

## 罐詰の膨脹と罐の腐蝕について\*

大庭安正・中野道紀・芳野 剛

故 宮内敬三郎・白石友義

Studies on the Swell and Internal Corrosion of Canned Foods

By

Yasumasa ŌBA, Michinori NAKANO, Tsuyoshi YOSHINO

The late Keizaburo MIYAUCHI and Tomoyoshi SHIRAIISHI

Electrolytic tin plates are widely used for canning in Japan. Various experiments have been made on the internal corrosion of canned fruits.

Canned "Mitsumame" swelled by chance, and these cans were made of the electrolytic tin plate and lacquered. We have studied on these swelled cans.

The results obtained are as follows.

1. It is difficult for microorganism to get isolated.
2. In manometric method, the active life which take up  $O_2$  is recognized in the syrup of these swelled cans.
3. The active life is inhibited by aureomycin and chloramphenicol, but not inhibited by dihydrostreptomycin.
4.  $H_2$  gas occupies above 70% of the total gas volume in these cans and Fe content in the can seems related with the can vacuum.
5. A large quantity of iron is contained in electrolytic tin plate cans.
6. Most of the iron content in the syrup is composed of  $Fe^{+2}$  and proportion between  $Fe^{+2} : Fe^{+3}$  is 62 : 16.

現在我国に於いても罐詰用空罐に電気鍍錫鉄力板が広く使用されるようになったが、此の電気鍍錫罐の果実酸等に対する腐蝕試験は既に広く研究されている。LUECK and BRIGHTON<sup>1)</sup>は電気鍍錫鉄力罐は他の罐詰にはよいが、果実罐詰用としては期待に副い得なかつたと報告し、Davis<sup>2)</sup>は電気鍍錫鉄力板から製作した塗料罐では使用に耐え得ると述べ、志賀<sup>3)</sup>は電気鍍錫鉄力板を使用した内面塗料罐に於いては局部腐蝕は顕著に発展し、比較的早期の水素膨脹罐発生の原因をなすと報告している。このように一般には電気鍍錫鉄力は従来の熔融鉄力に比して著しく鍍錫量が少いので、これから製造した空罐は酸性度の高い内容物に対しては腐蝕し易いとされている。この欠点を補うために内面塗料罐が屢々使用されているのが現状である。

最近偶々電気鍍錫内面塗料罐を使用したA社製の“みつ豆罐詰”に膨脹罐が続出した、処が此のみつ豆罐詰は正常罐、膨脹罐共に巻締部に於いては差異は見られず、何れも良好であつた

\*水産講習所研究業績 第234号, 1957年7月25日 受理

が、膨脹罐は正常罐に比して罐内面腐蝕の程度が著しいように思われた。

其処でこれ等の罐詰の膨脹原因と内面腐蝕との関係を検討する目的で細菌学的研究、罐内瓦斯の定量並びに液汁中に溶存する鉄量の測定実験を行った。

## I 細菌学的研究

最初に細菌学的な面からこれらの罐詰の膨脹原因を見るために、微生物の分離培養及び Warburg manometer に依る検圧法を試みた。

### 実験試料

実験に使用したみつ豆罐詰は正常罐、膨脹罐共A社より提供を受けたもので1956年2月上旬に製造されたものである。

使用空罐は電気鍍錫鉄力を使用した5号罐で内面塗料を施したものであり、此の内面塗料は油性ワニス塗料の一種であるが、その製法についての詳細は明かでない。

初めにこれらの罐詰の中、膨脹罐10罐、正常罐5罐について液汁のpH及び糖度を測定し併せて官能的検査を行った、これに使用した試料は微生物の分離培養のため、一部を採取した残余の内容物を当てた。この官能検査を総合して見ると概して膨脹罐、正常罐共に巻締部には異常なく、罐内面には発錆もなく良好であつたが、内容物の状態には異状が認められた。即ち膨脹罐の内容物は微かに醗酵臭を帯び、味は適度の甘味があるが舌を刺す感があつた、又液汁は透明であつたが中には小気泡が見られ、内容物の中リング片は煮熟された状態で味はなく寒天の為め淡紅色に着色していた。

その他の内容物については膨脹罐、正常罐共に同様でミカンは萎縮し、寒天は青色、赤色のものは脆弱であつたが、無色の寒天は適度の強度があり、豆も適度の硬度があり変化は見られなかつた。

