

缶詰上部空隙内酸素ガスの変化—III

第一スズ塩の内面二重塗装缶に詰めた缶詰ナツミカン (*Citrus natsudaidai*, Hayata) 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・児島宏枝
衣斐寿子・志賀岩雄

Changes in Head-Space Oxygen Gas Content in Tin Cans - III.

Effects of stannous salts on the rate of browning of sugar sweetened "NATSU-MIKAN" (*Citrus natsudaidai*, Hayata) 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.

Effects of stannous chloride on head-space oxygen gas content, can vacuum, rates of browning of juice and internal corrosion of cans of sugar sweetened "NATSUMIKAN" (*Citrus natsudaidai*, Hayata) orange (pH, 2.9; titratable acidity, 2.3% as citric acid; Brix degree, 20.5) packed in double coated cans (cf. Table 1) were observed, comparing with those of the juice in plain cans, at intervals during storage at 30°C.

The results obtained were as follows:

1. Addition of stannous chloride (100 ppm as metallic tin) to juice was considerably effective for inhibiting the browning or darkening of juice packed in double coated cans during storage (cf. Fig. 9, 10, 11&12).
2. At the end of these experiments, plain cans kept juice the most bright orange color even though seemingly faded it slightly, while unacceptable darkening occurred in the juice packed in the double coated cans containing no stannous chloride added (cf. Fig. 9 & 10).
3. Vanishing curves of head-space gas assumed to be pseudo-semi-logarithmic (cf. Fig. 1, & 2).
4. At the end of these experiments, can vacuum was lowest in plain cans, but highest

- in the double coated cans containing stannous chloride added (cf. Fig. 3, & 4).
5. The cans which showed slower rates of vanishing of oxygen gas in head-space had higher degrees of can vacuum at the end of these tests.

結 言

われわれは前報でハッサクミカン果汁缶詰の貯蔵中における果汁の暗色化，上部空隙内の酸素ガスの消去及び缶の真空度に与えるアルミニウム箔及びスズ箔の影響について内面二重塗装缶を使用して観察した結果について報告したが，本報では塩化第一スズを添加した場合における影響について述べる。Geisman(1967)¹⁾は，びん詰クラウトの暗色化の抑制に対する塩化第一スズの添加効果について観察しているが，われわれはナツミカン果汁缶詰に関し上記の如き試験を実施して一応の成果を得た折りも折，内容物はワックスビーンズの暗色化に対する塩化第一スズの添加効果について Buren, 及び Downing(1969)²⁾が行なった試験結果を記載した報告を手にした。内容物は甚しく違ったものについてであるが，その結果は略符合するよう思う。

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。

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

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

2. 試料果実と果汁の調製

熊本県天水町産のナツミカン (*Citrus natsudaidai*, Hayata) を購入し，水洗後，横に2つ割にして Sunkist juice extractor で搾汁する。これを16メッシュの篩で裏漉し，果汁内の空気を，15~20 mmHg に減圧した倒置大型丸底フラスコの内壁面を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20.5%にした。果汁のpH値は2.9，滴定酸度はクエン酸として2.3%であった。

3. 試験缶詰の製法

上記の果汁を2組に分け、1組 (Table 1 の A, B, C) には硝酸カリウムを硝酸性窒素として 10 ppm の割合に添加し缶詰となし、他の1組 (Table 1 の D, E, F) には添加しなかった。また Table 1 の code A, 及びDにはスズとして 100ppm に相当する塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を缶の蓋付密封直前に添加した。果汁の充填量は 200 g で、O型真空巻締機で蓋付密封した。次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。

