

缶詰上部空隙内酸素ガスの変化—II

スズ箔, 及びアルミニウム箔の内面二重塗装缶に詰めた缶詰
ハッサクミカン (*Citrus hassaku*, Hort. ex Tanaka) 果汁の
暗色化, ならびに缶の上部空隙内酸素ガスの消去と缶の真空
度に及ぼす影響

木村圭一・見島宏枝
衣斐寿子・志賀岩雄

Changes in Head-Space Oxygen Gas Content in Tin Cans - II

Effects of tin- and aluminum-foil-disks on the rate of browning of sugar sweetened "HASSAKU" (*Citrus hassaku*, Hort. ex Tanaka) orange juice packed in double coated cans, and on the vanishing of oxygen gas in their head-space and on their can vacuum.

KEIICHI KIMURA, HIROE KOJIMA, TOSHIKO EHI, and IWAO SHIGA.

Changes in the head-space oxygen gas content and can vacuum, and rate of browning of color of sugar sweetened "Hassaku" orange juice (pH, 3.3; titratable acidity, 1.2 percent as citric acid; and Brix degree, 22) packed in cans (202×402) of various constitution (cf. table 1) were observed at intervals during storage at 30°C.

Oxygen gas rapidly disappeared in plain cans within a week, and in any other cans tested decreased as shown in Fig. 1, and 2.

The vacuum curve for plain cans which included nitrate (50 ppm as NO₃-N) added showed a sudden fall at the time when dissolution curve of iron showed a sharp rising trend (cf. Fig. 4, and 5). This phenomenon tell us the beginning of hydrogen evolution corrosion on steel area enlarged enough for it by dissolving of tin layer.

At the end of the storage in this test (155 days), the double coated cans having an aluminum foil disk stuck onto the inner surface of the bottom almost lost their vacuum, regardless of presence of nitrate added, while the double coated cans having a tin foil disk stuck onto the inner surface of the bottom held about the same vacuum as simple double coated cans (cf. Fig. 3, and 4). Difference in holding can vacuum between the former and the latter may be due to rather low hydrogen overvoltage of aluminum compared with that of tin.

Browning or darkening of juice color during storage proceeded most rapidly in the simple double coated cans, double coated cans having the aluminum foil on the bottom, and double coated cans having the tin foil on the bottom in the absence of nitrate added. In plain cans, juice retained the bright good orange color. Tin foil seemingly acted as an inhibitor for browning by passing into juice as ions in the presence of nitrate added. Aluminum foil did not show such a chemical action as that of tin foil (cf. Fig. 9, and 10).

緒 言

われわれは前回、モデルジュースを詰めた缶詰の上部空隙内に残存する酸素ガスの経時的濃度変化について試験し、その結果、白缶内ではブリキ板の激しい酸化反応のために極めて短時日に酸素の消去をみたのに反して、内面二重塗装缶内では長く残存して濃度変化の認められなかったことを報告した。今回はモデルジュースではなくハッサクミカン果汁を内面二重塗装缶に詰め、上部空隙内に残存する酸素ガスの経時的濃度変化、同様缶の真空度の変化、果汁の暗色化の進行、及び缶内面の腐食などについて観察し、缶底に貼りつけたスズ箔、あるいはアルミニウム箔のそれらの変化に対する影響を調べた。本試験においてももちろん白缶を対照に利用したし、また試料缶詰の半分のものには少量の硝酸塩を添加して、その影響についても観察した。

一般にびん詰果実は缶詰果実より速かに暗色化が進行するが、志賀(1943)¹⁾はびん詰果実の暗色化に対するスズの抑制効果を指摘している。内面二重塗装缶もガラスびんに似て、それに詰められた果汁または果実の暗色化の進行は、白缶に詰められたものに比較して早いのも、白缶におけるスズの暗色化に対する抑制効果が塗装皮膜の介在によって遮断されるによるものである(志賀・木村(1956)²⁾。本試験において内面二重塗装缶の缶底にある制限面積と重量のスズ箔、あるいはアルミニウム箔を貼りつけたものを試験缶中に組み入れた主な目的の一つはかような金属の暗色化抑制効果を狙ったものである。ちょうどわれわれの試験が終結に近づき略その効果についてある程度の知見を得ることができるようになったとき Buren 及び Downing (1969)³⁾がスズ、アルミニウム及びマグネシウムなどの金属が内面塗装缶に詰めたワックス・ピーンズの暗色化に及ぼす効果についての試験結果を記載した報告を入手した。次の第3報に記載の塩化第一スズの添加効果とともに、内容物は甚しく異ったものであるが、内容物の暗色化の抑制効果に関する限りわれわれの得た結果と略符号している。

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

愛媛県喜多郡長浜町産のハッサクミカン (*Citrus hassaku*, Hort. ex Tanaka) を使用し、よく水洗後、Sunkist juice extractor にて搾汁し、16メッシュの篩で裏漉し、15~20 mmHg に減圧

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

Code		Bodies (inside)	Ends (inside)
A	E	ET. No. 25 double coated with inside side-seam stripe.	ET. No. 100 double coated.
B	F	ET. No. 100 plain.	ET. No. 100 plain.
C	G	ET. No. 25 double coated with inside side-seam stripe.	ET. No. 100 double coated. An aluminum-foil-disk (area, 13.5 sq. cm, wt., 26.7 mg) was stuck on the bottom.
D	H	ET. No. 25 double coated with inside side-seam stripe.	ET. No. 100 double coated. A tin-foil-disk (area, 5.7 ; wt., 29.4 mg) was stuck on the bottom.

