

缶詰の真空度、pH及び缶内面の黒変に及ぼす ポリリン酸塩の影響

長田 博光, 朽木由香子

Effects of Polyphosphates on Vacuum, pH of Canned Foods and Blackening of Internal Metal Surface of Can

Hiromitsu Osada and Yukako Kutsuki

Polyphosphates are often used for enhancing the quality of canned foods. In this study, the effects of polyphosphates on vacuum, pH of canned foods and blackening (black spot) of internal metal surface of can were investigated.

Polyphosphates of five different pH were added from 0.25 to 1.0% into 1.0% solution of commercial scallop's extract and the mixture was put in a Tuna No.2 can coated with lacquer containing zinc oxide. After seaming, the canned foods were heated at 110°C in a retort for 80 minutes and cooled, then the canned foods were stored at 37°C for 12 months.

With an addition of more than 0.75% polyphosphate of pH 7.07 or more, blackening occurred on internal metal surface of the can, particularly on can body, and lacquer film lifted off from the body and the ends of the can during storage, but no changes in vacuum or pH were recognized in any of canned foods.

Therefore, in the production of canned foods, particularly canned scallop or baby clam, polyphosphate of pH 7.07 or less should be used.

Key words: polyphosphate, vacuum, pH, internal metal surface, blackening (black spot), lacquer lifting.

ホタテ貝柱水煮缶詰、アサリ水煮缶詰などを製造する場合、肉の歩留りや品質を高めるためにポリリン酸塩が使用されている。現在食品の品質改良を目的として使用されているポリリン酸塩は数種類ある¹⁻⁵⁾。これらのポリリン酸塩を缶詰の製造に使用した場合、その真空度、pH、及び缶内面の黒変に及ぼす影響を明らかにするために、ホタテ貝のエキス溶液をモデル液とし、市販の5種類のポリリン酸塩を添加して缶詰を製造し、貯蔵中におけるその真空度、pH、及び缶内面の黒変に及ぼす影響について調べた。

実 験 方 法

1. 実験材料

- 1) ホタテ貝エキス A社製のホタテ貝エキス粉末を使用した。その遊離アミノ酸組成はTable 1に示したとおりである。
- 2) ポリリン酸塩 Table 2に示した市販の5種類のポリリン酸塩を使用した。
- 3) 缶 現在缶詰製造工場で使用しているツナ2号WS缶を使用した。

Table 1. Composition of free amino acids in used scallop's extract.

Amino acid	Content (mg/100 g)	Amino acid	Content (mg/100 g)
Lys	297	Ala	1089
His	186	Cys	Trace
Arg	957	Val	296
Tau	1303	Met	124
Asp	520	ILe	135
Thr	185	Leu	330
Ser	238	Tyr	84
Glu	4352	Phe	325
Pro	875	Total	14450
Gly	3154		

Table 2. Composition of polyphosphates.

Polyphosphate	pH	Composition
A	6.53	Sodium polyphosphate 29 %, sodium metaphosphate 55 %, sodium pyrophosphate 3 %, sodium phosphate, Monobasic 13 %.
B	7.07	Sodium polyphosphate 4 %, potassium pyrophosphate 2 %, sodium metaphosphate 58 %, potassium metaphosphate 14 %, sodium pyrophosphate 2 %, sodium phosphate, Dibasic 20 %.
C	7.67	Sodium polyphosphate 30 %, potassium pyrophosphate 3 %, sodium metaphosphate 37 %, potassium metaphosphate 30 %.
D	8.20	Sodium polyphosphate 60 %, potassium pyrophosphate 2 %, sodium metaphosphate 22 %, potassium metaphosphate 14 %, sodium pyrophosphate 2 %.
E	9.68	Sodium polyphosphate 50 %, sodium pyrophosphate 50 %.

