

日水研年報, (6): 253-260, 1960.

Ann. Rept. Jap. Sea Reg. Fish. Res. Lab., (6): 253-260, 1960.

魚肉ゲルの性状に関する研究

Ⅳ. 塩化カルシウムによるすり身の“たれ”防止作用と 製品の足補強効果について

山本常治・野口栄三郎

Studies on the Nature of the Fish Meat Gel

VI. On the Prevention of the Decreasing of Viscosity of Sticky Paste and the Reinforcing of the Jelly Strength of “Kamaboko”

BY

JOJI YAMAMOTO AND EIZABURO NOGUCHI

Abstract

1. The decreasing effect of sodiumpyrophosphate for the viscosity of the sticky paste is antagonized by calcium chloride being added in the same quantity with the marked reinforcement in the jelly strength of “Kamaboko” being attained. It seems that this phenomenon is caused by the combination of the sodiumpyrophosphate with calcium ion.

2. The same effect is recognized when the precipitate attained by mixing of sodium-pyrophosphate and calcium chloride solution is added.

I. 緒 言

食塩、ピロリン酸ソーダ混液による魚肉ゾルの粘度低下は、マグネシウムを除く、多くの2価金属イオンの添加で阻害されることがわかった(著者等, 1960-a), また魚肉ねり製品の“たれ”防止に塩化カルシウムを使用した場合には、すり身の“たれ”を防止するばかりでなく、製品の足補強効果も著しいことがわかったので(著者等, 1960-b), これらの塩化カルシウムによるすり身の“たれ”防止作用と製品の足補強効果について更に検討を加えた。なお実験結果の検討並に御批判を賜った東海区水産研究所岡田稔技官、ピロリン酸ソーダと塩化カルシウムの反応について有意義な御意見をいただいた東海区水産研究所の内山均技官、カルシウムの炎光分析をやつていただいた当所の佃信夫技官に深甚なる謝意を表する。

I. 実験方法

pHの測定：ベックマンG型硝子電極 pH 計

Caの測定：日立のEPU II型分光光度計の附属炎光装置

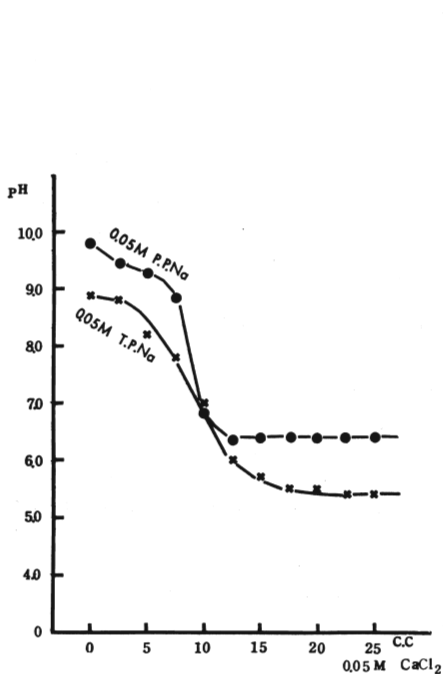
かまぼこの製法及び弾力測定：第3報に準ず

実験材料：底曳網で漁獲されたグチを原料とした。

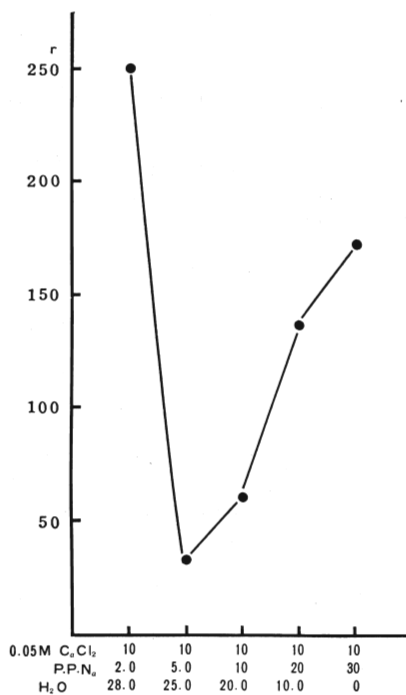
III. 実験結果

1) ピロリン酸ソーダと塩化カルシウムの作用

第1図は 0.05M のピロリン酸ソーダ及びトリポリリン酸ソーダ溶液に同モルの塩化カルシウム溶液を加えた場合の pH の変化を示した。0.05M のピロリン酸ソーダ溶液は強アルカリ性であるが、ピロリン酸ソーダ溶液 5.0cc に対し塩化カルシウム溶液を 1.0cc 及び 2.0cc を加えた場合には pH の移動も少く、生じた白濁は振盪することによつて透明な状態にもどる。3.0cc を加えた場合には振盪しても白濁はきえず、更に塩化カル