した倒置大型丸底フラスコの内壁面を薄膜状にて流下させ、果汁内の空気を除き、加糖して糖度を22%に調節した。果汁の pH 値は 3.3、滴定酸度はクエン酸として 1.2%であった。

3. 試験缶詰の製法

上記の果汁を二組にわけ、一組には硝酸カリウムを硝酸性窒素として 50 ppm の割合に添加して缶詰 (Code : A, B, C, & D) となし、他は無添加のまま缶詰 (Code : E, F, G, & H) にした。即ち Table 1 の空缶にそれぞれ 200 g 宛詰め、O 型真空巻締機を使用して、一定の減圧下で蓋付密封を施し、水浴中で加熱して 80°C 15分間保持し、後直ちに水冷した。

4. 試験缶詰の貯蔵

30°C の恒温器内に貯蔵。

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集、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

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Ⅲ⁴⁾ 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

小田の方法⁵⁾ に準じ交流ポーラログラフ法にて測定。

5-4 溶存鉄量の測定

オルソフェナンスロリン法⁶⁾ により測定。

5-5 溶存アルミニウムの測定

Perkin Elmer 社製の原子吸光分光分析器 303 型を使用して測定。

5-6 測 色

カラーマシン社製ハンター型色差計 CM-20 型を使用し L 値, a 値, 及び b 値を測定。標準板は L=88.60 ; a = -1.53 ; b = 5.67 である。但し本文では L 値の変化についてのみ記載する。L 値の低下は果汁の暗色化を示す。

実験結果と考察

1. 上部空隙内の酸素ガスの消去

内面に塗装しない白缶では上部空隙内の酸素は急速に消去され、初回の測定後一週間を経た第 2 回目の測定の際には測定不能であった。内面二重塗装缶では、缶底にスズ箔、またはアルミニウム箔の貼付けの如何に拘らず、酸素ガスが Fig. 1 に示すように 30°C, 23日間の貯蔵後に行なった第

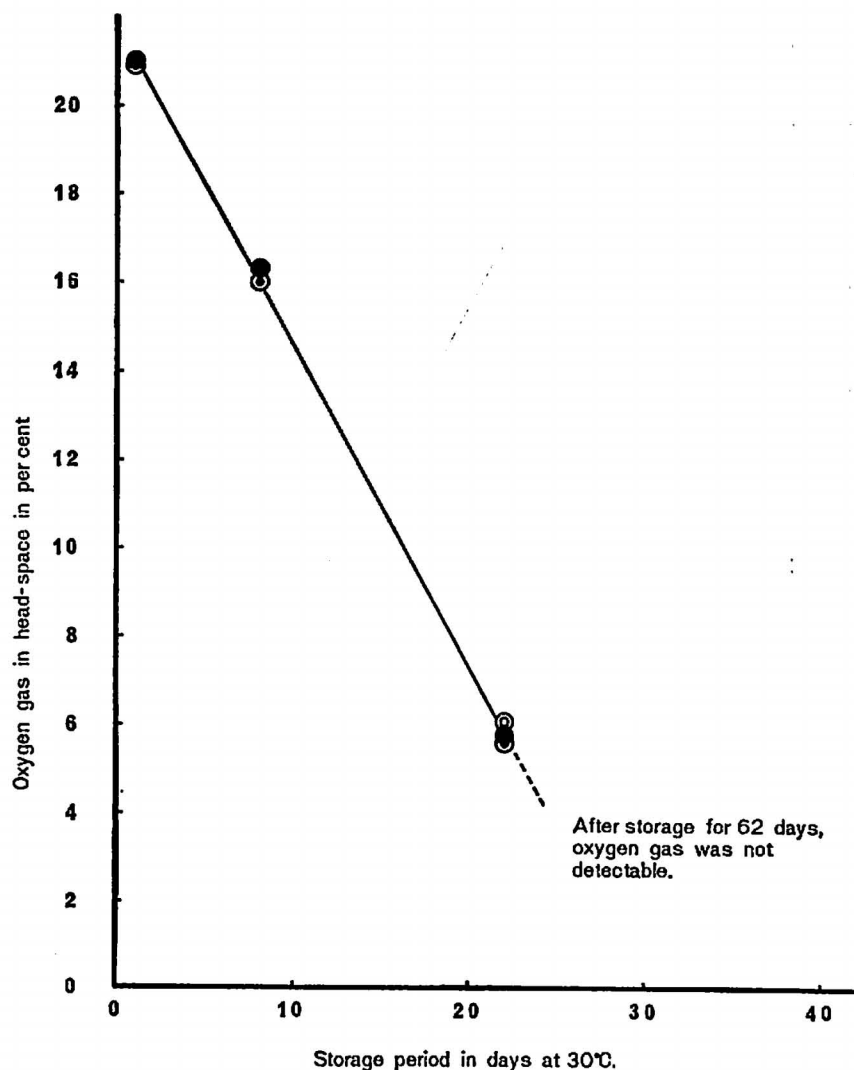


Fig. 1 Decrease in oxygen gas content in head-space during storage of canned sugar sweetened "Hassaku" orange juice (pH, 3.3 ; titratable acidity, 1.2% as citric acid ; Brix degree, 22) including no nitrate added. In plain cans, oxygen gas

was not detectable after storage for eight days. In any other double coated cans, oxygen gas decreased at about the same rate in so far as short time span, indicating that oxygen mostly combined with some reducing substances in the juice. ●, double coated cans ; ⊙, double coated cans with an aluminum-foil-disk (area, 13.5 sq. cm. ; wt., 26.9 mg) stuck on the inside the bottom ; ⊕, double coated cans with a tin-foil-disk (area, 5.7 sq. cm. ; wt., 29.4 mg) stuck on the inside the bottom ; experimental points are the average of measurements on three samples.

