解凍したスケトウダラすり身の品質に及ぼす保管温度の影響

橋本昭彦・加藤 登・野崎 恒・丸山 勉

(1982 年 12 月 27 日受理)

Effect of Preservation Temperature on the Quality of Defrosted Surimi

Akihiko HASHIMOTO, Noboru KATO, Hisashi NOZAKI,
and Tsutomu MARUYAMA*

Effect of preservation temperature on the quality of defrosted surimi of Alaska pollack was studied as a function of time. For the quality determination of surimi, the hardness of kamaboko gel prepared by grinding surimi with 3% salt and cooking, and also some biochemical properties of myofibrils in the surimi were used.

When surimi kept at an even temperature in the range of 2-35°C, logarithm of hardness of gel vs storage time gave straight lines, indicating that thermal deterioration for gel forming ability of surimi followed first order kinetics. The apparent rate constants ($K_d \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) were then calculated as 0.14 at 2°C, 0.4 at 10°C, 1.3 at 20°C, and 28 at 30°C, respectively. A comparison of K_d to the other fish species showed that gel forming ability of the surimi was rapidly lost in the order of Alaska pollack, white croaker, and tilapia from the best to the worst in the descending order.

At above 25°C, changes in ATPase activity, contractibility, and solubility for myofibrils in surimi during preservation were similar to that in the hardness of kamaboko gel prepared from the same material. However, at lower temperatures (2°-20°C), the gel forming ability of surimi deteriorated rapidly than all the biochemical properties of myofibrils.

スケトウダラ冷凍すり身は、水産物製品の主原料であり、その肉質が保持しているゲル形成能に及ぼす各種要因を明らかにしていくことは資源の有効利用を計る上からも重要である。そのような要因の中で、特に、肉質のおかれる温度の影響は、例えば、スケトウダラの漁獲から冷凍すり身の製造に至る過程で、また、すり身の流通および貯蔵を経て製品製造に至るまでの工程で、それぞれ密接な関係にあると思われる。一方、著者は先に行った魚類筋原繊維の温度安定性の比較研究から、^{1,2)}スケトウダラ肉質は他の魚種に比べてきわめて変性が速く、特に温度の要因は、その品質に対してかなりの影響を及ぼすことが予想された。

そこで本研究では、スケトウダラすり身の品質に及ぼす保管温度の影響を経時的に検討し、品質低下を定量的にとらえることを目的とした。なお、今回研究の対象とする温度範囲は 0~35°C とし、すり身の品質判定をする指標には、そのすり身より調製した加熱ゲル (g) および、すり身を構成する筋原繊維タンパク質の生化学的な性質を用いた。本研究で得られた結果は、スケトウダラの加工、利用において、例えば、生すり身の保管や、冷

凍すり身の解凍から塩ずりに至る過程などで品質管理上のきわめて有用な基礎データを提供するものと信じられる。また、魚肉のゲル形成能力に対しては、温度と時間の要因が顕著に働いていることが明らかにされると言う点で、従来の研究成果に対して^{3,4)}さらに新しい視野を加えるように思われる。

実験方法

試料 スケトウダラ *Theragra chalcogramma* の冷凍すり身は市販のものを購入し、-30°C に貯蔵して使用した。等級は SA 級 10 検体、A 級 2 検体、および陸上 2 級 2 検体を用いた。水分量は、SA、A 級で 75~77%、C 級で約 78% および pH は全て 7.1~7.2 の範囲であることが測定の結果わかった。添加物量は、SA、A 級が、ソルビトール 4%、砂糖 4%、リン酸塩 0.2%、および、2 級は砂糖 5%、リン酸塩 0.2% と表示されていた (貯蔵実験においては C 級すり身にソルビトール 3% を添加して行った)。

すり身の各種温度における保管法 冷凍すり身をただちに各種温度下へ保管すると、すり身の外部と内部の品

* 株式会社紀文研究所 (Research Laboratory, KIBUN, Co. Ltd., 7-14-13 Ginza, Chuo, Tokyo 104, Japan).

