

日水研年報, (5): 149-156, 1959.

Ann. Rept. Jap. Sea Reg. Fish. Res. Lab., (5): 149-156, 1959.

冷蔵および冷凍中における魚肉の変化

佃 信夫・野口栄三郎

Changes in the Protein of Fish Muscle during Cold and Frozen Storages

BY

NOBUO TSUKUDA AND EIZABURO NOGUCHI

Abstract

The percentage amount of the protein nitrogen soluble in 5% NaCl solution and that of actomyosin decrease rapidly during the cold storage by the putrefaction of the fish meat. The patterns of the denaturation of the protein of Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) and bream (*Chrysophrys major*) during the cold storage are almost similar to each other.

The pattern of the denaturation during the frozen storage, however, is heavily influenced by temperature and widely different according to species of fishes. The influence of temperature during the frozen storage upon the denaturation of the protein is strong for the meat of Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*), while it is weak for the croaker (*Argyrosomus argentatus*) meat.

The contents of water, total nitrogen, fat, soluble protein and actomyosin in the meat of several species of fishes have been measured, with the conclusion obtained that the difference in the denaturation pattern of the protein during the frozen storage by fish species seemingly depends rather upon the qualitative difference of the protein between fish species than upon the difference in the oil contents of meat.

緒 言

冷蔵、冷凍貯蔵中における肉蛋白変性の主体は、魚肉を構成する蛋白質の中、ミオシン系のせんい状蛋白質の変性であるといわれ (DYER, 1951), (SHIMIZU Y. 1958), [特に冷凍魚における食用価値の低下や塩乾品、練製品の品質に及ぼす影響等が大きく、低温度におけるこのような蛋白変性の問題は原料学的に見ても極めて重要な問題である。

最近加工業界では原料魚の不足が著しく、特に練製品業界では原料魚の新規開拓が当面の重要研究課題となり、タラ類、カレイ類、アヂ、サバ、イカ等の利用が注目されている。

一般に練製品原料としてスケトウダラの弾力形成能(足)は鮮度に影響される所が大きく、足落ちが早いといわれ、又冷凍貯蔵により速やかに足を失うとの事であるが、グチは冷蔵、冷凍による肉質の悪化が少なく、練製品原料としては最重要魚の1つに数えられている。三宅 (1956) は、魚種毎のアクトミオシン含量

をしらべ、足の強い魚種ではその含量も多いと述べ、志水 (1958) は、死直後における赤身、白身の魚種間にはアクトミオシン生成量に大差がなく、貯蔵中に変化するものであると述べている。

冷蔵、冷凍中におけるアクトミオシン系蛋白の魚種による差異や蛋白質の溶解性が貯蔵中の温度や期間に影響される事は明らかであるが、その影響が魚種により著るしい相違をなす原因も蛋白質の質と密接な関係を有するものと思われる。

著者等は貯蔵中足の落ち難い魚種としてグチ、タイを、足の落ち易い魚種としてスケトウダラを用いて冷蔵、冷凍中における溶解性蛋白、ミオシン系蛋白の含量を測定し、ミオシン系蛋白は鮮度低下の場合には魚種による相違が比較的少ないが、凍結の場合は著るしい相違がある事を認めたので、これらの原因について若干の考察を行った。

本実験を遂行するに当って御協力を頂いた日本冷蔵新潟支社、実験の一部を担当した安尻恭子さんに深謝する。

材 料 と 方 法

試 料

供試魚は漁獲後 15 時間内外を経過したもので、死後硬直末期又は解硬直後と思われる鮮度を有するもので、魚種としてはスケトウダラ (*Theragra chalcogramma*) (平均体重 700g)、シログチ (*Argyrosomus argentatus*) (平均体重 300g)、マダイ (*Chrysothriss major*) (平均体重 300g) の 3 種を供した。上記の供試魚は各魚種毎にほぼ同じ大きさを有するもの数尾を採取し、無頭、無内臓とし、水分の蒸発を防ぐ為ポリエチレンの袋に一尾ずつ入れて 0~5°C で冷蔵した。又凍結の場合も同様に処理し、-10°C (± 2°C) と -20°C (± 2°C) の庫内に放置した。

