

# マグロ罐詰に関する研究—II

## 液汁の pH 測定に就いて\*

河内 正 通・江 良 至 徳

Studies on the Canned Tuna — II  
On the pH Determination of Canned Tuna Liquids

By

Masayuki KōCHI and Shitoku ERA

We determined the pH values of canned fancy white meat tuna liquids by both quinhydrone and antimony electrodes, as the result of which it was found that pH values changed with the lapse of time.

Therefore, we made the comparative study of the determining methods and the errors by using glass electrode as well as the pursuit of the changeable cause of the pH values.

The results are as follows:—

1) The cause of pH changes as determined by quinhydrone and antimony electrodes is protein error mainly due to soluble protein, and when the protein concentration is decreased with diluted liquids by distilled water, the errors due to oxidizing or reducing matter come out gradually as the opposite ones.

2) When it is diluted about 6 times in quinhydrone electrode or 14 times in antimony electrode by distilled water, we can obtain the stable pH by counterbalancing their errors.

3) In the above-mentioned methods, quinhydrone electrode has enabled us to determine the pH with an error of 0.1 pH, but antimony electrode makes it difficult for us to obtain the correct pH, accompanied by many errors.

We have had tuna flesh canned, using the flesh of different degrees of freshness, and investigated the relation between the freshness and pH values by means of quinhydrone, antimony and glass electrodes.

The results are as follows:—

1) It is difficult for us to find the relation between the freshness and pH values, but in the case of blue meat it has apparently higher pH value than the rest.

2) When the liquid 6 times diluted is determined by quinhydrone electrode,

---

\* 水産講習所研究業績 第229号, 1957年7月25日 受理

it is possible for us to judge the freshness of the tuna flesh from the pH value.

3) It is impossible for us to find the relation between the freshness and pH values, when it is determined by antimony electrode.

## 緒 言

マグロ鮮肉の pH に関しては河端等<sup>1)</sup>がガラス電極を用いて詳細に研究し、魚体部位により忽しく差異のあることを指摘している。亦、山中<sup>2)</sup>は土壌の pH を各種の電極で測定、比較し酸化還元系電極では溶存する鉄イオンの影響によつて正確な値を示さないと報告している。以前、江良<sup>3)</sup>は罐詰肉の品質判定の手段として、その肉汁の pH を測定する方法を提唱し、pH 6.0以下のものは品質良好で、6.3以上のものは肉色は青味を帯び風味悪く、悪臭が強いと報告した。しかしながら、この測定にはアンチモン電極を使用したため種々なる物質に基づく誤差が考えられ真の pH を示していたかどうか疑問で、以上の事実は寧ろアンチモン電極の現わす電位差 (pH) と品質との間に何等かの相関があるものと推測するのが妥当の様である。鯨坂等<sup>4)</sup>は同様にマグロ油漬罐詰の品位と魚肉 pH との関係をキンヒドロン電極で測定し、品位と pH の間には一定した関係は見られないと報告している。

これら品質と pH との関係を、なお詳細に追試するためこの実験を実施したが、キンヒドロン及びアンチモン電極では測定中経時的にその電位差が変化し、安定した値を得ることが出来なかつた。そのためこの様な経時変化が如何なる物質に起因するものであるかを検討すると共にその測定方法を研究した。

然る後、原料鮮度の異なる罐詰液汁の pH をこれら電極で測定すると共にガラス電極でも測定、比較し品質と pH の関係を究明した。

## 実 験 方 法

試 料 石巻港に水揚げされた第1表のような夫々鮮度の異なるビンナガマグロ *Thunnus*

Table 1. Organoleptic examinations and various measurements of raw material tuna.

No	Synthetic* judgment	Eyes	Skin colour	Gill	Internal organs	Back elasticity	Abdominal elasticity
1	85	a'	a	a'	a	a	a'
2	75	a'—b	a'	a'—b	a	a	a'—b
3	65	b—c	b	b	a'	a'—b	a'—b
No	Total length (L) (cm.)	Body weight (W) (kg.)	Fatty coefficient (W/W <sub>0</sub> )	**	Corpulent degree (W/L <sup>3</sup> ×1000)	Moisture (%)	Volatile basic-N (mg. %)
1	75.8	11.625	11.121		0.0267	67.5	28.9
2	75.9	12.281	10.0:		0.0280	67.0	20.8
3	75.6	10.875	10.0:		0.0251	69.0	25.1

\* It is showed that best is 100.

