

## 24. 食塩による小魚肉すり身の劣化抑制効果に関する調理科学的研究 (No.8924)

大羽 和子(名古屋女子大学)

【目的】 漁村では小魚を捕獲当日にすり身にし、種々の調理法を工夫して食卓にのせている。小魚のすり身の有効な保存法が見いだされれば、漁村以外の地域にもすり身を供給でき、雑魚の利用を増大させることが可能になる。最近、私達は食塩添加すり身を、冷凍貯蔵すると、新鮮魚肉で作った魚肉だんごの物性を長期間保持できることを見いだした。そこで本研究では、小魚肉のすり身貯蔵に伴うヌクレオチド類(旨味に関与)の変化を高液体クロマトグラフィ(HPLC)で分析し、旨味成分の変化に対する食塩の添加効果を明らかにし、一方、加熱した魚肉だんごの物理特性(破断強度)と食味特性(官能検査による)を調べ、小魚肉すり身の貯蔵中の変化を防止する食塩の役割を調理科学的に明らかにすることを目的とした。

【方法】 捕獲当日のキス肉を、冷却した肉ひき器で二度びきし、さらに乳鉢・乳棒ですり、3%食塩を添加して3分間すった。25gずつポリエチレンフィルムに包み、冷蔵庫(+5℃)に13日間又は冷凍庫(-25℃)に37日間貯蔵した。すり身3.0gを30mlの10%過塩素酸とともに磨砕し、KOHで磨砕液のpHを6.4~6.6に調整し、沈澱を除き、HPLCでヌクレオチド類を分離定量した。カラム; ODS-80TM、溶媒; 0.1M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: HCH<sub>3</sub>CN(98:2)。魚肉だんごの破断強度を山電製レオナーRE-3305を用いて測定し、食味特性を官能検査で調べ、二元配置分散分析で解析した。

【結果】 鮮魚肉のATP、ADP、AMP、IMPの総量は7.9 μmol/g(全体の84%)であり、その内IMPが90%以上を占めた。イノシン(HxR)とヒポキサンチン(Hx)の合計量は1.4 μmol/gであった。すり身を冷蔵するとHxRやHxが徐々に増大し、13日後にHxの量が約90%を占めた。食塩添加すり身を冷蔵した場合はHxRの生成はあったが、Hxの生成は抑制され、13日後も全体の40%であった。冷凍貯蔵の場合、食塩無添加すり身ではヌクレオチドの減少も少なくHxRやHxの増加も少なかった。食塩添加すり身では10日頃からHxRの増加がみられたが、Hxの生成はなかった。すり身を冷蔵、冷凍貯蔵すると魚肉だんごの破断強度が新鮮魚肉で作っただんごの50~60%に低下したが、食塩添加すり身で貯蔵すると破断強度の低下は全くなかった。魚肉だんごの官能検査の結果、すり身を冷蔵した場合は食塩添加すり身の方が歯ごたえ・弾力・きめ・総合評価で無添加のものより良かった(p<0.01)。冷凍貯蔵の場合も食塩添加のものが歯ごたえ・弾力の点で良かった(p<0.01)。以上の結果から、魚肉すり身に食塩を添加して貯蔵するとHxRからHxへの分解が抑制されること、また魚肉だんごの物性・食味特性の低下も抑制されることが明らかになった。



## 23. 食塩による小魚肉すり身の劣化抑制効果に関する調理科学的研究 (No.8924)

大羽 和子 (名古屋女子大学)

### 研究目的

漁村では小魚を捕獲当日にすり身にし、種々の調理法を工夫して食卓にのせている。小魚肉のすり身の有効な保存法が見いだされれば、漁村以外の地域にもすり身を供給でき、雑魚の利用を増大させることが可能になる。

最近、私達は新鮮魚をすり身にする際に、3%の食塩を添加してすり身をつくり、冷凍貯蔵すると、新鮮魚のすり身でつくった魚肉だんごの物理特性を長期間保持できることを見いだした<sup>1)</sup>。また、魚肉すり身のタンパク質の凍結変性を糖添加で抑制することができるという報告<sup>2, 3)</sup>がある。

そこで本研究では、小魚肉のすり身貯蔵に伴うヌクレオチド類(旨味に関与)の変化を高速液体クロマトグラフィ(HPLC)で分析し、旨味成分の変化に対する食塩及びソルビトールの添加効果を明らかにし、一方、加熱した魚肉だんごの物理特性(破断強度)と食味特性(官能検査による)を調べ、小魚肉すり身の貯蔵中の変化を防止する食塩の役割を調理科学的に説明することを目的とした。

