

貝類缶詰の緑変に関する研究——IX

缶詰かきの緑変の一予知法について

長田 博光・大塚 滋

Studies on Greening of Canned Shellfishes—IX A Method for Predication of Canned Green Oysters

Hiromitsu Osada and Shigeru Otsuka

Greening of canned oysters, which has rapidly grown to one of the most serious troubles in the field of marine product canneries in Japan for a few years, is entirely different from the green oysters so far well known to green when alive and please gourmets.

The phenomenon is that the brown entrails of fresh oysters turn green during heat sterilization and during storage the green pigments exude into the mantle.

It was found that the green pigments are previously contained in raw oysters and they are extracted with hydrochloric acid-acetone (10 : 90) mixture and also the amounts of the green pigments of canned oysters are increased in about proportion to those of raw oysters.

From the results, the greening of canned oysters can be predicted by determining the amounts of the green pigments of raw oysters (optical density at 660 m μ), that is, when the green pigments value of raw oysters is below 0.15, the canned oysters turn not green, and when it is from 0.15 to 0.35, the canned oysters turn slightly green, and when it is over 0.35, the canned oysters turn remarkably green

缶詰かきの緑変は生鮮時正常な外観を呈しているかきを予備加熱した後、缶に詰め、密封し、110°Cにて加熱殺菌した場合に、かきの内臓部が緑変し、貯蔵中にその緑色色素が外套膜に侵出し、外套膜全体が緑色を呈する現象であって、わが国では約10年前、松島湾産のかきにその現象がみられ、非常に大きな問題となり、二、三の研究者によってその原因について研究されたが、はっきりとした原因が見出せなかった。小笠原¹⁾は缶詰かきの緑変と銅ならびに餌料との関係について調べ、これらとはほとんど関係がないと報告している。しかし、かき缶詰製造業者の多くは工場排水中の銅あるいは餌料中のクロロフィルによるとか、小さいかきほど、また、1、2月の寒い時期に採取したかきほど緑変しやすいといっている。

近年、広島県産のかきにも緑変現象が見出されるようになり、かき缶詰製造業者を困惑させており、その緑変の原因、ならびに予知あるいは防止法に対する研究が熱望されている状態である。

著者²⁾らは緑変の原因について種々研究しているうちに緑変に対する予知について知見を得たので以下にその結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

1-1 生かき：生かきは広島県地御前，坂および安芸津の三地域の同じ筏にて養殖されたものを実験に供した。

1-2 缶詰かき：缶詰かきは生かきと同地域の同じ筏にて養殖され，同時に採取されたかきを水洗したのち，100°Cにて約10分間煮熟し，果実7号缶に210g肉詰し，7%食塩水35gを注入し，密封したのち，110°Cにて60分間加熱殺菌し，急冷して缶詰とし，実験に供した。

2. 生および缶詰かきの塩酸-アセトン抽出液の吸収スペクトル

第1図に示したごとく，生および缶詰かきをホモジナイズし，塩酸-アセトン(10:90)混液を加え，攪拌し，遠心分離する。残渣は同液にて更に三回くり返し抽出し，上澄液を合わせて，60°Cにて減圧濃縮し，残渣を少量のメタノールに溶かし，過剰のアセトンを加え，アセトン不溶物をろ別したのち，60°Cにて減圧濃縮し，残渣を少量のクロロホルムに溶かし，1.7×30cmのシリカゲ