温は同じにはならないし、試料の形や量によっても中心温度上昇の経時変化は異なってくる。本研究の目的は、各種温度になったすり身の品質変化を定量的にとらえることにあるので、すり身の品温は短時間のうちに目的とする保管温度へ上昇させる必要性があった。そこで、まず、冷凍すり身を細かいブロック (約 50 g) に切断し、10°C の室で中心温度が約 -4°C となるまで解凍後、Hobart 社製の小型フードカッターで品温が 0°C となるまで細断し、ビニール袋へ 70 g ずつ小分けした。続いて、各種温度の恒温槽中へ小分けしたすり身を保管し、その一部を経時的に取り出して水中で冷却し、それ以上のすり身の品質低下をとめた。なお、0~20°C までの保管温度の場合は品温が目的とする温度に達した時を経時変化のスタート点とした。また、20°C 以上の温度の場合は、すり身の品温を一度予備加熱して 20°C に上昇させ、その後目的とする恒温槽中へ保管した。本実験で採用した最も高い 35°C の場合でも、その品温は 5 分以内に目的の温度へ達していることを確認した。また、後述するように、上記の操作中に肉質が受ける変性はわずかで、例えば、ゲル強度の低下は 5% 以下にとどまることを確認した。

ゲルの調製法 直径 6 cm、高さ 6 cm の円筒型の冷却可能なブレンダー装置 (4 cm の所にふたを付けて取量のロスを防いだ) を用い、保管中のすり身より 40 g を取り出してカップの中へ入れ、正確に 3% 食塩 (1.2 g) を加えて塩ずりを行った。その際、まず、塩がなじむまではガラス棒で 30 秒ほどかきまぜ、その後、ブレンダー処理を行った (約 2000 rpm/分, 60 秒)。塩ずり終了後の品温はおおよそ 5°C を保つようにした。続いてそのペーストを小型アルミニウム製容器 (直径 3.8 cm、高さ 1.5 cm) 中へ気泡が入らないようにつめ、表面にラップをかけをした後、35°C の恒温槽中に 1 時間保持して坐りを行い、続いて、90°C で 20 分間加熱処理を行った。その後すぐに冷水 (5~15°C) で冷却してゲルの調製を完了した。その調製品は、5°C の冷蔵庫中に保藏して、6 時間後から 48 時間以内にゲル強度の測定に用いた。

ゲル強度の測定法 調製したゲルを、まず 15°C の恒温槽で定温とし、続いて、飯尾電機社製レオロメーター RMT-1300 でゲル強度を測定した。ブランジャーは、1×12 mm の幅の刃をもつ V 型ブランジャー (角度は 16°) を用い、ゲルの表面より 11 mm まで進入させた時の荷重の変化を記録した。本実験では最初にゲルの破断が起きた点 (Fig. 1 の矢印) までの進入距離を破断凹み (cm)、その時に示す荷重をゲルの硬さ (g) (本文中では便宜的にゲル強度と呼ぶ場合もある) とし、ゲルの硬さ×破断凹み×1/2 をゼリー強度 (g·cm) とした。本

実験では主にゲルの硬さ (g) をすり身の品質判定の指標として使用した。ここで、従来のゲル強度の測定には、球型ブランジャー (5 mm 直径)⁹⁾ および平面ブランジャー (2 mm 直径)⁹⁾ などが使用されているが、本研究でクサビ型ブランジャーを用いたのは、測定値と著者らの官能評価による結果が良く一致したからである。また、折り曲げテストは、ゲルを厚さ 3 mm の輪切りにして折り曲げた時の亀裂の程度から次のような評価を行った。⁷⁾

- A A 4 つに折り曲げて亀裂が生じない。
- A 4 つに折り曲げて一部に亀裂が生じる。
- B 2 つに折り曲げて亀裂が生じない。
- C 2 つに折り曲げて一部に亀裂が生じる。
- D 2 つに折り曲げられない。

保管中におけるすり身のゲル強度低下速度 (K_J) の求め方 種々の温度に保管中のすり身から調製した加熱ゲルの硬さの低下の経時変化は、一次反応式に従うので (Fig. 2 参照)、次式によってゲル強度低下速度 (K_J) を求めた。

$$K_J = (\ln J_0 - \ln J_t) \cdot 1/t$$

ここで、 J_0 と J_t は保管前後におけるゲルの硬さ (g) であり、 t は加熱時間 (秒) である。また、各種温度で測定した K_J の対数値 ($\log K_J$) を温度 (絶対温度) の逆数 ($1/T$) に対してプロットして (ARRHENIUS plot)、ゲル強度の低下速度の温度依存性を検討した。その結果は、約 22°C で臨界温度を示す 2 本の直線よりなっていたので、それぞれ 2~20°C と 23~35°C について回帰直線をあてはめ、⁹⁾ その傾き (a) より活性化エネルギー (E_a) を次式に従って算出した。⁹⁾ $E_a = -R \cdot d(\ln K_J) / d(1/T) = -2.303 R \cdot a$ (R はガス恒数)