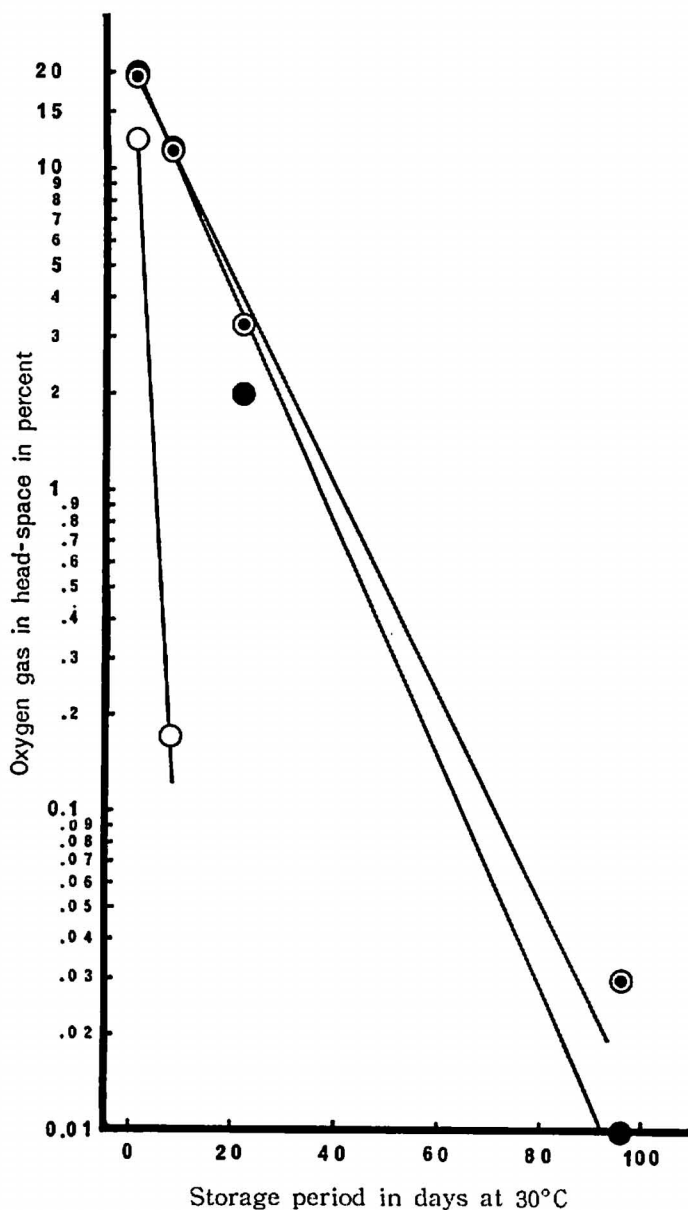


Fig. 1 Decrease in oxygen gas content in head-space during storage of canned sugar sweetened "NATSUMIKAN" juice including no nitrate added. ○, plain cans; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added; ●, double coated cans; experimental points are the average of measurements on three samples.

4. 試験缶詰の貯蔵：30°C の恒温器内に貯蔵。

5. 測定法

5-1 測色：第2報とは相違して、島津製自記色彩測定器 RC-3型を使用し、380~700 m μ の波長域で、分光反射率を測定し、CIE表色法によってY値を求め、Y値によって暗色化の進行を比較観察した。この測定結果は肉眼的観察結果とよく符合した。

5-2 上部空隙内酸素ガスの測定、pH 及び滴定酸度の測定、溶存スズ量及び鉄量の測定などは、すべて前の第2報に記載のとおりである。

実験結果と考察

缶の上部空隙内の酸素ガスは例によって白缶では急速に消去され一週間も経過すれば微量に残留するにすぎなくなる。内面二重塗装缶では、第2報の場合と同様、モデルジュースを使用して行なった実験結果とは相違して、酸素ガスは長く缶内に残留することがなく、果汁中の還元性物質の存在によって比較的短期の貯蔵期間内に消費される。この際、少量の塩化第一スズの存在下に

