魚肉ねり製品の研究—XIV.

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5)
磷酸塩類混合塩の低濃度添加とかまぼこの足

岡 村 一 弘

(1960年9月5日受理)

STUDIES ON THE "KAMABOKO" AND FISH SAUSAGE PRODUCTS—XIV.
THE SPECIAL CONCENTRATION OF SALT IMPEDING THE
KAMABOKO-FORMATION (PART 5)
EFFECTS OF PHOSPHATES AND PHOSPHATE
MIXTURES AT HIGH DILUTIONS

Kazuhiro OKAMURA*

Comparative examination of jelly-strengths was carried out after the method previously reported with 31 kinds of Kamabokos respectively prepared with additions comprising one or two or more selected from the following 5 kinds of phosphates of sodium.

These salts were used in their addition to raw fish paste at concentrations distinctly lower than their lowest concentrations which can produce minima in Kamaboko-jelly-strength, namely, sodium tertiary phosphate (symbolized here as Ort.) tetrasodium pyrophosphate (symbolized as Pyr.) sodium triphosphate (symbolized as Tri.) sodium tetrphosphate (symbolized as Tet.) and sodium hexametaphosphate (symbolized as Hex.) at M/360, M/800, M/1000, 0.05 wt. % and 0.05 wt. %, respectively.

The results are summarized as follows:

1) Additions of two members of said salts in combination always produced specimens inferior in jelly-strength to the control Kamaboko, the smallest strength being realized by simultaneous addition of Pyr. and Tri. As to the pH of produced Kamaboko, simultaneous addition of any two of said phosphates always effected higher values than singular use of the two.

2) Kamaboko with any three of said phosphates proved to be higher in jelly-strength and lower in pH value as compared with those containing only two of the three. Among 10 kinds of Kamabokos prepared in the presence of mixtures of three phosphates, specimens simultaneously containing Ort. and Hex. fell always in a group of smallest jelly-strength.

3) Most of the mixtures comprising 4-5 members of said phosphates showed considerably greater effects of elevating jelly-strength than the mixtures of three members. Through the examination of all possible compositions of mixture, the 4-component mixture consisting of Ort., Pyr., Tri., and Tet. proved to be most effective in elevating jelly-strength, while the mixture of Ort., Pyr., Tri., and Hex. showed rather a depressive effect.

As to the effect of simultaneous addition of four members of said phosphates, mixtures containing both Ort. and Hex. generally produced Kamabokos ranking very low in jelly-strength.

From the results 1), 2) and 3) altogether, it may conclusively be said that simultaneous applications to fish paste of sodium tertiary phosphate at M/360 and sodium hexametaphosphate by 0.05 wt. % lead irrespective of the presence or absence of other phosphates to the production of Kamabokos with jelly-strengths inferior to those realized by any other types of applications of said phosphates, whether singular uses or additions in combination.

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

磷酸塩類は魚肉、食肉ねり製品の結着剤、足補強剤として広く使用されている。磷酸塩類は確かにねり製品の結着力および弾力を強める作用があるが^{4)~8)}、しかしまた使用方法を一步あやまればかえつて弾力を著しく低下させる。しかもこの低下させる作用はある種の混合塩において特に著しいことは著者がすでに確めた⁴⁾通りである。現在使用されている磷酸塩類はたいていの場合 2~3 種類の磷酸塩類の混合塩であり、その使用量は混合塩として 0.1~0.3 % 程度である。したがつていまこれらの混合塩の成分塩について考えると、その使用量は恐らく 0.03~0.1 % 濃度となる。ところが XII 報⁴⁾で明らかにしたように、トリ磷酸ナトリウム M/1000 (0.037 %) とピロ磷酸ナトリウム M/800 (0.035 %) の混合塩を添加するとかまぼこの足は著しく低下させられる。この混合塩添加による足の低下は、それらの成分塩の濃度が「第一足極小塩濃度」と一致する時に特に著しい。また第一足極小塩濃度より低濃度の塩類は単独ではかまぼこの足を強めるが、混合して使用すると、かまぼこの足を低下させるという興味ある事実もすでに報告した通りである。そこで XII⁴⁾ 報よりさらに詳しく正磷酸ナトリウム (M/360)、ピロ磷酸ナトリウム (M/800)、トリ磷酸ナトリウム (M/1000)、テトラ磷酸ナトリウム (0.05 %) およびヘキサメタ磷酸ナトリウム (0.05 %) の 5 種類の磷酸塩をそれぞれ上記濃度だけ単独またはあらゆる組み合わせによつて作られた混合塩をかまぼこすり身に添加してかまぼこを作り、これらの磷酸塩添加かまぼこ 31 種と磷酸塩無添加のかまぼこの足の強さを比較検討してみた。

