

日水研年報. (6) : 235-242, 1960.

Ann. Rept. Jap. Sea Reg. Fish. Res. Lab., (6) : 235-242, 1960.

## 魚肉ゲルの性状に関する研究

### Ⅱ. ピロリン酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度低下及び 粘度恢復と各種イオンの影響<sup>1</sup>

山本常治・野口栄三郎

#### Studies on the Nature of the Fish Meat Gel

#### II. On the Changes in the Viscosity of the Fish Meat Sol with an Adequate Quantity of Polyphosphate

BY

JOJI YAMAMOTO AND EIZABURO NOGUCHI

#### Abstract

In the previous report, it was shown that the viscosity of the fish meat sol with an adequate quantity of sodium pyrophosphate is markedly decreased. In this report, a description was made as regards the recovery of the viscosity observed to take place when these fish meat sols are left, and some experiments pertinent to this phenomenon were carried out. The results were as follows;

1. Recovery of the viscosity in the fish meat sol is different by the kinds of fishes.
  - a) Kinds of fish showing marked recovery  
Red sea bream (*Pagrosomus major*), White croaker (*Nibea aquentata*), Nigisu (*Argentina semifasciata*), Flat-head flounder (*Hippoglossoides dubius*).
  - b) Kinds of fish showing moderate recovery  
Bastard halibut (*Paralichthys olivaceus*), Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*), Common mackerel (*Scomber japonicus*), Cherry salmon (*Oncorhynchus masou*), Yellow tail (*Seriola quinqueradiata*).
  - c) Kinds of fish showing no recovery  
Roundnose flounder (*Eopsetta grigorjewi*), Sand fish (*Arctoscopus japonicus*), Flying fish (*Cypsilurus agoo*), Sillago (*Sillago sihama*), Yanagimushi karei (*Tanakius kitaharai*), Hireguro (*Glyptocephalus stelleri*).
2. The velocity and the degree of recovery of the viscosity is extremely affected by the freshness of the fish meat.  
In the low freshness, this phenomenon is not recognized.
3. When an adequate quantity of  $\text{CaCl}_2$  is added, the decreasing of viscosity is prevented, but, in the case of addition of  $\text{MgCl}_2$ , the decreasing of viscosity of the fish meat sol is accelerated.
4. The decreasing of viscosity of the fish meat sol is prevented by addition of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , but not prevented in the case of insoluble calcium salts such as  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  being added.

1 日本水産学会, 昭和35年秋季大会で発表(仙台. 昭. 35. 10.)

## I. 結 言

魚肉に0.5M食塩と0.005Mピロリン酸ソーダの混液を加えてホモゲナイズした場合には、グチやタイを始め大多数の白身魚、或はイワシ、サバ等の赤身魚でも、ピロリン酸ソーダを加えない場合に比較してその粘度低下は極めて著しいが、アカガレイ、スケトウダラ等では粘度低下が極めて小さいことを知った。しかしこれらの魚肉ゾルを放置した場合には、ある魚種では一定時間後に粘度は再び増加し元の値近くに恢復する現象がみられるので、これらの魚肉ゾルの放置後の粘度変化について検討したところ、粘度が殆んど恢復しないもの、粘度恢復にかなり長時間を要する魚種、極めて短時間で元の値近くに恢復する魚種などがあることがわかった。またこれらの魚肉ゾルに及ぼす陽イオン及び陰イオンの作用を検討したところ、粘度低下におよぼす促進及び阻害作用は2価の金属イオンが主要な役割をもっていることがわかったので、これらの結果について報告する。なおBL型粘度計を借用させていただいた新潟大学理学部伊藤良夫氏ならびに実験の一部に御助力いただいた柴田玲子さん、実験結果の検討御批判を賜った東海区水産研究所右田正男博士並に岡田稔技官の御好意に対し深甚なる謝意を表す。

