

アスパラガス缶詰の内面腐食に関する研究

岩本喜伴・前田 瑠子

Studies on Internal Corrosion of Cans Packed with Asparagus

Yoshitomo Iwamoto and Yuuko Maeda

Some studies were carried out on the inner corrosion and detinning of canned asparagus and the prevention of detinning by the use of enameled cans.

1) Tin content in marketed canned asparagus is rather high, usually reaching 200 to 300 ppm. Greater portion of tin dissolved is found rather in the solids than in the liquid. The tops of the plant contains more tin than the bottoms.

2) The corrosion factor(s) are contained in tops rather than in the bottoms.

3) Treatment with vitamin C and other reducing agents such as sodium hydrosulfite gave no advantage in preventing abnormal dissolving of tin. Longer blanching was effective to some extent to lessen tin-dissolving.

4) The quality of the products in PTF cans followed that in uncoated cans, and tin content was only one half of that in the latter. Especially, PTF-special enameled cans were found to be the most suitable among the 3 types of the coated cans, and considered to be applicable for the commercial production as the coated can aimed to reduce tin-dissolving.

1. 緒 言

アスパラガス缶詰は酸の含有量が低く、pH が中性に近いにもかかわらずスズの溶出量は 200～300ppm と多く、腐食性の強い缶詰とされている。

アスパラガス缶詰の腐食については Bigelow¹⁾、Vosti²⁾、森³⁾、堀尾⁴⁾らの報告がみられる。最近、その腐食因子について竹内⁵⁾らはアスパラガス中に含まれている硫黄を含む有機酸とそのアミノ酸または糖質との複雑な結合物がスズの溶出に関与していることを報告しているがスズの異常溶出防止についての報告はみられない。

現在、アスパラガス缶詰には無塗装缶が使用されており、そのスズ異常溶出防止対策が要望されているのでアスパラガス缶詰の缶内面腐食ならびに内面塗装缶によるスズ異常溶出防止について検討を行ない若干の知見をえたのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験缶詰

スズ溶出におよぼすアスパラガスの部位の影響を検討する目的で製造した試験缶詰は当研究所農

場で栽培されたメリーワシントン为原料とした、収穫された 18~20cm のアスパラガスを先端部と基部に 2 等分し、常法に従ってブランチングしたのち各々に等量の水を加えジューサーですりつぶした。これらの試料を 70cm/Hg の真空度で 10 分間脱気したのちクエン酸を添加して pH を 5.4 に調整した。調整試料を無塗装のベビーフード 2 号缶に 80 g あて充填し缶中心温度が 85°C になるまでエキゾーストを行なったのちただちに巻締め、115°C 30 分間加熱殺菌して試験缶詰を製造した。

その他の試験缶詰は市販品および数社のパッカーで常法の工程を経て製造されたものを試験に供した。

2.2 試験項目

各試験缶詰は製造後室温に貯蔵し、各種類 3~5 缶あて試験に供した。

2.2.1 重金属の測定

スズ量は乾式灰化後ポーラログラフ法⁶⁾で、鉄量は o-フェナンスロリンによる比色法⁷⁾で測定した。

2.2.2 重金属以外の測定

硫黄含量は AOAC による重量法⁸⁾によった。缶内面状態とアスパラガスの色調は視覚判定で、フレーバーと味は官能検査によった。

3. 実験結果と考察

3.1 アスパラガス缶詰中のスズ量分布

はじめにのべたようにアスパラガス缶詰のスズ溶出量は一般的に多いのであるが内容物中のスズの分布をしらべるため市販のアスパラガス缶詰（製造後 12 か月間経過した 250 g 缶）について各部分のスズ含有量を測定し Table 1 に示した。

Table 1 Distribution of tin in canned asparagus.

Samples*	Net wt. (g)	Solid wt. (g)	Liquid wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Tin content (ppm)**			
							Top	Middle	Bottom	Liquid
A	269	187	82	26	8.5	5.3	272	216	198	175
	268	185	83	28	7.5	5.3	261	206	201	164
B	263	183	80	37	10.5	5.4	324	261	234	158
	262	186	76	41	10.5	5.4	333	250	246	174

* Two each of marketed canned asparagus of the same lot were analyzed

** : Each 3 cm pieces of the plants were taken from the both ends ("Top" and "Bottom"). Three cm pieces at the center were designated as "Middle".

