The Japanese Society of Fisheries Science

Nippon Suisan Gakkaishi 68(5), 701-705 (2002)

凍結貯蔵中の乳化すり身の解乳化に及ぼすポリオール類の抑制効果

岡崎恵美子,[1] 夜久俊治,[2*] 福田 裕,[1] 酒井 徹,[2] 南部正一[2]

(2002年1月11日受付, 2002年4月3日受理)

[1]水産総合研究センター中央水産研究所
[2]東和化成工業株式会社食材開発研究センター

Preventive effect of polyols on the demulsification of emulsified surimi during frozen storage

EMIKO OKAZAKI,[1] SHUNJI YAKU,[2*] YUTAKA FUKUDA,[1] TOORU SAKAI[2] AND SHOICHI NAMBU[2]

[1]*National Research Institute of Fisheries Science, Yokohama, Kanagawa 236-8648,* [2]*The Center for Technical Development and Applications, Towa Chemical Industry Co., Ltd., Fuji, Shizuoka 417-0033, Japan*

The washed mince of walleye pollack with water was mixed with 30% sardine oil through emulsification by strong mechanical stirring. To the emulsified surimi, 0.3% Na-polyphosphate and 0-12% of various polyols (sugar alcohols) having different molecular weights were also added, and the product was subjected to frozen storage at −30℃ for 2 months. After thawing, fluid released from the emulsified surimi was collected through absorption into a filter paper. The amount of crude lipid was determined by measuring the change in the weight of paper after drying, and the amount of pure lipid was determined through extraction with hexane.

It was found that there is a good negative correlation between the logarithmic value of the amount of released crude lipid (or pure lipid) and the concentration of the polyols. From the slope of the linear relation, the preventive effect of polyol against the demulsification of the emulsified surimi by frozen storage was demonstrated. The larger the molecular weight as well as the number of -OH groups of polyol molecules, the higher the preventive effect.

The effect of polyols on the stability of frozen emulsified surimi was discussed.

キーワード：乳化すり身，イワシ油，スケトウダラすり身，ポリオール，凍結・解凍，解乳化，乳化安定化効果，離油量

冷凍すり身に水産脂質を添加し，栄養の強化や新しい感触を付与する試みはかなり以前から行われてきた。その健康機能成分としての位置づけが確立した現在，多量の水産脂質をより安定した状態で，魚肉に混合・乳化させ，新しい加工食品に使用しようとする技術開発が盛んに行われている。

こうした中で，魚肉ミンスに添加混合可能な魚油の量は撹拌力に依存していることを示唆する成果が報じられ,[1] 塩ずり時に強力な撹拌力で乳化させることで，魚油の添加量を大幅に増加させることが可能となった。さらに，真空撹拌機を使用することで多量の魚油の乳化がより容易になること,[2,3] また魚油の乳化状態での安定化には水溶性タンパク質（乳性タンパク質など）や糖質（スクロースなど）の添加が有効であることも知られている。これらの方法により多量の魚油を乳化状態で含有し，しかも凍結状態で安定した長期貯蔵が可能な加工食品の中間原料素材を開発し得ることが報告された。[3,4] 多量の魚油を含有する冷凍乳化すり身は，マヨネーズ様，ハンバーグ様およびねり製品様の原料素材として利用され得るが，凍結貯蔵，解凍そして組織化などの各過程においても解乳化されず，また筋原線維タンパク質の熱ゲル化能もよく保持されると報じられている。[4-6]

* Tel : 81-545-51-7771. Fax : 81-545-51-9879. Email : yaku@towc.co.jp

NII-Electronic Library Service

The Japanese Society of Fisheries Science

本研究では，上記した製品（以下乳化すり身と呼ぶ）中に含まれる魚油の乳化状態の安定化やすり身のゲル形成能の向上に対する糖質の効果を詳しく調べるため，数種のポリオール（主に糖アルコール）を用い，特に解乳化に及ぼす抑制効果を比較検討した。

