

## 肉罐詰に関する研究

奥田, 譲  
九州帝國大學農學部生物化學教室

<https://doi.org/10.15017/20916>

---

出版情報：九州帝國大學農學部學藝雜誌. 8 (1), pp.16-30, 1938-07. 九州帝國大學農學部  
バージョン：  
権利関係：



## 肉 罐 詰 に 関 す る 研 究 \*

奥 田 讓

(昭和十三年三月七日受理)

肉罐詰の中鮭、蟹は本邦輸出食品の王座を占め、牛肉罐は重要な軍需食品の一である。従て此等肉罐詰の製造の際及び貯藏中に於ける化學的變化並に其營養的價値を研究する事は興味ある事である。

余輩は曩に山藤、川崎及片井三氏と共に肉罐詰に関する研究第一報乃至第三報を他の雑誌に公表した。茲に片井、花田、望田三氏の助力を得た本研究(第四報)を記載するに先立ち、既報の梗概を附記する事にする。

第一報<sup>(1)</sup>に於ては肉罐詰製造の際に起る變化に就て研究した。1) 罐詰内容の水素イオン濃度は罐材の腐蝕並に其貯藏中肉質の變化に關係する所大なるを以て加壓加熱の際に肉蛋白並に生肉の水素イオン濃度が如何に變化するやを鯨、家兎、鶏、鯛、鰯、鯉、鰱、烏賊及伊勢蝦の肉蛋白及生肉を使用して實驗したる結果、何れの場合に於ても加熱の結果其性は中性に近づく。即ち酸性なりしものは幾分アルカリ性に、又アルカリ性なりしものは幾分酸性に變化する。但し或點に於ては加熱によりても性の變化はない。此不變化點は pH 7 に近い或點であるが筋肉の種類によりて多少異なる。此の如き pH の動搖は揮發性の鹽基及酸性物質並に可溶性兩性電解質の生成に原因するものと思考される。2) 肉蛋白の 20% 内外がペプトン、アミノ酸及アンモニア態に變化する。此の如き可溶性窒素の生成は開罐後罐詰肉の腐敗を誘起し易き原因を構成するものと認められる。3) 炭素、水素、窒素、硫黃及磷の定量の結果、窒素及硫黃は一般に減少する。而して其減少は pH の大なる溶液に於て加熱する際に特に著しい。4) 加熱によりて蛋白から放出される  $\text{NH}_3$  及  $\text{H}_2\text{S}$  は共に pH 大なる場合に於て著しい。此事實は罐材不良なる場合に肉質の黒變を誘起する原因を構成するものである。5) Cysteine, Cystine, Arginine, Histidine, 及 Lysine の含量(%)は何れも減少する。シスチン及システインに於ては加熱前の溶液の pH 價高きに從て、又リジンに於ては pH 價低きに伴つて其傾向は特に甚しい。6) Tyrosine, Tryptophane 及 Proline の含量は殆或は全く變化しない。

\* 九州帝國大學農學部 生物化學教室 邦文報告 114 號

第二報<sup>(2)</sup>に於ては貯藏罐詰の瓦斯及金屬含量に就て研究した。罐詰内瓦斯の定量は貯藏中に於ける肉質の變化及罐材の腐蝕狀況を検知するに適當なる一手段であるから、其含量を定量し併せて鐵及錫の分析を試みた。陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰の罐齡 2 乃至 15 年のものに於て實驗の結果、瓦斯の割合は大多數の罐に於ては窒素多きも、甚しき古罐に於ては水素が最大であつた。空氣中に於けるよりも酸素が窒素に比して少きは罐内に於て酸素が水素と化合し又有機物の酸化が徐々に起りつゝある爲であらう。炭酸は空氣に於けるよりも濃度大なりしは有機物の酸化によるべきも、其量甚しく大ならざりしは罐が腐敗し居らざりし事を語るものである。要するに正常罐に於ては貯藏久しきに亘るも炭酸の増加は認められないが、往々罐材腐蝕せられ水素瓦斯増加し外觀炭酸瓦斯の多量なる腐敗膨脹罐と異ならざるものもあつた。貯藏の年數の増加と共に鐵及錫の溶出量も亦増加した。蟹罐詰は罐齡 1 乃至 5 年のものを試験したるに、窒素、酸素、水素、炭酸の含量、鐵及錫の量も何れの罐に於ても著しき變化なく、何れも窒素約 80 % 水素及酸素各 10 % 位にして炭酸及金屬は微量であつた。之は蟹罐詰は常にラツカード罐を使用する事又其の内容の水素イオン濃度が殆ど全く中性なる事に原因する事と思はれる。其他數種の肉罐詰に就きて實驗の結果、一般に長年月貯藏したる罐は内容の鐵及錫の含量高く、水素増加し、窒素は比較的減少せるを認めた。