第1図 多リン酸塩類に塩化カルシウムを添加した場合の pH の変化

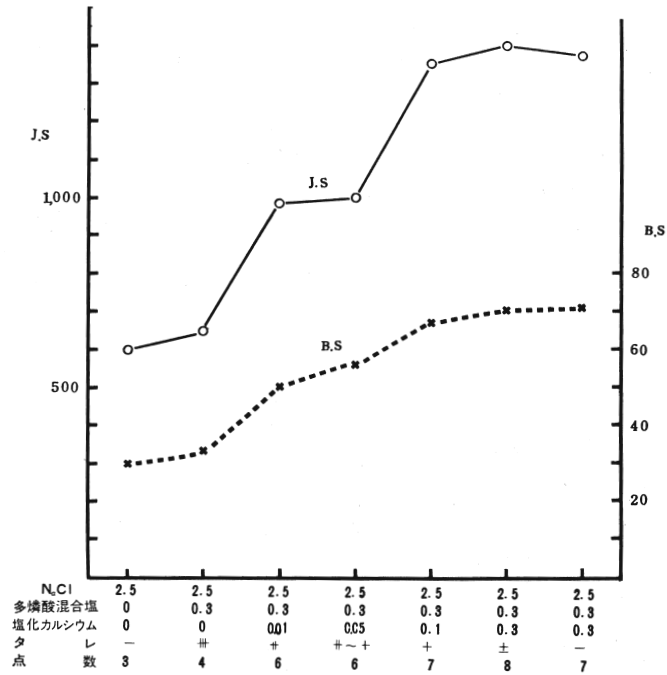


第2図 ピロリン酸ソーダに塩化カルシウムを添加した場合の濾液のカルシウム含量

シウム溶液を 5.0cc, 10.0cc と追加した場合には溶液は白色沈澱を生じ、pH はアルカリ性から急激に弱酸性側に移動する。第2図は同様に 0.05M の塩化カルシウム溶液に対し同濃度のピロリン酸ソーダ溶液をいろいろの割合に加えた場合の濾液の Ca 量を測定した結果を示したが、これらの結果から塩化カルシウムとピロリン酸ソーダが最も多く結合するのは、ピロリン酸ソーダ 1 容に対して同モルの塩化カルシウム 2 容の割合のように思われる。

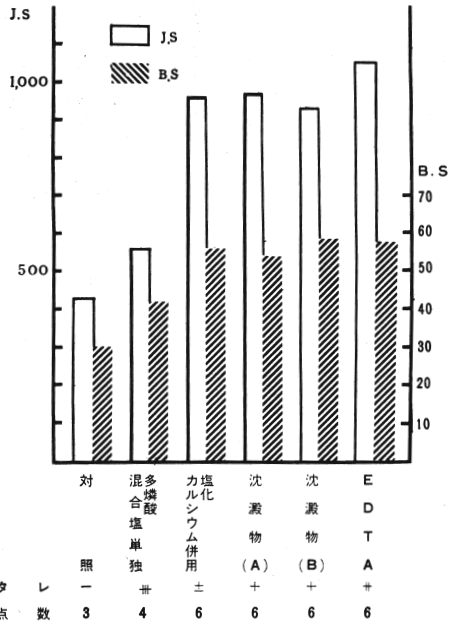
2) すり身の“たれ”防止作用と製品の足補強効果に及ぼす塩化カルシウム量及び E.D.T.A の影響

