

# 蜜柑罐詰に於ける電気メッキブリキ板と 熔融メッキブリキ板との比較試験 (Ⅳ)

## 内容物の褐変色

志 賀 岩 雄  
木 村 圭 一

Some Comparative Tests of Electrolytic tin Plates and Hot Dipped Tin Plates in  
Cans for Japanese Canned "Mandarin" Oranges.....Ⅳ.

Brown Discoloration of the Contents.

Iwao Shiga and Keiichi Kimura.

The purpose of this study was to measure the effect of inside enameling of the tin cans on the brown discoloration of canned "Mandarin" oranges during storage at elevated temperature of about 35°C.

For the measurement of the color, samples were prepared from each test can by blending the drained canned oranges in a Waring Blendor to the homogeneous puree, followed by evacuation at high vacuum to remove the air entrapped in the puree during blending. The measurement of the color in a spectrophotometer was carried out in terms of per cent reflectance of light at visible range of wave lengths.

As shown in the Table I, dominant wave lengths for canned or bottled "Mandarin" oranges were in a rather narrow range from 582 millimicrons to 584 millimicrons having no relation with the discoloration. The areas beneath the reflectance curve and Y value or luminance decreased as the brown-discoloration proceeded, as shown in the Table I and the Figure I. It was found that there was a proximate linear relation between the areas beneath the reflectance curve and Y value, as shown in the Figure II.

For the above mentioned relation, the discoloration during storage of canned "Mandarin" oranges were pursued by measuring the areas beneath the reflectance curve.

As shown in the Table II and Figure III, the discoloration of the oranges developed with much more rapidity in the fully inside enameled tin cans than in the plain and the composite cans, verifying again the fact —pointed out by Shiga in his paper entitled "Experimental Results on the Discoloration of the Bottled Fruits" (1943) ⑧—that tin acts as an inhibitor to the non-enzymatic discoloration of the contents encountered very often in the bottled or enameled canned fruits stored for a comparatively long period of time.

## 緒 言

全面にエナメルを施したブリキ罐または硝子罐に詰めた食品と、塗料を施さないブリキ罐に詰めた食品との間に於て見られる外観上に生ずる差違の一つは、脱気や殺菌加熱の程度並に其他の製造条件、貯蔵条件及び内容物の種類や組成によって程度の差があるが、同条件下では、前者は後者に比較して、より多く暗色をおびる傾向のあることである。志賀(1941)⑦は壘詰蜜柑について試験した結果からして、褐色化は暗所に於ても明所に於ても等しく進行すること、高温は褐色化を加速すること、褐色化は壘内の残存空気量または真空度と関係があつて、低真空度のものに於て大であることを述べ、更に志賀(1943)⑧が桃の壘詰で行つた結果では、錫板を入れて置くことによつて、壘詰に於ても、褐色化が抑制されることを述べ、錫の存在を重視した。電気メッキブリキ板製空罐の実用化に當つて内面塗料を施すのでなければ、電気メッキブリキ板の使用の可能でない様な腐蝕性の内容物の罐詰では、露出錫面の制限によつて以上の酵素作用によらない内容物の褐色化が、内容物の性質によっては、多少共同問題になつて来ることになる。今回の試験は、蜜柑罐詰に於て、罐内の全面に、或は其一部分に塗料を施した場合に、白罐に比較して、褐色化現象に、それがどの様に影響するかを知るのが目的で行つたものである。

## 実 験 方 法

平均 35°C の温室内から随時試験品を取出し、果肉のみ Waring blender の cup に投じ、5分間破砕して均質な Puree にしてから減圧処理にかけて、Puree 内に混入した空気を除去し、気泡が入らぬ様に cell に移し、日立分光光電光度計 EPB-R 型を使用して可視部に於ける反射率を測定し、反射率曲線下の面積を Planimeter で測定し、其面積 (sq.cm.) の大ききで以て暗色化の程度を比較した。但し反射率曲線は 2 cm. を反射率の 10% に、波長の 100millimicrons にとつて描いたものであることを意味する。

第一図に図示の如く罐詰 (又は壘詰) 蜜柑の暗色化の進行に伴つて反射率曲線が長波長側に向つて倒れ、反射率曲線下の面積が縮少して行くし、またこの面積の縮少が、第一表及び第二図に示すの如くに、Hardy の著書①または JIS Z 8701 (1952) に所載の表色法に従つて算出の Y (明度、Luminance or Brightness) と略直線的な関係の見られる所からして、上記の如き、方法を以て暗色化の進行を追つた次第である。