第三報<sup>(3)</sup>に於ては製罐並に貯藏中に發生する炭酸及水素に就て研究した。第二報に於ては軍用又は市販の罐詰を使用した、今回は比較を一層正確にする爲に一定の肉粉に罐材料たる鐵及錫の粉末を混じ硝子管中に密封し、加熱時間、貯藏時間、肉粉の種類、肉の新鮮度、水素イオン濃度等を異にせる場合を實驗した。炭酸は肉の分解を知らむが爲に、又水素は罐材の腐蝕を検するが爲に分析したのである。實驗の結果、炭酸瓦斯の含量は、肉の種類、新古、pH の如何を問はず、製罐の際に於ては加熱時間の長きに從て増加する。又貯藏中に於ては錫のみの存在に於ては稍増加し有機物の分解が徐々に行はれつゝある事を推定せしむるが、鐵の存在に於ては却て減少する。之は鐵の存在に於ても錫のみの場合と等しく又は之れ以上に分解が起るべきであるが、炭酸が徐々に鐵と作用する爲であらう。 $(\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 + \text{H}_2)$ 。

又水素含量は總ての場合を通じ、鐵の存在に於ては製罐加熱時間の長きに從て増加し、貯藏中に於ても鐵の存在に於て増加するが、錫のみの存在に於ては殆ど増加しない。即ち罐材中水素瓦斯發生の主要なる原因を構成するものは鐵にして錫は殆ど認むるを要しない。又其發生量は製罐の際に於ても亦貯藏中に於ても水素イオン濃度と大に相關連し、其濃度高きに從て益大である。

#### 第 四 報 貯藏罐詰肉の蛋白，油脂並に榮養價に就て

##### I. 貯藏罐詰肉の蛋白質に就て

本實驗に使用したる罐詰は第二報の瓦斯分析及金屬含量の研究に供したるものと等しく，陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰にして製造後の年齡（罐齡）2—15 年のものである。其内容を乾燥し分析したる結果を，無水物の百分率にて示せば次の如くである。

罐 齡	全 窒 素	粗 蛋 白	粗 脂 肪	灰 分
15	10.86 %	67.88 %	8.89 %	10.94 %
10	11.29	70.56	9.16	8.85
7	10.28	64.25	12.22	13.24
5	10.42	65.13	12.56	12.07
2	10.72	67.00	9.50	11.79

以上の罐詰の内容を乾燥細粉し醋酸にて微酸性となしたる多量の水と數回煮沸し，凝固物を更にアルコール次にエーテルにて各數回浸出して作りたる粗肉蛋白と，新鮮牛肉を直ちに水と煮沸し，次にアルコール，エーテルにて浸出して得たる粗肉蛋白とを分析し無水物及無灰無水物に於て比較すれば次の如くである。

罐 齡	無 水 物 中		無灰無水物中 全 窒 素
	灰	全 窒 素	
15	1.78 %	15.37 %	15.65 %
10	0.91	15.77	15.91
7	0.95	15.77	15.92
5	0.56	15.48	15.57
2	0.38	15.58	15.63
新鮮	0.25	15.78	15.82

上記の結果を見るに全窒素の含量は各蛋白に於て殆ど相等しきも灰分含量は罐齡高きに従つて大である。此事實は第二報に示すが如く，罐齡高きに従つて罐材たる鐵及錫の溶出量大なる事と一致する。

