

押し込み試験法による冷凍すり身加熱ゲル形成能の評価の適用性

故加藤 登^{*1}・國本弥衣^{*2}・後藤慶一^{*1}・北上誠一^{*3}・新井健一^{*3, 4}

Applicability of punch test to evaluation of heat-induced gel forming ability of frozen surimi

The late Noboru KATO, Mii KUNIMOTO, Keiichi GOTO, Seiichi KITAKAMI and Ken-ichi ARAI

Abstract

To establish a method for evaluating the heat-induced gel-forming ability of frozen surimi from physical parameters estimated by a punch test, we investigated the relative values of various physical parameters and their correlations on heated gels formed from 28 market-purchased lots of walleye pollack frozen surimi of various grades. Two-step heated gel (set-gel) and directly heated gel (unset-gel) were prepared under standardized conditions. The breaking strength (BS, g) and breaking strain (bs, cm) of the heated gels were measured by a punch test at the same conditions. Gel stiffness (Gs) and jelly strength (JS) were calculated as $BS \div bs$ and $BS \times bs$. We found, first, that there is a positive, good correlation of increases in BS versus Gs of the set-gel formed from frozen surimi with the progress of preheating. The relation between BS and Gs was expressed as $BS = a \times Gs - b$ ($a, b = \text{constants}$). The slope (a) of this linear line was regarded tentatively as the strength of set gel formation, although there was no remarkable difference in value among various grades of surimi. We also found that the maximum values of BS versus Gs (as well as BS versus JS) of the set-gel were largely dependent on the grade of the frozen surimi. The close relationship between the maximum values of the set-gel formed from various grades of frozen surimi is therefore expected to be a useful measure for appropriately evaluating the quality of frozen surimi from its gel-forming ability.

冷凍すり身の品質は、成分検査、機能検査（かまぼこ調製と品質検査）など、複数の性状から総合的に評価されるが、この中で特に弾力検査はかまぼこ原料としてのすり身の品質を直接表現する指標として重要視される。我が国では長きにわたり Punch test（押し込み試験）法による物性測定が最も多く採用されており、その測定機器も普及している。Punch testは、一定のサイズの円柱状の試験片に、球状の先端をした棒状のプランジャーを押し込み、かまぼこの表面を破壊するのに要する荷重を破断強度（BS, g）、そのときの変形を破断凹み（bs, cm）として、機器（レオメーター）により測定するのが原理である（岡田, 1999；柴, 2002）。しかし、外国ではこの方法に対して極めて批判的である（Kimら, 2000；Park, 2004；Hamannら, 1997）。特に我が国で採用している Punch test法で得られ

る物性値は、供試する試験片のサイズを考慮すると、プランジャーによる破壊に際して起こる変形が大きすぎるため、レオロジー学的に再現性に乏しいのが欠点であること、また、かまぼこの足の強さを表す尺度として多用しているゼリー強度（岡田, 1999；柴, 2002）、またはゲル強度（Kimら, 2000；Park, 2004；Hamannら, 1997）は幅広い物性を示す各種の加熱ゲルを識別するためには適していない、などの疑問を呈している。これは、breaking strength（=BS）が320と960gで deformation（=bs）がそれぞれ3と1 cmの2つの加熱ゲルは、ゲル強度（BSとbs）が同じ値（960g・cm）となり、個別の評価が出来なくなることからである（Park, 2004）。しかし、実際には、スケトウダラのすり身からはこのようかけ離れた物性値のかまぼこ製品が生産される可能性は極めて低い。ま

2015年9月19日受付 2016年8月29日受理

*1 東海大学海洋学部水産学科（〒424-8610 静岡県清水区折戸3丁目20番1）

*2 （株）紀文食品 商品・技術開発室（〒273-0014 千葉県船橋市高瀬町44）

*3 一般社団法人全国すり身協会（〒093-0057 北海道網走市北7条東1丁目3-1）

*4 元・北海道大学水産学部（〒041-0821 北海道函館市港町3丁目1-1）

た、我が国で製造されているかまぼこの種類は、数え切れない程多数であり、それぞれに地域特産の魚類のかまぼこを楽しむ特有の食文化が浸透しているが（柴, 2002; 福田ら, 2002; 岡田, 1999), 原料は魚類であるから製品の物性値はある範囲内に留まり、大きく違わない。一方、Lanier が、議論しているのは七面鳥、牛、豚肉と魚（グチ、マス）肉を原料とした加熱ゲル間の比較であり、このことが評価法に見解の相違を生じた原因と考えられる（Lanier, 1986）。

このような背景を考慮すると、我が国としては、これまで慣用的に採用されてきた Punch test によって測定する物性パラメーターからすり身の加熱ゲル形成能を的確に評価出来るかどうか、その有用性について改めて検討することが必要になった。

化学的には、かまぼこは魚肉タンパク質が加塩加熱によって変性し、凝集して構築するタンパク質の高次な構造体である。NaCl の添加は調味だけではなく、筋原繊維タンパク質の溶解、そしてポリペプチド鎖の解鎖などによる構造変化をもたらす。また、低温下での加熱では水素結合、高温下では疎水性相互作用、その他に S-S 結合やイソペプチド結合（Glu-Lys）の生成などが、ポリペプチド鎖間の凝集凝固に寄与することが既に知られている（シェフテルら, 1988; 國本ら, 2014）。すり身の構成成分は、筋原繊維タンパク質が主成分ではあるが、これらは単純なタンパク質ではなく、この中、ミオシンやアクチンは自己集合能により巨大な分子集合体を形成しており（山本ら, 1986）、かまぼこ構造形成との関連はほとんどわかっていない。また、かまぼこの微細構造を観察すると、筋原繊維やその部分的溶解産物が混和した状態で認められるので（Sato ら, 1997）、これも考慮しなければならない。そこで、著者らはすり身の主要タンパク質をモデルと見做した研究ではなく、実用的な見地に立ち、すり身からかまぼこの製造までの過程で起こる物性の変化を追跡して、ゲル化反応の進行状況を速度論的に解析して、加熱ゲルの形成能を的確に評価するための研究を続けてきた。

