

## 水産食品の一鮮度測定法

富安, 行雄  
九州大学農学部水産学教室

豊水, 正道  
九州大学農学部水産学教室

高橋, 喜久雄  
九州大学農学部水産学教室

<https://doi.org/10.15017/21184>

---

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 12 (4), pp.391-398, 1952-09. 九州大学農学部  
バージョン :  
権利関係 :

# 水産食品の一鮮度測定法\*

富安 行雄・豊水 正道・高橋喜久雄

A method of freshness determination of aquatic food products

Yukio Tomiyasu, Masamichi Toyomizu and Kikuo Takahashi

著者等は腐敗魚の脱臭法を研究中腐敗魚の蒸気蒸溜液を硫酸 $\alpha$ 性に於て過マンガン酸加里で処理することにより脱臭され、然もこの場合に於ける過マンガン酸加里の必要量は腐敗の進行程度と密接な関係を有することを知つたのでこの方法によつて魚介類の鮮度を測定しようと考えた。

過マンガン酸加里消費量による鮮度測定法に就いては R. Strohecker 等<sup>1)</sup>(1937) が 10 g の魚肉を蒸気蒸溜してその溜液の中性に於ける過マンガン酸加里消費量を pH 6.17 から 6.60 の魚肉について測定し 100 g 当り 0.1N 過マンガン酸加里溶液を 9.6 cc~99.6 cc を要すると述べている。又 L. Farber<sup>2)</sup>(1949) は魚肉の圧搾汁を室温で通気して揮発性還元性物質の過マンガン酸加里消費量を苛性加里アルカリ性に於て測定し鮮魚及び罐詰魚類の腐敗判定に用いた。

著者等は試料を蒸気蒸溜して溜液を 0.1N 過マンガン酸加里溶液に受け、之を硫酸 $\alpha$ 性となし加熱して充分反応せしめた後当初の過マンガン酸加里溶液と等量の 0.1N 蓚酸溶液を加え過剰の蓚酸を 0.1N 過マンガン酸加里溶液で逆滴定して過マンガン酸加里消費量を測定した。この方法に於て過マンガン酸加里及び硫酸の濃度と加熱時間との関係並びに試料の蒸溜時間等に就て吟味した後各種の魚介類、蒲鉾等について鮮度の低下に伴う過マンガン酸加里消費量の増加を測定した結果之等の一鮮度測定法として利用し得ることを知つたのでその大要を報告する。

## 実 験 の 部

### I. 過マンガン酸加里消費量測定法の吟味

#### 1) 過マンガン酸加里及び硫酸の濃度と加熱時間との関係

水の過マンガン酸加里消費量の測定には上水では酸性に於て酸化する Kubel 法が用いられ、塩化物の多い海水・下水等ではアルカリ性に於て酸化する Schulze 法が用いられている。酸性反応に於ては 50 cc の試水に対し 10 cc の 0.1N 過マンガン酸加里溶液及び 10 cc の硫酸溶液 (1 : 3) を加えて直火で加熱し沸騰し始めた後湯煎上に 15 分間 100° に保つた後逆滴定して測定している<sup>3)</sup>。

著者等はこの方法に於て腐敗魚肉の蒸気蒸溜液を用いて添加する過マンガン酸加里及び硫酸の量と直火で加熱沸騰後湯煎上で加温するのに要する時間との関係を検討した。

試料としては 100 g のマイワシ (揮発性塩基窒素 38 mg) を蒸気蒸溜して 2.5 l の溜液をとりその 100 cc 宛に対して第 1 表の如く 0.1N 過マンガン酸加里溶液及び硫酸溶液

\* 九州大学農学部附属水産実験所業績第 6 号。

(1:1)を加えて之に数個の予め灼熱せる陶土片を入れアスベスト金網上で加熱し沸騰後直ちに煮沸湯煎上に移し一定時間加温後添加した過マンガン酸加里溶液と等量の 0.1N 稀酸を加えた後過マンガン酸加里溶液で逆滴定しその滴定値よりブランクの値を控除して過マンガン酸加里消費量\*とした。

