魚粉ペーストと普通味噌の判別法について

新田 忠雄・乾 淑子・鈴木 正也

(水産試験場)

The Discrimination of Fish-meal Paste & Soy-been Paste

T. NITTA, Y. INUI and M. SUZUKI

SYNOPSIS

We tried to find the methods of discrimination. 1. The diamino acids contents are as follows: —Fish-meal paste Arginin N 6.11 Lysin N 9.26 and been paste Arginin N 11.64 Lysin N 2.36, 2. We tried to find isoelectric point of the protein tracing the titration curve. We found that the curve show the knicks at the pH of isoelectric point, where the protein precipitate. pH of that knicks are been paste 6.0, fish-meal paste 4.8 and that of the mixture of both paste are two knicks of pH 6.0 & 4.8.

多獲魚からつくられる魚粉を食用化する方法として醗酵食品が考案され、その製造が工業化されつつある。この製品は商品名を魚粉ペーストと呼んでゐる。さてこの魚粉ペーストの外観色澤等は大豆を原料とした普通の味噌と區別しにくく、大豆に比し魚粉の價格が高價なため、大豆を使用した醗酵食品をこの魚粉ペーストに混入する不正が行はれるおそれがある。これを防ぐため醗酵食品中の大豆と魚肉の蛋白質を判別する方法としてジアミノ態窒素並等電點を測定比較してみた。

1. デアミノ態窒素による判別法

一般に植物性蛋白質はリジン態窒素に乏しく、これに對し動物性蛋白質はリジン態窒素に富んでゐる。従つて試料のデアミノ態窒素中のアルギニン態窒素とリジン態窒素との量的關係を比較してその原料を判別し得るのではなからうか。從來發表されてゐる結果¹⁾²⁾でこの點を比較してみるとその可能性を認めることが出来る。(第一表 a に比較した一例をあげる) 著者等は魚粉ペースト^{*1)}及普通の味噌^{*2)}について Van Slyke の方法による窒素の分布をしらべたが、その結果は第一表 b の如きデアミノ態窒素であつた。此の實驗結果を見ると明にアルギニン態窒素とリジン態窒素の量的關係の相異を認めることが出来る。そこで若し試料中のデアミノ態窒素を定量比較すると、それから原料を推定することも可能だと云ひ得る。たゞ此の方法は試験に手數がかゝり又例へば醗酵食品に大豆を一部混入した様な場合確實に判定出来るかは疑問であらう。

第 一 表 (全窒素に對する%)

蛋白質種類	アルギニン態窒素	ヒスチジン態窒素	リジン態窒素
a スケソウダラ (2)	5.58	3.73	10.12
大 豆 (3)	15.25	2.60	7.02
b 魚粉ペースト	6.11	2.84	9.26
味 噌	11.64	4.48	2.36

※ 水産試験場業績 第 42 (1947—48)

*1) 魚粉ペースト わかもと製薬株式会社製造の品で組成は魚粉 19.5 イモ粉 19.5 食鹽 12 水飴 4.0 水分 45.0 である。

*2) 味噌 醗酵試験場製造の品で大豆及米麹によりつくられたものである。

2. 等電點による判別法

蛋白質の等電點はその蛋白質に特有な價をもつてゐるから若しその差が判別出来るなら蛋白質の差異を論ずることも不可能ではない。しかし從來多くのあげられてゐる測定値は必ずしもその可能性を證據立ててはゐない^{4) 5) 6)}。例へば魚肉蛋白質の等電點に關する山本氏の報告をみると魚肉のそれが種類により pH 4.26 ~ 6.21 と云ふ廣い範囲にある。豫備試験として味噌及魚粉ペーストのアルカリ溶解液に酸を加へて沈澱の生じた點の pH を測定してみたところこの pH が明らかに兩者に於て異なつてゐる事を知つたので等電點を測定する試験を行つた。等電點測定法としては Michaelis が電氣泳動法により求めた他電離恒數の測定、溶解率測定による方法、滴定曲線により求める方法^{7) 8)}が知られてゐる。この實驗に於ては簡易な方法として滴定曲線を圖いてみることにした。