### 研究方法

#### 1. 研究材料および試薬

##### 1) 研究材料

愛知県南知多町農浜沖で捕獲されたキス(*Sillago japonica*) (15~25g)を捕獲後直ちに氷水につけ輸送し、その日のうちに実験に用いた。

##### 2) 試薬

ヌクレオチド類、HPLC用試薬および他の一般試薬は和光純薬工業KKの特級試薬を用いた。

#### 2. 魚肉すり身および魚肉だんごの調製

捕獲当日の新鮮魚を三枚におろし、表皮を除き、魚肉のみを水冷した肉挽き器で2度挽きし、さらに水冷した乳鉢中で乳棒を用いて2~3分間すり、すり身を調製した。食塩やソルビトールを添加したすり身の場合には、すり身の重量の3%の食塩や4%のソルビトールを添加してさらに3分間すった。25gずつポリエチレンフィルムに包み、密閉容器に入れて冷蔵庫(+5℃)に13日間、又は冷凍庫(-25℃)に37日間貯蔵した。食塩無添加、ソルビトール添加の

すり身は、貯蔵後、すり身に重量の3%の食塩を添加し、すり身がペースト状になるまで(1~2分間)すった。すり身を調製する間は、できる限り氷冷し、すり身の温度が上昇しないように努めた。3種類のすり身(25g)をそれぞれ円柱形(直径3cm、高さ4cm)にまとめ(空気を泡を入れないように注意した)、400mlの沸騰水中で4分間加熱調理し、魚肉だんごを調製した。

### 3、ヌクレオチド関連化合物の抽出と定量

ヌクレオチド類及び関連化合物の抽出はMurata & Sakaguchiの方法<sup>4)</sup>を基にして行った。新鮮および貯蔵すり身3.0gを30mlの10%過塩素酸とともに、氷冷しつつガラスホモジナイザーで磨砕し、50mlに定容した。そのうち10mlをホールピペットで取り、5N及び1N KOHで磨砕液のpHを6.4~6.6に調整し、20mlにした。生じた沈澱を遠心分離(14,000 rpm、20分、4°C)で除去し、上清をミリポアフィルターで濾過し、溶液中のヌクレオチド類及び関連化合物をHPLCで分離定量した。HPLCの条件は次のようにした。カラム: ODS-80TM (4.0 x 250 mm)、溶媒: 0.1M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>CN (98:2, v/v)、流速: 0.8 ml/min、温度: 25°C、検出器: UV検出器(260 nm)。ATP、AMP、IMP、イノシン(HxR)、ヒポキサンチン(Hx)の標準品0.02~1.0mM溶液を用いて検量線をつくり、ピーク面積から各化合物を定量した。

### 4、魚肉だんごの破断強度の測定

加熱後室温まで冷却した円柱形(直径3cm、高さ4cm)の魚肉だんごから高さ1cm、直径3cmの円板を切り出しレオナー(山電製: RE-3305)で破断強度を測定した。

測定条件; プランジャー直径: 0.3cm、スピード: 1.0mm/sec。測定は4回行い、平均値を求めた。

### 5、魚肉だんごの官能検査

魚肉だんごの食味特性を知るため、かたさ、歯ごたえ、弾力、粘り、旨味、きめ、総合の項目について、5段階評価で官能検査を行った。パネルはよく訓練された5名(20代~50代)とした。官能検査結果を二元配置分散分析で解析した。

## 研究結果および考察

### 1、魚肉すり身貯蔵に伴うヌクレオチド類の変化

魚肉中のATPは死後速やかに消失し、次のような経路で分解される。ATP→ADP→AMP→IMP→イノシン(HxR)ヒポキサンチン(Hx)。したがって、これらの化合物の量比を測定し、魚肉の鮮度が判定されている。しかし、個々の化合物を同時に分離、定量するHPLCの条件は見当たらなかったため、カラム及び溶媒を検討した結果、ODS-80TMカラムと、溶媒: 0.1M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>CN (98:2, v/v)を用いると、Fig. 1に示すように、6種のヌクレオチド及び関連化合物が分離できた。各化合物のリテンション