前報 (1960-b) ではすり身に 0.3% の塩化カルシウム (CaCl₂ · 2H₂O) を添加することによつて、多リン



第3図 塩化カルシウム添加量の影響

酸混合塩添加によるすり身の“たれ”が完全に防止され、また製品の足補強効果も著しいことが判明したが、更にこれらのすり身の“たれ”防止作用及び製品の足補強効果に及ぼす塩化カルシウムの濃度の影響及び E.D.T.A の作用を検討した。使用した多磷酸混合塩は前報同様、ピロ磷酸ソーダ6：トリポリ磷酸ソーダ4の混合塩を使用し、原料は新鮮なグチを使用した。すり身の“たれ”防止に要する塩化カルシウムは前報同様の0.3%を必要とするが、製品の足の補強効果は、0.01%程度のごく少量の塩化カルシウムを加えた場合でも著しく効果があり、0.3%添加した場合には更に顕著に補強効果がみられた。また0.5%以上となるといくらか低下する傾向があるように思われる(第3図)。第4図は塩化カルシウム及び塩化マンガン溶液にそれぞれ同モルのピロ磷酸ソーダ溶液を2：1の割合で混合、反応させ、生じた白色沈澱を遠心分離し、沈澱物を蒸留水で軽く洗い、再び遠心分離し、分離した沈澱物を105°Cで乾燥、粉末にしたものを(沈澱物A及びB)を魚肉に対し0.3%添加した場合のすり身の“たれ”の状態及び製品の足の補強効果を比較した。即ち沈澱物A及びBを添加した場合には、多磷酸混合塩を加えたすり身に比較して“たれ”はかなり防止することができた。また製品の足補強効果は、多磷酸混合塩と塩化カルシウムを併用したものと同様顕著であり、食味の点も殆んど変らない結果がえられ

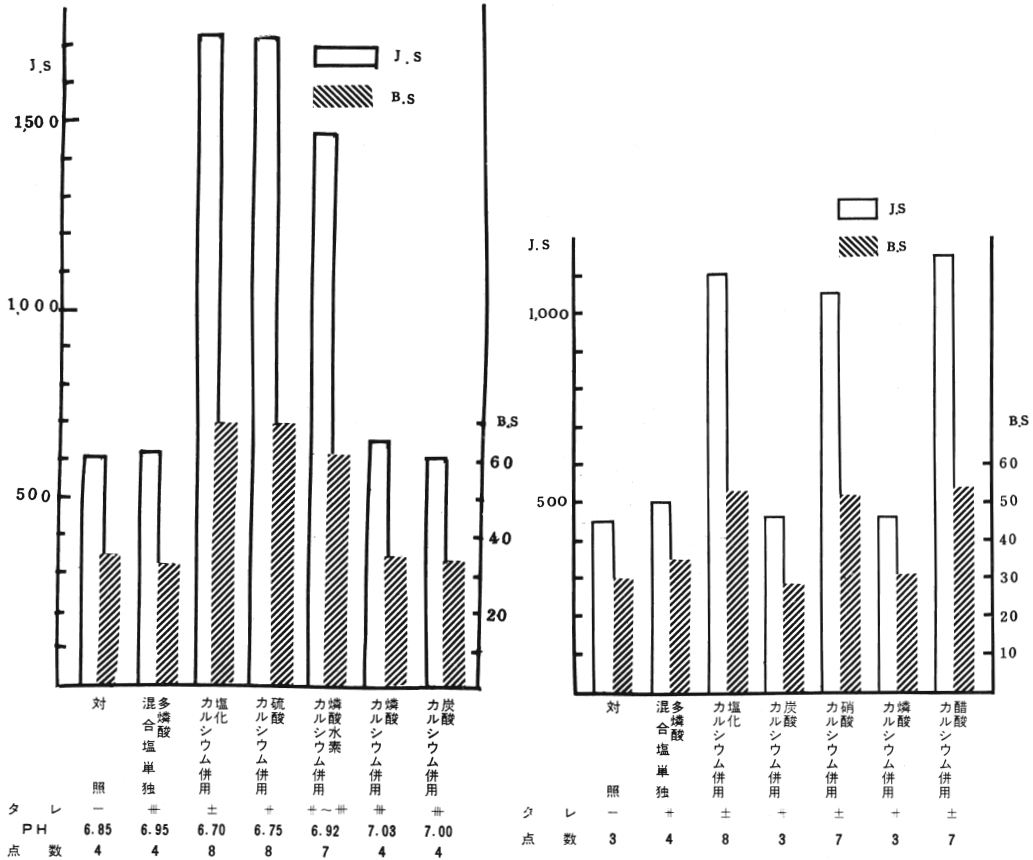


第4図 各種添加剤による“たれ”防止と足補強効果

た. 0.3% の多磷酸混合塩と同量の塩化カルシウムを加え, 更に 0.02M 相当の E.D.T.A を加えた場合には 0.3% の塩化カルシウムの添加によつてすり身の “たれ” が防止できたものでも, E.D.T.A の添加によつてすり身は再び “たれ” はじめる. しかし製品の足補強効果には殆んど影響しなかつた.

