



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ボイルドチキン罐詰の黒色変化に関する研究 : I 報 鶏肉の新鮮度と加熱による硫化水素発生について
Author(s)	橋本, 吉雄; HASHIMOTO, Yoshio; 安井, 勉 他
Citation	北海道大學農學部邦文紀要, 2(4), 202-206
Issue Date	1956-11-18
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11635
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(4)_p202-206.pdf



ボイルドチキン罐詰の黒色変化に関する研究

I 報 鶏肉の新鮮度と加熱による硫化水素発生について

橋 本 吉 雄*
安 井 勉*
星 和 美**

Studies on black-discoloration of canned boiled chicken

I. H₂S formation from chicken meat by storage period and heat

By

Yoshio HASHIMOTO
Tsutomu YASUI
Kazumi HOSHI

緒 言

肉蛋白加熱による硫化水素の発生に関する研究は、過去において数多くの報告がなされている。町田・袖山¹⁾ 両氏によると動物筋肉の加熱により筋肉組織中の不溶解成分により分解され易い硫黄化合物の存在が、硫化水素発生の原因となる事が証明されている。又、奥田・山藤両氏によつても²⁾ 同様な報告が得られている。

加熱による影響の顕著な罐詰肉における硫化水素の発生に関しては、魚介類につき Holison³⁾ 並びに各水産学者⁴⁾ による研究報告が見られ、特に代表的な例として“タラバガ=罐詰”における黒色変化があげられる。その原因としては加熱殺菌による肉の硫化水素発生により、罐内面(白色)の変化を生じ罐の Fe と化合して硫化物を作る為であると考えられ、その防止として内面塗装を行つて良結果を得たのである。たまたまボイルドチキン罐詰の製造においても黒色異変を生じ不良品の罐詰を見出したので、その原因を追及した結果を茲にとりまとめて報告する。本研究は製造時に

おける原料の撰択及び処理について考察した。使用空罐よりの金属イオンと内容物との化学的機構については今後の研究にまつ所が大きい。

実験材料及び実験方法

1) 実験材料

i) 原料 24 時間絶食安静にして給水を行つた 50~60 日の白色レグホン種雄雛を使用した。

ii) 罐詰製造 北海製罐会社製のプレーン罐、内面ツナ罐、内面ラツカー罐(縦4号罐)の3種類を用いて常法により罐詰後、脱気及び殺菌はO型 Vacuum seamer、並びに横型と縦型レトルトを用いた。

2) 実験方法

i) 硫化水素の定量法 濃度未知の硫化水素水を作り炭酸ガス通気法による定量法に準じ、澱粉を指示薬として N/100 Na₂S₂O₃ 溶液で直接滴定して硫化水素含量を測定した⁵⁾。次いで同様の硫化水素水を前記と同様に実施し、発生した硫化水素は醋酸亜鉛溶液に吸収させ比色管に注ぎ Dimethyl-p-phenyldiamine sulfate 試薬、鉄明礬溶液、無水アルコールを添加後、発色の度合をブルフリッヒ光度計で検索し⁶⁾、前者の直接滴定値と後者の比色定量値から標準曲線を調整し

* 北海道大学農学部

** 兵庫農科大学

て硫化水素含量の測定に用いた。

ii) 鶏肉の新鮮度と加熱後の硫化水素の発生について 常法に従つて鶏体を刺殺後、抜毛、内臓除去、頭脚部を切断した⁷⁾。屠殺直後、24時間放置、48時間放置した鶏体をチョッパーで細碎し、乳鉢ですりつぶした均一な試料約25gを直径2cm、高さ15cmの試験管に採取し密封した。110°C 40~60分加熱後流水(14~16°C)で約30~40分放冷した後、試験管の先端をかすかに開き予め準備した醋酸亜鉛溶液25ccの入ったビーカーに倒立した後、真空ポンプで泡沫の消える迄ひき完全にガス体として発生した硫化水素を吸収させた。その後肉塊の入った試験管は真中より割り固型量としての硫化水素量を前記定量法に準じ実施して、予め得られた標準曲線と照合して硫化水素の発生量を測定した⁹⁾。

iii) 鶏肉の鮮度別による加熱温度差と硫化水素の発生について 前記と同様に得られた試料を105°C、110°C、115°C、120°Cで加熱し(加熱時間40~60分、放冷は流水で約30分)た後、発生した硫化水素を(ii)に準じて測定した。

