

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 (V)

罐詰蜜柑の褐色化に対する **Hydroxy- Methyl-Furfural** の関係について

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.....(V)

On the Relation of Hydroxy-Methyl-Furfural to the Brown Discoloration
of Canned "Mandarin" Oranges.

Iwao Shiga and Keiichi Kimura.

For comparison of the plain tin cans and the fully inside enameled tin cans, in this test shade of color and Hydroxy-Methyl-Furfural contents in the liquid taken from the can of the Mandarin oranges were measured. The samples used were taken from the cans stored for 345 days at abt. 35°C.

Effects of aeration on the increasing the color of the liquid and on the Ultra-Violet absorption spectra of the ether extracts, in water, of the liquid were measured too.

Development of brown color in the liquid portion during storage at elevated temperature was faster and greater in the fully inside enameled cans than in the plain cans. Hydroxy-Methyl-Furfural contents in the former seemed to be less than that in the latter as illustrated in Fig.2.

Colors of the liquids in terms of CIE system are shown in Table I. As the color increased its darkness, P_e increased and Y decreased. While the color of liquid was perceived as brown by reflected light λ_d was computed as 573-575 $m\mu$ from transmittance data.

The color of the liquid increased greatly by its exposure to the air as shown in Fig.3, whereas Hydroxy-Methyl-Furfural contents decreased as shown in Fig.4.

On the basis of the results mentioned above, following conclusions may be possible:

- 1) Oxygen plays a role in the development of brown color in the liquid of the can of "Mandarin" oranges, consuming Hydroxy-Methyl-Furfural produced by decomposition of sugars.

2) Less tendency towards the darkening in the plain cans than in the fully inside enameled cans seems to be attributed to the reducible condition in the former.

緒 言

果実製品の Non-enzymatic browning reaction の機構については、a) Maillard or melanoidin condensation theory、b) Ascorbic acid theory 及び c) "Active-aldehyde" theory の三理論^①があつて、枚挙にいとまのない程に、多数の研究報告が出ているが、其内 a 説は最も弱い^①とされているもので、Schroeder, Iacobellis and Smith (1955)^②の研究成果に於ても Maillard reaction はアルカリ液に限られ、褐色化は Carbohydrates に対する pH の影響によつてのみ現われ、炭水化物とアミノ化合物との作用によるものでないとしている程である。ともあれ、暗色化現象の生成機構は複雑で、それに関する研究結果にしても、研究者によつて喰違っている点もあり、殊に最終生産物たる着色物が化学的に何んであるかについて今なお解明されるに至っていないので決定的な理論の確立され得ないでいるのが現状である。

Matlack and Sando (1933)^③及び Joslyn (1941)^④によつて暗色化現象に対する Furfuraldehydes 関与の可能性について記述されているが、志賀(1943)^⑤は果実蜜詰の液汁のエーテル抽出物中に Omega-oxy-methyl-furfurol の存在を証明し、Seliwanoff 試薬による呈色反応を利用して Omega-oxymethyl-furfurol の存在量と褐色化との間に関連のあることを見たが Stadtman 等 (1946)^⑥①は暗色化した Apricot のエーテル抽出物の Spectrophotometric analysis に於て 285m μ に極大吸収が起り、245m μ に極小の吸収の現われるのを見たが、次で其抽出物中に Hydroxy methyl furfural (以下に於て HMF と略す) と Furfural との存在することが証明され(Wahhas, 1948)^⑦、Apricot sirups の ethylacetate による抽出を継続すると、暗色化が起らないが、抽出を停止すると、直ちに暗色化の生起すること、並に Furfurals の少量添加によつて著しく褐色化の進行すること等を認め、Apricot sirups の暗色化に対する Furfuraldehydes の関与を決定づけた (Haas, et al. 1948)^⑧。野村(1954, 1955)^⑨も夏蜜柑果汁の褐変に対する HMF 並に Furfural の関係や、其関与する機構を吟味している。

扱て蜜詰蜜柑の果肉が或程度褐色化が進行すると液汁も褐色に着色し始めることを前報に於て記載して置いたが、着色した液汁中の HMF の含有量と着色濃度との関係について試験し、蜜詰蜜柑の液汁の着色に対する HMF の関与と、HMF より着色物への生成過程に於ての酸素の関与とについて新し知見を得たので茲に報告する次第である。

