魚肉ねり製品に対する磷酸塩類の研究—II*

ピロ磷酸ソーダ, トリポリ磷酸ソーダおよび
これら混合塩のかまぼこに対する足補強効果

岡村 一 弘 松田敏生・横山理雄

(大阪市立衛生研究所)

(上野製菓株式会社研究室)

Studies on the Action of Phosphates on "Kamaboko" and
Fish Sausage Products—II.

Effects of Na-pyrophosphate, Na-tripolyphosphate and their Mixtures
upon the Jelly-Strength of "Kamaboko"

Kazuhiro OKAMURA, Tosio MATUDA and Mitio YOKOYAMA

In the previous paper¹⁾, it was shown from an organoleptic test that the Na-pyrophosphate (P·P·Na) and Na-tripolyphosphate (T·P·Na) were very effective in reinforcing the jelly-strength of "Kamaboko."

In this report, effects of these salts were appraised numerically by means of the SIMIDU-SIMIZU gelometer. From their saying, the breaking stress and breaking strain thus determined, the jelly-strength was calculated. The results were as follows:

1) The best effect in elevating the jelly-strength of "Kamaboko" was attained by the addition of 0.3% of Na-pyrophosphate or 0.1% of Na-tripolyphosphate, while 0.3% of Na-pyrophosphate was effective equally to 0.1% of Na-tripolyphosphate.

2) These phosphates and their mixtures were quite effective in elevating jelly-strength of "Kamaboko" which had been depressed as a result of large addition of starch.

3) Being used at 0.3% concentration, a salt mixture which is composed of Na-pyrophosphate and Na-tripolyphosphate in the ratio of 6:4 notably increased the jelly-strength as compared with the case of singular application of these salts.

緒 言

前報¹⁾において各種磷酸塩並びに有機酸塩 0.1~0.3% を魚肉摺身に添加してかまぼこを作り、ピロ磷酸ソーダとトリポリ磷酸ソーダはかまぼこの足を著しく補強することを知った。そこでこれら2種の塩を添加してかまぼこを作り、ピロ磷酸ソーダとトリポリ磷酸ソーダの足補強効果を志水・清水²⁾の足測定法によつて客観的かつ定量的に比較し、更にこれらの塩の経済的使用量を決めた。またかまぼこの澱粉添加量とこれらの塩類の足補強効果との関係並びにこれら2種の塩を混合適用するとき、足の補強効果がどのように変化するかを予試験的に調べた。

ヘキサメタ磷酸ソーダはI報¹⁾で足補強効果を持つことを述べたが、ピロ磷酸ソーダ、トリポリ磷酸ソーダに較べて効果がやや低く、その上潮解性のために実用上取り扱い難い欠点がある。従つてヘキサメタ磷酸塩は大抵カリ塩として使用されているが、カリ塩は高価で産業的な見地からは不利なので、本実験においてはヘキサメタ磷酸塩を使用しなかつた。

実 験

1) 実験材料はI報における同一の工場では、板付け前の摺身を2種類購入した。2種共、キグチ 20%,

1958年8月15日受理

* その大要は昭和33年4月3日、日本農学大会水産部会において発表・「魚肉ねり製品の足補強剤についての研究I~VI」という主題で発表したのが以後主題を本題のように改める。

クログチ 30%, ハモ 50% の混合魚肉で、この魚肉に対して一方は澱粉 22~25%, 他方には 12% がそれぞれ 2 倍量の水と共に添加された。両者とも食塩約 2%, フラスキン 50000 分の 1 添加されている。磷酸塩類としてトリポリ磷酸ソーダおよびピロ磷酸ソーダをそれぞれ 0.3%, およびトリポリ磷酸ソーダ (T·P·Na) とピロ磷酸ソーダ (P·P·Na) の 8:2, 6:4 の混合塩 0.3% 宛を用いた。塩類は摺身に粉末のまま添加し、よく“へら”でねり合わせて板付けし、蒸製後焼き上げてかまぼこにした。検体として各々添加塩別に 5 枚ずつのかまぼこを作った。かまぼこの製造にあたっては塩類添加のみ筆者等が行い、他の操作はすべて工場の熟練者に依頼した。足の測定には一昼夜放置したかまぼこを用い、清水氏考案の gelometer²⁾ によりかまぼこの破断応力 (F), 破断伸度 (L) を測定して足の強さ (X) を $X = 0.72F + 3.39L - 3.74$ の式により算定した。

