

水産練製品缶詰の缶内面黒変について

長田 博光・竹内伊公子・朽木由香子

Blackening of Internal Wall of Canned "Kamaboko"

Hiromitsu Osada, Ikuko Takeuchi and Yukako Kutsuki

The blackening (black spots) on the internal wall of canned "Kamaboko" (a fish paste product of Japanese style) often occurs, and it is well known that mainly hydrogen sulfide is participating in forming the blackening.

However, the amount of hydrogen sulfide in canned "Kamaboko" is said to be very small in comparison with that in other canned fishes and shellfishes.

In this paper, in order to prove whether this is true or not, the amount of hydrogen sulfide produced from "Kamaboko" and "Surimi" of pollack by heating was determined, and the changes in its amount during storage were examined. The relation between the degree of the blackening on tin plate and the amount of the volatile sulfur-containing compounds in the black spots formed on the internal wall of canned "Kamaboko" was also investigated.

It was found that the significant amount of hydrogen sulfide was produced immediately after heating. But the amount decreased remarkably during storage. And the degree of the blackening of tin plate increased with the concentration of the volatile sulfur-containing compounds.

Furthermore, in order to determine the factors forming the blackening, extract from "Surimi" of pollack with ethanol-water mixture was fractionated with ion exchange resin, and the effect of each fraction on the formation of the blackening of tin plate was examined. The compositions of the sulfur-containing amino acids and the volatile sulfur-containing compounds in each fraction were analyzed with an amino acid analyzer and gas chromatography.

It was found that the factor in the blackening on tin plate was mainly caused by the neutral fraction. The significant amount of taurine and small amounts of carbon disulfide and methyl mercaptan were contained in the neutral fraction. The taurine did not participate in forming any blackening.

紅白のカマボコ缶詰は、その数量はわずかであるが、かなり古くからアメリカ向けに製造されている。¹⁾ その缶詰の内面、特にサイドシーム部に黒変が発生し、しばしばクレームの対象となっている。

近年、カニ足風味カマボコが製造されるようになり、その一部は冷凍され、アメリカを始め多くの国へ輸出されているが、外国で市販される場合末端では品質の変化したものが見られ、数年前アメリカでクレームが発生したという。そこで、一定の品質のカニ足風味カマボコを供給するために缶詰化を試みている。その場合、紅白カマボコ缶詰と同様に缶内面のサイドシーム部に黒変が発生することが認められた。

本報ではこれら水産練製品缶詰の缶内面の黒変の生成原因について研究した。

実験方法および結果

1. 試料

- i) 紅白カマボコ缶詰：市販の板付紅白カマボコから板を除去し、紅白カマボコ2本抱合わせてパーチメントペーパーで包み、Cエナメル塗装の4号缶に370g詰め、水15ml添加し、密封後114°C、90分間加熱殺菌し、冷却して缶詰¹⁾とし、実験に供した。
- ii) カニ足風味カマボコ缶詰：市販のカニ足風味カマボコをCエナメル塗装の果実7号缶に200g詰め水2.5ml添加し、密封後118°C、30 r.p.mで36分間加熱殺菌し、冷却して缶詰とし、実験に供した。
- iii) アサリ、サケ、ズワイガニ、マグロ水煮缶詰：市販の缶詰を実験に供した。
- iv) スケソウダラ摺身：市販のA級品を実験に供した。

2. 分析方法

硫化水素は Almy 法²⁾ により、揮発性含硫化合物は FPD 検出器を装備した島津 GC-3BFP 型³⁾ により、亜硫酸は Monnier-Williams 法⁴⁾ により、遊離アミノ酸は日立自動アミノ酸分析機 835 型⁵⁾ により定量した。また、金属の定性は明石製作所製走査型電子顕微鏡 ISI-40 型及び堀場製作所製×線分析機 EMAX-1500 を用いて行った(電子プローブエックス線分析)。

3. カマボコ缶詰の硫化水素量

カマボコ缶詰の缶内面の黒変生成原因の一つとして、缶詰製造工程の加熱殺菌中に生成する硫化水素と缶内面の露出鉄との反応が考えられる。そこで、カマボコ缶詰中にどれぐらい硫化水素が存在するかを調べ、他の魚貝類缶詰のそれと比較した。

