カマボコの足に及ぼすラクトン類の影響

竹田隆昌*・大江経三郎*・岩田和士*

アラビノ- γ -ラクトン (AGL) やグルコノ- σ -ラクトン (GDL) を使うと、水産ねり製品の足を低下させることなくその pH を低下しうること¹⁾、ラクトンを用いて酸性化すると魚肉ソーセージの貯蔵性を高めうること²⁾を、岡田らはすでに報告している。また上岡ら³⁾はラクトンを用いてカマボコの肉の pH を 5.8~6.1 に調節するとソルビン酸カリウムの防腐効果を強め、その貯蔵性を改善できることを見ている。

これらの実験結果から、ねり製品の pH を 6.0 以下に下げればその貯蔵性を著しく改善しうると考えられる。しかしながらこれらラクトンは水溶液にした場合、加水分解して徐々にアルドン酸に変わるためラクトンを加えたすり身を加熱前に長時間放置すると、すり身の pH が低下し、カマボコの足がおちることは十分に考えられる。しかしカマボコ工場では作業の都合上すり身を数時間放置することも珍らしくはない。またカマボコの足の補強方法としてすり身を放置していったんゲル化させてから加熱する坐り法、40~50°C で予備加熱を行なう 2 段加熱法などを利用する場合、これらクラトンの加水分解がかなり影響を及ぼすことが予想される。AGL および GDL を用いてこれらの点について検討を行なったので報告する。

実験方法

1. 試料および調製方法

(1) 原料

最近ねり製品原料として広く使用されているスケソウダラの冷凍すり身を使用した。

(2) 試料の調整

冷凍スケソウダラ加塩すり身を 5~6°C の室温に庖丁で切れる程度の堅さになるまで放置解凍し、5 mm 目のチョッパーを通して細碎し、これに 5% のジャガイモ澱粉、5% の冷水を加えて 15 分間小型擂潰機ですりつぶした。ラクトンのみを用いて pH を調節するとラクトン

の使用量が多くなり、酸味を感じさせたりコストの面で実用上問題があると思われるので、pH 調節にはあらかじめすり身に塩酸あるいは酸性ピロリン酸ナトリウムを加えて適当な pH まで低下させ、さらに 0.3~0.5% のラクトンを加えて調節する方法をとった。このように調節したすり身は塩化ビニリデンケーシング (直径 3 cm) につめ、85~90°C、60 分間熱湯に浸漬して試料を調製した。

(3) 2 段加熱法

ケーシングにつめたすり身を 1 段加熱として 40°C あるいは 50°C の湯のなかに 30 分間浸漬し、ついで 2 段目加熱として 85~90°C の熱湯に 30 分間浸漬した。

(4) 坐り法

坐り法はケーシングにつめたすり身を 5°C の冷蔵庫中に約 20 時間放置後 85~90°C、60 分間加熱した。

2. 測定方法

(1) 足の強さの判定

1 晩放置して得られたゼリーの性状を、官能的に検査するとともにゼリー強度、圧出水分量、屈折破などの物理的性質を測定して足の強さを判定した。

i) ゼリー強度

岡田式ゼリー強度計を用いた。すなわち試料表面を破るのに要する荷重の大きさをゼリー強度として求めるが、すり身の pH が低下した場合得られるカマボコでは、もろく足の弱い製品であるにもかかわらず、得られたゼリー強度の値は大きくそのまま用いて比較することが困難なため、本実験では補助的に用いた。

ii) 圧出水分量

試料の薄片 (直径 2 cm×厚さ 0.2 cm) を 4 枚の東洋汙紙 No. 4 の間にはさみ、圧搾機で 10 kg/cm²、20 秒間加圧、加圧前後の試料の重量差から圧出された水分量を求め、始めの試料重量に対する%で表わした。

iii) 屈折破の測定

試料の薄片 (直径 3 cm×厚さ 0.5 cm) の両端を軽くさ

* 富士薬品工業株式会社 (富山県高岡市羽広 233)

Effect of Lactones on Elastic Property of Fish Meat Jelly (Kamaboko). By RYUSHO TAKEDA, KEIZABURO OUE and KAZUSHI IWATA.

