

うずら卵水煮缶詰の缶内面黒変の防止について

森 大蔵・竹内伊公子・長田 博光・岩本 喜伴

Prevention of Blackening Formation on the Internal Wall of Canned Quail Eggs

Daizo Mori, Ikuko Takeuchi, Hiromitsu Osada and Yoshitomo Iwamoto

Recently, the blackening of the internal wall of canned quail eggs in brine, which are produced in Japan in a great amount, has been and is observed very frequently.

In order to investigate the cause of this, the effects of the freshness of raw materials, reagents for the acid treatment, blanching time, pH of brine, volume of air included and cooling temperature were studied.

The raw materials used were fresh eggs and stored eggs, and the reagents for the acid treatment used were citric, acetic and phosphoric acids, and the blanching periods tested were 1 hour and 16 hours. The pH of brine was adjusted at 2.5 and 6.7, and the volume of air was adjusted by changing the volume brine added, and the cooling of canned quail eggs were to 40 °C either in a water bath as fast as possible and at room temperature.

The results obtained are as follows: When the volume of air included was large and /or the canned quail eggs were cooled slowly, the blackening of the internal wall was remarkable.

On the other hand, the effects of the freshness of raw materials, variety of acids for acid treatment, blanching time and pH of brine were negligible.

硫化黒変の発生しやすい缶詰として、サケ¹⁾、マス¹⁾、カニ、マグロ²⁾、エビ³⁾、肉類、貝類、無糖練乳及びマッシュルームなどがある⁴⁾。これらの缶詰に共通していることは、蛋白質を多く含む食品でpHがほぼ中性の食品である。この中でマグロ及びカニなどは缶内面塗料としてC-エナメルが使用されているので黒変の発生は稀である。

本報では、最近、生産量の増大とともに、しばしば缶内面が黒変するうずら卵水煮缶詰の黒変生成の原因究明とその防止法について検討したので報告する。

実験方法

1. 原料

7号缶には、産卵後3日目の卵（鮮度良とした）並びに産卵後7日目の卵（鮮度不良とした）を、また、1号缶には、産卵後3日目の卵（鮮度良とした）並びに産卵後11日目の卵（鮮度不良とした）を実験に供した。（7号缶の試験の結果、産卵後7日目では卵の鮮度低下が見られなかった。そこで、卵の貯蔵日数と鮮度低下について2月上旬の卵を用いて缶詰を製造して調べたところ産卵後11日目で鮮度低下の指標となる乳酸量及び硫化水素量が増加したので1号缶の場合、鮮度不良として産卵後11日目の卵を用いた。）

2. 缶詰の製造条件

- 2-1) 酸処理に使用する酸の種類として、pH 3.0に調整した、クエン酸、リン酸及び酢酸を用いた。
- 2-2) 酸処理後の水洗時間は、60分及び1夜（16時間）とした。
- 2-3) 注液のpHは、2.5及び6.7とした。
- 2-4) 封入空気量は、注液量をヘッドスペース8mmにしたもの（空気量多）と満注にしたもの

(空気量少)にした。

2-5) 殺菌後の冷却は、約40℃まで急速に冷却したもの(40℃区)と約70℃で冷却を止めその後放冷したもの(70℃区)にした。

3. 缶詰の製造方法

7号缶詰は、殻を除去した卵を酸処理後、水洗し、1缶に18個宛詰め、2%食塩水を注入、密封して、113℃40分間加熱殺菌後、冷却して製造した。一方、1号缶詰は、殻を除去した卵を酸処理後、水洗し、1缶に200個宛詰め、2%食塩水を注入、密封して、113℃60分間加熱殺菌後、冷却して製造した。(なお、通常の製造の卵の鮮度は産卵後7日目のものを、酸処理剤は酢酸を、封入空気量は注液を満注して少なく、酸処理後の水洗は60分間、注液のpHは6.7及び殺菌後の冷却は約40℃まで急冷している。)

4. 分析方法

硫化水素(H₂S)はLorant法⁵⁾、揮発性塩基窒素(VBN)は富山らの減圧蒸留法⁶⁾、アンモニアは日立034型液体クロマトグラフィー、有機酸はシリカゲルカラムクロマトグラフィー⁷⁾、ヘッドスペースガス組成はVostiらの方法⁸⁾に従ってそれぞれ測定した。

