

水産缶詰の缶内面黒変の防止

長田 博光・竹内伊公子・朽木由香子

Prevention of Blackening of Internal Can Wall of Canned Fishery Products

Hiromitsu Osada, Ikuko Takeuchi and Yukako Kutsuki

Blackening often occurs on the internal can wall, especially, on the side seam, of canned fishery products during sterilization and/or during storage. The phenomenon is considered to be mainly affected by hydrogen sulfide produced from the foods.

Therefore, the inhibitory effect of some additives, food ingredients and chemical substances on the production of hydrogen sulfide from fishery products was investigated. Monosaccharides (2.5%), sodium fumarate (2.5%), sweet sake (3%), "miso" (3%), aldehydes (1%), furfural (0.25%), D-glucuronolactone (2.5%), potassium bromate (0.025%) and sodium sulfide (1%) showed significant inhibitory effects.

Ethanol-water extracts of sweet sake and "miso" were fractionated with ion exchange resins. The inhibitory effect of the fractions on the production of hydrogen sulfide was examined. The inhibitory effect was found in the neutral fraction containing a significant quantity of glucose.

水産物を缶詰にすると、殺菌加熱中あるいは貯蔵中にしばしば缶内面、特にサイドシーム部に黒変が発生する。黒変物質の主構成成分は鉄と硫化水素¹⁾であるので、黒変防止の一方法として硫化水素の生成を抑制することが考えられる。

本報では、殺菌加熱中における硫化水素の生成を抑制するために、種々の物質を添加し、その効果を調べた。

実験方法

1. 添加物の硫化水素生成抑制試験

スケソウダラすり身 5 g を試験管に秤取し、糖類、糖アルコール類、アルデヒド類、有機酸類、アミノ酸類、市販の調味料類（みりん、みそ、しょうゆ、酒）、フルフラール、臭素酸カリウム、亜硫酸ナトリウム及びD-グルクロノラクトンの0～10%溶液をそれぞれ30ml添加し、密封後115℃、60分間加熱し、生成した硫化水素を Almy 法²⁾で定量した。

2. みりん及びみその分画並びに各画分の硫化水素生成抑制試験

みりん及びみそ100 g を、それぞれ50%エタノール溶液で抽出し、その抽出液を濃縮してエタノールを留去したのち Dowex 50W×8 (H⁺型) 及び Amberlite IR-45 (OH⁻型) で処理し、酸性、中性及び塩基性区に分別し、それぞれ pH を中性に調整し、100mlとした。試験管にスケソウダラすり身 5 g 秤取し、各画分を30ml添加し、密封後115℃、60分間加熱し、生成した硫化水素を測定した。

3. みりん及びみその画分中の遊離糖組成

糖類の分析³⁾は島津 LC-3A 型を用い、島津 Gel SCR-101N を充填剤として行った。検出器は RID-2A 型を用いた。

4. 褐変度合の判定

加熱後のスケソウダラすり身の褐変度合は視覚により0～+5の範囲で判定し、無色のものを0、黒色の最も著しいものを+5とした。

結果と考察

1. 糖類の影響

糖類の添加量と硫化水素生成量との関係を Fig. 1 に示した。グルコース、マルトース、ガラクトース、ラクトース、リボース、フルクトース及びソルボースでは、その添加量の増加に従って硫化水素の生成量は減少した。スケソウダラすり身（以下、肉と略す）の褐変度合は、マルトース及びフルクトースでは0.5～1.0%添加したとき+1程度であり、2.5%以上の添加では+2程度であった。しかし、グルコース、ガラクトース、リボース及びソルボースでは少量の添加でもかなり著しく褐変した。ショ糖は硫化水素の生成をほとんど抑制しなかった。