実験方法

1. 実験材料: さきの XII 報⁴⁾の実験と同じ魚肉組成のすり身を使用した。
2. かまぼこ製造方法、足の判定法、および pH の測定法: すべて X 報⁵⁾と同一の方法によつた。

実験結果

1) 磷酸塩無添加の対照を (Cont.) で、また M/360 正磷酸塩、M/800 ピロ磷酸塩、M/1000 トリ磷酸塩、0.05 % テトラ磷酸塩および 0.05 % ヘキサメタ磷酸塩を単独に添加したかまぼこをそれぞれ (Ort.), (Pyr.), (Tri.), (Tet.), および (Hex.) の記号* であらわし、M/360 正磷酸塩と M/1000 トリ磷酸塩の混合塩を添加したかまぼこを (Ort. Tri.) というようにあらわす。これら 5 種の塩類をそれぞれ単独で添加したかまぼこ 5 種類と、5 種の塩類のなかから 2 種の組み合わせによつて得られる 10 種類の混合塩を添加して作ったかまぼこ 10 種類とに

Fig. 1. Comparative jelly-strengths of Kamabokos prepared by adding various phosphates separately or in combination each phosphate being used at a very low concentration. Ort., Pyr., Tri., Tet., Hex., and mixtures from two of them stand for jelly-strengths achieved by using M/360 sodium phosphate, M/800 sodium pyrophosphate, M/1000 sodium triphosphate, 0.05% sodium tetraphosphate, 0.05% sodium hexametaphosphate, and mixtures from two of them, respectively. The numerals in the figure indicate pH values of Kamaboko specimens.

* M/300 正磷酸ナトリウムを Ort., M/800 ピロ磷酸ナトリウムを Pyr., M/1000 トリ磷酸ナトリウムを Tri., 0.05 % テトラ磷酸ナトリウムを Tet., 0.05 % ヘキサメタ磷酸ナトリウムを Hex. の記号であらわし、これらの塩を添加したかまぼこをそれぞれ (Ort.), (Pyr.), (Tri.), (Tet.), (Hex.) の記号であらわす。

ついてそれぞれ官能検査によつて足の強弱を比較する。これら 15 種類のかまぼこ対照を含めた 16 種類のかまぼこについて対比較 (Pair Test) によつて足の強弱を判定する。今かりに A と B を比較して A が B より足が強いと $A > B$, A が B よりやや強いと $A \geq B$, A が B よりかなり強いと $A \gg B$, A が B より著しく強いと $A \ggg B$, A と B がほとんど等しいと $A \doteq B$ の記号であらわす。そして $\doteq$, $\geq$, $>$, $\gg$ および $\ggg$ の記号であらわされる足の強さの差異を 0, 0.5, 1.0, 1.5 および 2.0 ポイントとする。いま (Cont.) の足の強さを 8 ポイントとかりにきめ、上記の方法によつて 16 種のかまぼこの足をできるだけ多くの「対」について比較した結果をまとめると Fig. 1 のようになる。図中の数字はかまぼこの pH 値を示す。

2) たとえば正磷酸塩, ピロ磷酸塩, およびトリ磷酸塩の 3 種の混合塩を添加したかまぼこを (Ort. Pyr. Tri.) の記号であらわし, 正磷酸塩, ピロ磷酸塩, トリ磷酸塩およびテトラ磷酸塩を添加したかまぼこを, このものは 5 種の塩類のうち, ヘキサメタ磷酸塩だけがかけているから, (-Hex.) の記号であらわす。また 5 種の磷酸塩すべてを含むかまぼこを (5 sp.) の記号であらわす。5 種の磷酸塩のなかから組み合わせの異なる 3 種混合塩 10 組と, 4 種の磷酸塩からなる混合塩 5 組および 5 種の磷酸塩すべてを含む混合塩 1 組, 合計 16 組の混合塩を作り, これらを添加したかまぼこについて, その足の強さを 1) の方法と同様に比較した。その結果は Fig. 2 の通りである。

