

酸化剤, SH試薬のかまぼこの“あし” 形成能に与える影響*

田端 義明・野崎 征宜・金津 良一

Effects of Oxidizing Agents and SH Reagents on the “Ashi” of Kamaboko

Yoshiaki TABATA, Yukinori NOZAKI, and Ryoichi KANAZU

By preparing Kamaboko from frozen brayed fish meat under various conditions, and estimating the breaking strength (C.V.) and SH contents of Kamaboko at the “suwari” stage (after heating at 40°C) and the “josha” stage (after steam heating) as well as the total activities and ATP sensitivities of actomyosin in the frozen brayed fish meat, we investigated the relation between “ashi” and SS linkage in Kamaboko. The results are as follows:

1) In Kamaboko prepared under ordinary conditions, the SH content scarcely decreased at the “suwari” stage but decreased to a certain extent at the “josha” stage.

2) In Kamaboko prepared under reduced pressure, SH content scarcely decreased at the “josha” stage as well as at the “suwari” stage. The “ashi” of Kamaboko prepared under reduced pressure was higher than that of Kamaboko prepared under ordinary pressure.

3) In Kamaboko prepared from C-grade frozen brayed fish meat adding potassium bromate (KBrO_3), the SH content apparently decreased both at the “suwari” and “josha” stages. “Ashi” of the Kamaboko prepared by adding KBrO_3 was higher than that of Kamaboko without KBrO_3 .

4) When iodoacetic acid (IA), iodoacetamide (IAA), N-ethylmaleimide (NEM) or p-chloromercuribenzoic acid (PCMB) was added to the frozen brayed fish meat, the total activities of Ca^{2+} -ATPase and ATP sensitivities of actomyosin in the meat increased considerably but not when IA was added.

When IA or IAA was added, the “ashi” greatly decreased and ordinary Kamaboko could not be produced. With NEM or PCMB, the “ashi” also decreased but ordinary Kamaboko could be produced.

かまぼこの“あし”が生じる要因として、すり身タンパク質の水素結合や疎水結合を支持するもの(1, 2)と、SS結合を支持するもの(3, 4)とがあって、いずれが重要な役割を果しているかについては、なお結論を得るに至っていない。

著者らは、かまぼこに“あし”が生じる要因としてのSS結合の役割を確める目的で、すり身に酸化剤やSH試薬を添加してかまぼこを試製し、これらの試薬

がかまぼこの“あし”に与える影響について試験した。その結果、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

材料 市販冷凍すり身(スケソウダラ)のSA級およびC級と、自製したエソ冷凍すり身を供試した。エソ冷凍すり身は、長崎市茂木漁業協同組合から入手し

*この報告の一部は、昭和50年2月の日本水産学会九州支部大会、ならびに昭和50年10月の日本水産学会秋季大会(長崎)で講演した。

たホンワニエソ *Saurida wanieso* を，常法通りに調理，採肉，水晒し（約5倍量の氷水で5回）後，脱水しひき肉とした。ひき肉 200g にD-ソルビット（和光純薬製，試薬一級）を5%およびポリリン酸ナトリウム（和光純薬製，食品添加物用）を0.2%添加し，さらに，種々の試薬を含水率調整用の蒸留水に溶解して添加，約5℃の低温室で小型攪拌らい潰機（石川式）で約10分間らい潰してすり身とし，-20℃に凍結貯蔵した。

なお，試薬は次のものを使用した。臭素酸カリウム (KBrO_3)，SH試薬としてヨード酢酸 (IA)，ヨードアセトアミド (IAA)，N-エチルマレイミド (NEM) およびp-クロル安息香酸第二水銀 (PCMB) で，いずれも試薬特級を用いた（和光純薬製）。

かまぼこの調製法 基本的には前報(5)に準じて調製した。ただし，含水率は，市販の冷凍すり身を用いた場合は79%，エン冷凍すり身を用いた場合は83%となるように蒸留水を用いて調整した。

