魚肉の坐りについて—Ⅳ. pH の影響

右田正男・岡田 稔

(東海区水産研究所)

Setting Phenomenon of Fish Muscle—Ⅳ.

Influence of Hydrogen Ion Concentrations

Masao MIGITA and Minoru OKADA

Influence of pH on setting phenomenon of fish meat has been studied, by using as the sample minced horse-mackerel meat mixed with half its own weight of water, pH being adjusted by adding KOH or HCl.

At pH 7.2—7.5 the sample meat begins to turn to a sticky paste and set even though no salt is added, and jelly strength (J.S.) passes through a slight maximum at pH 7.5—8.0; at pH 8.0—9.0 it does not set, but beyond 9.0 sets again.

In the acidic side of isoelectric point, the sample meat is dehydrated and coagulates. This may be due to the antagonistic action of acid and salt contained originally in the meat which renders meat proteins insoluble. Thus bleached meat forms a sticky paste and sets below 4.5, but the change in J.S. of set meat with pH, different from the case in alkaline side, is not here observed.

When salts added to the sample meat, influences due to nature and concentration of salts are apparent at pH 6.0—9.0. The Hofmeister series is observed in effectiveness of anions of salts in causing the meat to set at the salt concentrations of 0.3—0.5 mole similarly as in the case of meat of natural pH.

In general, under the conditions that favour to give an elastic jelly at pH 6.0—7.0, a rise in pH acts inhibively on gelation of meat, thus J.S. goes through a minimum at pH 8.0—9.0. The influence of pH on the action of KSCN which makes the meat set into a friable jelly is not distinctly observed.

Salts of concentration of 0.1 mole cannot cause meat to turn to a sticky paste at a lower pH such as 6.0, but with increase in pH, they cause the meat to set, KSCN does at the lowest pH, followed by KNO_3 and KCl at the highest. At pH 8.0—9.0 all the salts cannot cause the meat to set.

At pH higher than 9.0 the influence of salts is not distinctly observed and the gel formed seems to be different in nature from those formed at lower pH, judging from the features and setting velocity etc.

These results can be interpreted in terms of the assumption as we have held that both the hydration of meat proteins and the formation of gel structure are essential factors of setting phenomenon of meat.

魚肉に食塩を加えて擂潰、放置しておくと共に加熱しなくても弾力のあるゼリーに変ることがありこの現象は坐りとして知られている。坐りの機作について我々は前報¹⁾²⁾³⁾に於いて肉蛋白が水和されること及びゼ

リーの骨格構造が形成されることの必要があることを推論した。肉蛋白の水和は無機塩の存在によつて促進される(塩溶作用)ほか pH によつても著しく変化することはよく知られた事実であるが、これは pH によつて蛋白質の荷電状態が著しく変るためである。又蛋白の荷電状態が変れば蛋白の水和ばかりでなく反応性も大きな影響をうけることも知られている。即ち pH が変化すれば肉蛋白の水和性、ゼリーの骨格構造形成能も著しく変り、ひいては坐りにも大きな影響が現れることは想像に難くない。本報では坐りに及ぼす pH の影響を調べ従来我々が坐りの機作について考えてきた仮設の当否を更に検討してみた。

実 験

実験材料としては前回同様に細述したマアジ精肉を用いた。試料肉の水分、蛋白は実験の都度特に測定する事なく、一応水分 75%，乾物を蛋白と見做して水分/蛋白=3/1 と取扱つたこと、添加塩類の濃度は試料中の水分に完全に溶解したと考えた場合生ずべき塩溶液のモル濃度で表したことも前報と同様である。本実験では常に肉の重量の半分の水を加えて水分/蛋白=5/1 にして実験を行い、この際添加する水の一部に酸又はアルカリ溶液を用いて pH の調節を行つた。坐りの判定は試薬を混和擂潰した後 20°C に 1 晩放置した試料について五官検査でその性状を見ると共に Jellometer で“破れの強度”を測つてゼリー強度 (J・S) とした。尚 pH には硝子—カロメル電極 pH メーターを用いた。

実験 A. アルカリの影響

1) 塩類を添加しない場合

通常入手しうるアジ肉の pH は 6.5 附近である。これに KOH 溶液を加えて pH を調節しアルカリのみ

Fig 1. Setting by KOH (without adding salt).

