

# Nラッカー 鯖油漬罐詰の開罐試験

西 川 英 男  
林 清 子  
岡 信 子

Tests on Opening the N Lacquered Can of Oil Tuna.

Hideo Nishikawa

Kiyoshi Hayashi

Nobuko Oka

After about 8 months from the time when oil tuna meat was packed in an enamel can coated with phenol resin lacquer of thermosetting type and also in a C enamel can at the same time, they being both opened, the comparative tests were made on the state of inside coat and their contents.

About the acid value of contained oil, and sulphide sulphur and volatile bases in the contained meat, no difference could be perceived between the two cans.

Inside the can black discoloration were hardly found in both of them.

As to the strength of coat, the phenol resin coating was stronger, but the flavour of the meat contained in the C enamel can was nicer.

1950年の10月に清水工場で4001号塗料を内面引せるツナ2号Nラッカー罐を試作し之に鯖肉をパックして試験罐詰を造り約8ヶ月間室温中に貯蔵して後開罐し其内容物に付化学的検査等を行うと共に罐内面の状態をも調査した。

尙対照試験としてCエナメル罐に就いても同時に同様の試験を行つた。

## 1. 試験罐詰の製造

### A 試験空罐の製作 (昭和25年10月8日於清水工場)

|         |  |
|---------|--|
| イ 使用塗料  | #4001塗料                                  |
| ロ 使用ブリキ | 日鉄コーロード1級品90封度                           |
| ハ 塗 装   | Canco Coating machine使用                  |
| ニ 焼 付   | 胴・天地共に380° F 20分                         |
| ホ 塗 膜 量 | 胴用 41~46珎 (100平方珎当)<br>天地用 32~35珎 ( // ) |

### B 実罐製造

(昭和25年10月9日於興津食品株式会社)

|         |   |
|---------|---|
| イ 原料    | 近海冷凍物の White meat でフアンシー A 級と B 級とに分類して詰めた。   |
|         | 肉質の PH    A 級    5.6                          |
|         | B 級    6.0                                    |
| ロ 肉 詰   | 鯖 肉        167 瓦                              |
|         | 綿実油        37 //                              |
|         | 食 塩        3 //                               |
| ハ 巻締、殺菌 | O 型バキュームシーマー (15 吋真空) で巻締 7 封度 80 分の加熱殺菌を行つた。 |
| ニ 出 来 高 | N ラツカー罐        1 函                            |
|         | C エナメル罐        1 函                            |
|         | (C エナメル罐は当時の工場製品を使用した)                        |

## 2. 開罐試験結果

試験罐詰は約 8 ヶ月間室温に貯蔵して後本年 5 月 30 より開罐し始め 6 月 23 日に終了したこの間に 2 罐宛 (N ラツカーと C エナメル各 1 罐宛) 開罐試験した試験順序次の如し

1. 真空度測定、開罐
2. 傾斜法により液汁を分別す
3. 肉質については最初官能検査を行い次に硫化物、及揮発性塩基の含有量を測定す
4. 内容油の酸価測定
5. 罐内面の黒変や塗膜の状態を調べる

