

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

In-Vitro に於ける薬剤の黒変防止について

長田 博光 岩本 喜伴 岡屋 忠治

## CHEMICAL STUDIES ON THE BLACKENING OF CANNED BABY CLAM

(*VENERUPIS SEMEIDCUSATA*, DESHYES) — IV

### ON EFFECTIVENESS OF SEQUESTERING AGENTS FOR PREVENTION OF THE SULFIDE BLACKENING IN-VITRO

Hiromitu Osaka, Yoshitomo Iwameto and Chuji Okaya

The present study was planned to prevent the sulfide blackening in-vitro by adding sequestering agents.

The results obtained were as follows:

- 1 0.1 per cent of glucose, asparatic acid and cystine had no effectiveness for prevention of sulfide blackening.
- 2 0.1 per cent of "ultrapolyphos," "kalgon," sodium hexametaphosphate, phytic acid and EDTA had fairly good effectiveness for prevention of sulfide blackening.
- 3 0.1 per cent of phytic acid, EDTA, "kalgon" and sodium hexametaphosphate had no effectiveness for prevention of sulfide blackening of the solution contained 0.1 per cent cysteine.
- 4 0.1 per cent of "ultrapolyphos" had effectiveness for prevention of sulfide blackening of the solution contained 0.1 per cent cysteine.
- 5 0.5 per cent of phytic acid, EDTA, "kalgon" and sodium hexametaphosphate had effectiveness for prevention of sulfide blackening of the solution contained 0.1 per cent cysteine.

アサリ水煮缶詰の黒変は加熱殺菌により蛋白質中のSH結合が分解して生じた硫化水素、或は貯蔵中に *Cl. nigrificans* のような硫化水素産生菌が繁殖して生じた硫化水素と、アサリ肉中に含まれている鉄、錫、或は銅と反応して生じた硫化物によると云われている。

この黒変の防止にはこれまでに二、三の研究がなされている。例えば、谷川等の菌の趨電性を利用した電気泳動による除菌法、富山等のタイロシンによる滅菌法、田中の高温殺菌法があげられる。しかし、これらはいずれも一長一短があり、又黒変を完全に防止するまでにいたっていない。そこで今回私はアサリ肉中に存在する鉄、錫等の金属をEDTA、或はリン酸塩のようなキレート化剤を用いて硫化水素と反応しない型に置き換えることによって黒変の防止を試みたので、その結果を以下に報告する。

\* Ultrapolyphos is commercial name of ultra-phosphates manufactured by Goheigima Chemical Co.

\*\* Kalgon is commercial name of phosphate manufactured by Takeda Chemical Industries Ltd.

# 1. 実験方法ならびに結果

## 1.1 アサリ水煮缶詰の鉄ならびに錫の含有量

市販アサリを十分水洗して 95°~100°C, 7分間煮沸してムキ身を取り, そのムキ身 210g を C-エメナル塗装缶に詰め, 調味液を加えて真空巻締をした. 巻締後 15Lb100分加熱殺菌を行ない, 急冷して缶詰を製造した. この缶詰を室温, 37°C に貯蔵して経時的に次の方法で鉄, 錫を測定した.

### 1.1.1 鉄の定量法<sup>6)</sup>

試料 10g を灰化し, 塩酸 (1:1) 10ml を加え灰分を湿らせ, そして水浴中で蒸発乾固した. 次に 3:100 塩酸 20ml を加え鉄を溶解した. この溶液に 10% 塩酸ヒドロキシルアルミン溶液 2ml を加え 5~10 分後に 25% クエン酸ナトリウム溶液 5ml と 0.25% オルソフェナンスロリン溶液 5ml を加えた. よく混和してから 60°C 30分間加盟して発色させた. 冷却後一定量とし, 510m $\mu$  で比色定量した.

### 1.1.2 錫の定量法<sup>7)</sup>

試料 10g を灰化して塩酸 (1:1) を約 10ml 加え灰分を湿らせ, 水浴中で塩酸を蒸発乾固した. 次に 2N 塩酸と 2N 塩化アンモンの等量混合電解液を加え一夜放置して錫を抽出した. 抽出後その溶液を電解瓶に移して, -0.3V~-0.6V 迄のポーラログラムをとり, その時の波高から錫量を測定した.

結果は次の Table の如くであった.

