

塗装缶の内面腐食に関する研究—I

グルコース・グリシン系モデル溶液の褐変について

岩本 喜伴, 前田 瑤子

Studies on the Internal Corrosion of Coated Cans—I
Browning of Glucose-Glycine Model Solution

Yoshitomo Iwamoto and Yuuko Maeda

Summary

A model solution containing glucose and glycine was packed in retortable pouches of aluminum foil and plastic film (RP-F) as models of coated cans, and the effects of tin compounds, vitamin C and included oxygen on browning of the content were followed.

The extent of browning varied with the chemical status of tin even among the samples containing about the same level of tin. Remarkable effects of the prevention of browning was observed when stannous chloride or reduced tin was added, whereas browning was accelerated by the addition of stannic oxide.

No browning was observed among the samples with no vitamin C added. A positive correlation was obtained between the decrease of vitamin C amount and browning, and it is obvious that vitamin C plays some role in browning.

The more is vitamin C contained and oxygen included, the faster proceeds the browning.

従来、果汁飲料缶詰などには無塗装缶が使用されていたが、近年スズ異常溶出防止の点から、これらの缶詰の大部分に内面塗装缶が使用されるようになった。塗装缶を使用した場合にはスズの異常溶出は防止されるが、内容物の褐変、フレーバーの劣化および塗膜欠陥部の局部腐食による孔あき缶の発生などのおそれがある。

トマト製品の褐変に関しては LuH¹⁾、足立²⁾らの報告があり、かんきつ果汁の褐変に関しては野村³⁾、今井⁴⁾、鎌田⁵⁾、加藤⁶⁾、木村⁷⁾ら多数の報告がある。かんきつ果汁の褐変について、スズイオンは抑制効果があるという報告^{4,8)}もあるが、一方、促進効果があるという報告⁹⁾もある。

本報では、まず褐変におよぼす数種のスズ化合物の影響、ビタミンC含有量の影響および封入酸素量の影響などについて、モデル溶液を用いて検討し若干の知見をえたので報告する。

1. 実験方法

1) モデル溶液

モデル溶液は鎌田⁵⁾、加藤⁶⁾らの報告に基づいて、クエン酸を含むグルコース・グリシン系溶液でクエン酸ナトリウムを用いて pH を 3 または 4 に調整した。その組成を表 1 に示した。

Table 1 Recipe for the model solution

Citric acid	1 %
Glucose	5 %
Glycine	0.3 %
Vitamin C	50 mg%

2) 試験容器

試験容器には缶と同様気体透過性、透光性と透湿性のないアルミニウムはくをラミネートしたレトルブルパウチ（以下、RP-Fと略す）115×170mm（内寸）を使用した。

3) 試料の作成

かっ変に及ぼすスズイオンの影響を検討するため、試験容器に pH 3 または pH 4 のモデル溶液を 150ml あて注入し、200 メッシュのスズ粉末、酸化第 1 スズ、酸化第 2 スズおよび塩化第 1 スズをそれぞれスズとして 100ppm になるように添加したものと、純度 99.999% のスズ板（0.5×40×140mm）を入れたものおよび対照として無添加のものを調製し、パウチ内の空気を除去して密封したのち 95°C、5 分間殺菌処理した。

また、ビタミン C 含有量の影響については、ビタミン C を含まない pH 3 のモデル溶液と、ビタミン C 50mg% または 200mg% 含む 3 種類のモデル溶液を調整した。これらのモデル溶液を RP-F に 150ml あて注入し、これらの 1 組はそのままとし、他の 1 組には純度 99.999% のスズ板（0.5×40×140mm）を入れたのちそれぞれ空気を除去して密封し、95°C 5 分間殺菌処理した。

封入酸素量の影響については、pH 3 または pH 4 のモデル溶液を RP-F に 150ml あて注入し、空気を除去して密封したものと、注射器を用いてパウチの一端より空気を 5 ml または 10 ml 注入し、ただちに針穴の内側を再密封し、95°C、5 分間殺菌処理した。