iv) 罐詰製造における硫化水素の発生量と罐種別、鮮度別による黒色変化について 常法により屠殺解体処理を行つた試料を鮮度別、罐種別に製造して観察した。即ち屠殺直後、24時間放置、48時間放置した鶏肉をブレン罐、内面ラツカー罐、内面ツナ罐に詰め、2.5%食塩水を注ぎ内容総量420gとなる様にした。脱気は95°C 10分、殺菌は6~8ポンドで40~60分行い、その後直ちに流水で放冷を行つた。罐詰操作の終了した製品は37°C 14日間保存試験を行つた後開罐し、鶏肉(固型量)と液汁について前記同様に硫化水素の発生量を測定した。併せて罐の内容容状態と製品の観察を肉眼的に実施し、罐内面の状態は黒色斑点のないものは-、わずかに見られるものは±、黒変みとめられるものは+、著しく黒変のあるものは++の記号で表わした。猶固型量(肉)につき黒変色のないものは-、鶏体に黒斑点のわずかに見られるものは±、甚だしく黒斑点の見られるものは+で表わし、液汁については清澄なる状態は-、濁濁のわずかにみとめられるのは±、甚だしく濁濁のみとめられるものは++の記号で表示した。併せて真空度、pH値をそれぞれVacuum gauge並びに島津製pH迅速測定器で行つた。

実験結果

1) 硫化水素の定量法(標準曲線の調整)

濃度未知の硫化水素水を作り、沃度滴定法並びに比色定量法によつて得られた結果は第1表、第2表、第1図の通りであつた。

第1表 沃度滴定法と比色定量法による硫化水素量の測定

原液	N/100 Na ₂ S ₂ O ₃ 滴定値	硫化水素量 (mg/100cc)	Pulfrich光度計による読み
1	14.43cc	0.8379	0.36, 0.375*
2	14.78cc	0.1590	0.71, 0.71

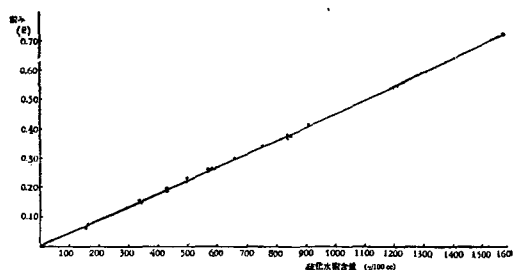
* 10倍稀釈の値

第2表 比色定量法による硫化水素量の測定

原液	稀釈の割合	硫化水素量 (r/100cc)*	Pulfrich光度計による読み
1	4/100	330	0.15, 0.15
	5/100	420	0.19, 0.20
	6/100	500	0.23, 0.225
	7/100	580	0.265, 0.27
	8/100	660	0.30, 0.30
	9/100	750	0.34, 0.34
	10/100	837	0.36, 0.375
2	11/100	910	0.41, 0.41
	1/5	318	0.16, 0.165
	1/10	159	0.075, 0.085

(註) r=1/10000 mmg

但し稀釈の割合は第1表の原液の稀釈の割合を示し、測定に使用したFilterはS. 66, Cellの厚さ2cmである。

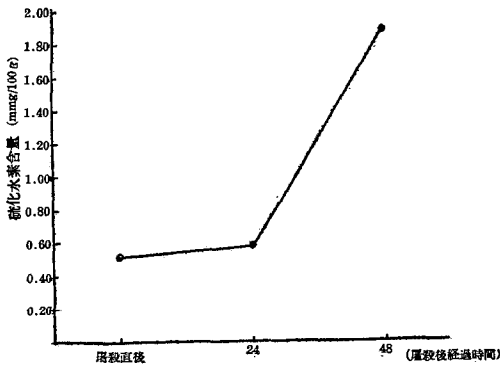


第1図

第3表 鮮度別による加熱後の硫化水素含量

新鮮度		固型量			ガス体として吸着した量		
屠殺後経過時間	試料	読み	mmg/100g	平均	読み	mmg/100g	平均
直後	1	0.62	0.5360	0.5220	—	—	—
	2	0.58	0.5080		—	—	
24	1	0.68	0.5920	0.5860	—	—	—
	2	0.66	0.5800		—	—	
48	1	0.52(×4)*	1.8290	1.8750	0.11	0.0470	0.0385
	2	0.22(×10)*	1.9200		0.07	0.0300	

