缶詰内面の黒変に関する研究—I.

上部空隙および液汁部の鉄露出面に対する硫化鉄黒変*

木村 昇・秋場 稔

(1971 年 7 月 24 日受理)

Studies on Blackening of the Internal Surfaces of Cans—I.

Iron-sulfide Blackening of the Headspace and Liquid Parts of Tin Cans

Noboru KIMURA and Minoru AKIBA**

Iron-sulfide blackening of the headspace and liquid parts of tin cans was investigated.

In the lid and bottom of the C-enameled can, a definite area of iron layer was exposed by scratching the enamel and the tin layers. These cans were filled to 2/3 volume with cysteine solution containing 0 to 4% NaCl at various pH values from 5 to 8. Other cans were 2/3 filled with an extractive of King crab meat containing the cysteine solution. The blackening of the iron surface was observed organoleptically and quantitatively for 6 months at 37°C.

In the headspace, the blackening was accelerated by lower pH values and higher concentrations of NaCl. On the contrary, blackening of the liquid parts was remarkable at higher pH values and lower concentrations of NaCl. The existence of copper in the crab extractives accelerated the blackening. The acceleration was significant in the liquid part but not in the headspace.

缶詰食品の缶内面の黒変現象については内容物より加熱生成される硫化物と缶材の錫 (Sn) との反応による硫化錫変色 (紫変, purpling) ならびに缶材の鉄 (Fe) との反応による硫化鉄変色 (黒変, blackening) がその主要なものとされている¹⁻¹³⁾。内面非塗装缶の白缶では上記の purpling および blackening とともに問題とされるが、内面塗装缶のレタッカーしたものでは purpling はあまり問題とされず、むしろ blackening が主として缶蓋の巻締部内面の機械的擦傷による鉄面露出部に由来する黒変現象としていまなお問題とされる。

ところで缶内の鉄露出面が、缶詰の製造工程中あるいは製品貯蔵中に、上部空隙側にある場合と液汁側にある場合との黒変機構については画然と対比して研究された例はみあたらず、いまだ明確にされていない。このような見地から、本研究ではまず上部空隙および液汁部の鉄露出面に対する硫化鉄黒変を主題としてとりあげた。なお一般の水煮缶詰の内容物の塩分濃度が 1~4%, その pH が 6~8 の範囲にあることより、このような塩分濃度および pH 条件との関連においても検討した。

本報告ではモデル実験として作成した試験缶の上部空隙側および液汁側の一定面積の鉄露出面に対する黒変発生状況および化学的組成 (主として Fe および S 成分) について検討した結果、上部空隙側と液汁側にあつて、黒変の発生状況および化学的反応性が内容物の pH および食塩濃度による依存性との関連で相反的な関係にあることを認めたのでここに報告する。

* 本研究は昭和 43 年 11 月 21 日日本水産学会北海道支部大会 (函館) および昭和 44 年 10 月 5 日日本水産学会秋季大会 (仙台) において講演発表した。

** 北海道大学水産学部 (Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Hakodate, Hokkaido, Japan)

実験方法

供試缶の作成 レラッカーしたカニ2号缶 (1/2 ポンド HD 缶, C エナメル塗装) を用い, その蓋および底面の中央部にナイフで直径 1.8 cm の真円形擦傷面を作り, 地鉄の鉄面を露出させた。

黒変発生条件として Pigott ら^{11,12)}の方法を参照し, モデル的にシスチン溶液を H_2S 前駆物質として用い, (I) 液として 2 mM のシスチン溶液 150 ml (缶内容の約 2/3 容), およびセミモデル的に (II) 液として 4 mM シスチン溶液 75 ml にタラバガニ肉の 100 倍水抽出液 75 ml を加えた混液の 2 種類に分け, その各々の食塩濃度を 0 (無添加), 1, 2 および 4% になるように食塩を加え, さらにそれら各々の pH 条件を N/10 HCl または N/10 NaOH 溶液を用いてそれぞれ約 5, 7 および 8 になるように調製した。各条件の充てん液を注入した試験缶各々 3 缶宛を作成し, 40 cmHg で真空巻縮し, 蓋底の上下関係を一定にして 5.5 lbs (109.2°C), 80 分の加熱殺菌後, 品温 25°C まで流水中で冷却した。

貯蔵および開缶 各試験缶は 37°C 恒温器中で上下面を一定に保持して貯蔵し, 2 週間後, 2 カ月後および 6 カ月後の 3 回に分けて各々 1 缶宛を取り出して開缶試験に供した。

観察ならびに測定項目 缶内真空度, 液汁 pH の測定 (ガラス電極法) を行なつた後, 液汁を分離し, それぞれ上部空隙側および液汁側の鉄露出面に生じた沈着物の色調 (液汁分離直後の湿潤状態での色調) な

Fig. 1. Degree of blackening at the headspace and liquid part in the test can containing the cysteine solutions.