実 験 方 法

HMF の水溶液は 285m μ (Major absorption maximum) と、225m μ (Minor absorption maximum) とに於て吸収帯を示すので、HMF の測定に於て、紫外線吸収の分光学的手法が従来多くの著者^①②③④⑤⑥⑦⑧⑨によつて利用されて来ている所である。この報告に於ても HMF の測定に當つては、日立分光光度計 EPB-U を使用して紫外線吸収分光学的手法を利用した。液汁の着色濃度

は肉眼による判断と共に、漏過し、清澄化した液汁の透光率を可視域に於て測定し比較した。

試験結果並に考察

- 1) 白罐と内面塗装罐との間に於ける液汁の着色濃度及び HMF 含量の差違。平均温度約 35°C の温室内に 345 日間貯蔵して果肉が暗色化し、液汁の褐色に着色した内面塗装罐及び其程度が著しく少ないが、やはり暗色化が起り、液汁も着色した白罐のそれぞれから分離した液汁を一夜静置して、其上澄液を濾過し清澄化して後の液を 10m.m. の Cell に採って可視部に於ける透光率を測定して第一図の如き、透光率曲線を得た。即ち内面塗装罐より得た液汁が白罐からの液汁に比して暗色化の程度の大であることが示された。可視光の透過率を資料に C.I.E 表色法によって両者の色を表わすと第一表の通りである。

Table I. Color of liquids expressed by C.I.E. system, being computed from transmittance data.

Samples	λ_d	Pe	Y
Liquid, taken from the plain can	573 m μ	27.9%	91.2%
Liquid, taken from the fully inside enameled can	575 m μ	38.1%	82.1%

着色した液汁の色は褐色に見えるが、清澄化した液の透過光による測定結果では、第一表所載の主波長は帯緑、黄色であることを示している。着色度の大きなエナメル罐より得た液汁は、白罐より得た液汁に比較して、Pe が大になり、Y が低下していることが注目される点である。 λ_d の変化は軽微で本質的なものかどうかは、多数の測定をした後でなければ、はっきりしない。

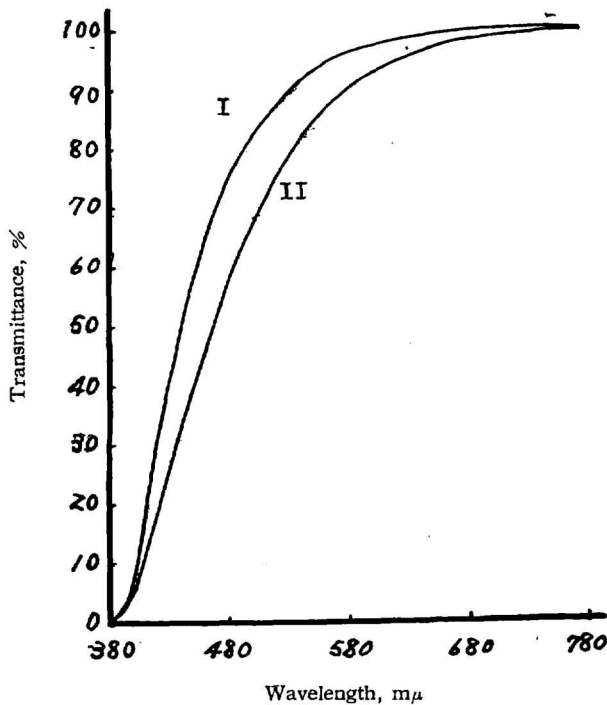


Fig. 1. Transmittance curves of the liquids taken from the can of "Mandarin" oranges stored 345 days at abt. 35°C.

- I. liquid taken from the plain tin can.
 II. liquid taken from the fully inside enameled can.

