

缶詰の内面腐食に関する研究—VI

界面腐食におよぼす封入酸素と硝酸塩の影響

岩本 喜伴・池上 義昭・前田 瑠子・堀尾 嘉友

Studies on Internal Corrosion of Cans (VI) Influence of Oxygen in Headspace and of Nitrate Upon Headspace Corrosion in Canned Orange Drink

Yoshitomo Iwamoto, Yoshiaki Ikegami, Yuuko Maeda and Takatomo Horio

Summary

1. The headspace corrosion ("surface corrosion") of uncoated cans of orange drink was investigated in detail in relation to the amount of trapped oxygen, nitrate content and pH.

Results obtained are as follows.

(a) The headspace corrosion is remarkably affected by the oxygen content in the headspace, while no significant effect of nitrate was indicated.

(b) When the same amount of oxygen is contained heavier headspace corrosion took place at pH 3 than at pH 5.

2. Forty five to ninety per cent of headspace oxygen disappeared within 1 day after manufacture, more than 95 per cent within 8 days, and 100 per cent within 15 days.

3. After the disappearance of headspace oxygen, no marked headspace corrosion proceeded, and a steady, slow detinning took place.

4. A strict proportionality was observed between the velocity of oxygen disappearance and of tin-dissolving.

5. It was confirmed that detinning of cans of acid products containing nitrate is initiated by the trace amount of trapped oxygen which attacks tin followed by tin-dissolving accelerated by nitrate.

1. 緒 言

第3報¹⁾で硝酸塩含量の多いみかん缶詰に界面腐食（缶内面の液相とヘッドスペースの気相との境界面が連続して腐食している状態）の発生が顕著であったことを報告し、前報²⁾では缶詰を開缶し、空気の存在下で内容物がブリキに接触したままの状態では保存された場合、内容物の種類によって界面腐食に差のあることを報告した。

果汁および果実缶詰でみうけられる界面腐食は缶詰製造時に封入された酸素に起因することはよ

く知られている^{3),4)}。朝野⁵⁾らはこの現象を電気化学的に解明し酸素拡散電流に支配されることを報告しているが酸素と硝酸塩の影響については検討されていない。

本報では無塗装缶の界面腐食におよぼす酸素と硝酸塩の影響を詳細に検討するため、オレンジドリンクを調製し、硝酸塩含量とヘッドスペース中の酸素量を異にした試験缶詰を製造して実験を行った。また pH の影響についても併せ検討した。

2. 実験ならびに結果

2.1 オレンジドリンクの調製

オレンジドリンクの配合処方を Table 1 に示した。調合果汁を 2 等分し、一方はそのまま他方には硝酸性窒素が 3 ppm となるよう硝酸カリウムを添加した。

2.2 試験缶詰の製造

2 種類の調合果汁を Table 2 に示した条件で同一ロットの電気メッキブリキ (E T # 100) で製缶された無塗装の J-200g 缶に内容量が 195g と 210g 宛冷間充填し、0 型バキュームシーマーでバキュームチャンバー内の真空度 25 と 42cm/Hg で巻締め、85°C 10 分間殺菌を行ない試験缶詰を製造した。試験缶詰は製造後直ちに 5°C、室温および 37°C 恒温室内に貯蔵した。また試験缶詰製造時ヘッドスペース中に封入された酸素量を測定するため二重塗装缶の S-200g 缶にも同一条件で充填、巻締めを行なった。

2.3 開缶測定方法

試験缶詰は 5°C、室温および 37°C 恒温室内に貯蔵し、製造翌日、8 日、15 日と 30 日後にヘッドスペース中のガス組成をガスクロマトグラフィーで各缶種 2 缶宛測定した。同時に同一種類の試験缶詰 3 缶について第 1 報⁶⁾で述べた方法で開缶しスズ溶出量、鉄およびビタミン C 含有量を測定した。

2.4 ヘッドスペース中のガス分析結果

対照の二重塗装缶を使用した缶詰は製造後直ちに各種類 6 缶宛ヘッドスペース中のガス組成を測定した。また試験缶詰は無塗装缶であるためスズ溶出に伴って封入酸素は急速に減少するためヘッドスペース中の窒素ガス量から封入酸素量を逆算した。これらの比較値を Table 3 に示した。