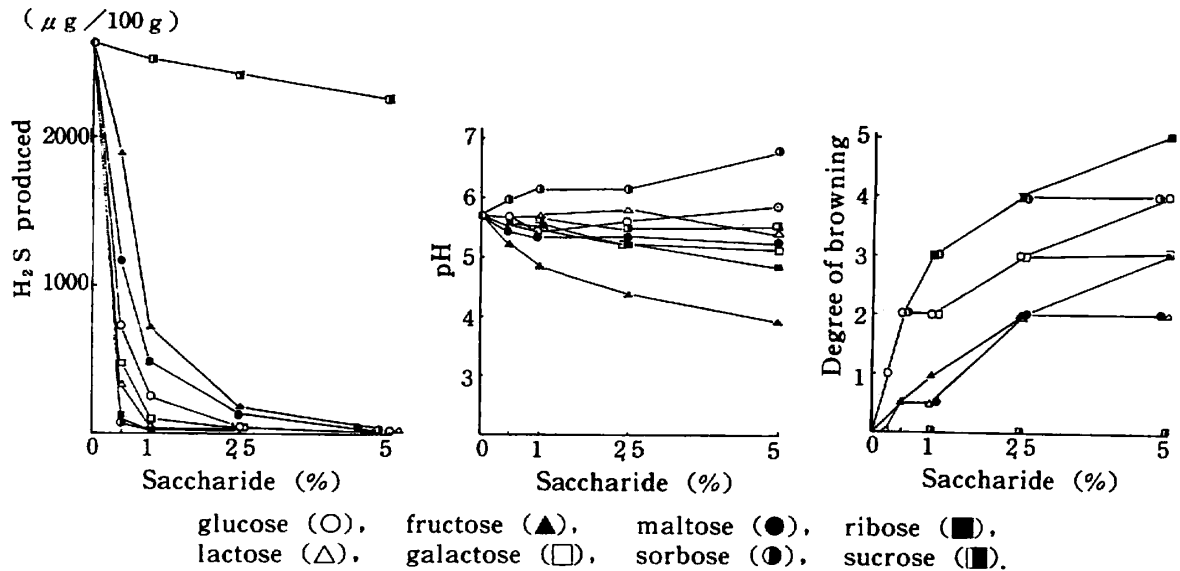


Fig. 1 Influence of saccharide on the production of hydrogen sulfide in a pollack "surimi"

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of saccharide solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes.

単糖類の硫化水素生成抑制は加熱中にそれらが硫化水素と反応し、チオフェンなどの合硫化化合物⁴⁾を生成するためと考えられる。

2. 糖アルコール類の影響

糖アルコール類の添加量と硫化水素生成量との関係を Table 1 に示した。アセトールの5%溶液を添加すると硫化水素の生成はかなり抑制されたが、アセトール特有の臭が残るため、食用不可能であった。他はいずれも硫化水素の生成を抑制しなかった。

3. アルデヒド類の影響

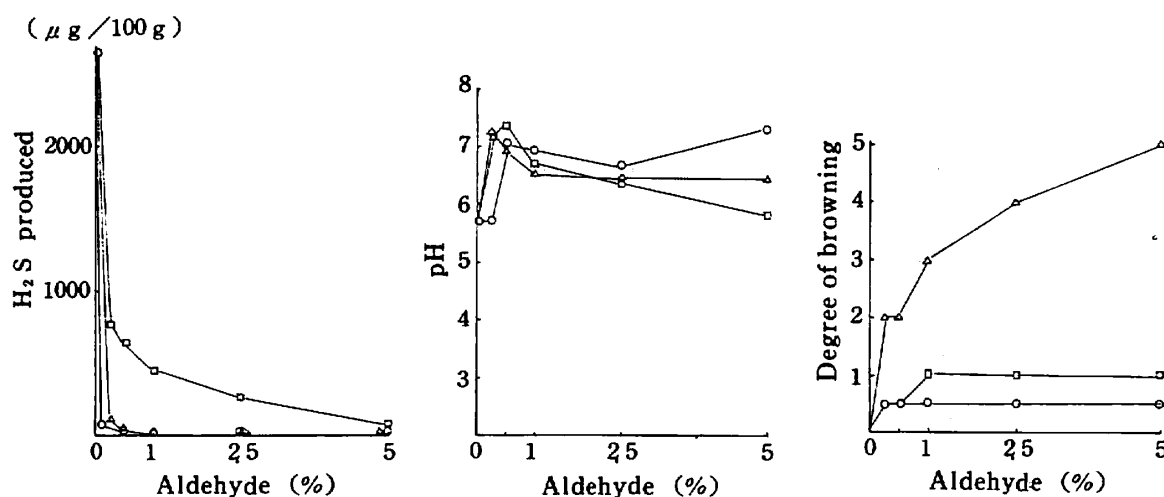
アルデヒド類の添加量と硫化水素生成量との関係を Fig. 2 に示した。ベンズアルデヒドを除き、他はいずれも硫化水素の生成を顕著に抑制した。これはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドが硫化水素あるいはSH基として反応し、オキサチアン⁵⁾やチアゾリジン環^{6,7)}を形成するためと考