すり身からの筋原繊維の調製法とその生化学的性質の測定 著者ら^{10,11)} の方法に従って、すり身 5 g より定量的に筋原繊維 (Mf) を調製し、最終的に 100 ml の 0.1 M KCl, 40 mM Borate buffer (pH 7.0) へ懸濁した。その懸濁液のタンパク質濃度は、ビュレット法により比色定量し、¹²⁾ 5 g すり身中の全タンパク量 (mg/5 g of surimi) としあらわした。また、Mf ATPase 活性は、Mg ATPase (Ca 存在下) を、1 mM $MgCl_2$, 0.25 mM $CaCl_2$, 100 mM KCl, 20 mM Tris-maleate (pH 7.0)、および 1 mM ATP の条件下で、一方、CaATPase 活性を、5 mM $CaCl_2$, 100 mM KCl, 20 mM Tris-maleate (pH 7.0), 1 mM ATP の反応混液中でそれぞれ 25°C における生成無機リン酸を比色定量¹³⁾ して測定し、5 g すり身中の ATPase 全活性 ($\mu\text{moles Pi/min} \cdot 5 \text{ g of surimi}$) で示した。筋原繊維 (Mf) の ATP による収縮能は、阪本ら¹⁴⁾ によって報じられた方法とほぼ同様に行った。すなわち、目盛り付きヘマトクリット管

Fig. 1. Records of change in breaking strength of kamaboko gel prepared from Alaska pollack surimi in preservation at 10°C.

Frozen surimi of Alaska pollack (SA grade) were partially thawed and chopped in a silent cutter until a temperature of 0°C was attained. After the defrosted surimi preserved to an internal temperature of 10°C, at appropriate intervals, kamaboko gels were prepared by grinding surimi with 3% salt, the raw gels packed in aluminum vessels (38 mm diameter × 15 mm depth), and heated in a water of 35°C for 60 min, followed by 90°C for 20 min. Cooked gels were stored in the refrigerator (5°C) before the evaluation of gel texture was made by Rheolometer RMT-1300 model (Iio Electric, Co., Ltd). In this figure, records of change in breaking strength when knife plunger (edge wide 1 × 12 mm, edge angle 16°) penetrates 11 mm into the gel were shown. Numerals in figure express preserving days of surimi. Hardness of gel (g) as well as the depth (cm) of depression of plunger were determined from the breaking point (indicated at arrow). Jelly strength (g·cm) was calculated as (Hardness) × (Depth)/2. Folding test was also carried out for the sliced gel of 3 mm thickness. The evaluation was made by the observation;

- AA no cracking by folding in quarters.
- A partial cracking by folding in quarters.
- B no cracking by folding in half.
- C partial cracking by folding in half.
- D cracking by folding in half.

へあらかじめ Mf および反応に必要な Ca および Mg イオンを入れておき、ATP を添加することによって収縮を開始した (ブランクとして ATP の代わりに水を添

加)。両サンプルはよくかきまぜ、1 分後に 1000 rpm (185 × g) で 20 分間遠心分離し、沈澱した Mf の容積を読みとった。収縮率 = $[(V_0 - V_{ATP}) / V_0] \times 100$ (%), で算出した (V_0 , V_{ATP} は ATP を入れた時と入れない時の Mf の容積を示す)。なお、最終的な測定条件は、5 mM $MgCl_2$, 0.25 mM $CaCl_2$, 50 mM KCl, 30 mM Borate Buffer (pH 7.0), 3 mM ATP, とし、Mf のタンパク質濃度は 4~6 mg/ml の範囲で行った。筋原繊維 (Mf) の溶解度は、先に, SUNG ら¹⁵⁾ によって報じられた方法と類似の方法で行った。すなわち, Mf より, タンパク質を, 0.6 M KCl, 1 mM $MgCl_2$, phosphate buffer (3.38 mM KH_2PO_4 , 15.5 mM Na_2HPO_4 , pH 7.5) の条件下で抽出した。まず試験管に 4~6 mg/ml の Mf 懸濁液を 5 ml とり, それに対して 5 ml の抽出液を上記した終濃度となるように加え, 15 分間水中でときどき攪拌しながら抽出を行い, 1500 × g で 15 分間遠心分離を行った。その上澄区分のタンパク質濃度を P , 初めの値を P_0 とすると, 溶解度 (%) = $P/P_0 \times 100$, で求められた。なお, 上澄区分は, SDS ポリアクリルアミドゲル電気泳動法 (10% ゲル使用) により,¹⁶⁾ Coomassie Brilliant Blue R-250 で染色してサブユニット組成をすり身の保管前後で定性的に比較したが, それはアクトミオシンの組成と一致していた。なお, 沈澱区分のタンパク質は 1% SDS で完全に溶解しにくいいため充分な検討をしていない。