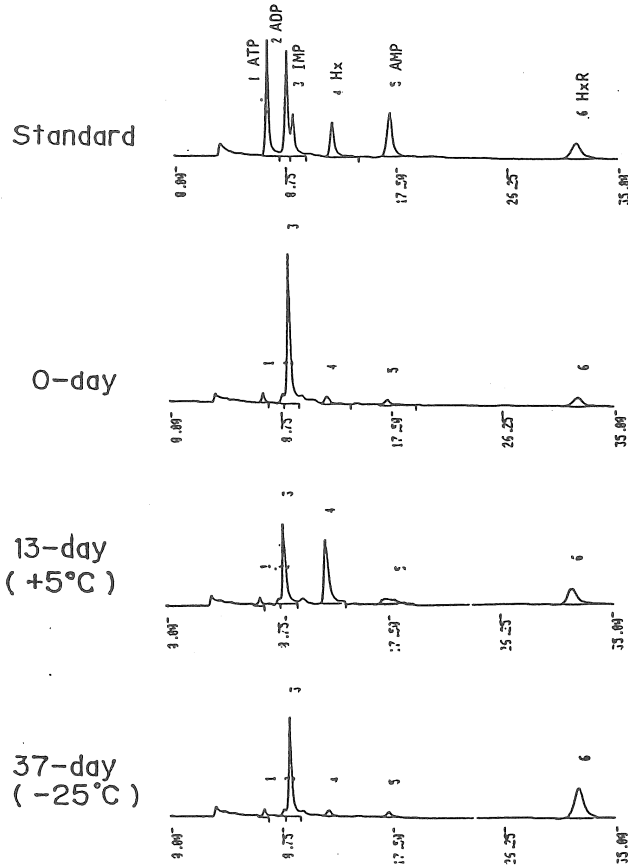


Fig. 1 HPLC chromatograms of ATP and its breakdown products in minced fish meat extracts

Standard: HPLC chromatogram of authentic compounds. Peak 1, 2, 3, 4, 5 and 6 were ATP, ADP, IMP, Hx, AMP and HxR, respectively. 0-day, 13-day and 37-day: HPLC chromatograms of extracts of fresh fish meat, minced fish meat stored for 13 days in refrigerator and for 37 days in freezer, respectively.

タイムは、ATP:7.325、ADP:8.882、IMP:9.350、Hx:12.219、AMP:16.947、HxR:31.354分であった。新鮮すり身の場合(0-day)、IMPが主で、他の5種の化合物も微量ではあるが存在した。13日間冷蔵庫で貯蔵したすり身(13-day、+5°C)ではIMPが減少し、HxR、Hxが増加した。特にHxの増加が著しかった。一方、37日間-25°Cに保存したすり身(37-day、-25°C)では、IMPの減少とHxRの増加がみられた。各化合物のピーク面積から、魚肉すり身1g中の量に換算し、魚肉すり身貯蔵に伴う4種のヌクレオチド合計、IMP、HxR、及びHx量の変化をFig. 2及び3に示した。

鮮魚肉のATP、ADP、AMP、IMPの総量は7.9  $\mu\text{mol/g}$ (全体の84%)であり、

IMPが90%以上を占めた。HxRとHxの合計量は1.4  $\mu\text{mol/g}$  (全体の16%)であった。すり身を冷蔵(+5°C)するとヌクレオチド類が減少し、HxRやHxが徐々に増大した。貯蔵0~7日間の変化はゆるやかで総ヌクレオチド量が70%に減少し、HxRとHxの合計量が30%に増大し

た。一方、冷蔵7~13日間の変化は顕著で、貯蔵13日後には、無添加すり身でHxの量が約90%を占めた。食塩添加すり身を冷蔵した場合、IMPの減少が抑えられ、Hxの生成が抑制された。その結果、貯蔵13日後の食塩添加すり身のHx量は40%であった。食塩添加すり身ではHxRの量が他のすり身より多いので、食塩によりHxRからHxへの分解がより顕著に抑制されたと考えられる。ソルビトール添加の効果は、食塩の添加効果ほど顕著ではなかったが、無添加すり身よりはHxの生成が抑制された(Fig. 2)

