HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北寄貝肉の化學的研究：第2報 北寄貝水煮罐詰の黒變に就いて
Author(s)	元廣, 輝重
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 2(3), 231-238
Issue Date	1951-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22719
Type	bulletin (article)
File Information	2(3)_P231-238.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北寄貝肉の化學的研究

第 2 報　北寄貝水煮罐詰の黒變に就いて

元　廣　輝　重（水產食品製造學教室）

CHEMICAL STUDIES ON THE HOKKIGAI-MEAT (*Mactra sachalinensis SCHRENGK*)

II. ON THE BLACKENED MEAT OF CANNED HOKKI-GAI

Terushige MOTOHIRO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

The author has studied on the blackened meat of the canned boiled Hokki-gai (*Mactra sachalinensis*), which was commercially processed. The mineral matters which are an important factor in the mechanism of black meat production, were separated by means of paper-strip chromatography.

The results obtained were as follows:

(1) In the black meat of the solid portion of the content, iron and copper were significantly recognized. A little lead also appeared. But no tin was seen at all.

(2) In the blackening liquid, iron and copper were significantly recognized, as much as lead. Trace of tin was recognized.

(3) In both the normal meat and liquid of the content, iron and copper were recognized. But lead and tin did not appear.

(4) In raw fresh shell-fish meat, both iron and copper were recognized too. But the amounts of these materials were considerablly less than in the canned products.

(5) Those mineral matters were considered to have found their way into canned products when raw meat was boiled in gun metal kettles, supposing from the results of a manufacturing test for rice boiler, in laboratory.

It is thought that the blackened meat was produced by binding of those mineral matter and hydrogen sulphide which were separated from the meat by boiling.

(6) The way to prevent such blackening of meat is to make use of a vessel for boiling which was prepared by painting its walls e.g., with C enamel, and to make no use of any gun-metal kettle.

カニ、アサリ等の軟體動物とか甲殼類等の肉を罐詰として製造する際、屢々肉質及び罐壁に黒變を生ずる現象は、既に多くの研究者により報告され、且つその原因についても研究されている。[1] [2] [3] [4] 而してその主な生成機構は罐内容物がアルカリ性に於て、肉蛋白質を加熱する際生ずる硫化水素若くは硫化アンモンが肉質中の鐵或は罐より溶出する鐵と反應して硫化鐵を沈澱するものである。

本實驗に於ては、北寄貝を水煮罐詰として製造した際生じた黒變に就いて主としてペーパークロマトグラフ法により金屬の檢出を試み得られた結果を報告せんとするものである。

1. 罐詰原料及び製造工程

實驗材料として使用した罐詰の原料は昭和24年9月3日午後北海道長万部漁業會より荷受けしたものを翌9月4日午前より罐詰として製造した。此の間原料は洗滌槽に清水を滿水し、之に浸漬し放置した。又製造工程の概略を記せば次の如くである。

(Ⅰ) 調理: (1)脱殼(鐵製脱殼用庖丁を使用), (2)洗滌(洗い籠に適當量入れ輕く洗滌), (3)一番洗(ホーロー引又は亞鉛引バケツを以て剝身1個宛洗滌), (4)二番洗(一番洗と同樣), (5)三番洗, (6)潮吹口除去(庖丁を以て切斷する), (7)黒膜除去(外套膜周邊の黒膜を除去する), (8)内臓除去(指頭を以て内臓を除去する), (9)洗滌(1個宛清水により洗滌), (10)塩漬(洗籠に入れBé 5°の塩水に10分間塩漬し、終了後輕く洗滌する), (11)煮熟(Bé 5°の塩水中に3分間煮熟する。砲金製二重釜使用、塩漬終了後より煮熟迄の經過時間は大約40分であつた), (12)冷却(Bé 5°の塩水中に浸漬し、冷却する)。(Ⅱ) 肉詰: (13)肉詰(冷却後水切し肉詰する。肉詰量165gm, 水切後肉詰迄の時間は色澤、香氣等に關する故迅速に實施した), (14)液汁注加(2回煮熟せる煮汁を2～3回濾過し、之をホーロー引バケツに入れ冷却する。冷却後Bé 3°の濃度に保ち、注入液として注加する。注入量70gm.)。(Ⅲ) 脱氣, 卷締: (15)假卷締(肉詰完了後迅速に行う), (16)脱氣(180°F, 15分間), (17)本卷締, (18)殺菌(6Lbs. 80分間), (19)冷却(殺菌終了後洗滌槽中の清水に罐を浸漬し冷却する), (20)打檢(濁音罐を發見せず)。