魚肉タンパク質は、他の動物性および植物性タンパク質の場合と異なり、坐り加熱ゲルを形成するのが特徴であって、スケトウダラすり身タンパク質は、典型的な例である。すなわち、肉糊を初めは35℃以下の低温域で加熱した後、続いて高温（85～90℃）で加熱すると、初めから高温で加熱した場合よりも、極めて高い物性値の弾力に富むゲルを形成する（そこで、低温下のゲル化が坐りと称されている（岡田, 1999））。本論文では、初めから高温で加熱して得たゲルは直加熱ゲルと呼び、また初期の低温加熱後のゲルを予備加熱ゲル、引き続いて高温で加熱したゲルを二段加熱ゲル（＝坐り加熱ゲル）とした。なお、予備加熱ゲルは商品として市場に流通しないので、本論文では、二段加熱ゲルの物性値の動きから坐り加熱ゲル化反応を考察した。スケトウダラの場合は、0～35℃で予備加熱したと

きに坐り加熱ゲルを形成するが、予備加熱温度が高いほど形成する速度（坐りゲル化速度）が大きかった（北上ら, 2004）。因みに予備加熱温度が5℃では、48時間後、25℃では6～7時間後に二段加熱ゲルの BS および Gs 値が最大に達した（一方、bs はやや早く最大値になる）。すなわち、坐りゲル化は、予備加熱の温度によって律速され、反応が完了するとき物性は最大値に達し、この値はしばらくは安定に保たれる（北上ら, 2004; 北上ら, 2005）。しかし、反応が進行中であれば物性値は増加し続ける。このとき物性値は二段階目の高温加熱で固定化出来るが、多量の予備加熱ゲルを全て漏れなく、速やかに高温加熱することが出来るかどうかは、技術上の課題を伴う。学術的な研究では、供試量が少ないため、坐りゲル化反応を高温で中止しても再現性のある物性値の加熱ゲルが得られる。これまでに発表された莫大な報文や資料を見ると、坐りゲル化反応が未だ進行途上の二段加熱ゲルの物性値を測定し、これを典型的な坐り加熱ゲルの特性として取り上げている場合が極めて多い（Kim ら, 2000; Park, 2004; Hamann ら, 1997; 志水, 1985; 岡田, 1999）。Park が引用している坐り加熱ゲルの物性値は、Pollack と Whiting のすり身を原料とし、肉糊を0～4℃において12～18時間、または25℃で3時間予備加熱した後、90℃で15分加熱したとあるが（Park, 2004）、この加熱条件では坐りゲル化反応が十分に進行していないことが明らかである（北上ら, 2004; 北上ら, 2005）。予備加熱条件を任意に設定して調製した坐り加熱ゲルの示す物性値は、加熱時間を少し変更すれば動的に変動する不安定な値であることに常に留意していなければならない。

一般にタンパク質のゲル化には、pH、温度およびタンパク質濃度が大きく影響を及ぼすので、著者らはすり身のゲル化反応に対して、重合リン酸塩、 K_2CO_3 の添加（北上ら, 2003）、二段階の加熱温度の影響（北上ら, 2004）、および加水量による影響（北上ら, 2005）について詳細に検討した。また卵白や血漿粉末などの異種タンパク質の添加の影響についても調べた（國本ら, 2014; 阿部, 1998）。本論文ではこれらの成果を総括してすり身の品質との関わりを論ずる。

実験方法

1. 試料

本実験では市販のグレードが SA, FA, A, AA, KA, RA および 2 級品として格付けされた様々な品質の合計 28 ロットのスケトウダラ冷凍すり身（1998 年代の製品）を供試した。それらの一般性状及び経歴は Table 1 に示す通り、国外（アメリカ）産 21 ロット（6 社製）および国内（日本）産 7 ロット（5 社製）であるが、これによると冷凍すり身の水分は格付けが上位とされている SA 級などではやや少なく、タンパク質はやや多い傾向があるが、これ

Table 1 Proximate composition and pH of 28 lots of frozen surimis appeared on the market, subjected to heat-induced gelation.

Frozen surimi on the market					
Lot	Grade	Maker	Moisture (%)	Protein (%)	pH
1	SA	①	74.2	17.5	7.33
2	SA	②	74.2	16.9	7.21
3	SA	③	74.5	16.7	7.25
4	SA	③	74.1	17.6	7.29
5	SA	④	73.4	18.3	7.29
6	FA	③	73.0	18.6	7.36
7	FA	⑤	75.1	16.4	7.17
8	A	①	75.1	17.5	7.36
9	A	⑤	74.8	16.7	7.14
10	A	⑤	75.8	15.7	7.22
11	A	⑤	75.0	16.5	7.10
12	AA	⑤	75.2	16.3	7.20
13	AA	⑤	75.2	16.3	7.19
14	KA	⑤	74.5	16.7	7.34
15	KA	⑤	75.1	16.4	7.02
16	KA	⑤	75.5	16.0	7.21
17	RA	⑤	75.0	16.5	7.18
18	RA	⑤	74.0	17.5	7.04
19	RA	⑤	75.6	15.9	7.24
20	RA	⑤	74.3	17.2	7.09
21	RA	⑥	74.6	17.1	7.32
22	2nd	⑦	76.6	15.9	7.22
23	2nd	⑦	78.3	14.6	7.65
24	2nd	⑦	77.7	15.3	7.58
25	2nd	⑧	74.7	14.2	6.91
26	2nd	⑨	77.6	14.8	7.30
27	2nd	⑩	78.3	15.9	7.68
28	2nd	⑪	78.8	15.0	7.42

Lot : Maker

1-21 : ① - ⑥ in USA

22-28 : ⑦ - ⑪ in Japan

は調製した加熱ゲルの性状に引き継がれている。pH が冷凍すり身では6.91~7.30 (7.65以上が2例) である。

2. すり身の加熱ゲル形成

冷凍すり身を半解凍した後、加水することなく、3.0%のNaClと共に小型サイレントカッター (SPC-2型、容量14L、3枚刃回転数1450rpm、容器回転数6 rpm、(株)花木製作所) を使用して15分間塩ずりした。すり上がり時の肉糊の温度は9℃以下に保たれるようにした。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℃の恒温水槽中で加熱し、二段加熱ゲルの物性値が最大値に至るまで数時間にわたって予備加熱した。この間経時的に取り出した予備加熱ゲルを90℃30分間加熱 (恒温水槽中) して二段加熱ゲルを、また予備加熱なしに直接90℃で30分間

加熱して直加熱ゲルを調製した。

3. 加熱ゲルの物性測定

調製された加熱ゲルは流水で冷却後、25℃で一夜保管後、直径30mm×高さ25mmの円柱状の試験片として、レオメーター (NRM2002J、不動工業 (株) 製) を使用し、直径5mmの球形プランジャー (進入速度60mm/min) によって破断強度 (Breaking strength; BS, g) と破断凹み (Breaking strain; bs, cm) を測定し、ゲル剛性 (Gel stiffness; Gs = BS ÷ bs, g/cm) とゼリー強度 (Jelly strength; JS, g・cm) を算出した。なおこれらの物性パラメーター間の相関性を論ずるときには、両値間での回帰式を最小二乗法により求め (鮫島, 1973)、図中には直線として表した。また、統計的処理を行って相関係数 (r) を

算出した(河口, 1973). r は全て有意水準 5 % での有意性に基準をおいて示した(磯ら, 1992).

