

凍結貯蔵中のスケトウダラ冷凍すり身のゲル形成性能に 及ぼす重合リン酸塩の効果

山口敦子, 阿部洋一, 石下真人
鮫島邦彦, 新井健一

(1999年8月3日受付, 1999年12月20日受理)

Effect of Polyphosphate Salt on Gel Forming Ability of Walleye Pollack Frozen Surimi in relation to Frozen Storage

Atsuko Yamaguchi,*¹ Yoichi Abe,*² Makoto Ishioroshi,*¹
Kunihiko Samejima,*¹ and Ken-ichi Arai*¹

The frozen surimis were prepared on addition of 8% sorbitol (S) or 0.25% sodium polyphosphate (P), or their combination (SP), and stored at -25°C for 8 months. The quality of the frozen surimis was evaluated by determining breaking strength (BS), breaking strain (bs), and gel stiffness (GS) of the two-step heated gels. The results obtained were as follows:

(1) The quality of the gel formed from the surimi with SP was much superior than those of the others. Even if the P was mixed at a grinding step with NaCl, the quality of the gel formed was compatible to that from the surimi with SP.

(2) In particular, the bs of the gel from the surimi with SP was of much higher value, although the effect of P reduced when the gel was formed from frozen surimi with S after long-term storage.

(3) The linear relations between the BS and the GS ($=\text{BS}/\text{bs}$) were very close between the two types of gels formed from the surimis with SP, while that of the gel formed from the surimi with S alone was clearly different.

These results indicated that a role of the P in the frozen surimi was to improve the quality of the two-step heated gel by a reinforcement of bs.

キーワード: スケトウダラ, 冷凍すり身, 重合リン酸塩, ゲル物性, 二段加熱ゲル

スケトウダラから冷凍すり身を製造する際には、ソルビトールなどの糖類や重合リン酸塩を添加するのが一般的である。しかし一方では、消費者の食品添加物への関心の高まりから、添加物の少ないすり身に対する需要も出てきたため、重合リン酸塩を添加しない、いわゆる「無リンすり身」が製造されるようになってきた。松川ら¹⁻³⁾は、最近これらの添加物が冷凍すり身の品質に及ぼす影響について、二段加熱ゲル(かまぼこ)の物性や筋原繊維タンパク質の変化から詳細に検討しているが、凍結貯蔵中の品質の変化に対する添加物の効果については研究がまだ充分ではない。なお、川島ら⁴⁾は、糖、重合リン酸塩、NaClなど、添加物の異なる冷凍すり身の貯蔵中に起こる品質変化をCa-ATPase全活性やかまぼこのジェリー強度($\text{g}\cdot\text{cm}$)を尺度として検討している。

また、岡田⁵⁾は重合リン酸塩の種類によるかまぼこのジェリー強度に対する影響について紹介している。しかし、二段加熱ゲルの物性上の特徴に関してまでは研究していない。そこで本研究では、重合リン酸塩や糖類などの添加物が凍結貯蔵中のすり身の品質の変化に及ぼす影響を、二段加熱ゲルの物性上の特徴を比較することから検討しようとした。

実験方法

供試冷凍すり身 北海道近海で漁獲されたスケトウダラの筋肉から、Table 1にその組成を示すように、無添加、0.25%重合リン酸塩(武田薬品工業ポリリン酸2-D)のみ添加、8%糖(ソルビトール)のみ添加、および0.25%重合リン酸塩と8%糖を共に添加した4種類

*¹ 酪農学園大学, 食品科学科 (Department of Food Science, Rakuno Gakuen University, Bunkyo-dai, Midori, Ebetsu 069-8501, Japan).

*² 阿部十良商店 (Abe Jyuro Co., Ltd., Abashiri 093-0031, Japan).

のすり身を調製し -25°C で8ヵ月間にわたり凍結貯蔵した。

二段加熱ゲルの調製 所定の期間後に取り出した冷凍すり身を解凍後, 小型サイレントカッター (柳屋製作所) で1分間播潰し, 3%の食塩を添加した後さらに12分間播潰した。すり上がり後の肉糊の温度は約 9°C にとどめた。この肉糊を折径48mmのポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し, 25°C および 40°C の恒温水槽中で所定時間(0~8時間)加熱した(この加熱処理を予備加熱と呼ぶ)後, さらに 90°C の水槽中で30分間加熱してかまぼこ製品を得た(これを二段加熱ゲルと呼ぶ)。また, 塩ずりの際, 冷凍すり身に0.25%重合リン酸塩を添加して(Table 1)上記と同様に二段加熱ゲルを調製し, 初めから両成分を加えた冷凍すり身の場合と比較した。

二段加熱ゲルの物性測定 所定の時間加熱して調製した二段加熱ゲルを流水で冷却後, 25°C の恒温槽中に保管した。品温が 25°C になったものを, 厚さ25mm, 直径30mmの円柱状試験片とし, レオメーター(不働工業(株)製 NRM2002J)を使用し, 直径5mmの球形プランジャー(進入速度6mm/min)で破断強度(g)と破断凹み(cm)を測定した。⁶⁾なお, 破断強度および破断凹みの値は, 1検体につき5~12点の測定を行い, その平均値を採用した。

