

# 水産ねり製品の原料魚に関する研究

## サンマ等赤身の魚の水産ねり 製品の原料化について

辻本敏雄

### 緒言

本県沖合又は沿岸で漁獲される、サンマ、サバ、イワシ等の季節的多獲魚は漁獲高の60~78%を占めている。これらの魚の加工利用いかんが大漁貧乏の因をなしているものと考えられる。この多獲魚を各種食品中にあつて非常に高い成長率を示し、旺盛な消費需要に支えられて今後も生産の増大が期待でき、しかも原料魚難に悩む水産ねり製品の新規原料として開発することは、魚価の安定並びに水産加工業の振興に寄与できることが期待できる。

水産ねり製品の品質は、外観、香味及び弾力の三つで決められるが、弾力性食味(以下足という。)が最も重要な要因で、“良いかまぼこ”を作るには“足の強いかまぼこ”を作ることであるといわれる。

従つて総ての魚肉から水産ねり製品(以下ねり製品と称す。)が製造できるわけではなく、原料魚の制約を受ける。サンマ・サバ・イワシ等の赤身の魚がねり製品の原料として使用されなかつたのも弱足魚として弾力性食味に欠け、かまぼこ形成能がないとされていたからである。

ねり製品の足は一般の弾力の強いゲルと同様、網状構造のようなゲルの骨格構造が存在するため現われるものと考えられており、従つて足の強いねり製品ができるためには魚肉蛋白の主成分であるミオシン系蛋白(以下ミオシンという。)が食塩の添加により溶解し、加熱によつてこの水和した魚肉蛋白がからみあつて丈夫な網状構造を作ることが必要であるとされている。

赤身の魚によるねり製品中に網状構造が形成されるためには死後急速に溶解性を失<sup>2)</sup>ミオシンの変性を防ぎ、肉蛋白の溶解性の増進を図り、網状構造が形成されるさいに、からみあつた蛋白分子間に各種の側鎖結合による紐帯を構成して、網状構造が補強強化されて安定されるものと考えられる。この紐帯構成にあずかる蛋白分子間の側鎖結合に関与する極性基にNH<sub>2</sub>、COOH、OH、SH 基等があり、イオン結合、水素結合、S-S結合などが考へられる<sup>3)</sup>。本研究は肉蛋白の溶解性の増進並びに蛋白分子間にS-S結合による紐帯の強化を図ることによつて、網状構造を強化し、赤身の魚にかまぼこ形成能を付与して足の増強を企図したものである。

### 第一 実験方法

#### 1 実験材料

##### 1) 原料魚

実験材料は主にサンマ肉を用いた。漁獲後水氷漬として処理され<sup>4)</sup>産市場に水揚げされた普通程度

の鮮度のもの、更に凍結冷蔵したものを使用した。

赤身の魚のかまぼこ形成能についての基礎実験にはサンマ・サバ・イナダ等を魚獲直後頭を切り即殺又はドライアイス添加の超低温（約 $-70^{\circ}\text{C}$ ）アルコール溶液中で即殺した死直後の肉或は即殺後ドライアイス中又はドライアイス貯蔵後冷蔵貯蔵（ $-35^{\circ}\text{C}$ ）したものを使用した。更に漁獲後貯蔵条件による肉蛋白の影響について、重合磷酸塩類、酸化剤添加の水溶液、海水溶液中に水氷漬として処理したものをを用いた。

## 2) 実験材料の作製

原料魚を魚肉採取機<sup>機</sup>で落身とした精肉をそのまま又は水晒脱水後サイレントカッターで微細に切断し、 $1/5 \sim 1/3$  重量の水と食塩と播漬して塩ずり肉をつくり、これに各種の薬品を添加して充分混和後、ケーシングに詰め $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ で加熱、急速に冷却して24時間室温に放置後測定に供した。なお薬品類の殆んどは粉末のまま添加した。

## 2 弾力性食味の測定

### 1) 足の定義

ねり製品の品質は、外観及び味、香等の化学的要素と弾力性食味（ねり製品業者は昔から足と呼んでいる。）の物理的要素によつて決定されるが、足の強さが最も重要であるとされている。

足の強いかまぼこは、光沢のあるきめの細かい肌をもち、相当量の機械的強度があつて、切片を手で押し、引張り、折り曲げた時に破壊することなく変形し、外力を除くと元にかえる性質があり、官能的には口に入れ前歯で噛み切る時の歯切れの良さ、奥歯で噛み切る時の歯応えがある。

このようにねり製品の足とは非常に複雑であつて、いずれも足の一部分を表現しているに過ぎず、かたさ、のび加減、粘ばさを綜合したものでなければならない。

### 2) 足の測定

#### i) 官能検査

#### 複雑

ねり製品の足とは足の定義で述べた様な非常に複雑なものであるが、直径 $30\text{mm}$ 厚さ $5\text{mm}$ の円板状の試料片を親指と人指で押しつぶした時の状態及び前歯で噛切る時の歯切れの良し悪し、奥歯で噛切る時の歯えについて官能検査し、<sup>4)</sup>次の2種に大別するとともに官能検査結果として表わした。

かまぼこ型、 つみれ型

#### ii) 屈折破

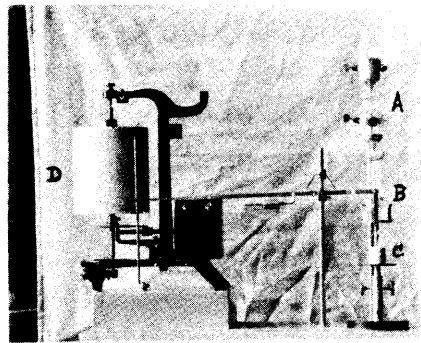
直径 $30\text{mm}$ 、厚さ $3\text{mm}$ の円板状試料を親指と人指の間にはさみ折り曲げて、破壊状態を観察して、屈折破として表わした。

#### iii) 足の機械的測定

ねり製品の足を客観的（定量的）に表わす方法として、各種の測定機器及び方法が考案されているが、それぞれ一長一短がある。本実験には岡田式のブランチャ-押込式ゲロメーターを使用した。岡田式ゲロメーターは先端に $5\text{mm}$ の球を持つブランジャーを直径 $30\text{mm}$ ×高さ $30\text{mm}$ の円筒形の試料の表面に押しつつ一定の距離を沈下するために要する荷重即ち「凹みの強度」（Depression Strength）とブランジャーが充分に試料の表面を押し込み試料表面が破断してブランジャーが

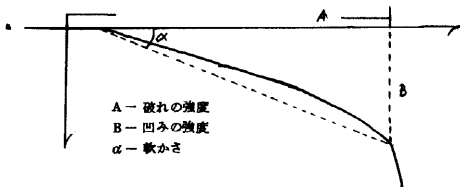
速かに降下するときの荷重即ち「破れの強度」(Breaking Strength)をキセログラフ上にプランジヤーの運動を記録させることにより荷重—歪力曲線を求めることができる。この歪力曲線から荷重により生ずる当初の傾きを「軟かさ」(Softness)として示した。

また、破断するに要した力をゼリー強度とし、Hgの荷重で表わした。

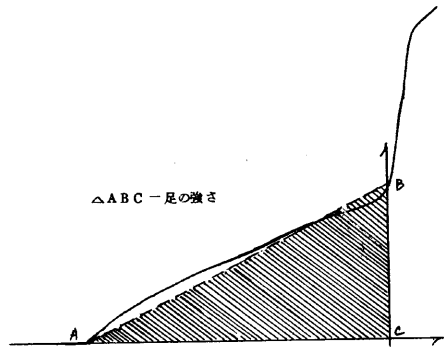


第1図 ゼリー強度測定器  
岡田式ゲロメーター

(註) A: 水銀溜(分液ロートの脚は毛細管)  
B: 受器 C: 試料 D: キセログラフ



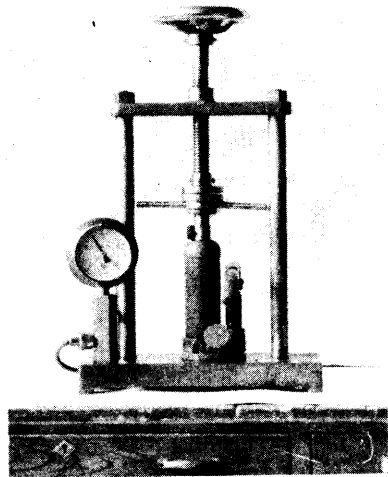
第2図 荷重—歪力曲線



第3図 ゼリー強度図

#### VI) 圧出水分の測定

足の強いかまぼこは手の間で押しでも水は出ないが、足の弱いかまぼこは水が出易く、とくにツミレ型のゼリーでは多量の水が出る。このことから圧搾した場合に出てくる水の量、出てくる水の様子により、機械的測定値と組合せて、足の官能的判定の裏づけの資料とすると共に保水性の目安<sup>5) 6)</sup>となるので、小型油圧式圧搾器を使用して、直径30mm厚さ0.1~0.2mm, 重量約1gの試料を10kg/cm<sup>2</sup>の圧力で10秒及び30秒で圧出する水分を圧搾水分量とした。



第4図 圧搾水分測定器

V) 測定結果の表示

ねり製品の足の強さを機械的測定値のみで示すことは、危険性があるので、官能的判定とを総合してゼリーの性質を次の2種に分けた。

- a カマボコ型……弾力にとみ、機械的強度も高く、しなやかなゼリー。
- b ツミレ型……肉が固く凝固したような感じのもの又は豆腐様のゼリーで弾力、機械的強度が弱く脆い。

3) 分析法

- i) PH 硝子電極PH計—Beckman 及び飯尾電機製
- ii) 水分 R.M.B水分計—日本冶金製
- iii) 粗蛋白質 Micro kjeldahl法
- iv) 粗脂肪 Soxhlet法

摘 要

1 かまぼこの弾力性食味……足は極めて複雑で、機械的測定値（物理的測定値）で一律に表示することは無理がある。ゼリーの性状と機械的測定値との関係を要約すると次のようになる。

ゼリーの性質	足の官能的評価	機 械 的 測 定 値			圧搾水分量
		ゼリー強度	凹みの大きさ	軟 さ	
カマボコ型	強	大	大	大～小	小
ツミレ型	弱	大	大	小	大
澱粉入カマボコ	強	大	小	小	小

2 機械的測定値の解釈はゼリーの性質によつて異り、カマボコ型のゼリーの足の強弱は、ゼリー強度（破れの強度）、凹みの大きさで表わすことができる。又ツミレ型のゼリーが足の弱いことは機械的測定値では表わせず、圧搾水分を求めて足の強いカマボコ型のゼリーと区別するのはよい。

