

# 魚肉蛋白質に関する物理化学的研究〔I〕\*

## 魚肉蛋白の死後における沈澱蛋白量の変化について

大竹茂夫・山本常治

### Physico-chemical Study on Fish Muscle Proteins (I)

#### On the post-mortem change of precipitable protein amounts of fish muscle.

Shigeo OTAKE and Jyoji YAMAMOTO

### 緒 言

魚類の死後の化学的变化に就ての最近の研究において、山田<sup>1)</sup>は漁獲後早期の変化を生化学的に研究し、その結果死後比較的短時間に乳酸量及び磷酸量の変化をおこしていることを観察している。蛋白質の変化については例えば清水<sup>2)</sup>は鮮度が低下するとある一群の蛋白質が変性するといひ、天野<sup>3)</sup>は昇汞沈澱反応と鮮度との関係を論じた研究のうちで、魚肉の死後の変化が蛋白の構造的変化を起していることを述べている。

又抽出全窒素量が死後の時間的経過と共に変化し、その経過中ある時間後にその量が減少し、魚肉蛋白質が一時不溶性となるような現象が見られ、清水<sup>4)</sup>はこれを魚肉中に保有されている自家消化酵素の作用であると説明し、平野<sup>5)</sup>は物理化学的現象として液底体の理論より説明し、天野<sup>3)</sup>は魚肉溶液がわずかにアルカリ性側に変ること及び魚肉中に存在する塩類の溶出による作用であるとしている。

水産物の特質はその鮮度の急激な低下であり、この原因のために他の食品工業における立場と甚しく趣を異にしているが、今後この特質を如何に考慮に入れて取扱つてゆくかは先づ魚肉蛋白の死後早期変化を知ることにあると考えられる。こうした理由から前記の諸氏の研究を発展せしめる必要を感じこの研究に着手した。

魚肉の死後の可溶性全窒素量の溶解量の変化が如何なる原因によるものであるかを予測するために、同窒素量及びこの窒素量中大部分を占めている蛋白沈澱剤による沈澱窒素量の変化を観察した。

### 実 験

蛋白沈澱剤としてはタンニン酸(1%水溶液)、三塩素醋酸(10%水溶液)、水酸化銅(20mg./cc.)及びピクリン酸(1%水溶液)を用いた。試料は精肉をチョツパーにかけ次でうらこしして綿栓した瓶中に20°Cで保存し、必要の都度一定量を取りpH 1.8の緩衝液を加えて抽出し遠心分離を5分

\* 昭和27年9月日本水産学会秋季大会にて講演したものに多少修正を加えた。

行つた後更に東洋濾紙製 5 A にて濾過したものを用ひた。pH 1.8 の緩衝液を用ひた理由は予備実験の結果 pH 1.6~1.8 抽出の場合がもつとも抽出される窒素量が多かつたこと、従つて魚肉蛋白の大部分が溶出されると考えたためである。此の程度の pH では蛋白は変性しない<sup>9)</sup>と考えられる点もあるが、又 Finn<sup>9)</sup>等の考えるように pH の変化と蛋白の変性が問題となることは一般であるからこれも考慮せねばならないが、ここでは終始条件を同一にすることによつて此の変性についての考慮を一応除外した。

沈澱剤添加量と沈澱窒素量との関係を見るためカレイ肉及びイカ肉について実験した結果を第 1 表に示す。この結果からは試料の含有窒素濃度に関係なく、試料の 10cc. に対して沈澱剤の容積が 10~20cc. の間で稍々一定値となるようである。但し沈澱剤の種類によつて沈澱窒素量に差はある<sup>7)</sup>。いづれにしても 10cc. の試料に 10cc. の沈澱剤を加えることは妥当のようであるのでこれに従つた。

Table 1. Relations between the volume of precipitant and the amount of precipitated nitrogen (mg./10cc.)

a. *Limanda thryemsteini* (Precipitant: 10% trichloroacetic acid, sample 10cc.)