肉中の硫化物及揮発性塩基の測定法は次の如く行つた

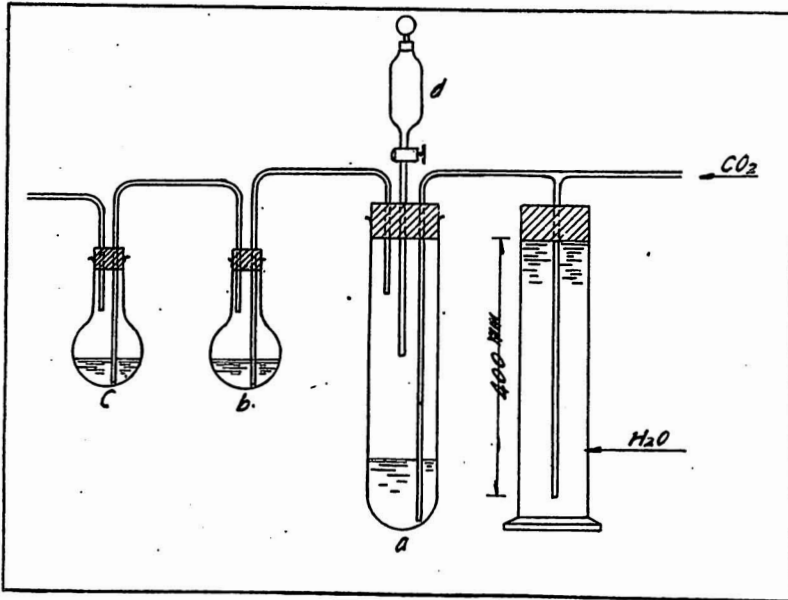
### 硫化物定量法

Almy 氏の方法に依つた即ち乳鉢にて均一磨潰せる試料 25 瓦を第一図 a の Cylinder に採取し蒸留水 50c.c. を加える、100c.c. 容 Flask b.c. には予め 0.6% の醋酸亜鉛溶液をそれぞれ、b に 30c.c. と c に 20cc. 容れて置き図の如く気密に装置を連絡する、次に漏斗 d より 1:1 の塩酸 50c.c. を流下しポンベより炭酸瓦斯を 20 分間通ずるこの際炭酸瓦斯を通ずる圧力は e の如き装置によつて常に圧 400 m.m. に保たしめる、かくして所要時間通気後 b・c の各受器の醋酸亜鉛溶液を 100c.c. 容スフラスコに移し洗滌液と合して約 90c.c. となる様にする、次に之にジメチール、パラ、フェーレン、ダイアミン塩酸溶液 5c.c. と 0.02M の過クロール鉄 1c.c. を加えてメチレンブリンを着色せしめ 1 時間以上放置後蒸留水にて 100c.c. とし濃度既知の硫化水素標準溶液と比色定量し材料中より遊離して来た硫化物を硫化水素として算出した

### 揮発性塩基の定量法

乳鉢にて均一に磨潰せる試料 25 瓦を第二図の 1 立容フラスコ a に採り蒸留水 150c.c. を以て洗

第一図 硫化物定量装置

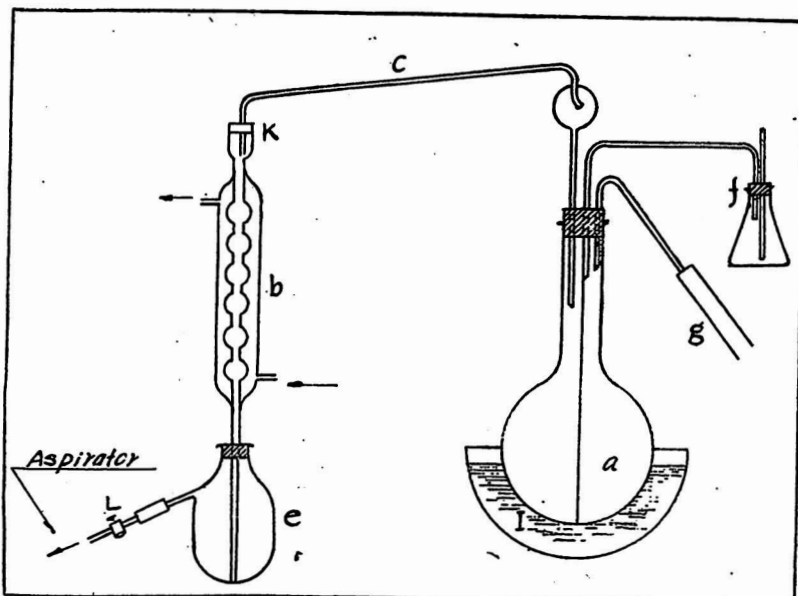


み次でマグネシヤ 5 瓦を加え再び蒸溜水 100c.c.を流下して蒸溜水の添加全量を 250c.c.とする。  
かくして硝子管 c と冷却管 b とを連結し冷却管の下部は N/10  $H_2SO_4$  25c.c. を容れたる溜出液容器 e と連結せしむ。

