

# 果實壘詰の褐色變化に就て

志 賀 岩 雄

## (一)果實罐壘詰内に於ける「オキシ・メチル・フルフロール」の存在と果實壘詰の褐色化との問題に就て

(罐詰時報第22巻第11号に發表のもの)

曩に著者が黄肉桃壘詰に注入液として水を使用のものと、糖液を使用のものとを 37°C の温室内に約 1 年 3 ヶ月間貯藏し、水を注入液として使用の壘詰に於ける桃の褐色化傾向が、糖液を注入液として使用のものに比較して少ないことを認め、注入液として使用の糖液中の蔗糖が酸分解を受けて轉化糖になり、更に「オメガ・オキシ・メチル・フルフロール」に變し、それが酸化して褐色化現象に関與するのではあるまいかとの推論<sup>(5)</sup>を掲げて置いた。果實罐詰内の注入液中の蔗糖は可なりに轉化されていることが、佐藤氏等<sup>(4)</sup>の試験結果に見て明かである。清酒、麥酒等の醸造品中に於ける「フルフロール」並びに「フルフロール」誘導体の存在については、茲には其の文献の掲記を省略するが、可なりある。又、人工蜂蜜、或は人工品を混和の蜂蜜中に「オキシ・メチル・フルフロール」の存在することも、此のものの反應が蜂蜜の純否の検査に利用される所よりして明かなことである。然れども、果實罐詰内に於けるこのものの存在については、これを明かにした文献を見ない。そこで著者は、このものの存在の有無について若干の製品について定性試験をなし、長期貯藏のもの並びに高温に貯藏のものに其の反應の顯著であることを知つた。又、注入液の相違による壘詰果實の褐色化の程度と「オキシ・メチル・フルフロール」の量とについて試験を行ひ、兩者間に相関的關係の存在を知り、壘詰果實の褐色化に対する糖の分解變化生成体の關與を一層明かにすることが出来た。

### 實 験

#### (1)「オキシ・メチル・フルフロール」の存在についての試験

果實壘詰或は罐詰の液汁を濾過し、其の 5 匁を 5 匁の「エーテル」と共に振つて抽出を行ふことを数回繰返し、「エーテル」を常温に於て蒸散させて後に「セリバノフ」氏試薬を注加すると、最初は薄紅色に着色し、時間の経過と共に其の着色度を増大して赤色となり、次で沈澱するものあるを見た。又同一エーテル抽出物は「アニン」錯酸液によつて紅色に呈色する。又「フロログリン」塩酸液を注加すると橙黄色より橙赤色に呈色變化し、橙赤色の沈澱を生ずる。これを長時間放置すると赤褐色に変化する。24時間放置し濾過した濾液は帶赤、黄綠色を呈し、水洗し乾燥した沈澱は温酒精に溶解して橙紅色となるが、其の溶解は充分でない。尙確認試験として「オルシン」塩酸液「バルビトウア」酸其の他による反應を試むべきであつたが、時局がら必要な試薬を入手することが出来なかつたため、施行することが不可能であつた。併し以上記載の反應よりして、又

反應物の生成主原体と考へらるゝ糖の種類等からして、以上の反應物の主要成分は「オキシ・メチル・フルフロール」と判定される。唯だ水洗乾燥後に於ける「フロログルシッド」の温酒精に対する溶解度は充分でなかつたが、「ギーリツシュ」氏<sup>(2)</sup>によると「メチル・フルフロール・フロログルシッド」は8時間 95°Cにて乾燥しても尙ほ良く酒精に溶解するが「オキシ・メチル・フルフロール・フロログルシッド」は極めて少量溶解されるに過ぎないと云つている点に従はんとするものである。併し「オキシ・メチル・フルフロール」そのものは「フルフロール」に変化することが出来るし、又、果実そのものに含有せられることあるべき他種の糖類より「フルフロール」及び「メチル・フルフロール」の化成せらるゝことも想像せられるが故に、上の反應物は「オキシ・メチル・フルフロール」だけではなく、他種の「フルフロール」化合物をも混するであろうことも事実とされねばならない。併し上述の如き考へと、反應の様子よりして、反應物の大部分は「オキシ・メチル・フルフロール」であることを認めやうとするものである。よつて本文に於ては、この反應物を「オキシ・メチル・フルフロール」として取扱つた。次に「セリバノフ」氏試薬による定性試験結果を、若干の罐壘詰について掲記する。其の前に著者の行つたこの方法の手續について、今少しく詳細にして置くこととする。

