

魚肉蛋白質に関する物理化学的研究〔IV〕

魚肉の死後における氷点及び凍結曲線の変化について

大竹茂夫

Physico-chemical Study on Fish Muscle Proteins (IV)

On the post-mortem change of freezing point and freezing curve of fish muscle.

Shigeo OTAKE

緒 言

生体中の水は自由水と結合水概念を導入し¹⁾ “Biological Water” として取扱はれている。而して秋場²⁾はハタハタ肉について結合水を測定し約35%存在するといっている。結合水と自由水とはその物理的性質が異り、自由水は0°Cで氷結するに反し結合水は凍結しても氷結しない。こうした関係を考慮して凍結曲線を用ひて組織の研究を行つた例³⁾がある。これは馬鈴薯に対して行はれたが、その結果植物は凍結曲線上に二氷点を示し、そのうち第二氷点が植物組成の研究に重要であることが観察されている。最近第一氷点も“機械的な水”によるものでないことが云はれている⁴⁾が、動物の場合は凍結曲線に二氷点を示さないが、第二氷点に相当するものを示す。そして植物組織と動物組織とは根本的に相異し、更に組成化学物質も異なるものであるが、高分子物質である点はいづれも同じであり、且つ、変性と結合水とが若し關聯するものであるならば凍結曲線又は氷点にそれが現われる筈である。

更にこれとは直接的に關聯はないように思はれるが、例えば Reay⁵⁾等が認めた如く魚肉の低温貯蔵において、-2°C~-3°Cの貯蔵がもつとも魚肉の変性をおこさせ易いことなども興味のある事実である。

これらの關聯をも含めて研究しようとして若干の結果を得たので予備的立場に立つて報告する。

実 験

実験装置は青木⁶⁾に従つた。大要は銅・コンスタンタンの熱電対を作り、一方は水と氷の混合物をデューワー中に入れて0°Cとしたものの中に入れ、他方は魚肉の小片(例えば5×5×5 mm)に挿入し、ダルソンバール型ガルバノメーター(横川製)及びランプアンドスケールでその目盛を読みとる。

魚肉を凍結してゆくときその温度低下と時間的経過による凍結曲線の形は、測定時の組織自身の内部条件、組織小片の型、大きさ、冷却温度及び冷却速度によつてかわつて来る。ここでは内部組織の問題をとりあつかふためであるから上記の条件はすべて一定とした。即ち氷と食塩との寒剤はその量

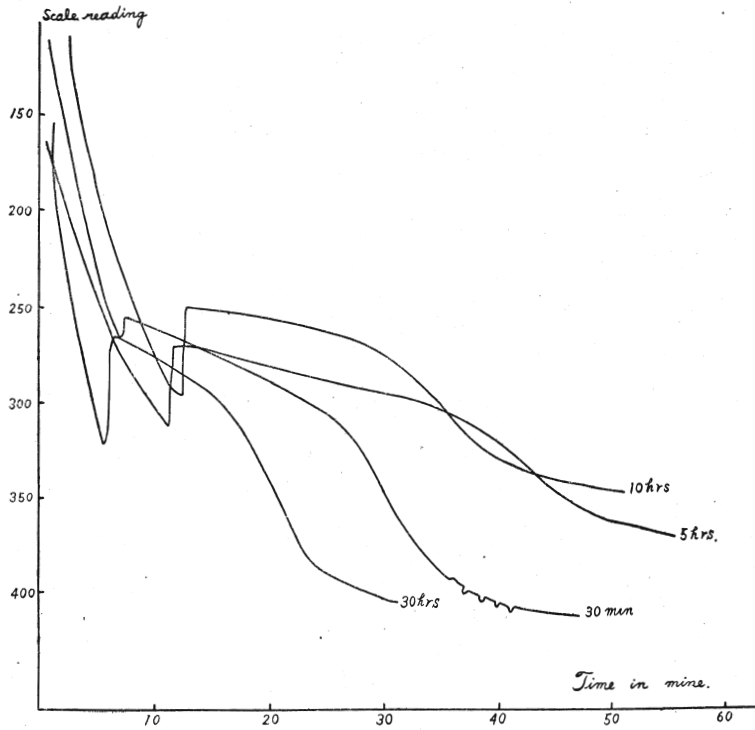


Fig. 1. Change of the freezing curve.

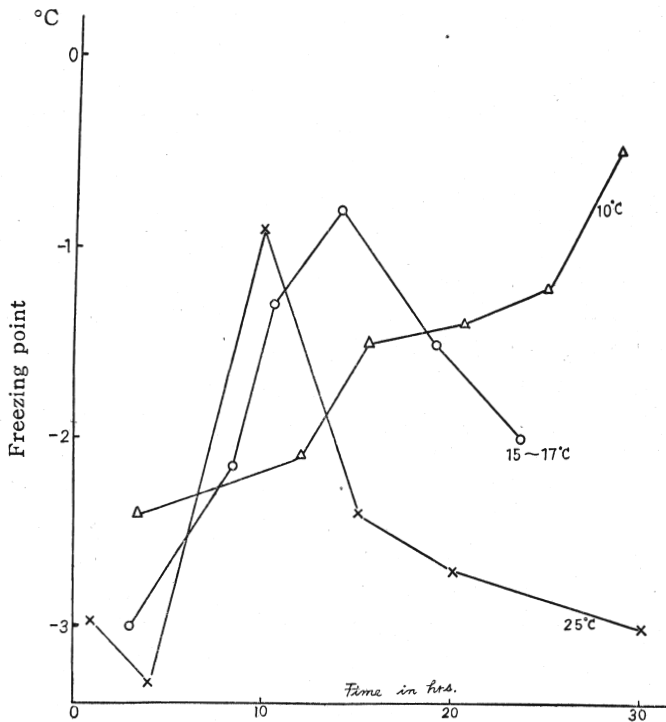


Fig. 2. Change of the freezing point.

