

第九表 調理方法と Vitamin A

	第一回 実験結果		第二回 実験結果	
	重量 (g)	VA 含有量 (i.u.)	重量 (g)	VA 含有量 (i.u.)
生	100	19200	100	20000
焼	77.5	13600	68.75	12100
茹	60.3	8000	—	11200

総括及び考察

- (1) 一般分析の結果牛の肝臓は水分を除けば、大部分蛋白質より成り、蛋白質 21.77% 脂肪 4.06%、炭水化物 2.81%、灰分 1.16% であつた。
- (2) Paper chromatography により遊離 amino acid は leucine, isoleucine, phenylalanine, valine, tyrosine, proline, histidine, alanine, threonine, arginine, glycine, aspartic acid, serine, glutamic acid, cystine 及び lysine の 16 種を検出した
- (3) 酸は paper chromatography により有機酸として lactic acid, malic acid を検出した。malic acid が検出出来た事は、肝臓筋肉の諸種細胞に於ける物質代謝の主要経路を成している TCA cycle (Krebs cycle) と関連して考える時に citric acid → cis-aconitic acid → isocitric acid → oxalosuccinic acid → αketoglutaric acid → succinic acid → fumaric acid → malic acid → oxalacetic acid の最後に fumaric acid より fumarase の作用で malic acid に変るがこれと、関係があるのではないかと思う。無機酸は磷酸、第一磷酸加里を検出した。
- (4) 有機塩基として creatine, creatinine の存在を確認した。
- (5) 牛肝臓より核酸の分離を行い、抽出した核酸を加水分解して paper chromatography により purine 塩基の adenine, xanthine を検出した。
- (6) 牛肝油の抽出を行い、物理恒数、化学恒数は屈折率 $n_D^{20} = 1.493$, 比重 $d_{4}^{20} = 0.957$, 酸価 87.98 鹼化価 128.69, 沃素価 64.18 であり、三塩化 antimon 呈色反応は紫色であつた。この呈色反応は青

色に於て vitamin A が存在するのでありこの肝油中の vitamin A はすでに酸化したためと思う。

- (7) Vitamin A の定量を三塩化 antimon 比色法によつて行い生牛肝臓 100g 中 20000 i.u. の結果を得た。序でに牛の心臓や普通肉は Carr-Price 反応を現はさないで vitamin A を含有しない事を認めた。

調理により vitamin A が減少する事を確認した以上の如き vitamin A に関する結果を得たが、vitamin A 含有量は同種のものに於てもまた個体によつてもかなり相違する場合があります、ことに肝臓は年令、体長、季節、肝油量等によつて著しく変化するものであるから、この結果から直ちに生牛肝臓の vitamin A 含有量とする事は出来ないが、他の臓器に比して著しく多く、又調理と牛肝臓の vitamin A 含有量との関係は調理により水分、脂肪等の減少が大きいため vitamin A の減少が直ちに、加熱のためと言う事は出来ないが、調理による減少はまぬがれない事がわかつた。

調理と vitamin A との関係は今後に残された問題である。

参考文献

1. Kurt Felix: Felix 教授講演集 73
2. P. Hartley: J. Physiology 1907, 36, 17
3. 木村包介: 東工試 21 [6] 41
4. 辻本満丸: 肝油の研究
5. 桜井芳人: 農芸化学会誌 vol. 9, 120
6. 藤田秋治: 医学と生物 5 (10) 613, 619,
7. 後藤たへ: 調理科学実験指導書
8. 永原, 若尾: 食糧分析
9. R. J. Block, etc.: A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis
10. Hammarsten: E. Biochem 2 144, 383 (1924)
11. 平田義正: 特許公報 昭25. 4208
12. Hans: Nature 164 1107 (1949)
13. 江上不二夫: 核酸及び核蛋白上巻 155
14. 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法
15. 藤田秋治: ビタミン化学的定量法

食塩の防腐効果に就いて

緒 論

食塩は栄養的にも、又調理上にも日常欠く可らざる

* 本学教授 ** 本学昭和31年度卒業生

足 立 晃 太 郎*
金 馬 マ チ 子**

ものであるが、一方食品貯蔵の面からもその防腐剤として古くから用いられている。これは食品貯蔵法とし

て簡単な操作で又経済的にも比較的容易にその目的を達し得るため、多数の食品の貯蔵に利用されている。塩蔵品としては、特に魚類にその例が多く見られる。

従来、食塩の防腐作用に就いて、多くの研究例を見ることが出来るが、特に Rockwell, Ebertz 又我国に於ける木俣²⁾の魚肉を用いた研究によると、食塩は脱水作用を有すると共に腐敗現象を起さしめる処の微生物の発育を阻害せしめ、従つて微生物により起る蛋白質分解現象を阻害せしめる作用を有することが明らかにされている。又 Labrie, Gibbons³⁾は揮発性塩基態窒素及びトリメチールアミン窒素の生成量を測定することにより、魚肉の腐敗と食塩濃度及び温度の関係について研究している。一般に、腐敗を防止するための食塩濃度の限界は種々の要素により影響されるが、特に微生物の繁殖状態又、温度の高低による処が甚だ大なる事は明らかである。

