HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ホツケ肉の化学的研究
Author(s)	藤井, 豊
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 5(3), 253-276
Issue Date	1954-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22873
Type	bulletin (article)
File Information	5(3)_P253-276.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ホッケ肉の化学的研究

藤井　豊
(北海道大学水産学部水産食品製造学教室)

Chemical Studies on Atka Mackerel Meat

Yutaka FUJII

Abstract

The writer has studied the chemical properties of the meat of Atka mackerel (*Pleurogrammus azonus*) from the view points of nutrition or protein chemistry.

The results obtained were summarized as follows;

Part I. Nutritive value of Atka mackerel meat

(1) Protein, fat and ash contents in the proximate components showed the maximum in September and October just before the spawning-time and in January (Fig. 1).

(2) In the difference of the proximate components by the parts, fat contents of dark colored meat ("Chiai-meat") was far superior to that of other parts.

In the difference of the components by age, the elder Atka mackerel was superior to the younger in fat contents while the latter exceeded the former in water and protein contents (Table 2).

(3) The nutritive value of Atka mackerel meat was by no means inferior as compared with meats of other species of fish in respect to nitrogen distribution (Table 3).

(4) The digestibilities of Atka mackerel meat in raw or salted form both were compared and found almost equal to that of flat fish-meat (Table 6).

Part II. Studies on the Atka mackerel meat protein

(1) By the phenomenon of dissolution of Atka mackerel meat for water, the existence of globulin was proved in the water extracted solution of the meat (Fig. 3).

In addition, the above-mentioned globulin is thought to be globulin X, because myosin couldn't be found in its water extracted solution by the experimental results concerning stream birefringence reaction of water extracted solutions of Atka mackerel meat (Tables 7, 8).

(2) The results of tests of the solubilities of Atka mackerel meat in various salt solutions, acids and alkali were as shown in Fig. 4.

(3) The fractional preparation of Atka mackerel meat protein was carried out by the experiment using $(NH_4)_2SO_4$ as precipitant; myogen, myosin and myotelin were obtained.

(4) The nitrogen distribution in myogen, myosin and myotelin were as shown in Table 9.

(5) The isoelectric points of myogen, myosin and myotelin, which were estimated by the methods of precipitation and viscosity, were respectively about pH 5.2, 5.25 and 5.4 (Figs. 5, 6, 7).

(6) With fall in the freshness of the meat, the hydrating curve of Atka mackerel meat lost gradually the characteristic property of two steps in the curves, and then coagulation temperature of the meat went down somewhat (Fig. 8).

(7) Heat coagulation curve of the water soluble protein of Atka mackerel meat showed one step, but the same curve of NaCl soluble protein was two steps (Fig. 9).

(8) The swelling curve as effected by pH showed the minimum at its isoelectric point (Fig. 10), the swelling curve by pH in KCl solution of the same concentration showed remarkable difference as a boundary of pH at the isoelectric point of the meat (Fig. 11), and the swelling curves as caused various salt solutions were the maximum at about 0.6～0.8 Mol concentration of the salts in case of monovalent ions and at about 0.1～0.2 Mol concentration in the case of divalent ions (Figs. 12, 13, 14).

(9) Among the curves of the water contents-relative vapour pressure of the samples which were immersed in NaCl solution of various concentrations, the sample immersed in NaCl solution of 0.6 Mol concentration showed the highest value of $\Delta\bar{F}$ in the field of free water (Figs. 15, 16).

ホッケ (*Pleurogrammus azonus*) は本邦冷寒帯に分布する魚類で近年迄北海道に於てはニシン繁殖上の天然の害敵とされ，且つ不味下等の魚とされていた。然しニシン漁業の不振，イワシの激減に対する対策等の面からもその経済的価値は頗る増大して，北海道に於ける重要漁業として登場し年産3000万貫をみるに至り近年漸く世人の注目を惹くに至つた。従つてこの漁業に対する研究は他の魚種に比べて歴史も浅く北水試の平野[1)2)]が生態学的考察を試みたのが最初である。又其の魚肉の化学的性質に就いての研究も未だ 2，3 を数えるのみで殆ど行われていないのである。

ホッケの漁獲高は終戦後急激に上昇し北海道の年産水揚約3億貫に対して1割に達しているが，その利用内容としては塩蔵ホッケ約40万貫，塩ホッケ約200万貫，ホッケ油約40万罐，ホッケ粕約100万貫[3)]であつて他の大部分は生の儘食用に供されている状態であり，その魚体化学の研究が行われゝば猶一層高度の利用が充分考えられるものと思われる。

本邦近海では千島南部，樺太，北海道，東北地方，朝鮮，沿海洲等で漁獲され，最も多いのは北海道の日本海側でオコツク海側がこれに次ぎ其の他は比較的少い。

ホッケの年令査定はまだ確立されて居らず，又産卵期についても系統的な調査はされてはいないが，一般に北方に早く南方に遅いと言われ，北海道南西岸に於ては11月上旬乃至12月上旬であるとされている[4)]。

呼称は北海道では一般にホッケと呼んでいるが，老若，大小，時期，場所等から種々の呼名が用いられている。幌泉附近で漁獲される幼魚をアオボッケ，体長20cm内外のものをローソクボッケと称し 4，6 月漕曳網で漁獲されるものをマキボッケ，ハルボッケと称している。又体長30cm以上の大型成魚をタラバボッケ，ネボッケと呼んでいる。成魚は根付魚と云われる様に大部分のものが産卵場所より余り遠くない処に周年滞游して居り同一産卵場への回帰が顕著である。

以上の様にホッケに関してはその生物学的面，漁獲面，魚体化学面，利用面等の各方面に於て其の研究結果は極めて不備な点が多く未だ充分な研究の余地と必要性とがあるものと考えられる。特に水産蛋白資源として魚類が次第に濫獲に向いつゝある今日，近年に至る迄殆ど棄てゝかえりみられなかつたホッケの魚体化学的研究を行う事は今日のホッケの漁獲量の激増と相俟つて重要なる意義を有する事と考えた次第である。ここに於て著者はホッケ肉の利用をすゝめる一助とするためホッケ肉に関し栄養化学，蛋白化学的観点から一連の考察を試みた。

第1部　ホッケ肉の栄養化学的研究

ホッケ肉の利用の途を高め，又新たに開くには実際問題として先づ問題になるのはホッケ肉が食品としてどの程度の価値を持つているかを知ることである。そこで著者はホッケ肉の食品価値を知るため先づ栄養化学的観点からホッケ肉の一般成分，窒素分布，消化率等に就いて実験を行い，ホッケ肉の栄養化学的価値を検討してみた。

1 ホツケ肉一般成分の季節的変化について

ホツケ肉の栄養化学的考察を行うに当つて先づその一般成分の季節的変化をみる為に毎月1回宛ホツケ肉の一般成分について測定を行つた。この間出来るだけ原料は新鮮なものを用い，又年令も体長(約30cm)から推定して略々3年生らしきものを撰び所謂ローソクボツケは用いなかつた。

実　験　の　部

実験方法； 市販の新鮮なホツケを原料として三枚に卸し，更に血合肉を完全に除去したものを用いHomogenizerにて5分間細砕均質化し供試料とした。測定項目は水分，蛋白，脂肪，灰分等について行い測定方法としては，水分は90°～100°Cで恒量になる迄加熱し，全窒素は硫酸分解後ミクロキールダール法で，純蛋白態窒素はStutzer法で，又粗脂肪はソツクスレー脂肪抽出器を用いて常法に従い行つた。

実験結果； 実験結果は第1図に示す如くであつた。

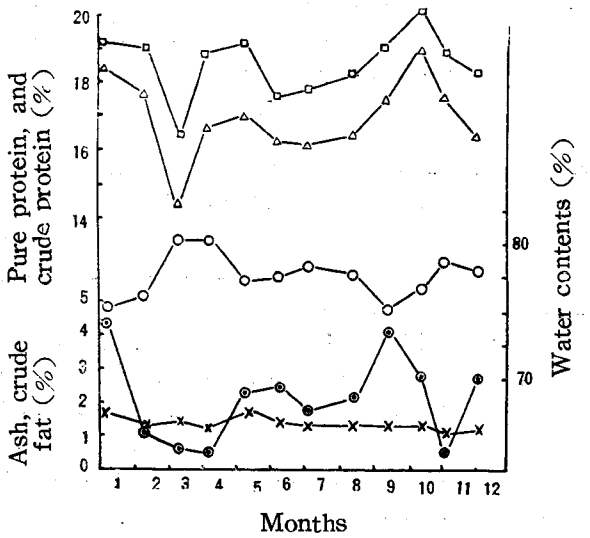

Fig. 1. Seasonal change of proximate components of Atka mackerel meat

□——□ Crude protein
△——△ Pure protein
⊙——⊙ Crude fat
×——× Ash
○——○ Water contents

以上の結果をみると水分に於ては1及び9月頃に比較的小さい値を示し，3及び11月頃大なる値を示している。蛋白質は粗蛋白，純蛋白共に略々同様の曲線を示し1及び10月頃大きな値を示し12及び3月頃小さい値を示しており丁度水分変化と逆な傾向を示す曲線となつている。脂肪曲線は蛋白質の場合と同じく1及び9月頃最大，4及び11月頃最少を示している。灰分は多少の変動はみられるが他の曲線に示される様な著しい傾向は認められなかつた。しかしその結果は大体に於て蛋白質や脂肪量の変化と略々一致した傾向を示している様である。

要約するとホツケ肉一般成分の季節的変化としては，12月頃より蛋白質，脂肪は上昇曲線を取り，1月頃最大となり，それ以後3月頃迄次第に減少を示し，4月頃から再び上昇を始め9及び10月頃再び最大値を取つて11月に至つて激減している。水分曲線はこれ等蛋白質，脂肪等の曲線と丁度反対の傾向を取つている。灰分曲線は特に著しい差異は認められないが大体蛋白質，脂肪曲線に準じている様に思われる。

なお主な数値を示すと水分の最大値は3月81.76%，最少値は1月76.05%，粗蛋白は10月21.01%，3月16.44%，純蛋白質は10月に19.01%，3月14.44%，脂肪は1月4.39%，11月0.46%，灰分は5月1.70%，11月1.03%であつた。

考　　察

ホツケ肉の一般成分が前述の如き変化を示す原因については大体次の如き考察が出来る様に思われる。ホツケは其の産卵期が本道附近に於ては11乃至12月とされている。従つてその産卵期に於て蛋白質，脂肪は一時的に蓄積増加されるが産卵と共に激減して，産卵が終ると其の後再び回復に向うものと思われ，これで4

月より12月頃迄のその成分変化曲線の意味が説明されるものと考えられる。

更に冬期から春にかけての曲線変化の説明としては，ホッケは回游魚ではなく大体一定区域内に棲息し冬期は海中深部にひそみ，春になると索餌の為沿岸に近接し来るものと思われている。この冬期間中のホッケの食餌に関しては研究が行われていないようで明かに云えないが或はこの期間に備えて初冬にその魚体内に蛋白質，脂肪等の蓄積が行われ冬期間内にこれが消費され，4月の索餌回游が始まると共に再び産卵の為の蓄積が行われるのではなかろうかと考えることが出来る。

