

果汁缶詰の褐変に関する研究—— I

内面二重塗装缶に詰めたナツミカン果汁の褐変に及ぼす
第 1 スズ塩の添加量の影響について

木村圭一・児島宏枝・衣斐寿子・志賀岩雄

Studies on Browning of Canned Fruit Juice—I

Effects of Stannous Salt on Browning of Sugar-Sweetened Natsu-Mikan (*Citrus natsudaidai*, Hayata) Juice Packed in Double Coated Cans.

Keiichi Kimura, Hiroe Kojima, Toshiko Ehi and Iwao Shiga

Effects of various amount of stannous chloride (250ppm, 100ppm, 50ppm, 15ppm and 0ppm as metallic tin) on the rate of browning of juice of sugar-sweetened natsu-mikan (*Citrus natsudaidai*, Hayata) (pH. 3.0; titratable acidity, 1.8% as citric acid; Brix, 20%) packed in the double coated cans were studied, and compared with that on the juice packed in plain cans during storage at 30°C and room temperature. Changes in head-space oxygen gas content, can vacuum and internal corrosion of cans were also studied.

The results obtained are as follows :

- 1) A roughly mutual relationship was found between the added amounts of stannous salt and the inhibiting effects on the browning of juice packed in double-coated can. (cf. Fig. 4, 5, 6, 7 and 8)
- 2) This inhibition was only effective for a period of storage at optional temperature, and thereafter, was lost suddenly, and it was observed that Y-value (based on C.I.E. system) falled with similar speed as in the case of cans with no stannous salt added. (cf. Fig. 6)
- 3) In the case that stannous chloride of 250ppm (as metallic tin) were added to juice packed in double coated cans and the cans were stored in room temperature, it was found that bright orange color of fresh fruit lasts at least for a year. (cf. Fig. 7)
- 4) Decreasing rate of head-space oxygen gas decreased by adding stannous chloride to the juice packed in double coated cans. (cf. Fig. 1)
- 5) During the storage, no significant difference were observed in the can vacuum, internal corrosion, etc.

緒 言

われわれはさきに¹⁾、内面二重塗装缶を使用して調製したナツミカン果汁缶詰の貯蔵中における果汁の褐変、上部空隙内の酸素ガスの消去、缶の真空度及び缶内面の腐食などを与える塩化第 1 ス

ズの影響について観察し、その結果、塩化第1スズが果汁の褐変に対し顕著な抑制効果のあることを報告した。本報では、塩化第1スズの種々の量を添加したナツミカン果汁缶詰について同様の試験を行い、主として果汁の褐変に対する塩化第1スズの添加量の差異による影響について観察した。その結果を報告する。

実験材料及び実験方法

1. 使用空缶

缶型は 200g 缶 (202×402) で構成は Table 1 の通りである。

2. 試料果実と果汁の調製

愛媛県西宇和郡産のナツミカン (*Citrus natsudaidai*, Hayata) を購入し、水洗後、横に2つ割りにして、Sunkist juice extractor) で搾汁する。これを16メッシュのフルイでろ過し、果汁内の空気を 10~20mmHg に減圧した倒置大型丸底フラスコの内壁面に、薄膜状をなして果汁を流下させ除去した後、加糖して糖度を20%にした。果汁の pH 値は 3.0、滴定酸度はクエン酸として 1.8%であった。

3. 試験缶詰の製法

上記の果汁を Table 1 に示した各缶に充填し、Table 2 にみられる様に、塩化第1スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) をスズとして A には 250ppm、B には 100ppm、C には 50ppm、D には 15ppm に相当する量を蓋付密封直前に添加し、E 及び

F には添加せず、F を対照缶とした。果汁の充填量は 200g で、O型真空巻締機で一定の減圧下で蓋付密封を行い、ついで水浴中で加熱し、80°C、15分間保ち、後直ちに水で冷却した。

4. 試験缶詰の貯蔵

試験缶詰を2区に分け、1区を30°C恒温器内に、他の1区を室温に貯蔵した。

5. 測定法

5-1 上部空隙内酸素ガスの測定

Beckman Head-Space Sampler を使用して上部空隙内の気体を採取、Beckman Laboratory Oxygen Analyzer 777型にて酸素濃度を測定。

5-2 pH 及び酸度の測定

Table 1 Constitution of cans (202×402) used in tests.

