蜜柑罐詰に於ける電気メツキブリキ板と熔融メツキブリキ板との比較試験 (Ⅵ)

アスコルビン酸保全に対する内面塗料の影響

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)

Effect of Inside Enamel Film on the Retention of Ascorbic Acid of "Mandarin" Oranges in Cans.

Iwao Shiga And Keiichi Kimura

Some tests were carried out to clear the effect of enamel film, coated fully or partially, on the retention of ascorbic acid of canned "Mandarin" oranges during storage at abt. 35°C. Ascorbic acid content of each sample was determined by 2,6-Dichlorophenolindophenol visual titration method.

Results obtained were as followings:

1. Relating to the loss of ascorbic acid, there were no significant difference among the plain hot dipped tin plate can C and the composite cans B & D, whereas there was considerable difference between the fully inside enameled can and the plain can, being much greater in the former, as shown in Tabble I and Fig. I.
2. Descending rate of ascorbic acid content was much slower in the plain tin can C and composite cans B & D than in the fully inside enameled cans A & E at earlier stage of storage, but at later stage, rate of descending of ascorbic acid content in both groups became in parallel with each other.

   Free oxygen that was present in restricted amount in cans might be a main factor concerning in the ascorbic acid loss at earlier period, but at later the anaerobic decomposition that ascorbic acid decomposes to furfural and carbon dioxide might play an important role.
3. Decomposition of ascorbic acid seamed to somewhat associate with the darkening

phenomenon of the oranges in cans as shown in Fig. 2.

緒　　言

蜜柑罐詰に電気メッキブリキ板を蓋底だけにのみ使用する場合でもその蓋底の内面には塗料を施すことを必要とするので、塗料塗布でビタミンCの保全の上にどの様に影響するものであるかを他の試験と平行して行った。

Ascorbic acid は熱には比較的安定であるが、易酸化性で、空気中の酸素によって酸化されて Dehydro-ascorbic acid となる。Dehydro-ascorbic acid はmediumの pH 価による（例へば pH4 以下では可なり安定）ことでもあるが、比較的不安定で、室温に於ても比較的容易に変化し、生理学的に不活性な Diketo-gulonic acid の様な物質に変じ、而もこの変化は酸化現象ではないので、酸素の存在しない Anaerobic condition に於ても進行するという。又 Weissberger (1944) ⑫ によると、Ascorbic acid の酸化に際して過酸化水素を伴生し、其生じた過酸化水素が続いて次の Ascorbic acid の酸化をやるという工合に、一旦過酸化水素が生じると連鎖反応式に酸化が進行するということである。か様にして兎に角 Ascorbic acid の保全には酸素若くは空気の存在が極めて有害であるので、果汁又は果実の罐壜詰に於て、より多くの空気の存在を許す様な Head-space の残し方や、脱気方法、並に罐壜詰内に閉込められた空気中の酸素が、より多く Ascorbic acidの酸化に使用される様な条件を有する硝子壜や、全内面に塗料を施した罐が Ascorbic acid の保全の上に多少にしろ不利であることが、今日迄に良く知られて来ている所である①②③④⑥⑦⑧⑨⑩。

今回の余等の試験では 5 号罐で 8mm 内外の gross head space を残す程度に head space を可なりに制限して作った罐詰ではあったが、平均約 35°C の貯蔵温に於て、罐の全内面に塗料を施して罐では、やはり Ascorbic acid の低下が大であることが見られた。併し蓋底にのみ塗料を施した罐では塗料が殆んど影響のないこと、又Ascorbic acid の低下の速さは、貯蔵初期に於て、全面塗布の Enamel can と、白罐又は蓋底だけの塗料塗布罐との間で顕著な差違を示したが、或期間過ぎると両者の低下曲線の勾配が略平行したこと等が認められた。以下にそれ等の点について報告する。

実 験 方 法

実験資料の調製、並に貯蔵条件等については本報告書中第一報に記載して置いた。

Ascorbic acid は、任意の貯蔵期間経過後に果肉及び液汁を一緒にしたものについて 2,6-Dichlorophenolindophenol 法によって還元型のものについてだけ測定を行った。

試 験 結 果

試験の結果は第一表に記載の通りである。

Teble I

Decreasing of reduced ascorbic acid content of canned "Mandarin" oranges during storage at abt. 35°C.

