

## DSC による凍結すり身の低温切断条件に及ぼす油脂含量の影響

岡本 清<sup>\*,\*\*§</sup>, 羽倉義雄<sup>\*</sup>, 鈴木寛一<sup>\*</sup><sup>\*</sup> 広島大学生物生産学部<sup>\*\*</sup> マルハ株式会社Effect of Oil Content on Optimum Conditions for Cryo-Cutting  
of Frozen Surimi, as Estimated by DSC.Kiyoshi Okamoto<sup>\*,\*\*§</sup>, Yoshio Hagura<sup>\*</sup> and Kanichi Suzuki<sup>\*</sup><sup>\*</sup> Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University,

1-4-4 Kagamiyama, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 739-8528

<sup>\*\*</sup> Maruha Co., 1-1-2, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8608

Samples frozen surimi (ground fishmeat) with different moisture and cod oil contents were subjected to measurements of fracture stress (bending fracture energy) in a low temperature range (below 0°C). The optimum conditions for low-temperature cutting ("cryo-cutting") were estimated based on the enthalpy changes measured by a differential scanning calorimeter (DSC).

Frozen surimi samples with moisture contents of 60~90% and containing 1~20% cod oil, which had frozen at -40°C, could not be cut by bending, but they could be cut at -80°C (temperature A). The melting temperature of cod oil, as determined by DSC measurement, but they was above -80°C. Thus, the surimi could be cut below the melting temperature of cod oil as detected by DSC.

No significant decrease in the bending fracture energies of the surimi samples were measured below temperature A, and a glass transition was not observed on the DSC chart. It was considered that the presence of cod oil prevents glass transition in the surimi sample, because the melting temperature of cod oil overlaps with the glass transition range of surimi without oil.

The results showed that the optimum cutting temperature was below -80°C, and that it could be estimated by DSC measurement.

(Received Apr. 20, 2005 ; Accepted Sep. 6, 2005)

電動鋸は、マグロのような凍結した食品材料を切断するのに良く用いられている。この方法はその単純ではあるが歩留まりが低く、作業が危険であり、その機械の洗浄に多くの水を使用する。刃の汚れは工場における微生物的問題の発生源となり得る。この観点から我々は、適切な低温で凍結した魚肉に外部荷重を与えて切断を行う「低温切断法」を開発した<sup>1)</sup>。この方法は凍結魚加工における歩留まりと品質を改善することができると考えられる。我々は過去にマグロ試験片<sup>2)4)</sup>、サバ魚体<sup>3)</sup>が曲げ荷重により-100°C付近の温度で切断できることを報告した。

低温切断法において温度が高い場合には、魚体が十分に固化していないため、外部荷重により塑性変形を起こし切断できない。逆に温度が低すぎる場合には、凍結魚が低温脆性を発現するため、切断の際に肉が細かい破片に砕け歩

留まりが低下する。そのため適切な低温切断を行う為の最適温度範囲は、凍結魚肉に外部荷重を加えた場合に切断が可能となる温度から、脆性破壊が起こる温度までの間に存在する<sup>3)</sup>。この切断に適した温度範囲は、魚の成分組成に依存した凍結状態における魚の破壊特性の違いに影響を受ける。そのため、この温度範囲は魚種ごとに異なると考えられるが、魚種毎に材料試験して調べるのは極めて煩雑である。そこで、例えばDSCのような少量の試料で測定可能な機器での測定結果と破壊特性との関係が把握できれば、低温切断の条件設定はより容易となる。

前報<sup>6)</sup>では、水分の異なる凍結すり身を用いて低温切断試験とDSC測定を行った。その結果、低温切断が可能となる温度とDSC測定におけるガラス転移終了温度(Teg)との間に相関があり、任意の水分を含む魚肉の切断可能温度がDSCの測定結果から予測できることを報告した<sup>6)</sup>。

ところで実際の魚肉は油脂を含んでいる。一般的な魚油の融点は0°C以下の低温にあり、動物油脂、植物油より融点が低い<sup>7)</sup>。従って魚肉内での魚油の存在量が、凍結

<sup>\*</sup> 〒739-8528 広島県東広島市鏡山1-4-4<sup>\*\*</sup> 〒100-8608 東京都千代田区大手町1-1-2<sup>§</sup> 連絡先 (Corresponding author), 電話: 03-3216-0896

