

貝類缶詰の緑変に関する研究—X

缶詰かきの緑変に対する酸化剤、還元剤
およびキレート剤の影響

長 田 博 光

Studies on Greening of Canned Shellfishes—X Influence of Oxidizing, Reducing and Chelating Agents on the Greening of Canned Oysters

Hiromitsu Osada

It is almost confirmed that the greening of canned oysters is based upon copper pheophytin or copper pheophorbide which is derived from chlorophyll a in plankton,

For the purpose of preventing the greening of canned oysters, the influence of oxidizing, reducing and chelating agents was examined.

The degree of greening was estimated by measuring the optical density at 420 and 600 $m\mu$ and the ratio 660 to 420 $m\mu$ in hydrochloric acid-acetone extract of oysters.

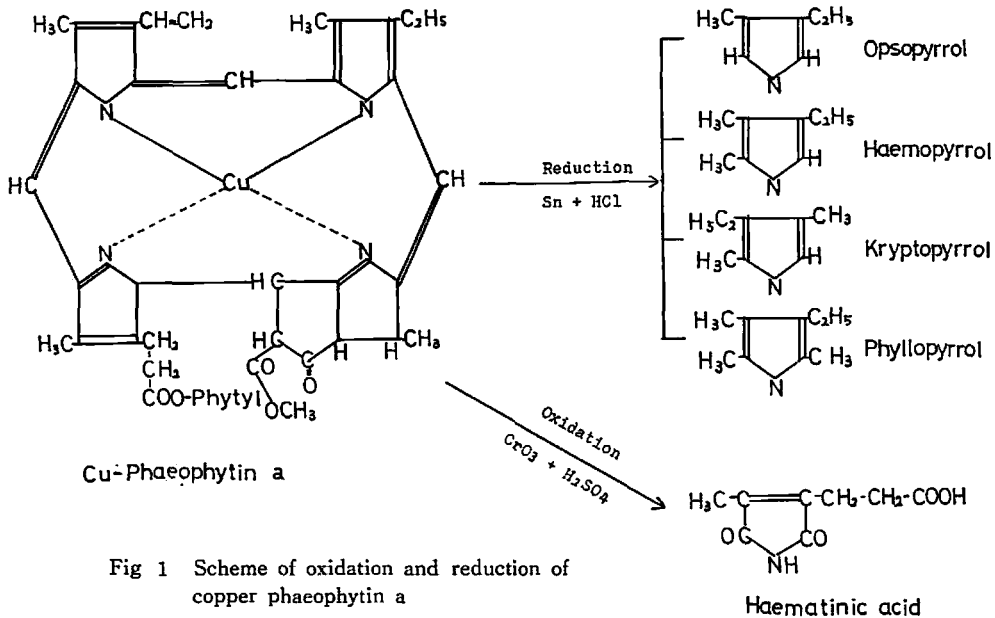
The results are as follows ;

The greening of canned oysters can be completely controled by the addition of hydrogen peroxide or naseent hydrogen, and they can be slightly controled by the addition of phytic acid, whereas the reducing agents such as ascorbic acid or hydroxylamine hydrochloride have no effect of control on the greening of canned oysters.

Sodium pyrophosphate has little influence on the degree of greening of canned oysters. but the greening can be almost controled the addition of excess amount.

1. 緒 言

缶詰かきの緑変はかきが摂取したプランクトンならびにその他の餌料中のクロロフィルとその誘導体に由来する主として銅を含んだクロロフィル誘導体、即ち、銅フェオフィチン、銅フェオホルバイド^{1,2)}によるものであることが認められたが、この緑変の防止法としては、緑色色素を構成しているポルフィリン環を分解する方法^{3,4,5,6)}とポルフィリン環と結合するあるいは結合している金属を除去し、ポルフィリン環のみにする⁷⁾二つの方法が考えられる。前者は酸化剤^{3,4)}、還元剤^{5,6)}によりポルフィリン環を分解することが考えられ、後者はキレート剤によりポルフィリン環と結合するあるいは結合している金属を除去する方法が考えられよう(第1図)。そこで缶詰かきの緑変の防止を目的として、それら酸化剤、還元剤ならびにキレート剤の影響について検討したので以下にその結果を報告する。