KOH による坐り (塩を添加しない場合)

- jelly 坐り ◐ sticky paste 粘稠な肉糊
● separation of water 脱水

(Fig1)には7.2~8.0の小さな山と9以上の山及びその中間8.0~9.0に谷が認められる。7.2~8.0で固化した肉は J.S は低い、KCl, KNO₃ 等無機塩によつて坐つた肉と同様弾力がありしなやかなものであるが、9.0 以上で固化したものは白色で、弾力があるというよりも固い感じがつよく、強く押すとさけ易い。又固化速度が極めて早く 30 分以内で固化する (Fig. 5, F) 等 pH 7.5 附近の坐りとはその様相が異つてゐる。

Ⅱ) 塩類を添加した場合

添加する塩類としては前報で坐りに特徴のある影響を及ぼすことの認められた K₂SO₄, KCl, KNO₃, KSCN の4種を選び塩濃度を 0.1, 0.3, 0.5 M とし KOH で種々の pH に調節して塩によつて坐りに対する pH の影響がどう変るかをみた。pH 6.0~8.0 では塩の種類、濃度によつて坐りの様相は著しく異り、第2報²⁾でみたと同様坐りに及ぼす塩の影響に HOFMEISTER 順列(以下H順列)が認められる。一般に pH 6.0~7.0 で弾力のある坐りが起きた場合 pHが高くなると坐つた肉の J.S は次第に低下し特に pH8.0~9.0 では粘稠

による坐りの影響をみた。(Fig 1)。pH 7.0~7.2 までは擂潰しても粘稠な肉糊が出来ず肉と水とは分離して坐りは起らない。7.2~7.5以上では粘稠な肉糊をつくり放置して置くと J・S は低いけれど弾力のあるゼリーをつくるようになるが8.0~9.0では放置しても坐らず粘稠な肉糊のまゝである。更に pHが高くなると(9.0 以上)肉は再び固化しその J・S は pHにつれて高くなる。このため J.S-pH 曲線

な肉糊をつくつたままで坐らない場合が多い。pH 9.0 以上では実験に用いた凡ての塩で再び固化することが認められ、固化した肉の性状には塩の種類、濃度によるはつきりした差は認められずいずれも固い感じのもので弾力に乏しく強く押すとさけ易い。又固化速度の極めて早い等塩を添加しない場合とよく似ている。

従つて pH 6.0~7.0 で正常の坐りを起す塩の場合には J.S-pH 曲線に 8.0~9.0 で大きな谷が現れて特異的な形を示す。しかし pH 6.0~7.0 で脆い坐りを起す KSCN 0.3, 0.5 M では pH が 9.0 まで上つてもその性状に殆んど変化は認められない。又 K_2SO_4 0.3, 0.5 M でも 6.0~9.0 で特に坐りが促進されることは認められず粘糊な肉糊のまゝである。即ち pH 6.0~9.0 の間では中性塩による弾力のある坐りのみが pH の影響を著く受けることが判る。そこでこの範囲での中性塩による坐りを更に詳しく検討してみた。

1. 塩濃度 0.1 M の場合 (Fig. 2)

pH 6 附近の低 pH ではどの塩も粘糊な肉糊を形成せず肉と水は分離してしまう。pH が高くなるにつれ

Fig 2. Setting by 0.1 M salts at various pH.

0.1 M 塩による坐り

○ CNS^- ; ● NO_3^- ; ● Cl^- ; □ SO_4^{2-}

近から起る。 K_2SO_4 , KCl , KNO_3 では坐つた肉の J.S は KSCN 程高くなかつた J.S の低下し出す pH は略 7.5 で KSCN (7.0) に較べ高い。0.1 M という比較的低濃度の塩の存在に於いても粘糊な肉糊をつくる pH, 坐り始める pH 等は SO_4^{2-} を除けば Cl^- , NO_3^- , SCN^- の H 順列の順に後のものほど酸性側にずれている。

Table 1 0.1 M 塩による坐り

	SCN^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	塩を加えない場合
粘糊な肉糊をつくる pH	<6.5	<6.7~6.8	<7.0~7.1	<6.3	<7.2~7.5
坐り始めの pH	6.5	6.7~6.8	7.0~7.1	6.8	7.2~7.5
最高 J.S を示す pH	6.5~7.0	7.3~7.5	7.3~7.5	7.0~7.5	7.3~7.6

2. 塩濃度 0.3, 0.5 M の場合 (Fig. 3)

て粘糊な肉糊をつくり坐りを起す様になるが更に pH が高くなり 8.0~9.0 では粘糊な肉糊をつくるだけで坐らなくなる。pH 7.5~9.0 では塩の種類によつてはつきりした差はないが pH 7.5 以下でははつきりした差が認められる。即ち数回の実験をまとめてみると第 1 表のようになる。

KSCN 及び K_2SO_4 は他の 2 者に較べて低 pH から粘糊な肉糊をつくり且 KSCN は極めて J.S の高い坐りを起し、しかも J.S の低下は比較的低 pH から起る。 K_2SO_4 以外では粘糊な肉糊をつくる pH は坐りの起る pH と大体同じであるが K_2SO_4 の場合は 6.3 附近から粘糊な肉糊をつくるが坐りは pH 6.8 附

Fig. 3. Setting by 0.5M salts at various pH.