以上の各蛋白を Van Slyke 法にて處理したる結果を無水無灰物百分率にて示せば次の如くである。

## 無 水 無 灰 蛋 白 百 分 中

罐 齡	15	10	7	5	2	新 鮮
Total—N	15.65	15.91	15.92	15.57	15.63	15.82
Amide—N	0.97	0.98	1.00	1.00	1.03	1.06
Insoluble-Humine—N	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07
Soluble-Humine—N	0.34	0.24	0.32	0.25	0.25	0.13
Arginine—N	2.07	2.10	2.04	2.07	2.05	2.05
Cystine—N	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14
Histidine—N	1.03	0.94	1.11	1.04	1.08	0.92
Lysine—N	1.80	1.94	1.80	1.80	1.82	2.03
Mono-amino—N	8.59	8.86	8.76	8.78	8.65	8.92
Non-amino—N	0.63	0.50	0.57	0.36	0.50	0.49
Sum	15.64	15.77	15.81	15.53	15.60	15.81

## 窒 素 百 分 中

罐 齡	15	10	7	5	2	新 鮮
Total—N	100	100	100	100	100	100
Amide—N	6.20	6.16	6.28	6.42	6.59	6.70
InsolubleHumine—N	0.45	0.44	0.44	0.51	0.51	0.44
Soluble-Humine—N	2.17	1.51	2.01	1.61	1.60	0.82
Arginine—N	13.23	13.20	12.81	13.29	13.12	12.96
Cystine—N	0.89	0.88	0.88	0.96	0.90	0.88
Histidine—N	6.58	5.91	6.97	6.68	6.91	5.82
Lysine—N	11.50	12.19	11.31	11.56	11.64	12.83
Mono-amino—N	54.89	55.69	55.03	56.39	55.34	56.38
Non-amino—N	4.03	3.14	3.58	2.31	3.20	3.10
Sum	99.94	99.12	99.31	99.73	99.81	99.93

第一報に示せるが如く肉罐詰製造の際に於て肉蛋白の一部分はペプトン、アミノ酸の如き可溶性物質に變化し、從て殘留する凝固蛋白は原肉蛋白と必ずしも組成等しからざるべきも、以上分析の範圍に於ては罐齡の異なる罐詰肉より製したる各蛋白相互間にも、亦罐詰肉及新鮮肉より得たる各蛋白相互間にも定量的の相異著しからず、唯僅に、罐齡高きもの程稍アミド窒素減少し、可溶ヒュミン窒素増加する傾向を認むるのみである。此事實は單に蛋白質のみに就て考慮すれば新鮮肉、新罐詰及貯藏罐詰相互間に營養上大差なき事を推定せしむるものにして、著者等が十數年前に行ひたる動物試験の結果<sup>(4)</sup>と一致するものである。

## II. 貯藏肉罐詰の油脂に就て

油脂の貯藏中に於ける變化に就きては我國に於ても研究<sup>(5)</sup>尠からざれども、牛肉罐詰に於ては無きが如くであるから、吾人は陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰の油脂に就き數種の實驗を試みた。

(A) 罐齡 2—15 年の牛肉罐詰に於て前記の如く瓦斯及金屬含量及蛋白質組成の研究を行ひたる殘部を乾燥し、エーテルにて浸出し、酸價及沃素價を測定した。

罐 齡	酸 價	沃 素 價
15	30.45	49.08
10	25.47	48.10
7	13.67	45.85
5	11.40	43.65
2	10.44	45.98

本實驗の材料は乾燥し、貯藏したるものなるを以て此種の研究試料としては適當なるものと認め難きも、測定の結果によれば罐齡の増加と共に油脂の酸價は大に増加した。

(B) 次に宇品陸軍糧秣支廠にて製造し約 6 ケ年間貯藏したる牛肉大和煮罐詰中、正常なるものと膨脹したるものと共に付き其油脂の特數を測定比較した。

罐詰の良否は特殊の場合を除き一般に開罐する事なく打檢法によりて鑑別される、此際には罐内の瓦斯の有無多少が唯一の根據となる。此の方法によりては腐敗による炭酸瓦斯膨脹罐と罐材の腐蝕による水素膨脹罐とを區別する事は困難である。前者は製造後比較的短時間に生じ、後者は數年を経過して後に生ずるを普通とし、兩者の區別は内容物中微生物の繁殖、瓦斯の分析、金屬の含量、蛋白質及油脂の變化などで行はれる。

