

## 魚類の鹽酸貯藏法に関する研究 (第5報)

### 鹽酸貯藏鱈肉蛋白質の性状と貯藏液への溶出

中 江 正

(京都帝國大學工學部工業化學教室、野口研究所高田研究室)

魚類は生魚のまま貯藏すれば腐敗を起さなくとも自家消化酵素の作用に依り成分に變化を來すもので、pH 3.2 附近では酵素作用を抑止し得ないから肉蛋白も變性化する筈であり又直接鹽酸も肉蛋白に對して變性作用がある。従つて鹽酸貯藏中の肉蛋白成分の變化を知る必要があるわけで私は先づ貯藏鱈の肉蛋白の性状に就て試験し更に貯藏中に液中に溶出する成分の増減をも試験した。

蛋白質の性状試験はその利用目的に應じて即ち食糧、纖維或ひは可塑物等と行ふ必要があるが茲では一般性状のみに就て行つたものでその結果に就て報告することとした。

#### [ I ] 鹽酸貯藏肉蛋白質の性状

試料は前報の如く銚子にて鹽酸貯藏したもので温湯處理に依り肉質部のみを分け搗潰して用ひた。

##### (1) 含窒素物の區分

試料一定量をとり pH 7.5 まで苛性ソーダにて中和し 10% NaCl となる様に食鹽を加へよく攪拌して1夜冷蔵庫内に置き可溶性窒素を測定し透析に依り沈澱する窒素を測りグロブリン窒素として透析殘液中の窒素をプロテオース窒素とした。

全窒素 3.145    食鹽可溶N 0.987    グロブリンN 0.148    プロテオースN 0.141

斯くの如く何れの窒素も少く殆んど大半は濾過性窒素即ち低級含窒素物である事を知つた。

##### (2) 肉質部の食鹽及苛性ソーダに依る溶解度

生鱈蛋白質の抽出劑の研究に於て溶劑として食鹽及苛性ソーダの適當なるを知つたがこれを用ひて鹽酸貯藏肉蛋白質の抽出を行つて見た。

試料 5g を精秤しこれに N-NaOH を加へて中和し 10% NaCl 含量となる様に食鹽を加へたものと 0.2% NaOH を加へて全量 50cc とし 2 時間連續攪拌した後冷蔵庫内に 1 夜放置してその可溶性窒素を測定した。尙この試料の全窒素は 3.224% であつた。

	試料中%	試料全窒素中%
NaCl 可溶 N	0.962	29.83
NaOH可溶 N	2.981	92.47

斯く苛性ソーダでは全窒素の約92%が可溶性となり抽出劑として最適なるを知つた。

##### (3) 苛性ソーダの濃度と可溶性窒素量との關係

前實驗にて苛性ソーダの抽出劑として良好なるを知つたがこれが濃度と可溶性窒素量との關係を試験した。即ち中和した試料 10g 宛とりこれに種々の濃度の苛性ソーダを加へて全量を 100cc となし 2 時間連続攪拌を行つた後冷蔵庫内に 1 夜放置してその可溶性窒素を測定した結果は次表の如くである。試料の全窒素は 3.224% であつた。

各規定の NaOH	可溶性 N g/100cc	全窒素に對する可溶性 N%
0.025	0.2240	69.48
0.050	0.2829	87.61
0.075	0.2879	89.30
0.100	0.2898	89.92
0.125	0.2899	89.92
0.150	0.2805	87.00
0.200	0.2875	89.17
0.250	0.2890	89.64

斯く 0.1N 程度が最高の可溶性窒素量を示し全窒素中約 90% の可溶性を示した。

#### (4) 抽出劑液量と可溶性窒素量との關係

前實驗にて苛性ソーダの濃度を決定したが更にこの液量と可溶性窒素量の關係を求めた。即ち中和試料 5g に 0.1N NaOH を下記の割合に加へ 2 時間連続攪拌した後 1 夜冷蔵庫内に放置その可溶性窒素を測定した。試料の全窒素は 3.224% であつた。