すり身の水分, タンパク質量の定量分析および pH の測定は常法によって行った(西岡, 1994; 柴, 2002).

実験結果および考察

1. 坐り加熱ゲル化反応の強さ(坐りの強さ)

スケトウダラすり身の坐り加熱ゲル化反応によって起こる物性の経時変化は, 先に紹介した(北上ら, 2005). すなわち, すり身(A級)に 0~150% (v/w) にわたる量の加水をし, 塩ずりした後, 25°C で 8 時間にわたって予備加熱し, 1 時間ごとに一部をとり出して本加熱(90°C, 30 分)して調製した加熱ゲルの BS と bs を測り, Gs (BS/bs) を求めた. 二段加熱ゲルの物性値と予備加熱時間との関係を調べると, BS と Gs 値は, いずれも加熱の初期に大きく増加し, 5~6 時間後に最大値に達した. また, この経時的な増加様式は, 塩ずり肉(肉糊)中のタンパク質濃度(7.2~17.3%, w/w)によって変わらないことが示された. 一方, bs 値も加熱の初期に大きく増加するが, 最大値に達するのは 2~4 時間後で, BS や Gs の場合より少し早かった. なお, BS と Gs の最大値は, タンパク質濃度が高いほど高くなるが, 一方, bs の最大値は, タンパク質濃度が 10% 以下では濃度が高いほど高くなるが, 10% 以上では濃度に関わりなく, ほぼ同値となりより高い値にならなかった. 直加熱ゲルの場合は, BS と Gs 値は, 二段加熱ゲルの場合と同様に, タンパク質濃度が高いほど高い値になったが, 一方, bs 値は, タンパク質濃度が 10% 以下では低い値に留まり(正確な値が求めにくい), それ以上の濃度ではほぼ一定の値を示した.

予備加熱に伴って, 坐り加熱ゲル化反応が進行すると, 二段加熱ゲルの物性値は著しく強化されるが, このとき BS と bs 値は同じように並行して増加するのではなく, 別々の速さで進行するため, 形成される加熱ゲルのテクスチャーは, 両物性値の変化を見比べながら推測しなければならない. また, すり身は加水すればタンパク質濃度の低下に伴って物性値は減少するが, BS と bs の減少の割合がかなり異なるため, 予測はさらに容易ではなくなる(北上ら, 2005). それゆえ, 坐りゲル化反応における物性値(BS と bs)の動的な変化を併せて同じ図中に総括して示すことが出来れば便利である. そこで, 他の物性パラメーターの動的な変化についても検討を加えた結果, 坐り加熱ゲル化の進行に伴って BS と Gs ($=BS \div bs$)が増加するとき, 両値の間には $BS = a \times Gs - b$ (a, b 定数)で示される良い相関関係がある事実を発見した(阿部, 1998). この結果は, 坐り加熱ゲルが形成されるときは, BS と Gs の両値の間に一定の相関が保たれながら増加していることを意味している. また, 両物性が最大値になるときが, 反応が完了した時点に相当する. 加熱時間が長引くと両物性

値, またはどちらか一方が減少するが, これは加熱が過剰になり, 異なる熱反応が起こったことを示唆している.

$BS = a \times Gs - b$ で示される式は, 坐りゲル化反応で起こる BS と Gs の変化を動力学的に表している. それゆえ, 坐りゲル化を反応として見做さず, 任意に設定した加熱温度と時間で得られた加熱ゲルの物性値を典型とする旧来の考え方には疑問がある. 著者らは先に, 上記の関係式の中, a 値は, そのすり身固有の“坐りゲル化反応の強さ”(坐りに伴って起こる BS vs Gs プロットの増加率に相当)を表していると仮定した(以下坐りの強さ). また, 坐りゲル化反応が完了したときに到達する物性(BS vs Gs プロット)の最大値は, “坐りの大きさ”(坐りゲル化反応の効果の大きさ)を表すと仮定したが, これも, 上記した坐りの強さと共に, 冷凍すり身の加熱ゲル化能をより定量的に評価する尺度として利用出来ると考えられる(佐藤ら, 2014). なお, 先に坐りやすさという表現が使われた例があり, 志水は, 多種にわたる原料魚肉について, 30°C 2 時間と 50°C 20 分の加熱ゲルのゲル強度比をその尺度として採用している(志水, 1985). この指標はおそらく便宜的に定めたものであり, 著者らがここに提唱した尺度とは異なる.

坐り加熱ゲル化反応が起こる温度域, pH 域およびタンパク質濃度域についてここに総括すると, 反応の速度(坐りの速さ)は, 坐りを引き起こす予備加熱の温度域では, 温度に強く依存し, 高温ほど増加した. しかし, 加熱に伴って増加する BS と Gs 値の間には一定の比例関係があり, その関係は, 加熱温度に関わりなく, 同じ $BS = a \times Gs - b$ (a, b 定数)の回帰式で表せることがわかった(北上ら, 2004). この事実は, 予備加熱温度によって坐りの速さはかなり異なるが, 坐りの強さは, BS と Gs の比例関係を利用した a 値を尺度とする限り近似し, 坐りを起こす温度によって大きく影響されないことを示している. また, a 値はすり身のタンパク質濃度にも影響を受けない値であることもわかった(加藤ら, 2011). すなわち, 同じすり身原料に加水してタンパク質濃度を 10~20% (w/w) の間に変えた後に, 形成される坐り加熱ゲルについて上記の関係式を比べたところ, a 値はほぼ同じ値になった. しかし, b 値は濃度が高いほど負の大きい値となる傾向を示し, a 値とは異なる依存性を示したが, その理由は未だ確定出来ない. なお, 少量の K_2CO_3 を加えて pH を変えて比べたところ, a 値は pH7.5~7.8 において最も高かった. また, 市販のすり身は通常 pH7.0~7.4 の間にあるが, この範囲での a 値の差は比較的小さかった(北上ら, 2003). さらに, 坐り加熱ゲル反応を増強する食品タンパク質添加物である卵白タンパク質粉末や血漿タンパク質粉末の添加効果についても検討したところ, 0.5~3.0% (w/w) の添加量では加熱で増加する BS ち Gs 値間の比例関係は変わらず, a 値は影響を受けなかった. ただし, このとき坐りの大きさ(BS vs Gs プロットの最大値)は増加