考 察

i), 単独塩添加のものでは (Hex.), (Tet.) が (Cont.) より足は弱い, 他は足が強い。これは XII⁽⁴⁾~XIII⁽⁶⁾ の結果とよく一致する。

ii), 2 種の磷酸塩からなる混合塩ではこれら 10 組のすべてにおいて例外なく (Cont.) より足が低下していることは注目に値する。XII 報⁽⁴⁾ で述べたように (Pyr. Tri.) がこの場合にも最も足が弱い。またこれら 2 種の磷酸塩からなる混合塩では (Tri. Hex.) を除く他の 9 組のすべてにおいてその構成塩単独添加の場合より足が弱い。たとえば (Pyr. Hex.) は (Pyr.) または (Hex.) のいずれよりも足が弱い。また興味あることは混合塩添加かまぼこの pH はすべて例外なく単独塩添加かまぼこより pH 値が高くなっている。たとえば (Tet.) と (Hex.) の pH 値は 6.58 と 6.52 であるが (Tet. Hex.) の pH 値は 6.65 となつて (Tet.), (Hex.) のいずれより pH が高い。2 種の磷酸塩からなる混合塩を添加すると, これらの磷酸塩を単独に添加したいずれの場合よりも足は著しく低下し, かつその pH 値も単独塩添加のいずれの場合よりも高くなるということは, 理由は不明であるが, 非常に興味あることである。XIII⁽⁶⁾ 報のテトラ磷酸塩添加

Fig. 2. See the explanation of Fig. 1! Ort., Pyr., Tri., -Hex., and 5sp. stand for jelly-strengths achieved by using a mixture of M/360 sodium phosphate, M/800 sodium pyrophosphate and M/1000 sodium triphosphate, a mixture lacking only in sodium hexametaphosphate from all the rest to follow this example, and mixture comprising all said five phosphates, respectively.

によるかまぼこの足の变化 (Fig. 1) において、足の強さが極小値を示すところで pH 値が極大を示すという事実と同じような結果となつてゐるが、何か関連がありそうである。

$$(Tri. Hex.) (6.76) > (Pyr. Hex.) (6.68) \geq (Tet. Hex.) (6.65) \div (Ort. Hex.) (6.85)$$

$$(Ort. Tet.) (6.90) \geq (Pyr. Tet.) (6.70) \geq (Tri. Tet.) (6.65) \geq (Tet. Hex.) (6.65)$$

$$(Ort. Tri.) (6.88) \geq (Tri. Hex.) (6.76) \geq (Tri. Tet.) (6.65) \geq (Pyr. Tri.) (6.78)$$

$$(Ort. Pyr.) (6.90) \geq (Pyr. Tet.) (6.70) \geq (Pyr. Hex.) (6.68) \geq (Pyr. Tri.) (6.78)$$

$$(Ort. Tri.) (6.88) \geq (Ort. Pyr.) (6.90) \geq (Ort. Tet.) (6.81) \geq (Ort. Hex.) (6.85)$$

いまこのようにならべて見ると (Ort. Hex.) と (Pyr. Tri.) は例外であるが、この二つを除くと、たとえば、これらの系列においては最下段の Ort. の入った系列以外では足の強いものほど pH 値も高いといふことができる。Fig. 1 からわかるように (Pyr. Tri.) と (Ort. Hex.) の足が最も弱く、かつ上に述べたようにこの二つだけが pH の値も例外であるということは、2種の磷酸塩からなる混合塩を添加したかまぼこにおいては、ピロ磷酸塩とトリ磷酸塩とは互いに、また正磷酸塩とヘキサ磷酸塩とも互いに相手に強く影響を与え合うのではないかと考えられる。

iii), 3種類の磷酸塩からなる混合塩を添加したかまぼこの足の变化は Fig. 2 の通りである。この結果から3種混合塩添加かまぼこでは、(Ort. Tri.) を除いたすべての2種混合塩添加かまぼこより足が強くなる。3種混合塩添加かまぼこ中では Ort. の入ったものはすべて足が弱い方に位置しており、また3種混合塩添加かまぼこの足の強いものには Ort. Hex. が同時に含まれていないこと、および2種混合塩添加かまぼこの場合にも (Ort. Hex.) の足が最も弱かつたことから、Ort. と Hex. の共存はかまぼこの足を著しく低下させるようである。

