塩化カルシウム溶液を凝固液としたマイワシ線状凝固物の製造^{*1}

中山 照雄, 水 藤 要, 加 納 哲, 丹羽 栄二

(1986 年 3 月 19 日受理)

The Use of a CaCl_2 Solution as a Coagulant in Sardine Fiber ProductionTeruo Nakayama,^{*2} Kaname Mitoh,^{*2} Satoshi Kanoh,^{*2}
and Eiji Niwa^{*2}

Sardine fibers were produced from round sardine and sodium alginate. Water holding capacity and appearance of fibers were improved by the use of a CaCl_2 solution as a coagulant. Fibers were flexible and similar to buckwheat noodles in texture. They had a weak taste and were non-peculiar.

As the amount of added sodium alginate and the concentration of CaCl_2 solution increased, shear values of fibers became larger. Consequently, shear values of fibers were expressed by two-variable polynomial on the concentration of CaCl_2 solution and the amount of added sodium alginate, and the polynomial satisfactorily predicted shear values observed in additional experiment.

By cooking in boiling water, moisture content of fibers was decreased, the appearance became coarse, and the shear values were increased. By the addition of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, shear value, appearance and water holding capacity were improved.

In fiber production, sodium alginate fibers without sardine were too tough or, on the contrary, were formed imperfectly. These findings suggest that the properties of protein included in sardine would be also related to sardine fiber formation.

マイワシは骨、皮、内臓等にも種々の栄養成分を含む。中山ら¹は先にマイワシの全魚体を加工し、種々の栄養成分をできるだけ失わないでゲル状繊維を作るための基礎的条件の検討を行なった。従来の練製品製造法ではマイワシ全魚体から線状凝固物を作ることは困難であったが、アルギン酸ナトリウム（以後 NaAlg と略記）を添加し、5% 酸酢溶液中に押出すことにより、脆いが硬さは適当である線状凝固物を作ることができた。近年、 NaAlg のゲル形成の機構は解明されつつあり、²⁾ Ca^{2+} イオンを抱き込むと“egg box junction”を形成することが報告された。そこで、本研究では凝固液として 5% 酸酢溶液のかわりに 0.1~0.6% CaCl_2 溶液を用い、マイワシ線状凝固物の製造を試みた。そして線状凝固物の剪断力に及ぼす NaAlg 添加量と CaCl_2 溶液濃度の影響を調べ、線状凝固物のテクスチャーを総合的に検討した。

実験方法

マイワシ線状凝固物の製造法 工程を Fig. 1 に示す。

まずマイワシ全魚体をミート・チョッパーにかけ、次にチョッパーから出てきたものをポリロン (PT 45/2 “OD” スイスキネマチカ社製) によって粉碎する (目盛 6.5, 5 分, 4 回)。これに添加物 (NaAlg , 場合によってはその他に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) の一定量を幾度にも分けて添加しながら 20 分間らいかいする。らいかいしたものを注射器に詰め、0.1~0.6% CaCl_2 溶液 (45°C) 中に押出し、1 時間浸漬後、水洗したものを製品 D とする。さらに沸騰水中に 10 分浸漬したものを製品 E とする。

剪断力の測定 マイワシ線状凝固物の剪断力は不動工業レオメーターに本研究で設計したギロチン式剪断試験用アダプター (Fig. 2) を取付けて測定した。マイワシ線状凝固物を刃に対して直角方向の溝に入れてつかみ、そのつかんだ部分を 1 mm/s で下に動かし、マイワシ線状凝固物を刃で剪断し、その際に要した最大圧力を測定して剪断力とした。マイワシ線状凝固物の直径は製品 D, E とともに (製品 E では $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 添加の有無にかかわらず) 約 1.8 mm で、 CaCl_2 溶液濃度が 0.1% のときのみの約 2.0 mm ありやや太かった。

^{*1} 本研究の一部は昭和 60 年度水産庁魚介類有効栄養成分利用技術開発委託事業報告書に発表した。(第 3 報)

^{*2} 三重大学水産学部 (Faculty of Fisheries, Mie University, Tsu 514, Japan).

Fig. 1. Manufacturing process of sardine fiber.