2. 実験材料ならびに方法

2・1 実験材料

かきは広島県坂において養殖された2月の時期の生かきを実験に供した。酸化剤は過酸化水素を、還元剤は錫と塩酸、塩塩ヒドロキシルアミンならびにアスコルビン酸を、また、キレート剤はフィチン酸ならびにピロリン酸ナトリウムを用いた。

2・2 かきの緑変度合の簡易算定法

かきの緑変度合は第8報に準じて算定した。

2・3 缶詰かきの緑変に対する酸化剤の影響

生かきをホモジナイズし、そのホモジネートを50gずつ三角フラスコに秤取し、30%の過酸化水素を1, 3, 5, 10および20mlずつ加え、密封して、110°Cで60分間加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

2・4 缶詰かきの緑変に対する還元剤の影響

生かきをホモジナイズし、そのホモジネートを50gずつ三角フラスコに秤取し、錫1gに対して塩酸0.5, 1, 3, 5および10mlずつ添加し、密封して、110°Cで60分間加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

また、他の還元剤としてアスコルビン酸および塩酸ヒドロキシルアミンをそれぞれ0.1, 0.5, 1, 5および10%の割合で添加し、同様に密封して、加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

2・5 缶詰かきの緑変に対するキレート剤の影響

生かきをホモジナイズし、そのホモジネートを50gずつ三角フラスコに秤取し、フィチン酸およ

びピロリン酸ナトリウムをそれぞれ0.1, 0.5, 1, 5および10%の割合で添加し、密封して、110°Cで60分間加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

3. 結果と考察

3・1 缶詰かきの緑変に対する酸化剤の影響

缶詰かきの緑変に対する酸化剤の影響は第1表に示したごとく、過酸化水素 10ml (20%) 以下の添加では緑変に対してほとんど影響をおよぼさないが、20ml (40%) と添加量を増加すると緑変度合は著しく減少し、かきの色調も褐色に変化するこ

とが認められた。このことは過酸化水素により缶詰かきの緑変に関与している緑色色素が酸化分解を受け、ポルフィリン環が分解し、ヘマチン酸になったためと考える。このことから缶詰かきの緑変は強力な酸化剤を添加すると防止できると考える。

3・2 缶詰かきの緑変に対する還元剤の影響

缶詰かきの緑変に対する還元剤の影響のうち錫と塩酸の影響は第2表に示したごとく、いずれの場合でも緑変度合は著しく減少し、色調も褐色に変化するが、錫に対する塩酸の濃度が1:3の割合以上の場合特に著しい。これは錫と塩酸との反応によって生成した発生機の水素により緑色色素が還元分解を受け、ポルフィリン環が分解し、ピロールになったためと考える。

アスコルビン酸および塩酸ヒドロキシルアミンの緑変に対する影響は第3, 4表に示したご

とく、いずれの場合もその影響はほとんど認められなかった。このことはこれらの還元剤では緑色色素を分解することができないものとする。

Table 1 Effect of hydrogen peroxide on the greening of canned oysters.

H ₂ O ₂ (ml)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D)	660m μ (O.D)	660/420	
0	2.755	0.440	0.155	Green
1	2.565	0.410	0.160	"
3	2.300	0.375	0.163	"
5	2.430	0.425	0.174	"
10	2.135	0.375	0.175	"
20	1.035	0.100	0.095	Brown

Table 2 Effect of tin and hydrochloric acid on the greening of canned oysters.

Sn+HCl (g + ml)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D)	660m μ (O.D)	660/420	
0	2.755	0.440	0.155	Green
1 + 0.5	1.490	0.200	0.134	Greenish brown
1 + 1	1.255	0.159	0.127	"
1 + 3	1.100	0.105	0.095	Brown
1 + 5	1.385	0.060	0.043	"
1 + 10	1.630	0.125	0.076	"

Table 3 Effect of ascorbic acid on the greening of canned oysters.