重金属として、鉄はオルトフェナンスロリン比色法⁹⁾、錫はポーラログラフィー法¹⁰⁾によりそれぞれ測定した。

5. 黒変度合の評価

黒変度合は、シームクレバス部の黒変部の長さと同部の黒変の程度を視覚判定し、次のように評価した。なお、黒変の総合点は

シームクレバスの黒変部の長さ	ラップ部の黒変の程度	評価点
なし	—	0
10mm以下	±~+	1
10~30mm	++	2
30~60mm	+++	3
60~100mm	++++	4
100mm以上	+++++	5

Table 1 Results of analysis of canned quail eggs(#7 can)
(immediately after production)

	Freshness of raw materials		Cooling temperature		Acid treatment			Volume of air contained		Blanching time		pH of brine	
	Fresh	Not fresh	70°C	40°C	Phosphoric acid	Acetic acid	Citric acid	Small	Large	60 min.	16 hrs.	6.7	2.5
g													
Net wt.	311	302	299	301	305	298	305	297	284	304	298	301	300
cmHg													
Vac.	17	22	21	23	22	22	24	23	12	23	29	19	22
mm													
Head space	7.7	10.2	10.5	10.3	8.8	11.2	9.0	11.8	17.3	9.5	10.8	10.3	10.8
ppm													
Fe	14.8	14.5	14.4	15.0	13.9	14.7	14.2	15.6	16.2	14.9	14.1	14.7	14.5
pH	6.74	6.78	6.61	6.65	7.14	6.72	7.06	6.69	6.66	6.67	6.58	6.66	6.50
μg%													
H ₂ S	130.9	112.8	79.7	105.7	185.9	94.6	172.9	75.5	46.5	97.0	93.3	99.9	96.7

VBS: 5.48-7.54mg%, NH₃: 3.66-5.12mg%

Freshness Fresh: Eggs are stored for 3 days after laying eggs

Not fresh: Eggs are stored for 7 days after laying eggs

24缶の合計点で表わした。

結果と考察

1. 7号缶詰の黒変に及ぼす製造条件の影響

7号缶詰の製造直後の開缶結果は表1に示した。

硫化水素量は、原料鮮度による差はほとんどなく、鮮度良の缶詰で130 $\mu\text{g}\%$ 、鮮度不良の缶詰で112 $\mu\text{g}\%$ であった。また、冷却温度が高い場合、 H_2S 量は79.7 $\mu\text{g}\%$ 、封入空気量が多い場合46.5 $\mu\text{g}\%$ であり対照の105.7 $\mu\text{g}\%$ 、75.5 $\mu\text{g}\%$ より少なく、これらの場合生成した H_2S は缶に吸収しやすくなると考えられる。

酸処理剤としてリン酸及びクエン酸を用いた場合、酢酸を用いた場合より H_2S が多く生成したのはこれらのpHが酢酸を用いたものより高かったためと考えられる。水洗時間及び注液のpHの違いでは硫化水素の生成はほとんど差が認められなかった。

7号缶詰のヘッドスペースガスの組成は表2に示した。

Table 2 Constituent of headspace gas of canned quail eggs (# 7 can)
(immediately after production)

	Freshness of raw materials		Cooling temperature		Acid treatment			Volume of air contained		Blanching time		pH of brine	
	Fresh	Not fresh	70°C	40°C	Phosphoric acid	Acetic acid	Citric acid	Small	Large	60 min.	16 hrs.	6.7	2.5
g													
Net wt.	303	299	303	302	304	297	306	298	285	306	300	300	300
ml													
Total gas	11.1	13.7	12.4	12.0	9.5	15.1	8.8	15.2	30.5	8.9	11.0	15.3	12.9
ml													
CO_2	0.5	0.5	0.4	0.4	0.2	0.5	0.3	0.5	1.1	0.4	0.3	0.6	0.6
ml													
H_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ml													
O_2	0.2	0.5	0.5	0.4	0.1	0.7	0.1	0.2	2.9	0.1	0.3	0.6	0.4
ml													
N_2	10.3	12.7	11.4	11.1	9.1	13.8	8.4	14.0	26.5	8.4	10.4	14.1	11.8
ml													
Volume of air contained	13.1	16.1	14.5	14.1	11.5	17.5	10.6	17.7	33.6	10.6	13.2	17.9	15.0

