

スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能に
関わる基礎的研究

社団法人 全国すり身協会

(2006)

まえがき

冷凍すり身の品質は、かまぼこの品質に直接影響するので、正確な評価法が重要である。従来、日本の水産加工業界には、その品質を規定する尺度として、伝統的な品質検査基準（全国統一方法）があり、その検査項目は多岐にわたっている。その基準の中に、機能検査と称してかまぼこの調製条件と弾力など諸性状の測定方法が細かく規定されているが、調製条件は、いわば実用的見地から便宜的に定められたものである。測定方法は、いわゆる破壊試験法であり、レオメータを使って、かまぼこゲルが切断される際の破断強度 $BS(gf)$ と破断凹み $IL(cm)$ を測定する。 BS は噛んだときのかまぼこゲルの硬さに対応し、 IL は噛んだときのしなやかさに良く対応すると見なして水産加工業界で重用されてきた。また、供試する加熱ゲルは、塩すり肉（肉糊）を 30 ~ 90 までの間の定温度で所定の時間（20 分または 2 時間）加熱して得られたものに限り、加熱温度との関係（温度ゲル化曲線）が考察されてきた。しかしながら、これは、加熱による肉糊のゲル形成能に関して必ずしも十分な情報にはなり得ない。なぜならば、加熱温度によってそのゲル物性値が最大に達する時間が異なるので、これに配慮しなければ、ゲル形成能を正確に把握することができないからである。また、冷凍すり身から二段加熱法によってゲルを調製するとき、加熱に伴って起こる BS と IL の増加の比率は、同じではないことが最近になって明らかになった。それゆえ、これらの動的変化から評価する方法の必要性も高まってきた。

以上のような観点に立って、著者は、冷凍すり身のゲル形成能を評価するにあたって、肉糊の加熱によって起こる物性値の増加を最大値に達するまでモニターすることとし、また、測定した BS とゲル剛性 $G_s(=BS/IL)$ の間に成り立つ高い相関を一次回帰式で表し、この結果から評価する新しい方法について検討

してきた。

一般に、食品タンパク質の加熱によるゲル形成は、pH、加熱温度および濃度によって大きく影響されることは既に良く知られている。しかし、スケトウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル形成能に関しては、上記のように、従来から水産業界に偏った研究が多く、基本的な研究がこれまでほとんどなされておらず、ゲル形成能に関わる情報が全く不足している。本論文は、これらの課題を解決し、すり身タンパク質の加熱ゲル形成の条件と特徴を明らかにするために行った初めての体系的な成果である。

なお、本論文は博士論文として著述され、平成 18 年 9 月に酪農学園大学より博士の学位（農学）を授与されたものである。

平成 18 年 11 月

社団法人 全国すり身協会
博士(農学) 北 上 誠 一

A fundamental study on gel forming ability of the walleye pollack frozen surimi

Seiichi Kitakami

Kamaboko is one of traditional foods in Japan. It is a heat-processed elastic gel food product manufactured from frozen surimi through grinding with salt. Kamaboko has the following characteristics as a processed food: (1) various seasoning can be made, (2) its external appearance, taste and texture are quite different from those of fish, and (3) it is ready to eat without further cooking. Because of these characteristics, kamaboko has been widely preferred by Japanese consumers. In recent years, frozen surimi is also processed into artificial crab and lobster meat in the US and Europe, and those production is increasing.

The main ingredient of kamaboko is walleye pollack frozen surimi, which was developed in Japan in 1960. The worldwide production of frozen surimi in 2004 was 650,000 tons. Frozen surimi, as a raw material of kamaboko, has the following three characteristics: (1) frozen round fish of walleye pollack is not suitable to make kamaboko because its meat deteriorates rapidly, but once the fish meat is stored as frozen surimi mixed with cryoprotectants, the quality of the fish meat can be preserved for a long term; (2) fish meat processed at the catching site and stored as frozen surimi is useful for a stable supply; (3) large scale production of kamaboko is possible by using frozen surimi, and the problems involving water supply, labor for fish processing, the disposal of fish residues and polluted water can be reduced using surimi instead of using fish itself. On the other hand, the fish species-specific characteristics of kamaboko have almost lost because most of frozen surimi is exclusively made from walleye pollack.

Since the quality of kamaboko depends on that of the frozen surimi, a proper method

for evaluating the quality of frozen surimi is essential. Japanese fishery industry has traditionally used a nationwide standard quality test method for evaluation of frozen surimi. This standard includes many test items, and it regulates the conditions for preparing kamaboko and the methods of measuring various gel properties. In addition, the elasticity measurement is claimed as so-called functional test. However, the preparative conditions in the standard were prescribed for practical convenience, and it does not seem that they include sufficient information for proper evaluation. The measuring method in the standard employs destructive test, in which the breaking strength (BS; gf) and the indentation length of break (IL; cm) at the breaking point are measured using a rheometer. The BS and IL are regarded as hardness and flexibility of kamaboko gel, respectively. In the standard method, the heat-induced gels for rheological measurement is claimed to be obtained by heating of salt-ground meat at a constant temperature between 30 and 90 for 20 minutes or 2 hours, and the relationship between the gel and the heating temperature in the gelation-temperature curve is evaluated. However, this does not necessarily provide sufficient information about heat-induced gel forming ability of salt-ground meat. The time reaching the maximal rheological value is different among the gels; therefore, it is not always reasonable to compare the rheological values, which were obtained at a specific heating time. Furthermore, it has become evident recently that the ratio of the increase in BS to that in IL upon heating is not the same when the gel is prepared from frozen surimi using the two-step heating method, which consists of preheating at relatively low temperature and the following main heating at high temperature. Therefore, a proper method for evaluation of kamaboko gel based on these dynamic changes has been awaited.

From these points of view, the author tried to monitor the rheological parameters during heating of salt-ground meat until it reaches the maximum, and evaluated the new

method for the heat-induced gel forming ability of salt-ground meat through a linear regression between the measured BS and gel stiffness (Gs; gf/cm) values.

It is well known that the properties of heat-induced food protein gels are affected by pH, heating temperature, and protein concentration. Most researches concerning the gelation ability of frozen surimi protein of walleye pollack are aimed for using in fisheries industry so far, and few basic researches have been carried out. Thus, the available information on the heat-induced gelation profile of surimi protein is limited. The present study is the first systematic research for the profile and the characteristics of the gelation of frozen surimi protein.

This thesis is composed of four chapters:

New method of evaluating the heat-induced gel forming ability of the frozen surimi protein of walleye pollack is examined in chapter I. The author confirmed highly positive correlation between the BS and Gs in the two-step heating of salt-ground meat, and the significance and the usefulness of this correlation is discussed in detail. The author also examined the relationship between the rheological parameters obtained from preheating at 25 °C and the grade of the frozen surimi, in order to determine the regression lines between the BS and Gs of the gels obtained from the preheating and the two-step heating treatments. It was found that high grade frozen surimi gave greater slope of the regression line between the BS and Gs and the higher maximal values of BS and Gs in the two-step heated gel.

Chapter II deals with the effect of various additives and pH of meat paste to salt-ground on subsequent heat-induced gelation. The following three kinds of additives were mixed with salt-ground meat; (1) sorbitol and polyphosphate, (2) sorbitol, and (3) sorbitol and NaCl. Then, the pH of each kind of salt-ground meat was adjusted to 6.8~8.7 by adding potassium carbonate. After that, the rheological parameters of the two-step

heated gel, in which preheating was done at 25 °C, was monitored until the parameter values reached maximal. The dependence of the heat-induced gel forming ability of salt-ground meat on the pH value differed between the meats with and without polyphosphate. In the presence of polyphosphate, the rheological parameters reached at maximal at pH 7.5~7.8, whereas maximal values were obtained at pH 7.6~8.5 in the absence of that. Furthermore, a comparison of the regression lines between the BS and Gs of the two-step heated gels revealed that the ratio of the increase in IL to BS depends on pH. When the gel forming ability reaches its maximum, elastic and non-breakable heat-induced gel is formed.

Chapter III contains the effects of temperature on the transformation of salt-ground meat into a gel and analysis of these effects using the reaction rate theory. A salt-ground meat was heated at a constant temperature between 5~75 °C, and the rheological measurement of both the preheated gel and the two-step heated gel were done until the rheological parameters reached maximal. Then, the temperature-dependence of the gelation was analyzed in order to determine the gelation rate based on the change with time of the rheological parameters of the gel. Thermodynamic analysis was also conducted to compare with the analytical results of the thermal denaturation reaction of the salt-ground meat protein. Furthermore, the author examined the relationship between the heating temperature and the relational change in the BS to Gs values. There was high correlation between BS and Gs obtained from two-step heated gel, which was pre-heated below 35 °C. Therefore, its regression line predicts gel forming ability of surimi.

Chapter IV describes the effect of the protein concentration of the surimi and water content on the transformation of the salt-ground meat into a gel. The rheological parameters of the two-step heated gel, which was formed from salt-ground meat with addition of 10~150% water and preheating at 25 °C, were monitored until the rheological

parameters reached maximal. The maximal values of BS and Gs in the two-step heated gel increased exponentially with the increase of protein concentration, while the increase in IL was not uniform, and the higher grade frozen surimi gave higher BS and IL values. It was also found that there is a positive correlation between the maximum values of BS and Gs in two-step heated gels with different protein concentration formed from the same batch of frozen surimi. The result imply that high rheological parameters of the two-step heated gel are held even on adding water to salt-ground meat. This regression line indicates that the higher the grade of frozen surimi was employed, the more elastic property of two-step heated gel was produced.

As stated above, this study has shown the usefulness of the regression line of BS-Gs in the evaluation of the heat-induced gel forming ability of frozen surimi. It has become possible to compare the rheological properties of heat-induced gels using this regression line. This study has elucidated the range of appropriate pH values for producing heat-induced gels in the presence or absence of polyphosphate, and the favorable heating conditions (the history of heating temperature and time) for producing two-step heated gel. Furthermore, it has become possible to set the conditions for improving the rheological properties of heat-induced gels through the adjustment of the protein concentration by addition of water. Accordingly, in-line control will become possible through the adjustment of pH and protein concentration (also with water content) of the salt-ground meat, and control of heating for the efficient production of kamaboko.

目 次

緒 言	1
第 章 冷凍すり身の品質を評価する新しいアプローチ	
1 . 序 文	6
2 . 材料と方法	7
3 . 結果と考察	7
4 . 小 括	17
5 . Abstract	17
第 章 スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能のpH依存性と 重合リン酸塩の影響	
1 . 序 文	18
2 . 材料と方法	19
3 . 結果と考察	21
4 . 小 括	32
5 . Abstract	33
第 章 スケトウダラ肉糊のゲル形成能と加熱温度依存性	
1 . 序 文	34
2 . 材料と方法	35
3 . 結果と考察	36
4 . 小 括	53

5 . Abstract	53
第 章 スケトウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル形成能と その濃度依存性	
1 . 序 文	54
2 . 材料と方法	55
3 . 結果と考察	57
4 . 小 括	72
5 . Abstract	71
総合考察	72
引用文献	78
謝 辞	82
追補「スケトウダラ冷凍すり身の品質規格化（原案）」	83
注釈「スケトウダラ冷凍すり身の規格」	88
付録「ゲル形成能からスケトウダラ冷凍すり身の品質を評価する試み」	89
要 約	104

緒 言

かまぼこ(魚肉ねり製品)は、魚肉に食塩を加えてすり潰し、肉糊にした後、加熱凝固させて作る弾性ゲル食品の総称である。また、かまぼこは加工食品として次のような特徴がある。自由に調味ができる、外観、食味、テクスチャーが魚離れしている、そのまま食べることができる。古来の伝統食品でありながら、これらの点が消費者に受け入れられ、第二次大戦後の食の欧風化の中でも順調に消費量を伸ばした。しかし、1960 年前後から、かまぼこ業界では原料が不足しはじめ、新しい原料を模索した時代に入った。しかも、かまぼこの消費拡大に伴って大量生産のために原料魚肉の安定供給が求められるようになった。当時は、白身魚であるスケトウダラが北海道周辺で多く獲られていたが、卵巣を採った後の魚肉の利用価値は極めて低かった。一方、1960 年に、かまぼこの原料となる冷凍すり身が北海道水産試験場の西谷や武田などの多くの研究者によって発明され、1963 年に製造特許が成立した。今日でも、冷凍すり身はインスタントラーメンならびに電気炊飯器とともに日本における食の三大発明品と言われているが、これ以後は北洋にあった豊富なスケトウダラの利用も可能となり、研究が大きな漁業振興をもたらした典型的な例となった[49]。また同じ頃、塩ずり魚肉の保存のため、糖類を加えて冷凍する、いわゆる加塩冷凍すり身の製造方法が池内と清水によって開発された[13]。ただし、現在は長期の貯蔵に難があることから、加塩すり身の生産は限定され、無塩すり身が主体となっている。

冷凍すり身生産の歴史を見ると、1960 年に北海道の 4 工場が生産を始めたが、その生産量は僅か 250 トンであった。1965 年から加工船による洋上すり身の生産が大手水産会社により本格化した。さらに 1967 年以降は北洋転換船によるスケトウダラの漁獲が急増し、冷凍すり身の生産量も急増した。現在その生産は各国に広まり、総生産量は約 65 万トン(2004 年)にも及んでいる。国産すり身の生産量は 1976 年に最高 42 万トンに達した後、年々減少している。また、この年は 147 工場(陸上工場 125、工船 22)が生産していたが、これ以降工場数は減り続け、2004 年には実にピーク時の 10 分の 1 になった。その理由は、1977 年に米国と旧ソ連が排他的経済水域(200 海里)を設定し、漁業の国際

的な規制が強まったからである。また奇しくも冷凍すり身の特許が同年7月に失効したため、1985年以降は、米国での生産が本格化した。また新しい漁場であったベーリング公海も資源保護のため漁獲停止となり、その結果、洋上すり身は1991年以降激減した。因みに、2004年の国内生産量は9万8千トンまで減少し、逆に、輸入量が1981年以降増加し、2004年には30万トンに達している。

冷凍すり身は、FAO/WHO 合同食品規格プログラムの CODEX で次のように定義されている[3]。“冷凍すり身とは、鮮魚の頭部および内臓を除去し、洗浄した後、可食肉を皮および骨から機械的に分離して得られた魚肉落し身を、さらに洗浄、精製、脱水し、冷凍変性防止剤を混合して凍結したものである。(Frozen surimi means the fish protein product for further processing, which has been processed by heading, gutting, cleaning fresh fish, and mechanically separating the edible muscle from the skin and bone. The minced fish muscle is then washed, refined, de-watered, mixed with cryoprotective food ingredients and frozen.) ”

冷凍すり身は、かまぼこ原料として以下の3つの点で優れている。

スケトウダラ生鮮肉のように、そのままの形で冷凍するとかまぼこ形成能が劣化する魚肉でも、冷凍変性防止剤を混合できるすり身の状態では魚肉タンパク質の変性を制御でき、長期貯蔵が可能になった。魚肉を漁獲地で処理し冷凍保管するので、かまぼこ原料を安定的に確保できるようになった。さらに、中小規模の業者が多いかまぼこ製造業界は、用水確保、魚体調理、残滓および廃水の処理などの厳しい制約から解放され、工程の合理化と大量生産が可能になった。ただし、原料魚種が多獲されるスケトウダラのように単一化したため、かまぼこの地域的特色が薄れたと言われている。

冷凍すり身の発明により、かまぼこの生産量は1968年に100万トンの大台に乗り、1973年には120万トンを記録した。しかし、米国と旧ソ連の排他的経済水域の実施以降は漁業環境が激変し、それに伴う冷凍すり身価格の高騰が幾度かあった。そのため、かまぼこ価格の値上げやすり身以外の副資材の増量による食味の低下を招き、かまぼこの消費が落ちこんだ。さらに食生活の多様化による消費の漸減傾向が今も続いており、2004年の生産量は66万トンになったが、日本における水産加工食品の中で生産量は依然として最も多い。また

冷凍すり身の生産は、将来にわたり国内漁業を健全に維持するためにも必要である。それゆえ動物性タンパク質源として冷凍すり身の消費拡大と価格維持を図るためにも、製造技術の改革や新しい利用技術の開発について研究することは今なお極めて重要である。

これまで(社)全国すり身協会技術研究所では、スケトウダラ冷凍すり身の高度有効利用を図るために必要な肉糊(塩ずりすり身)のゲル形成能に影響を及ぼす基本的な要因、特に製造時の物理・化学的条件が及ぼす効果を詳細に調べてきた。同時にこれらの成果を基にして冷凍すり身の品質をより正確に評価し、国際的視野から規格化する方法を確立することを目的として研究を行ってきた。従来、日本には品質を規定する基準として、冷凍すり身品質検査基準(全国统一方法)がある。その検査項目は多岐にわたっているが、現在、世界で生産される冷凍すり身のほとんどがかまぼこの原料に利用されていることを考慮して、その基準の中には機能検査としてかまぼこの調製法と弾力など諸性状の測定条件が細かく規定されている。しかし、その調製条件は、いわば実用的な見地から便宜的に定められたもので、評価するのに十分な情報を含んでいるとは思われない。これまでのゲル形成能の評価は、長年にわたってかまぼこ製品に応用されてきた伝統的な破壊試験法によっている。この方法では、レオメーターによって、加熱ゲルが変形した後切断される際の破断強度 BS (gf)と破断凹み IL of break (cm)を測定するが、ここでの BS は噛んだときのかまぼこゲルの硬さに対応し、IL は噛んだときの独特のしなやかさに良く対応すると考えられ産業界では重用されてきた。これまでの研究成果は、かまぼこ製造の原理は、すり身を構成している筋原繊維タンパク質と加えられた食塩との間に起こる化学反応が発端となり、溶解に続く加熱により生ずるタンパク質間のいろいろな結合力が、立体的な網状構造を形成するに至る熱ゲル化反応にほかならないことを示している。このとき加熱温度が比較的低温であれば、いわゆる坐りの現象を導き、また引き続き高温(85 ~ 90)の加熱により著しく大きな物性の増強を引き起こし、強い弾力ある(足の強い)ゲルとして品質が安定化されると言われる。すなわち、塩ずり後の肉糊のゲル化は、加熱温度に強く依存するすり身タンパク質の熱変性反応に相当している。同じ視点に立ったゲル化に関する研究も最近は増加しつつあるが、未だ充分ではなく、依然として情報が不

足している。たとえば、これまでの熱ゲル化研究のほとんどは、肉糊を 30 ~ 90 の間の一定温度で所定時間(20 分または 2 時間)加熱して得られる加熱ゲルの物性を測り、温度との関係を描き(温度ゲル化曲線)比較検討されてきた[47]。これはあくまでも定温定時間の加熱条件下における比較にすぎず、加熱による肉糊のゲル形成能に関しては十分な情報を含んでいない。すなわち、肉糊の熱ゲル化の反応速度は、その温度履歴に強く依存することは、既に沼倉らが報告しているところであって[39]、加熱温度によってそのゲル物性値が最大に達する時間が異なることに配慮しなければ、供試した冷凍すり身のゲル形成能を正確に評価することはできないことが明らかである。また、冷凍すり身から二段加熱法によってゲルを調製するとき、加熱に伴って起こる BS と IL の増加は必ずしも同じ比率でないことも最近になって明らかになった[22]。それゆえこれらの変化を総合的に評価する試みの必要性が高まっている。

以上のような観点に立って、本研究では、冷凍すり身のゲル形成能からその品質評価をするにあたっては、加熱によって起こる両物性値の増加を最大値に達するまでモニターし、この最大値と、このとき BS とゲル剛性 $G_s(=BS/IL)$ [1] との間に成り立つ相関関係を一次回帰式で表し、これらを併せて総合的に評価するという新しい試みを徹底して行うことにした。

本論文は、4つの章からなるが、その内容は以下のとおりである。

先ず、第 1 章では、上述したゲル化反応の新しい評価法について、すなわち加熱に伴う BS と G_s の変化と両値の間の正の相関関係を表した一次回帰式をゲル形成能の評価に利用する方法の汎用性について検討した。

次に、第 2 章の研究では、すり身に含まれる重合リン酸塩が熱ゲル化に及ぼす影響を明らかにするため、特に添加に伴う pH の変化に焦点をあてて調べた。すなわちソルビトールと重合リン酸塩、ソルビトールのみ、ソルビトールと食塩を含む 3 種のすり身を解凍後塩ずりし、さらに炭酸カリウムを加えて pH を 6.8 ~ 8.7 とした後、25 °C で予備加熱して調製した二段加熱ゲルの物性値を最大に至るまでモニターした。そして重合リン酸塩が共存するときとしないときではゲル形成能の pH 依存性が異なることを見出した。さらに二段加熱ゲルの BS と G_s の関係から BS に対する IL の増加割合の pH 依存性を比べ、ゲル形成

能が最も高まる pH における加熱ゲルの物性上の特徴との関係および重合リン酸塩添加との関わりについて明らかにした。

また、第 4 章の研究では、熱ゲル化に及ぼす温度の影響を速度論的に解析するため、肉糊を 5 ~ 75 °C の間の定温で加熱し、形成される予備加熱ゲルと二段加熱ゲルのゲル物性値が最大値に至るまでモニターした。そしてゲル物性値の経時変化からゲル化速度を求めて、温度依存性を調べ、また熱力学的な解析を行い、すり身タンパク質の熱変性反応の場合と比べた。また調製した二段加熱ゲルの BS と Gs の回帰直線からすり身に固有のゲル形成能力とその温度依存性を明らかにした。

第 5 章の研究では、肉糊の熱ゲル化に及ぼすすり身タンパク質の濃度と水分量との影響を明らかにするため、解凍したすり身に 10 ~ 150%の水を加えてタンパク質濃度を変え、これらを塩ずりして調製した二段加熱ゲルのゲル物性(最大値)をモニターした。そして、BS と Gs の最大値のタンパク質濃度依存性を格付け(等級)の異なるすり身標品の間で比較検討した。また同一すり身原料から調製したタンパク質濃度の異なる二段加熱ゲルの間では、BS と Gs の最大値の間に高い正の相関が成り立つので、さらにこの関係から、形成される加熱ゲルの物性上の特徴を比較検討した。

食品タンパク質の加熱によるゲル形成は、pH、加熱温度、および濃度によって大きく影響されることは既に良く知られている。しかし、スケトウダラのすり身タンパク質のゲル形成能に対する影響に関しては、これまでこのような基礎的な研究がほとんどなされていなかったため、かまぼこの製造に際して不明な問題が多々生じている。本研究は、これらの課題を明らかにするために行った初めての体系的な試みである。その結果を集約して、その加熱ゲル形成能を数量的に表し、冷凍すり身の品質を、国際的にも通用するような、より厳格に規格化するために必要な条件を明らかにする試みも行った。

第 章 冷凍すり身の品質を評価する新しいアプローチ

1. 序 文

冷凍すり身とは、鮮魚の可食肉を分離精製して得た魚肉タンパク質製品の一般的名称であり、この定義は国際的に広く通用するものである。その本質は魚肉なので加熱してそのまま食用することも可能だが、現状では「冷凍すり身＝魚肉」という感覚は少なく、ねり製品の原料としての認識が一般的である。したがって、冷凍すり身の品質を論じる場合には、ねり製品原料としての評価を課題とする必要がある。本来、冷凍すり身の品質を規定するには二通りの方法が考えられてきた。すなわち、一つは魚肉タンパク質の量と質を何らかの手法で定量し数値化して表現する試み、もう一つは、魚肉タンパク質からなる加工製品の品質を何らかの方法によって数値化する試みである。言いかえるならば、前者は冷凍すり身をタンパク質そのものと見做して直接に品質を評価する試みであり[4,16,20,21,38]、後者は冷凍すり身を加熱ゲル原料と見做して間接的に品質を評価する試みである[39,47]。現状では後者の間接的な評価手法が普遍的であるが、これまでのやり方では冷凍すり身のゲル化能力を十分に評価しているとは言い難いことから、より適切な評価の手法を確立しなくてはならない。

かつて、冷凍すり身から調製した加熱ゲルの物性測定方法として、従前から日本で行われている押し込み試験法と米国で提唱されているトーションテストとの間で適性が論議されたことがあったが、これは調製されたゲルの物性を測定する方法に関する検証の問題であり、冷凍すり身から加熱ゲルを調製する条件の適否に関する問題とは本質的に関係がない論議である。すなわち冷凍すり身の品質を評価するには、ゲルの測定方法よりもゲルの調製条件を中心に徹底的に論議する必要があるが残されている。

著者らは、上記のような観点に立って、冷凍すり身のゲル化能に関わる品質検査法を充実確立することを目的として、加熱による肉糊のゲル物性の経時変化をモニターしてゲル化反応を速度論的に解析することによって、その品質を評価する新しいアプローチを試みた[23]。

2 . 材料と方法

試料

本研究では 3 種類の冷凍すり身、すなわち洋上 SA 級無塩すり身(水分 74.5%、糖 8%、重合リン酸 Na 0.25%)、陸上特級(SA)加塩すり身(水分 74.5%、糖 8%、NaCl 2.5%)および洋上 FA 級無塩すり身(水分 74.5%、糖 8%、重合リン酸 Na 0.25%)を使用した。

加熱ゲルの調製

冷凍すり身を室温で -7 ~ -5 まで半解凍後、NaCl を 3.0%(w/w)となるよう添加して小型サイレントカッターで 15 分間塩すりした。すり上がり後の肉糊の温度は 5 ~ 6 であった。これを折径 48mm のポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、25 または比較のために 40 に設定した水槽中で、ゲルの物性値が最大に達するまで数時間予備加熱した。以降、得られたゲルを予備加熱ゲルとよぶ。予備加熱中、経時的に一部を取り出し 90 で 30 分間加熱(水槽中、本加熱)して加熱ゲル化製品を調製した。このようにして得られたゲルを二段加熱ゲルとよぶ。また、予備加熱なしで直接 90 で 30 分間加熱して得たゲルを直加熱ゲルとよぶ。

加熱ゲルの物性測定

調製された予備加熱ゲルを氷水中で 30 分間冷却した後、可及的速やかに、また二段加熱ゲルは流水で冷却後 25 で一夜保管し、直径 5 mm の球形プランジャー(進入速度 6 cm/min)で破断強度 BS(breaking strength, gf)と破断凹み IL(indentation length of break, cm)を測定した。なお、BS と IL の値は、1 検体につき 5 ~ 12 点の測定を行った平均値である。次いで、BS を IL で割った値を求め、ゲル剛性 G_s (gel stiffness, gf/cm)とした[1]。この値は破断時における単位変形量あたりの荷重量であるが、加熱ゲルの物性上の特徴の一つとして利用した。また、 G_s に対する BS の回帰式を最小二乗法により求め、さらに統計的な処理を行い、相関係数を求めた[1]。

3 . 結果と考察

まず、一段階目の加熱が比較的低温(35 以下)のときで、予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの BS と IL の経時化について調べ、25 での結果を Fig.1-1 に示

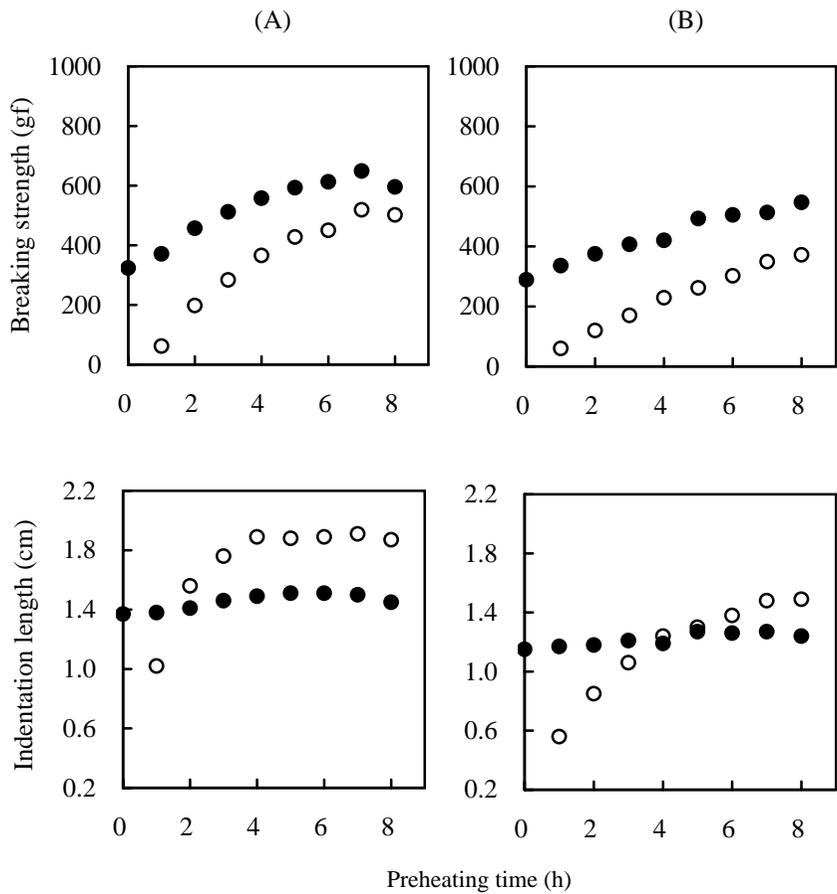


Fig. 1-1

Preheating-time dependent change in breaking strength and indentation length of break of preheated and two-step heated gels formed through heating at 25 °C. (A) Unsalted surimi. (B) Salted surimi. ●, Preheated gel (at 25 °C); ○, Two-step heated gel.