3) すり身の “たれ” 防止作用及び製品の足補強効果に及ぼす陽イオン及び陰イオンの影響

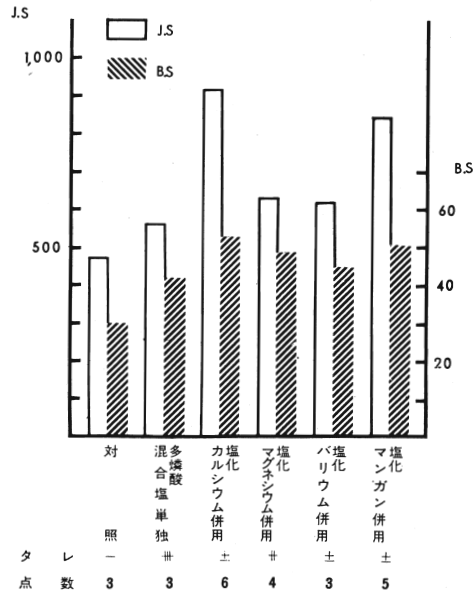
第5図-a及び第5図-bは魚肉に 0.3% の混合多磷酸塩及びこれと同量のカルシウム塩を併用した場合のすり身の “たれ” 防止作用と製品の足補強効果の影響を示した. 即ち塩化カルシウム, 硝酸カルシウム, 醋酸カルシウム等を併用した場合には, 前報の魚肉ゾルの粘度低下に及ぼすカルシウム塩類の作用と同様に,



第5図-a カルシウム塩添加によるたれ防止と足補強効果

第5図-b カルシウム塩添加によるたれ防止と足補強効果

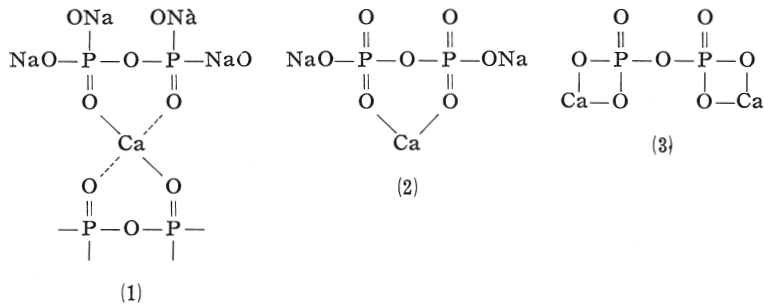
すり身の “たれ” を防止する効果がみられたが, 炭酸カルシウム, 磷酸カルシウムを併用した場合には殆んど “たれ” 防止の効果がみられない. また, 製品の足補強効果はすり身の “たれ” 防止効果のある塩化カルシウム, 硝酸カルシウム, 醋酸カルシウム, 或はあまり “たれ” 防止効果の著しくない硫酸カルシウム, 磷酸水素カルシウム等でも著しい効果がみられたが, 炭酸カルシウム, 磷酸カルシウム等では殆んどみられなかつた. また他の塩化物を併用した場合 (第6図) ではすり身の “たれ” 防止作用は前報の魚肉ゾルの粘度低下の阻害作用と同様に塩化マグネシウム以外の塩化物では充分 “たれ” 防止の効果がみられた. また製品の足補強効果はいづれの塩化物でもみられるが, 特に塩化カルシウム及び塩化マンガンを使用した場合には著しい効果がみうけられた.