2) 材料は 1) と同様、魚種はキグチ 30%, クログチ 30%, ハモ 40% で澱粉添加量は 15% である。この摺身にピロ磷酸ソーダおよびトリポリ磷酸ソーダをそれぞれ 0.1, 0.3, 0.5, 1.0% 添加してかまぼこを作り、トリポリ磷酸ソーダとピロ磷酸ソーダとを 8:2, 6:4, 4:6, 2:8 の割合に混和した混合塩をいずれも摺身に対して 0.3% 添加してかまぼこを作った。かまぼこはすべて 5 枚宛作り 1) と同一方法で足を測定した。

3) 2) と同一組成の魚肉に澱粉 25% 添加して作った摺身にトリポリ磷酸ソーダとピロ磷酸ソーダの等量の混合塩 0.3% を添加し、更にこれに水 5, 7, 10% ずつを加えてかまぼこを作り、1), 2) と同様の方法で足を測定した。これら 1), 2), 3) の実験に使用したピロ磷酸塩はすべて結晶水を含まない無水ピロ磷酸ソーダである。

実験結果および考察

Table 1, 2 から明らかなようにピロ磷酸ソーダ (P·P·Na) およびトリポリ磷酸ソーダ (T·P·Na) を添加したかまぼこの足はすべて無添加の対照に比し、著しく足が補強されている。Table 1, 3 の対照の足は

Table 1. Jelly-strength of phosphate-treated “Kamaboko”.

starch	Salt 0.3%	$F(\text{kg/cm}^2)$	$L(\Delta l/l_0)$	X
22%	control	0.708	0.760	-1.66
	Sodium tripolyphosphate	0.892	1.255	1.15
	Sodium pyrophosphate	0.741	1.370	1.44
	T·P·Na : P·P·Na* (8 : 2)	0.762	1.235	0.99
	T·P·Na : P·P·Na (6 : 4)	0.822	1.180	0.63
12%	control	0.705	1.195	0.56
	Sodium tripolyphosphate	0.661	1.265	1.03
	Sodium pyrophosphate	0.774	1.237	1.01
	T·P·Na : P·P·Na (8 : 2)	0.792	1.212	0.93
	T·P·Na : P·P·Na (6 : 4)	0.795	1.295	1.21

F : Breaking stress

L : Breaking strain

X : Jelly strength according to SIMIZU and SIMIDU' method

* T·P·Na: Sodium tripolyphosphate

P·P·Na: Sodium pyrophosphate

-1.66, -0.43 であり Table 2 の対照の足は -0.035 であつて、いずれも負の値となつてはいるが、前者は大阪市内において昭和 32 年 7 月市販の並の品であり、後者は市販の“並上”の品である。しかるに磷酸塩添加のものは P·P·Na 0.1% の場合を除くとすべて足の強さは 0.9~1.3 となつてはいる。従つてこれらの塩類がかまぼこの足補強にいかに効果があるか明らかである。

Table 2 によれば T·P·Na は 0.1% で十分に効果を発揮し 0.3, 0.5% と添加量を増加しても足は増大しないことが判る。また、P·P·Na は 0.1% では効果が少く 0.3% で最高に達し 0.5, 1.0% とそれ以上濃度が増加しても足は増大せず、かえつて低下することが判る。P·P·Na はアルカリ性が強く、0.3% 以上添加すれば pH が 7.56, 8.19 と余りに上昇するから pH の上