サンプリングに際しては所定の日毎に一尾ずつ取り出し、背側筋を切り取り血合肉や皮下脂肪層、太いせんい質等の混入を可及的に防いだ。

実 験 方 法

Dyer, Snow (1950) の方法に準じたが、一部分は変更した。

(1) 蛋白抽出液の調製

精肉をメスで細切し、その 5g を採取して 0°C の抽出液 (5% 食塩液に 0.02M の炭酸水素ナトリウムを含有せしめ塩酸で pH を 7.2~7.6 に調製した) 100 ml を加えてホモゲナイズした。

ホモゲナイザーは日本精機製の 100cc 用コップを使用し、外部を氷冷しつつハーフスピードで 1 分、フルスピードで 20~30 秒 (無負荷時 20,000 R.P.M. の能力を有する) ホモゲナイズしたのであるが、この場合 SHIMIZU Y. (1958) は、蛋白の表面変性をさけるため倍量の蒸留水で最初ホモゲナイズし、その後食塩溶液を加えて攪拌しているが、両方法を比較した結果可溶性蛋白量、アクトミオシン区窒素量共に差を認めなかったので初めから抽出液を加える事とした。

乳濁液は 0°C で 1~2 時間放置後遠心 (3,500 R.P.M., 15~20 分) し、上清 10ml を採取して可溶性全窒素量の測定に供した。

(2) アクトミオシン区窒素、非蛋白態窒素、可溶性蛋白態窒素

DYER, SNOW (1950) 法の通りに蛋白抽出液の 10 倍稀釈法を採用し、非蛋白態窒素は三塩化醋酸による除蛋白液から測定した。可溶性蛋白態窒素は 5% 食塩水可溶性窒素量から非蛋白態窒素量を引いたものである。

(3) 3% 食塩可溶性窒素量、水溶性窒素量

3% 食塩可溶性は 3% 食塩溶液 (pH 5.40) で、水溶性窒素区は蒸留水を使用して上記同様の方法で実施した。以上何れも窒素の定量は Kjeldahl 法によつたが、スケトウダラについては Kjeldahl 法と Biuret 反応による比色法が割合一致するので、松本、金光 (1955) の方法に準じて比色定量を行い、Kjeldahl 法を時々行つて補正した。

(4) pH, 揮発性塩基窒素量

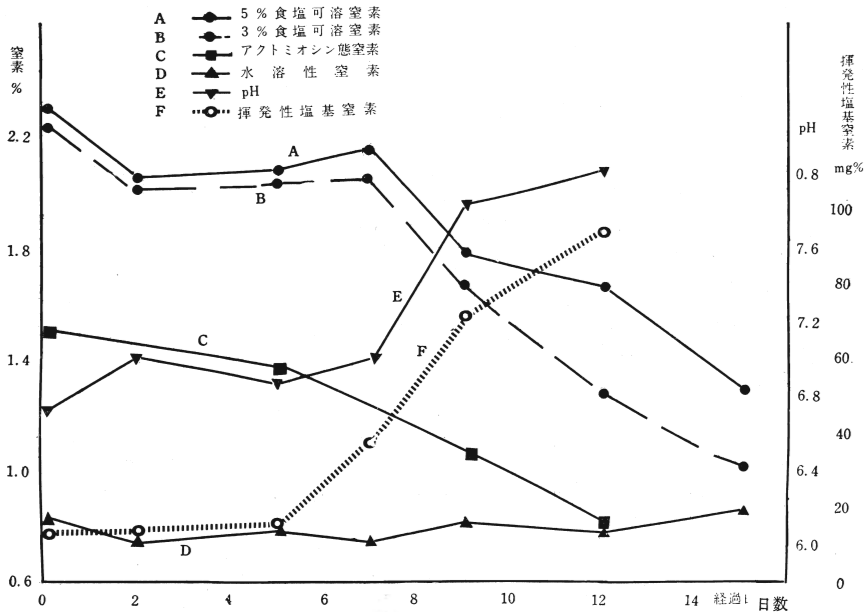
pH はベックマン G 型 pH メーターにより、揮発性塩基窒素はコンウェイの微量拡散法により定量した。