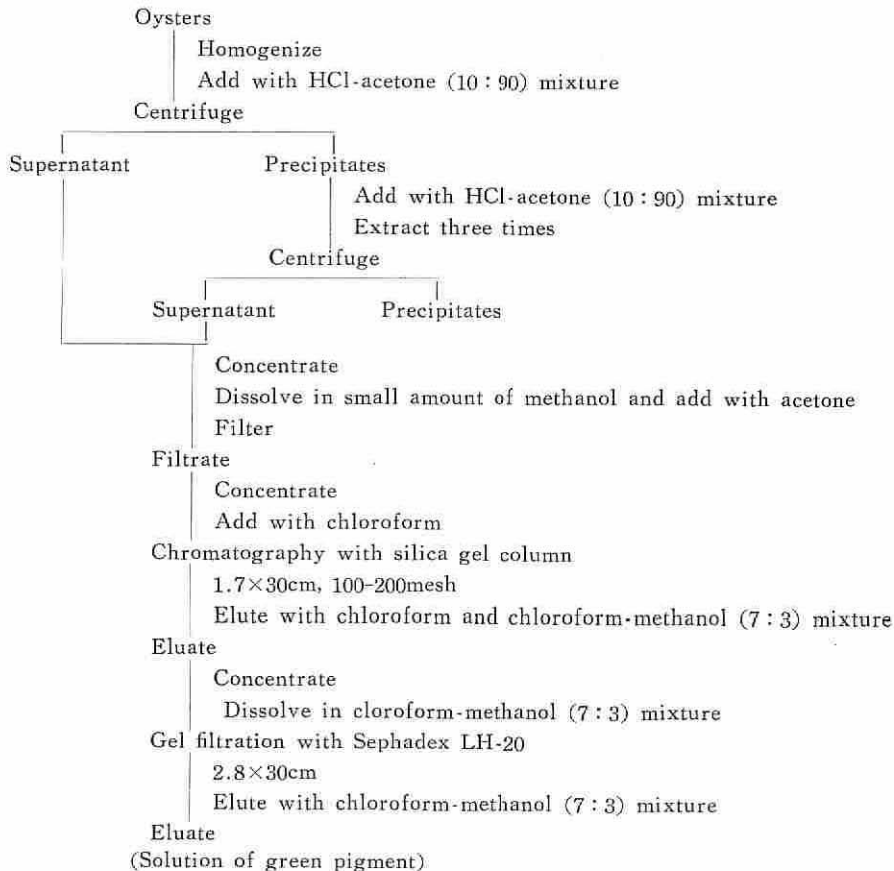


Fig. 1 Procedure for purifying the extracted solution with hydrochloric acid-acetone mixture of oysters

ルカラムにかけ、クロロホルムおよびクロロホルム：メタノール（7：3）混液にて溶出し、褐色部を除去し、緑色の溶出液を60°Cにて減圧濃縮し、残渣を少量のクロロホルム：メタノール（7：3）混液に溶かし、2.8×30cmのセファデックス LH-20 カラムにかけ、クロロホルム：メタノール（7：3）混液にてゲルろ過を行ない、褐色部を除去し、ろ液を60°Cにて減圧濃縮し、残渣をアセトンに溶かし日立-パーキンエルマ 139 分光光度計にて400m μ から700m μ における吸光度を測定した。

3. かきの緑色色素量の簡易算定法

かきの緑色色素量の簡易算定法は第3図に示したごとく、かき 50g をホモジナイズし、塩酸-アセトン（10：90）混液 100ml を加えて、攪拌したのち、遠心分離する。残渣はさらに同液にて3回くり返し抽出し、抽出液を合わせて、60°Cにて減圧濃縮し、残渣を少量のメタノールに溶かし、過剰のアセトンを加え、アセトン不溶物をろ別したのち、ろ液を60°Cにて減圧濃縮し、濃縮物を再度少量のメタノールに溶かし、過剰のアセトンを加え、アセトン不溶物をろ別したのち、アセトンにて一定量とし、そのアセトン溶液 10ml を秤取し、塩酸-アセトン（10：90）混液にて 25ml とし、660m μ における吸光度を測定し、その吸光度をもってかきの緑色色素量とした。