した。まず最初の低温加熱(予備加熱)ゲルでは BS と IL はいずれも増加してやがて最大値に達した。二段加熱ゲルでは、IL は初期に高値に達し、その後ほぼその値を保持したが、BS は予備加熱ゲルの場合と同じように増加して最大値に達した。これらの変化傾向は、冷凍すり身の種類が無塩すり身(A)か加塩すり身(B)かであるかを問わず、また肉糊の pH が 7 ~ 8 の範囲であれば同じであった[23]。ただし、その最大値や最大値に到達するまでの時間はすり身の等級によってやや異なることも示されている。したがって、すり身の品質をゲル形成能力から検討するには、それぞれのゲルの形成条件下におけるゲル物性の経時変化を追跡する必要がある[1]。

次に Fig.1-1 の結果を基にして、加熱ゲルの BS と $G_s(=BS/IL)$ の関係を作図すると、Fig.1-2 のように、両値の間には高い正の相関があることが見出された。このような BS と G_s の間に成り立つ規則性のある関係は、先に阿部が報じた新しい試みであるが[1]、無塩すり身(A)と加塩すり身(B)から得た予備加熱、および二段加熱ゲルにおいても同様に認められる。なお、このような相関は、BS と IL の間にも見られるように推測しがちであるが、実際に作図して見ると成立しないことがわかった。 G_s は、測定される対象ゲルがもつ素材の要素と測定される対象全体から受ける形状的要素を反映した値であり、BS および IL の双方の値をもって表現される。したがって、測定されるゲル全体の特性を示す値として、この測定対象物を破壊するのに必要な力と比較することで、ゲルの特徴を示すことが可能となるものと考えられる。

両加熱ゲルの G_s と BS の関係が直線的に右肩上がりを示すことから、二段階の加熱を介して起こる肉糊のゲル化は IL よりも BS の強化がより大きくなる方向に進行していること、言いかえるならば、ゲルの物性は加熱に伴って動的に変化しており、BS(硬さ)の増強の度合の割に IL(弾力)の増強の度合が相対的に小さいことを示している。

予備加熱加熱ゲルと二段加熱ゲルの物性値を比較して見ると、Fig.1-1 に示すように、本加熱によって増強されるのは BS のみであり、IL はほとんど変化しないか、またはむしろ減少していた。特に無塩すり身を使用した場合は明らかに IL が減少(劣化)していた。このことから、二段加熱法における本加熱の効用は、IL の部分的な劣化を代償としながら BS を強化することにあると言って

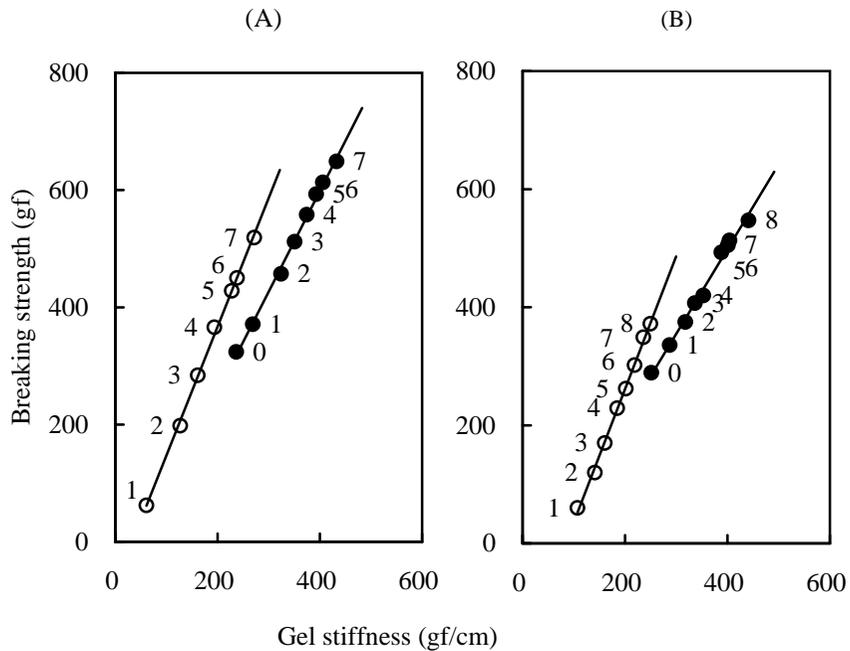


Fig. 1-2

Relationship between breaking strength and gel stiffness of preheated and two-step heated gels formed through heating at 25 °C. (A) Unsalted surimi. (B) Salted surimi. ○, Preheated gel (at 25 °C); ●, Two-step heated gel. Numbers in parenthesis show the heating time (h) at 25 °C. The same data shown in Fig. 1-1 were cited in this figure. Arrows indicate the maximum values of BS and Gs.

差し支えない。さらに、この際には、BS と Gs との間の回帰直線の勾配は Fig.1-2 に示したように、より小さくなり、また図中におけるその位置は右方に移動したように変化している。これらの経緯は、これまでに良く言われるいわゆる坐りの効果に相当している。

上記の結果は、予備加熱ゲル(A)と二段加熱ゲル(B)を比べた場合のことであるが、これらの関係は等級または種類の異なる冷凍すり身から調製した異なる二段加熱ゲルを比較した場合にも同様に認められた(Fig.1-3)。したがって、ここで採用した方法は、(スケトウダラ冷凍すり身に関する限り)異なる等級および無塩や加塩すり身の種類を問わずに、その品質評価をする際に応用できることを強く示唆している。すなわち、回帰直線が図中の左方にあり急な勾配を示すほど、変形に際して壊れにくい弾力に優れた硬さをもつゲルである。なお、Fig.1-2 および Fig.1-3 中には、それぞれの加熱ゲルについて得られたゲル物性の最大値を図中に矢印で示したが、その値は予備加熱ゲルよりは二段加熱ゲルの方が、また高く格付けされた等級の冷凍すり身からの加熱ゲルの方がより大きい値となり、ゲル形成能の優劣を良く反映している。

なお、二段加熱法における一段階目の加熱が 40 以上のときは、予備加熱ゲルの BS と IL の経時的変化は、Fig.1-4 に示すように、より低温下の変化(Fig.1-1)とは異なり、いったん増加してから減少するか、または一方的に減少する。また、これに続く高温(90)の加熱により BS の増加、および IL の減少または増加が起こるがその度合はかなり小さかった。また、Fig.1-5 に示すように、Gs と BS の間に一定の相関が認められることもあるが、その関係は低温で予備加熱した二段加熱ゲルが示した回帰直線(Fig.1-3)からは外れるようになった。例として、ここには坐り加熱温度が 45 の場合を Fig.1-5(A)として示したが、両値はいずれも低値に留まっていた。さらに、予備加熱温度が高いときは、ゲル化は起こるものの、両物性値は加熱時間に関わりのない低値に留まった。さらに 75 の場合を Fig.1-5(B)に示したが、両値の関係プロットは図中のほぼ同じ個所に集中するようになった。それゆえ、これらのプロットの局在する図中での位置を、Fig.1-3 の回帰直線の位置と比べることによって、ゲル化製品の品質評価をすることが可能である。すなわち図中の左方に局在する場合ほど、その加熱ゲルは変形に際して壊れにくく、いわばより弾力に優れた硬さを

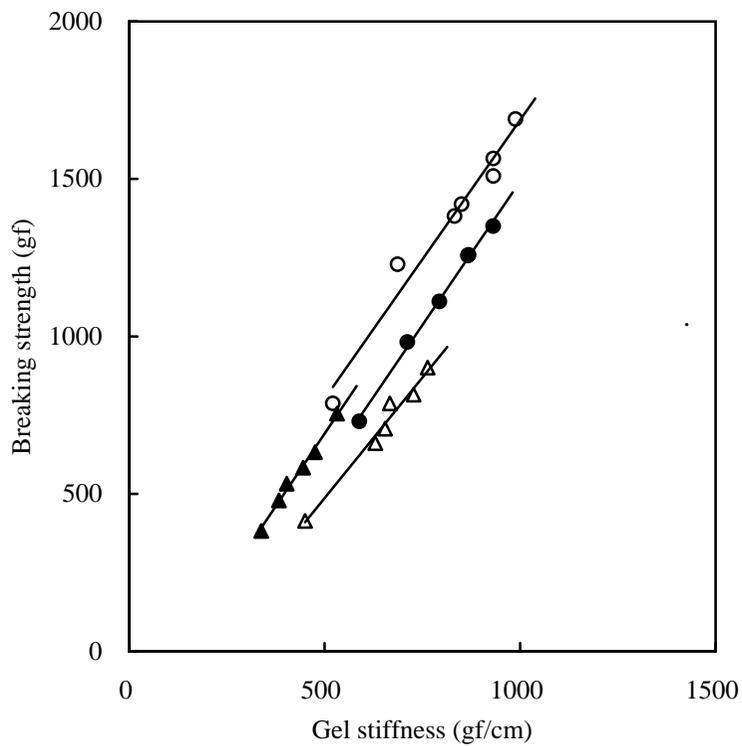


Fig. 1-3

Comparison of relationship between breaking strength and gel stiffness among two-step heated gels formed from different grades of frozen surimi. \circ , SA grade; \bullet , A grade; \triangle , RA grade; \blacktriangle , 2nd grade. Arrows indicate the maximum values of BS and Gs.

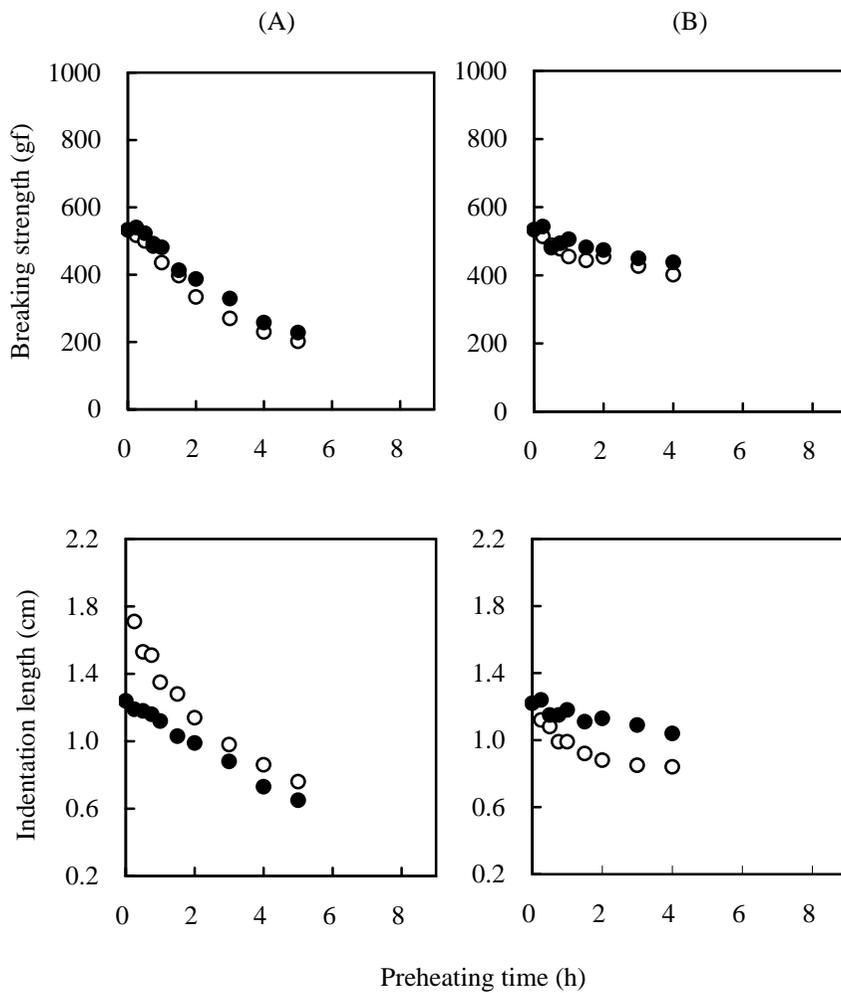


Fig. 1-4

Preheating-time dependent change in breaking strength and indentation length of break of preheated and two-step heated gels formed through heating at 45 °C or 75 °C. (A) Preheated at 45 °C. (B) Preheated at 75 °C. ●, Preheated gel; ○, Two-step heated gel.

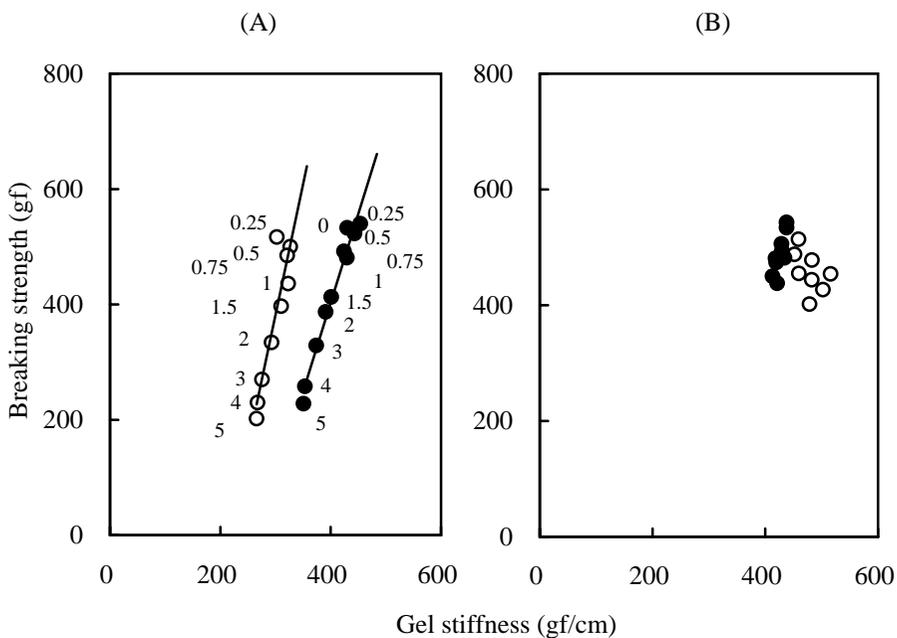


Fig. 1-5

Relationship between breaking strength and gel stiffness of preheated and two-step heated gels formed through heating at 45 or 75 °C. (A) Preheated at 45 °C. (B) Preheated at 75 °C. ●, Preheated gel; ○, Two-step heated gel. Numbers in parenthesis show the heating time (h) at 45 °C. The same data shown in Fig. 1-4 were cited in this figure. Arrows indicate the maximum values of BS and Gs.

もっていることを示している。

本研究では、実用的な見地に立って、ねり製品業界において従来から最も広く品質評価の尺度として多用されてきた BS と IL を測定して評価する試みをした。すなわち、かまぼこにプランジャーを押し込み、その際に起こるゲルの歪みに対する応力を測定するのが原理であるが、一般には破断時における押し込み荷重とプランジャーの進入距離を計測し、それぞれ BS および IL と称している。また、従来多くの研究では、BS あるいは BS と IL を掛け合わせた値であるゲル強度を用いて評価する場合が多かった。さらに、それらの研究の多くは、加熱温度と時間を一定にした条件下で調製したかまぼこゲルの物性値を測定し評価した結果である。しかし、肉糊の潜在するゲル形成能力や添加物を含んだ肉糊のゲル形成力を厳密に比較するには、制約した条件下で形成された加熱ゲルの物性値からだけでは無理がある。より厳格な評価をするためには、物性値が最大に至るまで予備加熱して調製した加熱ゲルについて、物性の動的な変化を速度論的に解析することが必要である。

かまぼこの調製条件が研究者ごとに相違するのを避けるために、本研究では、産業界で最も普及していると思われる全国すり身統一検査法(以下、統一検査法)[36]を参考にしたが、この統一検査法では直接加熱ゲル(予備加熱を行わずに 90 ℃ で加熱した直加熱かまぼこ)の BS と IL を測定して品質評価をしている。しかし前述のように、すり身の潜在的なゲル化能に考慮すれば、肉糊のゲル形成における加熱の際の温度履歴の影響を詳細に調べる必要性が生ずる。そこで肉糊を 10 ~ 90 ℃ の間のいろいろな予備加熱温度で加熱し、経時的にその一部から二段加熱ゲルを調製して、予備加熱に伴う BS と IL の経時的な変化を追跡し、破断強度と破断凹みの最大値を読み取るなどしたが、これらの結果は第 4 章で述べることとする。

産業界においては、従来から IL の大きい(プランジャーの進入距離が大きい)ものほど、一般にかまぼこの品質が良いと評価する傾向があり、BS のみならず IL への関心が著しく高い。しかし、これまでは、BS と IL の値をすり身の品質評価に適用する上で明確な見解が得られなかったことも事実である。

一般的に、BS は硬さという比較的理解しやすい尺度となるが、もう一方の尺度として IL の意味は曖昧であり、最終的な品質評価をするためには官能評

価によるいわゆる食感(歯切れ)の良し悪しを併用せざるを得ない実情となっている。本研究では、BS を IL で割った値(ゲル剛性 G_s)が食感と密接な関連をもつ要素となり得ると考え、測定時点におけるかまぼこ(二段加熱ゲル)の物性を表すもう一つの尺度として利用するために検討に加えた。

日本における水産ねり製品の製造において、長い間半ば伝統的に測定されてきた破断強度と破断凹みから、BS と $G_s(=BS/IL)$ の関係図を描けば、二段加熱ゲルばかりでなく、直加熱ゲルについてもゲル物性に関する品質上の特徴が示される。

低温と高温を組み合わせた二段加熱法によって加熱ゲルの物性値が大きく増強されるのは、すり身タンパク質の特徴であることがわかった。すなわちプラズマ粉末や卵白粉末中のタンパク質は低温(20 ~ 40)域では全くゲル化せず、しかも高温下で形成するゲルの物性に全く影響を及ぼさない。しかし高温下で形成するゲルについても BS と G_s の関係を描いて比較すると、スケトウダラの冷凍すり身タンパク質から得た二段加熱ゲルよりは変形に際して脆い壊れやすいものであるが、直加熱ゲルのそれよりは壊れにくいものであるという結果が示された。高温で短時間内に強くゲル化するような他の食品タンパク質とは異なり、すり身タンパク質は塩すり肉の温度履歴によってそのゲル物性はダイナミックに変化する特徴があることを理解して、その長所を活用すべきである。

本研究では、スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能からその品質を評価するための新しいアプローチを試みた。言うまでもなく、これらは方法の汎用性についてさらに検討を加えつつあるが、特に旧来の考え方と相違しているのは、「冷凍すり身を加工食品の筋肉タンパク質原料素材と見做して、そのゲル化反応を加熱温度やタンパク質濃度などの関数として捉える点」と「測定対象物を素材的要素と形状的要素の複合体として考え、 G_s を評価の尺度として採用した点」である。それゆえ、これまで慣行的に行われてきた固定された条件下の物性測定による品質検査法とは異なり、得られる結果はより多くの情報を含み、実態に近い品質を示していると考えている。しかしながら、この手法にも難点があり、それは、加熱中の経時変化を追跡するために「検査に長時間を要する」点にある。今後はその簡便化を計る必要もあるが、併せて冷凍すり身の品質を

タンパク質化学的な視点から直接的に評価する手法をも研究することも緊急な課題であると考えている。なお、方法を簡便化するための試案は、「追補」として論文末尾に記述した。

4 . 小 括

スケトウダラの肉糊を、35 以下の低温度で予備加熱するとき、それに伴って増加する二段加熱ゲルの BS と $G_s (=BS/IL)$ 値の間には高い正の相関があることを確認した。

本研究では、25 での予備加熱に伴って形成される二段加熱ゲルの BS と G_s の回帰直線を求めて、冷凍すり身の加熱ゲル形成能を評価した。高く格付けされた等級の冷凍すり身は、それから調製した加熱ゲルの BS と G_s の最大値が高くなるが、併せて $[BS/G_s]$ の相対値は低い値になることを知った。なお $[BS/G_s]$ は BS を一定値に定めて求める。

5 . Abstract

A new approach for evaluation of the quality of frozen surimi by determining the heat-induced gel forming ability of its salt-ground meat

There was a good positive correlation between the breaking strength (BS) and the gel stiffness (G_s) of the two-step heated gels formed from the salt-ground meat through the preheating at lower temperature than 35 . The heat-induced gel forming ability of frozen surimi was thus evaluated by determining the linear regression between BS and G_s of the two-step heated gel as a function of preheating time at 25 . It was found that the high quality frozen surimi revealed relatively low $[BS/G_s]$ value and higher maximum values of BS and G_s .

第 章 スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能の pH 依存性と重合リン酸塩の影響

1. 序 文

肉糊のゲル形成能は、pH によって左右されることが良く知られている。志水によると、pH 6 以下ではつみれ状、pH 8 以上ではゼリー状のゲルになり、ゲル形成の至適 pH は 6.5 ~ 7.5 にあることを、また、岡田は、pH 6.3 ~ 7.5 で強い足のかまぼことなるが pH 8 以上で足は低下することを、その著書で紹介している[45,47]。市販の冷凍すり身には 0.2%前後の重合リン酸塩が添加されており、肉糊の pH は 7.0 ~ 7.4 に調節されるため上記の至適な pH 域に合致している。船津らは解凍した冷凍すり身(SA 級)に無機酸またはアルカリを添加して pH を 5.8 ~ 8.4 に調節した肉糊のゲル形成能を調べ、破断強度 BS は pH が 7.3 ~ 7.5、破断凹み IL は pH が 6.6 ~ 7.6 の間で最高値となり、またこの pH 域で肉糊中のミオシン重鎖の多量化が強く起こることを報じている[9]。また Ni らも同じ事実を報じている[34]。

上記の肉糊の熱ゲル化における pH の影響を調べた研究では一般に無塩すり身を試料としているが、この中には重合リン酸塩が添加されている。それゆえ、その影響について別途検討することの必要性がしばしば話題になっていた。また、近年における冷凍すり身の年間国内生産量を見ると、生産の大部分は無塩すり身で約 10 万トン、重合リン酸塩を含まない無塩-無リンすり身は僅かな受注生産に留まり、また利便性は優れているものの長期の貯蔵性に劣る加塩すり身はほぼ 2 千トンであるが、これには重合リン酸塩を添加しないのが常識である。最近の食品業界では、食品添加物の使用制限や使用取り止めの動きが強まってきており、水産ねり製品業界では、特に重合リン酸塩を使用しない冷凍すり身を開発し、これを原料とする製品作りが強く志向されるようになってきている。冷凍すり身の品質に対する重合リン酸塩の役割については未だ完全に解明されていないが、水晒後、脱水した肉質の pH をその緩衝能によって pH 7.2 ~ 7.4 の中性域に保ち、ソルビトールなどの糖質による筋原繊維タンパク質の加熱および冷凍変性の抑制効果を強く発揮させるようにすることがその機能の一つであると報じられている[29]。

本研究では、通常どおり重合リン酸塩を添加した無塩すり身と添加しない無塩すり身、および重合リン酸塩を本来添加しない加塩すり身のそれぞれから調製する肉糊にアルカリ塩を加えて pH を中性から微アルカリ性までの間に調節した。そして、これらから調製した肉糊のゲル形成能を比較検討し、ゲル形成能に対する重合リン酸塩および K_2CO_3 の添加の影響を肉糊の pH との関連で解析し、スケトウダラすり身のゲル形成能に関わる至適な pH 条件を明らかにしようとした。

2. 材料と方法

冷凍すり身の調製

同一のスケトウダラの脱水肉から Table 2-1 に示した組成の異なる 3 種類の冷凍すり身を調製した。すなわち、8%ソルビトールと 0.2%重合リン酸塩を含む無塩すり身、8%ソルビトールだけを含む(重合リン酸塩は添加しない)無塩すり身(ここでは無塩-無リンすり身と称する)、および 8%ソルビトールと 3.0%NaCl を含む加塩すり身である。無塩、無塩-無リン、および加塩すり身の pH は 7.41、7.18、6.84 であった。調製したすり身は -30 で凍結後 -25 で保管し、ほぼ 1 週間以内に、または 14 ヶ月凍結貯蔵した後にゲル形成能の検討に供した。

加熱ゲルの調製

冷凍すり身を半解凍(-7 ~ -5)し、無塩および加塩すり身のいずれの場合も終濃度が 3.0%になるように NaCl を添加して低温で 15 分間塩ずりした[2]。すり上がり後の肉糊の温度は 10 以下にとどめた。このとき同時に肉糊に 0 ~ 0.25%の K_2CO_3 を加えて pH を 6.83 ~ 8.72 として折径 48mm のポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、25 で 0 ~ 8 時間にわたって加熱した(これを予備加熱、形成されたゲルを予備加熱ゲルとよぶ)後、90 で 30 分間加熱(これを本加熱、得られたゲルを二段加熱ゲルとよぶ)してゲル化製品を調製した。

加熱ゲルの物性測定

調製された予備加熱ゲルは氷水中で 30 分間冷却後に、また二段加熱ゲルは流水で冷却後 25 で保管し、厚さが 25mm、直径が 30mm の円柱状試験片とし、レオメーター(不動工業製 NRM2002J)を使用し、直径 5 mm の球形プランジャ

Table 2-1

Proximate composition of three types of frozen surimi and pH values of salt-ground meat prepared with 0-0.25% K_2CO_3

Type of frozen surimi	Composition					pH of salt-ground meat		
	Additive (%)			Moisture content (%)	pH	K_2CO_3 added (%)	stored within a week	stored for 14 months
	Sorbitol	Na polyphosphate *	NaCl					
Unsalted surimi	8.0	0.2	0	78.2	7.41	0	7.18	7.03
						0.04	7.44	7.29
						0.08	7.67	7.46
						0.12	7.79	7.67
						0.16	8.03	7.88
Unsalted surimi (no polyphosphate)	8.0	0	0	78.2	7.18	0	6.87	6.79
						0.10	7.64	7.49
						0.15	8.01	7.72
						0.20	8.28	7.92
						0.25	8.71	8.29
Salted surimi	8.0	0	3.0	76.2	6.84	0	6.83	6.78
						0.10	7.57	7.61
						0.15	8.00	7.87
						0.20	8.43	8.28
						0.25	8.72	8.60

Three types of frozen surimi were prepared from an identical washed-dewatered mince of walleye pollack.

* Commercial name: Polyphosphate 2-D (Takeda Chem. Ind. Co)

ー(進入速度 6 cm/min)で破断強度 BS (gf)と破断凹み IL (cm)を測定し、予備加熱時間に伴う変化を調べた。また、ゲル剛性 $G_s (=BS/IL)$ を計算で求め、 G_s (gf/cm) に対する BS の回帰式を最小二乗法により求めた。また統計的有意性の判定および相関係数の算出を行った[2]。

3 . 結果と考察

炭酸カリウム添加に伴う肉糊の pH 変化

K_2CO_3 の添加によってもたらされる肉糊の pH 変化を Table 2-1 中に併せて示した。重合リン酸塩を含まない無塩-無リンおよび加塩すり身の肉糊の pH は、添加する K_2CO_3 量に伴って比例的に上昇し、いずれも添加前の 6.8 から 0.25% 添加後には 8.7 前後になった。これに対して無塩すり身の場合は、0.2% 重合リン酸塩を含んでいるため、添加前の pH は 7.2 であったが、 K_2CO_3 の増量に伴う pH の上昇率は小さく、0.15 ~ 0.16% 添加した際の pH は重合リン酸塩を含まないすり身と同じように 8.0 程度になった。なお別途に行った実験結果から、無塩-無リン、および加塩すり身の場合は、 K_2CO_3 が 0.25% 以上、すなわち pH が 8.7 以上になるとき、また無塩すり身の場合は、 K_2CO_3 が 0.15% 以上、pH が 8.0 以上になるとゲル形成能が大きく減少する事実を認めた。そこで、本章ではそれらの pH 領域でのゲル化能に関する検討は省略した。同じ重量%で比べると Na_2CO_3 よりも K_2CO_3 による pH の変化は緩やかであったので、ここでは K_2CO_3 を使った。

予備加熱に伴う加熱ゲルの物性変化に対する pH の影響

K_2CO_3 を添加して pH を変化させた肉糊を 25℃ で 8 時間にわたり加熱し、経時的に一部を取り出し、予備加熱ゲルと 90℃ で 30 分間加熱して得た二段加熱ゲルの BS と IL を測り、予備加熱時間との関係を調べた (Fig.2-1(A,B))。先ず無塩すり身(A)を原料にしたとき、二段加熱ゲルの BS と IL を見ると、いずれも予備加熱に伴って増加し、BS はほぼ 6 ~ 7 時間後、IL はほぼ 4 時間後に最高値に達したが、その値は pH によって異なり、検討した pH の間では 7.67 が最も高かった。次に、無塩-無リンすり身を原料とした場合、(B)に示すように、予備加熱に伴う二段加熱ゲルの BS と IL の増加の経過は、無塩すり身の場合と良く類似しており、また検討した pH の間では 8.43 のときに最も高かった。

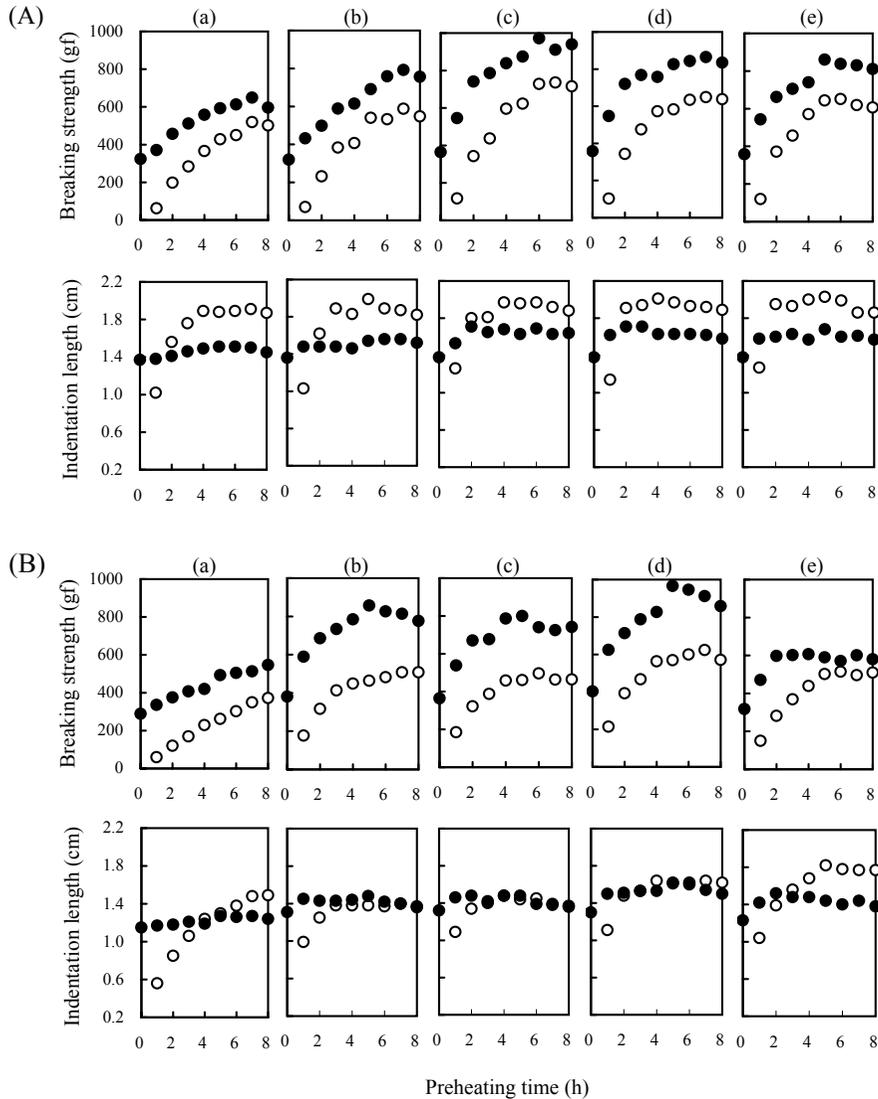


Fig. 2-1

pH-Dependent changes in breaking strength and indentation length of break of preheated and two-step heated gels from unsalted surimis with and without polyphosphate salt as a function of preheating period. The frozen surimi was ground at 10 or below with 3.0% NaCl (final concentration) and 0-0.25% K_2CO_3 . The salt-ground meat was preheated at 25 and subsequently heated at 90 for 30 min. The preheated and two-step heated gels formed were sliced to 25 mm thickness \times ϕ 30 mm. The breaking strength (BS) and indentation length of break (IL) were measured with a rheometer using a spherical plunger of ϕ 5mm. (A) Unsalted surimi with 8% sorbitol and 0.2% polyphosphate salt. pHs of salt-ground meat were (a) pH 7.18, (b) pH 7.44, (c) pH 7.67, (d) pH 7.79, (e) pH 8.03. (B) Unsalted surimi with 8% sorbitol alone. pHs of salt-ground meat were (a) pH 6.87, (b) pH 7.64, (c) pH 8.01, (d) pH 8.28, (e) pH 8.71. \bullet , Preheated gel; \circ , Two-step heated gel.

