研 究 ノ ー ト

核磁気共鳴 (NMR) 吸収により 魚肉中の水の状態を測定する試み

鈴木たね子*・竹内 誠**

Examination of Physical States of Water in Fish Muscle by Nuclear Magnetic Resonance

TANEKO SUZUKI and MAKOTO TAKEUCHI

Broad line NMR and high resolution NMR signals of water proton contained in fresh and dehydrated fish muscle were observed. The broad line NMR signal did not give the detail physical states of water.

The line width of fresh muscle under high resolution NMR spectroscopy was 3 cps, which differs from that of pure water. Water proton in fish muscle gives a much broader and unsymmetric signal in progress of dehydration.

The meaning of these finding will be explained by further researches however, the results demonstrate that the water in fish muscle is a possible heterogeneity.

(Received Oct. 16, 1969)

食品の物性は、含有されている水の状態、すなわち従来の表現を用いれば自由水と結合水との比率で大きく左右される。食品あるいは生体組織中の水の自由度の測定方法として、平衡水蒸気圧法¹⁾、塩化コバルト法²⁾、エチレングリコール法³⁾などが提案されていたが、いずれも十分な方法ではなかった。ま近年複素誘電率の周波数分散⁴⁾から含有水の状態を推定する方法が報告されているが、食品や生物組織のように構造が非常に不均一でまた多水分系のものには適用がむずかしい。

そこで筆者らは、水のプロトンの核磁気共鳴 (NMR) 吸収スペクトルが、水分子の存在状態あるいはその運動

状態によって異なった形状を示すので、この性質を利用して、食品や生体組織中に含有される水の状態を直接測定することが可能であろうと考えた。

1. 実験方法

日本電子社製水素核 30 Mc ブロードライン NMR 分光計 W-30、および水素核 60 Mc 高分解能分光計 C-60S を使用した。なお 高分解能分光計の分解能は 0.3~0.5 cps である。試料は、カツオ (*Katsuwons pelamis*) およびスズキ (*Lateolabrax japonicus*) の生鮮肉と、これらを使用して、真空乾燥 (品温 7~18°C) または凍結乾燥 (-30°C 凍結) によって含水率約 60~4% の試料系列としたものを用いた。また別に真空乾燥法 (品温 50°C) によって含水率が 0.6% 以下の試料を作った。

これら各試料の含水率は 105°C、5 時間加熱における重量減少によって求めた。

鮮肉はミンチしそのまま NMR 測定用の試料管につめ、調製した脱水試料は、試料管に入っている程度に細砕した。試料肉の試料管への詰め方、試料の粒度による測定値への影響は認められなかったので各々実験を通してこれらの点の考慮はとくに行なわなかった。

2. 実験結果と考察

(1) ブロードライン NMR 吸収

ブロードライン NMR 吸収は、第 1 図のように吸収波型の微分スペクトルで現われ、純水は、狭巾成分が 1 本あるのみで、試料は狭巾 1 本とあと非常にブロードなバックグラウンドの 2 成分がみられた。ブロードなバックグラウンドは、固着水分と有機プロトンが含まれると考えられる。狭巾成分の高さと試料の含水率とは、高水分

第 1 図 純水および脱水魚肉のブロードライン
NMR スペクトル

純水は、試料管に 11.8% 相当を入れた

* 東海区水産研究所 (東京都中央区勝どき)
Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.
Chuo-ku, Tokyo.

** 日本電子株式会社 (東京都昭島市中神町)
Japan Electron Optics Laboratory Co, LTD.
(Akishima, Tokyo)
東海区水産研究所業績 B-517

域ではよく一致したが、10%以下の低水分域では必ずしも一致しなかった。したがって高水分試料は、スペクトルの高さから含水率を簡易に測定できるということが明らかにされたのみで、ブロードライン NMR 吸収からは試料中の水の存在状態に関して多くの知見をうることはできなかった。

(2) 高分解能 NMR 吸収

各水分含量の試料系列について、高分解能 NMR スペクトルを測定した結果を第2図に示した。図のように積分型のスペクトルで現われ、適切な装置の条件(すなわち、高周波磁界強度が強すぎない条件)の下でスペクトルの面積は水分量を示し、水のプロトンの状態が一つの種類だけ存在すると仮定すれば、スペクトルの高さの2分の1における線巾は水のプロトンの動きやすさを示す。すなわち共鳴線巾が広くなるに従って、水分子の自由度が失なわれることを意味している。

第3図は各試料のスペクトルの型を示したものであるが、試料ごとに測定時の gain が異なるために、面積の比較はできないが、共鳴線巾の比較は可能である。含水率 77.8%の鮮肉と、42.8%のものに共鳴線巾の著しい変化が見られた。また含水量がさらに減少するにつれて、見掛け上の共鳴線巾が広くなり、同時に共鳴線の位置が高磁場側に移動した。またある含水量から見掛け上の共鳴線巾が再び狭くなっている。このような現象は真空乾燥、凍結乾燥試料の両方に確認された。

