

pH 値による魚類鮮度鑑定の一新法について

足立 晃 太郎*
 下村 佐和子**
 亀井 光子**

I 緒言

生鮮蛋白質性食品の腐敗徴候の検出については、従来幾多の方法が案出されていることは周知のことである。従来最も広く行われていた肉眼的の方法や、現在に於ては細菌類を測定する方法^{1) 2)}、主として筋肉の弾性を測定する物理的方法³⁾、及び最も多く行われている化学的方法等種々行われている。しかし死後の諸条件や個体的差異等があるため、いずれも一長一短があり、2・3種を併用するのが最も確実であるとされている。魚肉は腐敗が進行するに従い、其の化学成分が変化するから、これらを検索する化学的方法が最も多く用いられている。即ち筋肉が腐敗するに従つて非蛋白窒素、可溶性窒素、アミノ窒素、アンモニア窒素、揮発性塩基態窒素⁴⁾、硫化水素^{5), 6)}、インドール、アミン等が生成され筋肉中に漸次蓄積されるから、これらの物質を測定することによつて鮮度を判定出来るわけである。又筋肉の水素イオン濃度を測定する方法も行われている。従来の方法は筋肉の水素イオン濃度を直接に測定する方法であるが、筆者等は直接検体にふれず間接的にし

かも簡単な操作で測定出来たら便利であろうと考えた。それ故魚肉を一定容器に密閉し腐敗の進行によつて生成される揮発性物質を水に吸収させこの溶液の水素イオン濃度を測定することによつて種々の条件下で鮮度判定の資料となし得るか否かについて検討した。

II 実験の部

- (1) 実験試料：生きた「ふな」を使用した。
- (2) 実験方法：生きた「ふな」を殺し死後直ちにこの肉5gを一定容器内に密閉し、種々の温度に於て、生成する物質を水25ccに吸収させ、この水溶液のpHをガラス電極法で測定した。その場合対照試験として同じ条件下で、従来行われている方法（常法により魚肉5gに水25ccを加え、これを直接測定した）によりpHを測定し、両者を比較考察した。猶使用した水は、イオン交換樹脂法による蒸溜水^{註1)}を一定時間放置したものを用い又盲験値として水のみpH値をもその都度測定した。

(3) 実験結果及び考察

上記の実験方法に従つて1~3°C、10°C、22°C、30°Cに各々放置し、日数経過と共に変化する水溶

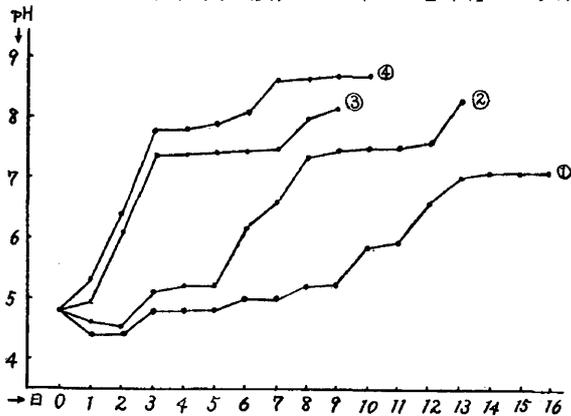
第1表 各種の温度に放置した「ふな」肉の水素イオン濃度

温度 経過時数	1~3°C		10°C		22°C		30°C		盲 検
	A	B	A	B	A	B	A	B	
0 日	4.8pH	4.8pH	6.2pH	4.8pH	6.3pH	4.8pH	6.2pH	4.8pH	
1	4.4	4.6	6.1	4.95	6.5	5.3	6.6	4.8	
2	4.4	4.5	6.5	6.1	7.1	6.4	6.8	4.8	
3	4.8	5.1	6.55	7.4	7.5	7.8	7.95	4.8	
4	4.8	5.2	6.55	7.4	7.5	7.8	7.95	4.8	
5	4.8	5.2	6.7	7.45	7.7	7.9	8.0	4.8	
6	5	6.2	7.6	7.45	8.1	8.1	8.15	4.8	
7	5	6.6	7.7	7.5	8.1	8.65	8.75	4.8	
8	5.2	7.35	8.1	8.0	8.2	8.65	8.75	4.8	
9	5.2	7.45	8.2	8.2	8.2	8.7	8.7	4.8	
10	5.9	7.5	8.2	—	—	8.7	8.7	4.8	
11	5.95	7.5	8.25	—	—	—	—	4.8	
12	6.6	7.6	8.25	—	—	—	—	4.8	
13	7.05	8.3	8.4	—	—	—	—	4.8	
14	7.1	—	—	—	—	—	—	4.8	
15	7.1	—	—	—	—	—	—	4.8	
16	7.4	—	—	—	—	—	—	4.8	

