

## 魚肉の酢漬に関する研究(II)

### 魚肉保蔵に及ぼす酸の影響(その1)

野口 栄三郎・尾藤 方通

### Research on the marinated fish (II)

### The effect of acid for preservation.

Eizaburo NOGUCHI and Masamichi BITO

酸類の殺菌作用に関しては従来多くの研究があり、König 氏以下諸氏<sup>(1-4)</sup>の研究に依ると、強酸類の殺菌力は主としてその酸の水素イオン濃度に依るものであるとして各種の酸を使用して種々の細菌又は酵母等の繁殖、或いは死滅の限界 pH が報告されている。然しこれらの限界 pH はその殆んどが培養基に於ける研究であつて魚肉保蔵の目的で行われた研究は僅に中江<sup>(5)</sup>の研究が見当のみである。中江の研究も主として肉眼的観察結果であり、不充分であるのでサバ及びシヒラ肉を使用し、塩酸に依る保蔵効果を研究したのでその結果を報告する。

## I 塩酸の濃度と保蔵効果

### 1) 研究方法

裏濾した新鮮なシヒラ精肉を正確に25%懸濁させた種々の濃度の塩酸液を 35°C の恒温槽内に放置し一定量宛ピペットで採り揮発性塩基窒素量(減圧法)、アミノ態窒素量(ホルモール法)を測定した。水素イオン濃度は東洋濾紙製、pH 試験紙で見た。

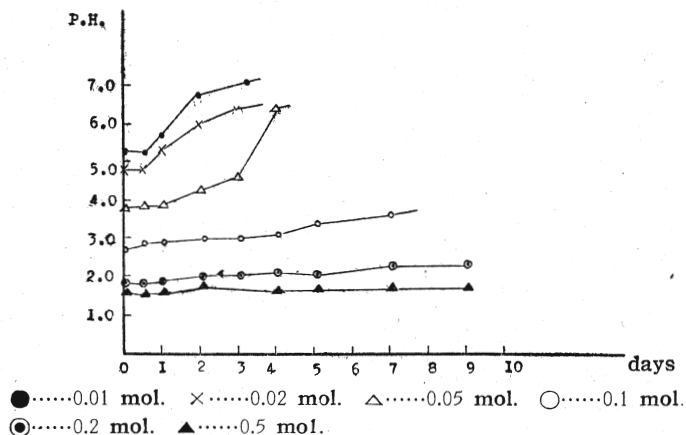


Fig. 1 Variation of pH in different conc. HCl sol.,  
(*Coryphaena hippurus* meat 25%)

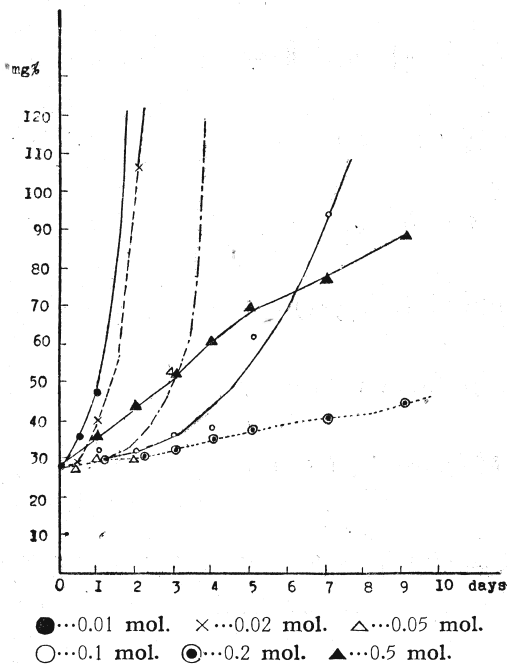


Fig. 2 Increase of volatile basic nitrogen per 100 gr. meat in different conc. HCl sol., (*Coryphaena hippurus* meat 25%)

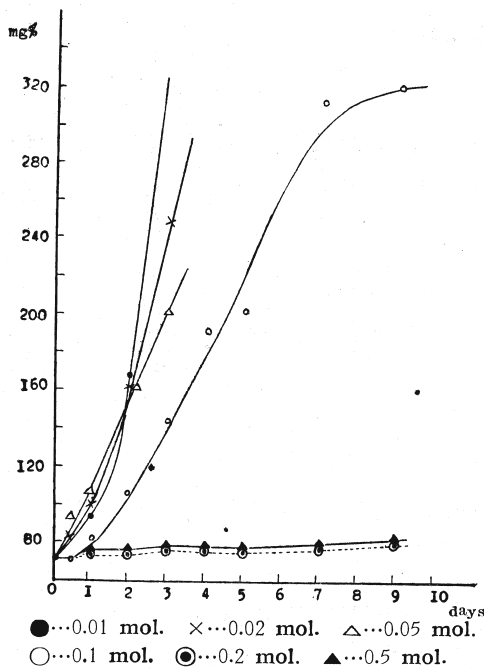


Fig. 3 Increase of amino nitrogen per 100 gr. meat in different conc. HCl sol., (*Coryphaena hippurus* meat 25%)