3 足の強さは現在のところ官能的な判断と屈折時の破断の有無が最も良く、機械的測定値は官能審査と併せ、適切に解釈することにより官能検査の裏付け、又は機械的測定値を官能検査で裏付けすることが可能のようである。

第2 赤身の魚のかまぼこ形成能

水産ねり製品の足は、筋肉の固形蛋白成分の56～73%（Weber（1934）～Bate-Smith（1938））の主要構成蛋白であるアクトミオン、ミオシン、アクチン等のミオシン系蛋白が中性塩類のイオン強度0.3以上の稀薄溶液に溶けるグロブリン系蛋白で非常に細く長い軸対称の強い分子で、この分子がからみあつて網状構造を形成することによるものと考えられている。8) 9)

したがつて、網状構造をいかに良くつくらせるかにより足の強いねり製品ができることになり、原料魚

の種類、鮮度<sup>10)</sup>、凍結の有無によつて異なることが知られている。三宅等はミオン区蛋白の含量を調べ、足の弱い魚はミオン区蛋白の含量が少ないとしている。また志水等はミオン区蛋白の挙動を調べ弱足魚である赤身の魚は死後時間の経過に伴つてミオン区蛋白の抽出量が減少することから、ミオン区蛋白の含量が少ないのではなく死後急速に溶解性を失うことに起因するものとしている。

弱足魚といわれる赤身の魚の肉蛋白の網状構造をつくり、足の強いねり製品をつくるためにかまぼこ形成能の可能性をブリ、サバ及びサンマについて、漁獲直後即殺して得た死直後の肉のかまぼこ形成能、薬品氷水処理、凍結中における変性を調べ、重合磷酸塩類<sup>11)</sup>、酸化<sup>12)</sup>並びに坐り及び水晒等の足の増強に影響のある各種の因子について実験を実施した。

サンマについては商業的にねり製品の生産に必要と考えられる原材料の処理によるかまぼこ形成能及び足の増強法について実験を行ない検討した。

## 実 験 方 法

### 1 実験材料

イナダ Yellowtail (*Seriola quinqueradiata*)

マサバ Mackerel (*Scomber japonicus*)

サンマ Mackerel Saury (*Cololabis Saira*)

肉を使用した。イナダは水族館(大洗)の水槽で飼育したもの、サバは漁獲後船上の水槽に循環海水で生かしてきたものを下船後直ちに処理した。

いずれも生きていたものを水から揚げ、直ちにドライアイスを追加した超低温アルコール溶液中に漬け、或は頭を落して殺したものを即殺区とし、魚体を空气中に放置して殺したものを苦悶死区とした。

又サンマは漁獲直後船上でイナダ、サバ同様にドライアイス添加アルコール中で即殺後ドライアイスで貯蔵・薬品氷水漬とし、下船後にそれぞれ処理した。

### 2 試料の保存及び製造

死直後の血合肉を除いた精肉について、一部は蛋白の抽出を行ない、一部は3%の食塩を加えて播漬して塩ずり肉をつくり、これに各種薬品を添加して充分混和後、ケーシングに詰め80~90°Cで加熱、一晚室温に放冷後測定に供した。残りの試料をポリエチレンシートに包み、0~5°Cの冷蔵庫に保存、6時間後の硬直前の肉について、24時間後に硬直中の肉について、70~90時間後に解硬した肉について同様の処理を行なつた。

### 3 ミオン区蛋白の抽出

肉に10倍量のKCl-リン酸 buffer ( $\mu=0.8$ )を加え、ブレンダーで2分間抽出し、遠心分離した上澄液を氷冷水で $\mu=0.05$ になるまで稀釈し、再び遠心分離して集め、これをミオン区蛋白試料とした。

但し、ミオン区蛋白の溶出量の測定には、0.6M KClを用いて抽出を行なつた。

### 4 蛋白濃度の測定

蛋白濃度の測定はビュレット法とキエルダール法を併用した。

5 かまぼこ形成能の測定

「第1実験方法」中の足の測定法によつた。

ブリ及びサバの死後経過にともなうかまぼこ形成能

実 験 結 果

1 ブリ

1) かまぼこ形成能

ブリを即殺して得た死直後の肉について、3%の食塩を加えて塩ずり肉をつくり、ケーシングに詰め、加熱して、試料をつくりポリエチレンシートに包んで冷蔵庫に保存した肉をそれぞれ6、24、48時間後について同様の処理を行ない測定した結果は、第1表に示すように死直後では足の強いが

第1表 ブリ肉の死直後のかまぼこ形成能

	PH	加熱肉の物理的性状			圧搾水分量	屈折破	官能検査
		破れの強度	凹みの強度	軟 さ			
ブリ肉	6.61	676	480	19.0	23.0	—	E.J

註 官能検査の結果をかまぼこ型E.J (Elastic Jelly) つみれ型をB.J (Blittle Jelly)として表した。

まぼこ型のゼリーをつくり、官能的にも、またゼリー強度が高く、圧出水分量が少ないこと、屈折時に破壊しないことからかまぼこ形成能が認められた。第2表の如く試料内の保存時間の経過に伴つて弾力が乏しいつみれ型のゼリーに変化、官能的にも、屈折時の破壊の状態からもかまぼこ形成能が失われるようである。

第2表 ブリ肉の死後かまぼこ形成能の変化

試料 番号	処 理 方 法	死 直 後			肉の放置時間 (0~5°C)					備考
		圧 搾 水分量	屈折破	官 能 検 査	圧搾水分量			屈折破	官能 検査	
					6 hr	24	48			
1	無 添 加	23.0	—	E.J	43.9	41.0	42.7	+	B.J	
2	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1%				34.1	36.8	30.0	±	E.J	○
3	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 1%				36.8	36.7	34.5	±	E.J	○
4	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 1%				41.4	43.2	41.8	+	B.J	
5	MgCl <sub>2</sub> 0.05M				46.5	46.7	47.1	+	B.J	
6	EDTA 0.5%				32.3	34.3	32.4	±	E.J	○
7	CTC 200PPM				48.4	50.0	48.8	+	B.J	

註 備考欄の○印はかまぼこ形成能の低下をやゝ押える能力をもつ

冷蔵保存した肉で塩ずり肉をつくりピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、塩化マグネシウム、EDTA、C.T.Cを添加してかまぼこ形成能を比較した結果、第2表に示すように、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、EDTAがかまぼこ形成能の低下をやゝ押える能力をもつものようである。

2) 蛋白溶出量の変化

ミオン区蛋白 (0.6MK c1, 2分, ブレンダー抽出)  $\mu = 0.05$  まで希釈の溶出量は第5図に示すように実験の範囲では魚種、致死条件に関係なく、死後硬直中がその前後よりもむしろ多い傾向が見られた。

2 サバ

1) かまぼこ形成能

サバをブリと同様に即殺して得た死直後の肉について、3%の食塩を加えて塩ずり肉をつくり、ケーシングに詰め、加熱して試料をつくり、ポリエチレンシートに包んで冷蔵庫に保存した肉をそれぞれ18、24時間後に処理を行ない測定して第3表の結果を得た。死直後では足の強さはブリのそれにやゝ劣るが、官能検査及び保水性、ゼリー強度からかまぼこ型のゼリーをつくり、かまぼこ形成能が認められた。

第3表 サバ肉の死直後のかまぼこ形成能

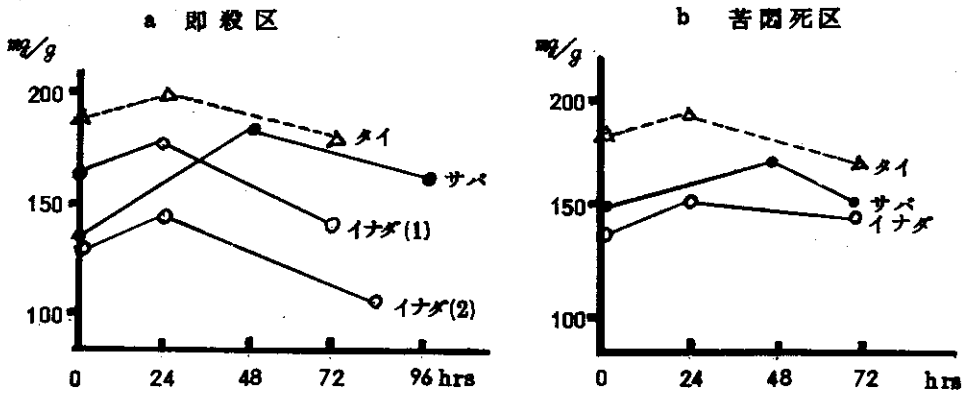
	加熱肉の物理的性状				圧搾水分量	屈折破	官能検査
	PH	破れの強度	凹みの強度	軟さ			
サバ肉	6.54	504	380	20.0	29.8	—	E. J

落とし身の試料を24時間保存したものは弾力の乏しいツミレ型のゼリーに変化し、官能的にも、屈折時の破壊の状態からもかまぼこ形成能が失われるようである。

第4表 サバ肉の死後かまぼこ形成能に及ぼす影響

処理方法	性状	漁獲直後(即殺)	丸18時間氷蔵	落とし身24時間氷蔵
無添加	PH	6.22	6.10	6.10
	性状	かまぼこ	つみれ	つみれ
	屈折破	—	卅	卅
	圧搾水分	31.1	46.3	47.7
ATP 0.6%添加	PH			6.10
	性状			つみれ
	屈折破			卅
Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1.0%添加	PH			6.52
	性状			かまぼこ
	屈折破			卅
	圧搾水分			30.2

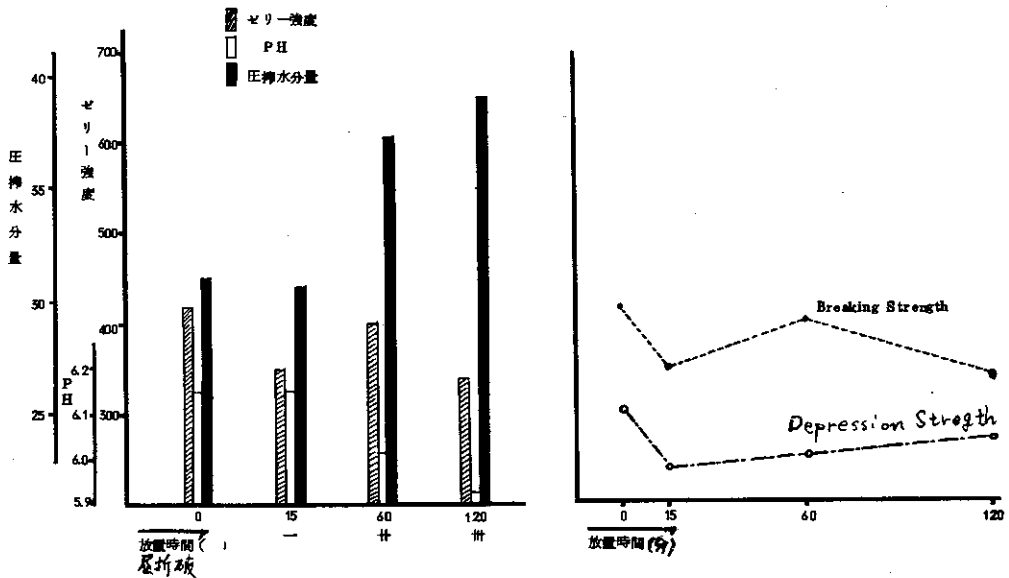
サバを即殺して得た死直後の落し身を24時間凍結貯蔵後、室温中で解凍し、解凍肉に食塩を加えて塩ずり肉をつくり、ケーシングに充填、加熱した試料を室温にそれぞれ15、60、120分放置後に同様の処理を行ない測定した。第5図に示すように解凍放置15分後にゼリー強度は低くなり、