## II. 実験方法及び結果

**実験材料** 前報と同様なものを使用した。

**測定方法** 前報に準じて行つた。

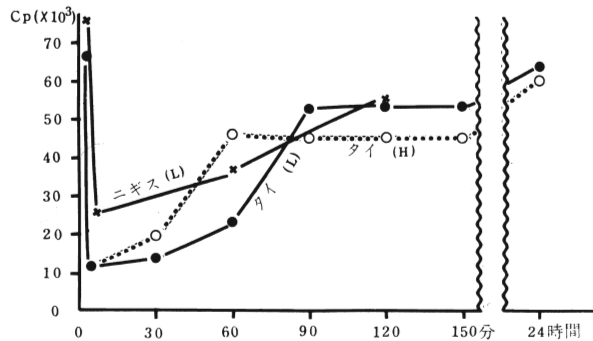
### 1) 粘度恢復と魚種の関係

魚肉に0.5M食塩、0.005Mピロリン酸ソーダの混液を加え、常法によりホモゲナイズした魚肉ゾルの粘度は非常に低い値を示すが、タイ、グチ、アジ、ニギス等の魚肉ゾルを室温(20~24°C)あるいは冷蔵庫(5°C前後)に放置した場合には短時間に再び粘度は上昇し、元の値近くに恢復する現象がみられる。第1図その1はそれらの魚肉ゾルのうちタイ及びニギスを、室温あるいは冷蔵庫に放置した場合の粘度変化を示した。ホモゲナイズした魚肉ゾルの温度は大体8~10°C前後であり、冷蔵庫に放置した場合には魚肉ゾルの温度はあまり変化しないが、室温放置の場合には30分程度で室温に近い温度まで上昇する。そして恢復後の粘度は室温に放置した場合には、放置後60分で最高に達し、冷蔵庫に放置した場合には放置後90分で最高になるが、これらの恢復後の粘度は冷蔵庫に放置した方がいくらか高くなるような結果がえられた。第1図その2はスケトウダラ、ヒラメ、カラフトマス、サバ等の魚肉ゾルの粘度恢復を示したが、室温あるいは冷蔵庫に放置した場合でも粘度は徐々にしか上昇しなかつた。第1図その3は同様にヤナギムシガレイ、ヒレグロ等の粘度恢復を示したが、室温あるいは冷蔵庫に放置した場合でも粘度上昇は殆んどみとめられなかつた。このように魚肉ゾルの粘度恢復は魚種による差異が著しく、これを大別すると次のようになる。

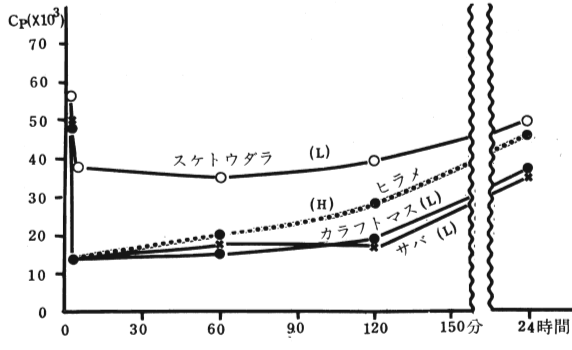
- 粘度恢復が極めて強い魚種……タイ、グチ、アジ、ニギス、アカガレイ
- 粘度恢復がかんまんなる魚種……ヒラメ、スケトウダラ、サバ、フクラギ、カラフトマス
- 粘度恢復が殆んどみられない魚種……ヤナギムシガレイ、ムシガレイ、ハタハタ、ヒレグロ

