

冷凍えびを原料としたえび缶詰の黒変防止法

長田 博光・竹内伊公子

A Method for Prevention of Blackening of Canned Shrimps

Hiromitsu Osada and Ikuko Takeuchi

It is well known that one of the causes of the blackening of canned shrimps is due to the oxidation of tyrosine by the phenolase reaction in the shrimps. Especially, when the frozen shrimps are used as materials the blackening of those often starts during the sterilization in the canned process.

For the purpose of preventing the blackening, the effects of the treatment of sodium bisulfite were investigated.

It was found that when the peeled shrimps were first immersed in from 0.5 to 1.0 percent sodium bisulfite solution for 2 minutes and then blanched in water for 2 minutes and boiled at 100°C for 1.5 minutes and then they were produced canned foods, the blackening of them was more effectively prevented.

Furthermore, the amount of sulphurous ion which residue in shrimps were less than 30 ppm.

冷凍えびを原料としてえび水煮缶詰を製造すると、しばしば黒点あるいは黒変の発生することがある。その原因の一つは、えびの冷凍貯蔵中にそれ自身の持っているフェノラーゼの酵素作用によってえびに含まれているチロシンが酸化され、メラニン色素が生成し、¹⁾ その色素が、缶詰製造の加熱工程によりさらに酸化されて黒色のメラニン色素を生成するためと考えられる。

この黒変防止のために冷凍えびを酸性亜硫酸ナトリウム溶液で処理した結果、かなり黒変防止効果のあることが認められた。しかし、酸性亜硫酸ナトリウム処理を行うと残存亜硫酸量が食品衛生上問題となる。そこでどのような処理方法で冷凍えびを原料としたえび缶詰の製造を行うと黒変が防止でき、しかも残存亜硫酸量が 30ppm 以下²⁾ に抑制できるかについて検討したので以下にその結果を報告する。

実験方法

1. 試料

北洋で漁獲され、剥身にされたのち 2 kg の塊に冷凍された大きさ約 4 cm のえびを解凍して試料とした。

2. 亜硫酸の定量

亜硫酸 (SO_2) は Monnier-Williams 法³⁾ に準じて定量した。すなわち、試料 25g をフラスコに秤取りし、水 180ml、25%リン酸 25ml を注入し、窒素ガスを通しながら 1 時間煮沸し、出てきた SO_2 を 3%過酸化水素溶液 50ml に吸収し、生成した硫酸を 0.02N 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、定量した。

3. In-Vitro におけるえびの残存亜硫酸量

えび 100g を 0～1% の酸性亜硫酸ナトリウム (SBS) 溶液に入れ、100°C、1.5 分間煮熟し、0～6 分間水さらししたのち残存 SO₂ 量を測定した。

4. 実缶試験におけるえびの残存亜硫酸量 (その 1)

In-vitro におけるえびの残存 SO₂ 量が 30ppm 以下になる処理法に従って、えびを 0.03～0.04% の SBS 溶液に入れ、100°C、1.5 分間煮熟し、0～2 分間水さらししたえびをかに 3 号缶に 85g 詰め、クエン酸を 0.3% の割合で添加した 2% の食塩水 30g 注入し、密封後 116°C、18 分間加熱殺菌して缶詰とし、えびの中に残っている SO₂ 量を測定した。

5. 実缶試験におけるえびの残存亜硫酸量 (その 2)

上記の実缶試験の結果、残存 SO₂ 量は 30ppm 以下になっていたが、黒変はほとんど防止できなかった。そこで次のような実験を行った。

5-1 えびを 0.05～1% の SBS 溶液に入れ、100°C、1.5 分間煮熟し、0～4 分間水さらししたのち同様に缶詰とし、えびの中に残っている SO₂ 量を測定した。

5-2 えびを 0.05～1% の SBS 溶液に 2～4 分間浸漬、0～4 分間水さらししたのち 100°C、1.5 分間煮熟し、同様に缶詰とし、えびの中に残っている SO₂ 量を測定した。なお、それぞれのえびの色調は肉眼で調べた。

結果と考察

1. In-Vitro におけるえびの残存亜硫酸量

In-Vitro におけるえびの残存 SO₂ 量は表 1～4 に示したように、水さらしを行わない場合、

Table 1 The amount of sulphurous ion in shrimps boiled in NaHSO₃ solution at 100°C for 1.5 minutes.

