

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

防止剤をアサリ水煮缶詰に使用した効果について

長田 博光 ・ 竹内 章子 ・ 岡屋 忠治

CHEMICAL STUDIES ON THE BLACKENING OF CANNED BABY CLAM

(*VENERUPIS SEMIDECUSATA*. DESHYES) — V

ON EFFECTIVENESS OF SEQUESTERING AGENTS FOR PREVENTION OF THE SULFIDE BLACKENING OF CANNED BABY CLAM

Hiromitu Osada, Akiko Takeuchi and Chuji Okaya.

The present study was planned to prevent the sulfide blackening of canned baby clam by adding sequestering agents.

The results obtained were as follows:

- 1 0.1 per cent of phytic acid, "kalgon" and sodium hexametaphosphate had no effectiveness for prevention of the sulfide blackening of canned baby clam.
- 2 0.5 per cent of phytic acid, "kalgon" and sodium hexametaphosphate had effectiveness for prevention of the sulfide blackening of canned baby clam.
- 3 EDTA had effectiveness for prevention of the sulfide blackening of canned baby clam, but the meat of baby clam was a little reddened instead of blackening.

前報の in-vitro に於ける 薬剤の黒変防止効果の結果. EDTA, フィチン酸, ヘキサメタリン酸ナトリウム, "カルゴン" 等のキレート化が有効であることが判ったので, これらのキレート化剤を実際にアサリ水煮缶詰に使用してその効果を試べ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

市販の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, 調味液に 0.1% の割合でシステインを加え, 更にフィチン酸, "カルゴン", EDTA, ヘキサメタリン酸ナトリウムをそれぞれ 1 缶当り 0.1, 0.5% の割合で添加して真空巻締し, 10Lb 60分間加熱殺菌後, 冷却して缶詰とした. この缶詰を 55°C に貯蔵して15日ごとに開缶してその黒変状態を試べた. (各缶詰には *Cl. nigrificans* を添加している)

なお 75日間貯蔵のものについて硫化水素¹⁾, 鉄²⁾, 錫量³⁾を測定した. その結果は次の表に示した如くであった.

Table I. Effectiveness of adding 0.1 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of canned baby clam after storage for 15 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	378	162	151	10.5	5.75	0	no change	++++	++	no change
phytic acid	378	165	148	11.0	6.30	2	++++	++++	++	"
"kalgon"	378	178	135	10.5	6.50	20	no change	+++	++++	++
EDTA	376	160	150	10.5	5.62	13	-	+	++++	no change
sodium hexa-metaphosphate	370	171	134	10.5	6.30	22	no change	+++	++++	±

フィチン酸を添加したものは完全に黒変していたが他は正常であった。

Table II. Effectiveness of adding 0.5 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of canned baby clam after storage for 15 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	378	162	151	10.5	5.75	0	no change	++++	++	no change
phytic acid	381	156	160	10.5	5.25	19	"	+	+	"
"kalgon"	384	179	138	10.5	6.50	16	"	++++	no change	++++
EDTA	368	163	140	12.5	6.10	16	-	++++	++++	no change
sodium hexa-metaphosphate	386	161	160	11.0	6.10	8	no change	+++	++++	+

EDTA 添加のもののみ、やや赤褐色を呈していたが他は全て正常であった。pHはフィチン酸添加のもののみやや低かった。

Table III. Effectiveness of adding 0.1 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the canned baby clam after storage for 30 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	377	169	143	10.5	5.60	0	++++	++++	++++	++++
phytic acid	379	158	155	11.0	5.28	0	+	++++	++++	++
"kalgon"	375	164	146	10.5	6.25	0	++++	++++	++++	++
EDTA	351	156	131	10.5	6.51	8	-	++++	++	++++
sodium hexa-metaphosphate	367	155	148	10.5	5.57	0	+	++++	++++	++

カルゴン添加のものは完全に黒変しており、またフィチン酸添加のものもやや黒変していた。真空度はEDTA 添加のもの以外は全て0であった。pHはフィチン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウム添加のものがやや低かった。

Table IV. Effectiveness of adding 0.5 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the canned baby clam after storage for 30 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	377	169	143	10.5	5.60	0	+++++	+++++	+++++	+++++
phytic acid	378	156	158	10.5	5.13	16	no change	++	++	+
"kalgon"	379	184	131	10.5	6.28	12	"	+++++	+++++	+++
EDTA	366	166	136	12.5	5.97	23	-	+++	++	+++
sodium hexa-metaphosphate	366	169	133	11.0	5.16	0	no change	+++	+++	+

EDTA 添加のもののみ、やや赤褐色を呈していたが他は全て正常であった。pHはフィチン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウムを添加したものがやや低かった。

Table V. Effectiveness of adding 0.1 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the canned baby clam after storage for 45 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	376	155	156	11.0	5.52	0	+++++	+++++	++	+++++
phytic acid	379	162	153	11.0	5.52	0	+++++	+++++	+++	+++++
"kalgon"	373	163	145	10.0	5.20	0	no change	+++	+++++	+++
EDTA	374	157	142	12.0	6.45	0	-	+++++	+++++	+++++
sodium hexa-metaphosphate	372	160	147	10.5	5.50	0	+++	+++++	+++++	+++++