ゲル剛性の計算方法 破断強度を破断凹みで割った値を, 破断時におけるゲル剛性(g/cm)と表した。これは先に, 阿部らがバネ定数⁶⁾として報じた値と同じである。

実験結果

冷凍すり身の貯蔵に伴う二段加熱ゲルの物性の変化と糖および重合リン酸塩の添加の影響 貯蔵中の冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルについて, 破断強度と破断凹みを測定し, 予備加熱時間との関係をFig. 1(A, B, C, およびD)に示した。まず, 凍結直後のすり身(Fig. 1-A)を使用した場合, 予備加熱温度が 25°C の

場合は, 二段加熱ゲルの破断強度(a)はいずれも予備加熱時間に伴って増加した。このうち, 糖のみを添加したすり身から調製したゲル(Sゲル)の値は, 糖と重合リン酸塩を添加したすり身からのもの(SPゲル)と類似した値となった。また, 糖のみ添加のすり身に塩ずり時に重合リン酸塩を添加して調製したゲル(S+Pゲル)の値は, 前二者よりも僅かに小さい値となった。一方, 二段加熱ゲルの破断凹み(b)は, Sゲルの値よりも, SPゲルの値の方が僅かに大きく, S+Pゲルのそれと同じ位大きかった。一方, 予備加熱温度が 40°C では, Sゲルの破断強度(c)は, 加熱に伴って僅かに上昇したのち減少する傾向を示した。また, SPゲルとS+Pゲルの破断強度もほぼ同様に予備加熱に伴って減少した。なお, それらの減少傾向はSゲルの場合と似ているが, 破断強度はやや低い値で推移した。また, 破断凹み(d)は, Sゲル, SPゲルおよびS+Pゲルのいずれの場合も, 僅かに上昇した後減少し, ほぼ同様な値と変化を示した。

次に, 凍結貯蔵期間が1ヵ月の冷凍すり身から調製したゲルの場合をFig. 1-Bに示した。まず, 予備加熱温度が 25°C の場合, 二段加熱ゲルの破断強度(a)は, 無添加(Nゲル), および重合リン酸塩のみを添加した冷凍すり身から調製したもの(Pゲル)では増加せず, 著しく小さい値に留まったが, それに対して, Sゲルの場合は著しく大きな値となった。このことから糖の添加がすり身の凍結貯蔵においてその品質を保持するために不可欠であることが確認された。また, Sゲルに比べ, SPゲルの方が僅かながらより大きな値となった。一方, 二段加熱ゲルの破断凹み(b)も, NゲルおよびPゲルの値は, 著しく小さい値となった。また, Sゲルと比較して, SPゲルの方がやや大きく, 破断強度の値とよく似た傾向を示した。一方, 予備加熱温度が 40°C の場合には, 二段加熱ゲルの破断強度(c)と破断凹み(d)は, Nゲル, Pゲル, SゲルおよびSPゲルのいずれにおいても予備加熱に伴い僅かに増加した後減少する傾向を示した。また, SPゲルは, Sゲルよりも僅かではあるが

Table 1. Preparations of frozen surimi with various additives

Lot	Additives in frozen surimis	Additive mixed at salt grinding step	Abbreviation
A	None		N
B	0.25% Na polyphosphate		P
C	8% sorbitol		S
D	8% sorbitol 0.25% Na polyphosphate		SP
E	8% sorbitol	+0.25% Na polyphosphate	S+P

Na polyphosphate: food additive; Polyphosphate 2-D (Takeda Chem. Ind. Co.)