2. 開罐狀況

以上の如く製造せられた罐詰に就き昭和24年9月5日及び昭和24年10月26日の2回に分けて開罐試驗をした結果は次頁の第1表及び第2表に示す如くである。

第1表中Aの試料は特に北寄貝肉を鐵製釜を以て煮熟したものを用い、又注加液汁は砲金製二重釜により煮熟したものである。

3. 實驗の部

(1) 試料の調製: 上記の如き罐詰を實驗試料となし、開罐後固形分及び液汁を分離し、固形分にあつては黒變部のみを採取し、夫々を電氣爐中に於て充分加熱し灰化した後、濃硝酸又は濃塩酸を約2cc加え、灰分をガスバーナー上で再び加熱し、殆ど乾固するまでになつた後、水及び6-N塩酸を加え溶解し、之を實驗に供した。同時に對照として黒變を生成せぬ北寄貝水煮罐詰の固形肉、液汁及び生鮮北寄貝肉を上記と同一方法により灰化し、實驗に供した。

(2) 實驗方法: 本實驗に於ては罐詰の黒變生成の因子として硫化水素による金屬元素の黒色沈澱を予測し、此の爲め銅、鐵、錫、鉛等が考えられ、之等を檢出する爲めPaper-strip-chromatography[5]に依つた。展開劑としては蒸溜水、アセトン－塩酸系、ブタノール－醋酸系、ブタノール－塩酸系溶媒を使用し、顯色試藥として硫化水素、若くは鐵及び銅は1％ $K_4Fe(CN)_6$ 溶液、鉛は3％KI及び1％ $KCrO_4$ 溶液を用いた。又同時に濾紙上に於て點滴反應を試みた。

Table 1. Result of the opening test of canned boiled Hokki-gai meat (Immediately after production)

Series	Total weight (gm)	Vacuum (Inch)	Weight of can (gm)	Weight of liquid (gm)	Weight of solid (gm)	Lot of solid	pH	Color (Solid)	Color (Liquid)	Odour	Refraction
A	284	10.5	63	94	127	3	6.2	No blackening on surface	Bluish blackening	Little of smell of shell-fish	9.5
B	284	10.3	61	98	125	3	6.4	Blackening on surface of shell-meat	Recognized bluish blackening precipitate	Little of odour of shell-fish	9
C	257	19	63	63	131	4	6.6	Blackening on surface of shell-meat	Recognized bluish blackening precipitate	Little of odour of shell-fish	7.5

Note: (1) There were no change in canned meat.
(2) It was bluish black in liquid. Recognized durk precipitate. This precipitate was produced on surface of canned meat. There was litte odour of shell-fish except of non putrescent oduor.

Table 2. Result of the opening test of canned boiled Hokki-gai meat.

NO. of sample	Total weight (gm)	Weight of solid (gm)	Amount of liquid (gm)	Vacuum (Inch)	Change of can wall	Surface of solid	Hardness of solid	Color of liquid	Taste of liquid	Remarks
1	215	75	75	16	Blackening at part of sealed frange.	No change	Normal	Blackening	Normal	pH 6.4
2	170	50	55	0	Blackening at part of frange and cover.	No change	Tender, a little of decompose.	Blackening	A bit of acid	pH 5.8
3	145	40	40	16	No change	Durk blackening	Normal	Blackening	Normal, salt	pH 6.5
4	140	40	35	16	No change	Durk blackening	Normal	Blackening	Acid	pH 6.5
5	165	45	55	0	Blackening at part of sealed frange.	Durk blackening	Normal	Blackening	Acid	pH 6.5
6	205	80	55	8	Blackening 2 parts of cover, a part on frange	No change	Hard	Blackening	Acid	Used parchment paper. pH 6.4
7	165	55	40	0	Blackening several parts of cover, half of frange.	No change	Tender	Blackening	Acid	Used parchment paper. pH 5.8
8	160	55	35	25	Blackening at several parts of cover, and frange.	Durk blackening	Normal	Little blackening	Normal	Used parchment paper. pH 6.5
9	155	60	25	18	No change	Durk blackening	Tender	No change	Bitter	Used parchment paper. pH 6.5
10	160	50	40	16	Blackening at a part of cover, and several parts of body.	Durk blackening	Hard at several parts.	Little blackening	Acid	Used parchment paper. pH 6.5

