総 説

農産缶詰の生産技術の現況と問題点

平 野 孝 三 郎*・森 光 国**

The Present Status and Some Problems of Manufacturing of Canned Agricultural Foods

KōZABURO HIRANO and MITSUKUNI MORI

わが国の缶詰産業は、かつてはバリエティに富む原料資源と豊富な労働力に恵まれ、その生産は順調に伸展してきたが、今や事情は一変し調整期をむかえて、企業の体質改善や原料および労務対策、さらに流通機構の改革や国際競争力の強化など、多くの問題を抱えている。とくに、貿易の自由化につぐ資本の自由化の進行に伴って、農産缶詰を中心とする外国製品の輸入や米国の有力な缶詰企業の国内市場への進出によって、業界をめぐる環境はめまぐるしい変ぼうをみせている。こうしたなかであって、生産コストの引下げや製品品質の向上、さらに新製品の開発など生産技術の研究開発に期待するところが大きい。

ここでは、農産缶詰の生産技術について、加工原料の育成と貯蔵、作業の機械化と生産性の向上、新しい殺菌法の開発と実用化、製品品質をめぐる諸問題、国際規格制定の動きなどのテーマを中心に、最近の研究開発の動向について述べることにした。

農産缶詰の生産の現状

わが国の缶詰産業は北洋漁業のサケおよびカニ缶詰製造の企業化によってその基礎がつくられ、大きく発展してきたのであるが、最近では国際漁業規制の強化、近海魚を中心とする資源の枯渇や漁獲量の変動によって、水産缶詰の生産は伸びなやみの様相を示している。これに

第1表 最近10年間の種類別生産数量の変化
単位：1000箱（標準箱）

種 別	昭 和 32 年		昭 和 41 年	
	数 量	%	数 量	%
水 産	9,573	21.9	12,755	40.5
果 実	4,207	27.2	13,209	41.9
野 菜	580	3.8	1,997	6.3
ジュース	505	3.2	2,634	8.4
ジャム	246	1.6	251	0.8
食 肉	348	2.3	649	2.1
計	15,459	100.0	31,495	100.0

資料：日本缶詰協会調査

反して、果実、野菜、果汁などの農産缶詰は、政府の農業構造改善事業の推進や食生活水準の高度化に伴って、著しい伸長をみせている。いま、最近10年間の種類別の生産数量の変化をみると（第1表）、缶詰（大缶およびビン詰を除く）の全生産量は約2倍に伸びているが、水産の1.3倍に対し、果実3.1倍、野菜3.4倍、果汁5.2倍とジャムを除いては大幅にふえており、農産缶詰全体では3.3倍の伸びを示し、1966年に18,100千箱（39万トン）の生産をあげている。しかし、輸出についてみると、1966年に水産缶詰は全生産数量の約60%を輸出しているが、農産缶詰は約20%にすぎない。したがっ

* （社）日本缶詰協会：東京都千代田区丸の内2-2丸ビル
The Cannery Association of Japan, Marunouchi, Tokyo.

** （社）日本缶詰協会研究所：横浜市保土ヶ谷区狩場町 460
The Cannery Association of Japan, Research Laboratory. Hodogaya-ku, Yokohama.

て、農産缶詰の国内需要は、水産缶詰のそれに比しはるかに高い割合を示している。このような旺盛な国内需要に刺激されて、ここ2、3年の間に諸外国からの輸入も急激にふえており、1966年には3,595千箱(77.6千トン、102億円)に達している。

農産缶詰のうちで、果実缶詰が全生産数量の73%を占めて圧倒的に多く生産されているが、そのうちミカンとモモが主体であり、その他各種の果実缶詰も生産されているが、原料面での制約や市場性からみて、あまり大きな期待はできない。野菜缶詰では、トマト加工品を筆頭に、アスパラガス、マッシュルーム、スイートコーンなどの需要はさらにふえていくものと予想されるが、アスパラガスとマッシュルームについては、海外市場で台湾品との競合がはげしさを加えているので、生産の合理化やコストの低減が強くのぞまれる。果汁缶詰では、トマトジュースがめざましく伸びており、いっぽうモモを主力とする各種のネクター(nectar)の生産が急増している。ジャム類は、ブルガリアをはじめとする東欧諸国や中共からの輸入品により、価格の面で押されてその生産は次第に減少の傾向を示している。

農産缶詰の生産技術に関する最近の進歩

1. 加工原料の収穫および貯蔵

一定面積の土地からもっとも効率よく、加工適性を有する原料を育成することは、その経済から当然要求されるところである。各国で加工適性品種の育成が活発に続けられており、わが国でも農林省園芸試験場で育成された缶桃種モモのC系統¹⁾、わが国最初の無支柱用トマトとして園芸試験場盛岡支場が育成したみのり²⁾などの加工専用品種が育成されている。最近では、早生温州ミカン、西洋ナシ、トマト、クリ、イチゴなど各種農産原料について、農林省農林水産技術会議が中心になって、缶詰加工適性に関する研究³⁾が継続されている。

収穫については世界的にみて機械収穫(mechanical harvesting)が一般化しつつあり、いっぽうでは収穫後の追熟、貯蔵など加工前処理に関する技術・研究の進歩にも著しいものがある。

(1) 機械収穫の現況

機械収穫が実用化されている作物にはピーズ、ピーンズ、コーンがあり、かなり実用化されてきたものにトマトがあり、アスパラガスや果樹類は試験段階である⁴⁾⁵⁾。そのうちのいくつか例をあげ紹介することにする。

ピーンズは品種によって多少異なっているが、スナックピーンズではコンバイン(combine)で作物ごと刈取

ったあと回転シリンダー内でmetal fingersという金属棒で豆をはたき落とし、豆とそれ以外の不要なものとを分ける仕組みになっている。

トマトは地上部すれすれの所で作物ごと切りとり、傾斜した振動コンベアで拾いあげ小石や土塊をふるい落とし、ついで検査ベルトに流し、手でトマト果実を選別して茎と果実を分ける。1台当たり10人前後の選別作業人を要するといわれている。また、トマトは機械収穫に適する品種改良がすすめられており、果形がだ円形かあるいは西洋ナシのような形をしており、斉一に成熟することが目標とされている。

アスパラガスのうちグリーンアスパラガスはうねと直角方向に光電管検出器(photoelectric detector)を数個そなえたハーベスター(harvester)が考案されており、前もって設定した高さを有するどん茎だけを機械的にカットしていく。ホワイトアスパラガスでは地表下20~23cmの深さのところでどん茎を帯ノコで切断し、そのすぐ下へ網状のコンベアをそう入し土ごとふるいわけける方法で、グリーンアスパラガスに比べると70%ぐらいの歩どまりが欠点のようである。

いっぽう果樹類ではまだ試作実験の段階のものが多く、あまり実用化されていないようであるが、プラム、チェリー、ブルーベリーなどの収穫に振動法(shaking process)があり、締め金で樹を傷つけないようにして締めつけ、機械的あるいは水圧的に樹に振動を伝え落下する果実をキャッチングフレーム(catching frame)で受けとめる方法で、ブドウ、リンゴ、モモ、西洋ナシなどでも実験されている。今後はさらに工夫され色を判別(colour-sorting)したり熟度を選別(maturity-sorting)するなど高度化された収穫機械の開発が期待されている。

機械収穫に伴って問題となるのは斉一に成熟する品種の育成はいうに及ばず、収穫時の環境条件やそれに伴う品質変化である。この点についてYorkら⁶⁾は、機械収穫したトマトの微生物による汚染は、附着土壌のタイプと量が問題で、さらに収穫時の原料の物理的条件、収穫から加工にいたるまでの時間の経過などがからんでおり、その対策として原料洗浄水をクロリネーション(chlorination)することを提言している。Millerら⁷⁾はスモモの機械収穫で、地上に落としたものを手で拾いあげるよりもキャッチングフレームで受けとめたほうが損傷がなく、また附着菌数も少ないとしている。収穫日の気象条件については、足立および福島⁸⁾によるとトマトは雨に弱く、雨天収穫すると亀裂を生じやすくカビも