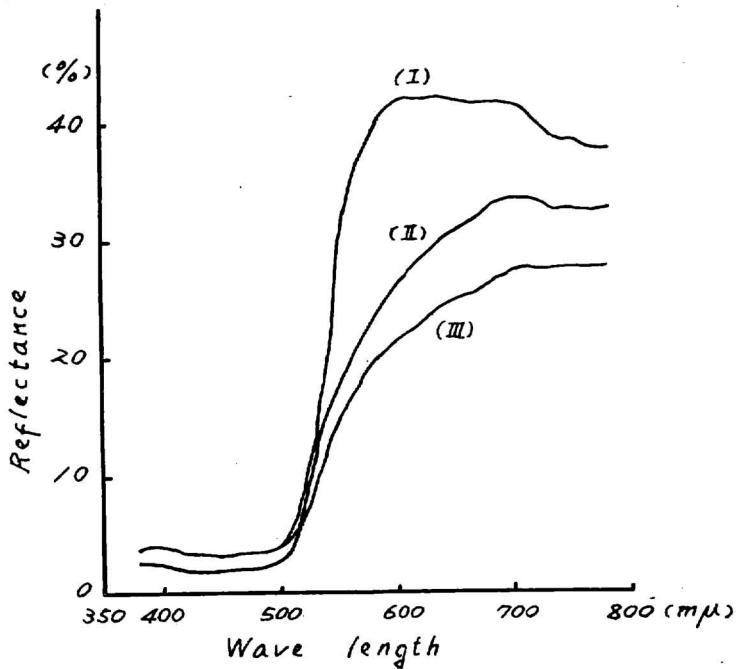
## 測 定 結 果

(I) 白罐を使用して罐詰となし、其翌日開罐した蜜柑、(II) 内面塗料罐を使用して罐詰を作り、略平均 35°C の温室内に 345 日間貯蔵の蜜柑 (暗色化していた)、及び壘詰にして室内温で、約 3 年貯蔵した蜜柑 (可なり暗色化が進行していた) 等について前項記載の測定方法に従つて、可視部に於ける反射率を測定して得た反射率曲線を示すと、第一図の如くである。また、其測定結果からして Hardy の著書や JIS Z 8701 (1952) に所載の C.I.E. の表色法によつて算出した色座標 (x&y)、明度 (Y)、主波長 ( $\lambda D$ ) 及び刺激純度 (Pe) と、更に反射率曲線下の面積とを併記すると第一表の通りである。第二図は反射率曲線下の面積と明度 (Y) との関係を示したものである。

Table I. Colors and areas beneath reflectance curve (ABRC) of canned Mandarin oranges

Description of test samples	x	y	$\lambda d$ (m $\mu$ )	Pe (%)	Y (%)	ABRC (sq.cm)
Oranges packed in a plain can and stored for one day at room temp.	0.494	0.443	583	83.7	27.8	40.0
Brown discolored oranges packed in a fully inside enameled tin can and stored for 345 days at abt. 35°C.	0.493	0.444	583	83.2	18.0	29.2
Deeply discolored oranges packed in a glass jar and stored for abt. 3 years at room temp	0.468	0.417	584	69.3	14.8	25.6
Oranges packed in a plain tin can and stored for abt. 10 months at room temp.	0.479	0.439	582	78.3	23.0	35.1
Oranges before pasteurization	0.502	0.438	584	84.2	28.1	—

Fig. 1. Reflectance curve of canned "Mandarin" oranges



Curve 1 : Oranges packed in a plain can and stored for one day at room temperature

Curve 2 : Brown discolored oranges packed in a fully inside enamelled tin can and stored for 345 days at abt. 35°C.

Curve 3 : Deeply discolored oranges packed in a glass jar and stored for abt. 3 years at room temperature.

