魚肉ねり製品に対する磷酸塩類の研究—I*

各種磷酸塩類のかまぼこの品質に及ぼす影響について

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 in "Kamaboko" and
Fish Sausage Products—I.

Various Effects of Phosphate on Qualities of "Kamaboko", Fish Cake

Kazuhiro OKAMURA, Tosio MATUDA and Mitio YOKOYAMA

I. These salts had desirable effects upon the jelly-strength of "Kamaboko" as it is indicated as following:

- a. Na-pyrophosphate was the most effective one as well as Na-tripolyphosphate when it was used in concentration of 0.1~0.3%.
- b. Na-hexametaphosphate and Na-secondary-phosphate were not so effective as Na-pyrophosphate when they were used in the same concentration as Na-pyrophosphate.
- c. The addition of Na-tertiary-phosphate, Na-tatarate, Na-succinate and *Tari* indicated no effects upon the products, but we did not find any change in jelly-strength due to the addition of the salts.
- d. It is assumed that the desirable effects of phosphates upon the jelly-strength of "Kamaboko" are due to the characteristic properties of phosphates themselves rather than alkalinities of the phosphates.

II. Concerning the taste and flavour of "Kamaboko" in the experiment of Na-pyrophosphate, Na-tripolyphosphate, Na-secondary-phosphate, Na-hexametaphosphate, Na-tertiaryphosphate, Na-tatarate, Na-succinate, and *Tari* with the addition of 0.1~0.3% concentration:

The addition of these salts, except Na-succinate, scarcely influenced the taste and flavour of "Kamaboko" products. Even with the addition of 0.03% concentration Na-succinate gave the characteristic taste of the clam to "Kamaboko".

III. The inter-relationship between the pH values shifted to alkali side by the addition of these salts, and the deterioration of "Kamaboko":

The pH values of "Kamaboko" products increased by the rate of 0.1~0.4, with the addition of these salts, and this increase of pH values did not affect the putrefaction of "Kamaboko" products nor gave any particular influence upon the mode of it's products in the result of our experiments.

緒 言

ねり製品の品質は香味、外観および足に依つて決り、中でも足はかまぼこの生命といわれるほどで、足の強いかまぼこを作ろうと製造家、研究者等に依つて苦心研究されて来た。しかるにかまぼこの足補強剤の研究は少く、従来より足補強剤として使用されているものは澱粉と卵白の二種¹⁾のみで、足補強薬品についての研究は殆んどない。澱粉の足補強効果については岡田・山崎²⁾、志水・池内・清水³⁾、志水・清水⁴⁾等

1958年7月30日受理

* 昭和33年4月3日、日本農学大会水産部会に於て講演。生活衛生, Vol. 2, No. 3, p. 107 に抄録。魚肉ねり製品の足補強剤についての研究という題で発表したのが本題の様に変更する。

の研究があり、また志水・清水等のかまぼこの足に影響する諸因子の研究として、 pH ⁶⁾、塩類^{6),7)}、魚肉鮮度等の研究がある。

最近外国に於て、ハム、ソーセージ製造時に各種の磷酸塩類を添加すると製品の保水性が良くなり、製品の軟かさを増し、肉の結着力の良くなる事が見出され、ハム、ソーセージに磷酸塩類が使用されている様である。またこれら塩類の研究⁹⁾紹介¹⁰⁾も行われている。本邦にも西ドイツより“Tari”^{*}と呼ぶ商品名の磷酸塩混合物が輸入され、ハム、ソーセージ等の食肉業界では可成り使用されている様で、農業技術研究所¹¹⁾も“Tari”を試験して一応その効果を認めている。