測定方法 総SHの測定は，前報(6)と同様にSEDLAKら(7)の方法に従って行なった。

ただし，かまぼこは不溶性であるため，溶液中で試薬と十分接触しないので，試料に約10%の珪藻土を加えて十分磨砕後，蒸留水を用いて定容の分散液として分析に用いた。なお，試料調製等においては，特に窒素ガス中での処理は行わなかった。

アクトミオシン濃度， Ca^{2+} -ATPase 比活性，ATP感度，カードメータによるかまぼこの破壊強度 (C. V.)，ゼリー強度 (J. S.)等はすべて前報(8)と同様の方法で測定した。

結果および考察

蒸煮による総SHの減少 SA級の冷凍すり身を塩すり後，坐りを5℃で3，6，9，23，28および32時間行い，それぞれの坐り時間に応じてかまぼこを試製

した。坐りおよび蒸煮後におけるSHおよびC. V. を測定した結果を Table 1. に示す。

Table 1. Changes of total SH and C. V. at the processing of Kamaboko.

Samples	Total-SH (mmole/100g)	C. V. $\times 10^{-1}$ (g/cm ³)
"Shiozuri" meat	1.306 \pm 0.014	—
3 hrs	1.009 \pm 0.035	22
6 "	1.241 \pm 0.024	27
Set meat (at 5℃)	1.341 \pm 0.016	38
23 "	1.186 \pm 0.008	54
28 "	1.285 \pm 0.035	64
32 "	1.254 \pm 0.031	70
3 "	0.992 \pm 0.024	337
6 "	0.948 \pm 0.008	395
9 "	1.200 \pm 0.016	475
Kamaboko	0.951 \pm 0.012	548
28 "	1.144 \pm 0.008	513
32 "	1.031 \pm 0.008	519

* : Setting time.

C. V. : Breaking strength by curd meter.

総SHは，塩すりと坐り後との間にはあまり差がなかったが，坐りから蒸煮後にかけては明らかに減少していた。

坐りは，5℃のような低温では弱く，このことは40℃の場合 (Table 2) と比較すれば一層明らかである。また，坐りは時間の経過とともに進行し，その坐り時間に応じて蒸煮後のかまぼこの「あし」が強くなる傾向が認められた。

真空らい潰の総SHに対する影響 SA級冷凍すり身を真空らい潰機で塩すり後，缶に詰めて真空巻縮を行い，40℃で2および4時間坐らせてかまぼこを試製した。また，同一すり身で常法通り試製したかまぼこを対照とした。兩者について，坐りおよび蒸煮後における総SHおよびC. V. を比較した。

Table 2. に示すように，真空らい潰の場合は，坐りから蒸煮にかけて減少する総SHが，常法の場合に

Table 2. Effects of vacuum grinding on the total SH and C. V.

Samples	Vacuum grinding**		Ordinary grinding	
	Total-SH (mmole/100g)	C. V. $\times 10^{-1}$ (g/cm ³)	Total-SH (mmole/100g)	C. V. $\times 10^{-1}$ (g/cm ³)
"Shiozuri" meat	1.207 \pm 0.022	—	1.125 \pm 0.022	—
Set meat (at 40℃)	1.294 \pm 0.018	602	1.177 \pm 0.022	599
4 "	1.139 \pm 0.035	529	1.169 \pm 0.018	446
2 "	1.110 \pm 0.009	847	0.953 \pm 0.013	615
Kamaboko	1.145 \pm 0.022	1273	0.960 \pm 0.018	599

** : Setting and steam heating of meat were all conducted under reduced pressure.

Other description and symbol are identical with those in Table 1.

比べてわずかであった。また、C. V. は、坐りおよび蒸煮後のいずれについても、真空らい漬によるものが常法通りのものよりもはるかに大きかった。

酸化剤の総SHに対する影響 C級冷凍すり身に KBrO_3 を添加し、常法通り調製したすり身を 40°C で2時間坐らせてかまぼこを試製し、坐りおよび蒸煮後の

総SH およびC. V. を測定した。 KBrO_3 無添加のものを対照とした。

Table 3. に示すように、総SHは、 KBrO_3 を添加したものが無添加のものに比べて、塩ずりから坐り、および坐りから蒸煮の間に、いずれも著しく減少した。

Table 3. Effects of the addition of potassium bromate on the total SH and C. V. .