した(加藤ら, 2010; 鈴木ら, 2008). これらの結果から, 通常, 市販の冷凍すり身は, その一般成分組成や性状など, 製品の履歴(素性)は不明であるのが普通であるが, a 値はそれらに影響され難いので, 坐りの強さを表す尺度として採用し, すり身の加熱ゲル形成能を定量的に評価するのに支障は無いと云うことが出来る. 実際に, 等級の異なる複数のすり身について坐り加熱ゲル化反応によって起こる BS と Gs の動的变化を比べると, SA 級すり身からの場合は, $BS = 1.96 \times Gs - 217$ (相関係数: $r = 0.996$), FA 級のすり身からの場合は, $BS = 1.76 \times Gs - 185$ (相関係数: $r = 0.997$), そして二級すり身からの場合は, $BS = 1.10 \times Gs - 53$ (相関係数: $r = 0.968$) となり, a 値は SA > FA > 二級のすり身の順になった(北上ら, 2009). すなわち, SA 級のすり身の坐りの強さは最も優れており, 二級のすり身に比べれば, a 値ではほぼ 2 倍に相当した.

等級格付けが上位のすり身は, 強い坐りゲル化能を示し, a 値は高いレベルにあることは一般的な傾向であるが, ただし, 同じ等級のすり身でも a 値はロットごとに僅かに異なり, 格付けがやや下位のすり身と同じ程度の a 値を示すものも見出された. すり身の等級は, メーカーがそれぞれの独自の基準で定めることになっているので(岡田, 1999), すり身原料の有効利用を計るため, ロットごとにあらかじめ坐りゲル化能について調べ, 対策を立てることが必要と考えられる.

2. 坐り加熱ゲル化能の大きさ(坐りの大きさ)

坐り加熱ゲル化反応によって増加する BS と Gs 間の比例関係を一次関数式 $BS = a \times Gs - b$ で表し, a 値は坐りの強さの尺度として見做したが, この a 値には, 28 ロットの市販のすり身の間に見られる程度の僅かなタンパク質濃度(および水分量)や pH の差異は, 大きな影響を及ぼさないことは, 既に説明した(北上ら, 2005; 加藤ら, 2011). 一般的には, 坐りゲル化が起こり易いような場合ほど, 形成される加熱ゲルの物性は高いレベルの値に達するように思われがちであるが, 実際には, 同じすり身原料の場合は, 坐りを引き起こす温度域内では, a 値だけでなく最大物性値も余り変わらず, その温度域を超えるとむしろ減少する傾向を示した(北上ら, 2004). 一方, pH は, 仮にアルカリ性塩を加えて 7.5~8.0 にすると, a 値と最大物性値は高くなる傾向を示した(北上ら, 2003). また, 加水してタンパク質濃度を低くすると a 値は変わらないが, 物性の最大値を大きく減少したが(北上ら, 2005), 反対に卵白や血漿粉末のような添加物を加えて総タンパク質濃度を上げると a 値は変わらず, 最大物性値が大きく増加することがわかった(加藤ら, 2010; 鈴木ら, 2008). これらの事実は, 冷凍すり身の坐りゲル形成能をより正確に評価するには, 坐りの強さだけでなく, 坐りの大きさ(坐りゲル化反応が完了したときの物性の最大値)も考慮することがより望ましいことを示唆している. そこ

で, 引き続き上記 28 ロットの市販冷凍すり身が形成する加熱ゲルの BS と bs の最大値を測定し, これらから Gs と JS を算出して比べた. なお, 直加熱ゲルの場合は一定の加熱条件(90℃, 30 分間)で調製した加熱ゲルの物性を最大値と見なした. これらの値は, Table 2 に示したが, これによると, いずれのすり身を原料とした場合も, 形成される二段加熱ゲルの諸物性は例外なく直加熱ゲルのそれらに比べて高値になり, BS, Gs および JS は 2.0~2.5 倍, また bs は 1.5~1.7 倍となった. また, どちらの加熱ゲルにおいても, 格付け等級が上位(SA 級)のすり身から得られる加熱ゲルほど, 物性値は高いレベルとなり, また下位(二級)のすり身からの値は低い傾向が見られた. すなわち, SA 級から得られた加熱ゲルが示す最も高い値と二級からの加熱ゲルが示したもっとも低い値を比べると, 直加熱ゲルでは, BS で 3.0, bs で 1.7, Gs で 2.2, そして JS で 4.2 倍の差があった. また, 二段加熱ゲルでは, BS で 5.4, bs で 1.5, Gs で 3.6, そして JS で 8.1 倍の差があった. 二段加熱ゲルの物性値が高いレベルにあり, またすり身の等級間の差が大きいのは, 坐りゲル化反応が進行し, 物性が最大値に至るまでの間に増強された結果であると考えられる. なお, 坐りの強さは, a 値で比べると, すり身原料の等級間の差は数値上では小さく, SA 級と二級とでは 2 倍程度であり, その上, 坐りゲル化反応による BS と Gs の動的变化を走査して a 値を求めるには, かなりの時間を要した. 一方, 坐りの大きさ(最大物性値)は, すり身の等級間の差が大きく, 数値上比較し易かった. また予備加熱温度を適宜選択することによって, 物性が最大に至る時間を短縮し, 測定の迅速化を計ることも可能であるので, 評価方法としてはより便利であると考えられる.

そこで, これらの最大物性値を原料すり身の品質の評価の尺度として利用するため, 以上 4 種の物性パラメーター間の相関性の有無について調べた. まず, BS と bs の関係を Fig. 1(A) に示した. また, (a) は二段加熱ゲル, また (b) は直加熱ゲルの場合である. これによると, 格付けが上位にある SA 級のすり身からの加熱ゲルほど高い数値となり, 下位にある二級のすり身からのものは低値となる傾向はあるものの, 両値の関係はバラツキが多く, r は (a) では 0.756, (b) では 0.890 であった. 両値の関係を表す近似式は図中に示した. また, 図中で灰色の背景を付した 5 種の冷凍すり身は, Fig. 1(B と C) で詳述するように, 他の 23 種のロット間の回帰直線から外れて位置するので, なんらかの理由でやや異なる品質の, いわば例外品と判定された. そこで, これらを除いた 23 種のロット間で r を求めると, それぞれ 0.872 (a), 0.890 (b) となり, やや高い値にはなったが, 依然としてバラツキが多かった. 一般に, BS はかまぼこを食するときの歯ごたえ, bs は噛んだ時の弾力に相当すると例えられているので, 両値間により良い相関があれば, かまぼこのテクスチャーを, 両物性値を尺度としてより簡便に特徴化出来るのであるが, 実

Table 2 Rheological parameters as measured by physical properties of heat-induced gels from 28 lots of frozen surimis of various grades/makers.