\*\* Body weight (W)/body weight in water (W<sub>0</sub>)

*alalunga* (BONNATERRE) を原料として、常法に従つてフアンシー水煮罐詰を製造した。その主要工程に於ける処理条件及び測定結果を第2表に示す。

Table 2. Various measurements of cooked tuna and conditions of the canning process.

No	Cooking			After cooking		
	Preparation heating (min.)	Pressure (lb.)	Time (min.)	Weight (kg.)	Moisture (%)	Volatile basic-N (mg. %)
1	60	2	200	8.063	62.0	21.0
2			205	8.025	61.0	29.5
3			160	6.900	64.0	32.3

No	Can size	Packing weigh:			Sterilization		
		Meat (g.)	Water (g.)	Net weight (g.)	Preparation heating (min.)	Pressure (lb.)	Time (min.)
1	Tuna	167	36	203	15	8	70
2	No.2						
3							

この罐詰を開罐後内容物をガーゼにて包み、指頭で軽く圧搾し、流出した肉汁を採取して供試液とした。

#### 使用電極

ガラス電極<sup>5)</sup> 真空管UX—54を使用した直流増巾方式。精度 0.02pH

キンヒドロン電極<sup>6)</sup> 島津製3P型電位差計を使用し、その電位差より pH を算出した。  
精度 0.01pH

アンチモン電極<sup>6)</sup> 島津製3P型電位差計を使用し、予め pH 既知の数個の緩衝液について測定し、pH—電位差直線を求め、この直線式より、測定電位差に相当する pH を算出した。精度 0.1 pH

以上いずれの電極も対極としては飽和甘汞電極を用いた。

## 結果及び考察

### (I) キンヒドロン電極による測定

近年ガラス電極の急速な発達によつて食品類の pH 測定も非常に容易となつたが未だ、高価で一般に普及するに至つて居らない。

キンヒドロン電極は電極の作製の操作が簡単で短時間に測定でき而もその精度が高い等の多数の利点があり、一般に賞用されているが他方、アルカリ性溶液や蛋白質、塩類及び酸化還元性物質を含む溶液では、それらによる誤差を伴うため、正確な pH 測定が出来ないという欠点があり従来、食品類には殆んど使用されて居なかつた。

斯様な電極を用いて罐詰液汁の pH 測定ができ而も品質判定の手段として用い得るならば非常に便利であると考え、測定を実施した処、その pH は時間と共に変化し一定した値を得ることが出来なかつた。この誤差の原因を究明するために次の実験を実施した。

即ち液汁を直接測定した処、第1図(a)の様に、そのpHは非常に経時変化を示し、この

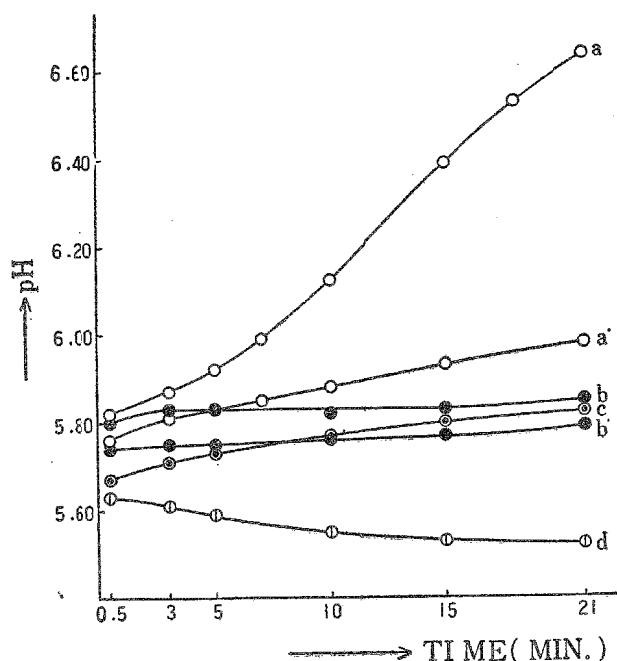


Fig. 1. Influence of sodium chloride solution on pH changes as determined by quinhydrone electrode.

- a) Canned tuna liquids.
- a') Canned tuna liquids, add a large quantity of quinhydrone.
- b) Canned tuna liquids 1.0% NaCl ratio 1:1.
- b') Canned tuna liquids 1.0% NaCl ratio 1:1, add a large quantity of quinhydrone.
- c) Canned tuna liquids 0.5% NaCl ratio 1:1.
- d) Canned tuna liquids 20% NaCl ratio 1:20.

