

缶詰上部空隙内酸素ガスの変化—1

志賀岩雄・木村圭一・永田みわ・児島宏枝

CHANGES IN HEAD-SPACE OXYGEN GAS IN TIN CANS—I

Iwao Shiga, Keiichi Kimura, Miwa Nagata and Hiroe Kojima

These experiments were initiated in order to get some knowledge on physico-chemical aspects of diminishing phenomenon of headspace oxygen gas in tin cans, containing acid sugar solution of 3.4 to 3.5 of pH value, in the course of time.

Beckman's Head-Space Sampler and Laboratory Oxygen Analyzer M. 777 were used in measuring oxygen gas in the head space.

The following results were obtained in these experiments:

1. Diminishing reactions of the headspace oxygen gas were found to be of the first order with respect to the oxygen concentration, and reaction rate constants $k \text{ day}^{-1}$ obtained were as follows:

0.51-0.56	for the plain cans.
0.42	for the plain cans in which 50 mgs. % of ascorbic acid were added.
0.15-0.18	for the double enamel coated cans in which 50 mgs. % of ascorbic acid were added.

2. In the double enamel coated cans, a linear relation was found to exist between percentage of reduced ascorbic acid loss and that of vanishing of headspace oxygen gas. The above fact was considered to suggest that the loss of ascorbic acid is directly proportional to the concentration of oxygen gas in the almost completely inner-coated tin cans.

3. Vacuum in cans increased as the headspace oxygen gas decreased.

緒 言

缶びん詰の製造に当って脱気操作が必ずと云ってよいほどに施されている。しかし若干の空気の容器内残留は避けられない。缶内に残留の空気中の酸素は缶詰の貯藏中に消去(Baker, 1912)¹⁾し、しかも酸性内容物を詰めた白缶(内面無塗装)では急速に消去(Horner, 1933—1934²⁾; Kefford & Devis, 1954³⁾; 大庭, 白石, 及び川上, 1963⁴⁾; 西山及び前田, 1963⁵⁾)する。それは主としてブリキ缶の腐食及び内容物の酸化に消費されることにもとづくもので、缶詰容器の耐時性と内容物の変質に直接結びつくものである。ここには、それらの文献の記載を省略するが、著者等のものも含めて多数にのぼっている。それ故、単に缶びん詰の脱気蓋付密封法が常法

として広く利用されているだけでなく、prevacuimizer & syruper のような特殊な機械の利用を通じ行われる減圧処理法，稀薄塩水浸漬処理法，或いは加熱処理法等によって内容物それ自体の組織内の脱酸素をも実施して製品の保全性の向上を図る方法や，或いは果汁の熱間満注法（志賀，1960⁸⁾）のように缶内に残留する酸素量を極力制限して缶の腐食を抑制しようとするような発想の生まれる所似である。かように缶内に残留の酸素は缶の内面腐食と内容物の酸化とを通じ缶詰の全般的な保全性に有害に作用するものであるから常に我々の注意を喚起しないではおかない。著者等は，そこで，缶の上部空隙内残留酸素の濃度測定を実施し，その変化の物理化学的関係を明かにすることを試みた。未完成のものであるが，多少の知見を得たので，以下に第一報とし報告する。

使用材料及び酸素濃度測定法

1. 空 缶

白缶：胴，蓋底とも内面 no. 100 の電気メッキブリキ板で製作の 200gms. 詰め果汁缶（202×402）。

内面塗装缶：白缶と同じ缶型の果汁缶で，胴は塗料の施された内面 no. 25 の電気メッキ板で製作され，接合部内面に塗料が施され，成胴後更に内面にビニール系塗料が噴霧法によって塗装されたもので蓋底は下地塗料の上にビニール系塗料の塗装された no. 100 の電気メッキブリキ板で製作されたものである。

2. 内 容 物

以下の如き組成の pH3.4～3.5 の酸性糖液を使用する。

蔗糖（グラニュー糖）	40gms.
クエン酸	0.8gm.
クエン酸ソーダ	0.4gm.