試料および方法

乳化すり身の調製 乳化すり身は石川らの原報[1,2]に準じて，岡崎が採用した撹拌条件[4]で調製した。また原料はスケトウダラの生鮮肉または冷凍すり身を使用した。すなわち，新鮮な筋肉を細切し，常法通り水晒し，脱水したミンチ肉〔または市販の冷凍すり身（FA級）を解凍した後〕に，真空高速ミキサー（ステファン社製UME5E型）で細切した肉質500 gに対して，水100 mL，魚油（イワシ油EPA18DO，日本油脂製）240 gを混合撹拌して，乳化すり身を調製した。魚油混合前の水分量は74.0%であった。混合撹拌の方法は，すり身と水の混合物に対して魚油30 gを加えた後，300 rpmで60秒撹拌混合し，ついで600, 900, 1,200, 1,500 rpmで各30秒，1,800および2,100 rpmで各15秒，さらに2,400, 2,700および3,000 rpmで各10秒撹拌して魚油を乳化させた。すり上がり温度は20℃以下となるように，この操作を8回繰り返して全量240 gの魚油を含む乳化すり身とした。また乳化状態の破壊に伴う転相時の状態変化を色調によって肉眼的に判別するため，魚油には脂溶性色素であるOil Red O（SIGMA Co., Ltd.）を0.03%あらかじめ溶解させた。[7] さらに乳化状態の安定化に及ぼすポリオール（主に糖アルコール類）の効果を検討するために，分子量の異なる糖質を3-12%添加し，生鮮肉が原料の場合（脱水肉の水分は84.5%）は他に0.3%重合リン酸塩を加えた。検討したポリオールは以下の8種類である。各ポリオールの分子量はTable 1に示した。

グルコース〔ぶどう糖；和光純薬㈱社製〕，スクロース〔上白糖；フジ製糖㈱社製〕，ソルビトール〔ソルビット，東和化成工業㈱社製〕，マルチトール〔マルチトール；東和化成工業㈱社製〕，還元澱粉糖化物〔PO-300；東和化成工業㈱社製，主要成分は22%ソルビトール，24%マルチトール，36%マルトトリイトール，11%マルトテトライトール〕，還元澱粉糖化物〔トリオリッチ；東和化成工業㈱社製，主要成分は7%ソルビトール，39%マルチトール，37%マルトトリイトール，17%マルトテトライトール〕，還元澱粉糖化物〔PO-20；東和化成工業㈱社製，主要成分は2-6糖相当のポリオールがそれぞれ11, 12, 7, 10, 12%と20糖以上相当のポリオールが26%〕，還元澱粉糖化物〔PO-10；東和化成工業㈱社製，主要成分は20糖以上のポリオール60%からなる〕などである。

解乳化により分離する油分量の測定 乳化すり身は−30℃で2ヶ月間貯蔵した後，密封状態のまま冷水（10℃以下）で4時間解凍し，遊離した油分量を以下の方法で測定した。すなわち，解凍した乳化すり身を予め精秤した濾紙〔No. 3，東洋濾紙㈱社製〕上に数分間放置して乳化すり身から遊離する油分および水分からなる液体部分を濾紙に吸収させた。次いでこれを30℃で4時間通風乾燥した後，濾紙の重量増加量を乳化すり身から遊離した粗離油量とした。さらに乾燥濾紙からヘキサンで油分のみを抽出し溶媒を気化させて除いた後の残さ

Table 1. Preventive effect of polyols against demulsification of emulsified surimi by frozen storage

Polyols	Preventive effect of polyols on demulsification by frozen storage		Molecular weight (Average value)	Number of-OH groups of polyols (Average value)
	K(mol^{-1})	K'(%$^{-1}$)		
Glucose	1.14	0.06	180	5
Sorbitol	1.67	0.09	182	6
Sucrose	2.14	0.06	342	8
Maltitol	2.34	0.07	344	9
PO-300*1(HSH-B*2)	2.94	0.06	(461)	(11.7)
Triorich*1(HSH-L*3)	3.51	0.06	(541)	(13.2)
PO-20*1(HSH-L*3)	8.89	0.05	(1541)	(31.5)
PO-10*1(HSH-B*2)	16.45	0.06	(2914)	(56.6)

From the slope of linear relation shown in Fig. 2, the preventive effect of polyols against demulsification of emulsified surimi during frozen storage was evaluated as K (mol^{-1}) or K' (%$^{-1}$). $K = \log (A_0/A_S)$/polyol added (mol) and $K' = \log (A_0/A_S)$/polyol added (%), where A_0 and A_S are the logarithmic values of released amounts of lipid from emulsified surimi after the frozen storage in the presence of each 1 mol (for K) or 1% (for K') of polyol per kg of emulsified surimi.