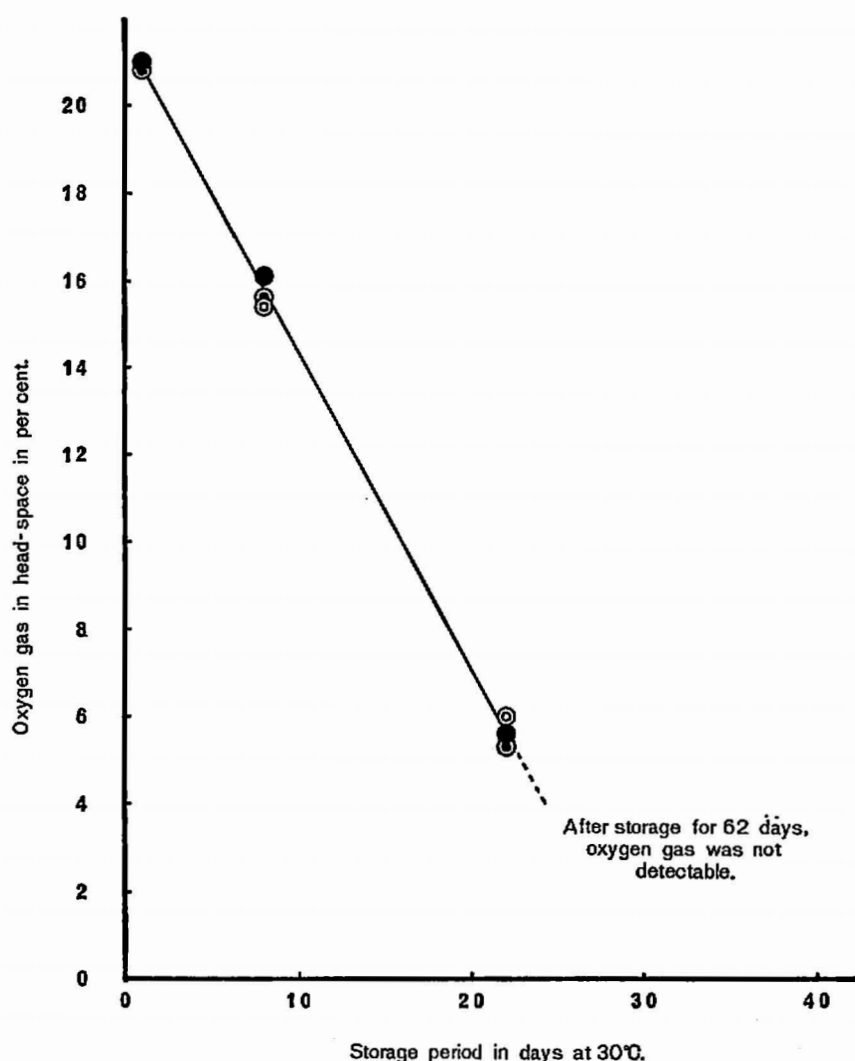


Fig. 2 Decrease in oxygen gas content in head-space during storage of canned sugar sweetened "Hassaku" orange juice (pH, 3.3 ; titratable acidity, 1.2% as citric acid ; Brix degree, 22) including nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added. In plain cans, oxygen gas was not detectable after storage for eight days. In any other double coated cans, oxygen gas decreased at about the same rate in so far as short time span, indicating that oxygen mostly combined with some reducing substances in the juice. ●, double coated cans ; ⊙, double coated cans with an aluminum-foil-disk (area, 13.5 sq. cm. ; wt., 26.9 mg) stuck on the inside the bottom ; ⊕, double coated cans with a tin-foil-disk (area, 5.7 sq. cm. ; wt., 29.4 mg) stuck on the inside the bottom ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

3回目の測定までは殆んど等しい勾配をもった直線を描いて消去され（この間における真空度の変化も略似かよっている）、62日を経過した後の測定の際には測定不能であった。また Fig. 1 と、Fig. 2 とを比較して、果汁中に 50ppm の硝酸性窒素に相当する硝酸カリウムを添加したものと、全然添加しないものとの間に殆んど変化の認められないことは注目される点である。またモデルジュースを内容として行なった第 1 報(1966)⁷⁾ 所載の内面二重塗装缶の上部空隙内の酸素ガス濃度の変化においてみられたように、長く缶内に酸素ガスが止まることがなく、天然果汁中に存在の還元性物質との反応によって消費されたことも注目される。

2. 缶詰の真空度の変化

ガス採集機構から招来される誤差を除いた缶詰の貯蔵中における真空度の変化は Fig. 3, 及び Fig. 4 に示している。白缶では上部空隙内の酸素ガスの貯蔵初期における急激な消費のため第 1 報⁷⁾ 所載のごとく真空度が一時上昇するが、硝酸塩を添加しない缶詰では、やがて徐々に下降線を描き、二重塗装缶及び缶底にスズ箔を貼付けた二重塗装缶の描く真空度曲線に接近して三本の真空度曲線が束ねられた状態を示す。しかるに硝酸塩を添加した試験缶詰中の白缶はある期間を経過すると真空度曲線が急降下し 155 日間の貯蔵後の観察の際には缶は膨脹していた (Fig. 4 参照)。

この真空度曲線の急降下に転ずる時点は Fig. 5 に明かなように鉄の溶出曲線が急上昇に転ずる点と合致する。即ちこの時点において鋼板面を被うスズのメッキ層の内容物による腐蝕作用が堀尾, 岩本, 小田(1965)⁸⁾ がつとに指摘しているように添加硝酸塩に著しく加速され、かなりの程度に溶去され (Fig. 6 参照), その結果水素ガスを発生して鋼板それ自体での腐食が進行するのに十分な程

