

冷凍すり身の加熱ゲル形成の耐凍性に及ぼすソルビトール と重合リン酸塩の協調作用

加藤 登*¹・中川則和*²・佐藤繁雄*²・國本弥衣*²・鈴木康宏*¹・奥村知生*¹・齋藤 寛*¹
阿部洋一*³・新井健一*⁴

Cooperative Effect of Sorbitol and Polyphosphate Salt on Cryostability of Heat-induced Gel Formation of Frozen Surimi

Noboru KATO, Norikazu NAKAGAWA, Shigeo SATO, Mii KUNIMOTO, Yasuhiro SUZUKI, Tomoki OKUMURA,
Hiroshi SAITO, Yoichi ABE, Ken-ichi ARAI

Abstract

The frozen surimis were prepared on mixing with various combinations of 8 % sorbitol (S), 0.25% polyphosphate salt (P), and 0.1 % K₂CO₃ (K), and stored at - 25 °C. The frozen surimi was thawed, ground with 3 % NaCl (w/w), and preheated at 25 °C for up to 8 hours, followed by heating at 90 °C for 30 min. The preheating time-dependent changes in breaking strength (BS) and breaking strain (bs) of two-step heated gel were measured. The gel forming ability of frozen surimi was evaluated from the maximum value of BS and linear relation among BS vs Gs (= BS/bs) plots of heated gels formed. The results are ;

- (1) The gel forming ability and its cryostability of the surimi (S) were behind of those of surimi (S + P). The rate of gelation was found to be suppressed by sorbitol.
- (2) The suppression of gel forming ability of the surimi (S) was restored with a supply of 0.25% polyphosphate salt into the salt-ground meat.
- (3) The cryostability of the surimi (S) was improved to stabilization by further addition of 0.1% K₂CO₃ although the gel forming ability was unaffected.
- (4) A long-term storage for more than 9 months caused irreversible deterioration of surimis (S) and (S + K) in their gel forming ability.

The results indicate that polyphosphate salt is carrying cooperatively with sorbitol to retain the quality of frozen surimi.

緒言

冷凍すり身には通常、糖質と重合リン酸塩が添加されている。これらの添加物はその品質を保持するために必要であるとされているが（岡田，1981；新井，山本，1986；下村，茶園，2000），その機能と役割について，未だ決着していない面もある。我が国では，冷凍すり身の大部分が，練り製品原料として利用されているにもかかわらず，すり

身タンパク質の熱ゲル化能を数量的に評価する方法が確立していなかった。そのため，各添加物の効果を正確に把握できなかったことがその理由の一つにあげることが出来る。

一般に，糖質はすり身タンパク質の変性を抑制し，長期にわたる貯蔵性を保持させる機能を果たすとされており，筋原繊維タンパク質を使用したモデル実験で，凍結による変性および加熱による変性が抑制される事実が確かめられている（松本，新井，1986；熊沢ほか，1990）。また，塩

2011年11月18日受付 2012年5月16日受理

* 1 東海大学 海洋学部 水産学科 (School of Marine Science and Technology, Tokai University, 3-20-1 Orido, Shimizu, Shizuoka 424-8610)

* 2 株式会社 紀文食品 (Kibun Foods Inc, 2-1-7 Kaigan, Minato-ku, Tokyo 105-8626)

* 3 旧・阿部十良商店 (Former Abe Jyuro Inc., 1-3-8 Daimachi, Abashiri, Hokkaido 093-0031)

* 4 元・酪農学園大学 酪農学部 食品科学科 (Former Rakuno Gakuen University, 583 Midorimachi Bunkyoudai Ebetsu, Hokkaido 069-8501)

ずり肉（肉糊）を用いた実用的試験では、加熱工程における肉糊のゲル化の調節（船津・新井，1991），および、冷凍貯蔵中におけるすり身タンパク質の変性の抑制作用などを確かめた報告が見られる（川島ほか，1973）。

冷凍すり身に対する糖質の添加量は数%に及ぶため、添加に伴って起こるすり身の水分やタンパク質の濃度の相対的低下を避けることが出来ない。そこで、すり身の水分、タンパク質または、糖質などの諸成分の濃度の変化とこれらの加熱ゲルの物性との関係を詳細に検討した結果、タンパク質濃度が一定の条件下でのソルビトールの添加は、加熱ゲルの物性の中、破断強度と破断凹みの両値を低下させることが明らかになった（北上ほか，2005；北上ほか，2008）。一方、重合リン酸塩の添加は、すり身のイオン強度や pH などに影響を及ぼす。筋原繊維を使ったモデル実験では、イオン強度および pH をそれぞれ0.10~0.15および7.3~7.5に調整することによって、糖質によるタンパク質の変性防止効果を効率良く発揮させる事実（八木ほか，1985）が見出された。他方、実用的なすり身の試験では、重合リン酸塩が、形成される加熱ゲルの物性、特に破断凹みの増強に影響を及ぼす事実（山口ほか，2000），また、重合リン酸塩の有無によって加熱ゲル形成能を発揮する至適 pH が異なる事実（北上ほか，2003）が見出されたが、冷凍すり身の加熱ゲル形成能の耐凍性に及ぼす重合リン酸塩の有用性を示す実用的な見地からの研究成果は未だ得られていない。

本研究においては、糖質（ソルビトール）、重合リン酸塩、および、pH を調節するために K_2CO_3 を組み合わせて混合、添加した冷凍すり身をほぼ一年間にわたって貯蔵し、この間に起こるゲルの物性変化を追跡し、冷凍すり身の加熱ゲル形成能の耐凍性および加熱ゲル形成に及ぼす上記の添加物が果たしている役割を明らかにする試みをした。

実験方法

試料：北海道近海で漁獲されたスケトウダラ、Walleye Pollack (*Theragra chalcogramma*) の筋肉から、Table 1 にその組成を示すように、8%ソルビトール (S)、8%ソルビトールと0.25%重合リン酸塩 (S + P)、8%ソルビトールと0.1% K_2CO_3 (S + K)、および8%ソルビトール、0.1% K_2CO_3 と0.25%重合リン酸塩 (S + K + P) を添加した4種類の冷凍すり身（各20kg）を調製し、 $-40^{\circ}C$ で急速凍結した後 $-25^{\circ}C$ で一年間にわたり凍結貯蔵した。なお、すり身のタンパク質濃度は、それぞれ15.4、14.6、15.1、および14.6%、pH は6.86、7.18、7.75、および7.86、水分は77.1、77.4、77.2、および77.4%であった。なお、これらの値について、凍結貯蔵中に大きな変化は認められなかった。