その結果は Table 1 に示したように、硫化水素は紅白カマボコ缶詰には6.4 μ g/100g、カニ足風味カマボコ缶詰には18.8 μ g/100g 含まれており、他の魚貝類缶詰のそれに比べて著しく少なかった。

Table 1. Content of hydrogen sulfide in canned
"Kamaboko", fishes and shellfishes

Canned foods	H ₂ S (μ g/100g)	pH	VBN (mg/100g)
"Kamaboko"	6.4	6.94	25.8
Crab-like			
"Kamaboko"	18.8	6.98	32.3
Baby clams	41.6	6.32	22.4
Salmon	110.0	6.54	43.8
Snow crab	450.0	7.25	23.6
Tuna	67.5	6.11	42.0

4. カマボコ並びにスケソウダラ摺身の硫化水素量と加熱との関係

カマボコ缶詰の硫化水素量が非常に少なかったが、その原因として、生成した硫化水素が缶内面

に吸着されたり、貯蔵中に他の含硫化合物に変化することが考えられる。

生成した硫化水素が缶内面に吸着されたか否かを明らかにするために、試料5 gを試験管に秤取し、水30ml添加し、密封後110~120°C、30~100分間加熱し、冷却後直ちに硫化水素量を測定した。

その結果はTable 2に示したように、いずれも加熱温度が高くなるに従って硫化水素量は多くなった。中でもスケソウダラ摺身の硫化水素生成量が最も多く、120°Cの加熱で約1800~2660 μ g/100gであった。

加熱温度を115°C一定にして、30~100分間加熱した場合の魚貝類の硫化水素生成量はTable 3に示したように、イワシ、アサリでは比較的少なく、エビ、カニが最も多く、紅白カマボコはサケとカニの間であった。

Table 2. Amount of hydrogen sulfide produced from "Kamaboko" and "Surimi" of pollack by heating

"Kamaboko"		(μ g/100 g)			
Heating temperature (°C)	Heating time (minutes)				
	30	60	80	100	
110	220	400	440	436	
115	448	660	666	586	
120	874	756	670	472	

Crab-like "Kamaboko"					
Heating temperature (°C)	Heating time (minutes)				
	30	60	80	100	
110	606	768	960	1042	
115	680	872	1040	1344	
120	1600	1702	1726	1368	

"Surimi" of pollack					
Heating temperature (°C)	Heating time (minutes)				
	30	60	80	100	
110	712	1138	1252	1948	
115	1268	1658	2076	2630	
120	1834	2196	2660	2664	

5g of "Kamaboko" or "Surimi" of pollack and 30ml of water were put in a test tube. After sealing, the tube was heated in a retort.

Table 3. Amount of hydrogen sulfide produced from fishes and shellfishes by heating

	($\mu\text{g}/100\text{ g}$)			
	Heating time (minutes)			
	30	60	80	100
Mackerel	604	546	640	670
Baby clam	360	418	448	438
Tuna	406	516	766	1168
Salmon	648	626	872	1114
Sardine	474	420	434	540
Squid	656	408	328	966
Crab	860	1126	1356	1722
Shrimp	702	1230	1326	1944

5 g of fish muscle or shellfish muscle and 30ml of water were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort.

Table 4 Changes in amount of hydrogen sulfide in fishes and shellfishes during storage

	($\mu\text{g}/100\text{ g}$)					
	Storage period (days)					
	0	3	5	9	11	14
"Surimi" of pollack	2678	1498	670	32	22	2
Crab	1722	374	140	94	80	54
Shrimp	2042	256	168	48	40	34
Tuna	1222	466	348	134	132	82
Mackerel	588	192	164	114	50	44
Baby clam	370	210	112	90	30	28

5 g of fish muscle or shellfish muscle and 30ml of water were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort and then stored at room temperature for 14 days.

