



Title	魚類燻製品製造に関する研究：第5報 製造過程中における結合水量の変化
Author(s)	秋場, 稔; Akiba, Minoru; 元広, 輝重 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 17(4), 234-240
Issue Date	1967-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23294
Type	departmental bulletin paper
File Information	17(4)_P234-240.pdf



魚類燻製品製造に関する研究

第5報 製造過程中における結合水量の変化

秋場 稔・元広輝重・工藤駿一

Studies on Smoked Fish Products

V. Change in the amount of bound water in fish muscle during smoking

Minoru AKIBA*, Terushige MOTOHIRO*, and Shunichi KUDO**

Abstract

Change in the amount of bound water in Akta mackerel flesh during smoking was estimated. The results are as follows:

- 1) The absolute amount of bound water decreased during salting before smoking.
- 2) The amount of bound water also decreased with the reabsorbing of water in the desalting stage.
- 3) The amount of bound water decreased continuously during the smoking process. The reason for this is considered to be a decrease in the capacity for holding-water in the fish muscle protein because the decomposition of muscle tissue.

結 言

魚類燻製品製造中の主要な変化として、燻乾中における水分の減少があげられる。魚肉内の全水分 (Total water) を自由水 (Free water) と結合水 (Bound water) とに分けて考える時、このうち結合水は魚肉蛋白質並びに共存塩類との水和性に密接な関係を有している¹⁾。

前報^{2),3)}において魚肉燻乾中に肉蛋白質の一部が分解され旨味生成の一要因となることをみだが、このような魚肉蛋白質の分解が惹起されるときに結合水量が減少することについては、すでに秋場は魚肉の鮮度低下過程にもみとめており、なおそのほかに魚肉の乾燥素干および塩蔵時の脱水作用に伴って結合水量が減少することもみとめている^{4),5)}。

魚類燻製品の製造工程は、原料の塩漬、塩抜、(風乾)および燻乾の各工程に区別されるが、今回これら各工程中に自由水および結合水量が如何に変化するかを検討したので以下に報告する。

実 験 の 部

1. 供試料および実験方法

試料として新鮮ホッケ・フィレーを用い、塩漬法は塩水漬 (Bé 20 食塩水使用) および撒塩漬 (魚肉重量に対し 20% および 25% 施塩) の 2 法とし、塩抜は流水中で適当時間 (12 時間) 行ない、燻乾

* 北海道大学水産学部水産食品学科食品製造学教室

** 小樽水産高等学校教諭

は冷燻法に準じて 20~28°C, 湿度 70~75% で夜間のみ火入れを行ない昼間は風乾に付して 14 日間で製了した。

各処理工程中に適時試料肉（背部）を採り、水分および食塩の定量を行なった。このうち全水分量（R.T）は常法の 95~100°C 水浴乾燥法で行ない、そのうちの結合水量（R.B）は大八木による塩化コバルト法^{4),6)}により行なった。自由水分量（R.F）は全水分と結合水分との差（R.F=R.T-R.B）より算出した。塩化コバルト法では 10% 塩化コバルト溶液に試料肉片（1×1×0.1 cm³）を約 24 時間浸漬し、紅色に染色された試料片の 20~30°C の低温乾燥時の青変点における水分量を測定し、これを結合水量として表わした（これは秋場⁴⁾の云う最大結合水量に相当する）。食塩量は 0.5 g の肉片について Rusznyak⁷⁾ の過マンガン酸カリ消化法により定量した。なお燻乾中の魚肉については、前記塩化コバルト法による結合水の定量のほかに、蒸気圧法^{5),8)}をも併用し、11~13°C における純水（蒸留水）の蒸気圧（p₀）と同温度における試料中の水の蒸気圧（p）との圧力差をオイルマンメーターにより測定し、同一試料肉片について逐次真空乾燥を行ない脱水した場合の各水分量と関係蒸気圧（p/p₀）との関係を検討した。

