

鶉 卵 の 罐 詰 試 験

高 碕 達 之 助^{*}
志 賀 岩 雄 一
木 村 圭 一

ON THE EXPERIMENTAL PACK OF QUAIL EGGS.

Tatsunosuke Takasaki, Iwao Shiga and Keiichi Kimura.

In the canning of quail eggs, we encountered some troubles such as black discoloration on the surface of the yolk, browning of the white, and undesirable excessive softening.

Quail eggs had an average weight of 10.2 grams and s of 0.852 gms. The pH value of the yolk was about 6.3 and that of the white was about 9. The iron content of the yolk averaged 68 milligrams per one kilogram and that of the white was only trace.

Black discoloration on the surface of the yolk seemed to be caused by the interaction between iron in the yolk and sulfur from egg protein. The white seemed to contribute to the formation of the iron sulfide with it's alkalinity.

Brown discoloration of the white seemed to be due mainly to the so-called Maillard reaction.

Treatments of boiled and shelled eggs in the dilute solution of citric acid and sequestrene were effective to prevent the troubles mentioned above.

緒 言

鶉卵は其好しい風味、形体及び其栄養価値等からして和洋、中華の諸料理に於て珍重されているが、其産卵に季節的制約があるため、其最盛の産卵期に於て、保藏処理を施し、終年に亘つて需要を充すと共に、又海外市場に輸出して外貨獲得と、併せてウズラ飼育を通じて我国農山村の経済的内容向上の一端に役立てたい念願の下に此試験を実施した。

鶉卵は比較的長期間に亘つて変敗する事なしに、貯藏出来るが、水分の消失に伴つて、目減を生じ所謂浮玉となつて卵形を變ずる様になる。勿論中には変敗するものも生ずる。そこで筆者等は鶉卵の卵殻を去つて罐詰にする事を試み或程度の成果を得たので茲に報告する次第である。

鶉 卵 の 重 量

1953年5月7日東京地方にて入手の鶉卵210個について其重量を測定し以下の如き結果を得た。

* 國務大臣、經濟審議庁長官 State Minister and Concurrently Director-General of the Economic Counsel Board, and former Governor of Power Sources Development Co.

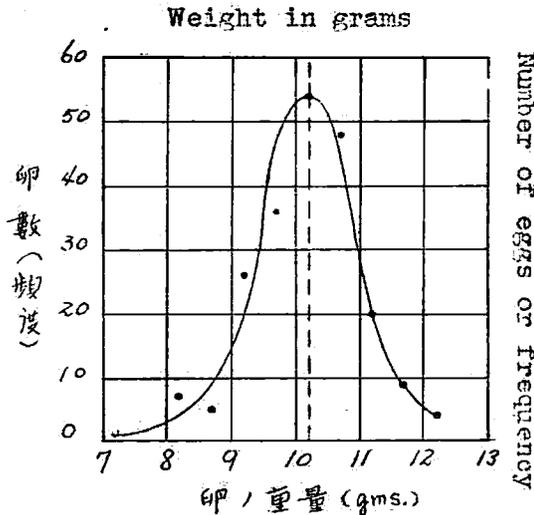
第一表：鶏卵の重量・分布

(a) 級 間 (gm.)	(b) 中間値 (gm.)	(c) 個 数	(d) b × c	(e) b - \bar{x}	(f) (b - \bar{x}) ²	(g) c × f
7.0~7.4	7.2	1	7.2	-3.0	9.0	9.0
7.5~7.9	7.7	0	0	-2.5	6.25	0
8.0~8.4	8.2	7	57.4	-2.0	4.0	28.0
8.5~8.9	8.7	5	43.5	-1.5	2.25	11.25
9.0~9.4	9.2	26	239.2	-1.0	1.0	26.0
9.5~9.9	9.7	36	349.2	-0.5	0.25	9.0
10.0~10.4	10.2	54	550.8	0	0	0
10.5~10.9	10.7	48	513.6	0.5	0.25	12.0
11.0~11.4	11.2	20	224.0	1.0	1.0	20.0
11.5~11.9	11.7	9	105.3	1.5	2.25	20.25
12.0~12.4	12.2	4	48.8	2.0	4.0	16.0
計 (total)		210	2139.0	—	—	151.5

平均値 (mean) $\bar{x} = 2139/210 = 10.2$ gms.

$$S = \sqrt{\frac{151.5}{209}} = \sqrt{0.725} = 0.852 \text{ gm.}$$

Figure 1. The weight of quail eggs.