さえ、これを折り曲げた際のき裂の生じ具合を定性的に判断し、もろさの目安とした。折り曲げたとき、き裂の生じないもの(－)、容易に割れるものを(＋)で表わした。

(2) 試料の pH 測定

ベックマン G 型 pH メーターの外部電極をすり身の場合は直接つきさし、また加熱肉の場合は新しく切断した肉面に接触させ測定した。

実験結果および考察

1. 放置すり身中のラクトンの加水分解と製品への影響

原料スケソウダラの冷凍すり身の pH は 6.8 付近であった。これに 1N 塩酸を加えて pH 6.1 付近に下げたからすり身を調製し、これを 3 分してひとつを対照すり身とし、他のものはそれぞれ AGL, GDL をそれぞれ 0.5% 添加した。これら試料すり身を 20°C の室温に 3 時間放置し、その間 30 分ごとに pH を測定するとともに、その 1 部をとってケーシングにつめ、加熱してカマボコを調製し、その性状を調べた。なお 3 時間放置したすり身の 1 部はさらに 5°C で 17 時間放置後同様に pH を測定し、カマボコを調製した。

(1) pH

第 1 図に示されるように AGL を添加したすり身の

第 1 図 ラクトン添加すり身の pH の時間的変化と加熱肉の pH

pH は無添加のそれと変わらず、20 時間放置後も 6.1 付近の pH を示しほとんど変化しない。これに反して GDL を添加したすり身は、放置時間が長くなるにつれて pH が次第に低下し、30 分後では pH 0.16 単位、3 時間後で pH 0.36 単位低下し pH 5.72 となった。さらに 5°C で 17 時間放置したものでは pH 5.52 となり 0.56 単位も低下した。これに対して加熱して得られたカマボコの pH は放置時間の影響はみられず、対照のラクトン無添加のすり身から得られるカマボコは pH 約 6.5 であり、ラクトン添加したものはいずれも約 5.8 の pH を示しており、この実験では 0.5% のラクトン添加によりカマボコの pH を約 0.7 単位低下させることができた。

(2) ねり製品の性状

ラクトン無添加の対照試料では、すり身を 20°C、3 時間放置してから調製しても、しなやかな弾力のあるカマボコができ、第 1 表のように薄片を折りまげてもしき裂ができない、すなわち屈折破(－)であるが、さらに 5°C で 17 時間放置してからではもろい製品になってしまい屈折破も(＋)となった。これに対して GDL を添加したすり身は 30 分間放置したのちに調製したカマボコでも、その薄片を折りまげた場合にき裂を生じ(屈折破＋)、弾力の弱い堅い食感のものとなり、1.5 時間放置した場合には、しなやかさがまったくなく、薄片を折りまげた場合に 2 つに割れる(屈折破＋)堅いものとなり、市販できるような製品は得られなかった。このようにすり身を放置した場合に得られるカマボコの弾力が低下する現象は、AGL の場合にも認められたが、しなやかさを失なって屈折破(＋)程度になるのは 2～2.5 時間放置後であり、商品価値の失なわれるような品質の低下は 3 時間放置によってみられた。官能的検査でみられるような結果は第 2 図の圧出水分量の測定結果にもはっきり現われた。すなわち無添加、AGL 添加、GDL 添加各 3 者のカマボコにはっきりした差があり、とくに GDL を添加したカマボコではすり身を即時加熱した場合でも圧出水分量が多く、また 30 分間放置では圧出水分量は約 40% とま

第 1 表 ラクトン添加後放置時間による屈折破と分離水の変化

放 置 時 間	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	20
無 添 加	—	—	—	—	—	—	—	++
AGL 添 加	—	—	—	—	±	±	++	++
GDL “	—	+	+	++	++	++	++(0.2)	++(1.7)