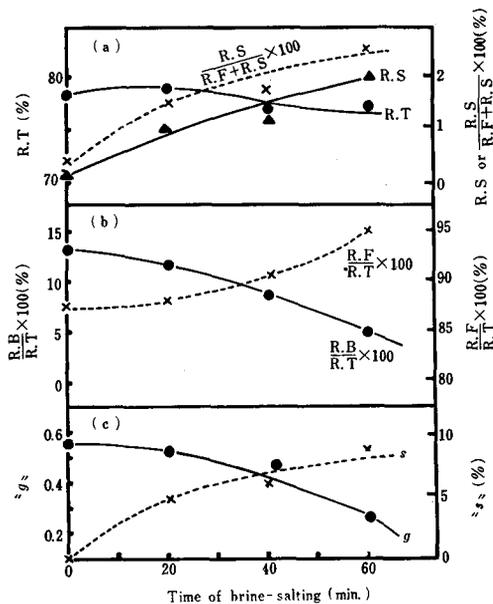


Fig. 1. Change in the amount of bound water during brine-salting

- R.T: Total water content in raw material.
 R.F: Free water content in raw material.
 R.B: Bound water content in raw material.
 R.S: NaCl content in raw material.
 g : Gm of bound water per gm of dried matter.
 s : NaCl content per dried matter.
 (Same as in Figs. 1~4)

に対し、自由水の割合 $\left(\frac{R.F}{R.T} \times 100\right)$ は 87.3→95.3% の範囲で増大する。一方、食塩量は時間の経過と共に増加することは勿論であり、この食塩量を原物中（Fig. 1-a の R.S 曲線で 0.16→1.97%

2. 実験結果および考察

(1) 塩蔵中の結合水量の変化

Fig. 1 にホッケ肉フィレーを Bé 10° の食塩水に 60 分間浸漬処理した場合の結果を示す。

Fig. 1-a よりみるに全水分量（R.T）は塩漬 20 分以降より漸減するが、当初の 78.4% より 77.4% までの範囲に止まり後記の撒塩漬の場合に比し脱水程度ははるかに小さい。本塩漬は温燻品製造の場合に適度の塩味と保水性を付与するために行なうものであり、冷燻品の場合のように脱水効果を高めて肉質の硬化を計ることを目的とするわけではないので、その塩漬時間も長くても数時間程度とされるのが普通である。したがって、この程度の塩漬では全水分の減少は上記のごく僅かである。しかし、この間において乾物 1 g 当りの結合水量“g”は Fig. 1-c にみられるように、明らかに時間の経過につれて乾物 1 g 当り 0.56→0.16 g の範囲で減少する。その結果として Fig. 1-b に示すように全水分中の結合水量の割合 $\left(\frac{R.B}{R.T} \times 100\right)$ は経時的に 12.7→4.7% の範囲で減少するの

の範囲), および乾物に対する百分率 (Fig. 1-c の s 曲線で 0.71→8.72% の範囲) あるいは自由水中の食塩濃度 (Fig. 1-a の $\frac{R.S}{R.F+R.S} \times 100$ の曲線で 0.23~2.6% の範囲) で表わして検討しても何れも同じ傾向にある。(この場合魚肉中の自由水は滲透した食塩の溶媒となり得るが結合水は溶媒作用を示さないものと仮定している)。

すなわち, 本試験の結果では塩水漬による場合, 自由水の脱水に先立ち結合水絶対量“ g ”の減少が認められた。しかし, 一方において塩漬中における可溶性成分の溶出による乾物量の損失も当然随伴されようから, 上記の結果はこのような乾物量の損失よりも結合水の減少程度が上回ることに由来するものとも考えられる。

次に Fig. 2 には撒塩漬の場合についての結果を示す。図中 I の各曲線はフィレー重量に対し 25% 量の食塩を用いて, また II の各曲線は 20% 用塩で撒塩漬とした場合の結果である。