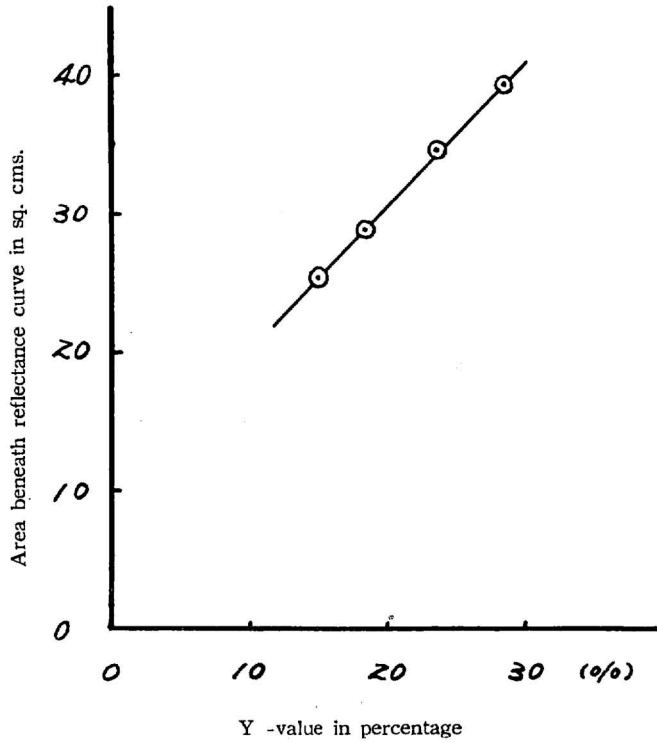


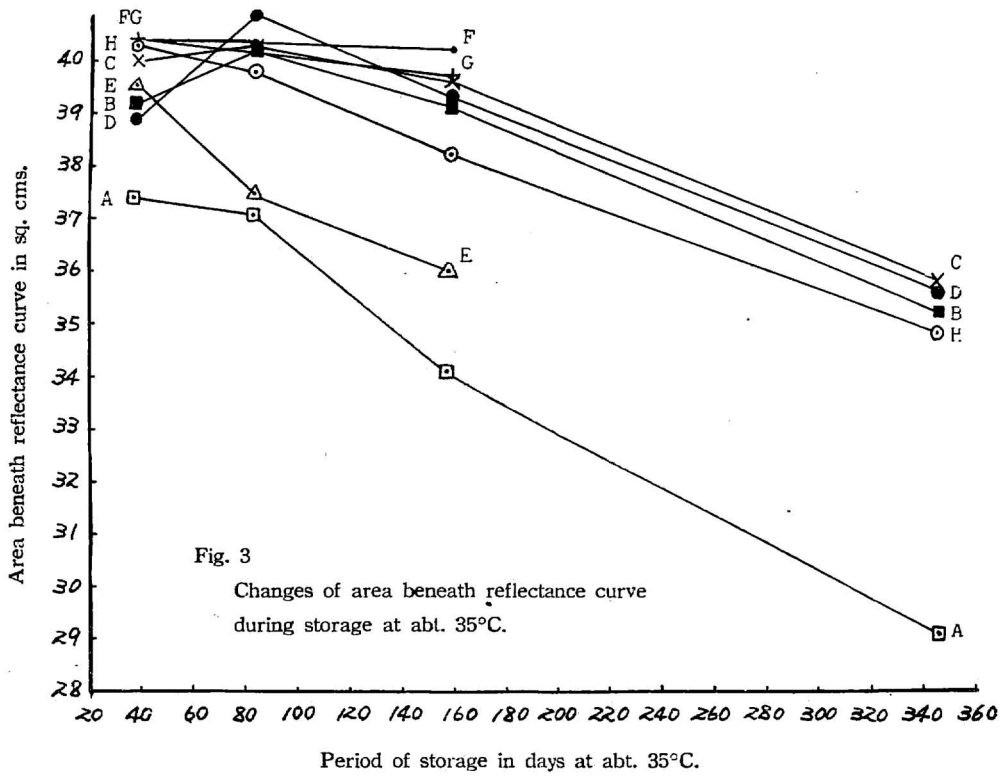
Fig. 2 Relation of the luminance to the area beneath reflectance curve.

貯蔵期間の経過につれて反射率曲線下の面積 (sq. cm.) は以下の第二表の如き変化を示した。

Table II. Changes of the areas beneath reflectance curve during storage at abt. 35°C.

Code of test sample	Storage period in days				Note
	38	83	158	345	
A	37.4	37.1*	34.2*	29.1*	* Brownish orange color developed in the liquid.  Code of test samples; see the Table I of the first report.
B	39.2	40.2	39.2	35.5*	
C	40.0	40.3	39.7	36.1*	
D	38.9	40.9	39.4	35.9*	
E	39.5	37.5*	36.1*	—	
F	40.4	40.4	40.3	—	
G	40.4	40.2	39.8	—	
H	40.3	39.8	38.3	35.1*	

