魚介肉加熱中に於ける硫化水素發生に就て (第一報)

大 谷 武 夫

川 口 武 男

The Production of Hydrogen Sulfide from Fish- and Crab-muscles by Heating I.

Takeo OYA and Takeo KAWAGUCHI

SYNOPSIS

The production of SH_2 from muscles by heating is of great importance for canning industry, especially in connexion with blackening of canned crabs, shrimps, clams, etc.

The present paper deals with the relation between Ph values of the medium and production of SH_2 from muscle of a crab, *Portunus trituberculatus*, by heating. Fresh muscle of the crab was heated in buffer solutions of different Ph values at 100°C for two hours, and the amount of SH_2 thus produced was measured with p-amino-dimethylaniline, SH_2 -production from the material having been practically exhausted in 1-2 hours as shown in Table 1.

Table 1

Initial Ph values	Amount of SH_2 produced per 100 gr. of muscles				
	Before heating	After heating			
		30 min.	60 min.	120 min.	180 min.
6.72	mg. 0.006	mg. 0.015	mg. 0.034	mg. —	mg. 0.029
7.61	0.014	—	0.029	0.114	0.115

Table 2 tabulates the results of our experiments.

Table 2

Initial Ph values	sex	mois- ture	dry matter	Amount of SH_2 produced					
				Before heating		After 2 hours' heating		Increase of SH_2 after heating	mg. percent in total S
				per 100 gr. of muscles	per 100 gr. of dry matter	per 100 gr. of muscles	per 100 gr. of dry matter		
6.50	♂	% 80.55	% 19.45	mg. 0.007	mg. 0.036	mg. 0.008	mg. 0.041	mg. 0.005	3.6
6.72	"	79.31	20.69	0.006	0.029	0.021	0.101	0.072	7.2
6.80	"	80.55	19.45	0.007	0.036	0.033	0.170	0.134	12.1
7.01	"	80.55	19.45	0.007	0.036	0.044	0.226	0.190	16.1
7.45	"	80.55	19.45	0.007	0.036	0.066	0.339	0.303	24.2
7.61	"	80.15	19.85	0.014	0.071	0.114	0.574	0.503	41.0

Initial Ph values	sex	mois-ture	dry matter	Amount of SH ₂ produced					
				Before heating		After 2 hours' heating		Increase of SH ₂ after heating	mg. percent in total S
				per 100 gr. of muscles	per 100 gr. of dry matter	per 100 gr. of muscles	per 100 gr. of dry matter		
6.33	♀	% 80.49	% 19.51	mg. 0.000	mg. 0.000	mg. 0.012	mg. 0.062	mg. 0.062	—
6.82	"	80.49	19.51	0.000	0.000	0.029	0.149	0.149	—
7.11	"	80.49	19.51	0.000	0.000	0.206	1.056	1.056	—

The results are summarised as follows:—

1. The amount of SH₂ produced from the muscles of *Portunus trituberculatus* by heating at 100°C in media of different Ph-values was measured.
2. The production of SH₂ from the material is almost exhausted in two hours' heating.
3. The greater Ph-value of the medium, the more the amount of SH₂ produced by heating. At Ph 6.5 SH₂ produced very slightly.
4. The muscle of female crab produces SH₂ more than that of male under the same experimental conditions.

卵白を熱すれば硫化水素の發生することは古くより知られ Rubner 氏 (1893) は卵白 100 瓦より硫化水素 10.7 瓦發生したる事を見、又 Niemann 氏 (1893) は冷血動物の筋肉及び多數の蔬菜が煮沸に依つて硫化水素を發生することを見たり。Hausmann 氏は蛋白質の加熱による硫化水素の發生を研究し、之れが發生は Na-nitroprussid 反應に依りて認知し得べき -SH 基の存在に依るものなりとせり。奥田・松井⁽¹⁾兩氏は鳥・鯉・鰯等の肉を水及び酸にて處理して十分に硫化物を除きたる殘滓を煮沸して硫化水素の發生する事を知れり。其後町田袖山⁽²⁾兩氏は種々の魚鳥獸肉を加熱して硫化水素の發生する事を定性的に驗し且つ其發生量を各種筋肉に就て比較し、奥田氏⁽³⁾は筋肉を加熱する時に生ずる硫化水素の原因を研究し其の原因物質は肉類に於ては Cystin が其一つなる事を確めたり。Almy⁽⁴⁾氏は新鮮魚肉及び之れを室溫に放置せしめしものを 120°C に 45 分間加熱して硫化水素の發生量を驗し、放置時間の長くなるに従ひ其の筋肉の Ph 價が増大し且つ硫化水素發生量も亦増加する事を見たり。

筋肉の加熱に依る硫化水素の發生は一般罐詰食品に於て頗る興味ある問題にして殊に蟹肉の場合には黒變問題に關聯して注意すべき事柄なり。最初吉岡⁽⁵⁾氏は蟹罐詰の黒變は硫化鐵に依るものと推論し、奥田・關根⁽⁶⁾兩氏は蟹罐詰の黒變肉と非黒變肉との鐵及び全硫黃の量を比較して其硫化鐵なる事を確め、最近 Legendre⁽⁷⁾氏は炭酸・枸橼酸・酒石酸等を加へて實驗せる結果 Ph=6 以下に於ては蟹罐詰の黒變を防止し得る事を報告せり。

余等は筋肉の加熱に依る硫化水素の發生は筋肉の Ph 價に著しく關係あるものと考へ、種々の筋肉を用ひて硫化水素の發生と Ph 價及び溫度との關係を研究せんとし此實驗を行ひたり。