罐及び蓋底の内面には主として巻締部の円周一体と罐高に平行に走る線状の明かな罐材腐蝕

が見られ、この外にも巻締部の周辺に点状の腐蝕が散在し、蓋底にも直線状の腐蝕が見られた、これらの腐蝕は正常罐、膨脹罐共に見られたが膨脹罐の方がその程度が顕著であつた。

尙此等の罐詰のpH及び糖度は第1表に示した。

表に明かなように膨脹罐液汁のpH 4.31であるのに対し、正常罐は4.01程度であつた、糖度は兩者殆んど差は見られなかつた。

### A 微生物の分離

#### 実験方法

常法に依り開罐し、開罐直後内容物の微生物の分離を目的として培養し、其の残余の内容物については上述の様

Table 1. Comparison with pH and degree of sugar (Rf%) of canned mitsumame syrup.

Can No.	Date		pH	Degree of sugar (Rf%)	Cans vacuum (inch)
	Manuf.	Test			
1	7. Feb. 1956	5. Nov. 1956	4.20		Swelled
2	"	7. Nov.	4.27		"
3	"	8. Nov.	4.42	25.0	"
4	"	9. Nov.	4.48	25.3	"
5	"	14. Nov.	4.18	22.0	"
Mean value			4.31	24.1	
6	9. Feb.	5. Nov.	3.96		Flat
7	"	7. Nov.	4.10	23.5	" 1.5
8	"	8. Nov.	3.90	25.0	" 7
9	"	9. Nov.	4.08	24.5	" 7
Mean value			4.01	24.3	

に pH 及び糖度を測定し併せて官能検査を行つた。

分離培養は無菌室内で開罐直後その小孔より内容液汁 1 ml をとり、次に掲げた4種の培地 10ml を用い夫々1~10日又は1ヶ月間 37°C で好気性培養及び嫌気性培養を行つた。

内容固形物については内容物(豆, 寒天, リンゴ, ミカン)各 1g をつぶして麴汁培地以外の培地を用いた。正常罐詰液汁を加えた普通寒天培地には培養時正常罐詰の液汁 5 ml と普通寒天 10ml を加えた。嫌気性培養は20%ピロガロール及び20%KOH を用いパラフィンで密封する方法によつた。麴汁培地によるものは24°C で1~10日間培養した。

培 地

- 1) 普通寒天(榮研)
- 2) 正常罐詰液汁を加えた普通寒天
- 3) ブドー糖寒天
- 4) 麴汁寒天

実 験 結 果

実験の結果は第2表に示した。

Table 2. Culture method and result.

Can No.	Date		Culture Method	Media					
	Manuf.	Test		Syrup 5ml+Nutrient agar			Nutrient agar pH 7.0	Glucose agar pH 7.0	Koji agar
				pH 4.0	pH 6.0	pH 7.0			
1	7. Feb. 1956	5. Nov.	Areobic culture				0		0
2	"	7	"				0 *	0 *	0
3	"	8	"			0 *			
4	"	9	"	0	0	0			
5	"	14	"	0	0	0			
1	6. Feb.	5	Anaerobic culture					0	
2	"	7	"					0 *	
3	"	8	"			0			
4	"	9	"	0	0	0			
5	"	14	"	0	0	0			
Cultured at				37°C					24°C

0—Absence of growth.

\*—Cultured in can's matter.

表に見られる如く、その液汁及内容固形物から微生物の分離を目的とし、各種培地にて好気性及嫌気性培養を行つたが、いずれの場合も微生物の純粹分離は困難であつた。

B 検圧法による内容液汁の検査

実験A, に於いて微生物の純粹分離は困難を極めたので膨脹罐詰の液汁を Cell suspension として検圧法を試みた。

試 薬

1) 緩衝液

第3表に示す組成の Kreh's Ringer Phosphate (KRP) を CO<sub>2</sub> を含まぬ蒸留水で

稀釈し、実験の都度新しく調整した、薬品は何れも和光純薬特級を使用した。

Table 3. Composition of Kreb's Ringer Phosphate (KRP).

