

缶及び塗料の種類の違ったマグロ缶詰の缶内面黒変生成とpH、揮発性成分及び遊離の含硫アミノ酸含有量との関係

竹内伊公子・朽木由香子・長田 博光

Effects of pH, Volatile Compounds, Free Sulfur-Containing Amino Acids on Blackening Formation of Internal Metal Surface of Various Kinds of Cans With C-Enamel and Epoxy Phenolic Coating Packed with Tuna

Ikuko TAKEUCHI and Yukako KITSUKI, Hiromitsu OSADA

Effects of pH, volatile basic nitrogen (VBN), volatile sulfur-containing compounds (VSC) and free sulfur-containing amino acids (FSAA) on blackening formation of internal metal surface of can packed with tuna were investigated.

Effects of kinds of can and coating on the blackening formation were also investigated.

The kinds of can, coating and additive used were as follows :

Cans and coatings : Tin plate soldered can, epoxy phenolic coating (A can), tin plate soldered can, C-enamel (B can), tin plate welded can, epoxy phenolic coating (C can), tin free steel DR can, epoxy phenolic coating (D can) and tin free steel cemented can, epoxy phenolic coating (E can).

Additives : Soy bean oil, 2% brine and commercial seasonings.

Canned tuna was stored at room temperature and 37°C for 12 months.

Amounts of VBN, VSC and FSAA were determined using vacuum-distilling method, gas chromatography and instrumental analysis of amino acid, respectively.

pH value and hydrogen sulfide content of canned tuna in oil or in brine packed in A and B cans were considerably high, and the blackening of the internal surface of those cans was remarkably formed during storage. In the case of canned tuna in oil or in brine packed in D can, the blackening was slightly formed after storage at 37°C for 12 months. No blackening was formed in C and E cans.

Degree of the blackening of internal metal surface of canned tuna was considerably affected by pH value and hydrogen sulfide content and kinds of can. However, effects of VBN, methylmercaptan, dimethyl sulfide and FSAA and kinds of coating on the blackening formation were not obvious.

マグロ類缶詰では缶内面の巻締部やサイドシーム部に黒変の生成することがある¹⁾。その原因を明らかにするために、前報ではエポキシフェノール系塗料を塗装したツナ2号のブリキ・はんだ缶にビンナガマグロのフレーク肉を詰め、食塩水、油及び調味液を添加した缶詰を製造し、それらのpH、揮発性化合物に及ぼす影響を調べた^{2,3)}。

本報では、上記の成分以外に缶の種類や内面塗料の種類と缶内面黒変生成との関係について調べた。

実験方法

1. 原料

魚体約20kgのビンナガマグロを100℃、3.5時間蒸煮したのち血合肉その他不可食部を除き、フレーク状にした肉を原料とした。

2. 使用した缶及び内面塗料

- 1) ブリキ・はんだ缶：エポキシフェノール系塗料（A缶とする）
- 2) ブリキ・はんだ缶：C-エナメル塗料（B缶とする）
- 3) ブリキ・溶接缶：エポキシフェノール系塗料（C缶とする）
- 4) ティンフリースチール・DR缶：エポキシフェノール系塗料（D缶とする）
- 5) ティンフリースチール・接着缶：エポキシフェノール系塗料（E缶とする）

3. 缶詰の製造法

原料150gを各缶に詰め、2%食塩水45g、大豆油45g、食塩2g及びBx.42%に調整した市販の調味液45gをそれぞれ添加し、密封後115℃、90分間加熱殺菌して塩水漬、油漬及び味付缶詰を製造した。

4. 保存温度及び期間

室温及び37℃恒温に1、3、6及び12カ月保存した。

5. 分析方法

pHは日立堀場製のpHメーター、揮発性塩基窒素(VBN)は富山⁴⁾の減圧蒸留法、ヘッドスペース中の揮発性含硫化合物(VSC)はガスタイトシリンジでヘッドスペースガスを採取し、島津製作所製GC-3BFP形ガスクロマトグラフ³⁾、また遊離の含硫アミノ酸(FSAA)は日立835形アミノ酸分析計でそれぞれ測定した⁵⁾。