実験結果

スケトウダラすり身を 10°C で保管する時のゲル強度の変化 スケトウダラ SA 級すり身を 10°C に保管し, そのすり身から調製される加熱ゲルの物性を 4 日間わたって測定した時のゲル破断図の結果を一例として Fig. 1 へ示した。また, この図よりゲルの硬さ (g), 破断凹み (cm), およびゼリー強度 (g·cm) を算出して, その値を Table 1 へ示した。その結果, 保管時間がすすむにつれて, ゲルの物性は硬さを失い, 破断点は短くなった。また, その時の折り曲げテストの結果も AA から 3 日後には A~B を示した。さらに, 10°C で 4 日間が経過するとゲルはツミレ状となり (折り曲げテストは D) 離水をおこした。本研究では, これらパラメーターのうち, 硬さ (g) の変化に着目して速度論的な解析を試みた。すなわち, Fig. 2 に, 硬さの対数値を時間に対してプロットした結果を示したが, 別の一群のすり身を用いて測定したデータもあわせて示すため, 平均値 ± 標準誤差 (検体数 3) でグラフを描いた。この結果からも明らかのように, すり身保管中のゲル強度の経時変化は一次反応式に従って低下していくことが示された。しかし, 5 日目以後は, 約 230 g の硬さで一定しそれ以上低

Table 1. Evaluation data for kamaboko gel prepared from Alaska pollack surimi during preservation at 10°C

Preservation time (day)	Hardness of gel (g)	Depth of depression (cm)	Jelly strength (g·cm)	Folding test
0	1930	0.91	878	AA
1	1310	0.67	439	AA
2	1000	0.56	280	AA-A
3	790	0.51	201	A-B
4	450	0.30	68	C-D

From the records shown in Fig. 1, these data were obtained.

Fig. 2. Change in hardness of kamaboko gel prepared from Alaska pollack surimi during preservation at 10°C.

The method of preservation, the preparation of kamaboko gel, and the evaluation of the gel texture were performed as described in the legend to Fig. 1. The measurement of the hardness of kamaboko gel was carried out for three samples of frozen surimi (SA grade) and results were expressed as the mean $\pm$ S.E. The arrow in figure show the hardness (1) of the defrosted surimi itself and that (2) of kamaboko gel prepared from it by the same procedure without addition of salt. Alphabetic code in figure shows the result of folding test.

下しなかった。そこで、この値がどんな性質を反映しているかを調べるため、塩を添加しない無加熱の生すり身 (矢印 ①) およびそれを加熱処理 (35°C 60 分, 90°C 20 分) したすり身 (矢印 ②) について、そのゲル強度を測定した。その結果、生すり身でさえも、その硬さは 200 g 程度の値を示し、すり身自体にも硬さのあることがわかった。そこで、以後の実験では、ゲル強度が 200~300 g に低下した場合はそれ以後の保管テストは続かなかった。

各種温度で保管中のスケトウダラすり身のゲル強度の経時変化 Fig. 3 ④ には、25~35°C の間の一定温度

Fig. 3. Effect of temperature on the change in hardness of kamaboko gel prepared from Alaska pollack surimi during preservation.

The minced tissues obtained from Alaska pollack surimi were preserved at various temperatures;

④ 25~35°C, ⑤ 2~25°C.

The preparation of kamaboko gel, and the evaluation of hardness of it were performed as described in the legend to Fig. 1. The first order rate constant (K_J) for deterioration of hardness of kamaboko gel was calculated using the relation;

$$K_J = (\ln J_0 - \ln J_t) / t,$$

where J_0 and J_t were the hardness (g) of the gel before and after t second of preservation.

において、保管中のすり身から調製した加熱ゲルのゲル強度の変化を約 10 時間にわたって測定した時の結果を、

Fig. 4. ARRHENIUS plot for the rate constant of decrease in hardness of kamaboko gel prepared from surimi during preservation.

