HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 魚肉の死後に於ける化学変化に就て(Ⅰ) |
| Author(s) | 吉村, 克二; 久保, 周一郎; 伊藤, 裕三 |
| Citation | 北海道大學水産學部研究彙報, 4(2), 157-162 |
| Issue Date | 1953-08 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/22808 |
| Type | bulletin (article) |
| File Information | 4(2)_P157-162.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 魚肉の死後に於ける化学変化に就て (I)

吉村克二・久保周一郎・伊藤裕三
(水産生物化学教室)

# ON THE BIOCHEMICAL CHANGES OF FISH MUSCLE AFTER DEATH (1)

Katsuji YOSHIMURA, Shuichiro KUBO and Yasuzo ITO

(Laboratory of Biochemistry)

In order to make the most and the best of fish for food, it is very important that its freshness be kept and that spoilage be prevented.

For a study on the basic biochemical changes in the muscle of newly caught fish is necessary to realize this. The present study reports how, first, glycogen and lactic acid were measured for the change of glycolysis, and non-protein-N, $NH_3$-N, trimethylaminoxide and trimethylamine for that of nitrogen-compound. The obtained results were as follows:

(1) Protein in muscle decreased rapidly for a few hours and thereafter slowly.

(2) Ammonia, end-product of nitrogen-compound, increased rapidly in the first period. This increasing seemed to be caused by the decomposition of adenylic acid-compounds. In the later period it increased slowly with the effect of amines.

(3) Glycogen disappeared in a few hours after death; on the contrary, lactic acid increased and moreover an intimate relation between the change of lactic acid and that of $NH_3$ was shown.

## 1 緒　　言

一般に動物は死後数時間にして死後硬直を起して筋肉は硬化し，後所謂自己消化に依り漸次軟化して腐敗に至る。現今迄此等死後硬直及び自己消化個々に就て多くの研究があるが，特に魚類に就て之等期間中の一貫した化学変化の研究は少い様に思われる。

魚類の死後硬直に就ては Moran, Smith, Hoet, Mark, Leu, Macleod, Simpson, Bernsou 諸氏[1]の研究があり，筋肉組織中のグリコーゲンが分解して乳酸を発生し，クレアチン燐酸は分解して燐酸及びクレアチンを生じ筋肉は硬化する，或いは筋肉中のグリコーゲンの缺乏及びラクトシドーゲンの減少に依り硬化すると考えられて居つた。

近時家兎等に依り Mayerhof, Hill, Szent-Györgyi 氏[2]等の筋運動時に於ける多面的研究の結果，ＡＴＰはアクトミオシンを弾力的にするがＡＴＰの減少はアクトミオシンを収縮する事が明となり，死後硬直の場合も同様な現象に依ると考えた。Erdös 氏[3]は死後硬直の増大とＡＴＰの関係を研究し之等２つの関係は全く対蹠的であり，ＡＴＰが消失するにつれて硬直が始まる事を明にした。

魚類の所謂自己消化に就ては大谷氏[4],大島氏等[5]の研究があるが之の期間中蛋白態窒素は減少し，遊離アミノ酸態窒素，アンモニア態窒素が増加し且 pH は変動する。又アンモニア態窒素の母体としては大谷・角両氏[6]はアデニンとし，Freund, Lustig 両氏[7]に依ればアデニンニユクレオチツドとカ

ルボン酸の化合物としている。

此等期間中にはグリコーゲン及び之れに関係する高エネルギーを保持したアデニール燐酸，諸種有機・無機燐化合物をまじへた一連の酵素系に依る化学変化が起る事は明らかであるが，一応我々は初動物質であるグリコーゲン，終動物質である乳酸を指標とし，又含窒素化合物に就ては諸種形態窒素，ペーパークロマトグラフ法に依るアミノ酸の定性を行い死後に於ける化学変化を追究した。

## 2 実　　験.

1. 試料及び試料の調製

試料としては鯉を用い，冷室に於て麻酔して頭部を切断し，可及的に脱血し，血合肉を除き白色肉を採取，後之をチヨッパーにかけて擂潰する。擂潰肉 350gm に等量の $^{M}/_{7.5}$ NaCl（等張液）を加え懸濁液としトルオール 50 cc を加え 20°C の恒温槽に保つ。