製造直後のヘッドスペースガスの組成はいずれの区も大部分が窒素ガスで少量の酸素ガスが残存し、少量の炭酸ガスが生成していた。

封入空気量が多い場合が33.6mlであり、少ない場合が10~18mlであった。

7号缶詰の液汁中の有機酸及びリン酸含量は表3に示した。

乳酸含量は、鮮度良が2.7mg%、鮮度不良が2.6mg%で鮮度による差がなく、この結果から産卵後3日目と7日目の卵では鮮度の差はなかったものと考えられる。

Table 3 Composition of organic acids in canned quail eggs.(# 7 can)
(immediately after production)

		Acetic acid	Fumaric acid	Lactic acid	Pyroglutamic acid	Citric acid	Total acid	Phosphoric acid
Freshness* of raw materials	Fresh	14.6	1.5	2.7	4.6	0	23.4	—
	Not fresh	11.7	1.0	2.6	4.1	0	19.4	8.2
Acids reagents for acid treatment	Phosphoric acid	—	—	—	—	—	—	14.5
	Citric acid	2.0	0.8	2.7	3.3	2.1	10.9	—

* Quail eggs were treated with acetic acid solution(pH 3.0)

酸処理剤としてリン酸及びクエン酸を用いた場合 pHが高く、硫化水素量が多かったため、その原因を究明するためそれらの酸を測定した。リン酸は14.5mg%と対照の8.2mg%より6.3mg%しか多くなく、またクエン酸は2.1 mg%しか検出されなかった。そのために前二者の缶詰では pHが高くなり硫化水素の生成が多くなったと考えられる。pHが高くなった理由として、クエン酸及びリン酸の分子量が酢酸に比べ大きく、卵に吸着したこれらの酸が水洗時に洗い流されたものと考えられる。

2. 1号缶詰の黒変に及ぼす製造条件の影響

1号缶詰の製造11日後の開缶結果は表4に示した。

Table 4 Results of analysis of canned quail eggs (# one can)
(after storage for 11 days)

		Condition of production				Net wt. g	Solids g	Vac. cmHg	Head-space mm	pH	H ₂ S μg%	Score of blackening						
Freshness* of raw materials		Volume of air contained		Cooling temperature								1	2	3	4	5	6	Total
Fresh	Not fresh	Large	Small	70°C	40°C													
1	0		0		0	3,017	1,663	12	10	6.98	133.1	0	0	0	0	0	0	
2	0		0	0	0	3,001	1,626	10	10	6.97	98.3	3	0	4	3	2	3	15
3	0		0		0	2,945	1,651	13	14	6.86	107.3	0	0	0	0	0	0	0
4	0		0		0	2,951	1,633	12	13	6.94	70.7	0	3	1	0	0	3	7
5		0			0	3,024	1,629	10	10	7.01	166.6	0	0	0	0	0	0	0
6		0			0	3,017	1,608	10	11	7.00	118.7	1	0	2	0	0	0	3
7		0	0		0	2,947	1,621	13	14	6.99	121.8	0	0	0	0	0	0	0
8		0	0		0	2,954	1,604	12	14	6.99	104.6	1	1	1	0	0	1	4

* Freshness Fresh: Eggs are stored for 3 days after laying eggs

Not fresh: Eggs are stored for 11 days after laying eggs

硫化水素量は7号缶の試験と同様に冷却温度が高い場合と封入空気量が多い場合少なかった。

缶内面黒変は1区6缶宛開缶して評価したが冷却温度が高い区(2, 4, 6, 8)で黒変が認められ、封入空気量及び原料鮮度の差による影響は認められなかった。

ヘッドスペースガス組成の分析結果は表5に示した。

Table 5 Constituent of headspace gas of canned quail eggs (# one can)
(after storage for 11 days)