Volume of precipitant, cc.	0.5c.c.	1.0c.c.	3.0c.c.	5.0c.c.	10.0c.c.	20.0c.c.
N in of sample (mg./10cc.)						
6.33	0.81	4.87	4.90	4.99	5.15	5.15
1.30	0.34	0.88	1.08	1.08	1.09	1.11

b. Cuttle fish meat

For 10c.c. of sample	1.0c.c.	5.0c.c.	10.0c.c.	25c.c.	50c.c.	100c.c.
Precipitants						
Tannic acid (1%)	1.53	1.40	1.75	1.66	1.88	
Picric acid (1%)	0.75	0.92	1.25	1.24	1.93	1.25
Trichloroacetic acid (10%)	0.60	0.52	1.28	1.15	1.67	1.12
Cu-hydroxide	1.01	1.33				

可溶性全窒素に対する沈澱窒素量の変化は百分率で表はし、第 2 表~第 4 表及び第 1 図~第 3 図にこれを示した。第 2 表第 1 図はマトウダイ、第 3 表第 2 図はホシサメ、第 4 表第 3 図はコイについての結果である。マトウダイ、ホシサメ共に香住町に於て地曳網で捕獲したものである。

Table 2. The change in the ratio between extracted total nitrogen and precipitated nitrogen in "*Zeus japonicus*"

		Time (hrs.)	4	10	20	25	45
Soluble total N	mg./100g. meat		1234	1050	1040	960	974
P. p. t. N by picric acid	{ mg./100g. meat		984	874	737	840	742
	{ P.p.t.N/sol. N%		79.60	83.31	70.52	87.51	74.78
P. p. t. N by tunic acid	{ mg./100g. meat		802	770	650	686	630
	{ P.p.t.N/sol. N%		64.97	73.39	62.43	71.50	64.87
P. p. t. N by trichloroacetic acid	{ mg./100g. meat		608	624	536	626	578
	{ P.p.t.N/sol. N%		49.22	59.35	51.43	65.26	59.36
P. p. t. N by Cu-hydroxide	{ mg./100g. meat		862	822	674	758	
	{ P.p.t.N/sol. N%		69.75	78.34	64.81	78.94	

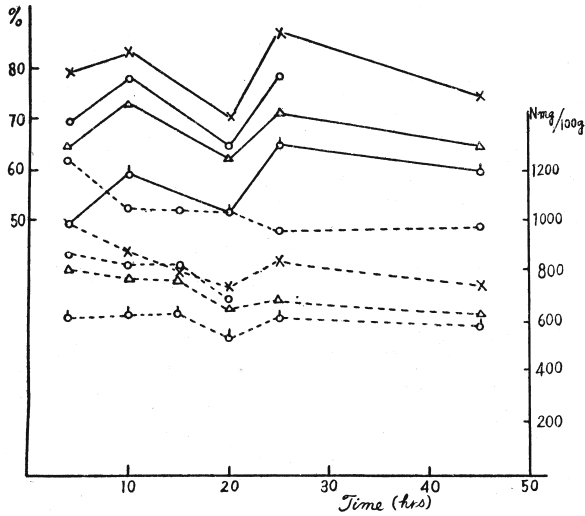


Fig. 1. Change of the ratio between extracted total nitrogen and precipitated nitrogen (%) in "Zeus japonicus".

—x— for picric acid  
 —o— // Cu-hydroxide  
 —△— // tannic acid  
 —δ— // trichloracetic acid  
 .....●..... change in total nitrogen  
 .....x..... P.p.t. nitrogen by picric acid  
 .....o..... // // Cuhydroxide  
 .....△..... // // tannic acid  
 .....δ..... // // trichloracetic acid

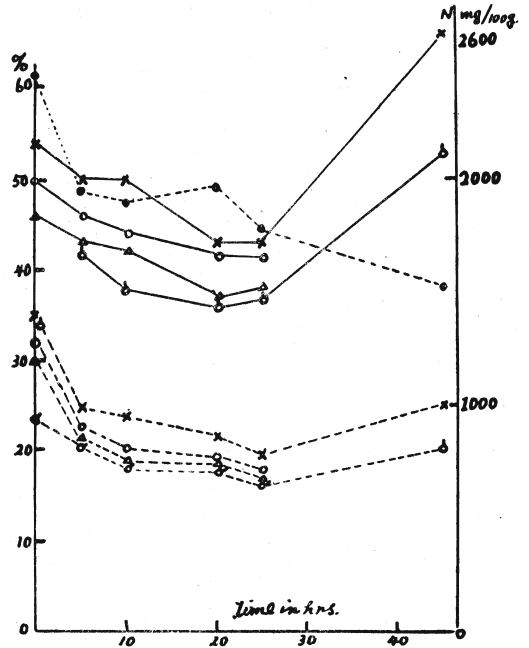


Fig. 2. Change of the ratio between extracted total nitrogen and precipitated nitrogen "Mustelus manazo".