The rate constants for decrease in hardness of kamaboko gel were determined in the range of 2–35°C for the minced muscle obtained from a few samples of Alaska pollack frozen surimi (SA grade). Experimental methods were given in the legend to Fig. 1. As for the calculation of the rate constant (K_d), see the legend to Fig. 3. The data shown in Fig. 3 were also quoted in this figure. Activation energy (E_a) were calculated from two linear regions of 2–20°C and 23–35°C by the following relation, where two lines were determined by an unweight least squares method (Ref. 8).

$$E_a = -2.303R \cdot d(\log K_d)/d(1/T)$$

Fig. 3 ③ には、1～25°C の間の温度でおよそ 1 週間 にわたり測定した時の結果を示してある。この結果より 明らかなことは、保管温度が上昇すると、スケトウダラ すり身のゲル形成能はきわめて速く失われることで、そのゲル低下速度 (K_d) を比較すると、10°C では $0.45 \times 10^{-5}/s$ であり、20°C では $1.4 \times 10^{-5}/s$ となるので、20°C の方が約 3 倍速くゲル形成能は失われる。また、10°C と 25°C ($2.8 \times 10^{-5}/s$) では 25°C の方が約 6 倍速く失わ

れた。一方、2°C におけるゲル形成能の低下は、10°C の場合に比べ比較的遅く、ゲル強度がもとの 50% に低下するまでの時間は、10°C が 2 日であるのに対して、2°C では約 7 日間となっていた。次に、Fig. 3 の結果より求めた各種温度におけるゲル強度の低下速度 (K_d) について、その対数値 ($\log K_d$) を保管温度 (絶対温度) の逆数 ($1/T$) に対してプロットして Fig. 4 とし、ゲル強度低下速度の温度依存性を観察した。このグラフは言わば、スケトウダラすり身のゲル強度低下速度の ARRHENIUS プロットである。なお、Fig. 4 には、Fig. 3 と同様の実験をスケトウダラ SA 級すり身でさらにくり返し、0～35°C の温度範囲でより多くの結果を得てプロットしてある。その結果、このプロットは、およそ 22°C を境に折れ曲がる 2 本の直線からなり、23～35°C の温度範囲の活性化エネルギー (E_a^*) は 56.1 kcal/mole、一方、1～21°C の温度範囲の E_a^* は 27.1 kcal/mole であった。つまり、20°C 以上のプロットの傾きは低温部より 2 倍以上大きいので、すり身の品質は 20°C 以上では低温の場合に比べ、温度の上昇に伴って著しく悪くなることが認められた。

各種温度で保管中のスケトウダラすり身より調製した筋原繊維の生化学的性質の変化 スケトウダラすり身の保管にともなう肉質の変性を検討するため、すり身の筋原繊維 (Mf) タンパク質の生化学的性質について経時的に検討を加えた。すなわち、すり身 5 g 中の全タンパク質量 (mg)、Mf CaATPase 全活性、および Mf Mg(+Ca)ATPase 全活性 ($\mu\text{moles Pi/min } 5 \text{ g of surimi}$)¹¹⁾、また、Mf 収縮能 (%)¹⁴⁾ および Mf タンパク質の溶解度の変化を測定し、結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 ④ には 30°C で保管した時の結果を、Fig. 5 ⑤ には 10°C で保管した時の結果を、それぞれ保管前の値を 100% としてプロットした。なお、この結果は 2 回の測定値の平均で示してある。100% にあたるそれぞれの実測値は、MfCaATPase 全活性が 110～160、Mf Mg(+Ca)ATPase 全活性が 450～600 ($\mu\text{moles Pi/min} \cdot 5 \text{ g of surimi}$)、また、Mf 収縮能は 40～55%、および Mf 溶解度が 33～52% の範囲にあった。また、Mf 全タンパク質量は、保管に関係なく常に 550～680 (mg/5 g of surimi) の範囲にあった。さらに Fig. 5 ④、⑤ には、比較のため、ゲル強度の経時変化を測定した点線で示した (先の場合と同様に保管前の値を 100% としてプロットした。なお、この経時変化は Fig. 3 の結果とよく一致した)。Fig. 5 ④ に示した 30°C の保管実験の結果によると、MfCaATPase (○)、Mf MgATPase (●)、Mf 収縮能 (△) および Mf タンパク質の溶解度 (×) はそれぞれよく似た経時変化を示し、さらに、ゲル強度の経時的な変化とも一致していた。しかしながら、Fig. 5 ⑤ に示

Fig. 5. Change in the biochemical properties of myofibrils prepared from Alaska pollack surimi during preservation.