2. 測定法

全窒素は Kjeldahl 法に依り，非蛋白態窒素，アンモニア態窒素は夫々試料を20%三塩化醋酸で脱蛋白後夫々 Kjeldahl 法, Folin法 に依り夫々測定した。トリメチルアミン，トリメチルアミノオキサイドは試料 10g に醋酸緩衝液（pH 5.3）2.5 cc を加え Lintzel[8]法に依り測定した。乳酸及びグリコーゲンは Milton, Waters 法[9]に依り，夫々測定した。ペーパークロマトグラフ用の試料の調製は天野氏[10]の方法を参照した。尚pHはガラス電極を用い測定した。

3. 実験結果

1) グリコーゲンの変化

Table 1. Change of glycogen

| Time (hour) | 0 | 3 | 6 | 12 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|
| mg/100g | 16.8 | 7.9 | 3.7 | 0.1 | — |

グリコーゲンは急激に減少し18時間以後には存在しなかつた。

2) 乳酸の変化

Table 2. Change of lactic acid

| Time | 0 | 3h | 6h | 12h | 18h | 24h | 30h | 36h | 42h | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg/100g | 12 | 86 | 174 | 125 | 110 | 97 | 103 | 109 | 118 | 127 | 117 | 104 | 89 | 70 | 39 |

乳酸は死後数時間で著しく増加し後幾分の減少を示すが再び増加し次いで漸次減退して行く。

3) 非蛋白態窒素の変化

Table 3. Change of non-protein-N

| Time | 0 | 3h | 6h | 12h | 18h | 24h | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg/100g | 108 | 131 | 139 | 141 | 160 | 161 | 163 | 164 | 165 | 171 | 174 | 191 |

非蛋白態窒素は死後約 3 時間稍々急激な増加が見られたが之れ以後の増加は徐々であつた。

4) アンモニア態窒素（揮発性窒素）

Table 4. Change of $NH_3$-N (Volatile-N)

| Time | 0 | 3h | 6h | 12h | 18h | 24h | 30h | 36h | 42h | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg/100g | 13 | 19 | 22 | 27 | 35 | 33 | 32 | 33 | 35 | 35 | 37 | 38 | 42 | 46 | 48 |

アンモニア態窒素は18時間迄は急激に増加するが後僅かに減少し更に再び増加をつづける。

5) トリメチルアミン，トリメチルアミノオキサイドの変化

Table 5. Change of Trimethylaminoxide

| Time | 0 | 3h | 6h | 12h | 18h | 24h | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg/100g | 29 | 28 | 28 | 27 | 25 | 23 | 18 | 17 | 16 | 14 | 11 | 1 |

Table 6. Change of Trimethylamine

| Time | 0 | 3h | 6h | 12h | 18h | 24h | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg/100g | 8 | 8 | 9 | 10 | 11 | 11 | 12 | 14 | 15 | 16 | 21 | 24 |

トリメチルアミノオキサイドは漸次減少し，トリメチルアミンは漸次増加し対蹠的な関係にあつた。

6) pHの変化

Table 7. Change of pH

| Time | 0 | 6h | 12h | 24h | 36h | 2d | 3d | 4d | 5d | 6d | 7d |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 6.3 | 6.2 | 6.1 | 6.0 | 5.8 | 5.9 | 6.0 | 6.1 | 6.1 | 6.1 | 6.3 |

水素イオン濃度は上表の如き変動を示した。即ち36時間目に最低を示し其後徐々に増加の傾向を示した。

## 3 考　　察

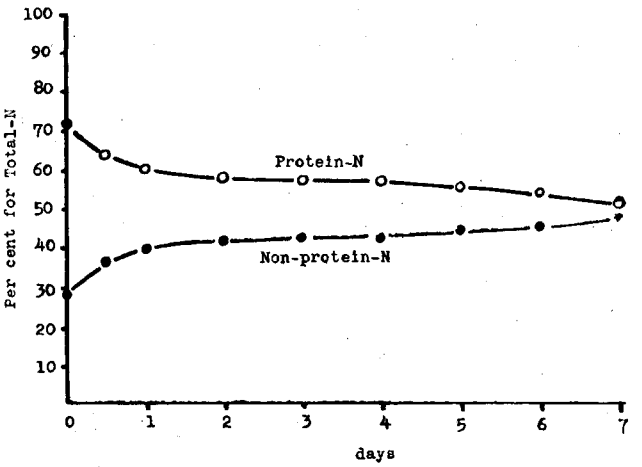


Fig. 1 Change of protein-N and non-protein-N.

