

## 水産缶詰の硫化水素の生成並びに缶内面黒変生成に及ぼす フマル酸モノナトリウムの影響

長田 博光・竹内伊公子・朽木由香子

### Effect of Added Monosodium Fumarate on Generation of Hydrogen Sulfide and Blackening on Internal Wall of Can Packed with Fishery Products

Hiromitsu OSADA, Ikuko TAKEUCHI and Yukako KUTSUKI

Effect of added monosodium fumarate on prevention of blackening on internal wall of can packed with fishery products was investigated.

Two percent sodium chloride solution, brine, in which monosodium fumarate dissolved and then adjusted pH value to 6.5, was added to the products.

The blackening on the internal can wall was completely prevented by the addition of brine containing 1% monosodium fumarate for canned mackerel packed in a Tuna No. 2 can, 2.5% for canned tuna packed in a Tuna No. 2 can, 2.5% for canned snow crab meat packed in a Flat No. 3 can, 3% for canned "Surimi" of pollack packed in a Flat No. 3 can, 0.5% and 2.5% for canned "Kaniashi-like Kamaboko" packed in a Tuna No. 2 can and a 1.5kg can and 1% for canned baby clam packed in a Fruit No. 7 can, respectively.

水産缶詰の缶内面黒変の生成因子は主として硫化水素と鉄<sup>1)</sup>である。硫化水素が存在していても缶内面に鉄が露出していなければ黒変は生成しない。しかし、鉄露出を完全に防止することは困難であると考えられる。そこで、黒変生成の今一つの因子である硫化水素の生成を抑制すると黒変が防止できると考えられる。

硫化水素は食品を加熱した時、含硫化合物が分解して生成する。加熱時における硫化水素の生成を抑制する物質としてはグルコース、フルクトースなどの単糖類、フマル酸塩類、臭素酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、アルデヒド類、D-グルクロノラクトン及びフルフラール<sup>2)</sup>などがある。

これらのうち食品衛生上安全で、しかも肉の褐変生成の少ないフマル酸モノナトリウム（以下FA-Naと略す）を数種の水産水煮缶詰に添加し、硫化水素生成抑制並びに缶内面黒変の防止効果を調べた。

#### 実 験 方 法

##### 1. 試料

- 1) サバ：市販の冷凍サバを解凍し、頭、尾及び内臓を除去して用いた。
- 2) マグロ：焼津市のA社で蒸煮後クリーニングされたビンナガマグロの精肉を用いた。
- 3) ズワイガニ：南アフリカ産の丸ズワイガニのフレーク肉を用いた。
- 4) スケソウダラすり身：北洋産のB社製冷凍すり身を解凍して用いた。
- 5) カニ足風味カマボコ：沼津市のC社で製造されたものを用いた。
- 6) アサリ：タイ国産の冷凍むき身を解凍して用いた。

## 2. ブラインの調製

- 1) 2%の食塩水に和光純薬工業製の FA-Na を0.5~5.0%の範囲で添加し、水酸化ナトリウムで pH を6.5に調整した。
- 2) 2%の食塩水に和光純薬工業製のクエン酸を0.15%、FA-Na を0.5~5.0%の範囲で添加し、同様に pH を6.5に調整した。

## 3. 缶詰の製造法

### 1) サバ水煮缶詰

調理したサバ肉をツナ2号ラッカー塗装缶に170g詰め、100°C、40分間蒸煮後脱水し、(1)のブライン45g添加し、密封後115°C、80分の加熱殺菌を行い、冷却した。

### 2) マグロ水煮缶詰

マグロ精肉をツナ2号ラッカー塗装缶に155g詰め、(1)のブライン45g添加し、密封後115°C、80分の加熱殺菌を行い、冷却した。

### 3) ズワイガニ水煮缶詰

フレーク肉を平3号ラッカー塗装缶に70g詰め、(1)のブライン25g添加し、密封後113°C、40分の加熱殺菌を行い、冷却した。

### 4) スケソウダラのすり身水煮缶詰

スケソウダラのすり身を平3号ラッカー塗装缶に70g詰め、(1)のブライン25g添加し、密封後115°C、60分の加熱殺菌を行い、冷却した。

### 5) カニ足風味カマボコ水煮缶詰

イ) ツナ2号ラッカー塗装缶にカニ足風味カマボコを135g詰め、(1)のブライン45g添加し、密封後120°C、20分の加熱殺菌(回転殺菌、毎分10回転)を行い、冷却した。