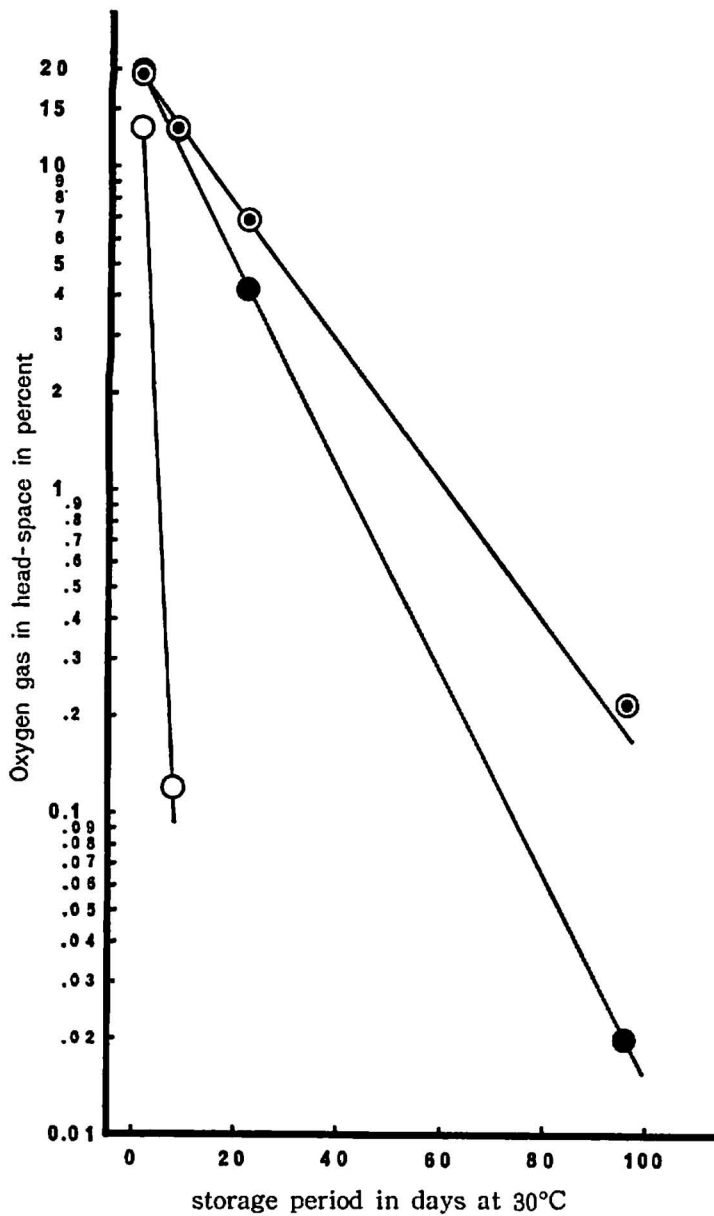


Fig. 2 Decrease in oxygen gas content in head-space during storage of canned sugar sweetened "NATSUMIKAN" juice including nitrate (10 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added. ○, plain cans; ◐, double coated cans and stannous chloride (100 ppm as metallic tin); ●, double coated cans; experimental points are the average of measurements on three samples.

まり、遂には水素膨脹缶となるであろうことは第2報の結果からも予見されるが、しかしスズの腐食量は既に可なり高い数値に達しているにしても未だその段階には達していない。(Fig. 6, 8 及び第2報参照) この試験期間に限定して云える共通点は、酸素ガスの消去速度の遅いものほど、高い真空度を有していたことである。(Fig. 1, 2, 3 及び4参照)。

鉄の溶出量は内面塗装缶で穿孔と果汁の暗色化、白缶では水素膨脹缶の発生に関連して関心を惹くところであるが、この程度の貯蔵期間での結果からは、異常と見られるものがでていない。しか

において、極く少量の硝酸塩 ($\text{NO}_3\text{-N}$ として 10 ppm) の添加は、酸素ガスの消費速度を鈍らせる。しかし塩化第一スズの単独添加は酸素ガスの消費速度に殆んど影響していないし、硝酸塩の単独添加も第2報の結果ほどではないにしても殆んど影響を示していない。酸素ガス濃度曲線は第2報(但し限られた範囲内)とは相違して略対数曲線をなしている。

缶の蓋付密封の際における真空度の管理については、充分留意したところであるが、缶詰の真空度は硝酸塩の添加の有無に関係なく加熱殺菌後、冷却して約15時間経過後の測定結果と或る期間経過後においては、共通して塩化第一スズを添加した缶詰は最高の真空度を保持し、白缶は最低の真空度に低下している。そして、それ等の添加物を加えない内面二重塗装缶の真空度は両者の中間に位置する。恐らく白缶では、比較的長時間貯蔵の際、硝酸塩の存在下で異常脱錫作用の展開によって露出鋼板面が水素ガスを発生し、それ自体内での腐食も急速に進行するのに十分な程度に拡大され、発生の水素ガスのために真空度の急速な低下が始

