

# アサリ (*Venerupis semidecusata* · Deshayes) 水煮缶詰 の黒変に関する化学的研究 — III

シスチン分解に及ぼす有機酸の影響

長田 博光 岡屋 忠治

## CHEMICAL STUDIES ON THE BLACKENING OF CANNED BABY CLAM

(*VENERUPIS SEMIDECUSATA*. DESHAYES) — III

### THE EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON THE DECOMPOSITION OF CYSTINE

Hiromiitu Osada and Chuji Okaya

The present paper deals with the effect of organic acids, -which baby clam contains,- on the decomposition of cystine with special reference to the chemical mechanism.

The results obtained were as follows:

- 1 The decomposition of cystine was not excessively effected by the propionic acid immediately after production, but was fairly effected by it after storage for 7 days at 55°C.
- 2 The decomposition of cystine was fairly effected by the acetic acid.
- 3 The decomposition of cystine was not excessively effected by the pyruvic acid.
- 4 The decomposition of cystine was not excessively effected by the succinic acid immediately after production, but was fairly effected by it after storage for 7 days at 55°C.
- 5 The decomposition of cystine was not excessively effected by the lactic acid immediately after production, but was fairly effected by it after storage for 7 days at 55°C.
- 6 The decomposition of cystine was fairly effected by the malic acid.
- 7 The decomposition of cystine was fairly effected by the citric acid.

シスチンが加熱により分解する時、種々の因子が関与すると考えられる。小幡等<sup>1</sup>は糖類が存在しているとシスチンの分解が促進されることを証明している。

著者は先にシスチンの分解に及ぼす糖、無機リン、pH<sup>2</sup>の影響について調べたので今回は更にアサリ肉中にかなり多量含有している有機酸類が加熱の際にシスチンの分解にどのような影響を及ぼすかについて実験を行なったのでその結果を以下に報告する。

## 1. 実験方法ならびに結果

### 1.1 生および缶詰アサリ肉の有機酸量について

1.1.1 試料：市販アサリ（9月伊勢湾産）殻巾約3×4cmのものを殻をこじあげムキ身を調製し生の実験材料とした。アサリ水煮缶詰は市販アサリを十分水洗してから95°～100°C 7分間煮沸してムキ身を取り、このムキ身210gをC-エナメル塗装缶に詰め、水100mℓを加え真空

卷縮し、15ポンド100分加熱殺菌、急冷して作製したものを実験材料とした。

### 1.1.2 有機酸の定量

試料100gをホモジナイズし、70%エチルアルコール1ℓを加え硫酸でpH2.0に調整し、約2時間攪拌してから濾過した。残渣は更に抽出をくり返し、抽出後、濾液を合せてカゼインローダーでpH8.0に調整し、約100mℓまで40°Cの下に減圧濃縮し、濃縮液を硫酸でpH2.0に調整してから、ソックスレーの液体抽出器にてエーテルで120時間連続抽出を行い、抽出液をBulen<sup>3)</sup>等の方法によって有機酸を分離定量した。なお乳酸の定量は、Summerson<sup>4)</sup>等の方法によった。結果は次のFig 1, Table 1に示した如くであり、生アサリの有機酸はプロピオン酸、酢酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、ピログルタミン酸、シュール酸、リンゴ酸、クエン酸、フマル酸であった。又缶詰にしたアサリの有機酸はプロピオン酸、酢酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、シュール酸、リンゴ酸、フマル酸であった。

Table 1. Organic acids content in baby clam and canned baby clam (mg per cent in wet matter)

|                        | Propionic acid | Acetic acid | Pyruvic acid | Succinic acid | Lactic acid | Pyroglutamic acid | Oxalic acid | Malic acid | Citric acid | Moisture (%) |
|------------------------|----------------|-------------|--------------|---------------|-------------|-------------------|-------------|------------|-------------|--------------|
| Raw baby clam          | 24.4           | 33.0        | 103.8        | 147.5         | 4.2         | 14.2              | 59.4        | 32.8       | 2.1         | 82.7         |
| Canned baby clam meat  | 1.9            | 4.0         | 4.0          | 53.4          | 2.5         | —                 | 0.8         | 2.0        | —           | 75.8         |
| Canned baby clam fluid | 0.8            | 0.6         | 1.6          | 6.4           | 0.5         | —                 | —           | —          | 0.2         | 91.4         |
| Canned baby clam       | 1.5            | 2.8         | 2.6          | 31.7          | 1.6         | —                 | 0.4         | 1.0        | 0.1         | 76.5         |