実験結果

冷蔵中の変化

(1) スケトウダラ

スケトウダラの冷蔵中における鮮度と各蛋白質区分の変化を第1図に示す。



第1図 冷蔵中のスケトウダラ筋肉の変化 (0~6°C)

pH, 揮発性塩基窒素共に5日目迄は大きな変化は認められないが、それ以後は急に増加して腐敗の進行が著しい事を示している。8日目以降の魚体は食用不能の状態であった。全窒素量に対する塩可溶窒素量は最初85.8~83.6%で、5%食塩水可溶窒素量(5%区)は3%食塩水可溶窒素量(3%区)よりやや高いが、ほぼ同様の傾向で変化し、腐敗開始時迄の減少はわずかであるが、腐敗が著しくなつた8日目以降の減少は著しく、特に3%区では顕著である。アクトミオシン区窒素量(A・M区)は全窒素に対し初め57%存在するが、5日後には50.2%となり、腐敗が開始されるとより著しく減少する。これに反して水溶性区窒素量(水溶区)は腐敗と共に徐々に増加する。

(2) マダイ

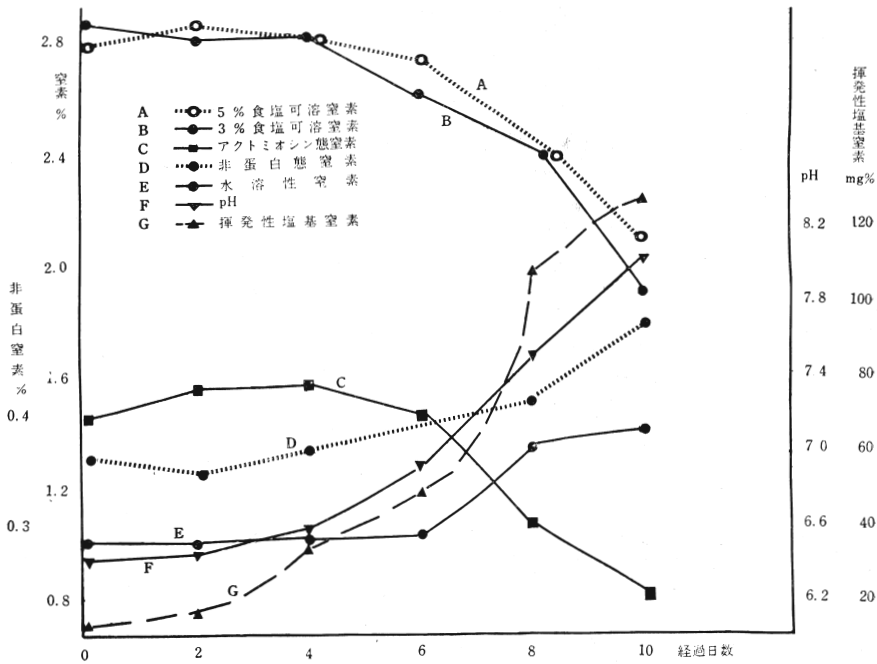
変化の傾向はスケトウダラの場合と同様である。実験の結果を第2図に示す。

異なる点は5%区、3%区の間ほとんど差のない事と、水溶区の腐敗による増加が著しい点である。5%区、3%区の絶対量は多いが全窒素量中に占める割合はスケトウダラよりむしろ低く、80.2~83%である。A・M区の量もスケトウダラよりやや高いが、全窒素量に対する比は2日後の試料では45.6%と低い。唯腐敗開始期迄に増加の傾向が見られているが、この点についてはサンプリング時の魚体が同一魚体でなく、また同一魚種内における5%食塩可溶窒素量の個体差も相当認められるので(IRONSSIDE AND LOVE, 1958) この実験の範囲内では何とも云えない。