第5図 イナダ、サバのミオシン区蛋白の溶出量の変化  
a 即殺区 b 苦悶死区

60分後に僅かではあるが高くなるが、弾力に乏しいツミレ型のゼリーに変化する。

サバをドライアイス添加アルコール溶液中で即殺凍結して24時間貯蔵後流水中で解凍し、240分室温に放置した肉について処理し、塩ずり肉とし、それぞれ磷酸塩、酸化剤を添加して加熱後効果を比較した。第6図のように、無添加、トリポリ磷酸ソーダ、ブロム酸カリ添加区ともにかまぼこ型のゼリーをつくり、ブロム酸カリ添加区は官能的にも、またゼリー強度が高く、圧出水分が少ないことから優れたかまぼこ形成能が認められた。



第6図の1

サバ肉の解凍放置時間の影響

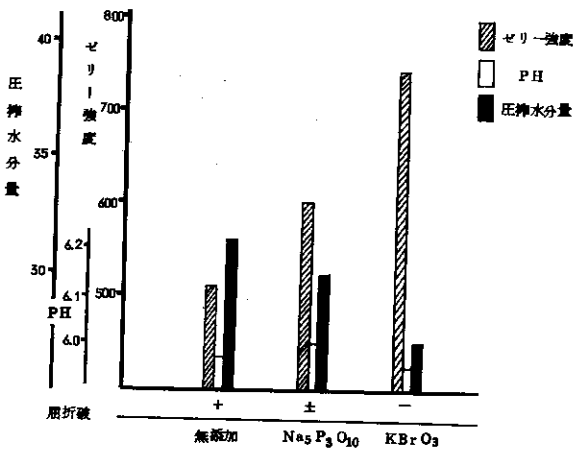
第6図の2



サバの塩ずり肉は坐り易い魚<sup>10)</sup>の1とされており、ケーシングに詰め、30℃、60分恒温器中に放置し、これを加熱して測定して、第5表のように、ゼリー強度が高くなり、圧搾水分量が減少して足の増強効果が認められ、即殺死直後>鮮度良好>鮮度低下と足の増強効果が認められた。即殺して

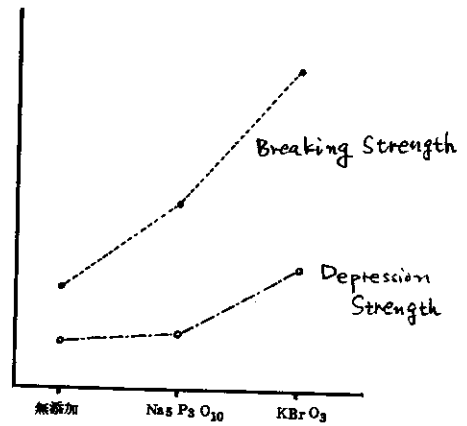
第5表 サバ肉の足の強さに及ぼす坐りの影響

添加塩	塩ずり肉の処理方法	加熱肉の性状	サバ肉の性情		
			即殺死直後	鮮度良好	鮮度やゝ不良
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	直ちに加熱	ゼリー強度	52.4	45.0	36.0
		圧搾水分	30.4	32.0	35.5
	30℃60分放置	ゼリー強度	57.5	49.5	43.5
		圧搾水分	28.0	30.0	34.2

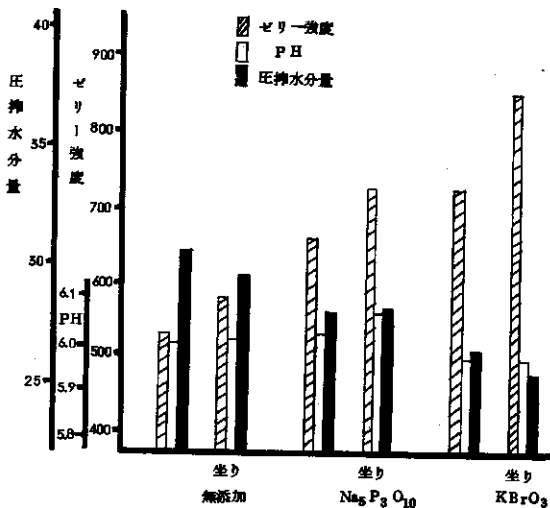


第7図の1

サバ肉のかまぼこ形成能に及ぼす薬品の影響

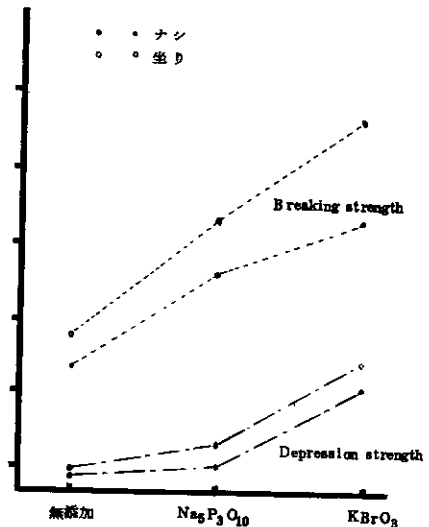


第7図の2



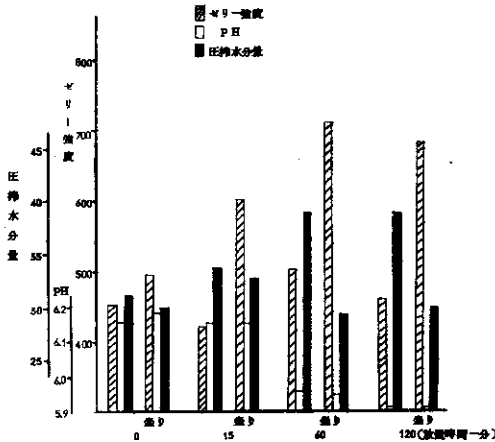
第8図の1

足の強さに及ぼす坐りの影響(1)  
 磷酸塩、酸化剤の影響



第8図の2

得た死直後の肉について塩ずり肉をつくり、トリポリリン酸ソーダ、ブロム酸カリを添加処理して第7図、落し身を24時間凍結貯蔵後室温で解凍し、解凍肉を室温にそれぞれ15、60、120分放置後同様に処理を行ない測定し、第8図のように、ブロム酸カリを添加した塩ずり肉を坐らせ、加熱したものがかまぼこ型のゼリーをつくり、足を増強させ、また凍結貯蔵したサバ肉を解凍後室温に放置し、第9図のように、その影響は60分放置した塩ずり肉を坐らせ処理したものが足の増強効果が大きかった。



第9図 足の強さに及ぼす坐りの影響(2)  
サバ肉の解凍放置時間の影響

## 2) 蛋白溶出量の変化

ミオン区蛋白の溶出量は第5図のとおり、実験の範囲内では致死条件に関係なく、死後硬直中がその前後よりも多い傾向が見られる。溶解性に対する影響をみると、第6表に示すように、重合リン酸塩は蛋白抽出量を増加するが、酸化剤は逆に溶解を妨げる傾向がみられる。

第6表 重合リン酸塩、酸化剤の溶解蛋白量に及ぼす影響

処理方法	蛋白抽出量 (0.6MKCl) mg/g meat
3% NaCl	156.0
3% NaCl + 0.2% Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	173.2
3% NaCl + 0.1% KBrO <sub>3</sub>	92.4

## 考 察

ブリ・サバを即殺して得た死直後の肉からは粘稠な糊状のゾルとなり、加熱すると足の強いかまぼこ型のゼリーをつくる。試料肉の保存時間の経過に伴い弾力の乏しいつみれ型のゼリーに変化するが、硬直前であれば致死条件に関係なく足の強いゼリーをつくり、又硬直前に凍結し、解凍後塩ずり工程においてもなお硬直前の状態で凍結貯蔵した魚肉は、解凍後においてもかまぼこ型のゼリーをつくることから、ミオン区蛋白の溶出量が最大になる硬直期に入るとかまぼこ形成能を失うものと考えられる。鈴木<sup>13)</sup>は赤身の魚(イナダ・サバいずれも即殺)では、固有粘度が硬直期からごく少なくなり、粘度の速度勾配

依存性がよわいことに起因するとしている。

足の補強剤による補強効果は、酸化剤であるブロム酸カリが最も優れている。肉の硬直中及びその前後を通じて若干の差はあるが、かまぼこ型成能が認められる。重合磷酸塩では死直後から硬直前の蛋白の変性していないか、変性の少いと考えられる肉ではかまぼこ形成能が認められる。硬直中又は硬直後の肉からは、ゼリー強度は高くなるが、官能的にも屈折時の破壊の状態からも効果がないように考えられる。

重合磷酸塩の補強効果は、磷酸塩の種類により非常に異り、ピロ磷酸ソーダ、トリポロ磷酸ソーダ等の重合度の低いもの程強い補強効果を示している。

坐り法により、ゼリー強度が高くなり、圧搾水分量は減少して足の補強効果は認められる。重合磷酸塩の効果と同様に肉がゲルの骨骼構造をつくる力、即ちかまぼこ形成能を持っているかどうか前提条件になるようである。

以上のことから弱足魚であるサバ・ブリも死直後から硬直前期のものはかまぼこ形成能が認められ、又酸化剤としてブロム酸カリを添加した場合硬直中及びその前後を通じて弾力のあるかまぼこ型のゼリーをつくり、優れたかまぼこ形成能を表わした。これらの方法を基礎にしてサンマのねり製品化、かまぼこ形成能について研究する考えである。