これら磷酸塩類が肉加工品の保水性を向上させるのは肉の pH を上昇せしめるのが一因であり、また縮合磷酸塩類は Ca イオンとキレートを作るため、筋肉蛋白の収縮を阻害し筋肉蛋白を膨潤せしめる。更にまたピロ磷酸塩、トリポリ磷酸塩、ヘキサメタ磷酸塩等の様に分子の大なる磷酸塩は actomyosin を actin と myosin に解離せしめるので myosin が増加して、蛋白の溶解度が良くなり保水性が増加するのであらうと推論^{9),10)}されている。作用機構が何れであるにせよ、これら塩類を添加すれば、肉製品の pH が高められ、保水性が向上し、軟かさおよび肉の結着力が増大するので、これら塩類を魚肉ねり製品に使用すれば、ねり製品の pH を高め保水性を向上せしめ、軟かさを増し、あるいは蛋白分子間の結着力が増大して足が補強されるのではないかと考えた。そこで昭和 32 年 6 月、市販かまぼこに磷酸塩類として、正磷酸の第三、第二ソーダ塩、ピロ磷酸ソーダ、トリポリ磷酸ソーダ、ヘキサメタ磷酸ソーダをそれぞれ 0.1%、0.3% および“Tari”を 0.3% 添加し、有機酸塩として、コハク酸ソーダ、酒石酸ソーダを 0.3% 添加してかまぼこを作り、その足を官能的に調べた。かつこれらの塩添加に依つてかまぼこの香味が害われはせぬかどうか、更に塩添加に依つて pH が上昇するので腐敗様式並びに腐敗に達する時間に変化がないかどうかをかまぼこの pH 、滴定酸度、一般細菌数を経時的に測定して調べた。

その後昭和 32 年 7 月 31 日食品衛生法の一部改正により磷酸塩類が食品添加物として許可されるに到り俄かに磷酸塩類が食品界にクローズアップされ、水産界に於ても大きく注目をあびるに到つた。従つてその後魚肉ねり製品に対する磷酸塩類の研究も各方面^{19),20),21)}で行われている様であるが或るものはその効果を疑問視する様な報告もあり、筆者の不勉強もあつてか未だ詳細なる報文を知らない。筆者等は磷酸塩類の魚肉ねり製品に対する効果についてやや詳細に研究を行い本年 4 月、日本農学大会水産部会で、これらについて I～VI 報²²⁾を発表したのでここにその I 報を報告する。

実験材料および実験方法

1) 実験材料：かまぼこ製造工場（大阪市東区鳴野町西中筋、暁食品株式会社）で製造中の板付け寸前の摺身を購入した。摺身の組成は、キグチ 20%、クログチ 30%、ハモ 50% よりなる混合魚肉 15 kg に澱粉 2.25 kg、水 4.5 kg、砂糖 0.4 kg、食塩 0.4 kg とフラスキン約 50000 分の 1 を添加し、充分均一に混合撪砕したものである。

上記の摺身を一定量採り、これに 5～10% の各種の塩溶液を摺身に対してその塩濃度が 0.1～0.3% になる様に加えた。また添加水量は摺身に対して 5%（第二磷酸ソーダ 0.3% 添加のもののみ 10%）になる様に水を加えて加減した。対照は塩溶液を添加せず水を 5% 加えた。

2) かまぼこの製造：上記の様にして得た塩添加摺身および対照摺身を板付けして各々 5 枚づつ蒸製し、焼き上げて、かまぼことした。かまぼこ製造の実際上の仕事はすべて工場の熟練者に依頼し、ただ塩類の添加のみ著者等が行つた。

3) 足の強弱、味（癖）の判定：蒸製、焼き上げ後のかまぼこを一夜間室温に放置し熟練者に依頼して官能試験によつた。

* 西ドイツ、ギウリ化学会社の製品で各種の磷酸塩の混合物でその分析値は P_2O_5 : 55.0%, Na_2O : 33.5%, K_2O : 80%, 1% 溶液の pH は 9.5.