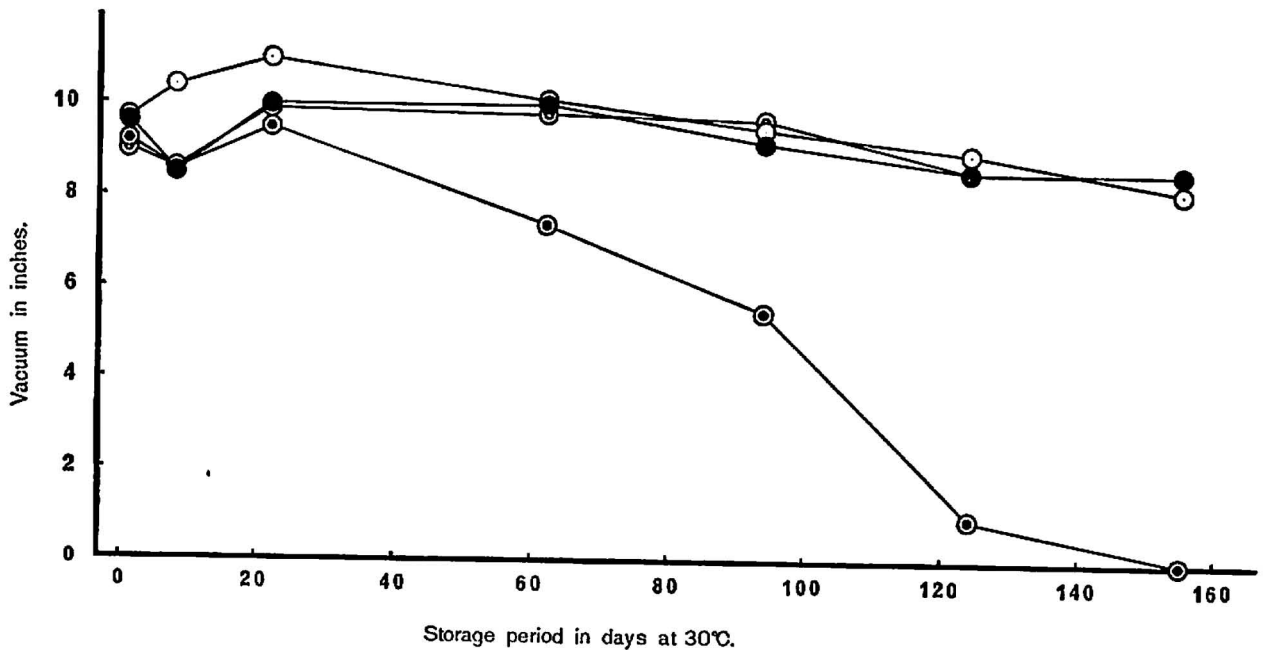


Fig. 3 Changes in vacuum, during storage, in cans of "Hassaku" orange juice including no nitrate added. ●, double coated cans; ○, plain cans; ⊙, double coated cans having the tin-foil-disk stuck on the inside the bottom; ⊗, double coated cans having the aluminum-foil-disk stuck on the inside the bottom; experimental points are the average of measurements on the three samples.

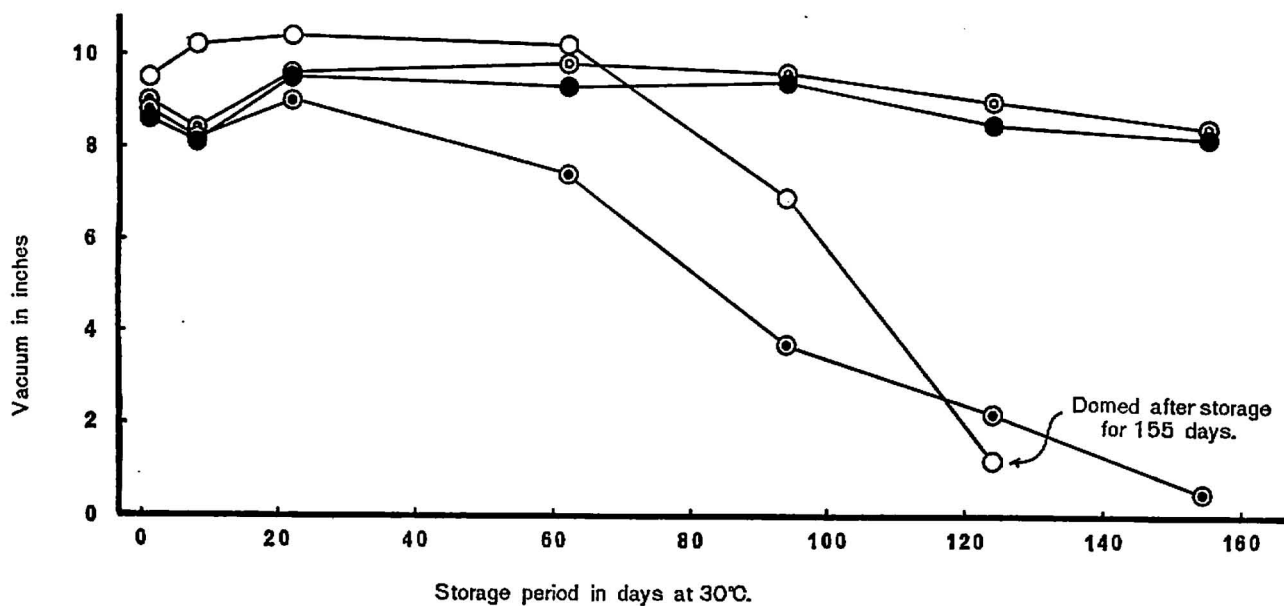


Fig. 4 Changes in vacuum, during storage, in cans of "Hassaku" orange juice including nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added. ●, double coated cans ; ○, plain cans ; ⊙, double coated cans having the aluminum-foil-disk stuck on the inside the bottom ; ⊕, double coated cans having the tin-foil-disk stuck on the inside the bottom ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