なお加塩すり身を原料とした場合は、ここに図示しないが、予備加熱に伴う BS と IL の変化は他の二者の場合と良く類似しており、またゲル物性値に対する pH の影響は、無塩-無リンすり身の場合とほぼ同じで、検討した pH 範囲の中では明らかに 8 前後の微アルカリ域で最も高くなった。

次に予備加熱後の 90 °C での加熱によって起こる変化の動向を見るために、予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの物性値の経時変化を比べると、無塩すり身を原料とした場合、予備加熱に伴う肉糊の物性値の変化は、二段加熱ゲルの場合とほとんど対応しているように見える。しかし、予備加熱ゲルの BS は 90 °C の加熱によって大きく増加したが、IL は予備加熱の初期(2 時間後まで)の間を例外として、いずれも 90 °C の加熱で大きく低下することが示された。すなわち二段加熱法による肉糊のゲル形成は、二段階の加熱にわたる BS の一方的な増強と、低温では増加し、続く高温ではその一部が劣化する IL の複雑な変化から成り立っていること、またこれは pH が 7.18 ~ 8.03 にわたって同じであることがわかった。また無塩-無リンすり身を原料とした場合も、無塩すり身からの場合と同じであった。ただし、調製された加熱ゲルの物性値はいずれも無塩-無リンすり身を原料とする場合の方が、肉糊の pH に関わりなく、やや低値にとどまること、またゲル物性が最大値となる pH が異なり、より高い pH 域にあることなどの点で、明らかに相違していた。なお、加塩すり身を原料とした場合は、予備加熱に伴う予備加熱ゲルの BS と IL の経時的変化および予備加熱ゲルの BS と IL の 90 °C での変化は、上記した無塩-無リンすり身からの場合と同じであった。加塩すり身は解凍後速やかに塩ずりができるように考案された原料素材であるが、肉糊の熱ゲル化の条件は無塩すり身の場合と同じである。それゆえ、無塩-無リンすり身を原料とした場合と良く類似した結果となることもいわば当然と考えられる。

上記の 3 種の冷凍すり身を -25 °C で 14 ヶ月冷凍貯蔵した後、解凍して Fig.2-1 と同じように K_2CO_3 を加えた肉糊のゲル形成能を検討した。それによると、いずれのすり身の場合も、予備加熱に伴うゲル物性値の経時的変化は、Fig.2-1 と同様の結果となった。それらの結果はここでは図示しない。しかし貯蔵が 1 年以上にわたっているため、それぞれのすり身のゲル形成能は僅かに減少する傾向を示しており、二段加熱ゲルの物性値を比べると、無塩すり身では pH 7.6

で形成されたもので BS が 12%、IL は 3%減少した。無塩-無リンすり身および加塩すり身では pH 8.0 で形成されたもので、BS が 20%および 22%、IL でそれぞれ 10%減少していた。これは重合リン酸塩を含む無塩すり身の安定性を示すものであろう。

予備加熱に伴う両加熱ゲルの BS と IL の変化について検討した以上の実験結果を基にして、その pH 条件下で到達したゲル物性の最高値を読み取り、その結果を Fig.2-2(A,B)に示した。なおここには同じ肉糊を直接 90 で 30 分間加熱して得たいわゆる直加熱ゲルの物性値も同じ図中に併せて示した。これによると、直加熱ゲルの BS と IL に対してはゲル形成時の pH の影響は極めて小さく、明確な依存性を認めにくかったが、二段加熱ゲルに関しては BS と IL に対する pH の影響はかなり大きく、無塩すり身(A)を原料とした場合の至適 pH は 7.5 ~ 7.8 にあったのに対して、無塩-無リンすり身(B)を原料にした場合は至適 pH は 7.6 ~ 8.5 の範囲にあった。図示しないが、加塩すり身を原料とした場合は無塩-無リンすり身を原料とした場合と同じく pH 7.6 ~ 8.5 にわたる広い範囲にあることが示された。食品タンパク質はゲル化を起こすときの pH 範囲がタンパク質濃度が高くなるに伴って広がることは既に良く知られているところであり[15]、Fig.2-2 に示した広い至適 pH 範囲は同じ理由によるものであろう。また測定値にややばらつきが見られるが、これは冷凍すり身を調製した後の保管日数が短かった(1 週間未満)ため、製品の性状が安定化していなかったことがその原因の一つであるかも知れない。これは経験的に知られたことであるが、実際に凍結貯蔵が 14 ヶ月後の製品では測定値のばらつきが少なくなり、判定しやすくなった。また 14 ヶ月貯蔵した冷凍すり身を用いてゲル形成能の至適 pH を同じようにして調べた結果を Fig.2-2(C,D)に示した。これによると二段加熱ゲルでは、無塩すり身を原料とした場合の至適 pH は 7.6、無塩-無リンすり身を原料とした場合は至適 pH が 8.0 前後、また図示しないが加塩すり身からの場合も pH 8.0 前後に認められた。これは予備加熱ゲルでも、直加熱ゲルでもほぼ同じであった。なお無塩すり身を原料とした場合の至適 pH が他の二者を原料とした場合と異なり、より中性に近い pH 域にあることの原因について未だ詳細な検討を加えていない。しかし、これらの中、無塩すり身だけが重合リン酸塩を含んでいる点が他の二者と明らかに相違していた。そこ

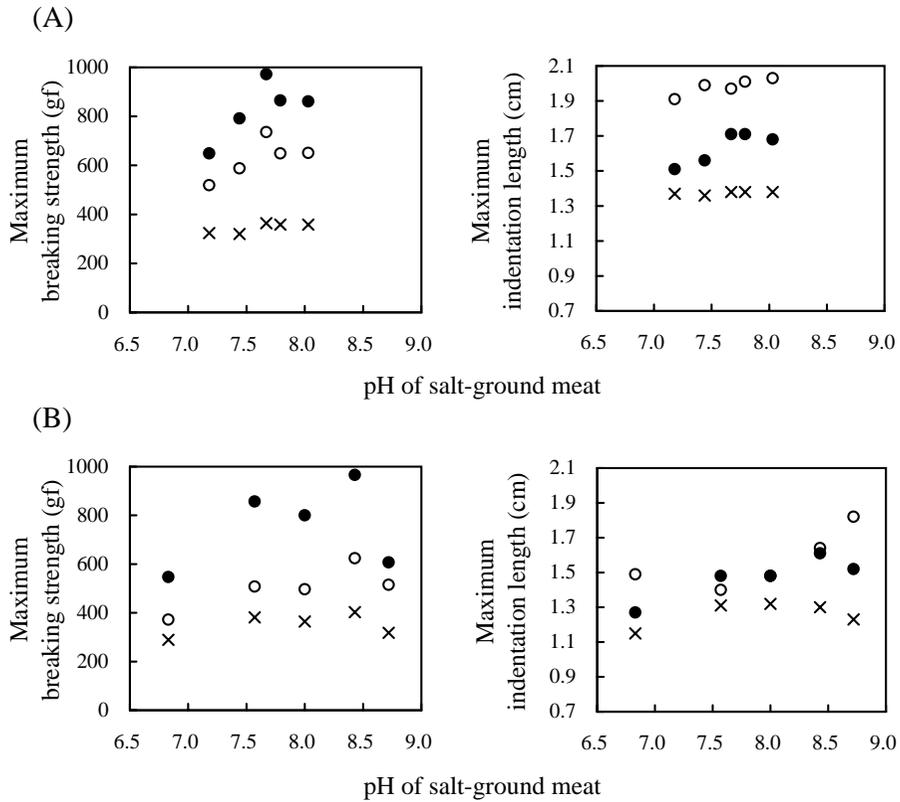


Fig. 2-2

pH-Dependence of maximum breaking strength and indentation length of break of preheated, two-step heated, and directly heated gels from unsalted surimis with and without polyphosphate salt. Maximum breaking strength and indentation length of break are quoted from the data shown in Fig. 2-1. (A) Unsalted surimi with sorbitol and polyphosphate salt stored within a week at -25°C . (B) Unsalted surimi with sorbitol alone stored within a week at -25°C . (C) Same unsalted surimi as (A) stored for 14 months at -25°C . (D) Same unsalted surimi as (B) stored for 14 months at -25°C . , Preheated gel; , Two-step heated gel; \times , Directly heated gel at 90°C .

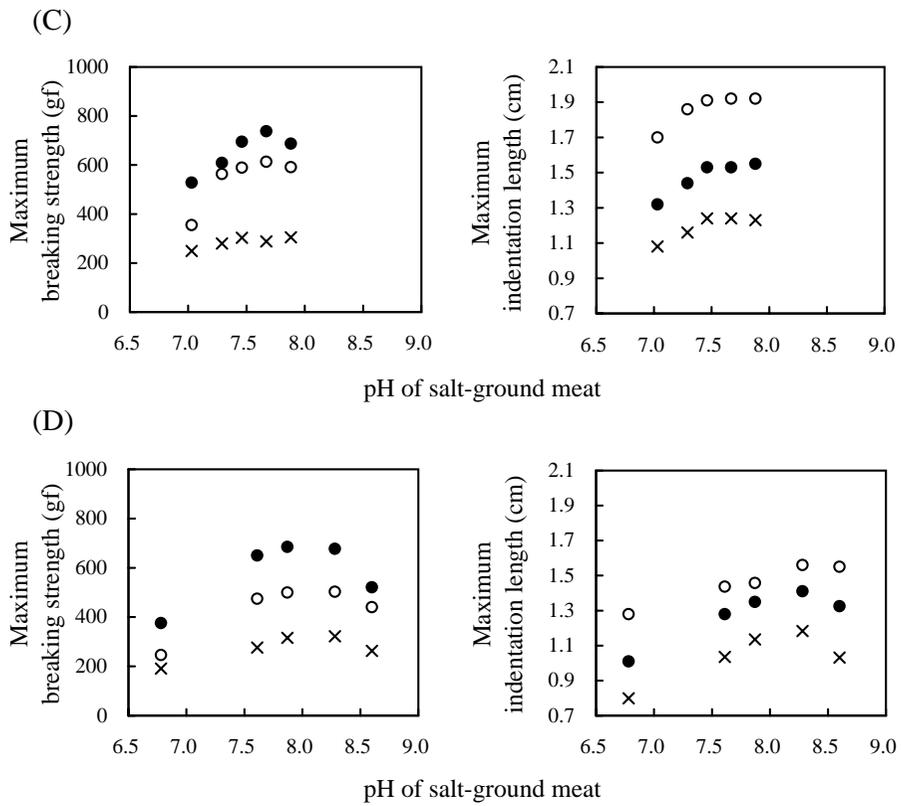


Fig. 2-2
Continued.

で、無塩-無リンすり身の肉糊の調製時に重合リン酸塩を添加してゲル形成に供して調べたところ、至適 pH は、はじめから重合リン酸塩を含む無塩すり身の場合と同じ pH 域に移動した。したがって重合リン酸塩がゲル形成時の至適 pH に強い影響を及ぼして、その値が移動したものと判断される。添加された重合リン酸塩は、塩ずり工程を経て大部分がピロリン酸イオンとなること[33]、またピロリン酸イオンは筋原繊維タンパク質のミオシン分子と結合してその凝集を抑制すること[51]、溶解度を高める作用がある[32]ことなどが知られている。また肉糊のゲル形成に際しては、ミオシン重鎖の多量化反応を抑制して形成されたゲルのソフト感を高めることが知られている[32]。それゆえ、ゲル形成の至適 pH が変動した理由は、すり身中の筋原繊維タンパク質の中、ミオシン分子にピロリン酸が結合した結果として、すり身の塩ずりに際して肉糊の性状を変えて加熱によるゲル形成能に影響を及ぼしているものと推定している。

加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係に及ぼす pH の影響

二段加熱ゲルの BS と Gs との間には高い正の相関が成立することは既に知られている[2]。そこでここまで述べた 3 種の冷凍すり身からの加熱ゲルについて、その BS と Gs との関係を検討した。その結果、Fig.2-3 に示すように、原料として使用した冷凍すり身の種類および肉糊の pH に関わりなく、いずれの場合においても BS と Gs との間に高い正の相関(相関係数は 0.978 ~ 0.997 の間)があることを確認した。ここでは、 K_2CO_3 を添加する前の無塩、無塩-無リンおよび加塩すり身から調製した二段加熱ゲルの場合を(A)に示したが、肉糊の pH はそれぞれ 7.18、6.83、および 6.87 であった。BS と Gs の間の関係は、無塩すり身の場合は $BS=1.68Gs-78.2$ (相関係数 $r=0.997$)、無塩-無リンすり身の場合は $BS=1.55Gs-114$ ($r=0.988$)、加塩すり身の場合は $BS=1.44Gs-75.6$ ($r=0.996$) の一次回帰式で表された。次に、検討した中で最も高いゲル物性値を呈した二段加熱の場合を(B)に示した。肉糊の pH は、無塩、無塩-無リンおよび加塩すり身に K_2CO_3 をそれぞれ 0.08%、0.20%、および 0.20% 添加した場合で、それぞれ 7.67、8.28、および 8.43 であった。また両値の回帰直線を比べると、無塩すり身を原料とした二段加熱ゲルで得た回帰直線は他の二者から得たものとはやや異なり、回帰式を比べると、その勾配がより大きかった。なお、加熱ゲルの物性の中、BS がほぼ同じか、またはより高い値の製品を比べるとき、Gs がよ

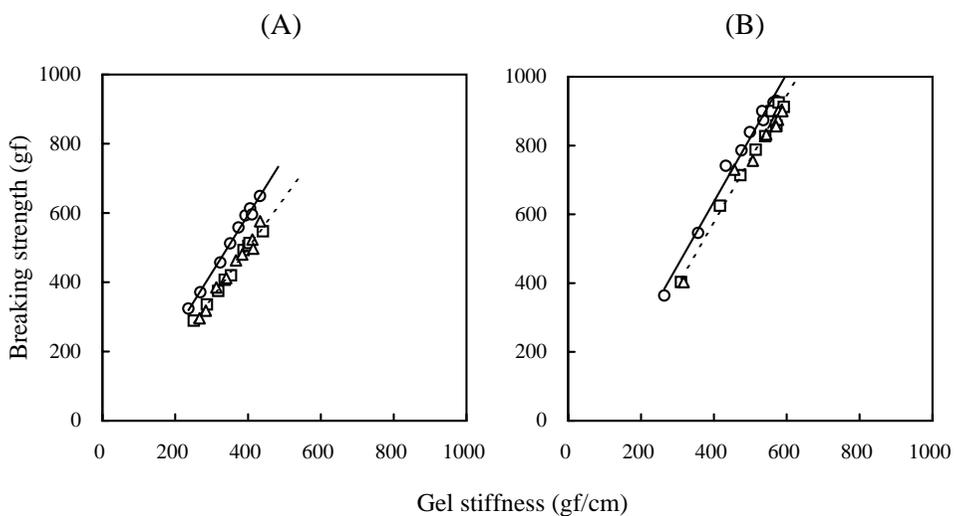


Fig. 2-3

Relationship between breaking strength and gel stiffness of two-step heated gel from three types of frozen surimi with and without addition of K_2CO_3 . The physical property of two-step heated gel from frozen surimi with and without addition of K_2CO_3 was quoted from the data in Fig. 2-1. (A) \circ , Unsalted surimi with sorbitol and polyphosphate salt (pH 7.18); \square , Unsalted surimi with sorbitol alone (pH 6.87); \triangle , Salted surimi with sorbitol alone (pH 6.83); (B) \circ , Same unsalted surimi as (A) with 0.08% K_2CO_3 (pH 7.67); \square , Same unsalted surimi as (A) with 0.20% K_2CO_3 (pH 8.28); \triangle , Same salted surimi as (A) with 0.20% K_2CO_3 (pH 8.43). The pH of salt-ground meat with and without K_2CO_3 shown in parentheses was also from the data in Fig. 2-1.

り低値ならば IL がやや高値であることを意味し、これは大きな変形を起こして壊れにくい(以下本稿では弾力に優れた硬さをもつと表現する)製品であると言える。また Fig.2-3 に示した回帰直線の x 軸上の切片は、BS 値が 1 における IL 値に近似するので、加熱ゲルのもつ潜在的な弾力性を表す値として比べた報告が既にある[52]。しかし、本実験で検討した異なる pH 条件下の加熱ゲルの間には、Fig.2-4 に示すように、大きな差異が見出されなかった。そこで BS と Gs の関係について求めた回帰式から直線の勾配を求めて pH との関係を図 2-5(A)に示した。これによると、その pH 依存性は、BS や IL の最高値の pH 依存性を示した Fig.2-2 の結果と良く類似するものになった。つまり無塩すり身から得られた二段加熱ゲルでは pH 7.6 前後に、無塩-無リンおよび加塩すり身からのものでは pH 8.3 前後において勾配が最高値となった。また 14 ヶ月貯蔵した冷凍すり身についても、BS と Gs の回帰直線の勾配を求めて、その pH 依存性を検討した。ここには両値の回帰直線は図示しないが、二段加熱ゲルについて得られた直線の勾配と肉糊の pH との関係を Fig.2-5(B)に示した。この結果は、既に述べたように、凍結貯蔵中にゲル形成能が僅かに劣化して二段加熱ゲルが示す BS や IL の最高値がやや低下し、また BS と Gs の関係直線の勾配がやや小さくなることを除けば、直線の勾配は無塩すり身からのものは pH 7.6 前後、また無塩-無リンすり身と加塩すり身では pH 8.2 前後において最高値となっており、Fig.2-5(A)の場合と良く合致していた。なお無塩すり身からの二段加熱ゲルの方が他の二者からのものより明らかに高値となったが、回帰直線の勾配が大きいことは予備加熱に伴って加熱ゲルの物性が動的に変化する時、BS に対する IL の増強の割合がより大きいことを意味しており、弾力に優れた硬さの製品が調製され易いという事実を示している。また一般に回帰直線の勾配が大きいようなゲル形成条件下では BS と Gs はいずれもより高い値に到達する傾向が認められる。Fig.2-2 に示すように、無塩すり身を原料とする場合には pH 7.6 前後において、また無塩-無リンすり身を原料とする場合には pH 8.2 辺りに最も高いゲル物性値になることが示されている。加塩すり身を使用する場合は、無塩-無リンすり身の場合の結果と良く近似していた。このような結果は、一般に品質の優れた冷凍すり身(SA 級)のゲル形成能の典型的な特徴として見られる[22]。

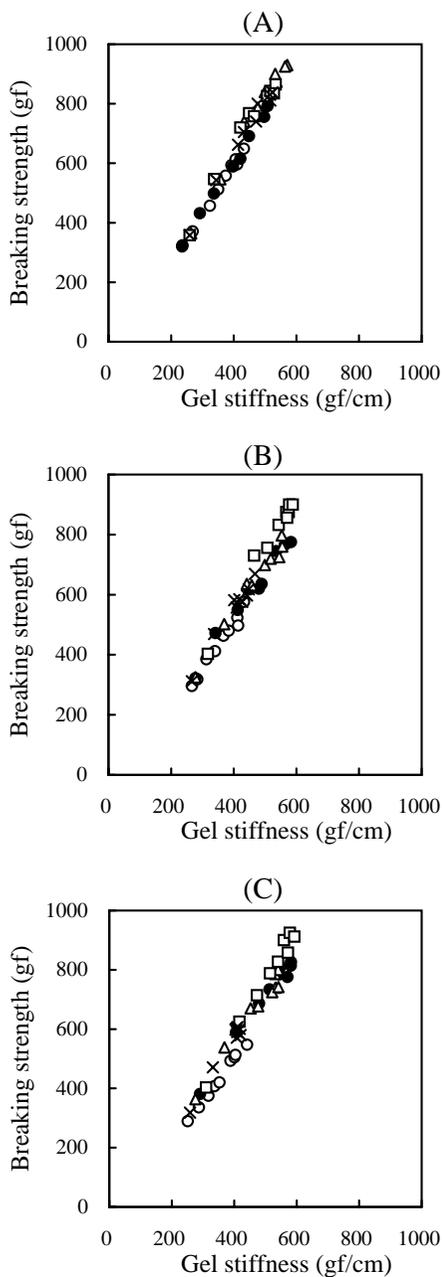


Fig. 2-4

Comparison of relationship between breaking strength and gel stiffness of two-step heated gels formed at different pH values. The breaking strength and gel stiffness of two-step heated gels formed at different pH values are quoted from the data shown in Fig. 2-1. (A) Unsalted surimi with sorbitol and polyphosphate salt: \bullet , pH 7.18; \circ , pH 7.44; \square , pH 7.67; \triangle , pH 7.79; \times , pH 8.03. (B) Unsalted surimi with sorbitol alone: \bullet , pH 6.87; \circ , pH 7.64; \square , pH 8.01; \triangle , pH 8.28; \times , pH 8.71. (C) Salted surimi with sorbitol alone: \bullet , pH 6.83; \circ , pH 7.57; \square , pH 8.00; \triangle , pH 8.43; \times , pH 8.72.

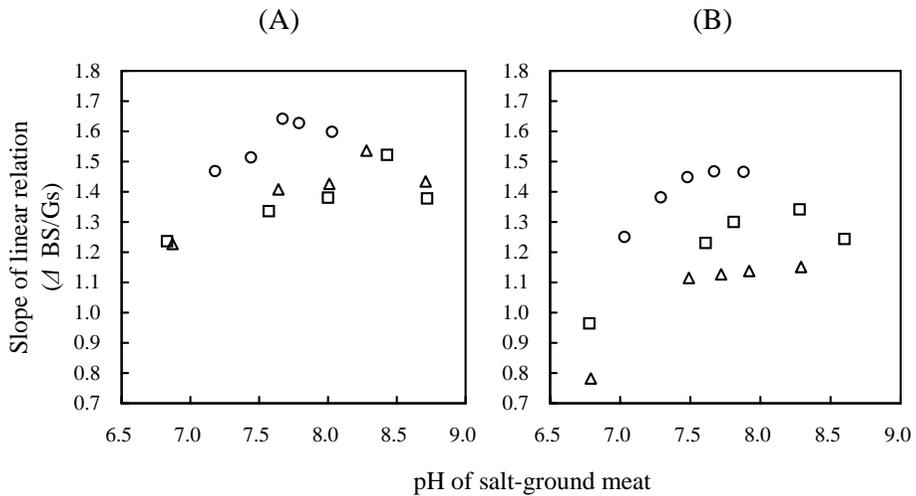


Fig. 2-5

pH-Dependence of slope of linear relationship between breaking strength and gel stiffness of two-step heated gel formed at different pH values. On the basis of the results shown in Fig. 2-4, a regression line of each heated gel was calculated using the least squares method. The slope of the linear line indicates the relative ratio of the increase in BS to that in IL ($\Delta BS/Gs$) caused by two-step heating of the salt-ground meat. The coefficient of correlation was in the range 0.981-0.995 for all regression lines obtained. (A) The gels from the surimi stored within a week at $-25^\circ C$. (B) The gels from the surimi stored for 14 months at $-25^\circ C$. \circ , Unsalted surimi with sorbitol and polyphosphate salt; \square , Unsalted surimi with sorbitol alone; \triangle , Salted surimi with sorbitol alone.

スケトウダラ肉糊の加熱ゲル化に伴う BS と IL の変化に対する pH の影響については、先に HCl と NaOH を使用して検討した報告がある[9]。予備加熱温度を 25 ℃ とした二段加熱ゲルの BS の最高値は pH 7.35、IL のそれは pH 6.5 ~ 7.6 と報じられているが、供試されたすり身は重合リン酸塩を含む無塩すり身であり、本研究の成果と全く同じではないが、近似した値である。ただし、加塩すり身は検討されておらず、また BS と Gs の関係も考察されていない。なお冷凍すり身の品質を無機アルカリ塩 (Na_2CO_3) とトレハロースを併せて添加することによって改良しようとする試みが、既に下村らによって行われている[48]。これは重合リン酸塩の代わりに Na_2CO_3 を加えて冷凍すり身を生産することを目的としたもので、原料(脱水肉)の pH を 8.0 にすることを目安にして添加物の量と組成が考案されている。ただしこれは実用的な見地から設定された限定したゲル化条件で検討した成果であるため、本研究の結果と単純に比べることはできない。また pH の調節に伴って起こるかまぼこの品質の改良効果が、冷凍すり身の貯蔵性の向上によるものか、もしくはゲル形成能の向上に関わるものかは現時点では明らかでない。

本研究の成果から、重合リン酸塩と K_2CO_3 の混合または K_2CO_3 単独の添加によるスケトウダラすり身のゲル形成能の改良効果が、肉糊の pH との関わりで明らかになったが、同時に重合リン酸塩を含む無塩すり身と、それを含まない無塩および加塩すり身を原料として、ねり製品(二段加熱ゲル)を生産するとき、またそのゲル形成能から品質を評価するときには、その至適 pH が異なることに配慮する必要があることが明らかになった。ただし、かまぼこの商品的価値には、ゲル物性だけでなく、色調や味などの官能的評価、および微生物の汚染に対する耐性なども関わるので、これらに関する pH の影響についてもさらに慎重な対策をする必要がある。

4 . 小 括

ソルビトールと重合リン酸塩(PP)、ソルビトールのみ、ソルビトールと NaCl を含む冷凍すり身を終濃度 3% NaCl と塩すりし、 K_2CO_3 を加えて pH を 6.8 ~ 8.7 とした。これらの肉糊を 25 ℃ で予備加熱した後、90 ℃ で 30 分加熱した。予備加熱に伴う加熱ゲルの BS と IL の変化から冷凍すり身のゲル形成能の pH 依

存性と PP の影響を調べたところ、PP を含むすり身のゲル化能は pH 7.5 ~ 7.8、PP を含まないすり身のそれは pH 7.6 ~ 8.5 で最高になった。また加熱に伴う BS に対する IL の増加の割合も同様の pH 依存性を示した。このような結果は PP の存否で加熱によるゲル形成能の至適 pH が異なることの裏づけになった。

5 . Abstract

pH-Dependency of gel forming ability of walleye pollack frozen surimi and the effect of polyphosphate

Frozen surimis of walleye pollack containing 8% sorbitol, 8% sorbitol plus either 0.2% sodium polyphosphate or 3.0% NaCl were ground with 3% NaCl and 0~0.25% K_2CO_3 . The pH of salt-ground meat were ranged from 6.8 to 8.7 depending added K_2CO_3 . The salt-ground meat was preheated at 25 °C over 8 h, and then heated at 90 °C for 30 minutes. The breaking strength (BS) and indentation length of break (IL) of heat-induced heared gel were measured as a function of preheating time. The time-dependent changes in pH-dependence of the gel forming ability and the effect of polyphosphate were investigated. The rate of increase in BS and gel stiffness ($G_s=BS/IL$) was found to be the highest in the heat-induced gel formed around pH 7.5~7.8 in the frozen surimi containing polyphosphate, whereas the increasing rate of BS and G_s of the gel from two lots of frozen surimi without polyphosphate was the highest at around more alkaline pH 7.6~8.5. These results indicate that the optimal pH condition for the heat-induced gel formation from the frozen surimi is evidently different between the lots with and without polyphosphate.