尚栄養化学上から見た場合には1及び9月のホッケ肉が最も栄養に富み，3及び11月のホッケ肉はその反対に最も栄養に乏しいと云う事が出来ると思われる。これは味とも関係があり巷間に伝える如くホッケの最も美味であると云われる1月，9月と一致するようである。

2 ホッケ肉一般成分の部位及び年令変化について

ホッケ肉の部位及び年令による一般成分に差異のあることは当然他の魚種の場合と同様に考えられる。特にホッケの温燻品を製造する場合その吊下燻煙中皮の剝がれ易い点等から，その皮と肉質との附着部である血合肉部に於ては其の成分の検討は特に必要であると考えられるので，ホッケ肉を脊肉部，腹肉部、血合肉部の三部（第2図）に分ち，一般にローソクボッケと称せられている若年令のホッケと普通の産卵年令に達したと思われる体長を有するホッケについてその一般成分の差異を検討してみた。

実　験　の　部

原　料； 原料としては6月頃の新鮮な市販ホッケを用い第2図の如く脊肉部，腹肉部，血合肉部に分けて供試料とした。普通ボッケは5尾で体長は夫々34，35，32，31，35cm，体重は765，867，669，545，818gのものでこれを三枚に卸しフイレー状とし上記各部位毎に集め Homogenizer にて細砕均質化した。又ローソクボッケ5尾の体長23，21，19，22，22cm，体重292，263，214，278，285gのものについても同様の操作を行つて試料を得た。各試料の採肉歩留は第1表の如くであつた。

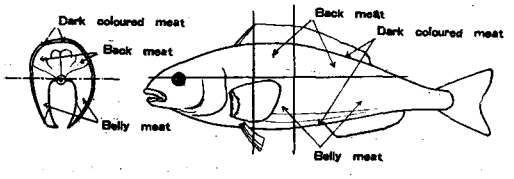

Fig. 2. The parts of Atka mackerel meat

実験方法； 各部位の試料を用い水分，全窒素，純蛋白態窒素，灰分，粗脂肪等の定量を行つた。更に各試料50g宛を蒸溜水 100cc にて1時間抽出後ガーゼにて軽く圧搾濾過し得られた各冷水抽出液について全窒素，pH，アミノ態窒素の測定を行つた。

実験結果； 実験結果は第2表に示す如くであつた。

Table 1. Weight-ratio of Atka mackerel meat

Kinds \ Fraction	Total weight	Back meat	Belly meat	Dark coloured meat	The sum of collected meat
Atka mackerel	3664 g	810 g	582 g	477 g	1869 g
	Per cent for total weight	22.11	15.88	13.02	51.01
Atka mackerel (Rosoku-Bokke)	1332 g	299 g	215 g	188 g	702 g
	Per cent for total weight	22.45	16.14	14.11	52.70

第2表からみて明かな如く脊肉と腹肉とに於ては只僅かに脂肪，非蛋白態窒素量に於て脊肉部が勝り，水分量では腹肉部の方が大きい値を示している。しかし其の差異は極めて僅少であり，その冷水抽出液に於ても窒素量に於て脊肉部が僅かに勝つているに過ぎない。即ちホッケ肉の脊肉部と腹肉部との間には殆ど著し

い差異は認められないのであつて，一般魚類では脂肪は腹肉の方に多いことが知られているが[5] ホッケ肉にあつてはこの点他の魚肉と著しく趣を異にしている。これは次に述べる血合肉と大いに関係がある。即ち血

Table 2. Difference of proximate components of Atka mackerel meat with the parts of the fish body and with the size of the fish

Fraction \ Kinds	Atka mackerel			Atka mackerel (Rosoku-Bokke)		
	Back	Belly	Dark colored	Back	Belly	Dark colored
Water contents	74.41	75.47	66.09	76.65	76.71	64.80
Total-N	2.96	2.89	2.01	3.10	3.02	2.06
Crude protein	18.50	18.06	12.56	19.38	18.87	12.88
Pure protein-N	2.42	2.53	1.61	2.79	2.73	1.80
Pure protein	15.13	15.81	10.06	17.44	17.06	11.25
Non-protein-N	0.54	0.36	0.40	0.31	0.29	0.26
Crude fat	3.81	3.02	18.84	1.95	1.93	19.83
Ash	1.27	1.27	0.82	1.17	1.06	0.78
pH in extracted soln.	6.3	6.3	6.0	6.4	6.3	6.1
Total-N in extracted soln.	0.724	0.621	0.490	0.793	0.762	0.663
Amino-N in extracted soln.	0.016	0.015	0.016	0.021	0.019	0.036

Numeral : Per cent for raw meat

合肉は水分含量及び蛋白含量，灰分量に於ては他の脊肉，腹肉の2部に比して甚だしく小さい値を示し，それに比例して冷水抽出液窒素量も小さい値を示している。その反面脂肪含有量に於ては他の2部に比し普通ホッケでは約5～6倍，ローソクボッケでは約10倍量の大きな値を示している。尙抽出液の pH 価に於ても非常に小さい値を取つているが，これもその成分含量の差異特に脂肪量の大きい事に原因しているのではないかと推察される。又ホッケキッパード温燻製品製造に当つて屢々経験される剝皮し易い現象は，この皮と接した血合肉に脂肪が多いためこれが温燻中の温度上昇により溶解し，皮の収縮作用と相俟つて起る現象と思われる。

次に年令による一般成分の差について考察して見ると，産卵年令にあると言われるホッケと若年令と言われるローソクボッケとの間には以下の様な差異が認められた。即ち蛋白態窒素，冷水抽出液中の窒素量に於て後者が前者に比して大きい値を示しているが，それにも拘らず非蛋白態窒素に於ては前者の方が大なる値を示している。又灰分に於ても前者の方が後者に勝つている。しかし特に著しい差異としては脊肉，腹肉に於ける脂肪含量であつて，この2部では前者の方が後者より遙かに大きな値を示している。從つて水分含量はこの2者では後者の方が大きい値となつている。しかしこの脂肪含量の差異も脊肉，腹肉血合肉との間の部分差に比べると栄養化学上特に大きな意義を有するものではないと考えられる。

栄養化学上よりみる時はホッケの血合肉は量的にも全重量の約14%，採肉量の約25%を占め又質的にも其のカロリーは他の2部に比して蛋白含量に於ては約⅓少ないことが認められるものの脂肪量に於てその蛋白含量の差を補い尙それ以上約2倍もの大きなカロリーを示すに至つている。從つてホッケ肉中に於て栄養化学上最も重要な部分を占めているものと考えられる。併しホッケ血合肉の味は他の魚種と同じく不味であるため，これが調理，調味に於ては一層の工夫を要するもので，この点については更に考究する予定である。

3 ホッケ肉の窒素分布について

ホッケ肉の栄養化学的考察を行うに当つては，その窒素分布を調べホッケ肉中の各種形態の窒素の比較を行う必要がある為，ホッケ生肉及びエキス（熱水可溶性-非蛋白態物質）に就いて窒素分布を調べ夫々鮮肉[6]，鯛肉[7]，葦切鮫肉[8] 及びイカ肉[9]，ナマコ肉[10]と比較検討してみた。

〔A〕 生鮮ホッケ肉の窒素分布について

新鮮な市販ホッケを原料として三枚に卸し更に血合肉を完全に除去したものを試料として Van Slyke 法に依つて其の窒素の形態を測定した。其の結果は第3表の如くであつた。

Table 3. Nitrogen distribution in the meat of four kinds of fish

Fraction \ Species	Atka mackerel	Flat fish[6]	Sea bream[7]	Ashikiri shark[8]
Total-N	100.00	100.00	100.00	100.00
Insoluble-N for 20% HCl	1.15	0.49	0.40	0.78
Soluble-N for 20% HCl	98.85	99.51	99.60	99.22
Amide-N	5.36	6.66	7.80	8.73
Humin-N	5.14	1.08	1.88	0.65
Total-N in form of bases	26.13	27.27	31.67	29.57
Amino-N in form of bases	13.83	14.73	17.66	15.96
Arginine-N	8.65	8.81	14.29	14.50
Histidine-N	8.71	8.86	4.93	4.09
Lysine-N	7.85	9.24	11.46	10.71
Cystine-N	0.91	0.34	0.59	0.26
Total-N in form of mono amino fraction	56.56	63.73	58.14	61.04
Amino-N in form of mono amino fraction	46.22	50.98	57.59	58.42

Numeral : Per cent for total-N in fish meat

第3表の結果によるとホッケ肉蛋白の全窒素中約26%はヂアミノ酸よりなり約57%はモノアミノ酸よりなることが分る。この外に同表に比較として記した鮮肉[6]，鯛肉[7]，葦切鮫肉[8]等の場合と比較しても明かな如くホッケ肉に於ては栄養化学上優良アミノ酸と考えられているヂアミノ酸に於て多少の差は見られるが殆ど遜色がないという事を示している。尚この場合用いた原料が前項1で説明した如く6月の比較的蛋白含量の少い栄養学上好ましくない時期に当つているという事を考える時ホッケ肉の栄養学上の価値は，其の窒素分布に於ては他の優良魚種に比して何等遜色がないと言えるものと思われる。又ヒユーミン態窒素に於てかなり大きい値が得られているがこの事が示す栄養化学的意味はこの実験の範囲では未だ明かではない。

〔B〕 ホッケ肉エキス（熱水可溶性—非蛋白態物質）の窒素分布について

新鮮な市販ホッケ肉を原料として其の 200 g を 40°～50°C の温水 500cc にて充分攪拌して1時間抽出を行い，抽出液に三塩化醋酸を加えて加熱し可溶性蛋白を除去し，1 cm のパルプ層にて吸引濾過，洗滌，濃縮し更に生ずる沈澱を濾過したものについて，これを供試料として Van Slyke 法に依つて窒素形態を測定した。其の結果は第4表の如くである。

第4表の結果によるとホッケ肉の熱水可溶性—非蛋白態窒素の中約32%はヂアミノ酸態窒素であり38%はモノアミノ酸態窒素である。この事は肉蛋白の窒素分布と比較する時に魚の煮汁が栄養に富むと一般に言われている事を裏附けるものと考えられる。又ヂアミノ酸態窒素の増加とモノアミノ酸態窒素の減少の程度を比較した場合，後者の方が遙かに大きい値を示している。これはモノアミノ酸以外の形態の窒素，即ちピューリン塩基，アミン其の他有核窒素形態の窒素の比率が増加した為ではなかろうかと考えられる。尚ヒューミン態窒素の比率も相当大きな値を示しているが，これも上述の結果と関連があるのではないかと思われる。又ホッケ肉がスルメイカ肉，ナマコ肉に比してモノアミノ酸窒素中に占めるアミノ態窒素の比が大である原因はホッケ肉エキス中にはスルメイカ肉エキスに比べてベタイン等の量が非常に少い為と思われる。

Table 4. Nitrogen distribution in extracted matter of Atka mackerel meat, squid (Surume-ika) and sea cucumber (Trepang)

Fraction \ Species	Atka mackerel		Surume-ika [9]	Trepang [10]
	Per cent for total-N in muscle	Per cent for total-N in extracted matter	Per cent for total-N in extracted matter	Per cent for total-N in extracted matter
Total-N in muscle	100.00	—	—	—
Total-N in extracted matter	5.663	100.00	100.00	100.00
Insoluble-N for 20% HC1	0.045	0.79	—	5.00
Soluble-N for 20% HC1	5.618	99.21	—	95.00
Amide-N	0.007	0.13	2.85	3.68
Humin-N	1.484	26.21	15.71	13.20
Total-N in form of bases	1.840	32.49	40.04	37.53
Amino-N in form of bases	0.404	7.13	—	11.64
Arginine-N	1.395	24.63	—	16.43
Histidine-N	—	—	—	20.10
Lysine-N	—	—	—	0.53
Cystine-N	0.089	1.57	2.44	0.47
Total-N in form of mono amino fraction	2.175	38.41	41.19	39.61
Amino-N in form of mono amino fraction	1.989	35.12	9.44	15.1

Total-N in raw meat of Atka mackerel was 2.89%.