注：() 内の数値が分離水で加熱した際、肉とケーシングの間に分離した水分量を始めの重量に対する%で表わした。

第2図 ラクトン添加カマボコの放置時間による保水性の変化

し、3時間放置した場合にはケーシングと肉との間に水が分離するようになった。すなわちすり身の pH が 6.1 付近である本実験結果に限れば GDL を 0.5% 加えると、添加してからすぐに加熱操作にうつる場合には、ねり製品の足をほとんど低下させることはないが、30 分間という短時間放置でも、すり身の pH が低下し足に悪影響を与える。しかし AGL の場合では 20°C で放置時間 1.5～2 時間以内ならば、足が大きく低下する危険はない。本実験でラクトン添加したすり身を放置すると、製品の足が低下することが明らかになったが、この原因としては、(1) すりつぶし、(2) すり身の pH が低下したための影響の 2 つを考えねばならない。加熱前にすり身を放置しておくでゲル化する。すなわち坐りが起きることはよく知られており、坐った肉をそのまま加熱すれば得られるカマボコは弾力が増強されるが、これを再びすりつぶして加熱すると足はまったく失われてしまうからである。右田ら⁴⁾はアジ肉に 0.5 M の硝酸塩、塩化物などを加えた場合、pH 6～7 では pH が高いほど肉の坐りは早くおき、かつ坐った肉のゼリー強度が高くなることを明らかにしている。したがってすり身の pH を低下させる GDL によって坐りが促進され、再すりつぶしの悪影響が強く現われるとは考えにくい。30 分間放置により足が低下するのは、放置中生じたグルコン酸のためにすり身の pH が低下し、肉蛋白質の水和性が低下したためと考えられる。また AGL の場合すり身の pH はほとんど変化しないにもかかわらず、2～2.5 時間の放置でかなり足が低下した。この場合には再すりつぶしおよびすり身放置中にわずかではあるが pH が低下したことの 2 つの影響が現れたと考えられる。

2. 坐りによる弾力増強法を利用する際のラクトン添加の影響

塩ずりしたすり身を板にもりつけたり、ケーシングにつめるなど整形したのち、これを放置して坐りを起こさせ、そのまま加熱して製品の弾力を強くする坐り法は最近新潟はじめ各地のカマボコ業者が盛んに応用している。このようにすり身をいったん整形しそのまま加熱する際に、ラクトンを添加した場合にどのような影響があるかを検討した。

冷凍スケソウダラ加塩すり身の細碎肉に対して、酸性ピロリン酸ナトリウムを加えて pH 6.5 付近のすり身を調製、これを 3 分し、ひとつを対照すり身とし、他のものはそれぞれ AGL, GDL をおのおの 0.3% 添加した。これら試料をさらに 2 分して、

① 1. の場合と同様に 20°C の室温に 3 時間放置後、さらに 5°C で 17 時間放置しその間の pH の変化を測定するとともに、そのすり身の一部をとり再すりつぶし後ケーシングにつめてカマボコを調整し、その性状を調べた。

② ラクトンをおのおの 0.3% 添加して、すりあがったすり身を即時ケーシングにつめ①の場合と同じ条件で放置し、一定時間後にそのまま加熱し、得られたカマボコの性状を調べた。

(1) pH

第3図で明かなように 1. の実験の場合と同様に、AGL を添加したすり身の pH は無添加のそれとほとんど変わらず非常に安定であったが、GDL を添加したすり身は添加直後でも、すでに pH 約 0.2 単位の低下をきたし、3 時間後では pH 0.39 単位低下して pH 6.11 となり、さらに 5°C、17 時間放置したものでは pH 6.07 となり pH 0.43 単位の低下がみられた。

