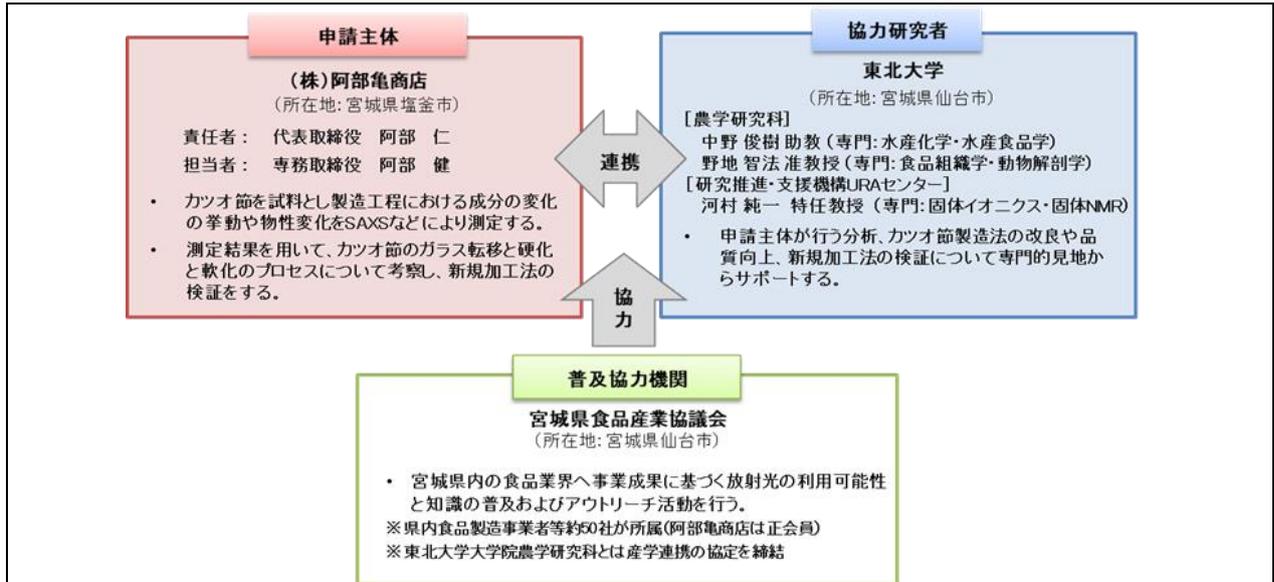


「仙台市放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース事業）」 成果報告書詳細

1 課題名

世界一硬い食品・カツオ節の硬化と軟化プロセスにおける筋肉成分の挙動解析と水産物加工への応用

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



3 背景と測定目的

○背景

「カツオ節」はギネス記録認定の世界一硬い食品で、保存性に優れ、出汁（だし）として日本の食文化を支えている。近年では塩分摂取量を下げ旨味を付与する食材としてフランスを中心に海外でも需要が伸びる水産食品である。硬いカツオ節は加熱や加水により容易に軟化するが、この物性変化の挙動からカツオ筋肉の硬化にはガラス化（ガラス転移）が関与していると言われている。しかし、硬化と軟化のメカニズムについては従来のマクロ的分析手法では未解明な点も多く、その変化の様相をナノスケールで非破壊的に観察した例はない。また、カツオは類似魚種のマグロと比べ漁獲量が安定しており、気仙沼を中心に水揚げされる本県を代表する魚種であるが、生鮮食が中心で新規加工法による用途や流通の拡大が望まれている。

脅威の伝統食品カツオ節の製造過程では硬化（ガラス化）が起こるが、そのガラス化と加温または加水による軟化（ラバー化）における筋肉構造や筋肉成分（水分、タンパク質、脂質など）の変化の観察は難しく、それらの変化を試料の直接観察で調べた例は見当たらない。

○測定目的

カツオ節の製造過程における硬化プロセス（ガラス化）と加温または加水による軟化プロセス（ラバー化）について検討する。すなわち、従来観察が難しかったカツオ節の製造過程における筋肉のナノ構造の変化について、理化学研究所大型放射光施設 Spring-8 の放射光 X 線小角散乱（SAXS）および放射光 X 線超小角散乱（USAXS）を用いて、吸水などの処理以外にカツオ節試料に手を加えることなく筋肉の状態を直接プロファイリングすることを試みた。そして将来的には、カツオ節製造中の硬化と軟化をコントロールすることで、製造工程の改良や品質向上、さらに水産物に関し新たな加工法の創出のための基礎的知見を得ることを目的とした。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