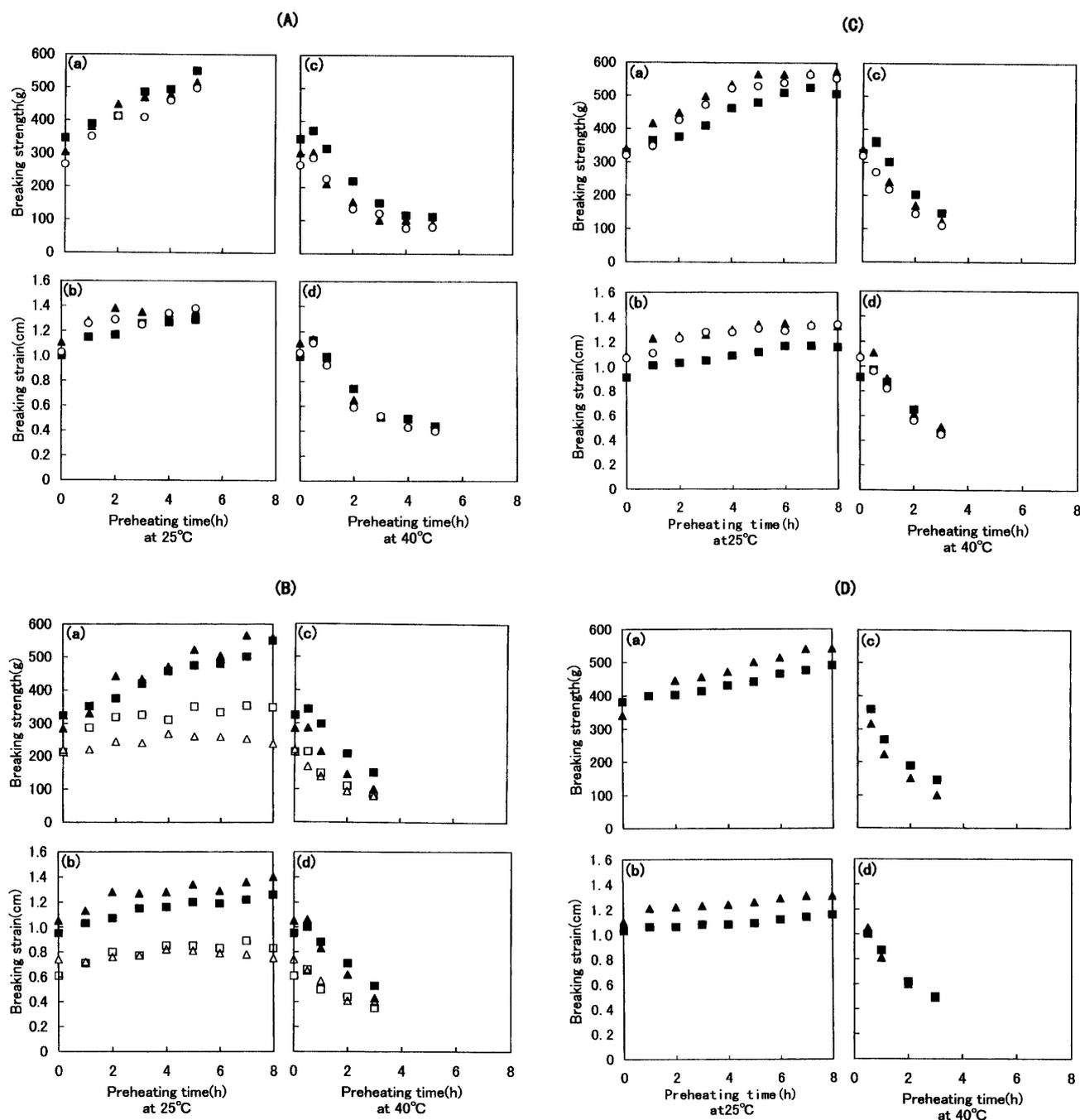


Fig. 1. Breaking strength and breaking strain of two-step heated gel formed from frozen surimis with various additives as a function of preheating time at 25°C (a, b) or 40°C (c, d).

(A) immediately after freezing; (B) 1-month frozen storage; (C) 3-months frozen storage; (D) 6-months frozen storage.

Frozen surimis were prepared from walleye pollack with and without addition of sodium polyphosphate and sorbitol, and stored at -25°C for up to 6 months. Preparation of two-step heated gel was conducted as follows: Frozen surimi was thawed, minced by using a silent cutter for one minute, mixed with 3% sodium chloride, and ground by silent cutter for 12 minutes. The temperature of the salt-ground meat was maintained at 9°C or below. The salt-ground meat was then stuffed into a polyvinylidene chloride tube ($\phi 48$ mm) and preheated at 25°C or 40°C for various times, followed by heating at 90°C for 30 minutes. The kamaboko gel formed by a two-step heating was sliced at 25 mm thickness and subjected to assessment of breaking strength (g) and breaking strain (cm) with a rheometer (Fudoh NRM2002) using a spherical plunger ($\phi 5$ mm).

Additives: \square , Frozen surimi with no additives; \blacksquare , Frozen surimi with 8% sorbitol; \triangle , Frozen surimi with 0.25% sodium polyphosphate; \blacktriangle , Frozen surimi with 8% sorbitol+0.25% sodium polyphosphate; \circ , To frozen surimi with 8% sorbitol, 0.25% sodium polyphosphate was added at grinding step with 3% NaCl.

小さな値となり、この点は25°Cの場合とやや異なっていた。

なお、予備加熱の温度に関わりなく、凍結貯蔵期間が僅か1ヵ月後において、NゲルおよびPゲルの物性は著しく低下しており、解析できないのでこれらに関するゲル化試験は1ヵ月後で終了することにした。また、凍結直後の無添加、および重合リン酸塩のみを添加した冷凍すり身についてはゲル化試験を行わなかったため、これらに大きな品質変化が起こる凍結貯蔵の限界を示す有効期間はまだ明らかでない。