5. 貯蔵中における硫化水素量の変化

加熱によって生成した硫化水素が貯蔵中にどのように変化するかを明らかにするために、試料5gを試験管に秤取りし、水30ml添加し、密封後115°C、100分間加熱し、0～14日間室温に貯蔵し、経時的に硫化水素量を測定した。

その結果は Table 4 に示したように、いずれも硫化水素量は経時的に減少した。なかでもスケソウダラ摺身、エビ及びカニのその減少が著しかった。

6. 貯蔵中における揮発性含硫化合物の変化

加熱中に生成した硫化水素は貯蔵中に著しく減少するが、その硫化水素がどのような化合物に変化するかを明らかにするために、スケソウダラ摺身5gを試験管に秤取りし、水30ml添加し、密封後115°C、100分間加熱し、室温に貯蔵して経時的に揮発性含硫化合物を液部及び上部空隙部に分けて調べた。

その結果は Table 5 に示したように、液部及び上部空隙部の硫化水素は経時的に減少したが、硫化カルボニル、二硫化炭素、ジメチルスルフィドなどの揮発性含硫化合物量の増加並びに亜硫酸の生成も認められなかった。

Table 5. Changes in amount of volatile sulfur-containing compounds in "Surimi" of pollack during storage

Storage period (days)	H ₂ S (μg/ml)		COS (μg/ml)		CS ₂ (ng/ml)		ME ₂ S (ng/ml)	
	H.S	Sol.	H.S	Sol.	H.S	Sol.	H.S*	Sol.**
0	183	743	0.7	5.3	13.2	275	0.9	9.4
3	157	650	1.8	5.8	5.1	538	0.7	21.6
5	182	371	1.8	13.4	11.1	739	0.6	20.0
9	82	365	1.7	7.5	9.8	160	0.6	13.4
14	19	186	0.6	6.3	5.3	306	0.5	16.2

5g of "Surimi" of pollack and 30ml of water were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 100 minutes.

* H.S : head-space.

** Sol : solution.

7. カマボコ缶詰の黒変物質中の揮発性含硫化合物並びに金属組成

カマボコ缶詰の缶内面に発生した黒変物質の組成を明らかにするために、缶内面に生成した黒変物質を集め、水洗後デシケータ中で乾燥しその揮発性含硫化合物及び金属組成を調べた。

その結果は Table 6 及び Fig1 に示したように、揮発性含硫化合物としては硫化水素が最も多く、次いで硫化カルボニルが多かった。その他に二硫化炭素、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン及びジメチルスルフィドが少量含まれていた。金属としては鉄が最も多く、その他にスズ、亜鉛及び鉛が含まれていた。

8. 揮発性含硫化合物と黒変生成との関係

硫化水素と鉄とが反応して黒変物質を生成することは十分知られているが、カマボコ缶詰の缶内面に生成した黒変物質中に含まれていた揮発性含硫化合物と黒変生成との関係を明らかにするために、 1×2 cm のブリキ片を入れた試験管に揮発性含硫化合物溶液をそれぞれ 20ml 添加し、密封後 115°C 、60分間加熱し、 55°C 恒温に 2 カ月間貯蔵し、黒変の生成を調べた。また、試験管の中間を細くし、その上に目皿を置き、目皿の上に 1×2 cm のブリキ板を置き、目皿より下に揮発性含硫化合物溶液を 20ml 添加し、密封後同様に加熱し、貯蔵して黒変の生成を調べた。

その結果は Table 7 に示したように、ブリキ片を溶液中に浸漬した場合、硫化カルボニル、メチルメルカプタン、ジメチルジスルフィド及びエチルメルカプタンでは $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、二硫化炭素では $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、ジメチルスルフィドでは $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の濃度でかなり著しい黒変の生成が認められた。

一方、ブリキ片を溶液に浸漬しない場合はジメチルジスルフィドの 0.01 及び $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以外はいずれも前者に比べて黒変生成度合は少し弱かった。

Table 7. Relation between degree of blackening of tin plate and concentration of volatile sulfur-containing compound

Volatile sulfur - containing compound	Concentration ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Degree of blackening	
		A *	B **
COS	1.068	++	++
	2.5	++	++
	5.0	+++	++
CS ₂	0.05	+	+
	0.1	++	+
	0.5	+++	++
MeSH	0.01	++	+
	0.1	++	++
	1.0	+++	++
Me ₂ S	0.05	±	±
	5.0	++	+
	50.0	+++	++
EtSH	0.01	++	+
	0.1	++	+
	1.0	+++	++

30ml of volatile sulfur-containing compound solution and tin plate (1×2 cm) were put in a test tube. After sealing, the tube heated at 115°C in a retort for 60 minutes and then stored at 55°C for two months.

