは丸まった状態が存在するので, 引張れば引張る方向に伸びるからである。また, 分子間引力が小さいので引張りやすい。3)の理由は, 温度が高い程ポリイソプレンのマイクロブラウン運動が激しくなるので, 元に戻ろうとする力も大きくなるからである。

1)~3)の特徴がかまぼこにも当てはまるかどうかを考察すると, まずかまぼこの剛性率は 10^5 オーダーであるので(ゴムの弾性率は 10^7 オーダー), 1)の特徴と合致する。しかし, かまぼこゴムとでは分子レベルの構造は根本的に異なっている。すなわち, かまぼこのモデルとしてのミオシン・ゲルは Fig. 2 ~ Fig. 6 に示した結果から, 水素結合, 疎水結合, ジスルフィド結合あるいはからまりのような van der Waals 力よりも強い結合から成り立っており, 分子間の束縛がゴムのそれより強い。したがって, ミオシン分子のマイクロブラウン運動はかなり抑制されていると考えられる。2)の特徴については, かまぼこを何倍にも引き伸ばす事ができないことは周知の事実であり, 本実験における結果 (Fig. 3) から明らかである。特に, 水素結合が弱まりゴム状態になると考えられる70~80°Cにおいてもミオシン・ゲルの破断凹みは増大せず, むしろ高温になるほど小さくなった。このことは, ミオシン・ゲルの弾性を考える上において重要である。

3)については, 表現を変えれば「急激に(断熱的に)引張れば温度が上がる」ことであり, これは Gough-Joule 効果と呼ばれている。Niwa et al⁷⁾はかまぼこにおいても Gough-Joule 効果が起こることを報告し, かまぼこの弾性はエントロピー弾性であると結論づけている。本実験においては Gough-Joule 効果を確認する実験は行っていないので, Niwa et al 結果を事実として受け止めざるを得ないが, Gough-Joule 効果が起こる原因は構成分子のマイクロブラウン運動である。ゴムにおいても実際には引張りの程度を大きくしないとこの効果は現れてこないが, Niwa et al は, 10~30%の伸張で0.01~0.4°Cの温度上昇を観測している。かまぼこでは先に述べた水素結合やからまりが無数に存在すると考えられることから, これらの結合力を振り切ってミオシン重合物が自由にマイクロブラウン運動を行っているかどうか疑問に思われる。

上記の考察を元に, ミオシン・ゲルの分子レベルのモデル構造を考える。Fig. 7 に示したモデルAならびにBにおいて, 実線部はミオシン重合物を表し, ○印はジスルフィド結合, からまりなどのきわめて強い結合で高温でも

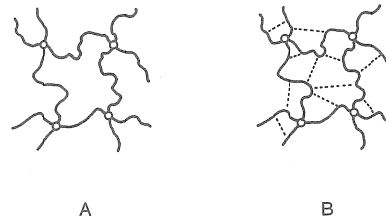


Fig. 7. Comparison of the network structure model of myosin gel (model B) with that of rubber (model A).

安定な結合とする。モデルAのように, 各実線部間に van der Waals 力のような弱い凝集力しか関与していなければ, ○印と次の○印の間ではそれぞれ活発なマイクロブラウン運動が行われているはずであり, その場合はエントロピー弾性を表すモデルとなる。しかし, ミオシン・ゲルでは水素結合, 疎水結合が大きく関与することが先に判明したので, それらの存在を実線部間に破線で表示すれば, ミオシン・ゲルはモデルBで表される。このモデルは低温では水素結合などがっちり固められた構造になり, 分子は自由なマイクロブラウン運動ができなくなる。したがって, モデルBは低温ではエネルギー弾性を表すモデルとなる。一方, 高温ではモデルBの破線は無くなるので, 基本的にはモデルAと同じである。しかし, 実際には水素結合などの力がほとんど無くなると思われる70-80°Cにおいてもミオシン・ゲルの破断凹みは増大しなかった (Fig. 3) ことから, モデルBはモデルAのようにならなかったと考えられる。それとも, ミオシン・ゲルのモデルをモデルBのように想定できないのかどうかは不明である。

一方, Fig. 4の結果にみられるように, 8M尿素を加えたゲルの G' は測定温度範囲内ではほぼ一定であったことから, 式(1)の傾き $-(dS/dt)_T$ はゼロ, すなわち等温伸張によってエントロピーは変わらないことになる。すなわち, 尿素を加えて水素結合ならびに疎水結合が存在しない状態, つまり破線部が無い時のモデルBは, モデルAと同じでないことを示している。したがって, Fig. 3ならびに Fig. 4のいずれの結果からもモデルBからモデルAへの変換, あるいはモデルBの想定に問題があるように思われる。モデルで表したミオシン・ゲルの構造, すなわちモデルBがエントロピー弾性体のモデル(モデルA)のようにならなかった理由の1つとして, ○印間の長さがモデルBではモデルAよりもきわめて短いために, ミクロブラウン運動が抑制されていることも考えられるが, これらは今後検討される