Sample	Addition (170mg /kg meat)		Non-addition	
	Total-SH (mmole /100g)	C. V. $\times 10^{-1}$ (g /cm ³)	Total-SH (mmole /100g)	C. V. $\times 10^{-1}$ (g /cm ³)
“Shiozuri” meat	1.089 \pm 0.013	—	0.859 \pm 0.001	—
Set meat 2 hrs (at 40°C)	0.564 \pm 0.004	283	0.865 \pm 0.035	162
Kamaboko	0.097 \pm 0.003	293	0.771 \pm 0.009	175

C. V. は、C級すり身であるので著しく小さく、また、坐りおよび蒸煮後のいずれにおいても KBrO_3 添加のものが、無添加のものより大きかった。C級すり身においては、 KBrO_3 添加による“あし”の増強が一応考えられる。

以上の実験のほか、多くの KBrO_3 添加試験によって、一般に、SA級冷凍すり身のように優秀な原料では、 KBrO_3 添加がかえって“あし”形成を阻害することを、C. V. の測定結果から認められた。他方、C級すり身では、 KBrO_3 がC. V. を増加させたが、その“あし”は、岡田ら(9)の報告にも示されているようにかなり異質なことが認められた。

以上の実験結果から、総SHの減少は、塩ずりから坐りにかけては少ないと判断され、丹羽ら(1)の報告と同様である。坐りから蒸煮にかけては、一般に総SHの減少が認められた。しかし、真空らい漬を行い、坐りおよび蒸煮を酸素の少ない状態で行えば総SHの減少は少なかった。この点は、HAMM (11)が牛のミオフィブリルを窒素ガス中で加熱した場合と同様である。これに対して、 KBrO_3 を添加すれば、蒸煮ではもちろん坐りにおいても、総SHの減少が明らかに認められた。

次に、かまぼこの“あし”についてみると、真空らい漬処理で得たかまぼこの“あし”が、通常通りに処理して得たものよりも強かった。しかし、酸化剤の、“あし”に与える影響は、すり身の品質によっては必ずしも効果的とは認められなかった。したがって、総SHの減少が、かまぼこの“あし”の増強と直接には関連性がないことは明らかである。

牛肉のミオフィブリルを加熱した場合、 70°C 付近からSHが酸化されてSS結合を生じ、 80°C 付近から硫化水素が発生し、 90°C をかなり越えてから顕著な発生

がみられるという(11)。したがって、 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ で30分間程度の蒸煮で調製されるかまぼこでは、岡田ら(9)が、総SHの減少量をもってSS結合の生成量としているが、その間に大差はないものと思う。

以上のことから、かまぼこにおいては、蒸煮中に、SHがSS結合をしたとしても、一般に、その増加量はわずかであって、また、SS結合が増加したとしても、“あし”の強さは関連性が非常に少ないと考えられる。なお、BUTTKUS(4)は、分子内SS結合の分子間結合への組み替えを報告しているが、このような現象がおきて“あし”を生じるとしても、SS結合量には変化をきたさない。また、牛のミオフィブリルには、かなり多くのSS結合がはじめから含まれている(11)ので、“組み替え”については別に検討する必要がある。

SH試薬のかまぼこの“あし”に対する影響

すり身タンパク質中のSHと反応させ、アクトミオシンの生化学的性質、および“あし”に対する影響をみるため、各種のSH試薬を添加した冷凍すり身をつくり、すり身中のアクトミオシン濃度、 Ca^{2+} -ATPase比活性およびATP感度、ならびに、これらすり身で調製したかまぼこのC. V. およびJ. S. を測定、比較検討した。

Table 4. に示すように、IAおよびIAAを添加した場合には、かまぼこの“あし”が極端に低下して正常なかまぼこを得られなかった。これに対して、NEMおよびPCMBを添加した場合には、“あし”は低下しても、なお市販の中級品以上のかまぼこであった。

IAA、NEMおよびPCMBを添加したエソ冷凍すり身から得たアクトミオシンは、全活性およびATP感度が、ほぼすべて無添加の対照より高かった。

SH試薬をアクトミオシンに添加すれば、少量のあ

Table 4. Effects of the inclusion of SH reagents on the biochemical properties of frozen brayed lizard fish meat, and the physical properties of Kamaboko prepared from the same treated meat.