上記の罐詰液汁 5c.c. を 50c.c. の分液漏斗に採り、毎回 5c.c. のエーテルで振って、抽出を 3 回繰返し行ったもののエーテルを蒸散させて去り、抽出物を 100c.c. の水溶液とし、遠心分離器にかけて後に、10mm、厚みの石英のセルに採り、日立分光光度計 EPB-U を使用して、紫外部に於ける吸光度の測定を行って、第二図の如き結果を得た。

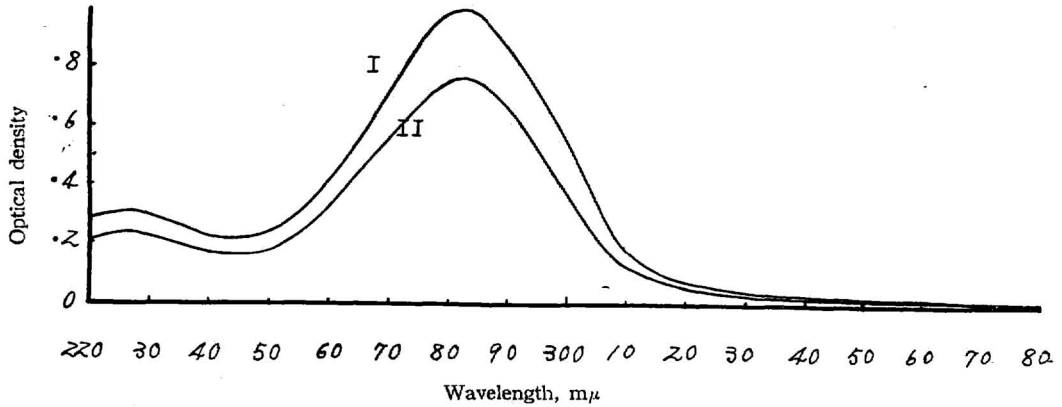


Fig. 2. Ultraviolet absorption curves of water solution of the ether extracts of the liquids described in Fig. 1.

I. Ether extract of the liquid taken from the plain can.

II. Ether extract of the liquid taken from the fully inside enameled can.

第二図の紫外線吸収率曲線は 2 つの Peak を有し、大きい方の Peak は 283mμ にあり、小さい方の Peak は 225~228mμ 附近にあって、溶存物質の主体は Hydroxy Methyl Furfural であることを示すものと考えられる。Curve I と Curve II とを比較して見て、着色度の少ない白罐より分離した液汁中の HMF の存在量が、着色度の高いエナメル罐より得た液汁中の HMF 量よりも高いこと、定性的なきらいがあるが、示していることが注目せられる所である。※

※ 罐詰液汁 5c.c. を毎回 5c.c. の "エーテル" で振って、3 回抽出操作し繰返して、得られる HMF 量は、液汁中に含有せられる絶対量を示すものでなくとも、それによって甲、乙、両液の HMF 含有量の大小を比較することが出来る。例えば甲液 5c.c. 中の含量を a とし、乙液 5c.c. 中の含量を b とし、罐詰液汁及びエーテルに於ける HMF の溶解度をそれぞれ x と y とすると、3 回の抽出によって抽出せられる HMF 量は、

$$\text{甲液の場合} \quad ay \left[\frac{1}{(x+y)} + \frac{x}{(x+y)^2} + \frac{x^2}{(x+y)^3} \right]$$

$$\text{乙液の場合} \quad by \left[\frac{1}{(x+y)} + \frac{x}{(x+y)^2} + \frac{x^2}{(x+y)^3} \right]$$

a > b であるとする

$$ay \left[\frac{1}{(x+y)} + \frac{x}{(x+y)^2} + \frac{x^2}{(x+y)^3} \right] > by \left[\frac{1}{(x+y)} + \frac{x}{(x+y)^2} + \frac{x^2}{(x+y)^3} \right]$$

HMF 量の高いものが、褐変度も高いとする従来からの概念は、この試験結果に関する限りに於ては、逆になっている。それ故に、試験罐詰を改め、同様な試験を繰返して見たが、毎回同様な結果に到達した。この現象に対する説明として次の如く考えることが出来る。

白罐に詰めたものも、エナメル罐に詰めたものも、同一組の剥皮蜜柑である上に、製造も貯蔵も同一条件下で行われたものであるので、糖の分解による HMF の生成が等速等量に進行したものと考えると、エナメル罐内では HMF がより多く着色物の生産のために消費されたため、それだけ白罐に於けるよりも液汁の着色度が増して、HMF 量の低下を起したものであると云う風に説明出来る。

2) 白罐より得た着色度の少ない液汁を Anaerobic condition と Aerobic condition とに置いた場合に於ける液の着色度並に HMF 量の消長。