In each columns: upper...after 2 weeks storage at 37°C
middle...after 2 months
lower...after 6 months

Color of the deposit: ○ brown, ⊙ blackish brown, ● black, ●● deep black
Deposit area on the surface of bare iron: (-) a little, (±) half area,
(+) whole area, (⦿ ~ ⦿⦿) make the layers at the whole surface

Fig. 2. Degree of blackening in the case of the mixed solutions of cysteine and crab extractives.

らびにその沈着表面積を肉眼的に観察した。ついで各沈着物をできるだけ定量的な操作により秤取し、水洗、乾燥処理後、その重量を秤り沈着物量とした。また PIGOTT ら⁶⁾の方法を改良し、一定量の沈着物を塩酸分解し炭酸ガス通気法により沈着物中の硫化物を 2% 酢酸亜鉛に吸収させ、ヨードメトリー法により S 量を定量した。さらにこの沈着物の塩酸分解液について、o-フェナンスロリン法¹⁴⁾により Fe 量を定量した。

実験結果

開缶時の黒変状況 Fig. 1 にシスチン単独液 (I 液), Fig. 2 にシスチン添加カニ肉抽出液 (II 液) についての肉眼的な黒変発生状況を示した。図中の pH は各試験缶作成当初の液汁 pH で示したが、実際の開缶後では当初 pH 5 のものは 6.23~6.67, pH 7 のものは 7.12~7.23, pH 8 のものは 7.44~7.63 (I 液と II 液の pH は各々後者の方がやや低かった) の範囲にあつた。

Fig. 1 および 2 より総体的につぎのことがいえる。

(1) 液汁側の pH 5 の酸性下では褐色気味の沈着物が形成され、その沈着表面積はごく小さく、かつ食塩濃度および貯蔵期間による相異性は画然とはみられなかつた。

(2) これに対して pH 7 の中性下では褐色→黒褐色→黒色、さらに pH 8 の微アルカリ性下ではその黒色度も著明となり、かつ両 pH とも食塩添加区では食塩濃度の小さい方が黒色度を増し、また沈着表面積が大となる傾向がみられ、かつまた貯蔵期間の増大につれて黒色度および沈着表面積が増す傾向がみられた。

(3) 一方、上部空隙側では充てん液の pH が 8→7→5 と酸性化するにつれて沈着物の色調が黒色味

Fig. 3. Variation of the amounts of black deposits, iron content and the ratio of sulfur to iron at the liquid part in the test cans during the storage at 37°C (In the case of cysteine solutions added).

Fig. 4. Same explanation as in Fig. 3 (In the case of the mixed solutions of cysteine and crab extractives).

Fig. 5. Variation of the amounts of black deposits, iron content and the ratio of sulfur to iron at the headspace in the test cans during the storage at 37°C (In the case of cysteine solutions added).

Fig. 6. Same explanation as in Fig. 5 (In the case of the mixed solutions of cysteine and crab extractives).

を増し、かつ食塩濃度との関連では各 pH とも食塩濃度の増大につれて黒色味および沈着表面積ともに増大する傾向が示された。

沈着物についての測定結果 Fig. 3 (シスチン単独液, I 液) および Fig. 4 (シスチン添加カニ肉抽出液, II 液) に液汁側における沈着物量 (mg), 全 Fe 量 (%) および S/Fe の含量比を各開缶期間ごとに分けて、それぞれ食塩濃度 (および当初の pH) との関連で示した (説明の都合上、各プロットを実線で結んで示した)。同様に Fig. 5 (I 液) および Fig. 6 (II 液) に上部空隙側における結果を示した。

これらの結果より、液汁側と上部空隙側の沈着物量について総体的傾向としてつぎのことがあげられる。

(1) 液汁側では pH 8>7>5 の順、すなわち内容物の pH がアルカリ性側で沈着物量が大きく、酸性側では小さい傾向が示され、かつ食塩添加区では食塩濃度の小さい 1% (または 2%) 付近に極大点がみられる (Figs. 3, 4)。