Table 1 Additives in (or with) the frozen surimi

Lot.	Mark	Additive in (or with) frozen surimi	Protein (%)	pH
1	S	8% sorbitol	15.4	6.86
2	S+P	8% sorbitol + 0.25% polyphosphate salt	14.6	7.18
3	S+ (P)	8% sorbitol (+ 0.25% polyphosphate salt)	—	—
4	S+K	8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3	15.1	7.75
5	S+K+P	8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 + 0.25% polyphosphate salt	14.6	7.86
6	S+K+ (P)	8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 (+ 0.25% polyphosphate salt)	—	—

Polyphosphate in parenthesis was mixed with surimi at salt-grinding step.

Polyphosphate salt (TAKEDA Co., Polyphosphate 2-D) —, not determined.

加熱ゲルの調製：冷凍すり身（A級品相当）はそれぞれ解凍した後、3% NaCl (W/W) を加えて高速冷却式真空カッター（ステファン社製，ドイツ）により15分間塩ずりして肉糊を調製した。すり上がりの肉糊の温度は $9^{\circ}C$ 以下となるようにした。また、製造時に重合リン酸塩を添加しないすり身の場合は、解凍後に0.25%重合リン酸塩を加えて塩ずりに供して加熱ゲルを調製し、比較する試みも行った。これらの肉糊を折径48mmのポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、 $25^{\circ}C$ の恒温水槽中で0から8時間にわたって予備加熱し、所定の時間経過後にそれらの一部を取り出し、 $90^{\circ}C$ で30分間加熱して二段加熱ゲルを調製した。なお、重合リン酸塩は食品添加物（武田薬品工業株，ポリリン酸2-D）、ソルビトールは日研化学株、および K_2CO_3 は和光純薬株製である。

加熱ゲルの物性測定：調製した加熱ゲルは、流水で冷却後、 $25^{\circ}C$ の恒温水槽中に保管した後に直径30mm × 高さ25mmの円柱状試験片とし、レオメーター（株）サン科学社製 RHEOTEX TYPE SD-700）を使用して直径5mmの球形プランジャーを速度6cm/minで侵入させて破断時における力と変形を破断強度 (BS; g) と破断凹み (bs; cm) で測定した。また破断時におけるゲル剛性 ($G_s=BS/bs$; g/cm) を算出した。なお、測定試料ごとに6回測定し、その平均値を値として用いた（加藤ほか，2010）。

加熱ゲル形成能の評価：スケトウダラの塩ずり肉は、 $25^{\circ}C$ で数時間予備加熱（例として0、2、4、6、および8時間加熱）後、高温 ($90^{\circ}C$; 30分) で加熱して二段加熱ゲ

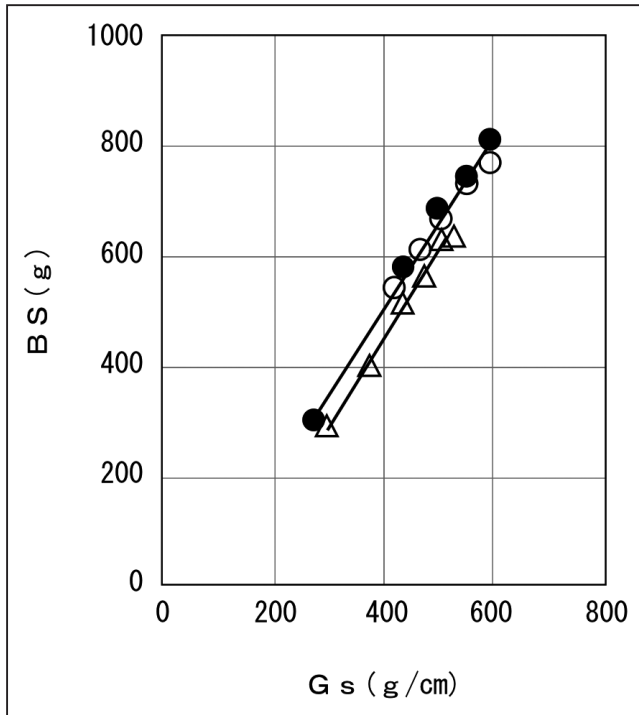


Fig. 1 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis containing sorbitol and sorbitol with polyphosphate salt.

Frozen surimi was thawed and ground with 3.0% NaCl (w/w). The salt-ground meat was preheated at 25°C for up to 8 hours and subsequently heated at 90°C for 30min.

The breaking strength (BS) and breaking strain (bs) of the heated gel (ϕ , 30mm × 1, 25mm) were measured with a rheometer using a spherical plunger of $\phi = 5\text{mm}$. Fresh frozen surimi was used within a few days after preparation.

- (○) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.25% polyphosphate salt.
- (△) Frozen surimi containing 8% sorbitol alone.
- (●) To the frozen surimi containing 8% sorbitol alone, 0.25% polyphosphate salt was supplied at a salt-grinding step.

ルを調製し、その物性値 (BS と bs) を測定した。そして、測定された加熱ゲルの BS と得られた測定値から算出した $G_s (= BS/bs)$ との関係性をプロットすると、これらの間には正の相関があり、直線関係が成立する。そこで回帰式を求めて、坐り加熱ゲル形成能を評価した。すなわち、 $BS = a \times G_s - b$ (a, b : 定数; r : 相関係数) である (北上ほか, 2005)。

実験結果および考察

加熱ゲル形成に対するソルビトールによる抑制と重合リン酸塩の解除作用：糖質を添加しない冷凍すり身は、凍結貯蔵 1 ヶ月後にはそのゲル化機能が失われ、塩すり後加熱してもゲルを形成しなくなる。また、重合リン酸塩 (0.2~0.3%) だけを添加した冷凍すり身もまたほぼ同様にゲ