(第一図) ウツラ卵の重量

第一図・ ウツラ卵の重量

1954年6月に大阪府池田市にて入手の鶏卵30個の重量は320.2gms.で其の1個当り平均重量は10.7gms.に相当した。又水から加熱し、沸騰し始めてから3分間加熱して、水冷し、卵殻を去つたもの30個について測定の結果は293.2gms.で平均1個当り重量は9.8gms.であつた。

卵黄と卵白との割合

卵黄を分別して其重量を測定し、次に水洗し乾燥した卵殻を秤量して、卵の全重量から卵黄重と卵殻重とを引去つた残量を卵白重として、数個の卵について測定した結果を掲げると以下の如くである。

第二表：卵黄重と卵白重

No.	全重量 (gm.)	卵殻重 (gm.)	卵黄重 (gm.)	卵白重 (gm.)	(卵白重) / (卵黄重)
1	10.4	0.8	3.7	5.9	1.6
2	10.2	0.9	3.5	5.8	1.65
3	10.8	0.9	3.7	6.2	1.68
4	10.5	0.9	4.0	5.6	1.4
5	10.5	1.0	3.8	5.7	1.5
6	10.6	0.9	3.8	5.9	1.55

卵黄及び卵白のpH値

1、Helige comparator を使用し比色法にて測定の数値、

Beckman pH meter の電池消耗のため己むを得ず次の様にして Helige comparator を使用し比色法によつて測定の結果は次の通りである。卵白では其10gms.に水を加えて50gms.としたものを良く攪拌し、ガーゼで濾過したものについて測定し、卵黄では9gms.に水を加えて49gms.となしたものでは混濁度甚大で測定不能のため、其5gms.に更に水を加えて50gms.となし、良く攪拌したものについて測定した。

其結果は三個の混合資料にて以下の如くであつた。

卵 白……………9.3 卵 黄……………5.9

2、Beckman G-type pH meter にて硝子電極を使用しての結果

第三表：卵白、卵黄のpH

	卵 白	卵 黄
No.1	8.87	6.32
No.2	9.24	6.30
No.3	8.67	6.27

卵黄のpHは3個とも等値であるが、卵白のpHはNo.2と其他とでは可成りの差異を示している。其理由については試験卵の履歴が明かでないので説明がつかないが鶏卵では貯蔵中CO₂の消失によって卵白のpHが上昇すると云う事であるから、pHの高いものは比較的古いのかも知れない。以上生卵の測定によって卵黄が酸性であるのに反して卵白は食品としては可成り強いアルカリ性のものである事が分る。

生 鷄 卵 の 鉄 分 含 有 量

卵白と卵黄とに分離してから分解瓶にてそれぞれ濃硫酸と過塩素酸とを以て分解し、硫青酸加里による呈色反応を利用し、日立分光光電光度計EPB-Uを使用して、波長470m μ に於ける Optical density を読取つて Fe の含有量を測定した。其結果は以下の通りである。

第四表：卵黄及卵白の含鉄量

卵 黄	Fe / 卵 黄 kilogram	卵 白	Fe / 卵 白 kilogram
1	52mgs.	1	0.5mg.
2	68mgs.	2	0.9mg.
3	84mgs.	3	0.6mg.
	平均=68mgs. S = 16mgs. 68mgs. \pm 6mgs.		卵白中の Fe 分は極く痕跡程度で4~5gms. 程度の検品での定量結果なので上の数値については確信が持てない、大量の試料使用によって確める必要がある。

以上の結果に於て卵黄のFe分含有量に比して卵白のFe分含量は極めて微量である点が注目し値ひする。

罐 詰 の 試 製

試製例1、茹卵の剥身5個(45~46gms.)をツナ3号罐に詰め水を注加して内容全重量を93gms.となしSemi-vacuum-seamerで真空密封をなし、110°Cで30分加熱し、翌日開罐の成績は次の如くであった。

第五表：開罐結果

罐 の 種 類	真空度	卵 量 (瓦)	液 量 (瓦)	pH	罐 の 内 面	内 容 物 の 状 態
白 罐	22.2	53	40	8.2	罐全面に紫斑文の変色発現、蓋のリング、胸の上部空隙部に黒変。	卵黄粒子の浮遊によって液が混濁、且つ塊状黒変小体が浮遊す。
C-エナメル罐	21.1	51	42	8.4	黒変及び変色なし。	液清澄で淡黄色を呈す、卵白屑は淡茶褐色を帯びている。