I の撒塩漬 (25% 用塩) の結果よりみるに, 全水分量 (R.T) が減少 (77.9→48.2%, 5 日間) するにつれて一方では食塩滲透量が増加 (原物中 R.S 値では 0.2→8% 程度まで, また乾物に対する s 値では 0.8→20%, あるいはまた自由水中の濃度 $\frac{R.S}{R.F+R.S}$ 値としては 0.3→15.3% の範囲まで) する。しかし, この間において, 全水分中の自由水の割合 ($\frac{R.F}{R.T}$) は漸減 (90.9→79.5%) し, 相反的に結合水の割合 ($\frac{R.B}{R.T}$) は漸増 (9.1→20.5%) し, 結果として乾物 1g 当りの結合水量 (“ g ”) は 0.32→0.19g の範囲で減少している。

次に各 II 曲線 (20% 用塩) の場合においても, 全水分の減少 (R.T, 70.3→41.6%, 6日目), これに対する食塩滲透量の増加 (それぞれ原物中の値として 0.12→6.19%, 乾物に対する値として 0.4→10.6%, また自由水中の濃度として 0.2→23.2%), および全水分中の自由水の減少 (93.2→49.3%) 並びに結合水の相対的増加 (6.8→50.7%) などについては全く I の場合と同じである。

なお, I 試験と II 試験にあって, 供試ホッケが同一群でなかったことより, 当初の全水分量に差異があり (前者では 77.9%, 後者では 70.3%), これら両者間の適正な比較は困難であるが, 傾向として用塩量の多い I 試験のものでは II 試験のものに比較して結合水絶対量 (“ g ”) の含量が低く, そのため全水分中の結合水の割合 ($\frac{R.B}{R.T}$) も小さく相反的に自由水の割合 ($\frac{R.F}{R.T}$) が大きくなっていることが認められる。