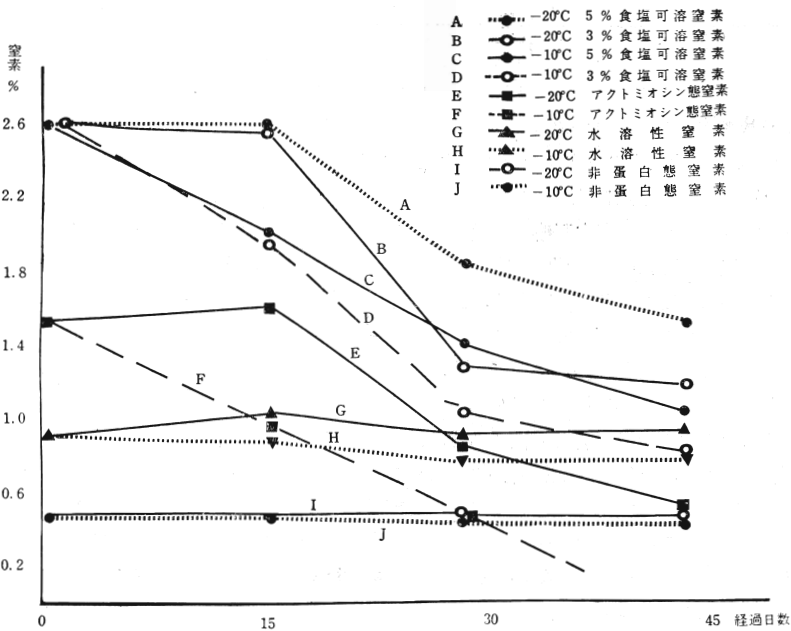
冷凍中の変化

(1) スケトウダラ

-20°Cと-10°Cで凍結貯蔵したスケトウダラ筋肉の凍結貯蔵中の各種窒素量の変化を第3図に示す。



第 2 図 冷蔵中のタイ筋肉の変化 (0~5°C)