Code	Bodies (inside)	Ends (inside)
A	ET. No. 25 double coated	ET. No. 100 double coated
B		
C		
D		
E		
F	ET. No. 100 plain	ET. No. 100 plain

Table 2 Amounts of stannous chloride added.

Code	Sn added
A	250 (ppm)
B	100
C	50
D	15
E	0
F	0

東亜電波製 pH 計 HM-5A型を使用して pH を、酸度は衛生検査指針Ⅲ²⁾ に準じて測定し、クエン酸として表わす。

5-3 溶存スズ量の測定

交流ポーラログラフ法³⁾ により測定。

5-4 溶存鉄量の測定

オルソフェナンスロリン法⁴⁾ により測定。

5-5 測 色

島津自記色彩測定器 RC-Ⅲ型を使用し、380~700m μ の波長域で分光反射率を測定し、C.I.E. 表色法によってY値を求めた。Y値は果汁の褐変についての官能検査結果と符合することが観察されたので、果汁の褐変を示す指標として採用した。Y値の低下は褐変の進行を示す。

実験結果と考察

30°C 恒温貯蔵区における 上部空隙内の酸素ガスの濃度変化を Fig. 1 に示した。上部空隙内の酸素ガスは前回^{1),5)} までの実験結果と略、同様の傾向をみせ変化している。即ち、内面を塗装しない白缶 F では酸素ガスは例のごとく急速に減少し、貯蔵6日経過後にはごく微量となり、13日経過後には測定不能であった。

内面二重塗装缶 A, B, C, D 及び E においても比較的速かに減少し、貯蔵28日経過後にはそのほとんどが消去され、63日経過後には測定不能であった。この場合、塩化第1スズとして比較的多量に添加した区 A, B 及び C は、少量添加区 D 及び無添加区 E に比較して消費速度が鈍くなっている。内面二重塗装缶では上部空隙内の酸素ガスは果汁表面より果汁内部へと拡散して行き、主として果汁中に存在する還元性物質と反応し、消費されるものと考えられる。しかるに、還元性をもった第1スズ塩の添加は、かえって上部空隙内気体中の酸素ガスの消費を阻害するらしい一見矛盾した結果が得られたが、同様の現象を、さきの報告¹⁾ においてもわれわれはつとに指摘したところである。褐変の進行

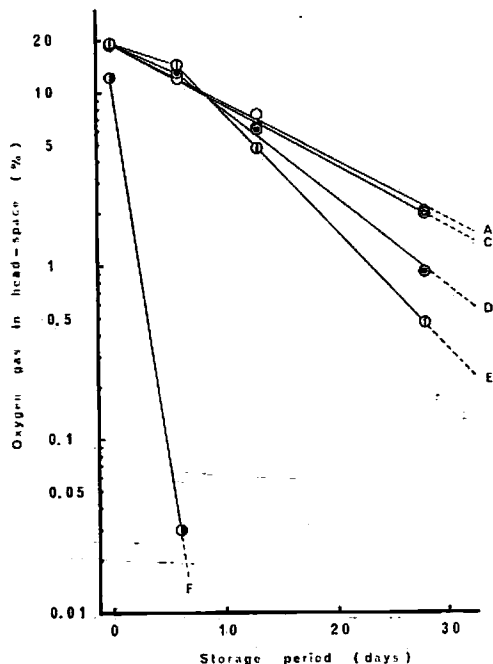


Fig.1 Decrease in oxygen gas content in head-space during storage of canned *Citrus natsudaidai* juice at 30°C.