生えやすいことが判明している。収穫後の原料にカビや細菌の発生や繁殖を抑えるための手段が講じられるべきところであるが、その一法として収穫直前に農薬を散布する方法が考えられている⁹⁾。

(2) 原料の追熟と貯蔵

農産缶詰における製造過程として、原料の追熟と貯蔵は工場の作業上ばかりでなく加工後の品質にも非常に影響するため、両者に対する認識が深められつつあり、この方面の研究が活発になってきている。

追熟と貯蔵で基礎となるのはそれぞれの原料が有している生理と生化学的特性¹⁰⁾であり、それぞれの特性に適した環境条件や時間的因子を考慮した上で追熟と貯蔵をさせなければならない¹¹⁾。たとえば、郵田ら¹²⁾および古ら¹³⁾は、バナナ果実は呼吸の climacteric rise のみられる追熟現象を有する果実で、climacteric rise がピークに達するまでの時間は温度に依存しておりまた、熟度によって追熟前と追熟の進行時とでは解糖系の経路が異なっていることを見い出しており、杉山ら¹⁴⁾は西洋ナシの追熟でエチレン生成の適温が 20°C 附近で、このエチレンが成熟と呼吸を適当に刺激する因子となることを報告している。米国ではこのエチレングスの果実に対する生理作用を利用して、熟度を斉一にさせるエチレングス貯蔵が実用化されている。このほか、最近わが国でも実用化されつつあるものに炭酸ガスを用いるいわゆる CA 貯蔵 (controlled atmosphere storage) の一法があり、すでにリンゴで実用化されており、長野県園芸試験場ではモモの実用的 CA 貯蔵に成功したという。炭酸ガスを用いる場合の貯蔵で問題となるのは、炭酸ガス耐性のあるものとなないものの判別で、この点を理解しておかないと思われ生理障害をひき起こすことになる。CA 貯蔵した場合の酵素系の挙動についても研究がすすめられており、岡本¹⁵⁾は CA 貯蔵リンゴが普通貯蔵リンゴに比べ酸度が高く保持されている現象を、リンゴ酸酵素活性が減少し逆にリンゴ酸脱水素酵素が強いことから解明している。

缶詰原料の追熟や貯蔵でもっとも重要な原料のひとつに白肉種モモがある。モモの追熟生理については未解決な点が少なくない。現場では、熟度を整えるために常温で 3~4 日追熟させたり冷蔵による徐々な追熟法がとられている。モモの冷蔵については食糧研究所新庄支所が中心になって研究がすすめられた。その結果、モモの冷蔵によるいろいろな問題点が指摘され、小曾戸ら¹⁶⁾によると 0~1°C で 2 週間までは貯蔵可能であるが、それ以上の貯蔵は種々の冷蔵障害を生じることが判明した。ま

た、熟度により貯蔵中の化学成分の変化に差のあることが判明しており¹⁷⁾¹⁸⁾、採取熟度にも考慮されなければならないといえる。こうした追熟および貯蔵中の低温傷害については、瓜谷¹⁹⁾は各種酵素系のレベルでその解明にアプローチしている。

常温貯蔵する場合には、品質変化のはげしい野菜類でとくに注意すべきで、WECKEL ら²⁰⁾によると高温貯蔵したピースはカルボニル量が多く、缶詰製品のフレーバーが劣るということが報告されている。

(3) 原料の熟度管理

原料熟度は缶詰の品質ばかりでなく製造歩どまり、剝皮などの加工操作面にも関係してくる。したがって、これを科学的手段で客観的に評価する方法が考えられている。その手段には硬度、ペクチン、可溶性または不溶性固形分、糖酸比、揮発性成分、色などの測定がある。

硬度を測定するには、各原料の物性に応じいろいろなタイプがあり、Shear-press²¹⁾、Maturometer²²⁾、Pressure tester²³⁾²⁴⁾ などがある。しかし、たいていは破壊測定かまたはそれに近く、現場向きでなかった。そこで、精度よく非破壊で現場で手軽に使える硬度計を目標に本会研究所の三島ら²⁵⁾は、果実硬度計の開発を行ない、適用試験の結果実用化の可能性のあることが判明し、すでに昨今ではモモや西洋ナシの熟度管理に広く使用されている。本硬度計は、果実を破壊しないよう検針の先端が 0.79 mm という非常に細いもので、この細い針先につわるモモや西洋ナシのデリケートな硬度変化をキャッチすべくスプリング圧に弾性をもたせてある(第1図参照)。実際に本機で熟度測定を行なったところ第2図に1例を示すように、熟度と相関の非常に高い測定値がえられている。現場では本硬度計が剝皮の難易の判定にも使用されており、しかも、ほとんど非破壊で同一試料についても経時的硬度変化の測定も可能なことが特徴である。

化学的方法としては、最近 HEING ら²⁶⁾は西洋ナシの熟度判定にその芳香成分 2,4-decadienoic acid をメル

第1図 缶研式果実硬度計のスプリング特性と検針の形態 (三島ら, 1964)

第2図 缶研式果実硬度計によるモモ（大久保種）追熟中の硬度変化（三島ら，1964）
気温 22°～32°C

クマールとしたところ，呼吸の climacteric rise の時期とほぼ一致をみており，同様のことをモモについても行なわれており，揮発性成分の挙動をガスクロマトグラフから収穫熟度を決定している³⁷⁾。IMGALSBE ら³⁸⁾はチェリーやプラムの熟度指標としてアントシアニン量を測定したところ，可溶性固形分や糖酸比などと高い相関のあることを報告している。豆類の熟度測定としては，豆をカニ状にしてその粘度を測る slurry viscosity measurement 法³⁹⁾やピースではアルコール不溶性固形分を対象にしており，グリーンピースでは 23.5 %以下，シュガーピースでは 21%以下であることが，ピースの熟度として U. S. グレードに格付されている⁴⁰⁾。いずれにしても熟度管理は，収穫時期や追熟終了時期の決定を支配するので慎重を要し，その測定には各原料の成熟特性や物性の理解が前提となっている。

2. 作業の機械化と労働生産性の向上

缶詰工業は一部の例外を除いて，一般には天然物を原料としているために，季節性が強く操業度の変動が激しい。とくに農産缶詰工業の場合，原料規格が不統一であり，かつ多種少量生産の傾向が強いために，装置工業でありながら，とくに原料処理工程の機械化が遅れていた。しかし，最近のように労働力の不足が次第に深刻化し，労働力人口の激減により，労働力供給面に決定的な変化が生じつつあるので，ここ 4，5 年来原料処理機械

を中心にそれらの開発と実用化が急速に進められるようになった。

農産缶詰のうちで，トマト，ピース，スイートコーンおよび果汁製品については従来から機械化がすすんでいて量産が可能であったが，ミカン，モモ，西洋ナシなどの果実缶詰やアスパラガス，マッシュルームなど野菜缶詰は原料処理がほとんど手作業に依存していたために，労働生産性がきわめて低い状態にあった。ところが，モモや西洋ナシについては，FMJ 社によりアメリカで開発された Peach Pitter（モモの 2 ツ割・除核）および Pear Preparation Machine（西洋ナシの剥皮・2 ツ割・除芯）の高能率の自動処理機械が国産化され，賃貸機械として広く業界に導入されている。ミカンについては，多年の懸案であった剥皮および身割りの工程の機械化がすすめられ，本年のシーズンより一部で実用化されており，ミカン缶詰の生産性の向上はいうまでもなく，全作業の 20% に当たる労働力節減の効果は大きい。剥皮機はまず外皮に傷を与え，ついで金属またはプラスチックの相互に内側に回転する一對のローラーによって傷口から外皮をはがすようになっており，機構は単純であるが高能率の機械である。身割り機は剥皮した原料を水中に浸漬しながら，強い水圧の水を噴射することによって果房の分離を行なうものであるが，果肉の損傷率をさらに低くするよう改良がすすめられている。