第 3 図 凍結貯蔵中のスケトウダラ筋肉の変化

一般分析の結果は全窒素 2682mg, 水分82.0%で全窒素量に対する各種窒素量の割合を示すと第1表の通りである。

第 1 表 凍結貯蔵中のスケトウダラ筋肉の全窒素に対する各種窒素の割合

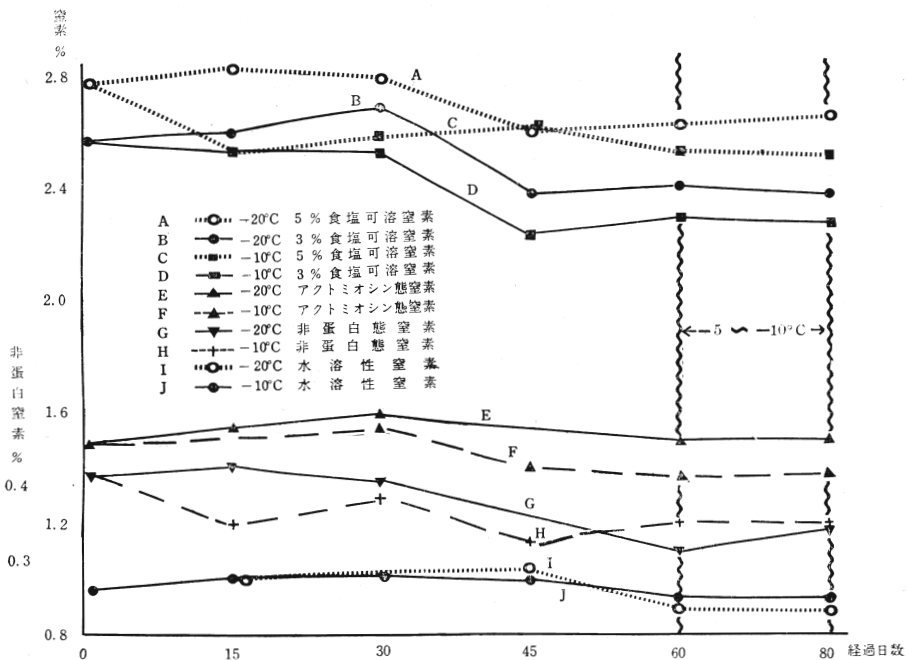
		経過日数	0	15	28	45
-20°C	5% NaCl 可溶性窒素		96.3%	96.5%	68.9%	57.0%
	3% NaCl 〃		96.7	96.1	47.4	43.5
	水溶性窒素		34.0	37.6	33.0	34.0
	アクトミオシン		57.2	60.2	30.6	18.2
	非蛋白態窒素		17.6	16.8	16.5	15.7
	可溶性蛋白態窒素		79.3	8.04	52.2	41.8
-10°C	5% NaCl 可溶性窒素		96.3	74.9	52.5	39.0
	3% NaCl 〃		96.7	71.8	37.7	30.7
	水溶性窒素		34.0	32.3	28.7	29.3
	アクトミオシン		57.2	35.8	16.4	0
	非蛋白態窒素		17.6	16.8	16.8	16.8
	可溶性蛋白態窒素		19.3	58.5	36.2	22.8

第 3 図及び第 1 表の結果から、-20°C で凍結貯蔵する際は 15 日後では肉質の変化はほとんどないが、それ以後の変化は早く、A・M 区は 28 日後には 1/2 に、43 日後には最初の約 1/3 となる。-10°C では 5% 区、3% 区、A・M 区共に直線的に減少し、A・M 区は 43 日後には既に消失していた。非蛋白態窒素と水溶性窒素は凍結によりほとんど変化しない様である。5% 区と 3% 区の差は 15 日迄は大きな差はないがそれ以後 3% 区は急激に減少する。

スケトウダラ肉の場合、凍結温度の影響は -20°C と -10°C では大きな差があるが、いずれにしてもその有効貯蔵期間は非常に短いものである事は明らかである。

(2) シログチ

グチについて同様に行つた結果を第 4 図および第 2 表に示す。



第 4 図 凍結貯蔵中のグチ筋肉の変化

第 2 表 凍結貯蔵中のグチ筋肉の全窒素に対する各種窒素の割合

		経過日数	0	10	30	45	60	80
-10°C	5% NaCl 可溶性窒素		89.2 [%]	80.8 [%]	82.3 [%]	83.0 [%]	80.1 [%]	79.9 [%]
	3% NaCl 〃		82.5	70.9	81.2	70.9	73.1	72.1
	水溶性窒素		30.3	31.6	32.2	32.5	29.4	30.1
	アクトミオシン		47.3	43.3	49.6	44.4	43.3	43.5
	非蛋白態窒素		13.3	11.0	12.5	-	11.2	10.8
-20°C	5% NaCl 可溶性窒素		89.2	90.7	89.1	82.4	84.2	85.3
	3% NaCl 〃		82.5	83.0	85.7	75.5	76.8	75.7
	水溶性窒素		30.3	31.8	32.2	31.0	28.2	28.1
	アクトミオシン		47.3	49.2	50.0	-	47.3	46.5
	非蛋白態窒素		13.3	13.7	12.8	-	10.4	10.7

グチは凍結しても練製品原料として足の落ち難い魚種とされているが、実験の結果も明らかにその有効性を示している。すなわち80日間の凍結により、しかも最後の20日間は -5°C~-10°C に放置したにもかかわらず、5%区、3%区、A・M区共に変化が少なく、-10°Cと-20°C両試験区における温度差も顕著な影響を与えず、-20°C貯蔵区がわずかに勝り、抽出塩濃度の差も5%区が3%区より多少良い程度であつて、この事はグチ肉蛋白が凍結貯蔵中変化し難い事を示すものである。