第 章 スケトウダラ肉糊のゲル形成能と加熱温度依存性

1. 序 文

多くのタンパク質はゲル化特性を有しており、食品タンパク質のゲル形成の条件を検討することは特に重要な課題となっている。また、一般にタンパク質のゲル形成を左右する要因はタンパク質濃度、加熱温度、および pH であることが知られている[15]。

水産ねり製品の主な原材料は魚類の筋原繊維タンパク質からなる冷凍すり身(スケトウダラ)であるが、肉糊のゲル形成と加熱温度との関わりについてはこれまでに極めて多くの知見が得られている[45,47]。それによると肉糊のゲル物性は加熱履歴によって変わること[47]、また、15℃以下の低温度(一夜)、30～50℃(数十分間)、および 100℃で形成されるゲルの物性上の相違が述べられている[45]。なおゲル形成能の魚種間の特性を調べる目的で 30～90℃で 20 分間および 2 時間加熱して得られる加熱ゲルの物性を求め、加熱温度とゲル物性の関係(温度-ゲル化曲線)を比較した例も多く見られる[45]。一方、肉糊を加熱するに際して、その物性値が最大値に達するまで経時的に追跡する研究例も最近増えてはきているが、未だ例数が少ない。既に沼倉ら[39]は 10～90℃の温度域における加熱によって起こるゲル物性値の経時的な変化を報じているが、これは坐りゲル(二段加熱法によるゲル形成の中の予備加熱ゲルに相当)の場合に留まっている。

本研究はスケトウダラ冷凍すり身を原材料として、肉糊を 5～75℃の間の定温で先ず予備加熱し、経時的に一部を取り出して本加熱し、その間に起こるゲル物性値の変化を追跡した。そしてこの結果から肉糊のゲル化反応の過程を速度論的に解析し、さらにゲル化速度に関する熱力学的な解析を試みるなどして、温度依存性を詳細に検討した。これらの成果は限られたスケトウダラ冷凍すり身資源を水産ねり製品の原料として、高度に利用するために極めて有用であると考えられる。すなわち、その成果から商品として最も好まれるゲル物性にする加熱条件の設定ができれば、エネルギー効率の良い加熱技術を導入し、また生産ラインの自動制御を企るなど、合理化への道が拓かれるからである。

2 . 材料と方法

試料

本研究では三種類の冷凍すり身を供試した。すなわち予備加熱温度が 25 ~ 75 における高温域でのゲル形成については、無塩すり身(洋上 FA 級、水分 74.6%)を、また予備加熱温度が 5 ~ 30 の低温域でのゲル形成に関しては、加塩すり身(陸上特級(SA)、水分 74.3%)および無塩すり身(洋上 FA 級、水分 73.0%)を使用した。なお本実験では、5 から 75 まで広い温度域でのゲル化を経時的に追跡したため、高温域と低温域でのゲル化に異なるロットの FA 級冷凍すり身を供試せざるを得なかった。しかし両ロットのゲル形成能が異なり加熱ゲルの物性の最大値に差を認めたため、低温域でのゲル化においては加塩すり身 SA 級をも供試し、ゲル物性の最大値が異なるロット間で比較する試みをした。

加熱ゲルの調製

冷凍すり身を半解凍 (-7 ~ -5) 後、NaCl を 3.0%(w/w)となるよう添加して小型サイレントカッターで 15 分間塩すりした[1]。すり上がり後の肉糊の温度は 5 ~ 6 であった。これを折径 48mm のポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、5 ~ 75 の温度域で 5 おきの一定温度(5, 10 は大気中、15 ~ 75 は水槽中)で、ゲルの物性値が最大に達するまで加熱した。このような加熱を予備加熱と定義し、得られるゲルを予備加熱ゲルとよぶ。なお、5 と 10 の場合は、はじめに同じ温度の水中に 2 時間浸漬し、速やかに定温とした後、大気中に移して保管した。この間、経時的に一部を取り 90 で 30 分間加熱し(これを本加熱と定義し、得られたゲルを二段加熱ゲルとよぶ)、ゲル化製品を調製した。また、予備加熱なしに直接 90 で 30 分間加熱して得たゲルを直加熱ゲルとよぶ。

なお低温域で長時間にわたってゲル形成を行わせる場合、微生物汚染の影響を避けるために 150mg/kg のクロラムフェニコールを添加したが、添加によるゲル形成への影響は認められなかった。これは沼倉らの報告とも合致している[39]。

加熱ゲルの物性測定

調製された予備加熱ゲルは氷水中で 30 分間冷却後可及的速やかに、また二

二段加熱ゲルは流水で冷却後 25 ℃ で一夜保管し、直径 30mm × 高さ 25mm の円柱状試験片として、レオメーター(不動工業(株)製 NRM2002J)を使用し、直径 5 mm の球形プランジャー(進入速度 6 cm/min)で破断強度 BS (gf)と破断凹み IL (cm)を測定した。次いで、BS を IL で割った値を求め、ゲル剛性 G_s (gf/cm)としたが[21]、この値は破断時における単位変形量あたりの荷重量を表し、加熱ゲルの物性上の特徴の一つとして利用した。また、 G_s に対する BS の回帰式を最小二乗法により求め、さらに統計的な処理を行い、相関係数を求めた[1]。

肉糊のゲル形成速度の加熱温度依存性と熱力学的解析

加熱により肉糊のゲル物性が最大値の 1/2 に到達するまでに要した時間を読み取り、その逆数をその条件下におけるゲル形成速度とした[17]。次いでゲル形成速度(BS の場合は V_{BS} と表す)の対数を予備加熱温度(絶対温度)の逆数に対してプロットした。また、このアレニウス・プロットの結果から熱力学的パラメーターを算出した[10,12,17]。

SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)

調製した加熱ゲルは、2% SDS - 8M 尿素 - 2% 2-メルカプトエタノール混液(pH 8.0)に溶解させた後、タンパク質各 $5\mu\text{g}$ を Laemmli らの方法[30,31] に準じて 7.5%ポリアクリルアミドゲルを支持体として電気泳動に供試し、染色は Coomassie Brilliant Blue R 250 により行い、脱色後のゲルを撮影した。また泳動後、タンパク質の成分組成を沼倉らの方法に準じて分析した[40]。

3 . 結果と考察

加熱に伴うゲル物性の経時変化と加熱温度の関係

予備加熱温度を 5 ~ 75 ℃ の間の一定温度にして、肉糊から形成される予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの BS、IL、および G_s の変化を追跡し、予備加熱時間との関係を Fig.3-1(A~F)に示した。なお、(A,C,E)と(B,D,F)は異なるロットの冷凍すり身である。Fig.3-1(A,B)に示したように、5 ~ 35 ℃ までの温度域の定温下においては BS は経時的に増加した。これは予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルのいずれにおいても同じであったが、予備加熱ゲルよりも二段加熱ゲルの方が必ず高い値となり、かつ予備加熱温度の低い方が両ゲルの物性値の差が大きい傾向があった。また、予備加熱温度が高いほど BS の増加が速く起こる傾

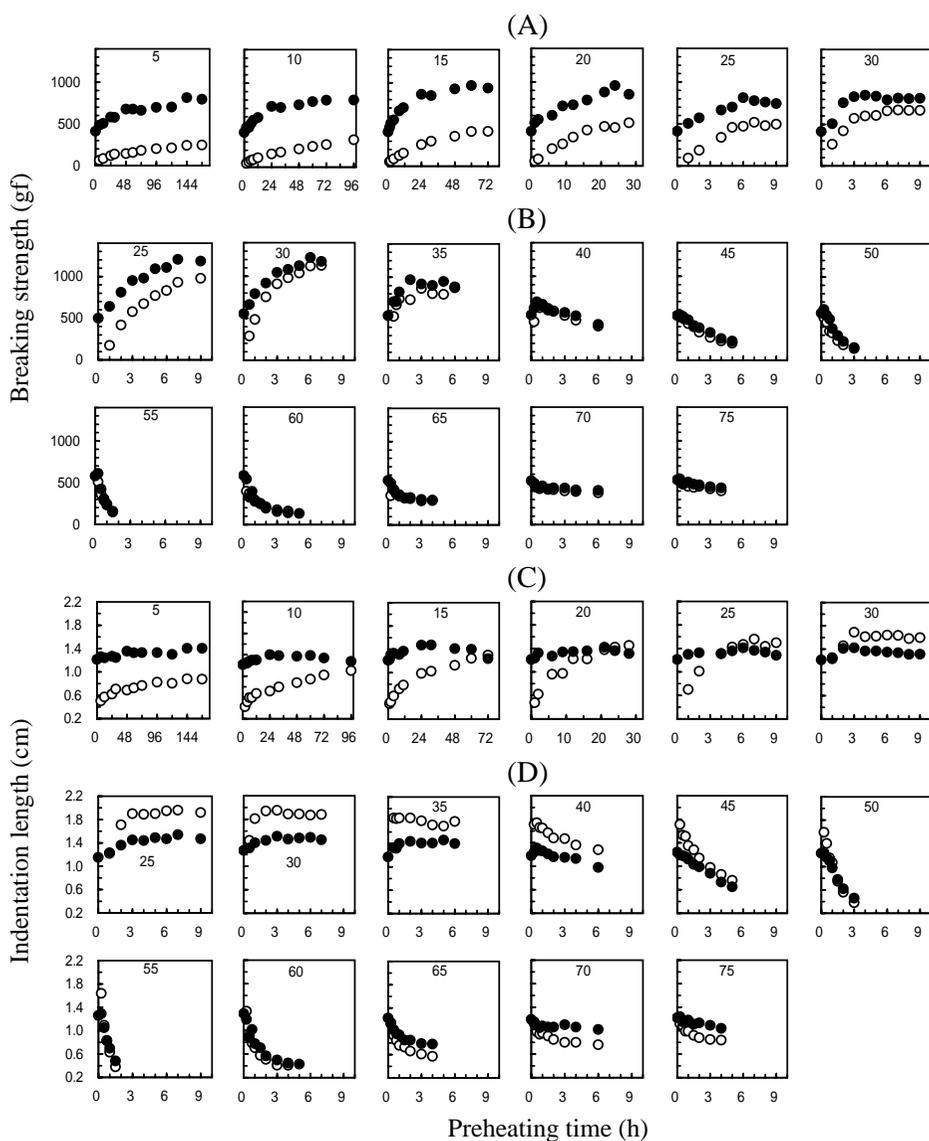


Fig. 3-1

Time-dependent changes in breaking strength, indentation length of break and gel stiffness of preheated and two-step heated gels as a function of preheating temperature. (A, C, E) Gels from SA grade of frozen salted surimi. (B, D, F) Gels from FA grade of frozen unsalted surimi. \bullet , Preheated gels; \circ , Two-step heated gels. Assay condition: sliced gel of ϕ 30 mm \times l 25 mm, using a spherical plunger of ϕ 5 mm. Preheating temperatures are on top of each diagram. (A, B) Breaking strength; (C, D) Indentation length of break; (E, F) Gel stiffness.

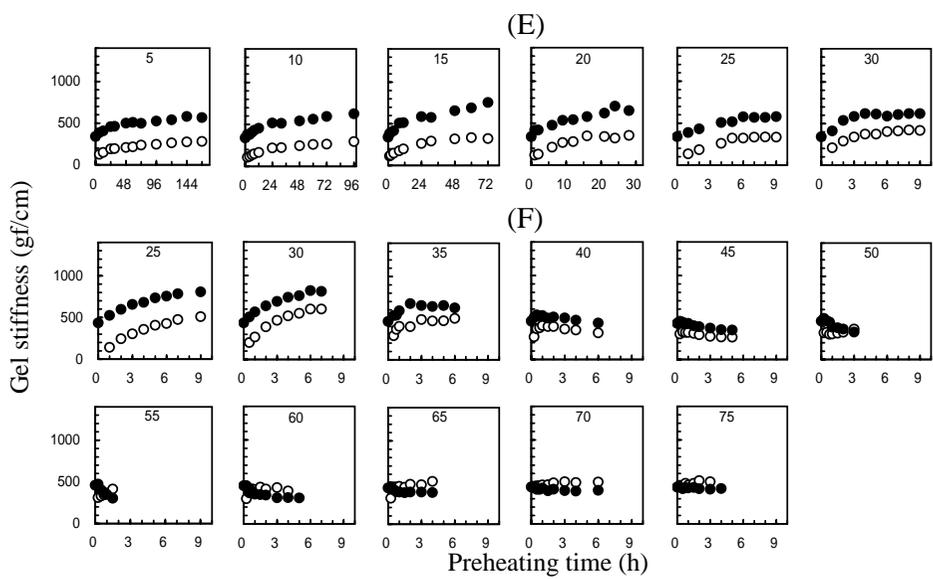


Fig. 3-1
Continued.

向があった。因みに BS が最大値に達するのに要する時間は 5 では 140 時間余りであったのに対して 35 では 2 時間程度であった。一方、40 以上の高温域では、BS は加熱の初期に僅かに増加することがあったものの、その他は経時的に減少した。40 ~ 55 までは高温になるほど減少が速く起こったが、60 以上ではむしろ減少し難くなるか、または当初の値に留まるようになった。なお、これらのプロフィールは予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルのいずれの場合も同じであった。また、上記と同じ加熱ゲルの IL を見ると、その変化のプロフィールは BS の場合と同じではなかった。結果は Fig.3-1(C,D)に示したが、5 ~ 35 の場合は、予備加熱ゲルの IL の変化のプロフィールは BS の場合と良く類似しており、温度が高いほど速やかに増加した。一方、二段加熱ゲルのそれは予備加熱の初期から高値に達し、その後の経時的な変化は余り大きくなかった。ただし BS の場合とは異なり、二段加熱ゲルの IL は、予備加熱ゲルのそれに比べて、5 ~ 20 の場合はほぼ同じか、より高値となったのに対して、25 ~ 35 の場合は、加熱の初期を除いて、むしろ低い値になった点が異なっていた。これは予備加熱ゲルの IL が加熱温度に強く依存し、温度が低いほど低値に留まる傾向を反映した結果である。また 40 以上になると、IL は経時的に減少するようになり、これは BS の場合と類似していた。また 40 ~ 60 では予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの IL の値は余り変わらなかったが、65 以上になると、二段加熱ゲルの方が僅かながら高い値になる傾向があった。

以上に述べた加熱に伴う BS と IL の経時変化から G_s の変化も検討した。その結果を Fig.3-1(E,F)に示したが、予備加熱に伴う G_s の経時変化のプロフィールは BS の変化と良く類似した。また、その値は 45 以下においては、二段加熱ゲルの方が常に高い値になったが、50 以上では両ゲルの値はほぼ同じかまたは二段加熱ゲルの方がより低い値になった。

これらの結果は、その加熱履歴(温度と時間)によって加熱ゲルの物性が動的に変化する事実を明らかにしている。

加熱ゲルの物性の最大値と加熱温度の関係

Fig.3-1(A,B)の実験結果から形成された二段加熱ゲルの物性の最大値を読み取り、予備加熱温度との関係を Fig.3-2(A,B)に示した。この中、予備加熱温度が 25

~ 75 の場合(A)は無塩すり身 FA 級を使った場合の加熱ゲルの BS と Gs の最大値、また 5 ~ 30 の場合(B)は、無塩すり身 FA 級(上記とは別のロット)と加塩すり身特級を使用した場合の加熱ゲルの物性の最大値である。これによると、供試したすり身の品質によってそのレベルに差異はあるものの、低温度域(5 ~ 30)と高温度域(40 ~ 75)では形成される二段加熱ゲルの物性は明らかに異なり、低温度域で形成される製品の BS はほぼ 2 倍、Gs は 1.7 ~ 1.9 倍の高値に達している。これらの結果は、35 前後を境として低温域と高温域では、塩すり身中のタンパク質のゲル化の反応機構に何らかの差異があることを示唆している。

破断強度とゲル剛性の関係から見たゲル物性上の特徴

Fig.3-1(A,B)に示した加熱ゲルの物性上の特徴を調べるため、それぞれのゲルの BS と Gs の関係を図示した。先ず 5 ~ 30 で形成された加熱ゲルの場合を Fig.3-3 に示した。これによると、この温度で形成される加熱ゲルの両値の間には全て高い正の相関が成立した。ただし予備加熱ゲル(A)の両値の関係は加熱温度によって異なり、加熱温度が低いほど物性の最大値は低く、回帰直線の勾配が小さい傾向が認められた。一方、二段加熱ゲルの場合(B)では予備加熱温度に関係がなく、両値の関係は同一の一次回帰式で表されることが見出された。因みに、この場合は $BS=1.60Gs-151.1$ 、相関係数 $r=0.990$ であった。この回帰式は供試した冷凍すり身のロットによって当然異なったが、水産ねり製品原料として、それぞれの冷凍すり身に固有で特徴的なゲル形成能を表していると考えられる。なお予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの両値の関係を比べると、5 ~ 15 の温度域での両ゲルの回帰式は合致し、図中では両回帰直線は重なる。しかし 20 ~ 35 の場合は両ゲルの回帰式は合致せず、二段加熱ゲルの回帰直線は図中で右側に移動して位置した。ただしこれがどのような原因に基づくのか未だ明らかになっていない。一方、35 以上の高温域で形成された加熱ゲルの両値の関係を Fig.3-4 に示した。図中の数字は加熱時間である。なお、ここには予備加熱温度が 40、50、65、および 70 の場合と比較のために 25 の場合を選択しているが、40 と 45 、50 と 55 、60 と 65 、70 および 75 の加熱ゲルの結果は良く類似していたので省略した。Fig.3-4 によると、40 以上で加熱して形成されたゲルの両値の関係は複雑に変化した。つまり、加熱に

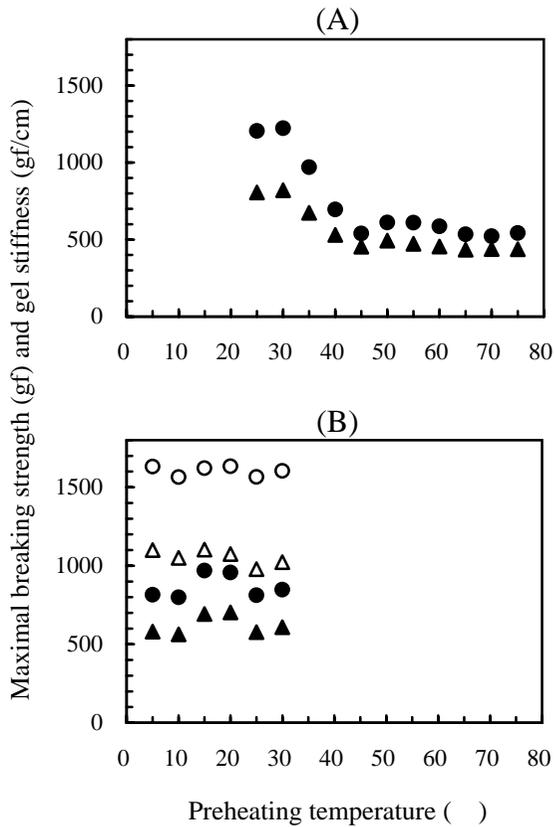


Fig. 3-2

Maximum breaking strength and gel stiffness of two-step heated gels as a function of preheating temperature. (A) Gels from FA grade of frozen unsalted surimi. (B) Gels from SA grade of frozen salted surimi (closed symbols) and another FA grade of frozen unsalted surimi (open symbols). ●, Breaking strength; ○, Gel stiffness.

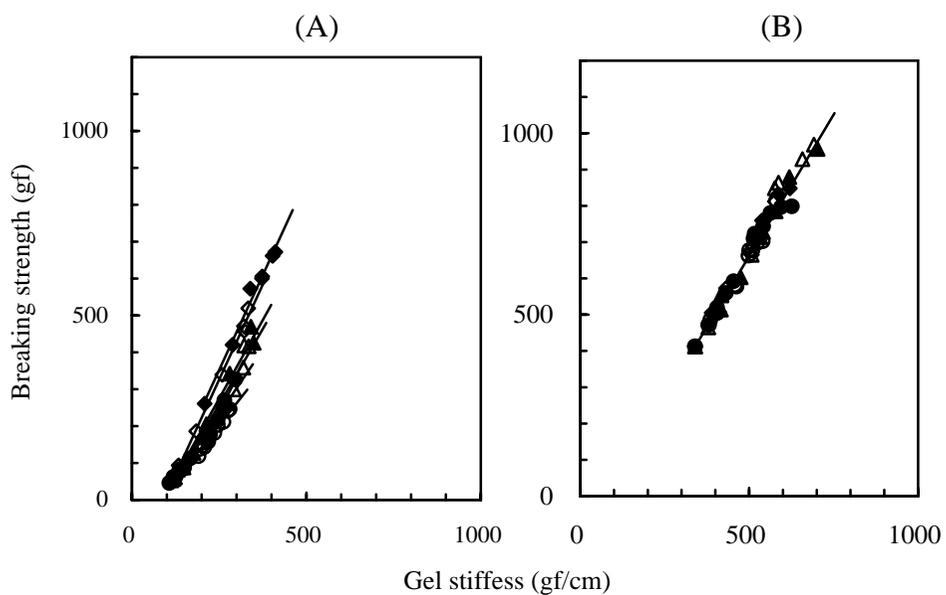


Fig. 3-3

Linear relations between breaking strength and gel stiffness of preheated and two-step heated gels formed by preheating at temperatures lower than 30°C . (A) Preheated gels. (B) Two-step heated gels. Preheating temperatures: 5°C ; 10°C ; 15°C ; 20°C ; 25°C ; 30°C .

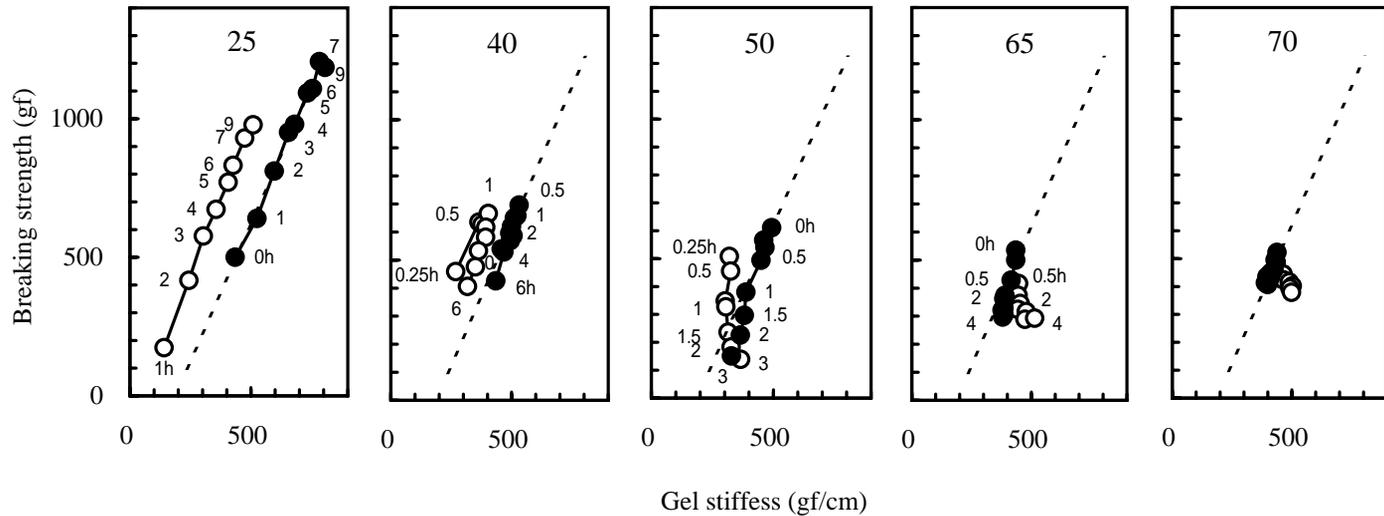


Fig. 3-4

Relationship between breaking strength and gel stiffness of preheated and two-step heated gels formed by preheating at temperatures higher than 40 °C, Preheated gels; ○, Two-step heated gels. Preheating temperatures are on top of each diagram. For comparison, the relation of the heated gels formed by preheating at 25 °C is also shown. Numbers near the line are the heating times (h) at respective temperatures. The dotted line indicates the linear relation of breaking strength and gel stiffness of two-step heated gels formed at 25 °C from the same raw material.

伴ってゲル物性が減少するときは、BS と G_s との間には一定の相関が見られなくなり、かつ 30 以下の場合に認められた回帰直線から外れてプロットされた。なお両値の関係プロットは、30 以下の場合と同様に二段加熱ゲルの方が予備加熱ゲルのそれよりも同図中の右側に位置した。しかし 50 の場合は、加熱後期には両ゲルの関係は近似し、同図中で重なってプロットされるようになり 60 以上の場合は二段加熱ゲルの方が予備加熱ゲルのそれよりもむしろ同図中の左側に位置するように変わった。ただし二段加熱ゲルの両値の関係プロットは 30 以下の低温度域で形成される二段加熱ゲルの両値の間に成立する回帰直線(点線)に、同図中でかなり近接した位置にプロットされるのが特徴であった。これらの事実は、BS と G_s の加熱に伴う経時変化から判定する限り、スケトウダラの塩すり身は、予備加熱温度が 30 以下の場合にはゲル化反応の速度に差はあるものの、得られる二段加熱ゲルは、物性上良く類似した品質になるのが一つの特徴であることを示している。ただし、形成される加熱ゲルの BS と G_s は、その温度履歴によって動的に変化するのであるから、好ましいゲル物性に到達したら、その時点で速やかに本加熱し、品質を安定的に固定することが必要になると考えられる。一方、40 以上の場合には、加熱ゲルの形成は極めて速やかになるものの、得られる二段加熱ゲルの BS と G_s は高レベルに達しなかった。また両物性値の経時的な変動が大きいため、品質の安定化と固定は極めて困難であることが示された。

加熱による肉糊のゲル化速度に関わる熱力学的解析

Fig.3-1(A,B)の実験結果を基にして、予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの形成速度を算出し、その対数を予備加熱温度の逆数に対してプロット(アレニウス・プロット)し、その結果を Fig.3-5 に示した。これは、無塩すり身 FA 級(25 ~ 75)と加塩すり身特級(5 ~ 30)から二段加熱ゲルを形成するときの BS の増加速度から求めた結果であるが、両試料の 25 と 30 におけるゲル形成速度は良く合致していた。これによると、ゲル形成速度の対数は、5 ~ 20 にわたって緩やかな、また 20 ~ 45 にわたって急な勾配をもつ二段階の直線で示されることがわかる。なお、予備加熱ゲルの形成速度についても、同図中には示していないが、二段加熱ゲルの場合とほとんど同じく、二段階の温度依存性が示された。予備加熱ゲルについては加熱温度が 55 に至るまでは最大値に

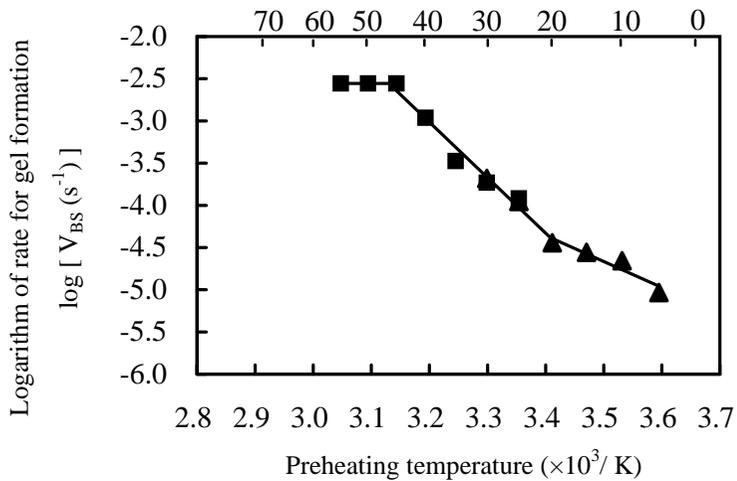


Fig. 3-5

Arrhenius plot for rate of heat-induced gel formation of salt-ground meat from walleye pollack frozen surimi. The rate of gel formation [V_{BS}] of the salt-ground meat was defined as the reciprocal value of the time required to reach the half-maximum breaking strength of two-step heated gels (shown in Fig. 3-1). \blacksquare , Gels from FA grade of frozen unsalted surimi; \blacktriangle , Gels from SA grade of frozen salted surimi. K: Absolute temperature.

達する時間を検知することができたので二段加熱ゲルに関しても同じ加熱条件下の値を参考として採用した。しかし 60 以上においては、物性値は一方向的に減少したために同図中には示さなかった。

Fig.3-5 に示したアレニウス・プロットから、加熱による肉糊のゲル形成反応に関する熱力学的パラメーターを求めた。その結果を Table 3-1 に総括したが、ここには解凍した状態のすり身を保管するときに起こる品質劣化、および塩すり身を保管するときの品質劣化速度を、一定の加熱条件(30 で 60 分後、90 で 20 分加熱)で形成するゲルの BS の減少速度で表し、その温度依存性を熱力学的に解析した研究成果も比較のため引用した[10]。この中、肉糊の劣化試験は、保管中経時的に一部を取り出し、擂潰(空すり)後、それが形成する加熱ゲルの物性値の減少を追跡しているのであるが、これは加熱保管中に肉糊中で変性せずに残った筋原繊維タンパク質の質量が、加熱ゲルの物性値に寄与することを尺度として利用していることになる[15]。この考え方が妥当であることは、実際にこれら塩すり身について直接測定した Ca-ATPase の変性速度と上記の BS の減少速度に関わるアレニウス・プロットが、良く合致することから裏づけられた[10]。一方、本研究で行った肉糊のゲル形成試験は予備加熱中の肉糊から一部を取り出し、擂潰することなく、直接に予備加熱ゲルの物性を測定するか、または本加熱後、二段加熱ゲルの物性を測定し、それらの増加速度を求めたものである。このとき肉糊中のタンパク質は規則性のある変性反応を経てゲル構造の形成に寄与していると考ええると[15]、加熱による肉糊のゲル形成速度と肉糊の保管中における加熱による品質劣化の速度は、いずれもタンパク質の変性という同じ原因に基づくいわば表裏一体の現象と考えられる。Table 3-1 によると実際に、肉糊の加熱保管中における劣化速度と、肉糊の加熱によるゲル形成速度に関わる熱力学的なパラメーターは極めて良く近似していた。一方、解凍したすり身の加熱保管中における劣化速度に関わる熱力学的パラメーターはやや異なり、いずれも高値を示したが、塩すりをする前のすり身中の筋原繊維タンパク質は、加熱に対する耐性に優れ、Ca-ATPase の失活も数倍遅いことが知られており[10]、それが関係している可能性がありうる。なお本研究の方法と同じく、加熱に伴って起こる肉糊のゲル物性値の増加を経時的に追跡した研究例が既にある[17]。しかし、魚種による坐りの速さを比べることが

Table 3-1

Thermodynamic parameter for gel forming rate of salt-ground meat from walleye pollack frozen surimi

Condition	Index	Assay temperature ()	E_a (kcal/mol)	H (kcal/mol)	S (e.u.)	G (kcal/mol)
Storage of surimi *1	Deterioration rate	25	50.5	49.9	91	22.8
		35	50.4	49.8	89	23.2
Storage of salt-ground meat *2	Deterioration rate	25	34.9	34.3	39	22.8
		35	34.9	34.3	41	22.1
Gelation of salt-ground meat *3	Gel formation rate	25	35.6	35.0	43	22.3
		5	19.2	18.6	-13	22.3

*1 The defrosted surimi was stored at 25 or 35 . The surimi was ground with NaCl and preheated at 35 for 60 min, followed by heating at 90 for 20 min. The breaking strength(BS) was measured with the time of storage. Cited from Hashimoto et al. [10]

*2 The salt-ground meat was stored at 25 or 35 . The meat was once crushed and preheated at 35 for 60 min, followed by heating at 90 for 20 min. The BS was measured as in *1. Cited from Katoh et al.[16]

*3 The increase in BS of the heated gels from the salt-ground meat was measured with the progress of preheating time.

目的であったために、予備加熱ゲルの BS を測定するだけに留まっており、二段加熱ゲルについては検討されていない。

肉糊の BS の増加速度を尺度としたゲル形成に関わる熱力学的パラメータは、予備加熱温度が 20 ~ 35 と、5 ~ 20 の温度域とで異なった。すなわち 5 ~ 20 のより低い温度域で形成される加熱ゲルの方が熱力学的パラメータはいずれも低値となり、特に活性化エントロピーは負の値となることが特徴であった。この理由は未だ不明であるが、より高温域におけるゲル形成の場合とタンパク質に起こる構造変化に何らかの差異があることが示唆される。またこれは、先に述べた 5 ~ 20 で形成される加熱ゲルの BS と Gs の回帰直線が、さらに 90 で加熱したゲルの両値の回帰直線と一致し、変化しない事実と関わりがある可能性もある。

ゲル形成に伴う筋原繊維タンパク質の変化と加熱温度の影響

ゲル形成に伴って肉糊中の筋原繊維タンパク質に起こる変化については SDS-PAGE 法を利用した研究が行われるようになり、さらに加熱温度の影響については、沼倉らの詳細な検討結果がある[39]。ただしこれは予備加熱ゲルに関わる結果に留まっている。また本加熱はその結果に影響を及ぼさないとされているが[55]、他の魚種(パシフィック・ホワイティング)では本加熱の際に、予備加熱ゲル中のタンパク質成分組成にさらなる変化が起こる例も知られている[44]。そこで著者らも、5 ~ 75 で形成された加熱ゲルについて同じ検討を行ったが、ここでは形成される加熱ゲルが特徴的な物性値となる温度として 5、25、および 45 を選び、予備加熱と二段加熱両ゲル中のタンパク質成分の変化を、予備加熱時間との関わりで比較検討し、その結果を Fig.3-6 に示した。

先に沼倉らは本論文の場合と同じ条件におけるゲル化に伴って起こるタンパク質成分組成の変化について報じている[39,40,41,42]。Fig.3-6 の泳動図中からミオシン重鎖多量体全成分の生成量を読み取ることができないので、沼倉らの結果を引用して判断すると、加熱温度が 5 においては、その速度は極めて遅いが、ミオシン重鎖が減少してその多量体に相当する成分が増加する。また、生成する多量体成分は 5%ポリアクリルアミドゲル中に進入できないほどの大きな分子サイズになっている。また、25 においては、5 の場合と同様なミオシン重鎖の多量化反応が、相対的に速やかに起る。また同時にその移動度が

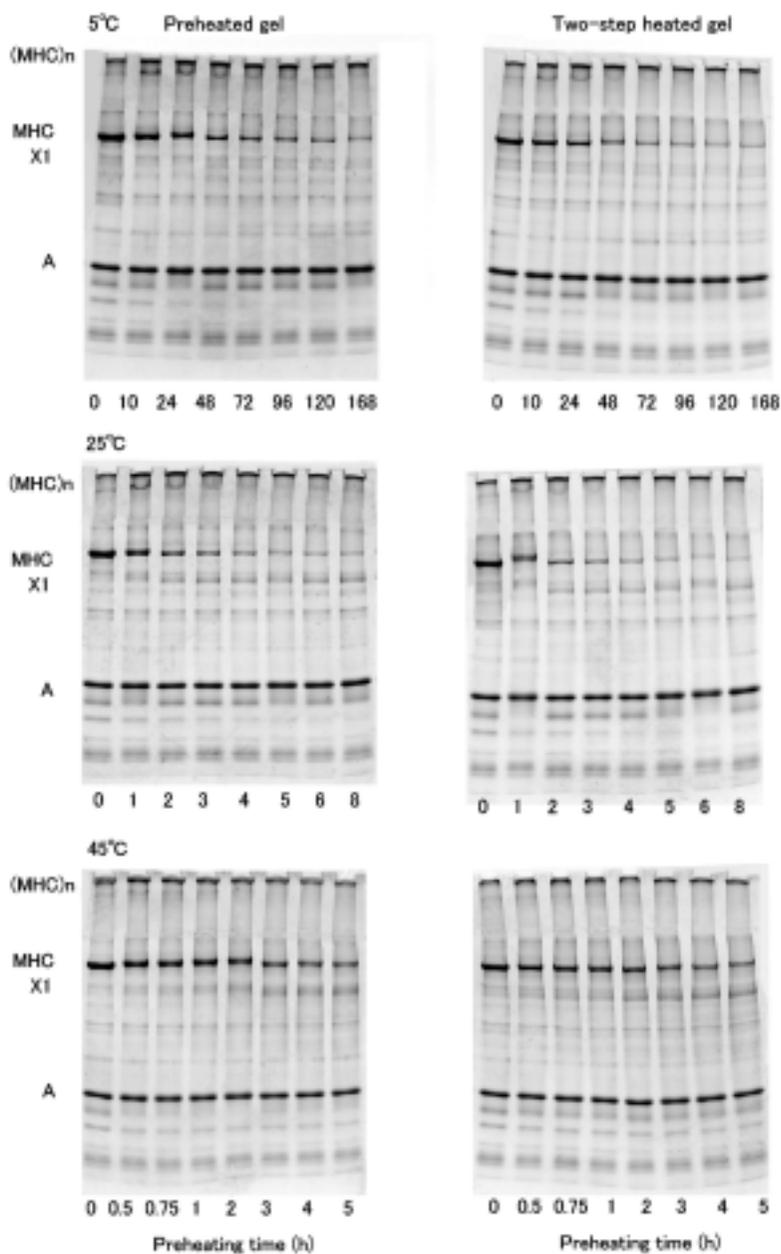


Fig. 3-6

Time-dependent change in myofibrillar proteins in preheated and two-step heated gels as a function of preheating temperature. Preheating temperatures are on top in each diagram. The composition of myofibrillar proteins in the heated gel was analyzed by SDS-PAGE. Condition: 7.5% polyacrylamide gel. Five μ g of myofibrillar protein in SDS-urea-mercaptoethanol solution was applied. (MHC)_n, polymer of MHC; MHC, Myosin heavy chain; X1, Components supposed to be partially degraded product of MHC; A, Actin.