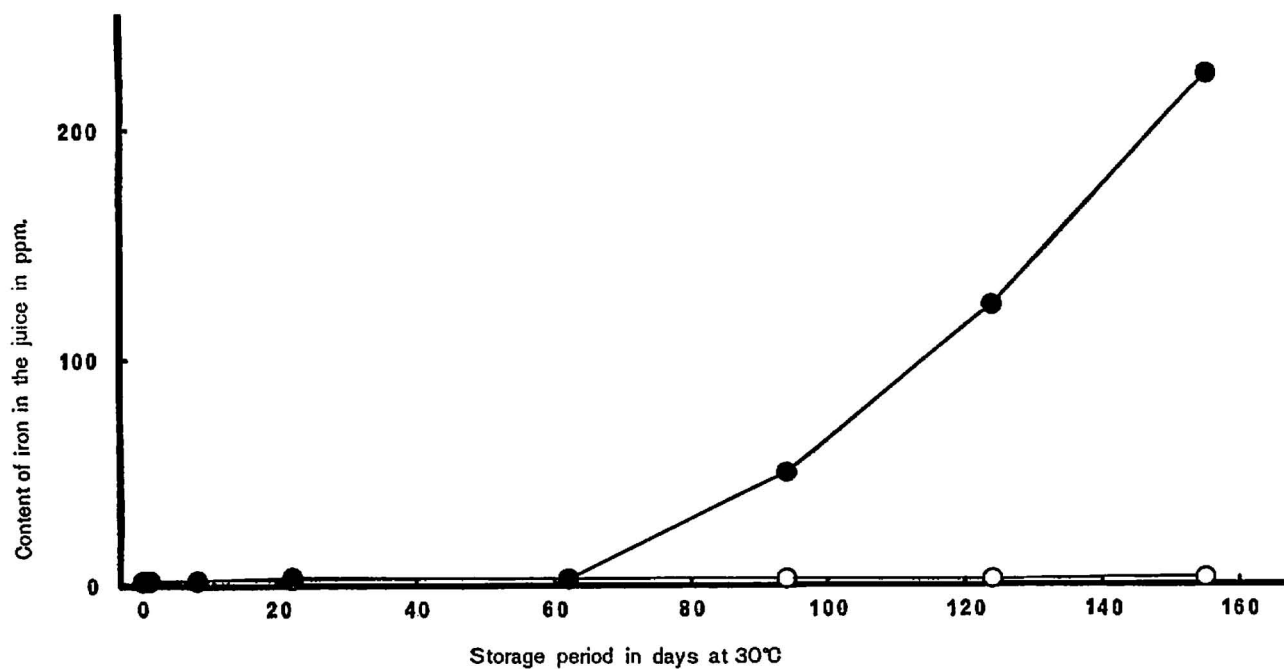


Fig. 5 Dissolving of iron in plain cans of "Hassaku" juice during storage. ●, samples containing nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added ; ○, samples containing no nitrate added ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

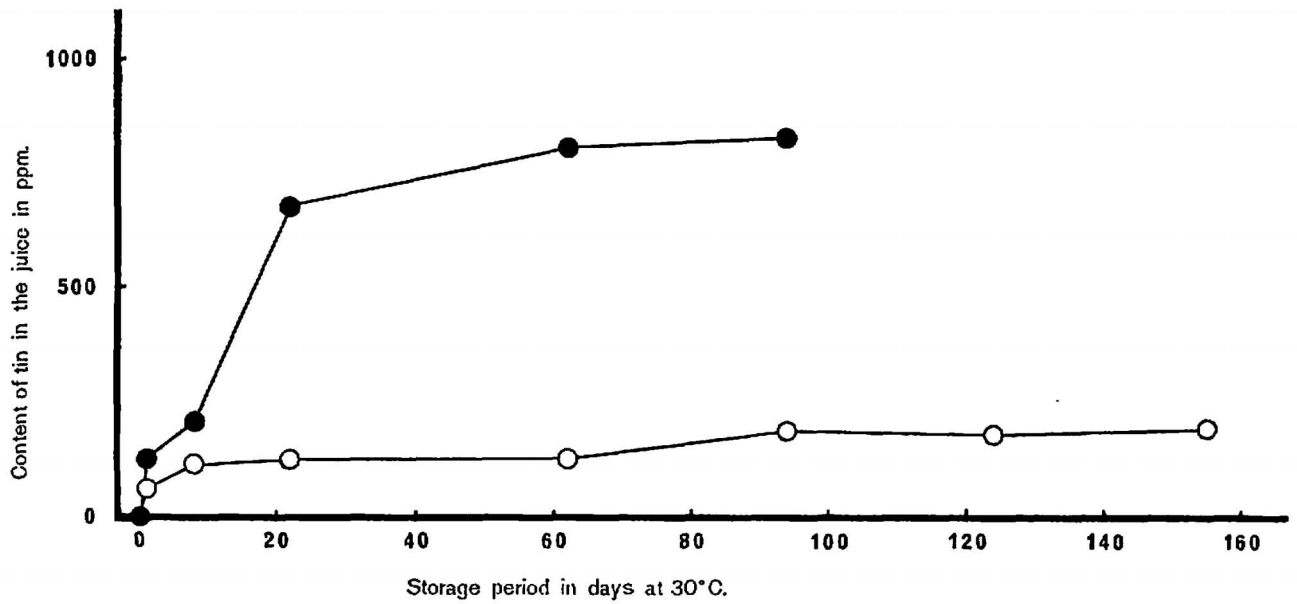


Fig. 6 Dissolving of tin in plain cans of "Hassaku" orange juice during storage. ●, samples containing nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added ; ○, samples containing no nitrate added ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