Fig. 2. Nakayama-Mizuno type shear device designed for shear value measurement of sardine fiber.

回帰分析の X-Y プロッターによるグラフ化 二変数多項式による回帰分析は NEC PC9801F により行ない、回帰曲線は FACOM 230-38S の X-Y プロッターにより作製した。

結果と考察

製品 D の剪断力に及ぼす添加物と凝固液の影響 製品の剪断力に及ぼす因子について一連の実験を行なうには約 1 カ月の実験期間を要する。ところが原料となるマ

Fig. 3. Effect of frozen storage of sardine on shear value of Product D.

Average shear values are shown with standard deviation. Addition of 5% NaAlg; extrusion into 0.4% CaCl_2 solution. Sardine from No. 1 Lot (lipid 6.5%, moisture 73.2%). Frozen storage temperature, -20°C .

イワシは季節により脂肪含量、水分含量の変動が大きく、その変動は製品の剪断力に違いを生ずる。そこで特定の時期のマイワシを -20°C で凍結貯蔵したものを原料とした。マイワシの凍結貯蔵期間は製品 D の剪断力に影響せず (Fig. 3), 一連の実験を行なうのにさしつかえないと考えられた。

そこで、らいかい時の NaAlg 添加量および CaCl_2 溶液 (凝固液) の濃度をいろいろ変えて製品 D を作り、その剪断力を測定した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 に示した範囲では NaAlg 添加量が多いほど、また CaCl_2 溶液濃度が高いほど製品 D の剪断力が大きくなる。中山ら¹⁾は先にマイワシ線状凝固物のテクスチャーについて官能検査を行ない、適当なテクスチャーのものは剪断力が 50~140 g であると報告した。このあたりの剪断力を持つマイワシ線状凝固物をつくるのに製造条件と剪断力の関係式を導びくことができれば便利である。Fig. 4 の測定値を見ると NaAlg 添加量が一定のとき製品 D の剪断力は CaCl_2 溶液濃度の増加に対応して二次関数的に増加している。そして剪断力が最大値に達すると、その後 CaCl_2 溶液濃度をさらに増加しても剪断力は最大値のところで一定になる (Fig. 4 では測定値省略)。そこで CaCl_2 溶液濃度を X, NaAlg 添加量を Y, 剪断力を Z として Fig. 4 の説明文に記したような二変数多項式を仮定して回帰分析を行ない、係数を決定し、NaAlg 添加量 Y を固定して X-Y プロッターにより回帰曲線 (CaCl_2 溶液濃度 X に関する二次曲線)

Fig. 4. Effect of the amount of added NaAlg and the concentration of CaCl_2 solution on shear value of Product D.

Average shear values are shown with standard deviation. Sardine from No. 1 Lot. Curves were drawn by the regression analysis best-fit of two-variable polynomial.

$$Z = 25.0 - 382.3X + 583.4X^2 - 17.2Y + 297.2XY - 442.8X^2Y + 2.0Y^2 - 23.7XY^2 + 45.8X^2Y^2$$

X: concentration of CaCl_2 solution (%),
Y: amount of added NaAlg (%), Z: shear value (g).

を描くと、回帰曲線は測定値にうまくあてはまった。従って製品Dの剪断力(Z)は CaCl_2 溶液濃度(X)とNaAlg添加量(Y)に関する二変数多項式で表現できる。

中山ら¹⁾は先に5% 酸酢溶液を凝固液としてマイワシ線状凝固物を製造しているので次のような比較を行なった。すなわち、本実験のFig. 4の5% NaAlg添加で0.5% CaCl_2 溶液中に押出してつくった製品Dと5% NaAlg添加で5% 酸酢溶液中に押出してつくった製品B(製品名は前報¹⁾の記述に従う)を比較した。剪断力はいずれも121g付近にあったが水分は製品Dが75%、製品Bが67%であり、製品Dの表面は製品Bの表面よりなめらかであった。凝固液を CaCl_2 溶液にすることにより保水性、外観が改良された。