貯蔵期間が長期に亘り、多少着色した液汁を濾過し、清澄化したものを a、b の 2 組に分け、a は Conical flask に一杯に満し、而も水素瓦斯を液中に 5 分間通じて飽充させ、共栓をして Paraffin wax で封じ、b は Flask の半分程まで満すに止め、やはり共栓を施し、毎日 1~2 回振って良く空気に接触させる様にして貯蔵した場合、b は a に比較して顕著に液の着色度を増すことが認められたので、同一実験を数回繰返し行った所やはり毎回等し結果が得られた。

以上のような場合に於ける HMF の消長を確めることは極めて興味あり重要なことであるが、この点に關しての実験はなお不充分で確言し難いが b の場合に於ては、a の場合に於けるよりも HMF 量の低下が大であるらし結果が得られた。其一例を以下に記載することとする。

貯蔵中に於ける防腐目的で液汁中に 0.2% の割合に安息香酸ソーダを混じ、a、b の 2 組に分け、上記の方法に従って一方を Anaerobic condition に、他方を Aerobic condition に置き、両者間に、目に見えて、着色度の差違の現われた時に、可視部に於ける透光率の比較と、HMF の含有量との比較をして、第三図及第四図に於けるが如き結果を得た。第四図の紫外線吸収曲線の形状は Na-benzoate の混入で、低波長側に於ける吸収が極端に増大して、波形に相違を来たしているが、283m μ 附近に於ける Peak の高さを以て比較すると、空気に強く接触させて着色度の増大したものに於て Peak が低くなっていることが認められ、HMF の含有量低下が、濃く着色して液汁中に於て大きいらしいことが示された。

本項の実験結果は、白罐とエナメル罐との間に於て液汁の着色度と HMF の含有量とに差違の生じた理由を説明していると思える。また液汁中の着色物の生成に HMF が利用され、且つ HMF より暗色の着色物を生成する過程に於ての酸素の関与が示唆されていると考えられる。

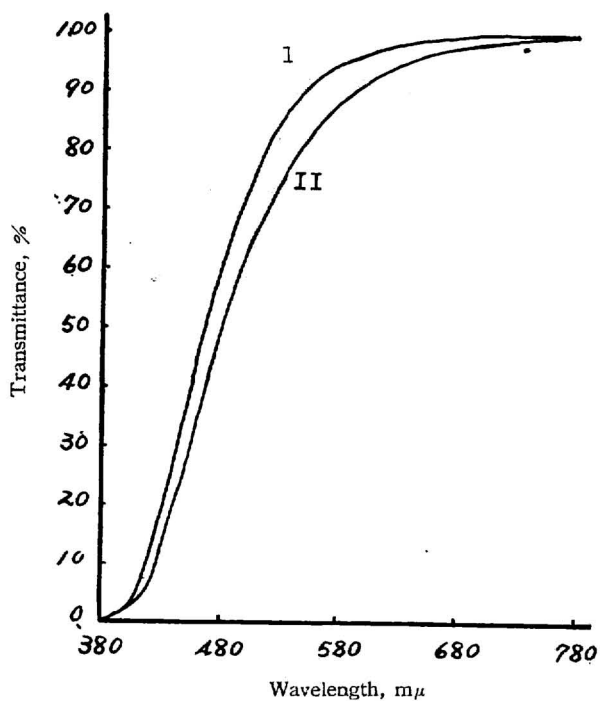


Fig. 3. Effect of aeration on the increasing the color of the liquid, separated from the plain can, and protected from spoilage by addition of 0.2% of Na-benzoate in it.

- I. The liquid, filled up in a conical flask, saturated with Hydrogen gas, and sealed hermetically.
- II. The liquid, filled in a conical flask leaving head space amounting to abt. half the volume, and shaking up with air once or twice every day.