		Net wt. g	Total gas ml	CO ₂ ml	H ₂ ml	O ₂ ml	N ₂ ml	Volume of air contained ml
Volume of air contained	large	2,955	110.2	3.6	Tr.	0.9	105.8	134.3
	small	3,003	67.3	1.8	Tr.	0	65.5	83.1

(n=4)

Relationship between air content in headspace (y) and net weight (x)

$$y = -1.054x + 3249.6$$

$$r = -0.836$$

製造11日後のヘッドスペースガスの組成は封入空気量が多い区で微量の酸素ガスが残存し、炭酸ガス量も少ない区の倍量生成していた。

封入空気量が多い区が134ml, 少ない区が83mlであった。封入空気量と内容量との相関係数は、 $r = -0.836$ であり、両者の間に高い相関関係が認められ、 $y = -1.054x + 3249.6$ という式が得られた。

37°C, 1 カ月貯蔵後の開缶結果は表 6 に示した。

Table 6 Results of analysis of canned quail eggs (# one can)
(after storage at 37°C for one month)

Condition of production						Net wt. g	Solids g	Vac. cmHg	Head- space mm	pH	Score of blackening						
Freshness of raw materials		Volume of air contained		Cooling of temperature							1	2	3	4	5	6	Total
Fresh	Not fresh	Large	Small	70°C	40°C												
1	0		0		0	3,008	1,577	5	10	6.42	0	0	0	0	0	0	
2	0		0	0		3,009	1,575	2	9	6.41	1	1	1	0	2	1	6
3	0		0		0	2,946	1,583	8	13	6.40	0	0	1	1	0	0	2
4	0		0		0	2,948	1,595	7	13	6.38	2	0	1	1	5	4	13
5		0		0		3,017	1,566	5	10	6.38	0	0	0	0	0	0	0
6		0		0		3,026	1,587	4	8	6.36	1	1	0	0	0	1	3
7		0	0		0	2,964	1,555	7	12	6.38	2	0	0	0	0	2	4
8		0	0		0	2,956	1,557	8	13	6.41	0	0	1	3	2	1	7

Table 7 Composition of organic acid in canned quail eggs (# one can)
(after storage for 11 days)

(mg%)

		Acetic acid	Fumaric acid	Lactic acid	Pyroglutamic acid	Total acid
Freshness of * raw materials	Fresh	17.5	1.2	2.0	3.7	24.3
	Not fresh	18.8	1.3	2.5	4.2	26.8

* Quail eggs were treated with acetic acid solution (pH 3.0)

製造11日後で冷却温度が高い場合のみに黒変の生成が認められたが、37°C, 1 カ月貯蔵後では封入空気量の多い区 (3, 7) に於ても黒変の生成が認められた。

しかし、黒変の生成と鮮度の関係は（1.5）認められなかった。この原因として、鮮度低下の指標となる乳酸量は表7に示したように鮮度良が2.0mg%、鮮度不良が2.5mg%とほとんど差がなく、冬期（2月上旬）の場合、卵を産卵後11日放置しても鮮度の低下はあまりなく同程度の鮮度の卵を用いたためと考えられる。（原料の項で産卵後11日室内で貯蔵した場合鮮度の低下が認められた、と記したが今回の場合屋外で貯蔵したため鮮度低下があまりなかったと考える。）