## 2) 研究結果

研究結果は第1図～第4図に示す。pH の変化は 0.01 mol. 及び 0.02 mol. HCl 液では24時間後急激に変化し、0.05 mol. HCl 液では48時間後に変化を示している。0.1 mol. HCl 液では徐々に変化を示し5日頃より可成り急激に変化する。0.2 及び 0.5 mol. HCl 液では9日間の貯蔵では著しい変化は示しておらない。

揮発性塩基窒素量は 0.01 及び 0.02 mol. HCl 液では24時間後に、0.05 mol. HCl 液では3日後に、0.1 mol. HCl 液では5日頃より、急激に増加して腐敗する。0.2 mol. HCl 液では徐々に増加の傾向は示しているが、9日後に於ても其の増加量は極めて微量であり却つて 0.5 mol. HCl 液のものが24時間後から可成り急激な増加を示し、然もその増加の傾向は他の場合と異つて直線的に増加してゐる。0.2 mol. 濃度以上の濃厚な塩酸液の場合の揮発性塩基窒素量の増加は第4図に示してあるが、この場合は塩酸の濃度の濃厚な程その増加量は多量、且つ急激である。

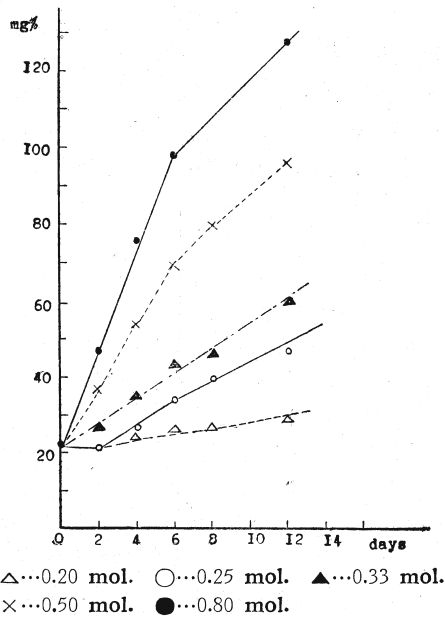


Fig. 4 Increase of volatile basic nitrogen per 100 gr. meat in different conc. HCl sol., (*Coryphaena hippurus* meat 20%)

アミノ態窒素量は 0.01, 0.02 及び 0.05 mol., HCl 液の場合は何れも急激に増加する。48 時間以内の増加量は 0.05, 0.02, 0.01 mol. 液の順であるが, 48 時間後に於ては反対に濃度の稀薄な程増加が甚しい。0.1 mol. HCl 液の場合も 48 時間頃から増加が著しい。0.2 及び 0.5 mol. HCl 液の場合のアミノ態窒素量の変化は殆んどなく 9 日後の増加量も極めて少い。この場合に於ても 0.5 mol. HCl 液の方が, 0.2 mol. HCl 液より増加量は僅に多い結果を示した。

### 3) 考 察

以上の pH, 揮発性塩基窒素量, アミノ態窒素量の変化から次の様な事が考察される。

- a) 魚肉を酸に浸漬した場合 0.1 mol. HCl 液 (pH. 2.7) では自己消化酵素作用が行われアミノ態窒素量は徐々に増加し, pH は漸次中性に近づき, 腐敗細菌も繁殖して 3 日~4 日頃 (pH—3.0~3.1) からは急激に腐敗が進行する。即ち生肉を酸に浸漬した場合は 腐敗細菌は pH 3.0 附近でも充分繁殖の可能性が見られる。
- b) アミノ態窒素に於て 0.01~0.05 mol. HCl 液 (pH—5.3~3.8) では 48 時間前と後に於て全く逆の増加の傾向が見られるが, 之は魚肉の自己消化酵素の至適水素イオン濃度と, 腐敗細菌の発育に基づく細菌酵素の分解作用の影響であらうと考へられる。
- c) 0.2 mol. HCl 液 (pH—1.8~2.3) では 殆んど揮発性塩基窒素の増加が見られないのに対し, 0.5 mol. HCl 液 (pH—1.6 附近) 以上となるとその増加の傾向は塩酸濃度の高い程甚しい。然もその増加の傾向は直線的であつて之は明らかに細菌に依る分解ではなく酸に依る化学変化の影響であると考へられる。Ettish<sup>(6)</sup>は, H<sup>+</sup> が peptide 結合の部分に作用しその結果 1 部の peptide の分解が生ずるものと推定し, pH < 1.2 及び pH > 11.2 では極めて著名且つ不可逆的に起り, その中間の pH では僅かに且つ可逆的であると述べてある。そしてこの場合の水素イオン濃度は 1.8 以下であつて, この pH 附近は前報<sup>(7)</sup>に於て報告した様に魚肉の膨潤の最大の点であり, 又魚肉と酸の結合の最大の点もこの附近<sup>(7)</sup>にある事から考へて恐らくこの pH 附近から魚肉蛋白の酸に依る分解作用が強く行われる為であると考へられる。
- d) 0.5 mol. HCl 液に於て揮発性塩基窒素の増加が甚しいのに拘らずアミノ態窒素の増減が殆んど行われない事から 0.5 mol. HCl 液 (pH 1.6 附近) では常温では酸による蛋白の分解とアミノ酸の分解とが, 殆んど同じ割合で行われるものと考へられる。