らミオシン重鎖の部分的分解物と推察される成分[5](X1 成分ともよばれる未同定成分[24])が僅かに生成した。また 45 °C においては、ミオシン重鎖の減少の速度は 25 °C の場合よりも遅くなったが、ミオシン重鎖の多量体の生成と同時に部分分解産物と思われる X1 などの成分の生成が、より顕著に起こっているように見える。またこれらの経時的变化の動向は、本加熱(90 °C、30 分間)によってはさらに大きな変化を受けないことが示されている。さらに、沼倉らによると低温度域の場合の方がミオシン重鎖多量体の生成量が多くなる傾向があり、また一方、40 °C 以上の高温度域の場合はミオシン重鎖の減少の割合が小さくなり、90 °C ではほとんど減少しなくなることなどが報じられている[39]。Fig.3-6 の結果もそれとほぼ同じであった。しかし、本加熱によって予備加熱ゲル中の筋原繊維タンパク質の成分組成にはさらなる変化が起こらないという事実、また 25 °C と 45 °C で形成される加熱ゲル中のタンパク質成分組成が見かけ上類似しており、特にミオシン重鎖の部分分解相当成分にも大きな差異が認められない事実などを考慮すると、5 ~ 90 °C にわたる幅広い温度域で予備加熱し、本加熱を経て調製される二段加熱ゲルの構造は、主にタンパク質間に形成される疎水性の結合など非共有結合などによって保持されているであろうと推定される。これは従来から広く言われている説である[5,45]。また高温度域におけるゲル物性の劣化についても二通りの説明がなされており[24,45]、未だ決着していない。

加熱による肉糊のゲル形成は、加熱温度と時間によって大きく左右され、そのゲル物性は動的に変化してゆくことが明らかになった。特に 5 ~ 35 °C の温度域では、ゲル形成の速度は温度に強く依存し、高温になるほど速やかになったが、BS および Gs の最大値はほぼ同じレベルにあった。ゲル形成の過程では、BS と Gs の間には高い正の相関関係が成り立ち、二段加熱ゲルが示す回帰直線は、予備加熱温度に影響されず、全く同じになった。この事実は、この温度域においては筋原繊維タンパク質は一定の規則性に従った変性反応を介していわゆる網状構造の形成に寄与していること[15]を強く示唆しているが、すり身タンパク質の加熱によるゲル化機構は、分子レベルでは未だ充分には解明されていない。

BS と Gs の間には、 $BS=a \times Gs-b$ の一次回帰式が成り立ち、Gs は BS/IL であ

るからゲル形成の初期過程においては $a \times G_s$ の値が b 値を越えるまでは BS は負の値に留まる。また IL が増加するとき、 a で示される一定比率で BS も増加してゆき、やがて b 値に到達し、続いて $a \times G_s - b$ が正の値に転ずる。つまり BS が増加してくるのは IL があるレベルの値に達した後であることを示しているが、これは実際の結果のとおりである。なお BS が正の値に転ずるときの IL の値は、先に山口らは潜在的歪み力とよぶことを提案している[52]。重合リン酸塩を添加すると一般に加熱ゲルのソフト性が増し、潜在的歪み力が大きくなることが報じられている[30]。また北上らは、市販の異なる等級の冷凍すり身のゲル形成能(予備加熱温度が 25)を比較検討した結果、BS および G_s が高い値に達する試料の場合ほど、上記一次回帰式の a 値が大きい傾向にあることを見出した[22,24]。これは、この条件下で調製される加熱ゲルは、BS に対する IL の増加の割合が高いこと、言い換えれば変形に対して優れた硬さをもつ品質のものとなり得ることを意味している。なお 35 以下の温度域でのゲル形成に際しては、SDS-PAGE で見ると、ミオシン重鎖が減少してその多量体に相当する成分が生成増加するが、このミオシン重鎖の多量化反応も温度に強く依存し、見かけはゲル形成の速度と良く対応している[39]。ただし、5 におけるゲル形成の場合がその典型であるように、予備加熱ゲル中に大量のミオシン重鎖多量体が生成しても、そのゲル物性値が極めて低く、両者は必ずしも良く対応しない。また続く本加熱による著しいゲル物性値の増強も、それ以上のミオシン重鎖多量体の増加を伴わないので、ここでも対応していない。それゆえ、現時点では架橋重合体にあたるミオシン重鎖多量体を形成する共有結合が網状構造の結び目(節目)になり、続く高温による広領域にわたる非共有結合の形成によって強いゲル物性を生ずるといえるように考えられる。なお 25 で 4 時間加熱してミオシン重鎖多量体を多く含む予備加熱ゲルのゲル物性値は、60 の加熱によって、はじめから 60 で加熱した場合と全く同じように激減するが、このとき SDS-PAGE 図上には、ミオシン重鎖の部分分解生成物に相当する成分の新たな生成が全く認められないことは[24]、ミオシン重鎖多量体だけでは強固なゲル構造を保持できない証拠でもある。

45 以上の温度域では、ゲル物性値は加熱温度に関わりなく、予備加熱に伴って一方的に減少するようになり、最も高い値でも 35 以下で形成した加

熱ゲルのほぼ 1/2 のレベルに留まった。なお BS と Gs との関係プロット(Fig.3-4)から見ると、加熱ゲルの BS と Gs は減少するが、一定の規則性のある減少傾向ではなく、その物性はかなりばらつくことが示された。これは予備加熱および二段加熱ゲルのいずれについても同じである。SDS-PAGE 法で分析すると、この温度域で形成される加熱ゲル中では、ミオシン重鎖の多量体の生成も僅かに検知されるが、その部分分解生成物に相当する成分も認められる。しかしこれら成分の実体およびゲル物性値との関わりについてはまだ完全にはわかっていない[5,24,28]。

70 以上の温度域では、ゲル物性値は減少することなく、直加熱ゲルの値を維持する。SDS-PAGE 法で見ると、この温度域では肉糊中のタンパク質にはなんの変化も起こらないことが確かめられている[39]。それゆえ加熱ゲルの物性値はほぼタンパク質間に形成される非共有結合に依存していると考えて良いと思われる。

肉糊のゲル形成能は、冷凍すり身のロットごとに異なっており、一般に高く格付けされたものでは優れていると信じられている。しかし現在のところすり身中のタンパク質の生化学的性状とゲル形成を左右する各種要因との関わりなど、検討すべきことが未だ多くある。本研究では二種の冷凍すり身を使用した両者のゲル形成速度はアレニウス・プロット上で良く合致した。ただし同じ温度(25)条件下で形成した二段加熱ゲルの BS の最大値は僅かながら異なっており、因みに加塩すり身特級からは 900gf、無塩すり身 FA 級からは 1200gf であった。また 25 でのゲル形成速度は前者では 0.93×10^{-4} /秒、後者で 1.13×10^{-4} /秒であったが速度を対数で目盛ったためにこの差はほぼないに等しい。一方、より良質と考えられる他の無塩すり身 FA 級の場合は、25 での BS の最大値は 1600gf、ゲル形成速度は 1.46×10^{-4} /秒となったが、5 ~ 40 にわたる温度域におけるゲル化速度はいずれも数倍大きかった。そのためアレニウス・プロットは、全体に低温側(図中で右側)に平行移動したような結果を示した。これは Fig.3-5 中に併せて示していないが、肉糊のゲル化のプロフィールが 5 ~ 15、20 ~ 35、および 40 以上で変わり、アレニウス・プロットから計算で求めた熱力学的なパラメーターが良く近似する値になるなどの点で、本論文で述べた成果と同じになった。

4 . 小 活

スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能と加熱温度との関係を明らかにすることを目的とし、肉糊を 5 ~ 75 の間の定温で加熱し、形成される予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの BS が最大値に至るまで測定した。BS は、5 ~ 35 では温度に強く依存し、経時的に増加し、40 以上では温度に関わりなく減少したが、70 以上では当初の値に留まった。また 5 ~ 35 で予備加熱した二段加熱ゲルの BS と Gs の間には高い正の相関があり、その回帰直線は供試すり身に固有のゲル形成能力を示す指標となることが確かめられた。

5 . Abstract

Heat-induced gel forming ability of salt-ground meat of walleye pollack and the temperature dependence

Temperature dependence of the gel forming ability of walleye pollack frozen surimi was examined. The salt-ground meat was preheated at a given temperature in the range of 5 and 75 with varying heating time, and the resulting gel was referred as preheated gel. Then the preheated gel was heated at 90 for 30 minutes, and such was referred as two-step heated gel. The breaking strength (BS) and indentation length of break (IL) of both the preheated and two-step heated gels were measured at given preheating time, and their maximum values were recorded. When preheating was performed within the range from 5 to 35, the rate of change in BS was dependent on temperature; that is, BS reached to the maximum values faster at higher temperature. When the salt-ground meat was preheated at 40 and above, the rate of the change in BS was independent on temperature, and BS decreased with time. BS remained in the same level over 70 regardless of heating time. There was a good positive correlation between BS and the gel stiffness ($G_s=BS/IL$) of all the two-step heated gels formed through the preheating at a temperature between 5 and 35. Consequently, a linear regression between BS and G_s represents an intrinsic gel forming ability of each frozen surimi.

第 章 スケトウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル形成能とその濃度依存性

1. 序 文

水産ねり製品を製造するとき、冷凍すり身を解凍した後に食塩およびその他添加物を加えてすり潰す(搗潰する)工程がある。その技術に関しては、既に柴が詳細な解説をしており、塩すり(本すり)に際して調味料などの副原料の他、さらに水または氷を加えて、加熱ゲルのテクスチャーを調整する工程であるとされている[46]。この操作は一般に“水伸ばし”と言われており[18,45]、通常は 15 ~ 30%の冷水が加えられるが、これは調製されるかまぼこゲルの網状構造に取り込まれ、保持されることとなる[14,18,35,45]。また原料とする冷凍すり身の品質が優れており、足が強いかまぼこが得られる場合には水伸ばしが効くので、コスト的に有利となるが、これはすり身製造に供された原料魚の鮮度が良く、魚肉を構成する筋原繊維タンパク質が変性することなく保持されているためとされている[14,45]。

塩ずりの際に加水して水分含量の異なる肉糊を調製し、水の添加がゲル化能に及ぼす影響を調べた研究が既に見られる。たとえばホシザメとスケトウダラの冷凍すり身およびサケ、スケトウダラ、マイワシの落し身を用いた報告[6,7,8,54]があるが、これらの研究は、ゲル物性と水分含量との関わりに焦点がおかれており、タンパク質濃度との関わりについては特に考察されていない。またシイラのみオシンなど、筋原繊維タンパク質の加塩ゾルのゲル化能について、加熱ゲルの乾物濃度およびその中のみオシン相当量との関係が論じられている[37]。ただし、これらの結果は、いずれも、極めて制約された条件下(ホシザメでは 30 ~ 90 で 20 分と 2 時間の加熱で、シイラでは 60 および 90 で 20 分の加熱、さらにスケトウダラでは 40 で 1 時間および 15 で 20 時間加熱後に 90 で 40 分間の加熱)で調製されたゲルの物性値に限られ、ゲル化に関わる情報として未だ充分ではない。これは落し身のゲル化に関する成果についても同じである。

一般に食品タンパク質は、それぞれ特有のゲル形成能を有するが、このゲル物性を大きく左右するのは、加熱温度、pH、およびその濃度であるとされている[15]。冷凍すり身をなすタンパク質については、先に著者らが、肉糊の加熱温度[25]と pH[26]の影響について詳細に検討したが、今回それらに加えてタ

ンパク質濃度への依存性を明らかにする試みを行った。本研究では、スケトウダラの冷凍すり身に最高 150%の水を加えて調製した加熱ゲルについて、ゲル物性のタンパク質濃度(含量)依存性を検討し、さらに冷凍すり身の品質(等級)との関わりについて明らかにする試みをした。

併せて牛血漿(プラズマ)粉末および卵白粉末など、異種の食品タンパク質が、形成する加熱ゲルの場合と比較した。これは、これらの動物性タンパク質は、水産ねり製品の弾力補強(増強)剤として著名であり[15,44,50]、また最近パシフィックホワイティングの冷凍すり身のゲル化能に対する 0.5 ~ 10.0%の牛血漿粉末の添加効果について検討した結果[19]から、各タンパク質単独のゲル化能を調べるが必要になったことに起因している。

2 . 材料と方法

試料

本研究で用いた等級の異なる 4 種類のスケトウダラ冷凍すり身の成分組成を Table 4-1 に示した。また、魚肉すり身タンパク質と比較するため、牛血漿(プラズマ)粉末(太陽化学㈱、フィッシュアップ B)および乾燥卵白(キューピータマゴ㈱、K タイプ)を用いたが、前者の水分は 9.3%、タンパク質濃度は 67.9%、pH は 10%水溶液で 6.70 であり、後者は水分 11.6%、タンパク質濃度 76.0%、pH は 10%水溶液で 7.05 の製品である。

すり身の水伸ばし(加水)処理

冷凍すり身を半解凍(-7 ~ -5)した後、Table 4-2 に示すような配合比で水を 10 ~ 150%添加し、これを 3.0%(w/w)の NaCl と共に小型サイレントカッターを使って 15 分間塩ずりした。なお、すり上がり時の肉糊の温度は、5 ~ 6 に保たれるようにした[25]。

加熱ゲルの調製

肉糊を折径 48mm のポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、25 の恒温水槽中でゲルの物性値が最大値に至る数時間にわたって予備加熱した(得られたゲルを予備加熱ゲルとよぶ)。この間、経時的に一部を取り出し、90 で 30 分間加熱(水槽中)して二段加熱ゲルを調製した。なお、直接 90 で 30 分間加熱して得たゲルは直加熱ゲルとよぶ。

Table 4-1

Proximate composition of frozen surimis used

Grade	Preparation	Concentration in surimi (%)				
		Moisture	Protein	Sugar	Na-PP	pH
SA	On ship made	74.2	16.9	sucrose, 5.0 sorbitol, 4.0	0.25	7.21
A	On ship made	75.1	17.5	sucrose, 4.0 sorbitol, 4.0	0.25	7.36
2nd (special order)	Inland made	78.8	15.0	sucrose, 4.8 sorbitol, 1.2	0.25	7.42
2nd	Inland made	78.3	14.6	sucrose, 4.8 sorbitol, 1.2	0.25	7.65

(special order) : Very fresh and large size of fishes were used for preparation.

Na-PP : Sodium polyphosphate.

加熱ゲルの物性と一般性状の測定

調製された予備加熱ゲルは氷水中で 30 分間冷却後、可及的速やかに、また、二段加熱ゲルの場合は流水で冷却後 25℃ で一夜保管した後、直径 30mm × 高さ 25mm の円柱状試験片として、レオメーター(不動工業㈱製 NRM2002J)を使用し、直径 5 mm の球形プランジャー(進入速度 6 cm/min)で破断強度 BS (gf) と破断凹み IL (cm)を測定し、これからゲル剛性 $G_s (=BS/IL, \text{ gf/cm})$ を算出した[25]。そして予備加熱に伴う BS と G_s の経時的な変化を両値の相関関係から検討した[25,22]。また、調製した二段加熱ゲルについて、水分量、タンパク質濃度、pH および塩濃度を測定し[46]、すり身の水伸ばし効果が製品の一般性状に及ぼす影響について調べた。なお、各成分の濃度は試料湿重量あたりの含量(%)で表した。

牛血漿粉末と乾燥卵白は、冷凍すり身中の場合と同じレベルのタンパク質濃度(15 ~ 18%)の水溶液を調製した後、冷凍すり身の場合(Table 4-2)と同様な配合比で加水し、25℃ (および 40℃)で予備加熱した後、90℃、30分加熱してゲル化させた。得られた加熱ゲル中のタンパク質濃度など、一般性状を同様に測定した。

SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)による加熱ゲル中のタンパク質成分組成の分析

調製した加熱ゲル中のタンパク質成分組成は、その一部を 2% SDS -8M 尿素 -2% 2-メルカプトエタノール混液(pH 8.0)に溶解させた後、タンパク質各 5 μg を Laemmli らの方法[30]に準じて、7.5%ポリアクリルアミドゲルを支持体として、電気泳動に供試した。染色は Coomassie Brilliant Blue R 250 により行い、泳動図を撮影した。

3 . 結果と考察

加水して調製した二段加熱ゲルの性状

解凍した洋上 A 級すり身に Table 4-2 に示した配合比の水を加えて塩ずりし、25℃ で 5 時間予備加熱して調製した二段加熱ゲルの一般性状を同表中に示した。これによると、加えられた水分は二段加熱ゲル中に保持され、それに応じてタンパク質濃度が減少していた。また加熱ゲル中の塩濃度がほぼ一定(2.9%)

Table 4-2

Mixing ratio of water into surimi and its effect on proximate composition of two-step heated gel prepared

Mixing ratio (w/w)		Concentration in heated gel (%)			
Surimi + Water	Water (%)	Moisture	Protein	Salt	pH
100+ 0	0	72.7	17.2	2.9	7.10
90+10	11	75.0	15.7	2.9	7.12
80+20	25	77.4	13.9	2.9	7.11
60+40	67	81.9	10.7	2.9	7.14
40+60	150	86.7	7.3	2.9	7.15

The frozen surimi (A grade, moisture 75.1%, protein content 17.6%) was thawed and mixed with various weight ratio (11~150%) of water. The mixture of surimi with water was ground with 3.0% NaCl (w/w), and subjected to preparation of two-step heated gel by heating at 90 for 30 min through the preheating at 25 for several 5 hours. The concentration of each component was expressed as the content (%) on the basis of the heated gel.

になっていた。pH は 7.10 ~ 7.15 の範囲にあり、加熱ゲル間の差は極めて小さかった。

結果は図示しないが、他の洋上 SA 級、陸上 2 級(特)および陸上 2 級の冷凍すり身についても加水による二段加熱ゲルの性状に及ぼす影響は、洋上 A 級品の場合と同じであった。なお、いずれのすり身を用いた場合も加熱ゲルの pH はすり身の値(洋上 A では 7.3 前後)に比べ 0.2 ほど低い値であった。

加水した肉糊の加熱によるゲル化能

洋上 A 級すり身に加水して調製した肉糊の加熱によるゲル化について検討を加えた。二段加熱ゲルの BS(A)と IL(B)および G_s(C)の変化と予備加熱時間との関係を、Fig.4-1(A,B,C)に示した。予備加熱時間の経過に伴っていずれのゲル物性も増加したが、BS と G_s は 5 ~ 6 時間後、IL は 4 ~ 5 時間後に最大値に達した。また、BS および G_s はタンパク質濃度が高いほど高い値となったが、一方、IL はタンパク質濃度が 15 % 前後で最大値となり、それ以上の濃度でも 15 % の場合と同じような値となった。以上のような二段加熱ゲルの BS および G_s と IL の経時的な増加のタンパク質濃度依存性が異なるという事実は、洋上 SA 級、陸上 2 級(特)、陸上 2 級など、等級の異なるすり身を原料にした場合でも、その物性値のレベルに差はあるものの、全く同様に認められた(結果は図示しない)。

ゲル化能のタンパク質濃度依存性とすり身の等級との関係

Fig.4-1(A,B,C)から BS と IL の最大値を読み取り、二段加熱ゲル中のタンパク質濃度との関係を求めて、Fig.4-2 に示した。また異なる等級のすり身の場合も併せて示した。加熱ゲルの BS(A)は、タンパク質濃度の増加に伴って指数関数的に増加すること、またその増加の割合は、洋上 SA 級 > 洋上 A 級 > 陸上 2 級(特) > 陸上 2 級の順となり、等級が上位のものほど大きい傾向にあった。一方、IL(B)は、タンパク質濃度の増加に伴って増加したが、等級が上位のものほど低い濃度において最大値に達し、その値はより高いレベルに達する傾向があった。以上の点は BS の場合と同じであったが、その最大値の濃度依存性は全く異なっていた。

加熱ゲルの物性の濃度依存性について報じられた従来の報告を見ると、たとえばその粘弾性定数は濃度に強く依存し、原料素材がタンパク質か高分子量の

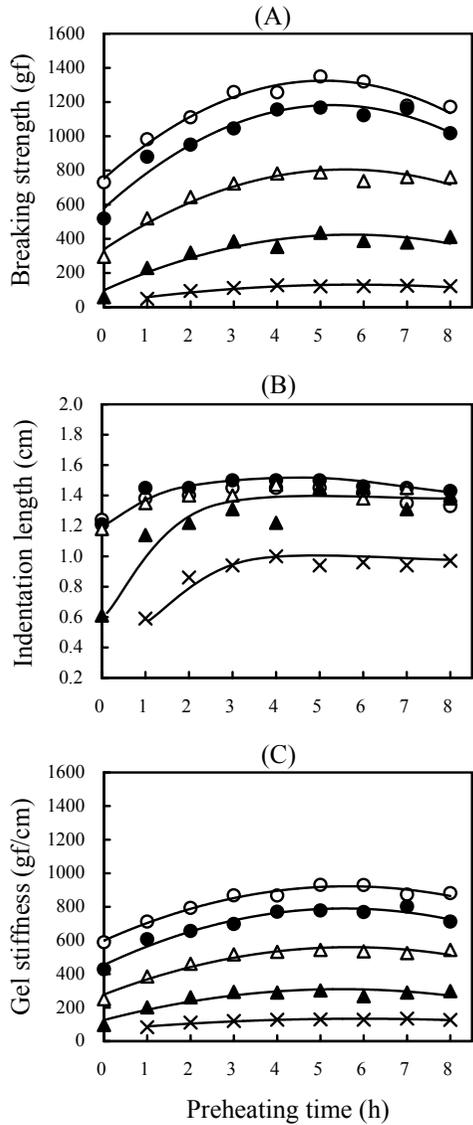


Fig. 4-1

Preheating-time dependent changes in breaking strength, indentation length of break, and gel stiffness of two-step heated gels as a function of protein concentration. The salt ground meat from the mixture of water and surimi (A grade) with various weight ratio was preheated at 25 °C for 8 hours, and subsequently heated at 90 °C for 30 min. The breaking strength and indentation length of break of two-step heated gel were measured. Assay condition: Sliced gel of ϕ 30 mm \times l 25 mm; Using a rheometer with spherical plunger of ϕ 5 mm. Protein concentration: 17.2 (○), 15.7 (●), 13.9 (△), 10.7 (▲), and 7.3 (×) % of heated gel (wet wt). (A) Breaking strength, (B) Indentation length of break, (C) Gel stiffness.

糖質かを問わず、形成されるゲルの弾性率(G)は、その濃度(C)の2乗に比例することが多いとされている[35]。すなわち $G=k \times C^a$ (kとaは物質によって決まる定数)で、aは2前後の値となっている[35]。魚肉すり身タンパク質については、先にシイラの挽肉、筋原繊維、アクトミオシン、およびミオシンの加塩ゾルから形成される加熱ゲルの引張り強度とゲル強度は、加熱ゲル中のミオシン相当濃度に強く依存し、また両値の間関係は、ほとんど同一の指数関数で表し得ること、さらに指数は、ミオシンを例外として、ほぼ2前後の値になることが紹介されている[35]。本研究で供試した4種の冷凍すり身についても、二段加熱ゲルのBSと加熱ゲルのタンパク質濃度(C)との関係は、いずれも $BS=kC^a$ の式によって表し得ることがわかった。またこの中のaは、洋上SA級、洋上A級、陸上2級(特)、および陸上2級品の場合それぞれ1.95、2.76、2.48、および3.35となった。これは等級が上位のものほど低いタンパク質濃度で高いレベルの値に達するため、それ以上の濃度増加によりもたらされる物性値の増加の度合が数値上むしろ小さくなることを意味している。なお、加熱ゲルのBSとタンパク質濃度との関係が指数関数で表し得ることは、二段加熱ゲルばかりではなく、予備加熱ゲルに関しても、またBSの他に $G_s(=BS/IL)$ を尺度にした場合にも成り立つことを認めたが、ここには図示しない。

本研究では、比較のため、牛血漿と卵白の加熱ゲルについても、タンパク質濃度への依存性を調べた。その結果は図示しないが、加熱ゲルのBSのタンパク質濃度依存性は、同じく前記した $BS=k \times C^a$ の関数式に従った。

タンパク質濃度の異なる加熱ゲルの物性上の特徴

二段加熱法によって魚肉すり身タンパク質が形成する加熱ゲルの物性(BSとIL)は、予備加熱時間に伴って変化してゆくのの特徴であるが[24]、このときゲル化に伴うBSとILの経時的な増加率は異なっている。しかしBSと G_s の両値の間に正の相関が成り立つので、著者らはこれを解析して加熱ゲルの物性上の特徴を評価する方法を提唱し利用してきた[22]。

ここでは、Fig.4-1の結果を基にして洋上A級すり身から調製した予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルのBSと G_s の関係をFig.4-3に示した。これによると、タンパク質濃度が高いほど、両加熱ゲルの物性値が高いレベルの値に到達すること、また、予備加熱ゲルの物性値が続く高温(90)の加熱によって増強さ

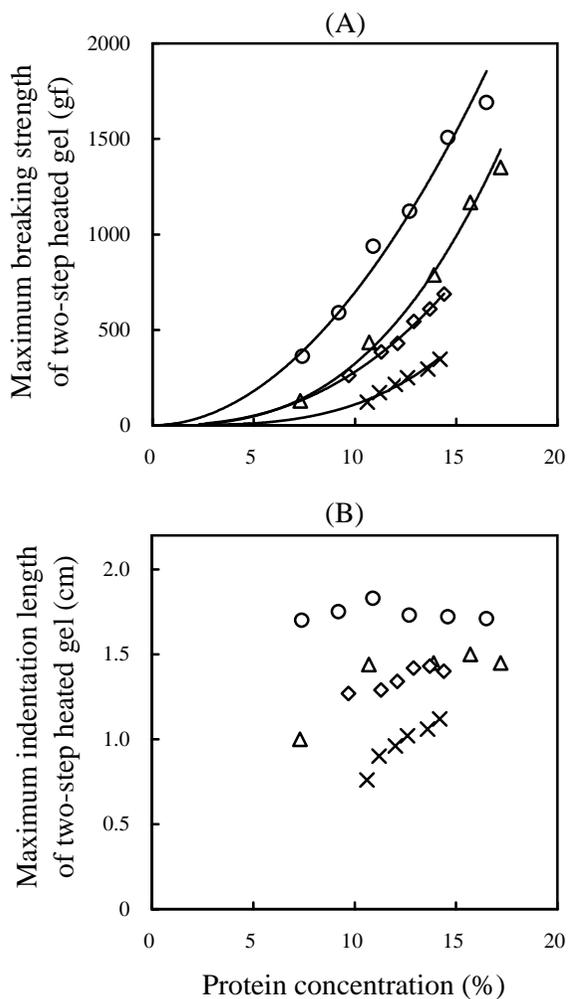


Fig. 4-2

Protein concentration dependence of maximum breaking strength and indentation length of break of two-step heated gel from various grades of frozen surimi. The maximum values of breaking strength and indentation length of break were obtained in the similar manner as shown in Fig. 4-1 by using 4 different grades of frozen surimi. Grades of frozen surimi : SA (○), A (△), 2nd(special order) (◇), 2nd (×) grades of frozen surimi. (A) Breaking strength, (B) Indentation length of break

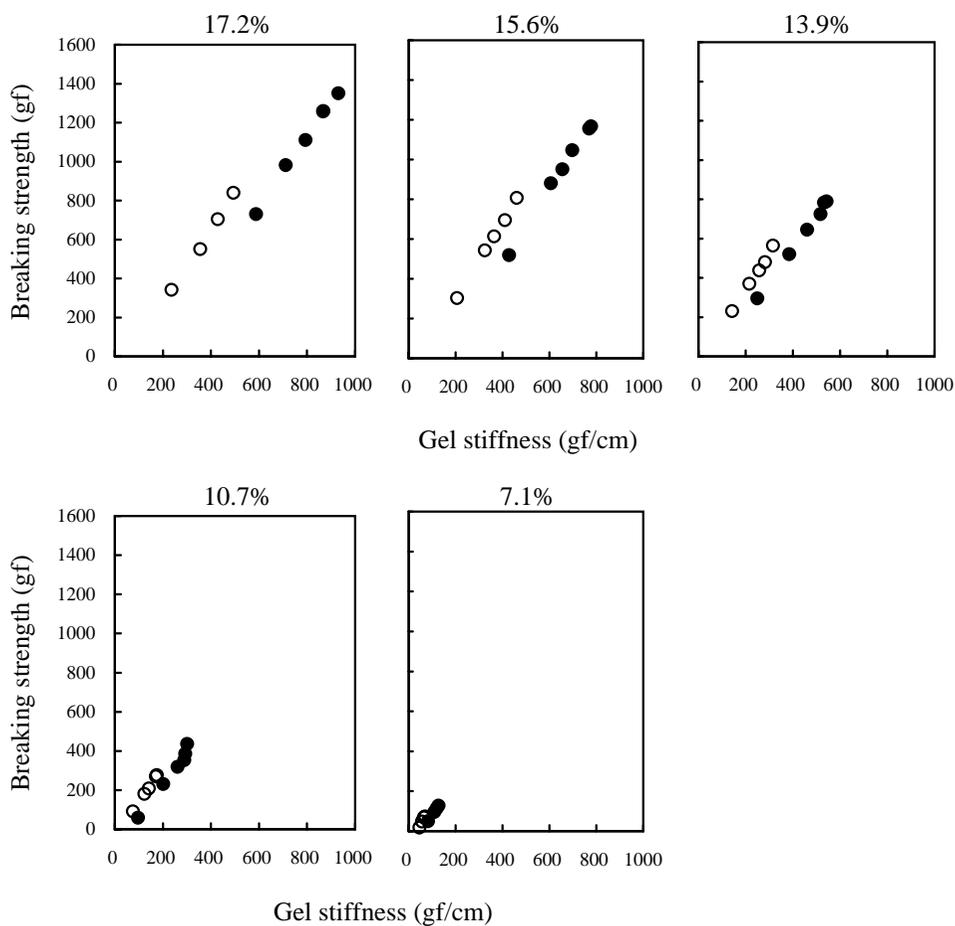


Fig. 4-3

Relation between breaking strength and gel stiffness of preheated and two-step heated gels formed. From the data shown in Fig. 4-1, the gel stiffness was calculated as (breaking strength / indentation length of break), and plotted against the breaking strength. The breaking strength and the indentation length of break of the preheated gel were also measured and plotted in the figure. The protein concentration in two-step heated gel was on top of each diagram. Preheated gel (○), Two-step heated gel (●)