—x— ratio for picric acid  
 —o— // // Cu-hydroxide  
 —△— // // tannic acid  
 —δ— // // trichloracetic acid  
 .....●..... Change of total nitrogen  
 .....x..... // // P.p.t. N. by picric acid  
 .....o..... // // // Cu-hydroxide  
 .....△..... // // // tannic acid  
 .....δ..... // // // trichloracetic acid

Table 3. Change in amount of extracted nitrogen, precipitated nitrogen and ratio between P.p.t.N and extd.N of "Mustelus manazo".

		Time (hrs.)					
Precipitants		0	5	10	20	25	45
Extracted total N	mg./100g. meat	2438	1950	1886	1970	1782	1530
P.p.t. N by picric acid	{ mg./100g. meat	1394	980	946	857	766	1010
	{ P.p.t.N/sol. N×100	54.95	50.25	50.12	43.33	42.92	66.07
P.p.t. N by tannic acid	{ mg./100g. meat	1186	848	750	732	678	
	{ P.p.t.N/sol. N×100	46.75	43.46	39.80	37.19	37.99	
P.p.t. N by trichloracetic acid	{ mg./100g. meat	926	818	728	716	658	816
	{ P.p.t.N/sol. N×100	36.52	41.94	38.57	36.29	36.93	53.31
P.p.t. N by Cu-hydroxide	{ mg./100g. meat	1282	900	812	774	708	
	{ P.p.t.N/sol. N×100	50.50	46.15	43.10	40.34	39.71	

Table 4. Change in chemical properties of carp meat after death.

Time (hrs.)	Total N. mg./g.	Moist. %	Crude fat %	Volatile N. mg./100g.	*Extracting solution	pH of extracted solution
3	30.17	78.90	0.84	13.4	A	2.15
					B	1.72
					C	11.49
9.5	31.29	77.91	0.58	12.2	A	2.20
					B	1.62
					C	11.58
15.5	32.13	—	—	—	A	2.13
					B	1.56
					C	11.33
27	32.27	77.99	0.60	12.5	A	2.11
					B	1.56
					C	10.97
40	34.30	77.25	0.25	—	A	2.19
					B	1.59
					C	11.38

Time (hrs.)	total N. Extd. mg./g.	P.p.t.N. mg./g.	Extd. N/total N.	P.p.t. N/total N.	P.p.t. N/Extd.N.
3	24.8	18.8	82.2	62.3	75.8
	25.4	21.5	84.2	71.3	84.6
	27.2	23.0	90.1	76.2	84.6
9.5	24.8	18.1	79.3	57.8	73.0
	25.8	18.8	82.4	60.1	79.2
	28.3	—	90.4	—	—
15.5	23.8	17.8	74.1	55.4	74.8
	24.4	19.6	75.9	61.0	80.3
	27.4	18.6	85.3	57.9	69.9
27	22.8	19.4	70.6	60.1	85.1
	23.1	19.8	71.6	61.3	85.7
	22.8	19.8	70.6	61.4	86.8
40	21.7	17.2	63.3	50.1	79.3
	21.9	—	63.8	—	—
	28.2	—	84.0	—	—

\* A; extracted by a buffer solution of pH 1.8, B; 0.05 N HCl, C; 0.05 N; NaOH

### 結果及び考察

第1図～第3図より明になることは、魚肉を死後20°Cに保存すると死後15～40時間の間に可溶性窒素量の変化がおこる。沈澱剤による沈澱窒素量も抽出窒素量の変化と大凡同様の傾向を示して変化する。所が可溶性全窒素に対する沈澱窒素の比率は常に一定とはならず、死後10時間乃至は20時間附近で極少を示している。

