塩ずりおよび加熱によるすり身の保水性の変化^{*1}

赤羽 義章, 志 水 寛

(1989 年 4 月 10 日受付)

Changes in the Water Holding Capacity of *Surimi* Caused by the Addition of Water and Sodium Chloride and by the Subsequent Heat TreatmentYoshiaki Akahane^{*2} and Yutaka Shimizu^{*3}

Changes in the states of water in frozen *surimi* of Alaska pollack during grinding with water (25%) and NaCl (2.5%), and the subsequent heating (90°C, 120°C), were investigated. The water in *surimi* was categorized into three types: **Ip**, **Iip** and **IIip**, by using our press method. Type **Ip** water, to be regarded as bulk phase water, increased with adding water into thawed *surimi*, whereas types **Iip** plus **IIip** water, tightly immobilized in protein network, changed little. However, the type **Ip** water in ground *surimi* markedly decreased with the addition of NaCl while types **Iip** plus **IIip** water increased, according to the hydration of the proteins. After the salt-ground *surimi* was heated, type **Ip** water increased again and types **Iip** plus **IIip** water decreased proportionally. On the other hand, the type **Ip** water could be classified into two further sub-states, **Ip-A** and **Ip-B**, by compressing gel slices under a series of low pressures between 3 and 10 kg/cm². The type **Ip-A** water was regarded as "free" and **Ip-B** as "entrapped" in gels. With the passing of heating time, **Ip-A** water went on increasing and **Ip-B** did the reverse, although **Ip** (**Ip-A** plus **Ip-B**) water changed little. The increase of **Ip-A** water was accompanied by the apparent increment of the released water on the cut surface of specimen. The amount of **Ip-A** from gels highly correlated with "Hardness" as measured by a texturometer.

かまぼこは 75~80% の水を含む魚肉タンパク質の加熱ゲルである。その多量の水はタンパク質の網状構造からなる組織中に保持されて動きが束縛されているが、存在状態は様ではなく、束縛度の弱い水と強い水が存在しており、それらの割合がかまぼこの弾力と関係あることが NMR や熱分析によって推定されて来た。¹⁻³⁾ 著者らは水分吸着等温線の解析および熱重量分析によって、かまぼこの中の水を束縛度の弱い状態から順に **I**, **II**, **III** の3つに区分けできることを報告した。⁴⁾ さらに、**I**, **II**, **III** の状態の水は圧出法では **Ip**, **Iip**, **IIip** として、熱重量分析では **It**, **Iit**, **IIit** として測定され、**Ip** と **It**, **Iip** と **Iit**, **IIip** と **IIit** は互いに近似することを認めた。⁵⁾ また吸出法ではかまぼこの中の水は **Ia** と **IIa** に区分けされ、**Ia** は **Ip** に **IIa** は **Iip** と **IIip** の和に近似した。⁶⁾ そして、**I** の水は束縛度の弱い水としてかまぼこ中に多量に存在し、すり身への加水量を増せばかまぼこ中で **I** のみ

が増加し、**II**, **III** の量はほとんど変化しないことから、**I** は "bulk phase water" であると見なされた。多量に存在する **I** の水は当然ながらかまぼこの弾力や遊離水発生あるいは食味などに大きな影響を与えているものと考えられる。

そこで、すり身の塩ずりと加熱における温度と時間が塩ずり身およびその加熱ゲルであるかまぼこの水の存在状態にどのような影響を与えるかについて、**Ip** の水とすり身や加熱ゲルから容易に遊離しやすい "free"^{4,6)} の水との関係を中心に **Iip**, **IIip** の水の挙動を圧出法を用いて検討した。

実験方法

試料の調製 スケトウダラ無塩冷凍すり身(日本水産, 特級, 水分 76.2%, pH 6.87)を室温で解凍したもの 72.5 部に水 25 部を加えて 5 分間予備播演し、さらに食塩 2.5

^{*1} ねり製品の保水性に関する研究—IV (Studies on the Water Holding Capacity of *Kamaboko*—IV), 本稿の要旨は昭和 62 年度日本水産学会秋季大会函館において発表した。

^{*2} 日本新薬(株)食品技術研究所 (Food Research Laboratories, Nippon Shinyaku Co., Ltd., Minami, Kyoto 601, Japan).