0.5 M 塩による坐り

○ CNS⁻; ● NO₃⁻; ● Cl⁻; ① SO₄⁻

Fig. 4. Setting by KCl at various pH.

KCl による坐り

● 0.1M; ● 0.3M; ○ 0.5M;

塩濃度が 0.3, 0.5M では塩濃度によつて坐つた肉の J.S に差があるが同一塩による坐りに対する pH の影響は略似している。即ち KSCN では pH 6.0 附近から坐りを起すが坐つた肉は白色、脆いものである。pH が高くなつても坐つた肉の性状や J.S にはつきりした変化は認められない。一方 NO₃, Cl 塩では 6.0 附近から粘稠な肉糊を形成し弾力のある坐りが出来るが pH 7.5 以上になると坐つた肉の J.S は pH と共に低下する。しかしこの J.S の低い肉は柔く弾力があるもので決して脆いものではない。8.0~9.0 では粘稠又は坐りかけの状態となるが、NO₃⁻ 0.5M の場合のみは白色脆いものではあるが固化している。同一 pH, 同一塩濃度では J.S は常に NO₃⁻ > Cl⁻, 又 J.S の低下する pH は NO₃ の方がやゝアルカリ性にずれている。又粘稠な肉糊, 坐りを起す pH は塩濃度が高い程酸性にずれ 0.5 M で 6.0, 0.3 M で 6.1 附近である。J.S の低下の起る pH は特に Cl⁻ では 0.3 M より 0.5 M の方が高い (Fig. 4)。K₂SO₄ では 6.0 附近から粘稠な肉糊をつくるが放置しても坐らない。pH を 6.0~9.0 に変化させても特に促進効果や阻害効果は認められず粘稠な肉糊又は坐りかけの状態である。

以上を要約すれば第 2 表の様になり、通常の肉の pH では弾力のある坐りを形成させる塩が存在しても 7.5~8.0 では J.S の面からみると坐りが阻害された

Table 2 0.3, 0.5 M 塩による坐り

塩	濃度 (M)	性 状	
		pH 6~7	pH 8~9
KCNS	0.5 0.3	白色脆い坐り	白色脆い坐り
KNO ₃	0.5 0.3	弾力ある坐り	白色脆い坐り 坐りかけ
KCl	0.5 0.3	弾力ある坐り	坐りかけ
K ₂ SO ₄	0.5 0.3	粘稠な肉糊	坐りかけ

Fig 5. Course of setting by 0.5 M KNO₃ at various pH.0.5 M KNO₃ による坐りの時間的経過

A: pH 6.5; B: pH 7.3; C: pH 7.7; D: pH 8.1; E: pH 9.6;
F: pH 9.5 (without added salt) 塩を添加せず。

The arrow shows the point where setting begins.

坐りの起る迄の時間も KNO₃ では pH 6.5~9.0 では pH の上昇につれて長くなっているので生成速度から推しても坐りが阻害されるとも考えられるが、KCl 0.5 M では pH 7.5 附近 (2~3 時間) では却つて pH 6.5 (3~5 時間) よりも早く坐りが起き、更に pH が高くなり 8.5 附近では 24 時間でも坐らないことからみればこの場合 J.S. の面から判断すれば pH の上昇は坐りを阻害するが生成速度からすればある程度の pH の上昇は却つて坐りを促進することになる。

と判断される。尚 pH 6.0~8.0 では陰イオンの坐りを起す力には常に H 順列が認められる。

Ⅲ アルカリ側に於ける坐りの時間的経過

実験中 pH によつて坐りの速度が著しく異なる事を屢々経験した。又 pH 7.5~8.0 で KCl, KNO₃ を加えて坐らせた肉の J.S. は低い、これは一度形成された J.S. の高いゼリーが時間の経過と共にその J.S. が低くなつたものか或は始めから J.S. の低いものとして生成されたものかを知ることは坐りに対する pH の影響を解釈するのに極めて重要であると考えられる。そこで種々の条件で坐りの時間的経過をしらべた。その一部 KNO₃ 0.5 M の場合を Fig. 5 に示す。

塩の添加の有無に拘らず pH 9 以上の高 pH では固化が極めて早く 30 分以内に起るが始めから J.S. の低い坐りとして形成される。

塩の存在する場合 pH 7.5 以上でみられる J.S. の低い坐りや 8.0~9.0 での粘稠な肉糊も決して有機変性剤による坐りのように一度形成された高い J.S. のものが時間の経過と共に低下したのではない。このことは pH の上昇は J.S. の高い坐りの形成を阻害することを示すものである。