野菜缶詰のうちで，アスパラガスについては鱗片の除去，太さの選別およびブランチングの各工程が機械化されて，労働集約的な作業からようやく脱皮し始め，生産能率の向上に大きく寄与している。鱗片除去機は，ノズルより強圧の水を原料アスパラガスに噴射して連続的に鱗片を除く装置であって，原料の洗浄と切断も合わせて行なうことができる。アスパラガスは太さによって 6 段階に選別されるが，ミカンで広く使われているロール式，2 条の回転ベルトの間隙を利用するベルト式，2 本の並行に走るチェーンにとりつけられたキャタピラ状の鉄板の間隙を利用した方式など各種の選別機が実用化されている。

その他の作業工程中，肉詰・秤量工程の機械化についても開発がすすめられているが，これらの省力化によって製品の品質レベルの低下が問題になっている。現在，国際食品規格の制定作業もすすめられているので，それらの内容も十分考慮に入れて現行の国内法による品質規格や検査規準の合理化についても慎重に検討をすすめていく必要があろう。

3. 新しい殺菌法の開発とその実用化

農産缶詰のように原料がもっている香味、色沢、肉質などの品質を十分保持させる必要がある製品については、その殺菌効率を高めるために、従来から行なわれてきた静置式殺菌法を回転攪拌式に改め、殺菌温度についても今までの110°~115°Cを121°~127°Cに引上げて、急速でかつ均一な熱伝達をはかることによって殺菌時間を短縮する殺菌法と、さらに127°~149°Cの温度で微生物を瞬間的に死滅させる高温短時間殺菌法(H T S T)について研究がすすめられ、欧米ではそのための新しい殺菌装置⁸¹⁾も開発されて実用化がすすんでいる。

回転攪拌式殺菌法には、Anderson-Barngrover型として知られているSterilmatic cookerがアメリカで従来から使われてきた。これは回転リールと静置スパイラルが内部にとりつけられた連続式加圧蒸気殺菌装置であり、缶はリールの周囲を公転しながら缶自体も自転しつつらせん状に進行する。殺菌機への缶の出入口はロータリー・バルブによって行なわれる。この装置は主としてエバポレーテッド・ミルクについて実用化され、さらにスイートコーン、グリーンピース、ピーンなどの野菜缶詰にも使われている。また、西ドイツで開発されたものに“Rotomat”と称するRotary sterilizerがあり、パッチ式のレトルト内部でレトルト・バスケットを回転(10~50 rpm)させて殺菌する方式であり、熱水ドラムが附設してあってレトルト内に熱水を満たし蒸気を通じて殺菌する装置であって、殺菌開始から冷却完了まですべて自動的に操作できるようになっている。池上⁸²⁾はこの装置によって缶型、缶内上部空隙および内容物の粘度と熱伝達との関係について実験し、回転数40rpmでは缶型や上部空隙の差による影響はほとんど認められず、したがって、大型缶である程度の粘度をもつ製品には有効であるといっている。また、野口⁸³⁾は普通の回転殺菌装置により大型缶の殺菌について検討し、天地方向と軸方向の回転方向の影響が50 rpmではその差は認められず、デンプン20%溶液を内容物とする缶詰(特1号缶)は120°C、50 rpmの殺菌では静置法に比べ殺菌時間を約87%短縮できることを認めている。

ヨーロッパで開発され、実用化された殺菌装置で、最近アメリカでその経済性が認められ、広く導入されるようになったものにHydrostatic sterilizer⁸⁴⁾がある。現在、オランダのGebr. Stork & Co.の“Stork Hydro-matic”，イギリスのMitchell Eng. Ltd.の“Hydron”，およびフランスのFrederic Foucheの“Carvallo”がつくられているが、いずれも加熱室の前後に予備加熱と冷却を目的とした12~18 mの水圧塔を設け、目的とす

る殺菌温度に必要な蒸気圧は2つの水圧塔の静水圧によってバランスを保つようになっている。缶はコンベア・チェーンで連続的に送りこまれ、通常121°~127°Cで殺菌が行なわれる。普通の静置式レトルトに比べて、蒸気消費量は1/4、水消費量は1/4とされ、缶型ごとの型替の必要もなく実用性の高い装置とされている。

つぎに、高温短時間殺菌法の代表的なものに無菌缶詰法^{85) 86)}(Aseptic canning method)があり、Dole, Smith-Ball, “Flash 18”などの装置が実用化されている。Dole式は内容物を予め138°~150°Cで瞬間殺菌を行なったただちに冷却したのち、殺菌した容器に無菌室内で充てんし密封する方法である。現在、アメリカでは乳製品、スープ、ベビーフード、トマトペースト、バナナ、そのほかの果実ピューレなどの流動性食品を中心に実用化されているが、固形食品についても蒸気吹込式の瞬間殺菌装置や特殊な充てん装置が開発されている。Smith-Ball式は、内容物をスタッパーを通じてSteam injectorによって瞬間殺菌し、ただちに高圧室内に送りこんで、予め殺菌した容器に充てん・密封し、冷却されて室外に出される。“Flash 18”はSmith-Ball方式を原理として始めて企業化されたものであって、全長30 mに及ぶ18ボンドに保たれた加圧作業室をもつ装置である。ビーフ・シチュー、コンビーフ・ハッシュなどの調理済み食品缶詰の製造に使用されており、殺菌は132°C、充てんは121°~124°Cで行なわれ、加圧室内で充てん作業を行なうので、内容食品は高温でも沸とうせず、全工程の所要時間は15分といわれ、きわめて能率的であるとされている。

これらの高温短時間殺菌法の特徴は、たとえば従来法に比べ細菌の致死効果は8倍、食品成分の破壊率は1/10程度といわれ、製品についてみると、香味、色沢および栄養価がすぐれ、シェルフライフも長く、缶型の大小にかかわらず品質が一定している。また製造面からみても、連続操作が可能で作業能率が大きく、殺菌の安全性が高く、精密にコントロールできるような特徴をもっている。

農産缶詰の製品品質をめぐる諸問題

1. 変色

農産缶詰における変色を大別すると酵素的変色、非酵素的変色、フラボノイド・カロチノイド・クロロフィ

ルなどの天然色素に由来する変色、硫化変色 (sulphur staining), 人工着色料の変色などがあるが, そのうち缶詰に特有なものは, 主としてスズと鉄などの金属イオンとフラボノイドとのキレート生成による変色, 金属イオンがこれに関与している硫化変色のほか, 貯蔵中に缶材から溶出する金属, 主としてスズによる天然および合成色素の還元退色などである以外は, 一般の食品の変色となんら変わらない。

酵素的変色に関与している主要な酵素としてはモモ, 西洋ナシなどでみられるポリフェノールオキシダーゼ (polyphenoloxidase), 緑葉類でみられるクロロフィラーゼ (chlorophyllase) があり, 原料の輸送, 貯蔵およびブランチング時にこれらの酵素による変色が起こる。

ポリフェノールオキシダーゼ活性は, 一般に果実類でみられ野菜類では少ない⁸⁷⁾。わが国ではモモが代表的なもので, 中林および鶴飼⁸⁸⁾によれば, モモポリフェノールオキシダーゼの主要な基質はカテキン (catechins), クロロゲン酸 (chlorogenic acid) で, 品種間でみられるかっ変の差異はこれらポリフェノール量に差があるとされ, 小曾戸¹⁸⁾は冷蔵によって起こる酵素的かっ変により貯蔵期間が制限されるとし, かっ変の発現する時期を境に酵素活性や基質量に変化が起こることを報告している。また森⁸⁹⁾は, モモ果実の表皮層にポリフェノール量が多く, 相対的なポリフェノールオキシダーゼ活性にも差があり, この部分がかっ変しやすいことを報告している。