。

Fig. 3に示されるように、すり身(食塩無添加、ソルビトール添加)を冷凍貯蔵(-25°C)した

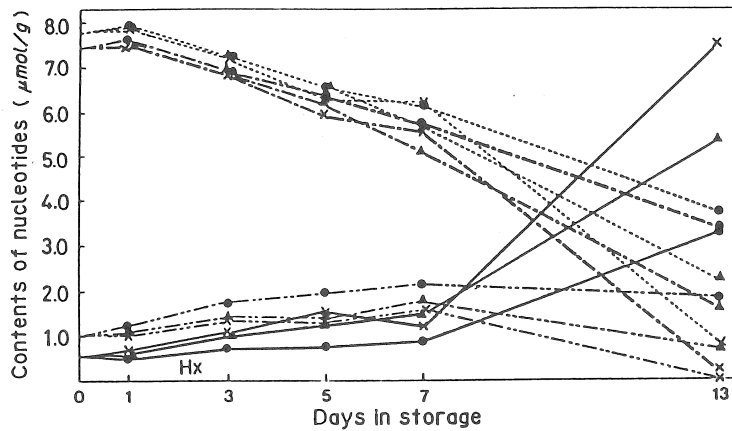


Fig. 2 Changes in contents of nucleotides and related compounds of minced fish meat during storage in refrigerator  
 ..... : Contents of the sum of ATP, ADP, AMP and IMP, IMP, HxR, and Hx, respectively. x, ●, ▲: minced fish meat including nothing, 3% NaCl, and 4% sorbitol, respectively.

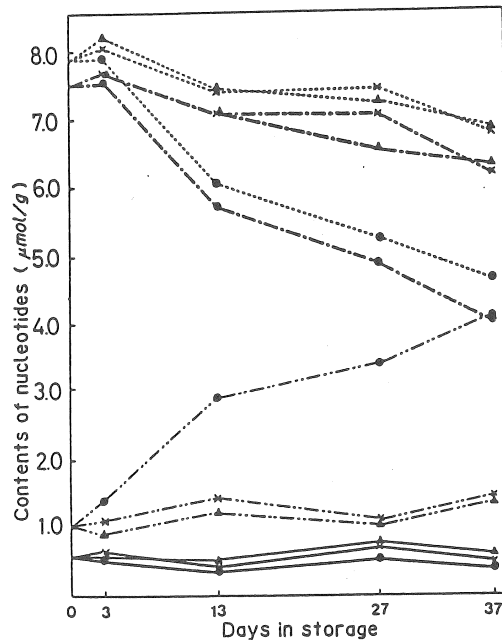


Fig. 3 Changes in contents of nucleotides and related compounds of minced fish meat during storage in freezer. The symbols were the same as those in Fig. 2.

場合、ヌクレオチド類の分解は少なく、37日間貯蔵しても総ヌクレオチド量の減少は13.5%であり、Hxの増加はほとんどなかった。しかし、食塩添加すり身ではIMPの減少が著しく、13日後には新鮮魚肉の77%に、37日後には54%に減少し、その分HxRに分解していた。しかし、HxRからHxへの分解は完全に抑制され37日後にも、食塩添加すり身は無添加すり身のHx量より少なかった。食塩添加すり身の冷凍貯蔵では、冷蔵と異なり、IMPからHxRへの分解が促進されたが、食塩添加すり身では、筋肉組織が破壊されて、アクトミオシンゲル(粘ちようなゲル)が形成されるため、IMPからHxRへ分解を触媒する酵素とIMPの接触が容易になったと考えられる。きす魚肉の場合、IMPからHxRへ分解する酵素が5'-ヌクレオチダーゼによるのか、フォスファターゼによるのか、今後の課題であるが、他の魚種では、食塩によりIMPの分解が抑制されたという報告<sup>5)</sup>もあるので、冷凍貯蔵において、食塩添加すり身でIMPからHxRへの分解酵素活性が増大したとは考えにくい。

次に魚肉の鮮度の指標とされるK-値の変化についてみると(Fig. 4)、新鮮魚肉の

$$K \text{ 値} (\%) = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} \times 100$$

K値は15~16であるが、すり身の貯蔵に伴って増大し1週間後には34、13日後には86と著しく増大した。それに対しソルビトール添加すり身ではK値の増大がやや抑制された。食塩添加すり身では、K値の増大がさらに抑制され、13日後にもK値は57で、無添加すり身の値の66%に抑制された。

一方、冷凍貯蔵の場合は、食塩無添加すり身を37日間貯蔵してもK値の増大は極わずかであった。しかし、食塩添加すり身では、K値は徐々に増大し、13日後24、27日後41、37日後45となった。K値で判断する限り、食塩添加が鮮度を落とす結果となるが、これはHxRの生成が大であったことによる。そこで、私達はHxRとHxの官能検査を行い、HxRとHxが人間の味覚に与える影響を調べてみた。その結