2. 缶詰の製造法

ホタテ貝のエキス粉末を1%溶液にし、食塩を2%、ポリリン酸塩をそれぞれ0, 0.25, 0.5, 0.75及び1.0%添加し、これらの混合液190gを缶に注入し、チャンバーバキューム60cmHgで密封後静置式レトルトを用いて、110℃、80分間加熱殺菌を行い、冷却した。

3. 缶詰の貯蔵条件

それぞれの缶詰を37℃の恒温室に貯蔵し、供試サンプルとした。

4. 分析方法

- 遊離アミノ酸組成⁶⁾ 1%のホタテ貝エキス溶液をpH 2.0の緩衝液で希釈し、遠心分離し、上澄液を日立835型自動アミノ酸分析計で分析した。
- 溶出金属量 缶詰の溶液中の鉄は0-フェナンスロリンによる比色法⁷⁾、スズはポーラログラフィー⁸⁾で測定した。
- 黒変度合 缶内面の黒変度合は視覚により、0～5の範囲で表した。なお、黒変生成のないものを0、著しく黒変しているものを5とした。

結果と考察

1. ポリリン酸塩“A”添加の影響

pH 6.53のポリリン酸塩“A”添加の影響をTable 3に示した。真空度はいずれも30cmHg以上あり、貯蔵中の変化はほとんど認められなかった。pHは製造直後は5.96~6.09で添加により若干その値は低下していた。また、貯蔵3ヵ月後には5.77~5.79と若干低下していたが、その後ほとんど変化しなかった。缶内面の黒変度合は製造直後は添加、無添加にかかわらず、いずれの部分にも黒変の発生は認められなかったが、貯蔵3ヵ月では胴及びサイドシーム部に、また6ヵ月以上貯蔵すると底蓋部にも0.5~1.5程度の黒変が認められ、サイドシーム部では添加量が多いとその程度は少し高くなっていた。溶出金属は製造直後はいずれもほとんど検出されなかったが、12ヵ月間貯蔵すると0.75%以上添加した缶詰で鉄が0.2~0.3ppm検出された。ポリリン酸塩“A”の添加による缶内面に及ぼす影響の少ない原因は、溶液のpHが5.7~5.8と低いため、あるいはポリリン酸塩の組成に起因していると考えられる。

Table 3. Effect of polyphosphate "A" (pH 6.53) on vacuum, pH of canned foods and blackening of internal metal surface of can.

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening* ¹				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE* ²	Fe	Sn
0	31	6.09	0	0	0	0	T	T* ³
0.25	30	6.02	0	0	0	0	T	T
0.5	31	5.99	0	0	0	0	T	T
0.75	32	5.97	0	0	0	0	T	T
1.0	32	5.96	0	0	0	0	T	T

(immediately after production)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening			
			B	SS	TE	BE
0	32	5.77	0.5	1	0	0
0.25	35	5.79	0.5	1	0	0
0.5	34	5.79	0	1	0	0
0.75	33	5.77	0	1	0	0
1.0	32	5.77	1	1	0	0

(after storage for 3 months at 37°C)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening			
			B	SS	TE	BE
0	32	5.79	1	1	0	0.5
0.25	34	5.79	1	1	0	0.5
0.5	34	5.79	1	1.5	0	0.5
0.75	32	5.77	1	1.5	0	0.5
1.0	30	5.77	1	1.5	0	0.5

(after storage for 6 months at 37°C)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE	Fe	Sn
0	30	5.77	1	1	0	0	T	T
0.25	34	5.78	1	1	0	0	T	T
0.5	34	5.79	1	1	0	0.5	T	T
0.75	34	5.80	1	1.5	0	0.5	0.2	T
1.0	32	5.78	1	1.5	0	0	0.3	T

(after storage for 12 months at 37°C)

N=5

*1: Black spot.

*2B: Body. SS: Side seam. TE: Top end. BE: Bottom end.

*3T: Trace.

2. ポリリン酸塩“B”添加の影響

pH 7.07のポリリン酸塩“B”添加の影響をTable 4に示した。貯蔵中における真空度の変化はいずれの場合もほとんど認められなかった。pHは“A”添加の場合と同様に添加により若干その値は低下しており、貯蔵3ヵ月目にはいずれも若干低下していたが、それ以降はほとんど変化しなかった。缶内面の黒変は、製造直後はいずれも全く認められなかったが、貯蔵3ヵ月では胴及びサイドシーム部にいずれも0.5~1程度の黒変が発生しており、6ヵ月以上貯蔵すると天及び地蓋部にもわずかに黒変が発生し、12ヵ月間貯蔵すると0.75%以上添加した缶詰の胴部に塗膜剝離が認められた。溶出金属としては鉄が0.5~1.3ppm検出され、無添加の缶詰のほうが添加の缶詰より少し多かった。天及び地蓋部の黒変の原因は、無添加の缶詰にも発生しているので、塗膜のピンホールに起因すると考えられる。

Table 4. Effect of polyphosphate “B” (pH 7.07) on vacuum, pH of canned foods and blackening of internal metal surface of can.