続いて、3ヵ月凍結貯蔵したすり身から調製した二段加熱ゲルの場合をFig. 1-Cに示した。得られた結果は、凍結貯蔵1ヵ月後(Fig. 1-B)の冷凍すり身の場合とほぼ同じであり、予備加熱温度が25°Cの場合は、Sゲルの物性は、破断強度(a)および破断凹み(b)共に、SPゲルよりも明らかに低い値で推移した。また、S+Pゲルの物性は、両成分を同時に添加したSPゲルのそれと同様に高い値を示した。これは凍結直後のすり身から得た結果(Fig. 1-A)とほとんど同じである。また、加熱温度が40°Cの場合は、Sゲルの破断強度がSPゲルおよびS+Pゲルよりも僅かに高い値を示し、かつ破断凹みはほぼ同じ値となる点で、良く類似していた。

さらに、6ヵ月凍結貯蔵した冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルの場合をFig. 1-Dに示した。凍結貯蔵6ヵ月後の場合も、SゲルとSPゲルの物性は凍結貯蔵3

ヵ月後のそれぞれのゲルとほぼ同じ値であった。また、予備加熱温度が25°Cの場合は破断強度だけではなく破断凹みも高値となるが、40°Cの場合は、破断強度が僅かながら低く、破断凹みはほぼ同値となる点も良く類似している。

なお、6ヵ月凍結貯蔵した冷凍すり身に関しては、糖のみを添加したすり身に塩ずりに際して重合リン酸塩を加えて、ゲル化させる試験を行わなかった。それゆえ、糖のみを添加した冷凍すり身のゲル形性能が劣化するのは3ヵ月から8ヵ月の貯蔵中であることは確かではあるが、劣化に至る期間の限界は未だ明らかでない。

冷凍すり身の貯蔵に伴う二段加熱ゲルの物性上の特徴の変化と糖および重合リン酸塩添加の影響 凍結貯蔵期間が0ヵ月(凍結直後)~6ヵ月のすり身から調製した二段加熱ゲルについて破断強度とゲル剛性の関係を検討し、ここには代表例として3ヵ月貯蔵後のすり身の場合のみをFig. 2示した。これによると、いずれのゲルに関しても、先に阿部⁶⁻⁸⁾らが報じたように、両値の間には正の相関関係があることが示された。ゲル剛性は、先に阿部⁶⁻⁸⁾がバネ定数と表現した値と同じであり、かまぼこのゲル物性上の特徴を表わす尺度として品質評価のため利用することが可能であると報じた。その結果を参考にすると、Sゲルは、相対的に弾力の少ない脆いものであり、一般に評価の劣る製品であることを示唆している。また、SPゲルは、S+Pゲルと品質上同じで、

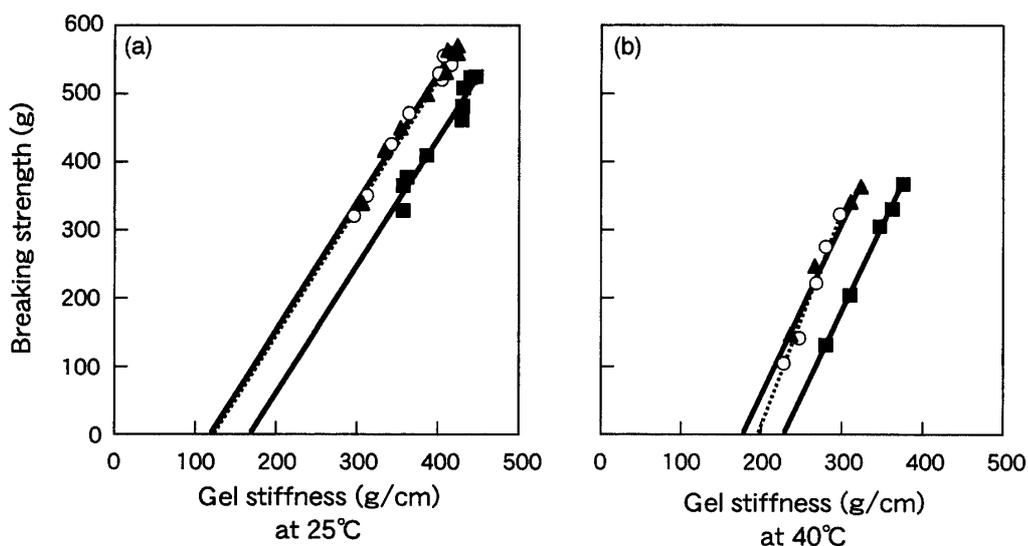


Fig. 2. Characteristic relationship between gel stiffness and breaking strength of two-step heated gel formed from frozen surimi with various additives after storage for 3 months.

The preparations of frozen surimi, two-step heated gel through preheating at 25°C (a) and 40°C (b), and the assessment of the gel were conducted as in Fig. 1.

Additives: ■, Frozen surimi with 8% sorbitol; ▲, Frozen surimi with 8% sorbitol+0.25% sodium polyphosphate; ○, To frozen surimi with 8% sorbitol, 0.25% sodium polyphosphate was added at grinding step with 3%NaCl.