4) 測定方法

試料は作成後 37°C の恒温室内に貯蔵し、作成直後、1 カ月、3 カ月と 6 カ月後にそれぞれ試験に供した。

ビタミン C は 4・メトオキシ・2・ニトロアニリンによる比色法⁹⁾により測定した。かっ変度はそのまま分光光度計で 10mm のセルを用い 400nm で水を対照としてその吸光度を測定した。スズはポーラログラフ法で測定した。

2. 結果と考察

1) かっ変におよぼすスズ化合物の影響

表 1 に示した pH 3 または pH 4 のモデル溶液に 4 種類のスズ化合物をスズとして 100ppm になるよう添加した場合と、対照として無添加およびスズ板を添加したモデル溶液のかっ変度の経時変化を図 1 に示し、ビタミン C 残存量の経時変化は図 2 に示した。この結果から、酸化第 2 スズを添加したものがもっともかっ変しており、ついで対照の無添加区であった。スズ粉末または酸化第 1 スズを添加したものにかっ変抑制効果が認められ、塩化第 1 スズおよびスズ板を添加したのものには、かなりのかっ変抑制効果が認められた。スズ粉末の場合、酸化第 1 スズと同程度の抑制効果であったのは、スズ粉末の表面に酸化第 1 スズまたは酸化第 2 スズの酸化被膜が形成されていたため、スズ板添加区と同程度の効果が認められなかったものと考えられる。

木村⁷⁾らも報告しているように、内容物中のスズ量が同一水準であっても内容物のかっ変に対する抑制効果はスズイオンの形態、すなわち金属スズが徐々に溶解する場合と、2 価のスズまたは 4 価のスズの存在ではかなり相違のあることが認められた。また、内容物の pH は高いほどかっ変度は著しいことが認められた。

ジュース類のかっ変はビタミン C の減少と比例することについては Morgan¹⁰⁾らの報告いろいろみうけられるが、図 1、2 の結果から内容物のかっ変度の少ないものほどビタミン C の減少量は少く、かっ変度の著しいものはビタミン C の減少量も多くなっており、かっ変にはビタミン C が関与していることを示している。