(3) 實驗結果: 以上の方法に依り得られた結果は第3表, 第4表, 及び第1圖に示す如くである。

此の結果より明かな如く黑變部には鐵及び銅の反應が顯著であり、鉛も若干存在するのが認められたが錫は認められなかつた。而して黑變罐詰の液汁中には同じく鐵及び銅の反應は顯著であり、鉛もその存在することが認められた。又錫も液汁中に微量存在する如く見受けられた。對照とした良好罐詰の固形分中には鐵、銅の存在は認められたが鉛及び錫の存在は確認出來なかつた。此の液汁中に於ては固形分と同一の結果が得られた。生鮮肉中には銅及び微量の鐵が檢出されたが、鉛及び錫は認められなかつた。

Table 3. Result of spot reaction

Sample	Fe	Cu	Sn	Pb
Blackened meat of solid portion	+ $K_4Fe(CN)_6$	+ $K_4Fe(CN)_6$	− H_2S	+ KI + $KCrO_4$
Blackening liquid	+ $K_4Fe(CN)_6$	+ $K_4Fe(CN)_6$	− H_2S	+ KI
Normal canned meat	+ $K_4Fe(CN)_6$	± $K_4Fe(CN)_6$	− H_2S	+ KI
Normal liquid	+ $K_4Fe(CN)_6$	± $K_4Fe(CN)_6$	− H_2S	+ KI

4. 考　　察

以上の事實を考察するに先づ軟體動物の生體中に存する無機成分に就いて既に多くの研究者により報告されている如く、[6][7][8] 鐵及び銅の存在が證明されている。北寄貝鮮肉中に於ても鐵及び銅の存在が認められ從つて罐詰とした場合、その內容物中固形分に鐵、銅の存在が認められるのは當然と思われる。更に罐詰に於ては罐自體より液

Table 4. Recognized mineral matters by means of paper-stip-chromatography.

Sample	Solvent							
	Butanol-HCl				Aceton-HCl			
	Fe(Rf)	Cu(Rf)	Sn(Rf)	Pb(Rf)	Fe(Rf)	Cu(Rf)	Sn(Rf)	Pb(Rf)
Blackened meat of solid portion	+ (0.55)	+ (0.25)	−	+ (0.15)	+ (0.80)	+ (0.70)	−	+ (0.30)
Blackening liquid	+ (0.50)	+ (0.25)	± (0.85)	+ (0.20)	+ (0.85)	+ (0.73)	± (0.90)	+ (0.32)
Normal canned meat	+ (0.55)	+ (0.25)	−	−	+ (0.82)	+ (0.70)	−	−
Normal liquid	+ (0.55)	+ (0.30)	−	−	+ (0.80)	+ (0.88)	−	−
Fresh raw shell-fish meat	+ (0.60)	+ (0.30)	−	−	+ (0.82)	+ (0.70)	−	−

Aceton-HCl: The solvent which were added to 10% of volume with conc. hydrochloric acid into aceton.