えられる。なお、ホルムアルデヒドを添加しても肉の褐変はほとんど生じなかったが、アセトアルデヒドを添加すると褐変が著しかった。

Table 1. Influence of sugaralcohols on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

Added concentration (%)	Sorbitol H ₂ S (μg/100g)	Mannitol H ₂ S (μg/100g)	Acetol H ₂ S (μg/100g)
0	2630	2630	2630
0.1	2384	2448	
0.25	2302	2436	
0.5	2474	2314	
1	2378	2394	
2.5	2392	2328	
5	2644	2068	230

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of sugaralcohol solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115 °C in a retort for 60 minutes.



formaldehyde (○), acetaldehyde (△), benzaldehyde (□).

Fig. 2 Influence of aldehydes on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of aldehyde solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115 °C in a retort for 60 minutes.

4. 有機酸類の影響

有機酸類の添加量と硫化水素生成量との関係を Table 2 に示した。フマル酸は著しく、酢酸、リンゴ酸及びコハク酸もある程度硫化水素の生成を抑制したが、他の抑制効果は低かった。これらの有機酸を添加しても、肉の褐変はほとんど生じなかった。

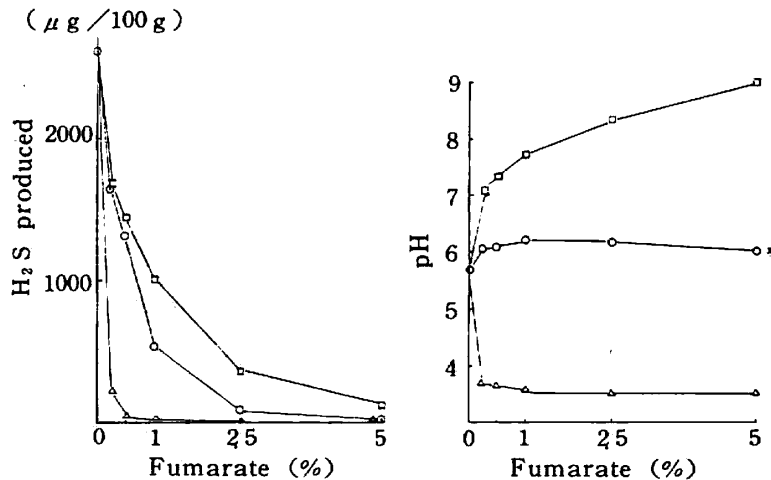
Table 2. Influence of organic acids on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

Organic acid	pH	H ₂ S (μ g/100g)	Browning
Control	5.67	2630	0
Fumaric acid	6.01*	16	0.5
Lactic acid	5.07	410	0
Acetic acid	4.72	100	0
Malic acid	5.35	122	0
Citric acid	5.28	458	0
Succinic acid	5.07	218	0
Levulinic acid	6.30	872	0
Tartaric acid	6.62	2550	0
Pyroglutamic acid	5.42	1768	0
α -Ketoglutaric acid	6.64	2370	0

5 g "surimi" of pollack and 30 ml of 5% organic acid solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes.