*本学教授 **本学副手 註1) 蒸溜水は製造直後中性であるが以後漸次酸性に傾く、しかし製造後一定期間経過すると平衡状態になつたので、本研究に於ては一定時間放置して平衡状態に達した蒸溜水を使用した。
 A: 発生したガスを吸収した水のpH値, B: 常法により測定した「ふな」肉のpH値,
 盲検: 同一条件で蒸溜水のみを測定したpH値,

液の水素イオン濃度を測定した。その結果を第1図に示した。

第1図 各種温度に放置した「ふな」肉pHの変化



①1~3°C ②10°C ③22°C ④30°C

第1図に示すごとく種々の温度に放置した場合の水素イオン濃度の変化を考察すると、1~3°Cの場合は死後0時から1日~2日後はpH 4.4と一時酸性を増し9日まで漸次中性に近ずき、10日~13日で急激に変化して以後次第にアルカリ性が強くなる傾向を示している。10°Cでも0時から2日までは一時pHが酸性を増し1~3°Cと同様の傾向を示すが3日から次第に中性に近ずき、6, 7, 8日に急激に変化してアルカリ性を示し以後9~12日まで変化少く13日再び急激に変化して強アルカリ性を示している。22°Cでは1~3°C及び10°Cに比べて死後24時以後急激な変化を示し、死後1~3日間に酸性から急激にアルカリ性に移行している。3日~7日は殆んど変化なく8~9日とアルカリ性を増す傾向を示している。30°Cでは1~3°C, 10°C, 22°Cに比して変化が激しく死後0時より次第に酸性を減じ死後1日~3日に酸性からアルカリ性へと急激な変化を示す、その後は漸次アルカリ性を増す傾向を示すが7日以後は殆んど変化が認められない。これはpH 7~8.5に於てアミノ基脱離が最も旺盛に行われるためと考えられる。以上述べた各温度と時数経過に伴う「ふな肉」の水素イオン濃度の変化について次のことが考えられる。

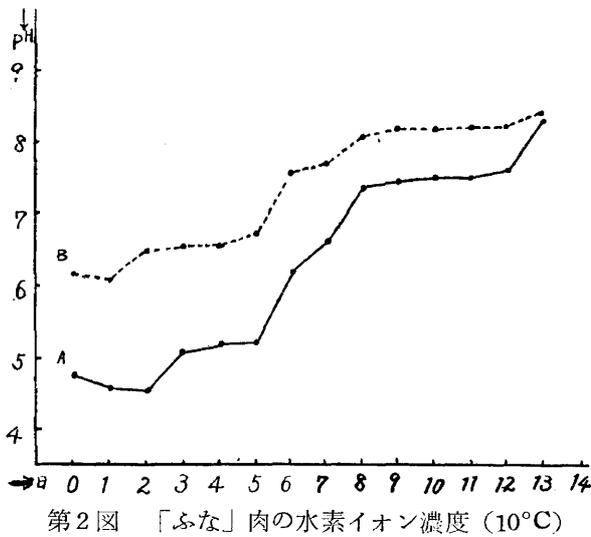
まず、放置温度1~3°C及び10°Cの場合いずれも死後0時よりも1~2日後に一時酸性が強くなっている。即ちpH 4.5附近が自家消化の期間と考えられる。この自家消化期間が終ると1~3°Cでは3~9日と大いした変化は認められないが漸次中性に近づく傾向を示し、10日~13日で急激に変化して酸性からアルカリ性に移行する。一方10°Cでは、これより変化が早く自家消化の段階が終ると3日~5日と次第に中性に近ずき6日~8日で急激に変化してアルカリ性を示し以

