魚肉ねり製品の研究—XIII.

かまぼこすり身に添加された塩類の足におよぼす影響 (その4)

テトラリン酸塩およびヘキサメタリン酸塩添加による

かまぼこの足

岡村 一 弘

(1960年9月5日受理)

STUDIES ON THE "KAMABOKO" AND FISH SAUSAGE PRODUCTS—XIII.

THE SPECIAL CONCENTRATION OF SALT IMPEDING THE

KAMABOKO-FORMATION (PART 4)

EFFECTS OF SODIUM TETRAPHOSPHATE AND
SODIUM HEXAMETAPHOSPHATE.

Kazuhiro OKAMURA*

Succeeding to the previous experiments¹⁾ with ortho-, pyro- and tri-phosphate, is was examined the effect of sodium tetrphosphate (Tr. P. Na) as well as sodium hexameta-phosphate (H. P. Na) added to a normal fish paste as raw material on the jelly-strength of produced Kamaboko.

1) In the case of addition of Tr. P. Na minimal Kamaboko jelly-strengths appeared at three concentrations of this salt, viz., M/1050, M/420 and M/210. Except for a product at M/1050, greater jelly-strengths were generally brought forth as compared with Kamaboko prepared without use of this phosphate. Sodium tetra-phosphate, therefore, may be regarded to exert, when added to the raw paste, a positive effect of enhancing Kamaboko-jelly formation of the fish flesh.

2) In the case of addition of H. P. Na two minimal jelly-strengths were found to appear, one distinctive and situated at 0.1%** addition and the other somewhat obscure and situated at 0.15%** . At additions of this salt in a concentration range lower than 0.2%** in reference to the weight of the paste, only in which palatable products are possible to be obtained, the jelly-strength realized was always inferior to that of Kamaboko without this phosphate. In practice, therefore, any reinforcing effect on jelly-strength cannot be expected from the use of sodium hexametaphosphate.

Insofar as the previously presented relation

$$\frac{1}{2} \sum_i V_i Z_i^2 \times \frac{1}{2} \sum_i |Z_i'| = 0.1$$

does hold also for the jelly-strength minima observed in the present experiments, as it seems to be the case with some of them, certain selective stages of dissociation may be suggested, like the well-known fact with alkali-pyrophosphates, for tetra-phosphate as well as for hexametaphosphate of sodium.

* 大阪市立衛生研究所 (Osaka Municipal Hygienic Lab., Kita-ku, Osaka Japan.)

** Since sodium hexametaphosphate generally obtained from market was not pure, the concentrations were shown as per cent by weight.

正磷酸塩、ピロ磷酸塩、トリ磷酸塩の実験について、テトラ磷酸塩およびヘキサメタ磷酸塩をそれぞれ単独にいろいろな濃度ですり身に添加して、かまぼこを作り、製品の足の強さが、これら添加塩類の濃度によつて、どのように変化するかをしらべた。

実験方法

1) かまぼこの組成および製法: かまぼこ製造所からかまぼこすり身を購入し、このすり身にテトラ磷酸ナトリウム (Tr. P. Na) およびヘキサメタ磷酸ナトリウム (H. P. Na) をそれぞれ計算量だけ添加する。すなわち、すり身 100g に計算量の塩を添加して充分に均一になるまでねり合わせ、しかるのちに、これを二分して各々 50g の餅状塊にし、沸騰水中に投入、25 分間加熱して製品とする。塩類の添加は使用量が僅少のため取り扱い難いので、局方蔗糖で適当に稀釈して使用する。(あらかじめ実験によつて 2% 以下の蔗糖の添加は足に影響のないことを確めた。) 塩類のモル濃度 (M) はすり身 1kg に添加した塩類のモル数で示す。ここに使用した購入すり身の組成はハモ肉 30%, シログチ 34%, キグチ 35%, カスザメ 1%, からなる混合魚肉に小麦澱粉外掛け 10% (上物かまぼこの場合) または 20% (並物の場合) と澱粉の倍量の水を添加し、食塩 (約 2.3%), 砂糖, ミリンなどで調味したものである。Tr. P. Na の実験には澱粉 10% 添加の上物を使用し、H. P. Na の実験には 20% 澱粉添加の並物を使用した。

2) かまぼこの足の判定および pH の測定: かまぼこ製造後 1 日間 3°C の冷蔵庫に保存したのち、官能検査によつて足の強弱を判定する。pH の測定法、足の強弱の判定法およびその標示法の詳細は X 報²⁾ に示した通りである。