4. 生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑色色素量ならびに緑変度合との関係

生および缶詰かきをそれぞれ 50g 秤取し、(3)に述べた方法にしたがって緑色色素量を算定し、生

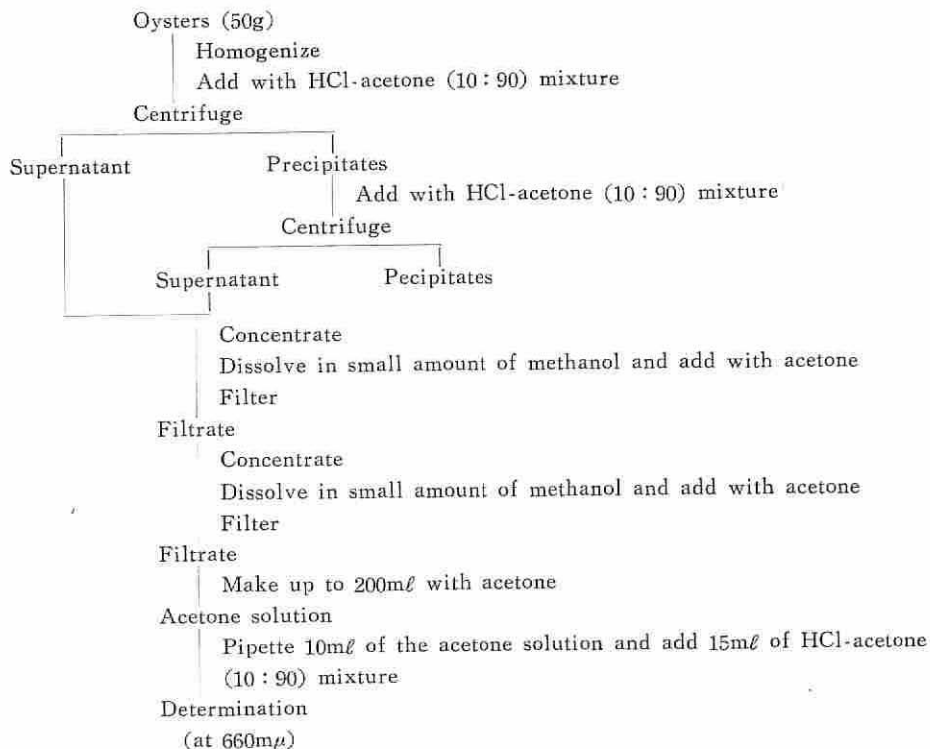


Fig. 3 A easy method for calculating the green pigments of oysters

かきの緑色色素量と缶詰かきの緑色色素量との関係を調べた。また、生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑変度合との関係についても調べた。

結果および考察

1. 生および缶詰かきの塩酸-アセトン

抽出液の吸収スペクトル

生および缶詰かきの塩酸-アセトン抽出液の吸収スペクトルは第2図に示したごとく、いずれもよく類似しており、415m μ および 660m μ に吸収極大を持っていることが認められた。

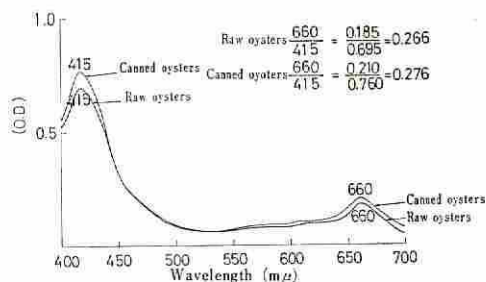


Fig. 2 Absorption spectra of the extracted solution with hydrochloric acid-acetone mixture of raw and canned oysters
Solvent : Acetone

2. 生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑色色素量との関係

生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑色色素との関係は第1表に示したごとく、缶詰かきの緑色色素量は生かきの緑色色素量に比べて、いずれも約2倍であり、生かきを缶詰にすることにより、緑色色素量はほぼ比例的に増加することが認められた。

Table 1 Relationships between the green pigments value of raw oysters and those of canned oysters and the degree of greening of canned oysters