4) 滴定酸度: かまぼこ 20g を出来るだけ細かく乳鉢で碎き 40~50cc の水にてビーカーに流し込み、フェノールフタレインを指示薬として N/10 NaOH で滴定しその cc 数で表わした。

5) pH 値: 滴定酸度の場合と同様に 20g を細かく碎き、3 倍量の水を加え攪拌した後、ガラス電極 pH メーターにて pH 値を測定した。

6) 一般細菌数: かまぼこの中央部より無菌的に 1g の切片を切りとり搗碎して検体となし、食品衛生検査指針の一般細菌数測定法¹²⁾に従つて菌数を測定した。

7) 経時的観察: かまぼこを机上に並べ、乾燥を防ぐためにガーゼを四つ折りにして水で湿らせ固くしばつて被せ、ガーゼが乾燥すれば時々ガーゼを湿らせた。室温は 24~30°C であつた。

実験結果並びに考察

1) 官能試験および pH: Table 1 よりピロリン酸ソーダおよびトリポリリン酸ソーダ添加かまぼこは著しく足が補強され、素人でも対照と比較して明らかに足の補強された事が判る。ヘキサメタリン酸ソーダと第二リン酸ソーダ添加のものも足の補強された事が判るが余り顕著ではなかつた。他の第三リン酸ソーダ、“Tari” コハク酸ソーダ、酒石酸ソーダ添加のものには足の補強効果が認められなかつた。しかし対照より足が低下したものはなかつた。

これらの塩類がかまぼこの味乃至は香味に及ぼす影響は 0.1, 0.3% の添加範囲では、コハク酸ソーダ以外は殆んど影響がなかつた。コハク酸ソーダは後に残る特異なハマグリ様の味を与える。更に詳しく試験した所コハク酸ソーダは 0.03% 添加に於てもハマグリ様の味を呈する。また、その後の実験の結果トリポリ、ヘキサメタのリン酸塩類を添加したかまぼこは収斂味が少しある事が判つた。特に単一の魚肉よりなる淡白な

Table 1. The Jellys-trength and the peculiarity of flavor on salt-treated “Kamaboko” and the pH value of 1% phosphates solutions.

Sample	Treatment		Jelly-strength (asi)	Peculiarity of flavor	pH* of 1% solution
	salt %	added salts			
Control	none	none	standard	standard	—
I	0.10	Di-sodium phosphate	+	same as standard	8.7
I'	0.30	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	++	"	
II	0.125	Tri-sodium phosphate	±	"	11.9
II'	0.375	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	±	"	
III'	0.10	Sodium Pyro-phosphate	+++	"	10.2
III'	0.25	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	+++	"	
IV	0.10	Sodium Tri-polyphosphate	+++	"	8.4
IV'	0.30	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	+++	"	
V	0.10	Sodium Hexa-metaphosphate	++	"	6.0
V'	0.30	$(\text{NaPO}_3)_6$	++	"	
VI	0.30	Sodium Succinate	±	flavor of clam	8.6
VII	0.30	Sodium Tartarate	±	same as standard	7.9
VIII	0.20	Tari	±	"	9.3

* Experimental values

Table 2. Changes in pH value, acidity and bacterial number of salt-treated-Kamaboko with time.