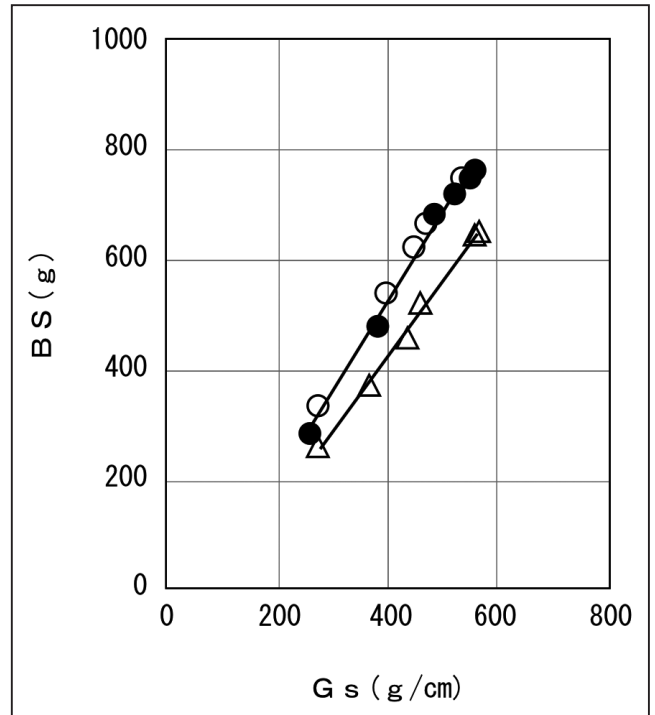


Fig. 2 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis containing sorbitol and sorbitol with polyphosphate salt.

The preparation of two-step heated gels and measurement of physical property of the heated gels were made in the same manner as in Fig.1, except that the frozen surimi stored for 6 months was examined.

- (○) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.25% polyphosphate salt.
- (△) Frozen surimi containing 8% sorbitol alone.
- (●) To the frozen surimi containing 8% sorbitol alone, 0.25% polyphosphate salt was supplied at a salt-grinding step.

ル化機能を失ってしまう (山口ほか, 2000)。したがって、これらの事実は糖質が冷凍すり身に耐凍性を付けるために必要であることを信じさせるものである。

本研究においては 8%ソルビトールのみを添加したすり身 (S) および 8%ソルビトールと 0.25%重合リン酸塩を添加したすり身 (S + P) から形成する加熱ゲル、またソルビトールのみを含むすり身に対して塩すり時に 0.25%重合リン酸塩を添加し形成する加熱ゲル (S + (P)) について、予備加熱時間を変えて調製した二段加熱ゲルの BS と G_s 間の関係 (以下、BS vs G_s プロットと記す) を比較検討した。まず、調製直後数日内の冷凍すり身について検討した結果を Fig.1 に示したが、これによると、いずれの加熱ゲルの場合も予備加熱に伴って BS と G_s の値は増加し、また、これらの値の間に良い正の相関が成り立つことが確かめられる。また、すり身 (S + P) からの加熱ゲルの相関直線に比べて、すり身 (S) の加熱ゲルのそれが同図中で僅かながら右側に離れて位置しており、BS (と

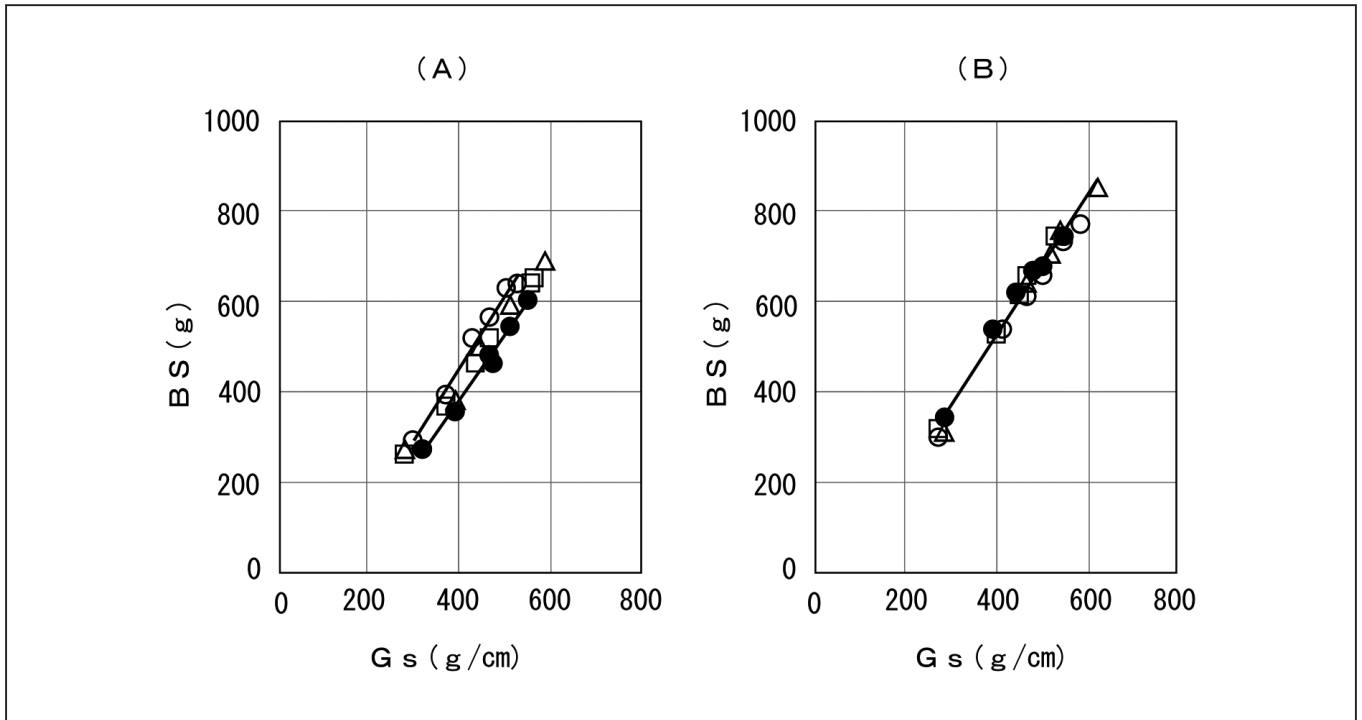


Fig. 3 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis stored over a span of 9 months.

The preparation of heated gels and measurement of physical property of the heated gels were made in the same manner as in Fig.1, except that the frozen surimi containing 8% sorbitol and 8% sorbitol with 0.25% polyphosphate salt were stored up to 9 months.