4 ホツケ肉の消化率について

ホツケ肉の栄養化学的考察に当つて其の含有成分の面からのみでなくこれを摂取した場合に於ける消化の面からも検討してみる必要がある。そこでホツケ肉についてその消化率に関する実験を行つた。

消化率測定には現在迄に種々の方法が行われているが，これを大別すると生体を用いて行う動物実験と人工的に塩酸酸性にて恒温で一定時間ペプシンを作用させる化学的方法とがあるが，魚肉に関するものとしては現在迄殆ど後者の方法が用いられている。

人工消化法についても亦多くの人によつて種々の測定法が発見されている。これには2種の方法が考えられ，その一つは試料中の全窒素量と消化残査中の窒素量とから消化率を求める方法で Wedmeyer 法[11]及びその改良法として Otto Wagner 法[12]並びに大島，板谷の方法[13]更にこれを改良した大島，板谷の改良法[14]等がある。今一つの方法は全窒素量に対する消化濾液中の窒素量を求め，これより消化率を算出する方法で富山，石川[15]及び大谷，木村の方法[19]がある。これ等は何れも一長一短の特徴があつてその優劣を決し難い。著者はペプシンを用い次記の如き方法によつてホツケ肉の消化率を検した。

実　験　の　部

試料及び実験方法； 原料として (1)市販生ホツケ (2)市販塩蔵ホツケを用い各々より肉質10g宛を採取細切細砕して供試料とした。尚対照試験として宗八ガレイを用いた。各試料の水分及び純蛋白態窒素量（特に塩蔵ホツケについてはその塩分量）は次の第5表の如くである。

次いで各試料10g宛を 200cc容三角フラスコに採り，これにメルクのペプシン 1gに蒸溜水 100ccを加え充分攪拌してペプシンを完全に溶解せしめ更に N/5 塩酸100ccを添加充分振盪した後37°～38°Cにて44時間放置した。放置後消化残査中の純蛋白態窒素の定量を行つた。

Table 5. The properties of sample used in the experiments of digestibility

Species	Raw Atka mackerel	Salted Atka mackerel	Flat fish
Water contents	78.26	57.95	79.57
Pure protein-N	2.63	5.09	2.61
Salt contents	——	8.14	——

Numeral : Per cent for raw meat

使用ペプシンの効力は Fuld-Lerison[17] の稀釈沈澱法によつて，酵素溶液 10cc が室温で30分間にて1％ Edestin 溶液幾 cc を消化し得るかを求め之をペプシンの効力として試験した。その結果 $P^{\circ 0}_{30}=64$ 単位である事が分つた。

尚消化率の計算方法としては次の式を用いた。

$$\frac{\text{供試料中の純蛋白態-N}-(\text{消化残査中の純蛋白態-N}-\text{消化後のペプシン中の純蛋白態-N})\times 100}{\text{供試料中の純蛋白態-N}}=\text{消化率}$$

〔註〕 消化後のペプシン窒素量としては肉質の消化率実験の場合と同じ条件でペプシン1gに N/5 塩酸を100cc，蒸溜水 100cc を添加し37°～38°C にて44時間放置後其の純蛋白態窒素量を測定した値を用いた。尚ペプシン1g中の純蛋白態窒素量は22.8mg であつたがこれに対して上記操作後の消化後のペプシン中の純蛋白態窒素量は5.78mg となり非常な減少を示した。

実験結果及び考察； 実験結果は第6表の如くである。

Table 6. The comparison of digestibilities

Species	Raw Atka mackerel	Salted Atka mackerel	Flat fish
Digestibility (%)	97.26	98.14	97.89

以上の結果よりホツケ肉の消化率は決して他の魚種の肉に比して遜色の無いものである事が判つた。又ホツケを塩蔵にした場合に於てもその水分含量が60%，塩分含量8％附近のものではその消化率は少くとも減少する事はなく却つて僅かであるが増加の傾向さえ認められている。

この消化率試験の結果並びに前項の窒素分布の実験結果よりも認められた如く窒素含量及び窒素の種類に於て他の魚種に比して何ら遜色がなかつたという事は，ホツケ肉がその栄養化学的観点からみて他の魚種と同様であると云う事が出来よう。

5 要　　約

1～4項迄の実験結果を要約すると以下の如くである。

(1) ホツケ肉一般成分の季節的変化としては，その水分，蛋白質，脂肪，灰分の定量を行つたが，蛋白質，脂肪，灰分に於ては産卵前の9月及び10月頃と，冬期海底深部に潜む前の1月頃との二つの時期に極大を示す曲線が得られ，又水分に於ては丁度その反対の傾向を示す曲線が得られた。

(2) ホツケ肉一般成分の部位変化としては脊肉部と腹肉部との間に於ては，他の魚種に認められている如く腹肉の方が脂肪含量が大であるという傾向は認められなかつた。しかし血合肉部に於ては極めて著しい差異が認められた。即ち脂肪含量に於ては他の2部に比して遙かに大きな値を示し，從つて水分含量，蛋白含量に於ては非常に低い値を示した。

尚ホツケ肉一般成分の年令変化としては産卵年令にあると言われる普通ホツケと若年魚と言われるローソクボツケとの間では，蛋白含量に於ては後者が勝り，脂肪含量に於ては血合肉部を除いて他の脊肉及び腹肉の2部に於ては前者が後者に比して遙かに大きな値を示した。

(3) ホツケ生肉及びエキス（熱水可溶性—非蛋白態物質）の窒素分布を検討した結果ホツケ肉は優良アミノ酸と言われるヂアミノ酸態窒素に於ても他の魚種に比し何等遜色がない事が認められた。

(4) ホツケ生肉及び塩蔵ホツケの消化率についての実験結果は，ホツケ生肉及び塩蔵ホツケ（水分60%，塩分8%）の消化率は対照として用いたカレイ肉に比して全く遜色のない事を示した。

以上よりホツケ肉は栄養化学的観点から見た場合他の魚種に比し何等劣るものではない事が証せられた。又栄養学的面から見た場合のホツケ肉としては9月及び10月頃のホツケ肉が最も勝れておる事が明かになつた。尚ホツケ肉の血合肉部はホツケ肉の他の各部の中で最も栄養学的に勝れていると言い得るが，その不味な為利用面に於て問題が残つていると思われる。

第2部　ホツケ肉蛋白に関する研究

第1部の結果よりホツケ肉は栄養化学上から見た場合他の魚種の魚肉に比して何等遜色のないものである事が認められたので，本研究に於てはホツケ肉を更に蛋白化学的観点からその構成蛋白，水和性等の面から検討した。即ちホツケ肉の諸性質及びホツケ肉蛋白の分別調製，蛋白の性質等について種々の実験考察を行つた。

1 ホツケ肉の溶解現象について

溶解現象は広義に解すれば膨潤，水和，凝固収縮等各現象をも含むと考えられるが，それ等については尚後述する事とし，此処ではホツケ肉の水及び塩類溶液，酸，アルカリ溶液等に対する溶解度のみについて述べる事とする。

〔A〕 水に対する溶解現象について

血合肉を除いたホツケ肉の水に対する溶解度及び水抽出液中の Globulin の証明の為に松本[18]の実験に倣い第3図に示した如く行つて見た。

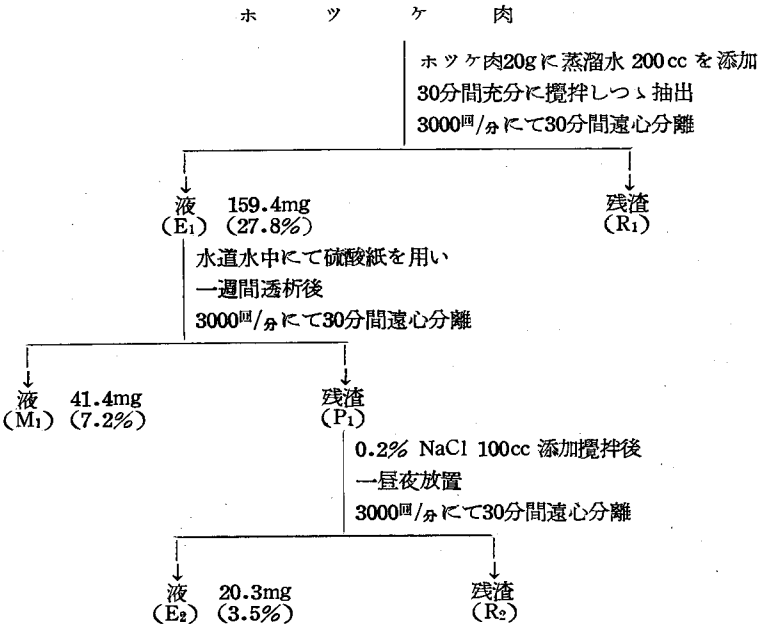

Fig. 3. Water soluble protein of Atka mackerel meat
Numeral : mg of nitrogen in 20 g of sample
% : Per cent for total-N

この実験に於ける原料として新鮮な市販ホッケを三枚に卸し其の血合肉部を完全に除いて Homogenizer にて均質化して供試料とした。

以上の実験に於て E_1 が透析によつて析出するものを含むという事は Globulin が溶出している事を示すものと思われ，この透析中の Globulin 析出の原因としては透析時間の経過と共に Globulin が Globan に移行した為と考えられる。

〔B〕 塩類，酸及びアルカリに対する溶解度について

ホッケ肉蛋白を分別調製する為にその塩類，酸及びアルカリに対する溶解度を検討してみた。

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホッケを原料とし三枚に卸しその血合肉を除去後 Homogenizer にて細砕均質化しこれを供試料とした。これより5g宛を採取し NaCl, KCl, NaOH, H_2SO_4, HCl, CH_3COOH の各溶媒の各種濃度の溶液 50cc を入れた細型広口罎に入れ（この試料の量と溶媒の量との割合が適当な事は鯛肉蛋白についての実験結果[19]から推定したものである）時々振盪攪拌しながら24時間放置し，然る後，3000回/分にて 30分間遠心分離しその上澄液 10cc を採りキールダール法によりその窒素量を測定した。この場合上澄液は略々清澄となつていた。尚対照として蒸溜水に対する溶解度も測定した。