前記の如くに濾過した液汁の5匁を小型の分液漏斗(65匁容)に採り、「エーテル」5匁を加へて強く幾回となく振盪して抽出を行ふことを二回繰返し(但し抽出としては完全ではない)毎回分液漏斗より檢液を分別流下して後に、常法の如くに「エーテル」層を漏斗より他の器物に流下することをせず、大型スポイトを以て漏斗の上部の口より吸揚げて分取し、磁製蒸発皿に移し、前の檢液を再び漏斗内に戻し、「エーテル」を以て抽出、分液等の前の操作を繰返した。スポイトの使用は、漏斗の管壁に附着の檢液が「エーテル」を漏斗より流下分液の際に、混入することを避けるためである。兩回抽出の「エーテル」を、毎回磁製蒸発皿に入れて常温にて蒸散させた。其の上に3匁の「セリバノフ」氏試薬(1:2に稀釋した塩酸100匁に0.05瓦の「レゾルチン」を溶解したもの)を加へ、適當時間經過後に硝子製試験管に移し(勿論磁製蒸発皿に入れた儘で觀察しても良い)、呈色の有無、其の程度について觀察した。「オキシ・メチル・フルフロール」の存在する時には、上述の如くに、薄紅色に着色し、時間の経過と共に其の着色の度を増す、其の際顯著に存在するのは濃赤色に変化し、沈澱を生じて、液は混濁して来る。其の沈澱したものに酒精を注加すると、沈澱は直ちに溶解して、濃赤色透明の液体になる。試薬を加へてから、1時間經過後に於ても反應のないものは殆んど存在しないものと認めることとした。勿論この場合と雖も、嚴格な云ひ表はし方に於ては、極微量に存在する場合のあることが否定出来ない。

以上記載の如くにして得た試験結果は第一表の如くである。

〔第1表〕 數種の果実罐壘詰に於ける「オキシ・メチル・フルフロール」の反應、並びに其程度

罐壘詰の種類	貯 藏 期 間	貯 藏 温 度	果実の色 調	液汁の色 調	液汁の糖度(※)	オキシ・メチル・フルフロール反應
蜜 柑 (罐)	約7ヶ月	常 温	普 通	薄橙黄色	16.	極く微弱(1時間)
蜜 柑 (罐)	19ヶ月	常 温	普 通	薄橙黄色	17.4	薄 紅 色 (1時間)

蜜柑(壘)	29ヶ月	37°C.	茶褐色	黄褐色	15.	濃紅色、且つ結晶析出(30分)
黄肉桃(罐)	3日	常温	普通	微黄色	20.8	極く微弱(1時間)
黄肉桃(罐)	約12ヶ月	常温	普通	微黄色	20.8	微弱(1時間)
黄肉桃(壘)	約24ヶ月	37°C.	帶黄暗褐色	黄褐色	15.2	濃紅色、且つ結晶析出(30分)
黄肉桃(壘 注入液→水)	約24ヶ月	37°C.	稍々暗色を帯ぶ	帶赤黄色	5.6	紅色(30分)
枇杷(罐)	1.2/3ヶ月	常温	普通	微黄色	21.	無(1時間)
枇杷(壘 注入液→水)	38ヶ月	常温	普通	微黄色	5.6	薄紅色(1時間)
鳳梨(壘)	26ヶ月	37°C.	茶褐色	黄褐色	20.4	濃紅色、且つ結晶析出(30分)

※ 糖度は菊地章商店の携帯用屈折計を使用しての測定値である。「オキシ・メチル・フルフロール」反応についての記載の括弧内の時間数は試薬を加えて後、呈色反應觀察の時迄の経過時間数である。