著者等は、特に魚肉を用い種々の濃度の食塩溶液を添加し、一定温度に保つことにより、貯蔵中に於ける魚肉の化学的变化、特に腐敗生成物である数種の窒素化合物について蛋白分解度を検討する事により、魚肉に於ける食塩の防腐効果の限界を究明せんがために本実験を行った。

実験の部

試料として市販の鯖肉を用いた。まず鯖肉を生肉として検体に供する場合と、加熱肉として検体に供する場合の二つの場合について比較検討することにした。本実験中に於ける腐敗度の化学的検出法として、次に示す四方法を用いた。

- (1) 水素イオン濃度の測定
- (2) アンモニア態窒素の定量
- (3) 揮発性塩基態窒素の定量
- (4) Walkiewicz 反応

I 鯖生肉を用いた場合

検体の調製法として、まず鯖肉 5gr をマイヤーフラスコに秤取し、0%、10%、20%、30%、の濃度の食塩溶液を夫々 22cc ずつ添加し、綿栓をして 35°C の恒器中に保存し、一定期間毎に各標品を取り、上述の方法を用い夫々の項目について調べた。但し 0% の場合は食塩無添加のもので蒸溜水 20cc 加えたものである。

II 加熱鯖肉を用いた場合

検体の調製法として、まず前記の生肉の場合と同様、試料 5gr をマイヤーフラスコに秤取し 30 分間蒸煮とし 0%、10%、20%、30% の濃度の食塩溶液を夫

々 20cc ずつ添加し綿栓をして 35°C の恒器中に保存し一定期間毎に各標品を取り、夫々について上述の項目について調べた。

(1) 水素イオン濃度の測定

水素イオン計を用い上記の鯖生肉の場合に於ける 0%、10%、20%、30%、食塩濃度のものを一定期間毎に恒器中より取り出し、夫々の pH について測定を行なつた。結果は次に示す第 1 表(1)(2)及び第 2 図(1)(2)の如くである。

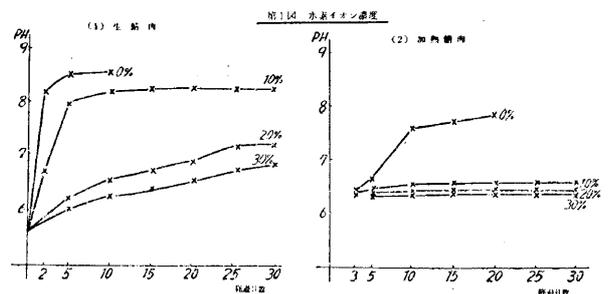
第 1 表 (1) 鯖 生 肉 (pH)

食塩濃度 経過日数	0%	10%	20%	30%
当 日	5.60	—	—	—
2 日	8.22	6.60	6.20	6.20
5 日	8.52	8.00	6.21	6.20
10 日	8.53	8.22	6.52	6.15
15 日	—	8.30	6.22	6.34
20 日	—	8.31	6.85	6.52
25 日	—	8.30	7.22	6.82
30 日	—	8.31	7.31	6.85

(2) 加熱鯖肉 (pH)

食塩濃度 経過日数	0%	10%	20%	30%
3 日	6.40	6.35	—	—
5 日	6.62	—	6.39	6.38
10 日	7.59	6.54	6.42	6.40
15 日	57.7	6.53	—	—
20 日	7.85	6.55	6.43	6.42
25 日	—	6.55	6.43	—
30 日	—	—	—	6.42

魚肉の水素イオン濃度は、極めて新鮮なものに於ては pH は 7 でほとんど中性を呈するが、自己消化作用により、蛋白質が自己消化酵素により分解され乳酸等の生成と共に pH 値は小となり酸性を呈して来る。これが更に腐敗の進行により蛋白質が分解され、アンモニア態窒素やアミン等の塩基性物質の生成と共にアルカリ性を呈する様になる。