The same minced surimi of Alaska pollack as that used in Fig. 3, was preserved at 30°C (A) and at 10°C (B). Myofibrils suspension was quantitatively prepared from the surimi at appropriate intervals and its ATPase activity was measured in the following condition and expressed as $\mu\text{moles Pi/min} \cdot 5 \text{ g}$ of surimi. (○) Ca-ATPase; 100 mM KCl, 5 mM CaCl_2 , 20 mM Tris-maleate (pH 7.0), and 1 mM ATP.

(●) Mg-ATPase; 100 mM KCl, 1 mM MgCl_2 , 0.25 mM CaCl_2 , 20 mM Tris-maleate (pH 7.0), and 1 mM ATP.

The contractility (Δ) of myofibrils was determined in the medium of 50 mM KCl, 5 mM MgCl_2 , 0.25 mM CaCl_2 , 30 mM borate buffer (pH 7.0) and 3 mM ATP, and calculated by following relation; $\text{Contractility (\%)} = [(V_0 - V_{\text{ATP}})/V_0] \times 100$, where V_0 and V_{ATP} are the volumes (ml) in the absence and presence of ATP. Change in the solubility ($\times$) of myofibrils and the hardness of kamaboko gel (---) were also determined and shown in this figure. For all measurements, duplicate assays were made and the means were given as the relative values taking a control as 100.

した 10°C 保管の場合は、筋原繊維の各種生化学的な性質は、それぞれ相互に同じような変化傾向を示しているが、ゲル強度の経時的な低下は Mf の各種性質の場合

Fig. 6. Relationship between the grade of Alaska pollack surimi and the change in hardness of kamaboko gel prepared from surimi during preservation at 10°C.

The preservation of defrosted surimi, the preparation of kamaboko gel, and its evaluation were conducted as described in the legend to Fig. 1, except that the various grades of frozen surimi were used;

SA-1(●); SA grade surimi

SA-2(×); SA grade surimi

A(△); A grade surimi

C(▼); C grade surimi (so-called, Rikujō-2 kyu)

B(□); mixed SA-1 (30%) with C (70%).

Of all surimi excepting C, moisture and pH were estimated as 75–77% and 7.1–7.2. Sugar (4% sorbitol+4% sucrose) and polyphosphate (0.2%) have been already added. C contained 78% moisture, 5% sucrose and 0.2% polyphosphate (pH 7.1–7.2). In the study of preservation for this surimi (C), 3% sorbitol was further added.

よりかなり速く起こっていることが認められ特徴的であった。なお、図には示していないが、20°C の保管の場合は 10°C の場合と同様に、ゲル強度の低下の方が、Mf の生化学的な性質より速やかに起こっていた。これに対して、30°C の場合と同様な全ての性質の変化が一致する傾向は、すり身を 35°C で保管した場合に得られた。なお本実験で、10°C の Mf の生化学的な性質が 4 日保管後に著しく低下し、これがゲル強度の変化と一致する傾向を示したが、その原因が、Mf タンパク質の本来の性質の変化であるのか、微生物などの他の要因の影響により起こったものであるのか、明らかではない。

異なる等級のスケトウダラすり身の 10°C 保管中のゲル強度の経時変化 先の結果は、品質の良好なスケトウダラ SA 級すり身について得られたものであるが、他の等級の異なるすり身についても同様な結果が得られるかどうかを検討した。すなわち Fig. 6 には、きわめて品質の良好な SA 級すり身 (SA₁)、普通の SA 級すり身 (SA₂)、A 級すり身 (A)、陸上 2 級すり身 (C)、お

Fig. 7. Comparison of the change in hardness of kamaboko gel prepared from the minced surimi during preservation, among three fish species.

The surimi was prepared from very fresh muscle of white croaker (*Argyrosomus argentatus*) (Δ) and tilapia (*Tilapia mossambica*) ($\circ$) by the ordinary method. Minced muscle (without red muscle) was washed 3 times in 5 vols of water for 20 min. After pressing water from it, 4% sorbitol, 4% sucrose and 0.1–0.2% polyphosphate were added and ground. The moisture (76%) and pH (7.2) were adjusted to the same level with that of Alaska pollack surimi (SA). The surimi was quickly frozen and stored at -20°C before using within 2 weeks. The preservation of the surimi, the preparation of kamaboko gel and its evaluation were conducted as described in the legend to Fig. 1.