すなわち冷蔵の場合には魚種の差による各区分窒素量の変動は小さかつたのであるが、凍結魚では魚種の差が与える影響は極めて著しい。

考 察

魚肉を貯蔵した場合には冷蔵にしる凍結にしる肉蛋白は色々好ましくない影響を受ける。この原因について主として練製品に対する原料学的立場から研究を行い、足の強い魚種としてグチやタイを、足の弱い魚種としてスケトウダラを対照として実験を行つたのであるが、冷蔵中の肉質の変化は鮮度と密接な関係があり、腐敗が明らかに認められる頃 (pH7.0以上、揮発性塩基窒素量40mg以上) から塩可溶成分、アクトミオシンの減少が著しい。この現象は足が落ち難いと云われるマダイの場合も同様であつて、鮮度低下による蒲鉾形成能の低下を唯単にアクトミオシン量の減少にのみきするのは疑問である。第3表は解凍直後と思われる市販の鮮魚数種について一般分析と5%区ならびにA・M区の量的関係をしらべたものであるが、第3表の結果から、赤身の魚と白身の魚の5%区、A・M区を比較しても全窒素量に対するその割合は大差なく、スケトウダラはグチよりも勝り、A・M区の絶対量はグチやタイよりも足の弱い魚であるサバやサンマの方が多しことを示している。また宇野・中村 (1958) はスケトウダラとナガヅカの蒲鉾形成能に関する研

第 3 表 数種魚肉の一般分析結果と各種窒素量

魚 種	乾物%	水分%	粗脂肪%	全窒素(mg)	5% NaCl 可溶性窒素 (全窒素に対する%)	アクトミオシン 態窒素 (全窒素に対する%)
スケトウダラ	13.0	82.0	0.32	2624	87.7	58.3
〃	16.8	83.2	0.24	2510	94.4	57.0
シログチ	22.5	77.5	0.38	3413	82.0	43.5
マダイ	22.9	77.1	0.30	3447	82.2	42.5
サンマ	26.8	73.2	1.30	4018	91.5	45.4
サバ	25.7	74.3	1.02	3965	87.1	41.5
ニギス	20.4	79.6	0.50	3033	87.2	49.7

究を行い、両魚種の間には冷蔵中の塩可溶成分、アクトミオシンの量的差はほとんど見られないにもかかわらず、蒲鉾形成能はスケトウダラのみ急激に減少する事を明らかにしている。すなわちこれらの事実から、三宅 (1956) の述べるように、練製品の足をアクトミオシン (ミオシン) の量のみで解釈する事は不可能で、構成蛋白質の質的差による面が多いものと考えられる。

次に食塩による蛋白の抽出能は新鮮魚では 0.4M~0.6M で最高となり鮮度低下によつてその量がより塩分の高い方に移行する (SHIMIZU Y. 1958) と云われるが、実験においても図表に示した様に初期腐敗に至る迄は両区の差は極めて僅少であるが、腐敗が進行すると 3%食塩液の抽出能が 5%食塩液よりも劣る様になる。

冷凍貯蔵による肉質変化の主体は塩可溶成分の減少、なかんづくアクトミオシンの不溶化に基づくものである事は数多くの研究者の認める所であつて、冷凍魚を原料として蒲鉾を作りその弾力を食感で試みた結果はアクトミオシンの量と関係があり、スケトウダラでは凍結温度に比例して弾力形成能を失うが、グチでは 80日後も弾力を失なわなかつた。又凍結温度との関係を見るとグチでは 60日間の貯蔵により -20°C 、 -10°C の両試験区共アクトミオシンの量に変化なく、更に 20日間 -5°C ~ -10°C で放置したにもかかわらず温度の影響は殆んど見られない。これに反してスケトウダラは -10°C では 43日後に皆無となり -20°C でも初めの 1/3弱しか存在しない。凍結温度は肉蛋白の貯蔵に対し特に関係深いものであり、DYER (1957) によれば、 -18°C 貯蔵のタラ肉を -9.4°C に一週間放置し、その後 -18°C にもどしても、 -18°C で終始貯蔵したものに比して肉質の硬さやアクトミオシンの量に大きな差が生ずる事を見ている。この様にタラやスケトウダラでは貯蔵温度の影響が大きいが、グチの場合には殆んど凍結の影響が見られない。