*1 Commercial name of products

*2 (HSH-B), Hydrogenated starch hydrolysate, branched

*3 (HSH-L), Hydrogenated starch hydrolysate, linear

*2,3 HSH-B, HSH-L are expressed as HBO and HLO, respectively[8].

NII-Electronic Library Service

The Japanese Society of Fisheries Science

れた成分重量を離油量とした。なお供試量が少ないときは，油分を抽出したヘキサンを一定容量とし，魚油にあらかじめ添加した色素の最大吸収波長（500 nm）における吸光値から離油量を求めた。

結果および考察

凍結貯蔵中に起こる乳化すり身の解乳化　Fig. 1は，上記方法で凍結貯蔵した時の，乳化すり身の解乳化度合いとそれに対するソルビトールの抑制効果を検討した結果である。−30℃で2ヶ月貯蔵した乳化すり身から遊離する粗離油量および離油量はコントロールで100 g当り約1.2 gおよび0.9 gであるのに対して，3–12%のソルビトール添加で濃度依存的にいずれも大きく減少し，さらにこれらの値の対数値（y）とソルビトール添加量（x）との間に高い負の相関が認められた。すなわち，粗離油量の場合には$y=-7.7x-1.92$で相関係数（r）が−0.996，また離油量の場合には$y=-9.5x-2.01$でrが−0.996の関係であった。粗離油量と離油量の差は乳化すり身100 g当り0.3 gであるが，これは添加した糖類のほか，原料魚肉中に含まれているアミノ酸などのエキス成分や塩類などであると推定される。またソルビトールの抑制効果は離油量に比べて粗離油量でやや強いものの，その差は極めて小かった（0.08−0.25 g/100 g）ため，乳化すり身の解乳化抑制効果の評価尺度として，便宜的に粗離油量のみを用いても差し支えないものと判断した。この結果から関係直線の勾配（Kとする）は，凍結貯蔵中におけるポリオール類の乳化すり身の解乳化抑制効果を表している。

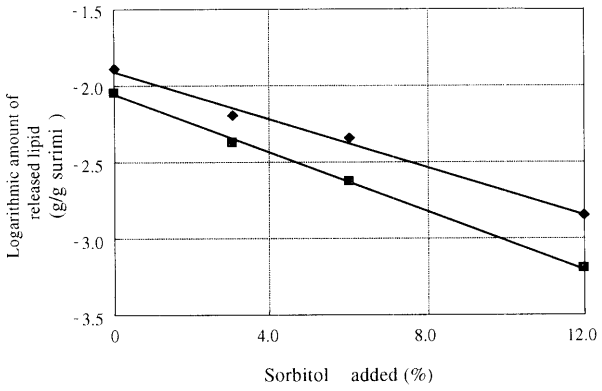

Fig. 1. Relation between logarithmic value of amount of lipid released from emulsified surimi by frozen storage and sorbitol concentration. The frozen surimi containing 30% sardine oil was prepared from walleye pollack through emulsification with the aid of strong mechanical stirring, which was named "emulsified surimi". To the emulsified surimi 0–12% sorbitol was mixed and subjected to storage at −30℃ for 2 months. The emulsified surimi was thawed at 10℃ for 4 hours, and the amount of fluid released from the surimi was collected by absorption into a filter paper and the weight after drying was measured (termed "released crude lipid"). The obtained fluid was then mixed with hexane to extract the pure lipid portion. The pure lipid was measured by weight after evaporation of the solvent (termed "released pure lipid"). ◆, released crude lipid; ■, released pure lipid (called "released pure lipid").