SH reagents	Kamaboko			Fish meat			
	pH	C. V. $\times 10^{-1}$ (g/cm ³)	J. S. (g)	Actomyosin protein (mg/4g)	Ca ²⁺ -ATPase		
0.1 mmole /200g meat					Specific activity (μ mole Pi/ min/mg)	Total activity (μ mole Pi/ min/4g)	ATP sensitiv- ity (%)
IA	7.00	213	160	231.5	0.147	34.0	65.8
None	7.03	1859	725	242.5	0.164	39.8	99.9
IA	7.45	105	104	239.7	0.088	21.1	82.7
None	7.45	274	260	289.6	0.128	37.1	33.8
IAA	7.00	228	183	325.1	0.310	100.8	99.4
None	7.05	1851	706	234.4	0.216	50.6	55.1
IAA	6.98	377	210	315.5	0.199	62.8	76.9
None	6.98	2355	619	339.2	0.163	55.3	96.8
IAA	7.40	220	206	237.7	0.172	40.9	51.5
None	7.35	590	416	165.2	0.162	26.8	37.1
NEM	6.95	1543	597	302.8	0.142	43.0	90.2
None	6.95	1953	633	249.4	0.125	31.2	71.8
PCMB	7.00	1141	575	303.4	0.172	52.2	84.2
None	7.00	2293	640	268.3	0.154	41.3	66.3

IA: Iodoacetic acid. IAA: Iodoacetamide. NEM: N-ethylmaleimide. PCMB: p-chloromercuribenzoic acid.

いでは、Ca²⁺-ATPase 活性が高まり、さらに添加量を増せば逆に低下する(12)。また、SHは、ATPase 活性を高める段階で反応する（反応速度の速い）SH グループと、活性を低下させる段階で反応する（反応速度の遅い）SH グループとに区別されている。このような性質は、IAA、NEMおよびPCMBについてそれぞれ示されている(13, 14, 15)ので、アクトミオシンのCa²⁺-ATPase 全活性測定における再現性が十分でない(8, 16, 17)としても、ここに示した結果は少なくとも定性的には事実と考える。なお、IA 添加の場合には、IAAとは異なる結果を得たが、おそらく反応性の違い(18)によると思われるが、なお検討を要する。

IAA、NEMおよびPCMBのいずれを添加した場合もATPase 活性が高くなっているの、これらの試薬は、反応速度の速い同一グループのSHに結合していること(19)が、普通には考えられる。IAAの場合に“あし”が極端に低下し、全然かまぼこにならないのに対して、NEMおよびPCMBの場合に“あし”は低下しても、なお市販の中級品以上のかまぼこが得られた。それ故、“あし”の低下は、これらの反応速度の速いSHグループがマスクされて、SS結合の、“組み替え”等が行われなくなるためと考えることは困難である。これについては、他の実験による検討が必要である。

また、反応速度の遅いSHグループも、蒸煮時にSS結合への“組み替え”に加わることも考えられるので、

SS結合と“あし”との関係を明らかにすることは、現段階では困難である。

最近、坐りにおいて結合水が増加すること(20)、あるいは、“あし”の強いかまぼこほど結合水が多いこと(21)が発表された。また、SHの酸化が起りにくい坐りにおけるゲルが、蒸煮後のゲルとあまり異ならないことも経験的には認められている。したがって、現状ではかまぼこの“あし”を生ずる要因としては、水素結合や疎水結合が妥当であると思う。