實驗方法 資料として生活せるガザミ (*Portunus trituberculatus*) を使用し、筋肉を磨潰し之れに一定 Ph 價の Buffer solution を加へて一定の Ph 價となし 100°C に加熱して硫化水素を定量せり。

全硫黄は H. Zahnd 及び H.T. Clarke⁽⁸⁾ 兩氏のとりし方法に依り資料を硝酸加里及び硝酸にて酸化し硫酸バリウムとして定量し、硫化水素は資料を一定時間加熱して發生する硫化水素を醋酸亞鉛液に吸収せしめ、次に鹽酸を加へて硫化水素を遊離せしめ、炭酸瓦斯を通じて蒸溜し流出する硫化水素を 0.6% 醋酸亞鉛液に吸収せしめ p-aminodimethyl-aniline を用ひ Lauth's reaction⁽⁹⁾ に依る比色法にて定量せり。Almy⁽¹⁰⁾ 氏に依れば此の方法にて比色定量すれば硫化水素以外の物質例へば Mercaptan の如き物質より來る誤りを除くことを得。

實 驗 (1) 加熱時間に依る SH₂ の發生量

資料を 100°C にて 30 分乃至 180 分間加熱したときの硫化水素發生量は次の如し。

最初の Ph	資 料 100 gr. に對する SH ₂				
	加 熱 前	30 分 加 熱	60 分 加 熱	120 分 加 熱	180 分 加 熱
6.72	mg. 0.006	mg. 0.015	mg. 0.034	mg. —	mg. 0.029
7.61	0.014	—	0.029	0.114	0.115

即ち SH₂ の發生量は 100°C の加熱に於ては 60 分乃至 120 分間にて略完了す。従つて 100°C に於ける爾後の試験は 2 時間の加熱を行へり。

(2) Medium の水素イオン濃度と硫化水素發生量

次表の如き水素イオン濃度の Buffer solution 中にて資料を 100°C に於て 2 時間加熱したる場合の SH₂ 發生量は次の如し。

最初の Ph	性 別	水 分 %	乾 物 %	加 熱 前 の SH ₂		100°C 2 時間加熱後 の SH ₂		乾物 100% に對し加熱 による SH ₂ の増量 mg.	全硫黄に對する SH ₂ の mg. percent
				筋肉 100% に對する mg.	乾物 100% に對する mg.	筋肉 100% に對する mg.	乾物 100% に對する mg.		
6.50	♂	80.55	19.45	0.007	0.036	0.008	0.041	0.005	3.6
6.72	"	79.31	20.69	0.006	0.029	0.021	0.101	0.072	7.2
6.80	"	80.55	19.45	0.007	0.036	0.033	0.170	0.134	12.1
7.01	"	80.55	19.45	0.007	0.036	0.044	0.226	0.190	16.1
7.45	"	80.55	19.45	0.007	0.036	0.066	0.339	0.303	24.2
7.61	"	80.15	19.85	0.014	0.071	0.114	0.574	0.503	41.0
6.33	♀	80.49	19.51	0.000	0.000	0.012	0.062	0.062	—
6.82	"	80.49	19.51	0.000	0.000	0.029	0.149	0.149	—
7.11	"	80.49	19.51	0.000	0.000	0.206	1.056	1.056	—

* 全硫黄を乾物 100 gm. 中 1.4 gm. とせり。

上表の結果より見るときは加熱に依る SH₂ の發生は其の Ph 價に關係せられ、Ph 價が大となるに従ひ其發生量は増加す。而して雄蟹の場合 Ph 6.5 に於ては加熱前の SH₂ の量 0.007 mg. に對して加熱後 0.008 mg. にして其の増量甚だ少し。

雌蟹は雄蟹に比し SH₂ の發生量甚だ多し。

摘要及び結論

1. 新鮮なるガザミ肉を用ひ Ph 價を異にせる Buffer solution 中にて 100°C に加熱し SH_2 の發生量を測定せり。
2. 100°C に加熱せる場合 Ph 6.72 のときは約 1 時間後、Ph 7.61 の場合は 2 時間後に SH_2 の發生は略完了す。
3. 100°C にて 2 時間加熱せる場合、Ph 價の大となるに従ひ SH_2 の發生量は増大す。Ph 價と加熱によつて増加せる SH_2 の量との關係を示せば次の如し。

雄の場合		雌の場合	
Ph	肉(乾物) 100 gm. より 發生したる SH_2 の量	Ph	肉(乾物) 100 gm. より 發生したる SH_2 の量
6.50	0.005 mg.	6.33	0.062 mg.
6.72	0.072	—	—
6.80	0.134	6.82	0.149
7.01	0.190	7.11	1.056
7.45	0.303	—	—
7.61	0.503	—	—

4. 雌ガザミ肉は雄肉に比し加熱に依る SH_2 の發生量多し。

文 獻

- (1) 奥田、松井：農學會報 122, 大正元年
- (2) 町田、袖山：水產學會報 1, 大正五年
- (3) 奥田：水產學會報 2, 大正六年
- (4) Almy: J. Amer. Chem. Soc. 49, 1927
- (5) 吉岡：水產 1, 明治三十三年
- (6) 奥田、關根：農學會報 122, 大正元年
- (7) Legendré: Chem. abst. 23, 1929
- (8) H. Zahnd & H. T. Clarke: J. Amer. Chem. Soc. 52, 1930
- (9) Almy: J. Amer. Chem. Soc. 47, 1925
- (10) Almy: J. Bact. 12, 1926

水 産 講 習 所 に 於 て