- (○) Frozen surimi freshly prepared.
- (△) Frozen surimi stored for 1 month.
- (□) Frozen surimi stored for 6 months.
- (●) Frozen surimi stored for 9 months.
- (A) Frozen surimi containing 8% sorbitol alone.
- (B) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.25% polyphosphate salt.

Gs)の最大値がより低いレベルにとどまること、さらに(S)のすり身に対して塩ずり時に重合リン酸塩を添加した(S + (P))のBS vs Gsプロットの相関直線およびその最大値は製造時に重合リン酸塩を添加したすり身(S + P)のそれとほとんど合致することが示された。(S + P)のすり身の加熱ゲルに比べて(S)のすり身からの加熱ゲルの物性の最大値が低い値にとどまるのは、糖質(8%ソルビトール)が加熱ゲルの形成に際して抑制的に作用していることを示唆するが、これは、タンパク質と水分の濃度を一定に保持しながら糖質(ソルビトール)の濃度を増加させるように配合組成を工夫した加熱ゲルの物性値を比較した研究の成果からも確かめられている(北上ほか, 2008)。

次に数ヶ月間凍結保管した(S)と(S + P)のすり身の加熱ゲルおよび(S + (P))の加熱ゲルについて予備加熱に伴って増加するBS vs Gsプロット間の相関直線を比較検討した。ここには凍結貯蔵6ヵ月後のすり身を使った結果をFig.2として示した。これによると、(S + P)のすり身から得た加熱ゲルの相関直線に比べて(S)のすり身からのそれは同図中で右側にあり(Fig.1の場合よりもさ

らに大きく右側に離れている)、また、加熱ゲル(S + (P))の相関直線の位置が(S + P)のそれに良く合致する点では調製直後のすり身の場合(Fig.1)と全く同じ結果となった。

(S)のすり身から得られる加熱ゲルの相関直線が凍結貯蔵期間が長くなると、同図中でより大きく右側に離れる傾向を示すことは、(S)のすり身の加熱ゲル形成能が凍結貯蔵中に劣化していく可能性があることを示唆する。また、塩ずり時に重合リン酸塩を添加した加熱ゲルの物性が製造時に重合リン酸塩を添加したすり身の加熱ゲルの場合と同様に増加しやすくなり、高値に達することから明らかのように、ソルビトールによる加熱ゲル形成への抑制は、重合リン酸塩によって可逆的に解除する(回復させる)ことが出来ると考えられる。

そこで、次に(S + P)と(S)のすり身について、それぞれの加熱ゲル形成能の数ヶ月にわたる凍結貯蔵中の変化を検討した。その結果をFig.3(A, B)として示した。これによると、(S + P)のすり身(Fig.3B)からの加熱ゲルのBS vs Gsプロット間の相関直線および物性の最大値は、9ヵ月の凍結貯蔵中変わらなかったが、(S)のすり

身 (Fig.3A) からの加熱ゲルの場合は、物性の最大値は変わらないものの、相関直線は凍結貯蔵期間が長びくとそれに伴って少しずつ図中の右側に移動し、位置する傾向を示した。これは (S) のすり身の加熱ゲル形成能の耐凍性がやや劣っていることを確かめさせるものである。なお、このとき、予備加熱に伴う加熱ゲルの BS vs Gs プロット間の相関直線の回帰式 ($BS=a \times Gs - b$) を求めると、(S + P) のすり身からの加熱ゲル形成の場合は、 $BS = 1.60 \times Gs - 109.0$ ($r^2=0.937$) であるのに対して、(S) のすり身からの加熱ゲルの場合は、調製直後のすり身では $BS=1.62 \times Gs - 191.4$ ($r^2=0.991$)、6 カ月凍結貯蔵したすり身では $BS=1.43 \times Gs - 189.2$ ($r^2=0.987$) となり、凍結貯蔵に伴って a 値が低い値となる傾向が見られた。また、形成される加熱ゲルの物性の最大値はあまり変わらなかったが (S + P) のすり身の加熱ゲルの物性値は、(S) のすり身の加熱ゲルの値に比べて明らかに高いレベルにあった。一般に上記の関係式の中、 a が高値となる加熱ゲル形成では物性の最大値が高いレベルに達する傾向を示し、これは坐り加熱ゲル形成が強い場合の特徴である (山口ほか, 2000; 北上ほか, 2005)。

続いて、凍結貯蔵 9 カ月後の冷凍すり身について、重合リン酸塩の添加時期が異なる加熱ゲルの BS vs Gs プロット間の相関直線を比較検討し、その結果を Fig.4として示した。これによると、(S + P) のすり身から得た加熱ゲルに比べて (S) のすり身から得た加熱ゲルのそれが同図中で右側に位置する点では、これまでに述べた凍結貯蔵が 6 ヶ月後までのすり身の加熱ゲルの場合と同じである。しかし、(S + P) の加熱ゲルの相関直線が (S + P) のすり身の加熱ゲルのそれとは合致することはなく、依然として同図中で右側にとどまる点では、異なる結果となった。なお、さらに12カ月間凍結貯蔵したすり身の加熱ゲル形成能についても検討したが、(S + P) のすり身から得た加熱ゲルと (S + P) の加熱ゲルの BS vs Gs プロット間の相関直線の関係は 9 カ月凍結貯蔵したすり身で見られた結果と同じとなることが確かめられた (図省略)。この事実は、凍結貯蔵が 9 ヶ月以上の長期に及ぶと、(S + P) のすり身の加熱ゲル形成能は安定に保持されるものの、(S) のすり身のそれは劣化が進み、重合リン酸塩を塩ずり時に添加しても加熱ゲル化に対する糖質の抑制作用を完全に解除できなくなることを示唆している。すなわち、凍結貯蔵中のすり身タンパク質に不可逆な変性反応が起り、加熱ゲル形成能に影響を及ぼしたと推定される。

ソルビトールによる加熱ゲルの物性の劣化、および重合リン酸塩の追加による物性 (特に bs) の強化の現象に関しては既に知られている (山口ほか, 2000) が、重合リン酸塩の添加は同時に pH の上昇をもたらすため、すり身の加熱ゲル形成能の耐凍性に対する pH 上昇による影響についてさらに詳細な検討を加える必要があると思われる。そこで、ソルビトールと重合リン酸塩の他に 0.1% K_2CO_3 を