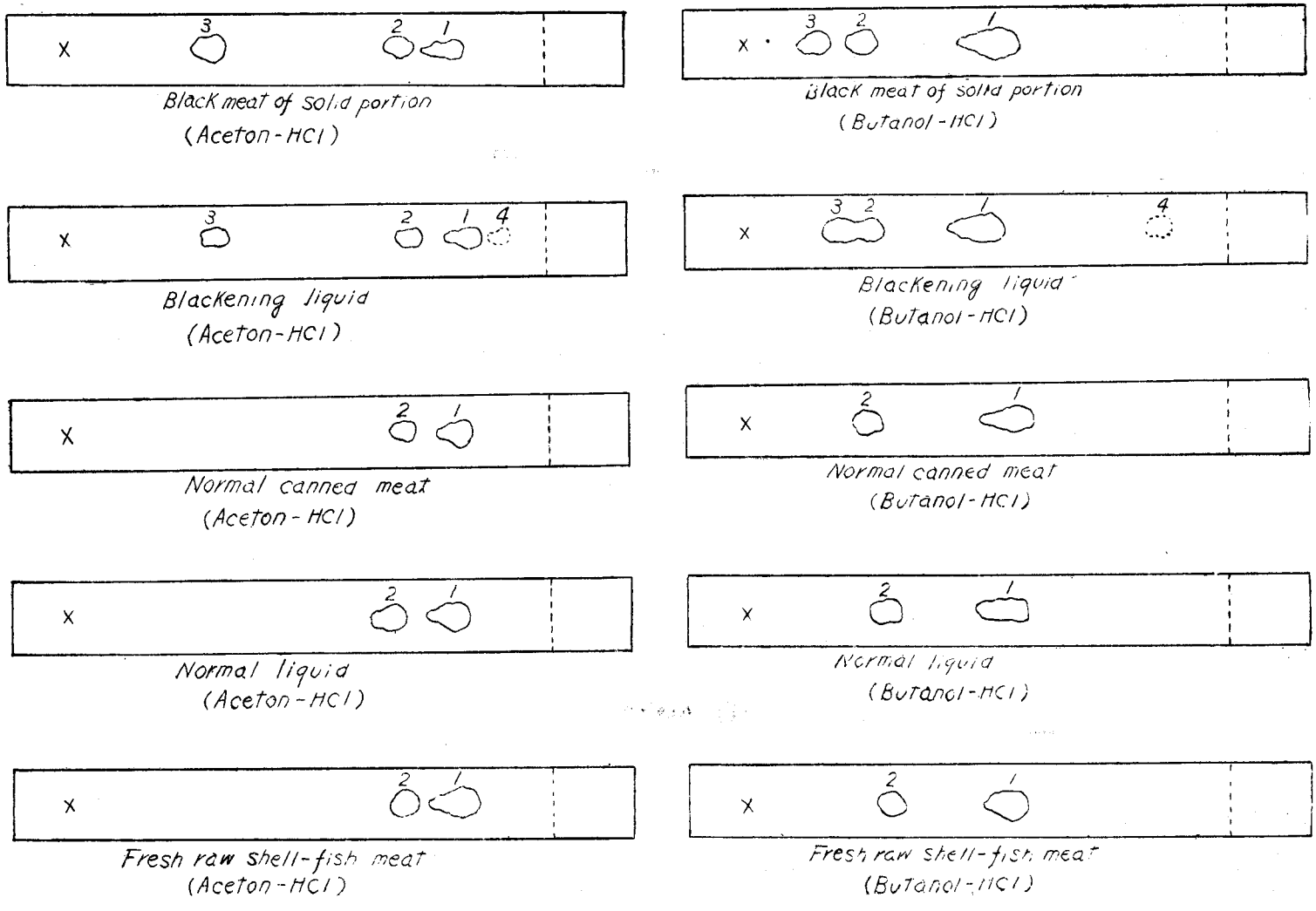
Butanol-acetic acid: Graciall acetic acid were added with 20% of volume into butanol. After addition of 70% of volume of water into the solution, only the part of butanol was used.

Butanol-HCl: The solvent which were added to about 50% of volume with 6N-hydrochloric acid into butanol.

Note:

1. For the use of butanol-HCl solvent, it was deff:cult to separate of iron and copper (temp. 23°C ascended at 20hrs).
2. The spot of iron was tailing.

Fig 1. Paper chromatograms of separated mineral matter. 1. Iron. 2. Copper. 3. Lead. 4. Tin.