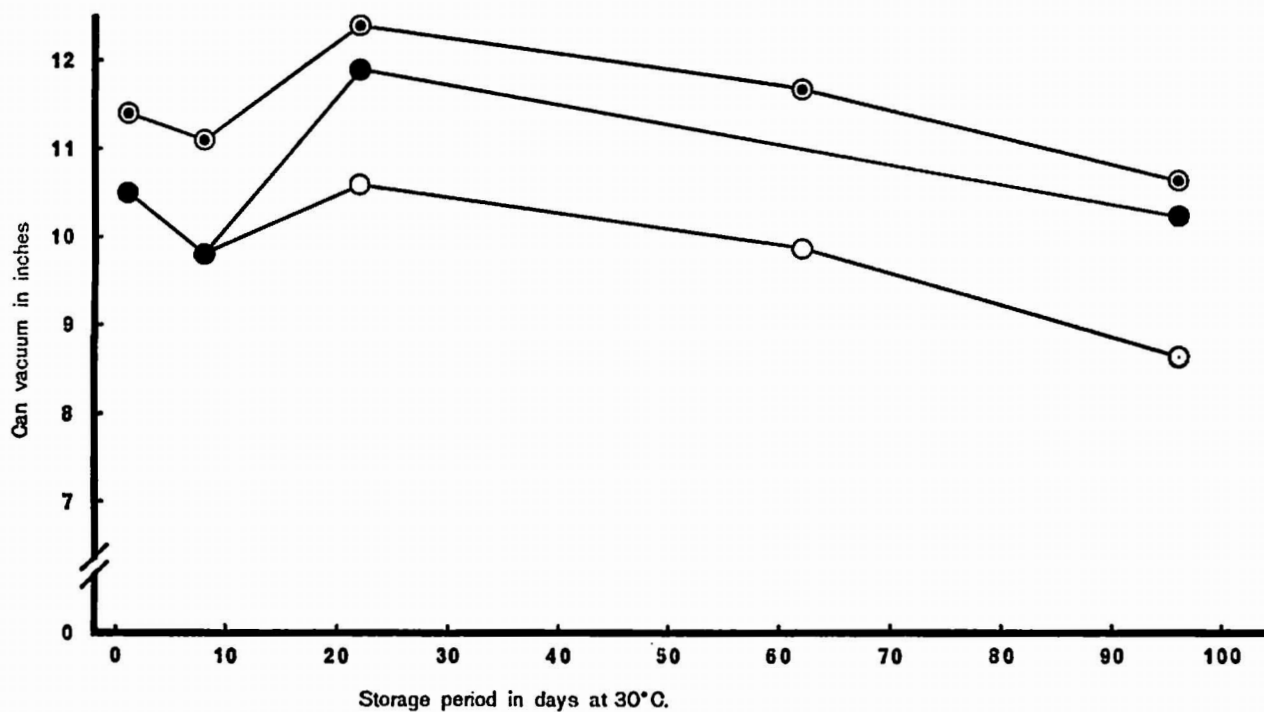


Fig. 3 Changes in vacuum in cans of "NATSUMIKAN" juice including no nitrate added during storage. ○, plain cans ; ●, double coated cans ; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; experimental points are the average of measurements on three samples.