この結果から対照の塗装缶詰と試験缶詰内に封入された酸素量は比較的近似した値であったため各缶種ごとにはほぼ同量の酸素が封入されたものと考えられる。

Table 1 Recipe for orange drink

Mandarin juice	25%
Suger	11%
Citric acid	0.3%
Vitamin C	0.03%
Water	63.7%

Table 2 Conditions for test packs

Mark	NO ₃ -N (ppm)	Vacuum (cm/Hg)	Content (g)
1	0	42	210
2		25	
3		42	
4		25	
1'	3	42	210
2'		25	
3'		42	
4'		25	

Table 3 Trapped gases in headspace

Mark	Coated cans* (Control) ml					Plain cans (Test packs) ml				
	Total gas	CO ₂	N ₂	H ₂	O ₂	Total gas	CO ₂	N ₂	H ₂	O ₂ **
1	5.9	0.1	4.5	< 0.1	1.2	5.1	0.2	4.9	< 0.1	1.3
2	9.1	0.1	7.0	< 0.1	1.9	7.1	0.2	6.8	< 0.1	1.8
3	14.2	0.2	10.9	< 0.1	3.0	12.1	0.3	11.7	< 0.1	3.1
4	18.1	0.3	13.9	< 0.1	3.8	14.8	0.2	14.6	< 0.1	3.9

* : Coated cans were used as controls in which no significant decrease proceeded

** : Calculated by analyzing nitrogen in headspace

Fig. 1, 2, 3 に試験缶詰貯蔵中のヘッドスペース中の酸素量とスズ溶出量の経時変化を貯蔵温

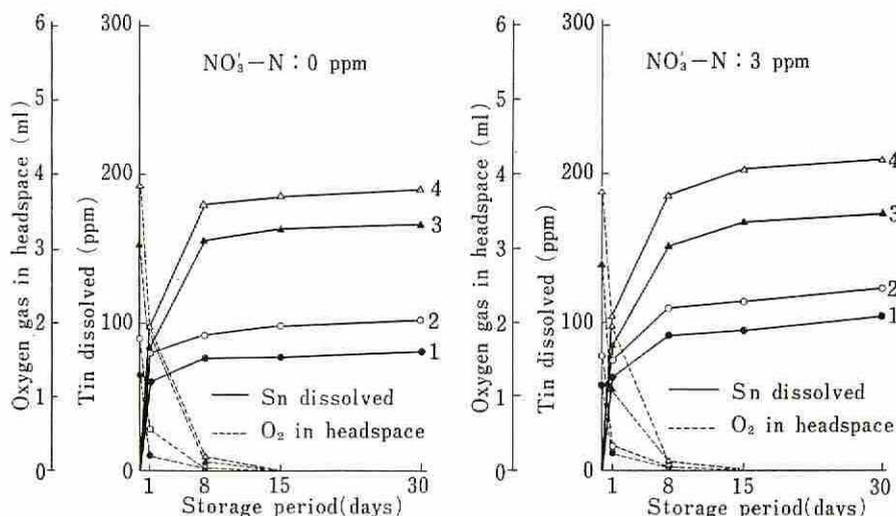


Fig. 1 Oxygen gas in headspace and tin dissolving during storage of canned orange drink at 5°C