毛細管 f は  $H_2SO_4$  を容れたる空気洗滌瓶と連なり g は manometer と連絡する。

以上の準備操作が終れば I の温浴を  $50^\circ C$  に調節しアスピレーターにて吸引し減圧度 60mm にて 40 分間蒸溜を継続し蒸溜終れば L の活栓を閉ぢ装置内が常圧となるのを待つて K の栓を外し冷却管の内部を洗滌し容器 e 中の N/10  $N_2SO_4$  液を N/10 NaOH にて滴定し、茲に消費されたる N/10 NaOH 量より試料中の揮発性塩基量を求め  $NH_3$  として算出した。

第二図 揮発生塩基定量装置



A. 一般試験結果表

| 試料<br>番号 | 内<br>面<br>塗<br>料 | 鮪肉の<br>品質 | 真空度<br>(吋) | 内容油<br>の酸価 | 総固形量<br>(瓦) | 硫化物含有量<br>( $H_2S$ として)<br>(100瓦中m.mg) | 揮発性塩基含有量<br>( $NH_3$ として)<br>(100瓦中mg) | 罐内面の黒変 |      |   | 塗膜の透明化 |   |   | 塗膜の剝離度 |   |   |
|----------|------------------|-----------|------------|------------|-------------|--|--|--------|------|---|--------|---|---|--------|---|---|
|          |                  |           |            |            |             |  |  | 蓋      | 胴    | 底 | 蓋      | 胴 | 底 | 蓋      | 胴 | 底 |
| 1        | Nラツカー            | A         | 0          | 0.36       | 152         | 8>                                     | 56.2                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 2        | "                | "         | 0          | 0.32       | 164         | "                                      | 56.8                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 3        | "                | "         | 0          | 0.27       | 159         | "                                      | 57.8                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 4        | "                | "         | 0          | 0.34       | 161         | "                                      | 58.8                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 5        | "                | "         | 0          | 0.39       | 159         | "                                      | 52.7                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 6        | "                | "         | 0          | 0.39       | 158         | "                                      | 55.7                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 7        | "                | "         | 0          | 0.39       | 163         | "                                      | 53.7                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 8        | "                | "         | 0          | 0.39       | 158         | "                                      | 59.7                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 9        | "                | "         | 0          | 0.55       | 168         | "                                      | 64.1                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 10       | "                | "         | 0          | 0.41       | 166         | "                                      | 56.7                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 平均       |                  |           |            | 0.38       | 161         | "                                      | 57.2                                   |        |      |   |        |   |   |        |   |   |

A. 一般試験結果表 続

| 試料<br>番号 | 内<br>面<br>塗<br>料 | 鮭肉の<br>品<br>質 | 真空度<br>(吋) | 内容油<br>の酸価 | 総固形量<br>(瓦) | 硫化物含有量<br>( $H_2S$ として)<br>(100瓦中mg) | 揮発性塩基含有量<br>( $NH_3$ として)<br>(100瓦中mg) | 罐内面の黒変 |      |   | 塗膜の透明化 |   |   | 塗膜の剝離度 |   |   |
|----------|------------------|---------------|------------|------------|-------------|--------------------------------------|--|--------|------|---|--------|---|---|--------|---|---|
|          |                  |               |            |            |             |                                      |  | 蓋      | 胴    | 底 | 蓋      | 胴 | 底 | 蓋      | 胴 | 底 |
| 1        | Nラツカー            | B             | 0          | 0.30       | 169         | 8>                                   | 58.5                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 2        | "                | "             | 0          | 0.41       | 165         | "                                    | 62.2                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 3        | "                | "             | 0          | 0.36       | 163         | "                                    | 60.1                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 4        | "                | "             | 4          | 0.55       | 167         | "                                    | 59.2                                   | ○      | +(b) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 5        | "                | "             | 0          | 0.48       | 158         | "                                    | 57.1                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 6        | "                | "             | 0          | 0.60       | 162         | "                                    | 51.3                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 7        | "                | "             | 0          | 0.50       | 163         | "                                    | 58.7                                   | ○      | ○    | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 8        | "                | "             | 0          | 0.41       | 176         | "                                    | 63.6                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 9        | "                | "             | 0          | 0.50       | 164         | "                                    | 59.7                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 10       | "                | "             | 2.5        | 0.60       | 165         | "                                    | 65.1                                   | ○      | +(S) | ○ |        |   |   | ○      | ○ | ○ |
| 平均       |                  |               |            | 0.47       | 165         | "                                    | 59.6                                   |        |      |   |        |   |   |        |   |   |