汁中に溶出すると考えられる金屬として、錫、鉛、鐵が存するが黑變を生成せぬ罐詰の液汁及び固形肉中に錫及び鉛が檢出されず、又錫及び鉛より遙かに電化列の小である銅が反應を起していることよりみて、本實驗に使用した罐詰試料では罐自身より溶出する金屬はchromatographyにより檢出され得ないと云うものではなく、寧ろ罐詰より溶出する金屬は無視してもよいと思われる。勿論鐵はその電化列は上記三元素より遙かに上位に在るのであるが、罐詰內部では液汁に直接露出する部分は錫であり、從つて鐵の溶出は特殊な場合即ちpin holeの存在以外には考慮する必要はなく、事實亦開罐試驗の結果よりしても罐壁の黑變は僅少であつて罐自身より內容物中に介入する鐵は無視出來るものの如く考えられる。然るに黑變を生成した罐內容物にあつては固形肉及び液汁共に鉛の存在を認め且つ液汁にあつては錫の痕跡をも認めた事實は興味に値する。

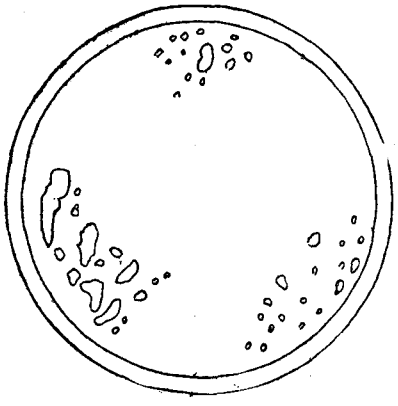
而して上記の金屬元素、殊に錫及び鉛が罐より溶出したものでなければ之は當然外部より齎されたものであると思われる。之等金屬が罐外より搬入せられる機會を考える場合、先づ製造工程中に於て之等の金屬元素を含有する器具を使用した場合、及び使用水中の金屬の存在が擧げられる。前者に於ては鐵製庖丁及び煮熟用鐵製二重釜、砲金製二重釜を使用し、後者は水道水を用いた。それ故後者によつては鉛及び錫が罐內に溶入する如きは考えられず、唯前者の場合のみが注意される。從つて煮熟に使用した鐵製二重釜、砲金製二重釜、及びホーロー引煮熟釜を用い、製造試驗を行つた結果を記せば次の第5表の如くである。

Table 5. Result of manufacturing test in laboratory-scale

Series of kettle	pH		Color of can contents
	Solid	Liquid	
Gun-metal	6.0	6.5	Bluish blackening in liquid, as much as surface of solid.
Iron	6.2	6.4	No change. a bit of durkness in liquid
Enamelled ironware	6.2	6.3	No change.

以上の結果より明らかな如く、砲金製二重釜により煮熟した場合に限り黑變を生成し、從つてその生成の一因として砲金よりの金屬の溶出も考慮出來るのである。更に一般に砲金は銅90%, 錫10%の合金であつて、之等金屬元素は容易に遊離するものではないが、工場に於て使用したものは極めて粗惡な製品であり、第2圖に示す如く內面各所に痕渣を生じて居り、鉛を以て充塡したものである。尙此の二重釜を放置すれば綠錆を生じ、從つて銅の遊離も考えられる。

Fig 2. Inner part of gun-metal kettle



それ故特に砲金製二重釜を使用し、水道水に關する試驗及び北寄貝罐詰注入液の製造試驗を行い、次の第6表及び第7表の如き結果を得た。

上記の事實より本實驗に使用した黑變罐詰中の鉛及び錫は罐詰製造時に使用した砲金製二重釜より遊離したものゝ如く解される。而して錫の痕跡が黑變液汁中のみに見受けられたのは固形分の煮熟が比較的短小であるのに對し、注加液の加熱時間が長時間に亘つた爲めであろう。又黑變を生成する機作に關しては、溶出した錫、鉛等の金屬元素と肉蛋白を加熱した際生成した硫化水素が作用し黑變を生じたものと解される。同時に又、北寄貝よりの鐵及び銅も此の場合對照とした通常の北寄貝水煮罐詰の固形部及び液汁に鐵及び銅の反應が認められるに拘らず黑變を生成せぬ點

から推して北寄貝より溶出する鐵及び銅は反應せぬものゝ如く推定される。此の點に關しては尙兩者の量的な關係を追究する必要がある。

Table 6. Result of heating of tap-water in gun-metal kettle

Temp. (°C)	pH	S.G.	Odour	Color
15°C	6.3	1.008	Non	Non
50	6.8	—	Little of metal-odour	Non
80	6.8	—	Metal-odour	Non
98	7.0	—	Much of metal-odour	Non

Table 7. Result of manufacturing test of liquid.