天然フェノール性化合物による変色については, そのほか非常に幅広い領域で関係しているようであるが⁴⁰⁾, この成分が関与した農産缶詰の非酵素的変色の問題も次第に明らかにされつつある。まず, 白肉種モモの缶詰でよく発現する紫変現象は業界の大きな問題点のひとつにあげられていたが, 中林⁴¹⁾はモモ果実に含まれているアントシアニン色素 cyanidin-3-monoglucoside が溶出スズと反応して紫色の安定なキレートをつくるためとし, その防止のためにアスコルビン酸を用いることの化学理

論を展開し, アスコルビン酸の分解過程で生じるアスコルビン酸フリーラジカルおよびデハイドロアスコルビン酸による二段分解の可能性を見出した(第3図)。アスコルビン酸およびエリスルビン酸などによるモモ缶詰の紫変防止については多くの報告があり^{42)~45)}, これらをもとにして, 現在ではアスコルビン酸またはエリスルビン酸を 30~100mg % 添加する方法が商業的に採用されて効果をあげている。

アスパラガス缶詰でもチップ部が紫変することがあり, 問題とされていたが, 坂村および小幡⁴⁶⁾ はアスパラガスどん茎のアントシアニンは cyanidin-3-rhamnogalactoside, cyanidin-3-monoglucoside, cyanidin-3-triglucoside, の存在を同定し, いずれもスズイオンと金属キレートをつくるシアニジン構造であることを明らかにした。また, アントシアニンの Sn^{2+} による還元退色のあることを認め, 缶詰貯蔵中に退色していく現象を説明している。

アントシアニンの分解はイチゴ加工品でも問題となり, 原田および徳永⁴⁷⁾ は Fe^{2+} , アスコルビン酸はイチゴアントシアニン (pelargonidin-3-monoglucoside, cyanidin-3-monoglucoside) を分解し, さらに糖-アミノ反応の中間生成物も 2 次的にアントシアニンを分解するとし, 竹花⁴⁸⁾ とともに Sn^{2+} は pelargonidin-3-monoglucoside に対しては変色にあまり関与していないと報告している。

また, ロイコアントシアニンあるいはプロアントシアニン (leucoanthocyanine, proanthocyanine) と呼ばれているタンニン成分による変色があり, 缶詰加工により酸化してかっ変したり, 紅変したり, あるいは蛋白や金属成分と反応して沈澱したり, 変色したりする⁴⁹⁾⁵⁰⁾。西洋ナシ缶詰の紅変もロイコアントシアニンが酸性下で強い加熱により紅色物質を生成するもので, Luh⁵¹⁾のシアニジン生成説, 中林⁵²⁾のシアニジンとフロバフェン (phlobaphene) 生成説などがみられている。赤飯缶詰の

第3図 アスコルビン酸によるアントシアニンの分解 (中林, 1964)

黒青色に変色する原因について森ら⁵⁹⁾は、アズキ豆にロイコアントシアニン、カテキン、アントシアニンの存在を認め、これらが鉄イオンとの反応により黒青色となること報告しており、防止対策として、この反応が pH により著しく左右されることから、少量のクエン酸添加を提言するとともに金属封鎖を目的に EDTA の添加で効果のあることを認めている。このほか豆類缶詰⁶⁴⁾、フキ水煮缶詰⁵⁵⁾⁵⁶⁾、カリフラワー缶詰⁵⁷⁾、アスパラガス水煮缶詰⁵⁸⁾などの変色があるが、多くはポリフェノールの酸化重合、金属成分との反応である。アスパラガス水煮缶詰でみられるルチン (rutin) と鉄イオンとの反応では、溶出する鉄量の絶対量よりもむしろスズと鉄との量的関係が問題で、Sn/Fe 比が小さくなると変色が起こり、Sn/Fe 比が大きいほど変色が少なく、変色が缶の腐食状態に関係している。

クロロフィルの変色は、野菜缶詰の製造の際必ずといっていいほど問題となる。わが国ではもっぱら銅塩による着色が行なわれているが、塩田および佐々木⁵⁹⁾によると、銅量は規定量 (100 ppm) を越えているものはないとしても、銅量に非常にバラツキがみられるようであるので、この点についてさらに検討が望まれるとともに、次第に銅塩の添加量を減らすか、さもなくば無着色の缶詰が期待されている。クロロフィルは比較的耐熱性のあるクロロフィルラーゼにより容易に分解されたり、高温加熱によりマグネシウムがとれたりして緑色から黄かっ色に変色する⁶⁰⁾ (第4図)。JONES ら⁶¹⁾はブランチング温度が低いとフェオフィチン (pheophytin) のほかにクロロフィリド (chlorophyllide)、フェオフォルビド (pheophorbide) まで分解され、クロロフィリドが生成されるとホウレン草缶詰の貯蔵中の緑色保持に悪く影響すると報告している。これを適正なブランチングで防止しえたとしても、通常のままでは加圧殺菌するとクロロフィルはほとんど黄かっ色の誘導体に変化してしまうので、高温短時間殺菌法⁶²⁾、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、グルタミン酸カルシウムなどアルカリ化試薬⁶³⁾を加える方法が考えられている。しかし、あまりアルカリ側に pH を調整しても食味に関係したり、かっ変

が生じたりするので pH 7.0~8.0 ということになるが、この領域では殺菌効果が激減するので保存食品として危険である。クロロフィルを含む野菜の缶詰でときどき緑色が回復 (regreening) する現象があるが、SCHANDLER ら⁶⁴⁾によれば、このときの緑色物質はおもに pheophytin a-Cu, pheophytin b-Cu でそのほか pheophytin a-Zn, pheophytin b-Zn の存在を認めている。

次に、非酵素的かっ変による変色であるが、最近果汁のように pH の低い場合のかっ変機構についての研究が進展している。果汁の非酵素的かっ変は通常の糖-アミノ反応とは多少異なっており、鎌田⁶⁵⁾はオレンジジュースのかっ変で反応系からアスコルビン酸を除くとかっ変しないことを認めており、加藤ら⁶⁶⁾⁶⁷⁾は濃厚レモンジュースのかっ変においてグルコースはほとんど関与せず、むしろ蔗糖から転化したフラクトースが分解して3-デオキシグルコソン (3-deoxy-glucosone), 5-ハイドロオキシメチルフルフラール (5-hydroxymethylfurfural) を生成し、これがアミノ酸と反応してかっ変することを報告している。また CLEGG^{68)~70)}は、アスコルビン酸が主要な前駆体でその分解生成物として 12 のカルボニルを検出しており、そのうち α , β -不飽和カルボニルがかっ変に関与し、クエン酸もかっ色色素の発現に附随していると報告している。果汁製品のかっ変防止に片山ら⁷¹⁾は D-イソアスコルビン酸と L-アスコルビン酸を併用すると効果のあることを認めているが、一定期間後はむしろかっ変を促進すると注意している。また、林および草間⁷²⁾はトマトケチャップに対し、L-アスコルビン酸または D-イソアスコルビン酸それぞれにトコフェロール (tocopherol) を併用して変色を防止している。

カロチノイドによる変色⁷³⁾は缶詰ではまず問題とならないが、びん詰やフィルム製品では光や酸素による分解退色が著しく、シセルライフに大きく影響する。脱気を十分にするとともに光や酸素の透過性などの材質改良、抗酸化剤の添加および貯蔵条件などにその対策が求められている。

硫化変色は水産缶詰の場合⁷⁴⁾と同様に硫化スズ (SnS) 硫化鉄 (FeS) によるもので、スイートコーンやアスパラガス缶詰でその例がみられる。これは単に変色面だけでなく、缶内面の腐食にも関係しているので硫黄化合物の挙動についてなお検討されねばならないようである。