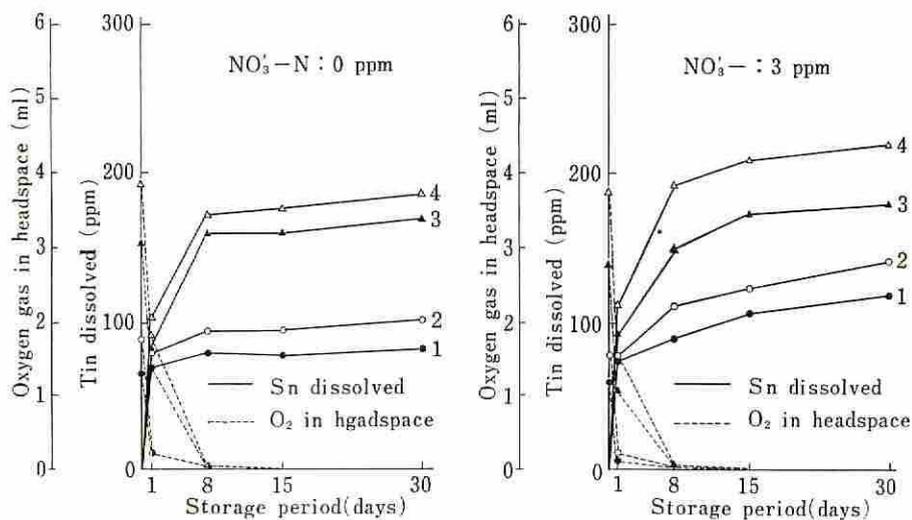


Fig. 2 Oxygen gas in headspace and tin dissolving during storage of canned orange drink at room temp.

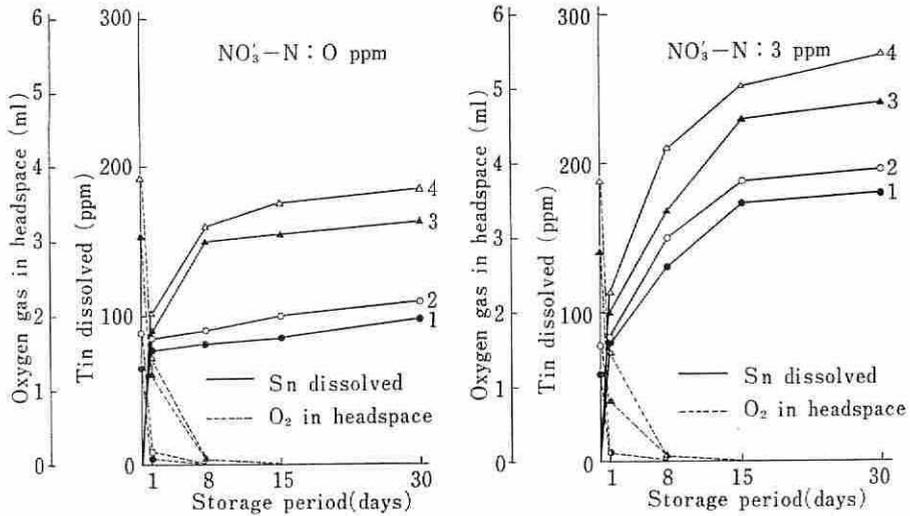


Fig. 3 Oxygen gas in headspace and tin dissolving during storage of canned orange drink at 37°C

度別に示した。

この結果からヘッドスペース中に封入された酸素は無塗装缶の場合、貯蔵温度や硝酸塩の有無に関係なく8~15日後には消失することが認められた。

2.5 スズ溶出量

Fig. 1, 2, 3からわかるように貯蔵初期のスズ溶出量は貯蔵温度や硝酸塩の有無に関係なく封入酸素量に関係して増加している。硝酸塩を含まない場合には封入酸素の消失する8日から15日後まではスズの溶出速度は速いが、酸素が消失すると定常状態を示している。一方硝酸塩が含まれていた場合、製造直後には硝酸塩よりも酸素の方がスズ溶出に大きく関与しているが酸素の消失する8日から15日後になると硝酸塩がスズ溶出に関与し、スズ溶出量は硝酸塩を含まない場合よりも増加している。しかも低温より高温に貯蔵した方がその影響は顕著であることがわかる。また硝酸塩を含まない試験缶詰を24カ月間室温に貯蔵した場合のスズ溶出量の経時変化を Fig. 4 に示した。

これらの結果から缶詰製造時に封入された微量の酸素がスズ溶出におよぼす影響の著しいことがわかる。また硝酸塩を含んでいる場合には第4報⁷⁾でも述べたようにまず酸素によるスズ

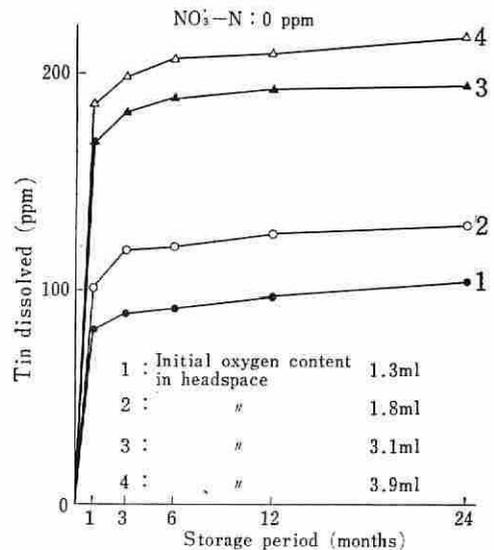


Fig. 4 Tin dissolving during storage of canned orange drink at room temperature.