○材料

測定試料

試料として各製造段階におけるカツオ節製品を静岡県焼津市のメーカーより取り寄せた。

以下に試料の概要を示す（背側由来の雄節と腹側由来の雌節も区別した）。

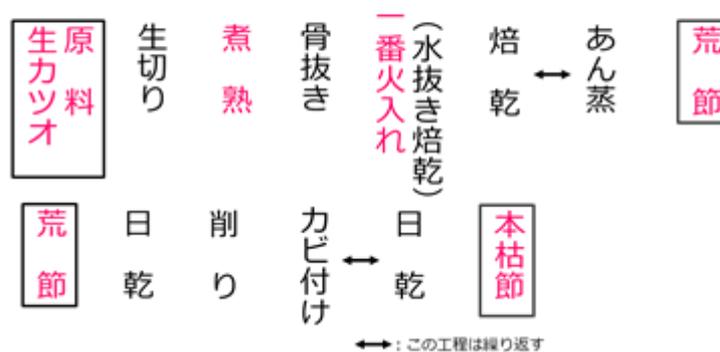
- (1) 生カツオ（原料）
- (2) 煮熟後カツオ
- (3) 1 番火入れ（水抜き焙乾）後カツオ
- (4) 荒節

以下カビ付け後カツオ

- (5) 荒仕上げ節（二番カビ付）
- (6) 本枯節（仕上げ節・四番カビ付）

以上試料について筋繊維方向の判断がつく場合は繊維に直角と並行の二つの試料を作製し、さらに一部については水道水に浸漬（水戻し）後の試料も調製した。

カツオ節の製造工程



○方法



(1) 試料の前処理

SPring-8 に供試用カツオ節を持ち込み、カツオ節試料を 1 センチ四方、厚さ 2 ミリに成型してカプトンフィルムに挟み測定用サンプルとした。

(2) 放射光測定条件

測定は SPring-8 のビームライン BL19B2 で行った。

測定波長は 0.6889 \AA 、カメラ長は SAXS で 3.04 m、USAXS で 40.86 m、120~300 秒の露光時間で撮影した。



「USAXS測定装置」
手前に試料がセットされた試料台が置かれ、自動で試料を交換して連続測定する自動化が進んでいる。



試料を成形しメタルホルダーに固定
(黄色フィルムはカプトン膜)



個々のホルダーを試料台にセット

5 結果および考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

(1) 生カツオ筋肉および煮熟後カツオ節の SAXS プロファイル

生カツオ筋肉および煮熟後カツオの X 線 SAXS 測定した一次元散乱プロファイルを図 1 に示す。なお、図の X 軸は対数表示となっており散乱角度 2θ の関数、すなわち散乱ベクトル q 、Y 軸は散乱強度である。生と煮熟後のプロファイルを比較すると $q=0.2$ を境に散乱ピークの様相が変わっており、 $q=0.5$ に認められた小さなピークが煮熟により消失した。この現象は雄節と雌節で共通しており、さらに筋繊維に対して直角に切った面の試料で顕著であった。これは筋肉が加熱されることでタンパク質などの変性が生じ、散乱対象の筋肉構造が変化していることを示すものと思われる。

一番火入れカツオと荒節の X 線 SAXS 測定したプロファイルを図 2 に示す。図 1 と異なり、散乱ピークは $q=1$ にシフトし、雄節の筋繊維に対し直角に切った面の試料において、一番火入れ後に認められたピークは荒節でよりシャープなピークとして観察された。

