

貝類缶詰の緑変に関する研究——VIII

缶詰かきの緑変に対する製造条件並びに金属の影響について

長 田 博 光

Studies on Greening of Canned Shellfishes —VIII

On the Effect of Manufacturing Condition and that of Metals on the Greening of Canned Oysters

Hikomitsu Osada

The greening of oysters is frequently found in the sterilization process of canning. In the present paper, the effect of the manufacturing conditions, as sterilization temp. and time, pH value of juice, and the presence of metals, on the greening phenomenon were investigated. The greening degree was estimated by measuring the optical-density at 420 and 660m μ in hydrochloric acid-acetone extract, and taking the ratio of 660 : 420. Canned oysters turned green during sterilization at 90°C for 20min. or at 110°C for 10min. The manufacturing conditions, as sterilization temp. and time, as well as vacuum degree have no effect on the greening. While, in case of acidic juice, the oyster turned green; in case of alkaline one, they turned brown. The presence metals, as magnesium, iron, zinc or copper has no effect on this reaction.

缶詰かきの緑変はかきを缶詰に製造する時の殺菌加熱中に主として起る現象であるが、この殺菌加熱時における殺菌温度、殺菌時間、真空度あるいは缶内の液汁の pH が緑変の発現に影響をおよぼすかどうかについて、また、マグネシウム、鉄、亜鉛および銅のような金属が緑変の発現に影響をおよぼすかどうかについて調べたので以下にその結果を報告する。

実 験 方 法

1. かきの緑変度合の簡易算定法

かきの緑変度合の算定法は第 1 図に示したごとく、かき 50g をホモジナイズし、そのホモジネートに塩酸-アセトン (10 : 90) 混液を加えて、十分攪拌したのち、遠心分離する。残渣は同液にて更に 3 回抽出したのち、抽出液を合わせて 60°C にて減圧濃縮し、濃縮物を少量のメタノールに溶かしたのち、過剰のアセトンを加え、アセトン不溶物をろ別し、ろ液を 60°C にて減圧濃縮し、残渣を再び少量のメタノールに溶かしたのち、過剰のアセトンを加え、アセトン不溶物をろ別し、アセトンにて 200 ml にする。そのアセトン溶液 10 ml を秤取し、塩酸-アセトン (10 : 90) 混液を

加え25 ml としたのち、420 および 660m μ における吸光度を測定し、420, 660m μ における吸光度並びに、660/420m μ の吸光度比をもって緑変度合とした。

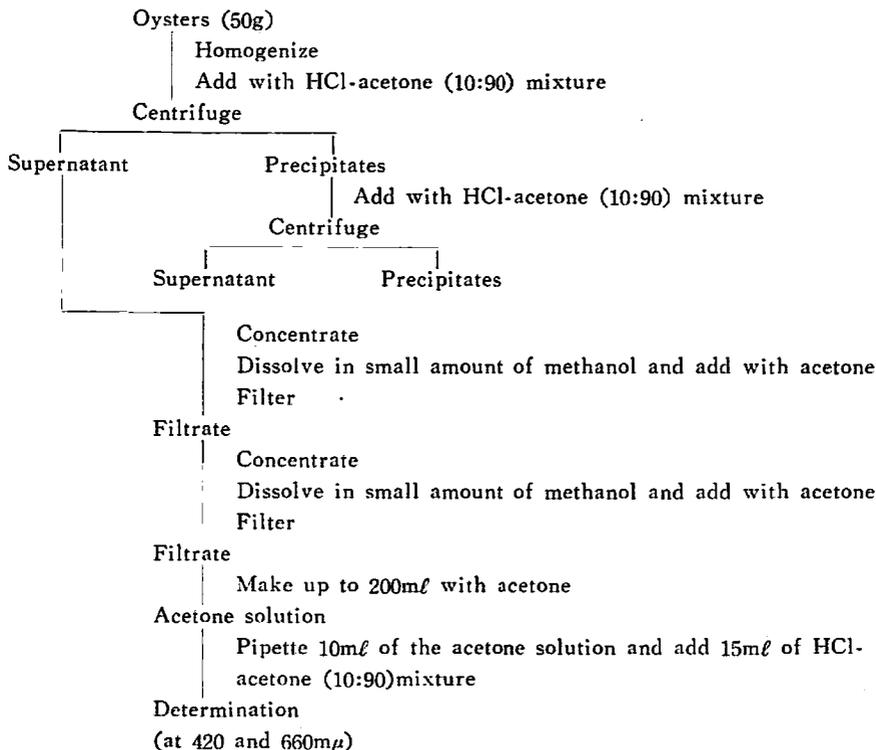


Fig. 1 A easy method for calculating the green pigments of oysters

2. 缶詰かきの緑変に対する殺菌温度の影響

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、密封して、90°, 100°, 110° および 120°C にて20 および60分間、それぞれ加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