第 1 表: 過マンガン酸加里及び硫酸の添加量と加温時間との関係。

O.1N KMnO <sub>4</sub> (cc)	15			10			10			10			5		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1 (cc)	10			10			20			5			10		
加温時間(分)	滴 定 値			滴 定 値			滴 定 値			滴 定 値			滴 定 値		
	ブランク	消費量	消費量	ブランク	消費量	消費量	ブランク	消費量	消費量	ブランク	消費量	消費量	ブランク	消費量	消費量
	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)
0	0.94	0.28	0.66	0.72	0.16	0.56	1.09	0.51	0.58	0.53	0.11	0.42	0.60	0.08	0.52
5	1.20	0.39	0.81	1.00	0.28	0.72	2.02	1.07	0.95	0.75	0.17	0.58	—	—	—
10	1.45	0.52	0.93	1.29	0.35	0.94	2.36	1.40	0.96	0.88	0.19	0.69	1.06	0.23	0.83
15	1.61	0.67	0.94	1.42	0.49	0.93				0.91	0.20	0.71	—	—	—
20										1.16	0.22	0.94	1.24	0.30	0.94
30													1.29	0.33	0.96

マイワシ(揮発性塩基窒素 38 mg) 100 g より 2.5 ml の溜液をとり 100 cc 使用。

第 1 表に示した如く過マンガン酸加里溶液 15 cc・硫酸溶液 10 cc 及び過マンガン酸加里溶液 10 cc・硫酸溶液 10 cc では 10 分間の加温で、過マンガン酸加里溶液 5 cc・硫酸溶液 10 cc 及び過マンガン酸加里溶液 10 cc・硫酸溶液 5 cc では 20 分間の加温で、過マンガン酸加里溶液 10 cc・硫酸溶液 20 cc では 5 分間の加温でそれぞれ略々相等しい一定の過マンガン酸加里消費量を示しそれ以上長く加温しても値は増加しなかつた。

次にグチ(揮発性塩基窒素 30 mg)、トビウオ(揮発性塩基窒素 26 mg) 及びコノシロ(揮発性塩基窒素 36 mg) を用いて是等の磨砕した 2 g 宛の魚肉を蒸気蒸溜して得た溜液 100 cc に就て上記の条件に於て過マンガン酸加里消費量を測定した。その結果は第 2 表に示した如く上記の実験条件に於ては略々一定の値を示し満足する結果を得た。

第 2 表: 各種条件に於ける過マンガン酸加里消費量。

O.1N KMnO <sub>4</sub> (cc)	15			10			10			10			5		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1 (cc)	10			10			20			5			10		
加温時間(分)	10			10			5			20			20		
試 料	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)	(cc)
グチ (揮発性塩基窒素 30 mg)	0.62			0.65			0.62			0.64			0.63		
トビウオ (揮発性塩基窒素 26 mg)	0.48			0.47			0.49			0.49			0.51		
コノシロ (揮発性塩基窒素 36 mg)	0.67			0.69			0.69			0.70			0.71		

試 料 2 g.

\* 試料 100 g に換算した値を以て過マンガン酸加里消費量とするのが妥当であるが“定量法の吟味”の項に於ては供試料に対する値その儘を記載した。

実際の測定に当つては試薬の添加量の少いこと、加温時間の短いこと並びにブランクの値の小さいことが望ましい。是等の点を考慮して考えると過マンガン酸加里溶液 10 cc・硫酸溶液 10 cc に於ては 10 分間の加温でブランクの値が 0.35 cc であり之が最良の条件と考えられる。

・第 1 表に示した如くブランクの値は過マンガン酸加里及び硫酸の濃度に影響されるので、過マンガン酸加里溶液 10 cc・硫酸溶液 10 cc を加えて 10 分間加温して測定するに当り還元性物質の量が等しくても液量が異れば滴定値に差異の生ずることは当然想像し得るので腐敗したグチ、サバ及びイサキを蒸溜して得た溜液 80 cc に再蒸溜水を