Examination time Sample	pH value			Acidity*			Bacterial number		
	24hrs	43hrs	65hrs	24hrs	43hrs	65hrs	24hrs	43hrs	65hrs
Control	6.95	6.88	6.79	8.2	6.8	8.8	4.8×10^4	7.4×10^7	2.4×10^8
I	7.02	6.85	6.54	6.3	5.8	8.5	—	—	—
I'	7.10	6.87	6.58	5.5	6.3	10.8	1.1×10^4	8×10^6	3.2×10^7
II	7.10	6.91	7.00	6.0	6.1	6.3	—	—	—
II'	7.30	7.00	6.75	4.0	6.0	11.3	4.5×10^4	3.6×10^6	3.8×10^7
III	6.95	6.56	6.20	5.2	6.6	13.1	—	—	—
III'	7.05	6.89	6.75	4.5	6.2	8.7	8.4×10^4	1.5×10^6	9.1×10^7
IV	7.01	6.86	6.82	5.4	7.0	7.2	—	—	—
IV'	7.08	6.64	6.95	4.5	6.8	6.6	1.2×10^6	4.4×10^6	5.1×10^7
V	7.01	6.79	6.75	6.5	7.8	9.7	—	—	—
V'	6.92	6.80	6.60	5.7	7.9	8.0	8.6×10^4	1.6×10^6	1.2×10^8
VI	7.01	6.87	6.45	4.8	6.4	8.4	1.2×10^6	2.6×10^6	8.4×10^7
VII	7.03	6.80	6.72	5.2	6.1	7.5	8.4×10^4	1.4×10^7	1.5×10^8
VIII	6.90	6.80	6.90	4.8	6.3	7.3	5.2×10^4	1.4×10^7	2.6×10^8

* Acidity: Volume (cc) of N/10 NaOH solution to titrate 20g. "Kamaboko".

かまぼこに於て著しい。これはメタ磷酸塩が蛋白凝固作用があるのでそれが原因ではないかと考えられる。トリポリ磷酸ソーダ (T. P. Na) とピロ磷酸ソーダ (P. P. Na) 添加のものを比較すると両者共足に関しては同程度の効果を有するが噛んだ時、P. P. Na 添加の方はやや舌ざわりが粗雑で堅い感じを与え、T. P. Na 添加のものは舌ざわり軟かで遙かに美味な様に感ぜられた。また T. P. Na は 0.1% と 0.3% 添加のものと足の強弱に差は認められなかつたが、P. P. Na 添加のものは 0.1% の方が 0.25% 添加のものより足が強かつた。

塩類添加かまぼこは添加塩溶液の pH の高いものほどかまぼこの pH が高くなつており、第三磷酸ソーダ 0.3% 添加のものを除けばすべて 6.9~7.1 の pH 値を示した。志水・清水⁵⁾によれば摺身の PH を上昇せしむれば、かまぼこの足が強くなると述べている。Table 1 より明らかな様に第三磷酸ソーダ、コハク酸ソーダ、酒石酸ソーダ添加のものは対照に比し pH は高くなつており、特に第三磷酸ソーダ添加のもの pH は Table 2 中一番高いが足の補強効果はみられない。これは本実験に使用したかまぼこは対照に於てすでに pH 値が 6.95 で充分に高かつたので pH による足の補強効果が見られなかつたのではないかと考えられる。従つて T. P. Na, P. P. Na による足の補強効果は単なる摺身の pH 上昇によるのではなく、これら塩類の特異的な作用によるものではないかと考えられる (Ⅲ~Ⅳ報に於て更に詳しく説明する予定である)。

又添加澱粉量の多寡によつて磷酸塩類の足補強効果がことなる事が分つたが、それについては第Ⅱ報に於てのべる事とする。

特に興味ある事は T. P. Na, P. P. Na を摺身に添加すれば、摺身の様相が一変し、粘着力、摺身の流動性が増し、P. P. Na の場合は“どろどろ”した感じとなり“坐り”が非常に遅延され板付けした時に形が崩れて“だれ”、盛りの高いかまぼこが作れない。この傾向は P. P. Na に於いて強い。右田・岡田¹³⁾によると pH の上昇は坐りを遅延させる。従つて P. P. Na, T. P. Na 添加が摺身の“坐り”を阻害するのは摺身の pH 上昇もその一因と考えられるがそればかりでもなさそうである。

縮合磷酸塩即ち T. P. Na, P. P. Na 等は actomyosin を actin と myosin に解離せしめ、肉蛋白の分子量が小となるため粘度が低下して板付けした時だれる様になると考えられる。実際 P. P. Na 添加に依つて actomyosin の減少する事が志水氏に依つて認められている (未発表)。