後次第にアルカリ性を強める傾向を示している。又、温度22°C及び30°Cでは、自家消化の期間が極めて短く、(木俣によれば淡水魚の自家消化は23°C~27°Cに最も速かに行われると報告し、本実験結果と一致する)死後24時間を経過すると水素イオン濃度が、急激に変化して、酸性からアルカリ性に移行し、以後は比較的緩慢に変化して漸次アルカリ性が増加する。しるし一定段階に達すると平衡状態を示すようになる。

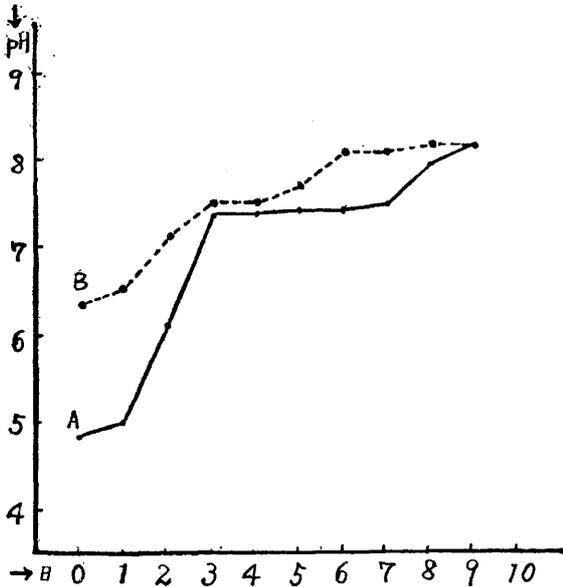
以上で明らかなように、「ふな」肉の水素イオン濃度は死後、或る一定の時(保存温度により異なる)数経過すると、筋肉の水素イオン濃度が飛躍的に変化して酸性からアルカリ性を示すようになる。この点、即温度1~3°Cでは死後9日~12日、10°Cでは5~7日、22°C及び30°Cでは1日~2日を経過した時から腐敗の段階に入るものと考えられる。このような飛躍的变化を示すのは、通常筋肉はほぼ中性であるが、腐敗が進行するに従って塩基性物質を生成し、漸次アルカリ性に変化して行く。しかし筋肉が緩衝能を有するため或る一定期間は殆んどpHの変化が認められないものと考えられるからである。故に常法による水素イオン濃度測定値についてはこの点を考慮に入れて、pH値がほぼ中性であるか否かと云うことよりも、むしろpH値が死後第一回の段階で飛躍的に変化して、酸性からアルカリ性に移行する点を腐敗の初期と考えるのが妥当と思われる。しかし本研究に用いた水素イオン濃度測定法に於ては筋肉の緩衝能や酸性物質等、腐敗の判定の明確性をさまたげる諸条件が除去され、腐敗に直接関係のある揮発性塩基物質のみを測定出来る。故にこの点に於て常法より秀れていると考えられるのである。

一方、温度と水素イオン濃度変化の関係をみると、1~3°C及び10°Cのごとく比較的低温に放置した場合程変化が緩慢で、自家消化期間も長いが、22°C及び30°Cのごとく、高温になる程自家消化期間が短く、死後24時間を経過すると急激に水素イオン濃度が変化し、以後大いした変化は認められず平衡状態に達する。尚、本実験で試みた鮮度判定方法の妥当性を検討するため、同一条件下で常法により「ふな」肉の水素イオン濃度を測定した。その結果を各々第1表及び第2図、3図、4図に示した。