### 1.2 シスチンの加熱分解に及ぼす有機酸の影響

アサリの有機酸、シスチン、システイン含量をもとにして次の実験を行なった。

シスチン 100, 200, 1000mg%の各々にプロピオン酸 0.5, 10, 50, 100mgの名々を加えラッカー塗装缶にそれぞれ詰め、真空巻縮してから15ポンド、100分間加熱後、急冷して作製した缶詰について製造直後、55°C 7日間保存後の生成硫化水素量をAlmy法<sup>5)</sup>に従って測定した。

同様に酢酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸について行なった。その結果は次の表の如くであった。

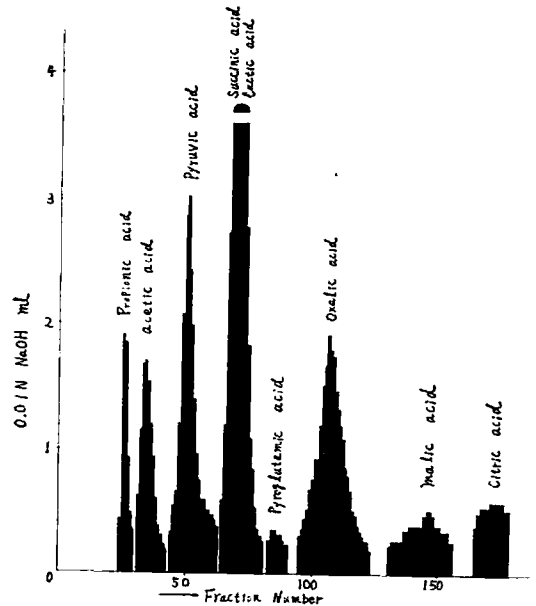


Fig. 1 The partition chromatogram of organic acids in raw baby clam

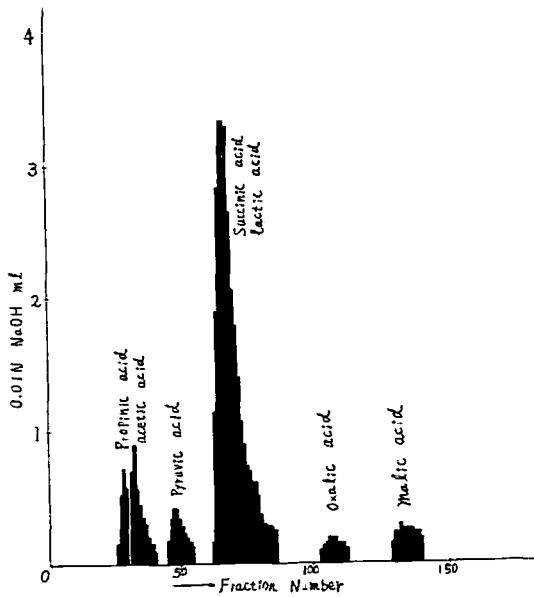


Fig. 2 The partition chromatogram of organic acids in the meat of canned baby clam