試製例2、試製例1の結果からして白罐の使用は絶対に不可で、C-エナメル罐によらねばならないこと及び有機酸の添加によってpHを調節して卵の外観を良くする事が必要である事を感知出来たので、

C-エナメル罐を使用し、枸橼酸を種々の濃度で添加して試製して見た。加熱は前回と同様110°C30分である。

第六表：試製条件

検品番号	卵(5個)	枸橼酸	H ₂ O	枸橼酸の内容全量に対する割合	巻締機	加熱
1	47gms.	50mgs.	46gms.	0.053	Semi-vac.-seamer	30分/110°C
2	44 "	90 "	49 "	0.1	"	"
3	44 "	190 "	49 "	0.21	"	"

第七表：開罐結果(試製後一日)

検品番号	真空度	卵量	液量	pH	罐内面	内容物の状態
1	21.0	49gms.	44gms.	7.8	エナメル皮膜に水泡生ず。	卵白面白色、卵黄表面の一側に淡い黒変発生、液汁清澄帯黄色
2	16.6	43 "	50 "	7.2	エナメル皮膜に水泡生ず。1より多し。	同上
3	15.7	40 "	52 "	6.1	エナメル皮膜に水泡生ず。2より更に多し。	卵白の白色不自然、卵黄表面に淡黒変発生一個のみ、液汁清澄帯黄色。

第八表：酸処理卵罐詰の開罐成績、加熱110°C30分(其二)

No.	真空度	卵(瓦)	液(瓦)	pH	罐の内面	卵の状態
1(酸処理)	20.1	43	50	6.5	黒変なし	卵白は白色光沢を有し、卵黄表面に極く淡く変色したも5個中、2個。
2(酸処理)	22.0	43	50	6.8	黒変なし	卵黄表面に極く淡く黒変したも5個中、3個。
3(酸処理)	21.6	41	52	6.9	黒変なし	卵黄表面に極く淡く黒変したも5個中、1個。
4(対照品 無処理)	22.9	43	50	8.2	黒変なし	卵白は極く淡く茶褐色に着色、卵黄表面が全部濃く黒変し、卵は軟柔。

試製例3、試製例2の結果からして罐内に酸を添加する事は罐の内面エナメルを損傷する故、製品のpHの調節は他の方法によらねばならない。卵白厚層接触面に於ける黒変傾向と、卵白薄層の裂開による卵黄粒子の流出による液汁混濁の点よりして、卵の横断面に於て卵白層に厚い部分や薄い部分を作らないで可及的に均等な層厚にて卵蛋白を凝固する方法の採用が望れる。酸処理法については ㊶ 酸液中にて卵を加熱又は加温する方法。㊷

酸液中にて減圧処理を加える方法。② 卵白層に穿刺して酸処理をなす方法。以上の方法の結合法等。種々の方法を試みたが、其結果については煩雑を避けるため記載を省略。併し多数の実験結果からして一定濃度の酸液中に一定時間室温にて浸漬する方法が実地に最も良い成績の得られる事が認められた。

0.3%の枸橼酸液100c.c.に対して卵55gms.の割合で浸漬した際に、室温(20°C前後)に放置すると、浸漬時間20分で卵重量の略0.09%、40分で卵重量の略0.14%、90分で卵重量の略0.2%程度の枸橼酸の消費が認められる、90分程度の浸漬が適切であるとの結果を得た。更に多数の実験を重ねて余等は次の如き一連の方法が、変色せず、適度の肉締を有し料理の材料として使用するのに適した食味の鶏卵の罐詰製造に適合するものと考えた。

- a. 水選 水中に浸漬して浮上する浮玉を除去する。
- b. 湯煮 水に浸漬し、次で良く洗滌した卵を攪拌しながら加熱し、沸騰してから3分間加熱し、冷水に投じて冷却。
- c. 卵殻除去 卵殻に軽く指圧を加えて多数の亀裂を生ぜさせ、次で水中にて卵殻並びに薄膜を除去する。
- d. 酸処理 鶏卵300個(剥身にして平均2700瓦)を3%枸橼酸液5立中に1時間半浸漬する。浸漬時間中30分毎に、酸液を酸槽の下のコックより抜いて、上部より元に戻す事を繰返し、酸の作用を効果的に行はしめる。この際卵白表面より微小気泡が絶えず而も可成りに上昇するのが見られる。槽上に鉛糖紙をかざすと黒変するのが認められる。揮発性硫化物の散逸が推定出来、この硫化物の揮散が硫化物による変色阻止の上に多少の効果を加えるかも知れない。
- e. 水洗 酸処理終了後、軽く水洗して卵表面に附着の酸を除去する。
- f. 肉詰 C-エナメル罐に詰め、注入液には真水を使用する。卵白層に亀裂のあるものを肉詰しては不可、液汁混濁の原因になる。
- g. 脱気密封 真空巻縮機で蓋付密封する。
- h. 殺菌加熱 ツナ3号罐で115°C30分を標準とする。
- i. 冷却 水冷法により急冷する。