2) 経時的变化: 対照に比し塩添加のものは pH が 0.1~0.4 上昇するので (*Tari* のみ例外), 腐敗の様相に変化があるのではないかと考えて実験を行った。pH, 滴定酸度および一般菌数の経時変化は Table 2 の通りであつて, pH は次第に低下し, 滴定酸度, 一般細菌数も増加し, 65 時間で一般細菌数 10^{7-8} に達し, ネット, 腐敗臭を発して初期腐敗に達し, 腐敗の様相には殆んど差異を認めなかつた。

むしろ I'~IV' の一般菌数は 10^7 order で, 対照の細菌数は 10^8 order であり菌数のみよりすれば磷酸塩類は幾分か菌に対して抑制作用がある様に考えられる。その後筆者等が魚肉ソーセージに磷酸塩類を添加し約 40 日間に亘つてその足, 菌数の変化を試験した結果¹⁴⁾, 磷酸塩 (P.P. Na: T.P. Na = 6: 4) は細菌に対して抑制作用のある事を確かめた。本実験のデータのみでは磷酸塩類の制菌作用を立証する事は出来ないが磷酸塩類, 殊に縮合磷酸塩類は金属と強くキレートを作る作用¹⁵⁾があり, 薬品のキレート生成と抗菌力との間には密接な関係のある事¹⁶⁾も明らかにされているので, かかる意味より魚肉ソーセージ等長期保存用の魚肉ねり製品には磷酸塩類添加による防腐作用も可成り期待される。

実験結果からも明らかな様に, 添加塩の種類により, また添加量に依つてかまぼこの初期の pH および滴定酸度は区々であつて一定しない。かまぼこの腐敗形式は澱粉, 糖の添加の有無に依つて異なり, また腐敗生産物並びにその量も魚種および添加物の種類, 量に依つて異なると考えられる。筆者等のただ一回の実験で以つて腐敗判定の基準を云々する事は出来ないが, 腐敗の形式が如何様であれ, また腐敗生産物が何であれ, 腐敗には必ず微生物が関与するのであるから, 腐敗判定には菌数と官能試験を以つてするのが妥当であると考えられる。高橋・松本・新井¹⁷⁾等はいり製品の腐敗判定に於て生菌数は必ずしも鮮度の手引きとならないといっているが氏等の data から明らかな様に 50 時間後に菌数は 10^8 となつており, 一旦菌数 10^8 に達すれば, これらの菌に依つて生産される腐敗生産物に依つて以後菌数は低下しても官能的に何らかの異状が認められると思われる。また筆者の一人岡村¹⁸⁾が“しらす”の腐敗に於ても一般細菌数が官能試験と最もよく一致し菌数 10^8 に達すれば初期腐敗に達する事を認めた。従つてねり製品の腐敗判定に於ても, 菌数のみを判定基準とするのは危険であるが官能試験と菌数を組合せれば, 腐敗判定の基準となし得ると考えられる。

要 約

かまぼこの足補強剤として各種の磷酸塩類および有機酸塩を添加してかまぼこを作り, これらの塩類が, かまぼこの足, 味にいかなる影響を与えるか, またかまぼこの腐敗にいかなる変化を及ぼすか試験した。

1) ピロ磷酸ソーダ, トリポリ磷酸ソーダを 0.1~0.3% 添加して作つたかまぼこは著しく足が補強される。次にヘキサメタ磷酸ソーダ, 第二磷酸ソーダはやや足を補強するが, 第三磷酸ソーダ, 酒石酸ソーダ, コハク酸ソーダおよび *Tari* はかまぼこの足を補強しない。

2) コハク酸ソーダ以外の上記の各塩類は 0.3% かまぼこに添加してもかまぼこの味並びに香味に殆んど変化が見られないが磷酸塩類添加のものは後にわずかに収斂味が残る。コハク酸ソーダは 0.03% 添加にても一種独特なハマグリ様の味を与える。