第 6 図 各種塩化物添加による“たれ”防止と足補強効果

IV. 考 察

カルシウムイオンの活性を封鎖するためには、カルシウム 1 モルに対してヘキサメタリン酸ソーダでは 1.25 モル、トリポリリン酸ソーダでは 2.5 モルが必要とされている (日本オルガノ商会, 1958)。塩化カルシウムとピロリン酸ソーダの作用は第 1 図及び第 2 図の結果などから、ピロリン酸ソーダが同モルの塩化カルシウムよりは非常に過剰に存在する場合には(1)式に示すようにカルシウムイオンはピロリン酸ソーダと配位結合を作り、カルシウムイオンの活性が封鎖されていることが予想される。また塩化カルシウムがピロリン酸ソーダに対して徐々に増加した場合には、溶液は白濁し、或は白色沈澱を生ずるようになるが、この場合には(2)式或は(3)式に示すような化合物を生ずるのではないかとと思われる。



そしてピロリン酸ソーダと塩化カルシウムの比率が 1 : 2 の割合のときにもつとも多く結合することから、(第 1 図及び第 2 図) ピロリン酸ソーダ ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) の分子量は 266、トリポリリン酸ソーダ ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) の分子量は 398、塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の分子量は 146 で、魚肉 100g に多リン酸混合塩を 0.3% 加えた場合にはこれらのモル濃度の比率から塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 0.2% 程度添加することによってピロリン酸ソーダとは異つた上式の(2)或は(3)のような化合物を生ずることになる。そこですり身の“たれ”防止のために塩化カルシウムを多リン酸混合塩 0.3% と同量添加する場合には、一部分の塩化カルシウムはピロリン酸ソーダと結合するだろうが、一部分の塩化カルシウムはカルシウムイオンとして解離した形で肉中に

残るように思われる。なお魚肉中のカルシウム或はマグネシウムの存在を考慮にいれれば更に多くの解離したカルシウムイオンが残存するのではないかと思われる。

すり身の“たれ”防止作用に及ぼす塩化カルシウムの濃度の影響の結果では0.05~0.1%の塩化カルシウムを添加した場合でもかなり“たれ”が防止でき、またピロリン酸ソーダのかわりに沈澱物A(ピロリン酸カルシウム?)を添加した場合でもすり身の“たれ”は少くなる。また0.3%の塩化カルシウムの添加によって、“たれ”が防止できたものにキレート作用の強い少量のE.D.T.Aを加えることによりすり身は再び流動性をまし“たれ”始めるが、このことはE.D.T.Aの方がピロリン酸よりもCaに対する親和力が強いために、一度生じたピロリン酸とCaの結合が再びきれて、CaがE.D.T.Aに移動しピロリン酸がフリーになるためであろうと思われる。また各種の塩化物を加えた場合は、前報の魚肉ゾルの粘度低下の阻害作用と同様にマグネシウムイオンを除くカルシウム、バリウム、マンガン、コバルト等ではすべて“たれ”防止効果がみられ、カルシウム塩の場合には塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等では良い結果がえられたが不溶性の炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等では“たれ”防止効果がみられなかった。以上のことからこれらの塩化カルシウムを始めとする金属化合物によるすり身の“たれ”防止作用は、すり身の流動性をまし、“たれ”やすくさせる特性をもつピロリン酸ソーダにカルシウムイオン(或は他の金属イオン)が結合することが前提になるものと思われる。即ち遊離した金属イオンがピロリン酸ソーダと反応して、ピロリン酸ソーダのもっているすり身を“たれ”させる特性を消失させるためにすり身の流動性が少くなり“たれ”が防止できるのではないかと思われる。

塩化カルシウムによる製品の足補強効果は i) 塩溶性蛋白が増加する。ii) 網目構造が強化されることの一つれかであろうと思われるが、第1表に示したように多リン酸混合塩の添加によって可溶性蛋白は増加する

第1表 食塩、ピロリン酸ソーダ及び塩化カルシウム混液で抽出した場合の可溶性窒素量の変化

濃度	魚種	3.5% NaCl	3.5% NaCl 0.37% P.P.Na	3.5% NaCl 0.37% P.P.Na 0.25% CaCl ₂	3.5% NaCl 0.37% P.P.Na 0.50% CaCl ₂	3.5% NaCl 0.37% P.P.Na 0.75% CaCl ₂
可溶性窒素 / ×100 全窒素	グチ	72.35	79.09	68.17	65.60	65.21
	スケトウダラ	77.58	79.51	72.58	68.35	61.32
可溶性蛋白 窒素 / ×1.0 全窒素	グチ	59.85	68.38	56.90	51.93	51.84
	スケトウダラ	63.02	64.04	56.93	52.14	45.23