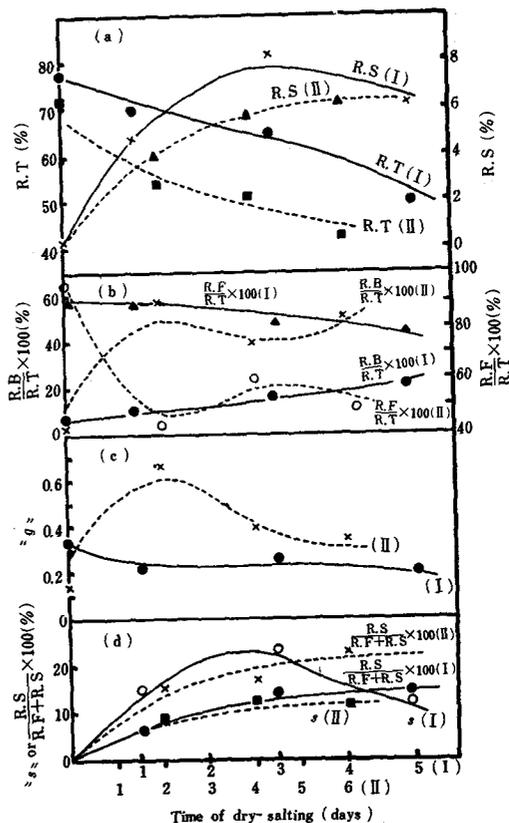


Fig. 2. Change in the amount of bound water during dry-salting

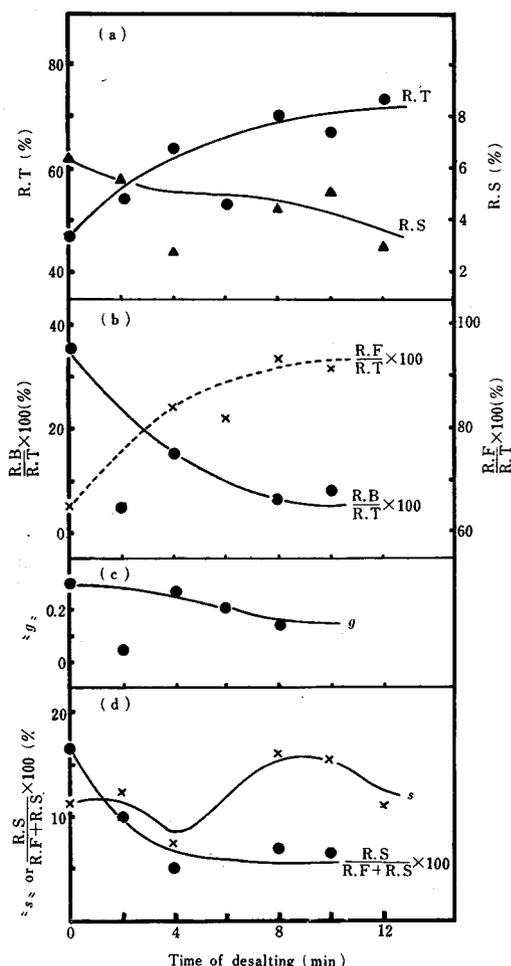


Fig. 3. Change in the amount of bound water during desalting

る。しかし、乾物 1g 当りの結合水量 (“g”) は当初 0.29g より 0.17g まで漸減を示す。また自由水中の食塩濃度 ($\frac{R.S}{R.F+R.S}$) は 16.8→6.4% にわたり明らかに減少するが乾物に対する食塩量 (S) は (やや変動がみられるが) おおよそ 10~15% の範囲で増減し、試料の個体差を考慮すると余り変化がないようにみうけられる。したがって、もし乾物量に対する食塩量が塩抜中に変化しないものとするれば食塩の魚肉外への拡散と同時に、魚肉中よりも他の可溶性成分の滲出をみ乾物量の損失の起ることが考えられ、それにも拘わらず前記したような結合水絶対量 (“g”) の減少がみられることは塩抜中の結合水の減少程度が乾物量の損失程度より上回ることを示すものと思われ、この点前記塩水漬の場合と同様と考えられる。

なお本試験の結果においてみとめられた全水分中の自由水 (の増加) および結合水 (の減少) の挙動は前記の Fig. 1 の軽度の塩水漬の場合と全く同様である。先の塩水漬の場合に、さらに食塩水濃

以上のように撒塩漬の場合には食塩による脱水作用に関し、全水分中の自由水の減少が支配的に行なわれるのに対して、前記塩水漬 (温燻製造時の短時間内浸漬) では結合水の減少が主であり、この点相反的な関係にあることが注目される。

なお、I 試験よりも用塩量の少ない II 試験の結果において、塩蔵当初に一時的ではあるが結合水絶対量の増加現象がみられるが、このような現象は同じホッケ肉についてすでに秋場⁵⁾ によってもみとめられており、また、塩類共存下の結合水の挙動に関連して、大本ら⁹⁾ および大島¹⁰⁾ によってもみとめられている。これは、魚肉中へ滲透した食塩がある適当濃度に達したときに Na^+ と Cl^- の各イオンの水和作用とも関連し、見掛上結合水の増加を来たすものと考えられている。

(2) 塩抜中の結合水量の変化

前記 1 の撒塩漬法により処理した塩蔵ホッケ肉フィレーを流水中で約 12 時間塩抜きし、その間における水分および食塩量を検討した結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 にみるように、原物中の全水分量 (R.T) は当初 46.2% より 74% にまで増加し、著名な吸水現象が示され、一方、食塩量 (R.S) は 6.2% より 2.9% の範囲において減少する。この間全水分のうち自由水 ($\frac{R.F}{R.T}$) は 65.8→92.1% と増加し、相反的に結合水 ($\frac{R.B}{R.T}$) は 34.2→7.9% にまで減少してい

度を高め、かつ浸漬時間を延長せしめる場合には脱水効果も助長されるから、このような場合にはあるいは Fig. 2 の撒塩漬の結果と同様に自由水の脱水が先行するような水分挙動がみられるかも知れない。

(3) 燻乾中における結合水量の変化
前記塩抜後のホッケ・フィレーを風乾し、次いで燻室に収容して2週間にわたり燻煙処理した場合の結果は Fig. 4 に示すようである。