(immediately after production)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening* ¹				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE* ²	Fe	Sn
0	31	6.09	0	0	0	0	T	T* ³
0.25	33	6.31	0	0	0	0	T	T
0.5	34	6.33	0	0	0	0	T	T
0.75	36	6.29	0	0	0	0	T	T
1.0	35	6.31	0	0	0	0	T	T

(after storage for 3 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening					
			B	SS	TE	BE		
0	33	5.77	0.5	1	0	0		
0.25	35	6.04	0.5	1	0	0		
0.5	34	6.10	0.5	1	0	0		
0.75	33	6.16	0.5	1	0	0		
1.0	32	6.16	0.5	1	0	0		

(after storage for 6 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening					
			B	SS	TE	BE		
0	33	5.77	0.5	1	0	0.5		
0.25	33	5.98	1	0.5	0	0.5		
0.5	36	6.02	1	1	0	0		
0.75	37	6.06	1	1	0	0		
1.0	36	6.06	1	1	0.5	0		

(after storage for 12 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE	Fe	Sn
0	31	5.77	1	1.5	0	0	1.3	T
0.25	33	6.03	1	1.5	0	0	0.7	T
0.5	33	6.09	1	1.5	0	0	0.5	T
0.75	30	6.09	1* ⁴	1	0.5	0.5	0.5	T
1.0	37	6.11	1* ⁴	1	0.5	0.5	0.7	T

N=5

*1: Black spot.

*2B: Body. SS: Side seam. TE: Top end. BE: Bottom end.

*3T: Trace.

*4: Lacquer lifting (Lacquer peeling).

3. ポリリン酸塩“C”添加の影響

pH 7.67のポリリン酸塩“C”添加の影響をTable 5に示した。貯蔵中における真空度の変化はほとんど認められなかった。pHは製造直後は添加量の増加に伴って少し高くなっていて、貯蔵3ヵ月ではいずれもその値は低下していたが、それ以降その変化はほとんどが認められなかった。缶内面の黒変は製造直後はいずれも発生していなかったが、貯蔵3ヵ月では胴及びサイドシーム部にいずれも0.5~1程度発生していた。6ヵ月間貯蔵すると、添加した缶詰の底蓋部にも0.5程度の黒変が認められ、12ヵ月間貯蔵すると胴及びサイドシーム部の黒変割合はいずれも少し高くなっており、胴部では添加した缶詰全てに塗膜剥離が認められた。また、天及び地蓋部でも1%添加した缶詰に黒変と塗膜剥離が認められた。溶出金属は鉄のみ0.8~1.3ppm検出され、無添加の缶詰のほうがやや多かったが、いずれも微量なので添加、無添加による差はないと考えられる。pHの高いポリリン酸塩を添加すると貯蔵中に黒変割合が進行し、塗膜が剥離するので、できるだけpHの低いポリリン酸塩を使用しなければならないと考える。

Table 5. Effect of polyphosphate “C” (pH 7.67) on vacuum, pH of canned foods and blackening of internal metal surface of can.

(immediately after production)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening*1				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE*2	Fe	Sn
0	31	6.09	0	0	0	0	T	T*3
0.25	33	6.16	0	0	0	0	T	T
0.5	36	6.22	0	0	0	0	T	T
0.75	36	6.27	0	0	0	0	T	T
1.0	34	6.29	0	0	0	0	T	T
(after storage for 3 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening					
			B	SS	TE	BE		
0	30	5.77	0.5	1	0	0		
0.25	36	6.01	0.5	1	0	0		
0.5	37	6.04	0.5	1	0	0		
0.75	37	6.13	0.5	1	0	0		
1.0	38	6.17	0.5	1	0	0		
(after storage for 6 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening					
			B	SS	TE	BE		
0	33	5.77	0.5	1	0	0		
0.25	35	5.98	0.5	1	0	0.5		
0.5	36	5.96	0.5	1	0	0.5		
0.75	37	6.01	0.5	1	0	0		
1.0	34	6.05	0.5	1	0	0.5		
(after storage for 12 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE	Fe	Sn
0	30	5.77	1	1.5	0	0	1.3	T
0.25	36	6.00	1**	1.5	0	0	0.8	T
0.5	37	6.02	1**	1.5	0	0.5	0.9	T
0.75	36	6.07	1**	1.5	0.5	0.5	0.9	T
1.0	36	6.08	1**	1.5	1**	1**	1.0	T

N=5

*1: Black spot.