実験 B. 酸の影響

HCl を用いて肉の pH を変えアルカリ性の場合と同様酸性側に於ける pH の坐りに及ぼす影響をしらべた。肉の pH を 6.0 以下にすると肉は白色に凝固し著しい脱水を起してしまい坐りは勿論粘稠な肉糊さえ生じない。アジ肉の等電帯は著者等の 1 人⁴⁾の実験から pH 4.8~6.0 と推定されるからこの pH 域では肉の凝固の起ることは一応予想される所であるが、これより低い pH ではアルカリ側における pH の影響から類推すると粘稠な肉糊が出来、条件によつては坐りが起つてもいい筈である。しかし実際には pH 4.5 以下でも肉は脱水凝固してしまう。

肉の主要成分である myosin は等電点 (pH 5.3) では水に不溶であるが之より酸性側では溶解する事、しかし酸性側でも塩が存在する時には溶解度が著しく減少することが知られている。⁵⁾ 又肉のイオン強度は 0.2~0.3 といわれ⁶⁾かなりの塩が存在していると考えられている。本実験で肉を酸性にした場合脱水凝固が起きたのは肉蛋白特に myosin の酸性側の溶解度が肉中の塩の存在によつて減少した為ではあるまいか？ 事実肉に添加する水を多くして水分/蛋白を 7/1 以上にすると pH 4.0 でも粘稠な肉糊をつくり凝固は起らない。又水晒し処理で肉中の塩を除いた場合にも pH 4.0 で脱水凝固は起らない。しかしこの pH 4.0 の水晒し肉に KCl を加えてゆくと添加 KCl がある量以上になると脱水凝固が起る。即ちアジ肉を酸性にした場合に脱水凝固が起るのは肉中に存在する塩のために肉蛋白 (myosin) が不溶となる為であり、従つてアルカリ性で行つた様に肉に直接酸を加えて pH の影響をみたり、塩の坐りに対する酸性側 pH の影響をみる事は不可能であることが判る。そこで水晒し肉を用いて pH の影響のみを調べてみた。

細挫したアジ肉に 10 倍量の水を加えて攪拌放置して上澄液を除くことを 3 回繰返し最後に圧搾して水晒しを行つた。かゝる操作によつて灰分、エキス分は何れも約 1/3 に減少する。^{*} かゝる水晒し肉を用い HCl で種類の pH に調節して pH と坐りの関係をみた。pH 6.0~4.5 では脱水凝固が起り坐りは勿論起らない。4.5 以下では粘稠な肉糊が出来が塩やアルカリ側の場合のような柔い肉糊とは異り極めて腰のつよいものである。之を放置すれば固化するが実験した 4.5~2.0 の範囲ではアルカリ側でみられたような pH-J.S 曲線に山や谷は認められない。酸性で坐つた肉は塩による坐りの場合ほど J.S は高くないが柔く弾力のあるゼリーである。

尚 pH の調節に HCl の代りに種々の酸を用いたが、蛋白との反応に一塩基性酸として尙く HCl, HNO₃, H₃PO₄ は粘稠な肉糊をつくり坐りを起すが二塩基性酸として尙く H₂SO₄ は pH 4.5 以下でも脱水凝固を起し特異性を示す。かゝる H₂SO₄ の特異性はアジ肉の酸膨潤でも認められた。⁴⁾

考 察

以上の実験結果を要約すると次のようになる。

1. 肉の pH を等電点よりアルカリ性にし且特に塩を加えない場合には、pH 7.2 附近より粘稠な肉糊をつくり坐りを起すが、8.0~9.0 では坐らなくなり、9.0 以上では再び固化する。
2. 等電点のアルカリ側で且特に塩を加えた場合には pH 6.0~8.0 では塩の種類・濃度による影響がはつきり認められるが、pH が高くなると 8.0~9.0 では坐りは阻害され、更に 9.0 以上になると再び固化するようになる。
3. 肉の pH を等電点より酸性にすると脱水凝固が起り坐りの現象は起らない。但し水晒した肉では pH 4.5~2 で J.S は低いが坐りを起す。

我々は前報までの幾つかの実験に於いて魚肉の坐りにも一般のゲル化の理論で考えられている様に蛋白の水和とゲルの骨格構造の形成という 2 つの要因が必要である事を推論してきたが、本実験結果も特に pH 9 以下の場合にはこの考えに基いてよく説明される。