0.1N-NaOHcc	試料中%	全窒素中%	0.1N-NaOHcc	試料中%	全窒素中%
10	2.010	62.35	25	2.690	83.45
15	2.409	74.75	30	2.635	81.73
20	2.342	72.64	35	2.903	90.05
40	2.899	89.91	70	2.905	90.12
45	2.894	89.25	80	2.869	88.96
50	2.910	91.27	90	2.877	89.24
55	2.855	88.56	100	2.906	90.15
60	2.874	89.13			

以上の如く試料に對し液量 10 倍量が可溶性窒素の最高を示してゐるが 7 倍以上では殆んど大差がない。

#### (5) 肉蛋白質の苛性ソーダ抽出液の酸に依る沈澱量と pH の關係

前實驗に於て肉蛋白質の抽出劑としての苛性ソーダの濃度、液量等種々の條件を決定したがこの抽出液の蛋白沈澱劑として硫酸を用ひた場合の pH と沈澱量との關係を求めた。即ち試料一定量に (全窒素 3.655%) に 10 倍量の 0.1N-NaOH を加へ攪拌抽出を行つた濾液に N/5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (f=1.11) を夫々加へ生成した沈澱量を乾燥秤量し液の pH をキンヒドロン電極にて測定した。この抽出液の

全窒素は試料に對し1.624%で全窒素中44.15%のものである。

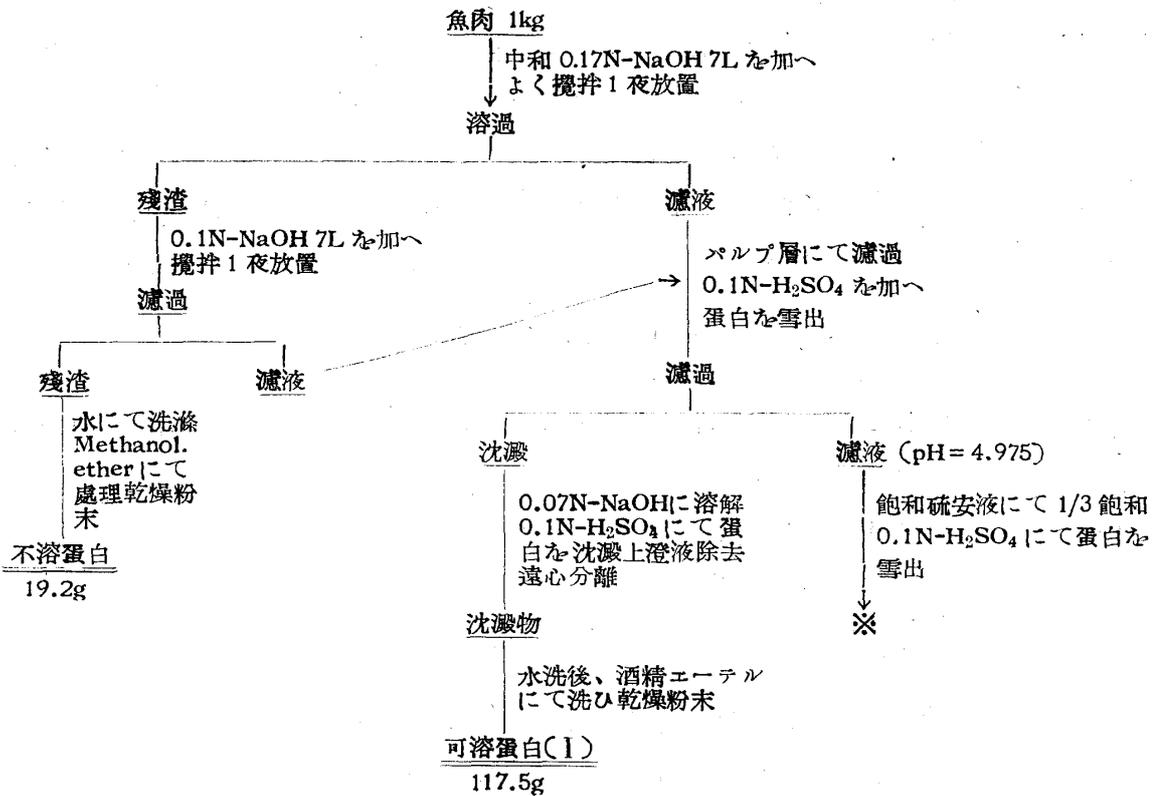
N/5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc	pH	沈澱量 g/100cc	N/5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc	pH	沈澱量 g/100cc
0.1	—	0.23	1.1	4.500	3.84
0.3	—	0.37	1.2	4.325	3.61
0.5	6.505	0.53	1.3	4.100	3.04
0.6	6.378	2.58	1.4	3.615	2.08
0.7	6.010	2.50	1.5	3.765	0.97
0.8	5.575	5.54	1.6	3.620	0.62
0.9	5.160	3.92	1.7	3.420	0.29
1.0	4.705	3.82			