フィチン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウム添加のものが著しく黒変し、EDTA 添加のものがやや赤褐色を呈していた。真空度はいずれもなく、pHはEDTA 添加のもの以外はいずれも低かった。

Table VI. Effectiveness of adding 0.5 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the canned baby clam after storage for 45 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	376	155	156	11.0	5.52	0	++++	++++	++	++++
phytic acid	376	154	156	10.5	5.20	16	no change	++	++	+
"kalgon"	375	172	138	13.5	6.60	18	"	++++	+++++	+++++
EDTA	369	159	146	11.5	6.00	10	-	++	++	+
sodium hexa-metaphosphate	369	170	135	10.5	5.92	16	no change	+++	+++++	+

EDTA 添加のものがやや赤褐色を呈した程度で他は全て正常であった。pHはフィチン酸添加のものがやや低かった。

Table VI. Effectiveness of adding 0.1 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the canned baby clam after storage for 60 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	375	159	151	11.5	5.60	0	++++	+++++	++++	++
phytic acid	378	156	156	11.0	5.05	0	no change	+++++	++	+++++
"kalgon"	375	146	164	11.0	5.10	0	+	+++++	++++	+
EDTA	376	154	157	11.0	5.40	0	-	+++++	++++	++
sodium hexa-metaphosphate	366	160	121	11.0	5.40	0	no change	+++	+++++	+

カルゴンを添加したもののみやや黒変したが他は正常であった。しかし真空度はいづれもなく pH もやや低かった。

Table VII. Effectiveness of adding 0.5 per cent sequestering agents for prevention of the sulfide blackening of the canned baby clam after storage for 60 days at 55°C

Sequestering Agent	Total weight (g)	Meat weight (g)	Fluid weight (g)	Brix (%)	pH	Va-cuum (cm)	Blackening			
							Meat	Body	Top	End
control	375	159	151	11.5	5.60	0	++++	+++++	+++++	++
phytic acid	377	143	169	12.5	5.15	15	no change	++	+	+++
"kalgon"	374	184	124	12.0	6.42	15	"	+++++	+++++	++
EDTA	368	161	142	12.5	6.25	12	-	++++	+++	+
sodium hexa-metaphosphate	368	167	136	11.0	5.90	20	no change	+++++	++	+

EDTA 添加のもののみ、やや赤褐色となっていたが、他は全て正常であった。フイチン酸添加のものは pH がやや低かった。

Table VIII. Effectiveness of adding sequestering agents for prevention of the hydrogen sulfide blackening, and the amount of sulfide, iron and tin in the canned baby clam after storage for 75 days at 55°C

Sequestering Agents	Total weight (g)	Content weight (g)	Va-cuum (cm)	Hydro-gen sulfide (mg%)	Iron (ppm)	Tin (ppm)	Blackening			
							Content	Body	Top	End
"kalgon" (0.1%)	376	311	10	0.636	30.4	2.3	++++	+++++	++	+++++
"kalgon" (0.5%)	375	310	0	0.230	41.9	1.8	+	+++++	+++++	+++++
EDTA (0.1%)	374	309	10	0.016	24.7	3.0	-	+++	+++++	+
EDTA (0.5%)	366	301	0	0.088	7.6	3.6	-	+++++	+++	++
sodium hexa-metaphosphate (0.1%)	368	303	0	0.070	8.8	1.5	-	+++++	+++++	+
sodium hexa-metaphosphate (0.5%)	371	306	14	0.205	18.5	1.9	no change	++++	+++++	+
phytic acid (0.1%)	374	309	20	0.135	7.0	0.9	"	+++++	++	+++++

カルゴンを 0.1% 添加したものの黒変度が強く、0.5% 添加したのもやや黒変していた。黒変した缶詰と正常の缶詰の硫化水素、鉄、錫量を比較すると硫化水素、鉄量、は黒変した缶詰の方が正常の缶詰よりも多かったが、錫量はあまり変りなかった。

2. 考 察

以上の実験結果よりフィチン酸, “カルボン”, EDTA, ヘキサメタリン酸ナトリウムをそれぞれ 0.1% 添加したものはいずれも黒変の防止効果はなかったが, 0.5% 添加のものはいずれも完全に防止効果があった。このことよりアサリ水煮缶詰の黒変はこれらキレート化剤を 0.5% 程度添加することにより防止出来ると考える。

EDTA 添加のものはいずれもやや赤褐色を呈する欠点がある。この赤褐色の原因は Table 9 より判るごとく鉄以外のものと考ええる。

又黒変缶詰の硫化水素量は Table 9 に示した如く 0.636mg% 含有しているのに対して正常缶詰は 100~200mg% であった。このことより缶詰の黒変は硫化水素量に大いに左右されるものと考えられる。

これらのキレート化剤を加えることにより蛋白質中のアミノ酸の持っている SH 結合の分解を或る程度防ぐものと考ええる。

文 献

- 1) Almy, L.H: J. Am. Chem. Soc., 47, 1381 (1925)
- 2) Sandell, E.B: Colorimetric Determination of Traces of Metals (1950)
- 3) 小田久三: 分析化学, 10, 881 (1961)