6. 黒変度合の判定方法

視覚により、－、±、+、++、+++の5段階で判定した。

実験結果及び考察

1. pHと缶内面黒変生成との関係

種々のマグロ缶詰のpHと缶内面黒変生成との関係をTable 1に示した。

室温保存の場合、製造直後のpHは5.91～6.44であり、味付缶詰が最も低かった。保存中における変動は少なく、12カ月間保存でも5.87～6.32であった。缶内面黒変生成はA-1、A-2に認められ、保存期間が長くなるとその度合は進行した。

37℃恒温保存の場合も、保存中におけるpHの変動は少なく、味付缶詰が最も低かった。缶内面黒変生成はA-1、A-2、B-1、B-2にかなり認められ、保存期間が長くなるに従ってその度合は著しくなった。またC-1、C-2では、12カ月間保存後に僅かに黒変の生成が認められた。

なお、缶種や塗料の相違によるpHの差は認められなかった。同種の缶ではpHが高いほど黒変は生成しやすいと考えられる。

2. VBN含有量と缶内面黒変生成との関係

種々のマグロ缶詰のVBN含有量と缶内面黒変生成との関係をTable 2に示した。

室温保存の場合、保存期間の増加に伴ってVBN含有量は少し増加し、12カ月間保存では42.2～59.1mg/100gであり、味付缶詰のVBN含有量は他の缶詰より少し多かった。缶内面黒変の生成はpHの場合と同様であった。

37℃恒温保存の場合、保存期間の増加に伴ってVBN含有量は増加し、その増加量は室温保存の場合よりも著しく、12カ月間の保存で59.1～71.8mg/100gで、味付缶詰に少し多く含まれていた。缶内面黒変生成はpHの場合と同様であった。

Table 1. Relation between pH and blackening formation of internal surface of can packed with tuna
(Storage at room temperature, months)

	pH					Degree of blackening				
	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1	6.31	6.28	6.26	6.13	6.28	-	±	+	+	++
2	6.28	6.33	6.16	6.04	6.20	-	±	±	+	++
3	5.95	5.96	5.86	5.85	5.88	-	-	-	-	-
B-1	6.27	6.18	6.20	6.17	6.20	-	-	-	-	-
2	6.15	6.25	6.18	6.13	6.20	-	-	-	±	-
3	5.91	5.79	6.18	5.86	5.87	-	-	-	-	-
C-1	6.28	6.27	6.30	6.22	6.30	-	-	-	-	-
2	6.12	6.10	6.16	6.10	6.35	-	-	-	-	-
3	5.94	5.95	6.00	5.97	5.94	-	-	-	-	-
D-1	6.11	6.21	6.16	6.30	6.30	-	-	-	-	-
2	6.24	6.36	6.25	6.19	6.18	-	-	-	-	-
3	6.00	6.00	5.85	5.90	5.84	-	-	-	-	-
E-1	6.44	6.54	6.36	6.32	6.32	-	-	-	-	-
2	6.35	6.39	6.27	6.23	6.29	-	-	-	-	-
3	6.05	6.01	5.95	5.97	6.04	-	-	-	-	-

A-1 : Canned tuna with oil, tin plate soldered, lacquered

2 : Boiled canned tuna, tin plate soldered, lacquered

3 : Seasoned canned tuna, tin plate soldered, lacquered

B-1 : Canned tuna with oil, tin plate soldered, C-enamelled

2 : Boiled canned tuna, tin plate soldered, C-enamelled

3 : Seasoned canned tuna, tin plate soldered, C-enamelled

C-1 : Canned tuna with oil, tin plate welded, lacquered

2 : Boiled canned tuna, tin plate welded, lacquered

3 : Seasoned canned tuna, tin plate welded, lacquered

D-1 : Canned tuna with oil, tin free steel DR, lacquered

2 : Boiled canned tuna, tin free steel DR, lacquered

3 : Seasoned canned tuna, tin free steel DR, lacquered

E-1 : Canned tuna with oil, tin free steel cemented, lacquered

2 : Boiled canned tuna, tin free steel cemented, lacquered

3 : Seasoned canned tuna, tin free steel cemented, lacquered

マグロ缶詰の場合、同種の缶及び塗料では VBN 含有量が多いほど缶内面の黒変は生成しやすいと考えられる。

3. 硫化水素 (H₂S) 含有量と缶内面黒変生成との関係

種々のマグロ缶詰のヘッドスペース中の H₂S 含有量と缶内面黒変生成との関係を Table 3 に示した。

室温保存の場合、製造直後の H₂S 含有量はいずれも油漬缶詰に最も多く、味付缶詰に最も少なく、それぞれ 101.3~365.3、0.9~3.5 μg/ml であった。D 及び E 缶の H₂S 含有量は他の缶のそれよりも多かったが、その原因は使用した原料の鮮度の差によるものと考えられる。H₂S 含有量