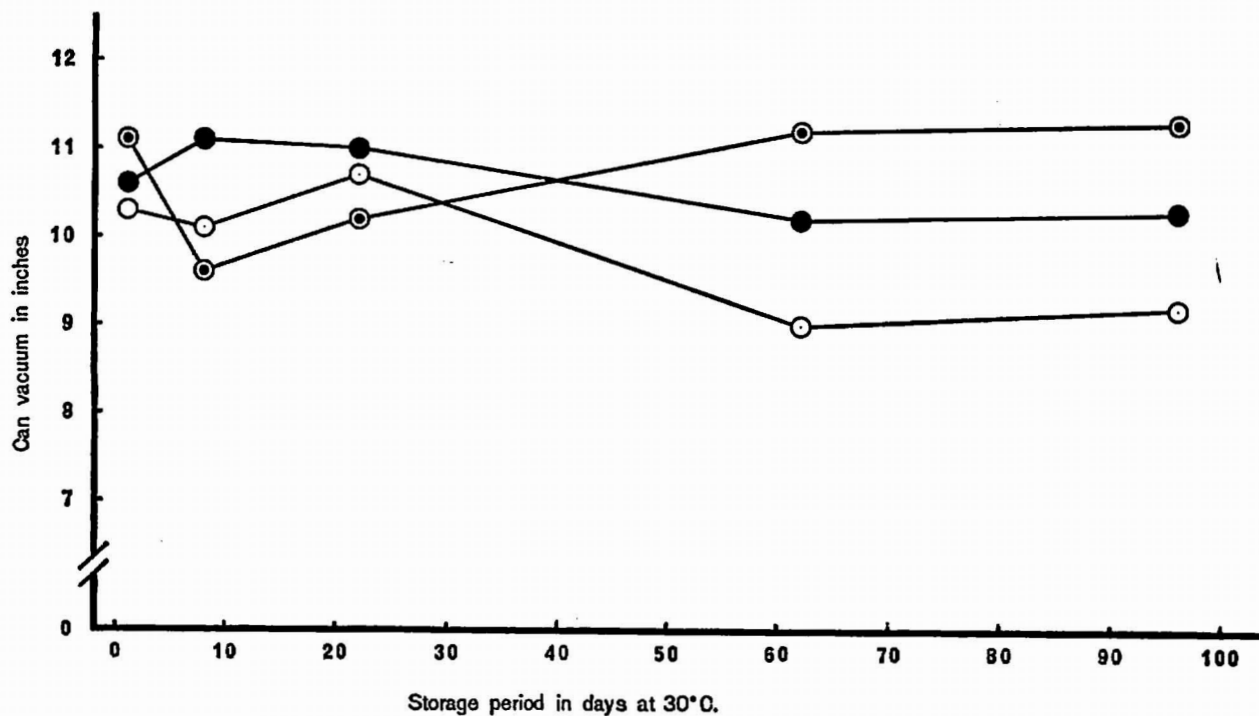


Fig. 4 Changes in vacuum in cans of "NATSUMIKAN" juice including nitrate (10 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added during storage. ○, plain cans ; ●, double coated cans ; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; experimental points are the average of measurements on three samples.

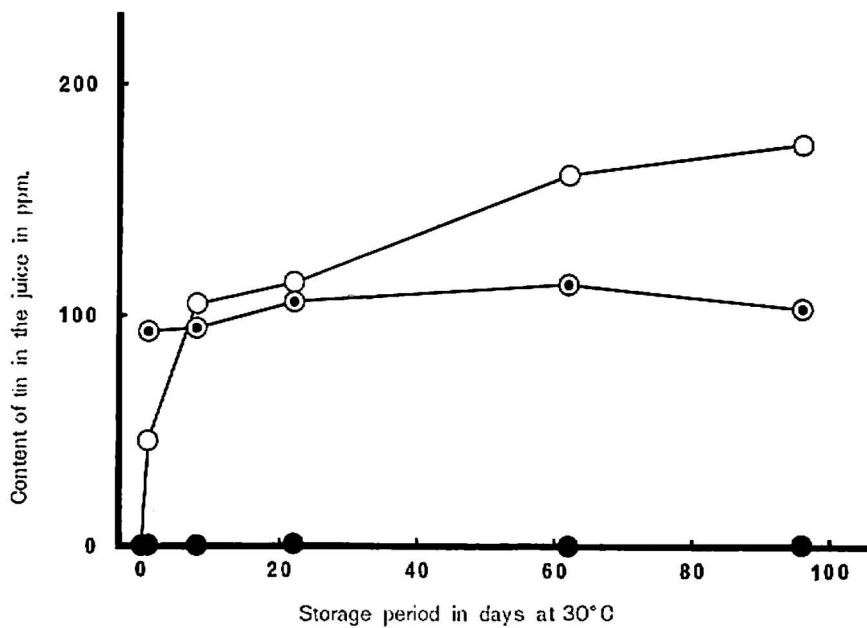


Fig. 5 Dissolving of tin in cans of "NATSUMIKAN" juice including no nitrate added during storage. ○, plain cans ; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; ●, double coated cans ; experimental points are the average of measurements on three samples.