^{*} 水晒し操作によつて無機塩による肉の坐り易さは影響されない。

1. 水和の問題

坐りの起きた条件を検討すると粘稠な肉糊が形成された場合に限り、経験的に粘稠な肉糊が形成されることが坐りの起る必要条件であると言える。粘稠な肉糊の形成ということは肉蛋白の溶解と密接な関係があり蛋白の溶解には蛋白の水和の増進が必要であることを考えれば坐りが出来るにも亦肉蛋白の水和の増進が必要とも言える。事実粘稠な肉糊の形成される条件を検討してみると肉蛋白の溶解度や膨潤性の増加が認められる場合に限定されている。例えば著者等の1人⁴⁾は肉蛋白の水和性をその膨潤性で表そうとしたが粘稠な肉糊が出来る様な条件は大体膨潤度 $S^* > 40$ であり、 S が 40 以下では粘稠な肉糊は出来ない。 $S < 40$ の条件をみると肉の等電点である pH 5.0~6.0、等電点以下の pH で塩の存在する場合、等電点以上では pH 7.2~7.5 まででかつ特に塩を加えない場合等でありこれらの条件で坐りの実験を行うといずれも水と肉とは分離して粘稠な肉糊は形成されない。又等電点のアルカリ側で塩を加えて粘稠な肉糊の出来る pH は KCl, KNO_3 0.1 M では pH 7.0 附近、0.3, 0.5 M では各々 6.1, 6.0 附近 (Fig. 4) で一般に塩濃度が高くなる程等電点に近くなる。この関係は古く Bate-Smith⁷⁾ のみた myosin の溶解度即ち等電点に近づくにつれ myosin を溶解させるには高濃度の塩が必要であることと一致し、酸性に於ける肉の行動と合せ考えると粘稠な肉糊の形成と myosin の溶解性の間には密接な関係があることが判る。この様にある程度肉蛋白の水和が促進されることが粘稠な肉糊をつくるのに必要と考えられる。一方多数の実験を行ったが粘稠な肉糊が形成されないで坐りの起つたことは一度も経験されなかつた。従つて坐りが起るには肉蛋白の水和の増進が必要と考えられ、塩の存在しない場合や 0.1 M のような低塩濃度で pH が 7.0 以上になれば坐りが起るようになるのは肉蛋白の水和が pH の上昇によつて促進されたためと説明し得よう。

前報²⁾で塩によつて肉蛋白の水和が促進されるにはイオンの静電氣的吸着と界面化学的吸着の2種の機作があり、特に後者が重要であることを推論したがこのことは本実験結果からも支持される。0.1 M の塩が存在する時 (Fig. 2), K_2SO_4 , KCl, KNO_3 , KSCN で粘稠な肉糊の出来る pH は各々 6.3, 7.1, 6.8, 6.5 で K_2SO_4 を除けば Cl^- , NO_3^- , SCN^- の順に酸性側にずれている。即ち粘稠な肉糊の形成され方から判断すれば蛋白の水和は $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{SO}_4^{2-}$ の順に促進されている。静電氣的吸着による蛋白の水和は同一 pH ではイオン強度に比例して塩の種類による差は認められない筈であるから前記 0.1 M の濃度を用いた場合に粘稠な肉糊の形成に塩の種類の差の現れることは静電氣的な水和では説明しえない。一方イオンの界面化学的吸着は電質濃度が高くなる**と静電氣的吸着と重複して起り更に濃度が高くなるにつれ界面化学的吸着が支配的となりこのため種々膠質化学的現象に対する塩の影響に H 順列が現れると考えられている。0.1 M の各塩の中で K_2SO_4 が一番蛋白を水和させる力強いのはこの場合イオン強度が 0.3 で他の塩 (0.1) よりも大きいためと一応静電氣的機作によつて解釈されるが、イオン強度の等しい塩で $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^-$ の順に蛋白を水和させる力が大きいと判断されるのは陰イオンの界面化学的吸着による水和の増進を考えなければ説明しえない。前報で推論したように SCN^- は界面化学的に蛋白分子に吸着されやすいために蛋白を水和させる力が強く低い pH から粘稠な肉糊をつくるのであろう。即ち 0.1 M という比較的低濃度でも界面化学的吸着が蛋白の水和の促進に大きな役割を演じていることが窺えまして塩濃度が高くなれば蛋白の水和の増進には陰イオンの界面化学的吸着が強く関係してくることは容易に想像される所である。

2. 骨格構造の問題

肉蛋白の溶解性からみれば同一塩、同一濃度では肉蛋白の水和は pH が高い程促進される筈であるから、pH 6.0~7.0 で J.S の高い坐りが形成されるのに 8.0~9.0 では却つて坐りが阻害されることは単に水和のみでは説明し難い。一般に弾力のあるゼリーには網状組織のようなゲルの骨格構造が形成されておりこれ