Table 2. Jelly-strength and pH value of phosphate-treated “Kamaboko”*

Salt	Salt concentration %	F (kg/cm ²)	L ($\Delta l/l_0$)	X	pH
control	—	0.520	0.98	-0.035	7.08
Sodium pyrophosphate	0.1	0.713	1.02	0.22	7.09
	0.3	0.809	1.34	1.41	7.33
	0.5	0.762	1.24	1.13	7.56
	1.0	0.795	1.33	1.36	8.19
Sodium tripolyphosphate	0.1	0.762	1.33	1.32	7.09
	0.3	0.731	1.34	1.33	7.13
	0.5	0.768	1.27	1.12	7.25
	1.0	0.736	1.35	1.35	7.70
T·P·Na : P·P·Na 8 : 2	0.3	0.736	1.22	0.94	7.20
T·P·Na : P·P·Na 6 : 4	0.3	0.757	1.24	0.98	7.20
T·P·Na : P·P·Na 4 : 6	0.3	0.774	1.56	2.40	7.10
T·P·Na : P·P·Na 2 : 8	0.3	0.710	1.28	1.12	7.20

* These Kamaboko contained 15% starch.

昇によつて足がかえつて低下するものと考えられる。

筆者等の実験においてはかまぼこの足は pH 7.3 までは pH の上昇によつて強められるが、pH 7.3 以上となると、もはや pH の上昇によつて強められず、かえつて足は低下させられるようである。本実験では夏期、一般の町工場において市販される材料をそのまま使用したため、製品の pH が初めから高く塩類無添加のものの pH が 6.9~7.1 であつた。従つて I 報において述べたように P·P·Na、T·P·Na 添加によつて足が補強されるのは pH の上昇によるよりもむしろその他の要因、例えば磷酸塩類特有の作用によるのであらうと考えられる。

また澱粉添加量 22%, 15%, 12% のかまぼこにおいては、対照の破断応力は 520~705 g/cm²、破断伸度は 0.76~1.19 でそれぞれさまざまであるが、P·P·Na または T·P·Na を添加すれば破断応力は 750 g/cm²、破断伸度は 1.25 となつてどのかまぼこもほぼ等しい値となるから足の値 X も対照の足の値の如何にかかわらず $X = 0.9 \sim 1.3$ となる。従つて対照の足の低いものほどこれらの塩添加によつて足の補強される割合が大きくなる。また逆にいえば、足が初めから強いものはさほど補強されないし、これらの塩添加によつても足は 1.4 以上にはならないことが判る。

Table 1 の澱粉量 22% と 12% の二つの対照はただ澱粉の添加量のみ異なり、魚種その他の条件は全く同一であり、また Table 2, 3 の対照も澱粉添加量のみ異なり、魚種、製造条件等全く同一のかまぼこであ

Table 3. Effects of added water on phosphate-treated “Kamaboko”*

% of water	F (kg/cm ²)	L ($\Delta l/l_0$)	X
control	0.510	0.87	-0.43
5	0.592	1.25	0.91
7	0.570	1.34	1.21
10	0.466	0.91	-0.33

* These Kamaboko contained 25% starch and were treated equally with 0.3% salt mixture consisting of Sodium tripolyphosphate and Sodium pyrophosphate.

る。これらを比較して見ると澱粉添加量が 12→22%, 15→25% と多くなれば澱粉量の増加に従って足の強さ X が 0.56→-1.66, 0.035→-0.43, と低下する。しかしこれらの破断応力(F)の値を見ると, F はいずれも澱粉添加によつて殆んど変化がない。志水・池内・清水³⁾, 志水・清水⁴⁾によれば澱粉はその倍量の水と加熱する時, 丁度かまぼこの固さのゼリーとなると。従つてこれらのかまぼこは澱粉添加に当つてその倍量の水が加えられているので, 破断応力は澱粉の多少によつて余り変化しないのも当然と考えられる。また澱粉添加量の増大に従つて足の低下するのは本実験からも明らかなように破断伸度の減少によると見て得る。岡田・山崎⁵⁾によればかまぼこに添加された澱粉は糊化しても澱粉粒子の形は崩れず, そのままの形で存在すると。従つて添加澱粉量が多くなれば, かまぼこにおける魚肉蛋白ゲルの網状組織中に異質の澱粉粒子が粒子のままで介在することとなり, 網状組織の形成がさまたげられるか, 或いは網状組織の変形範囲がせまめられるかして, 破断されやすくなり, 破断伸度の減少を来し, 足が低下するのではないかと考えられる。

