水産動物肉に関する研究—XIII. 凝固性蛋白の中性塩溶液中における溶解度について

志 水 寛・清水 亘

(京都大学農学部水産学教室)

Studies on Muscle of Aquatic Animals—XIII. On Solubility of Coagulable Protein in Neutral Salt Solutions Yutaka SHIMIZU and Wataru SIMIDU

Two maximum points were observed to exist on the solubility curves of fish muscle protein extracted with various salt solutions of different concentrations. Two peaks were also found on the coagulation-temperature curves for the fish muscle solutions extracted with salt solutions of the concentrations at which the solubility curve reached the maximum points. These results suggest two different protein-complexes to exist in a fish muscle. Estimating from the coagulation temperatures of these two proteins, one of them comes under what Fürth called a soluble myogen-fibrin, and the other corresponds to a myogen. The former protein is much contained in salt solutions of higher concentrations. This fact may be attributed either to the situation that this protein-complex is originally present in any fish muscle and is particularly liable to be extracted with salt solutions of higher concentrations, or to that it is derived secondarily from myogen under influence of salt solutions of higher concentrations.

The effect of various ions examined on the solubility of fish muscle proteins was found to follow the Hofmeister series as follows: $I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ in anion, $Li^+ > Na^+ > K^+$ and $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ in cation.

水産製造においては塩の用途は甚だ多い。それは防腐や調味に役立つばかりでなく、製品そのものを形成する上に重要な役割を演ずる。例えばねり製品の“足”を作り、塩乾品の“身のしまり”に関係する。この場合塩は魚肉蛋白を溶解し、その溶解度が直接製品の品質を決定するのである。

ところがこれまで溶解度に関する詳細な研究が行われていない。そこで私等は塩の作用についていろいろの問題を取扱うに際し、まず数種の中性塩に対する凝固性蛋白の溶解度について検討を試みた。

実 験

I. 溶解度に及ぼす pH の影響

中性塩溶液のいろいろの濃度で蛋白を溶解させる場合、塩の濃度によつて pH が僅かながら差を生ずるので、pH の異なる溶液における溶解度の変化をまず試験した。サバ精肉(血合肉除去)を搥潰し、その 10 g に 50 cc の M/15 磷酸緩衝液および 43 cc の水を加えて pH をいろいろに変化させ、5°~10° で 2 時間抽出し、東洋濾紙 No. 2 で濾過して、濾液中の窒素および pH を測定した。その結果は Fig. 1 の通りであ

る。ここに抽出液を 93 cc としたのは肉中水分を 7 cc と見てこれを加算して全液量を 100 cc とするためである。以下これにならう。

この結果によれば、 pH 5.8 より酸性側において可溶性窒素の減少が見られるが、これは FINN¹⁾ が指摘したように、恐らく蛋白の変性に因るものと思われる。しかしその量は極めて小さいから、以下の実験においてはこれを無視した。

II. Anion の影響

蛋白の溶解度に及ぼす中性塩の影響はイオンの原子価と密接に関係することが知られているので、イオン強度を同じにするいろいろのイオンについて比較した。この実験に使用した塩はいろいろの K-塩で、まずこれらの塩の同一イオン強度の標準溶液を調製し、その一定量に水を加えていろいろのイオン強度をもつ抽出液とした。

アジの精肉 10 g (水分 73.4 %, 全窒素 3100 mg%) に 93 cc の抽出液を加え、 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ で 2 時間抽出後濾液中の可溶性凝固窒素を定量した。その結果は Fig. 2 の通りである。この結果によれば溶解度曲線上に 2 つの山が見られる。そして塩の蛋白溶解効力は $I' > Br' > Cl' > SO_4''$ で、Hofmeister 系列に従う。

III. Cation の影響

次に cation の影響を見るために、アルカリ金属塩として LiCl, NaCl, KCl を、アルカリ土金属塩として MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ の 7 種を選んだ。

1) アルカリ金属塩の場合

前と同様に標準液を作っておき、これをうめて抽出液とした。サバ精肉 (水分 75.7 %, 窒素 3960 mg%) 10 g を $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ で 2 時間抽出した。その結果は Fig. 3 の通りである。この場合にも 2 つの極大値をもつ曲線が得られた。そして各イオンの蛋白溶解力は $Li' > Na' > K'$ の順である。

2) アルカリ土金属塩の場合

サバ精肉 (水分 75.1 %, 窒素 4010 mg%) 10 g を前と同様に処理した。結果は Fig. 4 の通りである。やはり 2 つの極大点を有する曲線で、溶解力は $Ca'' > Mg'' > Sr'' > Ba''$ の順序である。これらの順位はどれも Hofmeister 系列の順である。

IV. 可溶性窒素の熱凝固

実験 II, III の結果から、魚肉蛋白の中性塩による溶解度曲線に 2 つの山が現われることが知られた。私等はこの原因が 2 種の蛋白群の存在によるものと考え、それを実証するため次のような実験を行つた。シイラ肉をその水分量を計算に入れてイオン強度がそれぞれ 0.03 $I/2$ 及び 0.9 $I/2$ になるような MgCl₂ で 5°

Fig. 1 Variation of solubility of fish muscle proteins owing to pH in the solution used for extraction.

Fig. 2 Solubility curves for fish muscle proteins in salt solutions of various kinds of anion.