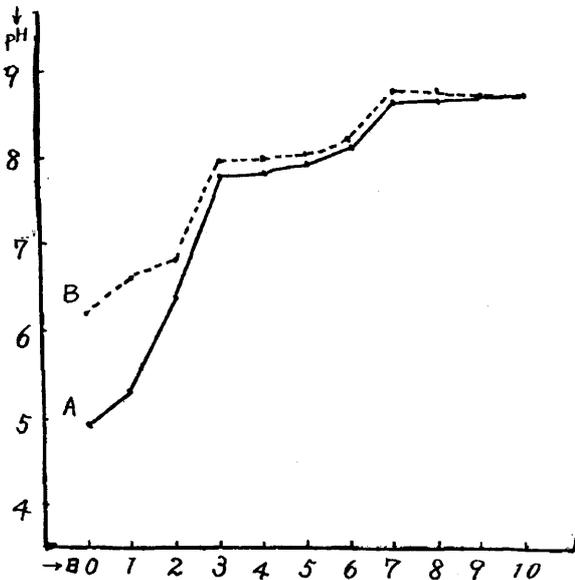
これらの図で明らかなように、10°Cに於て両者は一定の差をもつて、全く同様の变化傾向を示し、22°C, 30°Cでは両者共全く同一の变化傾向を示し、前述の如くむしろ、常法よりも、本実験に採用した測定法の方がより明確に水素イオン濃度の変化過程を示してい



第2図 「ふな」肉の水素イオン濃度 (10°C)



第3図 「ふな」肉の水素イオン濃度 (22°C)



第4図 「ふな」肉の水素イオン濃度 (30°C)

A : 本実験に使用した新法によるpH値
 B : 常法により測定したpH値

る。従つて本実験方法を魚肉の鮮度鑑定の一方法となし得る可能性をもつものとするのである。もち論、実際問題として、本実験の測定方法を採用する場合には、個体差等種々の条件が加わるので、他の種々の方法と共に併用すればこれらの欠点が解消出来るわけである。

III 結論

従来から魚肉の鮮度鑑定の一方法として、水素イオン濃度測定法が行われて来た。しかし、この方法は、検体を直接測定するものである。この方法には種々の欠点が認められていることは周知の通りである。それ故、著者等は、間接的に、しかも簡単な操作で、測定出来る鮮度判定法があれば種々の点で有利であろうと考え本研究を行つた。即ち、「ふな」肉を実験試料として、死後直ちに、その一定量を一定容器内に密閉し、種々の温度に放置し、時数経過と共に生成する揮発性物質を水に吸収させ、この水の水素イオン濃度を測定し、同時に同条件下に放置した「ふな」肉を常法によつて測定した結果と比較検討し、鮮度判定の一方法となし得るか否かについて考察した。

- 1) 常法による水素イオン濃度測定結果と、本実験法による測定結果は同一傾向を示し、本実験法が魚肉の一鮮度判定法となり得ることを認めた。
- 2) 従来の水素イオン濃度測定法に於ては直接筋肉を測定するため腐敗判定の明確性をさまたげる諸条件が存在した。しかし本研究法は、この欠点が除去された。即腐敗の進行と共に生成する揮発性塩基物質のみを測定出来るから、従来の方法より水素イオン濃度の変化過程を一層明確に示すことを認めた。
- 3) 各種温度に放置した場合の「ふな」肉の水素イオン濃度の変化は、温度が低い程、水素イオン濃度の変化は緩慢であり、高温に放置した程変化は急激である。但し、いずれも一定時間経過すると水素イオン濃度は飛躍的に酸性からアルカリ性へと変化する即、1~3°C及び10°Cでは死後0時~2日即、自家消化期間は一時酸性を増し、以後1~3°Cでは9日~10日、10°Cでは5日~6日に、又22°C及び30°Cでは死後1日~3日にこの飛躍的变化が認められる。

参考文献

- 1). Hunter: Abst.Bact., 4, (1920), 11.
- 2). Nickerson, Proctr: J. Bact. 30, (1935), 383.
- 3). 田内, 広田, 和田: 水産講習所研究報告, 26 (1931), 79.
- 4). Lücke und Gerdel: Z. Untersuch. Lebensmit., 70, (1935), 441. Kimura und Kumakura : Proc. Fifth Pac. Congr., 5, (1934), 3709.
- 5). Clough: Pub. Puget Sd. Biol. Sta., 3, (1922), 195.
- 6). 足立, 田中: 京都女子大食物学会誌 5, (1958), 38.
- 7). 木俣: 日本水産学会誌, 10, (1935), 256.