人工着色料による変色は、無塗装缶でときどき起こり、色素の還元退色によるものが多い。タール色素でもアゾ系色素、キサンテン系色素など種類によって耐還元性に差がある。この点について、DICKINSON および

第4図 クロロフィルの分解経路

RAVEN⁷⁶⁾は、エリスロシン (tetraiodofluorescein) で着色したチェリーを無塗装缶に詰めた場合退色する原因として、Sn-Fe カップルの存在による強い電気化学的還元を受け、4 原子のヨウ素を失ない fluorescein を形成するため、この場合、塗装缶を使用すると防止できると報告している。

2. 異臭の原因と対策

ここでは触れない微生物による変質変敗にもとづく異臭発生がいくらかはあるものの、全体として異臭発生によるトラブルはきわめてまれである。数少ない異臭発生例をいくつか紹介してみることにする。

まず、人工甘味料サイクラミン酸塩を添加した農産缶詰でときどき偶発的に石油臭やゴム臭を発することがある⁷⁶⁾⁷⁷⁾。サイクラミン酸塩はもともと熱に安定な物質であるが、分解剤などが混入すると複雑な分解経路をたどって異臭を発するようである。REES⁷⁸⁾はソフトドリンクスに添加されたサイクラミン酸ナトリウム (sodium cyclamate) を検出するのに硫酸酸性で亜硝酸を作用させると cyclohexene を、RICHARDSON および LUTON⁷⁹⁾は塩酸性で亜硝酸を作用させると cyclohexene のほかに monochlorocyclohexane を副生すると報告している。樋口ら⁸⁰⁾は、缶詰内で硝酸塩が亜硝酸塩に還元され、これがクエン酸酸性下でサイクラミン酸塩と反応して cyclohexene を生成すると報告しており、第5図のような分解スキームを提示している。原田ら⁸¹⁾はヘッドスペースガスから cyclohexene を、内容液から cyclohexanol の存在を報告している。また、井上ら⁸²⁾はサイクラミン酸塩を氷冷時亜硝酸を作用させると、おもに cyclohexyl nitrite と cyclohexanol のほかに C⁵~C⁷ の α -アルコールおよびその nitrite esters の生成を認め、cyclohexene はごくわずかであると報告して

いる。いずれにしても対策として、サイクラミン酸塩の添加量をあまり多すぎないこと、使用する用水の硝酸塩や亜硝酸塩を管理すること、加熱量を適正にすることなどである。

ビート缶詰などグルタミンを多く含む缶詰でときどきみられる異臭は、グルタミンが pH 2~10 で強い加熱によりパイロ化し、薬品臭のする pyrrolidonecarboxylic acid が生成されるため⁸³⁾とされており、グルタミン含量の少ない原料を使用したり、加熱量の調整でコントロールできるとされている。

アミノ-カルボニル反応で生成される揮発性成分には非常に種類が多く⁸⁴⁾⁸⁵⁾、成分組成や加工条件次第でフレーバーをそこねるにいが生成されることも考えられる。オレンジジュース缶詰でみられるイモ臭について大橋および勝又⁸⁶⁾は、プロリンとアスコルビン酸酸化生成物との反応で生じるにいが類似していると報告している。

残存塩素による薬品臭はとくにみかん缶詰のように原料調整に試薬を多く使用する場合に散見され、原田および徳永⁸⁷⁾はみかん缶詰に 11.0~61.0mg% の塩素量を検出しており、塩素臭は 30.0mg% 以下ではあまり問題とならないが、遊離塩素ではこの限りでなく、0.05ppm 以下に管理すべきだとしている。

そのほか、農薬の微量混入による異臭の発生の可能性も今後に残された課題のひとつであろう⁸⁸⁾。また、農薬が缶内で分解または各種誘導体に変化することも考えられ、FARROW ら⁸⁹⁾はハウレン草缶詰内で DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis (*p*-chlorophenyl) ethane] から脱塩素して TDE, DDD [1,1-dichloro-2,2-bis (*p*-chlorophenyl) ethane] と塩酸を生じることを報告している。

3. 缶内面の腐食原因と対策

缶内面の腐食には脱スズ (detinning) およびせん孔腐食 (pitting corrosion) があり、缶詰の食品衛生面およびシェルフライフに関係することなので、その解決には非常に努力が払われている。

一般に果実缶詰は無塗装缶 (plain cans) を使用するが、この場合ブリキの Sn-Fe カップルではスズがアノードとなり水素ガスの発生を伴わないで果実の有機酸により少しずつ溶解していき、その後はスズの溶出はほとんど横バイ状態になるのが通常で、この溶解したスズがカソードの地鉄 (steel base) に対し保護作用のあることが判明している。このスズが鉄に対しアノードになる場合は、果実の有機酸と錯化合物をつくり、この溶解したスズが鉄の腐食に対しアノード的抑制剤として作用す

第5図 サイクラミン酸塩の缶詰中の分解機構 (樋口ら, 1965)

第6図 缶詰溶出スズ量と硝酸性窒素量との関係 (堀尾ら, 1965)

するという考え方をするときである⁹⁰⁾。

ところがこうした理論だけではうまく説明できない *detinning* や *pitting corrosion* が偶発的に起きることがある。

前者については数年前オレンジジュース缶詰でその例がみられ、製造後短期間で許容量の 150 ppm を著しく越えるスズの異常溶出があり、スズの溶解を著しく促進する復極剤 (catalytic depolarizer) の混入が予想された。そして、この問題を調査した堀尾ら⁹¹⁾ は、ジュース調合用の水に著量の硝酸イオンを検出し、この硝酸イオンが著しい *detinning* をおこすことをつきとめ、第6図に示すような実験結果から水質基準に示されている硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 10ppm ではなお大過で、その 1/10 である 1 ppm 以下に管理されるべきだとしている。また、小松ら⁹²⁾ は硝酸塩による異常腐食した缶詰のヘッドスペースガスをガスクロマト法から分析した結果、水素ガスの発生が非常に少ないことを認め、硝酸イオン、亜硝酸イオンが Sn-Fe カップル電位を著しく卑に分極させる作用を有し、露出鉄面は完全に保護されて陰極水素はほとんど発生せず、短期間に著しい溶解作用をうけるとのべている。硝酸塩による *detinning* の機構は非常に複雑なようで、現在その究明に努力されているが、SEALE⁹³⁾ は次のように提示しており、硝酸 1 に対しスズ 8 の割合で反応するとしている。

堀尾ら⁹⁴⁾ は硝酸イオンによるスズの異常溶出を起こしたジュース缶詰からアンモニアの生成を認めており、また、硝酸イオンによるスズの溶解は酸素の存在なしには起こらないこと、亜硝酸によるスズの溶解は酸素の存

在なしに起こり、反応がきわめて急激であると報告している。

こうして、硝酸塩が強い腐食作用のあることが判明した現在、業界ではイオン交換樹脂により厳重に缶詰用水の管理が行なわれるようになっている。その後、この方面の研究が拡大されるにつれて使用原料中にも硝酸塩が著量含まれている作物のあることが判明してきた。岩本ら⁹⁵⁾ によると一般的に果実中には少なく、野菜類に多く含まれていることが判明した。ホウレン草には非常に多く⁹⁶⁾、トマトについても野口ら⁹⁷⁾ は収穫時期、栽培条件、気象条件により偶発的に多いことがであるとされている。トマトについては主として米国で大規模な研究が進められている。

缶内面腐食についてはその他アスコルビン酸分解生成物⁹⁸⁾、低メトキシルペクチン⁹⁹⁾、炭水化物分解生成物⁹⁹⁾、アントシアニン¹⁰⁰⁾、有機酸¹⁰¹⁾などが関係するとされているが、硝酸塩に比べれば *detinning* 作用は弱いようである。ただ、有機酸の種類¹⁰²⁾ による腐食について再び検討されている。