生鮮肉の NMR スペクトルの線巾は約 3 CPS と測定されたが、ここで測定された水素核共鳴シグナルは鮮肉中に多量に存在するであろう自由水のシグナルである。常磁性物質を溶かしていない純水では 0.1 CPS 以下となることが期待されるが、実際には使用装置の分解能によって決まる共鳴線巾が観測される。固体中に分散した水の場合は、大きな磁化率の相違にもとづく不均一磁場が試料管内に生ずるはずであり、このことを考慮すると 3 CPS という線巾は鮮肉中の完全自由水の共鳴線巾と考えることができる*。寒天の1%ゲル中の水は 5 CPS の共鳴線巾を与えるという報告⁵⁾があるが、生鮮魚肉中の水は、これとほぼ同程度の自由度であると思われる。

* 大きな磁化率の相違による不均一磁場が、観測された水のシグナルの線巾に寄与しているとしても高々 3 CPS を示しており、含水率の少ない試料のスペクトルの線巾は 3 CPS より充分大きいから、それは試料中における水分子の状態による充分意味のある情報であるということが出来る。また逆に 3 CPS 以下の線巾については装置か測定方法によると考えられ物理的意味は議論できない。

第2図 鮮肉および脱水魚肉の高分解能 NMR スペクトル

横軸は parts per million (ppm) を単位とする任意に目盛られたスケールと、CPS を単位とする 同様に任意に目盛られたスケールとが記してある。

第3図 種々含水率試料魚肉の高分解能 NMR スペクトルの型と線巾

第4図 水分0.6%以下の脱水魚肉の高分解能 NMR シグナル
単位は第2図参照

現われる NMR シグナルが水以外の、たとえばたん白質の H^+ が関与しているかどうかを知るために水分量が約 0.6% 以下まで乾燥した試料を用いて測定した結果、第4図のように狭巾成分が全くみとめられないが、そのものを $90^\circ C$ に加熱後常温で測定すると明瞭な山が出現した。したがって室温で狭巾成分として出現するのは有機プロトンではなく水のプロトンと判断でき、加温によってたん白分子が変性したたん白に強く固着していた水が遊離したと思われる。

第2図においてみられる脱水に伴うシグナルの山の高磁場側へのシフトは、水素結合の強弱に関連していると考えられ水分子相互の水素結合が支配的であるとすれば高磁場側へのシフトは水素結合の切断を意味する。しかし魚肉中では、水分子同志の間以外に、たん白中の各種塩基類との間の水素結合が考えられ、これらの間の競争関係を想定してみるべきであらう。したがって第2～3図において、脱水とともにシグナルの型が非対称になっていることは、何種類かの水があり、脱水されやすい水から失なわれてゆくと、脱水とともに山は非対称になって、見かけ上シフトしたようになると考えることも可能である。

以上のような水に関する細かい解析は、今後の研究に待たなければ結論的なことはいえないが、魚肉のみでなくその他の食品、あるいは生体組織中の水についてその存在状態を検索するのに高分解能 NMR 吸収の測定が有効な手法であらう。またさきにふれたように水の分散基

質の磁氣的性質——常磁性であるか、反磁性であるか——またその分散の状態の不均一性などが考慮されねばならないが、これらに対しては共鳴線の高周波磁界強度に対する飽和特性を測るとか緩和時間を測定することによってある程度適確な情報が得られると期待される**。

5. 要 約

(1) 鮮肉中の大部分の水は自由度が高く、共鳴線巾は狭く、ブロードライン NMR スペクトルからは多くの知見が得られなかった。

(2) 高分解能による水プロトンのスペクトルでは、鮮肉の水は見掛け上非常に自由度が高く、水分 42.8% に乾燥したものは著しく共鳴線巾が広がっている。さらに脱水すると共鳴線巾は広がり見掛け上水の自由度は失なわれると解された。またある限度以上脱水が進むと共鳴線は再び狭くなることが観察された。

(3) 脱水とともに水プロトンのスペクトルの型は非対称型となり魚肉中にいろいろの状態の水が存在しており、それらの水は脱水処理に対して安定度が異なっていると解釈された。

本実験を行なうにあたり種々有益な御助言を賜った東京大学古賀正三教授に厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) 秋場 稔: 北大水産集報, 2 (2), 176 (1951).
- 2) 秋場 稔: 北大水産集報, 2 (4), 239 (1952).
- 3) 大島 浩: 北大水産集報, 24, 177 (1962).
- 4) 古賀正三: 第9回凍結及び乾燥研究会記録 1, (1964).
- 5) HECHTER, O., WITTSTRUCK, T., McNIVEN, N. and LESTER, G.: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 46, 783 (1960).

(1969年10月16日受理)

** 固体中に分散した水の状態を調べる方法として、このような高分解能 NMR で線巾やスペクトルの波形の測定から行なう方法のほかに、緩和時間を直接的に測定する方法があるがこれについては今回は行っていない。