### 2) 粘度恢復と鮮度の関係

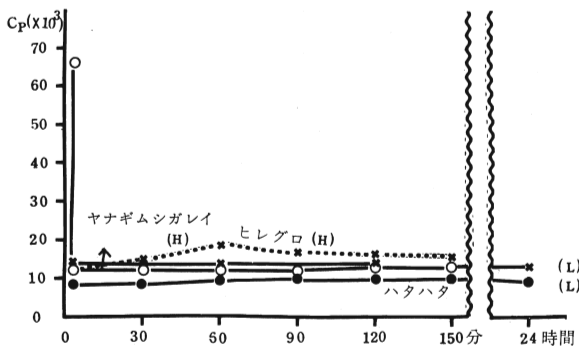
極めて新鮮な状態及びかなり新鮮さを失つた状態のタイを使つて魚肉ゾルの粘度恢復をしらべた(第1表)。鮮度Aの



第1図 魚肉ゾルを室温(H)(20~24°C)及び冷蔵庫(L)(5°C前後)に放置した場合の絶対粘度の変化  
(その1) 粘度恢復の極めて強い魚種



第 1 図 (その 2) 粘度回復の普通の魚種



第 1 図 (その 3) 粘度回復の殆んどみられない魚種

状態のものは水洗いによる筋収縮が明確にみとめられ、筋肉中に ATP 態磷酸化合物がなお存在する状態であると思われるもので、この場合の魚肉ゾルの粘度回復は室温放置及び冷蔵庫に放置した場合でも強くみとめられる。生きのよさが低下したもの（鮮度 B）では勿論水洗いによる筋収縮はみとめられず解硬作用が進行中のものと思われるが、冷蔵庫に放置した場合には鮮度 A にみられるような強い粘度回復能はみとめられず、室温に放置した場合に僅かに粘度回復が認められる。またアヂの場合でもタイと同様な傾向がみとめられた。

3) 粘度回復に及ぼす  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  の効果

タイ精肉に 0.5M 食塩, 0.005M ビロ磷酸ソーダの混液を加えてホモゲナイズした魚肉ゾルに 2.0M の  $CaCl_2$  及び  $MgCl_2$  溶液を魚肉ゾルに対して 0.01M になるように加え、充分ませあわせた状態における魚肉ゾルの粘度変化をしらべた（第 2 図その 1）。

$CaCl_2$  を加えた場合には魚肉ゾルの粘度は急激に上昇するが、 $MgCl_2$  を加えた場合には対照と同様な傾向で元の値近くに回復

する。また 0.5M 食塩添加の魚肉ゾルに  $CaCl_2$  及び  $MgCl_2$  のみを加えた場合には粘度は殆んど変化しない（第 2 表）。同様にスケトウダラで実験した結果では（第 2 図その 2） $CaCl_2$  を加えた場合にはタイと同様に急激に粘度は上昇するが  $MgCl_2$  の場合には徐々にしか上昇しない。また表には示さなかつたがヤナギ

第 1 表 魚肉ゾルの粘度回復に及ぼす鮮度の影響 単位  $Cp (\times 10^3)$

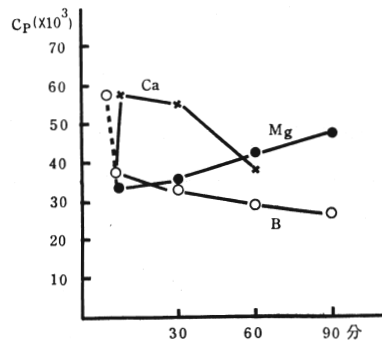
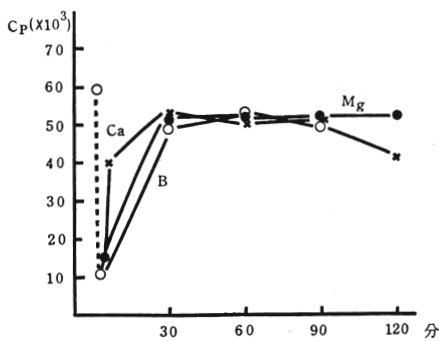
魚種	鮮度	放置時間		0	30分	60分	90分	120分	24時間
		温度°C	温度°C						
タイ	鮮度 A	低 (5°C)	温	12.5	14.0	23.0	53.0	53.0	64.0
		室 (20~24°C)	温	12.5	29.5	46.0	45.0	44.5	62.0
	鮮度 B	低 (5°C)	温	11.5	11.0	10.5	10.0	9.5	11.0
		室 (20~24°C)	温	11.5	15.0	32.0	35.0	44.5	-
アヂ	鮮度 A	低 (5°C)	温	10.5	-	15.5	-	25.5	60.0
		室 (20~24°C)	温	10.5	27.0	60.0	-	-	-
	鮮度 B	低 (5°C)	温	11.5	-	12.5	-	12.5	12.5
		室 (20~24°C)	温	11.5	15.0	18.0	22.0	32.0	-