(2) 一方、上部空隙側では pH 5 または 7>8 の順、すなわち酸性側で沈着物量が大きく、かつ各 pH とも食塩濃度の増大につれて沈着物量が増大する (Figs. 5, 6)。

(3) また液汁側および上部空隙側ともに貯蔵期間の増大に伴い沈着物量が増大するが、その変化は貯蔵 (37°C) 2 カ月間までの間において著明で、かつ上部空隙側は液汁側に比し全般に沈着物量が多い。

(4) 液汁側 (Figs. 3~4 間) ではシスチン単独の I 液よりも、カニ肉抽出液含有の II 液を添加した方で沈着物量が多い。しかし上部空隙側 (Figs. 5~6 間) ではそのような特別な関係はみられない。

つぎに沈着物中の Fe 含量および S/Fe 比についてみるとつぎのようである。

(5) 液汁側、上部空隙側ともに (一、二の例外はみられるが)、各食塩濃度間の変動および各 pH 間の

相異性は2週間後の開缶において大きい、貯蔵期間の増大につれて各相互間の変動および相異性は小さくなり、ある定常値に達する。

(6) がいして食塩無添加区では Fe 含量が高く、添加区では食塩濃度の増大に伴い Fe 含量は低下する。液汁側の I 液添加 (Fig. 3) のものでは上記貯蔵後期の定常期で沈着物中約 40% 内外、II 液添加 (Fig. 4) では 10~40% 範囲であるのに対し、沈着物量の多かつた上部空隙側では 50~70% の範囲を示し、液汁側に比し全般的に高い Fe 含量を示した。

(7) S/Fe 比については各食塩濃度間の変動および各 pH 間の相異性は I 液添加区 (Figs. 3, 5) では約2週間後に、また II 液添加区 (Figs. 4, 6) では2ヵ月後の開缶において大きく表われており、S と Fe の反応性が I 液と II 液とでは期間的に異なるようである。

(8) 一般的傾向として食塩濃度 2% (液汁側) または 1% (上部空隙側) 付近に極大点がみられるが、貯蔵期間の増大につれて各 S/Fe 比は減少し、極大点の存在は不明瞭となる。

(9) 液汁側 (Figs. 3, 4) では各食塩濃度および全期間を通じて pH 5 または 7 $\gg$ 8 の順に S/Fe 比は低下している。

(10) 一方、上部空隙側 (Figs. 5, 6) では pH 8 または 7 $\gg$ 5 の順に S/Fe 比は低下しており、液汁側と対比して相反的關係にある。

(11) また液汁側および上部空隙側ともに S/Fe 比の pH 順位はそれぞれ前記した沈着物量における pH 順位 (すなわち液汁側では pH 8 $>$ 7 $>$ 5, 上部空隙側では pH 5 または 7 $\gg$ 8) に対し、相反的關係にあり、沈着物量の多いものは S/Fe 比の小さいことが認められる。

(12) なおまた、S/Fe 比より S と Fe との反応性は液汁側 (Figs. 3, 4) では高く、かつ I 液よりも II 液添加区の方が、それらの反応性が高い。一方、上部空隙側 (Figs. 5, 6) では (Figs. 3, 4 のスケール目盛りに対比して明らかなように) 液汁側に比し極端に低い反応性がみられ、かつ I 液と II 液各添加区間の特別な相異性は認められない。

考 察

本報告で上部空隙側および液汁側と表現したものの、要は缶詰製品がおかれた状態における上面および下面の關係をいい、上面は缶内のガス成分と接触する部分、下面は内容物 (固形物、液汁) と接触する部分という。はじめにもふれたように、従来この上下面を画然と区分して対比研究した例はみあたらない。

Fig. 1 および 2 にみるように、開缶の時点で肉眼的に黒変とみなされる沈着物の色調および沈着表面積の観察結果より、上部空隙側と液汁側との間に、それぞれ内容液汁の pH と食塩濃度による依存性との関連でみる場合、上部空隙側では内容物の pH が酸性で、かつ食塩濃度の大きいものほど黒変が顕著で、反対に液汁側では内容物の pH がアルカリ性側で食塩濃度の小さいものほど顕著であるという相反的關係がみられる。このような pH と食塩濃度による依存性の關係は Figs. 3~6 の沈着物量および S/Fe 比についても同様に認められた。なお、ここに Figs. 3~6 中の各沈着物量の変化曲線からみて、一般の水産水煮缶詰内容物の食塩濃度 2~3% 範囲では食塩濃度間の相異性よりも pH の相異性の黒変におよぼす影響の方が大きいものとみなされる。