A. 一般試験結果表 続

| 試料<br>番号 | 内<br>面<br>塗<br>料 | 縮肉の<br>品質 | 真空度<br>(吋) | 内容油<br>の酸価 | 総固形量<br>(瓦) | 硫化物含有量<br>(H <sub>2</sub> Sとして)<br>(100瓦中m.mg) | 揮発性塩基含有量<br>(NH <sub>3</sub> として)<br>(100瓦中mg) | 罐内面の黒変 |      |                | 塗膜の透明化  |     |   | 塗膜の剝離度 |    |   |
|----------|------------------|-----------|------------|------------|-------------|--|--|--------|------|----------------|---------|-----|---|--------|----|---|
|          |                  |           |            |            |             |  |  | 蓋      | 胴    | 底              | 蓋       | 胴   | 底 | 蓋      | 胴  | 底 |
| 1        | Cエチマル            | A         | 0          | 0.27       | 168         | 8>   | 57.5   | ○      | ○    | ○              | +++ (W) | +++ | + | ○      | ++ | ○ |
| 2        | "                | "         | 3          | 0.36       | 165         | "  | 59.6   | ○      | ○    | ++ (R)<br>+(b) | ○       | ++  | ○ | ○      | +  | ○ |
| 3        | "                | "         | 0          | 0.36       | 163         | "  | 55.1   | ○      | ○    | ++ (R)         | ○       | +++ | + | ○      | +  | ○ |
| 4        | "                | "         | 3.5        | 0.41       | 164         | "  | 60.2   | ○      | ○    | ++ (R)         | ○       | +++ | + | ○      | +  | ○ |
| 5        | "                | "         | 2          | 0.41       | 159         | "  | 55.4   | ○      | ○    | ++ (R)         | ○       | ++  | ○ | ○      | ++ | ○ |
| 6        | "                | "         | 3          | 0.39       | 163         | "  | 55.4   | ○      | ○    | ++ (R)<br>+(b) | +       | ++  | ○ | ○      | +  | ○ |
| 7        | "                | "         | 3          | 0.41       | 161         | "  | 55.0   | ○      | +(b) | ++ (R)         | +++ (W) | +++ | ○ | ○      | +  | ○ |
| 8        | "                | "         | 2.5        | 0.48       | 162         | "  | 47.2   | ○      | ○    | ○              | +++ (W) | ++  | ○ | ○      | +  | ○ |
| 9        | "                | "         | 0          | 0.45       | 160         | "  | 52.8   | ○      | ○    | ++ (R)         | +++ (W) | +++ | + | ○      | ++ | + |
| 10       | "                | "         | 1.5        | 0.39       | 156         | "  | 56.0   | ○      | ○    | ++ (R)         | +++ (W) | ++  | + | ○      | ++ | + |
| 平均       |                  |           |            | 0.39       | 162         | "  | 55.4   |        |      |                |         |     |   |        |    |   |