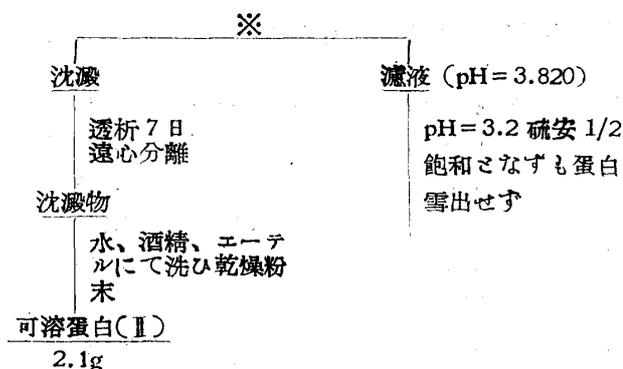
以上の如く沈澱量の最高は pH 5.16 であるが pH 5.6~4.3附近でも大差はない。

(6) 肉蛋白質の分別沈澱に依る蛋白質の性状

蛋白質の性状を知るには各種溶剤に依り蛋白を抽出し更に分別沈澱にて得た蛋白質の個々に就て試験しなければならないが工業的見地から實施の可能性ある苛性ソーダ抽出にて得たものに就て分別沈澱を行つたが勿論この蛋白は Myotelin の外に Myogen 及び Myosin も亦包含してゐるものである。

分離操作の概要を示せば次表の如くである。





斯くの如く Myotelin 區分を多く含む蛋白(可溶蛋白 I) 及び Myosin 區分を多く含む蛋白(可溶蛋白 II) の兩種を調製したが收量は不溶蛋白を合して約14%でありその中大部分は Myotelin 區分である。

斯くして得た蛋白の全窒素を測定したのに(無水物中%)

不溶蛋白 11.791      可溶蛋白 I 17.394      可溶蛋白 II 16.912

となり可溶蛋白 I が窒素含量高く收量よりしてもこの區分が工業的に利用し得るものと思ふ。

#### (7) 可溶蛋白 I の等電行爲

前項にて得た可溶蛋白 I 即ち肉質部を苛性ソーダにて抽出し抽出液に硫酸を加へて析出せしめた蛋白區分の等電行爲を測定した。

試料 5.0393g をとり水を加へてよく捏和後1夜冷蔵庫内に置き膨化せしめて易溶状態となし之れに 0.1N-NaOH 150cc を加へ更に水を加へて 250cc となし蛋白を溶解せしめた。

この溶液 10cc をとり窒素を測定したのに 33.677mg であり又この液 10cc 宛に緩衝液(枸橼酸ソーダ、鹽酸)と水を加へ全量 25cc となし1夜静置後蛋白の沈澱を濾紙にて濾別し沈澱の窒素を測り濾液の pH をキンヒドロン電極及びアンチモン電極にて測定した結果は次表の如くである。

10cc 中の窒素 33.677mg

pH	沈澱物の窒素mg	pH	沈澱物の窒素mg	pH	沈澱物の窒素mg
4.055	—	5.275	32.201	6.240	26.690
4.400	2.350	5.508	30.813	6.390	23.974
4.705	19.124	5.525	29.045	6.390	15.009
5.060	29.673	5.790	27.475	7.15	3.925
5.070	32.755	6.025	27.475	7.49	—