この結果より燻乾による全水分量の低下(風乾後の R.T が 73.1% より 25.3% まで減少)に伴い相反的に原物中の食塩量 (R.S が 3.9% より 8.0% まで) および自由水中の食塩濃度 $\left(\frac{R.S}{R.F+R.S}\right)$ が 5.3% より 27.0% まで) が増加するが、乾物に対する食塩量 (s) は (約 14→11% の範囲で変化し) あまり大きな変動がみられない。一方水分挙動については、当初、全水分中の自由水の割合 $\left(\frac{R.F}{R.T}\right)$ が減少するのに対し、結合水 $\left(\frac{R.B}{R.T}\right)$ が増加するが、燻乾後期 (1 週間以降) においてはやや自由水の増加に伴う結合水の減少過程が示される。しかし乾物 1g 当りの結合水量 (“g”) は 0.17g より 0.05g までの範囲で減少がみとめられる。

以上のように燻乾中の水分挙動に関しては前記 Fig. 3 にみた撒塩漬の場合と全く同様であり、ただ塩分挙動において前者では燻乾中その乾物に対する絶対量 (s) が殆んど変化しないのに対し、後者では増大する点を異にするのみである。

なお上記したように全水分中の自由水および結合水の含量変化において、燻乾後期に多少の自由水の増加をみたが、このような現象は、魚肉の鮮度低下に伴う肉蛋白の分解時にもみとめられること^{4), 5)}、肉蛋白の保水力の低下とも関連するものと思われる。このような観点から次に蒸気圧法により燻乾前 (風乾後) のホッケ肉および燻乾 5 日および 11 日目のホッケ肉についてこれらを真空脱水 (11~13°C) せしめた場合の各含水量 “g” (乾物 1g 当りの g 数) と関係蒸気圧 “p/p₀” との関係と比較検討し Fig. 5 に示す結果を得た。

この結果より燻乾日数の経過につれて該曲線は p/p₀ が 1 の方向 (左方) にずれることが明らかで、同一水分量 “g” で比較した場合、燻乾日数の大きいものほど p/p₀ の値が増大することが判る。純水と試料中の水の微分的分子自由エネルギー差 ($\Delta\bar{F}$) は蒸気圧法による場合には近似的に $-RT \ln p/p_0$ で表わされるから¹¹⁾、p/p₀ の値が大きくなると $\Delta\bar{F}$ 値は小となり純水の持つ自由エネルギーの値に近づくことになる。すなわち、上記の結果は燻乾中に漸次魚肉中の水の結合力が低下することを表わ