* A: Tin plate was immersed in solution.

** B: Tin plate was not immersed in solution.

Table 6. Composition of volatile sulfur-containing compound and metal in black spots formed on internal wall of canned "Kamaboko"

Volatile sulfur-containing compounds and metals	Content ($\mu\text{g/g}$)
COS	185.7
H ₂ S	17469.0
CS ₂	7.8
MeSH	12.4
EtSH	0.7
Me ₂ S	2.9
Sn	+
Fe	+++
Zn	+
Pb	+

MeSH: methylmercaptan

EtSH: ethylmercaptan

Me₂S: dimethyl sulfide

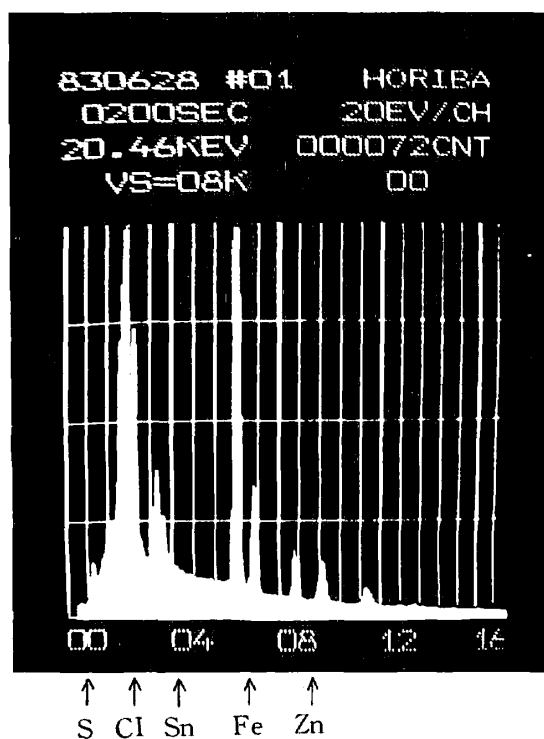


Fig. 1 Spectrum of black spots on internal can wall of canned "Kamaboko" by electron probe X-ray microanalysis

Table 8. Effect of each fraction of "Surimi" of pollack on blackening of tin plate

Fraction	Degree of blackening
Acidic fraction	+
Neutral fraction	+++
Basic fraction	+

5 g of fraction 30ml of water and tin plate (1 × 2 cm) were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes and then stored at 55°C for 30 days.

Table 9. Composition of free sulfur-containing amino acids and volatile sulfur-containing compounds in each fraction of "Surimi" of pollack

	Acidic fraction	Neutral fraction	Basic fraction
Taurine	1.6	64.3	0.4 mg/100g
Cystine	2.6	—	0.4
Methionine	1.7	—	0.1
COS	356.0	—	— ng/mg
CS ₂	22.0	0.193	0.0053
MeSH	—	0.191	0.0053
Me ₂ S	—	—	—

10. タウリンと黒変生成との関係

黒変生成因子を多く含む中性区の遊離含量アミノ酸としてタウリンを多く含んでいたが、このタウリンが黒変生成に影響を及ぼすか否かを明らかにするために、1 × 2 cmのブリキ片を入れた試験管に 0.1～5%のタウリン溶液30ml添加し、密封後 115°C 60分間加熱し、55°C恒温に1カ月間貯蔵し、黒変度合を調べた。また、加熱直後のそれぞれの硫化水素及び揮発性含硫化合物量を測定した。