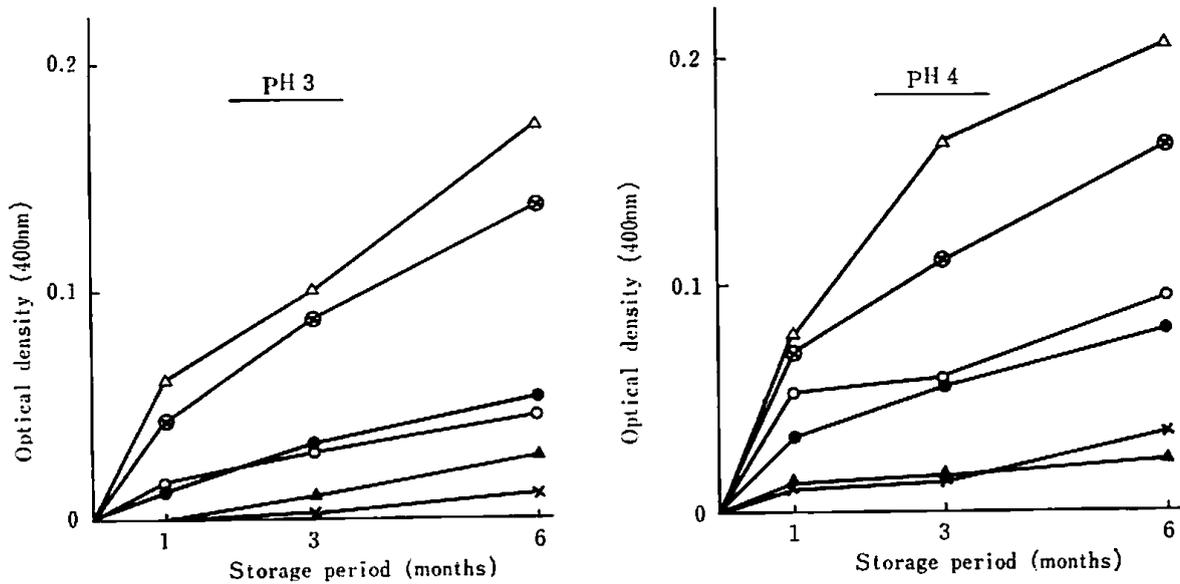


Fig. 1 Effect of tin and its oxides on browning of canned model solutions stored at 37° C.

- : Tin powder, 200mesh (100ppm as Sn)
- : SnO (" ")
- △ : SnO₂ (" ")
- ▲ : SnCl₂ (100ppm as Sn)
- × : Plate of tin (Purity : 99.9% 0.5x 40x 140mm)
- ⊗ : Control

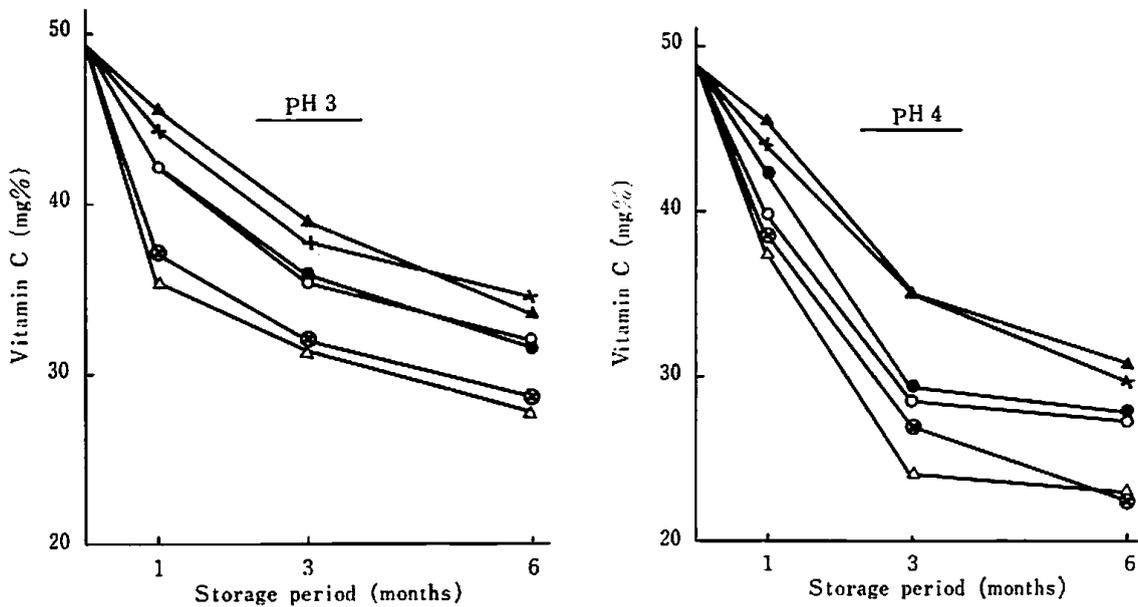


Fig. 2 Effect of tin and its oxides on the vitamin C decrease in the canned model solutions stored at 37° C.

- : Tin powder, 200mesh (100ppm as Sn)
- : SnO (" ")
- △ : SnO₂ (" ")
- ▲ : SnCl₂ (100ppm as Sn)
- × : Plate of tin (Purity : 99.9% 0.5x 40x 140mm)
- ⊗ : Control

2) ビタミンCの影響

モデル溶液のかっ変にはビタミンCが関与していることが判明しているため、ビタミンC含有量とかっ変度の関係を検討した。結果は表2に示したように、ビタミンCを含まないモデル溶液ではかっ変は認められないが、ビタミンCを含む場合にかっ変は促進される。しかもビタミンC含有量

の多いものほどかっ変は著しくなっているが、スズ板を添加したものはかなりかっ変抑制効果が認められた。この場合、ビタミンC含有量の多いものほどスズ溶出量も多くなっているが、これについては今後検討したい。

Table 2 Browning and vitamin C decrease in the canned model solution after storage for 6 months at 37° C.