は次第にアルカリ性側に、それ以上の場合(d)及び(e)は逆に酸性側に変化した。これは稀釈による緩衝力の低下によつて空気中の酸素の影響が現われるためと考えるよりも寧ろ、蛋白濃度の減少に伴い液汁中に溶存する酸化還元性物質等の弱電解質の解離が増大し、キノロン或はキノン、ヒドロキノン等と化学反応を起す結果、逆の現象が現われるためと推測され、丁度6倍に稀釈した場合には蛋白誤差とこれらの誤差が相殺し、恰も外観上は変化を示さない様に見えるものと考へられる。

## 〔II〕 アンチモン電極による測定

従来、特殊な酸化被膜を施した直読式アンチモン電極が簡易pH計の名の下に発売され食品関係のpH測定にもかなり使用されていたが、これも酸化還元系電極であるため、キノヒドロン電極と同様な誤差を伴うことは勿論で、その他、アンチモン桿それ自体の性質からしてさして再現性に富むものではない等の理由から、食品のpH測定に使用される場合どの程度信頼性のあるものか疑問であつた。

この信頼性を試験するため、先づ前記同様な液汁のpHを測定し、第3図(a)の如き忽し

液汁に種々なる割合に食塩水を加え溶存する蛋白濃度を減少せしめた処、夫々(b)、(c)及び(d)の如くその変化が緩慢となつた。そして液汁中に多量のキノヒドロン粉末を加え、その粉末中に白金電極を埋没して測定すれば夫々(a')、(b')の如く同一溶液でも変化の度合が少なくなり(b')では殆んど変化を認めなかつた。

以上の実験から吉村<sup>6)</sup>が述べていると同様にその経時変化の最大原因は、液汁中に溶存する蛋白質に基づくもので、キノンと蛋白質の反応の結果溶液中の〔キノン〕／〔ヒドロキノン〕の比が減少し、その電位差が次第に下降(pHは上昇)するものと推定される。

而してキノヒドロンを多量に加えれば変化の度合が少ないことから、今後の実験はすべて、この様にして実施した。

次に前と同様な液汁を蒸留水にて種々な割合に稀釈して測定し、第2図の結果を得た。即ち6倍に稀釈(c)すれば殆んど変化なく、これを境界として、それ以下の場合(a')及び(b)

い経時変化を認めた。そして前記同様この液汁を蒸留水にて種々な割合に稀釈して測定し夫々 (b), (c) 及び (d) を得た。即ちこの場合は14倍程度の稀釈により殆んど変化を認めず、これを境界として変化の方向が逆転した。

〔III〕 キンヒドロン電極とアンチモン電極の pH の比較及び原料鮮度と pH

前記の如くして製造した原料鮮度の異なる罐詰液汁の pH を夫々キンヒドロン電極、アンチモン電極を用いて測定し、第4図の結果を得た。即ち一般に電位差の平衡に達するに要する時間はキンヒドロン電極では30秒、アンチモン電極では、3~5分であることより夫々その値を互に比較すると、0.45

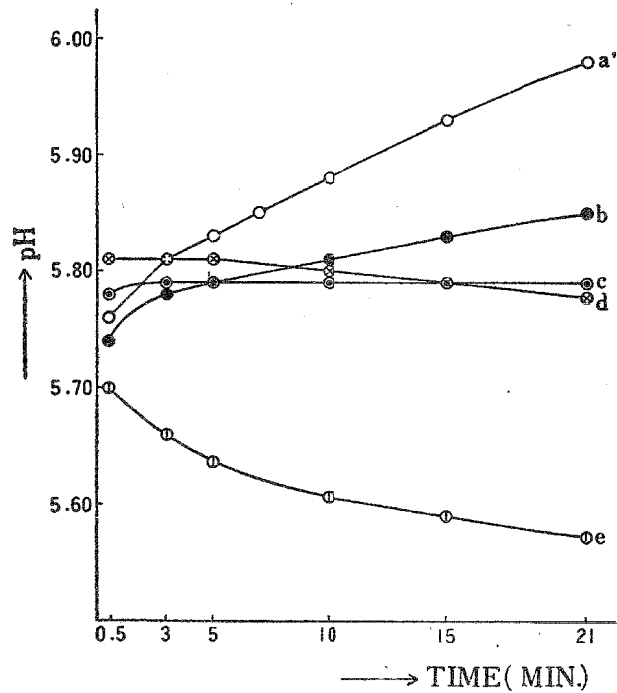


Fig. 2. Influence of the dilution with distilled water on pH changes as determined by quinhydrone electrode.

a') See Fig. 1.