* 肉と水の 1 : 3 の懸濁物を遠心分離した時の系の全容積に対する沈殿物の容量%を S で表す。肉蛋白が溶解する様な条件では $S = 100$ 、等電点で不溶の場合では $S = 20 \sim 30$ 。

** イオン強度 0.01~0.1 以上

が弾性的原因とされている⁸⁾。坐りの場合にも何らかの骨格構造の形成が必要であるという考え方を導入すれば pH の上昇に伴う坐りの阻害を一応説明出来よう。即ち pH の上昇によつて坐りが起らないのは水和は促進されているが何らかの原因でゲルの骨格構造の形成が阻害されたためではなからうか。そしてこの原因として A. 蛋白の荷電の変化。 B. 骨格構造形成に必要な特別な作用基の喪失。 C. 蛋白のアルカリ変性等が考えられる。

A. 蛋白の荷電の変化

蛋白分子中の酸性基及び塩基性基は夫々 pH のある範囲内で特有の解離を起して蛋白分子に負及び正の電荷を持たせるようになる。この正負の電荷の量は蛋白中のアミノ酸残基の種類、含量、各残基の電離定数によつて決まると考えられ、等電点では正電荷と負電荷が等しく蛋白分子全体としては荷電は 0 となる。pH がアルカリ側にずれると塩基性アミノ酸残基の解離が抑えられ従つて蛋白分子全体としては負荷電をもつ様になる。このため同符号の荷電をもつ蛋白分子は互に反撥し合つて骨格構造を形成し得る程近よれなくなるため坐りは阻害されると解釈する事が出来よう。併し肉蛋白の滴定曲線⁴⁾をみると pH 7~9 では大きな変化はみられないが 9~11 で急な変化が認められる。即ち蛋白の負荷電の増加は pH 9~11 で著しく、坐りの阻害が強く現れる pH 8~9 ではそれ程大きくないと判断される。静電的反撥に基く坐りの阻害は負電荷の増加に平行する筈であるから pH 6.0~9.0 では阻害は除々に現れ 9 以上で急激になると予想されるが実際には pH 7.5~8.0 で急激に起る事をみると単に蛋白の荷電の変化のみを阻害の原因とすることが出来ないように考えられる。

B. 骨格構造形成に必要な特別な作用基の喪失

骨格構造形成には蛋白中のある特定な作用基が必要でありこの作用基がなくなれば骨格構造が形成されないとも考えられる。坐りの阻害される pH 7~8 はヒスチジン残基のもつイミダゾール基の解離が完全に抑えられてしまう pH と一致する。此のことは坐りの骨格構造の形成には解離したイミダゾール基の存在が必要な事を示唆しているとも考えられる。fibrinogen の凝固の場合には凝固に対する pH の影響から未解離イミダゾール基の存在が必要なことを FERRY²⁾ が推論している。坐りの場合にも同様に特別な作用基の必要性も考えられるがこれを確めるには肉蛋白中のイミダゾール基の解離状態についての精しい知識が必要である。

C. 蛋白質の変性

蛋白質は等電点を中心とするある pH 範囲内では分子の内部構造には変化は生じないが、強アルカリ又は強酸性にすると変性が起り極端な場合にはアミノ酸にまで分解される。肉蛋白の主要成分である myosin 分子も pH が上昇し 8~9 附近になるとその性状に変化が起ることが知られている。坐りに関係している蛋白は溶解性、ゲル形成能等からして myosin であることが推測されるが、今迄我々が myosin とよんできた蛋白は正確には actomyosin と呼ぶべきもので actin と L-myosin とから出来ていることが最近の筋肉蛋白の研究から明かにされている¹⁰⁾。actomyosin が actin と L-myosin に解離すると actomyosin (所謂 myosin) の特性である流動複屈折 (SB) の消失とか粘度の低下その他の物理的性質の変化が起るがこの解離はイオン強度の高い (>1) 時や ATP の様な特定化学試薬によつて起るが、又 pH の変化によつても起ることが知られ兎 myosin では pH>7.5 で起るという¹¹⁾。しかし EDSALL 等¹²⁾ は SB の研究から兎 myosin では <9.7 では起らないが lobster myosin では 9.0 で起るとし又兎 myosin で SB、粘度の変化が >8.5 で起るという報告もある¹³⁾。myosin の種類、研究者によつて違いはあるが 7.5~9.5 で myosin の物理的性質にある種の変化が起ることは確かである。かかる pH の上昇による物理的性質の変化と骨格構造形成能の喪失との間に何らかの関係があると考えられるが今の所想像の域を脱しえない。myosin の SB の消失は種々無機塩によつても起り¹²⁾ SCN⁻ のように坐りを起す力の強いもの程 SB を消失せしめる力が強いことからすれば SB の消失から判断した myosin の物理的変化を直ちに骨格構造形成能に関係づける