以上の如き方法にて罐詰としたものを約20日間、37°Cの温室検査を経て、更に17ヶ月間室温に貯蔵した42罐中任意の9罐について開罐検査を行つた結果以下の如き成績を示した。

第九表：20日間温室（37°C），17ヶ月間室温に貯蔵の鶉卵罐詰の開罐検査成績（罐=ツナ3号-C-エナメル罐）

検品番号	真空度 (吋)	卵量 (gms.)	液量 (gms.)	pH	卵の状態	罐の内面
1	20	51(5個)	45	6.88	卵白は白色を呈し、卵黄黒変なし、食味良好、外観極めて良い。	塗料皮膜を透して淡く紫斑文を生ず。
2	21.8	49(5個)	45	6.88	同	同上
3	21.5	51(5個)	44	6.95	同	同上
4	21.3	59(6個)	36	7.0	同	同上
5	21.6	58(6個)	37	7.03	同	同上
6	21.5	58(6個)	38	7.03	同	同上
7	21.7	56(6個)	37	7.06	同	同上
8	20.8	56(6個)	38	6.94	同	同上
9	21.2	58(6個)	36	7.08	同	同上

第二図：製造後約18ヶ月（其内20日間温室内）貯蔵鶉卵罐詰の開罐状態。

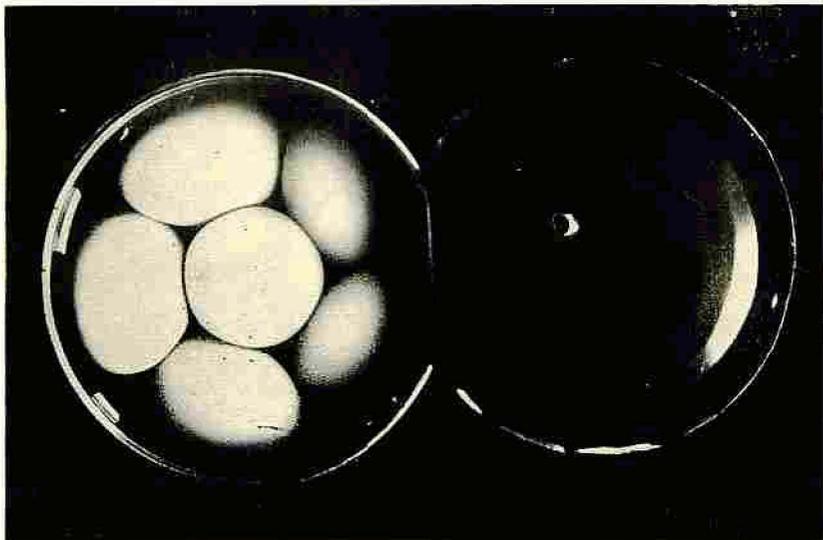


Figure 2. Appearance of canned quail eggs after storage for about 17 months and incubation for 20 days

試製例4、Sequestrene処理による効果についての実験結果を記載する。卵黄表面の黒変は卵黄に含有のFe分の関与によるものと考えられるから、このFe分を不活性化する方法の探究が黒変阻止の上に奏功するものと考えられた。Feの不活性化に有効な薬剤として、Sequestrene (Ethylene diamine tetra-acetic acid) や Phytin が考えられたが、本実験ではSequestreneのみについて検して見た所以下の如き成績を得た。

第十表：Sequestrene Na.2 の効果

No.	内容総量 卵 量		Sepue- strene 添加量 mgs.	加 熱 30 _分 /110°C	開 罐 結 果		
	gms.	gms.			真空度	pH	卵 の 状 態
1	95	50	200		12.9	7.22	卵白は締り、黒変は何れのものにも発見されず。
2	"	50	100	"	14.6	7.50	5個の卵中、2個に卵白厚層部に接して卵黄表面僅かに変色。
3	"	50	50	"	15.0	7.74	黒変は何れのものにも認められない。
4	"	50	20	"	15.7	7.97	5個中、1個に卵白厚層部に接して僅かに変色。但し、卵白は柔軟でヌラック。
5	"	51	10	"	21.4	8.04	同 上