油脂の採集及分析 罐詰肉を磨碎し、約倍量のエーテルと數回振盪し、エーテル液を無水硫

酸曹達にて脱水し、エーテルを炭酸瓦斯を通じつゝ減壓下に蒸溜し去り、油脂を真空デシケーター中に乾燥した。油脂は常温に於て固體狀にて淡黄褐色を帯び一種の臭氣を有した。其特數は次の如くである。

	新 鮮 肉	貯 藏 罐 詰 肉	
		正 常 罐	膨 張 罐
色	微 黄 色	帶褐微黄色	微 黄 色
固 さ	軟	固	中 間
酸 價	11.61	16.14	11.09
鹼 化 價	199	197.5	197.3
エステル價	187.39	181.36	186.21
沃 素 價	47.96	46.39	44.08
アセチル價	9.36	9.25	10.58
ヘーネル價	93.51	93.05	94.16
ライヘルト價 マイスル	1.54	1.56	1.53
VitaminA呈色	—	—	—

### III. 貯藏罐詰肉の營養價值に就て

前記の如く同種肉罐詰の新しきものと貯藏したるものとより分離したる蛋白は組成も大差なく又營養價值も殆ど等しきものであるが、茲には罐詰内容を全部乾燥して得たる肉粉を使用し、配合飼料を作り其肉蛋白含量を何れも 7% となし、白鼠の同腹仔の同性のものを以て試験した。罐詰肉の種類、飼料の配合生長の比較等は次の如くである。

#### 試 験 I.

市販牛肉大和煮及鮭罐詰の新しきもの（1 ケ年貯藏）と古きもの（8 ケ年貯藏）との比較

供 試 品	牛 肉 A		牛 肉 B		牛 肉 C		鮭 肉	
	新	古	新	古	新	古	新	古
鼠 性	♀	♀	♀	♀	♀	♀	♂	♂
肉 粉	12.0	11.4	10.1	11.8	14.3	15.2	9.7	9.8

配 合 飼 料	澱 粉	63.0	63.6	64.9	63.2	60.7	59.8	65.3	65.2
何れの飼料にも肉粉, 澱粉の外は蔗糖 5, 寒天 1, McCOLLUM 氏無機鹽 4, バタ 15g 及オリザニン 4 c.c. を配合した, 使用したる肉粉は何れも 7g の蛋白に相當する									

試 験 期 間 何れも自 5 月 3 日 至 6 月 30 日, 約 2 ヶ月間

初 體 重	50	46	45	46	44	45	46	44
終 體 重	130	128	126	108	118	78	154	136
増 加 量	80	82	81	62	74	33	108	92
一 日 増 加 量	1.4	1.4	1.4	1.0	1.2	0.6	1.8	1.5

### 試 験 II.

陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰

罐 齡		15	10	5	2
鼠 , 性		♂	♂	♂	♂
配 合 飼 料	肉 粉	11.0	10.7	11.2	11.0
	澱 粉	64.0	64.3	63.8	64.0
	其他の配合試験 1 に等し				

試 験 期 間 自 10 月 19 日 至 2 月 12 日, 約 4 ヶ月間

初 體 重	50	50	46	42
終 體 重	185	188	180	186
増 加 量	135	138	134	144
一 日 増 加 量	1.2	1.2	1.2	1.3