Code	Days of storage after manufacture				
		47	92	167	
		Days of storage at abt. 35°C.			
	1	38	83	158	
A	17.9*	15.1*	13.6*	10.2*	
B	18.6	18.0	16.7	14.1	
C	18.6	17.7	17.3	14.2	
D	18.1	18.1	17.0	13.8	
E	17.6	14.4	13.5	10.6	
F	17.8	17.5	16.9	15.5	
G	18.2	16.8	17.7	15.2	
H	—	16.8	16.7	13.6	
L.S.D. p=0.05		1.5	1.2	1.1	

Code : Vide first report of this series.

* : Average of three samples was given in each column in mgs. %

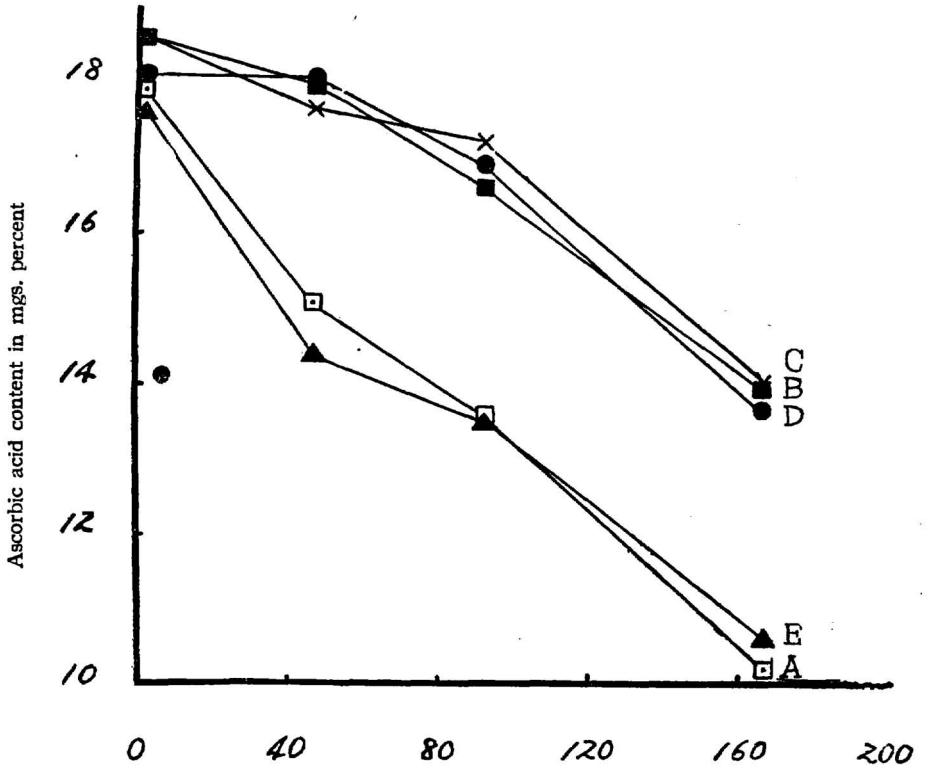
試験結果についての考察

以上の試験結果の内、塗料皮膜の存在の影響を示すに適当な Code"A"（熔融メツキブリキ板製、全内面に塗料塗布）"E"（電気メツキブリキ板製、全内面に塗料塗布）、"B"（熔融メツキブリキ板製、蓋底にのみ塗料塗布）"D"（罐胴は白の熔融メツキブリキ板製、蓋底は塗料を施した電気メツキブリキ板製）及び"C"（白又は裸の熔融メツキブリキ板製）について、貯蔵期間と Ascorbic acid の含有量との関係を第一表所載の結果からグラフにして示すと Fig.I の通りで、内面全体に塗料を施した罐では Ascorbic acid の含有量の低下の仕方が、白罐や、蓋底だけに塗料を施した罐に比較して著しいことが認められる。併し蓋底にのみ塗料を施した罐、又は蓋底及び罐胴両端だけに塗料を施した罐と、白罐との間には有意差が見られない。

高温に貯蔵後或一定期間内に於ける Ascorbic acid の含量低下曲線の勾配が内面塗料罐A及びEに於て急であるが、B、D及びCに於ては緩かである。併し或期間を経過すると前者の勾配は稍々緩かになり、後者の勾配が急になって、両曲線が略平行になっている点が注目される。

Fig. I

Effect of inside enamel film on the loss of ascorbic acid of "Mandarin" oranges in cans.