尚溶解度の算出には $a/_{sample}$ 1g 中の窒素量×100によつた（但しaは溶液 10cc 中の窒素量である）。

実験結果； その結果は第4図に示す如くであつた。

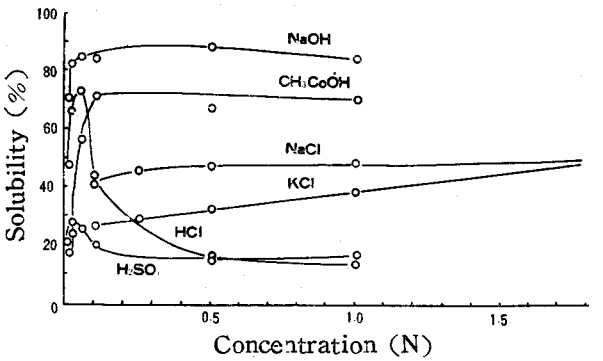

Fig. 4. Solubilities of Atka mackerel meat for salts, acids and alkalis

第4図の結果よりみればホッケ肉蛋白中には水に溶解するものが約28%であつたが NaCl 溶液に溶解するものは約45%を占め，NaOH に溶解するものは80%以上である事が分る。従つてホッケ肉蛋白の分別調整に当つては水，NaCl, NaOH の順序に抽出を行い，水溶性蛋白(myogen と思われるもの)，食塩可溶性蛋白（myosinと思われるもの)，苛性ソーダ可溶性蛋白(近藤[8]の myotelin と思われるもの)を夫々分別抽出する方法が適している様に考えられる。而して NaCl, NaOH の濃度はその溶解度の高い点，又蛋白の変性を極力防止し得るような点から，夫々 0.5N, 0.025N が最適である様に思われた。尚第3図に於て H_2SO_4 と HCl とを比較してみると非常に差異が認められる，これは岡田等[20]が説明している如く HCl は蛋白に対して一塩基性酸として働くのに対して H_2SO_4 は二塩基性酸として作用する為であると考えられる。尚岡田等は蓚酸及び燐酸等の多塩基性酸は蛋白とは当量関係ではなくて，分子関係で反応し恰も一塩基性酸の如く行動すると言つている。この説明は次に行つた膨潤に関する実験結果とも一致している様に思われる。

又 NaOH の溶解度が HCl, H_2SO_4 等の溶解度に比し濃度が大となつても（1N 以下の濃度では）減少しないのは，HCl, H_2SO_4 の場合は濃度の増大と共に蛋白凝固を生ぜしめるのに対して NaOH の場合は却つて加水分解的に作用する為と考えられる。尚 CH_3COOH の溶解度は他の無機酸に比して濃度 2N 附近に於ても高い値を示した。

2 ホッケ肉蛋白の流動複屈折

ホッケ肉中の Myosin の溶解現象を検討する為に筋肉蛋白中その溶液のみが複屈折を示すことより，[22] 流動複屈折計を使用して水並びに Weber 溶液[21]による抽出液についてその流動複屈折現象（S. B.）の有無を

しらべた。尙対照試驗としてはヤリイカ肉を用いて行つた。

実　驗　の　部

実驗方法； 新鮮な市販ホッケを原料とし三枚に卸し血合肉部を除いて擂碎したものを供試料とした。又対照としてヤリイカの新鮮な市販品の内臓を除去し剝皮後肉質部を細切したものを供試料とした。

試料20 g を精秤し 200 cc の蒸溜水を添加30分間攪拌後遠心分離（3000回/分，30分間）しその上澄液について岡田等[22]が用いたと同様の装置を用い流動複屈折（以下 S. B. と称する）反応を検し，又その上澄液の一部を用いて三塩化醋酸を沈澱剤として溶液中の蛋白態窒素を定量した。抽出後の残査には又更に 200 cc の蒸溜水を添加し同様の方法にて第2回目の抽出を行い，そのS.B.反応及び窒素量の測定を行つた。又水による抽出の場合と同様にして Weber 溶液（0.6 Mol KCl, 0.04 Mol $NaHCO_3$, 0.01 Mol Na_2CO_3 を混合）を用いて Myosin の溶解現象を検討した。

尙ヤリイカ肉の場合もホッケ肉の場合と全く同様な実驗方法によつて水，Weber溶液の各抽出液について S. B. 反応及び溶液中の窒素定量を行つた。

試料は放置中は常に氷蔵庫に保存し，実驗操作中は常に容器の周囲に氷を密着せしめて極力低温度を保持する様に注意して行つた。又其の実驗時に於ける室温は大体 15°C 前後であつた。

実驗結果； 実驗結果は第7表，第8表に示した如くであつた。

Table 7. S.B. reaction and nitrogen contents in water extracted soln. of Atka mackerel meat as compared with those of Squid meat

No. of extraction	S.B. reaction		Nitrogen contents in extracted soln.	
	Atka mackerel	Squid	Atka mackerel	Squid
Once extracted soln.	—	+	19.6	26.0
Twice 〃 〃	—	++++	10.0	14.1
Thrice 〃 〃	—	+++	7.9	12.5
Four times 〃 〃	—	++	12.8	10.5
Five times 〃 〃	—	+	9.4	8.3
Residue			38.2	25.5

Table 8. S.B. reaction and nitrogen contents in Weber's extracted soln. of Atka mackerel meat as compared with those of Squid meat

No. of extraction	S.B. reaction		Nitrogen contents in extracted soln.	
	Atka mackerel	Squid	Atka mackerel	Squid
Once extracted soln.	++++	++++	50.4	41.8
Twice 〃 〃	—	—		
Thrice 〃 〃	—	—		
Four times 〃 〃	—	—		
Five times 〃 〃	—	—		
Residue			41.1	39.6

以上の結果より明かな如くホッケ肉の水抽出液中に於ては全くS.B.反応は認められなかつたが一方Weber溶液を用いた抽出液ではその第1回目の抽出液から極めて明かな S. B. 反応が認められた。この事はホッケ肉中の Myosin は水によつては全く抽出されず Weber 溶液を用いた場合は10倍量の溶液で30分間の抽出を行えば殆ど完全に抽出される事を示している。

又ヤリイカ肉の結果は岡田等[22]或は松本等[23]の結果と大体一致した結果を示しており水抽出液についてもS. B. 反応が（＋）となり，そのS. B. 反応は1回から4回迄認められ特に第2回抽出液に於いて最も顕著であつた。Weber溶液を用いた場合はホツケ肉と同じくS. B. 反応は第1回抽出液にのみ認められただけであつた。唯ヤリイカの実験に於ては松本等[23]の結果と比較してS. B. の反応性及び溶出窒素量に於て多少異つている点が認められるが，これは抽出液量及び抽出時間等の差異に起因するものと思われる。

前述の如くホツケ肉とヤリイカ肉との水抽出液についてのS. B. 現象の明らかな差異は松本等の推察している如く，その肉蛋白の等電点の差異より生ずるMyosin（Actomyosin）分子間即ち蛋白分子相互間の凝集力の差異に基くものとも考えられるが尚詳細な実験を要するものと思われる。

尚この実験の結果よりホツケ肉の水抽出液中には少くもMyosinは溶出していないと考えるとき前記の如き，水に対する溶解現象に於て水抽出液中に認められたGlobulin系蛋白はMyosinではなくて，Globulin-Xと称せられているものではないかと考えられる。

3 ホツケ肉蛋白の分別調製について

ホツケ肉の性質について考察するにはホツケ肉蛋白を分別調製して夫々の分別蛋白の物理化学的性質を研究する事は最も必要な事である。肉蛋白の分別調製方法については従来迄に種々行われている。例えば近藤等[24]は鮫肉蛋白の分別調製の場合抽出液として0.2N NaCl, 0.03N 亜硫酸液，尿素飽和液等を使用して居り，又高木[25]はNaCl, NaOHを水と共に系統的に使用している。其の他最近に於ては種々の無機塩，塩類溶液等が肉蛋白の抽出に用いられている。

実　験　の　部

著者は溶媒として水，NaCl, NaOHを系統的に使用し蛋白沈澱剤としては$(NH_4)_2SO_4$を用い更にこれの½飽和，⅔飽和，醋酸によるpHの調製等に依つて水溶性蛋白，食塩可溶性蛋白，稀薄アルカリ可溶性蛋白を夫々分別調製する方法を用いた。これ等各種分別蛋白は近藤[26]がMyogen, Myosin, Myotelinと称したものであり著者もこゝにそれ等の名称を用いた。尚この場合の使用溶媒の濃度は前の溶解度実験の結果に準拠してNaCl 0.5N, NaOH 0.025Nのものを用いた。

原料としては新鮮な市販ホツケを用い，三枚に卸し血合肉を除いたものをHomogenizerにて細砕，均質化しその1kgを供試料とした。尚試料の水分，全窒素は夫々76.82%，3.00%であつた。又実験中は試料を冷蔵庫（2°C ±1°C）中に貯蔵し低温度を保つた。

得られた蛋白の収量は近藤[26]の分類法に従えばMyogen A 9.5g, Myogen B 0.7g, Myogen C 4.9g, Myosin A 2.7g, Myosin B 20mg, Myotelin I 5.7g, Myotelin II 0.2g, Myotelin III 微量であつた。しかしこの収量は完全でなく途中の操作の誤りからMyogen B, Myotelin II, IIIはその収量の大部分を失つた。

尚残査（NaOHにて抽出後のもの）を0.025N醋酸にて抽出してみたが蛋白はもはやそれ以上抽出されなかつた。

4 分別調製ホツケ肉蛋白の性質について

〔A〕 窒素分布について

前記蛋白調製の結果からみても分る如くホツケ肉は多種類の蛋白から成り立つているがその中，水溶性蛋白の収量が最も大きく，次いで稀薄アルカリ可溶性蛋白，中性塩類可溶性蛋白の順であつた。

そこでこれ等3種の蛋白中その収量の最も多いMyogen A, Myosin A, Myotelin Iの3種の蛋白について常法によつて加水分解した後，Van Slyke法によつて各種形態の窒素を定量しホツケ肉全蛋白の窒素分布と比較対照してみた。その結果は第9表の如くであつた。

第9表の結果よりみるとヂアミノ酸態窒素とモノアミノ酸態窒素の割合が，水溶性蛋白，食塩可溶性蛋白，稀薄アルカリ可溶性蛋白との間に於て著しく相違しており，この順序に著しく減少している。従つてアルギニン態窒素，ヒスチヂン態窒素，リジン態窒素の何れも順次減少している。それと反対にモノアミノ酸態窒

素は水溶性蛋白，食塩可溶性蛋白，稀薄アルカリ可溶性蛋白の順に増加している。この結果はヂアミノ酸がアルカリ可溶性蛋白に多いという近藤[26]の鮭肉に関する研究結果と丁度反対の結果を示している。

Table 9. Nitrogen distribution of proteins in Atka mackerel meat

Fraction \ Classification	Atka mackerel meat	Myogen A	Myosin A	Myotelin I
Total-N	100.00	100.00	100.00	100.00
Insoluble-N for 20% HCl	1.15	2.53	2.77	2.04
Soluble-N for 20% HCl	98.85	97.47	97.23	97.96
Amide-N	5.36	6.85	5.96	7.17
Humin-N	5.14	2.70	5.66	60.8
Total-N in form of bases	26.13	28.33	21.57	18.94
Amino-N in form of bases	13.83	13.39	10.24	9.88
Arginine-N	8.65	10.45	8.14	6.82
Histidine-N	8.71	10.64	7.85	5.92
Lysine-N	7.85	6.88	5.12	5.87
Cystine-N	0.91	0.36	0.47	0.33
Total-N in form of mono amino fraction	56.56	53.75	58.88	61.13
Amino-N in form of mono amino fraction	46.22	47.98	50.73	50.55