無塗装缶において必要以上のスズの溶出を抑えるには、用水や原料中の硝酸塩のチェック、ヘッドスペースを正しくとり、熱間充てん (hot-pack) 法により脱気を十分する¹⁰³⁾ とともに殺菌後はできるだけすみやかに冷却するなどの製造上の必要条件が常識化されるようになっている。また、空缶側からの対策もたてられている¹⁰⁴⁾。

次に水素膨脹、(hydrogen swells) や孔アキ缶 (perforation) の原因となる *pitting corrosion* がある。この *pitting corrosion* は無塗装缶、塗装缶いずれでも起こることがある。とくに無塗装缶の場合、その機構は複雑であるが、結局スズの地鉄に対する保護作用がなくなったときに鉄の露出部分に集中的な腐食が起こったためである。こうした現象を説明するため、DICKINSON¹⁰⁵⁾ はスズが電位を変えないでカソードとして働くか、あるいはスズをアノードにさせないようなほかの要素が介在するためとしており、有機の含硫化合物がブリキ表面に薄い丈夫な硫化スズ SnS の被膜をつくり、ピンホールから腐食が集中的となり水素膨脹や孔アキ缶になるとのべている。また、片山および熊谷¹⁰⁶⁾ は、みつめ缶詰の水素膨脹に対し、使用材料のレッドチェリーの脱亜硫酸、リンゴの真空置換、製品の pH 調整 (pH 3.6 程度) などで防止されるとしている。BOARD ら¹⁰⁷⁾ は無塗装缶につめた西洋ナシ缶詰に農薬 tetramethylthiuram-disulphide あるいは zinc-dimethyldithiocarbamate を 2~5 ppm 加えるとスズは侵されず地鉄の *pitting*

第7図 無塗装缶の腐食形態に関連した電気化学的条件 (KAMM & WILLEY, 1961)

corrosion を起こし、著しくシェルフライフを短縮させるとしている。

塗装缶に果実やピクルス¹⁰⁸⁾をつめた場合、この pitting corrosion がしばしば起こる。塗装面でわずかに露出しているスズ面積が少なく、したがって、地鉄を電気化学的に保護するには不十分なために地鉄の局部腐食が起こる。この場合もちろん無塗装缶の使用で解決される。

また合金層 (alloy layer, FeSn_2) も pitting corrosion に対し意義があり¹⁰⁰⁾、CARTER および BUTLER¹¹⁰⁾ はグレープフルーツジュース中では FeSn_2 の電位は、鉄とスズの電位の中間で地鉄に対し不活性なスクリーンとして働くとのべている。こうした pitting corrosion に関連したブリキの分極図について KAMM および WILLEY¹¹¹⁾ は第7図のように示して説明している。

4. 製品貯蔵中の品質変化とシェルフライフ

缶詰食品は無限の貯蔵潜在力をもっており、これほどシェルフライフの長い食品は他に例をみないくらいである。しかし、貯蔵が長期に及ぶものだけに貯蔵中に大なり小なり種々の品質変化を受けることはいふまでもない。CECIL および WOODROOF¹¹²⁾ は缶詰のシェルフライフを、かっ変、組織の軟化、油脂の酸化、ビタミンの損失および容器の損傷などからみている。そして貯蔵温度が高いと非酵素的かっ変、組織の軟化、ビタミンの損失が大となり、低温貯蔵すれば栄養化学的シェルフライフを延長させようとしている。しかし、低温貯蔵の場合は、低温に対する容器自体の安定性、内容物の凍結によるダメージがシェルフライフを左右するとしている。また、トマト加工品缶詰では、貯蔵温度が高いと糖の分解による

HMF の生成がみられ、同時に内容物のかっ変や肉腐食が進行するので 68°F ぐらいの貯蔵温度がよいとされており¹¹³⁾、モモ缶詰では肉質の軟化が起こり甚だしく商品価値を低下させるという¹¹⁴⁾。ジュース類では貯蔵中にカルボニル量が増加し、かっ変したりフレーバーの低下がみられている¹¹⁵⁾。また、三浦ら¹¹⁶⁾によると、果汁により貯蔵中のアミノ態窒素量の減少の割合に差がみられ、アミノ酸の分解パターンも異なっていることを報告しており、原料により貯蔵中の品質変化に差のあることを示唆している。

また、食品衛生面とくに溶出スズ量 (わが国の規定量 150 ppm) でシェルフライフが規定されるのは当然であるが、なんといっても缶詰のシェルフライフの終点を客観的なものにさせるものとして、缶内でのガス発生によるスプリンガー (springer) がある。水産缶詰ではアミノカルボニル反応、主として α -アミノ酸のストレッカー分解による炭酸ガス発生¹¹⁷⁾ による膨張がみられるのに対し、農産缶詰ではアスコルビン酸 (C-1 の脱カルボキシル化) の分解に伴う炭酸ガス発生¹¹⁸⁾ により缶詰のシェルフライフが短縮されることがある。そして缶詰のシェルフライフを支配する最大の要因に前述の pitting corrosion による水素膨張および孔アキ缶がある。この点について SERRA および PERFETTI¹¹⁹⁾ はブリキの水素拡散特性 (hydrogen-diffusion properties) によりブリキ容器のシェルフライフが左右され、水素拡散比 (ブリキを通して拡散される水素量を発生した分子状の水素の全量で割った値) の大きいブリキからつくった缶詰は、その比が小さいブリキからつくった缶詰よりもシェルフライフは長くなるとしている。しかし、pitting corrosion にはいろいろな因子がからんでおり、缶材の特性から単純に缶詰のシェルフライフを予測することは不可能である。

現状では流通および経済面から缶詰のもともと有しているシェルフライフに達するよりもはるかに短期間に消費されているようである。

農産缶詰の国際規格制定の動き

国際規格は FAO と WHO の合同による国際食品規格計画にもとづいて、1963年6月ローマで Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission の第1回会議が開催され、①消費者の健康と安全を守る、②公正な食品貿易を確立する、③正当に標示された偽和のない健全な食品を確保する、という目的が確認された¹²⁰⁾。

わが国は1966年7月に公式に Commission 加盟を通

告し、一般基準および個別商品ごとの規格案の各検討段階（国際規格は原案作成国の決定から、規格案の検討審議を経て正式に加盟国により受諾され、世界規模の Codex Standard として登録されるまで、10のStepにわけて慎重な手続を経て作成される。）に応じたコメントを事務局あて送附するとともに、総会、各種委員会および専門家会議に政府代表およびオブザーバーが出席するようになった。

委員会は大きく分けて一般基準を審議するものと個別商品ごとの規格を審議するものがあり、一般基準については一般原則、食品標示、食品衛生、食品添加物、残留農薬および分析サンプリング法の5つの委員会があり、個別商品規格で農産缶詰に直接関係のあるものは果実野菜加工品規格委員会と果汁規格専門家会議とがある。ここでは、1967年に開催された各委員会で討議された事項を中心にのべることにする。

一般規格関係委員会のなかで、とくに注目すべき動きについてみると、まず一般原則では国際規格を加盟国が受諾した場合、輸入品ばかりでなく、国内品に対しても国際規格を適用すべきであるという提案がアメリカおよび欧州各国により出されたことである。食品衛生¹²¹⁾については、一般原則と果実野菜缶詰の衛生的取り扱い規範 (Code of Hygiene Practice for Canned Fruit and Vegetable Products) がそれぞれ最終審議の段階である Step 8 に達し、原料、施設、設備、生産および製品に関する衛生上の要求条件が規定されている。食品添加物については、昨年の第4回委員会¹²²⁾で、①果実野菜加工品にイソアスコルビン酸を使用することについて、ビタミンCの効果がなく、血中濃度測定に誤差を生ずるとして、スイス、ドイツおよびオランダの諸国代表が反対し、②イギリスが野菜缶詰に使用することを主張しているナイシンについては反対意見が多く、抗生物質使用の原則が確立するまで仮承認とし、③果汁缶詰のスズ許容量をわが国の提案で 250 ppm を 150 ppm に修正したことが注目される。