(2) ねり製品の性状

i) すり身を放置後再すりつぶしする場合

第2表で明かなように加熱して得られたカマボコは、1. の場合と同じような傾向を示した。すなわち無添

第3図 ラクトン添加すり身の pH の時間的变化と加熱肉の pH

第2表 ラクトン添加後放置時間による屈折破と足の変化

放 置 時 間				0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	20
屈折破	無	添	加	—	—	—	—	—	—	— $\sim$ ±	+
	AGL	添	加	—	—	—	—	—	—	± $\sim$ +	+ $\sim$ ++
	GDL		//	—	—	—	—	+	++	++	++
足	無	添	加	7	7	6.5 $\sim$ 7	6.5 $\sim$ 7	6.5	6.5	5	4
	AGL	添	加	7	7	6.5 $\sim$ 7	6.5 $\sim$ 7	6.5	6.5	4 $\sim$ 4.5	3.5
	GDL		//	6.5 $\sim$ 7	6 $\sim$ 6.5	6	5 $\sim$ 5.5	4	3.5	3	2

加の対照試料では、すり身を20°Cで2.5時間放置してから調製したものは、10点を最高とする官能検査による足の判定によっても6.5点と高い、すなわち弾力のある屈折破(—)のカマボコが得られた。これはまたAGLを添加したすり身から調製したもので、2.5時間の放置ではほぼ同程度のしなやかな弾力のあるカマボコが得られた。これに対してGDLを添加したものでは、すり身の放置時間が1時間までのものからは、足の官能検査の評点は6点で屈折破(—)のカマボコが得られた。しかし20°C・3時間、さらに5°Cで17時間放置すると無添加のすり身からも、ラクトン添加すり身からも商品価値のあるようなカマボコは得られなかった。とくにGDLを添加したカマボコは、その足は2点とまったく弾力のないものもろいものが得られた。このような結果は第4図の

第4図 ラクトン添加カマボコの放置時間による保水性の変化

圧出水分量の測定結果にもはっきりと現われた。

ii) 放置したすり身をそのまま加熱する場合(坐り法)すり身を調製後ただちにケーシングにつめ、そのままの形で20°Cに放置し、一定時間経過後に加熱した場合のカマボコの屈折破と足の強さを第3表に示した。一般にケーシングにつめた形で放置したものは、AGL添加、GDL添加カマボコとも、放置による足の低下は前述の再すりつぶしの場合ほど大きくなく、GDLの場合、20時間放置した場合にも得られたカマボコでは、足の官能検査評点は5.5点で著しい足の低下は認められなかった。第5図の圧出水分量の測定結果でも明らかに、放置時間による影響はほとんど見られなかった。しかしながら添加ラクトンの種類の差はつねに認められ、GDL

第5図 ラクトン添加カマボコの放置時間による保水性の変化(坐りによる弾力増強法)

第3表 坐りによる弾力増強法を利用したカマボコの放置時間による屈折破と足の変化

放 置 時 間				0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	20
屈折破	無	添	加	—	—	—	—	—	—	—	—
	AGL	添	加	—	—	—	—	—	—	—	—
	GDL		//	—	—	—	—	—	—	—	±
足	無	添	加	7	7	7	7	7	7	7	7.5 $\sim$ 8
	AGL	添	加	7	7	7	7	7	6.5 $\sim$ 7	6.5	6.5 $\sim$ 7
	GDL		//	6.5 $\sim$ 7	6.5	6.5	5 $\sim$ 5.5	5 $\sim$ 5.5	5 $\sim$ 5.5	5.5 $\sim$ 6	5.5 $\sim$ 6

第4表 2段加熱法による足の増強効果に対するラクトンの影響

加熱方法		すり身 の pH	製品 の pH	ゼリー 強度	圧出 水分	屈折破	足
無添加	1 段加熱 (85°C)	6.61	6.78	300 g	39.5%	—	6
	2 段加熱 (40~85°C)		〃	360	36.0	—	7.5~8
	〃 (50~85°C)		〃	300	36.5	—	6.5~7
	坐り (5°C, 20時間) 後加熱		〃	376	35.2	—	8
AGL-0.5% 添加	1 段加熱 (85°C)	6.61	5.80	408	50.3	—	5 ~5.5
	2 段加熱 (40~85°C)		〃	437	43.7	—	7
	〃 (50~85°C)		5.79	329	48.6	—	5 ~5.5
GDL-0.5% 添加	1 段加熱 (85°C)	6.37	5.72	274	55.8	+	4 ~4.5
	2 段加熱 (40~85°C)		〃	368	56.5	±	4.5~5
	〃 (50~85°C)		5.71	287	56.9	+	4