れる度合は、タンパク質濃度が高いほど、より大きくなる傾向があることが示されている。これらの事実は、加熱に伴う肉糊のいわゆる坐りの大きさは、同一の原材料を使用しても、そのタンパク質濃度によって大きく影響を受け、低濃度では小さいことを明らかにしている。また二段加熱ゲルの場合は、BS と Gs との回帰直線は、タンパク質濃度が低いものほど、同図中では左方向にほぼ平行に移動して位置するようになることを見出した。この事実は、水伸ばしによってタンパク質濃度が低下すると、それに伴って、形成される加熱ゲルは、同じ BS のときの IL が大きいので変形に際して壊れにくい性状のものになること[22]、すなわち、しなやかな物性に改良されることを示している。ただし、このとき水伸ばしに伴ってすり身に含まれている糖質と重合リン酸塩の濃度も低下するので、これらの変化が何らかの影響を及ぼしている可能性もある。この中、重合リン酸塩の機能の一つとして良く知られている肉糊の pH を調節する作用については、Table 4-2 に示したとおり、これらの条件では加水による pH の変動はほとんど見られなかったので、既報[26]の成果を参考にすればゲル化能への影響は極めて小さいと考えられる。

二段加熱の有無がゲルの物性に及ぼす影響を調べるため、タンパク質濃度に関係なく BS と Gs の値を予備加熱ゲルと二段加熱ゲルとして別々にまとめると、予備加熱ゲルの回帰直線 ($BS=1.81Gs-47.8$ 、相関係数 $r=0.997$) はタンパク質濃度が異なるにもかかわらず同じ一次回帰式で表し得た。しかし二段加熱ゲルでは単一の一次式では表現できなかった(Fig.4-4)。

タンパク質濃度が異なる加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の相関

等級の異なる 4 種の冷凍すり身それぞれについて、タンパク質濃度が異なる二段加熱ゲルそれぞれの BS と Gs の最大値を読み取り、両値の関係を Fig.4-5(A) にプロットした。加熱ゲル中のタンパク質濃度は、洋上 SA では 7.4 ~ 16.5%、陸上 2 級(特)では 9.7 ~ 14.4%、陸上 2 級では 10.6 ~ 14.2%の範囲である。また Fig.4-5(B)には牛血漿と卵白の加熱ゲルについても同様の方法で求めた BS と Gs の最大値の関係を示した。加熱ゲルのタンパク質濃度は牛血漿では 4.8 ~ 16.1%、卵白では 4.6 ~ 16.6%の範囲である。なお牛血漿および卵白の水溶液は 25 または 40 で数時間予備加熱しても全くゲル化しなかったが、続く 90、30 分間での加熱によって急激にゲル化し、予備加熱は全く影響を及ぼさ

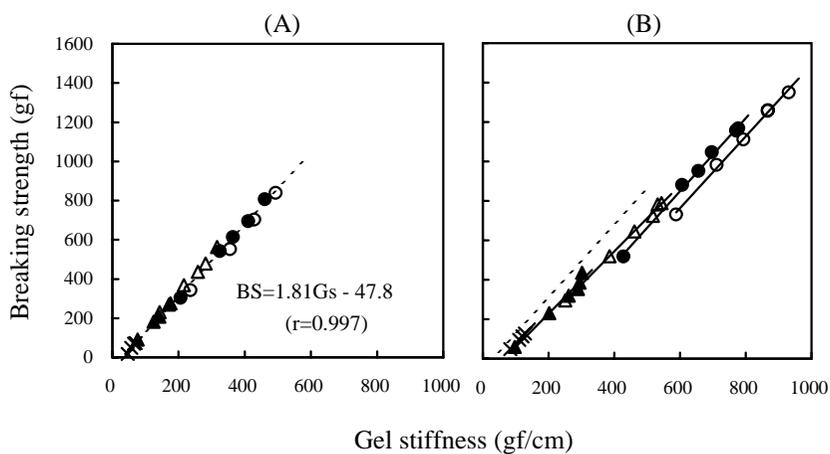


Fig. 4-4

Comparison of linear relations between breaking strength and gel stiffness of preheated gel and two-step heated gel as a function of protein concentration. The same data shown in Fig. 4-3 were used to illustrate this figure. Protein concentration : 17.2 (), 15.7 (), 13.9 (), 10.7 (), and 7.3 (×) % in heated gels. (A) Preheated gel, (B) Two-step heated gel. Broken line in (B) is the relation of preheated gel as shown in (A).

なかった。それゆえ、Fig.4-5(B)中の加熱ゲルはすり身ゲルにたとえると、いわば直加熱ゲルに相当している。また比較のために、洋上 A 級すり身からの二段加熱ゲルと直加熱ゲル(いずれもタンパク質濃度が 7.3 ~ 17.2%)の回帰直線を併記してある。

先ず Fig.4-5(A)によると、検討した 4 種の冷凍すり身に関して、いずれも BS と Gs の最大値との間に高い正の相関が成立することが認められた。回帰直線の図中での位置は左側から、洋上 SA 級、洋上 A 級、陸上 2 級(特)、および陸上 2 級品の順となり、上記した一次回帰式は、洋上 SA 級の二段加熱ゲルでは、 $BS=1.70Gs-21.8$ 、 $r=0.999$ 、洋上 A 級からのものは、 $BS=1.56Gs-45.7$ 、 $r=0.999$ 、陸上 2 級(特)からのものでは、 $BS=1.55Gs-62.4$ 、 $r=0.997$ 、そして陸上 2 級からのもので、 $BS=1.48Gs-113.6$ 、 $r=0.999$ 、であった。また、図中には示していないが直加熱ゲルでは、洋上 SA 級では、 $BS=1.63Gs-53.0$ 、 $r=0.999$ 、洋上 A 級では、 $BS=1.35Gs-59.8$ 、 $r=0.999$ 、陸上 2 級(特)では、 $BS=1.33Gs-61.1$ 、 $r=0.994$ 、陸上 2 級では、 $BS=1.26Gs-61.2$ 、 $r=0.999$ 、となり、同じ図中での位置関係は、二段加熱ゲルの場合と同じであった。

Fig.4-5(B)に示したとおり、異種タンパク質である牛血漿と卵白に関して、加熱ゲルの BS と Gs の最大値の間の一次回帰式は、牛血漿からのものでは $BS=0.70Gs-14.4$ 、 $r=1.000$ 、卵白では $BS=0.77Gs-13.5$ 、 $r=0.999$ であり、両値の間には高い正の相関があった。また回帰直線の図中での位置は、比較のため示した洋上 A 級すり身の二段加熱ゲルおよび直加熱ゲル、卵白、そして牛血漿の加熱ゲルの順序で、左側から右側の方に位置し、回帰直線の勾配も上と同じ順番で、大きい方から小さい値になった。なお、魚肉すり身タンパク質の場合と同じ 3% NaCl を加えて加熱に供しても結果はほとんど変わらなかった。

加熱ゲルの BS と Gs の最大値の回帰直線の示す勾配は、魚肉すり身タンパク質からのゲルに比べて異種タンパク質からのゲルの方が明らかに小さかったが、魚肉すり身タンパク質からのゲルの間では等級間による差は相対的に小さかった。しかし、Fig.4-5(A)に示された結果から、BS が 0 のときの Gs の逆数を比べると、値の大きい方から洋上 SA 級 > 洋上 A 級 > 2 級(特) > 2 級品からの加熱ゲルの順番となった。この値は、先に山口ら [52] が、魚肉すり身タンパク質が形成する加熱ゲルがもつ固有の歪み能力 $1/[Gs]_{BS=0}$ を表す数値として提唱

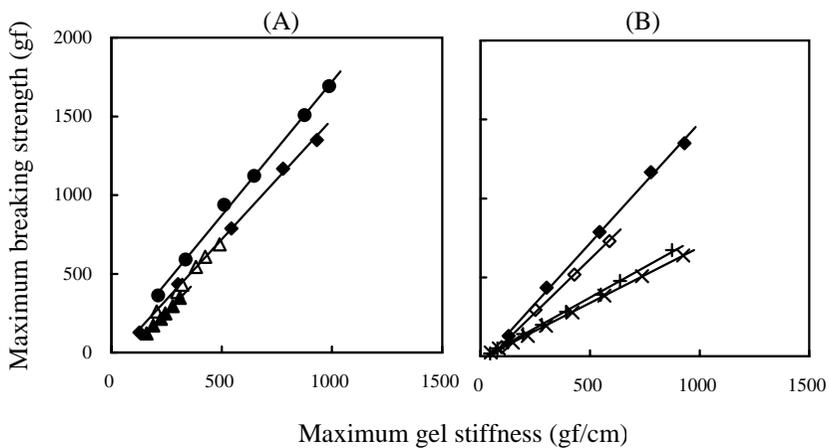


Fig. 4-5

Comparison of linear relation between maximum values of breaking strength and gel stiffness among two-step heated gels from different grades of frozen surimi and those among different food proteins. The maximum values of breaking strength and gel stiffness of two-step heated gels formed from different grades of frozen surimi, and also from bovine plasma and egg white powders were estimated in the same manner as in Fig.4-3 by changing the protein concentration in it. (A) Two-step heated gels: from SA (○), A (□), 2nd (special order) (△), 2nd (◇) grades of frozen surimis. (B) Two-step heated gel (○) and directly heated gel (□) from A grade of surimi. The heated gels from 4.8~16.1% bovine plasma protein (×), and from 4.6~16.6% egg white protein (+).

し比較検討しているが、Fig.4-5(A)の結果は、等級が上位のすり身から得られる加熱ゲルの方が、より高い値となる傾向があることを示している。

加熱ゲル中のタンパク質成分組成の変化に及ぼすタンパク質濃度の影響

先にゲル物性の変化の測定(Fig.4-1)に供した加熱ゲル中のタンパク質成分組成を SDS-PAGE 法で分析し、泳動図を Fig.4-6 に示した。予備加熱に伴って、二段加熱ゲル中のミオシン重鎖(MHC)は減少して 5 時間前後で消失し、その多量体に相当する成分(MHC)_n が生成すること、また MHC の部分分解産物と思われる X1 成分も僅かに増加したが、アクチン(A)などその他の成分はほとんど変化しなかった。以上の変化の全体的な様相は、加熱ゲル中のタンパク質濃度には関係なく、ほとんど同じであった。一方、加熱ゲルの物性はタンパク質濃度の高い方がより大きく増加する事実は、Fig.4-1 に示したとおりである。それゆえ、これらの結果から、タンパク質濃度が異なる加熱ゲルの間で、タンパク質成分に起こる変化とゲル物性値との関係を論ずるときは、単に SDS-PAGE の泳動パターンを比べるだけでは不十分であることがわかった。これまでは、SDS-PAGE 法によるタンパク質成分組成の分析結果は、供試するタンパク質量を一定にして、分離される各成分の量を供試量に対する割合(%)で表わすことが多かった[43]。しかしタンパク質濃度が異なる加熱ゲルの間で、その成分組成の相異を考察する場合には、加熱ゲル中の各成分の絶対量を求めて比較することが必要であることが明らかである。ただし分析に供するタンパク質量を変えるときは、分離される各タンパク質成分ごとに染色度の定量性を検討することが必要となるなど、加熱ゲル中に含まれるそれぞれの成分を定量分析する操作は極めて煩雑であり、これが今後の課題になっている。

塩ずり工程における水伸ばしが加熱ゲルの物性に及ぼす影響力を把握するには、加水量だけでなく、魚肉すり身タンパク質の濃度変化に配慮して結果の解析をすることが必要である。本研究では等級の異なる冷凍すり身を比較したが、すり身に対する水の混合比率が同じでも、ゲル物性に対する影響はそれぞれに異なった。これは、言うまでもなく、ゲル化能がすり身を構成する筋原繊維タンパク質、特に主成分のミオシンの濃度および性状(変性度)に強く依存するので[44,50,54]、今後分子レベルでの研究が期待される。さらに牛血漿、卵白のような異種食品タンパク質のゲル化能は、魚肉すり身タンパク質とはかなり異

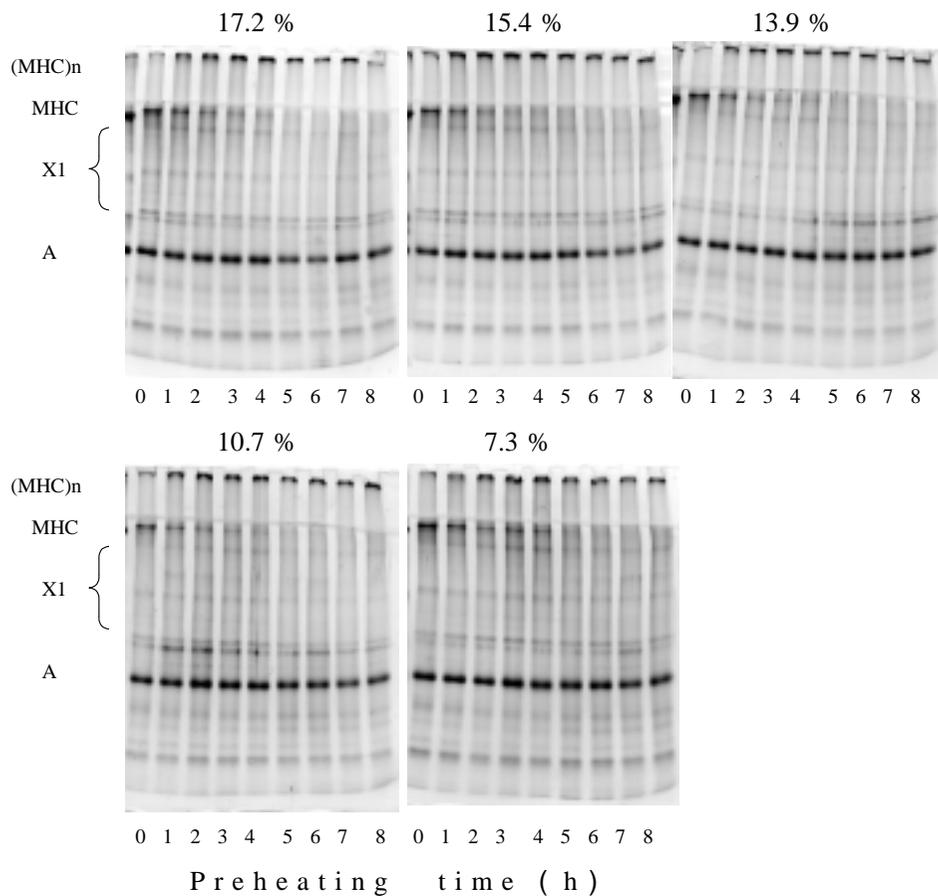


Fig. 4-6

Preheating time-dependent change in myofibrillar protein components in two-step heated gels as a function of protein concentration. The composition of myofibrillar proteins in the gels was analyzed by SDS-polyacrylamide gel electrophoresis. The protein concentration in the gels are on top of each diagram. Conditions: 7.5% polyacrylamide gel, Five μ g of protein in SDS-urea-mercaptoethanol solution was applied. (MHC)_n, Polymer of MHC ; MHC, Myosin heavy chain ; X1, Components supposed to be partially degraded product of MHC ; A, Actin.

なる濃度依存性を示し、より壊れやすいすり身とは異質な物性をもつ加熱ゲルとなることが確かめられた。

スケトウダラ冷凍すり身は、水産ねり製品の主原料であることから、その品質を評価する手段の一つとして、調製される加熱ゲルの物性を測定する方法が伝統的に採用されてきた[16,45,46]。すなわち一定形状の試験片につき、破壊に至るまでの応力と変形量を測定し、BS (gf)および IL (cm)と表しているが、他に、ゲル強度($BS \times IL$, gf·cm)も併用されている。しかし、魚肉すり身タンパク質から得られる二段加熱ゲルの BS と IL は、予備加熱時間の経過に伴って増加するが、それぞれの増加率は必ずしも一定ではない[24,25,26]。また本研究の結果から、新たに加熱ゲルの BS と IL がタンパク質濃度に強く影響されて個別に変化することも知られた。この変化は、濃度の増加(または減少)に伴ってもたらされる BS と IL の増加率(または減少率)が画一的でない点では、予備加熱の際に二段加熱ゲルの両物性値が別々に変化する過程[25]と一見良く類似している。しかしながら両物性値の相関を表す一次回帰式は合致しないので、この二つの変化は必ずしも同じではない。BS と IL の増加率が画一的でないことを考慮すると、ゲル強度を評価の尺度にするには多少問題が残る。BS と Gs との間に成り立つ回帰直線は、加熱中に起こる BS と IL の別々な変化を一枚の図中に表現して、複合した情報を見易くする点が極めて有用であると考えられる[22,24]。しかし、加熱ゲルの物性値が最大値に到達するまでモニターすることが必要条件であるから、測定に時間を要するなどの点で煩雑さに問題が残っており、この方法を簡便化し、迅速にするための検討を続けている。

スケトウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル化特性を明らかにするため、本研究の成果をも含めて著者らは肉糊の加熱温度[25]、および pH(重合リン酸塩の添加の有無)[26]などの影響力について基礎的な研究をしてきた。本研究では、二段加熱ゲルの調製に際して予備加熱温度として 25 を選んでいるが、同一のすり身原料であれば、5 から 35 の間では、ゲル化速度に差はあるものの、ゲル物性については、その BS と Gs との相関を表す一次回帰式が全く同じとなり、質的に同じものが得られることが知られている[25]。したがって、ゲル化能のタンパク質濃度依存性に関する本研究の成果は、予備加熱温度を変えた二段加熱ゲルの場合にも同じように適用できるものと考えられる。

4 . 小 活

解凍したすり身に 10 ~ 150%の水を加え、NaCl 濃度を 3%として塩すりし、25 で予備加熱後 90 で 30 分加熱した。加熱ゲルの BS と IL を測り、 $G_s=BS/IL$ を求め、予備加熱時間との関わりを調べ次の結果を得た。(1) BS と G_s の最大値はタンパク質濃度の増加に伴い指数関数的に増加したが、IL の増加は同じではなかった。しかしこれらの値は 2 級 < 2 級(特) < A 級 < SA 級の順に高かった。(2) タンパク質濃度が 7 ~ 17%の間の二段加熱ゲルでは BS と G_s の最大値の間に高い正の相関があり、その回帰直線と勾配はすり身の等級で異なった。

5 . Abstract

Gel forming ability of walleye pollack frozen surimi and protein concentration dependency

The frozen surimi was thawed, mixed with 10 ~ 150 % water by weight, and the mixtures were ground with 3.0 % NaCl. The salt-ground meats were preheated at 25 and subsequently heated at 90 for 30 minutes. Breaking strength (BS) and indentation length of break (IL) of the gels were measured as a function of preheating time, and gel stiffness was calculated as $G_s=BS/IL$. The results were (1) the maximum values of BS and G_s of the heat-induced gels exponentially increased with elevating protein concentration, whereas the increasing modes of IL values were different from those of BS and G_s . However, it was clear that the maximum levels of all these measures were in order of 2nd < 2nd (special) < A < SA grade, (2) there was a good positive correlation between the maximum values of BS and G_s of the two-step heated gels within the protein concentration range from 7 to 17%. The linear regressions and their slopes depended on the grades of frozen surimi.

総合考察

魚肉ねり製品は、日本古来の伝統的食品であり、今日においてもなお膨大な生産量を誇っている。しかし、その製造方法は多年にわたる豊富な経験によって設定されたものであり、必ずしも科学的な根拠に基づかない側面が未だ多く残されている。すなわち、冷凍すり身をタンパク質食品の加工原料と見做して、加熱ゲルを調製するために必要となる基盤研究は、久しく行われていないのが現状である。本論文は、冷凍すり身の中でもその生産量が最も多いスケトウダラの製品について、加熱ゲルの形成能に及ぼす pH、温度、およびタンパク質濃度などの影響を実用的な見地から詳細に研究し、今後の有効利用への道を拓く努力をした成果である。

はじめに、スケトウダラ冷凍すり身の加熱ゲル形成能に対する pH の影響について研究したが、これは冷凍すり身に通常添加されている重合リン酸塩との関わりが発端となった。すなわち冷凍すり身には、約 0.2 ~ 0.3%の重合リン酸塩が添加されているが、その役割はすり身の pH を中性域に維持し、同時に添加される糖質(5 ~ 8%)によるすり身タンパク質の凍結変性を抑止し、長期間にわたる冷凍耐性を付与することにある[9]。ミンチした魚肉を水洗した後の脱水肉の pH は 6.8 前後にあるが、上記の量の重合リン酸塩を混和すると pH は 7.2 ~ 7.4 となり、この条件下において Ca-ATPase の失括速度から判定した糖質によるタンパク質の変性速度は最も小さくなることが確かめられたからである[29]。これは、筋原繊維をモデルとして使った試験管内での貯蔵試験による結果であるが、一方凍結保管中における冷凍すり身の品質変化については、筋原繊維タンパク質の変性度ばかりでなく、その加熱ゲル形成能の劣化からも正しいことが示された[26]。このことは、冷凍すり身の加熱ゲル形成能を定量的に評価することが可能になったことによって初めて明らかにされた[22]。

すり身タンパク質は、比較的低温での予備加熱とそれに引き続く高温での加熱という二段階の加熱によって、弾力の強い(変形能に優れた)ゲルを形成することが大きな特徴であるが[24]、予備(低温)加熱に伴って得られる加熱ゲルの破断強度 BS とゲル剛性 $G_s (=BS/IL, IL=破断凹み)$ の間には高い正の相関があり、回帰式はゲル形成能を表す指標として利用できる。またこの関係で表され

るすり身の加熱ゲル形成能は、同じすり身中に含まれる筋原繊維の Ca-ATPase 活性より速やかに変化する指標であり、冷凍すり身の品質を評価するのに極めて鋭敏であることがわかった。

すり身に添加される重合リン酸塩(Na)の影響と比べるために本研究では炭酸塩(K)を添加した場合と詳細に比較したが[26]、結果として、重合リン酸塩を意図的に添加しなかった冷凍すり身(いわゆる無リン-無塩すり身)および2.5%食塩を添加するために、当初から重合リン酸塩を添加しないで流通する、いわゆる加塩すり身と重合リン酸塩を添加した通常の無塩すり身では、その加熱ゲル形成能の pH 依存性が異なる事実を見出した。すなわち重合リン酸塩が存在しない場合は pH 8.2 近辺に、重合リン酸塩が共存する場合は pH 7.4 ~ 7.6 近辺に至適な加熱ゲルの形成条件があり、両者は明らかに異なった[26]。

冷凍すり身中の重合リン酸塩は加熱ゲルを形成する状況下では、その大部分がピロリン酸塩に変化しているので[33]、これがミオシン分子に作用してゲル形成能の pH 依存性に影響を及ぼしていることは疑いの余地がないが、重合リン酸塩の効果を検討するとき、すり身のタンパク質の凍結耐性への効果と、同タンパク質の加熱によるゲル形成能への効果が、それぞれ異なる pH 依存性を示すことに配慮し、あらかじめ周到な実験計画を立てることが必要である。しかし著者らのこれまでの研究成果を統合すると、重合リン酸塩を添加しない冷凍すり身のゲル形成能と加熱ゲルの最大物性値を比べると、比較的短期間(1ヵ月前後)の冷凍貯蔵(-25℃)では良く保持されるが3ヵ月以上の長期間に及ぶと、その劣化が目立つようになるので、糖質のみの添加では不十分であることは明らかである[52]。なお、重合リン酸塩の代わりに炭酸塩を添加して同じ pH になるように調節しても同じような結果が得られた。また貯蔵期間が短い間(ほぼ3ヵ月以内)は、重合リン酸塩を含まない冷凍すり身の場合でも塩ずりにあたってそれを加えると、形成される加熱ゲルの物性は、より優れたものになる(潜在的坐り能力が優れている)が、長期間(ほぼ8ヵ月)に至るとその能力が失われることも見出されている[52]。それゆえ、加熱ゲル形成能に対して重合リン酸塩は二面的な作用を有し、肉質を中性域(pH 7.2 ~ 7.4)に保持してタンパク質を安定化するだけでなく、おそらくミオシン分子との結合を介して、形成される加熱ゲルを質的に好ましいゲル化反応へと導いていると考えられる

[15]。言うまでもなく、洗浄し、脱水処理をしたミンチ魚肉中に二価の金属イオンが比較的多量に残存しているような場合には、重合リン酸塩はそのキレート化合物を生成するのにも利用される。

スケトウダラ冷凍すり身から調製される加熱ゲルの物性は、肉糊の温度履歴(温度と時間)によって定まるので、ゲル形成能に対する温度の影響について詳細な検討と解析を行った。これまでに報じられている肉糊の加熱温度と加熱ゲルの物性との関係図の大部分は、加熱温度-足曲線[45]とか温度-ゲル化曲線[47]とよばれ、原料魚種による特性などが論じられている。しかし加熱時間は、その加熱温度に関わりなく、一律に 20 分および 2 時間と定められているため、物性は必ずしも最大値ではなく、加熱に伴う変化途上の値である場合がほとんどである。それゆえ、それらの結果は、極めて制約された条件で得られる加熱ゲルの品質に関する情報でしかなく、さらに加熱履歴を変えたときの加熱ゲル製品の物性値を予測のためのデータとしては必ずしも適切であるとは言えない。

本研究では、5 ~ 90 の間にある定温下において、加熱ゲルの物性が最大値に達するまでモニターして求め、この反応過程における BS、IL、および Gs の変化を速度論的な視点から解析する試みを行った[25]。その結果、スケトウダラの肉糊の加熱ゲル形成に関しては、予備加熱(第一段階の加熱)温度が 35 以下と 40 以上では、明らかに物性上異なる加熱ゲルが得られることを示した。すなわち、35 以下では、ゲル形成は加熱温度に強く依存し、本加熱(第二段階の 90 における 30 分加熱)によって BS の増強と IL の劣化が起こる。いわゆる坐りゲルの形成に相当する。一方 40 以上では、ゲル形成は加熱によって急激にゲル化し、加熱履歴(温度と時間)に依存しない物性となり、事実上直加熱ゲルの物性値に相当するものである。なお、坐りゲルは直加熱ゲルに比べて BS がほぼ 2 倍、BS に対する IL の相対比率(Gs)が高値となるのが特徴で、予備加熱に伴って得られる二段加熱ゲルの BS と Gs との間には高い正の相関があり、一次回帰式で表された。また、この一次回帰式は、予備加熱温度(5 ~ 35)に関わりなく、同じとなり、冷凍すり身標品それぞれに固有の関係を示すことを見出した。すなわちこの関係式は、冷凍すり身標品ごとに固有の二段加熱ゲル形成能を表しており、その品質を厳格に評価し、格付けをする

のに利用することが可能である。そこで実際に等級(格付け)の異なる冷凍すり身標品について BS と G_s との関係を示す回帰直線、 $BS = G_s \times a - b$ 、(ここで a と b は標品ごとの定数である)を比べると、格付けの優れた標品からの加熱ゲルの方が、 a 値が大きく、かつ BS および G_s の最大値が高値に達することを認めた。また直加熱ゲルに関しても、同じく格付けの優れた標品からのものほど、物性値が高いことを認めた。現在、本方法の適用範囲について検討を続けているが、操作に長時間を要する点を除けば従来法に比べて、より厳密な評価と格付けができると考えられる。この試みは後で再び論ずる。

肉糊の加熱ゲル形成能の温度依存性について、熱力学的解析をすると、その熱力学的パラメーターは、肉糊中の筋原繊維 Ca-ATPase の失活に関わるパラメーターと近似しているため、加熱ゲルの形成は、肉糊中のタンパク質(ミオシン)の熱変性反応が主体であり、また、40℃ 以上の高温、35℃ 以下の低温、また 15℃ 以下の低温で起きるゲル化反応には、何らかの違いがあることが示唆された。

肉糊の加熱ゲル形成能の温度依存性に関しては、スケトウダラ以外の他の原料魚種について詳細に検討した例はほとんど見ることができない。ある特定の温度において魚種間で比較した報告例はあるが[10]、それによると原料魚種によってゲル形成の速度は明らかな差異があり、寒帯性のスケトウダラの場合は速く、熱帯性のティラピアの場合は遅い。それゆえ、魚種による筋原繊維タンパク質の温度安定性[11]の相違が、ゲル形成反応の速度に影響している可能性が考えられる。また、5 ~ 90℃ の温度域にわたって各種魚類すり身のゲル形成能を調査しておくことは、多種にわたる魚の冷凍すり身を、より有効に利用してゆくために極めて重要であると思えるので、今後はより多くの魚種の冷凍すり身について、同様な研究をすることが急務であると考えている。因みに、青森県水産物加工研究所から発表されたサバとスケトウダラの冷凍すり身について、両者のデータを比べたところ[53]、同じ温度下におけるゲルの形成速度は、サバの方が遅く、その上、予備加熱を介して形成される二段加熱ゲルの BS と G_s の相関関係から、形成される二段加熱ゲルは変形に際してより壊れやすい物性になることが明らかにされている。これは魚種による固有の特性に依存しており、人為的に調節が可能であるかどうかは、今後の研究を待たねばなら

ない。多様な消費者のニーズに応ずるため、魚種によるゲル化特性とその調節のための技術原理を開拓することは、今後の重要課題であると考えられる。

魚肉ねり製品の製造に際し、冷凍すり身を塩ずりするときと比較的多量の水が加えられる。加水によって加熱ゲルのテクスチャーを調節できることは経験的に良く知られているが、学問的な解明は未だ充分になされていない。魚肉ねり製品は魚肉タンパク質の加工食品であるから、加水量ではなく、原料肉糊中のタンパク質濃度(含量)との関わりで、調製される加熱ゲルの物性への影響を明らかにする必要がある。しかし、肉糊の加熱ゲル形成能のタンパク質濃度依存性を解析した研究例はほとんど見ることはできない。これは、既に述べたように、加熱ゲルの物性値を測定するにあたって、物性が最大値に到達する加熱条件をあらかじめ調査し、それを尺度としていないために起こった齟齬に起因している。つまり、ゲル形成反応が未だ進行途上で、物性値が安定していないからである。