Frozen surimi			Product							
Lot	Grade	Maker	Directly heated gel				Two-step heated gel			
			BS (g)	bs (cm)	Gs (g/cm)	JS (g · cm)	BS (g)	bs (cm)	Gs (g/cm)	JS (g · cm)
1	SA	①	888	1.44	617	1279	1865	1.68	1110	3133
2	SA	②	787	1.51	521	1188	1690	1.71	988	2890
3	SA	③	789	1.37	576	1081	1671	1.61	1038	2690
4	SA	③	892	1.41	633	1258	1643	1.63	1008	2678
5	SA	④	637	1.27	502	809	1259	1.52	828	1914
6	FA	③	767	1.41	544	1081	1566	1.59	985	2490
7	FA	⑤	668	1.34	499	895	1487	1.47	1012	2186
8	A	①	596	1.34	445	799	1383	1.60	864	2213
9	A	⑤	524	1.23	426	645	1374	1.53	898	2102
10	A	⑤	730	1.24	589	905	1350	1.45	931	1958
11	A	⑤	584	1.25	467	730	1235	1.56	792	1927
12	AA	⑤	586	1.34	437	785	1390	1.63	853	2266
13	AA	⑤	517	1.18	438	610	1010	1.44	701	1454
14	KA	⑤	596	1.17	509	697	1058	1.32	802	1397
15	KA	⑤	451	1.11	406	501	938	1.38	680	1294
16	KA	⑤	647	1.38	469	893	828	1.43	579	1184
17	RA	⑤	658	1.05	627	691	1292	1.30	994	1680
18	RA	⑤	634	1.16	547	735	1271	1.36	935	1729
19	RA	⑤	468	1.18	397	552	991	1.45	683	1437
20	RA	⑤	414	0.92	450	381	901	1.18	764	1063
21	RA	⑥	353	0.91	388	321	862	1.22	707	1052
22	2nd	⑦	349	1.16	301	405	667	1.48	451	987
23	2nd	⑦	412	1.21	340	499	812	1.41	576	1145
24	2nd	⑦	315	1.20	263	378	609	1.43	426	871
25	2nd	⑧	382	1.13	338	432	755	1.42	532	1072
26	2nd	⑨	354	1.14	311	404	687	1.40	491	962
27	2nd	⑩	320	1.10	291	352	412	1.11	371	457
28	2nd	⑪	295	1.03	286	304	347	1.12	310	389

Lot : Maker

1-21 : ① - ⑥ in USA

22-28 : ⑦ - ⑪ in Japan

The frozen surimi was thawed and ground on addition of 3 % NaCl (w/w) with maintaining the temperature of the salt-ground meat at 9 °C or below. The salt-ground meat was heated at 90 °C for 30 minutes to prepare the directly heated gel, or preheated at 25 °C for several hours to prepare the two-step heated gel. During the preheating, a portion of the salt-ground meat was taken out at a definite intervals and heated at 90 °C for 30 minutes to determine the maximum values of its physical properties. The heated-induced gel was sliced in 25 mm in height x 30 mm in diameter, and the physical properties (breaking strength (BS, g) and breaking strain (bs, cm)) were measured with rheometer (Fudoh Ltd, NRM2003J) by using a spherical plunger of 5 mm in diameter. The gel stiffness (Gs, g/cm) and Jelly strength (JS) were calculated as BS/bs and BS x bs respectively. As for the case of two-step heated gel, the maximum values of BS and bs were recorded.

際には二段加熱ゲルと直加熱ゲルのいずれの場合もバラツキが多く、良い相関は見られなかった。なお、Kimらは Shear stress (Torsion test) vs Shear force (Punch test), Shear stress (Torsion test) vs Shear strain (Torsion test) の関係についても調べているが、バラツキがかなり大き

く、著者らと同じ見解の結果となっている (Kim ら, 2000)。

次いで、BSとGsの関係を Fig. 1(B) に示した。(a) が二段加熱ゲル、(b) が直加熱ゲルの場合である。これによると、両値の間には極めて良い正の相関が認められた。