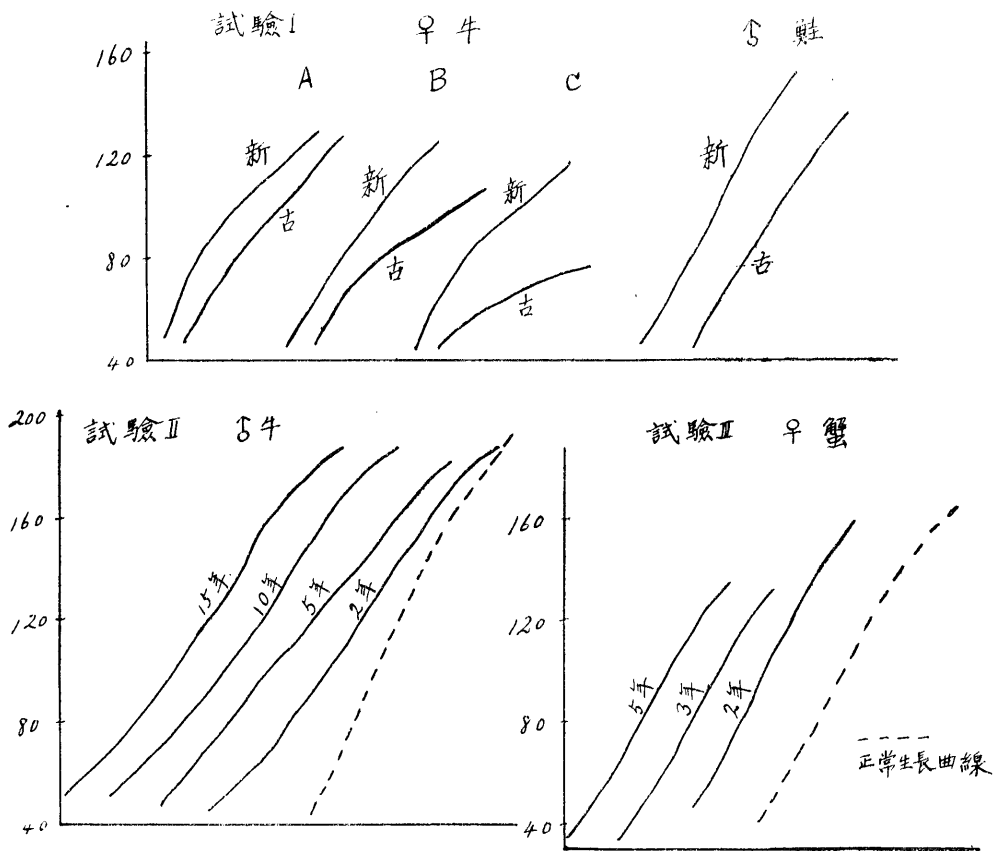
### 試 験 III.

市販たらば蟹罐詰肉



罐 齢		5	3	1
鼠 , 性		♀	♀	♀
酒 合 飼 料	肉 粉	9.4	9.2	9.0
	澱 粉	65.6	65.8	66.0
其他の配合, 試験 1 に等し				
試 験 期 間 自10月19日 至12月18日, 約2ヶ月				
初 體 重		36	32	46
終 體 重		135	132	160
増 加 量		99	100	126
一 日 増 加 量		1.7	1.7	2.1

以上の結果を生長曲線に畫けば次の如くである。



之を要するに 陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰並に 市販の 蟹罐詰 (試験 II 及 III) に於ては罐齡の大なる相異にも拘らず、其内容の栄養價値は小差あるのみである。此結果は先年<sup>(4)</sup> 10 % の肉蛋白含量に於て著者等が行つた結果と一致する。又此等の罐詰肉に於ては飼料中肉蛋白含量 7 % にて正常に近き生長をなす。

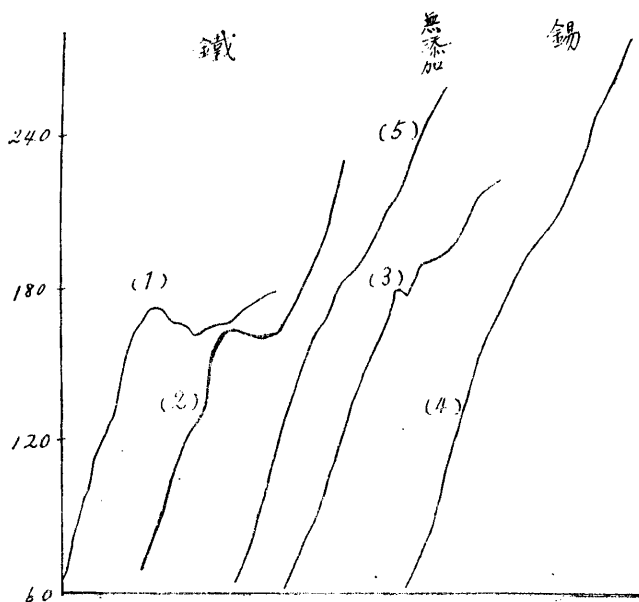
然るに製造工場を異にせる 市販牛肉罐詰 (試験 I) の場合には趣を異にし、久しく貯藏したるものは比較的新しきものに比して栄養價値稍劣るものもあり、又甚しく劣るものもある。之は内容の不同にもよるべきも、罐材の相異も亦關係あるべしと思考される。