その結果は Table 10 に示したように、タウリンを加熱しても硫化水素並びに揮発性含硫化合物の生成は全くなく、また黒変の生成も全く認められなかった。

9. スケソウダラ摺身の抽出物の分画並びにその画分と黒変生成との関係

スケソウダラ摺身中のどのような成分が黒変生成に関与しているかを明らかにするために、スケソウダラ摺身100 gを Fig.2に示したように50%エタノール溶液で3回抽出し、除たんぱく後イオン交換樹脂を用いて中性、酸性及び塩基性区に分別し、1 × 2 cmのブリキ片を入れた試験管に各画分5 g、水25ml添加し、密封後 115°C、60分間加熱し、55°C恒温に30日間貯蔵してそれぞれの黒変度合を調べた。また、各画分の遊離含硫アミノ酸及び揮発性含硫化合物組成についても調べた。

なお、黒変度合はブリキ片全面黒変を+5として判定した。

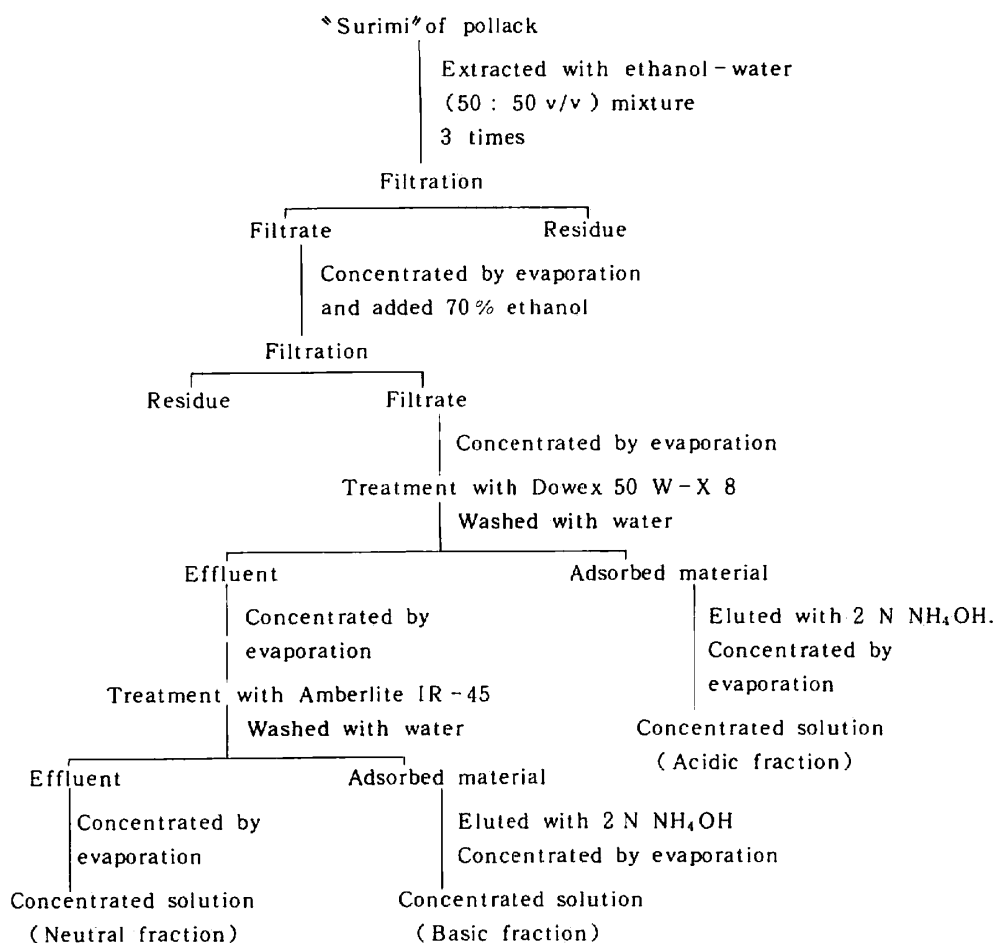


Fig. 2. Fractionation of extract from `Surimi` of pollack

各画分と黒変生成との関係は Table 8、9 に示したように、スケソウダラ摺身中の黒変生成因子は水-エタノール溶液で抽出され、主として中性区に存在していた。この中性区には遊離の含硫アミノ酸としてタウリンが非常に多く含まれていた。揮発性含硫化合物としては二硫化炭素、メチルメルカプタンが僅かに含まれていた

Table 10. Amount of volatile sulfur-containing compounds produced from taurine by heating

Taurine (%)	Volatile sulfur-containing compound	
	H ₂ S (μ g/100g)	Other V. S. C* (μ g/100g)
0.1	0	0
0.25	0	0
0.5	0	0
1.0	0	0
2.5	0	0
5.0	0	0

30ml of taurine solution was put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes.