次に凝固液に酸酢と CaCl_2 を併用した場合も検討した。3% NaAlg添加で、5% 酸酢溶液に0.1~0.5% CaCl_2 を加えた凝固液に押出した製品では剪断力、水

分はいずれも71g、65%程度で凝固液中の CaCl_2 濃度に影響されず、 CaCl_2 を含まない5% 酸酢溶液中に押出した製品Bの剪断力(72g)、水分(64%)と同程度であった。すなわち、この場合には製品の剪断力、水分は5% 酸酢により決定され、 CaCl_2 を加えることによる向上は見られなかった。

製品Eの剪断力に及ぼす添加物と凝固液の影響 マイワシの -20°C での凍結貯蔵は製品Eの剪断力にも影響しなかった(図は省略)、製品Eについての一連の実験でも特定の時期のマイワシを -20°C で凍結貯蔵したものを原料とした。

まず、湯煮を行っていない製品Dと湯煮を行っていない製品Eの剪断力の比較をFig. 5に示す。実験した範囲ではいずれのNaAlg添加量、 CaCl_2 溶液濃度で比較しても剪断力は製品Eが製品Dより大きく、0.1% CaCl_2 溶液に押出してつくった製品Dはテクスチャーが軟かすぎ剪断力の測定が不可能であった。Fig. 5に剪断力がプロットされている4% NaAlg添加、0.4% CaCl_2 溶液に押出してつくった製品D(剪断力80.8g)と製品E(剪断力164.1g)の写真をFig. 6に示す。中山ら¹⁾は前に凝固液として5% 酸酢溶液を使った製品B、製品Cの写真を示したが、製品B、製品Cは脆くて自由に曲げることができなかった。本実験の、凝固液として CaCl_2 溶液を使った製品D、製品EはFig. 6のように自由に曲げても折れることはなかった。また、Fig. 6に併記した製品Dと製品Eの水分含量(77.6, 70.8%)からも推察されるように水分含量の高い製品Dの方が製品Eより表面がなめらかであった。逆に、水分含量が低い製品Eの方が製品Dより剪断力が大きかった。

次に、製品Eの剪断力に及ぼすNaAlg添加量と CaCl_2 溶液濃度の影響を、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 無添加のE(None)(Fig. 7左)と0.1% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 添加のE($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)(Fig. 7右)に関して調べた。実験した範囲ではNaAlg添加量が多いほど、また CaCl_2 溶液濃度が高いほど製品Eの剪断力が大きくなる。この傾向はE(None)についても、E($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)についても見られた。そこでE(None)とE($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)の剪断力の比較を行なった。2.0% NaAlg添加のものは CaCl_2 溶液濃度にかかわらずE(None)とE($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)の剪断力がほぼ同じであった。また、0.1% CaCl_2 溶液に押出したものはNaAlg添加量にかかわらずE(None)とE($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)の剪断力がほぼ同じであった。NaAlg添加量が2.5%以上、 CaCl_2 溶液濃度が0.2%以上ではいずれのNaAlg添加量、 CaCl_2 溶液濃度でもE($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)の剪断力がE(None)の剪断力よりも大きかった。

Fig. 5. Effect of cooking in boiling water on shear value of Products.

Average shear values are shown with standard deviation. Sardine from No. 2 Lot (lipid 4.7%, moisture 74.5%).

Product D
Addition of 4% NaAlg; extrusion into 0.4% CaCl₂ solution.
Moisture 77.6%.

Product E
Addition of 4% NaAlg; extrusion into 0.4% CaCl₂ solution.
Moisture 70.8%.

Fig. 6. Products produced by two kinds of manufacturing process.