## サンマのかまぼこ形成能

### 実 験 結 果

#### 1 かまぼこ形成能

サンマをイナダ・サバ同様に即殺して死直後の肉を処理し、3%の食塩を加えて塩ずり肉をつくり、ケーシングに充填、85°Cで加熱して試料をつくり、測定した結果は、第7表に示すとおり、足の強いかまぼこ型のゼリーをつくり、官能的にも、ゼリー強度が高く、圧搾水分量が少いこと、屈折時に破壊しないこと等からもかまぼこ形成能が認められる。肉をポリエチレンシートに包んで氷蔵した肉を6、12、24、48時間後に同様の処理を行ない測定した結果は、第10図のとおり試料肉の保存時間の経過に伴って弾力の乏しいツミル型のゼリーに変化して、圧搾水分量は多くなり、ゼリー強度は低く、官能的にもかまぼこ形成能は失なわれるようである。サンマ肉のかまぼこ形成能及び経時変化についても、ブリ・サバと同様の傾向を示した。

第7表 死直後のかまぼこ形成能

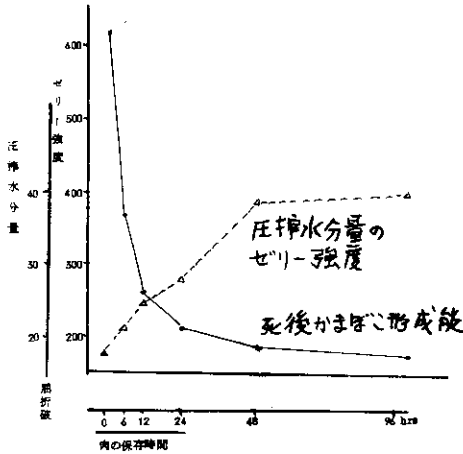
	PH	加熱肉の物理的性状			圧搾水分量	屈折破壊
		破れの強度	凹みの強度	軟さ		
サンマ肉	6.34	613	370	14.0	18.0	—

註 1961.11.4 船上で処理、塩ずり肉とし、帰港後(11/12)測定

2 蛋白質の変化とかまぼこ形成能に及ぼす影響

1) 重合磷酸塩による影響

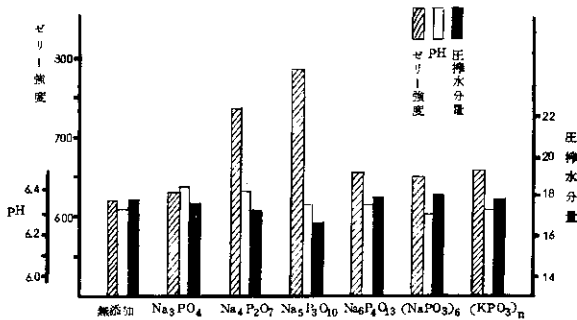
サンマを船上(平和茨城丸)で即殺して得た死直後の肉について食塩を加えて塩ずり肉をつくり、正磷酸塩として第3磷酸ソーダ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、重合磷酸塩としてピロ磷酸ソーダ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、トリポリ磷酸ソーダ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、テトラポリ磷酸ソーダ $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、ヘキサメタ磷酸ソーダ $(\text{NaPO}_3)_n$ 、メタ磷酸カリ $(\text{KPO}_3)_n$ (以下重合磷酸塩という。)を塩ずり肉に0.4%添加してす



第10図 サンマ肉の死後かまぼこ形成能の変化

り上げ、ケーシングに詰め、加熱して試料をつくり、帰港後測定し効果を比較した。(第11図)。

死直後の落とし身に重合磷酸塩を添加、混合して、ポリエチレン袋に詰め、水中に保存した肉を帰港後、3%食塩を加えて塩ずり肉とし、ケーシングに詰め、加熱して試料をつくり、測定した結果は第12図。即殺後丸のままの状態では重合磷酸塩を溶解した水に浸漬更に水氷漬とし帰港後同様の処理を行ない測定した結果は第13図に示すとおりである。

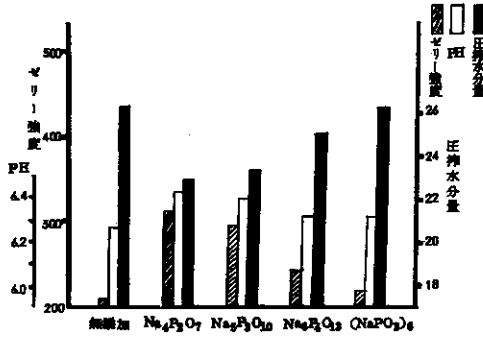


第11図 重合磷酸塩の種類による影響一(1) 死直後のサンマ肉の足に及ぼす影響

(註) 各磷酸塩 0.4% 添加 85°C 60分加熱

加熱肉のPHは無添加、 $(\text{NaPO}_3)_n < \text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13} < \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} < \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 < \text{Na}_3\text{PO}_4$ の順に高くなり、又重合磷酸塩水氷処理<落とし身重合磷酸塩処理<死直後添加処理の順に高くなっている。

死直後処理区、落とし身保存処理区、重合磷酸塩水氷処理区を通じて $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ がセリ強度、圧搾水分量から強い補強効果を示しているが、死直後処理区を除く、落とし身保存処理区、重合磷酸塩水氷処理区ともに、官能検査からも、屈折時の破壊の状態からもかまぼこ形成能は認められなかった。落とし身を凍結(-7.0°C)し、40日間ドライアイスで貯蔵後解凍して前と同様に処理したものは解凍条件に関係なく、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 1%添加がかまぼこ型のセリをつくつたのみで総て



第12図 重合リン酸塩の種類による影響(2) 死直後のサンマ落身のかまぼこ形成能に及ぼす影響

註 1960.12.7 落身 12.10 処理  
重合リン酸塩 5% 添加

加熱肉のかまぼこ形成能に及ぼす影響は、本試験においては、リン酸塩単体では  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  2% 溶液が、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  1.5% と  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  1.5% を混合したものが蛋白の溶解度が高く、足の補強効果があるようである。かまぼこ製造時の塩すり肉に添加したリン酸塩及び酸化剤との相乗効果は、ゼリー強度からは  $(\text{NaPO}_3)_6 < \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} < \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 < \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  の順に高くなり、0.5 < 1.0 <

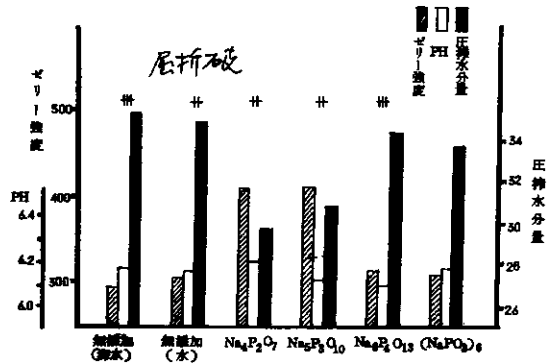
2.0% と濃度に比例して高くなっている。官能検査、屈折破、物理的測定値等を総合すると  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  2% >  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  1% >  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  2% となるが、いずれの場合も  $\text{KBrO}_3$  が添加され、 $\text{KBrO}_3$  との相乗効果が高いもの程足の増強効果が高く、酸化剤によるかまぼこ形成能は顕著である。

2) 食塩濃度による影響

死直後のサンマ肉に食塩の添加量を変えて足の強さとの関係を測定すると第15図のようになり、塩濃度が高くなるに従い足の強さも大きくなる。肉蛋白の溶解度曲線第16図と近似している。

弾力に乏しいつみれ型のゼリーであつた。

サンマを死直後薬品水氷漬とし処理して、重合リン酸塩の相乗効果並びに酸化剤によるかまぼこ形成能を比較した。(第8表)。薬品水氷サンマに食塩を加え塩すり肉をつくり、重合リン酸塩として  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、酸化剤としては  $\text{KBrO}_3$ 、糖アルコールのソルビトール、 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{OH}$  を単体又は混合して加え、かまぼこ形成能を検討した(第9表、第14図)。



第13図 重合リン酸塩の種類による影響(3) 死直後のサンマの薬品水氷貯蔵のかまぼこ形成能に及ぼす影響

註 重合リン酸塩 1% 溶液  
1960.11.3 薬品水氷 11.7 処理

第8表 サンマ薬品水氷処理のかまぼこ形成能

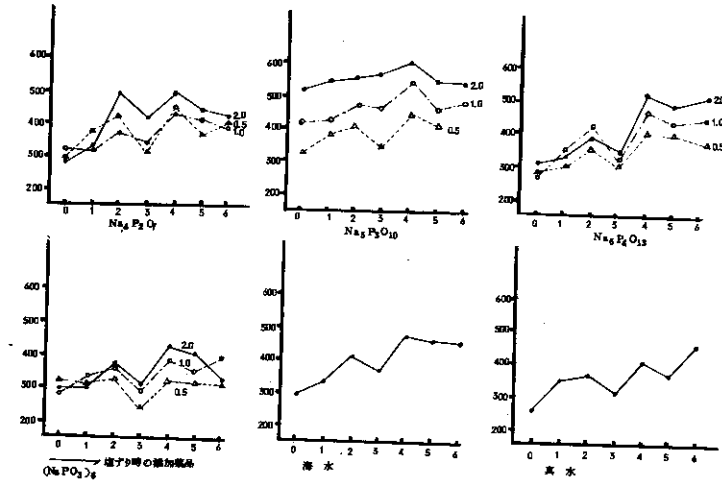
試料 No	処理方法	水分 %	PH	溶解性蛋白態 <sup>100%</sup> Meat			超 沈 澱	かまぼこ形成能		
				塩溶性 蛋白	アクトミ オシン	非ミオ シン		No. 1	No. 2	No. 3
1	海水	66.7	6.78	2.94	2.34	0.60	+	68.9	67.9	70.0
2	真水	69.9	6.70	2.45	1.93	0.52	-	72.5	67.5	72.6
3	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 2%	66.8	6.70	3.20	2.48	0.60	±	62.1	59.2	58.8
5	Na <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> //	70.1	6.65	2.54	2.02	0.51	±	62.6	63.4	63.6
7	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> //	66.4	6.68	2.50	1.92	0.57	±	65.8	62.6	64.9
9	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> //	71.2	6.78	3.30	2.62	0.68	+	61.5	60.5	60.8
11	3P×4P 1%×1%	68.3	6.13	2.68	2.07	0.63	-	65.1	61.9	60.8
12	3P×6P //	68.6	6.20	2.99	2.57	0.41	±	71.2	67.7	67.9
13	4P×6P //	68.3	6.21	3.30	2.58	0.71	+	61.7	60.0	58.3
14	K <sub>2</sub> P×3P //	70.4	6.20	3.40	2.82	0.57	±	65.2	60.8	65.4
15	K <sub>2</sub> P×4P //	70.6	6.27	2.96	2.36	0.59	±	67.1	66.6	-
16	K <sub>2</sub> P×6P //	70.2	6.73	2.99	1.86	1.12	±	61.7	59.1	62.5
101	KBrO <sub>3</sub> 2%	69.2	6.72	2.07	1.69	0.38	+	77.4	78.0	72.0
106	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 7%	66.8	5.93	1.96	1.70	0.25	-	-	-	-