各種ポリオールによる凍結貯蔵中の乳化すり身の解乳化に対する抑制効果の比較　各種のポリオールを0–12%添加し，凍結貯蔵中の乳化すり身の解乳化に対する抑制効果を検討した。解凍時の粗離油量の対数値とポリオール濃度との関係をFig. 2に示した。ここには図示しないが，乳化すり身重量に対する各種のポリオールの添加濃度（%）と粗離油量との関係直線は，ポリオールの分子量（または平均分子量）に関係なくほぼ近似しており，その勾配は0.05–0.09であった。次にポリオールの添加濃度をモル濃度に換算し，ポリオールを添加しないコントロールの粗離油量に対する相対値（%）で表すと，その対数値との間には負の相関が認められ，また関係直線の勾配は分子量（または平均分子量）に依存的であることがわかった。そこで，直線の勾配とポリオールの分子量（または平均分子量），およびポリオール1分子中の-OH基数の関係をTable 1に示した。直線の勾配で比較すると，1モル当りの解乳化に対する抑制効果はソルビトールに比べ，還元澱粉糖化物（PO–10）では

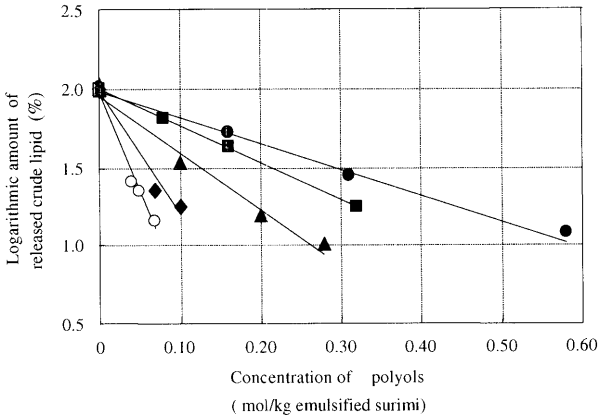

Fig. 2. Logarithmic plot of amount of crude lipid released from emulsified surimi by frozen storage as a function of concentration of various polyols added. The preparation and the storage of emulsified surimi were made in the same manner as in Fig. 1, except that various polyols were added. The amount of released crude lipid was plotted taking the value in the surimi without addition of polyols. ●, Sorbitol; ■, Maltitol; ▲, Hydrogenated starch hydrolysate (Triorich) having average molecular weight of 541; ◆, Hydrogenated starch hydrolysate (PO–20) having average molecular weight of 1541; ○, Hydrogenated starch hydrolysate (PO–10) having average molecular weight of 2914.

NII-Electronic Library Service

The Japanese Society of Fisheries Science

ほ10倍に相当することになる。なおここには示さないが，離油量とポリオール濃度との関係も，粗離油量の場合と全く同じ傾向の結果が得られた。すなわち，離油量とポリオール濃度の間には強い負の相関が成立し，その関係直線の勾配はFig. 1と同様に，いずれのポリオールにおいても，粗離油量を尺度とした時よりも僅かに大きかったが，分子量に依存的であることに変わりはなかった。なお，同条件下で3週間貯蔵した乳化すり身についても，Fig. 2と同様の結果が得られた。

市販の冷凍すり身を原料とすればより簡便に乳化すり身の調製が可能である。そこで既に糖質（4％スクロースと4％ソルビトール）が含まれている冷凍すり身を解凍し，Fig. 1に示した実験条件とほぼ同一になるように水を添加してタンパク質濃度を調整した後，魚油を混合・撹拌し乳化させ，さらに0-3％のソルビトールを追加して再び凍結した。その後解凍して粗離油量を測定し，糖質濃度（％）との関係をFig. 3に示した。原料である冷凍すり身には既に糖質が含まれているが（原料すり身中には8％であるが，水分調整により5％），添加した魚油の乳化状態を保持するには不十分で，凍結（1日）後の粗離油量および離油量は1.60 gおよび0.97 g/100 g乳化すり身であった。これに対して，3.0％のソルビトールの追加によりいずれの値も0.5 g/100 g以下にまで低下し，事実上乳化が完全に安定化した製品となった。この時ソルビトールの最終濃度はほぼ10％であり，これはFig. 1の結果ともほぼ合致している。

またソルビトール以外の糖質〔グルコース，スクロース，マルチトール，還元澱粉糖化物類（トリオリッチ，PO-20, PO-10)〕についても同様に市販の冷凍すり身に添加し，凍結（1日）したときの解乳化に対する抑制効果を検討した。その結果，Fig. 2とほぼ同じ傾向の結果が得られ，分子量（または平均分子量）に依存的に1モル/kg当りの解乳化に対する抑制効果が大きい傾向が認められた（結果はここに図示しない）。