3. 生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑変度合との関係

生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑変度合との関係は第1表に示したごとく、生かきの緑色色素量が 0.15 以下の場合には、缶詰かきは正常であり、0.15 から 0.35 の場合は正常、あるいはやや緑変、0.35 以上の場合には著しく緑変することを認めた。

以上の実験結果より、生かきに缶詰かきと同一の緑色色素あるいはその前駆物質がすでに存在しており、これらはアセトンのみでは十分遊離しないが、塩酸の付加によりほぼ完全に遊離することが認められた。しかも生かきを缶詰にするとその緑色色素量はほぼ比例的に増加し、生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑変度合との間には相関関係のあることが認められた。それ

Raw oysters	Canned oysters	Degree of greening of canned oysters
0.088	0.176	Normal
0.130	0.224	
0.134	0.248	
0.136	0.272	
0.138	0.260	
0.140	0.270	Slightly greening
0.154	0.192	
0.164	0.356	
0.172	0.304	Normal
0.174	0.306	
0.190	0.340	Slightly greening
0.194	0.320	
0.200	0.470	Remarkably greening
0.236	0.540	
0.244	0.364	
0.246	0.506	
0.330	0.486	
0.380	0.700	
0.450	0.800	
0.456	0.928	
0.736	1.560	
0.780	1.640	

ゆえ生かきの緑色色素量を測定することにより、缶詰かきの緑変度合を予知することができると思える。

なお、缶詰かきの緑変の簡易予知法としては第2表に示したごとく、緑色色素の抽出に使用するアセトンに対する塩酸量は高いほど緑色色素が多く抽出されるので、生かき50gを乳鉢ですりつぶし、ビーカーに移し、塩酸-アセトン(30:70)混液100mlを加え、約30分放置し、上澄液の緑変度合を観察することにより、缶詰かきの緑変度合を推定することができる(第4図)。

要 約

生かきと缶詰かきの塩酸-アセトン抽出液の吸収スペクトルはいずれも415m μ と660m μ に

極大吸収を持っている。生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑色色素量との間には比例的な関係があり、また、生かきの緑色色素量と缶詰かきの緑変度合との間にも相関関係のあることが認められた。それゆえ生かきの緑色色素量(660m μ における吸光度)を測定することにより缶詰かきの緑変度合を予知することができる。即ち生かきの緑色色素が0.15以下の場合、缶詰にしても緑変せず、0.15から0.35の間では、正常またはやや緑変、0.35以上の場合には著しく緑変する。

終りに、本研究にあたり御助力下さった東洋食品研究所、富永哲彦氏に感謝致します。

文 献

- 1) 小笠原義光：私信
- 2) 長田博光，大塚滋，志賀岩雄：食品工業誌，16，197(1969)

Table 2 Relationships between the extracted green pigments value of oysters and the value of hydrochloric acid to acetone used for extracting green pigments of oysters and the extracted time of green pigments of them

Extracted time (min.)	HCl : Acetone				
	0 : 100	5 : 95	10 : 90	20 : 80	30 : 70
10	0.200	0.168	0.226	0.318	0.532
20	0.265	0.327	0.331	0.460	0.655
30	0.317	0.542	0.473	0.676	0.699

Raw oysters

Canned oysters

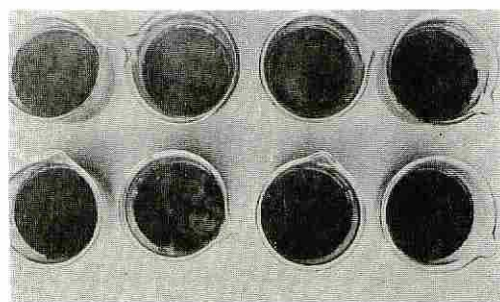


Fig. 4 Relationships between the degree of greening of the extracted solution with hydrochloric acid-acetone mixture of raw oysters and that of canned oysters