第2表以下で見られるように沈澱窒素は可溶性全窒素中の50%以上を占めているが故に、この沈澱窒素量の減少することは全可溶性部分の溶解量の減少に可成大きく影響すると考えることが出来る。尙又第4表に示せる如く揮発性塩基窒素量は30mg./100g.以下であるから、この比率の極少を示す附近では腐敗がおこっているとは考えられない。従つて死直後から時間と共に沈澱窒素量が減少する変化は腐敗に原因を求めることが出来ないように考えられる。

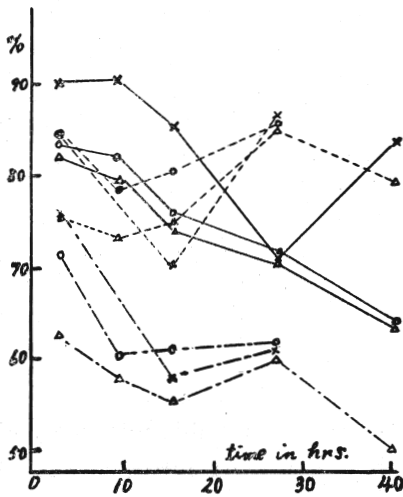


Fig. 3. The change in the ratios of extracted nitrogen/total nitrogen, precipitated nitrogen/total nitrogen and precipitated nitrogen/extracted nitrogen.

sol. N./total N.  
 —△— extracted by buff. sol., pH 1.8  
 —○— " " " 0.05 N HCl  
 —×— " " " 0.05 N NaOH  
 ppt. N./total N.  
 - -△- - - extracted by buff. sol., pH 1.8  
 - -○- - - " " " 0.05 N HCl  
 - -×- - - " " " 0.05 N NaOH  
 ppt. N./sol. N.  
 .....△..... extracted by buff. sol., pH 1.8  
 .....○..... " " " 0.05 N HCl  
 .....×..... " " " 0.05 N NaOH

そこで魚肉の溶解量の一旦減少する事実は蛋白沈澱剤によつて沈澱して来る窒素であると考えられる。沈澱剤による窒素物は主として蛋白質と見ることが出来る故、結局、初期鮮度の低下による魚肉の不溶性のあらはれを蛋白の構造的変化によるものと考え得らるようである。

### 摘 要

- 1 魚肉を死後 20°C で保存する場合可溶性窒素及び蛋白沈澱剤による沈澱窒素は 15~40 時間の間に一旦減少する。
- 2 全可溶性窒素量に対する沈澱窒素量の比は 20°C で 15~20 時間で極少を示す。
- 3 可溶性全窒素量の溶解量が一旦減少する原因は蛋白の構造的変化によるものではないかと考えた。

本実験遂行にあたり多大の御便宜を計られ且つ御批判をいただいた、日本海区水産研究所利用部長野口栄三郎技官、実験結果の検討批判を賜つた東海区水産研究所理学博士右田正男技官並に松本重一郎技官諸氏の御好意に対し謝意を表す。

### 文 献

- 1) 山田・新聞：日水誌 14, 23 ('48)  
 山田・新聞・鈴木：日水誌 14, 41 ('48)  
 山田紀作：日水誌 14, 44 ('48)

- 2) 清水 亘: 日水誌 16, 201 ('51)
- 3) 天野慶之: 東海区水産研究所研究報告 (I) ('50)
- 4) 清水 亘: 日水誌 12, 73, 165 (43)
- 5) 平野 弘: 日化 63, 345 ('52)
- 6) 伊沢正実: 化学の領域 3, (9号臨時増刊) 47 ('49)
- 7) 谷川英一: 水産製 3, 113 ('35)
- 8) D. B. FINN: Contrib. Can. Biol. Fish. 8, 313 ('34)

### Synopsis

The post-mortem change of extractable total nitrogen, precipitable nitrogen and the ratio between the precipitated nitrogen and the total extracted nitrogen have been determined and discussed in relation to the structural change of muscle proteins.

Results obtained are as follows; In the course of post-mortem change, both the amounts of extractable nitrogen and precipitable nitrogen, and their ratio passed through minima in 15-40 hrs. at 20°C, respectively. As degradation of protein did not take place within the experimental conditions, it has been concluded that the change of extractability of fish muscle proteins seems to have some relation to the structural change,