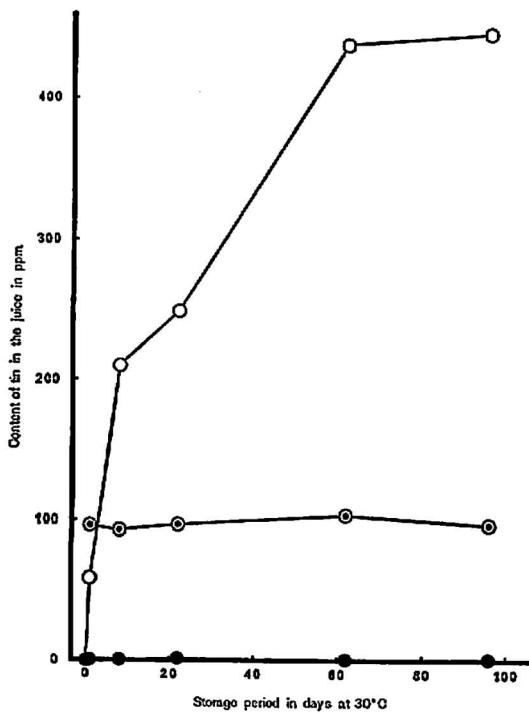


Fig. 6 Dissolving of tin in cans of "NATSUMIKAN" juice including nitrate (10 ppm as NO₃-N) added during storage. ○, plain cans ; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; ●, double coated cans ; experimental points are the average of measurements on three samples.

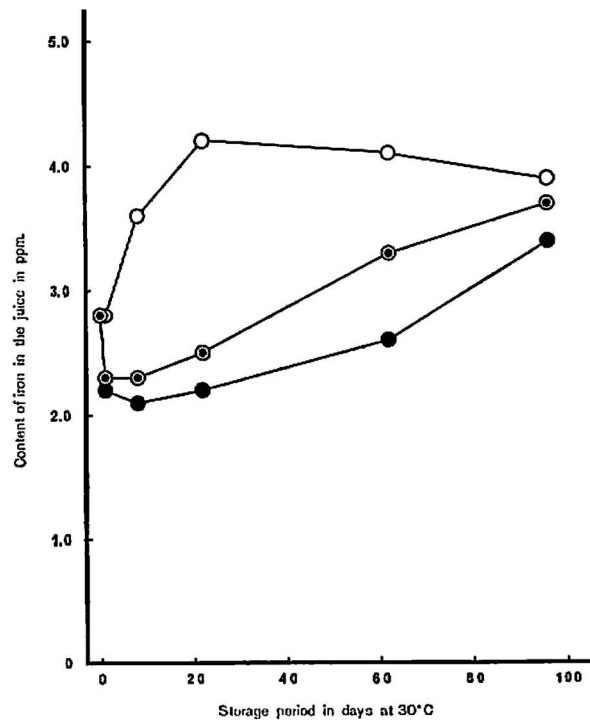


Fig. 7 Dissolving of iron in cans of "NATSUMIKAN" juice including no nitrate added during storage. ○, plain cans ; ●, double coated cans ; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; experimental points are the average of measurements on three samples.

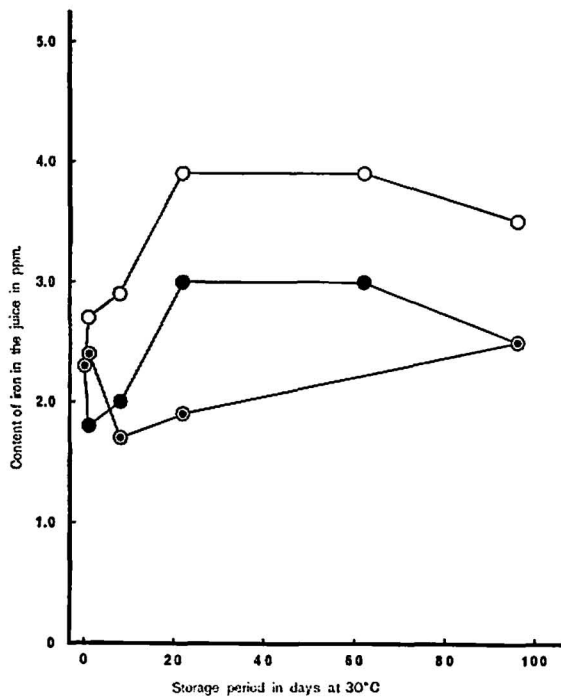


Fig. 8 Dissolving of iron in cans of "NATSUMIKAN" juice including nitrate (10 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added during storage. ○, plain cans ; ●, double coated cans ; ◐, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; experimental points are the average of measurements on three samples.