Period of storage at abt. 35°C. in days, including nine days at room temperature.

A : Fully inside enameled hot dipped tin plate cans
E : Fully inside enameled electrolytic tin plate can
B : Inside enameled hot dipped tin plate ends plus plain hot dipped tin plate body.
D : Inside enameled electrolytic tin plate ends plus
C : Plain hot dipped tin plate can plain hot dipped tin plate bady.

両曲線の勾配に著し差違のある期間に於ての内面塗料罐に於ける、白罐等に比して比較的大きなAscorbic acid の含量低下に対しては、罐内に閉込められた酸素が、内面塗料罐に於て、白罐其他におけるよりも、より多く Ascorbic acid の酸化に作用し得ることを示唆するものと考えられる。

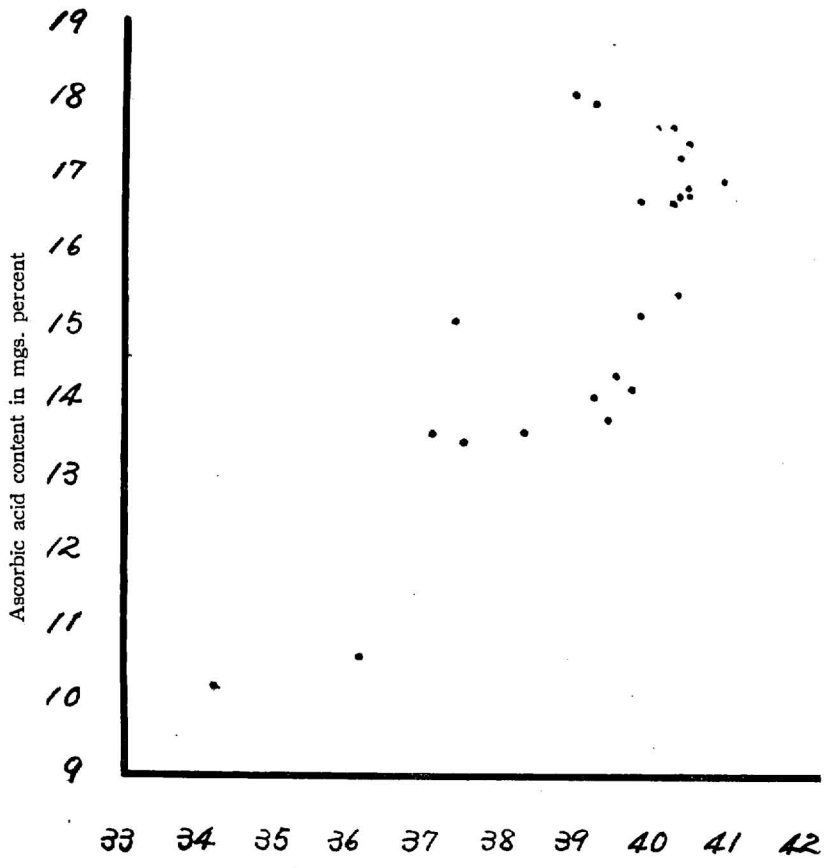
罐内に閉じ込められて残留の極限量の酸素が罐の腐蝕や内容物の酸化に短期間に消費し尽されるものと考えられるに拘らず、この実験におけるが如き高温貯蔵試験に於て Ascorbic acid の低減が略同じ調子で持続することは其原因の一つとして Ascorbic acid の酸化に伴って生じた過酸化水素による連続的な酸化作用に基ずくものかとも考えて見たが、比較的早やくブリキ板の腐蝕によって成立する還元状態にあると見られる白罐の如き罐内では考えられないことで、酸液中に於て