3. 缶詰かきの緑変に対する殺菌時間の影響

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、密封して、110°C にて10, 20, 30, 40, 50, 60 分および90分間それぞれ加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

4. 缶詰かきの緑変に対する真空度の影響

生かきをホモジナイズし、そのホモジネートを50g ずつC-エナメル塗装缶に詰め、真空度を30 および 50cmHg とり、真空巻縮し、110°C にて20 および60分間それぞれ加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

5. 缶詰かきの緑変に対する液汁の pH 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、塩酸および苛性

ソーダーにて pH を 2.0, 4.0, 7.0 および 9.0 にそれぞれ調整し、密封して 110°C にて 20 および 60 分間それぞれ加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

6. 缶詰かきの緑変に対する金属の影響

6-1 かきのホモジネートに対する金属の影響

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、マグネシウム、鉄、亜鉛および銅をそれぞれ 10, 50, 100 および 500mg % になるように添加し、密封して 110°C にて 20 および 60 分間それぞれ加熱したのち、かきの緑変度合ならびに色調について調べた。

6-2 かきのアセトン分画物に対する金属の影響

生かき 100g をホモジナイズし、アセトンを加え、十分攪拌し、遠心分離する。残渣は更にアセトンにて 3 回抽出したのち、上澄液と残渣に分画する。上澄液は合わせて 60°C にて減圧濃縮する両者はそれぞれ三角フラスコに移し、マグネシウム、鉄、亜鉛および銅をそれぞれ 100mg 加え、密封して 110°C にて 60 分間加熱したのち、それぞれの緑変度合ならびに色調について調べた。

結 果 と 考 察

1. 缶詰かきの緑変に対する殺菌温度の影響

缶詰かきの緑変に対する殺菌温度の影響は第 1 表に示したごとく、90°C 20 分間の加熱でかきは緑変し、20 分間の加熱ではそれ以上温度を高くしても緑変に対してほとんど影響は認められない。60 分間加熱すると 110°C までの加熱ではかきの色調は変わらないが、120°C の加熱ではかきの緑変度合は変わらないにもかかわらず色調は褐色を呈し、緑変がおさえられる傾向が認められた。

2. 缶詰かきの緑変に対する殺菌時間の影響

缶詰かきの緑変に対する殺菌時間の影響は第 2 表に示したごとく、110°C で加熱すると 10 分間の加熱でかきは緑変し、50 分まで加熱時間を増してもかきの緑変度合ならびに色調は変わらないが、90 分間加熱するとかきの緑変度合がやや減少するとともに色調も褐色に変化することが認められた。

3. 缶詰かきの緑変に対する真空度の影響

缶詰かきの緑変に対する真空度の影響は第 3 表に示したごとく、真空度の強弱による影響はほとんど認められなかった。

Table 1 Effect of sterilization temperature on the greening of canned oysters

Temp. (°C)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420mμ (O. D.)	660mμ (O. D.)	660/420	
0	1.75	0.314	0.179	Light brown
90	1.95	0.314	0.161	Light green
100	1.82	0.296	0.163	"
110	1.80	0.308	0.171	Green
120	1.68	0.288	0.117	"

* heated for 20 minutes

Temp. (°C)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420mμ (O. D.)	660mμ (O. D.)	660/420	
0	1.75	0.314	0.179	Light brown
90	1.59	0.294	0.184	Light green
100	1.63	0.294	0.180	Green
110	1.61	0.284	0.176	"
120	1.67	0.289	0.173	Brown

* heated for 60 minutes

Table 2 Effect of sterilization time on the greening of canned oysters

Time (min.)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D.)	660m μ (O.D.)	660/420	
0	1.75	0.314	0.179	Light brown
10	1.72	0.266	0.155	Green
20	1.78	0.278	0.156	"
30	1.70	0.278	0.163	"
40	1.69	0.266	0.157	"
50	1.70	0.273	0.161	"
60	1.72	0.269	0.156	Light brown
90	1.66	0.248	0.150	Brown