Numeral : Per cent for total-N

しかしこれ等各種蛋白は何れも単一な蛋白ではなくて複合蛋白群と考えられる。従つて其の抽出条件或は又其の魚種，個体，季節等其の他種々の因子によつてその基本成分蛋白の構成割合は相当の変動を来すものと考えられる。故にその窒素分布に於ても種々なる量的変化が起る事は避け得られない事実であり，従つて明確な恒量値を得る事は殆ど不可能な事と考えられる。

〔B〕 分別調製蛋白の等電点について

蛋白の等電点を決定する為には単一の蛋白を単離する事が先決問題である事は言を俟たない所である。然しながら魚肉蛋白より単一蛋白を単離する事は甚だ困難な事である。そこで著者は前述の如き分別調製方法に従つて得た蛋白の中の二三種のものについてその等電点を求めてみた。

実　験　の　部

実験方法； 約1g 前後の各種調製蛋白を少量の蒸溜水を加え揑和後12時間室温にて静置し膨化せしめて易溶状態となし，然る後これを適当量の蒸溜水と共に量液フラスコに移し，之に 0.1N NaOH 液 60cc を添加し，更に少量の蒸溜水を加え全容を 250 cc. となして蛋白を溶解せしめ，再び12時間室温で放置後不溶物をパルプ層にて減圧濾過して供試蛋白液とした。この様にして NaOH の濃度約 0.025N の蛋白溶液を得たのである。此の溶液 10cc を 100cc 容の広口細型試料壜に採り之に緩衝液（0.2N CH_3COOH, 0.1N NaOH）と蒸溜水を加え全容を 50cc となし一夜静置後，生じた蛋白の沈澱を濾別し溶液についてはそのpH価と粘度（Ostwaldの粘度計を使用した）を求め，溶媒の粘度を別に求めて置き相対粘度を算出し最少の相対粘度を示す溶液の pH 価を以つて試料各蛋白群の等電点と見做した。尚溶液の粘度は 26.5°Cの恒温槽中にて測定を行い，溶媒の粘度測定に際しては供試液 10cc の代りに $^{N}/_{10}$ NaOH 液 2.5cc と蒸溜水 7.5cc より成る混合液に各 pH 値の緩衝液を添加したものにつき粘度測定を行つた。

更に沈澱物についてはキールダール法によつてその含窒素量を測定し，含窒素量最大の時即ち蛋白を最大量に析出沈澱せしめる溶液の pH 価を以つて此の試料蛋白群の等電点と見做し粘度法によつて得られた結果

と比較してみた。

実験結果； 以上の実験結果は第5図，第6図，第7図に示す如くであつた。

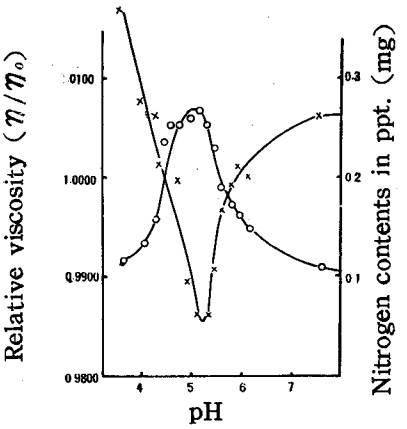

Fig. 5. Isoelectric point of Myogen A
×——× pH-relative viscosity curve
○——○ pH-nitrogen contents in ppt. curve

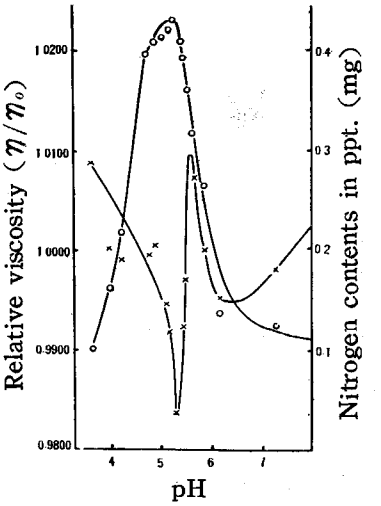

Fig. 6. Isoelectric point of Myosin A
×——× pH-relative viscosity curve
○——○ pH-nitrogen contents in ppt. curve

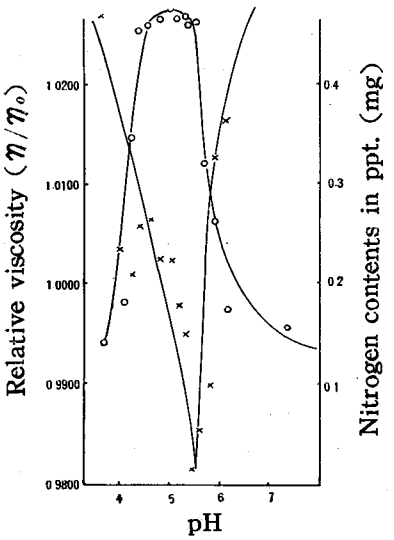

Fig. 7. Isoelectric point of Myotelin I
×——× pH-relative viscosity curve
○——○ pH-nitrogen contents in ppt. curve

第5，6，7図の結果よりみるにホツケ肉蛋白の等電点はMyogen A pH 5.1～5.2附近，Myosin A pH 5.25～5.3附近，Myotelin I pH 5.1～5.4附近であつた。この様にpH価が或範囲を以つて示されているという事はこれ等各種蛋白が単一の蛋白ではなくて数種の蛋白より形成されている為と考えられる。

田所[27]もタラ，イワシ，カレイ肉の等電点を調べMyogen pH 4.58～5.75，Myosin，pH 5.14～5.35なる値を得て居り，高木[25]はニベ肉についてMyogen A pH 4.6～4.8附近，Myosin A pH 4.3附近，Myotelin I pH 4.9なる値を得ている。この様に魚種によつても（又研究者によつても）その等電点に差を生ずるという事は，それ等蛋白が幾つかの蛋白から構成された蛋白群であるという事以外に，それ等蛋白群の調製方法の条件の差異によつてもかなり大きな影響を受けるものと考えられる。

5 ホツケ肉の熱凝固について

ホツケ肉蛋白を加熱した場合に於ける種々の変化を調べる為には，その容積，重量，物理化学的性質等について色々研究を行う必要があるが，ここでは肉質の重量変化及び水溶性蛋白及び食塩可溶性蛋白の温度と

熱凝固量との関係について実験を行つた。これに関しては既に清水[30]高木[25]等の研究があるのでその研究結果と著者の実験結果との比較も色々な面から興味あることなので行つてみた。

〔A〕 ホツケ肉の吸水率と鮮度低下との関係

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホツケを原料として三枚に卸し，その血合部を除いたものを供試料とした。試料2～3g宛を秤量し50cc のビーカーに入れそれに適当な温度の温水を加え湯浴中に入れビーカー内の温度を指標として 20°C～90°C の間の各種温度で10分間宛加熱して取出し急冷後魚肉の表面に附着した水を濾紙にて軽く吸い取り，その後の重量を秤量し魚肉重量の加熱前後に於ける差から重量の増減量を求め，これを原重量に対する比（百分率）で表わし吸水率とし，温度—吸水率曲線を求めてみた。尚鮮度低下と吸水率との関係をみる為同時に入手した原料ホツケを室温（10°C±2°C）にて夫々24時間，48時間宛放置した後同様の実験を行つた。此の場合鮮度低下の程度を知る為，生，24時間，48時間放置の各試料について各々その全窒素，純蛋白態窒素，アミノ態窒素，アンモニア態窒素，水分含量等を測定した。

実験結果； その結果は第10表，第8図の如くであつた。

Table 10. Difference of the proximate components of Atka mackerel meat during its leaving

	Flesh (Raw)	After 24 hrs	After 48 hrs
Total-N (%)	3.02	2.87	3.08
Pure protein-N (%)	2.68	2.07	1.73
Amino-N (mg %)	30.64	27.19	54.38
NH_3-N (mg %)	5.43	13.83	19.81
Water contents (%)	78.41	79.25	78.68

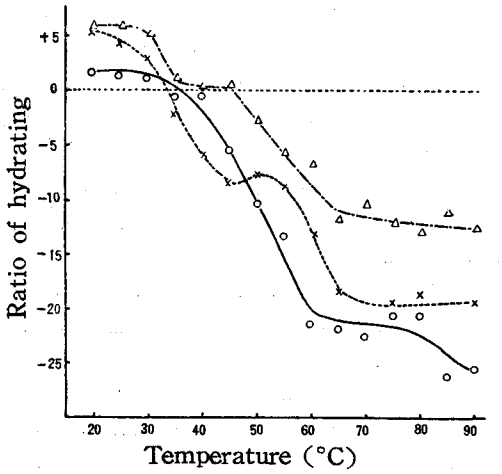

Fig. 8. The relation between the ratio of hydrating and the heated temperature of fresh or unfresh meat of Atka mackerel
×……× Fresh
△——△ After 25 hrs
○——○ After 48 hrs

第8図の結果よりみると鮮度良好なホツケ肉の吸水率—温度曲線は2段階を示し第1段の吸水は 45°C 附近で終り第2段の吸水は 55°C 附近から始つて 65°C 附近で終つている。この結果は清水がサケ肉中に認めた如くホツケ肉中にも凝固温度を異にする2種の蛋白群が存在しており，1群は30°C附近から凝固し始め45°C附近で凝固を完了し，第2群は 55°C 附近から凝固を始めて 65°C 附近で凝固を完了する事を示している。而して第1の蛋白群は清水の先の研究結果[28a,b]よりはFürth[29]の所謂 Myosin に相当し第2の蛋白群は Myogen に当るものであると思われる。又50°Cに於ては45°Cの場合より一時吸水率が増加しているのは 45°C～50°C は丁度 Myosin の完全凝固温度に相当し，この温度に於て魚肉表面に強固なゲルが一時的に形成される為と考えられる。しかし 55°C 以上に於てはMyogen も同時に凝固し始めるので，吸水率は再び減少し始め 70°C 附近に於て全部の蛋白が凝固し終つて略々恒量値に達するものと

思われる。又新鮮なホッケ肉の最低吸水率は－20%附近であつた。

尚新鮮なホッケ肉の吸水率曲線と24時間，48時間放置後の各ホッケ肉吸水率曲線とを比較すると新鮮なものと48時間放置後のものとでは明かに著しい差異が認められた。即ち新鮮なものではその吸水率曲線は明かに2段階を示しているのに反し48時間放置後のものでは，その吸水率曲線には著しい段階は全く認められなかつた。これは鮮度低下と共に肉質中の蛋白の変性が進んで Myogen, Myosin の変性と共に凝固温度上にその差異が明瞭に現われなかつたのであろうと思われる。又吸水率曲線全体から見ても48時間放置後のものは新鮮なものより全般的に見て下方に位置して居りその凝固の完結する温度も新鮮なものより低下している事が認められる。