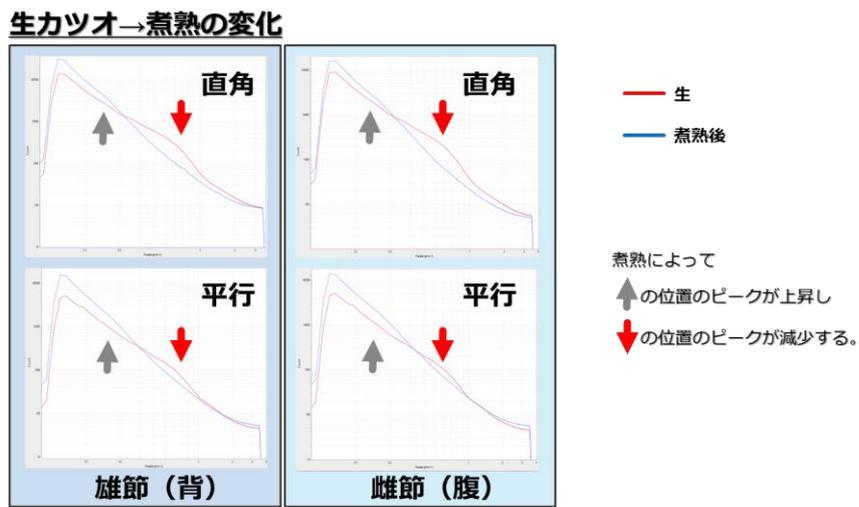


図 1 生カツオ筋肉および煮熟後カツオの X 線 SAXS プロファイル

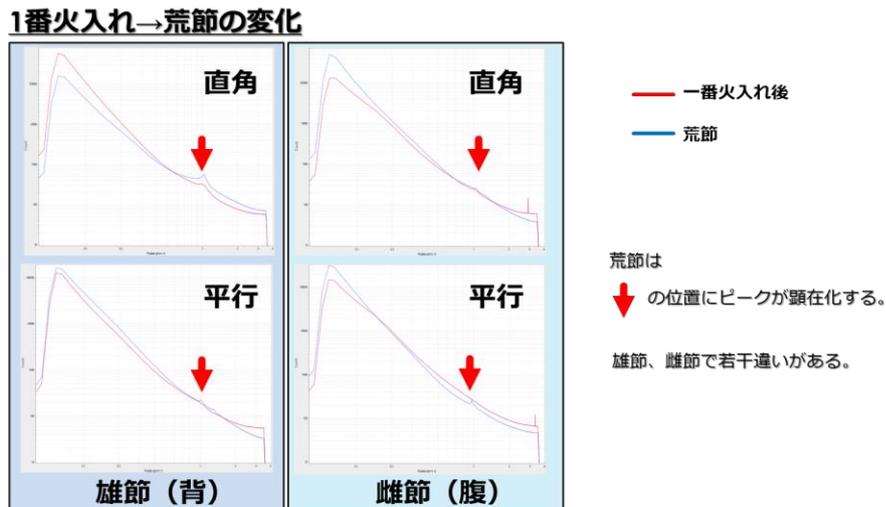


図 2 1 番火入れカツオおよび荒節の X 線 SAXS プロファイル

○結 論

世界で初めてカツオ節の X 線小角散乱を測定し、以下のことを明らかにした。

- ・カツオ節の各製造（加工）段階において、小角領域に特徴的な散乱ピークが認められた。
- ・小角領域のピークは、加工法により消長した。
- ・ピークの消長に雄節と雌節で若干の違いがあった。
- ・枯節の水戻し前後の散乱像を比較すると、水戻し前は試料の構造は非晶質でランダムであるが、水戻し後の湿潤状態では積層した結晶構造、すなわち本来の筋肉構造を有することが示唆された。

6 今後の課題

今後は、放射光以外の電子顕微鏡などの観察手法によるデータも取得し、SAXS や USAXS などのデータと併せて総合的に考察する必要がある。さらに、検出された小角領域のピークは硬化・軟化過程を調べる指標となる可能性があると思われる。しかしながらその消長した散乱ピークが何に由来するのかは現段階では明らかではない。また USAXS で湿潤後に認められた散乱像の由来も不明であり、これらの解明は今後の課題である。カツオ節に関しては放射光による先行研究がないためデータの解釈は難しいが、放射光を利用した測定によりカツオ節の加工プロセスにおける筋肉の構造や物性の変化、そしてガラス化とラバー化のナノスケールでの理解に繋がると期待される。

7 参考文献

- 1) 山澤正勝、節類、水産食品の事典（竹内昌昭ら編）、朝倉書店、東京、pp. 201-209 (2000).
- 2) 中野俊樹、水産分野における放射光利用の可能性と期待、放射光利用の手引き（東北放射光施設推進会議推進室編）、アグネ技術センター、東京、pp. 42-48 (2019).