(continued)

(Storage at 37 °C, months)

	pH					Degree of blackening				
	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A - 1	6.31	6.24	6.20	6.16	6.31	-	+	++	++	+++
2	6.28	6.16	6.16	6.12	6.22	-	+	++	++	+++
3	5.95	5.94	5.84	5.69	5.71	-	-	-	-	-
B - 1	6.27	6.14	6.15	6.21	6.20	-	±	-	±	++ (B.S)
2	6.15	6.23	6.16	6.12	6.17	-	±	-	±	+
3	5.91	6.02	5.99	5.74	5.72	-	-	-	±	-
C - 1	6.28	6.18	6.24	6.18	6.23	-	-	-	-	+(B.S)
2	6.12	6.28	6.33	6.27	6.20	-	-	-	-	+(B.S)
3	5.94	5.86	5.90	5.83	5.79	-	-	-	-	-
D - 1	6.11	6.14	6.13	6.10	6.17	-	-	-	-	-
2	6.24	6.28	6.43	6.17	6.27	-	-	-	-	-
3	6.00	5.82	5.78	5.76	5.68	-	-	-	-	-
E - 1	6.44	6.36	6.36	6.31	6.37	-	-	-	-	-
2	6.35	6.28	6.33	6.20	6.28	-	-	-	-	-
3	6.05	5.92	5.90	5.85	5.80	-	-	-	-	-

B.S : Black spots

Table 2. Relation between VBN content and blackening formation
of internal surface of can packed with tuna
(Storage at room temperature, months)

	VBN (mg/100g)					Degree of blackening				
	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A - 1	41.4	40.7	43.6	46.3	48.4	-	±	+	+	++
2	38.6	41.5	43.6	47.7	48.4	-	±	±	+	++
3	49.8	49.9	51.9	53.3	59.1	-	-	-	-	-
B - 1	41.4	40.1	43.6	46.3	47.8	-	-	-	-	-
2	42.8	40.1	42.1	49.1	52.1	-	-	-	±	-
3	52.1	52.7	56.1	57.5	59.1	-	-	-	-	-
C - 1	43.7	42.9	44.9	46.3	50.7	-	-	-	-	-
2	41.4	42.9	42.1	42.1	46.4	-	-	-	-	-
3	49.8	52.2	51.9	54.7	56.3	-	-	-	-	-
D - 1	40.9	41.5	44.9	49.1	54.9	-	-	-	-	-
2	41.4	41.5	44.9	46.3	49.3	-	-	-	-	-
3	49.8	51.3	53.3	56.1	54.9	-	-	-	-	-
E - 1	44.2	44.1	46.3	47.7	46.4	-	-	-	-	-
2	41.4	40.1	43.6	46.3	42.2	-	-	-	-	-
3	51.2	52.5	51.9	53.3	57.7	-	-	-	-	-

VBN : Volatile Basic Nitrogen

は保存期間の増加に伴って著しく減少し、12カ月間保存後では、油漬缶詰は1.6~14.7、塩水漬缶詰は0.3~3.0、味付缶詰は0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

37°C恒温保存の場合、油漬缶詰では1カ月保存後の減少は著しかったが、その後の減少は少なかった。他の缶詰の H_2S 含有量は室温保存の場合とほぼ同様であった。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