以上を蒸留水で溶解し全量を 200gms. とする。1 缶当り充填量は 200gms. である。

3. 巻締機械

O型真空巻締機械

4. 殺 菌

水浴中で加熱し，80°C にて15分間保持，次いで水冷却する。

5. 貯蔵温度

主として30°Cの恒温器内に貯蔵する。

6. 缶の上部空隙内酸素ガス濃度測定法

Beckman Headspace Sampler を使用して缶上部空隙内の気体を採集し，Beckman Laboratory Oxygen Analyzer によって酸素ガス濃度を測定する。

7. 還元型アスコルビン酸の定量

インドフェノール法による。

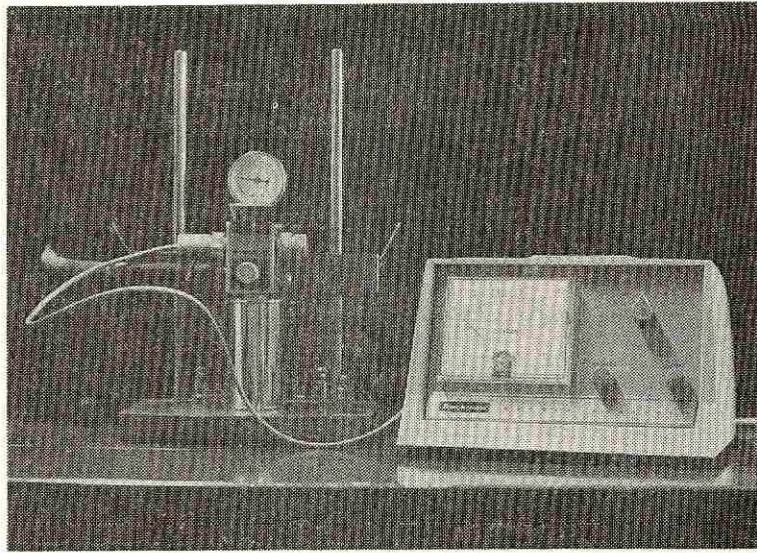


Fig. 1. Beckman's head space sampler and laboratory oxygen analyzer M. 777.

測定結果及び考察

白缶について得られた結果は表1に掲げてある。酸素ガス濃度(%)と貯蔵日数との関係を片側対数方眼紙に酸素ガス濃度を対数側にとってプロットすると、図2の422曲線のように直線をなす。即ち上部空隙内の酸素ガスは一次反応によって消去して行くものとうけとられる。このような関係の成立は図3の曲線707、621及び図4の曲線726等によっても認められる。かなり速かに上部空隙内の酸素ガスが消去して行くこともこれらの結果から理解できる。

Table 1. Diminishing of headspace oxygen gas in plain cans, containing acid sugar solution, in the course of time.

Expt. code	No. of cans *	Storage	0	1	2	3	4	5	6	7	8
		Days									
		Temp. °C									
422	5	30	19.7		8.7		2.4		0.9		0.36
621	3	30	19.5		2.7	0.43	0.2				
707	3	30	19.7		6.4		2.5		0.82		0.31
726	3	30	20.4		8.7			0.7		0.44	
518	3	40	19.8	11.9	6.6	3.1	2.3				

Acid sugar solution consists of granular cane sugar 20 grs., citric acid 0.4 gr, sodium citrate 0.2 gr., and water 74.9 grs. pH values of the solution were 3.4 to 3.5.

*No. of test cans at each measurement.

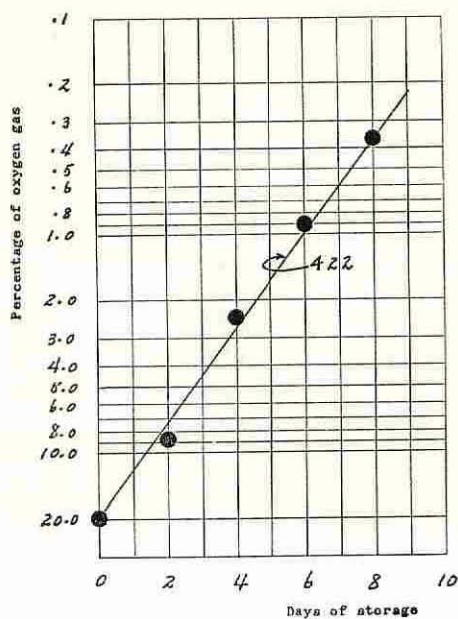


Fig. 2. Diminishing curve of headspace oxygen gas in plain cans (cf. Table 1)

缶の成形前後に於ける塗装によって内面に二重塗装の施された缶について得られた結果は表2に掲げてある。これによると2ヶ月程度の期間では酸素ガス濃度は殆んど変化しないものと推定されるが、それ以上経過すると、極めて徐々にその濃度を減少し始める。そして4ヶ月を経過しても、なお14%前後の酸素ガスを残すことが見られる。

Table 2. Diminishing of headspace oxygen gas in double enamel coated cans, containing acid sugar solution, in the course of time.