Table I. Changes in the amounts of iron and tin in canned baby clam during storage at room temp.

month	Iron (ppm)			Tin (ppm)		
	min.	max.	$\bar{X}$	min.	max.	$\bar{X}$
6	70.6	83.4	78.7	1.5	2.2	1.9
12	71.6	84.2	77.3	1.0	1.2	1.1
18	74.0	88.8	82.8	0.5	1.5	1.1
24	85.2	93.8	89.9	1.6	4.0	3.0

Table II. Changes in the amounts of iron and tin in canned baby clam during storage at 37°C

month	Iron (ppm)			Tin (ppm)		
	min.	max.	$\bar{X}$	min.	max.	$\bar{X}$
1	76.0	90.4	84.4	1.6	1.8	1.7
3	83.8	86.0	84.7	0.8	1.3	1.1
6	66.4	83.4	74.0	0.8	1.3	1.1
12	87.0	112.4	96.6	0.9	1.9	1.5
18	93.1	94.8	94.1	1.5	2.6	2.0
24	93.6	104.4	101.3	2.3	2.3	2.3

## 1.2 薬剤の黒変防止効果

アサリ水煮缶詰の鉄, 錫含有量を基にして, 塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 500mg を水 500ml に溶解し苛性ソーダーで pH を 7.0 に調整し, その後水を加え 1ℓ とし, 鉄量として 100ppm/ml の溶液を作った.

この溶液にフイチン酸, ヘキサメタリン酸ナトリウム, “カルゴン”, “ウルトラポリホス”, EDTA のキレート化剤をそれぞれ 0.1, 0.5% の割合に添加する. 又比較の為にグルコース, アスパラギン酸, システインを各々, 0.1, 0.5% の割合に添加し, 更に pH を苛性ソーダーで 7.0

に調整した後 Fig 1 の装置を用いて防止効果を見た。又、塩化第二鉄の溶液にシステイン 0.1%添加し、この溶液にフィチン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウム、“カルゴン”、“ウルトラポリス”、EDTAをそれぞれ0.1, 0.5%の割合で添加し、pHを7.0に調整して硫化水素を通じ防止効果を見た。

結果は次の表に示した如くであった。

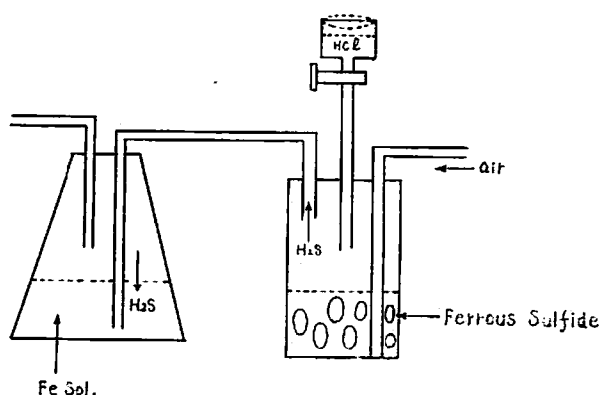


Fig. 1 Showing the arrangement of apparatus for blackening test

Table III. Effectiveness of adding 0.1 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening

Sequestering Agent	Blackening
control	++++
glucose	+++
asparatic acid	+++
cysteine	+++
"ultrapolyphos"	-
"kalgon"	-
sodium hexametaphosphate	-
phytic acid	-
EDTA	-

Table IV. Effectiveness of adding 0.5 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening

Sequestering Agent	Blackening
control	++++
glucose	++++
asparatic acid	++++
cysteine	+++
"ultrapolyphos"	-
"kalgon"	-
sodium hexametaphate	-
phytic acid	-
EDTA	-

Table V. Effectiveness of adding 0.1 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the solution contained 0.1 per cent cysteine

Sequestering Agent	Blackening
control	++++
phytic acid	+++
EDTA	+++
"kalgon"	+++
sodium hexametaphosphate	+++
"ultrapolyphos"	-

Table VI. Effectiveness of adding 0.5 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the solution contained 0.1 per cent cysteine

Sequestering Agent	Blackening
control	++++
phytic acid	±
EDTA	-
"kalgon"	-
sodium hexametaphosphate	-
"ultrapolyphos"	-

## 2. 考 察

Table I, IIに示した如く、アサリ水煮缶詰中の鉄、錫量は室温、37°Cのいずれに貯蔵してもあまり変りなく、又、経時変化もみられなかった。それぞれの量は鉄、70~110 ppm、錫、0.5~4 ppm、であり、かなり個体差がみうけられた。

薬剤の黒変防止効果は Table III~VIに示した如く、いずれの場合も、0.1%添加のものはそれほど効果はなかったが、0.5%添加のもののは効果があった。

以上の結果よりアサリ水煮缶詰の黒変の防止にはEDTA、フイチン酸、カルボン、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ウルトラポリホスのようなキレート化剤を約0.5%添加すると有効である。

## 文 献

- 1) Campbell, L. L, Frank, A.H and Elizabeth, R.H: J. Bact., 73, 516 (1957)
- 2) 谷川英一, 元広輝重: 缶詰時報, 41, (6), 41 (1962)
- 3) 谷川英一: 昭和40年度日本食品工業学会シンポジウム講演要旨。
- 4) 富山哲夫, 北原慶了: 昭和39年度日本水産学会年会講演。
- 5) 田中昭二: 缶詰時報, 41, 39 (1961)
- 6) Sandell, E. B: Colorimetric Determination of Traces of Metals (1950)
- 7) 小田久三: 分析化学, 10, 881 (1961)