Table 2, 3 より更に T·P·Na, P·P·Na の混合塩の足補強効果を見るに, T·P·Na : P·P·Na = 4 : 6 の混合塩は, T·P·Na, P·P·Na を単独で使用した場合よりも遙かに足が強くなっている。実験例が少ないので決定的なことはいえないが, 澱粉量 15% のかまぼこにおいては, P·P·Na : T·P·Na = 6 : 4, の混合塩 0.3% を使用すれば, これらの塩を単独で 0.3% 使用するよりも約倍の足が出ている。未発表ではあるが, 魚肉ソーセージについて行つた実験においても 6 : 4 の混合塩を 0.3% 使用すると, これらの塩を単独で 0.3% 使用した場合よりも足補強効果は強かつた。Table 2 に示すように単独塩の場合にはいずれも足 X は約 1.2 の値まで高められ, それ以上高められないが, 混合塩では 2.4 まで足が高められる。これはこれらの塩の附加作用から来ているのではないかと考えられる。混合塩が単独塩より著しく効果があるが, この効果が附加的に現われるものか, 相乗的に現われるものかは非常に重要なことであり, 2 種或いは 3 種の塩の混合によつて更にすぐれた足補強剤ができる可能性もあるので目下研究中である。

Table 3 の実験で明らかなように澱粉量 25% の摺身に P·P·Na と T·P·Na の等量混合塩 0.3% を添加すれば摺身重量の 7% 水を添加したものの足が一番強くなる。しかし 10% 水を添加すれば足は急に低下し, 塩を添加せぬ対照とほぼ同等になる。5% の水の添加よりも 7% の水添加の方が足が強く, かつ 10% の水添加で急速に足が低下する。このことから水添加量は非常に微妙な影響をもつことが判る。また水の添加によつて破断応力は低下するが破断伸度は増大している。Table 1, 2, 3 の一連の実験で経験されたことは, 常法によつてかまぼこを作るため摺身を作り, この摺身にこれら塩類を添加すると, でき上つたかまぼこが堅く感じることである。I 報¹⁾の実験ではすべて 5% の水を追加したので別に堅く感じなかつた。しかるに本報における実験では対照に比し, 磷酸塩添加のかまぼこはすべて堅い感じを与えた。これは P·P·Na, T·P·Na は蛋白の保水性を増大させるので, 塩添加によつて恐らく蛋白質に水分が多く移行されてかまぼこ内部において水分の不足状態が形成され, 澱粉に対する水分が不足して来るので, この分だけ余分に水を添加する必要があるのではないかと考えられる。

I 報¹⁾において少し述べたが, 摺身に P·P·Na を添加すれば, 摺身の流動性が大となり, 俗にいう“だれる”ようになり, 板付後形が崩れて“盛り”の厚いかまぼこができない。また T·P·Na を添加しても“だれ”はやはり見られるが P·P·Na に比べれば“だれ”が少ないようであり, 肉の粘着力が強くなつて幾分緊るように感じる。