(2) 果実壘詰の褐色化の程度と「オキシ・メチル・フルフロール」量についての実験

供試果実壘詰は鳳梨の壘詰であつて、次の方法にて製造したものである。昭和16年8月8日、大阪の阪急百貨店にて鳳梨の果実を購入し、果皮を去つて後に、果肉を細切して混合し、其の約200瓦を、ハネックス3号壘に詰め第2表に記載の如き各種の注入液の約130瓦を注加し、真空密封を行ひ、100°C 30分間、殺菌加熱を施し、次で冷却して製した。

〔第2表〕 供試鳳梨壘詰の処理概要

壘の記号	注入液の種類	壘詰前の処理	密封方法
A	水	特別な前処理をしない	真空度15吋にて蓋付密封をする
B	40%蔗糖液		
C	40%葡萄糖液		
D	40%果糖液		
E	水	2%食塩水にて十分間湯煮し、水洗後に壘に詰める。	真空度25吋にて蓋を密着させ、1時間後に真空を破り、改めて15吋にて蓋付密封をする。
F	40%蔗糖液		
G	40%葡萄糖液		
H	40%果糖液		

備考 G印は冷却の際に破損したために翌日改めて製造した。

果糖及び葡萄糖は何れも純白のものを使用した。

各糖液の色調は葡萄糖液が一番無色透明で、蔗糖液これに次ぎ、果糖液は透明であつたが稍々薄黄色を呈した。

出来上つた供試品は昭和16年8月9日、37°Cの温室に收容し、昭和18年9月4日に取出した。

昭和18年9月4日温室より取出し觀察した壘詰の外観は第3表の如きものであつた。

〔第3表〕 供試鳳梨壘詰の外観

壘の記号	壘 詰 の 外 観	備考(注入液)
A及びE	淡黄色	水
G	A及びEよりも稍々褐色を帯ぶ	葡萄糖液
C	淡い暗褐色	葡萄糖液
B及びF	暗褐色	蔗糖液
D及びH	比較的濃い暗褐色	果糖液

水を注入液として使用のものには、殆んど褐色化傾向が認められない。注入液として糖液を使用のものに於ては、何れも褐色化傾向を示しているが、果糖を使用のものは、其傾向が顯著最大である。葡萄糖を使用のものは一番少なく蔗糖を使用のものは其中間に位している。

次に各供試壘詰を開き、果実並に濾過液汁の色調を13耗の液層となして、「ロピボント・チントメーター」にて測定し、液汁の糖度は菊地章商店の携帯用屈折計を使用して測定し、更に液汁のPH價は、東洋濾紙株式会社PH試験紙にて測定した。「オキシ・メチル・フルフロール」の定量は「ワイス」氏法によるのが適當かと思つたが、必要な試薬の入手が時局から出来なかつたために、次の方法によつた。

濾過した液汁5耗を毎回5耗の「エーテル」にて抽出すること10回繰返し行ひ(含量によつては10回繰返し抽出を行つても尙ほ完全に抽出することが出来ないが、10回抽出後に検液中に残留溶存する量は、此の場合定量結果に影響のないものと認められたが故に、10回に止めた)、蒸発皿に入れて常温に放置して「エーテル」を氣散させ、後に残存の抽出物を水にて5耗の溶液となし、其の上に32%の塩酸5耗を混和し、「フィーエ」氏<sup>(1)</sup>の方法に従つてフロログシツド」として沈澱させ、乾燥、冷却後、秤量し、「フィーエ」氏が「フロログシツド」量と「オキシ・メチル・フルフロール」量について、同氏の方法にて得られた実験数値から兩者の關係曲線(略々直線)を描き、其の關係曲線からして、秤量の結果得た「フロログシツド」量に對應する「オキシ・メチル・フルフロール」量を求めた。