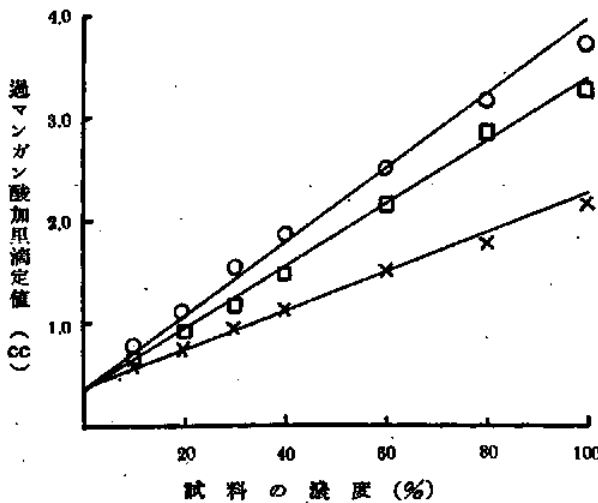
第 3 表：液量の差異による過マンガン酸加里滴定値の変化。

試料 液量(cc)	グチ (cc)	サバ (cc)	イサキ (cc)
80	1.27	1.15	1.15
90	1.22	1.07	1.07
95	1.19	0.99	1.02
100	1.16	0.94	1.00
105	1.14	0.90	0.96
110	1.08	0.86	0.92
120	1.05	0.84	0.88

を加え第 3 表に示す如く稀釈して液量の差異が過マンガン酸加里滴定値に及ぼす影響を試験した。即ち液量 100 cc に於ては  $\pm 5$  cc の変異に対し滴定値は平均  $\pm 0.03$  cc の差異を生ずる故測定に当つては溜液量を正確に一定量とる必要がある。

2) 蒸溜液の還元性物質含量と過マンガン酸加里消費量との関係

上記の条件で過マンガン酸加里消費量を測定するに当り還元性物質量の多少に拘らず正確な値が得られるか否かを明かにするため稀釈試験を行つた。試料としてはメバル(揮発性塩基窒素 150 mg)、グチ(揮発性塩基窒素 130 mg)及びマイワシ(揮発性塩基窒素 143 mg)をそれぞれ蒸気蒸溜して得た溜液を再蒸溜水を以て稀釈して第 1 図に示した如く種々の濃度の還元性物質の溶液を作り過マンガン酸加里消費量を測定したところ稀釋度と



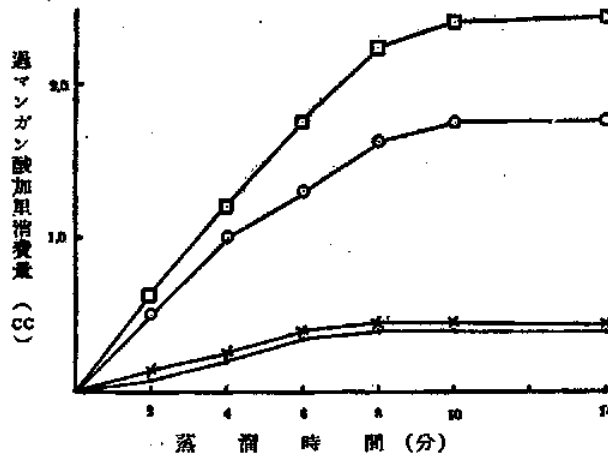
第 1 図. 還元性物質の含量と過マンガン酸加里消費量との関係.