#### 鐵及錫の有害作用

上記の如く同種肉類の新古罐詰は其肉蛋白の栄養價値殆異ならざるに、罐詰内容全體としては往々其價値大に相異するを以て罐材より溶出する金屬の影響を試験した。

罐詰内容乾物中鐵及錫の最大量は吾人實驗の範圍に於ては夫れ夫れ 0.3 及 0.6 % なるを以て、夫れ夫れ其 2-3 倍量を第二鹽化物の形に於てカゼインに混じ、カゼイン 22, 澱粉 53, 蔗糖 5, McCollum 鹽 4, バタ 15, 寒天 1g にオリザニン 4 c.c. を添加したる配合飼料を作り、同腹の雄白鼠を 2 ケ月間飼養した。

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
カゼイン中の金屬(%)	Fe 0.6	Fe 0.9	Sn 1.2	Sn 1.8	0
全飼料中の金屬(%)	Fe 0.12	Fe 0.18	Sn 0.2	Sn 0.34	0



以上の結果を見れば鐵含量過多の時には下痢を起し體重増加せざる場合あり、錫よりも有害なるが如くである。

## 總 括

1), 肉罐詰に関する本研究(第四報)を記載するに先立ちて先づ第三報までの梗概を記した。

2), 本研究に於ては貯藏罐詰肉の蛋白, 油脂並に營養價值を論じた。

(a), 蛋白, 罐齡 2-15 年を経たる陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰及新鮮なる牛肉より粗蛋白を調製したるに, 窒素の含量は各供試品に於て殆等しきも, 灰分の含量は罐齡高き程増大した。此原因は主として貯藏中に罐材たる鐵及錫の溶出する事にあると思考される。

以上各種の蛋白供試品を Van Slyke 法にて分析したるに其相互の化學的組成は大差なく, 従つて其營養價值も相近かるべきを推定せしむる結果を得た。此結果は余等が十數年前行ひたる動物試験の結果と一致するものである。

(b), 油脂, 罐齡 2-15 年の上記罐詰肉, 罐齡 6 年の正常罐, 同水素膨脹罐及新鮮牛肉より油脂を分離し, 酸價, 鹼化價, エステル價, 沃素價, アセチル價, ヘーネル價, ライヘルトマイル價を測定したるに, 罐齡高きものの程酸價大なるの結果を得たる外, 著しき相異を認めなかつた。以上の供試油につきて Carr-Price のビタミン A 呈色反應を試みたるに何れも陰性であつた。

(c), 營養價, 罐詰の全内容を乾燥して得たる肉粉を使用し, 配合飼料を作り, 白鼠の同腹仔の同性のものを以て飼養試験を行ひたるに罐齡 2-15 年を経たる陸軍糧秣支廠製牛肉罐詰及罐齡 1-5 年の市販たらば蟹罐詰より得たる肉粉は貯藏年月の相異にも拘はらず, 營養價值大差なく何れも其肉蛋白含量 7% にして既に正常に近き生長を得せしめた。

然るに製造工場を異にせる市販の牛肉及鮭罐詰より得たる肉粉の場合には貯藏久しきに亘りたるものは往々不良の結果を與へた。此結果は材料及製法の相異にもよるべきも亦罐材とも關係を繋ぐべきを思ひ配合飼料に鐵及錫の鹽類を混じて飼養試験を行ひたるに, 鐵過多の害は錫過多の場合よりも大なるが如くである。