2種だけの混合塩のときには (Pyr. Tri.) が最も足が弱かつたが、この Pyr. Tri. に Tet. または Hex. が加わつて3種混合塩添加かまぼことなると足が著しく強められる。このことは2種の磷酸塩からなる混合塩の場合と3種の磷酸塩からなる混合塩の場合とでは各磷酸塩はかまぼこのなかで相互に全く異なつた作用のし方をするようである。Pyr. Tet. Hex. が3種混合塩中では最も足補強力の強いのは結局、この組み合わせには Ort. Hex. および Pyr. Tri. の組み合わせが含まれていないためであろう。またどの3種混合塩をとつて見ても、それらを構成する3種の磷酸塩を組み合わせることができる3組の2種混合塩より例外なく足補強作用が強い。このことは2種混合塩添加かまぼこでは例外なく足が低下するが、その2種混合塩にさらに1種の磷酸塩が加わつて3種混合塩となると、これを加えたかまぼこでは例外なくある程度足が恢復することとなる。pH の値は3種混合塩添加かまぼこの場合は2種混合塩添加かまぼこの場合より一般に低下する。

たとえば (Pyr. Tri.), (Tri. Hex.), および (Pyr. Hex.) の pH はそれぞれ 6.78, 6.76, および 6.68 であるが (Pyr. Tri. Hex.) では 6.60 となつて、その構成塩添加かまぼこのいずれよりも低くなる。しかし Ort. の入った (Ort. Pyr. Tet.), (Ort. Trt. Hex.) および (Ort. Pyr. Hex.) は例外である。さらに Ort. の入ったものは足が弱いことを述べた。3種混合塩では Fig. 2 から明らかな通り、Ort. の入ったものはすべて pH が高い。したがつて3種混合塩では pH の高いものは足が弱く、足の強いものは pH が低いといふことができる。

iv), 4種または5種の磷酸塩からなる混合塩添加かまぼこにあつては相対的に3種混合塩添加かまぼこの場合よりやや足が強くなる。4種混合塩添加かまぼこ中では、(-Hex.) と (-Ort.) が最も足が強い。これはこの二つの場合には、これらの混合塩中には Hex. と Ort. が同時に存在しないために足が強いのであろうと考えるときの場合と一致する。また (-Tet.) は最も足が弱い、これはこの混合塩には Ort. Hex. と Pyr. Tri. の二つの組み合わせが同時に存在するためであろう。2種混合塩添加かまぼこの場合には (Pyr. Tri.) と (Ort. Hex.) が最も足が弱かつたが、この最も足を低下させる2種混合塩が同時に存在すると足補強効果が著しく低下するのも当然と考えられる。5種混合塩添加かまぼこ (5 sp.) が (-Hex.) より足が弱いものこの5種混合塩のなかには Hex. Ort. と Tri. Pyr. の組み合わせが同時に存在するためではなかろうか。(-Tet.) すなわち (Ort. Pyr. Trt. Hex.) のかまぼこについて考えると、このものは Ort. Hex. と

Pyr. Tri. の最も足の弱い組み合わせの 2 種混合塩が混合されたものであるが (Ort. Hex.) は 4 ポイント, (Pyr. Tri.) は 3.5 ポイントであり, この二つが同時に混合されて 4 種混合塩添加かまぼこととなると 6.75 ポイントとなつて足はかなり恢復する。

- (Ort. Hex.) (4 ポイント) + Tri. → (Ort. Tri. Hex.) (8 ポイント)
- (Pyr. Tri.) (3.5 ポイント) + Ort. → (Ort. Pyr. Tri.) (7 ポイント)
- (Ort. Hex.) (4 ポイント) + Pyr. → (Ort. Pyr. Hex.) (7.5 ポイント)
- (Pyr. Tri.) (3.5 ポイント) + Hex. → (Pyr. Tri. Hex.) (8.75 ポイント)
- (Ort. Hex.) (4 ポイント) + Tri. Pyr. → (Ort. Pyr. Tri. Hex.) (6.75 ポイント)
- (Ort. Hex.) (4 ポイント) + Tet. → (Ort. Tet. Hex.) (7 ポイント)
- (Pyr. Tri.) (3.5 ポイント) + Tet. → (Pyr. Tri. Tet.) (9.25 ポイント)

これらのことは 2 種混合塩は足を著しく低下させるが, これらに他の 1 種が入つて 3 種混合塩となると足低下作用はかなり消失し, あるいはあるものでは足補強効果をもつようになる。また 2 種混合塩にさらに他の 2 種混合塩が加わつて 4 種混合塩となつた場合は足低下作用はほとんど消失して足補強効果が現われる。たとえば最も足を低下させる 2 種混合塩の一つである Ort. Hex. に同じく足低下作用の最も強い Pyr. Tri. の 2 種混合塩が加わつて 4 種混合塩となると足低下作用はほとんどなくなる。