(○ グチ □ マイワシ × メバル)

0.1N 過マンガン酸加里溶液の滴定値との間には略々直線的な関係が認められこの実験範囲内では正確な値が得られることを知つた。

### 3) 試料魚内の蒸溜時間と過マンガン酸加里消費量との関係

2g の魚肉を蒸気蒸溜して過マンガン酸加里消費量を測定するに当り蒸溜時間が問題となる。仍て腐敗初期のサバ(揮発性塩基窒素 27mg), グチ(揮発性塩基窒素 29mg)及び完全に腐敗したイサキ(揮発性塩基窒素 86mg), マイワシ(揮発性塩基窒素 175mg)を用いて蒸溜時間と過マンガン酸加里消費量との関係を試験した。その結果は第2図に示す如くである。即ち腐敗初期のサバ, グチでは8分間の蒸溜で還元性物質は完全に溜出せしめ得たが完全に腐敗したイサキ, マイワシでは10分間の蒸溜で殆ど大部分の還元性物質が溜出されたが14分間迄はなお溜出が認められた。実際の測定に於ては腐敗初期の過マンガン酸加里消費量が問題となるので10分間の蒸溜で充分と思われるが第3表に示した如くブランクの値を0.35ccとする時は溜液量を正確に100ccとする必要があるので溜液が100ccとなる迄蒸溜するのが適当と考えられる。著者等の使用した装置では100ccの溜液を得るのに約12分間を要した。



第2図. 魚肉の蒸溜時間と過マンガン酸加里消費量。

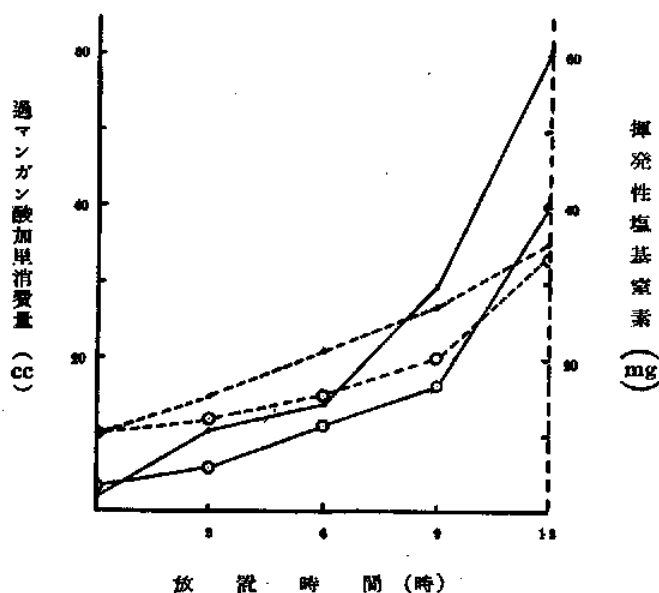
試料 2g □ マイワシ (揮発性塩基窒素 175mg)  
 ○ イサキ (揮発性塩基窒素 86mg)  
 × グチ (揮発性塩基窒素 29mg)  
 ● サバ (揮発性塩基窒素 27mg)

## II. 魚介類の鮮度と過マンガン酸加里消費量との関係

測定方法: 磨砕した2gの魚肉を100ccの溜液を得る迄(10分間以上)蒸気蒸溜して溜液を10ccの0.1N過マンガン酸加里溶液で受ける。之に10ccの硫酸溶液(1:1)と数個の予め灼熱した陶土片を加えてアスベスト金網上で加熱し沸騰し始めたら直ちに沸騰湯煎上に10分間保つ。次に之に10ccの0.1N硫酸溶液を加え振盪して生じた沈澱を溶解した後0.1N過マンガン酸加里溶液でマイクロビュレットを用いて逆滴定し滴定値より

ブランクの値を差引いたものを試料 100g に換算して過マンガン酸加里消費量とする。

測定結果：実験試料はトビウオ、サベ、イカ、コノシロ、アサリ及び揮発性塩基窒素の測定によつては鮮度を判定し得ない鮫及び竹輪・蒲鉾<sup>0</sup>であつて魚類は骨及び皮を除去したものを、アサリは刺身としたものを、竹輪及び蒲鉾はその儘をそれぞれ磨砕した後 20°又は 30°に保ち一定時間毎に過マンガン酸加里消費量及び揮発性塩基窒素を測定した。その結果は第3～5図に示す如くである。