魚肉ねり製品には、その品質の改良、補強、および増量などの目的で各種の塩類、糖質、でんぷん、動植物タンパク質粉末などが追加されている。しかもその添加量は数%以上に及ぶため、この場合も肉糊中のタンパク質濃度は必然的に変化することになる。それゆえここでも加熱ゲルの形成能に対するタンパク質濃度の影響の大きさを考慮しなければならなくなる。

同一の冷凍すり身に加水量を変えて異なるタンパク質濃度の二段加熱ゲルを調製し、物性値の濃度依存性を調べたところ[27]、BS とタンパク質濃度(C)の間には $BS=K \times C^a$ という式で表される関係があったが、一方、IL と C との間には一定の関係が認められなかった。また、数種の濃度の異なる加熱ゲルの BS と $G_s(=BS/IL)$ の最大値との間には、 $BS(max)=G_s(max) \times A-B$ の一次回帰式が成り立ったが、この回帰直線の勾配(A)は、単位濃度のタンパク質濃度の増減による加熱ゲルの物性値が増減する割合を表している。すなわち、肉糊中のタンパク質濃度の上昇に伴うゲル物性値の増加の割合、またはタンパク質濃度の減少(希釈)に伴うゲル物性値の減少の割合を表すということもできるが、実際に等級(格付け)の異なる4種の冷凍すり身について比較検討したところ、回帰直線の勾配(A)の相違は比較的小さかったが、等級が上位にあるものから $SA > A > 2$ 級特注 > 2 級の順位となった。しかし、ゲル物性(BS, IL, G_s)の最大

値には、歴然たる差異があることが見出された[27]。すなわち、今回検討した4種の冷凍すり身は洋上 SA 級、洋上 A 級、陸上 2 級特注、陸上 2 級で、それぞれ水分とタンパク質濃度が異なり、洋上 SA 級は水分が少なくタンパク質濃度が高く、陸上 2 級は水分が多くタンパク質濃度が低かった。SA 級から得られる加水しない肉糊では、水分が低くタンパク質濃度が高いので調製した二段加熱ゲルのゲル物性値は当然高い値となる。しかし、同じタンパク質濃度の加熱ゲルを比較して見ても、なおかつ SA > A > 2 級(特) > 2 級からの順にゲル物性値は高くなった。したがって、これらの結果から予測すると、予備加熱に伴う二段加熱ゲルの BS と G_s、またはタンパク質濃度が異なる二段加熱ゲルの BS と G_s の最大値間の回帰直線を比較して、原料とした冷凍すり身のゲル形成能を比べ、その品質を評価することが可能となると考えられる。本論文では、僅か数検体の標品について検討しただけであるので、今後検体数を増やしてその汎用性について結論を導きたいと考えている。なお、著者が中心となって作成した“冷凍すり身の品質をそのゲル形成能から規格化する方法に関わる原案”を追補し紹介した。これを実用化するためになお検討を加えているが、日本国内のみならず、国際的にも受け入れられるように、今後充実させる努力をしてゆく計画である。

引用文献

- 1) 阿部洋一.1998. かまぼこゲルの品質に及ぼす微生物起源のトランスグルタミナーゼと牛血漿タンパク質の影響. 学位論文. 東京水産大学. 東京.
- 2) 阿部洋一, 安永廣作, 北上誠一, 村上由里子, 太田隆雄, 三堀友雄, 新井健一. 1996. TGase製剤または牛血漿粉末を添加して調製したかまぼこゲルの特徴. 日水誌, 62:446-452.
- 3) ALINORM 03/18.2003.25th Codex alimentarius commission.Rome.
- 4) 新井健一.1974.魚の品質(日本水産学会編).55-73.恒星社厚生閣.東京.
- 5) 新井健一.2002.総説-水産動物筋肉タンパク質の変性と制御.日水誌,68:137-143.
- 6) Chen,H.H. and Y.C.Lee.1997.Effects of water content and chopping method on the physical properties of surimi and kamaboko. Fish.Sci.,63:755-761.
- 7) Chen,H.H.1997.The effect of setting on the physical properties of surimi and kamaboko under various water content and chopping methods.Fish.Sci.,63:762-768.
- 8) 福田 裕,松原 久,石川 哲.1986.サケ、スケトウダラおよびマイワシの落し身の加熱温度・時間とゲル化.水産ねり製品技術研究会誌,12:162-171.
- 9) 船津保浩,新井健一.1991.スケトウダラ肉糊の坐りによるゲル形成とミオシン重鎖の変化に及ぼすpHの影響.日水誌,57:1973-1980.
- 10) 橋本昭彦,加藤 登,野崎 恒,新井健一.1985.塩ずりした魚肉の品質に及ぼす保管温度の影響.日水誌,51:847-853.
- 11) 橋本昭彦,小林章良,新井健一.1982.魚類筋原繊維Ca-ATPaseの温度安定性と環境適応.日水誌,48:671-684.
- 12) Haurowitz,F.1962.生物化学の領域における蛋白質(広川猛夫訳).129-136. 本田書店.東京.
- 13) Ikeuchi,T. and W.Simizu.1963.Study on cold storage of brayed fish meat for the material of KAMABOKO- (Effect of setting phenomenon

- on the jelly-forming ability of frozen brayed fish meat).
Nippon Suisan Gakkaishi, 29:151-156.
- 14) 磯 直道. 1987. 水産食品のテクスチャー(丹羽栄二編). 49-56. 恒星社厚生閣. 東京.
 - 15) ジャン-クラウド シェフテル, ジャン-ルイ クック, ドゥニー ロリアン. 1988. 食品タンパク質ハンドブック(北島典子訳). 61-210. (株)NTS. 東京.
 - 16) 加藤 登, 野崎 恒, 小松一宮, 新井健一. 1979. 冷凍すり身の筋原繊維 ATPase活性とかまぼこ形成能の関係. 日水誌, 45:1027-1032.
 - 17) 加藤 登, 橋本昭彦, 野崎 恒, 新井健一. 1984. スケトウダラ, シログチ, およびティラピアの肉糊の坐り速度に及ぼす温度の影響. 日水誌, 50:2103-2108.
 - 18) 加藤 登. 1995. 魚介類の鮮度判定と品質保持(渡邊悦生編). 98-99. 恒星社厚生閣. 東京.
 - 19) 加藤 登, 及川 寛, 安永廣作, 矢野 豊, 阿部洋一, 新井健一. 2003. Pacific whiting 冷凍すり身のゲル化特性と牛血漿粉末添加の影響. 東海大紀要, 56:49-60.
 - 20) 川島孝省, 新井健一, 斉藤恒行. 1973. スケトウダラ冷凍すり身中のアクトミオシン含量について. 日水誌, 39:525-532.
 - 21) 川島孝省, 大場明子, 新井健一. 1973. スケトウダラ冷凍すり身中のアクトミオシン含量とかまぼこの弾性との関係について. 日水誌, 39:1201-1209.
 - 22) 北上誠一, 阿部洋一, 新井健一. 2002. 冷凍すり身の品質を評価する新しいアプローチ. New Food Industry, 44:9-16.
 - 23) 北上誠一. 2001. スケトウダラ冷凍すり身の塩すり肉の熱ゲル化に及ぼす pH の影響. 社団法人全国すり身協会会報第99号, 3-6.
 - 24) 北上誠一, 阿部洋一, 村上由里子, 安永廣作, 加藤 登, 新井健一. 2003. 水産ねり製品の製造における坐りと戻りの効用. New Food Industry, 45:24-32.
 - 25) 北上誠一, 村上由里子, 小関聡美, 阿部洋一, 安永廣作, 新井健一. 2004. スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能とその加熱温度依存性. 日水誌, 70:354-364.
 - 26) 北上誠一, 安永廣作, 村上由里子, 阿部洋一, 新井健一. 2003. スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能のpH依存性と重合リン酸塩の影響. 日水誌, 69:405-413.
 - 27) 北上誠一, 村上由里子, 安永廣作, 加藤 登, 新井健一. 2005. スケトウダラ冷

- 凍すり身タンパク質のゲル形成能とその濃度依存性. 日水誌, 71: 957-964.
- 28) 今野久仁彦, 今村浩二. 2000. スケトウダラ肉糊の加熱中に生成する150および70 kDa成分の同定とその存在状態. 日水誌, 66: 869-875.
- 29) 熊沢義之, 大寄良孝, 岩見史郎, 松本行司, 新井健一. 1990. コイ筋原繊維タンパク質の冷凍変性に対するピロリン酸塩と糖の協同保護効果. 日水誌, 56: 105-113.
- 30) Laemmli, U.K. 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227: 680-685.
- 31) Laemmli, U.K. and M. Farve. 1973. Maturation of the head of bacteriophage T4. I. DNA packaging events. *J. Mol. Biol.*, 80: 575-599.
- 32) 松川雅仁. 1998. ピロリン酸塩による水産ねり製品の品質制御に関する研究. 博士論文. 酪農学園大学. 江別.
- 33) 松永明信. 2000. 魚肉中のリン酸化合物およびリン酸塩の分析並びに食品製造工程における挙動に関する研究. 食衛誌, 41: 267-270.
- 34) Ni, S., H. Nozawa and N. Seki. 2001. Effect of pH on the gelation of walleye pollack surimi and carp actomyosin pastes. *Fish. Sci.*, 67: 920-927.
- 35) 西成勝好. 1978. 食品の物性(松本幸雄編). 41-74. (株)食品資材研究会. 東京.
- 36) 西岡不二男. 1994. 冷凍すり身の品質検査基準. 日水誌, 60: 281-284.
- 37) 西岡不二男, 町田 律, 志水 寛. 1983. シイラ・ミオシンのかまぼこ形成能. 日水誌, 49: 1233-1238.
- 38) 野村かおり, 今野久仁彦, 阿部洋一, 新井健一. 2000. 日本水産学会春季大会講演要旨集. 187. 日本水産学会. 東京
- 39) 沼倉忠弘, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫. 1990. スケトウダラ肉糊の坐りに伴うゲル強度とミオシン重鎖の変化の温度依存性. 日水誌, 56: 2035-2043.
- 40) 沼倉忠弘, 溝口 竜, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 新井健一. 1989. 坐りにより変質したスケトウダラすり身の坐りゲル形成能とミオシン重鎖の交差結合. 日水誌, 55: 1083-1090.
- 41) 沼倉忠弘, 関 伸夫, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 高間浩蔵, 新井健一. 1985. 坐りによる肉糊のゲル形成とミオシンの交差結合反応. 日水誌, 51: 1559-1565.
- 42) 沼倉忠弘, 関 伸夫, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 高間浩蔵, 新井健一. 1987. 坐りに伴うミオシン重鎖の交差結合に及ぼす冷凍すり身の品質の影響.

日水誌, 53: 633-639.

- 43) 沼倉忠弘. 1990. スケトウダラ塩すり肉のゲル形成(坐り)における筋原繊維タンパク質の変化に関する研究. 博士論文. 71-73. 北海道大学. 函館.
- 44) 及川 寛, 安永廣作, 里見正隆, 矢野 豊, 阿部洋一, 加藤 登. 1999. パンフィックホワイトニング冷凍すり身肉糊の加熱に伴う筋原繊維タンパク質サブユニット組成の変化および牛血漿粉末添加の影響. 平成11年度日本水産学会春季大会講演要旨集. 163. 日本水産学会. 東京.
- 45) 岡田 稔. 1999. かまぼこの科学. 51-207. 成山堂書店. 東京.
- 46) 柴 真. 2002. 水産ねり製品入門. 77-110. 日本食糧新聞社. 東京.
- 47) 志水 寛. 1987. 水産食品学(須山三千三, 鴻巣章二編). 258-281. 恒星社厚生閣. 東京.
- 48) 下村武生, 茶園博人. 2000. 縮合リン酸塩を使用しない冷凍すり身の製造技術開発 - トレハロースの冷凍すり身への利用. ジャパンフードサイエンス, 8: 37-43.
- 49) 社団法人全国すり身協会. 1984. 冷凍すり身25年. 社団法人全国すり身協会. 札幌.
- 50) 戸田義郎. 1989. 蛋白素材としてのプラズマパウダー. New Food Industry, 29: 15-19.
- 51) Tonomura, Y. and F. Morita. 1959. The binding pyrophosphate to myosin A and myosin B. J. Biochem., 46: 1367-1378.
- 52) 山口敦子, 阿部洋一, 石下真人, 鮫島邦彦, 新井健一. 2000. 凍結貯蔵中のスケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能に及ぼす重合リン酸塩の効果. 日水誌, 66: 481-488.
- 53) 山内寿一, 村井裕一, 福田 裕, 柳谷 智, 川村 満. 1981. サバすり身の加熱温度と時間によるゲル形成特性について. 青森県水産物加工研究所試験研究報告, 55: 13-30.
- 54) 山澤正勝, 戸谷精一, 杉本勝之, 村瀬 誠, 加藤丈雄, 志賀一三. 1982. 坐りに及ぼす原料肉水分およびpHの影響について. 愛知県食品工業試験場年報, 23: 75-82.
- 55) 安永廣作, 阿部洋一, 西岡不二男, 新井健一. 1998. 牛血漿粉末を加えたスケトウダラとサケの予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの品質. 日水誌, 65: 685-696.

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導を賜りました酪農学園大学 山本克博教授に深く感謝し、厚く御礼を申し上げます。

また、本論文を御校閲いただき、有益なる御助言を賜りました酪農学園大学 中村邦男教授、ならびに同大学 石下真人教授に心から感謝いたします。

さらに、本研究を進めるにあたり、多大なご指導、ご協力をいただきました、社団法人全国すり身協会 技術顧問 新井健一博士(元北海道大学水産学部教授、元酪農学園大学客員教授)、ならびに研究員 村上由里子氏に深く感謝申し上げます。

様々にご協力をいただきました阿部洋一博士(カネテツデリカフーズ株式会社)、安永廣作博士(独立行政法人水産総合研究センター中央水産研究所)ならびに小関聡美博士(東海大学海洋学部)に感謝いたします。

最後に、本研究を遂行する便宜と機会を与えていただきました、社団法人全国すり身協会および会員の皆様に心より厚く御礼申し上げます。

追 補

スケトウダラ冷凍すり身の品質規格化（原案）

（社）全国すり身協会

加熱ゲル形成能を評価する新しいアプローチ

着 想

スケトウダラの冷凍すり身の大部分は、ねり製品の原料として利用されており、加熱ゲルの形成能から品質を評価しようとする試みは日本において多くなされてきた。しかし、これまでは、供試する加熱ゲルの調製条件に関する吟味が充分に行われたことがなく、加熱による肉糊のゲル化反応が未だ進行している途上で、物性値の測定に供していることがわかった。そのため、結果の再現性に乏しく、また、それが本方法の信頼度と普及を妨げたと考えられる。そこで、ここでは加熱ゲルの物性が最大値に達するまで走査して、その値をもってゲル形成能を論ずることにした。また、同じ条件下のゲル化反応中に得られる加熱ゲルの破断強度(BS)とゲル剛性(Gs)との間には高い相関が成り立つことを見出したので、 $BS = Gs \times a - b$ の一次回帰式を求めた。さらに同じ条件下で得たタンパク質濃度が異なる加熱ゲルの BS と Gs の最大値の間にも、上と同じような一次回帰式が成立するので、 $BS = Gs \times A - B$ で表し、これらを規格化の指標として利用した。すなわち、これまでの研究成果をベースにして肉糊のゲル化反応を速度論的な視点で解析し、冷凍すり身それぞれのゲル形成能を定量的に表し、品質の規格化をより厳密、かつ合理的に行うことが出来るように試みるものである。

方法(1)

予備加熱に伴う二段加熱ゲルの BS と Gs の経時的変化を走査し、BS と Gs の間に成り立つ一次回帰式と、BS と Gs の最大値を求め、冷凍すり身の品質の規格化に利用する。すなわち、予備加熱温度が 35 以下においては、二段加熱ゲルの BS と Gs の経時的な増加の速度は、加熱温度に依存して変わるが、BS と Gs の間に成り立つ関係は変わらず、同一の回帰式で表される。また BS と Gs

の最大値も加熱温度ではほとんど変わらない。そこでこの一次回帰式をもって規格化の基準を作る。すなわち、

$$BS = G_s \times a - b \quad (BS \quad BS(\max), G_s \quad G_s(\max))$$

この中、ゲル形成能が優れたものほど

a：大きい数値となる（IL が高値のゲルを形成し易い）

[G_s]_{BS=0}：小さい数値となる（潜在的な変形能力）。または、

[G_s]_{BS=fixed value}：一定の BS 値での G_s は低値となる

b：規格化に利用しにくい（データベースが少ない）。

さらに、

BS(max)：大きい値となる。

G_s(max)：規格化に利用しにくい（データベースが少ない）。

冷凍すり身の水分とタンパク質量は必ず併記する。

備 考

通常は予備加熱温度を 25℃ としているが操作時間を短縮するため、35℃ まで昇温させることも可能である。ただし坐りゲルを形成しにくい低い品質のすり身の標品があるので高温の予備加熱が操作上不利益なことがある。ゲル形成能が特に劣る標品については別のアイデアによる（87 頁）。これまで既に、冷凍すり身の等級によって異なる回帰式が得られている。なお、ねり製品を製造する企業の現場では、技術条件を定めるために、予備加熱時間とゲル物性との関係図も別に必要となる。

方法(2)

すり身に加水して、タンパク質濃度を変えた数個の肉糊を作り、二段加熱ゲルの BS と G_s の最大値を求める。BS の最大値と G_s の最大値の間の相関関係を一次回帰式で表し、品質の規格化に利用する。すなわち肉糊のゲル形成能を上記(1)と同じ方法で評価するが、そのタンパク質濃度依存性から見ると、より厳格に、冷凍すり身の品質の規格化が可能となる。

以下の一次回帰式をもって規格化の基準を作る。すなわち、

$$BS(\max) = G_s(\max) \times A - B, \text{ 併せて、加水しない肉糊の } BS(\text{MAX}) \text{ と } G_s(\text{MAX}) \text{ を}$$

求める。供試する冷凍すり身によって、水分とタンパク質量が異なるので、加熱ゲルの水分とタンパク質量を必ず定量(C)する。この中、ゲル形成能の優れたものほど

A：大きい値となる。

[Gs(MAX)]_{BS=0}：小さい数値となる。

さらに、

BS(MAX)：大きい値となる。

Gs(MAX)：規格化に利用しにくい。

冷凍すり身は、ゲル化タンパク質食品素材であるという視点での規格化であって、加熱ゲル中のタンパク質量を定量することが必要である(冷凍すり身のタンパク質量から算出もできる)。企業の現場では技術条件を定めるのに、ゲル物性とタンパク質濃度との関係図が同時に必要となる。

簡便化のアプローチ

タンパク質濃度が異なる二種の肉糊を選定し、二段加熱ゲルの物性値の最大値を求める。因みに、SA や A 級の冷凍すり身では、たとえば 25 ~ 50%の加水、二級の冷凍すり身では、0 ~ 25%の加水など。

最大値を求めるため、

20 では 20 ~ 22 時間 (作業性は良いが、結果がでるまで長時間)

25 では 6 ~ 8 時間 (本加熱が夜半になる)

30 では 4 ~ 6 時間

35 では 2 ~ 4 時間

40 以上は不可

BS と Gs の最大値の回帰式を計算で求める。

$$BS = Gs \times A - B$$

備 考

評価法について、先ず現在流通している冷凍すり身標品の価格と上記の方法で求めた数値との関連を調査してみる。すなわち、現在行われている冷凍すり身を原料とした水産ねり製品の製造条件は、すり身タンパク質のゲル形成能を100%発揮させる条件ではなく、タンパク質のゲル形成力は一部無駄になっているような条件である。しかも消費者が購入している製品の物性は、現行の製造条件において得られるものに相当しており、ゲル形成能を完全に発揮させて得られる製品のそれとは相違する可能性もありうる。それゆえ、この点についてなお慎重な調査が必要になると考えられる。

さらに簡便化することができる可能性がある。

そのためには、BS とタンパク質濃度(C)との回帰式、

$$BS = K \times C^n$$

この中で、n 値が、すり身の等級に強く依存した一定の範囲の値となることが確かめられれば、それを利用する。すなわち現在のところ、n は SA 級 1.95、A 級 2.76、二級 3.37 であるが、仮に同じ工場の製品の間で、この値が余り変わらないのであれば、簡便化は可能となる。つまり供試タンパク質濃度は一種で済む。たとえば、25%加水した肉糊について BS の最大値を求め、 $BS = K \times C^n$ 式によって加水しない肉糊の BS の最大値を算出する。そして 25%加水した肉糊と計算で求めた加水しない肉糊の BS と Gs の最大値から、

$BS(\max) = Gs(\max) \times A+B$ を求めて、BS(MAX)とともに評価する。

スケトウダラの冷凍すり身の中には、二段加熱(坐り)ゲルの形成能が著しく劣るものが含まれている。このような標品の品質は、上記した方法(1)および方法(2)のやり方で二段加熱ゲルの形成能を測定し、規格化を企てることができにくい。仮に陸上二級品に相当する冷凍すり身標品には、このような品質に属するものが多いとすると、このような標品を厳密に規格化する手段を考えておくことも、また大切なことと考える。ただし、ゲル形成能が大きく劣っているものの中には、より低温の 20 の予備加熱温度で 20 時間前後に最大のゲル形成能を示すものがあることを経験しているが、しかし、製造現場では 25 以上の予備加熱温度がほとんどであるから、そのゲル形成能力は実用化しにくいといえる。

新規なアイデア（ゲル化能が特に劣る場合の対策）

肉糊に一定量(1~3%)のプラズマ(または卵白)粉末を添加し、方法(1)と同じく予備加熱に伴う二段加熱ゲルの物性値を測定し、 $BS=Gs \times a-b$ と BS および Gs の最大値を求めて規格化に利用する。

タンパク質濃度の異なる肉糊を調製し、さらにプラズマ(または卵白)を加え、それぞれから得た二段加熱ゲルの物性値の最大値を $BS(\max)=Gs(\max) \times A-B$ と $BS(\max)$ および $Gs(\max)$ を求めて、方法(2)と同様な手順で規格化する。

坐りを誘発する物質を加える他は、方法(1)と全て同じ手順に従う。

これは、プラズマまたは卵白を使用して、潜在的な坐りゲル形成能を発揮(誘導)させ、その大きさから、すり身の品質を間接的に規格化しようという新規な試みであるが、現在、その基盤となる実験を鋭意展開中である。

成果の展望

品質の劣る冷凍すり身標品から坐りゲル形成力(潜在的な坐り能力)を誘導することによってその有効利用が可能となる。

潜在的な坐りゲル形成能を保持している魚類の種類とそうでない魚類の種類を区別ができる。

従来より科学的なゲル化機能の魚種別分類が可能となる。

坐りゲルを形成するために必要な反応条件が明らかになるに伴って、その分子機構がタンパク質レベルで解析できる希望が出てくる。

坐りゲル形成を誘発する第二、および第三のタンパク質成分の特定化(構造と機能上の特定化)が可能となり、それらの新しい利用技術の開発ができる。

注 釈

スケトウダラ冷凍すり身の規格

現在使われている規格は、絶対的な評価ではなく、永年にわたる実績に基づいて設定されたいくつかの要因(ゲル形成、白度、夾雑物など)を充たすことを条件として、等級格付けがされている。

世界に通用している等級(略号)は以下のとおり、

洋上すり身(米国、ロシアなど外国産)

SA>FA>A>KA>RA>RB 級

陸上すり身(北海道など国産)

1級>2級

洋上すり身

SA級の冷凍すり身は最も優れた品質で、強いゲル化を保持している。北太平洋で漁獲される硬直中～解硬直後のスケトウダラを使用している。漁獲6時間位後に船上または陸上で製造に供される。

陸上すり身

大部分は北海道近海で漁獲されたもので、水揚げ1日～5日位後のスケトウダラが製造に供される。採肉の際は歩留が重視され、夾雑物(黒皮)の混入がやや多いためそのほとんどが2級品である。

ゲル形成力など品質は洋上すり身SA級に及ばない。

付 録

平成 18 年度 日本水産学会大会 (高知市)
発表

講演要旨集

講演番号 1203 p.223

ゲル形成能からスケトウダラ冷凍すり身の品質を評価する試み

北上誠一・村上由里子・新井健一(すり身協会)・阿部洋一(カテツヅリカ)・安永廣作(中央水研)・加藤 登(東海大海洋)

【目的】冷凍すり身の加塩、加熱によるゲル形成に関する研究は、従来産業上の視点から行われてきた。演者らは、ゲル化反応に対するタンパク質濃度の影響を詳細に調べてきた。その結果からゲル形成能を数式で表し、より正確な品質評価の方法を案出するのに応用できると考えたからである。また、その結果は、すり身の等級のより論理的な規格化および利用に関わる技術の開発にも有用であると考えられる。

【方法】等級・格付けの異なる 10 種の冷凍すり身に対して、加水してタンパク質濃度を変えた肉糊を調製し、直加熱ゲル、二段加熱ゲルの物性の最大値を走査測定した。加熱ゲルの物性の最大値から各パラメーターを求め、等級との関係を検討した。

【結果】各等級の肉糊では、タンパク質濃度(C)が増加すると、破断強度(BS)とゲル剛性(Gs)は、累乗回帰式 $BS(or\ Gs)=K \times C^n$ (K と n は定数) に従い増加した。しかし破断凹み(bs)の増加様式は同じでなかった。加水してタンパク質濃度を変えた加熱ゲルについて求めた BS と Gs (共に最大値) との間には高い正の相関が成り立つ。関係式は、 $BS=a \times Gs+b$ (a と b は定数) である。上記の関係式を利用して、タンパク質濃度が一定(10%)の加熱ゲルの物性値を算出し、比較すると、 $SA > FA > A > KA >$ 二級品の順になり、SA は二級品の数倍になった。これらの事実は、加熱ゲル(特に、二段加熱(坐り)ゲル)の物性値の増強に關与するタンパク質が、格付け上位の冷凍すり身では多く、下位のものには少ないことを示唆している。

A new qualifying method of walleye pollack frozen surimi by evaluating heat-induced gel forming ability of salt-ground meat

Seiichi Kitakami et al.

A study was performed to evaluate the quality of walleye pollack frozen surimi by determining the heat-induced gel forming ability of salt-ground meat. (slide 1)

Ten lots of various grades of frozen surimi (slide 2) were subjected to the grinding with 3.0% NaCl and to the heat-induced gelation at 90 °C for 30 min through the preheating at 25 °C for several hours.