魚種による貯蔵力の差異について DYER (1951) は筋肉蛋白複合物としての磷脂質、脂肪酸、核酸複合物、炭水化物等がアクトミオシンの特性を防禦し補足しているのであらうとし、その後の研究から (DYER, 1956, 1959) 多脂魚は変性し難く遊離脂肪酸の形成速度とアクトミオシン及びパネルトテストの減少度はよく比例し、磷脂質の加水分解が凍結魚の貯蔵力を左右する事を述べている。また SHIMIZU W. (1957) は、ブリについて実験を行い、ブリに比較してタラやエソ等の変性し易い原因として肉質の軟かさ等が影響するだろうと考えている。

本実験の結果では第 3 表に示すようにグチとスケトウダラの脂肪量はほとんど同じで存在量も僅少であり、単に脂肪量の差によるものとは思われない。もし磷脂質とするならばその組成、蛋白との結合の差によるものであろうが、いずれにしても冷蔵中の変性にはそれ程魚種の差が見られないのに、凍結貯蔵中には魚種による大きな差異が見られることは明らかで、この原因については未だ不明の点が多く、今後の研究にまたなければならぬ。

要 約

冷蔵中および冷凍中における魚肉の変化について研究を行い、次の様な結果を得た。

- 1) 鮮魚の可溶性窒素量、アクトミオシン量は赤身の魚類と白身の魚類間には大差なく、足の強い魚種と弱い魚種の間にも差はあまり認められなかつた。
- 2) 冷蔵 (0°C ~ 5°C) により塩可溶性窒素、アクトミオシン量は約 5 日間は余り変化がなく、腐敗の進行と共に急激にその量を減ずる。水溶性窒素量は鮮度の低下と共に増加する。また魚種による差異はあまり認められなかつた。
- 3) 凍結温度の影響はスケトウダラでは著るしく、アクトミオシンは急速に消失するが、グチでは影響が少ない。
- 4) 凍結貯蔵の限界はスケトウダラはグチの数分の 1 であり魚種による影響が著るしい。

文 献

- DYER, W. J., French, H. V. and SNOW, J. M. (1950). J. Fish. Res. Bd. Can., 7: 585-593.
 DYER, W. J. (1951). Food Research 16: 522-527.
 DYER, W. J. and MARGARET, L. M. (1956). J. Fish. Res. Bd. Can., 13 (1): 129-134.

- DYER, W. J., FRASER, D. I., ELLIS, D. G. and MACCALLUM, W. A. (1957). *J. Fish, Res. Bd. Can.*, 14 (4): 627-635.
- DYER, W. J. and FRASER, D. I. (1959). *J. Fish, Res. Bd. Can.*, 16 (1): 43-52.
- IRONSIDE, J. M. and LOVE, R. M. (1958). *J. Sci. Food Agric.*, 9 (Sep.): 597-604.
- 松本重一郎・金光康俊 (1955). *日水会誌*, 21 (4): 284-288.
- 三宅正人・林考市郎 (1956). *日水会誌*, 22 (1): 48-50.
- SHIMIZU, W., SHIMIZU, U. and TERASHIMA, H. (1957). *日水会誌*, 23 (11): 700-703.
- SHIMIZU, Y. and SHIMIZU, W. (1958). *Memories of the College of Agric. Kyoto Univ.*, Special Number, 68-76.
- 志水 寛 (1958). *日水学会秋期大会 (新潟) 講演*.
- 宇野 勉・中村全良 (1958). *北水研報告*, 13: 45-53.