以上の事から上の実験結果を考察すると、まず0%の食塩無添加の場合、第1表(1)鯖生肉に於ては、当日は酸性を呈し、2日後に於て急激にアルカリ性を呈している事から、試料購入時に於てすでに自己消化が進行していたもので、当日から2日の間で腐敗が急速に進行したものと見られる。10%食塩濃度の場合を見ると、3日から4日の間で急激に酸性からアルカリ性に移行している事から、この時期に於て腐敗に達したものと見なされる。又20%及び30%食塩濃度の場合には酸性からアルカリ性に移動する速度も甚だ緩慢で、従つて自己消化作用も緩慢に行なわれているものと見なされ、而して腐敗に達する迄には多くの日時を要する。

次に(2)加熱鯖肉のpHの変化を見るに、まず、0%の場合の5日から10日の間に於て極めて急激な変化を見ている外10%、20%、30%の各食塩濃度の、いずれの場合に於ても、極めて緩慢な変化を示し、又20%、30%濃度に於ては、20日から30日に於ても、殆んどpH値の変化は見られない。

(2) アンモニア態窒素の定量

定量法としては、日本薬学会協定法により Kjeldahl法を用い定量を行なつた。検体としては鯖生肉と、加熱鯖肉を用い、一定期間毎に夫々の食塩濃度についてのアンモニア態窒素の生成量の変化を見た。結果は次の第2表(1)(2)及び、第2図(1)(2)に示す如くである。

第2表 (1) 鯖 生 肉

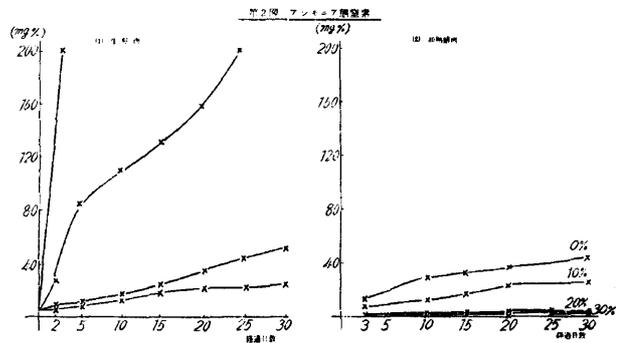
食塩濃度 経過日数	0%	10%	20%	30%
	mg%	mg%	mg%	mg%
当 日	7.604	—	—	—
2 日	424.712	22.432	7.925	7.703
5 日	534.148	84.120	7.840	8.608
10 日	620.800	109.356	16.824	11.216
15 日	—	132.160	23.648	18.226
20 日	—	159.356	33.448	20.253
25 日	—	210.758	43.652	21.390
30 日	—	213.141	49.050	23.456

(2) 加 熱 鯖 肉

食塩濃度 経過日数	0%	10%	20%	30%
	mg%	mg%	mg%	mg%
3 日	13.396	7.489	0.853	0.745
10 日	29.157	11.215	1.192	1.131
20 日	35.842	23.366	1.327	1.139
30 日	43.125	23.425	1.345	1.139

アンモニア態窒素は、腐敗に於ける蛋白分解産物中、最も顕著に現われるもので、腐敗の進行と共に、微生物により蛋白質が分解され、多量のアンモニア態窒素を生成するものである。尚このアンモニア態窒素は、腐敗の前段階に於ける自己消化作用中に於ても少量存在する事が明らかである。

本実験結果によると、まづ第2表(1)鯖生肉の場合、食塩無添加のものに於て、当日は少量のアンモニア態窒素が認められたが24時間から48時間に至つて急激にその量を増加し、経過日数と共に、甚だ多量の生成が認められる。故に24時間前後経過の時期が、腐敗開始期と見なされる。又この時期には、甚だしい悪臭を伴



い、官覚的にも明らかに高度に腐敗が進行している事がわかる。10%食塩濃度に於ては、食塩の使用により細菌の繁殖が阻害されたものと見られ、0%の場合より、ややその生成量も少く、2日から5日の間で急激にその量を増加している処から、この時期が腐敗開始期と見なされる。20%及び30%食塩濃度に於ては、比較的高濃度である為、細菌の繁殖も極度に阻害され、アンモニア態窒素の生成も非常に少なく、しかも経過日数による増加率も甚だ緩慢で、20%濃度の場合には20日から25日の間に於いて、その量を増加しているが30%の場合には30日を経過するも、なお生成量に殆ど変化が見られず腐敗の徴候は見られなかつた。これに比し(2)加熱鯖肉の場合に於いては、加熱により自己分解酵素が破壊され、又ある程度殺菌も行はれている為腐敗し難い状態となつている。故にアンモニア態窒素の生成も極めて少量で、食塩無添加の場合に於ても生肉に比し、腐敗に至る迄には長期間を要する事が明らかである。更に10%、20%、30%の場合に於てはその生成量は極めて緩慢で20%及び30%の場合には20日から30日に至つては、その経過日数に関係なく生成量には、殆ど変化が見られないのは、食塩の作用により細菌の繁殖が停止したものと見なされる。尚アンモニア態窒素の生成量は 30mg%~40mg% をもつて腐敗開始期と見なされる。