以上のことを要約すると, 2 種類の磷酸塩の混合塩は, それらの磷酸塩が単独のときには足補強効果がある場合でも著しく足を低下させる。そして Pyr. Tri. と Ort. Hex. の組み合わせがそれぞれ最も足を低下させる。またかまぼこの pH 値は単独塩添加の場合より高くなる。2 種混合塩に他の磷酸塩がさらに加わつた 3 種混合塩では足の低下作用は減少し, あるいは消失してむしろ足補強効果が現われる。またこれら塩類を添加したかまぼこの pH 値は 2 種混合塩添加の場合と比較して 3 種混合塩添加かまぼこでは低下する。3 種混合塩を添加したかまぼこの足はその混合塩のなかに Ort. と Hex. を同時に含む塩を添加したものが最も足が弱い。4 種混合塩を添加したかまぼこの足はかなり強くなる。4 種混合塩中では Ort. Pyr. Tri. Tet. の混合塩が最も足補強効果がある。しかし Ort. Pyr. Tri. Hex. は足補強効果がなく, むしろ足を低下させる。このことは 4 種混合塩にあつてもその混合塩中に Ort. と Hex. を同時に含むものは足補強効果が弱く, Ort. と Hex. を同時に含まぬ混合塩が最も足補強効果が強いことを示している。

要 約

第 1 足極小塩濃度よりも低濃度の各種磷酸塩, すなわち, M/360 正磷酸ナトリウム (Ort.), M/800 ピロ磷酸ナトリウム (Pyr.), M/1000 トリ磷酸ナトリウム (Tri.), 0.05 % テトラ磷酸ナトリウム (Tet.), および 0.05 % ヘキサメタ磷酸ナトリウム (Hex.) の 5 種の磷酸塩をそれぞれ単独またはあらゆる組み合わせの混合塩として, かまぼこすり身に添加してかまぼこを作り, このようにしてできる 32 種のかまぼこについて, その足の強弱を比較検討し, 低濃度磷酸塩混合物の足補強効果をしらべた。その結果,

i) 2 種の磷酸塩からなる混合塩は, その成分塩が単独使用されると足を補強する場合でも例外なくすべてかまぼこの足を低下させる。なかでも Pyr. Tri. と Ort. Hex. の混合塩はそれぞれ最も強く足を低下させる。また 2 種の塩を添加したかまぼこの pH はその 2 種の塩のどちらかを単独で添加したかまぼこの pH より高くなる。

ii) 2 種の磷酸塩からなる混合塩 (2 種混合塩) は足低下作用が強いが, この 2 種混合塩にさらに 1 種の塩が加わつて 3 種混合塩となると, 足低下作用は減少し, あるいは消失して, むしろ足補強効果があらわれる。また 3 種混合塩添加かまぼこの pH は 2 種混合塩添加かまぼこのそれと比較して低下する。3 種混合塩添加かまぼこ 10 種類のなかでは Ort. と Hex. を同時に含むものが最も足が弱い。

iii) 4, 5 種混合塩は 3 種混合塩よりも足補強効果がかなり強く, Ort. Pyr. Tri. Tet. の混合塩が最も足補強効果が強い。しかし Ort. Pyr. Tri. Hex. の混合塩は足補強効果がなく逆に足を低下させる。4 種混合塩においても, それを構成する成分塩中に Ort. Hex. の組み合わせのないものが最も足補強効果が強

い。このことより **Ort.** と **Hex.** を同時に含む混合塩は足補強効果が弱いか、あるいは足を低下させるということができる。

終りに、絶えず御鞭達と激励を賜わっ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ます。またいと有益な御助言を賜わった東京水産大学教授平野弘博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 岡村一弘・松田敏生・横山理雄：本誌，**24**，10，821～825，1959.
- 2) 岡村一弘・松田敏生・横山理雄：本誌，**24**，12，978～985，1959.
- 3) 岡村一弘・松田敏生・横山理雄：本誌，**24**，12，986～993，1959.
- 4) 岡村一弘：本誌，**26**，6，605～609，1960.
- 5) 岡村一弘：本誌，**26**，6，595～599，1960.
- 6) 岡村一弘：本誌，前報第 **XIII** 報.