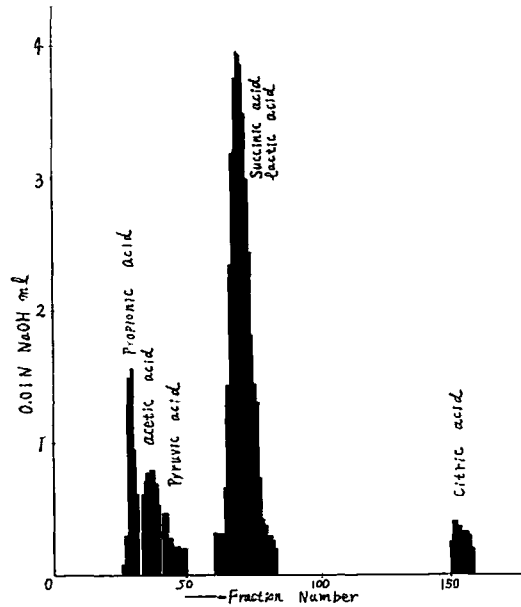


Fig. 3 The partition chromatogram of organic acids in the fluid of canned baby clam

Table II. The effect of propionic acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Propionic<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                   |                                  |
|------------------|----------------------------|------|--|--|------------------------------|----------------------------------|
|                  |                            |      |  |  | immediately after production | after storage for 7 days at 55°C |
| 100              | 0                          | 5.45 | 0.039  | 0.1832   | no change                    | spots on top end                 |
| 100              | 5                          | 4.08 | 0.0464   | 0.0896   | "                            | expansion ring side seam         |
| 100              | 10                         | 3.90 | 0.0684   | 0.1884   | spots on top end             | "                                |
| 100              | 50                         | 3.58 | 0.0672   | 0.4320   | "                            | "                                |
| 100              | 100                        | 3.40 | 0.0788   | 0.3904   | "                            | "                                |
| 200              | 0                          | 5.45 | 0.0608   | 0.2680   | no change                    | "                                |
| 200              | 5                          | 4.08 | 0.0576   | 0.2992   | spots on top end             | "                                |
| 200              | 10                         | 3.90 | 0.0256   | 0.1976   | no change                    | "                                |
| 200              | 50                         | 3.58 | 0.0628   | 0.4948   | "                            | "                                |
| 200              | 100                        | 3.40 | 0.0520   | 0.4132   | "                            | "                                |
| 1,000            | 0                          | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | "                            | "                                |
| 1,000            | 5                          | 4.08 | 0.0736   | 0.4656   | spots on top end             | "                                |
| 1,000            | 10                         | 3.90 | 0.0536   | 0.4536   | "                            | "                                |
| 1,000            | 50                         | 3.58 | 0.0852   | 0.6520   | "                            | "                                |
| 1,000            | 100                        | 3.40 | 0.0696   | 0.4704   | "                            | "                                |

シスチン100mg%の場合は、プロピオン酸量の増加とともに生成硫化水素量は増加していたが、他はあまり変らなかった。55°Cに保存したものはいずれも増加の傾向があり、製造直後のものよりかなり多くなっていた。

Table III. The effect of acetic acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Acetic<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                                 |                                  |
|------------------|-------------------------|------|--|--|--|----------------------------------|
|                  |                         |      |  |  | immediately after production               | after storage for 7 days at 55°C |
| 100              | 0                       | 5.45 | 0.0392   | 0.1832   | no change                                  | expansion ring side seam         |
| 100              | 5                       | 3.90 | 0.0096   | 0.0080   | "  | "                                |
| 100              | 10                      | 3.75 | 0.0048   | 0.1224   | spots on top end                           | "                                |
| 100              | 50                      | 3.40 | 0.0104   | 0.3956   | "  | "                                |
| 100              | 100                     | 3.25 | 0.1512   | 0.4684   | "  | "                                |
| 200              | 0                       | 5.45 | 0.0608   | 0.2680   | no change                                  | "                                |
| 200              | 5                       | 3.90 | 0.0096   | 0.0524   | spots on top end                           | "                                |
| 200              | 10                      | 3.75 | 0.0096   | 0.1192   | "  | "                                |
| 200              | 50                      | 3.40 | 0.0204   | 0.4192   | "  | "                                |
| 200              | 100                     | 3.25 | 0.1248   | 0.2748   | "  | "                                |
| 1,000            | 0                       | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | no change                                  | "                                |
| 1,000            | 5                       | 3.90 | 0.886  | 0.1080   | spots on top end side seam                 | "                                |
| 1,000            | 10                      | 3.75 | 0.2348   | 0.3468   | "  | "                                |
| 1,000            | 50                      | 3.40 | 0.1212   | 0.5368   | spots on top end side seam, expansion ring | "                                |
| 1,000            | 100                     | 3.25 | 0.2328   | 0.4256   | "  | "                                |