NaHSO ₃ (%)	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	0
0.03	28.0
0.04	41.9
0.05	44.8
0.1	90.6
0.2	300.8
0.3	323.2
0.5	512.0
1.0	1,088.0

Table 2 The amount of sulphurous ion in shrimps boiled in NaHSO₃ solution at 100°C for 1.5 minutes and then blanched in water for 2 minutes

NaHSO ₃ (%)	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	0
0.03	24.7
0.04	26.4
0.05	42.8
0.1	89.6
0.2	195.2
0.3	232.9
0.5	448.0
1.0	912.0

Table 3 The amount of sulphurous ion in shrimps boiled in NaHSO₃ solution at 100°C for 1.5 minutes and then blanched in water for 4 minutes

NaHSO ₃ (%)	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	0
0.03	23.1
0.04	26.4
0.05	34.6
0.1	78.1
0.2	168.9
0.3	220.2
0.5	376.3
1.0	736.0

Table 4 The amount of sulphurous ion in shrimps boiled in NaHSO₃ solution at 100°C for 1.5 minutes and then blanched in water for 6 minutes

NaHSO ₃ (%)	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	0
0.03	22.0
0.04	24.7
0.05	32.7
0.1	75.2
0.2	161.3
0.3	215.0
0.5	358.0
1.0	640.0

0.03%の SBS 溶液で処理すると残存 SO_2 量は 30ppm 以下となった。一方、水さらしを行うと、0.04 %の SBS 溶液で処理したのち 2 分間水さらしすると残存 SO_2 量は 30ppm 以下に抑制できた

2. 実缶試験におけるえびの 残存亜硫酸量

In-Vitro の結果から、0.03% 及び 0.04 %の SBS 溶液で処理し、缶詰にしたえびの残存 SO_2 量ならびに色調を調べた結果、表5 に示したように残存 SO_2 量は両者とも 1.28ppm と非常に低い値を示したが、えびの色調は無処理のものとはほとんど変わりなく、わずかに黒色を呈していた。

このようにえびを低濃度の SBS 溶液で処理し、缶詰にした場合、In-Vitro の結果と異なり、ほとんど黒変防止効果は認められなかった。

そこで、これらの濃度より高い濃度の SBS 溶液でえびを処理したのち缶詰にした場合の残存 SO_2 量ならびに色調を調べた。その結果は表 6 ~13 に示したように、えびを SBS 溶液中で 1.5 分間煮熟したのち缶詰にした場合、0.2% 以下の濃度の SBS 溶液で処理すると、残存 SO_2 量は 13.2ppm 以下であるが、黒変は十分に防止できなかった。0.3 %以上の濃度の SBS 溶液でえびを処理すると黒変は防止できるが、残存 SO_2 量は 30 ppm を超していた。
えびを SBS 溶液中で 1.5 分間煮熟し、2 分間水さらししたの

Table 5 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO_3 solution

Sample	pH	SO_2 in shrimps (ppm)	Color of shrimps
Control	7.24	0	greyish
1*	7.22	1.28	"
2*	7.28	1.28	"

n=3

*Sample 1: The shrimps were boiled in 0.03 percent NaHSO_3 solution at 100°C for 1.5 minutes.

Sample 2: The shrimps were boiled in 0.04 percent NaHSO_3 solution at 100°C for 1.5 minutes and then blanched in water for 2 minutes.

Table 6 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO_3 solution at 100°C for 1.5 minutes
(after one month)

NaHSO_3 (%)	pH	Color of shrimps	SO_2 in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.70	—	2.6
0.1	6.62	±	2.6
0.2	6.74	±	13.2
0.3	6.80	+	75.0
0.4	6.72	+	93.0
0.5	6.64	+	97.0
1.0	6.60	+	212.0

*Color of shrimp: — greyish
± faintly black
+ white

Table 7 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO_3 solution at 100 °C for 1.5 minutes and then with blanching in water for 2 minutes
(after one month)

NaHSO_3 (%)	pH	Color of shrimps	SO_2 in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.73	±	2.6
0.1	6.72	±	2.6
0.2	6.73	±	4.8
0.3	6.74	+	28.2
0.4	6.72	+	34.6
0.5	6.72	+	44.9
1.0	6.61	+	111.2

ち缶詰にした場合、0.3%のSBS溶液で処理したえびの残存SO₂量は28.2ppmと規定の30ppm以下であり、しかも黒変は十分防止されていた。0.4%以上の濃度のSBS溶液でえびを処理すると黒変は防止できるが、残存SO₂量は30ppmをかなり超していた。

えびをSBS溶液中で1.5分間煮熟し、4分間水さらししたのち缶詰にした場合、0.3~0.4%のSBS溶液で処理したえびの残存SO₂量は30ppm以下であり、黒変も十分防止できた。

えびをSBS溶液に2分間浸漬し、1.5分間水さらししたのち煮熟して缶詰にした場合、0.3~0.5%の範囲の濃度のSBS溶液で処理したえびの残存SO₂量は30ppm以下であり、黒変も十分防止できた。

えびをSBS溶液に4分間浸漬し、熱水中で1.5分間煮熟したのち缶詰にした場合、0.3~0.5%の範囲の濃度のSBS溶液で処理したえびの残存SO₂量は最高で17.9ppmと規定の30ppmをかなり下まわり、しかも黒変が十分防止できていた。

えびをSBS溶液に2分間浸漬し、2分間水さらしし、1.5分間煮熟したのち缶詰にした場合、0.3~1%の範囲の濃度のSBS溶液で処理したえびの残存SO₂量はいずれも30ppm以下であり、黒変も十分防止できた。

えびをSBS溶液に4分間浸漬し、2分間水さらしし、1.5分間煮熟したのち缶詰にした場合、0.5%のSBS溶液で処理し

Table 8 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO₃ solution at 100°C for 1.5 minutes and then with blanching in water for 4 minutes
(after one month)