24時間放置後のものの吸水率曲線に就いては，これは最も著しく上方に位置して居り，その段階性はかなり著しく認められるが新鮮なもの程明瞭ではなく，又その各段階に相当すると考えられる凝固温度は新鮮なものに比して5°C～10°C程低下している。

更に清水の後の活ドジョウを用いての研究結果[28c]によれば魚肉中には元来一種の蛋白群が存在し，従つて吸水曲線は一連した曲線を形成し何等段階が認められないとしているが，この場合魚皮を通じての吸水現象が観察されたわけであるから，判然と決論づける訳にはゆかないものと思われる。

又新鮮なもの，24時間放置のもの，48時間放置後のもの，その各々の鮮度低下の程度は第10表で明かな如く純蛋白態窒素に於ては相当の減少を示し，アミノ態窒素，アンモニア態窒素に於てはかなりの増加を示している。従つてその数値から判定すれば28時間放置後のものは未だ食用には供し得るが既に殆どその限界迄達し初期腐敗にすら近い状態のものであつたろうと思われる。

〔B〕 熱凝固について

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホッケを原料とし三枚に卸し血合肉部を除いて Homogenizer にて擂砕均質化して供試料とした。試料 100 g に 300 cc の蒸溜水を加え時々攪拌しながら1時間放置し，これを1cmのパルプ層にて吸引濾過して水溶性蛋白質の原液（厳密には細胞中の無機物質によつて極めて稀薄な塩類抽出溶液である）を調製した。次いでこれを 10 cc 宛試験管に分注し各種温度の温浴中に管内の温度を指標として10分間浸漬後直ちに冷水にて冷却し，更に濾過してその濾液 5 cc 中の窒素量をキールダール法にて定量し原液 5 cc 中の窒素量から減じて凝固せる窒素量を算出した。

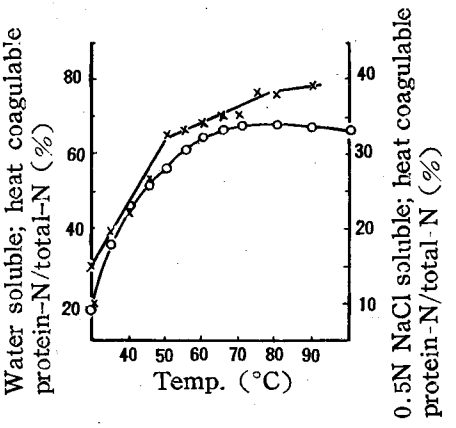

Fig. 9. Heat coagulation curve
○——○ Water soluble protein
×——× 0.5 N NaCl soluble protein

尚以上の水溶性蛋白の熱凝固実験と全く同様の操作によつて 0.5N NaCl 可溶性蛋白原液を調製し同様の方法でその熱凝固実験を行つた。

実験結果； 実験結果は第9図の如くである。

第9図の結果をみると水溶性蛋白の熱凝固は大体65°C附近で略々恒量値65%を示している。そしてそれに至る間においては殆ど段階らしきものは認められていない。又0.5N 食塩可溶性蛋白の場合には明かに2段階の曲線を示している。その1段階は 30°C から始まり50°C附近で終り，第2段階は50°C附近より始まつて 75°C附近で終つている。この事は前の水溶性蛋白の場合に示された1段曲線内に2段の曲線が現われた事を意味している。そうしてこの2種の蛋白群はその凝固温度に於て前の吸水率の結果と略々一致した値を示している（実験上現われている多少の差異は前

実験は魚肉片を試料としたのに対してこの実験では蛋白溶液を試料とした結果であると考えられる)。

この事実は水溶性蛋白の熱凝固の場合は Myosin の溶出が考えられず，只 Myogen のみがこの凝固の対象となつているのであり，これに対して食塩可溶性蛋白の熱凝固の場合は Myosin の全量の溶出が考えられ，Myogen のみでなく Myosin もこの凝固の対象となつている為前者の1段曲線に対して後者が明かに2段曲線を示したものと思われる。

6 ホツケ肉の膨潤現象について

ホツケ肉蛋白の膨潤現象を明かにする為に本実験を行つた。滲透圧による蛋白の膨潤に関しては，Loeb[30]，Proctor[31]，Smith[32]，Wilson[33] 等の実験があるが，これ等は何れも Gelatin, Haemoglobin 等を対象としたもので魚肉に関する研究としては，野口等[34]，岡田等[35]の酸及びアルカリに依る膨潤現象に関する報告，又イカ肉についての谷川[36]の研究，Tarr[37] による魚肉のドリップと膨潤との関係に対する pH 及び NaCl の影響についての研究があるのみである。

そこで著者はホツケ肉に関してその膨潤度の変化を塩類の種類及び濃度，又無機酸で調製した各種 pH，塩類濃度を一定にして無機酸で調製した各種 pH について調べてみた。

〔A〕 各種 pH における膨潤現象

膨潤現象を研究するに当つて先づ重要な要素としては荷電基があげられるが，この場合蛋白分子中の荷電基の数に最も影響を有するものは溶液の pH である。そこで著者は先づホツケ肉の膨潤に対する pH の影響を調べてみた。

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホツケを原料として三枚に卸し血合部を除いて供試料とした。試料2g 前後宛を秤量し $^{N}/_{10}$ HCl 及び $^{N}/_{10}$ NaOH にて調製した各種 pH 溶液 50cc 宛を分注した細型広口壜に入れ一昼夜放置後取り出し，表面に附着した液を濾紙にて軽く吸い取り再び秤量し膨潤後の重量と膨潤前の重量の比を以つてその膨潤度とした。尚放置時間を24時間としたのは野口等[34]の研究結果によつて重量の変化は略々24時間で大体平衡状態に達し，又 pH の変化も同様の傾向を示す事が明かになつており，肉質自体も24時間程度では大して細菌の変化によつて変質を生ずる様な恐れもない為である。

実験結果； 実験結果は第10図に示す如くであつた。

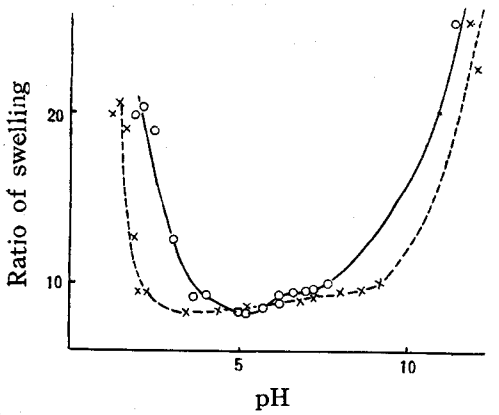

Fig. 10. Swelling by pH
×……× pH of adjusted soln.
○——○ pH after 24 hrs

この場合調製時の pHと 一昼夜放置後の pH との間には相当の差異が認められるが著者は肉質の膨潤度に最も大なる関係を有する pH は調製時の pH ではなくて肉質が略々恒量値の膨潤度を示すに至つた時の溶液の pH，即ち一昼夜放置後の pH であると考え以下考察を行うに当つては総べてこの一昼夜放置後の pH を対象として行つた。

第10図に於て明かな如く pH—膨潤度曲線は pH 8 以上のアルカリ性側及び pH 4 以下の酸性側に於ては急激な上昇曲線を示している。しかして pH8～4の間に於ては pH 8 以上 pH 4 以下に於てみられた様な著しい変化はないがpH5.2附近に最低値を示す点がある事が明かに認められる。このpH5.2附近は丁度前述の等電点に関する研究に於てホツケ肉について求めた等電点(Myogen A pH 5.1～5.2, Myosin A pH 5.2

～5.3, Myotelin I pH 5.1～5.4) と略々一致した値となつている。この事は岡田等[20]のアジ肉に関する実験結果とも一致するものである。

この事実に関する説明並びに考察としては次の様な事が考えられる。即ち H_2O 分子は OH^- と H^+ とに電離しているが，これに対して蛋白分子は COO^- と NH_3^+ と両方の荷電基を有している。従つて蛋白分子はその等電点以上の pH 溶液中にあつては COO^- の荷電基の数が多くなり，等電点以下の pH 溶液中にあつては NH_3^+ の荷電基が多くなる。そとでその各々の場合 H_2O 分子のイオンである H^+ 及び OH^- が夫々蛋白分子に結合し易い状態となる訳である。故に等電点の両側に於てその膨潤度は次第に大なる値を示す様になるものと考えられる。又等電点に於ては COO^- と NH_3^+ の両荷電基は平衡状態に達して居り，H_2O分子のイオンである H^+ と OH^- との結合が最も困難な状態となつているものであると思われる。故にこの等電点に於て蛋白分子と水分子との間の結合力は最小となり，膨潤度もこの点に於て最低値を示すものと考えられる。

〔B〕 塩類濃度を一定とし pH 値を変えた場合の膨潤現象

実　験　の　部

実験方法； 原料並びに試料の調製は前の実験の場合と全く同様にして行つた。尚其れ以後の実験の順序も前の実験の方法に従つて行つたが，只溶液としては $^N/_{25}$ H_2SO_4 及び $^N/_{25}$ NaOHを用いて各種 pH 価に調製した 0.6N の濃度の KCl液溶を用いた。

実験結果； 実験の結果は次の第11図の如くであつた。

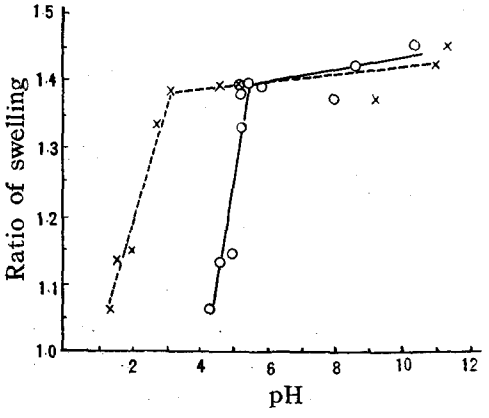

Fig. 11. Swelling in regulated salt solution, varied to several pH values
×……× pH of adjusted soln.
○——○ pH after 24 hrs

前述の如くこの実験に於ても対象とした pH は一昼夜放置後の pH であつて，調製時の pH ではない。

第 11 図に於て示されている如く H_2SO_4, NaOH によつて種々の pH に調製された0.6 N KCl 溶液中のホッケ肉の膨潤は前の pH の膨潤度曲線に比較して塩類（KCl）の著しい影響を受けて全く異つた膨潤度曲線を示している。

これでみると等電点及びこれよりアルカリ性側に於ては肉の膨潤度は極めて高いが之に反して等電点より酸性側に於てはその膨潤は著しく減少している。即ち等電点より酸性側では塩類（KCl）の存在は著しく肉の膨潤を阻害している。Tarr[37] は Halibut の細片肉を用いての pH による膨潤で NaCl は酸膨潤を低下させるのに対してアルカリ膨潤を促進する事を明かにし，Loeb 等[38] の提唱する Donnan 効果を打消しているが本実験の結果はこの Tarr 或は岡田等の実験結果と殆ど一致した結果を示している。

従つて本実験結果は岡田等も説明している如く Donnan 効果を打消すに充分な濃度 のKCl を加えると等電点より酸性側では膨潤度が低くなるのは一応 Donnan 効果が消失して滲透圧が減じた為と解釈出来るが反面アルカリ性側の高い膨潤度についての説明はこれでは説明出来ない。即ち魚肉片を試料として用いた為め，単なる滲透圧現象だけでは説明不可能なのであろうと考えられる。