この結果から溶出したスズは液汁中よりも固形物中に多く、しかも基部よりも先端部に多く含まれていることが明らかとなった。またアスパラガスの先端部には溶出したスズと結合しやすい蛋白質や糖質などが基部よりも多く含まれているものと考えられる。

3.2 アスパラガスの部位別によるスズ溶出量

実験方法の1でのべた方法で試験缶詰を製造し、スズ溶出におよぼすアスパラガスの部位の影響について検討した。森⁹⁾らは基部よりも先端部を缶詰にした方がスズの溶出量は多く、かつ缶内面の硫化変色も著しいことを報告している。著者の結果も Fig. 1 に示した如く先端部のみを缶詰とした場合のスズ溶出量は基部のみを缶詰とした場合よりも多くなっている。このことから考えて腐食因子は基部よりも先端部に多く含まれていることが予想される。またアスパラガス缶詰では缶内の硫化変色度が著しいので 充填前の調整試料について硫黄含量を測定したところ基部には 13mg 含まれており先端部は約 2 倍量の 25mg % 含まれていた。この結果から、竹内⁹⁾らも報告しているように硫黄を含む複雑な有機化合物が硫化変色およびスズの溶出にも関与しているものと考えられる。

3・3 アスパラガス缶詰製造時 2・3 の処理とスズ溶出量

アスパラガス缶詰におけるスズ異常溶点防止を目的として、製造時

- 1) ブランチングの時間を正常の 2 倍としたもの。
- 2) 0.1% ハイドロサルファイト溶液でブランチングを行ったもの。
- 3) 巻締時 1 缶当り 500mg のビタミン C を添加したもの。
- 4) 対照として常法の工程に従って製造されたもの。

の 4 種類で、同一ロットの 250g 無塗装缶を使用して試験缶詰を製造し、経時的にスズの溶出量を測定した。その結果を Fig. 2 に示した。

内容物の pH が中性に近いにもかかわらずスズ溶出量は製造 1 か月後に 120~150ppm とな

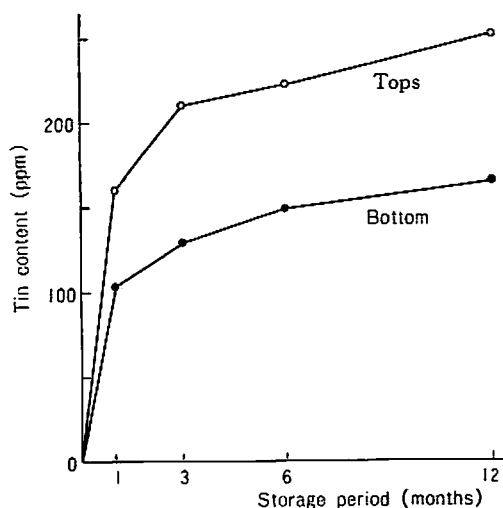


Fig. 1 Tin dissolving in canned asparagus portions at room temperature.
Can size : BF-2 pH : 5.4
Tops contained 25 mg% sulfur and 1.5 ppm NO_3^- -N, and bottoms 13 mg% and 2.6 ppm respectively.

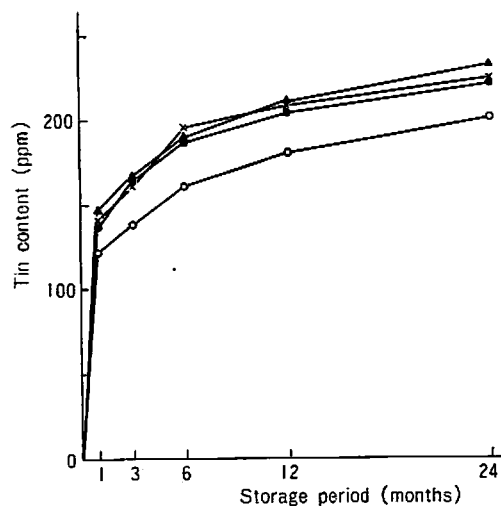


Fig. 2 Tin dissolving in canned asparagus manufactured in various conditions at room temperature.
Can size : J-250
○ : Six minute blanching
▲ : 0.1% hydrosulfite added when blanching
× : Five hundred milligrams vitamin C added to each can
● : Control (Roution procedure with 3 minute blanching)