Fax: 03-3216-0860 E-mail: k-okamoto@maruha.co.jp

魚肉の外部荷重に対する破断挙動に影響し、低温切断に適した温度範囲や切断挙動が変化することが考えられる。

そこで本研究では、魚油を含む凍結すり身に対して低温下で3点曲げ試験を行い、その破壊挙動と同試料のDSC測定結果を比較することにより、低温切断に適した温度をDSC測定により予測する方法を検討した。実験試料には、すり身にタラ油を配合して作成した魚油含有すり身を使用した。

## 実験方法

### 1. 試料

水分と油脂含有量の異なる3種類のすり身サンプル(サンプル①:水80%・油1%, サンプル②:水70%・油10%, サンプル③:水60%・油20%)を調製した。糖などの添加物を含まない乾燥すり身(プロバインX:大洋A & F(株)製, 水分1.7%)に、蒸留水とタラ油(タラ魚肉より压榨抽出したもの)を所定量加えミキサーで攪拌し、これらを20mm×60mm×5mmの大きさに成型したものを試験片とした。試験片は-40°Cのエアブラストフリーザーで凍結し、破断試験までポリエチレン袋に密封して-30°Cで保存した。

### 2. 3点曲げ試験(曲げ破壊エネルギー測定)

当研究室で作成した材料試験機<sup>2)4)</sup>により、-40~-140°Cの温度範囲で魚肉試験片の3点曲げ試験を行った。試験片周辺は断熱ボックスで覆い、その内部は液体窒素を加熱して発生させた冷気を循環することにより冷却した。試験片を入れた断熱ボックス内部が試験温度に到達した後約30分保持した後に3点曲げ試験を行った。3点曲げ試験における支点間距離は40mm, ステージ上昇速度は5mm/minとした。破断強度は、各試験片における応力-歪曲線の最大荷重値 $F$ (N)から算出した。曲げ荷重下の応力 $\sigma$ (Pa)は(1)式を用いて算出した。

$$\sigma = 3Fl / (2bW^2) \quad (1)$$

ここで、 $l$ は支点間距離(m),  $b$ は試料幅(m),  $W$ は試料高さ(m)である。また、その際の歪み量は(2)式により表される。

$$\varepsilon = \sigma / E \quad (2)$$

ところで、長方形の断面を持ち、その中点に集中荷重がかかる試験片の曲げ荷重下での応力 $\sigma$ , 曲げモーメント $M_x$ , ヤング率 $E$ は以下のように表される<sup>5)</sup>。

$$\sigma = M_x W / 2I_z \quad (3)$$

$$M_x = Fl / 4 \quad (4)$$

$$E = Fl^3 / (48I_z \cdot y) \quad (5)$$

ここで、 $I_z$ は断面2次モーメント,  $y$ は試験片中点におけるたわみ量(m)である。

(2)式に(3)(4)(5)式を代入して得られた(6)式により歪み

量を算出した。

$$\varepsilon = 6 \cdot Wy / l^2 \quad (6)$$

さらに、曲げ破壊エネルギー $U$ は以下の式を用いて、応力-歪み曲線における最大荷重までの曲線と $x$ 軸とに囲まれる部分の面積から算出した。

$$U = \int_0^{\varepsilon_{F_{\max}}} \sigma d\varepsilon \quad (7)$$

ここで、 $\varepsilon_{F_{\max}}$ は最大荷重時の歪み量(-)である。

### 3. DSC測定

すり身サンプルとタラ油の熱測定には、DSC(示差走査熱量計, セイコー電子工業(株), DSC120)を使用した。試料5mgを測定直前にアルミ製サンプルパン(容量70 $\mu$ l)に密封した。リファレンスには試料と同重量の酸化アルミニウムを封入したアルミ製パンを用いた。液体窒素を用いて炉内を-170°C以下に冷却し、さらに約15分間温度を保持した後、8°C/min.での昇温を開始し、DSC測定を行った。

## 実験結果および考察

### 1. タラ油を含む凍結すり身の曲げ破壊エネルギーの温度依存性

タラ油を含んだ凍結すり身①~③の3点曲げ試験による曲げ破壊エネルギーの温度依存性を図1-a)~c)に示す。各条件における測定回数は5回であり、図中の丸印(●)はその平均値を示す。また、平均値の上下に付けたエラーバーの範囲は標準偏差( $\pm 1\sigma$ )を示す。