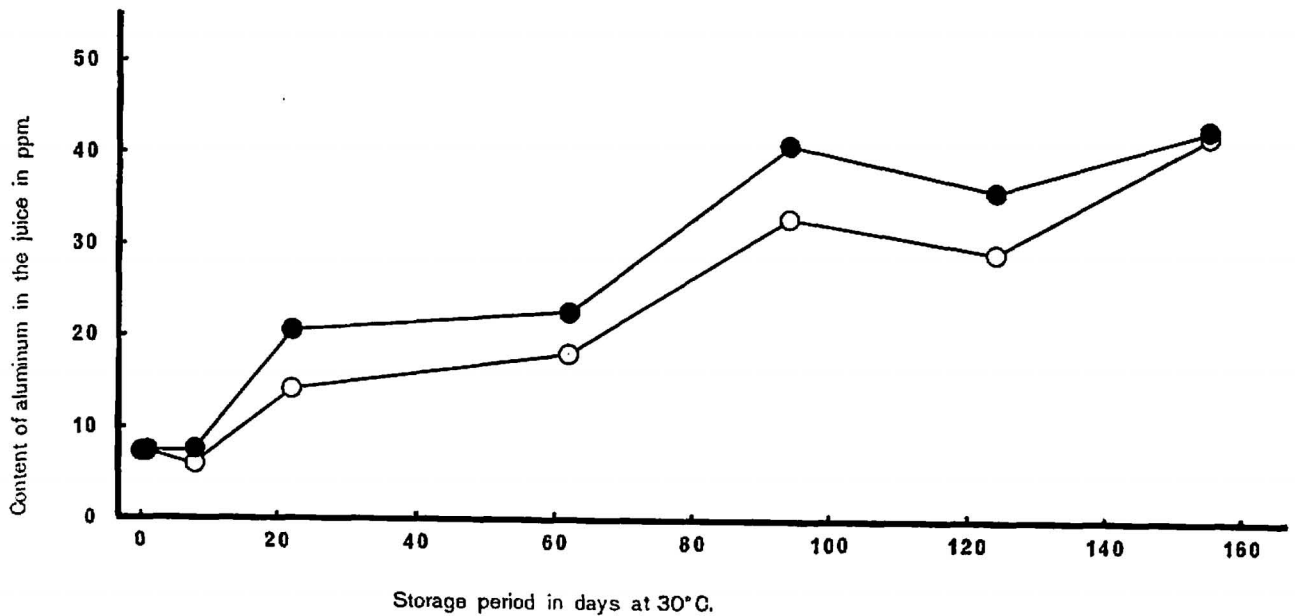


Fig. 7 Dissolving of aluminum in "Hassaku" orange juice during storage from the aluminum-foil-disk stuck on the inside the bottom of double coated cans. ●, samples containing nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added ; ○, samples containing no nitrate added ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

度に露呈鋼板面の拡大されるに至ったことを示すものである。事実缶内面の観察では液面下の遊離スズは殆んど溶去して灰黒色を帯びていた。膨脹した白缶の上部空隙内のガス分析の結果、43.2%の水素ガスを含有していたが、硝酸塩を添加しない非膨脹の白缶での同様の分析結果は1.9%の水素ガスを含有していたにすぎなかった。

次に注目されることはアルミニウム箔を缶底に貼付けたものの真空度の変化であって、硝酸塩の添加の有無に関係なく、箔の腐食は比較的僅かで (Fig. 7 参照)、缶底に残存固着していたが、真空度曲線は何れも急速に降下し、155日の貯蔵によって真空度を殆んど消失していた。その主原因は水素ガスの発生にもとづくものであって、しかも、その発生量は、溶出アルミニウム量より計算した値と略符号する。スズ箔を缶底に貼付けたもので、且つ硝酸塩を添加したものではスズ箔の全部が溶去してその姿を止めていなかったにもかかわらず、かような傾向がなかった。かような現象上の差違は両者のもつ水素過電圧の大きな差違にもとづくものと考えられる。