(註) * 原液の稀釈度合を示す。

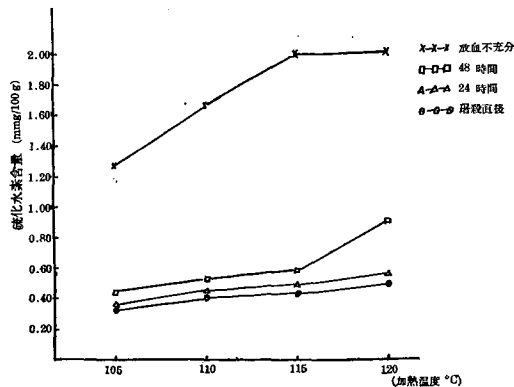


第2図

2) 鶏肉の新鮮度と加熱後の硫化水素の発生について

屠殺直後、24時間放置、48時間放置後における鶏肉の、加熱による硫化水素の発生量は、次の第3表、第2図の通りであった。

3) 鶏肉の鮮度別による加熱温度差と硫化水素の発生について



第3図

鶏肉の 105°C, 110°C, 115°C, 120°C に加熱した後硫化水素の発生量は次の第4表、第3図の如くであった。

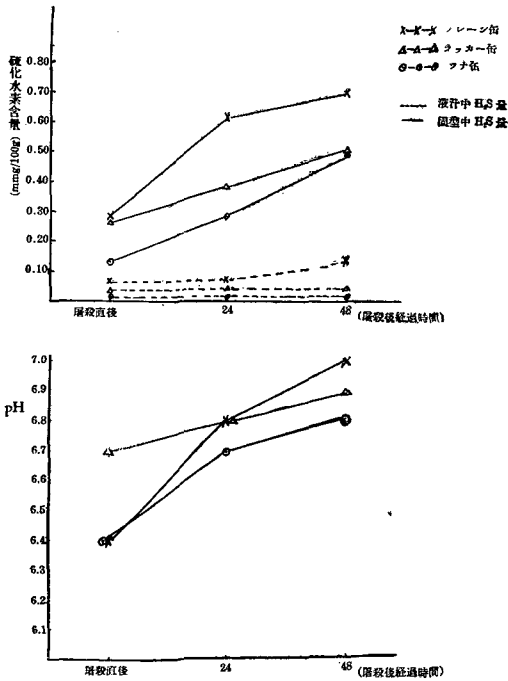
第4表 加熱温度差による硫化水素含量

加熱温度 (°C)	試料	固型量		ガス体	
		読み	硫化水素量 (mmg/100g)	読み	硫化水素量 (mmg/100g)
105	1	0.37, 0.38	0.3352	—	—
	2	0.42, 0.42	0.3760	—	—
	3	0.50	0.4400	0.06	0.0360
	4	0.28(×5)*	1.2700	0.16	0.0690
110	1	0.47, 0.47	0.4140	—	—
	2	0.52	0.4520	—	—
	3	0.60, 0.605	0.5310	0.07	0.0380
	4	0.19(×10)*	1.6420	0.16	0.0690
115	1	0.51, 0.51	0.4460	—	—
	2	0.57	0.5000	0.11	0.0470
	3	0.68	0.5980	0.12	0.0510
	4	0.225(×10)*	2.050	0.22	0.0940
120	1	0.58	0.5080	—	—
	2	0.66	0.5800	0.03	0.0120
	3	0.52(×2)*	0.9120	0.11	0.0470
	4	0.48(×5)*	2.1100	0.16	0.0690