H_2S 含有量と缶内面黒変生成との間に A、B 缶では相関関係が認められたが、他の缶では不明であった。

(continued)		(Storage at 37 °C, months)									
		VBN (mg/100g)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A -1		41.4	42.9	49.1	56.1	60.5	-	+	++	++	+++
2		38.6	45.2	47.7	51.9	63.3	-	+	++	++	+++
3		49.8	53.3	54.7	57.5	66.1	-	-	-	-	-
B -1		41.4	44.3	46.3	56.1	59.1	-	±	-	±	++(B.S)
2		42.8	41.5	49.1	50.5	61.9	-	±	-	±	+
3		52.1	54.2	57.7	60.3	71.8	-	-	-	±	-
C -1		43.7	43.8	49.1	51.9	63.3	-	-	-	-	+(B.S)
2		41.4	42.9	44.9	53.3	60.5	-	-	-	-	+(B.S)
3		49.8	52.7	53.3	63.1	61.9	-	-	-	-	-
D -1		40.9	44.3	47.7	51.9	63.3	-	-	-	-	-
2		41.4	45.7	50.5	53.3	63.9	-	-	-	-	-
3		49.8	53.3	54.7	60.3	66.1	-	-	-	-	-
E -1		44.2	44.3	49.1	56.1	63.3	-	-	-	-	-
2		41.4	42.9	44.9	51.9	60.5	-	-	-	-	-
3		51.2	52.2	53.3	57.5	63.3	-	-	-	-	-

4. メチルメルカプタン (MeSH) 含有量と缶内面黒変生成との関係

種々のマグロ缶詰の MeSH 含有量と缶内面黒変生成との関係を Table 4 に示した。

製造直後の MeSH 含有量は4.9~11.4 ng/ml であり、概して味付缶詰に多く、油漬缶詰に少なかった。保存期間の増加に伴って、その含有量は減少し、12カ月間の保存では油漬缶詰が1.0~2.1、塩水漬缶詰が1.4~2.3、味付缶詰が0.9~1.6 ng/ml であり、味付缶詰が最も少なかった。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

37°C恒温保存の場合、 MeSH 含有量は6カ月間保存ではいずれも著しく減少していた。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

しかし、 MeSH 含有量と缶内面黒変生成との間には明らかな相関関係は認められなかった。

5. ジメチルスルフィド (Me_2S) 含有量と缶内面黒変生成との関係

種々のマグロ缶詰の Me_2S 含有量と缶内面黒変生成との関係を Table 5 に示した。

Table 3. Relation between hydrogen sulfide content and blackening formation of internal surface of can packed with tuna
(Storage at room temperature, months)

	H ₂ S (μg/ml)					Degree of blackening				
	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1	155.5	56.8	57.9	49.6	6.7	—	±	+	+	++
2	98.6	11.3	5.9	6.9	1.6	—	±	±	+	++
3	0.9	0.9	1.1	0.6	0.3	—	—	—	—	—
B-1	101.3	26.3	21.2	12.1	1.6	—	—	—	—	—
2	44.2	1.9	1.8	2.0	0.3	—	—	—	±	—
3	1.0	0.7	1.2	0.9	0.2	—	—	—	—	—
C-1	293.5	122.2	71.3	49.0	14.7	—	—	—	—	—
2	134.6	33.2	12.4	11.6	2.1	—	—	—	—	—
3	2.6	1.3	0.8	4.4	0.1	—	—	—	—	—
D-1	133.5	55.5	45.5	31.3	6.0	—	—	—	—	—
2	114.4	11.4	8.1	6.6	1.1	—	—	—	—	—
3	2.5	0.9	0.7	0.8	2.3	—	—	—	—	—
E-1	365.3	181.9	113.7	57.2	13.3	—	—	—	—	—
2	202.9	28.9	23.2	13.9	3.0	—	—	—	—	—
3	3.5	0.4	0.7	0.6	0.2	—	—	—	—	—

室温保存の場合 Me₂S 含有量は味付缶詰に多く、油漬缶詰に少なかった。保存期間中かなり増減が認められたが、12カ月間保存するといずれも減少し、油漬缶詰は0.2~0.6、塩水漬缶詰が0.3~0.7、味付缶詰が0.3~0.7ng/mlであった。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

37°C恒温保存の場合、Me₂S 含有量は室温保存の場合とほぼ同様であり、12カ月間保存するとかなり減少した。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

しかし、Me₂S 含有量と缶内面黒変生成との間には明らかな相関関係は認められなかった。

6. 遊離の含硫アミノ酸 (FSAA) 含有量と缶内面黒変生成との関係

種々のマグロ缶詰の FSAA 含有量と缶内面黒変生成との関係を Table 6 に示した。

室温保存の場合、製造直後 FSAA 含有量は油漬缶詰23.6~46.7、塩水漬缶詰が24.4~36.1、味付缶詰が30.9~41.1mg/100g であり、注液による FSAA 含有量の差は少なかった。保存中における変化も殆ど認められなかった。