存量などを測定した。充填前の調合果汁の分析結果は、Table 5 に示した如く Brix は 14, 酸度はクエン酸として 0.55%, pH は 3.0 と 5.1, 鉄は 1 ppm, スズは 1 ppm 以下, ビタミン C は 32 mg % で硝酸塩は含まれていなかった。また試験缶詰内に封入された酸素量はヘッドスペース中の窒素ガス量から逆算すると 1.2 ml と 3.8 ml であった。

Table 5 Analysis of orange drink before packing

Mark	Brix	Acidity (as cit. a. %)	pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	Vitamin C (mg%)	NO ₃ -N (ppm)
1&3	14.4	0.57	3.0	1.0	< 1	< 0.1	32.0	Tr.
2&4	13.4	0.55	5.1	1.0	< 1	< 0.1	30.2	Tr.

室温および 37°C 恒温室内貯蔵におけるヘッドスペース中の酸素量と、スズ溶出量の経時変化を Fig. 5 に示した。

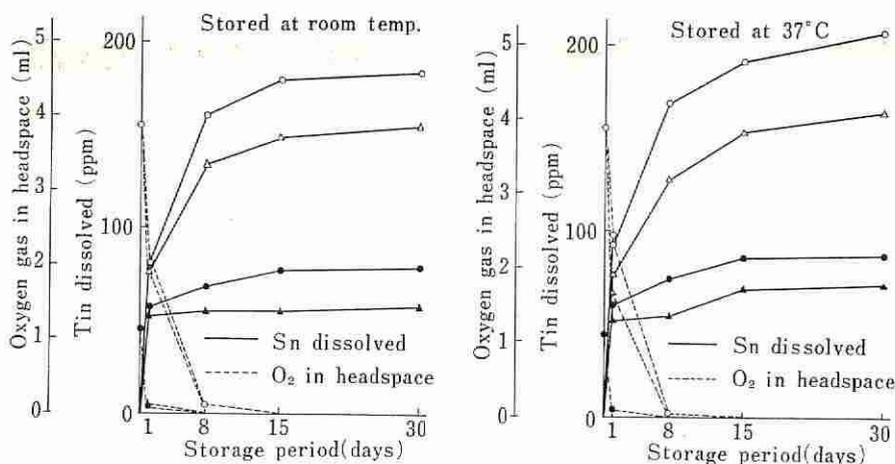


Fig. 5 Oxygen gas in headspace and tin dissolving during storage of canned orange drink (No added nitrate nitrogen)

- : pH 3 } Initial oxygen content in headspace 1.2ml
- ▲ : pH 5 } " " " "
- : pH 3 } Initial oxygen content in headspace 3.8ml
- △ : pH 5 } " " " "

この結果からヘッドスペース中の酸素の減少は 2・4 でのべたのと同じ傾向で pH に関係なく 15 日後には消失しており、スズ溶出量もヘッドスペース中に酸素が検出されなくなると定常状態を示している。

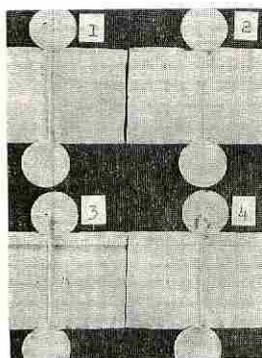
界面腐食の発生状態も 2・6 でのべたのと同様で、室温貯蔵 15 日後と 90 日後の缶内面腐食状態を Photo. 2 に示した。封入酸素が 1 ml 程度であれば界面腐食の発生はほとんど認められないが 4 ml になると顕著に認められ、しかも封入酸素量が同じであった場合には内容物の pH に影響されている。即ち pH 3 と 5 の場合を比較すると界面腐食の発生は pH 3 の方が顕著であった。

