魚肉の鮮度と加熱に依る水素イオン濃度の 變化との關係に就て

川 口 武 男 關 根 宗 三

(水産講習所)

(本郷地物産會社)

Change of pH-Value of Fish-muscle by Heating.

Takeo KAWAGUCHI and Sôzô SEKINE.

SYNOPSIS

The freshness or degree of decomposition of fish-meat can be given in terms either of its pH-values, amount of $\text{NH}_3\text{-N}$ or of Amino-N⁽¹⁾, since these items change by degrees during the storage owing to autolytic as well as bacterial actions. KAWASAKI⁽²⁾ has pointed out that the meats of fish and others, to which some quantity of acid or alkali was already added to change their original pH-value, which remained intact or approach the neutral point of pH-value when subjected to heating. The present authors have heated the fish-muscle, which was at first acidic by autolysis and bacterial decomposition, with the results summarized in Tables 1-7. The shift of pH-value by heating toward the neutral point was within the limit of ± 0.4 in our experimental conditions.

魚類の生肉又は一旦凍結し次に融解した肉を放置すれば自家消化作用及び腐敗作用に依りて其 pH 價が變化し、アンモニア及びアミノ酸が増加する。從て此 pH 價或はアンモニア若くはアミノ酸を測定して肉の腐敗初期を判斷する事が出来る⁽¹⁾。川崎氏⁽²⁾は魚類甲殻類の肉及び之れ等の肉に硫酸或は苛性曹達を添加し種々の pH 價となしたるものを加熱すれば其 pH 價は加熱に依つて中性に近づくんとする傾向を有する事を見た。

鮮度が異なる爲め其の pH 價を異にする魚肉又は一度凍結せしめた魚肉を加熱する場合に其の pH 價が如何に變化するかを決定すれば罐詰製品特に輸出に關係多き水煮罐詰等の製品に就て其原料の鮮度を察知する一要素として應用せられ得べきものと考へ此研究を行つた。

生きたる鯉 (*Cyprinus carpio* L.) 及鰮 (*Kareius bicoloratus* (BASILEWSKY)) の肉を細挫し又は皮付の肉を細挫し、25°C の恒温器中に放置し、時々其の一部を取り出し、115°C に1時間加熱し、又細挫せる魚肉を一定期間冷凍冷蔵し其融解後一定時間 25°C の恒温器中に放置した後前と同様に處理し、之れ等の資料の夫々に就て加熱前後の pH 價及アンモニア態窒素を測定して表 1 乃至 7 に示すが如き結果を得た。

pH 價は細挫せる肉を 5 倍重の純水にて稀釋し、chinhydron 法に依つて測定した。

表 1. Muscle of *Cyprinus carpio* L.

Time in hours	pH Values			NH ₃ -N mg%	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
0	6.78	7.02	+0.24	16.8	26.4
6	6.60	6.67	+0.07	—	—
24	6.05	6.26	+0.21	24.0	31.2
30	5.95	6.21	+0.26	26.0	35.0
48	6.33	6.55	+0.22	37.8	46.0
54	6.33	6.53	+0.20	—	—
72	6.78	6.85	+0.07	80.4	107.4
96	6.83	6.88	+0.00	205.2	202.8

表 2. Muscle of *Cyprinus carpio* L.

Time in hours	pH Values			NH ₃ -N mg%	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
0	6.60	6.78	+0.18	14.4	29.4
7	6.48	6.58	+0.10	—	—
24	6.41	6.50	+0.09	22.8	34.8
30	6.41	6.68	+0.27	23.0	42.0
48	6.90	7.00	+0.10	46.8	68.0
55	6.88	6.90	+0.02	—	—
72	6.82	6.87	+0.05	145.2	168.0
96	6.87	6.86	-0.01	248.4	249.6

表 3. Muscle of *C. carpio* L., frozen and stored for 3 weeks -3°C.

Time in hours After thawing	pH Values			NH ₃ -N	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
0	6.49	6.51	+0.02	19.2	24.0
7	6.37	6.49	+0.1	—	—
24	6.11	6.29	+0.18	21.6	28.8
30	5.97	6.34	+0.37	25.0	35.0
48	6.33	6.55	+0.19	40.8	50.4
54	6.50	6.66	+0.16	—	—
72	6.57	6.73	+0.16	85.2	92.4
78	6.62	6.73	+0.11	—	—
96	6.73	6.76	+0.03	145.2	166.8
144	6.70	6.70	+0.00	—	—
Before freezing	6.78	7.02	+0.24	16.8	26.4

表 4. Muscle of *C. carpio* L., frozen and stored for 3 weeks at -3°C.