缶内面黒変生成は pH 場合と同様であった。37°C保存の場合、FSAA 含有量は室温保存の場合とほぼ同様であった。缶内面黒変生成は pH の場合と同様であった。

しかし、FSAA 含有量と缶内面黒変生成との間には明らかな相関関係は認められなかった。

(continued)		(Storage at 37 °C, months)									
		H ₂ S (μg/ml)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1	1	155.5	53.7	17.5	66.6	33.8	-	+	++	++	+++
	2	98.6	4.1	9.5	6.6	2.4	-	+	++	++	+++
	3	0.9	1.1	0.2	0.7	0.1	-	-	-	-	-
B-1	1	101.3	30.3	9.4	21.3	24.9	-	±	-	±	++(B.S)
	2	44.2	2.2	4.8	3.7	2.3	-	±	-	±	+
	3	1.0	0.4	0.4	0.4	0.1	-	-	-	±	-
C-1	1	293.5	73.2	42.0	44.0	51.3	-	-	-	-	+(B.S)
	2	134.6	8.6	19.5	13.7	10.5	-	-	-	-	+(B.S)
	3	2.6	0.4	0.3	0.5	0.1	-	-	-	-	-
D-1	1	133.5	46.6	27.2	46.6	27.8	-	-	-	-	-
	2	114.4	2.8	13.5	6.6	5.1	-	-	-	-	-
	3	2.5	0.4	0.6	0.5	0.1	-	-	-	-	-
E-1	1	365.3	153.0	69.0	51.9	31.5	-	-	-	-	-
	2	202.9	10.3	16.7	10.2	10.6	-	-	-	-	-
	3	3.5	0.4	69.0	0.5	0.1	-	-	-	-	-

Table 4. Relation between methylmercaptan content and blackening formation of internal surface of can packed with tuna
(Storage at room temperature, months)

		MeSH (ng/mℓ)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1	1	4.9	4.7	4.0	5.4	1.9	-	±	+	+	++
	2	11.0	4.1	5.6	3.1	1.6	-	±	±	+	++
	3	6.7	4.8	6.4	5.2	1.6	-	-	-	-	-
B-1	1	6.7	2.9	3.4	3.6	1.0	-	-	-	-	-
	2	5.6	3.2	3.6	4.0	1.2	-	-	-	±	-
	3	10.8	6.9	7.3	7.4	1.4	-	-	-	-	-
C-1	1	7.4	5.7	4.4	7.7	2.1	-	-	-	-	-
	2	9.6	6.5	4.0	5.7	2.3	-	-	-	-	-
	3	10.8	5.2	9.7	4.0	1.0	-	-	-	-	-
D-1	1	5.0	3.7	5.3	6.9	2.1	-	-	-	-	-
	2	6.0	3.6	4.2	3.1	1.4	-	-	-	-	-
	3	8.5	8.5	9.1	6.1	0.9	-	-	-	-	-
E-1	1	8.0	3.1	5.8	6.9	2.0	-	-	-	-	-
	2	9.0	4.7	5.0	5.6	1.7	-	-	-	-	-
	3	11.4	8.1	6.8	5.4	1.3	-	-	-	-	-

MeSH : Methylmercaptan

(continued)		(Storage at 37 °C, months)									
		MeSH (ng/mL)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1		4.9	8.1	3.8	5.9	2.0	—	+	++	++	+++
	2	11.0	4.3	2.8	4.4	0.9	—	+	++	++	+++
	3	6.7	3.5	2.3	3.3	0.3	—	—	—	—	—
B-1		6.7	3.5	3.5	4.1	2.0	—	±	—	±	++(B.S)
	2	5.6	4.4	3.7	4.2	1.3	—	±	—	±	+
	3	10.8	4.0	3.6	2.3	0.5	—	—	—	±	—
C-1		7.4	5.7	2.4	6.0	2.8	—	—	—	—	+(B.S)
	2	9.6	5.5	5.0	5.5	1.6	—	—	—	—	+(B.S)
	3	10.8	3.5	3.3	1.7	0.3	—	—	—	—	—
D-1		5.0	8.0	4.3	5.0	1.9	—	—	—	—	—
	2	6.0	4.4	4.3	3.1	1.4	—	—	—	—	—
	3	8.5	4.0	3.4	2.0	0.4	—	—	—	—	—
E-1		8.0	5.2	4.4	5.7	3.8	—	—	—	—	—
	2	9.0	3.9	3.9	2.4	1.6	—	—	—	—	—
	3	11.4	3.0	4.4	2.3	0.4	—	—	—	—	—