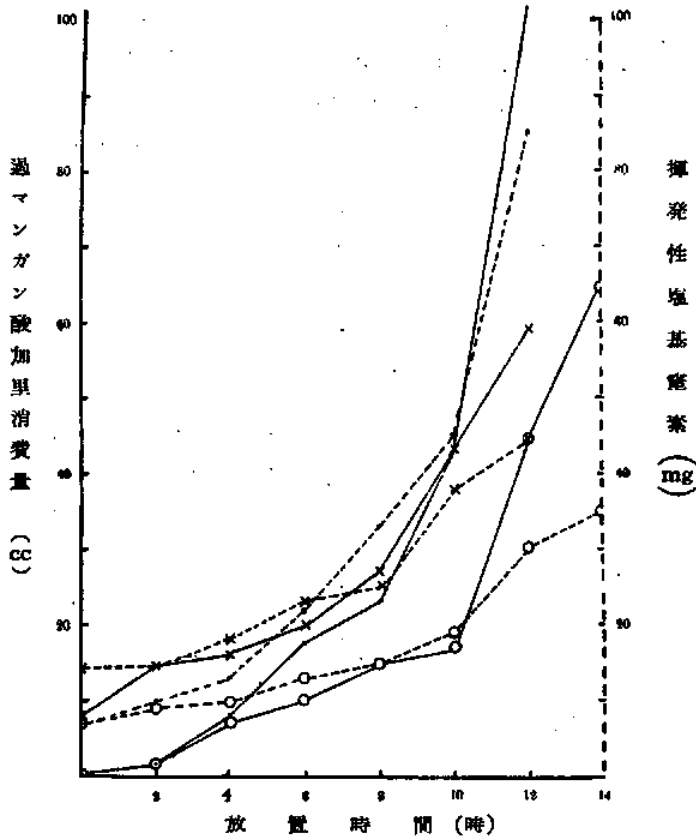
第3図. 鮮度低下に伴う過マンガン酸加里消費量の増加 (20°C).

(● トビウオ ○ サベ)

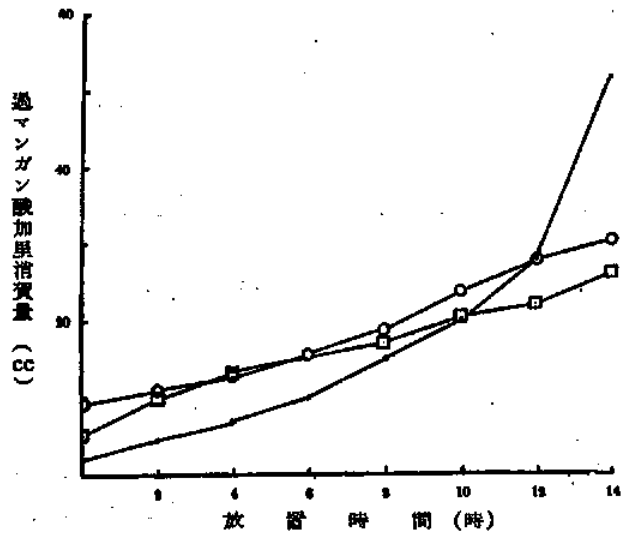
(— 過マンガン酸加里消費量 …… 揮発性塩基窒素)

20°に於て放置した場合も 30°に於ける場合と同様に初期に於ける過マンガン酸加里消費量は揮発性塩基窒素と略々平行して増加するが、ある時期に至るとその増加は揮発性塩基窒素の増加よりも遙かに大きくなりイカを除いた他の試料では腐敗の初期前後に於て両曲線は交叉しており過マンガン酸加里消費量の増加曲線は揮発性塩基窒素の増加曲線より遙かに急激な変化を示している。腐敗初期に於ける過マンガン酸加里消費量は揮発性塩基窒素に於ける場合と同様に魚種により異り一定値を示さなかつたが 20 cc~30 cc の範囲内にあつた。