ロ) 1.5kg入りのチタンホワイト塗装缶に同カマボコ1125g詰め、(1)のブライン375g添加し、密封後120°C、25分の加熱殺菌(回転殺菌、毎分10回転)を行い、冷却した。

### 6) アサリ水煮缶詰

アサリむき身を100°C、1.5分間煮熟後水洗し、十分水を切り、果実7号ラッカー塗装缶に150g詰め、(2)のブライン90g添加し、密封後118°C、80分の加熱殺菌を行い、冷却した。

## 4. 分析方法

それぞれの缶詰を37°Cの恒温室に貯蔵し、経時的に開缶し、硫化水素は Almy 法<sup>3)</sup>、揮発性塩基窒素は富山らの方法<sup>4)</sup>、鉄は0-フェナンスロリンによる比色法<sup>5)</sup>、スズはポーラログラフ法<sup>6)</sup>により測定した。缶内面の黒変度合は視覚により0~5の範囲で判定した。(0は黒変生成なし、5は黒変生成著しい)。

## 結果と考察

### 1. サバ水煮缶詰

Table 1 に示したように、pH は貯蔵中に0.3~0.6低下し、硫化水素量は FA-Na 無添加の場合、貯蔵3カ月後約半分に減少した。一方 FA-Na を添加すると硫化水素量の減少は著しく、3カ月貯蔵区では、0.5%の添加で約1/9に、1%の添加で約1/75に減少した。揮発性塩基窒素量はいずれの場合も貯蔵中に少し増加した。

缶内面の黒変度合は FA-Na 0.5%の添加では0.5程度であったが、1%以上の添加では認められなかった。また、缶内面の腐食はほとんど認められなかった。

### 2. マグロ水煮缶詰

Table 2 に示したように、pH は3カ月貯蔵後いずれの場合も少し高くなったが、6カ月以降は

Table 1. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of can packed with mackerel in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF* (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN** (mg/100g)	Degree of blackening****	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	6.45	229	33.8	0	0	6.12	66	37.4	SS: 0.5
0.5	6.50	207	33.4	0	0.5	6.22	18	38.0	SS: 0.5
1.0	6.48	172	31.0	0	1.0	6.07	4	37.4	0
2.5	6.50	149	31.0	0	2.5	6.16	0.4	38.0	0
5.0	6.68	76	31.0	0	5.0	6.11	0.4	38.0	0

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	6.07	96	31.0	SS: 0.5	0	6.14	54	41.2	SS: 0.5	2.5	1.1
0.5	6.13	24	31.2	SS: 0.5	0.5	6.22	15	42.0	SS: 0.5	2.8	0.4
1.0	6.17	3	30.0	0	1.0	6.10	3	41.2	0	2.6	0.4
2.5	6.11	3	30.0	0	2.5	6.16	0.4	42.0	0	2.8	0.6
5.0	6.19	3	30.0	0	5.0	6.24	0.4	42.0	0	3.8	0.5

N = 5

\* MSF : Monosodium fumarate, \*\* VBN : Volatile base nitrogen, \*\*\* SS : Side seam,

\*\*\*\* 0 : Negative, 0.5 : Trace, 1 : Slight, 2 : Noticeable, 3 : Appreciable, 4 : Much, 5 : Very much.

Table 2. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of can packed with tuna in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	6.28	467	46.4	0	0	5.98	40	57.1	SS : 2, E* : 2
0.5	6.32	327	47.8	0	0.5	6.02	24	57.1	SS : 1, E : 0.5
1.0	6.34	182	46.4	0	1.0	6.02	9	58.5	SS : 0.5
2.5	6.35	89	46.4	0	2.5	6.06	0	57.1	0
5.0	6.43	17	49.2	0	5.0	6.10	0	57.1	0

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (µg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	6.43	35	46.4	SS : 1	0	6.11	42	65.6	SS : 2 E : 2	3.8	2.3
0.5	6.44	23	49.3	SS : 0.5	0.5	6.10	10	61.5	SS : 1 E : 0.5	1.6	1.5
1.0	6.48	13	47.8	SS : 0.5	1.0	6.14	4	58.7	SS : 0.5	1.6	1.2
2.5	6.53	0	47.8	0	2.5	6.13	0	58.7	0	1.5	2.4
5.0	6.63	0	49.3	0	5.0	6.15	0	61.5	0	1.4	1.4

\* E : End.