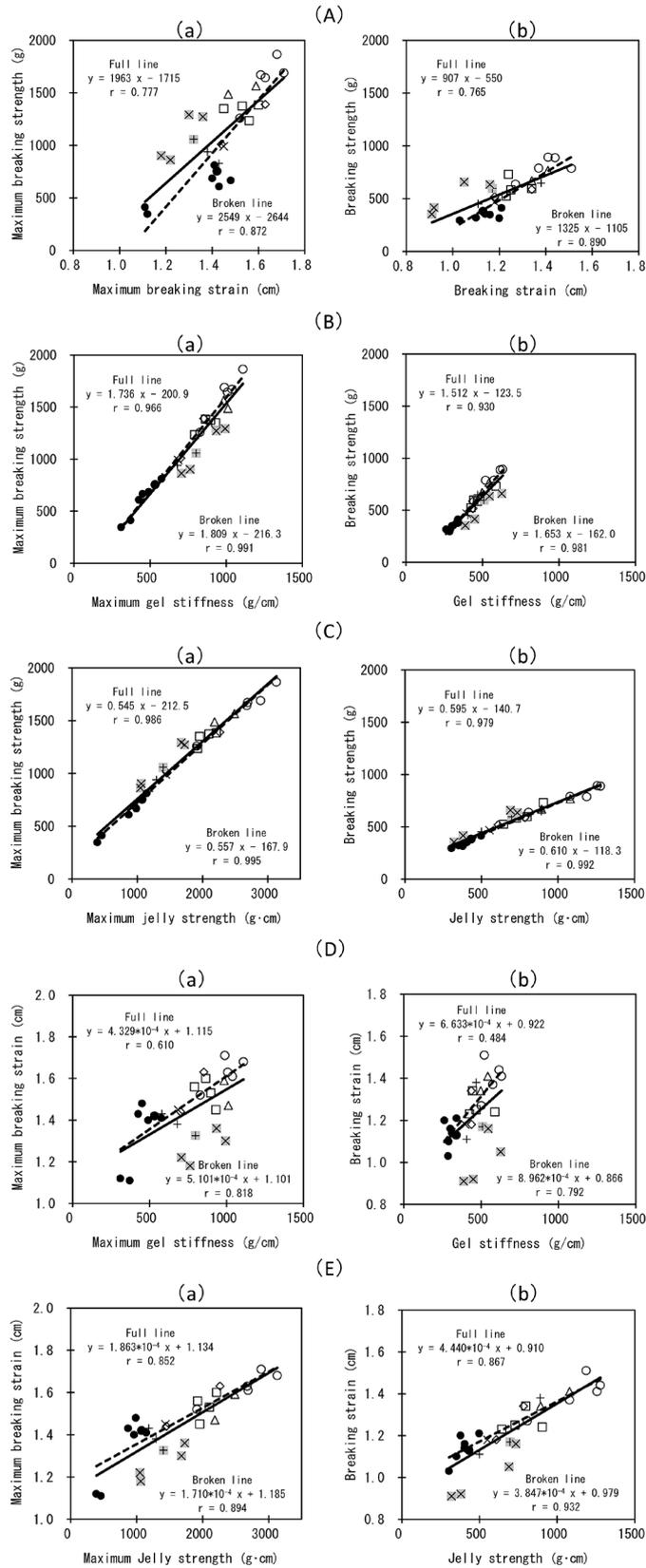


Fig. 1 Relation between two rheological parameters of heat-induced gels from frozen surimis of various grades. The data shown in Table 2 were cited. A regression line was calculated by using the least squares method. (a)Two-step heated gels, (b)Directly heated gels (A)BS vs bs, (B)BS vs Gs, (C)BS vs JS, (D)bs vs Gs, (E)bs vs JS Grade of surimi: SA(○), FA(△), A(□), AA(◇), KA(+), RA(×), 2nd(●) A full lines: A regression line from 28 lots. A broken line: A regression line from 23 lots, excluding 5 exceptional lots. r: Correlation coefficient. Exceptional lots were shown in the gray backgrounds.

両値は格付け等級が上位のすり身から得られる加熱ゲルほど高く、下位からのものほど低かった。高い方から SA>FA>A>AA>KA>RA>二級すり身の加熱ゲルの順位になり、これは二段加熱ゲル (a) および直加熱ゲルのいずれの場合でも同じであった。ただし、同じ等級に格付けされたすり身製品でも、その加熱ゲル形成能は同じではなく、ロットごとに僅かに相違していることも示された。それゆえ、同じ等級の製品であっても、これを原料として使用するときにはロットごとにあらかじめ、加熱ゲル化能を検査しておき、これを製造技術に対応させることが有効利用のため必要であると考えられる。なお、Gs に対する BS の関係を表す回帰式は、図中に示すように、二段加熱ゲルでは、 $BS=1.736 \times Gs - 200.9$ 、そして $r=0.966$ となったが、関係直線からやや外れて位置する 5 種のプロットを除けば、 $BS=1.809 \times Gs - 216.3$ 、 r はやや高値の 0.991 となった。一方、直加熱ゲルでは、 $BS=1.512 \times Gs - 123.5$ で $r=0.930$ となり、また 5 種の例外的プロットを除けば、 $BS=1.653 \times Gs - 162.1$ 、 r はやや高値の 0.981 になった。28 種のロットの中で、5 種のロットが示す関係プロットが他の 23 ロット間の関係直線から外れ、図中で僅かに右側に位置しているが、これは二段加熱ゲルと直加熱ゲルのいずれの場合にも共通していた。BS に対する bs の相対値が低いのは、いわば物性上劣っていることを示唆しているが、例外の 5 種のロットは全て KA と RA 級に属しており、同一のメーカーの製品であるが、例外となった理由は確定出来ない。28 種の冷凍すり身は国外 6 社、国内 5 社の製品であり、等級も様々で SA から二級にわたっているが、それにも関わらず、加熱ゲルの BS と Gs の間には一定の比例関係があり、BS vs Gs プロット図の関係を直線で表すことが出来ることは、実に重要な発見であると考えられる (加藤ら, 2011)。

続いて、BS と JS との関係を図 1(C) に示した。(a) は二段加熱ゲルで、(b) は直加熱ゲルの場合である。これによると 28 ロットの冷凍すり身から調製した加熱ゲルについて求めた BS vs JS プロットの間にも極めて良い正の相関があることが示された。BS と JS、両値の関係を表す回帰式は、二段加熱ゲルでは、 $BS=0.545 \times JS - 215.5$ で $r=0.986$ となった。BS と Gs の関係 (B) において例外的と見なされた 5 種のロットは、他の 23 ロットについて得られた関係直線に比べて図中で左側に外れて位置した。これらを除いて求めた回帰式は、 $BS=0.557 \times JS - 167.9$ 、 r は 0.995 の高値になった。また、直加熱ゲルでは、 $BS=0.610 \times JS - 118.3$ で、 r は 0.992 の高値になった。BS vs JS プロットで比べる等級が上位のすり身から形成される加熱ゲルが最も高く、その物性は、SA>FA>A>AA>KA>RA>二級のすり身の加熱ゲルとなった。さらに、同じ等級のすり身でもロットごとに僅かに異なる値を示すことも示されたが、これらが先に BS と Gs の関係において見出した結果と全く同じであった。したがって、加熱ゲルの JS は、

Fig. 1(B) に示した Gs の場合と同様に、坐り加熱ゲル化能を評価する尺度として非常に有効と考えられる。すなわち、坐りゲル化反応が完了したときに到達する JS の最大値は、JS を基準としたときの坐りの大きさの尺度と見做すことが出来る。ただし、BS と JS は、2 種の物性パラメーターから成っているので、それぞれの数値を単独で見ただけでは 2 種の物性 (BS と bs) が占めている割合 (比率) がどうなっているのか、直接に読み解くことが出来ない。これは、Park らが指摘している批判の一つであるが (Kim ら, 2000; Park, 2004; Hamann ら, 1997)、複数の冷凍すり身が形成する加熱ゲルの BS vs Gs (または JS) 間に見られる比例関係を表す一次関数式を求めておけば、BS や bs 値は容易に計算で求めることが出来るので支障はない。なお、加熱ゲルの BS は、タンパク質濃度 (C) に強く依存し、指数関数に従って大きく増加するのに対して、bs のタンパク質濃度への依存性は比較的小さく、7~8% (w/w) 以上ではほぼ同値となり、SA 級と二級の加熱ゲルの値はほぼ 2 倍だった (北上ら, 2005)。したがって、BS はすり身中のゲル化能を有するタンパク質の量を、また bs はその機能上の質を強く反映していると考えることが出来る。それゆえ、JS は加熱ゲルの形成に参加し得るすり身タンパク質の質と量を合わせた単位 (質量 = mass) と見做し、必要に応じて活用することが出来る。