* heated at 110°C

4. 缶詰かきの緑変に対する液汁の pH の影響

缶詰かきの緑変に対する液汁の pH の影響は第 4 表に示したごとく、いずれの pH でもかきの緑変度合はほとんど変わらないが、かきの色調は pH が酸性の場合緑色を呈し、アルカリ性の場合褐色を呈することが認められた。

5. 缶詰かきの緑変に対する金属の影響

缶詰かきの緑変に対する金属の影響は第 5～9 表に示したごとく、マグネシウムを添加するとかきのホモジネートにおいてはほとんどその影響は認められないが、一方、かきのアセトン分画物においては上澄液の場合マグネシウムを添加すると緑変度合が減少することが認められた。しかし、かきの色調は変化しなかった。また、残渣ではホモジネートと同様にほとんど影響は認められなかった。鉄を添加するとかきの

ホモジネートならびにアセトン分画物中の上澄液では鉄の濃度が高くなるにつれて 420m μ の吸光度が高くなり、660/420m μ の吸光度比が小さくなるとともに、かきの色調も褐色に変化することが認められた。一方、アセトン分画物の残渣では鉄の影響はほとんど認められなかった。亜鉛を添加するとかきのホモジネートならびにアセトン分画物の残渣ではほとんど影響は認められないが、一方、アセトン分画物の上澄液では亜鉛を添加すると緑変度合が増加する傾向が認められた。また銅を添加するといずれの場合でも銅の濃度が増加するにつれて 420m μ の吸光度が高くなり、660m μ の吸光度が減少して、660/420m μ の吸光度比は著しく減少するが、銅の濃度が 100mg% までの場

Table 3 Effect of vacuum degree on the greening of canned oysters

Vacuum degree (cm Hg)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D.)	660m μ (O.D.)	660/420	
0	1.65	0.251	0.152	Green
30	1.67	0.245	0.147	"
50	1.78	0.278	0.156	"

* heated at 110°C for 20 minutes

Vacuum degree (cm Hg)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D.)	660m μ (O.D.)	660/420	
0	1.60	0.247	0.155	Green
30	1.64	0.260	0.159	"
50	1.72	0.269	0.156	"

* heated at 110°C for 60 minutes

Table 4 Effect of pH value of juice on the greening of canned oysters

pH	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D.)	660m μ (O.D.)	660/420	
2.0	1.49	0.203	0.136	Green
4.0	1.61	0.224	0.139	"
5.86	1.78	0.278	0.156	"
7.0	1.38	0.216	0.156	Green brown
9.0	1.49	0.234	0.157	Light brown

* heated at 110°C for 20 minutes

pH	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O.D.)	660m μ (O.D.)	660/420	
2.0	1.14	0.167	0.146	Green
4.0	1.53	0.223	0.145	"
5.86	1.72	0.269	0.156	"
7.0	1.81	0.306	0.169	Light brown
9.0	1.93	0.28	0.145	Dark brown

* heated at 110°C for 60 minutes

合はかきの色調は変わらないことが認められた。なお、銅濃度が 500 mg% になるとかきの色調は青緑色を呈することが認められたが、これは銅が肉に沈着し、銅の色が出現したためと考える。

以上の結果のごとく、缶詰かきの緑変に対して缶詰製造時の殺菌温度、殺菌時間および真空度等の外的条件はほとんど影響をおよぼさないが、高温長時間加熱すると反対に褐変する傾向が認めら

Table 5 Effect of magnesium added on the greening of canned oysters

Mg (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.78	0.278	0.156	Green
10	1.72	0.254	0.147	"
50	1.75	0.245	0.140	"
100	1.82	0.275	0.151	"
500	1.52	0.225	0.148	"

* heated at 110°C for 20 minutes

Mg (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.72	0.269	0.156	Green
10	1.94	0.318	0.164	"
50	1.80	0.280	0.155	"
100	1.89	0.324	0.171	"
500	2.02	0.285	0.141	"

* heated at 110°C for 60 minutes

Table 7 Effect of zinc added on the greening of canned oysters

Zn (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.78	0.278	0.156	Green
10	1.72	0.256	0.148	"
50	1.59	0.224	0.141	"
100	1.62	0.240	0.148	"
500	1.68	0.227	0.135	"