Table 5. Relation between dimethyl sulfide content and blackening formation of internal surface of can packed with tuna
(Storage at room temperature, months)

		Me ₂ S (ng/mL)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1		0.7	0.4	0.9	0.9	0.3	—	±	+	+	++
	2	2.6	1.0	1.5	1.1	0.6	—	±	±	+	++
	3	44.5	35.4	54.9	48.1	30.1	—	—	—	—	—
B-1		1.6	0.3	0.5	0.5	0.3	—	—	—	—	—
	2	1.1	1.0	1.1	2.3	0.5	—	—	—	±	—
	3	62.0	46.3	62.7	60.1	24.8	—	—	—	—	—
C-1		1.6	0.6	0.5	0.8	0.2	—	—	—	—	—
	2	1.7	1.4	0.9	1.2	0.7	—	—	—	—	—
	3	61.7	46.3	73.2	42.1	21.7	—	—	—	—	—
D-1		0.5	0.4	0.7	1.0	0.3	—	—	—	—	—
	2	1.2	1.1	1.0	0.9	0.3	—	—	—	—	—
	3	55.2	55.9	88.3	56.9	15.8	—	—	—	—	—
E-1		1.4	0.7	1.5	1.6	0.6	—	—	—	—	—
	2	1.8	1.1	1.2	1.3	0.5	—	—	—	—	—
	3	51.6	32.8	67.4	45.5	21.6	—	—	—	—	—

Me₂S : Dimethyl sulfide

(continued)		(Storage at 37 °C, months)									
		Me ₂ S (ng/ml)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1		0.7	1.3	0.5	0.8	0.4	-	+	++	++	+++
	2	2.6	1.6	0.8	1.8	2.1	-	+	++	++	+++
	3	44.5	36.5	50.7	67.0	24.5	-	-	-	-	-
B-1		1.6	0.4	0.7	0.7	0.5	-	±	-	±	++(B.S)
	2	1.1	1.7	2.0	1.9	1.6	-	±	-	±	+
	3	62.0	45.1	68.7	56.7	21.2	-	-	-	±	-
C-1		1.6	0.6	0.8	0.9	0.6	-	-	-	-	+(B.S)
	2	1.7	1.3	1.7	1.8	0.6	-	-	-	-	+(B.S)
	3	61.7	38.4	52.4	42.6	36.9	-	-	-	-	-
D-1		0.5	1.1	0.6	0.9	0.8	-	-	-	-	-
	2	1.2	1.1	0.9	1.0	1.0	-	-	-	-	-
	3	55.2	45.1	65.1	50.9	35.7	-	-	-	-	-
E-1		1.4	1.2	1.3	1.7	0.8	-	-	-	-	-
	2	1.8	0.9	0.9	1.2	0.8	-	-	-	-	-
	3	51.6	29.0	54.1	53.5	20.2	-	-	-	-	-

Table 6. Relation between free sulfur-containing amino acids content and blackening formation of internal surface of can packed with tuna (Storage at room temperature, months)

		FSAA (mg/100 g)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1		23.6	34.5	34.9	33.6	35.8	-	±	+	+	++
	2	36.1	35.2	50.2	36.1	42.8	-	±	±	+	++
	3	33.8	41.1	43.4	28.6	49.4	-	-	-	-	-
B-1		46.7	39.8	46.8	39.5	47.1	-	-	-	-	-
	2	24.4	43.4	48.8	33.6	34.5	-	-	-	±	-
	3	41.1	41.2	44.7	29.3	38.9	-	-	-	-	-
C-1		28.5	28.2	32.6	31.0	38.4	-	-	-	-	-
	2	25.4	30.5	30.7	27.3	32.2	-	-	-	-	-
	3	31.4	33.1	36.1	28.2	26.7	-	-	-	-	-
D-1		45.6	35.4	46.4	40.8	41.0	-	-	-	-	-
	2	27.6	34.4	33.5	37.3	37.4	-	-	-	-	-
	3	34.5	38.7	45.8	30.4	39.8	-	-	-	-	-
E-1		33.0	36.5	37.0	33.8	32.0	-	-	-	-	-
	2	27.3	29.7	29.3	28.1	34.0	-	-	-	-	-
	3	30.9	34.6	33.8	30.1	37.6	-	-	-	-	-