しスズの腐食量の異常に高い硝酸塩添加の白缶に早晚鉄の異常急速な溶出の生ずるであろうことは予見できる。

最後に本試験において著者らの最も大きな関心をもって観察してきた内面塗装缶における果汁の早期暗色化の現象に対する塩化第一スズの添加による抑制効果であるが、Fig. 9、及び

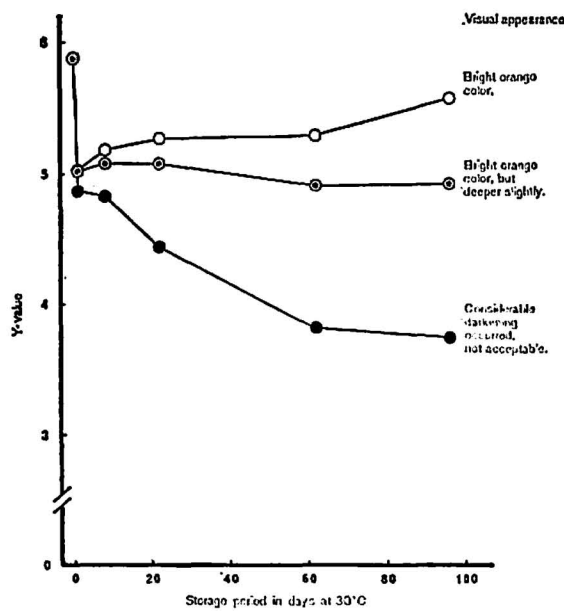


Fig. 9 Changes in Y value based on the C.I.E. system with increasing storage period of canned "NATSUMIKAN" juice including no nitrate added. ○, plain cans ; ◐, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; ●, double coated cans ; experimental points are the average of measurements on three samples.

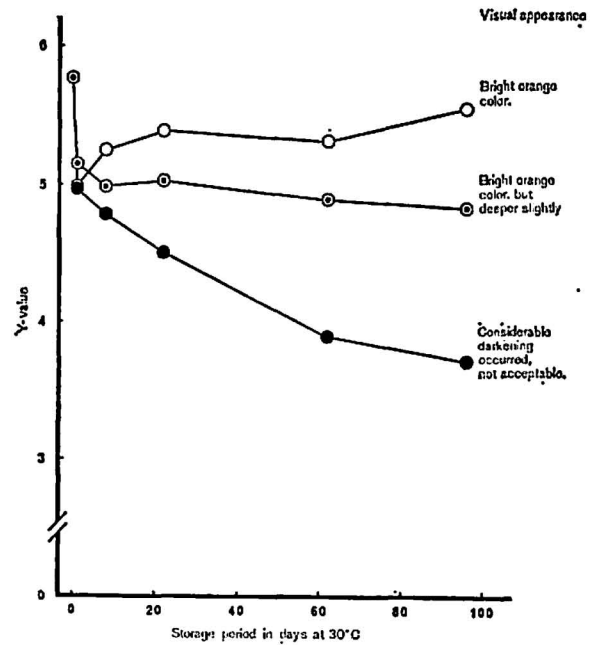


Fig. 10 Changes in Y value based on the C.I.E. system with increasing storage period of canned "NATSUMIKAN" juice including nitrate (10 ppm as $\text{NO}_3\text{-N}$) added. ○, plain cans ; ◐, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added ; ●, double coated cans ; experimental points are the average of measurements on three samples.

Fig. 10 に示されているごとく、金属スズとして、100 ppm に相当する塩化第一スズを添加したものは、添加硝酸塩の存在の有無に関係なく有効に作用し、缶詰に製造直後の色と比較して殆んど変わっていなかった。添加しない内面二重塗装缶では測色毎にその暗色化が進行して95日貯蔵（30°C）後の所見では殆んど商品価値を喪失していた。塩化第一スズの暗色化抑制効果はスズ箔のそれ（第2報所載）に比較して、かなり優越している。この点、Buren 及び Downing の結果と符合するものとする。白缶では熱処理によって一旦低下した生果汁のY値に復帰する傾向を示し、熱処理直後のものからすれば退色化傾向をもつもののように観察された。