試験缶数は一測定点につき1缶宛であつたので実験結果のバラツキの点で二、三問題とされるところもあり、また C エナメル塗装缶を使用したことより、Fe 以外に Zn あるいは Sn の硫化物についても当然考慮されるべきところであり、なおまた巻締真空度の相異性¹²⁾なども関与するものと考えられる。しかし前記した相反性が、I 液および II 液使用の両結果に共通的に認められ、また各食塩濃度範囲、pH 關係および各期間ごとの開缶結果を通じて普遍的に認められたことは、既述の相反性を確定するものといえよう。いうまでもなく、このような相反性は上下面の鉄露出面積をともに等しくし、また液の充てん量を等しくした本実験条件下で、はじめて認められたことであり、両面における鉄露出面積を異にする場合には必然的に各面における電気化学的反応性も異なつたものとなり、上記のような相反性はあるいは見出し得ないものとなる

う。

古く大島^{15,16)}はカニ、エビ、とうもろこし缶詰などの黒変防止法として特許 No. 76094 で有機酸あるいはそのアルカリ塩類を一定量添加し微酸性～中性に保持する方法の有効なことを公表したが、追加的に特許 No. 79097 ではこの溶液を上部空隙の残らないようにまで缶内に充満し巻締殺菌することを公表している。このことは本実験結果と対比してみると、はじめの特許では有機酸液との接触部における黒変は酸性条件で防止し得ても、上部空隙側における黒変は本試験結果から顕著に進行する素因を有するので完全な防止法とはならず、上記した追加特許が必要とされたものであらう。

PIGOTT ら¹¹⁾はマグロ缶詰の上部空隙側および肉質固形部における Sn-Fe 間の極性反応を検討し、食塩共存の場合、固形部では終始 Sn が陽極的に Fe が陰極的に作用するのに対し、上部空隙側では肉詰後の加熱殺菌→冷却を通じて Fe が陽極的に Sn が陰極的に変位作用することを認めている。本実験で、上部空隙側の沈着物量およびその中の Fe 含量が、液汁側に比し全貯蔵期間を通じて一般的に高い値を示したが、その理由の一端として PIGOTT らのみた上部空隙側の Fe 露出面の陽極化、すなわち Fe のイオン化性増大の関与が考えられる。また、このような上部空隙側と固形部（液汁側）における Sn-Fe 間の極性反応の相反性が、本実験結果を通じてみられた両部位における黒変発生状況の相反性とも関連を有することが考えられるが、この点については次報で報告する。

つぎに沈着物量および Fe 含量はともに上部空隙側が液汁側に比し多く、一方 S/Fe 比は液汁側の方が多かったことより、S と Fe 間の反応性は液汁側では高く、上部空隙側では低いことがうかがわれた。なお、FeS (あるいは Fe_2S_3) としての S/Fe 比 0.575 (あるいは 0.861) と対比してみる場合、液汁側 (とくに pH 5~7 範囲、かつカニ肉抽出液含有 II 液) の貯蔵初期 (2 週間) および中期 (2 カ月後) にかけては FeS (あるいは Fe_2S_3) としての S/Fe 比を充足することよりこの時点では純然たる硫化鉄黒変構成物とみなされる。しかし貯蔵後期では FeS における比 0.575 よりも低い値が示され、また上部空隙側では全期間を通じてさらに低い S/Fe 比が示された。このことは液汁側および上部空隙側ともに黒変物質として FeS (あるいは Fe_2S_3) 以外の鉄化合物、例えば液汁側については山田ら⁴⁾がトマトサージ缶詰について指摘した硫化物以外の有機態黒変物質が、また上部空隙側では PIGOTT ら¹¹⁾が低システィン濃度あるいは低真空度下において指摘している $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ の複合体による黒変物の存在がそれぞれ関与することが考えられるが、詳細についてはさらに今後検討の上報告する。