シスチンの量に関係なく生成硫化水素は酢酸量の増加にしたがって増加しており、また55°Cに保存したのも同様に増加しており、製造直後のものよりかなり多くなっていた。

Table IV. The effect of pyruvic acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Pyruvic<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                   |  |
|------------------|--------------------------|------|--|--|------------------------------|--|
|                  |                          |      |  |  | immediately after production | after storage for 7 days at 55°C         |
| 100              | 0                        | 5.45 | 0.0392   | 0.1832   | no change                    | expansion ring, side seam                |
| 100              | 5                        | 3.60 | 0.0788   | 0.0296   | side seam                    | "  |
| 100              | 10                       | 3.28 | 0.0380   | 0.0404   | "                            | expansion ring, side seam, spots on ends |
| 100              | 5                        | 2.72 | 0.0912   | 0.1788   | "                            | "  |
| 200              | 0                        | 5.45 | 0.0608   | 0.2680   | no change                    | expansion ring, side seam                |
| 200              | 5                        | 3.60 | 0.0388   | 0.0344   | side seam                    | "  |
| 200              | 10                       | 3.28 | 0.0292   | 0.0524   | "                            | expansion ring, side seam, spots on ends |
| 200              | 50                       | 2.72 | 0.1340   | 0.0872   | "                            | "  |
| 1,000            | 0                        | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | no change                    | expansion ring, side seam                |
| 1,000            | 5                        | 3.60 | 0.1328   | 0.0984   | side seam                    | "  |
| 1,000            | 10                       | 3.28 | 0.2312   | 0.1568   | "                            | expansion ring, side seam, spots on ends |
| 1,000            | 50                       | 2.72 | 0.2344   | 0.4021   | "                            | "  |

シスチン、ピルビン酸量増加による生成硫化水素量の増加は、あまりなかったが、シスチン1000mg%のものにはわずかに増加の傾向がみられた。また55°Cに保存したものは、製造直後のものに比べてあまり変わらなかった。

Table V. The effect of succinic acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Succinic<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                   |                              |
|------------------|---------------------------|------|--|--|------------------------------|------------------------------|
|                  |                           |      |  |  | immediately after production | after storage 7 days at 55°C |
| 100              | 0                         | 5.45 | 0.0392   | 0.1832   | no change                    | expansion ring, side seam    |
| 100              | 10                        | 3.50 | 0.1020   | 0.0090   | side seam                    | side seam, spots on ends     |
| 100              | 50                        | 3.30 | 0.0924   | 0.0712   | "                            | "                            |
| 100              | 200                       | 2.95 | 0.0740   | 0.2996   | "                            | "                            |
| 100              | 500                       | 2.75 | 0.1208   | 0.1872   | "                            | "                            |
| 200              | 0                         | 5.45 | 0.0608   | 0.2680   | no change                    | expansion ring, side seam    |
| 200              | 10                        | 3.50 | 0.0248   | 0.0140   | side seam                    | side seam, spots on ends     |
| 200              | 50                        | 3.30 | 0.1052   | 0.4324   | "                            | "                            |
| 200              | 200                       | 2.95 | 0.0576   | 0.3148   | "                            | "                            |
| 200              | 500                       | 2.75 | 0.0836   | 0.1776   | "                            | "                            |
| 1,000            | 0                         | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | no change                    | expansion ring, side seam    |
| 1,000            | 10                        | 3.50 | 0.0400   | 0.0392   | side seam                    | side seam, spots on ends     |
| 1,000            | 50                        | 3.30 | 0.0532   | 0.4024   | "                            | "                            |
| 10000            | 200                       | 2.95 | 0.1316   | 0.4304   | "                            | "                            |
| 1,000            | 500                       | 2.75 | 0.1288   | 0.3632   | "                            | "                            |