即ち以上の点から考察して魚肉保蔵に対する酸の濃度は, 水素イオン濃度の低い程効果的ではあるが, 魚肉蛋白の膨潤の最大の点であり, 蛋白と酸の結合の最大の点である pH 1.8~2.0 以下の濃厚な酸液に浸漬する場合には却つて酸に依る蛋白の分解の影響が, 常温に於ても可成り顕著に見られこの場合分解されたアミノ酸は, 更に低級の揮発性塩基窒素に迄分解されるものと考へられる。即ち生肉に於ては pH 1.8~2.0 附近に保蔵した場合が最も化学的にも, 細菌学的にも分解作用を受ける事が少く, 長期間の保蔵に耐えられるものと考へられる。

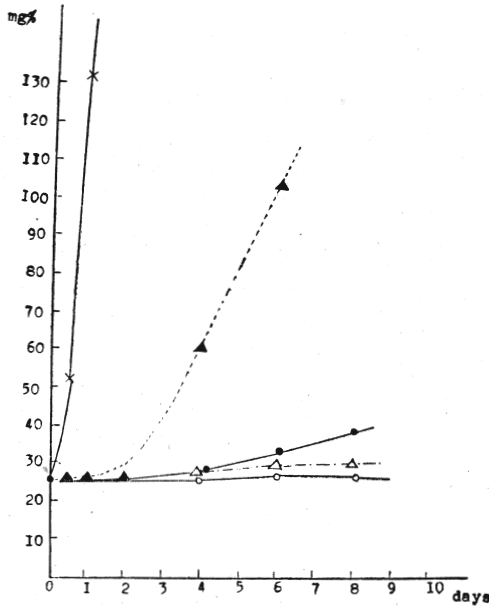
## Ⅱ 酸保蔵に於ける自己消化酵素の存在と腐敗細菌の影響

Buchanan<sup>(2)</sup>, Levine<sup>(3)</sup>, 鉄本<sup>(4)</sup>等の研究に依ると細菌の発育限界は大抵 pH 4.0 以上であるが, pH 3.0 附近に於ても細菌の繁殖の影響が見られるので, 自己消化酵素の存在が腐敗細菌の発育に如何なる影響を及ぼすかを見る為次の研究を行つた。

### 1) 研究 方 法

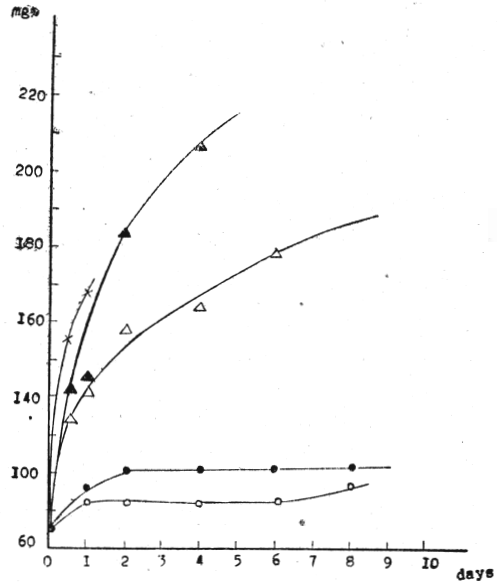
サバ精肉の 2.5% 懸濁液に塩酸を加へて, 0.1 mol. HCl 液 (pH 2.8) としたもの, 及び同上にト

ルオール 2.0% クロロホルム 1.0% を加へて防腐したもの、少量の水に鯖肉を懸濁させ 90°C 30分加熱し酵素を破壊したものに更に水及び塩酸を加へて 0.1 mol. HCl 液としたもの、及び同上にトルオール クロロホルムを加へて防腐したものを、35°C に放置して揮発性塩基窒素及びアミノ態窒素量の変化を測定した。