A. 一般試験結果表 続

| 試料<br>番号 | 内<br>面<br>塗<br>料 | 鮪肉の<br>品<br>質 | 真空度<br>(寸) | 内容油<br>の酸価 | 総固形量<br>(%) | 硫化物含有量<br>(H <sub>2</sub> Sとして)<br>(100瓦中m.mg) | 揮発性塩基含有量<br>(NH <sub>3</sub> として)<br>(100瓦中mg) | 罐内面の異変 |      |               | 塗膜の透明化  |     |    | 塗膜の剝離度 |    |   |
|----------|------------------|---------------|------------|------------|-------------|--|--|--------|------|---------------|---------|-----|----|--------|----|---|
|          |                  |               |            |            |             |  |  | 蓋      | 胴    | 底             | 蓋       | 胴   | 底  | 蓋      | 胴  | 底 |
| 1        | Cエチマル            | B             | 0          | 0.23       | 178         | 8>   | 56.8   | ○      | ○    | +(R)          | ○       | +   | +  | ○      | +  | ○ |
| 2        | "                | "             | 5.5        | 0.39       | 167         | "  | 60.5   | ○      | ○    | ○             | +++ (W) | +++ | ++ | ○      | ++ | + |
| 3        | "                | "             | 0          | 0.45       | 161         | "  | 60.5   | ○      | ○    | +(R)          | +++ (W) | ++  | +  | ○      | ○  | ○ |
| 4        | "                | "             | 2          | 0.45       | 160         | "  | 56.4   | ○      | ○    | +(R)          | ○       | ++  | +  | ○      | ++ | + |
| 5        | "                | "             | 2          | 0.43       | 160         | "  | 59.8   | ○      | ○    | ++(R)<br>+(b) | +++ (W) | ++  | +  | ○      | +  | + |
| 6        | "                | "             | 0          | 0.48       | 164         | "  | 57.8   | ○      | ○    | +(R)          | ○       | ++  | ○  | ○      | ++ | + |
| 7        | "                | "             | 1.5        | 0.36       | 163         | "  | 59.4   | ○      | ○    | ++(R)<br>+(b) | ○       | +++ | ○  | ○      | ++ | + |
| 8        | "                | "             | 0          | 0.45       | 162         | "  | 57.7   | ○      | ○    | ++(R)<br>+(b) | +++ (W) | +++ | +  | ○      | +  | ○ |
| 9        | "                | "             | 0          | 0.48       | 149         | "  | 63.8   | ○      | ○    | ++(R)<br>+(b) | ○       | +++ | +  | ○      | +  | ○ |
| 10       | "                | "             | 2.5        | 0.41       | 162         | "  | 60.0   | ○      | +(b) | +(R)          | ○       | +++ | +  | ○      | +  | ○ |
| 平均       |                  |               |            | 0.41       | 163         | "  | 59.3   |        |      |               |         |     |    |        |    |   |

註 (1) Over Packの為真空度0のものが多かった

(2) 内容水液のPHは何れも6.0であった

(3) Almy 氏の方法による肉中硫化物の定量結果は本法の定量可能限界 (8m.mg%) 以下で何れも痕跡であった (不正確な強い感値を求めるとき 1.6m.mg%以上が2罐で他はそれ以下であった)

参考の為数種の罐詰について本法による硫化物の定量を行つた結果次の如し

| 罐種          | 肉質中      | 液汁中      |
|-------------|----------|----------|
| カニ水煮        | 420m.mg% | 190m.mg% |
| 鮭 "         | 330      |          |
| 鮭油漬 (オリーブ油) | 22       |          |
| 鮭ブライン       | 8>       |          |
| 鯉油漬         | 8>       |          |

矢張多いものには多い

Almy 氏の方法は加熱せずして硫化物を追出す方法であるが変法として屢々行はれる加熱による方法では鮭油漬でも多量の硫化水素が定量されるものである。

#### 4. 表中符号の説明

##### 罐内面の黒変

- 黒変無し
- + (S) side seam 部僅かに黒変
- + (R) 巻締部処々黒変
- + (b) 僅かに変色 (褐色)

##### 塗膜の透明化

- 無し
- + 全面積の $\frac{1}{10}$ 以下
- ++ "  $\frac{1}{10}$ 以上  $\frac{1}{5}$ 以下
- +++ "  $\frac{1}{5}$  "  $\frac{1}{2}$  "
- +++ (W) " " " 塗膜白化

##### 塗膜の剝離皮

- 爪先で擦るも剝離せず
- + 爪先で擦ると稍剝離す
- ++ " 稍容易に剝離す

#### B 内容肉質の官能検査

各開罐毎に N ラツカー罐と O エナメル罐に付其内容肉質の香味検査を行つた、香氣は何れもエナメル罐は温和であつたが N ラツカー罐の方は稍魚臭が強く感じられた。味に於ては両者ど相違が認められなかつた  
尚各試料 3 罐宛を日本罐詰協会清水検査所に送り品質検査を依頼した、其報告書の中から官能検査の項を抜萃すると次の如くである (26年 6 月 9 日検査)