を添加したものは他のものに比べてその量が多く、官能検査の結果と一致した。なお上岡⁸⁾は GDL を添加したすり身を板付け、整形し 20°C で 1 時間放置した場合にカマボコの足は低下しないことを見ているが、これは本実験結果とも一致している。しかし放置したすり身を再すりつぶしすれば足の低下がおきことは論をまたない。すなわち整形したすり身をそのままの形で放置して坐りを起こさせ、これを加熱してカマボコの足を増強する坐り法は、ラクトンを添加する場合にも十分利用できるという。またすり身に直接酸を加えてすりつぶすのではなく、本実験のように GDL がすり身中で徐々に加水分解して酸が生成する場合には、カマボコの弾力が低下しないことは非常に興味ある現象といえよう。

3. 2 段加熱法によるカマボコの足の増強効果に対するラクトンの影響

冷凍スケソウダラ加塩すり身の細碎肉を約 15 分間すりつぶし、さらに AGL, GDL をおのおの 0.5% 加えて 5 分間すりつぶし後即時ケーシングにつめ、第 4 表に示したような条件で加熱を行なってカマボコを調製し、その性状を調べた。岡田⁵⁾はグチ、エソなどを使って加熱温度と足の関係を明らかにし、さらに 2 段加熱法によるカマボコの足の増強方法を提案している。すなわちあらかじめ 40~50°C の低温で予備加熱を行ない、さらに殺菌の目的で 70°C 以上に加熱する 2 段加熱法を利用すると、足の著しい増強効果が認められる。

スケソウダラ冷凍すり身の場合も 2 段加熱法が、足の増強法として有効であることは第 4 表の実験結果からも明らかである。すなわち 1 段目の加熱温度が 40°C の場合は、最初から 85°C で加熱した場合 (足の官能検査評価点 6 点) よりも足の強い (8 点) 製品が得られ、1 段目の加熱温度が 50°C の場合は 7 点でやや効果はおちるが、

一応の効果が認められた。さてラクトンを添加したすり身にこの 2 段加熱法を適用した場合には、AGL を添加したものは無添加のものと同様に 1 段目加熱温度が 40°C の場合にかかなりの足の増強が認められたが、予備加熱が 50°C の場合ではほとんど効果はなかった。いっぽう GDL を添加した場合は全般に足の弱いカマボコが得られ、2 段加熱法を適用しても足の増強効果は認められず、50°C 加熱では足が低下する傾向すらみられた。これは最初からすり身の pH が低く、また 1 段目の加熱でさらに酸性化するためであろう。すなわち本実験結果によれば、2 段加熱法の適用は GDL を添加する場合には危険であり、AGL を添加する場合は加熱温度を適当に選択することによってかなりの効果が期待し得る。

要 約

カマボコにラクトンを添加して加熱肉の pH を 6 以下にする場合、ラクトン添加後の放置時間および放置方法がカマボコの足にいかなる影響を与えるか、またカマボコの足の補強方法として用いられている坐り法あるいは 2 段加熱法などをラクトンを添加したカマボコに、どの程度適用し得るかをアラボノ- γ -ラクトン、グルコノ- δ -ラクトンを用いて比較検討した。

(1) ラクトン添加前のすり身の pH が 6.1 付近でラクトン添加量が 0.5% の場合、アラボノ- γ -ラクトンを添加したすり身を、20°C で 2~2.5 時間放置してから整形した場合には、カマボコの足の著しい低下は認められなかったのに反し、グルコノ- δ -ラクトンを添加したものは 30 分間の放置で足の低下をきたす。