* Volatile sulfur-containing compound.

考 察

カマボコ類缶詰の硫化水素量は他の魚貝類水煮缶詰のそれに比べて非常に少ない。しかし、実際には加熱殺菌直後かなり多くの硫化水素を生成している。それにもかかわらず缶詰開缶時少なくなっている原因は、硫化水素の一部が殺菌後の冷却時に缶内面及び肉に吸着されたためであり、また一部はカマボコ製造の副材料として使用されたショ糖やみりんなどの分解成分あるいは含有成分であるグルコース、フラクトースと加熱殺菌中並びに貯蔵中に反応し、他の含硫化合物に変化したためであろう。

即ち Shibamoto^{6) 7)}らはグルコースと硫化水素及びアンモニア混合液を加熱すると硫化水素はチオフェン、チアゾール化合物に変化することを認めているが、このような化合物がカマボコ缶詰中でも生成していると考えられる。

カマボコ類缶詰が他の魚貝類缶詰より黒変が生成しやすい原因は、使用した缶のサイドシーム部に鉄露出部があった場合、加熱殺菌中に生成した硫化水素とその鉄との反応が他の魚貝類缶詰におけるこれらの反応より速く起りやすい状態にあるのではないかと考えられる。

カマボコ類缶詰の缶内面黒変生成物は主として硫化鉄より成り、その他に少量の二硫化炭素、ジメチルスルフィド、メチルメルカプタンと鉄との化合物が含まれている。またこれらの化合物の生成には水分が促進的に作用すると考えられる。

スケソウダラ摺身中の黒変生成因子は主として中性区に存在し、その中には遊離の含硫アミノ酸としてタウリンが多く含まれている。しかし、このタウリンは加熱によっては分解しないので、黒変の生成には関与しないと考えられる。このことから黒変生成因子は含硫アミノ酸を含む低分子のペプチドであり、加熱によって容易に分解するものと考えられる。

要 約

1. カマボコ缶詰の缶内面黒変の生成原因を明らかにするためにカマボコ缶詰中の硫化水素量を測定した。
2. カマボコ缶詰中の硫化水素量は他の魚貝類に比べて著しく少ないが、カマボコを試験管内で加熱するとその生成量はかなり多く、サケとカニの硫化水素生成量の間であった。
3. 生成した硫化水素は貯蔵中に著しく減少するが、他の揮発性含硫化合物への変化はない。
カマボコ缶詰の缶内面に生成した黒変物質中の含硫化合物としては硫化水素が最も多く、次いで硫化カルボニルが多い。その他に二硫化炭素、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン及びジメチルスルフィドが少量含まれていた。金属としては鉄が最も多く、その他にスズ、鉛及び亜鉛が少量含まれていた。
4. 黒変物質の構成揮発性含硫化合物は、その濃度が増加するに伴って生成する黒変割合は増加する。また水分があると黒変の生成は促進される。
5. スケソウダラ摺身中の黒変生成因子は中性区に存在し、その中には遊離含硫アミノ酸として多量のタウリンが、また揮発性含硫化合物として少量の二硫化炭素とメチルメルカプタンが含まれていた。
6. タウリンは加熱しても硫化水素その他揮発性含硫化合物を生成せず、黒変生成には関与していない。

文 献

- 1) 日本缶詰協会編、缶詰製造講義第2巻、P186 (1961).
- 2) Almy, L.H. : J. Am. Chem. Soc., **47**, 1381 (1925).
- 3) Palmer, J.K. and List, D.M. : J. Agric. Food Chem., **21**, 903 (1973).
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法注解、P192、金原出版 (1967).
- 5) 波多野博行：アミノ酸自動分析法、化学同人 (1964).
- 6) Shibamoto, T. and Russell, G.F. : J. Agric. Food Chem., **25**, 109 (1977).
- 7) Sakaguchi, M. and Shibamoto, T. : J. Agric. Food Chem., **26**, 1260 (1978).