* heated at 110°C for 20 minutes

Zn (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.72	0.269	0.156	Green
10	1.70	0.259	0.152	"
50	1.72	0.271	0.157	"
100	2.02	0.267	0.132	"
500	1.77	0.265	0.150	"

* heated at 110°C for 60 minutes

Table 6 Effect of iron added on the greening of canned oysters

Fe (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.78	0.278	0.156	Green
10	1.82	0.278	0.153	"
50	1.80	0.281	0.156	"
100	2.05	0.304	0.148	"
500	3.50	0.315	0.090	Brown

* heated at 110°C for 20 minutes

Fe (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.72	0.269	0.156	Green
10	1.64	0.260	0.158	"
50	1.89	0.297	0.157	"
100	2.20	0.280	0.127	"
500	3.68	0.244	0.067	Brown

* heated at 110°C for 60 minutes

Table 8 Effect of copper added on the greening of canned oysters

Cu (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.78	0.278	0.156	Green
10	1.80	0.267	0.148	"
50	1.83	0.197	0.107	"
100	2.02	0.191	0.094	"
500	6.07	0.144	0.028	Blue green

* heated at 110°C for 20 minutes

Cu (mg%)	Greening degree of oysters			Color tone of oysters
	420m μ (O. D)	660m μ (O. D)	660/420	
0	1.72	0.269	0.156	Green
10	1.74	0.266	0.153	"
50	2.12	0.205	0.096	"
100	2.80	0.147	0.052	"
500	8.47	0.141	0.016	Blue green

* heated at 110°C for 60 minutes

Table 9 Effect of metals added on the greening of acetone fraction of oysters

Acetone + Metal fraction	Greening degree of acetone fraction of oysters			Color tone of acetone fraction of oysters
	420m μ (O. D.)	660m μ (O. D.)	660/420	
Supernatant	1.85	0.350	0.189	Green
Supernatant + Mg	1.18	0.188	0.159	"
Supernatant + Fe	0.94	0.097	0.103	Green brown
Supernatant + Zn	2.59	0.511	0.197	Green
Supernatant + Cu	2.67	0.384	0.144	"
Residue	0.55	0.052	0.095	Green brown
Residue + Mg	0.53	0.045	0.985	"
Residue + Fe	0.53	0.044	0.080	"
Residue + Zn	0.56	0.047	0.084	"
Residue + Cu	1.74	0.045	0.026	"

* heated at 110°C for 60 minutes

ている因子の大部分はアセトン層に移行し、アセトン不溶物にマグネシウム等の金属を添加してもその影響はほとんど認められなかった。このことより缶詰かきの緑変の主因子は第5報³⁾にも述べたようにフェオフィチン、フェオホルバイド等のクロロフィル誘導体であり、緑変の強弱は主としてこれらの量に左右され、金属含量の多少に左右されるものではないと考える。

要 約

缶詰かきの緑変に対して缶詰製造時の殺菌温度、殺菌時間、真空度ならびに液汁の pH の影響について、またマグネシウム、鉄、亜鉛および銅の影響について調べた結果、かきは 90°C 20分または 110°C 10分間の加熱で緑変するが、殺菌温度、殺菌時間および真空度の影響はほとんど認められなかった。しかし、高温で長時間加熱すると緑変度合はほとんど変わらないが、かきの色調は褐色を呈する傾向が認められた。一方、液汁の pH の影響については pH が酸性の場合かきは緑変し、アルカリ性の場合褐変することが認められた。また、金属は多く添加しても緑変は増長することなく、鉄を多く添加すると反対に褐変することが認められた。

文 献

- 1) 稲垣勲：植物化学（医歯薬出版）P 239（1968）
- 2) Perati, D and Guidi, G., : *Industria Conserve*, 45, July-September, 215（1970）
- 3) 長田博光：食品工誌、投稿中

れた。また液汁の pH が酸性の場合かきは緑変し、アルカリ性の場合褐変することが認められたが、これは従来知られているクロロフィル a の性質^{1,2)}と全く異なる性質である。

マグネシウム、鉄、亜鉛および銅を多く添加しても缶詰かきの緑変を増長するような傾向はほとんど認められず、鉄を多く加えると反対に褐変する傾向が認められた。また緑変に関与し