	Sample		Vitamin C remaining (mg%)	Optical density (400nm)	Sn (ppm)
	Initial V.C. added (mg%)	Plate of * tin			
1	0	—	0	0.003	0
2	48.1	—	21.8	0.103	0
3	174	—	93.9	0.226	0
4	0	+	0	0.005	52
5	48.1	+	36.6	0.010	83
6	174	+	115	0.051	93

* : Purity 99.9% 0.5 x 40 x 140 mm

3) 酸素の影響

缶詰製造時に封入さ

れた酸素は、無塗装缶の場合には界面腐食を含む缶内面腐食促進物質として好ましくないことはよく知られている¹¹⁾。また塗装缶の場合にも缶内面腐食に関与するとともに内容物のかっ変、フレーバーの劣化など品質保持の点からも悪影響をおよぼすことが知られている。缶詰の製造に際し、酸素が混入しないよう多大の努力が払われているが、現在の缶詰製造工程で封入酸素量を皆無にすることは不可能である。そこで塗装缶における封入酸素量とかっ変および封入酸素量とビタミンC残存量の関係をRP-Fに pH3 または pH4 のモデル溶液を充てんし、一定量の酸素を封入して検討した。その試験結果のうちかっ変度の経時変化を図3に、ビタミンC残存量の経時変化を図4に示した。

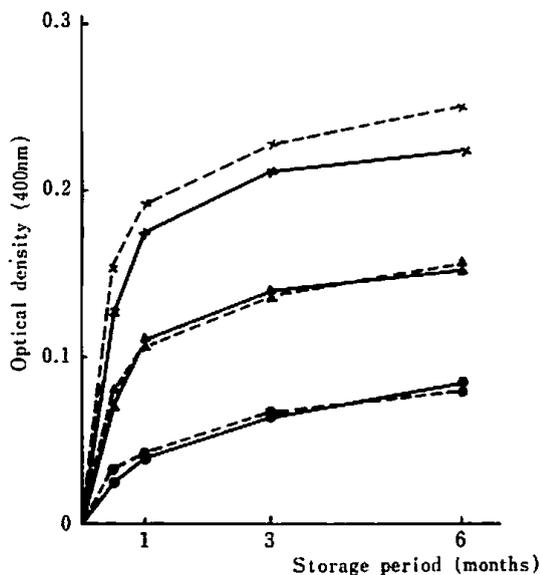


Fig. 3 Effect of air included on browning of canned model solution stored at 37° C.

● : Air included 0ml
 ▲ : " 5ml
 × : " 10ml
 ——— pH 3 - - - - - pH 4

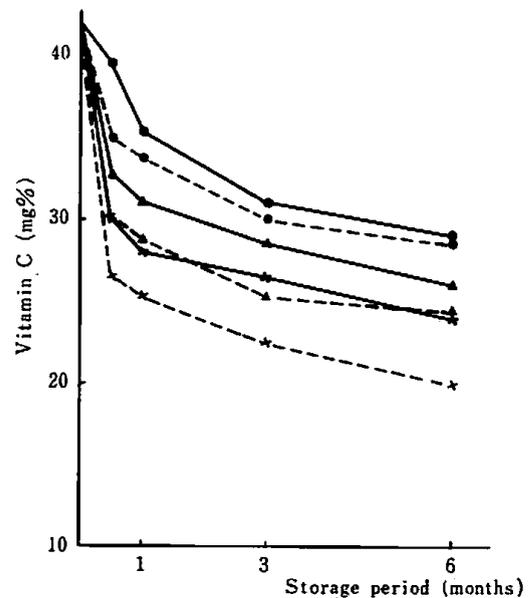


Fig. 4 Effect of air included on the vitamin C content during storage at 37° C.