Series of kettle	pH	Odour	Color
Iron	6.3	Normal	White
Gun-metal	6.5	Weakening of shell-meat oduor	A little of blackening

又肉蛋白を加熱する際生成する硫化水素の發生量は加熱溫度時間、及びpHにより變化する事は既に知られているのであるが、開罐時の結果よりも明らかな如くそのpHは概して酸性側に在ることよりしても研究の對照とした黑變が從來提起された問題と幾分その性質を異にするものゝ如く思われる。肉蛋白の加熱時間が長く、又溫度が高ければ硫化水素の發生量も大となる故、製造工程中北寄貝を煮熟する場合、溫度及び時間に留意せねばならぬことも勿論必要と思われるが、之に關しても更に實驗する必要がある。

以上の如く生成する黑變の防止策としては、先づその生成因子が罐外より介入したものである故に製造工程を再檢討すべきであり、例えば調理工程中、可及的金屬元素を含有する如き器具の使用を避け、又罐詰を卷締める際硫化水素の發生を阻止する目的を以て罐內容物のpHを低下せしめる爲め、炭酸、枸櫞酸、乳酸若くは酒石酸の如き酸を用いて酸性とするのが望ましく、又罐自體より溶出する錫、鐵、鉛等による黑變の防止には廣く使用される內面塗料罐例えばcエナメル罐、ラツカー罐等の使用が良いと思われる。

5. 要　　約

北寄貝を水煮罐詰として製造した際生じた黑變に就き研究した。肉蛋白を加熱する際發生する硫化水素と反應して黑色沈澱を生ずる金屬を主として Paper-strip-chromatography により分離檢出を試み、得られた結果を要約すれば次の如くである。

(1) 罐內容物中、固形部にある黑變部では、鐵及び銅が顯著に認められた。又少量の鉛の存在も認められたが錫は檢出出來なかつた。

(2) 黑變した液汁中には鐵及び銅が顯著に認められ、鉛も亦その存在が認められた。又錫の痕跡も存在する如く見受けられた。

(3) 黑變を生成せぬ白色肉及びその液汁中に於ては、鐵及び銅の反應が認められたが、鉛及び錫は認められなかつた。

(4) 對照として使用した新鮮北寄貝肉中に於ては銅の存在が認められたが、之等は量的にみて罐詰製品とされたものより低い値を示す如く思われた。錫及び鉛の存在は何れも認められなかつた。

(5) 製造工場に於て實際使用した煮熟用釜を以て製造試驗を行つた結果より、之等の鐵、銅、鉛、錫等の金屬の一部は砲金製二重釜より遊離し、罐詰製品中に介入せるものゝ如く思われ、而して之等金屬が北寄貝肉を煮熟する際生ずる硫化水素と反應して黑變を生ずるものと推定される。

(6) 黑變肉生成の防止策としては廣く一般に用いられている內面塗料罐を施した罐、例えばcエナメル罐、ラツカー罐を使用すると共に、斯の如き砲金製二重釜の使用を可及的忌避すべきである。

本實驗の實施に際し、終始御懇篤なる指導及び本稿の校閲を賜わつた本學部谷川英一教授、秋場稔講師、並びに實驗に協力された研究室の諸氏に對し深甚なる謝意を表する。

6. 文　　献

(1) 吉岡 (1900 : 水產, 1號
(2) Buttemberg (1903): Zs. f. Unters. Nahru, Genn. 14.
(3) 奥田, 町田 (1911): 農學會報
(4) 奥田, 關根 (1912): 農學會報 121. 1.
(5) 植村, 柴田 (1950): 化學の領域 4. 8. 18.
(6) 清水: 日. 農. 化 5 (昭和5年).
(7) 大谷, 島田: 日. 水. 誌. 2 (昭和8年).
(8) J. M. Newell and E. V. McCollum (1931): U. S. Dept. of Commerce, Bureau of Fisheries (1931) 1. 5.

(水產科學研究所業績 第 90 號)