Expt. code	No. of cans *	Storage	0	11	15	30	46	76	91	106	125
		Days									
325E	2	27	21.0	21.1							
427EG	3	30	21.6		21.5	22.2	20.7	18.0	17.8	16.2	14.6
427ES	3	30	21.6		21.1	22.5	20.6	17.4	17.5	14.0	13.3

Sugar added in 427EG was an admixture of equal amounts of cane sugar and glucose (special grade of crystals).

*No. of test cans at each measurement.

しかし以上のような内面二重塗装缶に於いて、その内容物に 50mgs% の割合にアスコルビン酸を加えると、表 3 及び図 3 の 621E (A.A.) 及び 707E (A.A.) のように対数曲線を描いて、酸素ガス濃度が漸減するようになる。この短い試験期間内では、アスコルビン酸を入れない缶に於いて見たように内面二重塗装缶に於いては、缶の腐食による酸素ガスの変化がほとんどないものと考えられるから、アスコルビン酸添加の際における酸素ガス濃度の減少は主としてアスコルビン酸の酸化に消費されたものとする事ができよう。

Table 3. Effect of ascorbic acid on diminishing rate of headspace oxygen gas in plain and double enamel coated cans containing acid sugar solution.

Expt. Code	No. of cans*	Storage Days Temp. °C	0	2	3	4	5	6	7	8	9	13	14	18	23
			621	3	30	19.5	2.7	0.43	0.2						
621E (A.A.)	3	30	20.4	13.9		10.5					4.1		1.49		
707	3	30	19.7	6.4		2.5		0.82		0.31					
707E (A.A.)	3	30	20.4		13.4					7.0		3.1		1.6	0.55
726	3	30	20.4	8.7				0.7	0.44						
726 (A.A.)	3	30	20.6	10.5				2.7	1.2	0.33					

* No. of test cans at each measurement

E denotes the double enamel coated cans.

A.A denotes the cans in which 50mgs. % of ascorbic acid were added.

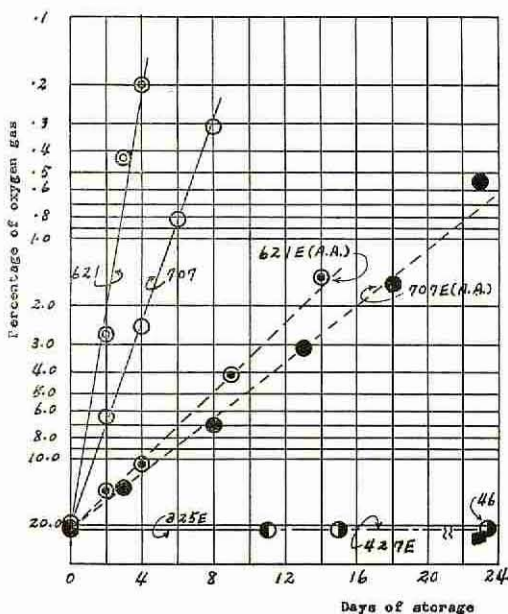


Fig. 3. Diminishing curves of headspace oxygen gas in plain and double enamel coated cans containing acid sugar solution, which show the effect of addition of ascorbic acid (cf. Table 2 & Table 3).