Time in hours after thawing	pH Values.			NH ₃ -N	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
0	6.52	6.72	+0.20	19.0	22.8
24	6.03	6.28	+0.25	22.8	27.6
30	5.90	6.26	+0.36	25.0	30.0
48	6.11	6.26	+0.15	37.8	43.8
54	6.30	6.52	+0.22	—	—
72	6.47	6.62	+0.15	64.8	70.2
78	6.50	6.58	+0.08	—	—
96	6.65	6.66	+0.01	169.2	174.0
120	6.76	6.78	+0.02	279.6	277.2
168	6.77	6.77	+0.00	—	—
Before freezing	6.60	6.78	+0.18	14.7	29.4

表 5. Muscle of *Kareius bicoloratus* (BASILEWSKY)

Time in hours	pH Values			NH ₃ -N	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
0	6.55	6.81	+0.26	15.6	30.2
6	6.21	6.45	+0.24	42.0	50.0
24	6.20	6.50	+0.30	45.6	52.8
30	6.35	6.54	+0.19	—	—
48	6.46	6.52	+0.06	63.6	73.6
54	6.46	6.55	+0.09	—	—
72	6.56	6.56	+0.00	81.6	91.2
78	6.58	6.58	+0.00	—	—
96	6.67	6.67	+0.00	106.8	122.4
120	6.81	6.85	+0.04	149.6	154.2
144	7.66	7.35	-0.31	—	—

表 6. Muscle of *K. bicoloratus* (BASILEWSKY),
frozen and stored for a week at -3°C .

Time in hours after thawing	pH Values			$\text{NH}_3\text{-N}$	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
0	6.38	6.62	+0.24	18.0	24.0
6	6.28	6.53	+0.25	25.0	32.0
24	6.34	6.49	+0.15	49.0	60.0
30	6.43	6.57	+0.14	—	—
48	6.80	6.84	+0.04	67.2	73.8
54	6.85	6.85	+0.00	—	—
72	7.14	6.85	-0.29	116.4	130.8
96	7.11	7.01	-0.10	178.8	172.0
120	7.27	7.23	-0.04	—	—
Before freezing	6.55	6.81	+0.26	15.6	30.2

表 7. Muscle with skin of *K. bicoloratus* (B),
frozen and stored for 23 days at -3°C .

Time in hours after thawing	pH Values			$\text{NH}_3\text{-N}$	
	before heating	after heating	difference	before heating	after heating
6	6.60	6.74	+0.14	—	—
24	6.42	6.59	+0.17	30.0	43.0
30	6.65	6.71	+0.06	—	—
48	6.79	6.82	+0.03	85.2	93.6
56	6.68	6.79	+0.11	—	—
72	6.65	6.65	+0.00	220.2	221.8
96	7.05	7.00	-0.05	280.8	273.6
120	7.13	6.98	-0.15	—	—
Before freezing	6.61	6.75	+0.14	18.0	29.4

以上の結果に依て次の事を知る事が出来る。鯉肉、鰯肉兩者共死後或る期間 pH 價が減少し、後細菌の作用等に依て再び増加し、 $\text{NH}_3\text{-N}$ は時間と共に増加し約 72 時間後に於ては其の成生量が著しく大となる。死後直ちに冷凍せるものも亦同様な關係を示してゐる。生肉又は一旦凍結し次に融解した肉を 25°C に一定時間放置した後加熱すれば其 pH 價は 7 以下の場合には 7 の方向に向ふて移動して増加し、7 以上の場合にも亦 7 の方向に移動して減少する。即ち、自己分解、腐敗作用等に依つて魚肉が酸性度を異にした場合にも亦加熱に依つて中性に近づく事は川崎氏⁽²⁾の實驗の結果と一致する。然して加熱に依りて増減した pH 價の差は此實驗に於ては魚肉の鮮度如何に拘らず 0.4 以下であつた。

従つて水煮罐詰等の場合特に酸・アルカリ液等を添加せず且亦製了後何等の分解も起らざる場合には其の殺菌加熱等の加熱に依りて變化する pH 價は其の加熱前の原料魚の pH 價に近似なるべく之れが甚だしく相違ある場合には殺菌加熱後分解が生じたるか或は他物を添加した結果であると考察する事が出来る。

終に此實驗に種々御指導を賜はりたる農學博士 大谷武夫教授並に深山義道教授に深謝す。

摘 要

(1) 生きたる鯉及鰯の肉を細挫した後、生の儘或は一旦冷凍貯藏した後融解し、 25°C に放置し、 115°C に 1 時間加熱し、加熱前後の pH 價並に $\text{NH}_3\text{-N}$ を測定した。

(2) 魚肉が腐敗、自己分解等に依りて pH 價を異にしたる場合、加熱に依つて常に其の pH 價は中性の方向に移動する。此場合に加熱前の pH 價と加熱後の pH 價との差は此實驗の範囲内では 0.4 以下である。

(3) 以上の關係は冷凍貯藏せる肉に於ても亦皮と肉とを混合して處理した 場合にも 同様である。

文 獻

(1)	TILLMANNs u. OTTO :	Z. Untersuch. Lebensmittel,	47, 1924, 25.
	HERZNER u. MANN :	" "	" 52, 1926, 215
	BROTZU :	" "	" 63, 1932,
(2)	川崎吾八・奥田 讓	水産化學,	1932, 342.