要 約

冷凍すり身を用いてかまぼこを試製し、かまぼこの破壊強度(C.V.)、坐りや蒸煮過程後の総SH、あるいは、すり身中のアクトミオシンのCa²⁺-ATPase 全活性およびATP感度等を測定して、かまぼこの、“あし”とSS結合との関連性を検討し、次の結果を得た。

1) 通常の方法でかまぼこを調製した場合には、SH量は、坐りの過程ではほとんど変化しなかったが、蒸煮過程では減少した。

2) 真空らい漬後、坐りおよび蒸煮をすべて減圧のもとで行った場合には、蒸煮過程における総SHの減少はわずかで、しかも通常の方法で調製したかまぼこよりも、“あし”の強いものが得られた。

3) C級冷凍すり身に臭素酸カリウムを添加して調製したかまぼこは、総SHの量が、坐りおよび蒸煮過

程の両者とも明らかに減少した。臭素酸カリウムを添加したかまぼこの“あし”は無添加のものよりも強かった。

4) ヨード酢酸, ヨードアセトアミド, N-エチルマレイミド, および, p- クロル安息香酸第二水銀を添加して, それぞれの冷凍すり身を作り実験した結果, ヨード酢酸を除き他はいずれも, アクトミオシンのCa²⁺-ATPase の全活性およびATP感度がともに上昇した。

ヨード酢酸およびヨードアセトアミドを添加して調製したかまぼこの“あし”は著しく低下して正常なかまぼこことはならなかった。N-エチルマレイミドおよびp- クロル安息香酸第二水銀を添加した場合も“あし”はやはり低下するが, 市販の中級品以上のかまぼこが得られた。

この実験は昭和48年から50年にかけて行ったものであり, 当時の教室員に協力を頂いた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 丹羽栄二・三宅正人 (1971) . 日水誌, **37**, 884—889.
- 2) 高木一郎 (1973) . 昭和48年度日本水産学会春季大会, 口頭発表.
- 3) 伊藤慶明・吉中禮二・池田静徳 (1973) . 昭和48年度日本水産学会秋季大会, 口頭発表.
- 4) BUTTKUS, H. (1974) . *J. Food Sci.*, **39**, 484—489.
- 5) 田端義明・金津良一 (1974) . 本誌, **38**, 121—127.
- 6) 金津良一・大橋英敏・田端義明 (1973) . 本誌, **36**, 53—59.
- 7) SEDLAK, J. and LINDSAY, R. H. (1968) . *Anal. Biochem.*, **25**, 192—205.
- 8) 田端義明・野崎征宜・金津良一 (1975) . 本誌, **39**, 7—11.
- 9) 岡田 稔・中山正夫 (1961) . 日水誌, **27**, 203—208.
- 10) YOSHINAKA, R., SHIRAIISHI, M. and IKEDA, S. (1972) . *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **38**, 511—515.
- 11) HAMM, R. and HOFFMAN, K. (1965) . *Nature*, **207**, 1269—1271.
- 12) YOUNG, M. (1963) . *Ann. Rev. Biochem.*, **38**, 933—934.
- 13) QUINLIVA, J., McCONNEL, H. M., STOWRING, L., COOKE, R. and MORALES, M. F. (1969) . *Biochemistry*, **8**, 3644—3647.
- 14) BĀRĀNY, M. and BĀRĀNY, K. (1959) . *Biochim. Biophys. Acta*, **35**, 293—309.
- 15) 高士令二 (1973) . 日水誌, **39**, 197—205.
- 16) 田端義明・野崎征宜・金津良一 (1975) . 本誌, **39**, 13—16.
- 17) ———— . ———— . ———— (1975) . 同誌, **40**, 29—34.
- 18) JOCELYN, P. C. (1972) . *Biochemistry of the SH group*, Academic Press, N. Y. 64.
- 19) TAYLOR, E. W. (1972) . *Ann. Rev. Biochem.*, **47**, 597—598.
- 20) 鈴木たね子 (1973) . 食品の水, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 25—37.
- 21) 高木一郎 (1973) . 食品の水, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 95—100.