×.....control, ▲.....fresh meat-HCl,  
●.....heated meat-HCl, △.....freshmeat-HCl-  
antisepted, ○.....heated meat-HCl-antisepted

Fig. 5 Increase of volatile basic nitrogen per 100 gr. meat in 0.1 mol. HCl sol., (Mackerel meat 25% P.H. 2.7)



×.....control, ▲.....fresh meat-HCl  
●.....heated meat-HCl, △.....fresh meat-HCl-  
antisepted, ○.....heated meat-HCl-antisepted

Fig. 6 Increase of amino nitrogen per 100 gr. meat in 0.1 mol. HCl sol., (Mackerel meat 25% P.H. 2.7)

## 2) 研究結果

結果は第5~6図に示す。即ち生肉に塩酸を加へたものは4日頃から腐敗が始まつて6日後には完全に腐敗した。然し生肉に塩酸を加へてトルオール、クロロホルムで防腐したもの及び加熱肉に塩酸を加へたものは8日間放置するも揮発性塩基窒素の発生は殆んどなかつた。アミノ態窒素は生肉の場合は急激に増加しトルオール、クロロホルムで防腐したものは僅に増加の傾向が遅れる。加熱肉の場合は何れの場合に於ても其の増加量は極めて少かつた。尚 pH の変化は加熱肉では殆んど認められず、主肉の場合は fig. 1 と殆んど同様で腐敗が始まつた場合に僅に増加する。

## 3) 考察

以上の結果からトルオール、クロロホルムで防腐したものは揮発性塩基窒素の発生が殆んど認められないにも拘らず、防腐しないものは極めて多量に揮発性塩基窒素が増加する事、及び加熱肉は生肉に比較して腐敗細菌に分解され易い事は川口<sup>(9)</sup>及び著者等の塩蔵の研究結果<sup>(10)</sup>でも明らかであるにも拘らず、加熱肉は殆んど揮発性塩基窒素が増加しておらない事から、生肉の酸保蔵の場合に於ける腐敗細菌の發育は自己消化酵素の存在又は自己消化分解産物に依つて助長される事は明らかである様に見える。

即ち酸保蔵の場合に於ける自己消化酵素作用は魚肉の軟化現象<sup>(1)</sup>のみならず、腐敗細菌の発育可能の pH の限界に対しても極めて重要な影響があるものと認められるので、今後更に細菌学的研究等によつてこの結果を確めてみたい。

### Ⅲ 結 論

魚肉を酸で保蔵する場合には従来培養基等で研究された細菌の発育阻害の限界 pH を遙に越えて pH 3.0 附近でも徐々に腐敗作用が進行し、この腐敗作用は主として自己消化酵素又は自己消化分解産物に依つて、腐敗細菌の繁殖が助長されるものと考へられる。更に魚肉の膨潤の最大の点である pH 1.8~2.0 附近以下の濃厚な濃度となると、常温に於ても蛋白は酸に依り分解され可成り顕著に揮発性塩基窒素が発生する。

### Ⅳ 摘 要

- 1) シヒラ及びサバ肉を使用し塩酸に依る保蔵効果を研究した。
- 2) 腐敗細菌は 0.1 mol. HCl 液 (pH 2.7~3.0 附近) では発育が可能であり、徐々に腐敗が進行する。
- 3) 自己消化酵素を加熱に依つて破壊したもの及びトルオール、クロロホルムで防菌したものは、腐敗作用進行せず腐敗細菌の発育は自己消化酵素又は自己消化分解産物の有在に依つて助長されるものと考へられる。
- 4) 膨潤の最大の点である pH 1.8~2.0 以下の濃厚な酸溶液の場合は、魚肉蛋白は酸に依つて常温に於ても徐々に揮発性塩基窒素に迄分解され、その作用は濃厚な酸濃度となる程甚しい。

### 文 献

- 1) KONIG und PAUL: Z. hyg. Inf., 25, 1 (1897)
- 2) BUCHANAN and FULMER: Physiology and Biochemistry of Bacteria, 2, 315 ('30)
- 3) LEVINE and FELLERS: J. Bact., 39, 499 ('40)
- 4) 鉄本総吾: 日本水産学会誌 1 (1) 11 ('32)
- 5) 中江 正: 醸造学雑誌 19, 823 ('32)
- 6) ETTISH and J. CHIM: phys., 34, 473 ('37)
- 7) 野口・木崎: 日本水産学会誌 16 (12) 25 ('51)
- 8) 野 口: 未発表
- 9) 川口・今西・川本: 日本水産学会誌 4, (2) 88 ('35)
- 10) 野 口: 未発表
- 11) 永田・野口: 日本水産学会誌 2 (3) 121 ('33)