註 1961-9-28 水氷漬-10-1 処理

第9表 薬品水氷サンマのカマボコ形成能

浸漬液	カマボコ製造時の添加物								備考 水分 %
	無 添 加	0.5 Sorbitol	0.2% Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0.2% KBrO <sub>3</sub>	0.2% KBrO <sub>3</sub> + 0.5% Sorbitol	0.2% Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> + 0.2% KBrO <sub>3</sub>	0.2% Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> + 0.2% KBrO <sub>3</sub> + 0.5% Sorbitol	計	
海水	0	0	0	0	0	0	0	0	68.3
水	1	0	1	0	1	0	0	3	69.0
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.5%	0	1	0	2	1	1	1	6	69.6
1.0	0	1	1	1	0	0	1	4	69.2
2.0	1	2	2	3	2	2	2	14	69.7
Na <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> 0.5	0	0	0	1	0	0	0	1	69.4
1.0	(2)	1	(2)	2	1	2	1	11	71.5
2.0	1	2	2	2	1	1	1	10	71.3
(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	68.8
1.0	0	0	0	0	0	0	2	2	69.5
2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	70.0
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 0.5	0	1	1	2		1	1	6 or 7	69.6
1.0	1	1	2	3(カ)	2	1	2	12 1カ	69.3
2.0	1	2	1	2	1(カ)	1(カ)	2(カ)	10 3カ	68.7

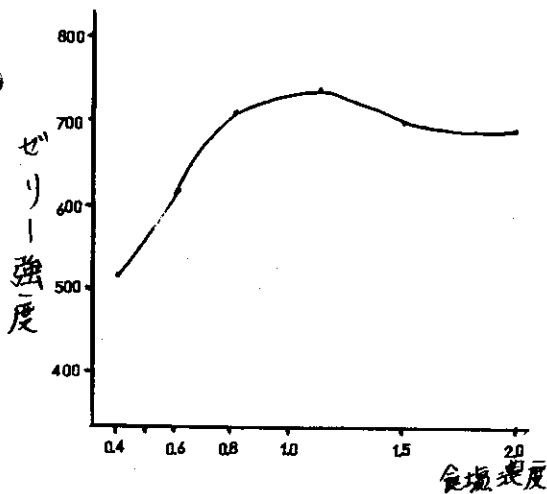
註 海水区を標準とし屈折破(+)が1つ少ないものを1とする。



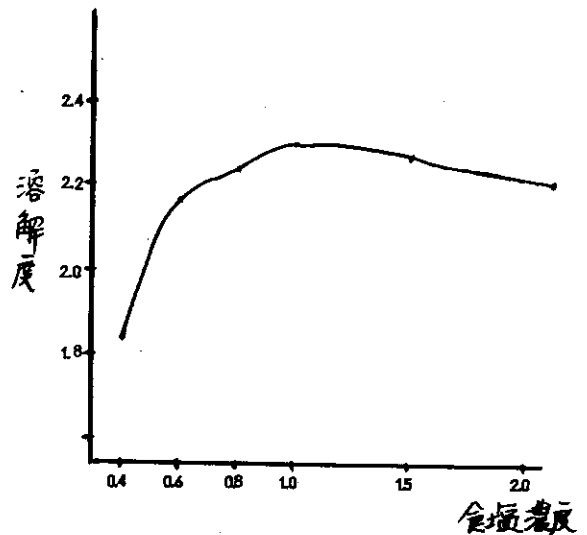
第14図 薬品水氷サンマのかまぼこ形成能

薬品水氷サンマに薬品再添加によるCa-P形成能

注 塩すり時の添加薬品 0は無添加 1  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0.2% 2  $\text{KBrO}_3$  0.2%  
 3 Sorbitol 0.5% 4  $\text{KBrO}_3 \times \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \times \text{sorbitol}$   
 $0.2 \times 0.2 \times 0.5$  5  $\text{KBrO}_3 \times \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$   $0.2 \times 0.2$  6  $\text{KBrO}_3 \times$   
 $\text{sorbitol}$   $0.2 \times 0.5$



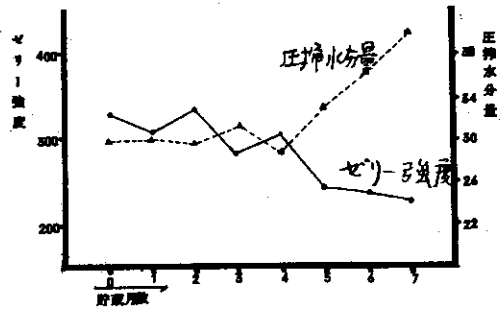
第15図 食塩濃度の足に及ぼす影響



第16図 肉蛋白の溶解度

3) 凍結貯蔵中におけるかまぼこ形成能及び蛋白の変化

サンマをドライアイス添加アルコールに浸漬して即殺凍結し、ドライアイスコンテナにドライアイスと共に貯蔵し、帰港後は-35℃の冷蔵庫に貯蔵してかまぼこ形成能の変化を調べ、(第17図)又貯蔵中の肉蛋白の変化を測定した。第10表のように蛋白の溶解度は日数の経過に伴い減少し、ゼリー強度も低くなる。



第17図 冷凍貯蔵中におけるかまぼこ形成能の変化

第10表 死直後サンマの冷凍貯蔵中における蛋白の変化

経過月表	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月
総-N %	3.05	3.15	2.25	2.96	2.43
非蛋白態-N % (エキス)	0.19	0.85	0.53	0.55	0.45
肉の全-N			3.74	3.64	

註 0.6 MKCℓ 抽出液

考 察

サンマの死直後の肉からはブリ・サバ同様に粘潤な糊状のゾルができ、加熱するとかまぼこ型の弾力あるゼリーをつくる。試料肉の保存期間の経過とともにかまぼこ形成能は失われて弾力の乏しいつみれ型のゼリーに変化する。

ねり製品の網状構造を構成する塩溶性蛋白の溶解性をみると、硬直中又は解硬後の溶解度(第11表)第5図からも時間の経過とともに減少していることが明かである。

第11表 サンマ肉蛋白の溶解性の変化

試料 No	処理方法 (記号)	漁獲後 2 日経過			漁獲後 4 日経過		
		0.6 MKCℓ 塩溶性蛋白 Pr mg/g	ミオン区蛋白 Pr mg/g	総窒素 mg/g	塩溶性蛋白	ミオン区蛋白	総窒素
1	RC	168.0	132.5	28.8	167.7	—	—
2	RCs				141.8	102.8	37.5
3	GC	64.6	40.3	28.8	76.9	44.2	—
4	RP 1.0				164.4	121.7	33.7
5	RP 0.5	166.0	132.0	28.8	170.3	135.1	—
6	GP 1.0				93.9	44.3	37.5
7	GP 0.5	112.5	85.0	28.8	86.3	55.1	—

註 記号 R … 丸のまま RC …… 真水保存  
 G … 落し身 RCs …… 海水保存  
 RP 0.5 … Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.5% 真水保存  
 RP 1.0 … Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1.0% 真水保存  
 G …… 落し身に Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を混入し、水氷にはつけない



又これら肉蛋白の挙動をみると(第12表),経過時間とともに変性度は大きくなり,同じ経過時間では落し身は丸のものより変性度は大きいようである。

第12表 サンマ肉蛋白の変性

試料 No	記号 (処理方法)	SB(土)が見える限界蛋白濃度	
		漁獲後2日	漁獲後4日
1	RC	0.34%	原液-
2	RC <sub>s</sub>		"
3	GC	0.54(原液-)	"
4	RP 1.0		"
5	RP 0.5	0.33	"
6	GP 1.0		"
7	GP 0.5	0.23	"

註 蛋白濃度が大きくなるほど変性度は大きい

重合磷酸塩の足の補強効果は種類によつてその効果に大きな相違があつて,ピロ磷酸ソーダNa<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,トリポリ磷酸ソーダNa<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>が強い補強効果を示した。重合磷酸塩の作用機構については,多くの説があるが,肉蛋白のPHを上昇させ(第13,14表),肉蛋白を水和させる作用にもとづくものであり,重合度の低いピロ磷酸ソーダ,トリポリ磷酸ソーダが特に強い補強効果を示すものようである。

第13表 重合磷酸塩のPH

重 合 磷 酸	分 子 式	PH
第3磷酸ソーダ	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11.8
ピロ磷酸ソーダ	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10.1
トリポリ磷酸ソーダ	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	9.7
テトラポリ磷酸ソーダ	Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	8.4
ヘキサメタ磷酸ソーダ	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	6.5
メタ磷酸カリ	(KPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	6.8

註 1%水溶液のPH値を示す

重合磷酸塩類は,肉蛋白分子が網状組織を形成する力,即ちかまぼこ形成能があるときは強い足の補強効果を示すが,既にかまぼこ形成能を失つた肉蛋白の足の補強効果は難かしいものと考えられる。

第14表 重合磷酸塩のサンマ肉に対する乳化力とPH

試料 No	作用方法	乳 化 力		PH	
		2 h	24 h		
1	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.1	D (6.67)	54.0	6.27
2		0.2	" (3.33)	50.0	6.39
3		0.3	100	50.0	6.60
4		0.5	D (13.33)	39.33	6.92
5		0.1	" (30.0)	54.0	6.22
6	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0.2	" (10.0)	50.67	6.32
7		0.3	" (6.67)	46.67	6.54
8		0.5	" (8.67)	40.67	6.69
9		0.1	" (10.0)	54.67	6.10
10	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0.2	96.67	沈澱 (16.67)	6.07
11		0.3	100	" (50.0)	6.21
12		0.5	100	" (58.33)	6.23
13	Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	0.1	D (4.0)	" (2.67)	6.13
14		0.2	98.67	" (11.67)	6.28
15		0.3	96.67	" (23.33)	6.35
16		0.5	100	" (53.33)	6.45
17	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> × Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> × 1.5%			100	8.29
18	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> × Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>			100	7.95
19	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> × (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			100	7.97
20	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> × Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>			100	7.48
21	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> × (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			100	7.31
22	Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> × (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			100	6.65

### 第3 サンマ肉によるねり製品の足の増強効果

#### 1 酸化剤による足の増強効果

水産ねり製品の足は一般の弾力の強いゲルと同様、網状構造のようなゲルの骨格構造をつくるためにできるものと考えられている。従つて足の強いねり製品ができるためには魚肉蛋白が食塩の添加により溶解し、加熱によつて、この溶解した肉蛋白がからみあつても密で丈夫な網状構造が形成されることが必要であるとされている。