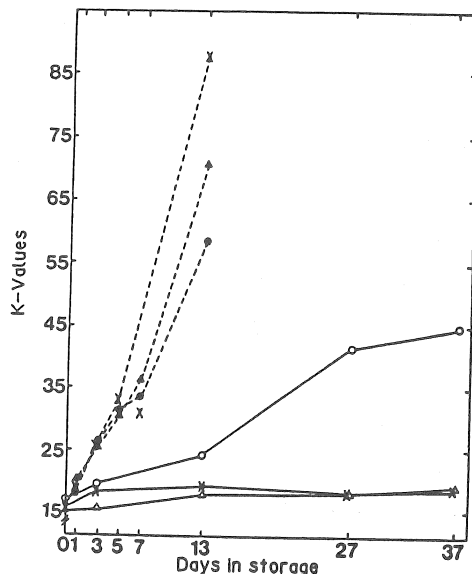


Fig. 4 Changes in K-values of minced fish meat during storage in refrigerator and freezer  
 ----, — : minced fish meat was stored in refrigerator and freezer, respectively. x, o, Δ: the same as in Fig. 2.

果、H x Rはわずかに苦みは感ずるが、さわやかで後味も悪くなかったのに対し、H xは吐き気をもよおすような嫌な味で、後味も大変悪いことが解った。したがって、食塩添加すり身の場合、後述する官能検査結果でよい評価を受けたこととH x R量が増えたこととは矛盾しないと思われる。

## 2、魚肉だんごの物性に及ぼすすり身貯蔵の影響

すり身貯蔵に伴う魚肉だんごの破断強度の変化をFig. 5と6に示した。新鮮魚肉に食塩を添加して作った魚肉だんごの破断強度は $2.6 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>であったが、食塩無添加のまま作った魚肉だんごの破断強度は $1.26 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>と破断強度の小さい(弾力のない)だんごであった。そこで、すり身を食塩無添加で貯蔵した場合にはだんごを作る直前に食塩を添加して魚肉だんごを作った。食塩無添加すり身を1~4日間冷蔵すると、魚肉だんごの破断強度が顕著に減少し、新鮮魚肉だんごの値の50~60%の値に下がり、以後はほぼ一定の値であった。一方、食塩添加すり身で貯蔵した場合は、貯蔵4日後まで魚肉だんごの破断強度が増大し新鮮魚肉だんごの値の130%の値になり、以後ほぼ一定の値を示した(Fig. 5)。

すり身を食塩無添加で冷凍貯蔵した場合、魚肉

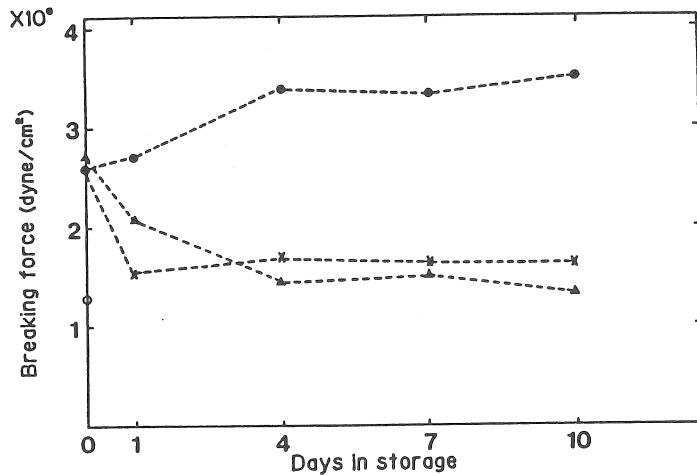


Fig. 5 Changes in breaking force of boiled minced fish balls after storage of minced fish meat in refrigerator  
x, ●, ▲ :Minced fish balls made from stored minced fish meat including nothing, 3% NaCl and 4% sorbitol, respectively.