Ascorbic acid (%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D)	660m μ (O.D)	660/420	
0	2.755	0.440	0.155	Green
0.1	2.660	0.420	0.158	"
0.5	2.640	0.405	0.153	"
1	2.570	0.355	0.138	"
5	2.840	0.440	0.154	"
10	3.180	0.415	0.130	"

3・3 缶詰かきの緑変に対するキレート剤の影響

缶詰かきの緑変に対するフィチン酸およびピロリン酸ナトリウムの影響は第5, 6表に示したごとく、フィチン酸を添加すると、その添加率の増加に伴って緑変度合はやや減少し、色調も褐色に変化する。一方、ピロリン酸ナトリウムを添加すると660m μ における吸光度はわずかに減少するが、全体としてはほとんど影響は認められない。但し、色調はピロリン酸ナトリウムを多量添加すると褐色に変化する。これは恐らくキレート作用によるというよりpHの影響に⁹⁾よるものと考える。このように缶詰かきの緑変は過酸化水素のような強力な酸化剤や発生機の水素のような還元剤の添加により防止できるが、実際にこれらを用いることは不可能であろう。なせならば、実際にこれらを添加してもかきの外套膜を通過して緑色素の存在している消化盲嚢にまで到達しにくく、却って多量に添加するため肉が崩壊する。また過酸化水素や錫の添加は食品衛生上好ましくなく、直接添加することは認められていないためである。

4. 要 約

缶詰かきの緑変に対する酸化剤、還元剤およびキレート剤の影響について調べた結果、缶詰かきの緑変は過酸化水素のような強力な酸化剤や発生機の水素のような還元剤によってほぼ完全に、また、フィチン酸やピロリン酸ナトリウムのようなキレート剤によってわずかに抑制できるが、アスコルビン酸や塩酸ヒドロキシルアミンのような還元剤ではほとんど抑制できない。

Table 4 Effect of hydroxylamine hydrochloride on the greening of canned oysters.

Hydroxylamine hydrochloride (%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D)	660m μ (O.D)	660/420	
0	2.755	0.440	0.155	Green
0.1	3.000	0.435	0.145	"
0.5	2.615	0.390	0.149	"
1	2.760	0.375	0.136	"
5	2.230	0.375	0.168	"
10	2.440	0.350	0.143	"

Table 5 Effect of phytic acid on the greening of canned oysters.

Phytic acid (%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D)	660m μ (O.D)	660/420	
0	2.755	0.440	0.155	Green
0.1	2.410	0.380	0.158	"
0.5	2.175	0.360	0.165	"
1	2.090	0.305	0.146	"
5	1.940	0.265	0.136	Brown
10	1.885	0.285	0.151	"

Table 6 Effect of sodium pyrophosphate on the greening of canned oysters.

Sodium pyrophosphate (%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D)	660m μ (O.D)	660/420	
0	2.755	0.440	0.155	Green
0.1	2.680	0.405	0.151	"
0.5	2.460	0.375	0.152	"
1	2.435	0.370	0.152	"
5	2.690	0.400	0.148	Brown
10	2.490	0.375	0.150	"

文 献

- 1) 長田博光, 大塚滋: 日食品工会誌, 17, 237 (1970).
- 2) 長田博光: 日食品工会誌, 17, 286, 292 (1970).
- 3) Willstätter. R., und Asahina. Y., : Annalen, 373, 227 (1910).
- 4) Ficken. G. E., Johns. R. B., and Linstead. R. P., : J. Chem. Soc., p.2272 (1956).
- 5) Piloty. O., : Annalen, 366, 237 (1909).
- 6) Nencki. M., und Zaleski. J., : Ber. d. d. Chem. Ges., 34, 997 (1901).
- 7) 稲垣勲: 植物化学, 第3版 (医歯薬出版), p.239 (1968).
- 8) 長田博光, 徳永恭子: 日食品工会誌, 18, 226 (1971).