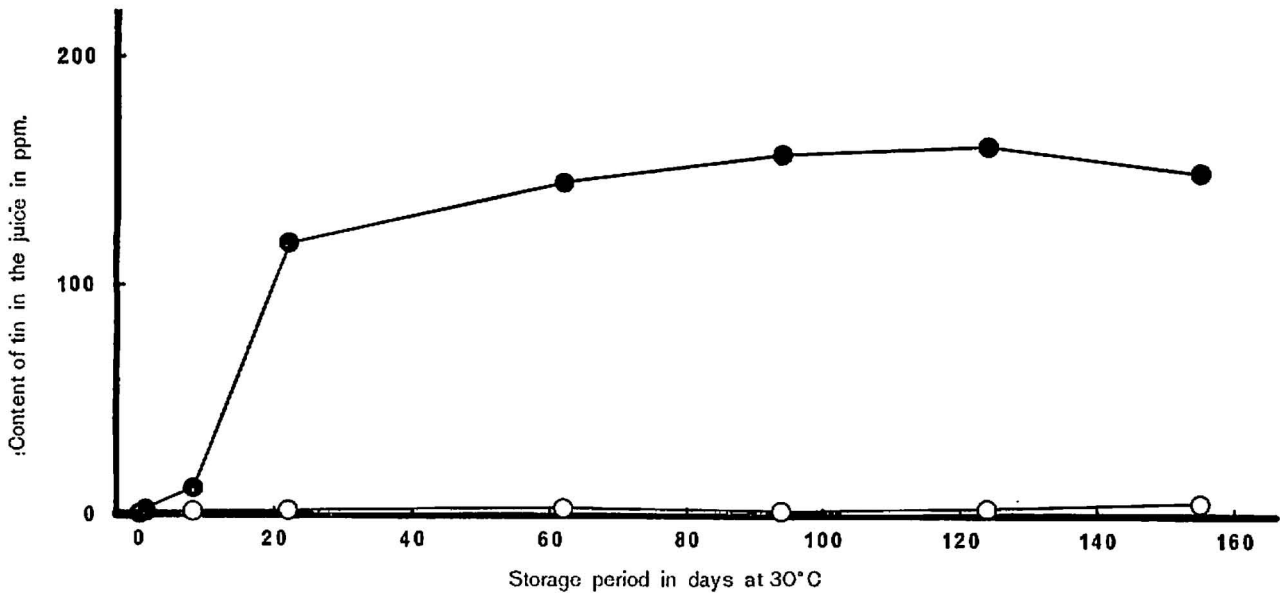


Fig. 8 Dissolving of tin in "Hassaku" orange juice during storage from the tin-foil-disk stuck on the inside the bottom of double coated cans. ○, samples containing no nitrate added; ●, samples containing nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added; experimental points are the average of measurements on the three samples.

白缶以外の缶では、白缶とは全く逆に貯蔵初期に真空度の一時的低下の見られるのは、内容物に吸蔵されたガスの発生によるものと推定する。

3. 果汁の貯蔵中における暗色化

ハンター型色差計で測定したL値で各試験缶詰における暗色化の進行状況を示すと、Fig. 9、及び Fig. 10 の通りである。L値の低下は略暗色化の進行を示す。白缶では、硝酸塩の添加の有無に関係なく、相似た傾向を示し、30°C、155日貯蔵後のL値は、缶詰に製造直後のL値に比較して高くなっている。スズ箔を缶底に貼付けた缶に詰めた果汁では、硝酸塩を添加したものにおいてある程度暗色化の進行に対し抑制効果を示しているが、硝酸塩を添加しなかったものにおいては、無処理

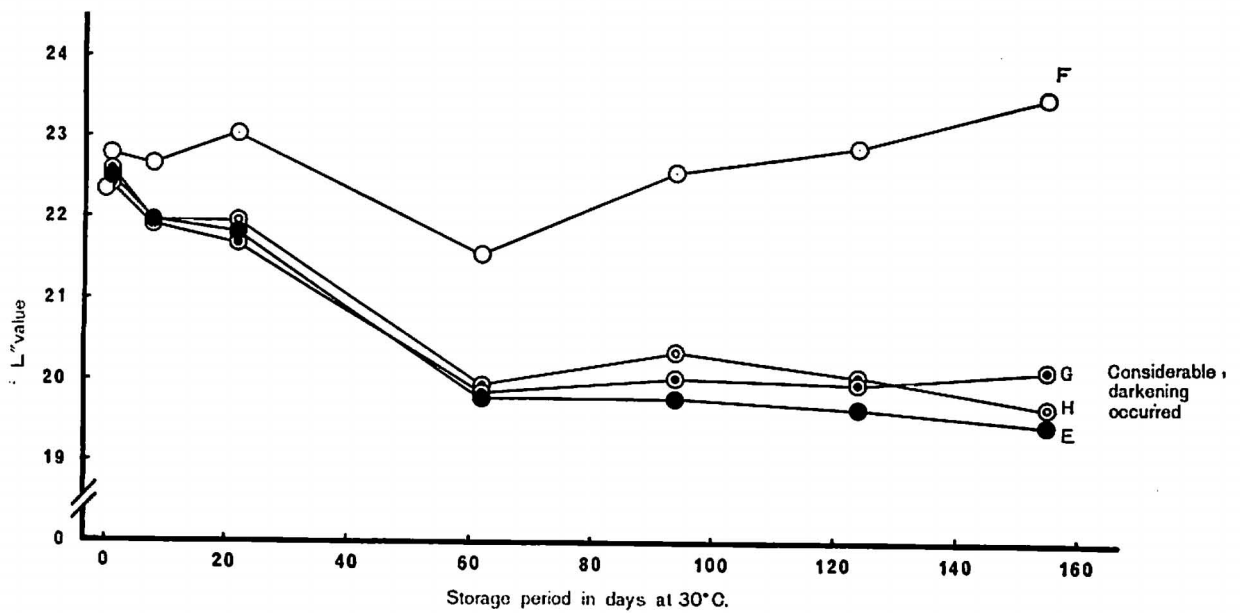


Fig. 9 Changes in "L" values measured with a Hunter color-difference meter "Hassaku" orange juice packed in cans of various constitution during storage. In this experiment nitrate was not added. ○, plain cans ; ⊙, double coated cans with the tin-foil-disk stuck on the inside the bottom ; ⊕, double coated cans with the aluminum-foil-disk stuck on the inside the bottom ; ●, double coated cans ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