以上の如くにして得た各測定結果は次の第4表の如くである。

〔第4表〕 供試鳳梨壘詰の色調の変化と「オキシ・メチル・フルフロール」量

供試壘詰の記号	眞 空 度 吋 (測定温度C)	注入液の種類	果実の色調			液汁の色調			液汁の糖度	液汁のpH價	液汁5耗当りの「フロログシツド」の量 (mgs)	液汁5耗当りの「オキシ・メチル・フルフロール」の量 (mgs)
			黄	赤	青	黄	赤	青				
A	11.0(26.0)	水	10.	2.8	—	1.5	0.3	—	6.8	4.0	1.5 ※	2.1
B	10.2(25.5)	40%葡萄糖液	10.	4.4	—	4.	0.7	—	22.2	3.8	4.2	3.3
C	11.7(24.)	40%蔗糖液	13.	5.0	0.2	6.	1.2	—	23.4	3.8	10.1	5.9
D	10.7(24.2)	40%果糖液	16.	8.7	2.5	12.	1.9	—	22.8	3.6	19.7	9.9
E	11.0(26.)	水	7.	2.2	—	1.0	0.2	—	5.8	4.2	0.6 ※	1.8
G	10.5(28.5)	40%葡萄糖液	8.	2.6	0.2	1.9	0.3	—	17.8	3.7	1.8 ※	2.2
F	10.0(29.)	40%蔗糖液	10.	3.6	0.2	2.8	0.4	—	22.6	3.7	5.8	4.0
H	9.5(29.)	40%果糖液	14.	6.1	1.0	8.0	1.0	—	21.0	3.7	15.7	8.2

※ 「フイーエ」氏記載の実験数値の範囲外にあるが「フロログルシツド」—「オキシ・メチル・フルフロール」関係曲線を延長して「オキシ・メチル・フルフロール」量を定めた。

尚ほ本文実験(1)に於て断つてある通り、茲には「オキシ・メチル・フルフロール」として其量を記載しが、秤量した「フロログルシツド」は純粹な「オキシ・メチル・フルフロール・フロログルシツド」からなるものではないことを再び茲に繰返し断つて置く。

壘詰める前の果肉の処理によつて結果に多少の相違を生ずるが、同一の前処理を加へた組の間に於ては褐色化の濃度の高いもの程、液汁5gより定量される「オキシ・メチル・フルフロール」の量が多い。殊に「フロログルシツド」量に於て其の差違が顯著である。而して其の生成量の多いものの方から順位に、注入糖液名を記載すると、果糖、蔗糖、葡萄糖、水の順序になる。又、注入液として糖液を使用のものは、水を使用のものに比較してPH價が低い。

### 試験結果の總括と考察

イ 果実壘詰並に壘詰内に「オキシ・メチル・フルフロール」が生成され、存在することを知つた。其の反應(但し著者の使用の方法による)は長期間貯藏のものに於て顯著であるが、製造後の経過期間の短いものに於ては、微弱若くは不明である。又、同一期間貯藏の同一製品に於ては、貯藏溫度に影響され、高温に貯藏されたものは其の反應は大となる。そして壘詰にされた内容物の褐色化についても同様なことが云へる。「オキシ・メチル・フルフロール」反應が、以上の事實からして、果実壘詰の貯藏期間又は貯藏條件の判定の一資料に利用することの出来る可能性を示唆する。

又、注入液として水を使用したものに比較して糖液を使用したものに於て、液汁のPH價が幾分低いことを認めた。

ロ 注入液として水を使用のものと、糖液を使用のものとを比較して果実壘詰の褐色化に著しい差違のあることを再確認した。即ち著者が黄肉桃を以て先に行つた試験結果<sup>(5)</sup>並びに今回鳳梨壘詰について得た実験結果からして、高温貯藏に於ける果実壘詰の褐色化に対しての注加糖液の糖分の作用若くは関與は決定的である。

ハ 糖液を注入液として使用の壘詰に於て、褐色化の傾向の一番大であるのは果糖であつて、其の次は蔗糖、而して葡萄糖では一番少ないことが觀察された。

ニ 壘詰内の液汁中に生成の「オキシ・メチル・フルフロール」の量も亦、注入液として果糖を使用のものに於て一番大であつて、蔗糖を使用のものがそれに次で多く、葡萄糖を使用のものはそれよりも少なく、水を注入液として使用のものに於ては一番少ないことを見た。

ホ 果実壘詰の貯藏中に於ける褐色化傾向の強弱は、即ち、注入液に使用の糖の種類によつて相違し、生成の「オキシ・メチル・フルフロール」の量と相關的な關係を有つている。而して此の現象は、小松、田中兩氏<sup>(6)</sup>が「糖類に対する過熱水の作用」なる報告に記載の実験結果(表第4、第6、及び第8)と全く符号する。