試験缶詰の室温および 37°C 恒温室内 90 日間貯蔵後の開缶測定結果を Table 6 に示した。

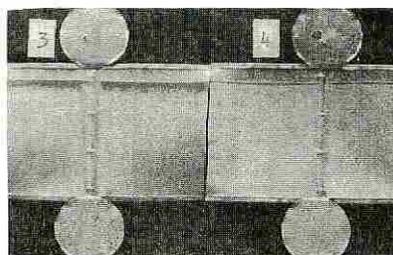
Table 6 Score Sheet for canned orange drink (90 days storage)

Stored	Mark	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Vitamin C (mg%)
Room temp.	1	209	32	8.0	3.0	1.3	90	30.3
	2	209	32	8.5	5.0	3.9	75	22.1
	3	190	27	16.7	3.0	6.9	247	28.5
	4	191	35	17.3	5.0	4.9	164	20.7
37°C	1	210	31	8.2	3.0	1.2	139	28.7
	2	210	33	8.5	5.1	5.0	87	20.7
	3	191	34	16.7	3.0	7.3	283	23.1
	4	191	34	17.0	5.1	5.4	175	18.7

鉄溶出量は pH が低く封入酸素量が少ない場合にはほとんど増加していないが、pH が高い場合とか封入酸素量が多い場合には若干増加している。またビタミンCは pH 3 の場合には比較的安定で残存量も多いが、pH 5 になると不安定で残存量は pH 3 よりも少なくなっている。



15 days storage at room temp. NO₃-N: 0 ppm



90 days storage at room temp. NO₃-N: 0 ppm

Photo. 2 Headspace corrosion of canned orange drink

1: pH 3 } Initial oxygen content in headspace 1.2ml
 2: pH 5 }
 3: pH 3 } " 3.8ml
 4: pH 5 }

3. 考 察

酸素が缶内面腐食の促進物質

であることはよく知られているが、酸素が缶詰内に多量封入される原因として、

- 1) 内容物中に溶存もしくは原料組織中に多量吸蔵されている場合
- 2) ヘッドスペースが大きい場合
- 3) 巻締め時の脱気処理の不十分な場合

などが考えられる。

この酸素に起因するスズの溶出を詳しく検討するために封入酸素量、硝酸塩含量や pH を異にした試験缶詰を製造して実験を行なった。志賀ら⁸⁾、西山ら⁹⁾は缶詰製造後 2 週間で封入酸素は消失することを報告しているが Fig. 1, 2, 3 および Fig. 5 からわかるように無塗装缶に封入されたヘッドスペース中の酸素は製造翌日には 45~90% 減少し、8 日後には 95% 以上減少して 15 日後には消失することが確認された。また硝酸塩を含まない場合には 15 日後以降のスズ溶出量は定常状態を示すことが判明した。

Fig. 1, 2, 3 に示した試験缶詰のヘッドスペース中の酸素減少率とスズ溶出量の関係を求め、

Fig. 6 に示したが、缶詰製造後ごく初期には硝酸塩の有無に関係なく、まず酸素によるスズの溶解が起こり酸素の減少率とスズ溶出量との間には相関性が認められた。しかし硝酸塩が含まれていた場合には酸素によるスズの溶解に次いで硝酸塩による溶解も起こるため酸素の減少率とスズ溶出量との間には相関性は認められずスズ溶出量は多くなっている。硝酸塩を含まない場合の酸素の減少率とスズ溶出量との相関係数を検定すると $r=0.987$ で高度の相関関係にあることが判明した。