鮮度 A.....“洗い”の現象がのこつているもの  
 // B.....死後硬直~軟化

ムシガレイの場合には  $\text{CaCl}_2$  を加えた場合、粘度はいくらか上昇するが短時間のうちに凝固するようになり、 $\text{MgCl}_2$  では殆んど粘度は上昇せず、また短時間では凝固しない結果がみられた。なおスケトウダラの魚肉ゾルに  $\text{CaCl}_2$  を加え、そのまま放置した場合にはヤナギムシガレイ同様に魚肉ゾルは全体に小さな凝集状を呈しまとまらないが、タイの場合には小さく凝集せず、光沢をおび全体にやわらかいコンニャク状のまとまりを作る。そしてこれらのヤナギムシガレイやタイの状態の場合にピロリン酸ソーダを追加した場合には再び粘度は減少する。

第 2 表 食塩添加による魚肉ゾルの粘度に及ぼす  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  の影響 単位 ( $\text{Cp} \times 10^3$ )

添 加 液	放置時間 (分)	0 分	30 分	60 分
0.5MNaCl		58.0	55.5	54.0
0.5MNaCl+0.01M $\text{CaCl}_2$		56.5	57.5	56.0
0.5MNaCl+0.01M $\text{MgCl}_2$		57.5	57.5	57.0



第 2 図 粘度回復に及ぼす  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  の影響

(その 1) タイ

(その 2) スケトウダラ

4) 粘度低下防止に及ぼす陽イオンの影響

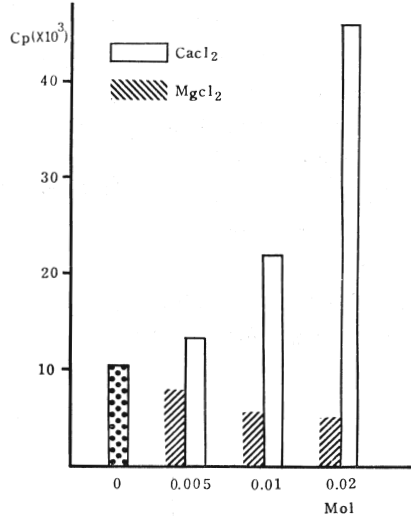
タイ精肉に 0.5M 食塩, 0.005M ピロリン酸ソーダの混液と塩化カルシウムあるいは塩化マグネシウムを 0.005M~0.02M 添加して定法によりホモゲナイズした後これらの魚肉ゾルの粘度変化をしらべた (第 3 図, 第 3 表).

第 3 表 魚肉ゾルの粘度低下及び粘度回復に及ぼす  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  の影響 単位  $\text{Cp} (\times 10^3)$