1) 総窒素及び第3表の非蛋白態窒素の差より蛋白態窒素を求め，蛋白態窒素及び非蛋白態窒素の変化を総窒素に対する百分比で示せば第1図の如くである。第1図より明らかなる如く非蛋白態窒素は死後数時間で稍々大なる増加を示したが之れ以後の増加は緩徐であつた。即ち蛋白質の変化は死後数時間で幾分大なるも之れ以後の変化は徐々の様に思われる。

2) 第1図より明らかなる如く蛋白質の変化は死後初期を除けば緩徐であつたが，含窒素化合物の最終産物であるアンモニア態窒素（Volatile-N）は急激な消長を示した。即ち第4表，第5表，第6表を図に表すと第2図の如くである。アンモニア態窒素はFolin法に依り測定した故，勿論トリメチルアミン等の如きものは含まれるが，アンモニア態窒素の消長を前半（約3日目迄）と後半（3日目以後）に分けて考えて見ると，後半のアンモニア態態窒素の増加はトリメチルアミンの増加と略々平行的関係が見出された。即ち後半のアンモニア態窒素の変化はトリメチルアミンの様な低級アミン等の影響を多分に受けると考えられる。然し前半に於ては之等の相関々係は見出されずアンモニア態窒素は複

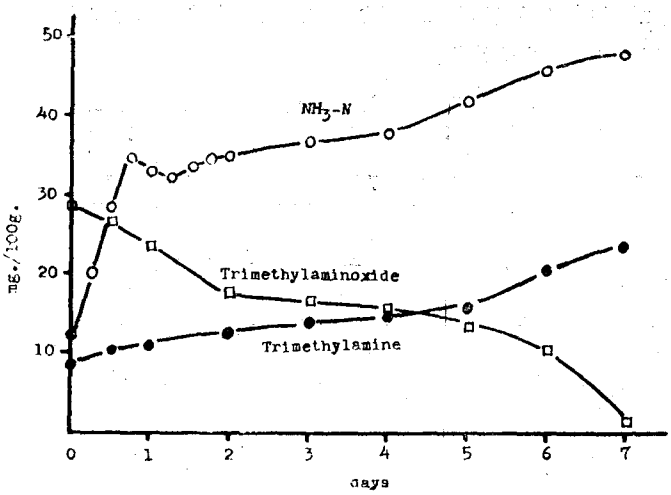


Fig. 2 Change of $NH_3$-N (Volatile-N), trimethylaminoxide and trimethylamine.

雑な消長を示した。一方トリメチルアミノオキサイドとトリメチルアミンは対蹠的関係が見出されトリメチルアミノオキサイドは還元されてトリメチルアミンに変化する事は明かである。

3) アンモニア態窒素の消長に就て之れを前半と後半とに分け，後半に於ける増加は大体低級アミン類の影響を受けると考えたが前半の増加に就ては第1図，第2図より明かな如く蛋白系の分解に依る影響は勿論考えられる。然し第1表，第2表，第4表より得た第3図に就て見ると，解糖系の初動物質であるグリコーゲンは死後約12時間で消滅した。之れに依り解糖系の衰退を考える事が出来る。

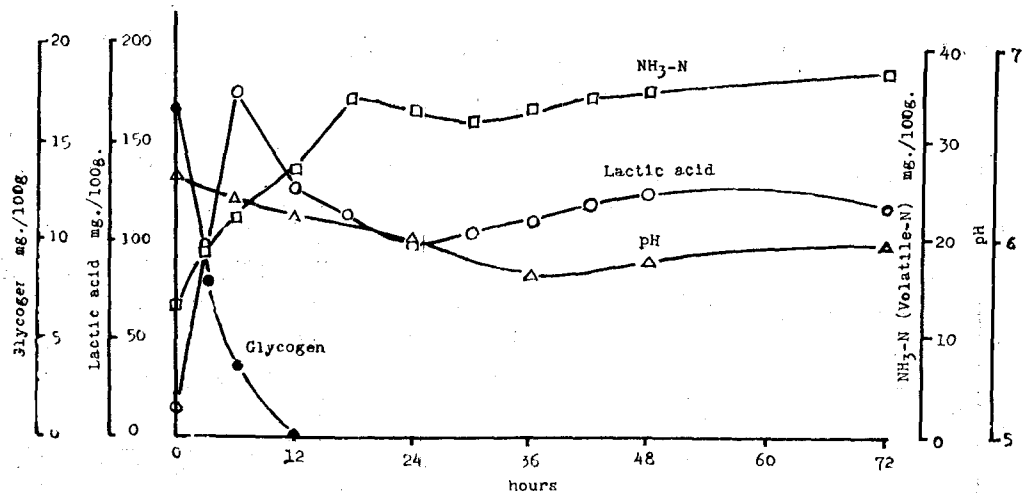


Fig. 3 Change of glycogen, lactic acid and $NH_3$-N (Volatile-N).