*2B: Body. SS: Side seam. TE: Top end. BE: Bottom end.

*3T: Trace.

*4: Lacquer lifting (Lacquer peeling).

4. ポリリン酸塩“D”添加の影響

pH 8.20のポリリン酸塩“D”添加の影響をTable 6に示した。貯蔵中における真空度の変化はほとんど認められなかった。pHは製造直後は添加量の増加に伴って少し高くなっており、1%添加では無添加より約0.6高くなっていた。貯蔵6ヵ月まではいずれもその値は少し低下していたが、それ以降その変化はほとんど認められなかった。缶内面の黒変は製造直後はいずれも発生していなかったが、貯蔵3ヵ月では胴及びサイドシーム部にいずれも0.5~1程度発生していた。貯蔵6ヵ月では胴部の黒変度合が1%添加を除いていずれも少し進行していた。また無添加及び0.25%添加の底蓋部に0.5程度の黒変の発生が認められた。しかし貯蔵12ヵ月では両者とも黒変していなかったため、その原因は塗膜のピンホールに起因すると考えられる。貯蔵12ヵ月では0.75%以上の添加で胴及び天ならびに地蓋部の黒変度合いが進行しており、塗膜剝離も認められた。金属の溶出は鉄のみ0.6~1.3ppm検出され、これらの値は“C”添加の場合とほぼ同様であった。

Table 6. Effect of polyphosphate “D” (pH 8.20) on vacuum, pH of canned foods and blackening of internal metal surface of can.

(immediately after production)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening ^{*1}				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE ^{*2}	Fe	Sn
0	31	6.09	0	0	0	0	T	T ^{*3}
0.25	34	6.49	0	0	0	0	T	T
0.5	36	6.58	0	0	0	0	T	T
0.75	37	6.64	0	0	0	0	T	T
1.0	38	6.68	0	0	0	0	T	T
(after storage for 3 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening					
			B	SS	TE	BE		
0	30	5.77	0.5	1	0	0		
0.25	36	6.26	0.5	1	0	0		
0.5	37	6.45	0.5	1	0	0		
0.75	37	6.45	0.5	1	0	0		
1.0	38	6.55	1	1	0	0		
(after storage for 6 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening					
			B	SS	TE	BE		
0	33	5.77	1	1	0	0.5		
0.25	35	6.26	1	1	0	0.5		
0.5	35	6.35	1	1	0	0		
0.75	36	6.39	1	1	0	0		
1.0	38	6.34	1	1	0	0		
(after storage for 12 months at 37°C)								
Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE	Fe	Sn
0	30	5.77	1	1	0	0	1.3	T
0.25	38	6.32	1	1	0	0	0.6	T
0.5	36	6.41	1 ^{*4}	1	0	0.5	0.6	T
0.75	35	6.44	2 ^{*4}	1	0.5	2 ^{*4}	0.6	T
1.0	37	6.49	2 ^{*4}	1	1 ^{*4}	2 ^{*4}	0.9	T

N=5

*1: Black spot.

*2B: Body. SS: Side seam. TE: Top end. BE: Bottom end.

*3T: Trace.

*4: Lacquer lifting (Lacquer peeling).

5. ポリリン酸塩“E”添加の影響

pH 9.68のポリリン酸塩“E”添加の影響をTable 7に示した。貯蔵中における真空度の変化はほとんど認められなかった。pHは製造直後、無添加の6.06に比べて添加では7.58~7.66といずれも約1.5~1.6高くなっており、貯蔵中にその値はいずれも少し低下していた。缶内面の黒変は製造直後はいずれも発生していなかったが、貯蔵3ヵ月では胴及びサイドシーム部にいずれも0.5~1程度、また0.5%添加の天蓋部に0.5程度発生していた。貯蔵6ヵ月では1%添加を除いていずれも胴部の黒変度合が進行していた。さらに0.5及び0.75%添加では天蓋部に若干黒変が発生していた。貯蔵12ヵ月では胴及び天ならびに地蓋部の黒変度合が進行しており、また、胴部では0.25%以上、天蓋部では1%、地蓋部では0.75%以上の添加で塗剥膜剥離が発生していた。金属の溶出は製造直後の場合、“A”~“D”添加ではいずれも検出されなかったが、“E”添加では0.25%以上の添加で鉄の溶出が若干検出され、貯蔵12ヵ月では、鉄はいずれも0.6~1.3ppm検出されたが、その量は無添加のほうが少し多かった。またスズは1%添加にのみ微量検出され

Table 7. Effect of polyphosphate “E” (pH 9.68) on vacuum, pH of canned foods and blackening of internal metal surface of can.