アスコルビン酸50mgs% 添加の白缶の上部空隙内の酸素ガス濃度の変化に対する影響を見た結果は表3及び図4の726及び726(A.A.)に於いて示されている。これは1回だけの試験による結果の示されたものであるから、なお数回の繰返し試験の結果をまたなければ、以上をもって一般的な傾向として取扱うことは慎まなければならないが、この結果だけを以てみれば、アスコルビン酸添加によって酸素ガス消費の速度増加が見られないばかりか、却って減少傾向を見せている。

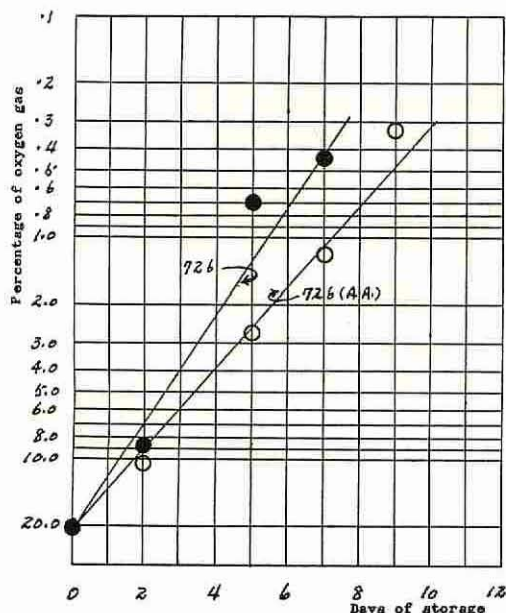


Fig. 4. Diminishing curves of headspace oxygen gas in plain cans containing acid sugar solution, which show the effect of addition of ascorbic acid (cf. Table 3)

図2～4に見られるように缶の上部空隙内の酸素ガス濃度減少曲線は対数曲線をなすから以下の実験式であらわすことができる：

$$D = S (\log I_c - \log L_c) \dots\dots\dots 1$$

但し D=貯蔵日数

S=曲線の勾配、換言すれば酸素濃度が1/10になるのに要する日数

I_c=殺菌加熱及び冷却後の酸素ガス濃度

L_c=D日貯蔵後の酸素ガス濃度

各試験缶詰群について得られた酸素ガス濃度減少曲線を以上の実験式であらわし表4に掲記してある。以上の実験式であらわされる反応は一次反応と看做される。しかるに一次反応の理論式は以下のとおりである。

$$t = \frac{2.303}{k} \cdot \log \frac{C_0}{C} \dots\dots\dots 2$$

但し t=時間、1式のDに相当

k=反応速度恒数

C₀=初濃度

C=反応t時間後の濃度

従って1式の $[\log I_c - \log L_c]$ は2式の $\log C_0/C$ に相当するから、1式と2式とから次の関係が成立する：

$$\frac{2.303}{k} = S \dots\dots\dots 3$$

$$k = 2.303/S \dots\dots\dots 4$$

4式から各試験缶詰群について求めた速度恒数 k を表4末尾に記載してある。

Table 4. Diminishing curves of headspace oxygen gas in tin cans containing acid sugar solution.

Expt. code	Experimental equation	k day ⁻¹
422	$D = 4.61 (\log 19.7 - \log L_c)$	0.51
518	$D = 4.11 (\log 19.8 - \log L_c)$	0.56
621	$D = 1.99 (\log 19.5 - \log L_c)$	1.16*
621 E (A.A.)	$D = 12.67 (\log 20.4 - \log L_c)$	0.18
707	$D = 4.38 (\log 19.7 - \log L_c)$	0.53
707 E (A.A.)	$D = 15.7 (\log 20.4 - \log L_c)$	0.15
726	$D = 4.11 (\log 20.4 - \log L_c)$	0.56
726 (A.A.)	$D = 5.46 (\log 20.6 - \log L_c)$	0.42

D : Days of storage.

Lc : Percentage of oxygen gas after D-day storage.

k : Reaction rate constant.

* : This figure should be considered to be abnormal and excepted from data, because the condition holding the cans upright during storage was accidentally changed into inclined status, which made some part of doubleseam of the cover to dip into the liquid and enlargement of contact surface of liquid and gases, and resulted in an abnormal severe detinning of the double seam at liquid surface and overall rapid corrosion.