のは危険と考えられるからである。

以上の様に細かい所には不明の点が多いが pH 9.0 以下の坐りに対する pH の影響については水和と骨格構造の形成という2つの要因に基いて一応の説明することが出来る。

しかし pH 9 以上で再び肉が固化する現象や坐りに対する塩の影響の機作等説明出来ないことが多い。特に pH 9 以上で再び固化する現象は全く説明に苦しむものである。pH 上昇に伴う坐りの阻害を骨格構造が形成されなくなつたとして種々考察した前述の推論は凡て適用出来ず全く反対である。しかし pH 9 以上で固化したものの性状は pH 8 以下の場合とは全く異つていること、ゲル化の速度が極めて早いこと、塩の影響がはつきりしないこと等から考えると pH 9 以上の固化現象は pH 8 以下の場合とは全く異つた性質のものとして取扱うべきものかも知れないが現段階に於いては何とも論じられない。

又 pH 9.0 以下の場合についても同一 pH, 同一塩濃度で塩の坐りを起す力に H 順列が認められた機作について前報では主として陰イオンの界面化学的吸着に基く水和の増進力の差としたが、pH の影響を考えるとはつきりした解釈の出来ないところもある。例えば 0.3, 0.5 M という塩濃度では実験に用いた凡ての塩は粘稠な肉糊をつくるからこの点からすれば一応水和が促進されたと解釈されるのに坐りを起す力に H 順列が現れる。粘稠な肉糊をつくる様な水和と坐りを起すのに必要な水和との間に何らかの差があり、坐りが起るためには例えば界面化学的吸着による水和のような特別な水和が必要なのであろうか。K₂SO₄ 0.1 M では pH 6.3 から粘稠な肉糊をつくるが坐りは pH 6.8 附近から出来ることは坐りが起るには単に粘稠な肉糊をつくる水和と違つた特別な水和が必要であることを示唆しているとも考えられる。この様に坐りが起るには何らか特別な水和が必要であるとする考えを用いれば坐りに対する pH の影響を骨格構造形成という要因を用いなくても水和のみで説明しうる様に思れるがかゝる特別な水和については今の所想像の域を脱しない。

一方界面化学的吸着による蛋白の水和を増進する力の強いと考えられる KSCN 0.3, 0.5 M では脆いゼリーが形成されこの際には pH の影響がはつきりしないこと、pH による阻害が NO₃⁻ よりも Cl⁻ の方に強く現れること等は塩が単なる水和の増進の他に坐りの骨格構造の形成にも関与している事を示唆しているように考えられる。例えば陰イオンは蛋白を変性させる力を持ちこの力に H 順列があると考え^{*}、又ある程度変性させられた蛋白分子は骨格構造を形成するのに都合がよい性質をもつと仮定すると、SCN⁻ は変性作用が強すぎて蛋白分子はかえつて丈夫な骨格構造をつくりえなくなつて脆い坐りが生成され、又骨格構造形成作用が強ければ pH 上昇による阻害も受けにくくなるので NO₃⁻ の方が Cl⁻ よりも阻害され難いと考えられよう。かゝる仮定は今の所想像の域を脱しないがこのような陰イオンの骨格構造形成を促進する一種の蛋白変性作用については今後更に考究するつもりである。

実験結果を更に細かに検討すると KCl, KNO₃ とも坐つた肉の性状からすれば pH の上昇は坐りを阻害すると判断されるが坐りの生成速度からすれば pH の上昇により KNO₃ では阻害されるが KCl では促進されるような結果が得られたこと、KSCN 0.1 M は KCl, NO₃ 0.5 M に匹敵する J.S の高い坐りを pH 6.5 附近で形成するのに pH の上昇に伴う J.S の低下が後二者よりも急激に起こること等説明し難い事実が多い。

尚坐りに対する pH の影響に関して考えられることは myosin の thixotropic gel との関係である。Edsall⁽¹⁵⁾ によれば myosin の等電沈澱物は不透明なゼリーとしてかたまることがこれは thixotropic なゲルでこれに塩を加えれば溶解するが、塩を加えずに pH を上げると 6.5~8.0 ではゲルの硬さをまし同時に透明になる。pH が更に高くなると逆に硬さを減じ pH 10 では溶解してしまう。本実験で特に塩を加えない場合には 7.2~8.0 及び 9.0 以上ではゲル化が起るが 8.0~9.0 では粘稠な肉糊が形成される丈であつて純 myosin のゲル化とはその様相が著しく異つている。本実験では全肉を用いているので肉中のエキズ、塩、