(immediately after production)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening*1				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE*2	Fe	Sn
0	31	6.09	0	0	0	0	T	T*3
0.25	34	7.58	0	0	0	0	0.8	T
0.5	38	7.66	0	0	0	0	0.8	T
0.75	38	7.58	0	0	0	0	T	T
1.0	37	7.66	0	0	0	0	0.7	T

(after storage for 3 months at 37°C)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening			
			B	SS	TE	BE
0	30	5.77	0.5	1	0	0
0.25	38	6.93	0.5	0.5	0	0
0.5	35	7.25	0.5	0.5	0.5	0
0.75	31	7.39	0.5	0.5	0	0
1.0	35	7.51	1	1	0	0

(after storage for 6 months at 37°C)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening			
			B	SS	TE	BE
0	33	5.77	1	1	0	0.5
0.25	35	6.89	1	1	0	0
0.5	34	7.18	1	0.5	0.5	0
0.75	37	7.35	1	0.5	0.5	0
1.0	35	7.42	1	0.5	0	0

(after storage for 12 months at 37°C)

Concentration (%)	Vacuum (cmHg)	pH	Extent of blackening				Metals dissolved (ppm)	
			B	SS	TE	BE	Fe	Sn
0	30	5.77	1	1	0	0	1.3	T
0.25	34	6.86	2*4	0.5	0	1	0.6	T
0.5	34	7.13	2*4	0.5	1	1	1.2	T
0.75	30	7.29	2*4	0.5	1	1*4	1.0	T
1.0	34	7.44	2*4	1	1*4	1*4	0.8	0.75

N=5

*1: Black spot.

*2B: Body. SS: Side seam. TE: Top end. BE: Bottom end.

*3T: Trace.

*4: Lacquer lifting (Lacquer peeling).

た。このようにいずれの場合も金属の溶出量が少ないのは塗膜により金属面がほぼ完全に保護されているためと考えられる。

以上の結果から、缶詰製造、特にホタテ貝柱水煮缶詰を製造する場合、できるだけpHの低いポリリン酸塩を使用しなければ缶内面に黒変が発生したり、塗膜剥離が生じたりしてクレームの対象となることがあると考える。

要 約

ホタテ貝柱水煮缶詰、アサリ水煮缶詰などを製造する場合、肉の歩留りや品質を高めるためにポリリン酸塩が使用されている。このポリリン酸塩の添加による缶詰の真空度、pH及び缶内面の黒変に及ぼす影響について調べた。

ホタテエキス溶液にpH 6.53~9.68の範囲の5種類のポリリン酸塩を0~1%の範囲で添加し、その溶液をツナ2号WS缶に詰め、密封後110°C、80分間加熱殺菌して缶詰を造り、37°C恒温室に貯蔵し、経時的に開缶測定した。その結果、真空度に対する影響はなかった。pHは添加したポリリン酸塩のpHが高いほど高いが、添加量による差は少なかった。また貯蔵中にいずれもその値は少し低下した。pH 7.07以上のポリリン酸塩を0.75%以上添加すると缶内面に黒変が発生し、また塗膜剥離が生じた。特に胴部にその傾向が顕著であった。

ホタテ貝柱やアサリ水煮缶詰の製造に当ってはpH 7.5以下のポリリン酸塩を使用しなければならない。

文 献

- 1) 藤巻正生：ニューフードインダストリー，1，No.8，25 (1959)。
- 2) 河合勝一：ニューフードインダストリー，1，No.8，30-34 (1959)。
- 3) 大橋 保：ニューフードインダストリー，1，No.8，34-35 (1959)。
- 4) 豊田正武，廣田雅洋：日食工誌，30，462-466 (1983)。
- 5) 西岡不二男：フードケミカル，2，No.4，33-41 (1986)。
- 6) 波多野博行：アミノ酸自動分析法，化学同人，東京 (1964)。
- 7) Sandell, E. B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd. Ed. pp. 537-542. Interscience publ., New York (1959)。
- 8) 小田久三：分析化学，10，882-886 (1961)。