カスザメは第3, 4図に示した他の魚類と同一傾向の過マンガン酸加里消費量増加曲線を示し 20 cc が腐敗初期であつたが、蒲鉾及び竹輪の増加曲線は魚類に比して緩慢であり、これ等の腐敗初期はそれぞれ 19.0 cc, 17.5 ccであつた。



第 4 図. 鮮度低下に伴う過マンガン酸加里消費量の増加 (30°C).  
(● イカ ○ コノシロ × アサリ)



第 5 図. 鮮度低下に伴う過マンガン酸加里消費量の増加 (30°C).  
(● カスザメ ○ 蒲鉾 □ 竹輪)

## 総 括

1. 揮発性還元性物質の過マンガン酸加里消費量による魚介類の鮮度測定方法を吟味し、魚介類・蒲鉾等の鮮度低下に伴う過マンガン酸加里消費量の増加と揮発性塩基窒素の増加とを比較検討した。

2. 過マンガン酸加里、硫酸の濃度及び還元性物質の酸化に要する加熱時間は 100 cc の魚肉の蒸気蒸溜液を 10 cc の 0.1 N 過マンガン酸加里溶液で受けた後 10 cc の硫酸溶液 (1:1) を加え直火煮沸後沸騰湯煎上に 10 分間保てば充分である。

3. 蒸溜に要する時間は試料 2 g を蒸気蒸溜して正確に 100 cc の溜液を得る迄の時間 (約 12 分間) でよい。

4. 鮮度低下に伴う魚介類の過マンガン酸加里消費量の増加曲線は揮発性塩基窒素の増加曲線より遙かに鋭い変化を示している。腐敗初期の値は魚種により一定していないが 20 cc~30 cc の範囲内にある。

5. 揮発性塩基窒素を測定する方法によつては鮮度を判定し得ない較も本法によれば鮮度を判定し得る。蒲鉾・竹輪に於ては過マンガン酸加里消費量の増加は魚介類に比して緩慢である。

## 文 献

- 1) R. Strohecker, R. Vaubel und H. Kirchberg: Z. anal. Chem., **110**, 1 (1937).
- 2) L. Farber: Food, **18**, 24 (1949).
- 3) 三宅泰雄, 松居秀夫: 水の化学分析法, 137 (1943).
- 4) 清水亘, 本橋邦郎: 水産製造会誌, **3**, 217 (1935).

(九州大学農学部水産化学教室, 九州大学農学部附属水産実験所)

## R é s u m é

A method of freshness determination based on  $\text{KMnO}_4$ -consumption of the steam distillate has been proposed. The procedure is as follows:

Steam-distil 2 g of a minced sample until 100 cc of distillate is obtained, catching it with 10 cc of 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  solution, then acidify with 10 cc of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (1:1). Heat the solution on an asbestos-covered plate by a direct flame until it boils, after putting in it a number of fragments of kaolin plate, then place it at once on a boiling water bath for exactly 10 minutes. Introduce 10 cc of 0.1 N oxalic acid solution to this. Shake well in order to dissolve the produced precipitate. Then titrate back with 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  solution. Subtract the blank value from the amount of  $\text{KMnO}_4$  consumed and calculate the subtracted value for 100 g of the sample.



By the method mentioned above, the increasing amounts of consumed  $\text{KMnO}_4$  of several kinds of fishes, shell-fish and "Kamaboko" have been measured. The increasing curve of the amounts of  $\text{KMnO}_4$ -consumption was sharper than that of volatile basic nitrogen which is usually measured as an index of spoilage. The amount of  $\text{KMnO}_4$ -consumption at an early stage of spoilage was different according to the kinds of fishes, at 20~30 cc. Satisfactory result was obtained with shark fish, the freshness of which can not be determined by measuring volatile basic nitrogen, though its increasing curve was not so sharp as those of other fishes.