3) 上記各塩類を 0.1~0.3% 添加してかまぼこを作れば, 各塩類のアルカリ度に依じてかまぼこの pH が 0.1~0.4 高まる。これらの塩添加かまぼこを放置して観察した所が塩類無添加のかまぼこ全く同様な経過を経て殆んど同時に初期腐敗に達し, 別段著しい差異が認められず, かまぼこに於ては磷酸塩類の防腐効果は余り期待出来ない。

附 記

稿を終るに当り, 絶えざる御指導と原稿の御高覧を給つた京大農学部水産学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所長茶珍俊夫博士, 同栄養部主任久保正徳博士, 同食品衛生室主任田中薫樹氏, 更に研究費を負担下され且つ色々と御援助下さつた上野製菓社長上野政次郎氏に厚く御礼申し上げる。実験中細菌数の測定には清田氏他同僚の援助を得た。且つ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る。

文 献

- 1) 清水 亘・蒲鉾, III版, 生活社, 東京(昭 24).
- 2) 岡田 稔・山崎惇子: 本誌, **22**, 9, 583 (1957).
- 3) 志水 寛・池内常郎・清水 亘: 本誌, **20**, 10, 895 (1955).
- 4) 志水 寛・池内常郎・清水 亘: 本誌, **20**, 10, 898 (1955).
- 5) 志水 寛: 本誌, **20**, 3, 209 (1954).
- 6) 志水 寛: 本誌, **20**, 4, 295 (1954).
- 7) 清水 亘・池内常郎: 本誌, **21**, 7, 501 (1956).
- 8) 志水 寛・池内常郎・清水 亘: 本誌, **20**, 9, 811 (1955).
- 9) C. E. SWIFT, and REX ELLIS: *Food Tech.* **10**, 11, 546~552 (1956).
- 10) 藤巻正生: 日本食肉加工情報, 84, 85, 86 号.
- 11) 農業技術研究所畜産化学製造第Ⅱ研究室: 昭 32, 6, 5 肉製品結着剤 *Tari* の効果に関する製造試験.
- 12) 厚生省編纂: 衛生検査指針Ⅲ, Page 15 (1950).
- 13) 右田正男・岡田 稔: 本誌, **20**, 3, 213 (1954).
- 14) 石井隆一郎・岡村一弘外: 栄養食糧学会にて講演(於仙台), 1958, 5, 18.
- 15) 小林正光・平田 行 品川睦明: 化学の領域, **12**, 4, 48 (1958), (総説, 縮合磷酸塩について).
- 16) 阪口武一: 化学の領域, **12**, 5, 40 (1958), (総説, 薬品分析に於ける金属キレート的应用).
- 17) 高橋豊雄・松本重一郎・新井とみ子: 本誌, **17**, 8~9, 7 (1952).
- 18) 久保正徳・岡村一弘(旧姓川口): 日本水産学会にて講演 1951, 4.
- 19) 岡田 稔: 魚肉ソーセージ(講習要録, p. 9~19)多磷酸塩について, 全国魚肉ソーセージ協会発行, 1958, 2, 5 発行.
- 20) 岡田 稔・山崎惇子: 多磷酸塩の水産ねり製品への応用, 昭和 33 年 4 月 3 日, 日本農学大会水産部会にて講演.
- 21) 村田喜一・大石圭一・田村祐子: 魚肉ソーセージの品質—I, 縮合磷酸塩添加の影響, 昭和 33 年 4 月 3 日, 日本農学大会水産部会にて講演.
- 22) 岡村一弘・松田敏生・横山理雄: ねり製命の足補強剤についての研究-I~VI, 昭和 33 年 4 月 3 日, 日本農学大会水産部会にて講演. 生活衛生, Vol. 2, No. 3, p. 107 (抄録).