Parnas 氏は筋運動時に於けるアデニール酸の分解に依るアンモニアの発生を認めて居るが死後に於ても解糖系の基質の缺乏に依り遊離のアデニール酸は燐酸化反応の停止が起りアデニール酸は分解しアンモニアの発生が起る。本実験では直接アデニール酸，アデニール酸化合物の測定を行わなかつたが解糖系の衰退と対蹠的なアンモニア態窒素の増加曲線に依り当然之が増加にはアデニール酸化合物の分解に依る影響を考え得る。

山田氏[11][12][13] はアンモニア，乳酸の消長及びグルタミンに就て研究し乳酸が一時的に急速に減少し之の時にアンモニアの発生を認め更に乳酸が増加しアンモニアはグルタミン酸とグルタミンを生成すると述べて居るが第3図に於て時間的ずれはあつたが12時間前後に於ける乳酸の急激な減少とアンモニア態窒素の増加，及び30時間前後に於ける乳酸の増加とアンモニア態窒素の一時的減少が見出さ

れ第8表に於けるグルタミン酸の30時間前後に於ける定性的消長を比べて見ると興味深く思われる。
此等の点に就ては更に詳細な研究を行う予定である。

Table 8. Change of amino acids

| Species / Hours | Glutamic acid | Glycine | Alanine | Cystine | Taurin | Proline | Valine |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | + | + | + | + | + | | |
| 3 | + | + | + | + | + | | |
| 6 | + | + | + | | | | |
| 12 | + | + | + | | | | |
| 18 | + | + | + | | | + | + |
| 24 | + | + | + | | | + | + |
| 30 | | + | + | | | + | + |
| 36 | | + | + | | | + | + |
| 42 | | + | + | | | + | + |
| 48 | | + | + | | | + | + |

## 4 摘　　要


1) 魚類の死後の化学変化に就て，解糖系の変化はグリコーゲン，乳酸を指標とし，含窒素化合物の変化は非蛋白態窒素，アンモニア態窒素，トリメチルアミノオキサイド，トリメチルアミン，及びペーパークロマトグラフに依るアミノ酸の定性に依り追究した。

2) 蛋白態窒素の変化より見て蛋白質は死後数時間で稍々大なる減少を示したが，之れ以後の減少は緩慢であつた。

3) 含窒素化合物の最終産物であるアンモニアは死後初期に於ては急激な増加を示したが，之れは蛋白質の変化に依る外，主としてアデニール酸化合物の影響に依ると考えられる。後期に於ける増加はトリメチルアミン等低級アミン類の影響に依ると思われる。

4) グリコーゲンは死後速かに消滅したが，之れに対応して乳酸は急激に増加した。後乳酸は増減を繰返したが之れとアンモニアの消長の間に相対的関係が見出された。

5) アミノ酸の消長を見るにプロリン，ヴアリンが新に遊離して来た。


## 文　　献


(1) 大谷・富士川 (1937)：魚類の化学 (厚生閣) p. 13～18参照.

(2) A. Szent-Györgi (1951) : Chemistry of muscular contraction (Academic Press. Inc. Publishers. New York)参照.

(3) A. Szent-Györgi (1951) : Chemistry of muscular contraction (Academic Press. Inc. Publishers. New York)参照.

(4) 大谷 (1928) : 水産学会報, 5.
(5) 大島 (1927) : 札幌農林学会報, 19. 85.
(6) 大谷・角 (1921) : 水産講習所報告, 22.
(7) Freund. E. und. B. Lustig (1931) : Biochem. Z., 240. 326.
(8) W. Lintzel (1934) : Biochem. Z., 273. 243.
(9) R. F. Milton and W. A. Waters (1948) : Method of Quantitative Micro-analysis (Edward Arnold Co. London)参照.
(10) 天野・首藤 (1951) : 日本水産学会誌, Vol. 16, No. 12.
(11) 山田 (1952) : 坂口・朝井編, 酵素, p, 347 (朝倉書店).
(12) 山田・新間 (1948) : 日本水産学会誌, Vol. 14, No. 1.
(13) 山田・新間・鈴木 (1948) : 日本水産学会誌, Vol. 14, No. 1.

(水産科学研究所業績 第182号)