以上によると、白缶での k は621を例外として、0.51~0.56なる数値を与えている。621の試験缶詰は貯蔵中恒温器内の棚の一端が落ち、その上に置かれていた缶詰が横倒れになり、気体と液体との接触面が大きくなり、しかも円形の外に楕円形の斜めの液線腐食が付加され、更らに気液界面が巻締部を斜めに走ることになって2重巻締部がその構造上著しく腐食される結果を招き、速度恒数は1.16という特段に高い数値を与えることになったものであるから他と比較できない例外値である。

表には記載されていないが、内面二重塗装缶では、短期の場合、 k の数値は0と見做される、しかし50mg%のアスコルビン酸を添加したものの k は0.15~0.18である。これを白缶のそれに比較するとかなり小さいことが注目される。ブリキ板の腐食に關与する分子状酸素の酸化反応は、還元型アスコルビン酸に対するそれよりも著しく激しいものであることが以上で理解できる。

白缶に還元型アスコルビン酸を入れたものの k の値は0.42で、アスコルビン酸を入れない対照群のそれに比較して若干小さい。これは液中に酸素と反応するアスコルビン酸の溶存によって酸素の拡散速度の低下を招き、ブリキ板面でのより激しい酸素消費の抑えられる結果ではないかと

考えられるが、既述のように、この関係自体の確否についてなお繰返し試験によって吟味する必要がある。

添加された還元型アスコルビン酸の缶内に於ける変化には図5に示されているように白缶と二重塗装缶とでは著しい相違が見られる。理由は分子状酸素による還元型アスコルビン酸の酸化が、ブリキ板に於ける強烈な酸化作用によって阻害されるためである。缶内に於ける内容物の酸化による品質の低下を抑止するためアスコルビン酸のような還元剤の添加が必要であり、且つ添加によって、その効果の認められるものは二重塗装缶やガラスびんのような容器を使用する場合に於いてであって、白缶の場合には、殆んどその必要がなく、またそれによって特に効果がえられるということもないであろう。二重塗装缶内に於ける還元型アスコルビンの損失割合（缶詰の貯蔵開始直前に於ける量に対する貯蔵による損失量の割合）と缶の上部空隙内酸素の消失割合との関係を見ると、図6の如く両者に直線関係の存在が認められる。

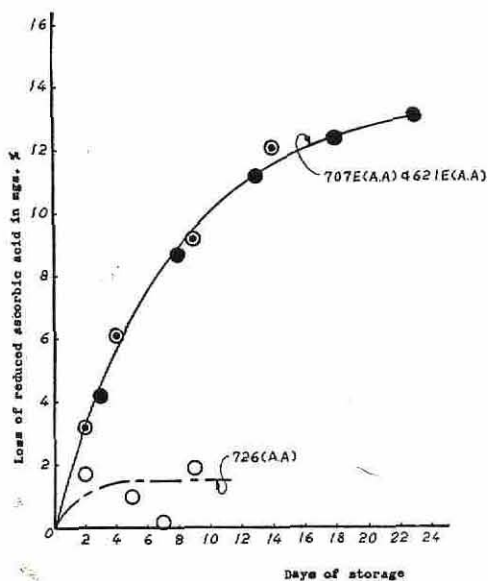


Fig. 5. Loss of reduced ascorbic acid in canned acid sugar solution of plain and double enamel coated cans.

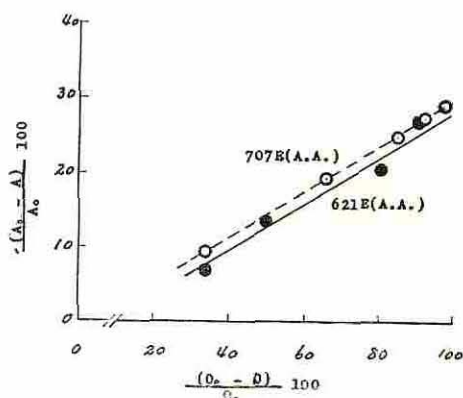


Fig. 6. Relation between reduced ascorbic acid and headspace oxygen gas in double enamel coated cans.

Legend

A_0 = Amount (in mgs. %) of reduced ascorbic acid at the beginning of storage.

A = Amount (in mgs. %) of reduced ascorbic acid after arbitrary days of storage.

O_0 = Percentage of oxygen gas to headspace gases at the beginning of storage.

O = Percentage of oxygen gas to headspace gases after arbitrary days of storage.