ヘ 小松、田中の兩氏<sup>(6)</sup>及び田中氏<sup>(6)</sup>は、過熱水の作用によつて、糖類より「フーマス」質の生成する過程について、糖類は過熱水の作用を受けて先づ3分子の水を失つて、「ピロン」化合体

に移行し、次にこの「ピロン」化合物が更に轉じて、一方には有機酸に分解すると同時に、他方には「フーマス」質に重合するものである。而して重糖類は過熱水の作用を受けて、先づ加水分解して轉化糖となり、更に上記の化学反應を受くるものであると主張し、田中氏<sup>(6)</sup>は、「ハイドロオキシ・メチル・フルフラル」、「メチル・フルフラル」及び「フルフラル」を資料として実験を行ひ以上の推論を実證している。さて果実壘詰の貯藏中に於ける褐色化に対する糖分の作用について、以上の実験結果より考へると、壘詰の貯藏中に、果実酸の存在に於て、緩徐に生起する糖の分解生産物の酸化並に重合によつて、褐色の可溶性並に不溶性の着色物質を生成して果肉中に吸着せられ果実の褐色化を起すと共に、一方には液汁を着色させるものであると考察される。而して果肉の褐色化は液汁のそれに比較して可なり大である。又、著者が20%の蔗糖、2%の枸橼酸を溶解した液を「ハネックス」<sup>3</sup>号壘詰に詰め、殺菌加熱を施して後に、37°Cの温室内に約25ヶ月間保存のものについて行つた実験に於ては液汁は薄く褐色に着色し、「オキシ・メチル・フルフラール」の反應が顯著に見られ、且つ可成りの量の紫黒褐色の沈澱の生成を認めたが、果実壘詰に於て、液汁の着色する迄で、長期間貯藏したものに於ても、其の液中に以上の様な「フムス」質の沈澱浮遊を見ない點からして、生成の「フムス」質の大部分は果肉内に吸着されるものと考へらるる一つの理由を提供するものではあるまいか。

尙ほ以上述べた、糖分より褐色性物質の生成に対して、果実内に含有せらるる蛋白質、並びに「フェノール」性物質の関與があるかも知れない。

本実験に使用の供試壘詰の調製にあたられた久保久義君の努力に感謝する。

#### 引用文献

- (1) Fiehe, J. 1931. Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 62, 381;  
Bömer, A., Juckenack, u., Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie, 2, 1057, Julius Springer, Berlin (1935).
- (2) Gierisch, W. 1925. Cellulosechem., 7, 61, 81;  
三浦伊八郎、西田屹二、木材化学、637. 丸善、東京(昭和13年)
- (3) 小松茂、田中(荒木)長次、昭和5年、日本化学会誌 51. 15—22
- (4) 佐藤喜吉、森川定夫、昭和15年、糧食研究、173. 625—27.
- (5) 志賀岩雄、昭和18年、健康時報 22. 2. 70—76.
- (6) 田中(荒木)長次、昭和5年、日本化学会誌 51. 22—31.

(第三回壘詰科学研究所発表会に於て講演)

## (二)長期間高温にて貯藏の場合に於ける壘詰果實の褐色化と壘詰の蓋付真空度

筆者は嘗て、壘詰果實の褐色化は、蓋付真空度と密接な関係のあることを、常温に於て明所及び暗所に保存のもの、並びに、37度Cの温室に保存のものについて、3ヶ月間経過後の觀察によつ

て報告して置いた所であるが<sup>(1)</sup>、其の後、7ヶ月間経過後の観察結果も同様な関係を保持し、真空度10吋—15吋以上に於て蓋付密封し、常温にて保存のものは何れも鮮麗な帯紅黄色であつたが、37°Cの温室に保存のものは、20吋の如き比較的高真空度にて蓋付密封のものも、其の色調は、常温に保存の、真空度零にて蓋付密封のもの色調と略々同程度に褐色化の進行していつたことを見た。更に其の後本年9月初め迄、37°Cの温室に2ヶ年5ヶ月間保存のものについて観察した所、何れも比較的濃い暗褐色に変色し、蓋付真空度の高いものに於ても、低いものに於けるとは、其の程度に、多少の相違が見られるにしても、同様暗褐色に比較的濃く着色し、到底商品の品位を保持しない迄に、変色していた。然るに、室温に保存の10吋—15吋以上のものは、尚ほ比較的鮮麗な帯紅黄色を保持し、褐色化感が殆んどない。これは壘詰果実の褐色化に対する温度の影響は、又決定的な一つの要素であることを教へるものである。即ち以下に記載の通りである。