又前のpHの膨潤の場合の如く蛋白分子の荷電基によつて説明するとすれば，等電点より酸性側ではNH_3^+

の荷電基が多い為にこの場合は⊖イオンである Cl^- が強く働き等電点よりアルカリ性側では COO^- の荷電基が多い為⊕イオンである K^+ が強く働くものと考えられる。従つて膨潤度に影響する塩類イオンとしては K^+ より Cl^- の方がその作用が強いものと思われ，その作用機構がイオン濃度により膨潤を促進或は阻害するものなのであろう。

〔C〕 塩類の種類及び濃度と膨潤現象

前の実験に引続いて種々の濃度の各種塩類溶液を溶媒として用いた場合，ホツケ肉の膨潤度が如何なる変化を示すかという事を明かにする為以下の実験を行つた。

実　験　の　部

実験方法； 原料並びに試料の調製は前の実験の場合と全く同様の方法で行つた。尚以下の実験の順序も前の実験の方法に従つて行つたが，只溶液としては 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 Mol の各種濃度の NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KI, K_2SO_4, KCNS, KNO_3, $NaNO_3$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $C_3H_4OH(COONa)_3$, NH_4Cl, Na_2CO_3, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ の各種塩類溶液及び 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 Mol の各種濃度の $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ の塩類溶液を用いた。

実験結果； 実験結果は第12図，第13図，第14図の如くであつた。

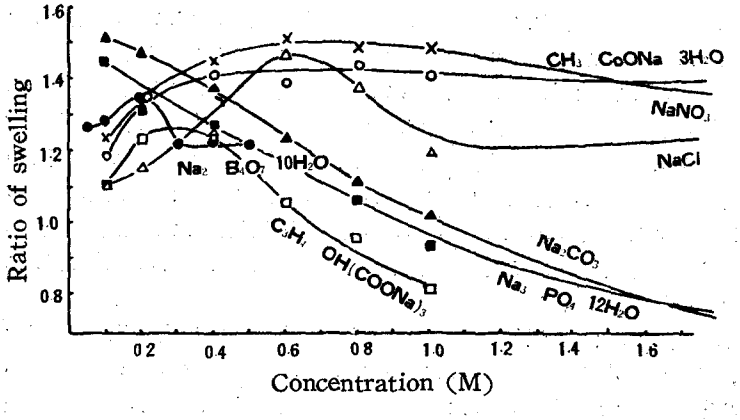

Fig. 12. Swelling in the solution, in the case of varying anions to Na^+

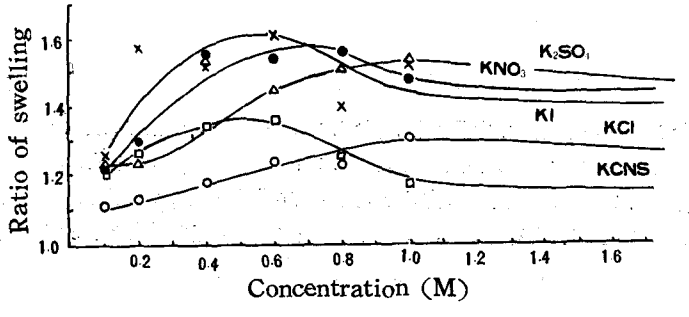

Fig. 13. Swelling in the solution, in the case of varying anions to K^+

以上の結果よりみると第12図に於ては Na^+ を一定にして陰イオンを各種変化せしめて，その膨潤度—濃度曲線の変化をみたが一価の陰イオンに於ては，最高の膨潤度を示す濃度は何れも 0.6～0.8Mol 附近に認められた。これに対して二価の陰イオンに於てはその最高の膨潤度を示す濃度は 0.1～0.2 Mol 附近に認められた。従つて膨潤度は低濃度に於ては Na^+ の濃度に大きく関係している様に思われる。又有機塩と無機塩とを対比して見ると同一イオン価の場合には最高の膨潤度を示す濃度は有機塩の方が無機塩より大である様にみえた。これは或はその解離恒数（即ち溶液中のイオン濃度）に関係があるものと考えられる。

第13図に於ては K^+ を一定にして陰イオンを変化せしめてその膨潤度—濃度曲線を検討してみたが，この

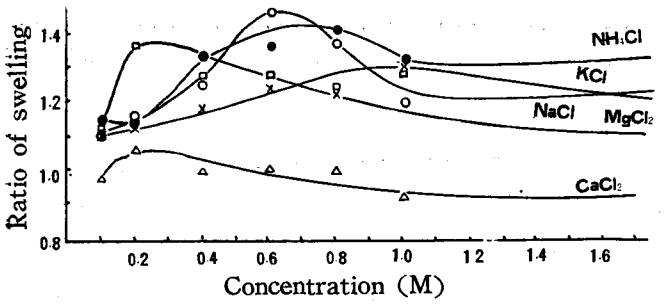

Fig. 14. Swelling in the solution, in the case of varying cations to Cl^-

場合は Na^+ の場合の様に顕著な変化は殆ど認められなかつた。しかしその最高膨潤度を示す濃度は大体 0.6〜0.8 Mol の間に存在していた。

第14図に於ては Cl^- を一定にして陽イオンを変化せしめて膨潤度—濃度曲線を作つてみた。その結果は Na^+ の場合と同様一価イオンに於ては，その最高膨潤度を示す濃度は0.6〜0.8 Mol 附近にあつたが二価イオンに於てはそれが 0.2 Mol 附近にみられた。従つてこの場合膨潤度は低濃度に於ては Cl^- の濃度に大いに関係しているように思われる。

又以上の第11，12，13図の結果から膨潤度に影響する要素としては K^+ より Na^+，Cl^- の方が遙かに大である事が認められるが，この事実は前の塩類 (KCl) 濃度一定 pH 変化の実験結果とも一致した意味を持つものと考えられる。

以上の実験結果を考察すると，ホツケ肉の膨潤度は 0.6〜0.8 Mol 濃度附近以下に於てはその塩類のイオン濃度に大体比例していると考えられる。尚最大膨潤度を示す濃度以上の濃度に於ては一般に各種塩類ともその膨潤度は減少を示している。この事は最大膨潤度を示す点迄はイオンの吸着能によつて膨潤現象を示していた蛋白が今度は主として滲透圧的な塩類の脱水作用によつて，その吸収水分更には進んで蛋白自体の結合水の一部迄も塩類との水和に関与し，遂に変性，塩析等の変化を示す結果であろうと考えられる。斯くの如くにイオンの吸着能力と塩類の脱水能力とが平衡状態に達する点が，この膨潤度の最大を示す点と考えられ，その濃度が 0.6〜0.8 Mol を示しているものと思われる。しかし蛋白自体の結合水はその結合力に応じて夫々上記塩類の水和力より生ずる脱水作用に対して拮抗的な作用を有すると考えられるが，これを明かにする為に更に次いで水和に関する実験を行つた。

尚同一濃度に於ける塩類による膨潤度の大小を比較すると 1 Mol 以上の高濃度に於ては無機塩では陰イオンは SO_4^{--}，NO_3^-，I^-，Cl^-，CNS^- の順であり陽イオンでは NH_4^+，Na^+，K^+，Mg^{++}，Ca^{++} の順であつた。この比較に於て 1 Mol 以上の高濃度を対照としたのはイオンの被吸着性（即ちイオンがコロイドに吸着される能力）の差異より生ずる影響の少ない濃度に於て比較し出来るだけ電解質がコロイドを水和させる能力のみを比較してみたいと思つた為である。この結果電解質がコロイドを水和させる能力には濃度 1 Mol 以上に於ては $SO_4^{--}>NO_3^->I^->Cl^->CNS^-$（陰イオン），$NH_4^+>Na^+>K^+>Mg^{++}>Ca^{++}$（陽イオン）の順が認められた。

7 ホツケ肉の水和現象について

前の溶解現象に関する実験に於て肉蛋白の溶解度は塩類溶液に於ては 0.5〜0.6 Mol 附近で最大となる事が分り，又膨潤実験に於ても肉質の最大膨潤度を示す各種塩類の濃度は大体 0.6〜0.8 Mol 附近である事が証せられた。この事から各種塩類溶液は 0.6 Mol 附近に於てその蛋白と溶媒である水との結合力即ち蛋白の水和力が最も大となるのであろうという事が推察される。この推定を証する為に蒸気圧法を用いて次の如き水和実験を行つた。

実　験　の　部

実験方法； 市販の新鮮なホツケを原料として三枚に卸しその血合肉を除いて供試料とした。試料約 5g

前後を採り NaCl の各種濃度 (2, 1, 0.6, 0.2 Mol) の溶液中に一昼夜浸漬後その膨潤度を測定し，更にそれを試料として NaCl 含量及び水分含量を測定し残りで含水量一関係蒸気圧曲線を蒸気圧法により，温度 14°C で求めてみた。尚比較として生肉についても同様の実験を行つた。

実験結果； その結果は第11表，第15図の如くであつた。

Table 11. The properties of sample used

	Raw meat	0.2M NaCl	0.6M NaCl	1M NaCl	2M NaCl
Water contents (%)	78.89	79.35	82.56	81.29	78.65
Salt contents (%)	——	0.51	1.17	1.45	5.07
Swelling-ratio	——	1.16	1.47	1.20	1.27

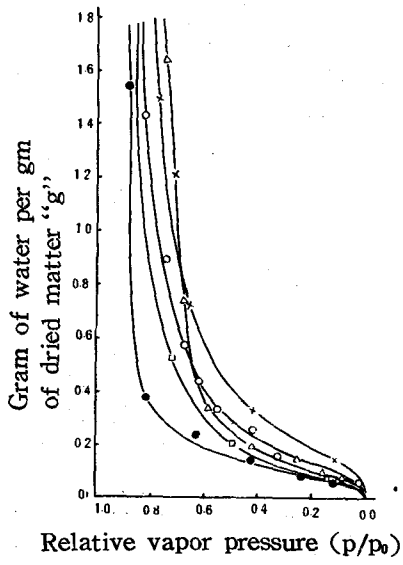

Fig. 15. "g-p/p₀" curves for various kinds of sample
×——× in 2 Mol soln.
○——○ in 1 Mol soln.
△——△ in 0.6 Mol soln.
□——□ in 0.2 Mol soln.
●——● raw muscle

上記の結果よりみると第15図に於ては含水量一関係蒸気圧曲線に示されている如く関係蒸気圧 0.6 以下に於ては生肉，0.2，0.6，1，2 Mol の各種 NaCl 濃度の溶液に一昼夜浸漬したものが丁度その浸漬 NaCl 溶液の濃度の順に配列している。この事は魚肉内に滲透した食塩と水との水和力及び蛋白と結合水との結合力，この二者の相互関係によるものであつて肉質の NaCl 含有量が大きければ大きい程，その NaCl イオンの水和力に影響されて蛋白の結合水分野にあると考えられる水が減少せしめられて行くものと考えられる。尚関係蒸気圧0.6附近以上に於ても各曲線の配列は0.6Mol の NaCl 溶液に浸漬したものを除いては生肉，0.2，1，2 Mol の各 NaCl 溶液に浸漬したものの順であつた。

以上の事実を更に進んで検討しその原因を明かにする為には NaCl，水，蛋白の相互間の結合力の差異をエネルギー量によつて現わす事が必要となつて来る。

そこで Lewis and Randall等[39]の提出した式に依つて純水 1 Mol 当りの微分的分子自由エネルギーとの差 $\Delta\bar{F}$ を求めた。

$$\Delta\bar{F}=F_0-\bar{F}=-RT\ln p/p_0$$

但し，F_0＝T°K に於ける純水 1 Mol 当りの微分的分子自由エネルギー

$\bar{F}$ ＝同温度に於ける試料中の水 1 Mol 当りの微分的分子自由エネルギー

R ＝瓦斯恒数 (1.985 cal.)