シスチン1000mg%のものでは、コハク酸量が増加するにしたがって生成硫化水素は増加していたが、それ以外のものはあまり変化がなかった。55°C保存のものは、製造直後のものよりも生成硫化水素は大分増加していた。

Table VI. The effect of lactic acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Lactic<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                   |                                   |
|------------------|-------------------------|------|--|--|------------------------------|-----------------------------------|
|                  |                         |      |  |  | immediately after production | after storage 7 days at 55°C      |
| 100              | 0                       | 5.45 | 0.0392   | 0.1832   | no change                    | expansion ring, side seam         |
| 100              | 5                       | 3.70 | 0.0092   | 0.0572   | side seam                    | "                                 |
| 100              | 10                      | 3.50 | 0.0096   | 0.1400   | "                            | expansion ring, side seam, liquid |
| 100              | 50                      | 3.00 | 0.0628   | 0.2304   | "                            | "                                 |
| 200              | 0                       | 5.45 | 0.608  | 0.2680   | no change                    | expansion ring, side seam         |
| 200              | 5                       | 3.70 | 0.0048   | 0.0412   | spots on ends                | side seam, liquid                 |
| 200              | 10                      | 3.50 | 0.0096   | 0.1492   | "                            | "                                 |
| 200              | 50                      | 3.00 | 0.0408   | 0.1492   | "                            | "                                 |
| 1,000            | 0                       | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | no change                    | expansion ring, side seam         |
| 1,000            | 5                       | 3.70 | 0.0100   | 0.2912   | spots on ends                | side seam, liquid                 |
| 1,000            | 10                      | 3.50 | 0.0100   | 0.1828   | "                            | "                                 |
| 1,000            | 50                      | 3.00 | 0.0652   | 0.2400   | side seam, spots on ends     | "                                 |

シスチン、乳酸の量的変化に対する生成硫化水素量の変動はみられなかった。55°C保存のものは、おのおの量に関係なく増加していた。

Table VI. The effect of malic acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Malic<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                   |                                   |
|------------------|------------------------|------|--|--|------------------------------|-----------------------------------|
|                  |                        |      |  |  | immediately after production | after storage 7 days at 55°C      |
| 100              | 0                      | 5.45 | 0.0392   | 0.1832   | no change                    | expansion ring, side seam         |
| 100              | 5                      | 3.67 | 0.1384   | 0.0092   | "                            | "                                 |
| 100              | 10                     | 3.45 | 0.0524   | 0.1756   | "                            | "                                 |
| 100              | 50                     | 2.95 | 0.1056   | 0.1292   | side seam                    | "                                 |
| 200              | 0                      | 5.45 | 0.0608   | 0.2680   | no change                    | "                                 |
| 200              | 5                      | 3.67 | 0.1140   | 0.1000   | side seam                    | "                                 |
| 200              | 10                     | 3.45 | 0.2352   | 0.1468   | "                            | "                                 |
| 200              | 50                     | 2.95 | 0.2852   | 0.3544   | "                            | "                                 |
| 1,000            | 0                      | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | no change                    | "                                 |
| 1,000            | 5                      | 3.67 | 0.3048   | 0.3620   | side seam                    | expansion ring, side seam, liquid |
| 1,000            | 10                     | 3.45 | 0.3080   | 0.4192   | "                            | "                                 |
| 1,000            | 50                     | 2.95 | 0.3392   | 0.4172   | "                            | "                                 |