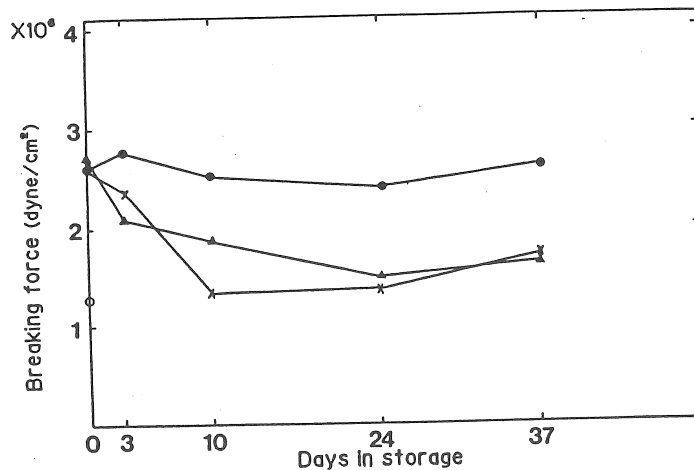


Fig. 6 Changes in breaking force of boiled minced fish balls after storage of minced fish meat in freezer  
The symbols were the same as those in Fig.



だんごの破断強度は貯蔵10後までに顕著に減少し、新鮮魚肉だんごの値の50~60%の値に下がり、以後ほぼ一定の値を示した(Fig. 6)。

以上の結果から、魚肉すり身を食塩無添加で貯蔵すると魚肉だんごの物性が低下するが、食塩添加して貯蔵すると物性の低下を抑制できることが明らかになった。

### 3. 魚肉だんごの食味特性に及ぼすすり身貯蔵の影響

鮮魚肉で作った魚肉だんごも、食塩を添加しないとすべての官能検査項目、かたさ(hardness)、歯ごたえ(registance to the teeth)、弾力(elasticity)、粘り(stickiness)、旨味(taste)、きめ(texture)、総合評価(total evaluation)において有意に劣る評価となった( $p < 0.01$ )。そこで、貯蔵すり身で魚肉だんごを作る場合には、食塩無添加で貯蔵したすり身に、だんごを作る直前に食塩を添加して、1~2分間すり加熱して魚肉だんごを作った。無添加すり身とソルビトール添加すり身で冷蔵して魚肉だんごを作ると、貯蔵期間が長くなるにつれて、7つの評価項目とも低い値になった。冷蔵4日後には、かたさ、歯ごたえ、弾力、きめの項目で、食塩添加すり身で貯蔵したものより、

かなり劣る結果となった( $p < 0.01$ )。食塩添加すり身を冷蔵した場合は、無添加すり身に比べ全ての項目でよい評価であった。特に、かたさ、歯ごたえ、弾力の項目は鮮魚肉で作った魚肉だんごに比べて、全く評価が落ちなかった。それに対し、旨味、きめ、総合評価の値は、冷蔵期間が長くなるにつれて低下したが、食塩添加すり身で貯蔵した方が、貯蔵7、10日後にはきめ、総合評価で有意に( $p < 0.01$ )、7日後に旨味で有意に( $p < 0.05$ )よいと評価された(Fig. 7)。

したがって、官能評価の面からも、すり身に食塩を添加して冷蔵すると品質の劣

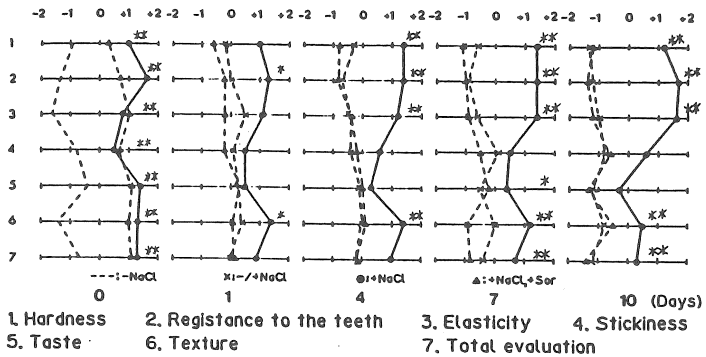


Fig. 7 Changes in sensory evaluation of boiled minced fish balls after storage of minced fish meat in refrigerator  
\*, \*\*: Significant by two dimensional analysis of variance,  $P < 0.05$  and  $P < 0.01$ , respectively.