製造直後より少し低下した。硫化水素量は製造直後 FA-Na の添加量の増加に伴って減少し、3 カ月以降は FA-Na 無添加の場合でも著しく減少したが、FA-Na 添加の場合更に著しく減少し、2.5 % の添加で完全に消失した。揮発性塩基窒素量は貯蔵中にかなり増加した。

缶内面の黒変生成は FA-Na を 0.5% 添加するとかなり抑制され、2.5% の添加では完全に防止された。

Table 3. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of can packed with snow crab in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	8.18	2403	24.1	0	0	7.98	1936	29.5	SS : 3 E : 4
0.5	8.17	2337	20.5	0	0.5	7.62	1608	30.3	SS : 2 E : 3
1.0	8.15	2157	20.1	0	1.0	7.62	1272	30.3	SS : 0.5, E : 1
2.5	8.15	1963	19.5	0	2.5	7.60	1080	31.7	0
5.0	8.15	1576	19.3	0	5.0	7.68	986	31.7	0

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	8.12	1884	26.7	SS : 3 E : 3	0	7.51	1347	32.5	SS : 3 E : 5	1.2	0.3
0.5	8.00	1837	26.7	SS : 3 E : 2	0.5	7.53	1262	33.9	SS : 2 E : 4	1.8	0.3
1.0	8.03	1883	28.1	SS : 0.5	1.0	7.59	1126	36.7	SS : 1 E : 3	1.9	0.3
2.5	8.03	1333	28.1	0	2.5	7.57	1019	36.7	0	2.3	0.3
5.0	8.03	1148	28.1	0	5.0	7.63	1019	35.9	0	2.0	0.3

### 3. ズワイガニ水煮缶詰

Table 3 に示したように、pH は貯蔵中に漸次低下し、貯蔵12カ月後には製造直後に比べて0.6 程度低下していた。硫化水素量は著しく多く、FA-Na を添加してもその減少量は少なかった。また貯蔵中の減少量も少なく、12カ月貯蔵で1/2~2/5程度減少したにすぎなかった。その原因はFA-Na とシステインとが加熱殺菌中に反応し、一部はチアゾール化合物に、他はフマル酸とシステインの複合体<sup>7)</sup> を形成し、缶内では硫化水素の生成は抑制されていると考えられるが、Almy 法で硫化水素を測定する時、塩酸を用いるので、試料が酸性となり、一度生成したフマル酸-システイン複合体が切断され、システインが遊離し、分離して硫化水素が生成するために測定値が高くなったのではないかと考えられる。揮発性塩基窒素量は貯蔵中に漸次増加した。

缶内面の黒変は貯蔵中にかなり進展したが、FA-Na を2.5%以上添加した場合、その生成は全く認められなかった。また缶内面の腐食もほとんど認められなかった。

### 4. スケソウダラすり身水煮缶詰

Table 4 に示したように、貯蔵中における pH の変化はほとんどなかった。FA-Na を添加すると硫化水素量はその添加量の増加に伴って減少したが、サバやマグロ水煮缶詰の場合に比べて、その減少量は少なかった。3 カ月貯蔵するといずれの場合も硫化水素量は著しく減少した。特に2%

Table 4. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of can packed with "Surimi" of pollack in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	6.94	625	23.4	SS:0.5	0	7.04	40	33.6	SS:4
0.5	6.90	604	24.5	SS:0.5	0.5	7.01	10	33.6	SS:1
1.0	6.87	584	25.0	SS:4 C*:1	1.0	6.96	3	33.6	SS:1
2.0	6.81	354	25.0	0	2.0	6.80	0	30.3	SS:0.5
3.0	6.75	205	23.9	0	3.0	6.78	0	28.1	0