相対的に弾力に富むしなやかな製品であることを示唆している。予備加熱温度が 40°C (b) の二段加熱ゲルも、25°C の場合とほぼ同じ傾向の結果を示し、S ゲルは他の二者よりも品質の劣るものとなることを示している。なお、凍結貯蔵 3 ヶ月後の冷凍すり身を例として、ここまで述べた研究の結果は、すり身の凍結貯蔵期間が 0 から 6 ヶ月後までにわたってほぼ同様な傾向として認められ、重合リン酸塩は、添加した二段加熱ゲルの物性の中、特に破断凹みの増大効果をもたらすことは明らかである。

上記したように、スケトウダラの冷凍すり身から二段加熱ゲルを調製するとき、ゲルの破断強度とバネ定数は予備加熱時間の経過に伴い増加(ときには減少)するが、この両物性値は一定の比率(割合)を保ちながら増加(ときには減少)する。また、この関係はその二段加熱ゲルの組織構造を反映し、添加物などの要因によって変動すると考えられている。⁷⁾そこで、Fig. 1 に示したすべてのゲルについて、ゲル剛性と破断強度の関係を表わす一

次式を最小自乗法によって求めた。また、Fig. 2 中に回帰直線を図示し、それぞれの回帰直線の係数を求めて Table 2 に整理した。さらに、それぞれの回帰直線の x 座標軸上の切片を読み取り、同表中に $[GS]_{BS \rightarrow 0}$ として示した。この値は破断強度がゼロの時のゲル剛性であるが、事実上は破断強度が 1 の時のゲル剛性に極めて近似するため、計算上は破断凹みとして換算することが可能である。その値を $1/[GS]_{BS \rightarrow 0}$ と表現したが、それぞれの二段加熱ゲルが持つ固有の歪み能力(またはたわみ能力)を表現した数値として比較する価値がある。

まず Fig. 1 によると、予備加熱温度が 25°C と 40°C のいずれの二段加熱ゲルの場合も、得られる製品のゲル物性の最大値は、すり身の凍結直後から凍結貯蔵 6 ヶ月後に至るまで、多少の変動はあるものの、ほぼ同じレベルの値を保持している。これは、SP ゲルと S+P ゲルの場合に特に顕著であり、25°C の S ゲルの場合は僅かながら凍結貯蔵中に物性値が減少する傾向が見られ、貯蔵がより長期間に及ぶときにはその差がさらに大きく

Table 2. Relation between breaking strength (BS) and gel stiffness (GS) of two-step heated gels formed through preheating at 25 or 40°C from frozen surimi mixed with sorbitol (S) and Na polyphosphate (P)

Preheating temperature (°C)	Lot	Storage at -25°C (month)	Additives*	N	y=ax+b (y: BS x: GS)		r	$[GS]_{BS \rightarrow 0}$	$[GS]_{BS \rightarrow 0}^{-1}$ (10 ⁻³)
					a	b			
25	A	0	S	33	2.2	-358	0.987	166	6.02
			SP	30	1.9	-205	0.993	106	9.43
			S+P	31	2.1	-253	0.993	122	8.20
	B	1	S	41	2.2	-390	0.994	180	5.56
			SP	48	1.9	-237	0.996	122	8.20
			S+P	37	1.9	-239	0.997	126	7.94
	C	3	S	42	1.9	-327	0.989	174	5.75
			SP	31	1.9	-231	0.997	123	8.13
			S+P	37	1.9	-239	0.997	126	7.94
	D	6	S	46	1.9	-338	0.998	174	5.75
			SP	41	1.8	-223	0.998	121	8.26
40	A	0	S	21	2.5	-493	0.877	201	4.98
			SP	27	3.2	-576	0.921	180	5.56
			S+P	28	2.7	-448	0.879	166	6.02
	B	1	S	25	2.7	-611	0.987	223	4.48
			SP	16	3.2	-593	0.966	185	5.41
			S+P	18	3.3	-661	0.993	202	4.95
	C	3	S	20	2.5	-586	0.999	231	4.33
			SP	19	2.5	-449	0.996	178	5.62
			S+P	18	3.3	-661	0.993	202	4.95
	D	6	S	18	2.6	-613	0.999	235	4.26
			SP	14	2.3	-373	0.995	163	6.13

On the basis of the data shown in Figs. 2 and 3, a regression line was fitted using the least squares method. $[GS]_{BS \rightarrow 0}^{-1}$ values were obtained by extrapolating the linear relation between BS and GS to zero value of breaking strength.

* see the details in Table 1.

N: Number of test.

r: Correlation coefficient.