べき課題であろう。

ところで、エントロピー弾性物質であるゴムにおいても、低伸張の場合には温度上昇に伴う張力 f はほとんど変わらない²⁶⁾。したがって、その場合には式(1)における傾き $-(ds/dl)_T$ はゼロ、すなわちゴムにおいても低伸張の場合にはエントロピーは変わらない。本実験では試料に $\pm 0.87^\circ$ の動的せん断歪みを与えたが、ゴムの場合と同様、低歪みであったことがゲルの弾性の本質解明を不明瞭にしているように考えられる。今後、ミオシン・ゲルの弾性がエントロピー弾性あるいはエネルギー弾性のいずれであるかを検討するには、本実験のように低歪み下ではなく、大伸張下で実験を行うことが不可欠である。

本実験と Takagi et al¹⁻⁶⁾ あるいは Niwa et al⁷⁾ が行った実験は同じではないので、かまぼこの弾性がエントロピー弾性、エネルギー弾性のいずれであるかについて同一レベルで論じる訳にはいかないが、3者の結論を共に満足して説明できるようにするにはさらに多くの実験が必要であり、モデルを加味した考察も必要である。今後、Niwa et al⁷⁾ が報告した低歪みにおける各種食品ゲルの発熱が何を意味するかを考え、高温における G' の低下の意味とも考え合わせたモデルを作る必要がある。

いずれにしても、現象的にエントロピー弾性を示す結果が出たとしても、それがミオシン分子の作る具体的なモデルとして表せなければ、その物質が本当にエントロピー弾性物質であると言う訳にはいかない。かまぼこの弾性がエネルギー弾性かエントロピー弾性かは、かまぼこにおけるゲル構造を考える上において避けることのできない問題である。今後、新しい観点からの実験ならびに考察を行うことによって、弾性発現の機構を明らかにすることが求められている。

文 献

- 1) I. Takagi and W. Simidu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **38**, 299-333(1972).
- 2) I. Takagi and W. Simidu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **38**, 471-474(1972).
- 3) I. Takagi and W. Simidu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **38**, 475-479(1972).
- 4) I. Takagi and W. Simidu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **38**, 769-772(1972).
- 5) I. Takagi and W. Simidu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **38**, 773-777(1972).
- 6) I. Takagi and W. Simidu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **38**, 865-868(1972).
- 7) E. Niwa, E.-S. Chen, S. Kanoh, and T. Nakayama : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **54**, 249-252(1988).
- 8) 中川鶴太郎：近代工業化学（小田良平・牧島象二・井本 稔・坂井 渡・岩倉義男 編），19，第3版，朝倉，東京，1974，pp.236-242.
- 9) 高士令二・新井健一・斎藤恒行：日水誌，**36**,165-168(1970).
- 10) 関 伸夫・新井健一：日水誌，**40**,1187-1194(1974).
- 11) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr, and R. J. Randall : *J. Biol. Chem.*, **193**, 265-275(1951).
- 12) H. Markovitz : *J. Appl. Phys.*, **23**, 1070-1077(1952).
- 13) 岡田 稔：東海水研報，No.36,49-61(1963).
- 14) 伊藤慶明・吉中禮二・池田静徳：日水誌，**46**,621-624(1980).
- 15) Y. Tsuchiya, T. Tsuchiya, and J. J. Matsumoto : "Advances in Fish Science and Technology"(ed. by J. J. Connel and staff of Torry Reserch Station). Fishing News Book, Farnham,1979, pp. 434-438.
- 16) 山内文男：食品タンパク質の化学—化学性質と食品特性—（山内文男編），食品資材研究会，東京，1984，pp. 57-70.
- 17) E. Niwa, Y. Matsubara, and I. Hamada : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **48**, 727(1982).
- 18) E. Niwa, S. Watanabe, and I. Hamada : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **48**, 833-836(1982).
- 19) R. E. Feeney, R. B. Yamasaki, and K. F. Geoghegan : 食品・栄養・薬学のための蛋白質の修飾（荒井綜一監訳），学会出版センター，東京，1984，pp. 1-54.
- 20) 伊藤慶明・吉中禮二・池田静徳：日水誌，**45**, 1023-1025(1979).
- 21) 新井健一：水産生物化学・食品学実験書（斎藤恒行外編），恒星社厚生閣，東京，1974，pp. 174-188.
- 22) 西岡不二男・町田 律・薛 照明：日水誌，**49**, 1233-1238(1983).
- 23) M. Hamada and Y. Inamasu : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **49**, 1897-1902(1983).
- 24) E. Niwa, T. Wang, S. Kanoh, and T. Nakayama : *Nippon Suisan Gakkaishi*, **53**, 2255-2258(1987).
- 25) 西成勝好：日食工誌，**34**, 61-68(1987).
- 26) K. H. Meyer and C. Ferri : *Helv. Chim. Acta*, **18**, 570-589(1935).