A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

抑制の機作とあわせて、今後詳しく追求するに値する極めて興味ある問題を含んでいると考える。

缶の真空度は貯蔵試験期間を通じ、いずれもその推移に明瞭な低下の傾向はみとめられず、Table 3 に見られるごとく貯蔵 371 日経過後においてもなお、良好な状態を保持していた。

鉄の溶出量の増加は、内面二重塗装缶では果汁の褐変を助長すると同時に、缶内面腐食の過程においてスズの保護作用をほとんど期待でき

ないため孔食へと発展し、また、白缶では露出鋼鉄面の増大により、ついには水素膨脹缶の発生に至るが、Fig. 2 及び Fig. 3 にみられる様に、1 年程度の貯蔵試験期間では室温貯蔵区はもちろん、30°C 恒温貯蔵区においてもさほど顕著な増加はなく、問題として指摘されるまでの状態には至っていなかった。

ただこの場合、30°C 恒温貯蔵区において、塩化第 1 スズをスズとして比較的多量に添加した区 A 及び B は、少量添加区 D 及び無添加区 E に比較し溶存量が少く、スズイオンの存在が、志賀・木村 (1956)⁹⁾ が指摘しているように、鉄の溶出を抑制しているとも見られる様な傾向がみとめられた。

果汁中のスズ量の経時的变化を Fig. 4 及び Fig. 5 に示した。内面二重塗装缶 A, B, C, D 及び E では貯蔵 371 日経過後においても、それぞれ缶詰調製時に添加したスズ量に近い値を示し、缶

Table 3 Can vacuum in test cans.

Code	Storage period		
	About 15hrs. after manufacture	371 days	
		Room temp.	30°C
	(cm/Hg)	(cm/Hg)	(cm/Hg)
A	32.0	40.4	34.0
B	25.9	38.6	29.2
C	33.5	38.6	33.5
D	33.3	34.8	34.8
E	36.3	40.9	34.5
F	37.8	42.9	36.3

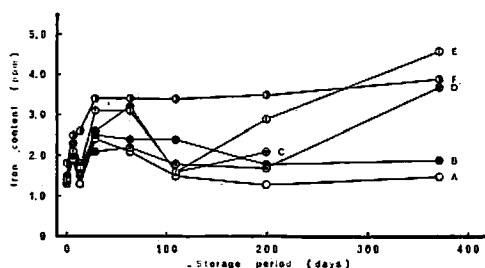


Fig. 2 Changes in iron content during storage of canned *Citrus natsudaidai* juice at 30°C.

A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

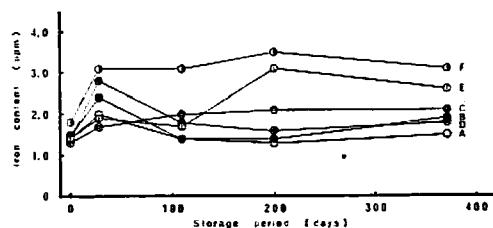


Fig. 3 Changes in iron content during storage of canned *Citrus natsudaidai* juice at room temperature.

A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

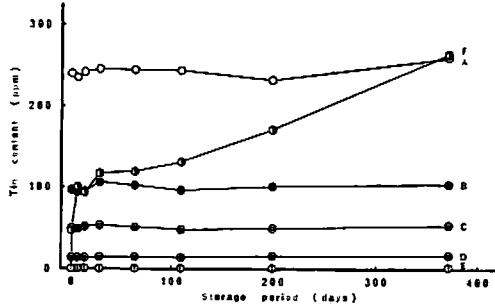


Fig. 4 Changes in tin content during storage of canned *Citrus natsudaïdai* juice at 30°C. A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