● : Air included 0ml
 ▲ : " 5ml
 × : " 10ml
 ——— pH 3 - - - - - pH 4

鎌田⁵⁾はモデル溶液の場合、酸素を完全に除去するとまったく色つかないと報告しているが、著者らの結果では、封入空気0区においても若干かっ変が認められた。これはRP-F詰においても

充てん、密封工程で完全に空気を除くことは困難で、微量の空気の残存は避けられないため、封入空気0区においても0.5ml~1ml程度の空気が残存していたことに起因するものと考えられる。

図3と図4の結果も図1と図2の結果と同様、モデル溶液のかわ変度はビタミンCの減少量と関連性がある。また封入空気量が多くなるにしたがってかわ変は促進され、ビタミンCの減少も著しく、その残存量は少なくなっていることがわかる。

かわ変に対するpHの影響は、中性になるほどかわ変速度は大であることが認められている¹¹⁾。今回の測定結果から、pH3とpH4の間には大きな差は認められないが、pHが高くなるにしたがってかわ変は促進され、ビタミンC残存量は少なくなる傾向が認められた。

これらの結果から、塗装缶においても内容物の品質保持の点から、封入酸素量はできるだけ少ない方が望ましい。

3. 要 約

近年、果汁飲料缶詰などの大部分に塗装缶が使用されるようになった。塗装缶ではスズの異常溶出は防止されるが、内容物のかわ変、フレーバーの劣化や塗膜欠陥部の局部腐食による孔あき缶の発生等のおそれがある。

本報では、まずかわ変に対するスズ化合物の影響、ビタミンC含有量の影響および封入酸素量の影響などについて、クエン酸を含むグルコース・グリシン系のモデル溶液をRP-Fに充てんし検討した。

1) ビタミンCの減少量とかわ変度との間には関連性が認められ、かわ変にはビタミンCが関与している。

2) 溶液中のスズ量が同一水準であってもかわ変抑制効果はスズイオンの形態によってかなりの相違が認められた。塩化第1スズおよびスズ板を添加した場合には、かわ変抑制効果はもっとも大で、ついで酸化第1スズおよびスズ粉末添加のものに抑制効果が認められた。酸化第2スズを添加した場合には、かわ変促進効果が認められた。

3) ビタミンC無添加区ではかわ変は認められなかった。

4) ビタミンC含有量の多いものほど、また封入酸素量の多いものほど、さらにpHが高くなるほどかわ変度は著しい。

5) 塗装缶においても、内容物の品質保持の点から、封入酸素量はできるだけ少ないことが望ましい。

最後に、試料作成に御協力いただいた当研究所容器第2研究室西郷英昭研究員、久延義弘研究員に感謝いたします。

文 献

- 1) B.S.Luh, S.J.Leonard, G.L. Marsh: *Food Technol.*, 12, 380 (1958).
- 2) 足立由郎, 鶴飼暢雄, 小菅貞良: 日食品工誌, 18, 59 (1971).
- 3) 野村男次: 醸酵工誌, 34, 317, 466 (1956).
- 4) 今井寛, 酒井宏美, 藤谷健, 大西隆三: 農化誌, 31, 165 (1957).
- 5) 鎌田栄基: 農化誌, 35, 285 (1961).
- 6) 加藤博通, 桜井芳人: 農化誌, 38, 536 (1964).
- 7) 木村圭一, 児島宏枝, 衣斐寿子, 志賀岩雄: 本誌, 10, 143 (1972).
- 8) C.W. Eddy: *Ind. Eng. Chem.*, 28, 48 (1936).
- 9) 野村男次, 新本三郎: 日食品工誌, 6, 223 (1962).
- 10) A. F. Morgan, A. Field, P. F. Nicols: *J. Agr. Research*, 42, 35 (1931).
- 11) 岩本喜伴, 池上義昭, 前田瑛子, 堀尾嘉友: 本誌, 1 (1972).