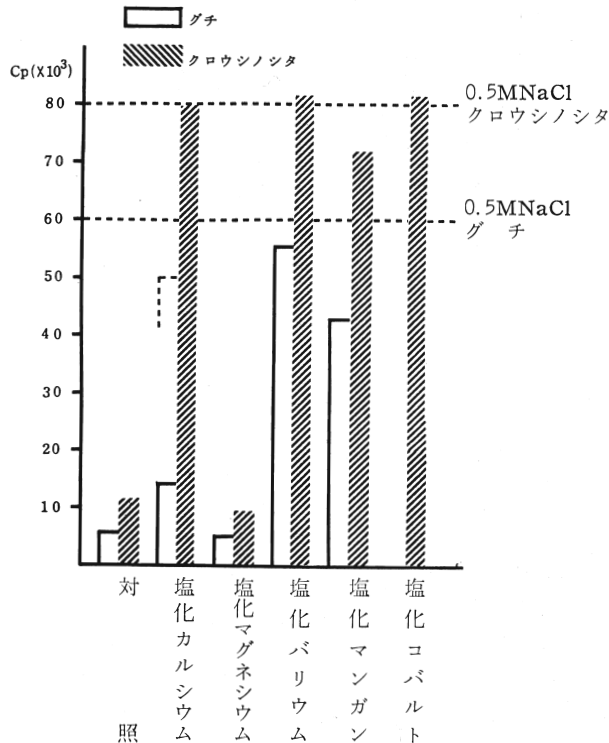
添 加 液	放置時間	0 分	20 分	40 分	60 分
対 照		10.5	16.5	24.0	38.0
$\text{MgCl}_2$	0.005M	8.0	11.0	23.0	47.0
$\text{MgCl}_2$	0.01M	6.5	11.0	50.0	55.0
$\text{MgCl}_2$	0.02M	5.5	15.0	52.0	47.0
$\text{CaCl}_2$	0.005M	13.5	24.5	34.0	49.0
$\text{CaCl}_2$	0.01M	22.0	45.0	52.0	-
$\text{CaCl}_2$	0.02M	36.0	54.0	57.0	-

塩化カルシウムを加えた場合には、粘度減少は強く阻害されるが、これらの阻害作用は塩化カルシウムの濃度が増すに従って大きくなる。塩化マグネシウムを添加した場合には塩化カルシウムにみられるような阻害作用はみられず、かえって粘度減少を促進する傾向がみられる。また塩化カルシウムを添加した場合、粘度回復は勿論早く進行するが、塩化マグネシウムの場合でも粘度減少を促進する反面粘度回復は塩化カルシウムと同様に促進するように思われる。

第4図はグチ及びクロウシノシタを材料として、カルシウム、マグネシウム、バリウム、マンガン、コバルト、銅の各塩化物を用いて、ピロリン酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度減少に対する阻害作用を比較した。グチは粘度減少度の非常に大きな魚種であるが、塩化バリウム、塩化マンガンを添加することによって殆んど完全に粘度減少を阻害した。塩化カルシウムを添加した場合にもかなり阻害作用がみられるが、塩化マグネシウムではいくらか促進する傾向がみられた。なお、これらの塩化物を添加した魚肉ゾルを室温に放置した場合には塩化カルシウムを添加したものでは短時間のうちに粘度回復がみられた(点線で示した部分)。クロウシノシタを用いた場合には促進作用のある塩化マグネシウムは別として、塩化カルシウム、塩化バリウム、



第3図 ピロリン酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度低下に及ぼす CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> の添加濃度の影響 (タイ)