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	6.97	39	27.6	SS:2	0	6.96	26	45.0	SS:2 C:3	1.8	0.4
0.5	6.97	20	28.1	SS:1 C:2	0.5	6.96	6	39.4	SS:2	1.2	0.3
1.0	6.93	10	27.6	SS:3	1.0	6.94	3	41.6	SS:1	1.2	0.4
2.0	6.86	0	26.8	0	2.0	6.80	0	38.1	SS:0.5	3.5	0.5
3.0	6.75	0	25.7	0	3.0	6.75	0	38.1	0	2.1	0.9

\*C : Chuck wall radius

以上の添加では全く消失した。揮発性塩基窒素量は貯蔵中に漸次増加した。

缶内面の黒変は貯蔵中にかなり進展するが、FA-Na 2%の添加でかなり抑制され、3%の添加では完全に防止された。FA-Na 2%以上添加し、12カ月間貯蔵した缶詰の内面に円形の塗膜剝離が認められたが、鉄及びスズの溶出量は少なかった。またFA-Naを添加すると肉がわずかに褐変し、少し柔らかくなる傾向が認められた。

Table 5. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of Tuna No.2 can packed with "Kaniashi-like Kamaboko" in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	7.31	557	19.7	SS:0.5	0	6.87	15	26.2	SS:1
0.5	7.33	488	13.5	0	0.5	6.86	2	24.8	0
1.0	7.36	447	13.5	0	1.0	6.87	2	24.8	0
2.5	7.43	364	13.5	0	2.5	6.89	0	23.4	0
5.0	7.43	228	13.5	0	5.0	6.94	0	23.4	0

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	6.73	14	19.7	SS:0.5	0	6.86	20	22.9	SS:1	0.5	0.4
0.5	6.76	5	20.5	0	0.5	6.88	0	22.9	0	0.6	0.7
1.0	6.89	0	23.1	0	1.0	6.88	0	22.9	0	0.6	1.8
2.5	6.92	0	25.3	0	2.5	6.90	0	22.9	0	0.9	1.6
5.0	6.99	0	25.3	0	5.0	6.92	0	22.9	0	0.9	1.8

Table 6. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of 1.5kg can packed with "Kaniashi-like Kamaboko" in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	6.97	130	14.6	0	0	6.61	17	21.2	C : 4
1.0	6.98	34	14.1	0	1.0	6.63	4	19.9	C : 2
2.5	7.02	0	14.1	0	2.5	6.69	0	19.3	C : 0.5

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S (μg/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	6.63	22	16.9	C : 4	0	6.67	5	24.8	C : 4	1.4	0
1.0	6.63	4	18.3	C : 0.5	1.0	6.71	0	24.8	C : 1	1.2	0
2.5	6.63	0	18.3	0	2.5	6.73	0	24.3	C : 0.5	1.2	0

### 5. カニ足風味カマボコ水煮缶詰

Table 5 及び 6 に示したように、ツナ 2 号缶では、pH は貯蔵中に 0.5~0.6 程度低下し、12 カ月後にはほぼ一定の値になった。FA-Na を添加すると硫化水素量はその添加量の増加に伴って減少した。3 カ月以上貯蔵すると、いずれの場合も硫化水素量は著しく減少し、12 カ月間貯蔵すると FA-Na 添加区はいずれも完全に消失した。

缶内面の黒変の生成は 0.5% の添加で完全に防止された。また、缶内面の腐食も全く認められなかった。

カニ足風味カマボコ缶詰に硫化水素量の少ない原因としては、カニ足風味カマボコにはグルタミン酸ナトリウムやみりんなど種々の添加物が入っているため、これらが貯蔵中に硫化水素と反応して著しく減少したものと考えられる。

1.5kg 入りトレイ缶では、pH は貯蔵中に若干低下した。硫化水素量はツナ 2 号缶の場合と異なり、製造直後でもかなり少なく、FA-Na を添加した場合著しく減少した。貯蔵中にはいずれも著しく減少し、12 カ月貯蔵後では 1% 以上の添加で完全に消失した。揮発性塩基窒素量は貯蔵中に漸次増加し、12 カ月後には約 10mg 増加していた。