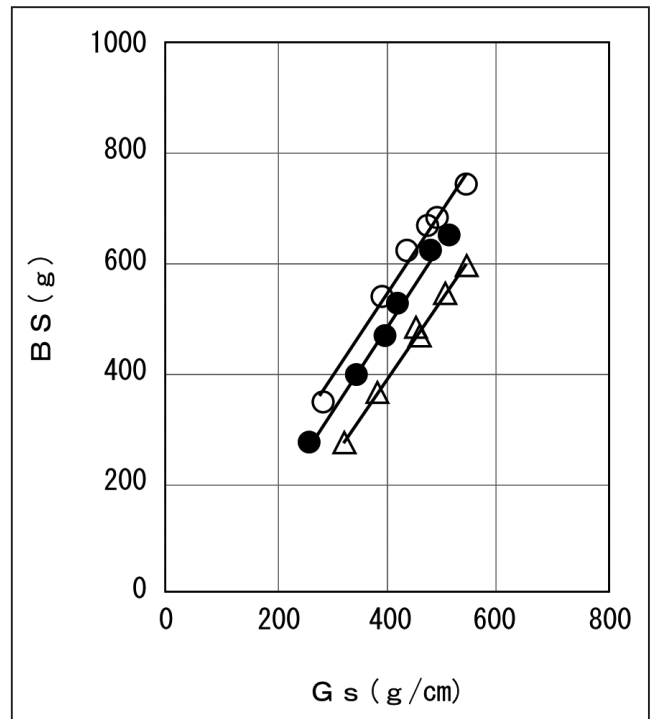


Fig. 4 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis containing sorbitol and sorbitol with polyphosphate salt.

The preparation of heated gels and measurement of physical property of the heated gels were made in the same manner as in Fig.1, except that the frozen surimi stored for 9 months was examined.

- (○) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.25% polyphosphate salt.
- (△) Frozen surimi containing 8% sorbitol alone.
- (●) To the frozen surimi containing 8% sorbitol alone, 0.25% polyphosphate salt was supplied at a salt-grinding step.

添加して、以下の実験を行った。

加熱ゲル形成におけるソルビトールと重合リン酸塩の機能に及ぼす K_2CO_3 の影響：これまでに行った実験結果から、8%ソルビトールだけを添加した冷凍すり身 (S) の凍結貯蔵中におけるゲル形成能の劣化の原因は、すり身の pH が 6.8 前後の低いレベルに留まるためである可能性が推察された。すなわち、筋原繊維タンパク質を使ったモデル実験によるとミオシンの酵素活性は pH 7.5~7.7 で最も安定であり (熊沢ほか, 1990)、また、すり身を使った実用的実験からは、その加熱ゲル形成能は重合リン酸塩が共存するときは pH 7.5~7.8 において、また重合リン酸塩が共存しないときは pH 7.6~8.5 において高値となることが既に知られているからである (北上ほか, 2003)。そこで、本実験では、少量の K_2CO_3 を加えてすり身の pH を 7.5 以上になるように調節した。すなわち、8%ソルビトールと 0.1% K_2CO_3 を添加したすり身 (S + K) および 8%ソルビトール、0.1% K_2CO_3 と 0.25% 重合リン酸塩を添加したす

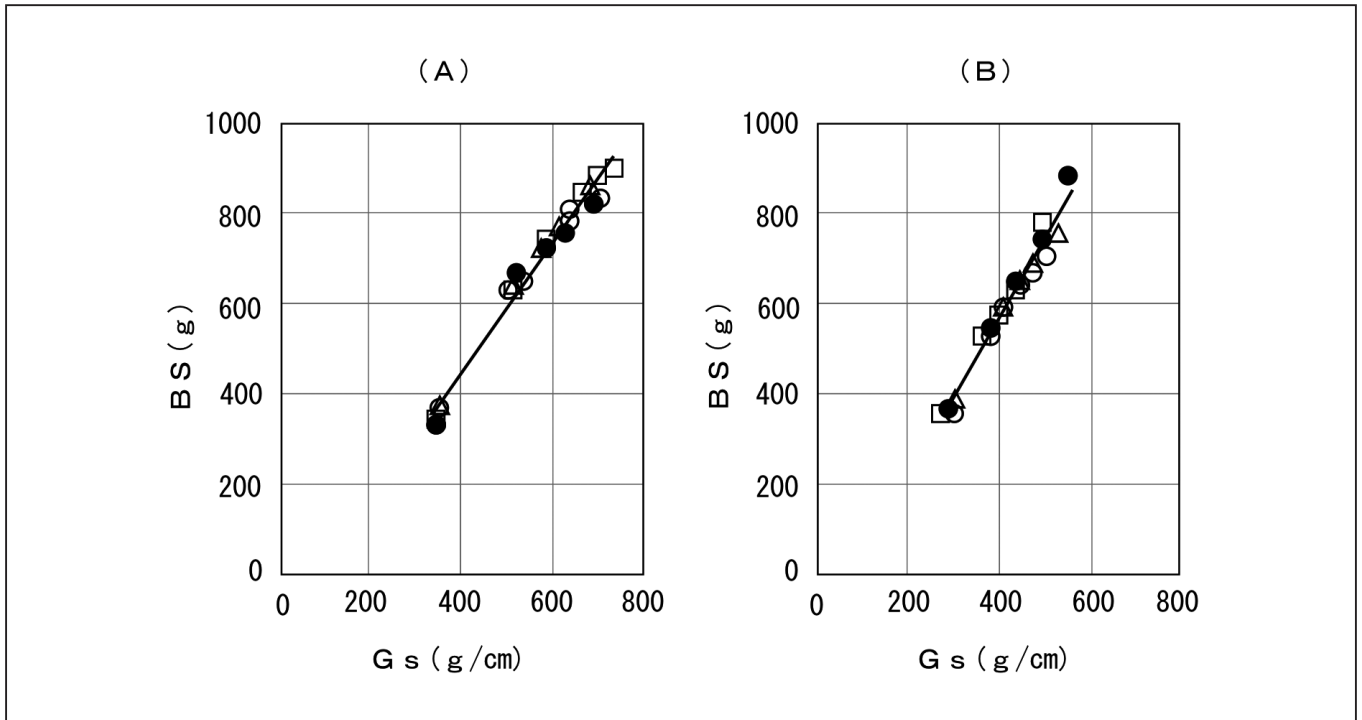


Fig. 5 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis containing 8% sorbitol with 0.1% K_2CO_3 , and 8% sorbitol with 0.1% K_2CO_3 and 0.25% polyphosphate salt, which stored over a span of 9 months.