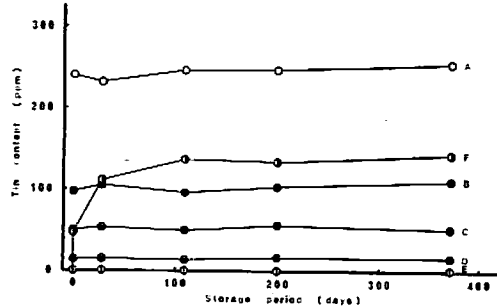


Fig. 5 Changes in tin content during storage of canned *Citrus natsudaïdai* juice at room temperature. A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

からの溶出はほとんどみとめられなかった。一方、白缶Fでは貯蔵試験の経過とともに漸次増加しているが、30°C恒温貯蔵区においてもなお、鋼釜面の露出は僅少観察されたにすぎなかった。

さて、スズイオンが果実または果汁缶詰の貯蔵中における褐変に抑制効果をもつらしいことが、過去の文献に散見せられる^{7),8),9),10)}。従って、本実験結果の現象面での観察に当たっての中心関心事は、本実験実施の目的からもそうである様に、スズイオンの或る限界内における存在量の多少が、果汁の早期褐変現象の抑制効果に影響するのか、するとすればどの様なパターンを示すかであった。これの観察及び考察に当たっては、果実または果汁缶詰の褐変の有力な加速因子である温度を一定に保って行われた実験結果によらなければならないので、30°C恒温貯蔵区の試験缶詰について、経時的Y値の変化を追うことにした。その結果を示す Fig. 6は、きわめて興味のあるものである。Y値の対数を縦軸に、経過日数を横軸にとり、Y値—経過日数(温度=30°C)の関係曲線(以下Y曲線と略称)を注目されたい。第1スズ塩の添加量の相異に従って、缶詰調製後約15時間経過したY値を原点として、あたかも開いた扇の骨を思わせる様に各Y曲線が放射線状にのび、第1スズ塩無添加の試験缶詰のY曲線は最大の急勾配を描き、かつ途中折れることなく降下して褐変の急展開を示しているのに反し、スズとして50ppm以上の量の第1スズ塩を添加した試験缶詰は、加えたスズ量に対応して勾配が緩やかになり(白缶に至っては、その勾配はかすかに逆勾配になっている)、従って日数の経過により各試験缶詰間のY値の開きが大きくなる。しかるにある一定期間経過後に、何れの試験缶詰においてもスズによる褐変抑制効果が突如喪失してY曲線が折れ、第1スズ塩無添加試験缶詰の描くY曲線にほぼ平行した曲線(但し白缶では、やや勾配が緩やかに観察される)を描いて褐変が進行する。

およそ、食品の非酵素性褐変反応に及ぼす温度の影響は、 10°C の温度差によって3~5倍程度の差を生ずるものと一般に考えられている。 30°C 恒温貯蔵区の試験缶詰では、以上の様な理由で、果汁の褐変は室温貯蔵区の試験缶詰に比較してかなり加速されるため、この実験でのスズの最高添加量のものにあっても、比較的短期間に Fig. 6 において見た様に褐変抑制力を喪失し（白缶においても同様であるが）、その後は、それまでに生じた色の濃度差が消えることはなく、スズ無添加缶詰にみられるとほぼ等しい反応速度で褐変が進行するため、商業的に必要にして充分な期間の商品寿命を保持することができない。しかし、Fig. 7に見られる様に、室温貯蔵区の試験缶詰は平均してその貯蔵温度が低温のため、これらの中、スズとして250ppmに相当する第1スズ塩を添加した缶詰では、一年間貯蔵後においても充分商品として評価のできる色調を保ち、ほぼ白缶に匹敵するものであ

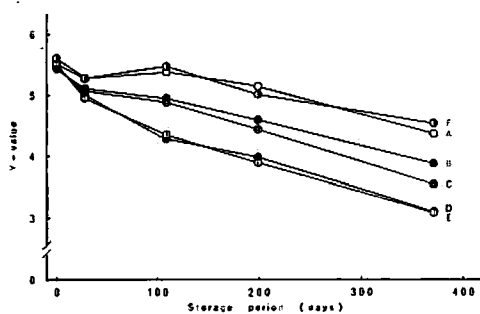


Fig. 7 Changes in Y-value based on C. I. E. system during storage of canned *Citrus natsudaidai* juice at room temperature. A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