(3) 揮発性塩基態窒素の定量

定量法としては、東京大学実験農芸化学による方法を用い揮発性塩基態窒素の定量を行なった。検体としては、鯖生肉及び加熱鯖肉を用い、一定期間毎に恒温器中より取り出し各種食塩濃度の場合についての測定を行なった。

実験結果は次の第3表(1)(2)及び第3図(1)(2)に示す如くである。

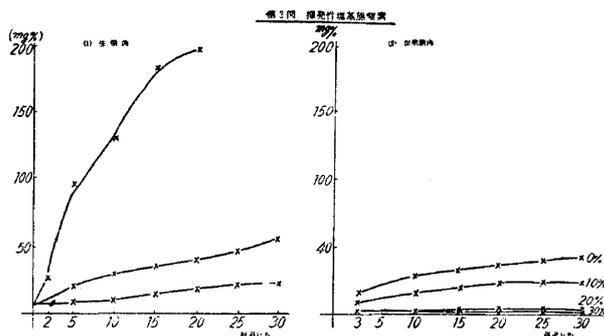
第3表 (1) 鯖生肉

食塩濃度		0%	10%	20%	30%
経過日数		mg%	mg%	mg%	mg%
当	日	7.950	—	—	—
2	日	476.034	25.502	8.005	7.895
5	日	564.076	96.009	21.002	8.031
10	日	634.081	126.519	29.502	9.001
15	日	—	185.027	35.503	15.002
20	日	—	198.027	39.003	19.562
25	日	—	228.458	49.014	23.532
30	日	—	229.013	57.350	24.002

(2) 加熱鯖肉

食塩濃度		0%	10%	20%	30%
経過日数		mg%	mg%	mg%	mg%
3	日	14.568	7.921	0.931	0.821
10	日	29.394	13.463	1.312	1.259
20	日	36.842	24.121	1.322	1.261
30	日	43.963	24.156	1.329	1.261

揮発性塩基態窒素は蛋白質分解による腐敗生成物であり、アンモニア態窒素及びアミン態窒素等より成り、前者がその大部分を占めている。これはアンモニア態窒素の場合と同様、魚肉の場合は腐敗前の過程に於いても少量存在するが、腐敗開始と同時に、急激にその量を増加し、腐敗の進行と共に生成量は増加する。尚従来の実験結果によると40~50mg%の生成量をもって腐敗開始期と見なされている。



本実験結果によれば、まず鯖生肉を検体とした場合、食塩無添加の0%に於いては、当日は極めて少量の生成量を認められたが、24時間から48時間後に至つて急激に増加し、又肉眼に於いても明らかに腐敗が進行している事が認められた。10%の食塩濃度の場合に於ては2日から5日の間に於ける増加率から推定してこの時期を腐敗開始期と見なした。20%及び30%食塩濃度の場合には、高濃度の為自己消化及び細菌による分解度も極めて緩慢で、揮発性塩基態窒素の生成量も0%、10%の場合に比較して少なく、20%の場合に於ては20日から25日後に於いて腐敗現象を呈しているが、30%に於いては30日を経過するも、尚腐敗現象が見られなかつた。又加熱鯖肉の場合には、これもアンモニア態窒素の場合と同様、検体が加熱により腐敗し難い状態になつてゐる為、食塩無添加の検体に於ては、10日以後に多量の生成量が認められたが、10%、20%、30%に於いては、経過日数にかかわらず生成量は少なく、甚だ緩慢な増加率を示している。

以上の如く腐敗に至る迄の段階に於いてはその生成量は甚だ少く、腐敗開始と共にその量が急激に増加する。又食塩濃度の大きくなるに従つて生成量は減少し、経過日数による増加率も甚だ緩慢であることがわかる。