以上の第二表の結果をグラフで示すと第三図の如きものが得られる。



### 試験結果についての考察

第一表所載の様に、剥皮した温州蜜柑について測色の結果を C.I.E. 表色法によって示すと、主波長は 582m $\mu$ ~584m $\mu$  にあって、暗色化による変化が認められない。併し明度 Y が暗色化の進行につれて低下している。大亦等 (1954) ⑥は味淋の変色現象に於て主波長の変移することを認めている点からして、罐詰 (又は壘詰) 蜜柑の貯蔵中に於ける変色現象とは、其性質が多少異っているらしいことが見られる。

反射率曲線は褐色化につれて長波長の側に傾斜し、曲線下の面積の縮少が起り、この面積の縮少が明度の低下と略直線的な関係を有すること第二図に見られる通りであるので、反射率曲線下の面積を記録することによって罐詰蜜柑の径時的暗色化の進行を追った次第である。

志賀 (1943) ③は壘詰果実において、罐詰果実におけるよりも、より多く褐色化または暗色化を経験することに着目して、其主原因を錫の存在によるものと考え、壘詰黄肉桃内に錫板を入れて試験を行い、暗色化阻止に錫板存在の有効なことを認めたが、今回の試験に於ても、同様の事が認められた。即ち罐の全内面に塗料を施したものに於て、暗色化傾向が大であったのに反して、白罐に於ては其傾向が可なり程度に抑制された。即ち第二表及び第三図に示している通りである。

酸性内容物に暴露された錫の以上の如き作用は、錫の腐蝕作用によって発生の水素が、罐詰内に残存の酸素と結合して酸素の酸化作用を阻止することによるものであるとする従来からの志賀

(1943)の主張は、Ascorbic acid の酸化と Orange juice の褐色化との関連性②③④⑤からして首肯の出来ることである。また次の第5報に於て記載の如く糖の分解生成物たる Hydroxy methyl furfural の酸化も褐色化に寄与するらしい点よりして充分うなづけることと考える。

以上の如く、5号罐では、全面的な内面塗料皮膜の存在は、蜜柑の暗色化に有害であるが、蓋底にのみ内面塗料を施したのでは蜜柑の暗色化に対して殆んど其影響が認められなかった。

### 摘 要

蜜柑罐詰に、電気メッキブリキ板を利用しようとするに当って、罐の全内面に塗料を施した場合、並に蓋底にのみ塗料を施した場合の両種の場合に於ける塗料皮膜の存在が、従来から使用されて来ている白罐に比較して、蜜柑の暗色化の傾向に対して、どの様に影響するものであるかを知るために本試験を行った。そして高温貯蔵によつての加速試験の結果からして次の事を知った。

1. 蜜柑の暗色化につれて反射率曲線は長波長の方に向つて斜に次第に傾き、曲線下の面積の縮少が見られた。
2. 反射率の測定結果をC.I.E. 表色法によつて表わすと、主波長は 582millimicrons~584millimicrons にあつて、暗色化による変移は認められなかったが、併し明度(Y)は暗色化につれて低下することを知った。
3. 明度の低下と、反射率曲線下の面積の縮少とは直線的な関係のあることを知った。
4. 2. 3 項所載の知見に基づき反射率曲線下の面積の縮少程度で、罐詰蜜柑の 徑時的暗色化を記録し比較して次記の如き結果を得た。
5. 罐内面全体に塗料を施した場合には蜜柑の暗色化を加速することを認めた。
6. 蓋底にのみ塗料を施したのでは、蜜柑の暗色化には殆んど影響が認められなかった。
7. 罐詰蜜柑の暗色化に対する錫の阻止作用は、暗色化物生成過程に於ける酸化の抑制にあると考えられる。

### 文 献

1. Hardy, A. C. Handbook of colorimetry, Cambridge, Mass., Technology Press, 1936.
2. Hamburger, J. J., and Joslyn, M. A., Food Res. 6, 599-619, .....1941.
3. Joslyn, M. A., Marsh, G. L., and Morgan, A. F., Biol. Chem. 105, 17-28, .....1943.
4. Joslyn, M. A., Ind. & Eng. Chem. 33, 308-314, .....1941.
5. Moore, E. L., Esselen, W. B., Jr., and Fellers, C. R., Fruit Products J. 22, 100-102, 124, .....1942.
6. 大亦正次郎、上野照雄、中川泰、 醸酵工学雑誌 32, 484-487, .....1954.
7. 志賀岩雄、久保久義、 罐詰時報 20(8), 46-50 .....1941
8. 志賀岩雄 罐詰時報 22(2), 70-76 .....1943