を常に一定とし、且つ測定ごとに作り、又容器の大きさ及び肉片懸吊位置を一定とし、肉小片は二枚のカミソリ刃を一定距離に木片で保持して作った。

第1図はコイ肉についての死後の経過時間と凍結曲線の変化の一例を示したものであり、第2図は25°C、15~17°C、及び10°Cにコイ肉を貯蔵した場合の氷点の変化を示す。但し氷点とは第1図に示される過冷却が破れて温度上昇することを示す線と、後ある時間まで稍たひらに変化する所の線との両線の交点を以て示した。

考 察

第1図の凍結曲線の形の変化を見ると、死直後は氷点から次第に温度を低下して来て、最後に一定になる迄に要する時間が短い。肉片の大きさは同一にしてあるから、死直後は冷却し易い。即ち氷を析出し難いことを示す。それが死後急激に増大し10時間でもつとも長くなる。即ち此のときは氷の析出が甚だ大きいことを示す。

次に氷点の変化を見ると、死直後は $-2^{\circ}\sim-3^{\circ}\text{C}$ の間にあるが、時間の経過と共に氷点の上昇を見、25°C貯蔵では10時間、15~17°Cでは14時間、10°Cでは29~30時間で最高氷点となり、それ以後は再び減少する。尙最高氷点は -0.9°C 、 -0.8°C 、 -0.5°C の順で貯蔵温度が下降するに従つて上昇を示しているらしい。

所で水が蛋白と結合して結合水を形成しているときは、低温にしても凍結しなくなる。即ちRobinson¹⁾はC. Prometha又はT. Polyphemusのさなぎが、普通の温度では9~10%が結合水であるのに、 -12°C に16日間おけば水分の42%が結合水となることを観察したが、これは結合水が増大したため低温でも生体は凍結せず、従つて耐寒性を得るものであると考えた。魚肉においても上の事実から類推して、結合水が比較的多い場合には凍結し難くなることが推測されても妥当であると考えられる。

即ち凍結曲線によつてかこまれている面積が死直後はせまい、つまり凍結しにくいこと及び氷点降下度が大いことは結合水が優越しているものと考えられる。それが第1図の如く経過時間と共に面積が増大し、同時に第2図から知られるように氷点降下度も小さくなることは、結合水が自由水に次第に変化するものではないかと考えられる。これは又細菌による分解が開始される以前では、時間に関係なくエキス分がほぼ一定であると思ふし得るから、若し結合水が死直後多量に存在するとすれば自由水は少いため、従つてエキス分の自由水中の濃度は大である。すると当然氷点降下度は大である筈で、その後時間と共に自由水が増大すればエキス濃度は減少し、氷点降下度は小さくなる筈である。

要するに死直後は自由水は非常にすくないが、死後時間を経ると共に結合水は自由水に転換するものと推定される。この事実は又蛋白沈澱剤による沈澱性蛋白窒素量と抽出され得る全窒素量との比が死後減少すること、電荷分布及び粒子形の死後の変化が存在すること等の実験結果から、魚肉蛋白が魚の死後構造的変化をおこすものではないかと考えられたことと²⁾ 関聯があるように思われる。

摘 要

1. コイ肉を用ひて凍結曲線の形と氷点の変化を死後の時間的経過に対して観察した。
2. 凍結曲線の形は死直後は氷り易い形をあらはし、25°Cで10時間位でもつとも氷り難い形となり、次で再び氷り易い形に変化する。
3. 氷点降下は死直後は $-2^{\circ}\text{C}\sim-3^{\circ}\text{C}$ の間であるが、その後上昇し最高度は -1°C 附近となる。

又再びその時間を経過すると降下する。

実験結果の検討並に批判を賜った東海区水産研究所理学博士右田正男技官，松本重一郎技官，此の実験を担当された新潟大学理学部化学教室学生丸山幸夫君に謝意を表す。

文 献

- 1) R. A. Gortner: Traus. Farad. Soc. 29 679 (1930)
- 2) 秋場・広田: 科学 20 572 (1950)
- 3) 青木 廉: 低温科学 4 65 (1948)
- 4) 畠山伊佐男: 科学 21 95, 138 (1951)
- 5) G. A. Reay: J. Soc. Chem. Ind. 52 265 (1933)
D. B. Finn: Contrib. Can. Biol. Fish. 8 313 (1934)
- 6) 青木 廉: 低温科学 3 207 (1950)
- 7) 大竹・山本: 本誌

Synopsis

The fish muscle proteins are bound in the native state with 35 per cent of water presenting in muscle²⁾. It seems probable that the water bound with proteins by hydrogen bonds influences greatly to the behaviors of protein particles. Provided that the charge of fish muscle proteins decrease in the course of post-mortem, the interaction of water and proteins may be responsible to decrement of bound water, and freezing point depression might occur continuously according to the charge distribution of fish muscle proteins. The measurement of the freezing point depression may prove this.

The results obtained were shown in fig. 1, and fig. 2. Fig. 1. referred to the post-mortem change of the area surrounded by the freezing curve indicating that the ice production was difficult at the early stage. The freezing point was lower just after death of fish and ascended thereafter, and attain a maximum in 15hrs. after death at 15-17°C.

It might be concluded that these results are closely related to the post-mortem change of charge distribution.