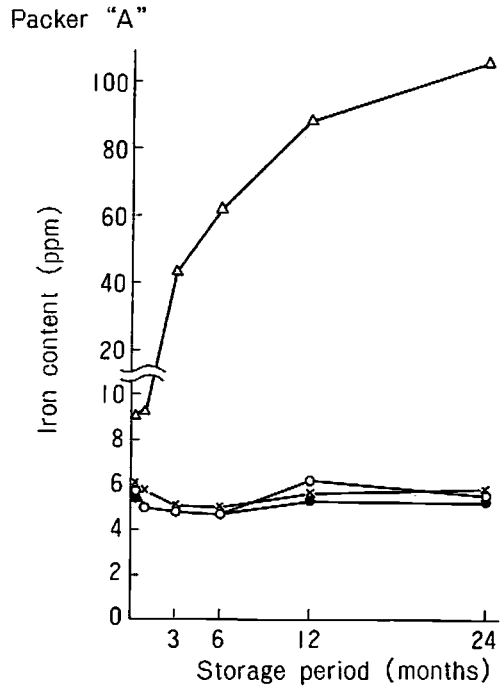
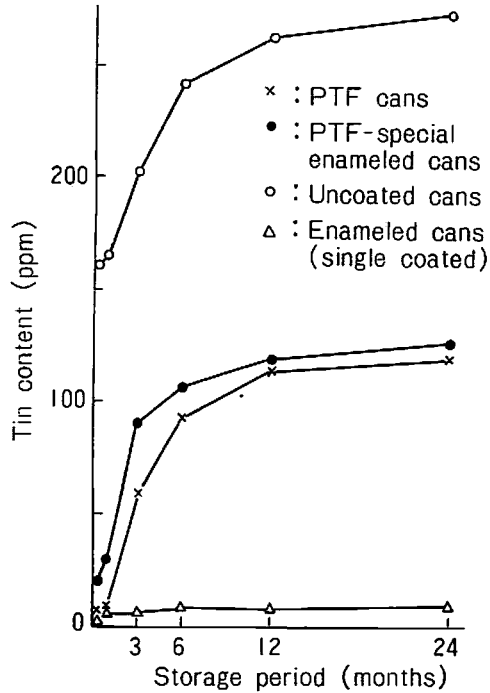


Fig. 3 Changes in tin and iron content during storage of canned asparagus at room temp. Each value is the average of 5 cans.

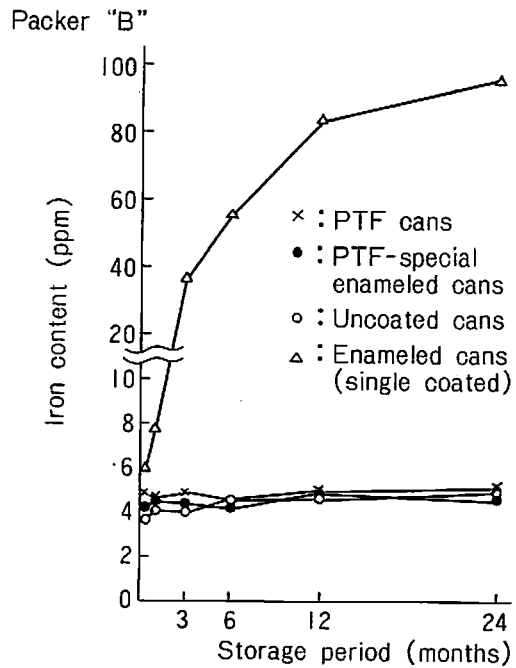
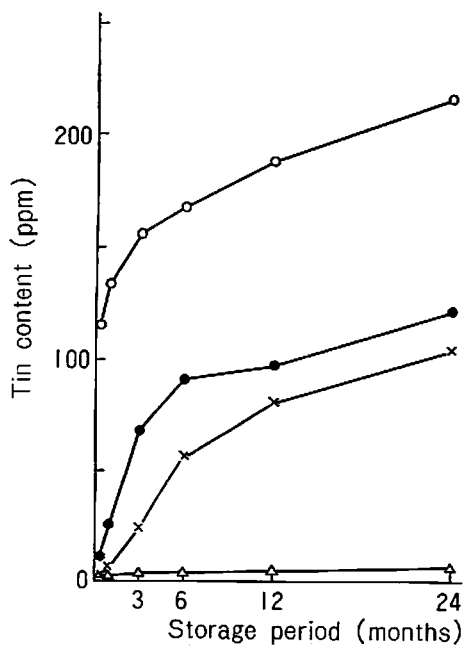