* pH was adjusted by NaOH solution.

フマル酸とフマル酸ナトリウム塩とは、Fig. 3に示したように、その抑制効果が異なっていた。フマル酸あるいはフマル酸モノナトリウム塩はフマル酸ジナトリウム塩よりも硫化水素の生成抑制効果が著しかった。フマル酸の硫化水素生成抑制効果はpHの低下並びにシステムと複合体を形成⁸⁾し、蛋白質を不溶化するためと考えられる。



* pH was adjusted by NaOH solution.

fumaric acid (○), monosodium fumarate (△), disodium fumarate (□).

Fig. 3 Influence of fumaric acid and sodium fumarate on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of fumaric acid or sodium fumarate were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes.

5. アミノ酸類の影響

アミノ酸類の添加と硫化水素生成量との関係を Table 3 に示した。アスパラギン酸が最も強く、次いでグルタミン酸がかなり硫化水素の生成を抑制した。しかし、単糖類やフマル酸塩よりも効果が低かった。

Table 3. Influence of amino acids on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

Amino acid	pH	H ₂ S ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	Browning
Control	5.67	2630	0
Tau	4.93	534	0
Asp	6.20*	252	0
Glu	6.60*	398	0
Thr	6.68	576	0
Ser	5.91	450	0
Pro	6.36	1156	0
Ala	7.12	872	0
Val	6.19	572	0
Ile	6.06	636	0
Leu	5.92	730	0
Phe	5.92	446	0
Lys	5.02	522	0
His	7.75	1286	0
Arg	9.47	3098	0

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of 5 % amino acid solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115 °C in a retort for 60 minutes.

* pH was adjusted by NaOH solution.

6. 市販の調味料類の影響

市販の調味料類の添加量と硫化水素生成量との関係を Fig. 4 に示した。みりん及びみそは添加量の増加に従って硫化水素の生成を著しく抑制した。しょうゆでも同様の効果がみられたが、前二者に比べて少し劣っていた。酒はあまり効果がなかった。酒以外の調味料を添加すると、肉がかなり褐変した。これらの硫化水素生成抑制効果は主として、そのなかに含まれている遊離糖によると考えられる。

7. その他の添加物の影響

フルフラール、D-グルクロノラクトン、臭素酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム及び β -サイクロデキストリンの添加と硫化水素生成量との関係を Fig. 5 に示した。フルフラールは0.25%以上、D-グルクロノラクトンは2.5%以上、臭素酸カリウムは0.025%以上、亜硫酸ナトリウムは1%以上で硫化水素の生成を著しく抑制した。しかし、他は効果が著しく劣った。フルフラールを添加すると肉が著しく黒変したが、他はいずれも変化しなかった。

フルフラールの効果は、加熱中に硫化水素と反応し、フルフリルサルファイド⁹⁾となるためであり、D-グルクロノラクトンの効果は加熱中にそれが分解して、グルクロン酸を生成し、肉の

pHを低下させるためであろう。臭素酸カリウムの効果は加熱中にシステインをS-S結合¹⁰⁾させ、そしてシステインが分解するのを防止するためと考えられる。また、亜硫酸ナトリウムの効果は蛋白質S-S結合の交換反応により、蛋白質分子間にS-S結合が形成¹¹⁾されたためと考えられる。