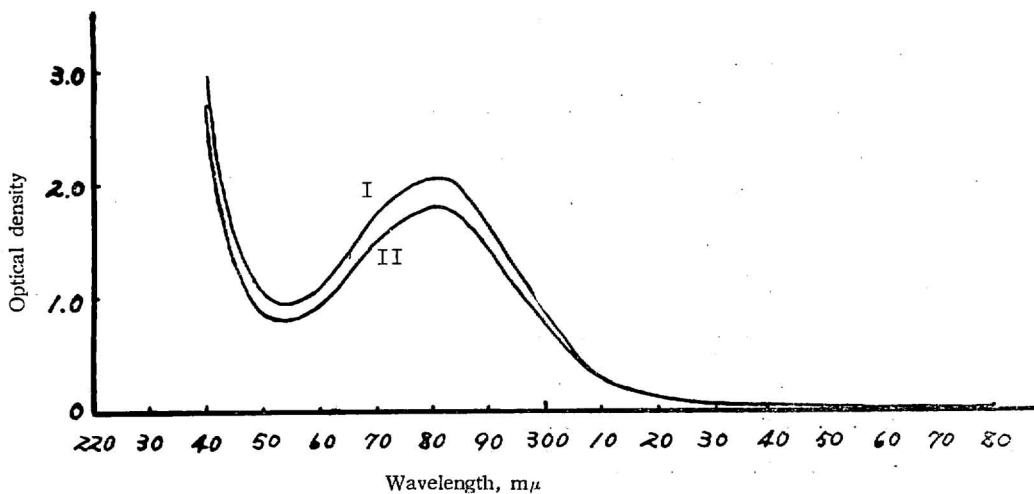


Fig. 4. Effect of aeration on the ultraviolet absorption spectra of the water solution of ether extract of the liquid described in Fig. 3.

- I. Ether extract of the liquid described in No. I of Fig. 3.
- II. Ether extract of the liquid described in No. II of Fig. 3.

摘 要

略等質の蜜柑を使用し、同等の条件下で罐詰に製造し、且つ長期に亘って貯蔵した罐詰蜜柑の液汁の着色度と、Hydroxy Methyl Furfural の含有量とについて試験し、以下の如き結果を得た。

1. エナメル罐より得た液汁は、白罐より得た液汁よりも其着色度は著しく大であった。可視部に於ける透光率から C.I.E. 表色法によって算出した主波長 (λ_d)、刺激純度 (Pe) 及び明度 (Y) で比較すると Pe は前者に於て大で、Y はそれとは逆に前者に於て小であった。褐色に着色して見える液汁も透過光線では、帯緑、黄色であることが主波長から判断出来る。
2. HMF の含有量が、着色度が少ない白罐よりの液汁に於て却って大であるらしい結果を得た。
3. 白罐より分離した液汁について試験した所では、Aerobic condition に置くと、Anaerobic condition に置いた場合に比較して、きわだって着色度を増すことが見られ、この場合に於ける着色度の増大に酸素の関与が決定的であることが認められた。
4. 而して着色度を増大した方の Sample に於て HMF 含量の低下の起るらしい事が認められた。
5. 前項 3 及び 4 に記載の結果から白罐と、エナメル罐との間に於て液汁の着色度及び HMF 含量に差違の生じた理由が説明出来よう。
6. 蜜柑罐詰の液汁の着色物生成に HMF が先駆体としての作用を有すること、並に HMF より着色物の生成過程に於て酸素が関与するらしいことが推定出来る。

文 献

- (1) Bhagat Singh, et al. J. Am. Chem. Soc. 70, 517, 1948.
- (2) Haas, V. A., et al. J. Am. Chem. Soc. 70, 3576, 1948.
- (3) Joslyn, M. A. Ind. Eng. Chem. 33, 308, 1941.
- (4) Livingston, G. E., et al. Food Technol. 9, 180, 1955.
- (5) Mackinney, G. & Temmer, O. J. Am. Chem. Soc. 70, 3586, 1948.
- (6) Matlack, M. B., & Sando, C. E. Fruit Prod. J. 13, 81, 1933.
- (7) 野村男次、醸酵工学雑誌 32, 442, 1954.
// // 33, 212, 247, 494, 1955.
- (8) Proctor, B. E., et al. Advances in Food Res. 3, 180-184, 1951, Academic Press.
- (9) Schroeder, L. J., et al. J. Biol. Chem. 212, 973, 1955.
- (10) 志賀岩雄、罐詰時報 22 (11), 78, 1943.
- (11) Stadtman, E. R. Advances in Food Res. 1, 327, 1948, Academic Press.
- (12) Wahhab, A. J. Am. Chem. Soc. 70, 3580, 1948.
- (13) Wolfrom, M. L., et al. J. Am. Chem. Soc. 70, 514, 1948.