Fig. 7 の測定値を見ると Fig. 4 の場合と同様に、NaAlg 添加量が一定のとき、製品Eの剪断力は CaCl₂ 溶液濃度の増加に対応して二次関数的に増加している。そこで二変数多項式を仮定して回帰分析により係数を決定し (Fig. 7 の説明文の $Z(\text{None})=f(X, Y)$, $Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)=f(X, Y)$), X-Y プロッターにより回帰曲線を描くと回帰曲線は測定値にうまくあてはまった。従って E (None) の剪断力 ($Z(\text{None})$) も E ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) の剪断力 ($Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)$) も CaCl₂ 溶液濃度 (X) と NaAlg 添加量 (Y) に関する二変数多項式で表現できる。

Fig. 7 に剪断力がプロットされている 3% NaAlg 添加, 0.4% CaCl₂ 溶液に押出してつくった E (None) (剪断力 86.4 g) と E ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (剪断力 113.6 g) の写真を Fig. 8 に示す。これらの製品は Fig. 6 の製品と同様に自由に曲げて折れることはなかった。Fig. 8 に併記した E (None) と E ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) の水分含量 (70.8, 71.9%) からも推察されるように水分含量の高い E ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) の方が E (None) より表面がなめらかであった。また E ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) は E (None) より、水分含量が若干高いにもかかわらず剪断力が大きかった。

Fig. 7 の説明文の $Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)=f(X, Y)$ が追加実

Fig. 7. Effect of the amount of added NaAlg and the concentration of CaCl₂ solution on shear value of Product E.

Average shear values are shown with standard deviation. Sardine from No. 2 Lot.

Curves were drawn by the regression analysis best-fit of two-variable polynomial.

$$Z(\text{None}) = -29.9 + 538.6X - 731.7X^2 + 38.1Y - 408.5XY + 562.9X^2Y \\ - 10.3Y^2 + 122.6XY^2 - 149.8X^2Y^2$$

$$Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 54.2 - 804.2X + 944.4X^2 - 24.4Y + 630.5XY - 758.5X^2Y \\ + 0.3Y^2 - 59.8XY^2 + 90.4X^2Y^2$$

X: concentration of CaCl₂ solution (%), Y: amount of added NaAlg (%), Z: shear value (g).

Product E (None)
Addition of 3% NaAlg; extrusion into
0.4% CaCl₂ solution.
Moisture 70.8%.

Product E (0.1% Na₄P₂O₇·10H₂O)
Addition of 3% NaAlg; extrusion into
0.4% CaCl₂ solution.
Moisture 71.9%.

Fig. 8. Two types of Product E.

験の実測値を予測できることを確認するために次の様な比較を行なった。すなわち、Fig. 7の説明文の $Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = f(X, Y)$ で NaAlg 添加量 Y を 3.25% として剪断力 $Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ を CaCl₂ 溶液濃度 X に関する二次式とし、X-Y プロッターによりその二次曲線

(回帰曲線)を描かせ、また追加実験の実測値 (▲) もプロットした (Fig. 9)。追加実験の実測値が回帰曲線にうまく載っていることから回帰曲線で追加実験の実測値の予測ができることが確かめられ、二変数多項式 $Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = f(X, Y)$ の有効性が認められた。

Fig. 9. A comparison between the regression curve derived from previous experiment (Fig. 7) and the observed values obtained from additional experiment.

Sardine from No. 2 Lot. A regression curve was drawn by using $Z(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = f(X, Y)$ in the legend of Fig. 7 and substituting 3.25 for Y. ▲: the observed value obtained from additional experiment. Average shear values are shown with standard deviation.

マイワシ線状凝固物の製造における NaAlg とマイワシタンパク質の役割 NaAlg の水溶液は有機酸によって比較的軟弱なゲルを形成し、また Ca^{2+} イオンと接触するとゼリーを形成することが知られている。³⁾ 中山¹⁾ は先にマイワシ線状凝固物の製造において NaAlg を添加し、5% 酸酢溶液を凝固液として用いて適当な硬さの線状凝固物を得た。本実験においては凝固液として 5% 酸酢溶液のかわりに 0.1~0.6% CaCl_2 溶液を用い、さらに保水性（水分含量）が高く、自由に曲げるのが容易なマイワシ線状凝固物を得ることができた。そこで本実験の製品Eの剪断力と NaAlg のみにより製造した線状凝固物の剪断力を比較して (Fig. 10), マイワシ線状凝固物の形成に及ぼす NaAlg とマイワシタンパク質の役割を検討した。既に述べたように、適当なテクスチャーの線状凝固物の剪断力は 50~140 g であると中山¹⁾ は考えているが、Fig. 10 の 4% または 2%

Fig. 10. A comparison of the shear values of NaAlg fiber and sardine fiber (Product E).