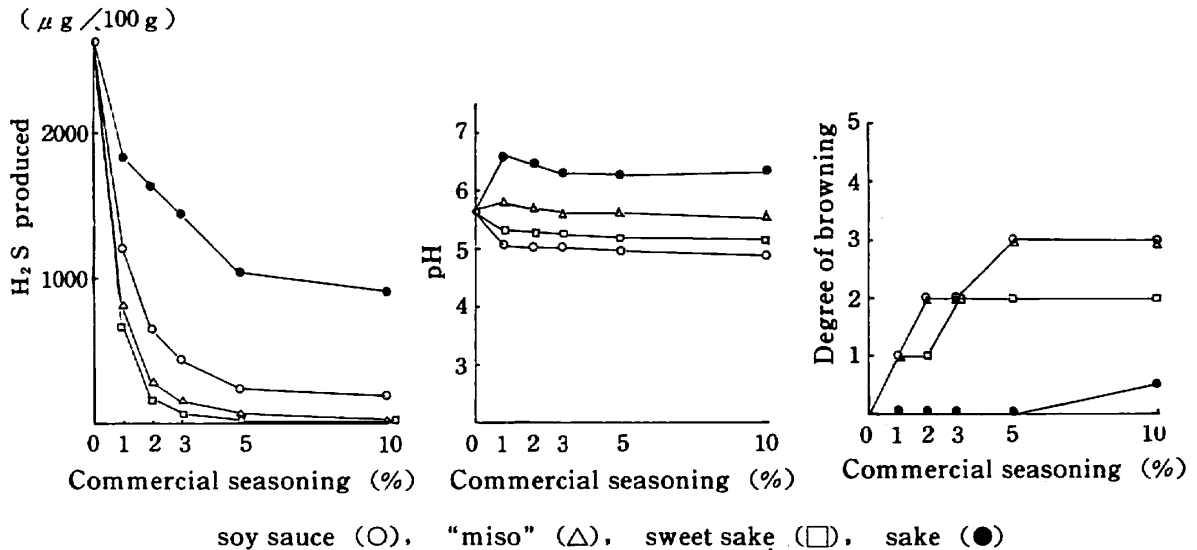


Fig. 4 Influence of commercial seasonings on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of commercial seasoning solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes.

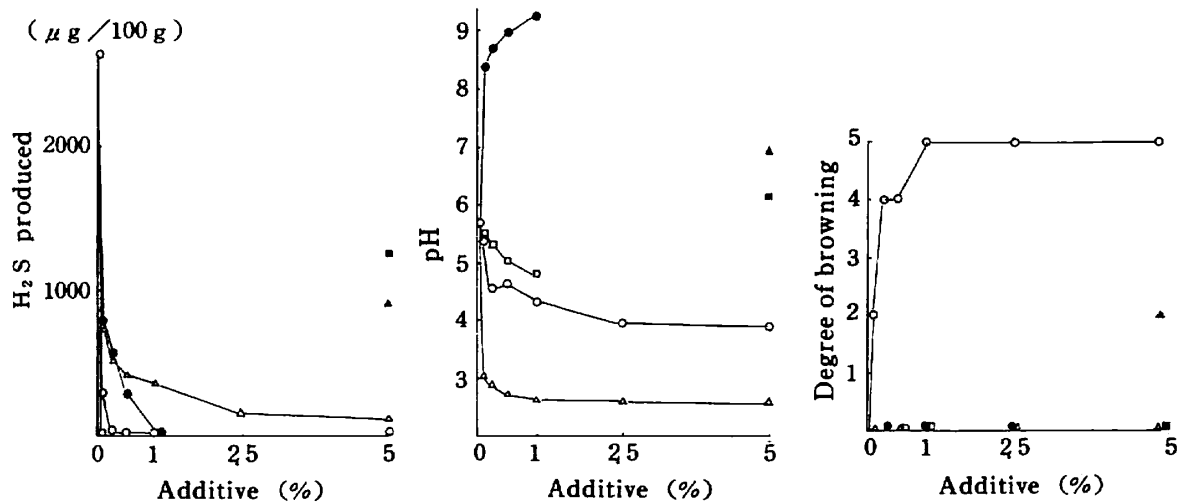


Fig. 5 Influence of other additives on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of additive solution were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115°C in a retort for 60 minutes.