実験結果および考察

1. テトラ磷酸ナトリウム (Tr. P. Na) 添加の場合

Tr. P. Na をたとえば 0.1% 分だけ添加したかまぼこの足の強さを (0.1), 無添加の対照のそれを (0) 等々の記号で表わすとその結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} (0) &\leq (0.025) > (0.05) \leq (0.075) \leq \\ (0.09) &\geq (0.11) \leq (0.16) > (0.22) \leq \\ (0.25) &\leq (0.3) \end{aligned}$$

ただし

$$\begin{aligned} (0) &\geq (0.05), \quad (0.025) \leq (0.075), \\ (0.075) &\geq (0.11), \quad (0.09) \div 0.22, \\ (0.11) &\leq (0.22), \quad (0.22) \leq (0.30), \\ (0.16) &\geq (0.30) \end{aligned}$$

これを図示すると Fig. 1 のようになる。すなわち Tr. P. Na では 0.05, 0.11, 0.22% 添加の場合にかまぼこの足が低下して、これらの濃度でかまぼこの足の強さに極小値が見られる。Tr. P. Na は一般に $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ なる分子式であらわれ、6 塩基酸と考えられる。そこでさきに著者が提案したように、かまぼこすり身に塩類が添加された場合には、その塩類の濃度が $1/2 \cdot \sum V_i Z_i^2 \times 1/2 \cdot \sum |Z_i| = 0.1$ なる式を満足するときにかまぼこの足の強さに極小値が見られ

Fig. 1. Values of pH and organoleptically estimated jelly-strengths of Kamaboko specimens prepared by addition of various amounts of sodium tetraphosphate.

るという考えに立つて、この Tr. P. Na の実験結果を考察すると、Tr. P. Na ではこの上の式を満足する濃度は M/1260 (0.037%), M/1050 (0.049%), M/840 (0.056%), M/630 (0.075%), M/420 (0.11%), M/210 (0.22%) となる。したがって実験結果の 0.05%, 0.11% および 0.22% の極小値はこれらのうちの三つとそれぞれよく一致する。また 0.05% において最も顕著な極小値が見られたが、これは計算濃度の第 2 極小濃度と全く一致するので、この濃度に対応する極小値と考えられるが、これは計算式から得られる第 1, 第 2, 第 3, 極小塩濃度が 0.037%, 0.049%, 0.056% と互いに非常に接近しているために、これらの三つの極小値が巨視的に見れば、一つの極小値に収斂したような結果となつてあらわれたのではなかろうか。しかし上記の考え方は全く想像の域を出ないものにすぎない。また 0.075% (M/630) のところに極小値が見られなかつたが、これについては上記のことと一緒にさらに詳細にしらべて見る予定であるが、テトラリン酸ナトリウムは主として、M/1050, M/420, M/210 濃度でかまぼこの足に極小値を与えるような、三段階の解離だけをするのではないかと考えられる。いずれにしろ 0.05% 濃度付近では Tr. P. Na 添加かまぼこの足は対照より足が弱い、それ以外の濃度では Tr. P. Na 添加かまぼこの足をかなり強めることが判る。Tr. P. Na 添加はピロリン酸ナトリウムおよびトリリン酸ナトリウムと同様にかまぼこすり身の流動性を増大させてかなり著しい“だれ”を起させる。本実験に用いた Tr. P. Na の 1% 水溶液の pH は 8.30 であつた。しかし Tr. P. Na を添加したかまぼこの pH はすべて対照の pH より低く、Tr. P. Na の添加量の増大につれて低下する傾向がある。これはさきに T. P. Na (トリリン酸塩) のところで述べたように Tr. P. Na の加水分解によるためと考えられる。また足の強さの極小のところで pH 値が極大になることは大変興味あることである。

2. ヘキサメタリン酸ナトリウム (H. P. Na) 添加の場合

1 の Tr. P. Na のきと同じように足の強弱をあらわすと次のようになる。

$$(0) \div (0.025) \div (0.05) \div (0.075) \geq (0.1) \leq (0.12) \div (0.15) \leq (0.20) \leq (0.25) \div (0.29) \leq (0.40)$$

ただし

$$(0) \overset{>}{\underset{=}{\div}} (0.05), (0.025) \overset{>}{\underset{=}{\div}} (0.75), (0.025) \div (0.12), (0.075) \overset{<}{\underset{=}{\div}} (0.15), (0.05) \div (0.15), (0.12) \leq (0.20)$$

これを図示すると Fig. 2 のようになる。

H. P. Na を添加したかまぼこの足は Tr. P. Na およびその他のリン酸塩を添加した場合にくらべて足の変化が非常に小さく、官能検査による判定がかなり困難である。しかし 0.15% 濃度付近にやや不明瞭な

Fig. 2. Values of pH and organoleptically estimated jelly-strengths of Kamaboko specimens prepared by addition of various amounts of sodium hexametophosphate.