No. 4 及び 5 に於ても可成良い成績を示したが、卵白層が稍軟きに過ぎ、ヌラック傾向が認められた。其他では卵は全体としては締り、卵白層も比較的硬く、卵黄表面の黒変も殆どない。液は何れも清澄で黄緑色を帯びていた。

SequestreneにはEthylene diamine tetra acetic acid と4種類のNa塩があるが、其内本実験に於てはDisodium ethylen diamine tetra acetate を使用した。卵の肉締り等の点からして此場合に於ても出来上製品のpHを7.0程度にする事が望しいので、酸性塩を使用して、枸橼酸処理の場合と同様に罐詰前に処理しておく事が実地の製造に当っては一層良い結果をもたらすであろうし、罐の真空度の保持の点からしても望しい事である。

実験結果についての考察

鶏卵罐詰の実現に当って最初に直面した困難は、殺菌加熱によって卵黄表面（時には内部にも拡大）に黒変の発生する事と、卵白層の褐色化の発生で、それ等の何れもが鶏卵罐詰の商品化の障害となるものである。従って本報告に記載の実験も、この変色問題の解決を主体とするものである。

鶏卵の分析に於て見られた特徴的な点で加工上興味のある事は ① 卵白層がpH9前後と云う様な食品としては可成強いアルカリ性であるのに反して、卵黄はpH6前後の酸性である事と②卵黄にはKilogram当り68mgs. ±6mg.のFe分を含有するのに反して卵白には殆ど含有されていない点である。加熱による黒変発生に関しての特徴的な点は、① 卵黄の表面（時には卵黄内部にも拡大）に現はれるが、卵白が黒変すると云う事がない。② 卵白の厚層部に接した卵黄表面に現はれ易い。以上の諸点からして卵黄表面に発現する黒変は、卵黄中に含有されているFe分と、卵黄表面に接する卵白のアルカリ性と、更に加熱によって発生する硫化物との三者が関与する処の硫化鉄によるものであると結論せられる様に考えられる。Tinkler 及び Soar 等も hard-boiled eggs の greenish black coloration の生因について略同様な見解を述べているが変色に関与の硫黄

を卵白の硫黄のみに帰する事には疑問が持たれる。枸橼酸の処理によって黒変の発生の阻止が有効に出来る事、又Fe 其他の重金属と異状に安定なcomplexesを作って他との反応を阻止する作用のあるSequestrene (Ethylene diamine tetra-acetic acid 又は其Na-塩) の少量添加によって、やはり黒変を有効に防止出来た事からして上の推定の確からしさを裏書するものと云える。卵白の褐色化は蛋白と炭水化物の結合に帰せられる Maillard reaction によるものであるか、或は他の原因によるものか、又はそれ等の作用の重複したものによるかについては追究しては見なかったが、恐らく主として Maillard reaction によるものであろう。pHの低下によってその発生の抑制出来る事を知った。又pHを7.0前後に調節する事によって卵白層の締りを適切にする事を知った。併し低下させ過ぎると卵白層が締り過ぎ、色も陶器を見る様な白さとなり其食味と共に不自然になる。

摘 要

分析結果より鶏卵の卵黄卵白間に於けるpH値及び、Fe含有量に顕著な相違のある事を示し、鶏卵罐詰製造に当って発生の卵黄の黒変現象の生因を検討し、其防止法として鶏卵の鉄の不活性化剤による処理、即ち枸橼酸の如き普通の有機酸による処理並びに Sequestrene の如き薬剤処理の有効な事を明かにした。

本研究の遂行に当って東洋鋼板株式会社社長木村幸次郎氏の格別なる御配慮を忝うした。又本研究に必要としたSequestreneの入手についてK. A. Loring氏の手を煩はした、其後東洋製罐株式会社の津々良武氏には Versene の入手に関し御骨折を忝うした。茲に銘記して厚く感謝する次第であります。

文 献

- ① Tinkler, C.K., and Soar, M. C. Biochem. J., 14, 114 (1920)

附 記

本報告に所載の罐詰法は昭和29年特許第210,000号に該当