ポリオール分子の-OH基数と解乳化の抑制効果との関係　乳化すり身の凍結貯蔵中の解乳化に対するポリオール類の抑制効果は，その分子量(または平均分子量)に依存的であることがわかったため，粗離油量の変化から求めた解乳化に対する抑制効果（y）とポリオール分子中の-OH基数（x）との関係をFig. 4に示した。これによると，両値の間には$y=0.29x-0.43$でrが0.990で示される高い正の相関が認められた。ポリオール類の-OH基数が魚類の筋原線維タンパク質の冷凍変性に対する保護効果に強く関わることは既に良く知られている。[9] また高濃度のポリオール類は，水相と油相との界面張力を低下させ，乳化を起こしやすくすることも既に報じられている。[10,11] さらに最近トレハロースやソルビトールのような糖質が水構造の安定化に由来する間接的な効果として水相と脂質間の界面面積を減少させ，タンパク質の変性に際してその内部に在る疎水性域が表面へ露出する際，抑制的に働くことも報告されている。[12] それゆえ，ポリオール分子中の-OH基数が乳化すり身の解乳化の抑制に強く関わっている事実についても同じような解釈が出来ると考えられる。

乳化すり身は強力な機械的撹拌力に依存して，多量の魚油を安定な状態で保有させるのに成功した製品であるが，さらに糖アルコールなどポリオールの添加により冷

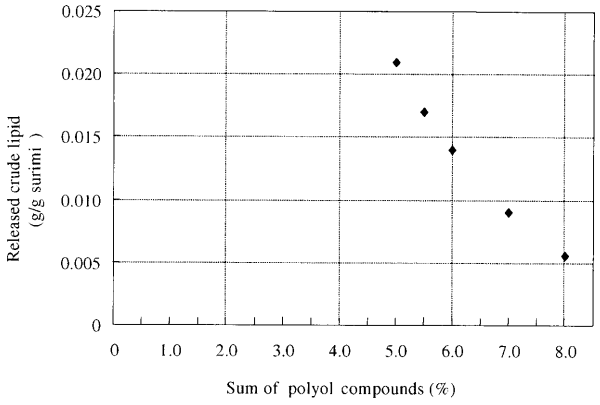

Fig. 3. Preventive effect of added sorbitol on crude lipid released from emulsified surimi made of frozen surimi during frozen storage. The emulsified surimi was prepared from ordinary frozen surimi (FA grade) in the same manner as in Fig. 1, except that 0-3% sorbitol was further added so that the sum of polyol compounds (sorbitol mixed with sucrose) reached up to 8 %. The frozen storage and the measurement of the amount of released crude lipid were made in the same manner as in Fig. 1.

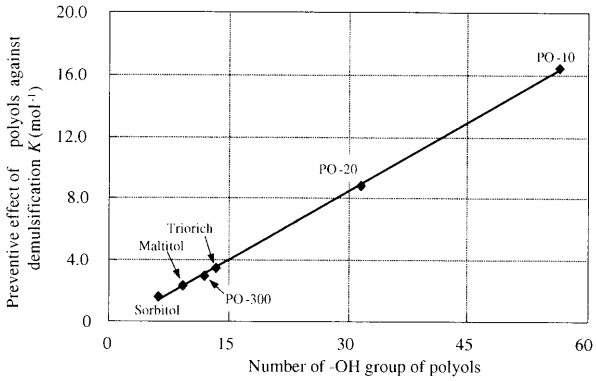

Fig. 4. Relationship between preventive effect of polyols against demulsification and molecular weight or number of -OH groups of their molecules. From the data shown in Table 1, the relationship between the K values and the molecular weight or number of -OH groups of molecules was drawn. The number of -OH groups of polyols is shown in Table 1.