附記 本報告は片井喜太郎, 花田稔及農學士望田慶次郎氏と共に行ひたる業績を奥田が記載したるものにして, 本研究の費用の一部分は財團法人服部報公會の援助によるものである。

## 文 獻

- (1), 奥田, 山藤: 日本農藝化學會誌. 9. 835 (昭和 8 年) 奥田, 山藤, 川崎: 日本學術協會報告, 9. 532 (昭和 9 年): Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 9. 75 (1934)
  - (2), 奥田, 片井: 日本農藝化學會誌. 12. 1059 (昭和11年): Bulletin of the Chemical. Society of Japan, Vol. 11. 715 (1936)
  - (3), 奥田, 片井: 日本農藝化學會誌. 12. 1064 (昭和11年): Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 11. 718. (1936)
  - (4), 鈴木, 奥田, 松山, 沖本, 片倉, 岩田: 東京化學會誌 第41 帙. 381 (大正 9 年)
  - (5), 中尾, 池邊: 滿邊中央試驗所報告 第7 輯 (大正11年), 第11輯 (昭和2 年). 廣瀨: 工業化學雜誌. 28. 16. (大正14年). 深山, 猿谷: 水產講習所研究報告, 29卷 第1 冊 (昭和8 年)
-

## CHEMICAL STUDIES ON CANNED MEATS

(Résumé)

Yuzuru OKUDA

The results of the present communication together with those of the preceding papers described here.

I. Chemical Changes of Muscle Proteins in Canning<sup>(1)</sup>

(1) The muscle proteins of some hens, various fishes and certain animals were prepared as samples for the purpose of studying what changes take place in the muscle proteins at the time of canning meats under pressure and heating. The materials were sealed in glass-tubes and heated at 130–140°C for one hour, and changes of materials were studied.

(2) The hydrogen ion concentration of all of the proteins showed a tendency to approach toward the neutral point.

(3) About 20 per cent of the protein nitrogen was transformed by heating to peptone, peptide, and amino acid nitrogens. The formation of soluble nitrogen compounds, such as these, is considered to cause a speedy putrefaction of contents of an opened can.

(4) As the results of elementary analyses of carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur and phosphorus, it was found that the quantities of nitrogen and sulphur contained in the proteins generally decreased by heating, and the changes were more marked the higher the values of pH. There was no appreciable change in phosphorus when the solution was neutral, but its amount decreased when solution was acidic or alkaline, and hence the percentage of carbon increased.

(5) The quantities of  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$  generated by heating were greater in proportion to the values of pH of the solutions. This result explains the fact that, when the tin of cans are bad and the pH of the contents is high, the contents of the can deteriorate more readily and the colour changes to black.

(6) As the results of the analyses of the protenins by the Van Slyke method, the decrease of the total nitrogen, ammonia nitrogen and cystine nitrogen and the increase of melanine nitrogen were detected especially when the pH value increased. The quantities of cystine, arginine, histidine

and lysine contained in the materials showed a tendency of decrease in all three cases and the same tendencies were very remarkable on cystine at the higher value of pH and on lysine at the lower.

(7) Tryptophane by the May-Rose method and the tyrosine by the Folin-Denis method were quantitatively analyzed, and the decrease of these substances by heating were very insignificant.

(8) The test for proline was made by the Fisher-Bechner method, but no decomposition by heating was observed.

(9) Cysteine and cystine were analyzed quantitatively by the Okuda-Katai method, and it was found that a part of any one of these acids always changed to the other acid by heating. But the sum of the two always decreased, and the decomposition of both of these acids was remarkable at the higher value of pH, and the decomposition of cysteine was greater than that of cystine.

(10) A part of the protein-sulphur changed by heating to hydrogen sulphide, other sulphides, sulphuric acid and soluble organic sulphur, and the quantities of these substances generated were greater at the higher pH of the solutions, as in the case of the decompositions of cysteine and cystine.

## II. On the Contents of Gases and Metals in Stored Cans<sup>(2)</sup>

The experiments were carried out with canned meats of different ages of storage, from 1 to 15 years, were as follows:—

1) Among gases contained in cans examined, the quantity of nitrogen was the largest in the majority of the cans, but in some old cans the amount of hydrogen was frequently more than that of nitrogen.