The preparation of heated gels and measurement of physical property of the heated gels were made in the same manner as in Fig.1, except that the frozen surimi with further addition of K_2CO_3 was stored up to 9 months.

- (○) Frozen surimi freshly prepared.
- (△) Frozen surimi stored for 1 month.
- (□) Frozen surimi stored for 6 months.
- (●) Frozen surimi stored for 9 months.
- (A) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3
- (B) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 + 0.25% polyphosphate salt

り身 (S + K + P) を調製した。これらの pH はそれぞれ 7.75 および 7.86 である。先ずこれらを 9 ヶ月間にわたって凍結貯蔵して、経時的に加熱ゲル形成能の耐凍性を比較検討した。結果は Fig.5 (A, B) に示したが、これによると、(S + K) のすり身 (Fig.5A) から予備加熱に伴って形成される二段加熱ゲルの BS vs Gs プロット間の相関直線は、9 ヶ月間にわたる凍結貯蔵中にほとんど変わらず、また、BS vs Gs プロットの最大値もほぼ同レベルの値であった。このことから、0.1% K_2CO_3 の添加によって (S) のすり身の耐凍性が改良、より安定化したことが示された。また、(S + K + P) のすり身 (Fig.5B) では、形成される加熱ゲルの相関直線もまた 9 ヶ月間にわたる凍結貯蔵中、ほとんど変わらず、物性の最大値もほぼ同レベルにあったので、(S + P) のすり身の場合と同様にその耐凍性は優れていることが示されている。因みに、ここでも、Fig.5の結果を基にして、予備加熱に伴って増加する二段加熱ゲルの BS vs Gs プロットの関係式を求めたところ、(S + K) のすり身からの加熱ゲル形成の場合は $BS=1.43 \times GS - 117.8$ ($r^2=0.976$) となり、(S) のすり身

が形成する加熱ゲル形成の場合の関係式と類似しているが、(S + K + P) のすり身の加熱ゲル形成の場合は、 $BS=1.74 \times GS - 127.5$ ($r^2=0.973$) となり、(S + P) のすり身の加熱ゲル形成の場合よりも定数 a 値がやや高い値であった。

続いて、(S + K) と (S + K + P) のすり身および (S + K) のすり身に塩すり時に重合リン酸塩を加えて形成させた加熱ゲル (S + K + (P)) の BS vs Gs プロット間の相関直線を比較した。得られた結果は、調製直後から凍結貯蔵が 1, 3, および 6 ヶ月後の冷凍すり身から得た加熱ゲルの間で良く類似したので、ここには代表例として凍結貯蔵 6 ヶ月後のすり身を供試した場合の結果を Fig.6 として示した。これによると、(S + K) のすり身から形成される加熱ゲルの BS vs Gs プロット間の相関直線が (S + K + P) のそれに比べて図中の右側に離れて位置している点、そして (S + K + (P)) の加熱ゲルの相関直線が (S + K + P) のそれに良く合致する点など、得られた結果は、 K_2CO_3 を添加しない実験結果 (Fig.1 と Fig.2) と全く同じであった。なお、(S + K + P) のすり身から形成さ

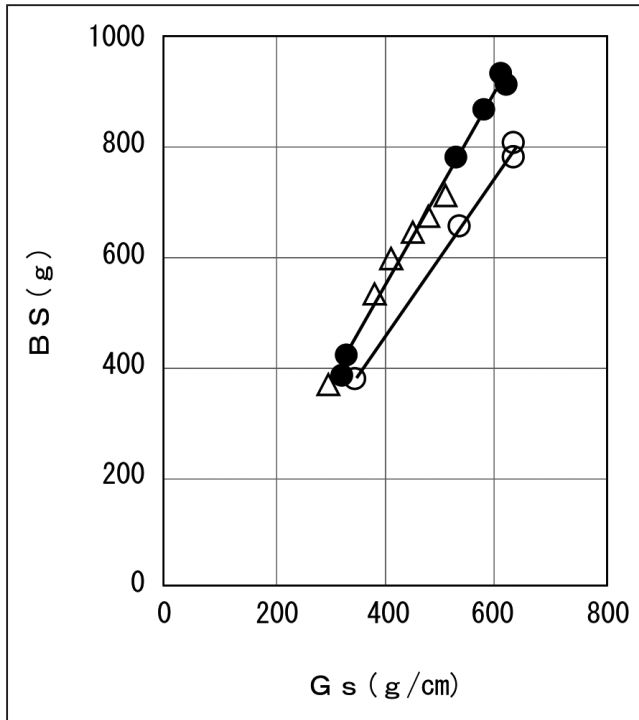


Fig. 6 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis containing 8% sorbitol with 0.1% K_2CO_3 , and 8% sorbitol with 0.1% K_2CO_3 and 0.25% polyphosphate salt.

The preparation of heated gels and measurement of physical property of the heated gels were made in the same manner as in Fig.1, except that freshly prepared frozen surimi containing sorbitol with K_2CO_3 and polyphosphate salt was examined.

- (△) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 + 0.25% polyphosphate salt
- (○) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 .
- (●) To the frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 , 0.25% polyphosphate salt was supplied at a salt-grinding step.