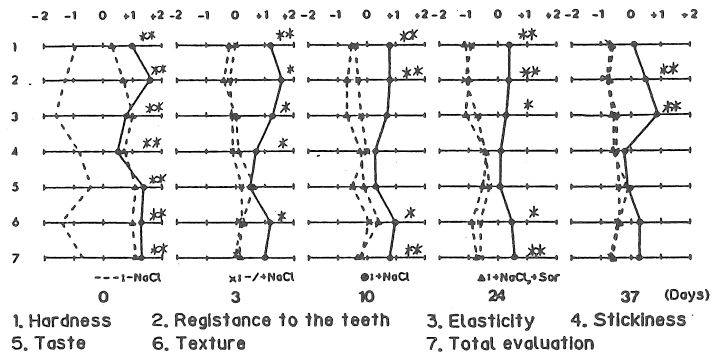


Fig. 8 Changes in sensory evaluation of boiled minced fish balls after storage of minced fish meat in freezer

制されることが示された。

すり身を冷凍貯蔵すると魚肉だんごの食味特性は少しづつ劣化したが、37日間貯蔵してもわずかに劣る程度であった。食塩添加すり身では、24日間貯蔵後も、すべての官能検査項目で普通よりよいと評価されており、食塩無添加すり身の評価(やや劣る)より良かった。中でも、かたさ、歯ごたえ、総合評価では1%の危険率で、弾力、きめでは5%の危険率で有意に食塩添加すり身がよいと評価された。37日後でも、歯ごたえ、弾力は1%の危険率で食塩添加すり身が良いと評価された。旨味に関しては、冷凍貯蔵期間中どの時点でも食塩添加すり身と無添加すり身の間に有意差は認められなかったが、評点では、食塩添加すり身の方が若干高い評価であった。食塩添加すり身で貯蔵すると、IMPがHxRに分解し、その蓄積がみられたことをすでに述べたが、上記の結果はIMPがHxRに変換しても、官能検査の旨味の項目にほとんど影響しないことを示唆した。また、この結果はパネルらが標準のHxR溶液を口に含んでも不快感を感じなかったことと矛盾しなかった。

#### 今後の課題

キス魚肉すり身に食塩を添加して貯蔵すると、HxRからHxへの交換が抑制されることがわかった。この現象は、キス肉に特異的な現象か、他の魚肉すり身でも共通にいえることなのかを明らかにするため、他の魚種を使ってすり身貯蔵に伴うヌクレオチド類の変化を調べ、食塩の添加効果を知る必要がある。

HxRからHxへの分解を触媒する酵素はプリンヌクレオチドホスホリラーゼ(EC 2.4.2.1)であるので、この酵素活性に対する食塩の影響を調べ、食塩が活性を阻害するのか、失活させるのかを明らかにし、そのメカニズムを解明する必要がある。

#### 引用文献

- 1、大羽和子、中垣孝子、早川裕美子、石田亜里、小野真知子：名古屋女子大学紀要、33、47～54(1987)
- 2、野口 敏：「食品タンパク質の科学 -化学性質と食品特性-」(山内文男編著) p195～208 (1984)
- 3、J. W. Park, T. C. Lanier, and D. P. Green: J. Food Sci., 53, 1～3 (1988)
- 4、M. Murata, and M. Sakaguchi: J. Food Sci., 51, 321～326 (1986)
- 5、富岡和子、遠藤金次：日水誌、50、889～892 (1984)

Suppressive effect of sodium chloride on the deterioration of  
minced fish meat during storage

Kazuko Ôba and Takako Nakagaki

(Faculty of Home Economics, Nagoya Women's University)

summary

Content of total nucleotide such as ATP, ADP, AMP and IMP of fresh meat of *Silago japonica* was 7.9  $\mu\text{mol/g}$  and IMP accounted for more than 90% of the total nucleotide. Content of inosine (HxR) and hypoxanthine (Hx) of the fresh meat was low, 1.4  $\mu\text{mol/g}$ . During storage of minced fish meat without NaCl in refrigerator (+5°C), content of the nucleotides decreased and those of HxR and Hx increased, after 13-day storage Hx accounted for 90% of the total nucleotide and related compounds. When minced fish meat with NaCl was stored in the same condition, formation of Hx was suppressed that is, after 13-day storage Hx accounted for 40%. In the case of frozen storage of minced fish meat, formation of Hx was also suppressed by adding NaCl before storage, although formation of HxR was accelerated. Breaking force of boiled minced meat ball made from storage minced fish meat was decreased by 50 - 60% of that made from fresh fish meat. The decrease of breaking force during storage was suppressed by adding NaCl to the fresh minced meat before storage. Sensory evaluation of the boiled minced meat ball was decreased during storage in both refrigerator and freezer. The decrease was suppressed by adding NaCl before storage.