以上の如く蛋白沈澱量の最高は pH 5.07 でありこれより酸性側又はアルカリ性側にて減少するが減少割合は酸性側に著しい。尙 pH 5.06 より酸性側、6.025よりアルカリ側では沈澱と液との分離が困難で濾液は清澄とならない。

従つて苛性ソーダ抽出で蛋白質を得るためには硫酸で pH 5.1 附近として蛋白を沈澱せしめねばならない。

#### (8) 肉質部の防衛試験

糸状菌は前報の如く pH 2 以下にても發育するものであるが鰯肉質部貯藏に於ても黴の發育を見たのでこれが防止の目的で下記の如く鹽酸を用ひて pH を調制し黴の發育狀況を検した。

即ち肉質部(黴の發生せるもの)をよく播潰した試料 50g 宛とりこれに 4.67% HCl を以下の如き割合に混合した後その 1 部をとりキンヒドロソ電極にて pH を測定し残部はペトリ皿に入れて 27°C 恒温室に保存して黴の發生の有無を検した。

表中+は黴の發育したもの - は發育しないものを示す。

鹽酸cc	pH	1	2	3	4	5	6	7	10	30	50日
0	3.275	-	+								
2	3.000	-	+								
4	2.715	-	+								
6	2.560	-	+								
8	2.355	-	-	+							
10	2.125	-	-	-	±	+					
12	1.940	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	1.670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	1.515	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	1.375	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1.125	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

斯くの如く pH 1.94 より酸性側では黴の發育を認めず従つて防衛の目的にはこの pH に調節しなければならぬ。

### [ II ] 貯藏中に於ける溶出成分の増減

調味料製造の見地より又魚體成分の變化を知る目的で鹽酸貯藏中に溶出する分量を試験した。

#### (1) 溶出窒素

貯藏樽より液部をとり遠心分離して上澄液の窒素を測定した。

経過日數	9	16	23	30	44	51	64	71	80
溶出窒素g/100cc	0.5851	0.7011	0.7635	0.7635	1.1987	1.2381	1.6328	1.5742	1.6527

斯く貯藏日數の経過につれ溶出窒素量は増加してゐるが60日以後は餘り變化がない。斯様に窒素量の増加したのは魚體が崩壊したためである。

#### (2) 貯藏液中の沈澱物

貯藏液中に浮遊する沈澱物を測り間接に魚體の崩壊度を知るため貯藏液 1 定量をとり遠心分離してその沈澱物量を測定した。

経過日數	9	16	23	34	44	54	64	71	80
沈澱物量 g	0.3778	0.2829	0.3553	0.2992	0.5690	0.5791	0.5415	0.5854	0.6025

斯く30日目までは殆んど沈澱物の差がないが40日目頃より増加して來た。最も試料の採取は均一に行かない點もあるが30日目より40日目に於て約倍量の増加を示してゐるのはこの附近に於て魚體の崩壊が著しくなつたものと思はれる。この経過日數は30日目は2月末日に當り40日目は3月中旬になるのでこの點より見ても魚體の崩壊は可成り溫度の影響があると思はれる。

### (3) 固形物

前述の如く貯藏液を遠心分離し上澄液をとりこれの固形物を測定したが鹽酸含有のまま中和せずに行つたので蒸發乾固に際し加水分解が起り實際の値と多少異つたものと思ふ。尙この貯藏液中の鹽酸は 2.5097g/100cc であつた。

経過日數	9	16	23	30	44	51	64	71	80
固形物 g/100cc	8.3000	9.0210	10.5568	10.7576	12.5556	12.4202	14.1530	14.2100	14.3424

斯くの如く固形物も貯藏日數の経過と共に増加を示した。以上の如く貯藏中に液中に溶出する窒素は最初に0.5851が80日で1.6527と増加し沈澱物は0.3778が0.6025となり固形物では8.3000が14.3424と著しく増加を示してゐるのは魚體のこれら成分が貯藏液中に溶出したため貯藏液中に溶出する成分が餘りにも多い。