1. 實驗方法 試料を 5% の NaOH 水溶液 5 倍量と共に 30 分間煮沸し冷却し、その濾液又は上澄液（或はその液に HCl を添加し生じた沈澱を再び 5% NaOH 水溶液に溶解せしめた液）を 5 cc とり 5% HCl で中性附近迄中和して後 1/20 N HCl により滴定しつつ pH を測定して滴定曲線を圖いた。尚 pH は東洋濾紙の pH 試験紙を用ひて測定した。

2. 實驗結果 魚粉ペーストと大豆の味噌の溶解液並びにその兩液の等量混合液につき測定して第一圖の結果を得た。次にイワシ、ニシン、カレイ、タラ、スケソウダラの各魚粉、大豆、碎麥について測定しその得られた滴定曲線の斷層部の pH を第二表の如く得た。最後に上記魚粉ペーストの溶解液を 1 cc, 3 cc 5 cc, 10 cc とり 1/200 N HCl で滴定して第二圖の結果を得た。

第 二 表

試 料	魚粉ペースト	大豆の味噌	大 豆	碎 麥	
pH	4.9	6.0	5.9	4.7	
試 料	魚 粉 (イワシ	ニシン)	カレイ	タラ	スケソウダラ)
pH	4.8	4.8	4.8	4.8	4.9

3. 實驗結果の考察及結論

(i) 兩性電解質の滴定曲線の性質は等電域を有するアミノ酸などでは急變部をつくり⁹⁾然らざる場合でも S 字型の曲線となり従つてそれにより等電點を測定し得るのであるが、第一圖或は第二圖を見ると特有な斷層部が曲線の中に現はれてゐてアミノ酸の滴定曲線とは異なつた様相を示してゐる。この斷層部が現はれてゐる際溶液に於ては蛋白質の沈澱が起つてゐる事實からその點が等電點と考へられる。第二圖の結果それが定量的である事及び斷層部が切れてからは急速な pH の低下がみられる事から推論して滴定中に行はれる曲線の性質を考へてみたい。まづ蛋白質の NH_2 基があるため曲線は純粹の HCl の滴定曲線よりも緩かな曲線をたどり、等電點の pH に達してからは COOH 基による曲線が顯著となるのであるが沈澱を生ずるために pH の變化を來さず沈澱終了すなはち COOH 基に對する

HCl の所要量が滴定されて後は本来の HCl による滴定曲線が現はれるのではないかと考へる。

(ii) 第二表の如く魚粉の場合等しく pH 4.8 附近となつた事は例へば山本氏の pH 4.62 ~ 6.21 とした事と相異してゐる。この理由は山本氏の材料は極度に變質をさけた魚肉の蛋白質でありこの實驗のは變性蛋白質の魚粉を強アルカリ水溶液で加熱溶解せしめたものであり蛋白質のかゝる相異からこの差が現はれたものと推論する。

(iii) 第一圖に現はれてゐる様に魚粉ペースト及大豆の味噌は明かに判別出来る。第二表の様に主要な魚粉について等しく pH 4.8 附近に等電點をみとめ得るから著者等の方法による等電點測定の方法をもつて魚粉ペースト製品について大豆使用又は混用を發見する有效な手段の一つと考へて差支へない。

(iv) 第二圖の様に斷層部の滴定はほぼ供試蛋白等量と等しい比率をなすのであるからこの滴定量により溶液中の蛋白質量の多寡を檢定することが出来る。

(v) 魚粉ペースト製造の際芋粉の代り碎麥を使用すると此の中の蛋白質が大豆の蛋白質とあやまられるおそれがあるとも考へられたが第二表の如くその pH が 4.7 でありこの心配は不要であつた。

最後に此の實驗に際し農林技官東秀雄博士の御指導を感謝する次第である。

引 用 文 献

- 1) 櫻井： 榮養化學 194 頁。
- 2) 土屋： 水産食物化學 122 頁。
- 3) 繁富・北山： 食品の榮養價計算早見書 82 頁 (1933)。
- 4) 赤堀： アミノ酸及蛋白質 403 頁。
- 5) 大谷： 魚類の化學 5 頁 (1937)。
- 6) 山本： 水産研究誌 26, 321 (1931)。榮水會誌 27, 26 (1932)。
- 7) 森： J. Biochem 7, 411 (1927)。
- 8) 平木： J. Biochem 15, 345 (1932)。
- 9) 吉村： pH の理論及測定法 127 頁。