BS: Breaking strength (g)

bs: Breaking strain (cm)

GS: Gel stiffness (g/cm)

なると推定される。なお、二段加熱ゲルの物性値が最大値に達するまでに要した時間は、予備加熱が25°Cの二段加熱ゲルでは、凍結直後のすり身を使用した時(S, SP, およびS+Pのいずれのすり身からの場合も5時間である)を例外として、ほとんど7~8時間で変わらなかった。一方、予備加熱温度が40°Cの二段加熱ゲルは、ゲル物性上は25°Cのものより全体に劣るが、Sゲルは破断強度が高く破断凹みが低い(すなわちゲル剛性が高い)のが特徴であり、SPゲルやS+Pゲルの品質に及ばないという点で予備加熱温度が25°Cの二段加熱ゲルの場合と同じであった。これは重合リン酸塩を添加することによってもたらされるゲル物性上の利点であるが、冷凍すり身に添加するか、塩ずりの際に添加するかによって生ずる差異は貯蔵3ヵ月までは明瞭ではなかった。

次にTable 2によると、凍結直後(A)、凍結貯蔵1ヵ月(B)、3ヵ月(C)、および6ヵ月(D)後の冷凍すり身から、予備加熱温度が25°Cにおいて調製した二段加熱ゲルのBSとGSの間の回帰直線はSPゲルとS+Pゲルでは良く合致した(ただし1ヵ月後と6ヵ月後では検討していない)が、Sゲルについて得た回帰直線は前2者とは明らかに異なることが示されている。また、 $1/[GS]_{BS \rightarrow 0}$ 値を比べると、SPゲル($8.13 \sim 9.43 \times 10^{-3}$ cm)とS+Pゲル($8.20, 7.94 \times 10^{-3}$ cm)について得た値は、Sゲルについて得た値($5.56 \sim 6.02 \times 10^{-3}$ cm)よりも例外なく高く、ゲルのたわみ能力が優れているのが特徴として示された。以上の結果から、冷凍すり身に添加される重合リン酸塩の効用は、冷凍すり身の貯蔵性を高めることよりも、むしろ塩ずりと加温に伴って起こる肉糊のゲル形成の過程においてそのたわみ能力(松川らの表現ではソフト性³⁾)を増強させる作用にあることを確認させるものであった。

続いて、予備加熱温度が40°Cの二段加熱ゲルについても、凍結直後(A)、凍結貯蔵1ヵ月(B)、3ヵ月(C)、および6ヵ月(D)の冷凍すり身から得たSPゲルとS+Pゲルの破断強度とゲル剛性の関係を表わす回帰直線はほぼ合致し(1ヵ月後と6ヵ月後は未検討)、Sゲルの回帰直線だけが異なることが示された。また $1/[GS]_{BS \rightarrow 0}$ を比べると、SPゲル($5.41 \sim 6.13 \times 10^{-3}$ cm)とS+Pゲル($6.02, 4.95 \times 10^{-3}$ cm)の値はSゲル($4.26 \sim 4.98 \times 10^{-3}$ cm)よりも高い値になることが特徴であった。これは25°Cで予備加熱した二段加熱ゲルの場合と全く同じ傾向の結果である。ただし、40°Cで予備加熱した二段加熱ゲルは、全体にゲル物性が低値で推移し、さらに、その試験期間が6ヵ月以上の長きにわたるため、気温などゲル形成時の環境条件が大きく変動することが恐らく原因となり、品質上のバラツキが

多く、正確な解析や比較を成し難くしていると考えられた。なお、阿部ら⁷⁾は、先に二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性との間には、すり身の等級や予備加熱温度に関わりなく一定の相関が成り立つと述べたが、詳細にわたって比較してみると、本研究で示した予備加熱温度によって生ずるゲル物性上の相違は全てその中に含まれているより小さな値であった。それゆえ現在、ゲル形性能の温度依存性についてより詳細な比較を試みている。

続いて凍結貯蔵が長期間(8ヵ月)に及ぶときに、冷凍すり身から調製される二段加熱ゲルのゲル物性の変化とそれに及ぼす重合リン酸塩の影響について検討した。ここで使用した冷凍すり身はこれまでに示したFig. 1およびFig. 2の冷凍すり身原料とは異なるロットであるが、冷凍すり身の凍結貯蔵期間は8ヵ月までの長期にわたり、Sゲル、SPゲルおよびS+Pゲルについて、破断強度とゲル剛性の間に成立する相関関係を表わす回帰直線と歪み能力($1/[GS]_{BS \rightarrow 0}$)を求めて、Fig. 3およびTable 3に総括した。

Table 3によると、凍結直後の冷凍すり身と凍結貯蔵

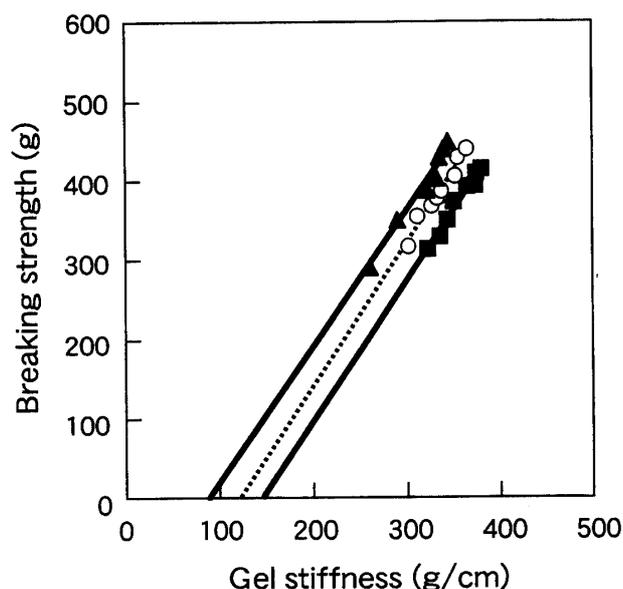


Fig. 3. Characteristic relationship between gel stiffness and breaking strength of two-step heated gel formed from frozen surimi with various additives after storage for 8 months.