(4) Walkiewicz 反応

恒温器中に保存した。各種食塩濃度の検体について Walkiewicz 法により実験を行なった。

A液…1% HgCl₂ 溶液

B液…1% HgCl₂ 溶液に醋酸を加えたもの

上の二液に夫々検体の濾液を0.1cc~1.0cc 滴下し A液とB液の混濁度により腐敗度を判定する。

判定基準は、次の如くである。

	A 液	B 液
初期腐敗直前	+	—
初期腐敗	+	±
腐敗	++	+~++

実験結果は次に示す、第4表(1)(2)の如くである。

第4表 (1) 鯖生肉

経過日数	0%		10%		20%		30%	
	A	B	A	B	A	B	A	B
当	+	—	—	—	—	—	—	—
2	++	++	+	±	±	±	±	±
5	++	++	++	++	+	±	±	±
10	++	++	++	++	+	±	±	±
15	—	—	++	++	+	±	±	±

20	日	—	++ ++	+ +	± ±
25	日	—	++ ++	++ ++	+ ±
30	日	—	++ ++	++ ++	+ ±

(2) 加熱鯖肉

		食塩濃度			
経過日数		0%	10%	20%	30%
		A B	A B	A B	A B
3	日	— —	— —	— —	— —
10	日	+ ±	± ±	± ±	± ±
20	日	++ ++	± ±	± ±	± ±
30	日	++ +	+ ±	± ±	± ±

第4表に示された如く Walkiewicz 反応に於ける結果として、(1)鯖生肉に於いては、0%の場合、2日後に又10%の場合、10日後に於いて夫々腐敗を示す反応が現われたが20%及び30%の場合の検体に於いては、経過日数にかかわらず、殆んど顕著な反応は見られなかつた。又(2)加熱鯖肉の場合は10%の場合10日以後に於いて腐敗の反応を現わした外、10%、20%、30%の検体に於いては、殆んど変化なく、腐敗現象を示す反応は認められなかつた。

要 約

以上の実験結果により鯖肉に於ける、腐敗と食塩濃度の関係について、次の如き考察がなされるであろう。まず鯖生肉の場合、食塩添加をなさず、温度 35°C にて於置した場合、食塩の防腐効果のないため、極めて急激に腐敗に達する。又10%の食塩溶液を添加した場合は、3日迄は、その食塩の効力を有するが、それ以後は腐敗現象を呈するが為、防腐効果はないものと推定される。20%食塩溶液を添加した場合は25日迄

は、食塩の作用により防腐効果があるものと推定される。30%食塩溶液の場合は、甚だ防腐効果が大きく、1ヶ月間 35°C に放置するも、何等腐敗現象を呈さない。又これに比し、加熱鯖肉の場合は、加熱することにより自己消化酵素は破壊され、又或る程度の殺菌がなされているため極めて腐敗し難い状態にある。従つて食塩の添加により長期間の保存に耐え得る事が明らかである。

尚、食品を保存する場合の食塩の濃度は30%迄はその濃度に比例して効力を有するが、30%以上では飽和溶液となり食塩量を増加しても無意味である。又、以上の実験結果から推察すると、35°C に於ける魚肉では10%内外の食塩液中では、比較的短期間であれば、防腐効果が認められる。又長期間保存するためには20%から30%の食塩量であることが望ましい。又加熱した場合は、更に長期間保存に耐え得るものと考えられる。

本実験に於いては、1ヶ月以上の期間に亘る食塩の防腐効果について、検討することが出来得なかつたため、それ以後の変化については究明し得なかつた。

参 考 文 献

1. Rockwell and Ebertz : J. Inf. Dis. 35. 573(1924)
2. 木俣正夫 : 食品腐敗学 193~215 (1944)
3. Labrie and Gibbons : T. Biol. Bφ, Can, 3. 439, (1937)
4. 日本薬学会協定衛生試験法 : 262~276(1953)
5. 大島幸吉 : 水産動物化学 378~390 (1949)
奥田讓, 大谷武夫 : 水産食品製造化学 142~159 (1950)
森高次郎, 橋本芳郎 : 水産利用学 172~183(1951)
6. 東京大学実験農芸化学 : 下巻, 627 (1952)
7. 東京大学実験農芸化学 : 下巻, 626 (1952)

自由論叢

国際酵素学会見聞記

平 友 恒*

あらゆる生命現象を媒介する酵素の研究は何といつても生化学の中心課題であつて、わが国でのこの分野

における研究は国際的にも高く評価されており、しかも酵素を利用する醸酵工業が古くから発達しているという点が重視されて今回の国際会議の日本での開催が実現されたものである。

* 本学教授。