NII-Electronic Library Service

The Japanese Society of Fisheries Science

凍耐性を付与し，長期にわたって魚油（高度不飽和脂肪酸）への抗酸化効果をも付与することを示唆する報告がある。[1,3] また動物性タンパク質の加工食品への中間的原料素材として極めて広い用途も期待できる。[5,6] 本乳化すり身をねり製品様の加工食品製造のための中間的原料素材として使用とする場合，すでに原料中で油脂が十分に乳化されているため，冷凍すり身など他の副材料と混合したり，塩ずりする際に通常の穏和な撹拌で済むことは，利便性の面でも高く評価できる。

魚油を含むすり身素材から調製されるねり製品様の加工食品に関して，そのゲル物性や含有する魚油の安定性等について検討した例もあるが，本研究で調製した乳化すり身のゲル形成能についても詳細に検討したので，その結果は次報で紹介する。なお，岡崎は乳化すり身中の魚油の安定性をより高め，かつ乳化容量を向上させるため，乳タンパクのような水溶性タンパク質を混用する手段をとっている。すなわち，解凍したスケトウダラの冷凍すり身に30％の水溶性タンパク質を添加混合し，これに80％のイワシ油などを撹拌・混合し，これに0–10％のポリオール類を分散させて7日間凍結貯蔵した後，解乳化を色調変化から検討した。[4] この研究は本実験とは，供試乳化すり身の組成や貯蔵期間が異なり，かつ色調変化の目視による判定法であるため，厳密な意味で比較できない。しかし同じ貯蔵温度下の効果を比較すると，解乳化に対するポリオールの抑制効果は，単糖および二糖相当のポリオール間ではその差は極めて小さいこと，強い方からソルビトール＞マルチトール＞ラクチトールの順になることは，本実験結果と合致している。

謝　辞

本研究を実施するに当り，多大なるご協力を賜った阿部洋一博士（阿部十朗商店，網走市），また論文の作成に当たってご協力を頂いた元東和化成工業㈱，食材開発研究センター顧問，新井健一博士に深謝致します。

文　献

1) 石川　哲，角　勇悦，伊藤良博，植木龍夫．組織化（ゲル化）中の魚肉における脂質と魚肉タンパクの相互作用．平成3年度水産物健康性機能有効利用開発事業研究成果の概要，（水産庁）青森県水産物加工研究所，青森．1992; 364–379.
2) 石川　哲，中谷　肇，伊藤良博．高速撹拌による脂質と魚肉の組織化．平成4年度水産物健康性機能有効利用開発事業研究成果の概要，（水産庁）青森県水産物加工研究所，青森．1993; 45–56.
3) 石川　哲，中谷　肇，伊藤良博，宮木　博．高速撹拌による脂質と魚肉の組織化．平成5年度水産物健康性機能有効利用開発事業研究成果の概要，（水産庁）青森県水産物加工研究所，青森．1994; 52–60.
4) 岡崎惠美子．高速攪拌による魚肉すり身中の魚油の微粒化と加熱ゲル形成能の向上．日水誌 2002; **68**: 547–553.
5) 岡崎惠美子．水産物の健康性機能とその利用，中間素材の開発．日水誌 1997; **66**: 143–144.
6) 嶌本淳司，上村信夫，山田　悟，高木　毅，鈴木晶子．機能栄養を高めるためのすり身型中間素材の開発．平成8年度機能栄養マニュアル化基礎調査事業研究成果の概要，静岡県水産試験場，1996; 165–177.
7) Marshall WH, Dustan TR, Carpenter ZL, Smith GC. A Simple Method for Emulsion End-Point Determinations. *J. Food Sci*. 1975; **40**, 896–897.
8) 形浦宏一，木内秀和，金子由公，畑山静夫，南部正一．日水誌 2000; **66**: 454–461.
9) 松本行司，大泉　徹，新井健一．コイ筋原線維タンパク質の冷凍変性に及ぼす保護効果．日水誌 1985; **51**: 819–833.
10) 渡辺隆夫．食品の乳化．「食品開発と界面活性剤―その基礎と応用―」光琳，東京．1990; 103–110.
11) 日高　徹．加工油脂．「食品用乳化剤第2版」幸書房，東京．1987; 203.
12) 高橋　浩．糖および糖アルコールとリン脂質の相互作用．日本膜学会膜学研究奨励賞受賞論文 *MEMBRANE* 1999; **24**: 207–214.

NII-Electronic Library Service