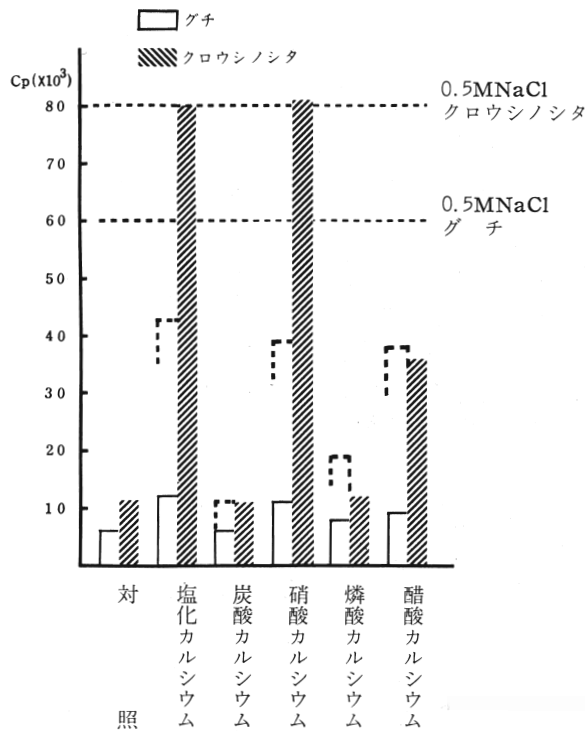


第4図 ピロリン酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度低下に及ぼす陽イオン添加の影響

塩化マンガン、塩化コバルトは共に粘度減少を阻害する。塩化銅を添加した場合には塩化銅と接触した部分の魚肉ゾルは脱水、強く凝固して不均一となり測定しえなかつた。

5) 粘度低下防止に及ぼす陰イオンの影響

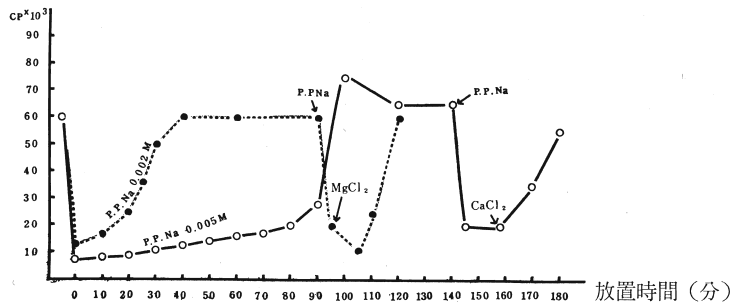
実験材料は陽イオンと同様にグチ及びクロウシノシタを使い、カルシウム塩の阻害作用を検討した(第5図)。グチの場合には阻害作用はあまり明瞭でないが、塩化カルシウム、硝酸カルシウムを添加した場合にはいくらか阻害作用がみうけられる。またホモゲナイズした魚肉ゾルを室温に放置した場合には塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等を添加してホモゲナイズした魚肉ゾルでは短時間のうちに強く粘度恢復がみられるが、炭酸カルシウム、磷酸カルシウムを添加した場合には粘度恢復は非常に弱いように思われる(点線で示した部分)。クロウシノシタでは塩化カルシウム、硝酸カルシウムを添加した魚肉ゾルでは著しく阻害作用がみられ、醋酸カルシウムでもかなり阻害作用を示したが、炭酸カルシウム、磷酸カルシウムでは殆んど阻害作用はみられなかつた。



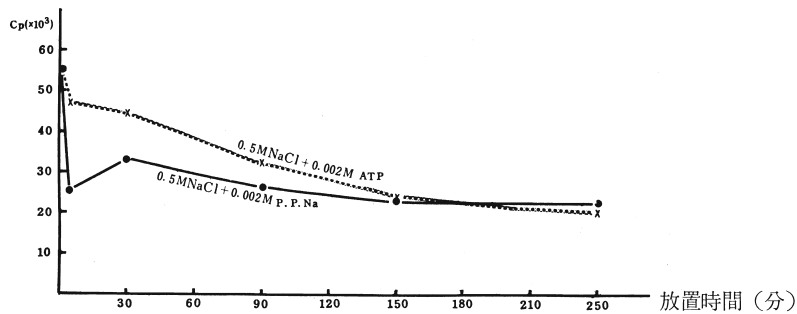
第5図 ピロ磷酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度低下に及ぼす陰イオン添加の影響