^{*3} 京都大学農学部水産化学研究室 (Fisheries Chemistry Laboratory, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606, Japan).

Frozen surimi of Alaska pollack without NaCl (Muen-surimi)

- ←ground at 3°C for 5 min with 25% of added water with a mixer (20 cm in diameter, 126 rpm).
- ←ground with a mixer at 3 or 15°C, with 2.5% of NaCl for a fixed time.
- ←stuffed into polyvinylidene chloride tube casings with diameter of 32 mm.
- ←heated either at 90°C for 10, 25, or 40 min or at 120°C for 5, 10, 25, or 40 min.
- ←cooled in chilled water and stored at 4°C.

Casing-stuffed kamaboko gels

Fig. 1. Procedure for the preparation of kamaboko gel

部を加えて 3°C または 15°C で 10, 30, 60 分間播潰した。得られた塩すり身を塩化ビニリデンケーシングに詰めて、90°C で 10, 25, 40 分間、または 120°C で 5, 10, 25, 40 分間加熱したのを冷却し、ケーシング詰かまぼことした。この操作手順は Fig. 1 に示した通りであり、得られた解凍すり身、加水すり身、塩すり身およびそれぞれのすり身の加熱ゲルを試料として用いた。

全水分 約 3 g の試料を取り 135°C で恒量になるまで乾燥し、前後の重量差より全水分を求めた。

圧出水分 前報⁵⁾の方法に準じて、1×1×0.3 cm の加熱ゲルの切片を上下各 5 枚のろ紙に挟み、3, 5, 10, 50 kg/cm² で所定時間加圧した。加水すり身、塩すり身については 0.3~0.4 g の試料を上下各 5 枚のろ紙に挟み、25 または 50 kg 重で所定時間加圧した。加圧した後の試料がろ紙に接着して剥がれ難いので、加圧前に試料とろ紙の間に既知重量の小紙片 (キムワイプ S200, 十条キンパリー) を 1 枚置いた。キムワイプが薄いので、ろ紙の吸水力が強いので、圧出液はろ紙に移行したものと見なして、加圧前後の重量差を圧出液の量とした。この圧出液から圧出液中の固型分を差し引いて圧出水分とした。圧出時間と圧出水分の関係から、前報⁵⁾と同様にして圧出水をいくつかの状態に区分けした。

圧出液中の固型分 すり身または加熱ゲルの切片を既

知重量のろ紙に挟み、塩化ビニリデン・ポリプロピレンラミネート袋に入れ、真空包装して 5°C に保存した。ろ紙を取り出して重量を測定したのちシリカゲルデシケータで乾燥した。乾燥後重量を測定し、前後の重量差よりろ紙への遊離液中の固型分を求め、これを圧出液中の固型分とすることにした。

加熱ゲル切片上の遊離水分 加熱ゲルを厚さ 3 mm の輪切りにし、直ちに切片の表面をペーパータオルで拭き取り、重量減少の割合を遊離水分とした。

加熱ゲルの破断強度 加熱ゲルを厚さ 1.5 cm の輪切り切片にした。テクスチュロメータ (全研) により、V 型ブランジャ、クリアランス 1.5 mm の条件で一定入力電圧下における切片のハードネスのピーク高を測定した。次式により加熱ゲルの破断強度をハードネス値 (T.U.) として算出した。

$$\text{ハードネス (T.U.)} = \frac{\text{ピークの高さ}}{\text{入力電圧 (V)}}$$

結果および考察

解凍すり身と加水すり身の水の存在状態 解凍すり身およびそれに水を加えた加水すり身の未加熱と加熱後の水の存在状態を圧出法によって調べた結果は Table 1 に示した通りである。Ip は容易に圧出される束縛度の弱い水、IIp はやや圧出され難い水、IIIp は圧出され難い束縛度の強い水である。⁵⁾ 今回は多量に存在する Ip の水の挙動を調べることに主体を置いたので、便宜的に Ip と IIp+IIIp の水とを比較することにした。