Ascorbic acid が Furfural とCO_2 とに分解される所謂 Anaerobic decomposition（pH3—4 に於て大）⑤が考えられる。又B、D及びCの試験罐詰に於ては貯蔵の後期になって Ascorbic acid の低下速度を高めて、A、B及びEと略平行する様な傾向を示している点が吟味を要する点であろうかと思う訳であるが、貯蔵期間の経過につれて分解を加速する成分（例えば Fructose, Hydroxy-methyl-furtural ⑤又は溶出の金属イオンの如き）が化成され分解に関与することも考えれる。

Ascorbic acid の分解と、柑橘類の褐変との関連性を理由づける多くの報告があって、Ascorbic acid がⒶ酸化によって暗色の化合物或は暗色化合物の前駆体を生ずる所の他の物質に先だって酸化される抗酸化剤として作用するか、或はⒷ Ascorbic acid の酸化物それ自体が、暗色化合物の前駆体となるかの2途の内何れかの仕方で褐変反応に Ascorbic acid が関与すること⑪が考えられるが、今回の実験に於て、罐詰の貯蔵期間中に於ての Ascorbic acid の低下と分光反射率曲線下の面積の変化を以て表はした蜜柑果肉の褐変度（又は暗色化度）との間には第二図の如き関係が見られ、両者間における関連性が略認められる。

Fig. Ⅱ

Relation of ascorbic acid content to the brown discoloration of "Mandarin" oranges in cans.



摘　　要

蜜柑罐詰に電気メツキブリキ板を適用する問題に関連して罐詰内における Ascorbic acid の保全性に及ぼす塗料皮膜の影響についての知見を得るため、高温貯蔵による加速試験を実施し以下の如き結果を得た。

1. 罐内全面に塗料を施した罐は Ascorbic acid の保全上からして不利である。
2. 併し5号罐の蓋底にのみ施した塗料は白罐に比して有意の影響を与えない。
3. 塗料罐と白罐との間に於て Ascorbic acid の含有量に大きな差違を生ずるのは貯蔵初期に於てである。罐内に閉込められた極限された酸素がより多く塗料罐において Ascorbic acid の酸化に作用するためであろう。
4. 貯蔵初期における Ascorbic acid の loss に対しては罐内に閉込められた酸素が大きな作用因子となり、酸素の消尽後は Furfural と CO_2 とに分解する Anaerobic becomposition が主役を演ずるものと考えられる。貯蔵後期に塗料罐以外のもので分解速度を高めた傾向の見られることは Anaerobic decomposition を加速する成分の化成されたことによるかも知れない。
5. Ascorbic acid の含有量の変化と、分光反射率曲線下の面積の変化を以て表わした褐変度との間には、Fig 2 からして或程度の関連性が考えられる。

文　　献　　Literatures

1) Boyd, J. M., & Peterson, G. T. Ind. Eng. Chem.37, 370, 1945.
2) Clifcorn, L. E. Abvances in Food Res. I, 98, 1948, Academic Press, New York.
3) Fellers, C. R., Powers, J. J., & Fitzpatrick, W. H. Canning Age, 529, Oct., 1941.
4) Hauck, H. M. J. Home Econ. 35, 295, 1943.
5) Huelin, F. E. Food Res. 18, 633, 1953.
6) 稲垣長典：農化、15, 903, 1939
7) Lueck, R. H., & Pilcher, R. W. Ind. Eng. Chem. 33, 292, 1941
8) Moore, E. L., Wiederhold, E., & Atkins, C. D. Fruit products J. 23, 270, 1943—44.
9) Newman, K. R., & Fellers, C. R. J.Am. Dietet. Assoc. 16, 695, 1940.
10) 志賀岩雄、黛乙郎、木村圭一、東洋罐詰専修学校報告 3, 28. 1954.
11) Stadtman, E. R. Advances in Food Res. I, 348, 1948.
12) Weissberger, A., & LuValle, J. E. J. Am. Chem. Soc. 66, 700, 1944.