II. 考 察

魚肉の塩ずり肉を放置しておく粘着性を失った弾力の強い一種のゼリーを作り“坐り”の現象を起すことはよく知られており、この現象について岡田等(1959)はミオシンの如き繊維状の蛋白が安定な骨格構造を形成するためであろうと考え、ゼリー強度及び肉眼観察の結果等から坐り易い魚種と“坐り”がたい魚種があること、またこの“坐り”の現象を利用することによつて弾力の小さい原料魚から弾力の強い製品を作ることが出来るということ報告している。魚肉ゾルにピロ磷酸ソーダを加えた場合には粘度は急激に減少するが、これを放置した場合には再び粘度が恢復することが第1図で明らかにされ、またこの粘度恢復が強く見られる魚種とそうでない魚種のあることも判明したが、これらの粘度恢復と“坐り”の現象と異なることは、“坐り”の場合にはかなり長時間を必要とするにかかわらず、粘度恢復は1時間以内で極めて短時間で



第 6 図 魚肉ゾルの粘度低下に及ぼすピロリン酸ソーダの濃度及び  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  の影響 (グチ)



第 7 図 魚肉ゾルに及ぼす ATP 添加の影響 (ヤナギガレイ)

行われること、あるいは第 6 図に示されるように粘度回復したものにピロリン酸ソーダを加えた場合には再び急激に粘度が低下することが認められること、粘度回復の強い魚種と“坐り”易い魚種、あるいは粘度回復の認められない魚種と“坐り”難い魚種とは必ずしも一致しないということから、これらの粘度回復能と“坐り”の現象とは異つた機作で行われると考えた方が妥当のように思われる。

アクトミオシンに ATP あるいはピロリン酸ソーダを添加した場合に粘度は急激に低下する。ATP による粘度低下は一過性で一定時間後には粘度は再び上昇して元の値近くに回復する。そして、その粘度が一定に回復した場合には ATP は分解されて殆んど消失するといわれるが、ピロリン酸ソーダを加えた場合には、ピロリン酸ソーダはミオシン ATP アーゼに分解されないことから、アクトミオシンの粘度回復能はみられず粘度は低下したままにとどまるといわれている (MOMMAERTS, 1948)。魚肉ゾルに ATP を加えた場合には第 7 図に示すように、魚肉ゾルの粘度低下は非常に小さく、これを室温に放置した場合には徐々に減少しつつはピロリン酸ソーダの場合よりは粘度低下が強くなるが、長時間放置した場合でもこの実験では粘度が元の値近くに回復するような結果がえられなかつた。すなわち魚肉ゾルに ATP を加えた場合にはアクトミオシン溶液に ATP を加えた場合のような急激な粘度低下や粘度回復がみられなかつたが、この原因についてはなんともいえない。しかし魚肉ゾルにピロリン酸ソーダを加えた場合には明らかにアクトミオシン溶液に ATP を加えた場合と同様に粘度は急激に減少し、又ある種の魚の場合には短時間に粘度回復能がみられる。Kay (1928) は動物組織抽出物に無機のピロリン酸分解能を有する酵素の存在を認めているが、魚肉ゾルに 0.002M のピロリン酸ソーダを加えた場合には 0.005M のピロリン酸ソーダを加えたものより非常に早く粘度上昇しはじめることや、鮮度が低下した場合には、これらの粘度回復能が弱まることなどから、あるいは魚肉中にピロリン酸アーゼが存在すること、又粘度回復能が魚種によつて差があることはこれらの酵素作用に差異があるためかも知れないが、この点については更に検討を加えなければならない。

また魚肉に食塩、ピロリン酸ソーダの混液とともに塩化カルシウムを添加した場合には塩化カルシウムの添加量が増すと従い粘度低下は小さくなるが、塩化マグネシウムを加えた場合には更に粘度低下を促進する傾向がみられる (第 3 図)。A'CS & STRAUB 等 (1949) はマグネシウムイオンはミオシンとピロリン酸ソー