解凍すり身の全水分は 76.2% で、この内の 50.1% は Ip の水であり、残りの 26.1% は IIp+IIIp の水であった。この解凍すり身に 25% 加水したすり身では全水分は 82.3% になり、Ip の水は 60.6% に増加し、IIp+IIIp の水は相対的に 21.7% に低下した。これをすり身中の固型分 100 g 当りにについて比較すると、加水することによってすり身中の Ip の水が 210.5 g から 342.4 g と著しく増加したのに対して、IIp+IIIp の水は大きくは変化しないことが分かった。このことは、すり身中に加え

Table 1. Amounts of types Ip and IIp plus IIIp waters in thawed, water-added, and heated surimi

Types of water	Amounts of water: wet basis*1/dry basis*2		
	Thawed	With water added	Heated
Ip	50.1/210.5	60.6/342.4	63.0/355.9
IIp+IIIp	26.1/109.7	21.7/122.6	19.2/108.5
Ip+IIp+IIIp*3	76.2/320.2	82.3/465.0	82.2/464.4

*1 Amount of water (g) per 100g of wet surimi.

*2 Amount of water (g) per 100g of solid in surimi.

*3 Ip+IIp+IIIp means total water contents in the respective surimi.

Alaska pollack frozen surimi after being thawed and ground with 25% of water at 3°C for 5 min was heated at 90°C for 40 min.

た水の多くは **Ip** の水として存在し、**Iip** や **IIip** の水には殆ど影響しないことを示している。この加水すり身を 90°C 、40 分間加熱すると **Ip** の水は 60.6% から 63.0% にやや増加し、**Iip**+**IIip** の水は 21.7% から 19.2% とやや減少の傾向を示した。**IIip** は束縛度の強い水であり、その量は変化し難いと考えられるので、加熱により **Ip** と **Iip** の水の存在状態が影響を受けたものと推定される。

塩すり身とその加熱ゲルの水の存在状態 加水すり身に 2.5% の食塩を加えて塩ずりし、塩すり身の中の水の存在状態を調べたものが、Fig. 2 である。塩ずりすることによって、明らかに **Ip** は減少し、**Iip**+**IIip** は増加した。これは食塩の存在下でタンパク質が水和して、束縛度の弱い水が減少し束縛度の強い水が増加したことによると考えられる。**IIip** の量は変化し難いので、**Ip** が減少した分だけ **Iip** が増加したものと推定される。**Ip** は 3°C での塩ずりでは 10 分間から 30 分間で減少し、60 分間では増加する傾向にあったのに対し、 15°C での塩ずりでは **Ip** は 10 分間で大きく減少し、30 分間で大きく増加した。すり身に食塩を加えるとタンパク質の水和により保水性が高まるが、塩ずり中にはタンパク質の変性も進みやすく、したがって特に 15°C の高温での塩ずりでは

Fig. 2. Changes in the states of water (**Ip** and **Iip** + **IIip**) in raw *surimi* during salt-grinding under different temperatures and periods.

Frozen *surimi* was thawed and 25% of water was added (*Surimi* A), and was ground with 2.5% of NaCl either at 3°C for 10, 30 and 60 min (*Surimi* B, C and D) or at 15°C for 10, 30 and 60 min (*Surimi* E, F and G) followed by the method in Fig. 1.

■: Type **Ip** water, ▨: Type **Iip**+**IIip** water, □: Dry solid in *surimi*.

Fig. 3. Amounts of types **Ip**, **Iip** plus **IIip** and the released water in heated *surimi*.

The same samples of raw *surimi*, A-G, as shown in Fig. 2 were heated to gels at 90°C for 40 min.

■: Type **Ip**, ▨: Type **Iip**+**IIip**, □: Dry solid in *surimi*, ▤: Released water from cut surface of sliced *kamaboko* specimen.