果実野菜加工品規格については、昨年6月ワシントンで第4回委員会¹²³⁾¹²⁴⁾が開かれたが、品目別の進行状況をみると、暫定規格 (Provisional Standard) として Commission に提出する Step 8 のものにモモ、グレープフルーツ、アップルソース、トマト、グリーンピースおよびスイートコーンがあり、暫定規格案 (Draft Provisional Standard) として Commission に回付する Step 5 のものにパインアップルおよびアスパラガス、ついで暫定規格草案予稿 (Proposed Draft Provisional Standard)

として各国のコメントを求める Step 3 のものにマッシュルームおよびグリーンピースがある。これらの品目別規格の内容は、大量生産方式による平均的な品質水準とみられ、わが国の輸出検査水準に比較して一般にやや低い傾向を示している。なお、本年になって暫定規格草案予稿が送付され、コメントを求めてきているものに、西洋ナシ、イチゴ、各種混合果実、トマトピューレ・ペーストなどがあり、ミカンについては日本が原案を作成し台湾の見解をとり入れた草案予稿がすでに準備されている。果実の規格については、昨年4月ジュネーブで第4回ECE（国連欧州経済委員会）と食品規格委員会の合同専門家会議¹²⁵⁾が開催され、スズその他重金属の許容量、防腐剤、清澄用酵素および表示の一般規定と各種果汁およびネクターの規格草案について審議された。

今後これらの規格作成のスケジュールがすすむにつれて、国際規格にのった輸入品や外資系製品の国内流通も活発化することが予想され、かつ、国際規格の拘束力も強化されてゆくことが考えられるので、関係国内法の検討整備や原料生産から加工流通まで、品質規格、食品衛生および表示に関連する総合的な施策の推進をはかる必要がある。

おわりに

以上、農産缶詰の生産技術の動向についていくつかの問題をとりあげてのべたが、このほかに容器用ブリキの品質改良、新しい容器としてのアルミニウム、クロム処理鋼板、フレキシブル・パウチの開発など、缶詰容器の研究分野でのめざましい進歩と、ベビーフード、ネクター、スープ、療養食 (dietetic foods) などの新しい製造技術や新製品の開発がみられる。また、アメリカの缶詰企業にみられる大量生産に伴う合理的な生産管理、安定した品質を保証する徹底した品質管理、市場開拓のためのマーケティングなど、今後食品工業的にみた生産技術上の研究分野は限りなく拡大されていくものと思われる。

文 献

- 1) 北尾次郎：缶詰生産技術の展望、(缶詰技術研究会編)，p. 50 (1964)。
- 2) 松井修：缶詰生産技術の展望、(缶詰技術研究会編)，p. 58 (1964)。
- 3) 缶詰原料の適性と処理に関する研究、(農林省農林水産技術会議事務局)，(1966)。
- 4) CASIMIR, J. D.: *Food Pres. Quart.*, 24, (1), 6 (1965)。
- 5) *Canner Packer*, 135, (2), 48 (1966)。

- 6) YORK, G.Y., et al.: *Food Technol.*, **18**, 97 (1964).
- 7) MILLER, M.W., et al.: *Food Technol.*, **17**, 1451 (1963).
- 8) 足立由郎・福島春雄：缶詰時報，**46**，(11)，789 (1967).
- 9) SALUNKHE, D.S., et al.: *Food Technol.*, **16**, 119 (1962).
- 10) BIALE, J.B.: *Adv. in Food Res.*, **10**, 293 (1960).
- 11) 緒方邦安：園芸食品の貯蔵と加工，(養賢堂)，p. 118 (1963).
- 12) 堀田卓夫・古衛山・緒方邦安：食品工誌，**12**，121 (1965).
- 13) 古衛山・堀田卓夫・緒方邦安：食品工誌，**12**，163 (1965).
- 14) 杉山直儀・岩田正利・高橋和彦・崎山亮三・高田峰雄：園芸，**34**，19 (1965).
- 15) 岡本辰夫：農化，**35**，1355 (1961).
- 16) 小曾戸和夫・飯野久米・数見秀次郎・黒田儀三郎・松岡徹夫・薮花雄：食品工誌，**9**，162 (1962).
- 17) DESHPANDE, P.B. and SALUNKHE, D.K.: *Food Technol.*, **18**, 85 (1964).
- 18) 森健・村岡信雄・小曾戸和夫・薮花雄：食品工誌，**13**，375 (1966).
- 19) 瓜谷郁三：食品工誌，**12**，487 (1965).
- 20) WECKEL, K.G., et al.: *Food Technol.*, **18**, 1207 (1964).
- 21) NEUMANN, H.J., et al.: *Food Technol.*, **15**, 225 (1961).
- 22) MITCHELL, R.S., et al.: *Food Technol.*, **15**, 415 (1961).
- 23) SCOTT, L. B.: *Food Manuf.*, **35**, (5), 207 (1960).
- 24) LUH, B.S.: *Food Technol.*, **15**, 165 (1961).
- 25) 三島進・藤原忠・稲垣聰・伊藤昭紀子：缶詰時報，**43**，(8)，33 (1964).
- 26) HEINZ, D.E., et al.: *J. Food Sci.*, **30**, 641 (1965).
- 27) LIME, L. and ROMANI, R.J.: *J. Food Sci.*, **29**, 246 (1964).
- 28) INGALSBEE, D.W., et al.: *J. Agr. Food Chem.*, **13**, 580 (1965).
- 29) WILEY, R.C.: *Food Technol.*, **13**, 694 (1959).
- 30) The Almanac of Canning, Freezing, Preserving Industries, p. 254 (1967).
- 31) BALL, C.O.: 東洋製缶(株)技術資料，増刊，(1965).
- 32) 池上義昭・竹内章子・岡屋忠治：缶詰時報，**46**，685 (1967).
- 33) 野口雅敏・牧田勝行・青木伸宣・森田照子：缶詰時報，**45**，302 (1966).
- 34) *Food Processing*, **23**, (7), 39 (1962).
- 35) CARLSON, V.R.: *Food Eng.*, **34**, (12), 44 (1962).
- 36) GELBER, P.: *Food Processing*, **24**, (4), 61 (1963).
- 37) HERRMANN, K.: *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.*, **106**, 451 (1957).
- 38) 中林敏郎・鶴飼暢雄：缶詰時報，**41**，(10)，211 (1962).
- 39) 森光国・原田陽一・坪井良至：食品工誌，**12**，88 (1965).
- 40) SWAIN, T.: *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, (Pergamon Press), p. 513 (1962).
- 41) 中林敏郎：缶詰時報，**43**，(9)，21 (1964).
- 42) 服部孝雄：日本缶詰協会缶詰研究発表会要旨，(於長野，1963).
- 43) 多智花寛・大塚正存・高橋一郎：缶詰時報，**44**，(1)，69 (1965).
- 44) 真部孝明・久保進・児玉雅信・別所康守：食品工誌，**12**，472 (1965).
- 45) 清水俊雄：缶詰時報，**44**，(12)，30 (1965).
- 46) 坂村貞雄・小幡弥太郎：缶詰時報，**45**，(3)，129 (1966).
- 47) 原田陽一・徳永文：缶詰時報，**41**，(3)，31 (1962).
- 48) 竹花秀太郎・宮川裕生・山田昌彦：缶詰時報，**41**，(8)，22 (1962).
- 49) HERRMANN, K.: *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.*, **112**, 105 (1960).
- 50) 伊藤三郎：食品工誌，**12**，295 (1965).
- 51) LUH, B.S., et al.: *Food Technol.*, **14**, 53 (1960).
- 52) 中林敏郎：日本食品工業学会第13回大会講演集，p. 41 (1966).
- 53) 森光国・多根寛子・原田陽一：缶詰時報，**45**，(3)，129 (1966).
- 54) SISTRUNK, W. and BAILEY, F.L.: *Food Technol.*, **19**, 189 (1965).
- 55) 沢山善二郎・下田吉夫・奥正和・松本熊市：東洋食品工業短大・東洋食品研究所研究報告，**6**，92 (1964).
- 56) 山崎守正：缶詰技術，**8**，(11)，630 (1967).
- 57) DONATH, H.: *Nahrung*, **6**, 470 (1962).
- 58) HERNANDEZ, H.H. and VAST, D.C.: *Food Technol.*, **17**, 95 (1963).
- 59) 塩田芳之・佐々木祐哉：食品工誌，**12**，334 (1965).
- 60) VERNON, L. P. and SEELEY, G. R.: *The Chlorophylls*, (Academic Press), p. 79 (1966).
- 61) JONES, I.D., et al.: *J. Food Sci.*, **28**, 437 (1963).
- 62) GUPTE, S.M.: *Food Technol.*, **18**, 1645 (1964).
- 63) MALECKI, G.J.: *Food Eng.*, **36**, (6), 93 (1964).
- 64) SCHANDLER, S.H., et al.: *J. Food Sci.*, **30**, 312 (1965).
- 65) 鎌田栄基：農化，**35**，285 (1961).
- 66) 加藤博通・桜井芳人：食品工誌，**11**，313 (1964).
- 67) 加藤博通・市畑均・藤巻正生：農化，**37**，220 (1963).
- 68) CLEGG, K.M.: *J. Sci. Food Agr.*, **15**, 878 (1964).
- 69) CLEGG, K.M.: *J. Sci. Food Agr.*, **16**, 191 (1965).
- 70) CLEGG, K.M.: *J. Sci. Food Agr.*, **17**, 546 (1966).
- 71) 片山脩・萩沼之孝・三浦洋：缶詰時報，**42**，(10)，49 (1963).
- 72) 林豊次郎・草間孔一：缶詰時報，**42**，(11)，23 (1963).
- 73) 木村進：日本食品工業学会第13回大会講演集，p. 49 (1966).