ダの結合を促進すると述べており、三宅 (1959) もボラ、メチナ等から精製したアクトミオシン溶液の粘度に及ぼすピロ磷酸ソーダ、塩化マグネシウム及び塩化カルシウムの影響をオストワルドの粘度計を用いて測定しているが、その結果によればピロ磷酸ソーダに塩化マグネシウムを添加した場合には、粘度は急激に減少するが、塩化カルシウムでは、対照と同様な粘度を示している。そしてこれらの粘度変化の化学的裏付として上澄液の窒素量を測定し、ピロ磷酸ソーダによる上澄液中の窒素量の増加はアクトミオシン区分の解離と解釈し、そして塩化マグネシウムを加えた場合には更に上澄液中の窒素量が増加すること、塩化カルシウムを添加した場合には逆に少くなく対照とほぼ同量になることから、Mg イオンは  $AM \rightarrow M + A$  の反応を促進し、Ca イオンは逆に抑制するとのべている。我々の実験は魚肉の濃厚なゾルの状態における実験であるが、ピロ磷酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度低下作用は三宅等の考え方と同様にピロ磷酸ソーダによる  $AM \rightarrow A + M$  の解離作用を Mg イオンでは促進し、Ca イオンで阻害する結果によるのではないかと思われる。

ピロ磷酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度減少に対する陰イオンの作用の比較では、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、あるいは醋酸カルシウム等は粘度低下を強く阻害するが、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム等では殆んど阻害作用はみられない。しかしこのことはこれらの陰イオンが強く影響をあたえるのではなく、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等は水に対する溶解度が高いが、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム等はどちらかといえば不溶性に近い化合物であり、ピロ磷酸ソーダによるアクトミオシンの解離作用を阻害する Ca イオンがイオン化されなかつたための影響によるのではないかと想像される。

## V. 要 約

食塩及びピロ磷酸ソーダを添加してホモゲナイズした魚肉ゾルを放置した場合にみられる粘度恢復及びこれらの魚肉ゾルの粘度減少度に及ぼす陽イオン及び陰イオンの作用について比較検討した。

1. 各々の魚種の粘度恢復能を次のように大別した。  
粘度恢復能が極めて強い魚種……タイ、グチ、ニギス、アカガレイ  
粘度恢復能が普通の魚種……ヒラメ、スケトウダラ、サバ、フクラギ、カラフトマス  
粘度恢復能が殆んどみられない魚種……ヤナギガレイ、ムシガレイ、ハタハタ、ヒレグロ、トビウオ、キス
2. 魚肉ゾルの粘度恢復は鮮度に強く影響され、極めて新鮮な状態では放置温度の差異はみられないが、鮮度低下にしたがい粘度恢復能も小さくなる。
3. 魚肉に食塩、ピロ磷酸ソーダ及び塩化カルシウムを添加した場合には、ピロ磷酸ソーダによる粘度低下は強く阻害されるが、塩化マグネシウムを添加した場合には全然阻害されず、かえつて促進される傾向がみられる。
4. 塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化コバルト、塩化マグネシウム等の塩化物を食塩及びピロ磷酸ソーダと共に魚肉に添加した場合には塩化マグネシウム以外の塩化物ではピロ磷酸ソーダによる魚肉ゾルの粘度低下を阻害する。又カルシウム塩を用いてこれらの陰イオンの影響を比較した結果、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等の溶解度の高いカルシウム塩では強く阻害作用を呈するが、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム等の不溶性に近いカルシウム塩を添加した場合には殆んど阻害しない。

## 文 献

- A'CS & STRAUB (1949). 筋収縮の物理化学. (永井寅男), P. 65.  
MOMMAERTS (1948). 筋収縮の物理化学. (永井寅男), P. 103.  
H. D. KAY (1928). 酵素学. (神前武和), P. 232.  
三宅 正人 (1959). 昭和34年度年会発表 (東京) 及び私信による。  
岡田 稔 (1959). カマボコの足の増強法として坐りの利用, 東海区水研報 (24) : 67—72.  
山本 常治・野口栄三郎 (1960). 魚肉ゲルの性状に関する研究. I. 多磷酸塩を加えた魚肉ゾルの粘度. 本誌