本研究で測定した全てのサンプルは、目視による観察では-40°Cで既に固体化していたが、-60°Cまでは曲げによる破断は生じなかった。図2に例としてサンプル③について-40~-60°Cでの典型的な応力-歪み曲線を示す。-40, -60°Cのサンプルでは、-80°Cのサンプルで現れるような最大荷重での急激な荷重減少が見られず、試験後の試験片も曲がっているのみで割断されていなかった。このように曲げ荷重で破断しなかった場合、応力歪み曲線における最大荷重までのエネルギーを曲げ破断エネルギーとして計算し、図1における白丸で示した。

またサンプルが破断する上限温度を温度Aとした。各サンプルの温度Aは、前報<sup>6)</sup>で報告した油を含まない同水分のサンプルより低下していた。すなわち水分80%のすり身の温度Aは、-40°Cであったが、今回測定した水分80%, 脂質1%のすり身①の場合は-60°Cであった。同様に水分70%のすり身の温度Aは-40°Cであったのに対し、水分70%脂質10%の②では-60°Cであった。水分60%のすり身の温度Aは-50°Cであったのに対し、水分60%脂質20%の③では-60°Cであった。

また温度A以下では、タラ油含量に関係なく曲げ破壊エネルギーはほぼ一定値を示し、エネルギーの急激な減少=脆化は発生しなかった。つまり前報<sup>6)</sup>での油を含まない

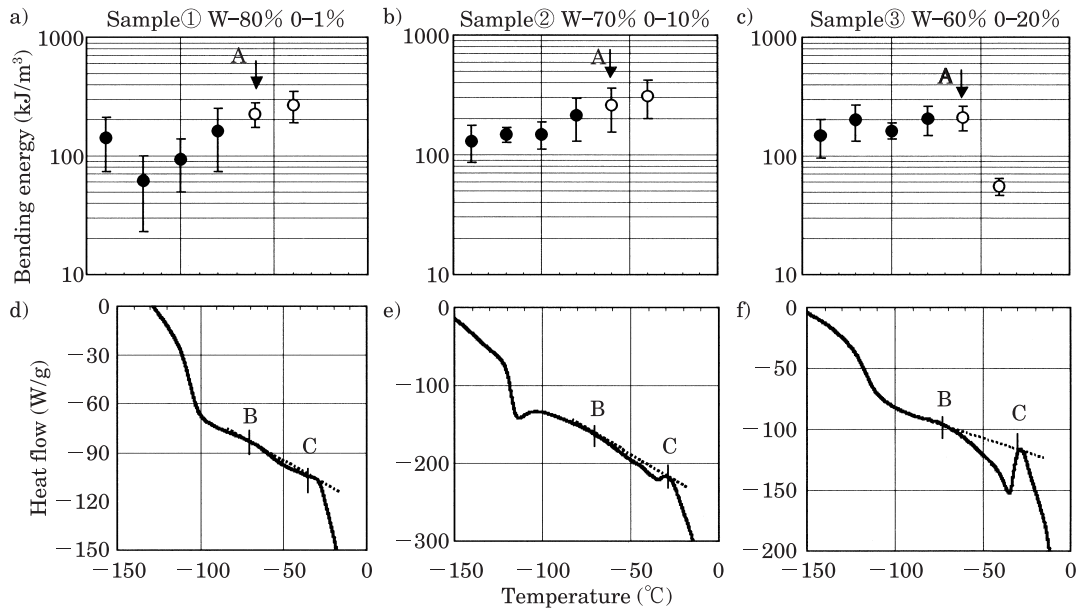


Fig. 1 Bending energies and DSC curves of surimi samples with different water and oil contents. a) and d) show sample ① (water 80%, oil 1%), b) and e) shows sample ② (water 70%, oil 10%), and c) and f) show sample ③ (water 60%, oil 20%).

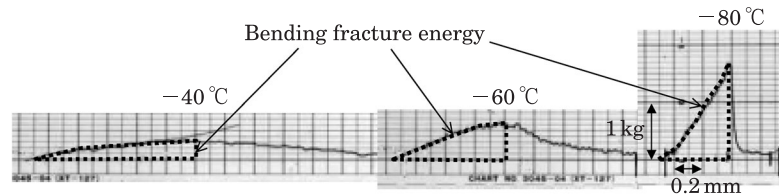


Fig. 2 Typical stress-strain curve and bending fracture energies for surimi sample ③ (water 60%, oil 20%) at different temperatures