れる加熱ゲルのそれに比べて塩ずり時に重合リン酸塩を追加して形成された加熱ゲル (S + K + P) のBSの最大値がより高いレベルの値となる理由は、おそらく、pHが僅かに高いことと関連している可能性がある(北上ほか, 2003). 以上の事実は、0.1% K_2CO_3 の添加によるすり身のpHの上昇は、8%ソルビトールのみを含むすり身タンパク質の耐凍性を向上、安定化させるが、 K_2CO_3 は加熱ゲル形成に対するソルビトールの抑制作用を解除する機能を持たないため、重合リン酸塩の代替に利用することは出来ないことを示している。

なお、凍結貯蔵が9カ月の長期間に及んだ冷凍すり身について、Fig.6の実験と同様に各すり身の加熱ゲル形成能を比較し、その結果をFig.7に示した。これによると、(S + K + P)のすり身から得られる加熱ゲルのBS vs Gsプロット間の相関直線に比べて(S + K)のすり身から得られた加熱ゲルのそれは、同図中の右側に離れて位置してい

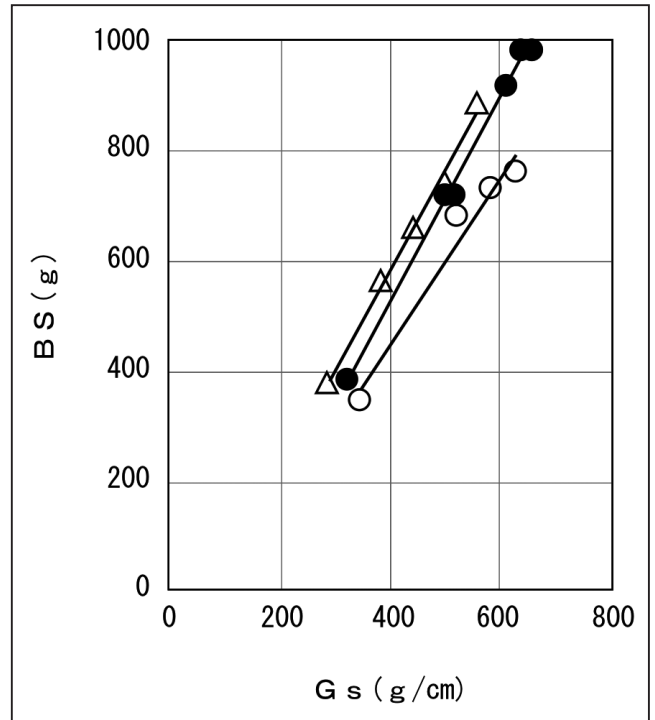


Fig. 7 Comparison of linear relations of preheating time-dependent change in BS vs GS plots of two-step heated gels from frozen surimis containing 8% sorbitol with 0.1% K_2CO_3 , and 8% sorbitol with 0.1% K_2CO_3 and 0.25% polyphosphate salt.

The preparation of heated gels and measurement of physical property of the heated gels were made in the same manner as in Fig.1, except that frozen surimi stored for 9 months was examined.

- (△) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 + 0.25% polyphosphate salt.
- (○) Frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 .
- (●) To the frozen surimi containing 8% sorbitol + 0.1% K_2CO_3 , 0.25% polyphosphate salt was supplied at a salt-grinding step.

る。また、塩ずり時に重合リン酸塩を加えて形成させた加熱ゲル (S + K + P) の相関直線は塩ずり前に重合リン酸塩を添加したすり身 (S + K + P) のそれと合致せず、依然として僅か右側にあるので、この点でも K_2CO_3 を添加しないすり身を9カ月凍結保存した場合と同じであった。以上のことから、8%ソルビトールのみを含むすり身の耐凍性は0.1% K_2CO_3 の添加によってやや向上するものの、貯蔵期間が9ヶ月以上に及ぶと、おそらくタンパク質の不可逆的な変性を招き、重合リン酸塩の作用が及ばなくなると考えられる。

これまで得た結果によると、冷凍すり身に添加される糖質は、すり身タンパク質の耐凍性を高め加熱ゲル形成能を長期にわたって保持させる機能を果たし、重合リン酸塩は糖質と協調的に作用し、すり身の品質を保証している。すなわち、糖質はすり身の加熱ゲル形成に際しては抑制的に働くが、重合リン酸塩はその抑制を解除し、加熱ゲルの物

性を好ましい方向に導くのに必要不可欠な成分として位置付けられる。現在のところ重合リン酸塩と同じ機能を果たす代替化合物は未だ見出されていない。

ソルビトールなどの糖質は筋原繊維タンパク質の熱変性や冷凍変性（大泉ほか，1991）ばかりでなく、その消化（プロテオリシス）などの反応（大泉ほか，1983）をも抑制する機能を示すことが既に知られている。本研究で見出したすり身タンパク質の加熱ゲル形成の反応に対する抑制作用もおそらく上記と同様な作用機構によっているものと推察される。すなわち糖質は水溶液中における水分子の構造を変化（安定化）させることによって、タンパク質分子内部の疎水性部位の表面への露出を妨げるので、すり身の耐凍性は向上し、また加熱ゲル化反応は抑制されると考えられる（上平，1976；月向，1984；Niwa，1992）。一方、供試した重合リン酸塩（トリポリリン酸塩とピロリン酸塩の混合物）は塩ざり中に大部分がピロリン酸塩に変わること（松永ほか，1990），また、ピロリン酸塩は筋原繊維タンパク質の主成分、ミオシンと結合してその構造や性状に影響を及ぼすことは既に良く知られている（Tonomura and Morita，1959；Mackie，1966；Richardsほか，1967）。さらに、これまでにモデル実験としてはミオシン B（アクトミオシン）とピロリン酸塩（松川，新井，1991），実用的な実験としては塩ざり肉とピロリン酸塩を混合したときに筋原繊維タンパク質に起こる諸性状の変化について検討が行われており、いずれの場合も筋原繊維タンパク質の溶解性が高くなり、ミオシンの酵素活性部位が不安定化するなど、極めて大きな構造変化が起こっていることが示唆された。また、重合リン酸塩によって形成された加熱ゲルのソフト性が強まると報じられているが（松川ほか，1996），この変化は本研究の成果の一つとして示した破断凹みの増強効果と強く関連しているように思える。冷凍すり身から調製される加熱ゲルの物性上の特徴を数量的に表わし、評価する試みは早くから行われてきた。アメリカにおいては torsion test による shear stress と shear strain の関係から加熱ゲルの物性上の特徴を 4 群に区分けし、texture map として提示している（Lanier，1992；Park，2002）。著者らは、破断テストによって求めた BS と Gs について、坐り加熱ゲルの形成に伴って起こる動的な変化を追跡すると両値の間に良い相関があることを知った。そこで両値の関係から加熱ゲル形成能を表わすと、すり身の等級との間に密接な関連があることを認めたので、これを発表し、利用している（北上ほか，2005；加藤ほか，2011）。したがって、糖類と重合リン酸塩の存在下におけるすり身タンパク質の加熱ゲル化に関わる分子機構が解明されることは今後の重要な課題であると考えられる。