The preparations of frozen surimi, two-step heated gel through preheating at 25°C, and the assessment of the gel were conducted as in Fig. 1.

Additives: ■, Frozen surimi with 8% sorbitol; ▲, Frozen surimi with 8% sorbitol + 0.25% sodium polyphosphate; ○, To frozen surimi with 8% sorbitol, 0.25% sodium polyphosphate was added at grinding step with 3% NaCl.

Table 3. Relation between breaking strength (BS) and gel stiffness (GS) of two-step heated gels formed through preheating at 25°C from frozen surimi, which was frozen stored for long-term after mixing with sorbitol (S) and Na polyphosphate (P)

Preheating temperature (°C)	Lot	Storage at -25°C (month)	Additives*	N	y=ax+b (y: BS x: GS)		r	[GS] _{BS→0}	[GS] _{BS→0} ⁻¹ (10 ⁻³)
					a	b			
25	A'	0	S	33	2.1	-370	0.993	178	5.62
			SP	30	1.6	-116	0.999	75	13.33
			S+P	31	1.6	-130	0.997	83	12.05
	B'	3	S	42	1.7	-226	0.993	133	7.52
			SP	31	1.5	-114	0.999	74	13.51
			S+P	37	1.5	-109	0.997	71	14.08
	C'	8	S	42	1.8	-247	0.996	141	7.09
			SP	31	1.7	-150	0.996	87	11.49
			S+P	37	1.8	-213	0.998	119	8.40

A regression line was fitted using the least squares method and the [GS]⁻¹ values were obtained as in Table 2.

* see the details in Table 1.

BS: Breaking strength (g)

N: Number of test.

bs: Breaking strain (cm)

r: Correlation coefficient.

GS: Gel stiffness (g/cm)

3 ヶ月後の冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルのゲル物性上の特徴は、先に Table 2 に示した結果と同じとなり、SP ゲルと S+P ゲルの物性上の特徴は良く類似し、S ゲルのそれに比べて、より優れた歪み能力を保有するものであることを示唆するものとなった。しかし、凍結貯蔵が 8 ヶ月後の冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルを比較すると、SP ゲルの物性が最も優れており、1/[GS]_{BS→0} は 11.49×10^{-3} cm を示し、凍結直後の冷凍すり身から得た二段加熱ゲルに匹敵する優れた歪み能力を維持するものであったが、S+P ゲルのそれ (8.40×10^{-3} cm) は明らかに劣ることを示していた。ただし、S+P ゲルは S ゲルのそれ (7.09×10^{-3} cm) よりは優れているものであった。なお、S ゲルのゲル物性上の特徴は 3 ヶ月冷凍貯蔵後のものとほとんど変わらなかった。

以上の結果は、S のみを含む冷凍すり身は凍結貯蔵が長期間に及ぶときには、その品質の低下が起こるため、塩ずりの際に P を添加しても、初めから S と P を添加した冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルのゲル物性に及ぶほどのものにはなり得ないことを示している。また、これらの事実は、筋原繊維 (Mf) タンパク質の冷凍変性に対する重合リン酸塩の影響を調べた研究の結果⁹⁾とも良く合致している。したがって、ゲル物性上に認められた相違は、重合リン酸塩の添加による pH の上昇がすり身中の Mf タンパク質を安定化させ、それに伴って糖質による変性防止効果がより効果的に発揮された結果に他ならないと推察している。実際に測定した冷凍すり身および二段加熱ゲルの pH は、糖のみを添加した

ものでは 7.04~7.26 および 6.87~7.08 であり、糖と重合リン酸塩を添加したものでは 7.25~7.56 および 7.02~7.19 であり、上の推論を支持する値であった。

考 察

松川¹⁾らは、スケトウダラすり身にピロリン酸塩 (PPi) を添加して塩ずりし、坐り (予備加熱) に伴うゲル物性への影響を検討した結果、PPi は二段加熱ゲルの物性のうち、そのソフト性を強める効果があると報告している。一方、すり身に添加されている重合リン酸塩の主成分は、PPi とトリポリリン酸塩 (TPi) であるが、すり身を塩ずりし予備加熱を行う工程で、TPi は PPi と無機リン酸に加水分解されるため、肉糊中には PPi が主成分として蓄積されることが既に松永¹⁰⁾により明らかにされている。それゆえ、本研究の中には本質的に松川らの研究と共通した内容が一部含まれており、同じ様な結論に到達したのは極めて当然と考える。すなわち、本研究では、スケトウダラのすり身に糖または重合リン酸塩およびその両者を添加して 1 ヶ月から 8 ヶ月凍結貯蔵し、その冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルの品質から、冷凍すり身の品質の経時変化に及ぼす添加物の影響を検討した。その結果として、まず、糖および重合リン酸塩の添加効果については、無添加のすり身と重合リン酸塩のみ添加のすり身の品質が僅か 1 ヶ月の凍結貯蔵中に著しく劣化してしまうこと、さらに、すり身の凍結貯蔵中の品質保持のためには糖の添加が不可欠であり、重合リン酸塩のみでは同じような顕著な効果が認められないこと、また、糖と重合リン酸塩を添加し