(註) 試料番号の 1, 2, 3, 4 は各々屠殺直後、24時間放置、48時間放置、放血不十分な鶏肉を示す。
* は原液の稀釈度合を示す。

第5表 鮮度別、罐種別による硫化水素量（脱気 90°C 10分，殺菌 110°C 40~60分）

罐種	屠殺後時間 (時)	固型量 (肉)			液汁量			罐内面状態の態	真空度	液汁pH値
		硫化水素量		状態	硫化水素量		状態			
		読み	mmg/100g		読み	mmg/100g				
プレーン罐	直後	0.34	0.2960	±	0.32	0.0695	±	+	13	6.4
	24	0.70	0.6220	+	0.34	0.0740	+	++	18	6.8
	48	0.80	0.7000	+	0.68	0.1495	+	++	16	7.0
ラッカー罐	直後	0.32	0.2700	±	0.15	0.0325	-	±	18	6.7
	24	0.45	0.3940	±	0.20	0.0430	-	+	19	6.8
	48	0.58	0.5120	+	0.25	0.0560	±	+	17.5	6.9
ツナ罐	直後	0.15	0.1380	-	-	-	-	-	15	6.4
	24	0.32	0.2900	-	0.03	0.0060	-	-	17.5	6.7
	48	0.55	0.5040	±	0.12	0.0250	±	±	16	6.8



第4図

考 察

本実験結果より鶏肉の硫化水素発生によるボイルドチキン罐詰の黒色変化について考察すると次の通りである。

(1) 原料としての鶏肉の新鮮度により硫化水素の発生量に差異を生じ、屠殺後経過時間の経つにつれ硫化水素量の増加が見られ、第4表より放血不十分な鶏肉についてはその発生量は著しいことが示される。

(2) 鶏肉の新鮮度と共に加熱温度の上昇も硫化水素発生量の増加を促し、罐詰における殺菌温度を考慮して 110°C (約6ポンド) が良好な結果を得た。

(3) 予備試験により得られた鮮度別、加熱温度別に基きボイルドチキン罐詰を製造し、罐の腐蝕状態並びに製品の諸状態につき肉眼的に観察を行い、罐種別と硫化水素発生量を比較検討した結果は、鶏肉の屠殺後経過時間の少いもの（即ち硫化水素発生量少ないもの）は罐種別による腐蝕の程度に余り差は見られないが、製品に及ぼす影響は内面塗装せる内面ツナ罐はプレーン罐よりも良好であつた。屠殺後時間のたつについて（即ち硫化水素量多いもの）その腐蝕と製品に及ぼす影響はプレーン罐は内面塗装罐より特に著しかつた。

(4) 使用空罐による金属イオンと硫化水素の結合状態については残された問題であるが、硫化水素発生量の過剰を防ぐ為に罐詰前に鶏肉を加熱前処理して或る程度抑制して罐詰を行えば、良好な製品を得る事ができるのではないかと推察される。

4) 罐詰製造における硫化水素の発生と罐種別、鮮度別による黒色変化について

屠殺後経過時間のことなつた鶏肉を罐種別に詰め、固型量（鶏肉）及び液汁量の硫化水素の発生量は第5表、第4図の如くであつた。

要 約

鶏肉の硫化水素発生量は鮮度別により差異を生じ、原料として使用の際はできるだけ新鮮なものを選択しなければならぬ事が分つた。又同時に温度別により硫化水素の上昇もみとめられたが、罐詰製品として殺菌温度と品質保持の観点より 110°C 内外における温度が適当であるように思われた。実際製造にあたり製品を考察すると、罐種別による黒変も顕著で白色罐は出来得る限りさけて、内面塗装罐を使用する方が良好な製品が得られた。

文 献

- 1) 町田・袖山：水産学会誌，1916.
- 2) 奥田・山藤：水産化学，1921.
- 3) Holison, Hood：罐詰，5, 6, 1926.
- 4) 大谷・富士川：魚類の化学，1927.
- 5) 京大農芸化学研究室：農芸化学実験書，3, 1023, 1950.
- 6) A. H. Almy：J. Am. Chem. Soc., 49, 2540, 1927.
- 7) 橋本・安井：寒地の養鶏，4, 1950.
- 8) A. H. Almy：J. Am. Chem. Soc., 47, 1381, 1925.

Résumé

Sometimes we have found the canned boiled chicken which had an abnormal black color.

To make clear the cause of blackening, we checked the content of hydrogen sulfide in the canned sample.

The results obtained from our experiments was as follows :

1. Quantity of hydrogen sulfide in the samples were checked by means of colorimetric method, as an apparatus, Pullich photometer was used.
2. We found out the fact that the amount of hydrogen sulfide in chicken meat increased in accordance with time after slaughter and rise of processing temperature.
3. In view of quality of the canned product, it is desirable to sterilize the canned product under the temperature of 110°C.
4. It is better to use the lacquered tin can than the plain can for canning the boiled chicken, as far as our observation is concerned.