謝辞

本研究を実施するに当たり、(社)全国すり身協会技術研究所(網走市)および理事長北上誠一氏、村上由里子氏のご支援とご協力を賜りました。ここに記して感謝申し上げます。

文献

- 阿部洋一(1998):トランスグルタミナーゼ製剤および牛血漿粉末を添加した練り製品の品質に関する研究, 博士論文, (東京水産大学, 東京), 9-13.
- 新井健一, 山本常治(1986):冷凍すり身, 「冷凍すり身」, (日本食糧新聞社, 東京), 106-120.
- 船津保浩, 新井健一(1991):スケトウダラ肉糊の坐りによるゲル形成とミオシン重鎖の変化に及ぼす pH の影響, 日水誌, 57, 1973-1980.
- 月向邦彦(1984):生体高分子の水和現象—糖・ポリオールによる蛋白質変性防止機構, New Food Industry, 26, 53-66.
- 加藤 登, 鈴木康宏, 國本弥衣, 北上誠一, 村上由里子, 新井健一(2010):三種の魚肉すり身製加熱ゲルの物性に及ぼす豚血漿と卵白粉末の添加効果の比較, 日食化工誌, 57, 26-31.
- 川島孝省, 新井健一, 齋藤恒行(1973):魚肉筋肉構成たんぱく質に関する研究—X スケトウダラ冷凍すり身中のアクトミオシン含量について, 日水誌, 39, 525-532.
- 北上誠一, 安永廣作, 村上由里子, 阿部洋一, 新井健一(2003):スケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能の pH 依存性と重合リン酸塩の影響, 日水誌, 69, 405-413.
- 北上誠一, 村上由里子, 安永廣作, 加藤 登, 新井健一(2005):スケトウダラ冷凍すり身タンパク質のゲル形成能とその濃度依存性, 日水誌, 71, 957-964.
- 北上誠一, 村上由里子, 小関聡美, 加藤 登, 新井健一(2008):スケトウダラ冷凍すり身構成成分が加熱ゲルの物性に及ぼす影響, 日水誌, 74, 194-206.
- 熊沢義之, 大崎良孝, 岩見史郎, 松本行司, 新井健一(1990):コイ筋原繊維タンパク質の冷凍変性に対するピロリン酸塩と糖の協同保護効果, 日水誌, 56, 105-113.
- Mackie, I.M. (1966): The effect of adenosine triphosphate-inorganic tripolyphosphate on the stability of cod myosin, Biochem. Biophys. Acta, 115, 160-172.
- 松川雅仁, 新井健一(1991):ピロリン酸塩によるスケトウダラ・ミオシン B の解離と変性, 日水誌, 57, 1783-1788.
- 松川雅仁, 平田史生, 木村省二, 新井健一(1996):スケトウダラ坐り—加熱ゲルのゲル物性に及ぼすピロリン酸塩の効果, 日水誌, 62, 94-103.
- 松本行司, 新井健一(1986):魚肉筋原繊維タンパク質の熱変性と冷凍変性に対する糖類の保護効果の比較, 日水誌, 52, 2033-2038.
- 松永明信, 大泉 徹, 山本 敦, 川崎賢一, 水上英一(1990):魚肉練り製品の製造工程におけるポリリン酸の消長, 日水

- 誌, 56, 2077-2082.
- Niwa, E. (1992) : Chemistry of surimi gelation "In Surimi Technology" eds, Lanier, T.C. and Lee, C.M., Marcel Dekker, Inc/ NY., 389-427.
- 大泉 徹, 白木永子, 矢部和夫, 新井健一 (1983) : 南極産オキアミの肝すい臓たんぱく質分解酵素によるアクトミオシンの消化性, 日水誌, 49, 113-121.
- 大泉 徹 (1991) : 添加物による制御, 「水産加工とタンパク質の変性制御」, 新井健一編, (恒星社厚生閣, 東京), 47-63.
- 岡田 稔 (1981) : 冷凍すり身, 「魚肉ねり製品」, 岡田 稔, 衣巻豊輔, 横関源延編, (恒星社厚生閣, 東京), 177-193.
- Richards, E.G., Chung, C.-S., Menzel, D.B. and Olcott, S. (1967) : Chromatography of myosin on diethylaminoethyl- Sephadex A-50, Biochemistry, 6, 528-540.
- 下村武生, 茶園博人 (2000) : 縮合リン酸塩を使用しない冷凍すり身の製造技術開発—トレハロースの冷凍すり身への利用, ジャパンフードサイエンス, 8, 37-43.
- Tomomura, Y. and Morita, F. (1959) : The binding of pyrophosphate to myosin A and B, J.Biochem, 46, 1367-1378.
- 上平 恒 (1976) : 生体中の水の構造と役割, 化学総説, 11, 191-208.
- 八木 浩, 阪本正博, 若目田篤, 新井健一 (1985) : 低イオン強度下におけるコイの筋原繊維たんぱく質の熱変性に及ぼす重合リン酸塩の影響, 日水誌, 51, 667-675.
- 山口敦子, 阿部洋一, 石下真人, 鮫島邦彦, 新井健一 (2000) : 凍結貯蔵中のスケトウダラ冷凍すり身のゲル形成能に及ぼす重合リン酸塩の効果, 日水誌, 66, 481-488.

要 旨

8%ソルビトール (S), 0.25%重合リン酸塩 (P), 0.1% K_2CO_3 (K) を組合せて混合し冷凍すり身を調製した。解凍後3%食塩と塩ずりし, 25°Cで数時間予備加熱後, 90°Cで30分間加熱した。予備加熱に伴う破断強度と破断凹みの変化から加熱ゲル形成能とその耐凍性を評価した。結果は以下のとおりである。

- (1) すり身 (S) のゲル形成能はすり身 (S + P) より劣り, Sによる抑制が認められた。
 - (2) Sによるゲル形成の抑制は塩ずり時にPを添加すると回復した。
 - (3) すり身 (S) の耐凍性はさらにKを加えるとやや改良されるが, ゲル形成能は変わらなかった。
 - (4) 凍結貯蔵9ヵ月以上になると, すり身 (S) と (S + K) のゲル形成能は一部不可逆的に劣化した。
- 以上の結果は, SとPが冷凍すり身の品質を保持するために協調的に作用していることを示している。