* 陰イオンが蛋白の尿素変性を促進する作用には H 順列の存在する事が知られ⁽¹⁴⁾、又 I⁻, CNS⁻ は水素結合を切る力があるといわれる。

myosin 以外の蛋白の影響があるのかもしれない。

前報で無機塩の坐りに及ぼす影響を調べた際には特に pH を調節することなしに実験したが、その pH は 6.0~7.0 で本実験結果から推して塩濃度がある程度以上高ければこの範囲内での pH の変動は実験結果の解釈には重要な影響はないと判断される。但し 0.1 M という低濃度では pH の影響を考える必要がある。KSCN 0.1 M で坐りが起きたり起きなかつたりしたのを経験したがこの塩のこの濃度で坐りの起るのは pH 6.5 以上であること、市販のアジ肉の pH は 6.5 附近であることを考えれば試料肉の pH 如何によつて坐りが起きたり起きなかつたりするのであろう。又炭酸塩で K, Na 塩は坐りを起すが NH_4 塩では坐りが起きなかつたりするのは肉の pH がそれぞれ 9.7, 9.7, 8.8 であった事及び本実験によつて pH が 7 以上の場合には pH の影響を考える必要のあることが明かにされたことからこれは pH の相異によるものと解釈される。

尚魚肉に酸を加える事は肉の凝固、脱水を起す故利用加工面での魚肉の取扱にあつては一応注意すべき操作と考えられる。

摘 要

1. マアジ肉を用いて坐りに対する pH の影響をみた。
2. 塩を加えない場合等電点よりもアルカリ性側では pH 7.2~7.5 から粘稠な肉糊をつくつて坐りを起す様になり、7.5 ~ 8.0 の間でゼリー強度は小さい山をこえる。pH 8.0~9.0 では坐らず 9.0 以上では再び坐るようになる。
3. 肉の pH を等電点より酸性にすると脱水凝固が起る。これは酸と肉中に存在している塩との拮抗作用により myosin が不溶性になるためと考えられる。水晒し肉では pH 4.5 以下で粘稠な肉糊をつくり坐りを起すがこの際にはアルカリ側にみられるような pH によるゼリー強度の変化は認められない。
4. pH 6.0~9.0 では坐りに対する塩の種類、濃度による影響がはつきりと認められる。0.3, 0.5 M 塩濃度では自然の pH の肉の場合と同様陰イオンの坐りを起す力に H 順列が認められる。一般に 6.0~8.0 で弾力のある坐りを生ずる条件では pH の上昇につれて坐りは阻害され J.S-pH 曲線に 8.0~9.0 で谷が現れる。脆い坐りをつくる KSCN では pH の影響ははつきり認められない。
0.1 M 塩濃度では 6.0 附近の低 pH では粘稠な肉糊もつくらないが pH が高くなると SCN^- , NO_3^- , Cl^- の順に坐りを起すようになるが pH 8.0~9.0 では再び坐らなくなる。
5. pH 9.0 以上では塩の存在の影響ははつきりせずゼリーの性状、生成速度等から低 pH での坐りとはちがった性質のものと考えられる。
6. 以上実験結果を坐りに対する肉蛋白の水和と坐りの骨骼構造の形成の必要性から種々論議し従来我々が坐りについて考えて来た仮設の正当性を更に深めた。

文 献

- 1) 右田正男・岡田 稔：日本水産学会誌，18, 117 (1952).
- 2) " : " 18, 159 (1952).
- 3) " : " 19, 589 (1953).
- 4) 岡田 稔・多田節子： " 19, 178 (1953).
- 5) J.T. EDSALL: Advances in protein Chemistry III, 426 (1947).
- 6) M. DUBUISSON: Arch. int. Physiol. 52, 439 (1942).
- 7) E.C. SMITH: J. Soc. Chem. Ind. 1934, 351 T
- 8) 例えば 水島三郎：物理化学 IV 1027 共立出版 (1949), J.D. FERRY: Advances in Protein Chemistry IV, 1 (1948).

- 9) J.D. FERRY: *J. Phys. Colloid. Chem.* **54**, 66 (1950).
- 10) 最近の綜説として H.H. WEBER & H. PORTZEHL: *Advances in Protein Chemistry* **VII**, 161 (1952).
- 11) H. PORTZEHL et al: *Z. Naturforsch.* **5b**, 61 (1950).
- 12) J.T. EDASLL & J.W. MEHL: *J. Biol. Chem.* **133**, 409 (1940).
- 13) M. DAINY et al: *J. Gen. Physiol.* **27**, 355 (1944).
- 14) N.F. BURK: *J. Phys. Chem.* **47**, 104 (1943).
- 15) J.T. EDSALL: *J. Biol. Chem.* **86**, 286 (1950).