Fig. 1(B, C) と比較対照するために、次に bs と Gs の関係を Fig. 1(D) に、また bs と JS の関係を Fig. 1(E) に示した。それぞれ (a) は二段加熱ゲル、(b) は直加熱ゲルの場合である。これによると、いずれの場合においても格付け上位の SA 級の加熱ゲルの物性値が高く、下位の二級のすり身からの値が低い傾向はあるものの、バラツキが極めて多く、良い相関は見られなかった。両値の関係を表す回帰式は図中に示したが、相関性については (D) の二段加熱ゲルでは $r=0.610$ 、5 種のロットを除けば $r=0.818$ となり、直加熱ゲルでは $r=0.484$ 、5 種のロットを除けば $r=0.792$ と成った。また、(E) の二段加熱ゲルでは $r=0.852$ 、5 種のロットを除けば $r=0.894$ 、直加熱ゲルでは $r=0.867$ 、5 種を除けば $r=0.932$ となった。なお、品質上他の 23 ロットからのものと異質であると推定される 5 種のロットの加熱ゲルは、いずれでも bs が低値であることが示された。Hamann らも Punch test によって求めた Stiffness (g/cm) と deformation (cm) の相関について調べているが (Hamann ら, 1997)、著者らと同様にバラツキが大きいことを認めている。

3. 二段加熱ゲルと直加熱ゲルの物性パラメーターの関係

28 ロットの冷凍すり身から形成される二段加熱ゲルと直加熱ゲルの物性の相関を調べるために、同じ物性パラメーターを両者間で比べた。結果は Fig. 2 に示したが、(A) は BS、(B) は bs、(C) は Gs、そして (D) は JS の関係である。これによると、いずれの物性に関しても格付け等級

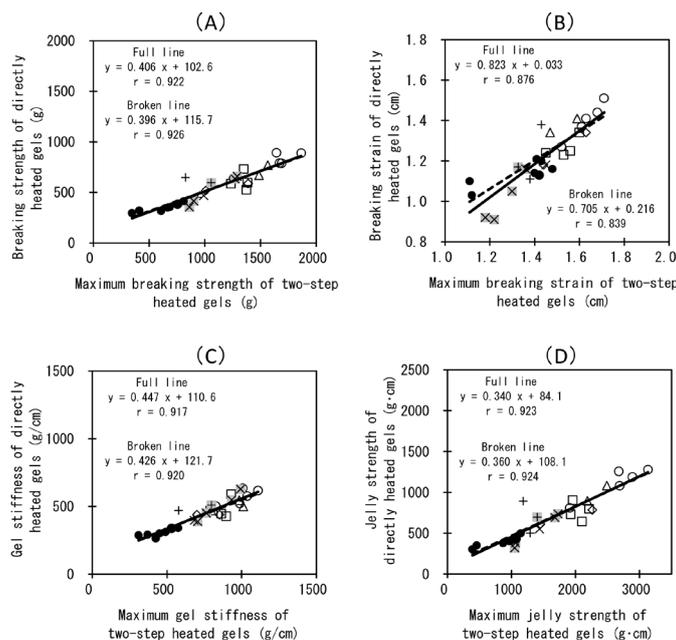


Fig. 2 Relation between same rheological parameters of two-step heated gel and directly heated gel from frozen surimis of various grades. The data shown in Table 2 were cited, and used to calculation of regression line. (A)BS, (B)bs, (C)Gs, (D)JS Grade of surimi: SA(○), FA(△), A(□), AA(◇), KA(+), RA(×), 2nd(●) A full lines: A regression line from 28 lots. A broken line: A regression line from 23 lots, excluding 5 exceptional lots. r: Correlation coefficient. Exceptional lots were shown in the gray backgrounds.

が上位のすり身から調製される加熱ゲルほど高値となり、下位のすり身からのものほど低値となる傾向はあるものの、良い相関は認められなかった。両値の関係を表す回帰式はそれぞれ図中に示したが、BS、GsおよびJSの場合はバラツキがやや少なく、bsはかなりのバラツキがあった。BSでは $r=0.917$ 、5種のロットを除けば $r=0.920$ 、そしてJSでは $r=0.923$ 、5種の例外を除けば $r=0.924$ であった。bsについては $r=0.876$ 、5種のロットを除けば $r=0.836$ であった。極めて短絡的に考えれば、坐り加熱ゲル形成能が劣るすり身は直加熱ゲル（非坐りゲル）の形成能も劣っており、両者の間に良い相関があるように想像しがちであるが厳密にはそうでないことが示された。言い換えれば、同じ等級のすり身であっても坐りゲル形成により適したものと、そうでないものが存在することを意味する。この理由は、未だ明らかではないが、因みに、植物性タンパク質など異なるタンパク質が添加され、混在するときは同様なことが起こり得る。原料とするすり身は、ロットごとに坐り加熱ゲル形成能をあらかじめ検討し、有効利用を図ることが必要であることを示唆している。

Punch testにより測定する物性パラメーターの中からBSとGsまたはBSとJSの間に見られる密接な相関関係を利用すると、すり身の加熱ゲル形成能を的確に評価することが出来るが、これらの物性値間の相関は、加熱ゲル形成時のpH、温度（坐りを伴う温度）、タンパク質濃度（および水分量）の条件の変動および各種の食品添加物の存在

下でも、同じように成立することを認めた（ただし、相関を表す関係式の定数はその条件によって変化する。）。それゆえ、この方法に依存して幅広いすり身の品質評価が可能であると考えられる。本論文で研究対象とした冷凍すり身は、国内および国外で1998年前後に製造されたものであるが、最近に至り、特に国外のメーカーでは、生産収率を上げるために、それぞれが独自の见解に基づいて、すり身の製造技術を一部改変したりする例がしばしばあると云われる。本論文で提唱した評価法は上記のようなすり身に対しても対応して、利用出来るものである。