The maximal values of breaking strength (BS, g) together with breaking strain (bs, cm) were measured by a rheometer, and gel stiffness ($G_s = BS/bs$, g/cm) was calculated. (slide 3)

The correlation between rheological parameter of the heat-induced gels and the protein concentration of the salt-ground meats was investigated in the relation to grade of frozen surimi used. (slide 4)

The maximal values of the BS together with the G_s of the heated gels were exponentially increased with the increase in protein concentration (C) of the salt-ground meats. (slide 5,6)

A regression line was shown as $G_s = kC^n$, where k is constant, n was 2.19 for the G_s of two-step heated gels, and 3.52 for the G_s of direct heated gels, respectively. (slide 7)

The heat-induced gels with different protein concentrations were prepared by premixing with water into the salt-ground meat. It was recognized that there is a positive good correlation between the BS and G_s values. A regression linear line was thus shown as the maximal $BS = aG_s + b$, where a and b are constants. (slide 8)

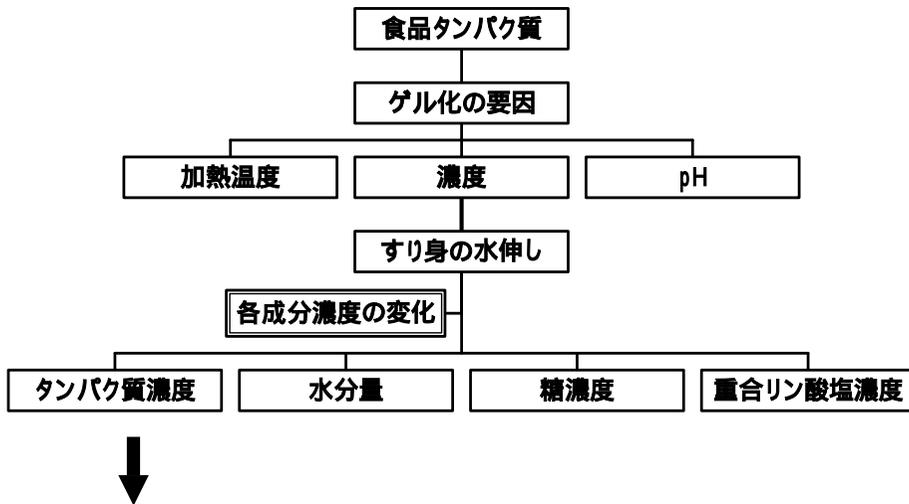
Using the equations above mentioned, linear relations between the BS and G_s of the heated gel at a fixed protein concentration (10%) was determined, and that the maximal values of the BS also with the G_s becomes higher level in the order of $SA > FA > A > KA > 2nd$ grades. The level of the heated gel from SA grade was several times higher than that of 2nd grade. (slide 9,10)

The results also indicated that the higher grade of frozen surimi reserved the protein moiety, being able to contribute to the efficient heat-induced gel formation as compared with that of lower grade of frozen surimi. (slide 11)

slide 1

A new qualifying approach of walleye pollack frozen surimi by evaluating heat-induced gel forming ability of its salt-ground meat

ゲル形成能からスケトウダラ冷凍すり身の品質を評価する試み



↓
ゲル形成能の濃度依存性
から
すり身の品質を評価する

冷凍すり身の加塩、加熱によるゲル形成に関する研究は、従来実用上便宜的な視点から行われてきた。それゆえ、これをすり身タンパク質の変性反応と見なし、その制御をするために必要な基礎的な条件に関わる研究は少なく、情報が不足しているのが現状である。すなわち、一般に食品タンパク質のゲル化に影響を及ぼす要因は、加熱温度、濃度およびpHなどと言われており、当然すり身タンパク質についても同じと考えられるが、それに関わる情報はまだ充分とはいえない。私共は、これまでゲル化反応に対する温度およびpHの影響について検討してきたが、タンパク質濃度の影響についても詳細に調べた。これら結果からゲル形成能を数式で表し、より正確な品質評価の方法、たとえばすり身の等級のよりリ-ズナブルな規格化が可能となり、また冷凍すり身の利用に関わる技術の開発にも有用であると考えたからである。以下、研究の経緯を紹介する。

slide 2

Proximate composition and pH of frozen surimi of various grades and of heated gels prepared from term

供試した冷凍すり身の等級と調製した加熱ゲルの一般性状

No.	等級	記号	すり身				加熱ゲル				
			水分 %	タンパク質 %	添加物 %	pH	水分 %	タンパク質 %	添加物 %	添加NaCl %	pH
1	SA	SA1	74.2	17.5	8.3	7.33	72.1	16.8	8.2	2.9	7.15
2	SA	SA2	74.2	16.9	8.9	7.21	72.1	16.5	8.5	2.9	7.04
3	SA	SA3	74.5	16.7	8.8	7.25	72.6	16.0	8.5	2.9	7.06
4	FA	FA	75.1	16.5	8.4	7.33	73.1	15.7	8.3	2.9	ND
5	A	A	75.1	17.5	7.4	7.36	72.7	17.2	7.2	2.9	7.10
6	KA	KA	74.5	16.7	8.8	7.34	72.1	16.2	8.8	2.9	7.09
7	2nd	2nd1	78.8	15.5	5.7	7.42	76.4	14.4	6.3	2.9	7.20
8	2nd	2nd2	77.6	14.8	7.6	7.30	75.3	14.4	7.4	2.9	ND
9	2nd	2nd3	79.4	14.2	6.4	7.53	77.2	13.8	6.1	2.9	ND
10	2nd	2nd4	78.3	14.6	7.1	7.65	76.0	14.2	6.9	2.9	7.27

ND; no data

実験方法は、スケトウダラ冷凍すり身を-7~-5 に解凍し、3%NaClと必要な場合は加水した後、サイレントカッターでライ潰、肉糊を塩化ビニリデンチューブに詰め、予備加熱25 水槽で0~8時間、本加熱は90 湯槽で30分加熱し、予備加熱をしない直加熱ゲルと二段加熱ゲルを供試した。破断試験は、直径5mmの球形プランジャーを使用して行い、試料ゲルは、直径30mm、厚さ25mmとし品温25 で破断強度と破断凹みを測定した。そして、さらに、私共がこれまで判定の指標として用いてきたゲル剛性を計算で求めた。すなわち、破断強度とゲル剛性との間に良い正の相関が成立つことから、その直線関係および直線の図中での位置関係からゲル形成能を評価した。このゲル剛性は、破断強度を破断凹みで除した値なので、いわゆる弾性率に類似する指標である。そこで次に、等級の異なる10種類の冷凍すり身について、加水して調製した二段加熱ゲル中のタンパク質濃度とゲル物性値との関係を比べた。まずスライド2にすり身と加熱ゲルの一般成分量と性状を示す。格付けが上位のSA級から下位の2級まで、一般にタンパク質濃度は高い方から低くなる傾向、水分は低い方から高くなる傾向があること、その他の成分およびpHはゲル物性に影響するほどの大きな差はない。

slide 3

Procedure for preparing heat-induced gel from frozen surimi and evaluating rheological property

実験方法

スケトウダラ冷凍すり身(-30)

解凍(-7~-5)

サイレントカッターで擂潰

加水と3% NaCl

肉糊(6~8)

折径48mmホリ塩化ビニレンチューブに充填

加熱

予備加熱 25 水槽 0~8時間

本加熱 90 湯槽 30分

直加熱ゲル

二段加熱ゲル



破断試験

レオメーター

5mm球形プランジャー

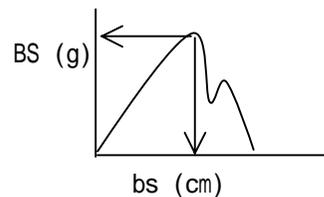
試料台速度60mm/min

試料ゲル

直径30mm, 厚さ25mm, 品温25

破断強度(g) ; BS

破断凹み(cm) ; bs

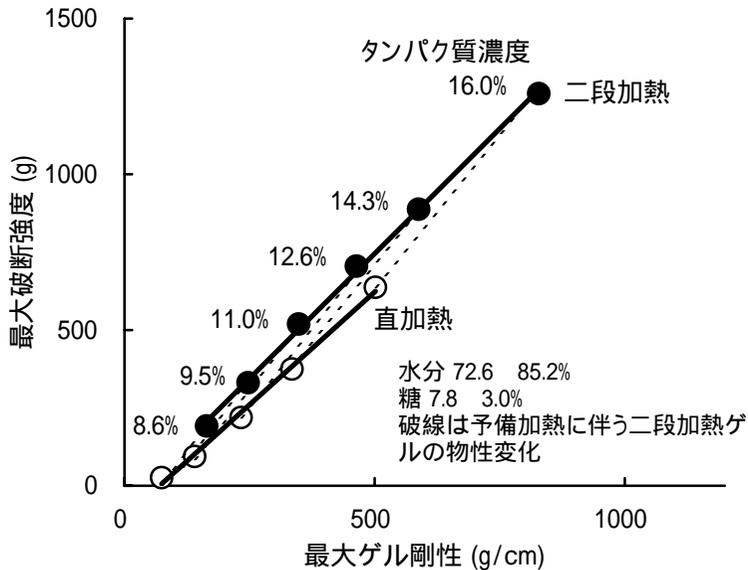


ゲル剛性(Gs) = 破断強度 / 破断凹み

$$Gs = BS / bs \quad (g/cm)$$

ゲル剛性 弾性率

slide 4

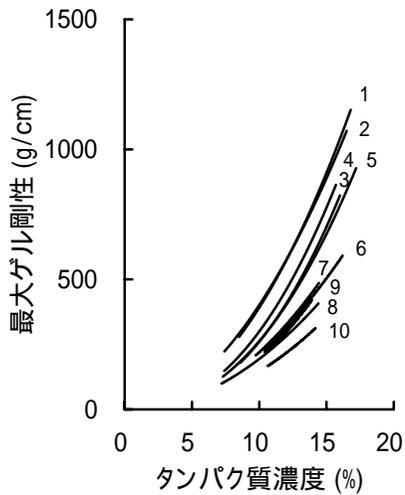
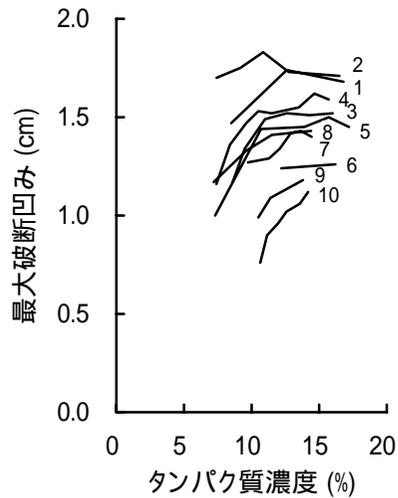
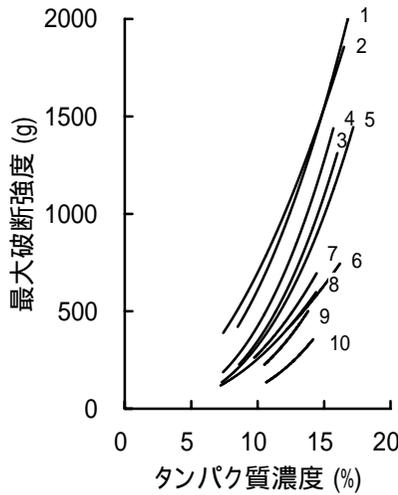


加水して調製した二段加熱ゲルの最大破断強度と最大ゲル剛性の関係

Relation between maximal values of BS and Gs of heated gels with various protein concentrations prepared from frozen surimi of SA grade

まず加水してタンパク質濃度を変えた肉糊のゲル形成能を見ると、スライド4のように、加水量の増加に伴って、つまりタンパク質量の減少に伴って形成される加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の最大値が大きく減少すること。また破線で示した予備加熱時間に伴う二段加熱ゲルの増加を示す関係直線は左側に僅かながら移動する傾向が見られた。これは、加水により形成される加熱ゲルの硬さは減少するものの、変形に際して壊れにくい物性になること、つまり、そのテクスチャーが改良されることを示している。なお、このとき糖質および重合リン酸塩濃度が減少するが、別にその影響を調べたところ、結果は図示しないが、影響は極めて小さいことがわかっている。また、これまでの結果から、加水、いわゆる水伸しによって起こる二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の最大値の減少は、主としてタンパク質濃度の減少に依存して定まり、破断強度とゲル剛性の関係直線が図の左方向に平行移動するようなテクスチャーの変化は、加熱ゲルの水分量の増加に起因することが明らかである。なお、加水してタンパク質濃度を変えた加熱ゲルについて求めた破断強度の最大値とゲル剛性の最大値の間に良い正の相関があり、図のように直線関係で表されることは、ここで初めて明らかになった。

slide 5



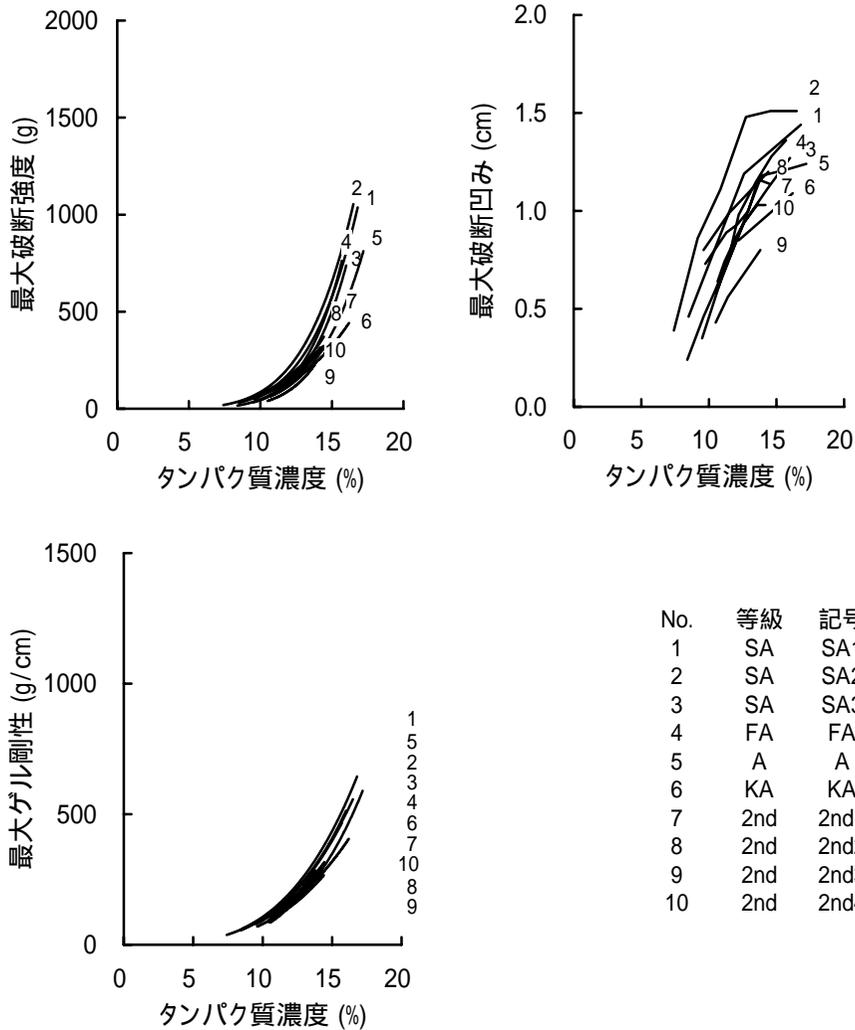
No.	等級	記号
1	SA	SA1
2	SA	SA2
3	SA	SA3
4	FA	FA
5	A	A
6	KA	KA
7	2nd	2nd1
8	2nd	2nd2
9	2nd	2nd3
10	2nd	2nd4

加水した二段加熱ゲルのタンパク質濃度と最大ゲル物性値との関係

Protein concentration dependency of maximal rheological parameters of heated gels prepared from frozen surimis of various grades. (Two-step heated gel)

ゲル形成に関わる実験結果をスライド5に示す。これによると、加水によってタンパク質濃度が低下すると形成される加熱ゲルの破断強度およびゲル剛性は、このように指数関数的に減少したが破断凹みの減少様式は、同じではない。しかし同じタンパク質濃度での加熱ゲルの物性値を比べると、等級格付けが上位の洋上SAが極めて高く、以下洋上FA、A、KAとなり、格付け下位の道産2級の順位で低い値になった。(例外SA3は低い。SA1とSA2の一部で交叉あり。)

slide 6



加水した直加熱ゲルのタンパク質濃度と最大ゲル物性値との関係

Protein concentration dependency of maximal rheological parameters of heated gels prepared from frozen surimis of various grades. (90 °C-heated gel)

なお、次に直加熱ゲルについてもスライド6に示したように、同じ傾向であった。そこで、これらスライド5、6に示した結果から、タンパク質濃度と破断強度およびゲル剛性の関係を表す累乗回帰式の諸数値をスライド7にまとめた。

slide 7

Constants of BS (or Gs) = kC^n equations of heated gels formed from frozen surimis of various grades

スケトウダラ冷凍すり身の等級と調製した加熱ゲルの諸数値

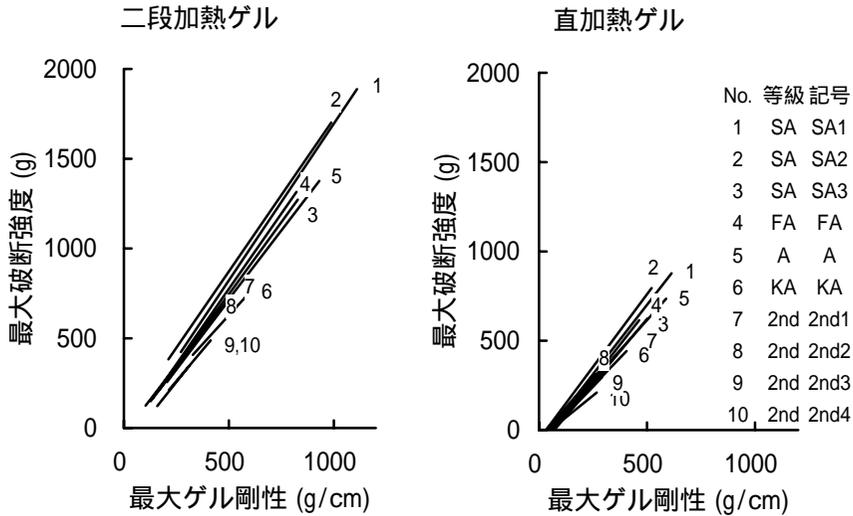
No. 等級 記号	直加熱ゲル							二段加熱ゲル					
	k_B	n_B	r	k_G	n_G	r	k_B	n_B	r	k_G	n_G	r	
1 SA SA1	0.00050	5.18	0.991	0.037	3.46	0.998	3.12	2.29	0.991	3.24	2.08	0.997	
2 SA SA2	0.00080	5.01	0.989	0.045	3.37	0.998	7.80	1.95	0.990	4.39	1.96	0.995	
3 SA SA3	0.00005	5.99	0.988	0.024	3.59	0.997	0.52	2.83	0.986	0.92	2.45	0.994	
4 FA FA	0.00004	6.13	0.994	0.037	3.43	0.991	0.83	2.71	0.991	1.35	2.35	0.995	
5 A A	0.00020	5.38	0.995	0.011	3.83	0.999	0.56	2.76	0.997	1.23	2.33	0.999	
6 KA KA	0.00630	4.00	1.000	0.067	3.13	1.000	1.97	2.13	1.000	1.83	2.08	1.000	
7 2nd 2nd1	0.00220	4.51	0.996	0.046	3.31	0.996	0.92	2.48	0.998	1.52	2.16	0.997	
8 2nd 2nd2	0.00340	4.29	0.999	0.040	3.30	0.999	1.19	2.33	0.999	1.80	2.03	0.997	
9 2nd 2nd3	0.00001	6.34	0.982	0.005	4.14	0.976	0.23	2.92	0.982	0.95	2.32	0.987	
10 2nd 2nd4	0.00020	5.33	0.994	0.018	3.66	0.998	0.05	3.37	0.981	0.96	2.18	0.991	
平均a	0.00137	5.22	0.993	0.033	3.52	0.995	1.72	2.58	0.992	1.82	2.19	0.995	
偏差b	0.00206	0.79	0.006	0.019	0.30	0.007	2.32	0.42	0.007	1.13	0.16	0.004	
b/a x 100	151	15.2	0.6	56.4	8.4	0.7	135	16.3	0.7	62.4	7.3	0.4	

$$BS = k_B \cdot C^{n_B}$$

$$Gs = k_G \cdot C^{n_G}$$

この表を考察すると、破断強度を尺度にする場合よりも、ゲル剛性を尺度とする場合の方が、回帰式中のタンパク質濃度(C)に対する乗数部分の値がすり身の等級に関わらず良く近似し、直加熱ゲルでは、3.5乗に、また二段加熱ゲルでは、2.2乗に近似することがわかった。したがって、ゲル形成能の相違は係数部分に大きく表されられると思われる。(なお、今回結果を示さないが、乗数部分はゲル物性の測定時の測定温度に依存しない一定値となるが、係数部分は変化することを知った。その詳細は、別の機会に報告する。)なお、この係数部分の差異は、供試した冷凍すり身中のタンパク質の性状もしくは加熱ゲル中のタンパク質の高次構造上になんらかの相違があることを強く示唆している。

slide 8

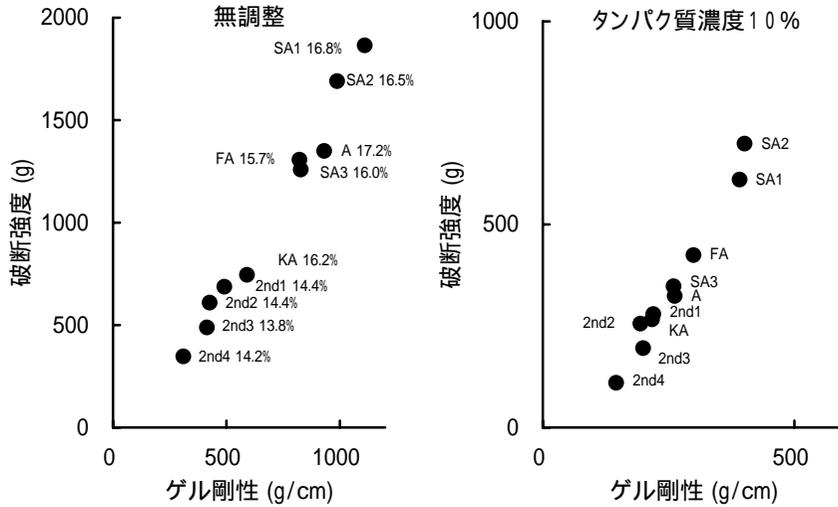


加水して調製した加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係とすり身の等級間での比較

Relation between maximal values of BS and Gs of heated gels with various protein

続いて、同じスライド5、6の結果を基にして、タンパク質濃度の異なる加熱ゲルについて、それぞれの破断強度とゲル剛性の最大値を求めて両値の関係を描くと、結果は、このスライド8となり、いずれの場合も、両値の間に高い正の相関があることを認めた。そこで、回帰式を求めて比べると、僅かだが、すり身の等級によって一次回帰式の傾きは大きくなり、差異が認められた。一次回帰式に関わる諸数値のまとめは、ここでは省略する。なお、ここに示した加水前の10種のすり身のタンパク質濃度は、14.2%~17.5%の間にあり、かなり異なっていることにも問題があるので、スライド7に示した累乗回帰式を利用して、タンパク質濃度が、全てについて一定の、10%の加熱ゲルの物性値を計算で求めて、次に比較する試みをした。

slide 9

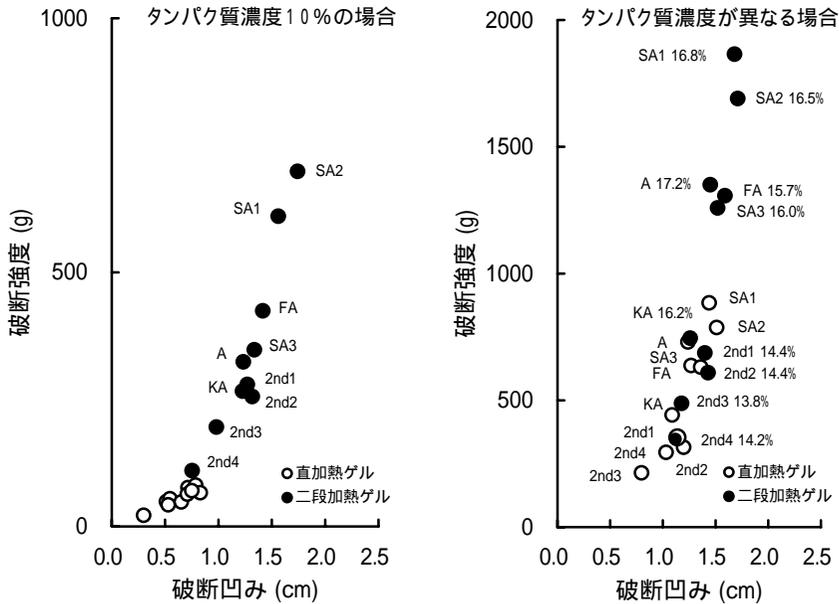


等級の異なる冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルの物性値とタンパク質濃度との関係

Relation between maximal values of BS and Gs of heated gels with different protein concentrations prepared from frozen surimi of different grades

その結果、等級の異なるすり身から調製したタンパク質濃度が一定の加熱ゲル間では、破断強度とゲル剛性の関係は、スライド9右のようなプロットになり、タンパク質濃度が無調整のときとは少し異なる位置関係になったが、等級格付けが低いものほど低値となる傾向は、より歴然としてくるように見える。(例、SA1とSA2、FA、SA3とA、KA)

slide 10



タンパク質濃度10%ときの加熱ゲルの破断強度、破断凹み(共に最大値)と冷凍すり身の等級の関係

Relation between maximal values of BS and bs of heated gels with 10% protein

また次いで、破断強度と破断凹みの関係をも比べて見ると、スライド10に示すように、タンパク質濃度が異なる場合は、右の図のように、等級格付けの差を比べにくいですが、左の図のように同じ10%のタンパク質濃度の加熱ゲル間で比べる場合の方が、よりはっきりと等級間の差を見ることができるようになることを知った。(二段加熱ゲルは、単一の指数関数で表されるように見えるので回帰式を求めると $BS=27.411\exp[1.8908bs]$, $r=0.973$ であった。)

slide 11

Summary

see "Abstract" in details

[まとめ]

スケトウダラ冷凍すり身が示す加熱ゲル形成能のタンパク質濃度依存性は、すり身の等級・格付けによって大きく異なることを認めた。因みに、調製した加熱ゲルの物性の最大値は、SA級からのものは2級のものより数倍の高値に達した。これらを尺度として、冷凍すり身の品質を、より正確にかつ今までよりも、よりリ-ズナブルに評価することが可能である。

ゲル物性値とタンパク質濃度の関係を表す指数関数式、加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係を表す一次回帰式などを利用してタンパク質濃度が同じ加熱ゲルの物性値を算出して異なる等級間で比べると、等級・格付けの異なるすり身製品の間で、より歴然とした差が認められた。これは、等級・格付けが上位にあるすり身には加熱ゲルの形成に寄与するタンパク質がより多く、2級品では少ないことを意味している。

要 約

かまぼこは、日本古来の伝統食品の一つであり、冷凍すり身から作る加熱凝固した弾性ゲル食品である。加工食品としてのかまぼこには、次のような特徴がある。(1)自由に調味ができる。(2)外観、食味、テクスチャーが魚離れしている。(3)そのまま食べることができる。これらの点が広く消費者に受け入れられてきた。また、特に近年は、カニ風味のかまぼこが、米国や欧州で人気を集め、消費量が増えている。

現在かまぼこの主な原料は、1960年に日本で発明されたスケトウダラ冷凍すり身であるが、今や世界各国で年間65万ト(2004年)生産されている。冷凍すり身は、かまぼこ原料として以下3つの点で優れている。すなわち、(1)スケトウダラは、鮮魚のままで冷凍すると肉質のかまぼこ製造時のゲル形成能が劣化するが、冷凍変性防止剤を混合した冷凍すり身の状態ではゲル形成能の劣化を抑制でき、長期貯蔵が可能である。(2)魚肉を漁獲地で処理し冷凍貯蔵するために、かまぼこ原料として安定供給ができる。さらに、(3)かまぼこ製造業界は、用水確保、魚体調理、残滓および廃水処理などの厳しい制約から解放され、工程の合理化と大量生産が可能になる。ただし、すり身の原料魚種が多獲されるスケトウダラに単一化したため、かまぼこの地域性が薄れたのが欠点でもある。

冷凍すり身の品質はかまぼこの品質の良し悪しに直接影響するので、正確な冷凍すり身の品質評価法が重要である。従来、日本の水産業界には、その品質を規定する尺度として、伝統的な品質検査基準(全国統一方法)がある。その検査項目は多岐にわたっているが、その基準の中に、機能検査と称してかまぼこの調製条件と弾力など諸性状の測定方法が細かく規定されている。しかし、その調製条件は、いわば実用的見地から便宜的に定められたもので、評価するのに十分な情報を含んでいない。また、その方法は、いわゆる破壊試験法であり、レオメータを使って、かまぼこゲルが切断される際の破断強度BS(gf)と破断凹みIL(cm)を測定するのであるが、BSは噛んだときのかまぼこゲルの硬さに対応し、ILは噛んだときのしなやかさに良く対応すると見なして水産加工業界で重用されてきた。なお、供試する加熱ゲルは、塩すり肉(肉糊)を30

～ 90 までの間の定温度で所定の時間（20 分または 2 時間）加熱して得られたものに限られ、加熱温度との関係（温度ゲル化曲線）が考察されてきた。しかしながら、これは、加熱による肉糊のゲル形成能に関して必ずしも充分な情報にはなり得ない。なぜならば、加熱温度によってそのゲル物性値が最大に達する時間が異なるので、これに配慮しなければ、ゲル形成能を正確に把握することができないからである。また、冷凍すり身から二段加熱法によってゲルを調製するとき、加熱に伴って起こる BS と IL の増加の比率は、同じではないことが最近になって明らかになった。それゆえ、これらの動的変化から評価する方法の必要性も高まってきた。

以上のような観点に立って、著者は、冷凍すり身のゲル形成能を評価するにあたって、肉糊の加熱によって起こる物性値の増加を最大値に達するまでモニターすることとし、また、測定した BS とゲル剛性 $G_s(=BS/IL)$ の間に成り立つ高い相関を一次回帰式で表し、この結果から評価する新しい方法について検討してきた。

一般に、食品タンパク質の加熱によるゲル形成は、pH、加熱温度および濃度によって大きく影響されることは既に良く知られている。しかし、スケトウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル形成能に関しては、上記のように、従来から水産業界に偏った研究が多く、基本的な研究がこれまでほとんどなされておらず、ゲル形成能に関わる情報が全く不足している。本論文は、これらの課題を解決し、すり身タンパク質の加熱ゲル形成の条件と特徴を明らかにするために行った初めての体系的な成果である。

本論文は、4 つの章からなり、内容は以下の通りである。

第 1 章は、スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能の新しい評価法について検討した結果である。著者は、肉糊から 35 ℃ 以下の低温度での予備加熱を経て形成される二段加熱ゲルの BS と G_s の間には高い正の相関があることを確認し、その意義と有用性について詳細に調べた。すなわち、本研究では、25 ℃ での予備加熱に伴う、二段加熱ゲルの BS と G_s との間の関係について回帰直線を求めて、冷凍すり身の等級（格付け）との関わりについて検討した。そして供試する冷凍すり身の等級（格付け）が優れているほど、BS と G_s の回帰直線の勾配は大きく、かつ、両加熱ゲル物性値の最大値が高くなることを見出し

た。

第 章は、すり身に添加される重合リン酸塩が熱ゲル化に及ぼす影響を、特に添加に伴う pH の動きとその効果に焦点をおいて調べた結果である。すなわちソルビトールと重合リン酸塩、ソルビトールのみ、およびソルビトールと食塩を含む 3 種の肉糊のそれぞれに、さらに炭酸カリウムを加え pH を 6.8 ~ 8.7 とした後、25 で予備加熱して調製する二段加熱ゲルの物性が最大値に至るまでモニターした。そして重合リン酸塩が共存するときとしないときでは肉糊のゲル形成能の pH 依存性が異なり、前者では pH 7.5 ~ 7.8 で、また後者の場合は pH 7.6 ~ 8.5 で最高値に達することを見出した。さらに形成される二段加熱ゲルの BS と Gs の回帰直線を比較して、加熱に伴って起こる BS に対する IL の増加割合の大きさも同じ pH 依存性を示し、ゲル形成能が最も高まるときに加熱ゲルの物性が変形し易く壊れにくい優れた加熱ゲルとなることを明らかにした。

第 章は、肉糊の加熱ゲル化に及ぼす温度の影響を詳細に調べ、反応速度論的に解析した結果である。肉糊を 5 ~ 75 の間の定温で加熱し、形成される予備加熱ゲルと二段加熱ゲルのゲル物性値が最大値に至るまでモニターした。そしてゲル物性値の経時変化からゲル化速度を求めて温度依存性を調べ、また、熱力学的な解析を行い、すり身タンパク質の熱変性反応の解析を行った研究報告と比べた。また BS と Gs の関連した変化と加熱温度の関係を調べ、35 以下で予備加熱して調製した二段加熱ゲルの BS と Gs の間には、予備加熱温度に関わりがなく、正の一次回帰式が成り立つので、その回帰直線は供試すり身に固有の二段加熱ゲル形成能力を表すことを見出した。

第 章では、肉糊の加熱ゲル化に及ぼすすり身タンパク質の濃度と水分量との関係について詳細に調べた結果を述べる。解凍したすり身に 10 ~ 150%の水を加え、塩すり後、25 で予備加熱して調製した二段加熱ゲルの物性が最大値に至るまでモニターした。そして、二段加熱ゲルの BS と Gs の最大値はタンパク質濃度の増加に伴い指数関数的に急増するが、IL の増加の様式は同じではないこと、しかし等級（格付け）の優れたすり身からの加熱ゲルの場合ほど BS と IL は高い値に達することを認めた。また、同一のすり身原料から調製したタンパク質濃度の異なる二段加熱ゲルの BS と Gs の最大値の間に、高

い正の相関が成り立ち、さらにこの回帰直線は、等級（格付け）が優れているすり身からの加熱ゲルほど、変形に際して壊れにくい、つまりしなやかになり易く、またいわゆる水伸ばしが効くこと（広い水分量域で高いゲル物性値を示すこと）を知った。

本論文の研究成果から、冷凍すり身の加熱ゲル形成能を評価するために、BS-Gs 回帰直線を利用することの有用性が明らかになり、さらに、これを用いることによって加熱ゲルの物性上の特徴を比べることも可能になった。すなわち、結果として、加熱ゲルを製造する際の重合リン酸塩の有無に関連した適正な pH の範囲が明らかにされ、また、二段加熱ゲルを製造する場合の好ましい加熱条件（加熱温度と時間の履歴）が把握できた。さらに、タンパク質濃度の調節（水伸ばし）による加熱ゲルの物性の改良条件も設定が可能となった。それゆえ、今後、かまぼこ製造の現場において、肉糊の pH、加熱の履歴、およびタンパク質濃度（と水分含量）の調節などによる工程管理が容易になると考えられる。

博士(農学) 北上 誠 一

Seiichi KITAKAMI, Ph.D.

社団法人全国すり身協会

National Surimi Manufacturers Association

北海道網走市北7条東1丁目

Kita-7, Higashi-1, Abashiri, Hokkaido 093-0057, Japan

Phone: +81-152-44-7218 FAX: +81-152-44-7219

E-mail: surimi@nifty.com

November, 2006