④ preservation at 35°C , ⑤ preservation at 10°C .

よび、陸上2級すり身70%とSA級すり身30%を混合したすり身(B)について、そのゲル強度の経時変化を詳しく測定した。その結果、これら各種すり身の保管中における加熱ゲルの硬さの低下速度は、等級によって大きく異なることが認められた。このような事実、おそらく他の保管温度についても成り立ち、Fig. 3で得られた各種温度下のゲル強度低下速度は、スケトウダラの全ての等級のすり身について普遍的な値であることが示唆される(ただし、添加する糖類濃度、肉質の

pHが変動すれば、ゲル強度低下速度は変化することが予想される)^{2,17,18)}。このように、保管の温度が同じであればゲル形成能の低下速度は一定なことがわかったが、それは速度に関することであり、ゲル強度がおおよそ500gへ低下するまでの時間は、SA₁は110時間を要するのに対し、SA₂とAは、それぞれ、87および72時間と短くなり、最初のゲル強度が低いすり身の場合はより速やかにゲル形成能を失なって、ソミレ状のゲルを呈する(折り曲げテストはC→D)ことが示された。

異なる魚種間におけるゲル強度低下速度の比較 スケトウダラすり身の保管中に起こるゲル形成能低下の経時変化を他の魚種の場合と比べるため、ねり製品原料として重要なシログチと今後利用が期待されるティラピアについて冷凍すり身を製造し、スケトウダラの場合と同様に検討した。すなわち、Fig. 7④、⑤には、それぞれ 35°C と 10°C ですり身を保管したときの加熱ゲルの硬さの経時変化を3魚種で比較してある。これによると、 35°C の場合のゲル強度の低下はいずれの魚種についても直線的に進行し、その低下速度は、スケトウダラ($78.6 \times 10^{-5}/\text{s}$) > シログチ($8.20 \times 10^{-5}/\text{s}$) > ティラピア($1.81 \times 10^{-5}/\text{s}$)の順に速くなっており、スケトウダラの低下速度はシログチおよびティラピアに比べて、それぞれ9.6倍および43倍速いことが示された。著者らは先に¹⁾魚類筋原繊維CaATPase活性の変性速度(K_D)は魚種固有の値を示し、その魚種の棲息環境水温と密接な関係にあることを明らかにしたが、 35°C におけるデータを引用すると、スケトウダラMfの変性は、シログチおよびティラピアのMfより、それぞれ、18倍および64倍不安定であった。数値上では若干異なるものの、その変化の速さ(安定度)の順序はかわらず、MfCaATPaseについて明らかにされた安定度の相違は、同じ魚類の肉質を原料とした加工品のゲル形成能においても認められることが知られた。一方、 10°C で保管したときの変化は(Fig. 7⑤)、 30°C の場合と同様にスケトウダラでは速やかにゲル強度が低下するのに対して、グチでは80時間後、およびティラピアでは図中に示されていないが、200時間後までゲル強度は2000gを保持していた。ただし、グチは100時間を越えるとゲル強度が急激に低下し、加熱ゲルの外観は赤褐色に着色し、かなりの離水が起こったが、その原因は不明である。

考 察

スケトウダラすり身の各種保管温度におけるゲル強度の低下速度を詳細に考察するため、その値をTable 2へ一括して示した。また、比較として、同じ条件下のすり身の筋原繊維(Mf)CaATPase全活性の失活速度も

Table 2. The rate constant (K_J) of decrease in hardness of kamaboko gel and the denaturation rate constant (K_D) of myofibrillar Ca-ATPase, prepared from surimi during preservation at various temperatures

Preservation temperature (°C)	The rate constant for kamaboko gel ($K_J \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	The rate constant for myofibrillar Ca-ATPase total activity ($K_D \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)
2	0.14±0.06	extremely low
10	0.40±0.07	0.14±0.09
20	1.30±0.30	0.42±0.08
30	28.1 ±3.0	22.2 ±2.0

Experimental method and the calculation of the rate constant were given in the legends to Figs. 1 and 3.