Fig. 4 Changes in tin and iron content during storage of canned asparagus at room temp. Each value is the average of 5 cans.

り製造後短期間に著量のスズ溶出が認められた。また製造時ブランチング時間を常法の2倍とした缶詰のみスズ溶出量は若干少なくなっているが、ハイドロサルファイト処理やビタミンC添加の効果は認められなかった。ブランチング時間を延長した場合にのみ若干効果のあったのは、堀尾⁹⁾らが報告しているようにアスパラガス中の腐食因子がブランチング時熱水中に抽出されて少なくなったためと考えられる。

3・4 内面塗装缶によるスズ異常溶出防止

数年前より各種内面塗装缶によるアスパラガス缶詰のスズ異常溶出防止について実施してきた試験の結果からPTFタイプの缶が適当と考えられた。そこでPTFタイプの缶2種類を選び、常法に従ってアスパラガス缶詰を製造して24か月間にわたる貯蔵試験を実施した。缶は従来からのPTF缶と特殊塗装を施したPTF缶⁹⁾、対照として無塗装缶と従来塗装缶を使用した。

代表的なパッカー2社で製造されたアスパラガス試験缶詰の貯蔵中におけるスズと鉄量の経時変化をFig. 3とFig. 4に示した。

無塗装缶のスズ量は両者とも製造1週間後にはすでに100ppmを超過し、3か月後には200ppmを超過しているものがあり、24か月後には200~300ppmとなっている。スズ量が製造直後すでに100ppm以上と多いのはアスパラガス中の腐食因子が加熱殺菌時にブリキ表面のスズと反応したためか、または加熱殺菌時に分解または合成されて腐食因子が生成しスズを溶解したものと考えられる。

PTFタイプの缶のスズの量は両者とも24か月後においても100~130ppmで無塗装缶の約半量であった。しかも特殊塗装を施したPTF缶のスズ量は従来のPTF缶に比較して缶詰製造後初期に可成り多くなっている。このことは缶詰製造時缶詰内に封入された微量の酸素がすみやかに消失されるため、後述のフレーバーなどにも良い影響をおよぼしたものと考えられる。

従来塗装缶のスズ量は24か月後においても10ppm程度と少ない。

鉄量は無塗装缶と2種類のPTFタイプの缶はほとんど差は認められず4~6ppmであった。しかしスズ量の少ない従来塗装缶の鉄量は12か月後に80~90ppmとなり24か月後には100~110ppmに増大した。

Fig. 5に4種類のアスパラガス試験缶詰24か月貯蔵後のスズと鉄量の関係を示した。

缶内面状態は無塗装缶の場合、硫化黒変および内面腐食は顕著であったが2種類のPTFタ

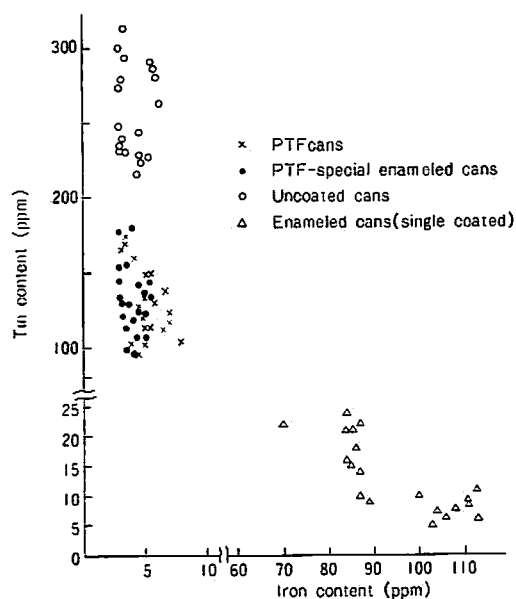


Fig. 5 Correlation between tin and iron content in canned asparagus after 24 months storage at room temperature.