なお本実験の沈着物中の Fe 含量 (液汁側では約 40%, 上部空隙側では 60% 内外) よりみて、Fe 以外の金属硫化物として缶材の Sn に由来する SnS, あるいはカニ肉抽出液中より由来する CuS の存在も考慮される (供試カニ肉抽出液中 Cu が 60 μg /缶含有していた)。とくに I 液 (システィン液) と II 液 (カニ肉抽出液含有システィン液) とにおいて、液汁側では II 液の方が沈着物量および S/Fe 比ともに高い値を示したことより、CuS として、あるいは Cu イオンの触媒的な硫化鉄黒変の促進作用が推察される。このことは PIGOTT ら^{5,9)}も指摘しており、また硫酸銅染色によるグリーンピース缶詰^{17,18,19)}あるいはアサリ水煮缶詰²⁰⁾の黒変に関して、それぞれ Cu イオンの存在が黒変生成を著明とすることが認められている。しかし、本実験結果では液汁側に対比し、上部空隙側では I, II 液使用間の特別な相異性は認められなかった。このことについては両部位を画然と区別して行なつた本実験条件においてはじめて認められたことであり、Cu イオンによる反応性が液汁側では活性的であるのに対し、上部空隙側では不活性であることを示すものと思われ、この点についてもさらに検討の上報告する。

要 約

内面塗装缶内の上部空隙側および液汁側における各々一定面積の鉄露出面に対する硫化鉄黒変について、pH 5~8, 食塩濃度 0~4% 範囲のシスティン溶液 およびカニ肉抽出液添加システィン溶液を充てん液としてモデル実験的に検討した。

1. 上部空隙側と液汁側の両者間にあつて肉眼的な黒変の発生状況、黒変沈着物量、この沈着物中の Fe

含量ならびに S/Fe 比などについて 各々内容物の pH および食塩濃度による依存性との関連で 相反的な関係があることを認めた。

2. 上部空隙側および液汁側ともに硫化鉄黒変以外の黒変機構の関与することを認めた。

3. カニ肉抽出液中の Cu イオンの存在が黒変を顕著とするものと推定されたが、この反応性は液汁側では活性的で、上部空隙側では不活性的であつた。

終わりにのぞみ、御指導賜わつた本学部谷川英一教授（現鳥羽商船高等専門学校長）および種々御助言下さつた元広輝重助教授に謝意を表する。

文 献

- 1) 佐藤兼一郎・吉原英太郎：水研誌，**35**(5)，122~124 (1940).
- 2) 川口武男・木本 忠：本誌，**11**，43~45 (1942).
- 3) 谷川英一・長沢善雄・元広輝重：缶詰時報，**37**，94~113 (1958).
- 4) 山田紀作・田中瑞穂：西海区水研報，No. 111，1~13 (1959).
- 5) G. M. PIGOTT and M. E. STANSBY: *Commercial Fisheries Review*, **17**(10), 34~39 (1955).
- 6) G. M. PIGOTT and M. E. STANSBY: *ibid.*, **18**(2), 5~9 (1956).
- 7) G. M. PIGOTT and M. E. STANSBY: *ibid.*, **18**(6), 8~12 (1956).
- 8) G. M. PIGOTT and M. E. STANSBY: *ibid.*, **18**(12), 13~16 (1956).
- 9) G. M. PIGOTT and M. E. STANSBY: *ibid.*, **19**(2), 7~9 (1957).
- 10) G. M. PIGOTT and M. E. STANSBY: *ibid.*, **19**(4), 1~5 (1957).
- 11) G. M. PIGOTT and A. M. DOLLAR: *Food Technol.*, **17**, 481~484 (1963).
- 12) G. M. PIGOTT, E. J. GUARDIA, and A. M. DOLLAR: *J. Food Sci.*, **29**, 750~755 (1964).
- 13) M. H. THOMPSON: *Food Technol.*, **17**, 665~671 (1963).
- 14) A. O. A. C., 192 (1965).
- 15) 大島幸吉：蟹，蝦，貝，玉蜀黍等の缶詰黒変防止法，特許第 76094 号（昭 3.3.28）.
- 16) 大島幸吉：同上，特許第 79097 号（昭 3.11.26）.
- 17) P. NEHRING and E. NEHRING: *Chem. Abst.*, **25**, 5657 (1931).
- 18) H. T. JOHNSON, A. W. MCALPIN, and A. M. SCHENCK: *Food Technol.*, **9**, 643 (1955).
- 19) 缶詰技術研究会技術部：缶詰技術，**3**，715 (1962).
- 20) E. TANIKAWA, T. MOTOHIRO, and M. AKIBA: *J. Food Sci.*, **31**, 400~408 (1966).