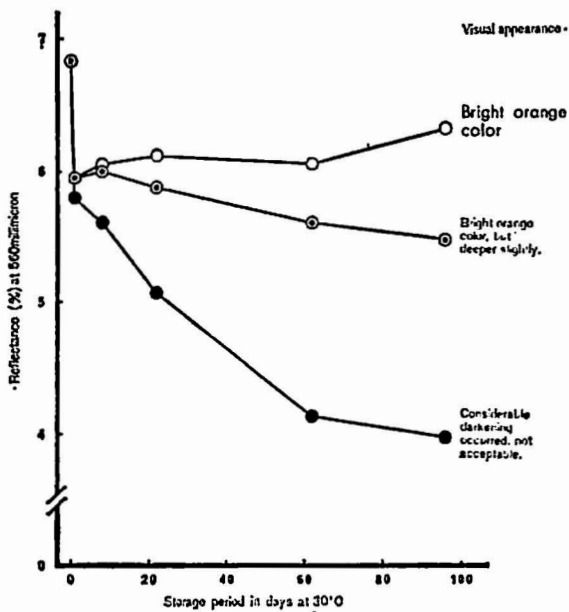


Fig. 11 Changes in reflectance (%) at 560 millimicron with increasing storage period of canned "NATSUMIKAN" juice containing no nitrate added. ○, plain cans; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added; ●, double coated cans; experimental points are the average of measurements on three samples.

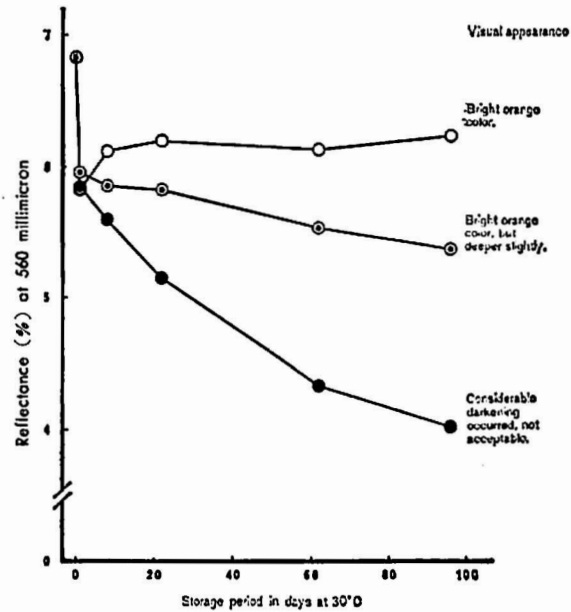


Fig. 12 Changes in reflectance (%) at 560 millimicron with increasing storage period of canned "NATSUMIKAN" juice containing nitrate (10 ppm as NO₃-N) added. ○, plain cans; ⊙, double coated cans, and stannous chloride (100 ppm as metallic tin) added; ●, double coated cans; experimental points are the average of measurements on three samples.

要

約

ナツミカン果汁（pH, 2.9; 滴定酸度, クエン酸として2.3%; 糖度, 20.5%）を内面二重塗装缶に詰め、塩化第一スズ（Sn として 100 ppm）を添加して缶詰とし、内面二重塗装缶に不可避的ともみられる貯蔵中における果汁の暗色化に対する塩化第一スズの抑制効果、上部空隙内の酸素ガスの消失傾向、真空度の変化、缶の腐食傾向などについて観察した。

塩化第一スズの果汁の暗色化抑制効果が顕著で、スズ箔のそれに比較して優越している。

少量の塩化第一スズ (Sn として 100 ppm) の存在下において、極く少量の硝酸塩 ($\text{NO}_3\text{-N}$ とし 10 ppm) の添加は酸素ガスの消費を鈍らせることが観察された。

少量の硝酸塩単独添加では殆んど酸素ガスの存在割合の減少に影響しない (前報同様) し、また塩化第一スズの少量単独添加によっても殆んど影響が観察されなかった。

真空度は 30°C 100 日近い貯蔵後の測定結果では塩化第一スズを添加した内面二重塗装缶は最高で、白缶は最低、他の内面二重塗装缶はそれらの中間に位置した。残存酸素ガス割合の低下の速度は真空度の最低位の白缶において最大で、真空度の最高位の塩化第一スズ添加内面二重塗装缶において最小、真空度の中間に位置する他の内面二重塗装缶では、残存酸素ガス割合の低下の速度も中間に位置した。

引用文献

- 1) Geisman, J. R : Glass Packer / Processor, 46 (6), 28 (1967).
- 2) Van Buren, J. R., & D. L. Downing : Fd. Technol., 23 (6), 800 (1969).