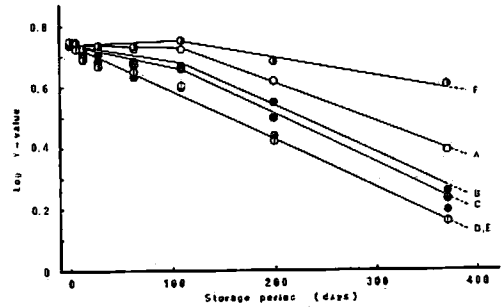


Fig. 6 Changes in Y-value based on C. I. E. system during storage of canned *Citrus natsudaidai* juice at 30°C .

A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

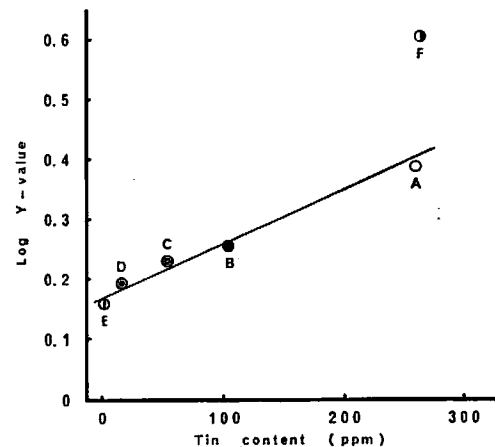


Fig. 8 Correlation of log Y-value and tin content after storage of canned *Citrus natsudaidai* juice for 371 days at 30°C .

A: Double coated cans. Stannous chloride (250ppm as tin) was added. B: Double coated cans. Stannous chloride (100ppm as tin) was added. C: Double coated cans. Stannous chloride (50ppm as tin) was added. D: Double coated cans. Stannous chloride (15ppm as tin) was added. E: Double coated cans. F: Plain cans. Average values of three samples were plotted.

った。

なお、本実験結果に見られる現象面における今一つの問題点は、スズの存在量が等水準の果汁において添加したものと、白缶より溶出したものとの間に見られるY値の差である。もちろん白缶においてY値が高い。このことは、缶詰内における果実及び果汁の褐変の抑制に作用する有力な因子が、スズイオンにあることはまちがいないとしても、褐変抑制因子はスズイオンのみにとどまるものでないことを示唆しているものと受けとられる。(Fig. 6, 7及び8参照)

即ち、上部空隙内の分子状酸素の褐変反応に対する関与、ブリキ板面よりスズイオンが果汁中に溶出する際におけるエレクトロンの放出による還元作用の褐変反応に対する関与等も考慮に入れなければ、以上の差異を考えることは困難である。

褐変に対する酸素の関与に関しては志賀・久保(1941)¹¹⁾等の研究があって、彼等は、真空度0、5、10、15、20及び25インチにてビン詰みかんを試作し、37°Cの恒温に約3ヶ月保存後、内容物の褐変の進行程度を比較し、兩人各々真空度の記載をふせて褐変度の順にビン詰を並べ、その順位が真空度の順位に何れも完全に一致したことを述べ、上部空隙内の酸素の褐変に対する関与を主張している。また、Vilece, Fagerson 及び Esselen (1955)¹²⁾等は、果実及び野菜のビューレをガラス管に密封したものの非酵索性褐変と酸素吸収量との間に、有意の相関々係の成立をみて、ビューレ食品の褐変抑制に酸素レベルを低位に保つことの必要を述べている。さらに、志賀・木村(1956)はみかん缶詰の褐変に関して行った試験報告¹³⁾において、「白缶より分離した液汁について試験したところ、aerobic condition においたものは水素ガスを飽充して、anaerobic condition においたものに比較してきわだって着色度を増す」と述べている。