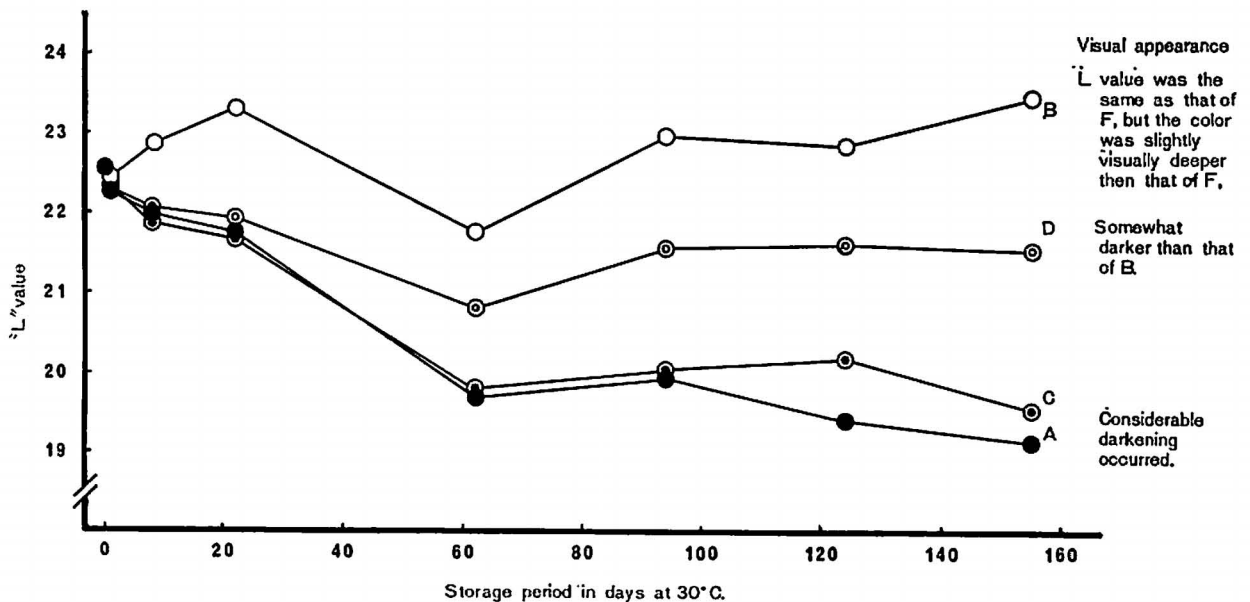


Fig. 10 Changes in "L" values measured with a Hunter color-difference meter for "Hassaku" orange juice packed in cans of various constitution during storage. In this case, nitrate (50 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) was added. ○, plain cans ; ⊕, double coated cans with the aluminum-foil-disk stuck on the inside the bottom ; ⊙, double coated cans with the tin-foil-disk stuck on the inside the bottom ; ●, double coated cans ; experimental points are the average of measurements on the three samples.

の二重塗装缶と比較して殆んど差違が認められず、かなりの程度に暗色化が進行していた。Fig. 8に見られるように硝酸塩を添加したものは本試験の終末時において全部溶解し尽していたが、硝酸塩を添加しないものでは殆んど溶解していなかった事実に注目する必要がある。即ちスズが単に金属として存在するのみでは効果がなく、溶解してイオンとして活性化されることが必要である。アルミニウム箔は硝酸塩の添加の有無に関係なく本試験の終末時までの経過よりみて果汁の暗色化に対する抑制効果を示していない。

摘 要

加糖ハッサクミカン果汁を種々内部構成の違った 200g 缶 (Table 1 参照) に入れて缶詰となし、30°C に貯蔵して、上部空隙内の酸素ガス濃度、及び真空度の変化、ならびに果汁の暗色化の進行程度を比較観察した。その結果、

1. 上部空隙内の酸素ガスは白缶では一週間以内に消失して測定できなかった。白缶以外の缶に詰めた缶詰の上部空隙内の酸素ガスは 23 日間の貯蔵期間内では何れも略等しい勾配の直線を描いて 6% 程度にまで低下、次の貯蔵後 62 日目の試験の際には、もはや消去して測定できなかった。

2. 缶詰の真空度

缶底にアルミニウム箔を貼付けた二重塗装缶では硝酸塩の添加の有無に関係なく本試験の終末点において殆んど真空度を消失していた。缶底にスズ箔を貼付けた試験缶詰では、かような現象の見られなかったことは、両者における水素過電圧の大きな差違によるものと考えられる。

白缶では硝酸塩を添加したものだけが何れも本試験の終末時までには水素膨脹缶となった。その間真空度曲線の低下開始時と、鉄の溶出曲線の急昇開始時とが符号していた。水素過電圧の低い鋼板面腐食の開始に伴う水素ガスの発生を考えると説明できる。

3. 貯蔵時における果汁の暗色化の進行に対する白缶の抑制効果は最も大きく、本試験期間中に限っていうならば、少しく退色傾向が感ぜられた。スズ箔は硝酸塩の如き腐食性の薬剤の存在によって活性化され、抑制効果を示す。アルミニウム箔には効果が認められなかった。

文 献

- 1) 志賀岩雄：缶詰時報, 22 (2), 70 (1943).
- 2) 志賀岩雄・木村圭一：本誌, No. 4, 42 (1956).
- 3) Van Buren, J. P. and D. L. Downing : *Fd. Technol.*, 23 (6), 800 (1969).
- 4) 厚生省編：衛生検査指針Ⅲ, 59 (1951) 共同医書出版社.
- 5) 小田久三：分析化学, 10, 882 (1961).
- 6) E. B. Sandell : *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd. Ed. 537, Interscience Publishers, Inc., N.Y., U.S.A. (1959).
- 7) 志賀岩雄・木村圭一・永田みわ・児島宏枝：本誌, No. 7, 1 (1966).
- 8) 堀尾嘉友・岩本喜伴・小田久三：本誌, No. 7, 11 (1966) ; 食衛誌, 6 (4), 353 (1965).