～10°, 1.5 時間抽出し, その濾液 20 cc を 50 cc 容三角フラスコに入れて, いろいろの温度で 5 分間加熱し, 冷却後濾過して凝固窒素を測定した。その結果は Fig. 5 の通りである。

第 5 図に見られるように, 各抽出液中にはそれぞれ 35° 及び 62° 附近で凝固を完了する 2 種の蛋白群の存在が明かである。そして高濃度塩の溶液中には低温凝固蛋白が多く, 低濃度塩の溶液中には高温凝固蛋白の割合が多い。

考 察

魚肉をいろいろの中性塩溶液で抽出すればその可溶性窒素の溶解度曲線上に 2 つの山が, イオン強度の比較的低い所と比較的高い所に現われる。この 2 つの山は 2 種の蛋白の存在を表わすものと私等は推定した。一般に蛋白の溶解度に及ぼす中性塩の影響は, 溶解作用と塩析作用の 2 つの相反する作用であり, それは蛋白の種類によつて適濃度が異なる。今第 1 の蛋白は塩の濃度の薄い所で溶解と塩析が起り, 第 2 の蛋白は濃度の高い所でそれが始まるとすればそれぞれ独立した溶解度曲線となり, それが合成されれば 2 つの極大値をもつ 1 つの曲線になる筈である。

それでその山の中心と思われる濃度の塩で抽出した溶液について熱凝固曲線を作つて見るとやはり 2 つの山を出現する。即ち 35° と 62° 附近で凝固を完了する 2 種の蛋白群の存在が推定される。前者は FÜRTH²⁾ の所謂可溶性 myogen-fibrin に相当し, 後者は myogen に該当する。

熱凝固曲線から推定したこの 2 つの蛋白の割合は抽出に用いた塩の濃度によつて異り低濃度では myogen が多く, 高濃度では可溶性 myogen-fibrin が多い。即ち myogen は高濃度で塩析され, 可溶性 myogen-fibrin は低濃度では溶解しにくいと見られる。

ところでこの可溶性 myogen-fibrin は FÜRTH の言うところでは myogen からの変性物であるが, 魚肉中には常成分として存在するという。これを肯定すれば中性塩に溶解する魚肉蛋白は myogen と可溶性 myogen-fibrin の 2 種で, FÜRTH の所謂 myosin は発見されない。しかしこれまで測定した熱凝固曲線³⁾

Fig. 3 Solubility curves for fish muscle proteins in salt solutions of various kinds of alkali metal.

Fig. 4 Solubility curves for fish muscle protein in salt solutions of various kinds of alkali earth metal.

及び魚肉の脱水率曲線⁴⁾では、鮮度の落ちた魚肉には数種の蛋白が推定されたが、新鮮魚肉にはただ1種の蛋白しか発見されなかつた。即ちこの実験に現われた可溶性 myogen-fibrin は新鮮魚肉には存在しないが、魚肉が古くなつたり、或は操作の途中で新たに生成されるのではなからうか。そう考えると、高濃度の塩で抽出した溶液中にこの含量が多いということは、myogen が高濃度の塩によつて変性され易いためであると説明される。従つて溶解度曲線上に現われる2つの山の1つは二次的に出現したことになる。

次に各イオンの溶解効力は anion では $I' > Br' > Cl' > SO_4''$, cation では $Li' > Na' > K'$, $Ca'' > Mg'' > Sr'' > Ba''$ で何れも Hofmeister 系列に従うことが知られた。しかしアルカリ土金属イオンは種類による差異が甚だ小さい。

Fig. 5 Coagulation temperature curves for the fish muscle proteins extracted with $MgCl_2$ solutions of the ionic strength 0.03 $I/2$ (lower curve) and 0.9 $I/2$ (upper curve).

要 約

- 1) 魚肉をいろいろの濃度のいろいろの塩で抽出すると、蛋白の溶解度曲線上に2つの山が現われる。これは魚肉中に2種の蛋白群の存在を意味する。
- 2) 両方の山の頂点に当る濃度の塩で抽出した溶液について蛋白の熱凝固曲線を作つて見ると何れにも2つの山が現われる。その1つは可溶性 myogen-fibrin に、他は myogen に相当する。
- 3) 可溶性 myogen-fibrin は高濃度塩の溶液中に多いが、それは魚肉中にもともと存在し、高濃度の塩で抽出され易いとも考えられ、また高濃度の塩によつて myogen から二次的に派生したとも推定される。
- 4) イオンの溶解効力は anion では $I' > Br' > Cl' > SO_4''$, cation では $Li' > Na' > K'$, $Ca'' > Mg'' > Sr'' > Ba''$ の順で、Hofmeister 系列に従う。

(この研究は文部省科学研究費による業績の1部である。)

文 献

- 1) FINN, D. B.: *Contr. Canad. Biol. Fish.*, **8**, 313, (1934).
- 2) FÜRTH, O. VON: *Arch. exper. Pharm. Path.*, **36**, 231, (1955).
- 3) 清水亘: 日本水産学会誌, **12**, 103, (1943); 清水亘・宅間均: 同, **17**, 103, (1951).
- 4) 清水亘: 同, **12**, 74, (1943); 清水亘・武田一雄: 同, **17**, 132, (1952).