缶内面の黒変は主として巻締部に発生していたが FA-Na を 2.5% 添加するとかなり抑制された。缶内面の腐食はいずれの缶詰でも認められなかった。

FA-Na を添加するとスケソウダラすり身缶詰の場合と同様に肉が少し褐変し、肉質も少し柔らかくなる傾向が認められた。

1.5kg トレイ缶の場合他の缶に比べて巻締部に黒変の生成が著しかった。その原因は巻締の強度に関係があるのではないかと考えられる。

### 6. アサリ水煮缶詰

Table 7 に示したように、貯蔵中における pH の変化はほとんど認められなかった。硫化水素量は FA-Na の添加量の増加に伴って減少したが、その減少量は少なく、2% の添加で 1/4 に減少したにすぎなかった。貯蔵中における減少量も他の缶詰に比べて少なかった。揮発性塩基窒素量は貯蔵中に漸次増加した。

缶内面の黒変生成は 0.5% の添加でもかなり防止されたが、1% 以上の添加でほぼ完全に防止された。また缶内面の腐食もほとんど認められなかった。しかし、別の試験で使用した酸化亜鉛を含む塗料 (C - エナメル) を塗装した缶では FA-Na を 1% 以上添加した場合ピンホールがかなり生

Table 7. Effect of added monosodium fumarate on generation of hydrogen sulfide and blackening on internal wall of can packed with baby clam in brine

(Immediately after production)					(After 6 months)				
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening
0	6.43	639	13.5	0	0	6.56	521	21.5	SS : 1
0.5	6.69	439	13.5	0	0.5	6.46	365	24.3	SS : 0.5
1.0	6.54	322	13.5	0	1.0	6.52	263	22.9	0
1.5	6.60	263	13.5	0	1.5	6.68	240	21.0	0
2.0	6.65	240	13.5	0	2.0	6.52	223	25.7	0

  

(After 3 months)					(After 12 months)						
MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	MSF (%)	pH	H <sub>2</sub> S ( $\mu$ g/100g)	VBN (mg/100g)	Degree of blackening	Fe (ppm)	Sn (ppm)
0	6.45	512	17.4	SS : 1	0	6.55	489	29.3	SS : 1	67.1	0.1
0.5	6.56	335	20.7	0	0.5	6.56	357	27.9	SS : 0.5	64.3	0.1
1.0	6.63	279	17.9	0	1.0	6.59	294	25.1	0	68.6	0.1
1.5	6.70	138	16.6	0	1.5	6.66	184	25.1	0	61.4	0.1
2.0	6.63	116	19.3	0	2.0	6.61	128	25.1	0	70.7	0.1

成していた。

FA-Naを多量添加するとアサリ特有のフレーバーがなくなり、また肉質も少し柔らかくなる傾向が認められた。

いずれの缶詰でもFA-Naを2.5%以上添加すると若干苦味を呈するようになるが、それ以下の添加量では味の変化はほとんど認められなかった。

## 要 約

水産缶詰の缶内面黒変生成を防止するためにFA-Naを注液に0.5~5.0%の範囲で添加し、数種の缶詰におけるその効果を調べた。

FA-Naをサバ水煮缶詰では1%、マグロ水煮缶詰及びズワイガニ水煮缶詰では2.5%、スケソウダラすり身水煮缶詰では3%、カニ足風味カマボコ水煮缶詰のツナ2号缶では0.5%、1.5kg入りトレイ缶では2.5%、またアサリ水煮缶詰では1%それぞれ添加すると硫化水素の生成が著しく減少し、缶内面の黒変生成は防止された。

## 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. 長田博光・竹内伊公子・朽木由香子：缶詰時報，65，1201（1986）。
3. Almy, L.H. : *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1381 (1925).
4. 富山哲夫・原田悠三：日水誌，18，112（1952）。
5. Fortunen, W. B. and Mellon, M. G. : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 60 (1938).
6. 岩本喜伴・松下琇子：本誌，11，175（1974）。
7. 高間浩蔵：日水誌，40，589（1974）。