場合と異なり、脆化温度は存在しなかった。

以上のようにタラ油を添加した凍結すり身においては、添加しない場合よりも切断可能温度 A が低下し、また温度 A 以下における脆化現象（曲げ破壊エネルギーの低下）は確認できなかった。いずれの結果もタラ油の存在がすり身の低温での物性に影響し、凍結による固化を起こしにくくし、かつ破断しにくい状態にしていることが示唆された。そこで次に DSC 測定により、これらの確認を行った。

## 2. 油脂を含む凍結すり身の DSC 測定結果

すり身各サンプル①～③の DSC チャートを図 1-d)～f) に示す。図中の点線は補助線である。また図 3 にタラ油の DSC チャートを示す。

各すり身サンプルの DSC チャートにおいて、温度  $-30 \sim -75^\circ\text{C}$  の範囲で下向き（吸熱）のピークが確認された。この時のピークの開始温度を B、終了温度を C とした。この温度 B-C を結んだ直線を上限とする吸熱ピーク面積は各サンプル間で① (1.88 kJ/g) < ② (3.75 kJ/g) < ③ (9.38 kJ/g) の順で増加しており、ピーク面積はすり身に添加したタラ油の含量に対応して増加していた。

さらに図 3 に示すタラ油の DSC チャートに現れる 2 つの吸熱ピークの内、低温側のピークの温度範囲（温度 D～E）は、サンプル①～③のすり身の吸熱ピーク位置とほぼ一致していた。これらのことから、今回測定したタラ油を含むすり身サンプルの DSC チャートにおいて、 $-30 \sim -75^\circ\text{C}$  に現れた吸熱ピークは、タラ油の融解によるピークであると判断した。

図 1-d)～f) には、前報<sup>6)</sup>における水分 60～80% のすり身サンプルで確認されたガラス転移様の変化が見られなかった。前報での油脂を含まないサンプルの DSC 測定によるガラス転移温度範囲は、水分 80% で  $-42 \sim -77^\circ\text{C}$ 、水分 70% で  $-48 \sim -73^\circ\text{C}$ 、水分 60% で  $-53 \sim -77^\circ\text{C}$  であった。これは、図 3 に示したタラ油の融解ピークの範囲 ( $-30^\circ\text{C} \sim -75^\circ\text{C}$ ) と重なっていた。

以上のことから、タラ油を含んだすり身では、すり身-水系試料のガラス転移温度範囲においてタラ油が融解状態にあるため、凍結すり身に脆性が発現せず、結果としてこれらサンプルの DSC チャート上では、ガラス転移様の変化が現れなかったものと考察した。

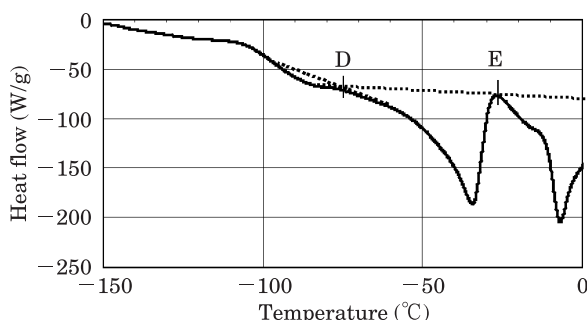


Fig. 3 DSC curve of cod oil.

### 3. 油脂を含む凍結すり身における最適切断温度推定方法の検討

本研究で用いたタラ油を含んだすり身においては、DSC チャート上にガラス転移様の変化が発生せず、すり身—水系試料において提案した切断開始温度の判定方法<sup>6)</sup>による予測が出来なかった。そこで、本研究で用いた試料について、3点曲げ試験の結果と合わせて、低温切断における切断可能温度を推定する方法を検討した。

図1-d), e), f) において、すり身中の油脂の融解開始温度 B は全てのサンプルで $-75^{\circ}\text{C}$  付近であった。これは3点曲げ試験において切断が可能であった温度 (図中の黒丸印: ●) と切断が不可能であった温度 A との間に存在していた。本研究で使用したような油脂を含んだ試料では、温度 B 以下の温度において中の油脂が凍結 (凝固) し、その結果、塑性変形を伴わない破壊が起こったと考えられる。このことから、切断しようとする試料の DSC チャートから温度 B、つまり含まれている油脂の融解開始温度を読み取ることで、切断可能温度を推定できると考えられる。