先述したようにこれらの塩類を添加すれば製品がやや堅くなるので, 水を 5~7% 多い目に添加した方がよいと考えられるが, P·P·Na を添加したものは“だれ”が著しいので, 水を 5~7% 添加すれば, 更に“だれ”が著しく摺身の板付整形が不可能となる。この“だれ”の傾向については P·P·Na と T·P·Na を 6 : 4, に混合したものは P·P·Na より更に著しいようである。従つて板付けかまぼこには P·P·Na および P·P·Na と T·P·Na, 6 : 4 の混合塩は使用し難いようであり, T·P·Na の方が適当なように考えられる。しかし“型焼き”とか魚肉ソーセージ*のように“だれ”が問題とならない品には, P·P·Na と T·P·Na の

* 未発表, 追つて発表の予定。

混合塩が適当と考えられる。ケーシングする製品にあつては摺身の流動性が大きいものほど充填しやすく、また製品に空隙（す）がなくなつてかえつて好都合と考えられる。

以上 $P \cdot P \cdot Na$, $T \cdot P \cdot Na$ を添加すれば、かまぼこの足が補強されることを清水氏の gelometer を用いて数的に確めたが、何故に足が補強されるかという点については未だ不明である。しかし $P \cdot P \cdot Na$, $T \cdot P \cdot Na$ 単独では足 X は 1.4 までしか補強されないのに $P \cdot P \cdot Na : T \cdot P \cdot Na = 6 : 4$ の混合塩は $X = 2.4$ まで足を高めるといふ事實は、少なくとも $P \cdot P \cdot Na$ と $T \cdot P \cdot Na$ の足補強効果は単なる pH の上昇によるものでないこと、および $P \cdot P \cdot Na$ と $T \cdot P \cdot Na$ の肉蛋白に対する作用機構または作用点が異なるという考えの根拠になると考えられる。

また $P \cdot P \cdot Na$ および $T \cdot P \cdot Na$ の足補強効果は澱粉添加量の多いものおよび足の弱いものに一層効果があるということもその作用機構を解くための一つの鍵ではないかと考えられる。

要 約

魚肉摺身にトリポリリン酸ソーダおよびピロリン酸ソーダ並びにこれら 2 種の塩を色々な割合で混合したものを添加してかまぼこを作り、かまぼこの破断伸度および破断応力を測定して足の強さを計算し、これら塩類の使用適量を定め、また塩類の単独使用と混合使用との足補強効果を比較した。

1) トリポリリン酸ソーダ ($T \cdot P \cdot Na$) は 0.1%, ピロリン酸ソーダ ($P \cdot P \cdot Na$) は 0.3% 添加することによつて著しく、かまぼこの足を高め、それ以上使用しても効果は上らない。 $T \cdot P \cdot Na$ 0.1% と $P \cdot P \cdot Na$ 0.3% の効果はほぼ同等である。

2) $T \cdot P \cdot Na$, $P \cdot P \cdot Na$ は澱粉の大量添加によつて足の低下したかまぼこに添加すれば著しい足補強効果を示す。

3) $P \cdot P \cdot Na$ と $T \cdot P \cdot Na$ の 6 : 4 の混合塩はこれらの塩を単独に使用した場合により遙かに強力な足補強効果を發揮する。

附 記

稿を終るに当り、御指導と原稿の御高覧を給わり、かつ gelometer の使用をお許し下さつた京大農学部水産教室の清水亘教授並びに御指導を給つた大阪市立衛生研究所の茶珍俊夫・久保正徳・田中薫樹の諸先生方、更にまた研究費を負担され色々御援助を下下さつた上野製菓株式会社社長上野政治郎氏に厚くお礼申し上げます。また、かまぼこ製造に御協力下さつた暁食品株式会社社長田中宇一氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 岡村一弘・松田敏生・横山理雄：本誌，**24**，6～7，545～550.
- 2) 志水 寛・清水 亘：本誌，**19**，4，596 (1954).
- 3) 志水 寛・池内常郎・清水 亘：本誌，**20**，10，893 (1955).
- 4) 志水 寛・清水 亘：本誌，**20**，10，895 (1955).
- 5) 岡田 稔・山崎惇子：本誌，**22**，9，583 (1957).