水産ねり製品に網状構造が形成されるさいに、からみあつた蛋白分子間に各種の側鎖結合による架橋化が行なわれ、網状構造が補強強化されて安定されると考えられる。この架橋化にあずかる蛋白分子間の側鎖結合に関与する極性基に $\text{NH}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{SH}$ 基<sup>14)</sup>があり、側鎖結合としては、イオン結合、水素結合、 $\text{S-S}$ 結合等が考えられる。このうち $\text{S-S}$ 結合の存在については疑問があるとされている。それは塩ずり肉を加熱する場合には酸化還元電位が著しく低下することが知られており、<sup>15)</sup>これは肉蛋白の加熱変性によつて $\text{SH}$ 基が現われるためと考えられている。 $2\text{GSH} \rightarrow \text{G-S-S-G} + 2\text{H}^+$ 反応による蛋白分子間の架橋がねり製品中の網状構造形成に大きく関与していると考えられないからである。本研究はねり製品中の網状構造形成には挙かつていないと思われる多数の $\text{SH}$ 基即ち奥の $\text{SH}$ 基(Sluggish SHgroup)及びかくれた $\text{SH}$ 基(Masked SHgroup)を酸化剤の使用によつて表面型の $\text{SH}$ 基(Freely reacting SHgroup)<sup>16)</sup>とし、これら表面型の $\text{SH}$ 基を $-\text{S}-\text{S}-$ 結果に変え蛋白分子間に架橋を行なわせることによつて、網状構造を強化し、 $\text{SH}$ 基を介してミオシン区蛋白と重合磷酸塩との結合を与えることによつて、肉蛋白の水和を促進し、ねり製品の足の補強を図つた。

#### 実 験 方 法

##### 1) 実験材料

実験材料は漁獲後那珂湊港に入港水揚げされたサンマで、解硬後のもの及びこれを冷凍処理後冷蔵保管したものを使用した。サンマの落身(身採機で採取した精肉)に20~30%重量の水を加え、3%の食塩と播漬して塩ずり肉をつくり、これに各種の薬品を添加して充分混和後、ケーシングにつめて85°Cで加熱、冷却後一晚放置して測定に供した。

##### 2) SH基の測定

$\text{SH}$ 基の測定は赤血塩法による。本実験では森、奏<sup>17)</sup>の方法に準じ、加熱魚肉の水懸濁物を赤血塩で酸化し、 $\text{FeSO}_4$ を加えて生ずるプルシアン青の青色を分光光電比色計により680m $\mu$ で測定した。

なおブロム酸カリ等の酸化剤を加えた試料肉ではプルシアン青の形成が阻害されるため、この方法で $\text{SH}$ 基の測定が不能であつた。このため予め酸化剤を水洗除去して測定を行なつた。即ち10倍量の水を加えた肉をブレンダーにかけて懸濁液をつくり、遠心分離して上澄を除き沈澱肉を再び水に懸濁して遠心分離する。この方法をくりかえして肉を6回洗滌すると酸性で $\text{KI}$ を加えてもヨード反応はみられず、酸化剤は除き得たと判断される。本実験では10回洗滌を繰返し行なつた。水洗による影響をさけ

るため対照の酸化剤無添加試料も併行して10回洗滌を行ない、同時に遠心分離して得られた沈澱肉を各々1gづつとりSH基の測定に供した。

実 験 結 果

1) 酸化剤の種類による影響

酸化剤の種類によるねり製品の足に対する影響について、肉中の水に溶けて0.01M溶液をつくるように、酸化剤をサンマ塩ずり肉に混和して試料をつくり、比較検討した。第15、16表に示したよう

第15表 酸化剤のねり製品の足に及ぼす影響

酸化剤種類	ゼリー強度	圧搾水分(%)	屈折破	官能検査	PH
対照(無添加)	195	38.5	+	B. J	6.08
NaClO <sub>3</sub>	372	35.2	±	E. J	6.10
NaBrO <sub>3</sub>	406	30.2	-	〃	6.04
KBrO <sub>3</sub>	432	31.0	-	〃	6.04
KIO <sub>3</sub>	379	37.2	+	B. J	6.05
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	431	35.4	±	E. J	5.89
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	390	36.1	+	B. J	5.61
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	285	33.4	±	E. J	6.48
KMnO <sub>4</sub>	291	34.9	±	E. J	6.22

- 註 1) 官能検査中B. JはBrittle jelly(つみれ型ゼリー) E. JはElastic jelly(かまぼこ型ゼリー)の略  
 2) 屈折破は直径3cm, 厚さ3mmの切片を折り曲げ時の破れの状態を表わす。

第16表 弱酸化剤のねり製品の足に及ぼす影響

酸化剤の種類	添加量	官能検査	屈折破	物理的性状	
				破れの強度	凹みの強度
無添加 過酸化水素		B. J	+	198	190
	1.0	〃	±	249	220
	0.5	〃	±	253	300
	0.1	〃	+	220	260
L-アスコルビン酸Na	1.0	〃	+	208	220
	0.5	〃	±	196	220
	0.1	〃	+	201	190

に、酸化剤無添加の対照は、弾力に乏しく脆いつみれ型のゼリーであるのに対し、酸化剤を添加した場合の大部分は弾力のあるかまぼこ型のゼリーをつくり、官能的にも、ゼリー強度等の物理的測定結果からも、また圧搾水分量が少ないこと、並びに屈折時に破壊し難いことから酸化剤によるかまぼこ形成能が顕著であることが認められた。実験に用いた各種の酸化剤のうち、ヨード酸カリ及び過硫酸アンモン、並びに過酸化ピロリン酸ソーダ、過酸化水素には増強効果が認められなかつた。ヨ

ード酸カリを塩ずり肉に添加すると播漬中にゲル化が起ること、過硫酸アンモンの場合には加熱後の肉のPHが低下(脱水)が起ることが観察され、過酸化ピロリン酸ソーダ及び過酸化水素の場合略無添加の対称と変りなく、酸化剤としての効果がないのみでなく過酸化水素の場合発生機の酸素により肉とケーシングの間に空隙が生じた。

以後の実験には、かまぼこ形成能が顕著で、足の増強効果が強く、また小麦粉の品質改良剤として食品衛生法で使用が認められている(昭和38年3月30日付厚生省告示第142号「食品添加物の基格基準」が一部改正されて、水産ねり製品に使用が許可された。)ブロム酸カリを用いることとした。

2) ブロム酸カリの添加量と足の増強効果

前記の実験では酸化剤の添加量を肉中の水に漬けて0.01M溶液をつくるのに必要な量、即ちブロム酸カリとして約0.2%量としたが、ブロム酸カリの添加量をいろいろ変えて添加量と足の増強効果について検討した。その結果は第17表及び第18図に示したとおりである。対照の無添加のものはつみれ

第17表 ブロム酸カリの添加量とねり製品の足に及ぼす効果

臭素酸カリ 添加量(%)	ゼリー強度	圧搾水分%	屈折破	官能検査	PH
0	246	28.7	+	B.J	6.36
0.03	370	26.1	±	E.J	〃
0.05	418	25.0	—	〃	6.33
0.08	456	25.8	—	〃	〃
0.10	463	22.3	—	〃	6.30
0.12	442	22.4	—	〃	〃
0.20	419	23.2	—	〃	〃
0.30	434	24.7	—	〃	〃
0.40	435	25.7	—	〃	〃

型の脆いゼリーであるのに対し、ブロム酸カリを塩ずり肉に僅かでも加えるとかまぼこ形成能が認められ0.05%以上添加したものは、かまぼこ型の弾力あるゼリーとなり、官能的にも、またゼリー強度が高く圧搾水分量の少いこと並びに屈折時に破壊しないことからかまぼことしての足の強さは著しく増し、さらに添加量が0.2%になると足の増強効果は一層顕著となる。ブロム酸カリの添加量が0.5%以上になるとゼリー強度が下り、圧搾水分量は増加する傾向が認められた。なお第17表のようにブロム酸カリを添加すると僅かであるがPH値が低下する傾向がある。

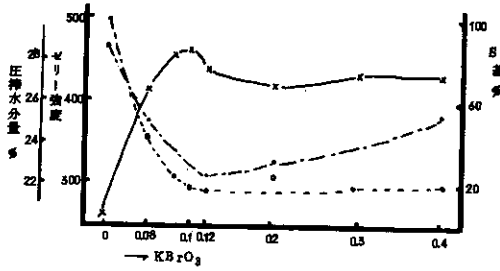
3) ブロム酸カリ添加によるSH基の変化

ブロム酸カリを添加すると試料肉中のSH基量は第18図にみられるように著しく減少する。一方ブロム酸カリの足の増強効果は、官能的にもまたゼリー強度、圧搾水分の測定結果からも0.08~0.2%添加でかまぼこ型のゼリーができることが認められる。

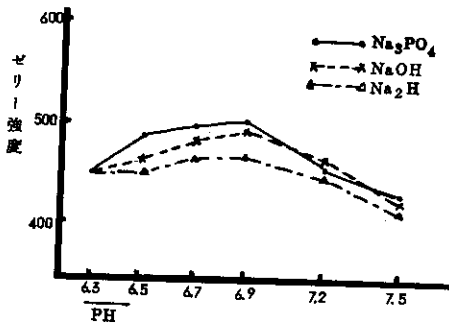
4) ブロム酸カリとの相乗効果による足の増強効果

i) PHの調節による足の増強効果

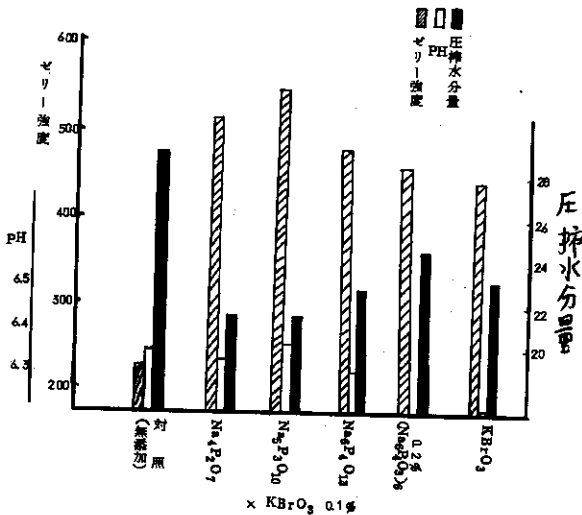
ブロム酸カリ0.1%を添加したサンマの塩ずり肉に第2リン酸ソーダ、第3リン酸ソーダ、苛性ソーダ