一旦減少した **Ip** が塩ずり時間の延長と共に著しく増加して保水性が低下したものと考えられる。

Fig. 3 は Fig. 2 の A から G の塩すり身を 90°C 、40 分間加熱して得られるゲル、すなわちかまぼこの中の **Ip** と **Iip**+**IIip** の量的な関係を調べたものである。また、図中の上側には拭き取り法によるゲルの切断面の遊離水分を示した。特徴的なことは Fig. 2 で塩ずりによって減少した B から G の塩すり身の **Ip** は加熱によって増加し、殆ど差がなくなったことである。一方、ゲルの切断面の遊離水分について見ると、B から G のゲルには量的な差があり、その量の多少は Fig. 2 における B から G の塩すり身の **Ip** の多少によく対応している。加熱ゲルの切断面の遊離水分は free drip 状の水であり、⁶⁾ **Ip** の量が同じゲルであっても遊離水分に差があることは、**Ip** に区分された水の中にさらに“free”な水が存在し、その量に違いがあることを示唆するものである。これまでの検討では加熱ゲル中の水を **Ip**, **Iip**, **IIip** に区分けするため 50 kg の高圧加圧をしていたので、短時間に多量の水が圧出されてしまい、**Ip** の圧出挙動の細部を知り得なかったものと思われた。そこで、ゲルを低圧で加圧して **Ip** の挙動を調べて見た。

Ip の水の区分けおよび加熱ゲルの水の存在状態 加熱ゲルの **Ip** の水の圧出挙動を調べるために、Fig. 3 の B

Fig. 4. Releasing rates of expressible water from surimi gel under different magnitudes of pressure. Slice specimens ($1 \times 1 \times 0.3$ cm) from kamaboko gel B in Fig. 3 were pressed at 50 kg/cm^2 (●), 10 kg/cm^2 (○), 5 kg/cm^2 (◐) and 3 kg/cm^2 (○) for a fixed time.

のゲルを 3, 5, 10, 50 kg で加圧し, 加圧時間の短い部分についても詳細に調べた。その結果が Fig. 4 であるが, 3, 5, 10 kg 共にほぼ同じ圧出水レベルに折れ曲りを持つ直線となった。50 kg では極めて短時間に多量の水が圧出されるので, この折れ曲りは見出されなかった。そこで, この折れ曲りまでに圧出される水を Ip-A, Ip の残り水を Ip-B と呼ぶことにした。

タンパク質の系における水の区分けは方法や目的によって異なり, 必ずしも統一されてはいないが, Fennema⁶⁾ は他の多くの研究者の結果を総括して水の存在状態の区分けを行っている。著者らが圧出法によって区分けしたすり身の水と, Fennema の区分けとを対比したものが Table 2 である。Ip は多量に存在する bulk phase water で, Ip-A は殆ど束縛されていない“free”な水, Ip-B は組織に束縛されているが加圧すると容易に圧出される“entrap”された水であると認識される。Iip は加圧するとゆっくり圧出される水であり, Ip-B より強く束縛されているが, “entrap”された水の一

部と考える。IIip は圧出され難い水であり, interfacial water や constitutional water などの束縛度の強い水がその主体をなしているものと思われる。

低圧の加圧法により Ip の水をさらに区分けできることが分かったので, Fig. 3 の加熱ゲルの Ip を Ip-A と Ip-B に区分けし, その結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 の A から G の Ip-A の消長と Fig. 3 のゲルの切断面の遊離水分の多少はよく対応していることから, Ip-A はかまぼこ保存中の遊離水発生^{6,7)}の原因となる水と考えられる。また, Fig. 5 のゲルの Ip-A と Fig. 2 の塩すり身の Ip の多少が対応していることから, 塩ずりにおけるタンパク質の水和はゲルの水の束縛度すなわちかま

Fig. 5. Amounts of types Ip-A, Ip-B, Iip plus IIip and the released water in surimi gels.