2) The proportion of oxygen as compared to that of nitrogen was much smaller than it is in the air.

3) The content of carbon dioxide in cans was larger than that in the air, but it did not increase appreciably during the storage of the cans.

4) Free ammonia and hydrogen sulphide showed only traces.

5) The concentration of hydrogen ion of the canned meats showed almost no change in storage.

6) The contents of iron and tin in both canned beef and fish were nearly proportional to that of hydrogen in the cans which was produced by

corrosion of can-materials. But in the case of crab meat packed in the cans which are covered inside with lacquer, almost no increase of the contents of iron, tin and hydrogen was observed.

7) Unusual increase of hydrogen gas in some very long-stored beef-cans sometimes gave rise to the so called "blown" cans, in which the ends become convex, and are apparently analogous to the spoiled cans dilated by the pressure of carbon dioxide produced by the action of bacteria upon the contents.

### III. Carbon Dioxide and Hydrogen Gasses Produced at Canning and in Storage<sup>(3)</sup>

In the present case, instead of commercial cans, sealed glass tubes containing a certain meat, tin and iron powders, and solutions of different hydrogen ion concentration were used.

1) The production of carbon dioxide during canning increased a little more, as a rule, in the presence of iron than in the presence of tin alone. And also the longer the time of heating the more was the increase.

2) The production of carbon dioxide during storage, gradually increased in the presence of tin alone, but decreased in the presence of iron. The decrease seems to be due to the fact that carbon dioxide produced by gradual oxidation acts on iron to make iron carbonate and hydrogen.

3) The production of carbon dioxide seems to have some relation with the hydrogen ion concentration of meat-juice and the kind of meats, but the relation with the freshness of the meat is not definite.

4) The production of hydrogen is chiefly due to the presence of iron but only slightly to that of tin. In the presence of iron, the production had an intimate relation with the hydrogen ion concentration of meat-juice, the stronger being the concentration the more the production. The production increased proportionally to the length of time of heating in canning, and to the period of storage of cans.

5) The kind and freshness of meats have more or less influence upon the production of hydrogen from can-material.

6) The quantity of carbon dioxide produced was generally very small as compared to that of hydrogen.

#### IV. Protein, Fat and Nutritive Value of Stored Canned Meats.

The present investigation deals with the chemical changes of the proteins and fats, and also the nutritive value of meats in cans which have endured long storage. The results of the experiments carried out with canned meats of different ages of storage were as follows:—

1) The proteins obtained from fresh and canned beef aged from 2 to 15 years contained nearly equal amounts of nitrogen but differed greatly in amounts of ashes. The ash-content was the more the older the cans.

2) The results of analyses of the proteins by the Van Slyke method showed no remarkable difference each other. This analogy of the chemical composition of those proteins indicates the similarity of the nutritive value of them. This result agrees with that of feeding experiments performed by us long years ago.<sup>(4)</sup>

3) Acid value, saponification value, ester value, iodine value, acetyl value, Hehner value, and Reichert-Meissl value were examined in the fats obtained from fresh and canned beef of different ages of storage, but no definite conclusions were obtained, except that the longer the time of storage the higher was the acid value.

4) Carr-Price test for vitamin A was negative in all of the fats examined.

5) The nutritive value of the meat powders obtained from canned beef from 2 to 15 years old, and from canned crab from 1 to 5 years old showed only slight differences, when feeding experiments were performed with albino rats.

6) When the great excess of iron and tin in the form of their chlorides was administered to the rats, the injurious action of iron was greater than that of tin.

(1) Y. OKUDA and K. YAMAFUJI: Bulletin of the Chemical Society of Japan, 9, 75, 1934.

(2) Y. OKUDA and K. KATAI: Ibid.; 11, 715, 1936.

(3) Y. OKUDA and KATAI: Ibid.; 11, 718, 1936.

(6) U. SUZUKI, Y. OKUDA, T. OKIMOTO and T. NAGASAWA: Tokio Kogakukwai; 40, 385, 1919.