システイン、リンゴ酸量の増加とともに生成硫化水素量は増加していたが、55°Cに保存してもあまり変化はなかった。

Table VII. The effect of citric acid on the decomposition of cystine

| Cystine<br>(mg%) | Citric<br>acid<br>(mg%) | pH   | amount of hydrogen sulfide immediately after production<br>(mg%) | amount of hydrogen sulfide after storage for 7 days at 55°C<br>(mg%) | Blackening                   |                                   |
|------------------|-------------------------|------|--|--|------------------------------|-----------------------------------|
|                  |                         |      |  |  | immediately after production | after storage 7 days at 55°C      |
| 100              | 0                       | 5.45 | 0.0392   | 0.1832   | no change                    | expansion ring, side seam         |
| 100              | 5                       | 3.82 | 0.0080   | 0.0212   | "                            | expansion ring, side seam, liquid |
| 100              | 10                      | 3.60 | 0.0684   | 0.0620   | "                            | "                                 |
| 100              | 50                      | 3.10 | 0.1656   | 0.1104   | "                            | "                                 |
| 200              | 0                       | 5.45 | 0.0608   | 0.2680   | "                            | expansion ring, side seam         |
| 200              | 5                       | 3.82 | 0.0092   | 0.0360   | side seam                    | expansion ring, side seam, liquid |
| 200              | 10                      | 3.60 | 0.0084   | 0.4552   | "                            | "                                 |
| 200              | 50                      | 3.10 | 0.1408   | 0.3160   | side seam spots on ends      | "                                 |
| 1,000            | 0                       | 5.45 | 0.0348   | 0.0607   | no change                    | side seam, expansion ring         |
| 1,000            | 5                       | 3.82 | 0.0412   | 0.4648   | side seam                    | side seam, liquid, expansion ring |
| 1,000            | 10                      | 3.60 | 0.0244   | 0.4828   | "                            | "                                 |
| 1,000            | 50                      | 3.10 | 0.3036   | 0.4008   | side seam spots on ends      | "                                 |

システイン、クエン酸量の増加にしたがって生成硫化水素量は増加していた、又55°C保存のものは製造直後のものよりもかなり増加していた。

## 2. 要 約

アサリの有機酸をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー法によって分離定量した結果 Table 1 に示した如く、生アサリにはプロピオン酸 24.4mg%, 酢酸 33.0mg%, ビルビン酸 103.8 mg%, コハク酸 147.5mg%, 乳酸 4.2mg%, ピログルタミン酸 14.2mg%, シュール酸 59.4mg%, リンゴ酸 32.8mg%, クエン酸 2.1mg% のそれぞれを含んでした。又缶詰にしたアサリはプロピオン酸 1.3mg%, 酢酸 2.4mg%, ビルビン酸 2.6mg%, コハク酸 31.6mg%, 乳酸 1.6mg%, リンゴ酸 1.1mg%, クエン酸 0.1mg%, シュール酸 0.4mg% のそれぞれを含んでいた。

鮮度に関係がある乳酸の量はごくわずかであり、缶詰にした場合、各有機酸は非常に減量していた。

アサリの有機酸、シスチン、システイン含量をもとに行なった有機酸のシスチン分解に及ぼす影響の結果、シスチン、有機酸の量と生成硫化水素量との間に最も相関のあったものは酢酸であり、鮮度に関係がある乳酸、あるいはアサリに最も多く含まれているコハク酸に於ては殆んどその相関はみられなかった。

また、55°C 7日間保存すると、各有機酸とも生成硫化水素量を増加させる傾向があった。すなわち、各有機酸はじょじょにシスチンを分解していくものと考ええる。

しかも前報で述べた糖、無機リン、pH の影響よりはるかに大きく影響を及ぼし、生成硫化水素は後者のそれよりも3~10倍量であった。以上の如く有機酸も、アサリ水煮缶詰の黒変に関与しているものと考ええる。

## 文 献

- 1) 小幡弥太郎、坂村貞雄：農化、31、585 (1957)
- 2) 長田博光、岡屋忠治：本誌、6、41 (1964)
- 3) Bulen, W.A., Varnel, J.E. and Burrell, R.C: Anal. Chem, 24, 187 (1952)
- 4) Summerson, W.H. and Barker, S.B: J. Biol. Chem., 138, 535 (1941)
- 5) Almy, L.H: J. Am. Chem. Soc., 47, 1381 (1925)