第18図 ブロム酸カリ添加による足の増強効果とSH基の変化  
 o...o SH基 x...x セリー強度  
 o---o 圧搾水分量



第19図 ブロム酸カリ添加肉のPH調節による足の増強効果



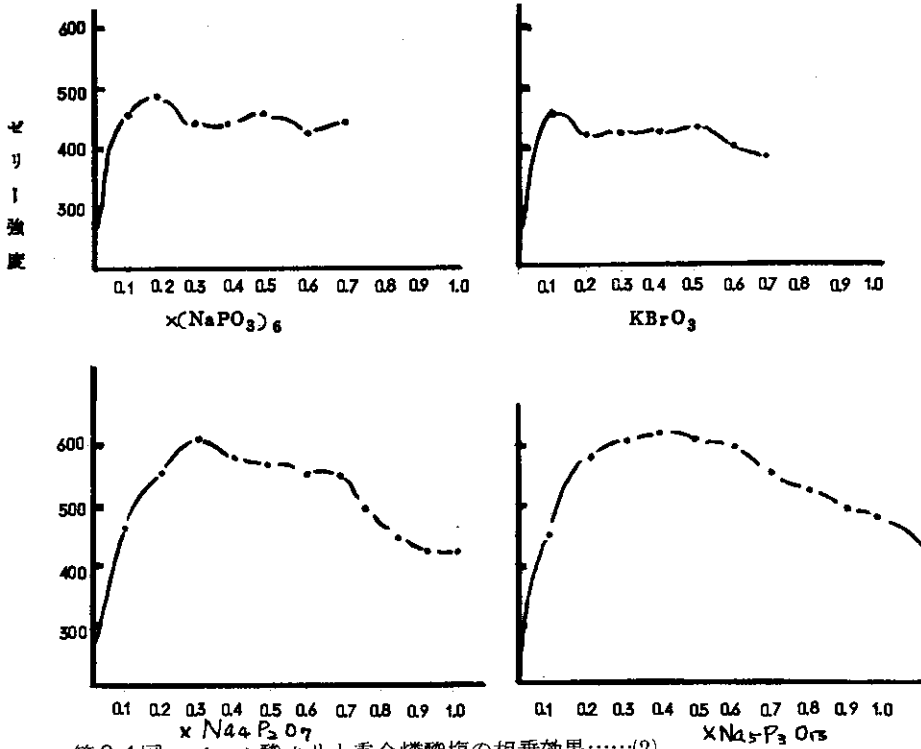
第20図 ブロム酸カリと重合磷酸塩の相乗効果(1)

を添加して肉中のPHを調節して足に及ぼす影響を見た。その結果は第19図に示すようにPH6.9までは、PHを調節しないブロム酸カリ添加の対照に比べ、官能的、物理的測定結果からも、圧搾水分量の少ないことから、足の増強効果が認められ、PHが7.0以上になるとセリー強度は低くなり、圧搾水分量は増える傾向を示した。又調整剤の種類による足に対する影響はNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > NaOH > NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の順であった。

ii) 重合磷酸塩の相乗効果

ブロム酸カリ0.1%添加のサンマ塩ずり肉に重合磷酸塩として、ピロ磷酸ソーダ、トリポリ磷酸ソーダ、テトラポリ磷酸ソーダ、ヘキサメタ磷酸ソーダを添加し、85℃に加熱して効果を比較した。その結果は第20図に示すとおり、トリポリ磷酸ソーダ、ピロ磷酸ソーダが強い補強効果を示すことは、重合磷酸塩単体の場合と同様であった。

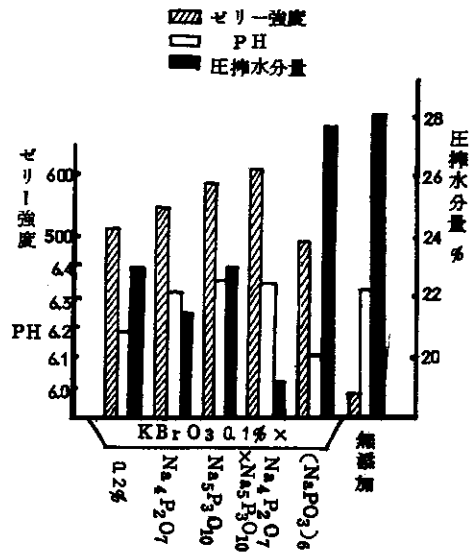
重合磷酸塩の種類別の添加量による相乗効果についても、第21、22図とおり、重合磷酸塩単体と略同様の効果を示し、トリポリ磷酸ソーダ0.4%添加、ピロ磷酸ソーダ0.3%添加がセリー強度測定結果及び屈折時の破壊の状況から優れている。トリポリ磷酸ソーダ、ピロ磷酸ソーダともに0.5%以上添加すると相乗効果は添加量の増加に従い減少する。



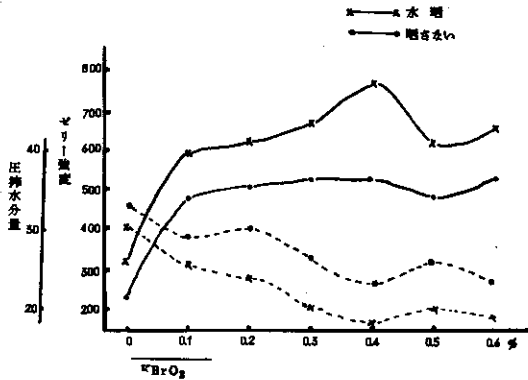
第21図 ブロム酸カリと重合磷酸塩の相乗効果……(2)  
重合磷酸塩の種類別添加量による効果

5) ブロム酸カリ使用に対する肉の水晒しの影響

水晒しは肉を精製する方法として従来行われてきたものである。水晒しによる足の増強効果は第23図に示すように未晒し肉と較べ足の増強効果は著しい。水晒しによつて固形物及び肉蛋白の質が違つてきて、第24図のように水晒しの進むにつれて水溶性蛋白、無機物、脂肪の肉中の相対的含量は減少する。又水晒しをした肉を加熱してSH基の消長をみると、(第25図)加熱前後ではSH基量にほとんど差はないが、水晒しをしない肉では加熱によつてSH基量は著しく増加する。



第22図 ブロム酸カリと重合磷酸塩の相乗効果……(3)



第23図 水晒による足の増強効果

6) ブロム酸カリを使用した肉の“坐り”による影響

サンマは坐り難い魚<sup>18)</sup>であり、坐りと足の強さの関係は“足の弱い魚”の“普通”に区分されている。生鮮サンマ及び冷凍貯蔵サンマの塩ずり肉にブロム酸カリを混和して、ケーシングに詰め、30°Cの恒温器中で60分坐らせ、これを加熱すると、第26、27図のように各添加量ともに足の強いねり製品が得られ、坐りによる足の増強効果が認められる。肉蛋白が一部変性したと考えられる冷凍サンマは生鮮サンマよりブロム酸カリの添加量を多くする必要があるものようである。

考 察

- 酸化剤のサンマ肉のかまぼこ形成能への影響  
ねり製品の足の増強法として、肉のPHの調整、重合リン酸塩の添加による肉蛋白の溶解性を増進し、ねり製品の弾力を高め、坐り法、2段加熱法、塩化石灰法等網状構造形成を促進することによる弾力増強法があるが、サンマに応用してみると、いずれも足の増強効果は低く、かまぼこ形成能は認められず(第19表)いずれも脆

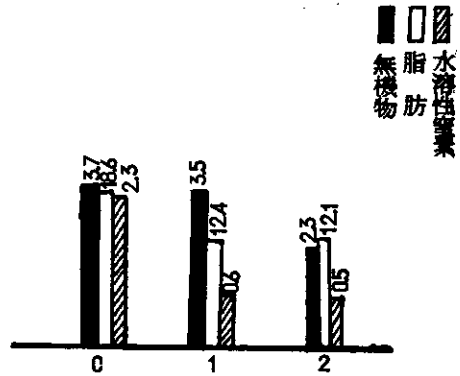
水晒しによつて水溶性物質、脂肪等の損失があり(第18表)、残存量が57%と、相当量の固形物が流出することにより歩留が低下する。

第18表

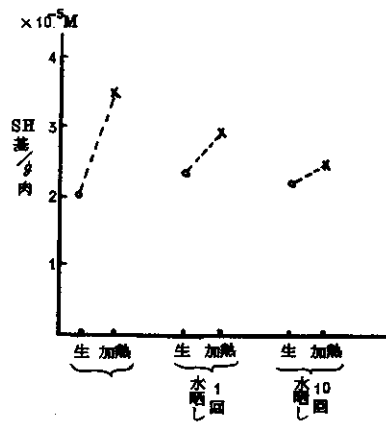
水晒しによる固形物の流失

水晒回数	0	1	3
固形物	100	62	57
脂肪	100	41	38
水溶性蛋白	100	39	10
無機物	100	67	34

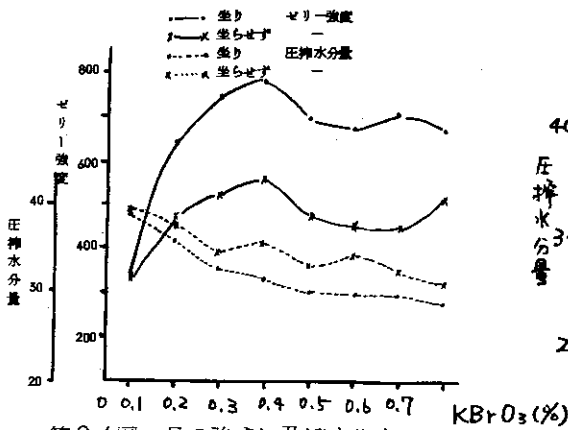
註 水晒しの水の量は肉量の5倍



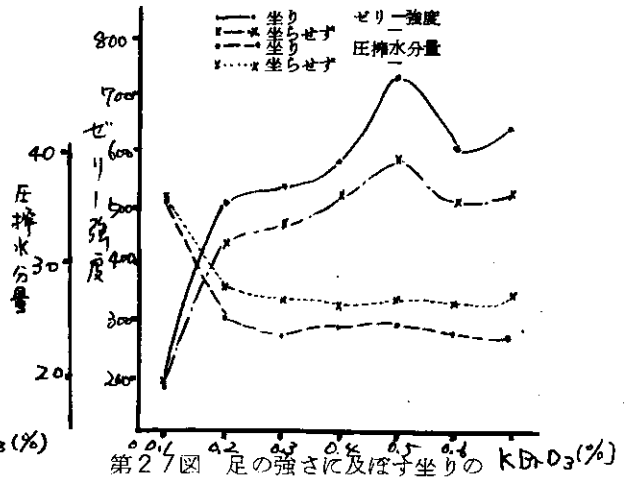
第24図 水晒による肉成分の変化



第25図 水晒しによる肉のSH基の消長



第26図 足の強さに及ぼす坐りの影響(1)  
 生鮮サンマ肉のブロム酸カリ添加量の坐りに及ぼす影響



第27図 足の強さに及ぼす坐りの影響(2)  
 冷凍サンマ肉のブロム酸カリ添加量の坐りに及ぼす影響

第19表 作用方法によるねり製品の足に及ぼす影響

作用方法	添加薬品及び方法	ゼリー強度	圧出水分	屈折破	官能検査	PH
対照		210	33.3	+	B.J	6.21
PHの調整	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times \text{Na}_3\text{PO}_4$ PH 6.8 に調整	244	29.4	+	B.J	6.82
重合磷酸塩添加	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 3% 添加	238	27.6	+	〃	6.24
坐り	30°C 60分	246	30.1	+	〃	6.26