NaHSO ₃ (%)	pH	Color of shrimps	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.62	±	2.6
0.1	6.65	±	2.6
0.2	6.71	±	3.4
0.3	6.74	+	18.8
0.4	6.70	+	27.8
0.5	6.70	+	57.6
1.0	6.57	+	81.1

Table 9 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO₃ solution for 2 minutes and then with boiling in water at 100°C for 1.5 minutes
(after one month)

NaHSO ₃ (%)	pH	Color of shrimps	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.70	—	2.6
0.1	6.65	—	2.6
0.2	6.68	±	2.6
0.3	6.64	+	7.7
0.4	6.60	+	19.7
0.5	6.59	+	20.5
1.0	6.63	+	74.5

Table 10 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO₃ solution for 4 minutes and then with boiling in water at 100°C for 1.5 minutes
(after one month)

NaHSO ₃ (%)	pH	Color of shrimps	SO ₂ in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.65	±	2.6
0.1	6.70	±	2.6
0.2	6.74	±	2.6
0.3	6.62	+	10.7
0.4	6.67	+	15.0
0.5	6.63	+	17.9
1.0	6.63	+	67.4

たえびの残存 SO_2 量は 11ppm と規定の 30ppm 以下であり、しかも黒変は十分防止できた。1%の溶液で処理すると黒変は完全に防止できたが、残存 SO_2 量は 30ppm をかなり超していた。

えびを SBS 溶液に4分間浸漬し、4分間水さらしし、1.5分間煮熟したのち缶詰にした場合、0.5~1%の範囲の濃度の SBS 溶液で処理したえびの残存 SO_2 量は 30ppm 以下であり、しかも黒変は十分防止できた。

以上の結果のように剥身えびを適当な濃度の SBS 溶液に浸漬し、水さらししたのち、煮熟して缶詰にすると黒変が防止でき、しかも残存 SO_2 量は規定の 30ppm以下に抑制することができる。

この方法を実際にえび缶詰製造に応用する場合、えびを 0.5~1%の SBS 溶液に2分間浸漬し、2分間水さらしし、1.5分間煮熟したのち缶詰にする方法が最も適していると考えられる。

要 約

冷凍剥身えびを原料とした缶詰の黒変を防止するために酸性亜硫酸ナトリウム (SBS) 溶液で前処理し、その効果を調べた結果、次の方法で処理するとえびの黒変が防止でき、しかも残存亜硫酸量は規定の 30ppm 以下に抑制することができる。

1. 剥身えびを0.3%の SBS 溶液中で 1.5分間煮熟し、2分間水さらしする。

Table 11 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO_3 solution for 2 minutes and then with blanching in water for 2 minutes and boiling in water at 100°C for 1.5 minutes

(after one month)

NaHSO_3 (%)	pH	Color of shrimps	SO_2 in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.69	±	2.6
0.1	6.70	±	2.6
0.2	6.71	±	2.6
0.3	6.66	±	5.0
0.4	6.62	±	6.6
0.5	6.61	+	9.0
1.0	6.65	+	19.1

Table 12 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO_3 solution for 4 minutes and then with blanching in water for 2 minutes and boiling in water at 100°C for 1.5 minutes

(after one month)

NaHSO_3 (%)	pH	Color of shrimps	SO_2 in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.78	±	2.6
0.1	6.81	±	2.6
0.2	6.89	±	2.6
0.3	6.67	±	3.4
0.4	6.78	±	8.5
0.5	6.66	+	10.7
1.0	6.76	+	52.8

Table 13 The amount of sulphurous ion and the color of shrimps canned with pretreatment with NaHSO_3 solution for 4 minutes and then with blanching in water for 4 minutes and boiling in water at 100°C for 1.5 minutes

(after one month)

NaHSO_3 (%)	pH	Color of shrimps	SO_2 in shrimps (ppm)
0	6.76	—	0
0.05	6.76	—	2.6
0.1	6.74	—	2.6
0.2	6.70	—	2.6
0.3	6.68	±	2.6
0.4	6.78	±	4.3
0.5	6.83	+	4.3
1.0	6.88	+	23.9

2. 剥身えびを 0.4%の SBS 溶液中で 1.5分間煮熟し、4分間水さらしする。
3. 剥身えびを 0.3~0.5%の SBS 溶液中に 2~4分間浸漬し、熱水中で、1.5分間煮熟する。
4. 剥身えびを 0.5~1%の SBS 溶液に 2分間浸漬し、2分間水さらししたのち 1.5分間煮熟する。
5. 剥身えびを 0.5%の SBS 溶液に 4分間浸漬し、2分間水さらししたのち 1.5分間煮熟する。
6. 剥身えびを 0.5~1%の SBS 溶液に 4分間浸漬し、4分間水さらししたのち 1.5分間煮熟する。

文 献

- 1) 豊水正道：冷凍，48，No.546，35（1973）。
- 2) 食品添加物，農薬残留基準一覧表：食衛誌，18，No.1，98（1977）。
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法注解，p.129，金原出版（1967）。