## [ III ] 綜 括

以上の試験結果を綜括して見ると

(1) 鹽酸貯藏肉質部の含窒素區分は食鹽可溶性のもの0.987%でその中グロブリン窒素は0.148%、プロテオース窒素は0.141%で大部分は透過性即ち低級含窒素物である。

(2) 肉蛋白の抽出劑として食鹽及苛性ソーダに就て試験したのに0.2% NaOH では全窒素の約92%が抽出されこの最適濃度は0.1Nで試料に對する液量は7倍以上が抽出能力が大である。

(3) 苛性ソーダに依る抽出液の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に依る沈澱量とpHの關係を試験したのに pH 5.2 附近で沈澱量の最高を示した。

(4) 上述の基礎實驗の結果を用ひて肉質部 1kg を 0.1N-NaOH にて抽出した溶液に就て硫酸、硫酸による分別沈澱を行つて不溶蛋白 19.2g、Myotelin を含む可溶蛋白 I 117.5g、硫酸1/3飽和により雪出する可溶蛋白 II 2.1g を得たが硫酸 1/2 飽和にては蛋白の雪出が認められなかつた。尙これらの全窒素を測定したのに可溶蛋白即ち Myotelin 區分 17.394%で最も高くこれが收量の點よりしても工業的に利用の可能性があるのである。

(5) 可溶蛋白 I 即ち Myotelin 區分の等電行爲を測定したのに pH 5.070 であつた。

(6) 肉質部の防黴試験を行つた所鹽酸にて pH 1.9 より酸性側にすれば黴の發育は完全に防止し得ることを知つた。

(7) 貯藏中に鹽酸液中に溶出する窒素、固形物を測定したのに何れも貯藏日數の経過と共に増加し又液中の沈澱物も同様に増加してゐるのは魚體が漸次崩壊しつつあることを示すものである。

御指導を賜りつゝある高田教授に深謝すると共に實驗に助力された鳥羽君に感謝す。

(高田研究室報告第174)

## 魚類の鹽酸貯藏法に関する研究(第6報)

### 鹽酸貯藏中に於けるヒスタミンの消長

中 江 正

(京都帝大工學部工業化學教室、野口研究所高田研究室)

昭和17年10月21日、北鮮、雄基にて生鰻 1871kg を濃鹽酸(比重1.17) 90L に水を加へて 510L とした HCl 6.13g/100cc 含有液に貯藏し11月21日に分割作業を行つて得た可食部(脊骨を含む)を4斗樽に詰め京大研究室に送付したものを昭和18年2月5日開樽したのに輸送中の動搖のためか、又は自家消化のためか可成り崩壊してゐた。これを中和食味したのに舌を刺す辛味強く嫌な呈味を感じた。

<sup>(1)</sup> 五十嵐氏は魚肉の辛味は魚肉の鮮度低下に依つて生ずるヒスタミンに基くもので鮮度の低下せる魚肉による中毒現象は主としてヒスタミン中毒であると述べてゐる。

ヒスタミンの生成は蛋白質の腐敗による事は明らかであるが、この原因は好氣菌によるものか、嫌氣菌によるものか、或ひは單に酵素作用によるものか不明で ACKERMANN, KOESSLER, HANKE, HIRAI, MELLANBY, TWOER 氏等は細菌によるものであると云ひ、SAMMARTIUS, GERARD, PARSONS, LUCASE 氏等は然らずと言ひ、THARPE 氏は新鮮な牛の横紋筋に、河合氏は無菌的に兔肉を 30°C に放置せしめて得た汁液にヒスタミンを検出し、又食物及びその腐敗物、麥酒酵母、植物及びその腐敗物にも検出されてゐる。五十嵐氏は鰻では脊骨を中心として最も多く生成されることを見、鯖肉を無菌的に處理して放置したものよりヒスタミンを検出して好氣菌によらないことを確めた。

斯くの如くヒスタミンは好氣菌及び嫌氣菌による外、新鮮な臓器又は筋肉中にも微量に存在するものである。

私は前述の如く鹽酸處理にて得た可食部に辛味を感じたのでこれのヒスタミンの存否を検し、更に可食部貯藏中に於けるヒスタミンの消長に就いて試験した。