が、これに塩化カルシウムを併用して抽出した場合には逆に可溶性蛋白が減少している。塩化カルシウム併用による製品の足補強効果は、第3図に示したように0.01%程度の少量の添加でも著しく増強され、また第5図-a、及びbに示したようにいろいろなカルシウム塩類を併用した場合には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等のすり身の“たれ”防止作用のあるものでは、製品の足補強効果は著しいが、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の不溶性に近いカルシウム塩の場合には殆んど足補強効果がみられない。更に硫酸カルシウム、リン酸水素カルシウム等を併用した場合には(第5図-b)すり身の“たれ”は防止できなかったが、製品の足補強効果はかなりよい結果がえられた。即ちすり身の“たれ”を防止し、製品の足補強効果のある塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等のカルシウム塩は非常に溶解度の高いものであり、すり身の“たれ”防止や製品の足補強効果の全然みられない炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等は殆んど不溶性に近いカルシウム塩であり、またすり身のたれ防止には充分効果はみられないが、製品の足補強効果のみられる硫酸カルシウム、リン酸水素カルシウム等では炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等にくらべていくらか溶解度が高いことなどから、すり身の“たれ”防止作用には、ピロリン酸ソーダと結合するのに充分なかなり多くの解離した2価の金属イオンが存在することが必要であるだろうが、製品の足補強効果の場合には、それほど多くなくても充分効果があげられるのではないかと思われる。このことは、溶解

性をまし、“たれ” やすくなるが、ピロリン酸ソーダ（或はトリポリリン酸ソーダ）と塩化カルシウムの水溶液を1：2モルの比率で混合した場合に生ずる沈澱物を乾燥粉末にして加えた場合には、ピロリン酸ソーダ或はトリポリリン酸ソーダ等にもみられる“たれ”は殆んどみられず、しかも製品はしなやかで切口のキメも細かく著しく食味が向上し、特にピロリン酸ソーダ等よりもより強力な足補強効果があるのでこれらの沈澱物を魚肉ねり製品の品質改良剤として使用することがのぞましい様に思われる。

V. 要 約

塩化カルシウムによるすり身の“たれ”防止作用と製品の足補強効果について検討を加えた。

1. 同モルの塩化カルシウムとピロリン酸ソーダは2：1の比率で最も多く結合することや、E. D. T. Aによる塩化カルシウムの“たれ”防止の阻害、ピロリン酸ソーダとCaCl₂による沈澱物の添加による“たれ”防止作用等から塩化カルシウムのすり身の“たれ”防止作用はピロリン酸ソーダにカルシウムイオンが結合し、そのためにピロリン酸ソーダのもつ、すり身の流動性をます特性が夫なわれるのだらうと推論した。
2. 塩化カルシウム、硝酸カルシウム、醋酸カルシウム等は多リン酸塩類によるすり身の“たれ”を防止する効果があり、また製品の足補強効果も顕著であるが、不溶性の炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等ではすり身の“たれ”を防止することができず製品の足補強効果もみられなかつた。
3. 塩化マグネシウムを除く塩化物（塩化カルシウム、塩化マンガン、塩化コバルト、塩化バリウム）ではすり身の“たれ”防止効果がみられた。また製品の足補強効果はいつれの塩化物でもみられるが特に塩化カルシウム、塩化マンガン等ではその補強効果は顕著であつた。
4. 塩化カルシウムによる足の補強効果は魚種によつて異なるが、これについての考察を行つた。

文 献

- 野口栄三郎 (1932). 水産動物筋肉の尿素含有量について. 日水誌, 1 (3): 121—123.
- 岡村一弘・松田敏正・横山理雄 (1959). 魚肉ねり製品に対するリン酸塩類の研究-V. すり身の“たれ”防止について. 日水誌, 24 (12): 986—993.
- 岡田 稔 (1959). カマボコの足の増強法として坐りの利用, 東海区水研報告. (24): 67—72.
- 日本オルガノ商会 (1958). Calgon の基本的性質について. P. 8.
- 山本常治・野口栄三郎 (1960-a). 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回復と各種イオンの影響. 本誌.
- 山本常治・野口栄三郎 (1960-b). 魚肉ゲルの性状に関する研究. III. 魚肉ねり製品の“たれ”防止について. 本誌.