なお、果汁中のスズの存在量が等水準にあっても、缶詰調製時に塩化第1スズとして一定量添加した場合と、白缶内面の金属スズが経時的に徐々に溶解して存在する場合とでは、貯蔵のある時点におけるスズ化合物の形態変化に基づき、褐変反応に対する阻害活性に相違を生ずることも要因の一つではないかと推考する。

要 約

ナツミカン果汁(pH:3.0, 滴定酸度:クエン酸として1.8%, 糖度:20%)を内面二重塗装缶に詰め、塩化第1スズを種々の量(スズとして250ppm, 100ppm, 50ppm, 15ppm及び0ppm)を添加して缶詰となし、主として内面二重塗装缶に詰められた果汁の褐変に対する添加第1スズ塩の量的差異による影響について、白缶に詰めた果汁の褐変傾向と共に観察し、併せて上部空隙内の酸素ガスの消失傾向、真空度の変化、並びに缶内面の腐食傾向などについても観察した。

1) 第1スズ塩の添加量と果汁の褐変との間にはほぼ相関性がみとめられ、スズの存在量の大きいものほど褐変の抑制効果が大きであった。

2) 但し、スズの果汁の褐変に対する抑制効果は、任意の温度においてある一定期間内にかぎられ、それをすぎると抑制力を喪失して第1スズ塩無添加の試験缶詰とほぼ等しい勾配の直線を描い

て、Y値の低下する傾向がみとめられた。

3) 果汁の褐変に対する貯蔵温度の影響は顕著で、30°C 恒温貯蔵では比較的短期間経過後にスズの褐変抑制効果の喪失がみとめられたが、室温貯蔵の場合、スズとして250ppmに相当する塩化第1スズを添加した試験缶詰は、少くとも一年間は白缶に匹敵する良好な色調の保持が可能であった。

4) 果汁中のスズの存在量は同一水準にあっても、果汁の褐変に対する抑制効果は白缶において優越する。白缶の優れた抑制効果は、スズイオンだけによるものでないことを示唆しているものとして、若干の考察を試みた。

5) 塩化第1スズの添加は酸素ガスの消費を鈍らせた。

6) 真空度並びに缶内面の腐食傾向などに、とくに指摘すべき現象の発生はみとめられなかった。

文 献

- 1) 木村圭一・児島宏枝・衣斐寿子・志賀岩雄：本誌，No. 9，47 (1970)。
- 2) 厚生省編：衛生検査指針Ⅲ，各論Ⅱ，25 (1959)，協同医書出版社。
- 3) 小田久三：分析化学，10，882 (1961)。
- 4) E. B. Sandell：Colorimetric Determination of Traces of Metals，3rd. Ed. 537，Interscience Publishers, Inc. N. Y., U. S. A. (1959)。
- 5) 木村圭一・児島宏枝・衣斐寿子・志賀岩雄：本誌，No. 9，36 (1970)。
- 6) 志賀岩雄・木村圭一：本誌，No. 4，8 (1956)。
- 7) 志賀岩雄：缶詰時報，22 (2)，70 (1943)；農産食品加工研究会誌，No. 25，11 (1943)。
- 8) 志賀岩雄・木村圭一：本誌，No. 4，42 (1956)。
- 9) 今井寛・酒井宏美・藤谷健・大西隆三：農化，31，165 (1957)。
- 10) C. W. Eddy：Ind. Eng. Chem., 28，480 (1936)。
- 11) 志賀岩雄・久保久義：缶詰時報，20 (8)，46 (1941)。
- 12) R. J. Vilece, I. S. Fagerson, & W. B. Esselen：Agricultural & Food Chemistry, 3 (5)，433 (1955)。
- 13) 志賀岩雄・木村圭一：本誌，No. 4，48 (1956)。