- 74) 長沢善雄: 食品工誌, 14, 362 (1967).
- 75) DICKINSON, D. and RAVEN, T.W.: *J. Sci. Food Agr.*, 13, 650 (1962).
- 76) 大橋普: 日本缶詰協会缶詰研究発表会要旨, (於銚子, 1960).
- 77) 原田陽一・山田俊・新井よし子: 日本缶詰協会缶詰研究発表会要旨, (於銚子, 1960).
- 78) REES, D.I.: *Analyst*, 90, 568 (1965).
- 79) RICHARDSON, M.L. and RUTON, P.E.: *Analyst*, 91, 520 (1966).
- 80) 樋口亮一・小野正之・沢山善二郎・下田吉夫: 食衛誌, 6, 448 (1965).
- 81) 原田陽一・森光国・柿崎興一・多根寛子: 日本缶詰協会技術会第14回大会要旨 (於小樽, 1965).
- 82) 井上哲男・加藤三郎・大河原晃: 食衛誌, 8, 345, (1967).
- 83) WECKEL, K.G. and LARSON, W.A.: *J. Food Sci.*, 29, 254 (1964).
- 84) ELODE, K.E., et al.: *J. Food Sci.*, 31, 351 (1966).
- 85) 藤巻正生: 日本食品工業学会第14回大会講演集, p. 41 (1967).
- 86) 大橋普・勝又貢: 缶詰時報, 43, (2), 34(1964).
- 87) 原田陽一・徳永文: 缶詰時報, 40, (11), 36(1961).
- 88) TOWNSEND, C.T.: NCA Information Letter, (Feb. 10, 1965), p. 40.
- 89) FARROW, R.P., et al.: *J. Agr. Food Chem.*, 14, 430 (1966).
- 90) BRITTON, S.C. and BRIGHT, K.: *Chem. & Ind.*, 1960, (7), 158.
- 91) 堀尾嘉友・岩本喜伴・小田久三: 食衛誌, 6, 353 (1965).
- 92) 小松美博・佐久間彦弥・山野善正: 食品衛生研究, 16, 877 (1967).
- 93) SEALE, P.E.: *Food Technol. Australia*, 19, (10), 463 (1967).
- 94) 堀尾嘉友・岩本喜伴・小村祥子: 東洋食品工業短大・東洋食品研究所研究報告, 8, 22 (1968).
- 95) 岩本喜伴・宮崎正則・国里進三・前田琇子・堀尾嘉友: 東洋食品工業短大・東洋食品研究所研究報告, 8, 30 (1968).
- 96) LAMBETH, V. N., et al.: *Food Technol.*, 21, 1516 (1967).
- 97) 野口雅敏・山田憲司・清水英男・牧田勝行: 食品工誌, 14, 390 (1967).
- 98) HERNANDEZ, H.H.: *Food Technol.*, 15, 543(1961).
- 99) DDAFER, W.: *Diss. Abstr.*, 26, 5971 (1966).
- 100) SALT, F. W. and THOMAS, J.G.N.: *J. Appl. Chem.*, 7, 231 (1957).
- 101) 北村陽一: 缶詰製造講義 I, (日本缶詰協会編), p. 369 (1960).
- 102) 森光国・柿崎興一: 未発表.
- 103) 西山澄生・箱崎彰男: 缶詰時報, 44, (11), 13 (1965).
- 104) HOTCHNER, S.J. and KAMM, G.G.: *Food Technol.*, 21, 901 (1967).
- 105) DICKINSON, D.: *Food Manuf.*, 36, 418 (1961).
- 106) 片山健三・熊谷哲夫: 缶詰時報, 44, (8), 35 (1965).
- 107) BOARD, P.W., et al.: *J. Sci. Food Agr.*, 18, 232 (1967).
- 108) BOARD, P.W. and ELBOURNE, R.G.: *Food Technol.*, 19, 1571 (1965).
- 109) DAVIS, E.G.: *Food Pres. Quart.*, 22, (1), 5(1962).
- 110) CARTER, P. R. and BUTLER, T.J.: *Corrosion*, 17, 94 (1961).
- 111) KAMM, G.G. and WILLEY, A.R.: *Corrosion*, 17, 72 (1961).
- 112) CECIL, S.R. and WOODROOF, J.G.: *Food Technol.*, 17, 693 (1963).
- 113) LUH, B.S., et al.: *Food Technol.*, 18, 561 (1964).
- 114) TANUJOSO, B.W.T. and LUH, B.S.: *Food Technol.*, 21, 139A (1967).
- 115) SENN, V.T.: *J. Food Sci.*, 28, 531(1963).
- 116) 三浦洋・田村真八郎・鈴木忠直・高野和子: 日本缶詰協会技術会第16回大会要旨, (於東京, 1967).
- 117) 森光国・柿崎興一・古橋樹雄・多根寛子: 缶詰時報, 46, (12), 884 (1967).
- 118) CHAN, H.F. Jr., et al.: *J. Agr. Food Chem.*, 14, 483 (1966).
- 119) SERRA, S. and PERFETTI, G.A.: *Food Technol.*, 17, 350 (1963).
- 120) 天野慶之: 缶詰時報, 46, 115 (1967).
- 121) Codex Committee on Food Hygiene: Report of Forth Session, June (1967).
- 122) Codex Committee on Food Additives: Report of Forth Session, Sept. (1967).
- 123) Codex Committee on Processed Fruits and Vegetables: Report of Forth Session, June (1967).
- 124) 鈴木輝男: 缶詰時報, 46, 565 (1967).
- 125) 小岩規男: 缶詰時報, 46, 338 (1967).