ら、また 0.10% 濃度付近にはつきりと足の強さに極小値が、都合 2 カ所見られる。H. P. Na は一般に $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ の式であらわされているが、実際にはいろいろの高分子リン酸塩の混合物であつて分子式 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ の純粋物質は市販されていない。市販工業製品の純度³⁾は 75~90% らしい。純粋な H. P. Na を使用し、もし H. P. Na が 6 段階に解離するものと仮定するならば、さきに述べた計算式を満足する濃度は、M/1260 (0.050%), M/1050 (0.061%), M/840 (0.073%), M/630 (0.10%), M/420 (0.15%), M/210 (0.29%) となるので、これらの濃度においてそれぞれ 6 個の極小値が期待される。

しかし H. P. Na はその滴定曲線⁹⁾ から見て次のように 2 段にだけ解離するらしい。 $H_6P_6O_{18} \rightarrow H_2 \cdot H_4P_6O_{18}$ もしこのように解離するものとする、この濃度は M/1050 (0.073%) と M/420 (0.15%) とになる。したがって本実験に使用した H. P. Na の純度を 75 % とすれば、本実験の結果は充分満足されるように考えられる。いずれにしろ H. P. Na の足補強効果は非常に弱く 0.2 % 以下の濃度では補強効果がなく、かえって足を低下させる。特に 0.1 % 濃度付近における足の低下は著しい。また H. P. Na 添加による魚肉すり身の“だれ” もかなり著しい。H. P. Na を添加したかまぼこの pH は低下し、添加濃度が高いほどかまぼこの pH 値は低い。H. P. Na を添加したかまぼこの足が対照より強くなるのは 0.2 % 以上の高濃度であり、この濃度では製品に強い収斂味を付するので食用にたえない。正磷酸、ピロ磷酸、トリ磷酸、テトラ磷酸の各塩類、および KI, $MgCl_2$, K_2SO_4 ²⁾ の塩類の場合には、これらの塩類がかまぼこの足に極小値を与える「足極小塩濃度」のうちの最低濃度よりもさらに低濃度の添加によつてかまぼこの足は対照より必ず足が強くなつて、塩類濃度による足の変化に一つのピークを形成したが、H. P. Na の場合はこのようなピークの見られないのが一つの特徴である。

要 約

テトラ磷酸ナトリウムおよびピロ磷酸ナトリウムをそれぞれ単独にいろいろ濃度を変えてかまぼこすり身に添加してかまぼこを作り、かまぼこの足の強さが、これらの塩類濃度によつてどのように変化するかをしらべた。

i), テトラ磷酸ナトリウム (Tr. P. Na) を添加したかまぼこでは、その濃度が M/1050 (0.049%), M/420 (0.11%), M/210 (0.22%) 付近でかまぼこの足の強さに極小値が見られる。この濃度はさきに提案したかまぼこの足極小塩濃度の式を満足する。また Tr. P. Na 添加は 0.05 % 近辺の濃度を除いてはすべてかまぼこの足を補強する。

ii), ヘキサメタ磷酸ナトリウム (H. P. Na) を添加したかまぼこでは添加濃度 0.1 % で足が著しく低下して、この濃度で足の強さに明瞭な極小値が見られ、0.15 % 付近においてやや不明瞭な極小値が見られる。ヘキサメタ磷酸は $H_6P_6O_{18} \rightarrow H_2 \cdot H_4P_6O_{18}$ のように解離するという事実および市販 H. P. Na の純度が 75 % であるということから考察すれば、この場合も「足極小塩濃度式を満足」といえる。なお H. P. Na は 0.2 % 以下の濃度では足補強効果がなく、むしろ足を低下させる。H. P. Na 単独で足補強効果の期待できる 0.2 % 以上の濃度ではかまぼこの味に著しい収斂味があるので H. P. Na の単独使用は実用価値がない。

終りに、絶えず御鞭達と激励を賜つた京都大学の清水亘博士を初め、大阪市立衛生研究所長、岡原国男博士ならびに同研究所の久保正徳博士、田中薫樹博士に厚く感謝申し上げる。またいろいろと有益な御助言を賜つた東京水産大学教授平野弘博士に心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) 岡村一弘: 本誌, **26**, 6, 600~604, 1960.
K. OKAMURA: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish, **26**, 600 (1960).
- 2) 岡村一弘: 本誌, **26**, 6, 595~599, 1960.
- 3) 小林正克・品川睦門: 化学の領域, **8**, 2, 106~116, 1954.