- b) Canned tuna liquids water ratio 1 : 1.
- c) Canned tuna liquids water ratio 1 : 5.
- d) Canned tuna liquids water ratio 1 : 9.
- e) Canned tuna liquids water ratio 1 : 49.

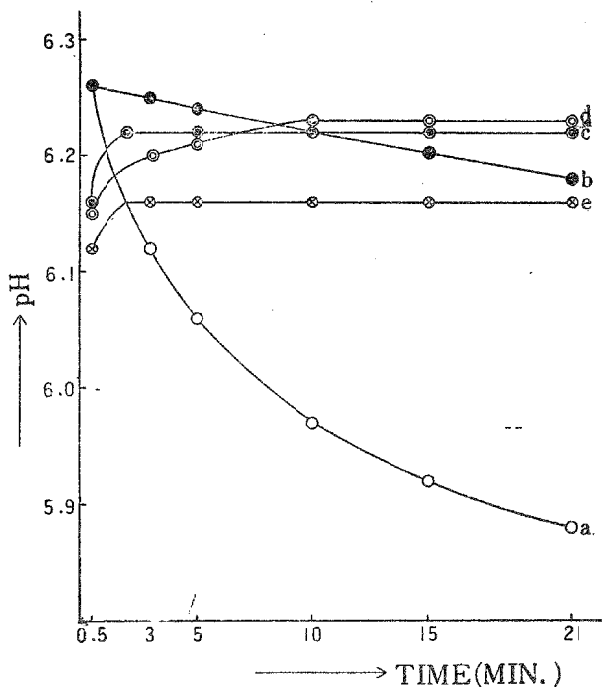


Fig. 3. Influence of the dilution with distilled water on pH changes as determined by antimony electrode.

- a) Canned tuna liquids.
- b) Canned tuna liquids water ratio 1 : 5.
- c) Canned tuna liquids water ratio 1 : 13.
- d) Canned tuna liquids water ratio 1 : 14.
- e) Canned tuna liquids water ratio 1 : 49.

pH 程度の差があることが判明した。そしてその経時変化の割合は、21分後に於いて、キンヒドロン電極では夫々 1.72, 0.48, 1.20 pH と非常に大であるのに対し、アンチモン電極では夫々 0.37, 0.07, 0.07 と比較的小であつた。これは殆んどアンチモン電極棒自体の性質に基づく経時変化の範囲内に止まつており、無視し得ることから、その pH 精度は別問題として、品質との間に何等かの相関が見出せれば、キンヒドロン電極を使用するよりも寧ろより容易に品質判定の手段として使用出来るものと推定されるが、この実験からは両電極共に特別な関係は認め得なかつた。

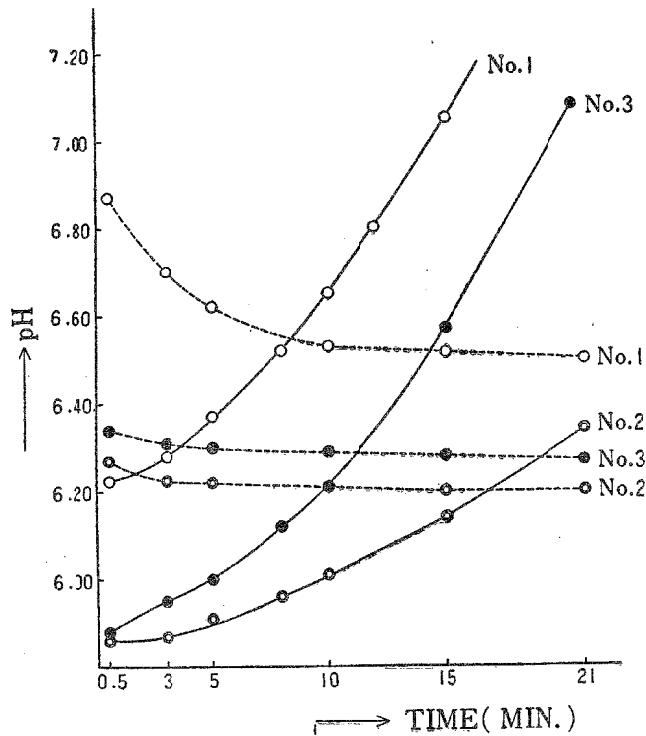


Fig. 4. Comparison of pH values as determined by quinhydrone and antimony electrodes, and relation between freshness and pH values.  
 — Quinhydrone electrode.  
 ..... Antimony electrode.