また本研究の結果から、油脂を含む凍結すり身の低温切断が可能となる切断開始温度は、油脂の融解開始温度に依存するが、油脂含量には依存せずほぼ一定となる結果が得られた。これが実際の魚種にもあてはまるならば、例えばマグロのように1個体の体内で油脂含量が数%の部分 (背側のいわゆる赤身の部分) から20%近くの部分 (内臓周りのいわゆるトロの部分) にわたる魚肉<sup>8)</sup>を所定の温度に凍結して低温切断した場合、赤身は切断できるがトロは切断できないといった油脂含量の違いによる切断状況のばらつきは起こらないことが予想される。従ってこのような魚種の切断条件を DSC で求める際には、油脂の多い腹部付近から試料を取って DSC 測定を行えば、融解開始温度を比較的明確に求めることが出来るため、切断開始温度の決定が容易になるといえる。またサンプル①のように油脂含有量の少ない魚肉については、油脂の融解ピークが小さく、融解開始温度を明確に求められない場合が考えられ、その場合には魚肉から油脂を抽出して、油脂の DSC チャートから温度 B を読み取ることで、切断可能温度を決定することも可能と考えられる。

今後はこれまで得られたすり身の低温切断条件決定に関する知見を総合し、実際の魚肉について、低温切断条件の予測が可能であるかについて検討を行う予定である。

## 要 約

水分と油脂含量の異なる凍結すり身の破壊エネルギー (破壊強度) を $0^{\circ}\text{C}$  以下の低温下で測定し、DSC 測定の結果と比較することで、凍結魚肉の低温切断加工の最適温度条件を DSC 測定の結果から推定した。

水分 60~80%, 油脂 (タラ油) 含量 1~20% の凍結すり身を低温下で3点曲げ試験を行い、破壊エネルギーを測定した。その結果、試験片は $-40^{\circ}\text{C}$  で凍結していたが、低温切断は $-80^{\circ}\text{C}$  以下の温度で可能となった。DSC 測定の結果、添加したタラ油の融解開始温度は、切断可能温度である $-80^{\circ}\text{C}$  より高温側にあった。このようにタラ油を含んだすり身は、タラ油の融解開始温度以下で切断が可能であり、その融解開始温度は DSC により測定が可能であった。

切断可能温度 (温度 A) 以下での曲げ破壊エネルギーの急速な低下すなわち脆化は、今回測定したサンプルでは確認できなかった。これらのサンプルの DSC 測定では、ガラス転移様の変化が現れておらず、タラ油の融解温度範囲が水—すり身系でのガラス転移温度範囲と重なっていたことから、すり身に添加したタラ油が低温での脆化を抑制したことが示された。

これらの結果から、油脂を含む凍結すり身の低温での破壊挙動並びに低温切断に適切な凍結温度条件は、試料の DSC 測定結果から予測可能であり、それは $-80^{\circ}\text{C}$  以下に存在した。

## 文 献

- 1) Okamoto, K., Hagura, Y., Suzuki, K. and Kubota, K., Utilization of brittle fracture properties of frozen food-stuffs. In "Developments in Food Engineering," Pt 1, eds. Yano, T., Matsuno, R. and Nakamura, K. Blackie Academic & Professional, pp. 253-255 (1994).
- 2) 岡本 清, 羽倉義雄, 鈴木寛一, 久保田清, 曲げ荷重により切断した凍結魚肉の切断面角度の及ぼす筋線維配向角度の影響, 食科工, **43** (9), 1035-1041 (1996).
- 3) 羽倉義雄, 鈴木寛一, 割裂荷重による凍結魚体の縦割り切断加工, 食科工, **49** (5), 335-338 (2002).
- 4) 岡本 清, 羽倉義雄, 鈴木寛一, 久保田清, 曲げ荷重により切断した凍結魚肉の切断面角度の予測, 食科工, **49** (5), 297-304 (2002).
- 5) 柴田俊忍, 大谷隆一, 駒井謙治郎, 井上達雄, 「材料力学の基礎」, (培風館, 東京), pp. 37-87 (1991).
- 6) Okamoto, K., Hagura, Y. and Suzuki, K., Estimation of cryo-cutting condition for frozen surimi gel using DSC. Food Sci. Tech. Res., (In press).
- 7) 加藤舜朗, 石渡憲治, 「食品加工シリーズ第9巻 食品冷凍法」, (恒星社厚生閣, 東京), p. 52 (1965).
- 8) 科学技術庁資源調査会編, 「五訂日本食品標準成分表」, 大蔵省印刷局, pp. 192-195 (2000).

(平成 17 年 4 月 20 日受付, 平成 17 年 9 月 6 日受理)