一次反応式に従って算出し Table 2 中に示した。一般に、温度が 10°C 上昇した時に反応速度が何倍速くなるのかを示す数値としては Q_{10} 値が使用されているが、スケトウダラすり身のゲル強度の低下速度の場合は、0~20°C の温度範囲では、その値は約 3 であり多くの化学反応の場合と近似した値であった。¹⁰⁾ しかし、20~30°C の保管ではゲル強度の低下速度は急速に早まり Q_{10} 値は 22 を示した。一方、保管中のすり身のゲル強度の低下と MfCaATPase 全活性の失活との間の関係は、30°C で保管の場合は、それらの速度はほとんど一致していたが、0~20°C の低温域ではゲル強度の低下の方が約 3 倍速やかに進行することが認められた。すでに Fig. 5 でも示したが、高温域 (23~35°C) におけるゲル強度の低下、MfCaATPase 全活性の低下、および、他の Mf の生化学的性質 (MfMgATPase 全活性、Mf の収縮能など) の低下に対する経時変化はよく一致し、また、この温度範囲におけるすり身の変性に対する活性化エネルギー (E_a) は、例えば、ゲル形成能および MfCaATPase 全活性の低下に関していずれも約 56 kcal/mole を示したことから、このような大きなエンタルピー変化が生ずることは、おそらく高温域では、アクトミオシンの分子全体にわたる all-or-none なコンフォメーション変化が起こったことが示唆される。²⁰⁾ これに対して、低温域における保管では、ゲル強度の低下のみが先に起こり、筋原繊維タンパク質中のゲル形成能力を担う分子部位の変化は、本実験で測定した範囲の Mf の生化学的性質よりは、早く起こることが示されたが、それがどのような変化であるのかは、まだ明らかでない。しかし、その変化を引き起こす要因の一つとして温度の上昇があり、しかもその影響の受け方は魚種ごとに異なっていることが明らかになった。さらに、本研究で得られたスケトウダラすり身のゲル形成低下の経時変化と保管温度の関係は、すり身の取り扱いに関して示

唆することがきわめて大きいと考えられるが、すり身の製造、貯蔵、解凍、および塩ずりなどの一連のねり製品製造工程においては、温度と処理時間の管理が特に重要であることがあらためて強調されたように思われる。

おわりに、本論文を作成するにあたり御指導と御校閲を賜った、北海道大学水産学部の新井健一博士に対して深く感謝します。

文 献

- 橋本昭彦・小林章良・新井健一： 日水誌，**48**，671-684 (1982).
- 橋本昭彦・新井健一： 日水誌，**45**，1453-1460 (1979).
- 岡田 稔・衣巻豊輔・横関源延： 新版魚肉ねり製品，恒星社厚生閣，1981，pp. 66-80，pp. 177-188，p. 399.
- E. TANIKAWA: Marine Products in Japan, Koseisha-Koseikaku, Tokyo, pp. 340-372 (1971).
- 岡田 稔・山崎淳子： 東海区水産研究所報告，**21**，49-59 (1958).
- 田端義明・金津良一： 日水誌，**42**，1137-1144 (1976).
- 全国冷凍魚肉協会技術研究所： 品質管理者認定講習会テキスト，pp. 1-64 (1971).
- C. J. BROOKES, I. G. BETTELY, and S. M. LOXSTON: 数学と統計学 (石川 馨・武田和久共訳)，東京化学同人，1973，pp. 305-326.
- F. HAUROWITZ: 生物化学の領域における蛋白 (広川猛夫訳)，本田書店，東京，1962，pp. 129-136.
- 加藤 登・内山 均・塚本志郎・新井健一： 日水誌，**43**，857-867 (1977).
- 加藤 登・野崎 恒・小松一宮・新井健一： 日水誌，**45**，1027-1032 (1979).
- A. G. GORNALL, C. T. BARDWILL, and M. M. DAVID: *J. Biol. Chem.*, **177**, 751-765 (1949).
- 高橋泰常： 生化学の領域における光電比色法，各論 2 (関根隆光編集)，南江堂，東京，1962，pp. 13-14.
- 阪本正博・新井健一： 日水誌，**45**，1575-1583 (1979).
- S. K. SUNG, T. ITO, and T. FUKAZAWA: *J. Food Sci.*, **41**, 102-107 (1976).
- K. WEBER and M. OSBORN: *J. Biol. Chem.*, **244**, 4406-4412 (1969).
- 大泉 徹・橋本浩二・小倉潤子・新井健一： 日水誌，**47**，901-908 (1981).
- 橋本昭彦・新井健一： 日水誌，**44**，1389-1393 (1978).
- P. W. HOCHACHIKA and G. N. SON MERO: 環境適応の生化学，下巻 (藤田道也訳)，共立出版，1978，pp. 193-199.
- 中西 守： 蛋白質核酸酵素，共立出版，1978，**23**，pp. 1205-1212.