8. みりん及びみその画分の影響

みりん及びみその画分と硫化水素生成量との関係を Table 4 に示した。両者とも中性区に硫化水素の生成抑制効果がみられ、添加濃度の増加に伴って効果が大きくなった。

Table 4. Influence of each fraction of sweet sake and "miso" on the production of hydrogen sulfide in pollack "surimi"

Added concentration	Fraction of sweet sake			Fraction of "miso"		
	Acidic	Neutral	Basic	Acidic	Neutral	Basic
	H ₂ S (μg/100g)			H ₂ S (μg/100g)		
0	2630	2630	2630	2630	2630	2630
1	2408	1028	2254	2282	1902	1532
2,5	2308	282	2286	1452	862	1440
5	2308	92	2352	1360	418	812
7,5	1992	6	2116	1180	168	760
10	2024	6	1948	1080	66	372

5 g of "surimi" of pollack and 30 ml of each fraction of sweet sake and "miso" were put in a test tube. After sealing, the tube was heated at 115 °C in a retort for 60 minutes.

各画分の遊離糖の組成を Table 5 に示した。糖の大部分は中性区に存在し、グルコースが主成分で、その他に少量のショ糖とフルクトースが含まれていた。この結果から、みりん及びみその硫化水素生成抑制因子は主として、これらに含まれているグルコースによると考えられる。

Table 5. Content of saccharides in each fraction of sweet sake and "miso" (%)

Saccharide	Fraction of sweet sake			Fraction of "miso"		
	Acidic	Neutral	Basic	Acidic	Neutral	Basic
Sucrose	0	5.42	0.06	0	0.75	0
Glucose	0	28.71	0.33	0	5.73	0
Fructose	0	0	0.06	0	0.89	0

要 約

水産缶詰の缶内面の黒変防止を目的とし、スケソウダラすり身に種々の物質を添加して加熱処理し、黒変の原因となる硫化水素の生成抑制効果を調べた。フマル酸モノナトリウム塩は0.5%以上、臭素酸カリウムは0.025%以上、ホルムアルデヒドは0.1%以上、亜硫酸ナトリウムは1%以上、D-グルクロノラクトンは2.5%以上の添加で肉を褐変させることなく、硫化水素の生成を顕著に抑制した。また、単糖類、アセトアルデヒド、アセトール、みりん、みそ及びフルフラールは硫化水素の生成を抑制するが、褐変を生じたり、特有の臭を発するなどの欠点を有していた。みりん及びみその硫化水素生成抑制効果は、これらに含まれているグルコースによると考えられる。

文 献

- 1) 長田博光・竹内伊公子・朽木由香子：缶詰時報, **65**, 562 (1986).
- 2) Almy, L. H : J. Am. Chem. Soc., **47**, 1381 (1925).
- 3) 島津製作所発行：高速液体クロマトグラフィー, データーシートNo17, P 2 (1985).
- 4) Sakaguchi, M. and Shibamoto, T. : J. Agric. Food chem., **26**, 1260 (1978).
- 5) Mans, B., Leendert, M. L., Pieter, J. V., Hans, M. D. and Henk, J. T. : J. Agric. Food Chem., **22**, 1071 (1974).
- 6) 徳永俊夫：北水研報, **29**, 108 (1964).
- 7) 山澤正勝・村瀬 誠・志賀一三：日水誌, **46**, 191 (1980).
- 8) 高間浩蔵：日水誌, **40**, 589 (1974).
- 9) Shibamoto, T. : J. Agric. Food Chem., **25**, 206 (1977).
- 10) 岡田 稔・中山正夫：日水誌, **27**, 203 (1961).
- 11) 伊藤慶明・吉中禮二・池田静徳：日水誌, **45**, 455 (1979).