た冷凍すり身から得られる二段加熱ゲルの品質は、僅かではあるが、常に糖のみを添加したものよりも優れていることなどを認めた。これらの効果は、凍結貯蔵期間が1ヵ月から6ヵ月にわたり同様に確認出来た。ただし、この傾向は予備加熱温度が25°Cの場合の方が二段加熱ゲルのゲル物性が優れているのでより顕著に認められ、予備加熱温度が40°Cの二段加熱では顕著ではなかった。この結果は、松川²⁾らが、40°C以上の高温下では、塩ずり肉中のミオシン分子間には強い結合が起こりにくく、また、形成される強い共有結合性の結合の数が少ないと述べていることと良く関連しているように見える。なお、糖のみを添加した冷凍すり身に塩ずり時に重合リン酸塩を添加した場合でも、糖と重合リン酸塩を初めから添加した冷凍すり身からの場合とほぼ同じゲル物性の製品が得られることは、本研究で初めて確認した事実であるが、これは、重合リン酸塩の添加が、凍結貯蔵中のすり身の品質の劣化防止ばかりでなく、加熱による塩ずり肉のゲル化に際してゲルの物性の中、特にソフト性ないし歪み能力（しなやかさ）を増強する効果を及ぼすこと³⁾を確信させるものであった。

二段加熱ゲルのゲル物性上の特性に対する糖や重合リン酸の影響については、凍結貯蔵したすり身から調製した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の間に成立する相関関係および $1/[GS]_{BS \rightarrow O}$ 値を詳細に比較検討することによって、糖のみを添加したものよりも、糖と重合リン酸塩を添加した場合の方が明らかに優れていることを判定できることが分かった。また、冷凍すり身の凍結直後を除けば、糖のみを添加した冷凍すり身に塩ずり時に重合リン酸塩を添加した場合でも、糖と重合リン酸塩の両方を初めから添加したすり身の場合とほぼ同様の増強効果が期待できるが、凍結貯蔵が長期（8ヵ月）に及ぶときは、糖のみを添加した冷凍すり身の品質の劣化がやや大きくなり、同じ効果が期待できなくなることを確

認することが出来た。これは冷凍すり身に添加される重合リン酸塩の効用をよく理解させるものである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、かまぼこの調製およびゲル物性値の測定に際してご協力いただいた全国すり身協会技術研究所の北上誠一氏および村上由里子氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 松川雅仁, 新井建一: ピロリン酸塩によるスケトウダラ・ミオシンBの解離と変性. 日本誌, 57, 1873-1788 (1991).
- 2) 松川雅仁, 桜田克彦, 新井建一: スケトウダラ塩ずり肉のゲル化とミオシン重鎖の多量化に及ぼすピロリン酸塩の影響. 日本誌, 58, 735-742 (1992).
- 3) 松川雅仁, 平田史生, 木村省二, 新井建一: スケトウダラ坐り-加熱ゲルのゲル物性に及ぼすピロリン酸塩の効果. 日本誌, 62, 94-103 (1996).
- 4) 川島孝省, 新井健一, 斎藤恒行: 魚類筋肉構成たんぱく質に関する研究-X 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. 日本誌, 39, 525-532 (1973).
- 5) 岡田 稔: かまぼこの科学. 成山堂書店, 東京, 1999, pp. 213-215.
- 6) 阿部洋一, 安永廣作, 北上誠一, 村上由里子, 太田隆男, 新井建一: 等級の異なるスケトウダラ冷凍すり身にトランスグルタミナーゼ製剤を添加して調製したかまぼこの品質. 日本誌, 62, 439-445 (1996).
- 7) 阿部洋一, 安永廣作, 北上誠一, 村上由里子, 太田隆男, 新井建一: 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. 日本誌, 63(3), 446-452 (1996).
- 8) 阿部洋一: トランスグルタミナーゼ製剤および牛血漿粉末を添加した練り製品の品質に関する研究. 博士論文, 東京水産大学, 東京, 1998, pp. 1-106.
- 9) 新井健一, 山本常治: 冷凍すり身. 日本食品経済社, 東京, 1986, pp. 112-120.
- 10) 松永明信, 大泉 徹, 山本 敦, 川崎賢一, 水上英一: 魚肉ねり製品の製造工程におけるポリリン酸塩の消長. 日本誌, 56, 2077-2082 (1990).