### 實 験 結 果

供試壘詰は昭和16年3月30日製の密柑壘詰であつて、同日より昭和18年9月1日迄、即ち2ヶ年5ヶ月間37°Cの温室内に保存して置いたものである。褐色化の程度を記録するために、果肉及び液汁の色調を「ロビボンド・チントメーター」を使用して測定した。但し液汁の色調は13耗の液層について測定した。糖度は菊地章商店の携帯用屈折計による測定数値である。本壘詰の製法については昭和16年の報告<sup>(1)</sup>に記載して置いた。以上各項について試験の結果は次表の通りである。

〔第 1 表〕

蓋 付 真 空 度	果 実 の 色 調			液 汁 の 色 調			開 壘 時 の 真 空 度	糖 度	摘 要
	黄	赤	青	黄	赤	青			
0	30	7.7	2.1	16.	3.0	—	2.5 吋	15.6	セリバノフ氏試薬による「オキシ・メチル・フルフロール」反応は極めて顯著である。
5	27	8.0	1.4	16.	2.5	—	5.5 〃	15.0	
10	27	8.0	1.2	16.	2.3	—	8.0 〃	15.2	
15	28	7.8	1.0	16.	2.2	—	9.0 〃	15.0	
20	27	6.7	0.5	16.	2.2	—	12.5 〃	15.0	
25	30	8.5	1.5	25.	3.4	—	17.0 〃	16.4	
室温に保存の同種壘詰並に本年度雜詰									
10	30	4.1	—	1.7	0.6	—	9.2 〃	15.0	上の反應弱し
対 照 品	20	3.5	—	0.4	<0.1	—	5.0 〃	16.4	本年度製蜜柑雜詰

蓋付真空度25吋のものを例外として、其の他は蓋付真空度の増加と共に、青色が漸次に減少している。即ち果肉の褐色に附加された暗色感が、蓋付真空度の増すにつれて漸減しているのが見られるが、何れの壘詰の外観も、おぼざつばに云つて、比較的濃い暗褐色を呈し、其の間大きな差違がぜられない。然るに同種の壘詰であつて、室温に保存のものは多少色が濃い、褐色化感が殆んど感なく、鮮麗な帯紅黄色に感ぜられる。15吋の蓋付真空度のものは更に幾分其の色調は可良である。

今一つ対照に、本年度製の蜜柑罐詰についての測定結果を記載して置いたが、「ロビボンド・チントメーター」による色の分析に於て、黄色の大もあるが、赤色が格段に、温室保存のものに大であることが見られ、其の上に更に青色が附加されて、暗褐色に感ぜられる様に変化してくることが認められる。

#### 試験結についての考察

果実壘詰の褐色化傾向は、蓋付真空度と密接な関係があり、或限界以上の蓋付真空度の下に於て製造することによつて、其の鮮麗な色彩を保持するが、併し或限界期間（温度によつて著しく影響を受ける）を越えて、尚ほ可成り長期間、高温の地に貯藏される場合には、何れの蓋付真空度のものにも、其の商品的又は食品的价值を減殺し、或は喪失する様な褐色化の生起するものの出来ることが、本実験結果より示唆されるものと云へる。

室温に貯藏のものと、温室内に貯藏のものと比較して見る時、果実壘詰の褐色化現象に対する温度の影響は決定的である。臺灣、其の他南方諸地域の高温地に於て、これがより多く問題となるのは其の爲である。この點、果実壘詰の褐色化の主役的役割を演ずるものは壘詰内の糖分にあるとする筆者の見解<sup>(2)</sup>と共に併せ考へらるべきである。

#### 引用文献

- (1) 志賀、久保、昭和16年、罐詰時報、20, 8, 46-50,
- (2) 志賀、昭和18年、罐詰時報、22, 11, 78-87

(第3回罐詰科学研究発表会に於て講演)