Average shear values are shown with standard deviation.

—●—, —▲—: NaAlg fiber (Cooking in boiling water).

—○—, —△—: sardine fiber (Product E). Sardine from No. 2 Lot.

NaAlg 添加のマイワシ線状凝固物 (—○—, —△—) の剪断力はほぼこの範囲にある。しかし 4% NaAlg のみにより製造した線状凝固物 (—●—) は、0.3~0.6% CaCl_2 溶液に押出したものでは剪断力が 200 g 以上で硬すぎた。また 2% NaAlg のみにより製造した線状凝固物 (—▲—) では 0.4~0.6% CaCl_2 溶液に押出したものは剪断力が 110~200 g 程度であったが、0.1~0.3% CaCl_2 溶液に押出したものは線状凝固物の形成が不完全で、押出したときに凝固物どうしがくっついり、極端に細い凝固物ができたりし、剪断力の測定が不可能であった。従って適当な剪断力をもつマイワシ線状凝固物 (—○—, —△—) が形成されるためには NaAlg を添加し、 CaCl_2 溶液に押出して、“egg box junction”をもつ NaAlg のゲル^{2,4)}を Ca^{2+} イオンにより形成させることが必要であるが、NaAlg だけではゲルが硬すぎたり、また逆にゲル形成が不完全になったりするので、マイワシタンパク質の保水性およびマイワシタンパク質とアルギン酸ナトリウムの相互作用もマイワシ線状凝固物の形成に関与しているものと思われる。マイワシタンパク質の保水性については NaAlg 添加量が多いほど、また CaCl_2 溶液濃度が低いほど製品D、製品Eの保水性の向上（水分含量の増加）がみられた。マイワシタンパク質と NaAlg の相互作用は NaAlg 水溶液にタ

ンパク質が容易に混合する という報告³⁾ からも推察され、今後に究明が望まれる。

最後に、製品D、製品Eは蕎麦のような食感で、味は薄く、ごくわずかに苦味があることを付記しておく。この苦味はマイワシの内臓を含む製品であることによるものと推察され、苦味の程度から CaCl_2 による苦味とは思われない。また前報¹⁾ の製品B、製品Cは酸酢による酸味が強いが、本実験の製品D、製品Eは味が薄いので癖がない。

要 約

1) マイワシ線状凝固物の製造において凝固液を CaCl_2 溶液にすることにより、保水性、外観が改良され、自由に曲げても折れない製品を得た。この製品は蕎麦のような食感で、味は薄く癖がなかった。

2) NaAlg 添加量が多いほど、また CaCl_2 溶液濃度が高いほど製品の剪断力が大きくなり、製品の剪断力は CaCl_2 溶液濃度と NaAlg 添加量に関する二変数多項式で表現できた。この二変数多項式は追加実験の結果を予測することができた。

3) 湯煮により製品の水分含量が減少し、外観が少し粗くなり、剪断力が増加した。また、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の添加

により、剪断力、外観が改良され、保水性が若干増加した。

4) CaCl_2 溶液を凝固液とした線状凝固物の製造において、 NaAlg だけではゲルが硬すぎたり、また逆にゲル形成が不完全になったりするので、マイワシタンパク質の特性もマイワシ線状凝固物の形成に関与している。

本研究の一部は昭和 60 年度水産庁魚介類有効栄養成分利用技術開発委託事業による委託費によって行なった。

文 献

- 1) 中山照雄, 水野 修, 丹羽栄二: 日水誌, **51**, 1675-1679 (1985).
- 2) 永沢 満: 生体モデル高分子(浅原照三, 岡村誠三, 妹尾 学, 井上祥平, 今西幸男 編), 学会出版センター, 東京, 1978, pp. 189-196.
- 3) 食品添加物公定書注解編集委員会: 食品添加物公定書注解 第3版, 金原出版, 東京, 1974, p. 53.
- 4) G. O. Phillips, D. J. Wedlock, and B. A. Fassihuddin: 食品ハイドロコロイド(矢野俊正編), 藪田セミナー, 東京, 1985, pp. 2-5.