〔IV〕 ガラス電極とキンヒドロン電極の pH の比較及び原料鮮度と pH

前記同様な原料で同時に製造した他の罐詰液汁の pH をガラス電極、キンヒドロン電極で測定し、第3表の結果を得た。

即ちキンヒドロン電極で測定する場合はキンヒドロン粉末を添加後30秒(飽和直後)の値が最も真の pH に近い値を示し、0.01~0.06 pH の範囲で一致することが判明した。

亦、蒸溜水で6倍に稀釈した液について測定し一定となつた値をとれば0.02~0.12 pH 程度の誤差で精測出来ることが判明した。

次に原料鮮度とガラス電極で測定した pH との間には特別な関係は認められなかつたが、只、青肉では明らかに高い値を示した。

亦、キンヒドロン電極で直接液汁

Table 3. Comparison of pH values as determined by quinhydrone and glass electrodes, and relation between freshness and pH values.

No.	min.	Glass electrode	Quinhydrone electrode					
			0.5	1	5	10	15	21
1		6.05	6.06	6.09	6.07	6.10	6.11	6.13
1'		5.98	—	5.88	6.00	6.02	6.03	6.03
2		6.06	6.12	6.18	6.22	6.23	6.26	6.27
2'		6.11	6.11	6.09	6.08	6.11	6.11	6.11
3		6.03	6.08	6.12	6.19	6.20	6.20	6.23
3'		6.01	—	6.13	6.13	6.13	6.13	6.13
B		6.28	—	—	—	—	—	—
B'		6.82	6.08	6.27	6.38	6.40	6.40	6.40

B: Blue meat. ' : Canned tuna liquids water ratio 1:5

の pH を測定した値との間にも何等関係を認めなかつたが6倍に稀釈した液汁では夫々6.03, 6.11, 6.13及び青肉では6.40と鮮度が悪くなるに従つて、次第に高い値を示し、この一定となつた値と原液をガラス電極で測定した値との差は夫々-0.02, 0.05, 0.10, 0.12 pH と鮮度良好なものでは負であるのに対し、鮮度が悪くなるに従つて次第に正の値が高くなつた。

以上の実験から、その液汁の pH をガラス電極で測定すると共にその 6 倍稀釈液についてキンヒドロ電極で測定すれば原料鮮度の推定が或る程度可能であると判断される。

### 総 括

ピナガマダロ水煮罐詰液汁の pH を各種電極を用いて測定し、次の結果を得た。

1. ガラス電極で原料鮮度の異なる罐詰液汁の pH を測定した結果、原料鮮度と pH の間には特別な関係は認めなかつたが青肉は明らかに高い値を示した。
2. 罐詰液汁の緩衝力は比較的弱く、6 倍程度の稀釈でかなりの pH の変動を示した。
3. キンヒドロ電極及びアンチモン電極の経時変化の原因は主として蛋白質と推定され、稀釈すれば次第に他の誤差が現われ、夫々 6 倍、14 倍程度の稀釈で、これらの誤差が相殺して外観上は変化を示さず、安定した pH を与える。
4. キンヒドロ電極では 6 倍稀釈液で測定し、その一定した値をとれば 0.1 pH 程度の誤差で精測することができ、この値から原料鮮度が推定出来る。
5. アンチモン電極では最初から 0.4~0.6 pH 程度の誤差があるものと推測され、この値と原料鮮度との間には、この実験からは特別な関係は認めなかつた。

以上少数例の実験結果のみで断定し兼ねるが尙今後実験を続ける所存である。

終りに試料罐詰を贈与下さつた日本罐詰検査協会清水検査所の方々及び実験上有益な御指導、御助言を賜つた九州大学農学部農芸化学科古谷貞治先生に深甚なる謝意を表す。

### 文 献

- 1) 河端・藤巻・天野・富谷：1952. 魚肉の pH に関する研究. 日水誌, 18 (3).
- 2) 山中金次郎：1953. 土壌 pH の測定に関する研究. 農業技術研究所報告 B, 第 2 号.
- 3) 江良 至徳：1937. 鮪漁業と鮪類罐詰業. 水産社, 東京.
- 4) 鯉坂・山口・水野・照林・竹内：1951. 鮪油漬罐詰の品位と魚肉 pH との関係についての一実験. 罐詰時報, 29 (4).
- 5) 鮫島実三郎：1949. 物理化学実験法. 裳華房, 東京.
- 6) 吉村 寿人：1948. pH の理論と測定法. 丸善, 東京.
- 7) 厚生 省編：1951. 衛生検査指針 III. 協同医書出版, 東京.