FSAA: Free sulfur-containing amino acids (taurine, cystine, methionine)

(continued)		(Storage at 37 °C, months)									
		FSAA (mg/100g)					Degree of blackening				
		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
A-1		23.6	31.5	38.7	32.4	38.6	-	+	++	++	+++
2		36.1	36.4	41.8	36.3	43.6	-	+	++	++	+++
3		33.8	35.4	39.1	35.3	41.2	-	-	-	±	-
B-1		46.7	40.1	42.8	39.7	56.6	-	±	-	±	++(B.S)
2		24.4	48.1	60.9	45.0	51.1	-	±	-	±	+
3		41.1	43.1	47.0	32.3	38.2	-	-	-	±	-
C-1		28.5	38.1	33.7	31.9	31.7	-	-	-	-	+(B.S)
2		25.4	38.6	32.6	31.0	29.0	-	-	-	-	+(B.S)
3		31.4	35.5	34.7	27.6	23.5	-	-	-	-	-
D-1		45.6	42.3	41.6	41.8	44.6	-	-	-	-	-
2		27.6	31.9	41.7	33.5	33.6	-	-	-	-	-
3		34.5	39.5	38.9	37.5	31.7	-	-	-	-	-
E-1		33.0	34.6	36.2	34.9	35.6	-	-	-	-	-
2		27.3	27.1	30.5	27.2	30.6	-	-	-	-	-
3		30.9	35.7	34.8	29.0	27.6	-	-	-	-	-

7. 缶及び塗料の種類と缶内面黒変生成との関係

缶内面黒変生成は Table 1~6 に示したように、主として A、B 及び C 缶に認められ、中でも A 缶が、最も著しかった。この結果からマグロ缶詰の缶内面黒変生成はエポキシフェノール系塗料を塗装したブリキ・はんだ缶に、最も生成しやすく、次いで C - エナメル塗装ブリキ・はんだ缶に生成しやすく、エポキシフェノール系塗料塗装の DR 缶や TFS の接着缶には生成しない事が明らかとなった。

要 約

マグロ缶詰の缶内面黒変生成に及ぼす、pH、VBN、VSC (H_2S 、 MeSH 、 Me_2S)、FSAA 及び缶並びに塗料の影響について調べた。

エポキシフェノール系塗料及び C - エナメルを塗装したブリキ・はんだ缶 (A、B 缶)、エポキシフェノール系塗料を塗装したブリキ・溶接缶 (C 缶)、エポキシフェノール系塗料を塗装したティンフリースチールの DR 缶 (D 缶) 及び接着缶 (E 缶) を用いてマグロ油漬、塩水漬及び味付缶詰を製造し、室温及び 37°C 恒温に 12 カ月保存した。

VBN は減圧蒸留法、VSC はガスクロマトグラフィー、また FSAA はアミノ酸分析計で測定した。

pH が高く、 H_2S 含有量の多い A、B 缶の油漬及び塩水漬缶詰には顕著な黒変生成が認められた。

C 缶の油漬及び塩水漬缶詰では 37°C、12 カ月保存後に少し黒変の生成が認められたが、D 及び E 缶にはいずれも黒変の生成は認められなかった。

黒変の生成度合は pH 及び H_2S 含有量並びに缶種に影響された。しかし VBN、 MeSH 、 Me_2S

及び FSAA 含有量の黒変生成に及ぼす影響は明らかではなかった。

前報で、油漬及び塩水漬缶詰に H_2S 含有量が多く、保存中に缶内面黒変生成が認められ、一方、味付缶詰では pH が低く、 H_2S 含有量も少なかった。そのために缶内面黒変生成が認められなかったが、これらの結果と本報の結果とはよく一致していた。

文 献

- 1) 日本缶詰協会編：缶詰製造講義 第 1 巻，P 366 (1961)。
- 2) 竹内伊公子，朽木由香子，長田博光：本誌，16，30 (1985)。
- 3) 竹内伊公子，朽木由香子，長田博光：本誌，16，37 (1985)。
- 4) Tomiyama, T. and Harada, Y. : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish*, 18, 112 (1952)。
- 5) 波多野博行：アミノ酸自動分析法，化学同人 (1964)。