図7は缶詰の貯蔵日数の経過に伴う缶の真空度の変化を示したもので、真空度が上昇傾向をたどっている。缶詰の貯蔵日数の経過に伴う上部空隙内酸素ガスの漸減傾向と思ひ合わせて両者の関係が容易に推定できる。即ち酸素ガスの減少に伴って缶詰の真空度が上昇傾向をたどるものであるとすることができる。しかし缶詰の貯蔵が極く長期に亘り、酸素の消失後にもなお腐食の進行する際には、それに伴って発生する水素ガスの累増によって、逆に真空度の低下傾向を見せ始めるであろうことが経験上十分予想ができることである。

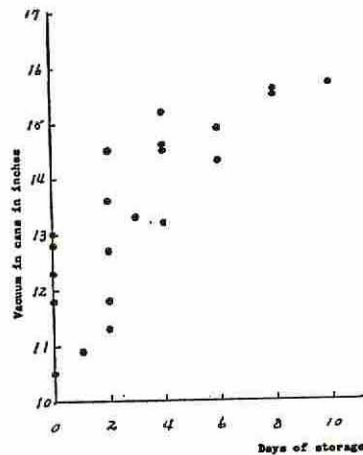


Fig. 7. Changes in vacuum in cans during short period of storage after their pasteurization.

志賀、木村、及び鈴木等(1963, & 1964⁷⁾ がさきに缶詰清酒の酸化還元電位の測定の結果缶詰清酒の rH が短期の貯蔵期間中に於いて上昇し酒色濃化の原因をなすとした主張は 本報文二重塗装缶内に於ける酸素ガスの挙動から首肯できる。

要 約

砂糖、クエン酸及びクエン酸ソーダから構成の pH 値 3.4~3.5 の溶液と、電気メッキブリキ板製 200gms. 詰め果汁缶を試料として、真空詰めした缶詰の上部空隙内の酸素ガスの濃度を Beckman の Head Space Sampler 及び Laboratory Oxygen Analyzer M. 777 を使用して測定し、次のような知見を得た：

1. 酸素ガスは白缶内では急速にその濃度を減少するの反し、内面二重塗装缶内に於いては長期間に亘って残存する。

2. 酸素ガス濃度減少曲線は対数曲線をなす。
3. 酸素の消去反応は、その濃度に関し一次反応と見做され、反応速度恒数 ($k \text{ day}^{-1}$) として次の如き値が得られた。

白 缶	0.51~0.56
還元型アスコルビン酸50mgs. %添加白缶	0.42
還元型アスコルビン酸50mgs. %添加二重塗装缶	0.15~0.18

4. 二重塗装缶内に於いて、還元型アスコルビン酸の損失割合と酸素ガスの消失割合とは直線関係を示す。
5. 缶の真空度は、酸素ガスの消失割合の増加に伴って上昇する。

文 献

1. Baker, H.A. 1912. The Disappearance of Oxygen in Canned Food Containers. VIII Int. Congr. Appl. Chem. 18, 45
2. Horner, G. 1933-4. Gases in Canned Foods. I. Fruits. Ann. Rept. Fruit & Veg. Pres. Sta., Campden, England. P-64~73; Chem. Abst. 29, 7518 (1935)
3. Kefford, J.F., & E.G. Davis. 1954. The Laboratory Examination of Canned Foods. V. Headspace Gas Composition. C.S.I.R.O. Fd Pres. Quaterly. 14 (3), 46~52.
4. 大庭安正, 白石友義, 川上俊一郎: 1963. 缶詰の膨脹と缶の腐食について, II. 蜜柑缶詰貯蔵中に於ける缶内瓦斯の変遷について, 水大(下関)研究報. 12 (2&3), 225~228.
5. 西山澄生, 前田晃: 1963. オレンジジュース缶詰中の溶存酸素, 還元型アスコルビン酸および金属溶出量について, 缶詰時報. 42 (2), 19-22.
6. 志賀岩雄: 1960. オレンジジュース缶詰における熟間満注(酸素排除)の防食効果. 缶詰時報. 39 (1), 52~64; 東洋缶詰専修学校研究報告書, No.5. 78-90.
7. 志賀岩雄, 木村圭一, 鈴木佳代子: 1963. 缶詰清酒の貯蔵中における着色について (2), 酸化還元電位と酒色との関係, 醸酵工学雑誌. 41 (11), 558~565; 東洋食品工業短大, 東洋食品研, 研究報告 .6, 117~124 (1964).