| 標本番号 | 塗料    | 詰めた肉質 | 真空度 | 肉質  | 香味  | 色沢  |
|------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|
| 1    | Nラツカー | A     | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 31  |
| 2    | "     | "     | 5   | 2.5 | 2.5 | 31  |
| 3    | "     | "     | 0.5 | 2.5 | 2.5 | 31  |
| 4    | Cエナメル | "     | 4   | 2.5 | 31  | 31  |
| 5    | "     | "     | 7   | 2.5 | 31  | 31  |
| 6    | "     | "     | 4   | 2.5 | 31  | 31  |
| 7    | Nラツカー | B     | 3.5 | 2   | 2.5 | 31  |
| 8    | "     | "     | 1.5 | 2   | 2.5 | 31  |
| 9    | "     | "     | 2.5 | 2   | 2.5 | 2.5 |
| 10   | Cエナメル | "     | 6.5 | 2   | 31  | 31  |
| 11   | "     | "     | 2.5 | 2   | 31  | 31  |
| 12   | "     | "     | 2   | 2   | 31  | 31  |

- 概評 (1) 香気はNラツカー罐の方が重苦しい感があつてよくないが致命的に悪くはない  
(2) 肉の味、色には大なる相違は認められない  
(3) 7~8の肉質はせい弱でもろい

### 3. 総括並に考察

以上試験結果を総括し且考察すれば次の如し

- (1) Nラツカー罐とCエナメル罐に同時に鯖油漬をパックし約8ヶ月間放置後に開罐して罐内面塗膜の状態及内容物に付試験した  
(2) 内容油の酸価及内容肉質中の硫化物と揮発性塩基含有量の平均次の如し

| 内面塗料の種類 | 肉質 | 内容油の酸価 | 硫化物<br>( $H_2S$ として)<br>(100瓦中m.mg) | 揮発性塩基<br>( $NH_3$ として)<br>(100瓦中m.g) |
|---------|----|--------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Nラツカー   | A  | 0.38   | 8>                                  | 57.2                                 |
| "       | B  | 0.47   | 8>                                  | 59.6                                 |
| Cエナメル   | A  | 0.39   | 8>                                  | 55.4                                 |
| "       | B  | 0.41   | 8>                                  | 59.3                                 |

即ち何れも大した相違が無い

- (3) 肉中硫化物 (Sulfide Sulphur) の含有量はカニや鮭のボイルドに比べ想意外に少なく何れも痕跡で零に近かつた (Almy の標準測定法による) この少ない原因については色々な事が考えられるが明かでない、とにかく興味ある問題であると思う  
(4) 罐内面の黒変は Nラツカー罐では其半数程が胴 Side Seam の折曲部の一部にCエナメル罐では大部のものが底のR部に何れも僅かに黒変が認められた外は黒変らしい黒変は見当ら無

かつた、

而して N ラツカー罐サイドシームの黒変は塗膜が厚すぎたので Crack が起つた為に出来たものであるから標準塗膜量 (35 珎) であれば起らないのである

又 C エナメル底の R 部の黒変もその個所が何等かの缺陷によつて剥けた為に起つたものであるから之も防止出来る

尙黒変では無いが径数耗の褐色点が N ラツカー罐で 20 罐中胴に 1 罐、C エナメル罐では胴に 2 罐と底に 6 罐見られた

(5) N ラツカー塗膜は強度に変わり無し爪先で引搔いても剥離されるものは 1 罐も無かつたが C エナメル罐では何れも罐胴の塗膜は部分的に多少共透明化されておりその個處を爪先で引搔くと剥離された、又罐底も半数程は稍剥離された

蓋の剥離されるものは 1 罐も無かつたが其半分は塗膜面に白斑模様が見られた

(6) C エナメル罐の内容肉質の香気は温和で良かつたが N ラツカー罐に詰めたものは稍異臭が強かつた、これは N ラツカー塗膜は C エナメル塗膜の様に吸着性が無いからである

味の点では両者に大差が無かつた

(7) 以上を要するに塗膜の強さの点では N ラツカー罐は C エナメル罐に勝るが内容肉質の香気の点で稍劣る