各試験区24缶の黒変の評価点を合計した総合点は図1に示した。

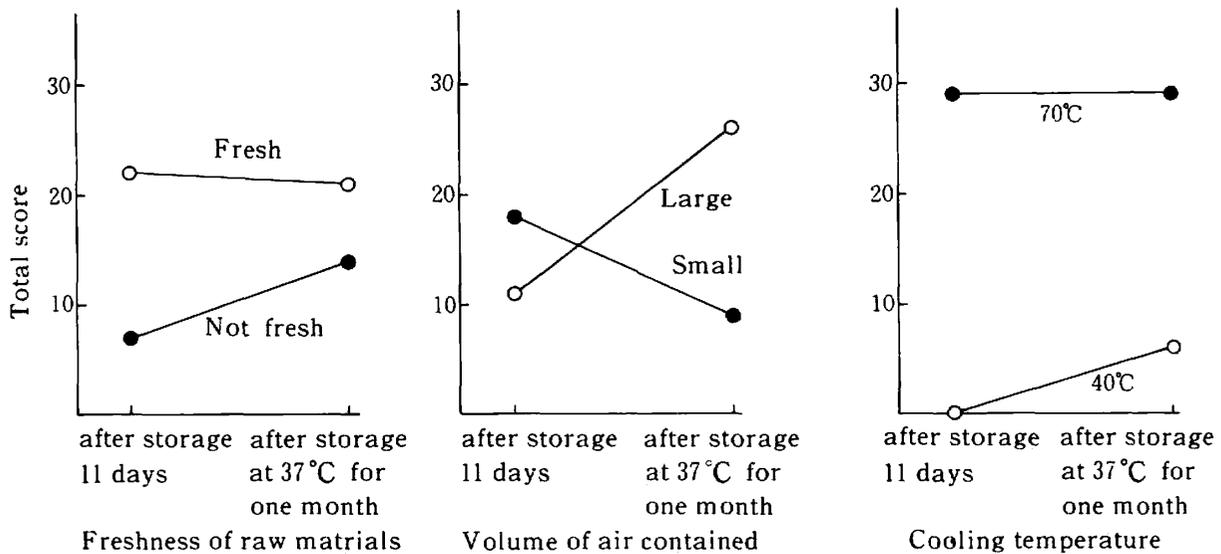


Fig.1 Degree of blackening of internal wall of canned quail eggs in brine

冷却温度による黒変度合は製造11日後と37°C、1カ月貯蔵後ではあまり差が認められなかったが両者とも冷却温度が高い場合黒変の生成は顕著であった。封入空気量の差による黒変度合は製造11日後ではあまり差が認められなかったが37°C、1カ月貯蔵すると封入空気量が多い場合、黒変度合は著しくなった。この原因として、表1の項で記したように冷却温度が高い場合並びに封入空気量が多い場合生成した硫化水素は缶に吸着されやすく、缶内面で鉄が露出していると黒変しやすくなると考えられる。なお、原料鮮度と黒変生成との相関関係は認められなかった。

要 約

うずら卵水煮缶詰の缶内面黒変の原因究明及び防止法を確立する目的で黒変生成に関与すると考えられる原料鮮度、酸処理剤、酸処理後の水晒し時間、封入空気量、注入液のpH及び冷却温度などについて調べた結果、黒変生成は冷却温度の差が著しく影響を及ぼし、冷却不十分の場合顕著になる。また、封入空気量が多い場合、製造直後では影響が現れないが、37°C、1カ月貯蔵した場合黒変が生成した。

そのため、うずら卵水煮缶詰を製造する場合、封入空気量を出来るだけ少なくするとともに殺菌後の冷却を充分に行い約40°Cまで急冷することにより缶内面黒変はかなり防止出来ると考えられる。

また、今回の試験では明らかにされなかったが夏期の製造時には原料鮮度の低下も充分注意して行うことが大切である。

最後に、本研究を行うにあたり、天狗罐詰株式会社豊川工場長伊藤和彦氏及び東洋製罐株式会社清水工場研究室の皆様にご協力いただきました。ここに深謝致します。

文 献

- 1) 川口武男, 木本忠: 日水誌, 11, 43, (1942).
- 2) George M. Pigott and M.E.Stansby :Commercial Fisheries review , 18, (6) 8, (1956).
- 3) Mary H.Thompson:Food Tech. ,17, 665 , (1963).
- 4) 缶詰製造講義 I : p. 406 , (1968) 日本缶詰協会.
- 5) 光電比色法 各論 2 : p. 1, (1960) 南江堂.
- 6) 富山哲夫, 原田悠三: 日水誌, 18, 112 (1952).
- 7) 豊島治男, 上田隆蔵: 醸酵工誌, 37, 431 (1959).
- 8) D.C.Vosti, H.H.Hernandez and J.B.Strand:Food Tech. ,15, 29 (1961).
- 9) Fortune,W.B.and Mellou,M.G.:Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. ,10, 60 (1938).
- 10) 岩本喜伴 松下琇子: 本誌, 11, 175 (1974).