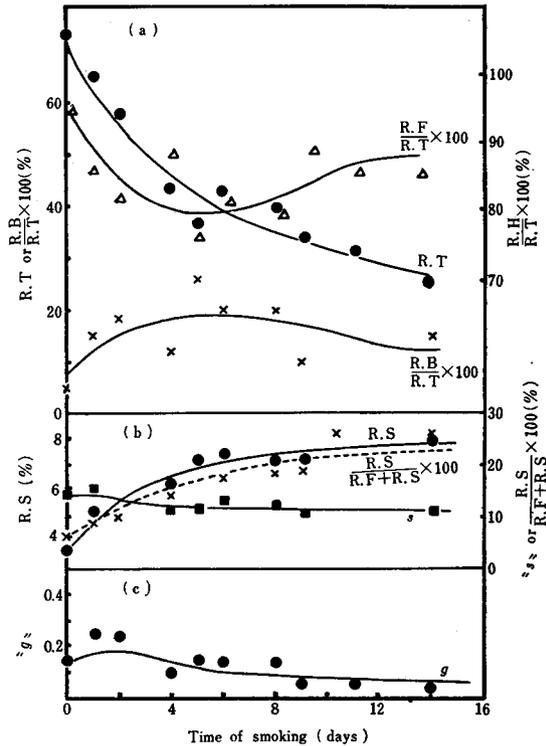


Fig. 4. Change in the amount of bound water during smoking

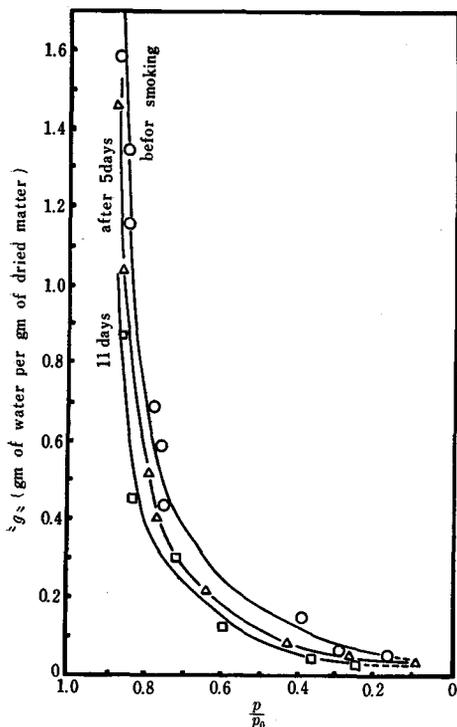


Fig. 5. Change of the water content, "g", —relative vapour pressure, "p/p₀", curves during smoking of the Atka mackerel meat

し、このような結果の一因として、前報²⁾でみた燻乾中における肉質の分解があげられよう。なお、秋場¹²⁾によれば p/p_0 が 0.7 以下の水は分子論的分野の結合水とみなされ、一応 0.7 の p/p_0 の点で各結合水量を比較すれば燻乾前のものでは "g" として 0.38, 燻乾 5 日目では 0.28, また 11 日目では 0.21 の値を示し、同一の結合力をもった水が、燻乾日数の増加につれて減少することが判る。(なお、含水量—関係蒸気圧曲線は供試料中の塩類含量の差によっても相違し、一般に塩分量が増加すれば p/p_0 が 0 の方向にずれるが、本試験の場合には乾物に対する食塩量は燻乾中ほぼ一定とみなされたから、このような塩分相違による曲線のずれは問題とされないものとする)。

要 約

魚類燻製品製造工程中の水分および食塩量の変化を検討し、主として結合水の挙動に関して論じた。

(1) 前処理としての塩漬中においては、結合水絶対量は減少した。しかし全水分中の自由水および結合水の分布挙動に関しては、温燻品製造時の軽度の塩水漬と冷燻品製造時の撒塩漬

とは相反的關係にあり、前者では結合水の減少(相対的に自由水の増大)がみられるのに対し、後者では結合水の増大(相対的に自由水の減少)がみとめられた。

(2) 塩蔵魚の塩抜工程においても結合水絶対量の減少をみたが、全水分中の自由水と結合水の挙動については前記の塩水漬の場合と同様であった。

(3) また燻乾中においても結合水絶対量の減少をみたが全水分中の自由水および結合水の挙動については撒塩漬の脱水過程にみられる結果と同様であった。

(4) この場合燻乾中の肉質分解とも関連し、肉蛋白の保水力の低下が結合水の減少と関係あることをみた。

なお一般に結合水量は採用した測定法の原理と方法によって自ら異なったものとなる。したがって本研究の結果は塩化コバルト法によってもたらされた結果を以て考察を進めたものであることを付記する。

終りにのぞみ終始御指導賜わった本学部谷川英一教授に深謝の意を表す。

文 献

- 1) 東・糠沢 (1948). 化学の研究 **1**, 23.
- 2) 秋場・元広・工藤 (1966). 北大水産集報 **17** (3), 157.
- 3) 秋場・元広・工藤 (1966). 北大水産集報 **17** (4), 229.
- 4) 秋場 (1952). 北大水産集報 **2** (4), 239.
- 5) 秋場 (1961). 北大水産紀要 **9** (2), 85.
- 6) 大八木 (1949). 日本化学会北海道講演会発表.
- 7) **Rusznayak, S.** (1921). *Biochem. Zs.* **110**, 60; **114**, 23.
- 8) 秋場 (1951). 北大水産集報 **1** (3,4), 156.
- 9) 大本外 (1951). 医学と生物学 **20** (3), 110.
- 10) 大島 (1962). 北海道区水産研究所報告 (24), 177.
- 11) **Lewis, G. N. & Randall, M.** (1923). "*Thermodynamics*, Chap. XXIII, 284.
- 12) 秋場 (1951). 北大水産集報 **2** (3), 176.