いつみれ型のゼリーができるだけで、弾力あるかまぼこ型のゼリーは得られない。

酸化剤を肉中の水にとかして0.01モル溶液をつくるように塩すり肉に混和し、加熱してゲル化させると、単独では弾力のあるかまぼこをつくり得ないサンマ肉からもブロム酸カリ等の酸化剤を加えると弾力のあるかまぼこをつくり(第15表)足の形成によりSH基量が著しく減少することが認められた。(第18図)。酸化剤を添加した試料中のSH基が少ないことは加熱変性によつて出現する肉蛋白のSH基が酸化されて-S-S-結合に変えられ、丈夫な網状構造が形成されるようになったことを示すものであり、酸化剤の作用によつて形成された-S-S-結合による架橋が網状構造の強化に重要な役割をしているものと考えられる。本実験に使用した酸化剤のうちブロム酸カリの足の増強効果は大きく、弱酸化剤の効果は認められなかつた。(第19図)。

2 重合磷酸塩との効果の比較

ねり製品の足の補強剤として広く使用されている重合磷酸塩とブロム酸カリの効果を比較してみるとブロム酸カリは重合磷酸塩にみられない強い足の増強効果をもっている。第20表のように0.2~0.4%のトリポリ磷酸ソーダを加えても対照と同様のツミレ型の脆いゼリーをつくるだけであるが、ブロム酸カリを加えると足の強いかまぼこ型のゼリーとなり、ブロム酸カリ0.05の添加で弾力のあるかまぼこをつくる。(第17表)。



第20表 重合磷酸塩とブロム酸カリの効果の比較

処 理 方 法	ゼリー強度	圧出水分%	屈折破	官能検査	PH
対 称 (無添加)	216	34.6	+	B.J	6.36
0.2% トリポリ磷酸塩	249	35.1	+	"	6.41
0.4% "	276	33.8	+	"	6.42
0.1% ブロム酸カリ	512	30.8	-	E.J	6.31
0.2% "	493	31.2	-	"	6.30

3 肉蛋白の溶解性に対するブロム酸カリの影響

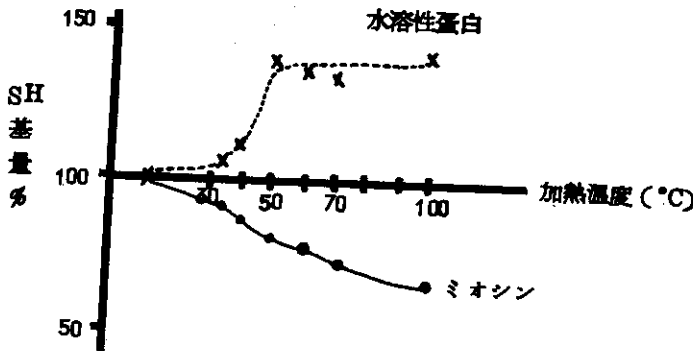
重合磷酸塩は肉蛋白の溶解性を増進する力が強く、トリポリ磷酸ソーダは蛋白抽出量を著しく増し、肉蛋白の水和を増進させる働きがあるのに対し、ブロム酸カリは逆に肉蛋白の溶解を妨げる傾向がある。即ち、サンマ肉を10倍量の水の肉懸濁液に3%の食塩を加え、30分放置して抽出を行ない上澄液中の溶解蛋白量を求める。食塩を添加するときそれぞれ0.2%のトリポリ磷酸ソーダ及びブロム酸カリを加えて抽出を行なうと第21表のようにトリポリ磷酸ソーダ添加区では対照にくらべ蛋白抽出量は増大

第21表 3%食塩水に対する魚肉蛋白の溶解性

抽 出 方 法	蛋白抽出量 mg/g meat
3% NaCl	97
3% NaCl + 0.2% KBrO <sub>3</sub>	89
3% NaCl + 0.2% Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	131
3% NaCl + 0.2% KBrO <sub>3</sub> + 0.2% Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	95

しているが、ブロム酸カリ添加区では減少している。このことからブロム酸カリがサンマ肉のかまぼこ形成能を増強するのは、肉蛋白の溶解性を増進することによるのではなく、SH基が-S-S-結合に変わり、蛋白分子間に架橋化を図り、ゲルの網状構造を強化するためと考えられる。

ブロム酸カリとトリポリ磷酸ソーダを併用すると対照と略同じ肉蛋白量が抽出される(第21表)から、肉蛋白の溶解を妨げることなく、網状構造の強化を図ることができ、強い足の増強効果が認められた(第21図)。



第28図 肉蛋白のSH基量の加熱による消長 (加熱剤のSH基量を100とする)

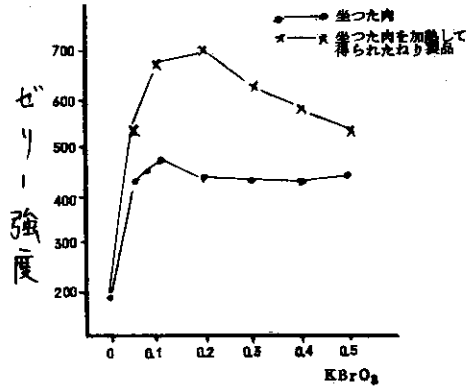
4 ブロム酸カリ使用に対するサンマ肉の水晒の影響

水晒しは肉の精製手段として普通行われている。水晒しによつて水溶性蛋白の大部分が除かれる。ミオシン区蛋白と水溶性蛋白の加熱した場

合のSH基の消長は第28図のようになり、ミオシンは加熱により、SH基が減少する傾向がみられ、水溶性蛋白のSH基は著しく増加することから、水晒しによつて水溶性蛋白が少なくなることによりSH基も減少する。ブロム酸カリの弾力の増強効果は第25図のとおりSH基量がある程度まで減少したときに、はじめて現われるのであるから肉中のSH基が少ない程弾力の増強効果が大きく(第23図)、使用量も少量でよいことになる。

- 6 ブロム酸カリを使用した肉の坐りによる影響  
塩ざり肉を加熱前のある温度で一定時間放置し、ゲル化を起させてから加熱すると足の増強に効果があることが知られている。

サンマは同じ赤身の魚であるイワシ、サバにくらべると坐りにくい魚であるが、ブロム酸カリを混和すると坐り易くなる。塩ざり肉を30°Cで60分放置してもゲル化せず粘潤なペーストであるが、ブロム酸カリを0.05%加えると弾力のあるゼリーとなり、これを加熱すると弾力のあるかまぼことなる。(第29図)坐りに



第29図 ブロム酸カリのサンマ肉の坐りに対する影響

よる足の増強効果は、生鮮魚の方が優れているが、冷凍貯蔵により蛋白の一部が変性したと考えられるものでも、ブロム酸カリを加えて網状構造の骨組が構成されると坐り足の強いにかまぼことなる。

### 要 約

- 季節的多獲魚であるサンマの新しい利用方法を確立することはサンマ漁業の安定の上から望まれている。サンマを煉製品の原料に用いるために、かまぼこ形成能及び弾力性食味(足)の増強について検討した。
- 1 赤身の魚であるブリ・サバの死直後の肉では足の強いにかまぼこ型のゼリーをつくり、死後時間の経過に伴つて足の弱いつみれ型のゼリーに変化してかまぼこ形成能を失う。
  - 2 サンマもブリ・サバ同様死直後の肉からは弾力のあるにかまぼこ型のゼリーをつくるが、死後硬直が初まると弾力のない脆いつみれ型のゼリーをつくるようになる。
  - 3 死後硬直が初まつたサンマ肉にPHの調整、重合リン酸塩の添加等各種の足の増強法を応用してもその効果は認められなかつた。
  - 4 酸化剤を添加した場合、大部分は弾力の強いにかまぼこ型のゼリーをつくり、ブロム酸カリが各種酸化剤の中で最もかまぼこ形成能が大きく0.05%以上添加したものは官能的にも、屈折時の破壊の状態、保水性、物理的測定結果から強いにかまぼこ形成能が認められた。
  - 5 サンマ肉にブロム酸カリを単独で使用するよりも重合リン酸塩を併用すると弾力の強いにかまぼこが得られる。重合リン酸塩は重合度の低いものほどその効果は大きい。
  - 6 ブロム酸カリはサンマぬり製品の弾力を増強するが、また加熱前にゲル化する坐りも促進する。
  - 7 水晒しによつて色沢、香味を改善すると共に、ブロム酸カリの使用量を減ずることができる。

この研究を行なうに当り、終始御指導を賜つた東海区水産研究所農学博士岡田稔科長、磷酸塩、プロム酸カリ等試験材料を提供下さつた千代田化学工業所に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 水島三一郎編：物理化学Ⅳ，1027，(1949) 共立出版
- 2) 志水，清水：日本水産学会大会講演。(1958)
- 3) 水島，赤堀：蛋白質化学，共立出版，(1958)
- 4) 富士川，三宅：日本水産学会誌，19(11)1077，(1954)
- 5) 岡田，山崎：日本水産学会誌，22，(9)583，(1957)
- 6) 岡田，山崎：日本水産学会誌，23(78)476，(1957)
- 7) 岡田：東海区水産研究所報告，6，(1963)
- 8) 平野：日本化学会誌，63，1081，(1942)
- 9) 北林：北海道区水産研究所報告，11，105，126，(1954)
- 10) 清水，蒲鉾，生活社，1949
- 11) 岡田，山崎：東海区水産研究所報告，21，49，(1958)
- 12) 岡田，山中：日本水産学会誌，27，203，(1961)
- 13) 鈴木，右田：日本水産学会誌，28，61，(1962)
- 14) 池内，清水：日本水産学会誌，20，814，(1955)
- 15) 横関，日本水産学会誌，24，765，(1959)
- 16) 平出，SHの進歩，医学書院，(1954)
- 17) 森，奏：日本水産学会誌，15，407，(1950)
- 18) 岡田：東海区水産研究所報告，24，67，(1959)