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ねり製品の品質に関する研究。学位論文。東京水産大学。pp. 9-13.
- 福田 裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子（2002）：かまぼこ, 「全国水産加工食品総覧」。光琳, 東京, pp. 251-388.
- Hamann, D., D. and MacDonald, G., A. (1997): Rheology and texture properties of surimi and surimi-based foods, 「Surimi Technology」. 429-500, Lanier, T., C. and Lee, C., M. eds., Marcel Dekker Inc., New York.
- 磯 直道, 水野治夫, 小川廣男（1992）：各種食品のレオロジー, 「食品のレオロジー」。成山堂書店, 東京, pp. 102-103.
- ジャン-クラウド・シェフテル, ジャン-ルイ・クック, ドウ

- ニー・ロリアン：タンパク質構造に関わる相互作用，「食品タンパク質ハンドブック」．NTS，東京，pp.26-45.
- Kim, B., Y. and Park, J., W. (2000): Rheology and texture properties of surimi gels, 「Surimi and Surimi Seafood」. 429-496, Park, J., W. eds., Marcel Dekker Inc., New York.
- Lanier, T., C. (1986): Functional Properties of Surimi. Food Tech, pp. 107-114.
- 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．日本食品科学工学会誌. **57**, 26-31.
- 加藤 登，阿部洋一，安永廣作，中川則和，佐藤繁雄，國本弥衣，新井健一 (2011)：加熱ゲル形成能からみたスケトウダラ冷凍すり身の品質に関する研究の展開．東海大学紀要海洋学部「海一自然と文化」. **9**, 1-11.
- 河口呈高 (1973)：多変量解析入門 I．森北出版，東京，pp. 11-14.
- 北上誠一，阿部洋一，新井健一 (2002)：冷凍すり身の品質を評価する新しいアプローチ．New Food Industry. **44**, 9-14.
- 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．日本水産学会誌. **69**, 405-413.
- 北上誠一，阿部洋一，村上由里子，安永廣作，加藤 登，新井健一 (2003)：水産ねり製品の製造における坐りと戻りの効用．New Food Industry. **45**, 24-32.
- 北上誠一，村上由里子，小関聡美，阿部洋一，安永廣作，新井健一 (2004)：スケトウダラ塩すり身のゲル形成能とその加熱温度依存性．日本水産学会誌. **70**, 354-364.
- 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．日本水産学会誌. **71**, 957-964.
- 國本弥衣，奥村知生，加藤 登，新井健一 (2014)：冷凍すり身から卵白粉末の有無の下で形成される加熱ゲルの物性とタンパク質の各種溶媒に対する溶解性．日本食品科学工学会誌. **61**, 19-26.
- 西岡不二男 (1994)：冷凍すり身の品質検査基準．日本水産学会誌. **60**, 282-283.
- 岡田 稔 (1999)：かまぼこの足の科学，「かまぼこの科学」．成山堂書店，東京，pp. 52-55.
- 岡田 稔 (1999)：かまぼこの足の科学，加熱の技術，「かまぼこの科学」．成山堂書店，東京，pp. 52-60, 168-170.
- 岡田 稔 (1999)：足の測定法，「かまぼこの科学」．成山堂書店，東京，pp. 71-72.
- 岡田 稔 (1999)：主なかまぼこ，「かまぼこの科学」．成山堂書店，東京，pp. 73-98.
- 岡田 稔 (1999)：冷凍すり身のグレード，「かまぼこの科学」．成山堂書店，東京，pp. 190-191.
- Park, J., W. (2004): Surimi gel preparation and texture analysis for better quality control, 「More Efficient Utilization of Fish and Fisheries Products」. 333-341, Sakaguchi, M. eds., Elsevier, Tokyo.
- 鮫島実三郎 (1973)：物理化学実験法第43版．裳華房，東京，pp. 12-18.
- Sato, S., Tsuchiya, T. (1997): Microstructure of surimi and surimi-based products, 「Surimi Technology」. 429-500, Lanier, T., C. and Lee, C., M. eds., Marcel Dekker Inc., New York.
- 佐藤繁雄，北上誠一，弓削渉，加藤登，新井健一 (2014)：坐りゲル形成において見られる冷凍すり身の魚種特異性．東海大学紀要海洋学部「海一自然と文化」. **12**, 13-21.
- 柴 真 (2002)：弾力，「水産ねり製品入門」．日本食糧新聞社，東京，pp. 10.
- 柴 真 (2002)：冷凍すり身の品質試験，「水産ねり製品入門」．日本食糧新聞社，東京，pp. 12-22.
- 柴 真 (2002)：水産ねり製品の種類と特徴，「水産ねり製品入門」．日本食糧新聞社，東京，pp. 13-22.
- 志水 寛 (1985)：ねり製品，「水産食品学」．恒星社厚生閣，東京，pp. 258-262.
- 鈴木 潤，藤井陽介，小関聡美，加藤 登 (2008)：ホッケとスケトウダラおよび混合肉から調製した加熱ゲルの品質に対する乾燥卵白の添加効果．東海大学紀要海洋学部「海一自然と文化」. **6**, 27-36.
- 山本啓一，丸山工作 (1986)：構造タンパク質，「筋肉 (生命現象への化学的アプローチ)」．化学同人，京都，pp. 67-81.

要 旨

押し込み試験法によって測定する物性パラメーターからすり身の加熱ゲルの形成能を的確に評価をする方法を確立するため，各種等級の市販のスケトウダラの冷凍すり身28ロットから調製した加熱ゲルの各種物性値および物性間の相関性について検討した．二段加熱ゲル（坐りゲル）と直加熱ゲル（非坐りゲル）を一定の方法で調製し，押し込み試験法により同一条件下で破断強度（BS, g）と破断凹み（bs, cm）を測定し，ゲル剛性（Gs）とゼリー強度（JS）を $BS \div bs$ および $BS \times bs$ として算出した．予備加熱の進行と坐りゲルの BS vs Gs の増加の間には正の強い相関関係がある．BS と Gs の間の関係は， $BS = a \times Gs - b$ (a, b : 定数) で表される．この直線関係の勾配 (a) は坐りゲル形成反応の強さと見做したが，すり身の等級間の差は著しくなかった．次に，坐りゲルの BS vs Gs (および BS vs JS) の最大値は，冷凍すり身の等級に大きく依存することがわかった．それゆえ，各種等級の冷凍すり身から調製される坐りゲルの上記最大物性値間の密接な関係は，冷凍すり身の品質を加熱ゲル形成能から適切に評価するために有用であると考えられる．