イブの缶は比較的良好であった。また従来塗装缶ではサイドシーム部に腐食が認められた。

アスパラガスの色調、フレーバーおよび味については無塗装缶が最も良好で、次いでPTFタイプの缶、とくに特殊塗装を施したPTF缶のフレーバーは従来のPTF缶よりも良好であった。これは前述のように缶詰製造後初期のスズ量が影響をおよぼしているためではないかと考えられる。従来塗装缶では鉄量が多くなったためか色調、フレーバーおよび味などが悪くなり商品価値は認められない。

Table 2 Quality of canned asparagus examined.

		PTF cans	PTF-special enameled cans	Uncoated cans	Enameled cans (single coated)
Container	Tin content	Allowable	Allowable	Excess	Little
	After 1 month	2~10 ppm	10~30 ppm	100~170 ppm	1~5 ppm
	After 24 months	100~170 ppm	100~180 ppm	220~320 ppm	5~20 ppm
Container	Iron content	Little	Little	Little	Excess
	After 24 months	4~6 ppm	4~6 ppm	4~6 ppm	80~120 ppm
	Corrosion	Good	Good	Sulfur stain and corrosion	Corrosion at scratches
Content	Hue	Good	Good	Excellent	Poor (browning)
	Flavor	Good	Fair Good	Excellent	Poor
	Taste	Good	Good	Excellent	Poor
	Total	Good*	Good*	Excellent**	Poor

* : PTF-special enameled cans were better when compared with PTF cans

** : Tin content causes the problem

以上のべた各試験缶の特性結果を Table 2 にまとめて示した。この結果から特殊塗装を施したPTF缶は内面塗装缶中最も良好で、アスパラガス用の内面塗装缶として実用可能と考えられる。

4. 要 約

アスパラガス缶詰の缶内面腐食ならびに内面塗装缶によるスズ異常溶出防止について若干検討を行った。

4・1 アスパラガス缶詰のスズ量は一般的に 200~300ppm と多い。溶出したスズは液汁中よりも固形物中に多く、固形物中でも基部よりも先端部に多く含まれている。

4・2 アスパラガス中の腐食因子は基部よりも先端部に多く含まれている。

4・3 スズ異常溶出防止を目的として、缶詰製造時ビタミンC添加およびヒドロサルファイト等の還元剤による処理を行っても効果は認められない。ブランチング時間を常法の2倍とした缶詰のみに若干効果が認められた。

4・4 PTFタイプの缶を用いたアスパラガスの色調、フレーバーおよび味は無塗装缶に次いで良好でスズ量も無塗装缶の約半量であった。とくに特殊塗装を施したPTF缶は内面塗装缶中最も良好で、スズ溶出の抑制を目的としたアスパラガ用内面塗装缶として実用可能と考えられる。

終りに、試験缶詰製造に御便宜を頂きました岩手缶詰株式会社および新海アスパラガス株式会社に厚く感謝いたします。また、本研究は東洋製罐株式会社技術本部との共同研究の一部であることを附記しておく。

文 献

- 1) Bigelow, W. D. : J. Ind. Eng. Chem., 8, 813 (1916).
- 2) D. C. Vosti, and H. H. Hernandez : Food Technol., 17, (1) 100 (1963).
- 3) 森光国, 鈴木健, 河原伸江 : 缶詰時報, 48, 760 (1969).
- 4) 堀尾嘉友, 吉田千恵子 : 食衛誌, 13, 376 (1972).
- 5) 竹内伊公子, 長田博光, 大塚滋 : 本誌投稿中.
- 6) 岩本喜伴, 前田秀子 : 本誌投稿中.
- 7) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals" p. 537 (1950).
- 8) Method of Analysis of the A. O. A. C. : 9 th. Ed., p. 84 (1960).
- 9) 特許出願中.