(2) ラクトン添加前の pH が 6.5 付近のすり身にラクトン 0.3% を添加し、これを整形したのち再すりつぶしを行なわず加熱する場合には、グルコノ- δ -ラク

ンを添加したカマボコでも放置時間による足の著しい低下はみられなかった。なおアラボノール-ラク톤を添加したカマボコは無添加のカマボコと同程度に、坐りによる足の増強効果が認められ、放置時間に伴う足の低下はなかった。

(3) ラク톤を添加したすり身を2段加熱した場合、1段目40°Cの加熱ではアラボノール-ラク톤を添加したカマボコでは、かなり足の増強効果が認められたが、グルコノール-ラク톤を添加したカマボコではほとんどその効果が認められなかった。

本研究を行なうに当たり終始御指導を賜った東海区水産研究所岡田稔博士に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 岡田 稔・小森一郎：東海水産研，**41**, 79 (1965).
- 2) 岡田 稔・武居久弥：日水産，**31**, 628 (1965).
- 3) 上岡康達・岡 弘康・末光栄充・愛媛総指業績，**23**, 36 (1965).
- 4) 右田正男・岡田 稔：日水産，**20**, 213 (1964).
- 5) 岡田 稔：東海水産研，**31**, 89 (1963).

(1965年11月22日受理)

魚肉ソーセージに対するフリルフラマイドおよびソルビン

酸の防腐効果に及ぼすラクトン添加の影響*

岡田 稔**・横関源延**・高畑京二***

さきに筆者らの1人はアラボノール-ラクトンやグルコノール-ラクトンのようなアルドンの分子内エステルであるラクトンを使用すれば、ねり製品の弾力をそこなうことなしにそのpHを低下しうることを明らかにし¹⁾、さらにこのようなラクトンを用いてpHを低下させると魚肉ソーセージの貯蔵性を著しく改善しうることを見た²⁾。魚肉ソーセージの防腐剤として長らく使用されてきたニトロフラゾンおよびニトロフリルアクリル酸アミドは1965年7月よりその使用が禁止され、新しく2-(2-フリル) 3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリル酸アミド(フリルフラマイド)が許可になった。このため前回では検討を行なわなかったフリルフラマイドを使用した場合の魚肉ソーセージの貯蔵性に対するラクトン添加の影響についてあらためて検討を行なった。その結果フリルフラマイドの魚肉ソーセージに対する防腐効果も、ラク톤を添加して製品のpHを低下させることによって増大することが確かめられ、さらにこの際ソルビン酸を併用すると魚肉ソーセージの貯蔵性は著しく改善されることが明らかになった。

実 験 方 法

1. 試料魚肉ソーセージの調製

一般市販品の製造に準じて主原料としてはメバチマダロ、メジロザメ、スケソウ冷凍すり身、ホッケ冷凍すり身、鯨赤肉を混合使用した。なお鯨肉は脱血後亜硝酸ナトリウム、エリソルビン酸ナトリウム、食塩を加えて

第1表 防腐剤およびALの配合割合

試料番号	FF (ppm)	So-A (%)	AL (%)
A {	1 20	—	—
	2 20	—	0.35
	3 20	0.1	0.35
B {	4 10	—	—
	5 10	—	0.35
	6 10	0.1	0.35
C {	7 6.7	—	—
	8 6.7	—	0.35
	9 6.7	0.1	0.35

* 東海区水産研究所業績 B 436号

** 東海区水産研究所 (東京都中央区勝どき 5-5-1)

*** 林兼水産工業株式会社 (東京都大田区大森町)

Influence of Acidification by the Addition of Lactones on the Preservative Effects of Furfurylformamide and Sorbic Acid for Fish Sausage. By MINORU OKADA, MOTONOBU YOKOSEKI and KYOJI TAKAHATA.