缶詰内に封入された酸素はヘッドスペースと内容物中に存在するが、内容物中に溶存していた酸素は主としてスズの溶解に消費されるためヘッドスペース中の酸素濃度の方が一般的に高くなる。ヘッドスペース中の酸素が内容物中に拡散して行く過程で内容物中の酸素濃度が最も高くなるのはその界面であるため、必然的にこの部分ではスズの溶解が速くなりブリキの地鉄が露出して界面腐食現象が起こるものと考えられる。この界面腐食の発生状態は Photo. 1 からわかるように封入酸素量に支配されており硝酸塩の影響はほとんど認められなかった。硝酸塩を含んだ缶詰では内容物の接している缶内面全体が腐食されているのに反し、硝酸塩を含まない缶詰ではヘッドスペースに近いほど腐食の激しいことが観察された。また界面腐食におよぼす pH の影響は Photo. 2 に示したが、Fig. 5 および Table. 6 からわかるように同量の酸素が缶内に封入された場合、pH が低いときには主として界面腐食を含むスズの溶出に消費されるものと思われるが、pH が高い場合にはビタミンC 残存量の少ないことや内容物の褐変変化が若干進行していたことなどから内容物の酸化にも消費されたために界面腐食の発生は pH が低い場合よりも少なくなったものと推定されるが今後更に検討する必要がある。

4. 要 約

無塗装缶の界面腐食現象を詳しく検討するため封入酸素量、硝酸塩含量および pH を規制したオレンジドリンク缶詰を製造して実験を行なった。

1) 界面腐食は封入酸素量に支配されており、硝酸塩の影響はほとんど認められなかった。また封入酸素量が同一の場合には pH 5 よりも 3 の方が界面腐食の発生は顕著であった。

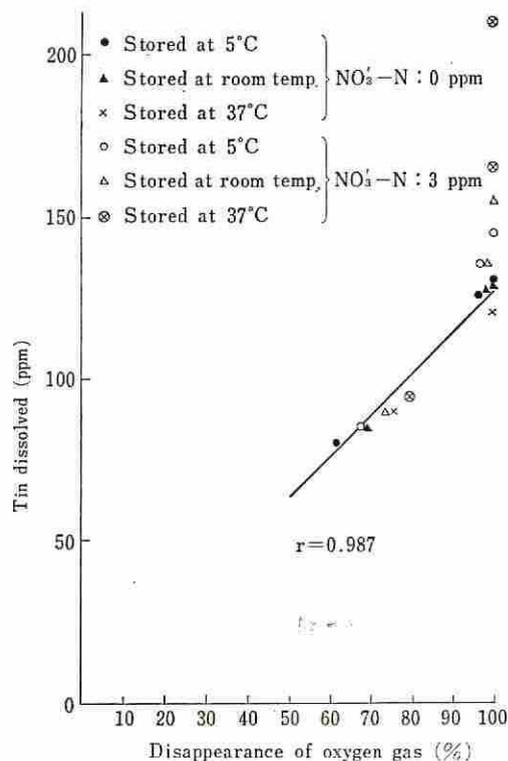


Fig. 6 Relationship between disappearance of oxygen gas in headspace and tin dissolving.

2) ヘッドスペース中の酸素は製造翌日には45~90%減少し、8日後には95%以上減少して15日後には消失した。

3) ヘッドスペース中の酸素が消失すると界面腐食の進行はほとんど認められず、スズ溶出量も定常状態を示している。

4) ヘッドスペース中の酸素減少率とスズ溶出量との間には高度の相関関係が認められた。

5) 硝酸塩共存時のスズ溶出現象は、まず缶詰製造時に封入された微量の酸素によってスズが溶解され次いで硝酸塩によるスズ溶解の起こることが確認された。

文 献

- 1) 岩本喜伴, 堀尾嘉友, 小村祥子, 前田瑠子: 食衛誌, 8, 494 (1967)
- 2) 岩本喜伴, 前田瑠子, 堀尾嘉友: 食衛誌, 11, 183 (1970)
- 3) 長谷川昇一: 缶詰時報, 40, No. 6, 51 (1961)
- 4) 長谷川昇一: 缶詰時報, 41, No. 7, 46 (1961)
- 5) 朝野秀次郎, 広前義孝: 防蝕技術, 18, 302 (1969)
- 6) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 353 (1965)
- 7) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子: 食衛誌, 9, 133 (1968)
- 8) 志賀岩雄, 木村圭一, 永田みわ, 児島宏枝: 木誌, 7, 1 (1966)
- 9) 西山澄生, 前田晃: 缶詰時報, 42, No. 2, 19 (1963)