Type Ip water in the surimi gels, A-G in Fig. 3, was divided into sub-types Ip-A and Ip-B by using the releasing rates obtained from Fig. 4.

▧: Type Ip-A water, ▨: Type Ip-B water, ■: Type Iip + IIip water, □: Dry solid in surimi, ◻: Released water.

Table 2. A possible contrast of different types of water

Expressible water	Description	Classification by Fennema*
Ip		Bulk phase water
Ip-A	Released easily	Free
Ip-B	Squeezed out easily	Entrapped
Iip	Squeezed out slowly	Entrapped
IIip	Squeezed out hardly or at all	Interfacial water
		Multilayer
		Vicinal
		Constitutional water

* Classified by Fennema⁶⁾

Fig. 6. Effects of the heating condition on amounts of Ip-A, Ip-B, IIp plus IIp and the released water in surimi gels.

Frozen surimi after thawed was ground with 25% of water and 2.5% of NaCl at 3°C for 30 min. The ground surimi was heated either at 90°C for 10, 25 and 40 min (surimi gel H, I and J) or at 120°C for 5, 10, 25 and 40 min (surimi gel K, L, M and N).

▨: Type Ip-A water, ▩: Type Ip-B water, ▤: Type IIp+IIIp water, □: Dry solid in surimi, ≡: Released water.

ぼこの保水性と相関している。なお今回は、解凍すり身、加水すり身、塩すり身の中の Ip を Ip-A と Ip-B に区分けすることについては検討しなかったため、今後明らかにしていきたい。

Fig. 6 は塩すり身の加熱温度と加熱時間がゲル中の水の存在状態に及ぼす影響を調べた結果である。90°C と 120°C でいずれの時間加熱した場合もゲル中の Ip は 60% 前後で大体同じレベルであった。塩ずりによって減少した Ip は、タンパク質が加熱凝固して保水機構が損われるため増加したものであろう。しかし、Ip-A は加熱時間が短いと少なく、加熱時間が長いと多い。加熱時間と共に Ip-A は増加し、Ip-B は減少することが分かる。120°C の 5~10 分間加熱ゲルの Ip-A の量は 90°C 加熱ゲルのそれより少なかったが、25 あるいは 40 分間加熱では Ip-A は著しく増加し、それに伴う Ip-B の減少が見られた。ゲル切断面の遊離水分の挙動は Ip-A の挙動とよく対応しており、90°C と 120°C のいずれの加熱においても、加熱時間が長くなるとゲルの保水性が低下すること、120°C では加熱時間が短いと 90°C 加熱よりゲルの保水性が高いが、加熱時間が長いと保水性が著しく低下することが示された。

加熱ゲルの弾力と水の存在状態との関係 かまぼこはその組織中に多量の水を保持するタンパク質ゲルで、水の多くは Ip の水によって占められている。したがって、Ip すなわち Ip-A と Ip-B の存在状態はかまぼこの保水性のみならず弾力とも関係が深いものと予想される。

Table 3 は Fig. 3 と Fig. 6 の加熱ゲルについて、Ip-A, Ip-B の量と破断強度の測定値をまとめたものである。破断強度が高いゲルは Ip-A が少く Ip-B が多く、

Table 3. Relations between amounts of Ip-A and Ip-B waters and the gel strength of gels prepared under different conditions

Sample	Grinding		Heating		Amounts of water		Gel strength
	Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)	Ip-A (%)	Ip-B (%)	Hardness (T.U.)
B	3	10	90	40	20.2	40.3	0.75
C	3	30	90	40	16.6	44.8	1.11
D	3	60	90	40	17.0	44.0	1.11
E	15	10	90	40	16.2	44.8	1.12
F	15	30	90	40	20.3	39.9	0.63
G	15	60	90	40	25.3	35.9	0.50
H	3	30	90	10	15.2	45.3	1.25
I	3	30	90	25	17.7	43.0	1.17
J	3	30	90	40	19.1	42.1	1.11
K	3	30	120	5	10.6	50.9	1.36
L	3	30	120	10	13.7	47.9	1.36
M	3	30	120	25	22.0	38.8	0.36
N	3	30	120	40	30.8	30.2	0.20

Refer to samples B-G in Fig. 5 and H-N Fig. 6. The coefficient of correlation between Ip-A water and hardness (T. U.) is -0.9208 and also between Ip-B water and hardness (T. U.) is 0.9267.