P ＝T°K に於ける試料中の水の蒸気圧

P_0＝同温度に於ける純水の蒸気圧

上式より各 p/p_0 値に対する $\Delta\bar{F}$ の値を求め，同時に第15図より各 p/p_0 値に対応する水分量 "g" を求め，この両者の関係から g－$\Delta\bar{F}$ 曲線を画くと第16図に示す如くであつた。

第16図に示されている如く p/p_0 が 0.6 に対応する $\Delta\bar{F}$ の値290 cal/mol 以上の $\Delta\bar{F}$ に於ては同一含水量"g" に対する $\Delta\bar{F}$ の値は生肉，0.2，0.6，1.0，2.0 Mol の各NaCl溶液に浸漬したものの順となつている。そうして $\Delta\bar{F}$ 290 cal/mol 以下の $\Delta\bar{F}$ に於ては含水量 "g" の増大につれて同一含水量 "g" に対応する 0.6 Mol

NaCl溶液に浸漬したものの曲線上の△F̄の値は他のものの曲線上の△F̄の値に比して次第に大なる値を示す様になり遂に含水量"g"が0.9以上に於ては各曲線中最大となつている。この同一含水量"g"に対応する△F̄が最大であるという事は，同一温度に於ける試料中の水1Mol当りの微分的分子自由エネルギーが最小であると云う事であつてこの事は蛋白と水との結合力が最も強い状態にあるという事を意味しているものである。

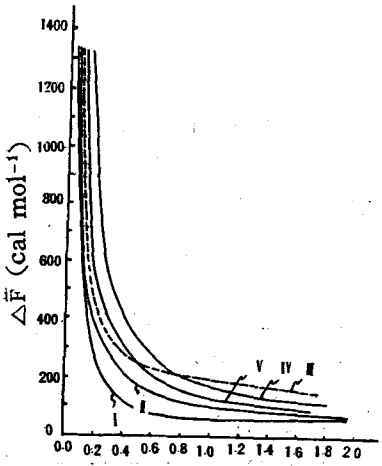

Fig. 16. "g-△F" curves for various kinds of sample
I …… raw muscle
II …… 0.2 Mol soln.
III …… 0.6 Mol soln.
V …… 1 Mol soln.
IV …… 2 Mol soln.

これを要約すればp/p₀が0.6附近以上即ち自由水の範囲[40]に於ては0.6 Mol NaCl溶液に浸漬したものが，他の0.2，1，2 Molの各NaCl溶液に浸漬したもの及び生肉に比し蛋白の水和力，即ち蛋白と水との結合力が最も大であると云う事である。この結論は他の溶解度，膨潤現象特に後者に於ける最大膨潤度を示す時の溶液の濃度が0.6～0.8 Mol附近であるという結果を更に明瞭に裏書きするものと考えられる。即ちホツケ肉蛋白の水和力は塩類濃度0.6 Mol附近に於て最も大なる値を示すという事が出来る。

8 要　　約

第2部の1項から7項迄の結果を要約すると大体以下の如くである。

(1) ホツケ肉の水溶性蛋白は全肉蛋白に対して28%でありその中にはGlobulin系蛋白が含まれている事が認められた。

ホツケ肉の塩類，酸及びアルカリに対する溶解度を種々の濃度に於て実験した。その結果塩類に対する溶解度は0.5 Nで略々恒量値に達した。又アルカリに対する溶解度は酸に対する溶解度が0.1 Mol以上に於ては減少を示すのに対して，1 Molに於ても殆ど減少を示さなかつた。これは酸は蛋白質を凝固せしめるのに対して，アルカリは蛋白に対して加水分解的に作用する為と考えられる。又 H_2SO_4 と HCl との溶解度の間には著しい差異が認められたが，これは H_2SO_4 は蛋白に対して二塩基性酸として作用するのに対してHClは一塩基性酸として作用する為と思われる。

(2) S. B. に関する実験より，ホツケ肉水抽出液中にはMyosinを認める事が出来なかつた。しかしWeber溶液を用いた場合はその第1回目の抽出液中にのみ明瞭な S. B. 反応を認めた。

この S. B. 実験の結果より前項の水抽出液中の Globulin 系蛋白は Myosin ではなくて Globulin X と称されているものであろうと考えられる。

(3) 前の溶解度実験の結果に基づき，水，0.5N NaCl，0.025N NaOH を系統的に抽出液として使用し又 $(NH_4)_2SO_4$ を沈澱剤としてその½，⅔飽和と，更に CH_3COOH にて pH を調節する方法によつて，ホツケ肉より近藤の言う所の Myogen A, B, C, Myosin A, B, Myotelin I, II, III, を分別調製した。

(4) Myogen A, Myosin A, Myotelin I の窒素分布を検討した結果ヂアミノ酸態窒素とモノアミノ酸態窒素との比に於て著しい差異が認められ，Myogen A が最も大きな値を示し以下 Myosin A, Myotelin I の順であつた。

尚 Myogen A, Myosin A, Myotelin I の等電点を粘度法及び沈澱法に依つて求めた結果は夫々 pH 5.1～5.2, 5.25～5.3, 5.1～5.4 であつた。

(5) ホツケ肉の吸水率は鮮度の低下と共に最初新鮮なものが示していた2段階性を次第に失つて行き，遂には全くその段階性は認められなくなつた。又その凝固温度に於ても鮮度の低下と共に次第に低下して行く

傾向が認められた。

尙その段階性は水溶性蛋白の熱凝固に於ては全く認められなかつたが，食塩可溶性蛋白の熱凝固の場合には明瞭な2段階性が認められた。又その熱凝固の割合は水溶性蛋白の場合は最大値約65%を示したのに対して食塩可溶性蛋白では最大値は約40%に過ぎなかつた。

これより考える時，ホツケ肉蛋白中には明かに熱凝固温度を異にする2群の蛋白群の存在が考えられるが，これ等の蛋白群は Myosin，Myogen に相当するものと推察される。

(6) ホツケ肉の膨潤度と pH との関係に於てはその膨潤度は等電点に於て最も低い値を示し等電点より酸性側，アルカリ性側に於ては何れも大きな値を示した。

又塩類 (KCl) の濃度を (0.6N) 一定にして pH を変化せしめた場合にはその膨潤度は等電点を界にして著しい差異を示し，等電点よりアルカリ性側に於ては極めて高い値を示し，酸性側に於ては急激な減少を示した。

更に各種塩類の種々の濃度の溶液に対するホツケ肉の膨潤度を検討した結果，その最大膨潤度を示す濃度は1価のイオンに於ては大体 0.6～0.8 Mol 附近であり，2価のイオンに於ては大体 0.1～0.2 Mol 附近である事が認められた。

尙電解質がコロイドを水和させる能力は陰イオンでは $SO_4^{--} > NO_3^- > I^- > Cl^- > CNS^-$ の順であり陽イオンでは $NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$ の順であつた。

(7) ホツケ肉の生，0.2，0.6，1.0，2.0 Mol の各濃度の NaCl 溶液に一昼夜浸漬したものを試料として水和現象を検討した結果，自由水の範囲に於ては 0.6 Mol の NaCl 溶液に浸漬したものが他のものに比して蛋白と水との結合力が最も大である事が認められた。この事は前項の溶解度及び膨潤現象に関する実験結果と一致した結果を示して居る様に思われる。

終に臨み本研究を遂行するに当り，終始御懇篤なる御指導を賜つた本学部谷川教授，秋場講師並びに研究室諸氏に対し深甚なる謝意を表する次第である。

文　　献

1) 平野 (1943). 北水試旬報 (577), 8—10.
2) ——(1947). 北水試月報 **4** (1), 10—21.
3) 北海道水産物検査所. 水産統計第1集.
4) 北海道立水産試験場 (1953). ホツケとその漁業.
5) 渡多腰 (1932). 日化 **53**, 824.
6) 近藤・藤岡 (1932). 日農化 **12**, 1099.
7) 渡多腰 (1933). 日化 **54**, 982.
8) 近藤・信濃 (1937). 日農化 **17**, 870.
9) 久保 (1953). 北大水産彙報 **3** (3), 197.
10) 谷川. 未発表.
11) Wedmeyer, J. K. (1931). *Chemie der mensch. Nahrungs u. Genussmittel.*
12) Wagner, O. (1935). *Angew. Chem.* **48**, 339—340.
13) 大島・板谷 (1934). 北大水産専門部彙報 7.
14) ——・—— (1938). 日農化 **14**, 507.
15) 富山・石川 (1938). 同 誌 **14**, 989.
16) 大谷・木村 (1935). 日水誌 **4** (2), 95.
17) Fuld & Lerison (1907). *Biochem. Z.* **6**, 475.
18) 松本・新井 (1952). 日本水産学会函館地方大会講演.
19) 渡多腰 (1935). 日化 **56**, 221.

20) 岡田・多田 (1953). 日水誌 **19** (3), 178.
21) Haurowitz, F. (1950). *Chemistry and biology of proteins.*
22) 岡田・多田 (1954). 日水誌 **20** (3), 224.
23) 水産庁調査研究所研究第一課. 蛋白研究班研究報告 (2). 研究月報 昭和28年度.
24) 近藤・秦 (1941). 日農化 **17**, 1095.
25) 高木 (1948). 水産学雑誌 **53** (10), 1.
26) 近藤・三原 (1936). 日農化 **12**, 145.
27) 大谷 (1949). 水産化学.
28a) 清水 (1943). 日水誌 **12** (2), 73.
28b) —— (1943). 同 誌 **12** (3), 103.
28c) —— (1951). 同 誌 **17** (4), 18.
29) Fürth, O. (1895). *Arch. f. Exper. Pharm. u. Path.* **36**, 23.
30) Loeb, J. (1920). *General Physiology* **3**, 247.
31a) Procter, E. C. (1914). *J. Chem. Soc.* **121**, 3830.
31b) ———— (1916). *Ibid.* **109**, 307.
32) Smith, E. L. (1921). *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1350.
33) Wilson, J. A. (1922). *Ibid.* **44**, 2633.
34) 野口・木崎 (1951). 日水誌 **16** (12), 26.
35) 岡田・多田 (1953). 同 誌 **19** (3), 28.
36) 谷川・小野寺 (1953). 青森県水産資源調査報告 3号.
37) Tarr, H. L. A. (1942). *J. Fish. Res. Bd. Canada* **5**, 411.
38) Loeb, J. (1924). *Proteins and theory of colloidal behavior.*
39) Lewis & Randall (1923). *Thermodynamics.*
40) 東・糠沢 (1948). 化学の研究 1. 生化学編.