破断強度が低いと **Ip-A** が多く **Ip-B** が少なかった。特に 90°C 加熱に較べて 120°C の高温加熱では 5~10 分間の短時間加熱ではゲルの破断強度は高く, **Ip-A** が少く **Ip-B** が多かったが, 25, 40 分間と加熱時間が延長すると破断強度は著しく低下し, **Ip-A** は **Ip-B** とほぼ同量まで増加した。塩すり身を高温急速加熱すると戻りの温度域を速く通過することなどのためかまぼこの弾力は強くなり, さらに加熱を続けるとゲルは劣化することが知られているが,⁸⁻¹⁰⁾ 加熱条件によるかまぼこの弾力の変化は **Ip-A** および **Ip-B** の水の量的な変化とよく対応することが分った。そして, **Ip-A**, **Ip-B** と加熱ゲルの破断強度の相関関係を調べたところ, **Ip-A** と破断強度の間には高い負の一次相関が, **Ip-B** と破断強度の間には高い正の一次相関が確認された。

岡田¹¹⁾は直径 2 cm, 高さ 0.3 cm, 重さ約 1 g のかまぼこの切片を 10 kg/cm², 20 秒間加圧する方法で圧出水分を測定し, その測定値と官能検査によるかまぼこの足の評点の間にはかなり高い相関関係があると報告している。この方法は, かまぼこの保水性の簡易判定法として用いられて来たが, かまぼこに含まれる水分の中のどの存在状態の水を圧出水分として測定しているのか, またそれがどのような意味を持つ水であるのかが明確でなかった。本報ではすり身の塩ずりと塩すり身の加熱の際の水の挙動を **Ip**, **IIp**, **IIIp** の 3 区分として捉えるだけでなく, ゲル中の bulk phase water である **Ip** の水を “free water” (**Ip-A**) と “entrapped water” (**Ip-B**) に区分けして測定することができた。このことにより, かまぼこの

中の水の存在状態がさらに明かになったばかりでなく, かまぼこの保水性を調べる手段としての圧出水分の測定の意義を明確にできたものと考ええる。

文 献

- 1) 鈴木たね子: 食品の水-水分活性と水の挙動(日本水産学会編), 恒星社厚生閣, 東京, 1973, pp. 25-37.
- 2) 高木一郎: 食品の水-水分活性と水の挙動(日本水産学会編), 恒星社厚生閣, 東京, 1973, pp. 95-99.
- 3) T. A. Akahane, S. Chihara, Y. Yoshida, T. Tsuchiya, S. Noguchi, H. Ookami, and J. J. Matsumoto: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **47**, 105-111 (1981).
- 4) 赤羽義章, 藤野正行, 志水 寛: 日水誌, **54**, 823-828 (1988).
- 5) Y. Akahane and Y. Shimizu: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **54**, 1237-1241 (1988).
- 6) O. R. Fennema: In “Food Proteins” (ed. J. R. Whitaker and S. R. Tannenbaum), Avi Publ. Westport, Connecticut, 1977, pp. 48-54.
- 7) 赤羽義章: 日水誌, **51**, 1685-1691 (1985).
- 8) 清水 亘, 志水 寛, 西出 亨: 京大食研報告, **23**, 1-6 (1960).
- 9) 山澤正勝, 杉本勝之, 志賀一三: 魚肉ねり製品-研究と技術(日本水産学会編), 恒星社厚生閣, 東京, 1984, pp. 91-94.
- 10) 国領 裕, 関 伸夫: 日水誌, **46**, 493-498 (1980).
- 11) 岡田 稔: 東海水研報, **36**, 21-126 (1963).