Solution	% (w/v)	ml	Molarity
NaCl	0.90	100	$1.5 \times 10^{-1}$
KCl	1.15	4	
CaCl <sub>2</sub>	1.22	3	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.11	1	
NaSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3.82	1	
M/15 Phosphate buffer pH4.0		19.56	

田薬品のものを $10^{-4}$  (g/ml) とした。

$10^{-4}$  Aureomycin (AM) : 武田薬品のものを $10^{-4}$  (g/ml) とした。

これ等は精秤して調整した後直ちに冷蔵庫に貯蔵し古くならないものを使用した。

#### 測定方法

Warburg manometer (三田村製) を使用した。

Brodie's soln は Fuluorescin にて着色し、振盪数は1分間90、其の幅は7 cmで温度は $37.5 \pm 0.05^\circ\text{C}$ に保つた。

反応全液を2.00mlとし主室には基質1.00ml及びKRP 0.40mlを入れ、側室には0.40mlの試料を入れた。阻害実験に於いてはCP  $10^{-4}$ 、DSM  $10^{-4}$ 又はAM  $10^{-4}$ の0.20mlを主室に入れた。各測定は開始前15分間振盪し温度平衡を保ち、5分ごとに測定した。CO<sub>2</sub>は15% KOH 0.4mlで吸収せしめた。

#### 1) 不良罐詰の液汁及び正常罐詰の液汁によるO<sub>2</sub>吸収量の測定

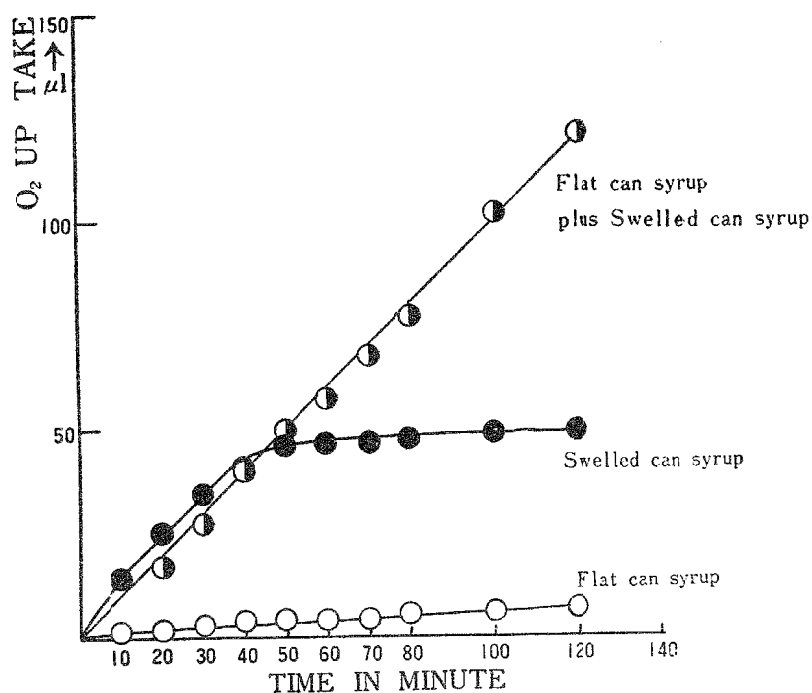


Fig. 1. O<sub>2</sub> up take of the canned mitsumame syrup.

#### 2) 基質

M/10 glucose : 無水ブドウ糖を使用直前KRPにて調整した。

#### 3) 懸濁液 : 腐敗を進行させるため、膨脹罐詰は $37^\circ\text{C}$ に貯蔵し開罐直後に内容液汁をそのまま使用した。

#### 4) 阻害剤 :

$10^{-4}$  Chloramphenicol (CP) : 三共薬品のを $10^{-4}$  (g/ml) とした。

$10^{-4}$  Dihydrostreptomycin (DSM) : 武

(a) 正常罐詰液汁1.0ml, pH 4.30のKRP 0.4mlと蒸溜水0.2mlを主室に入れ、正常罐詰液汁0.4mlを側室に入れた。

(b) (a)の正常罐詰液汁1.0mlの代わりに膨脹罐詰液汁1.0mlを主室に、側室には膨脹罐詰液汁0.4mlを入れた。

(c) 主室は(a)と同様、側室は(b)と同様にした。

実験の結果は第1図に示した。

この結果は正常罐詰の液汁1.4mlを含む(a)

はO<sub>2</sub>吸収は殆んどなく、active life は認められない、これに対し膨脹罐詰の液汁1.4 ml を含む (b) は最初O<sub>2</sub> 吸収は大きいが40分を過ぎる頃から略水平となり O<sub>2</sub> 吸収を示さず最早やこのactive lifeの基質としては利用されないことを示している、この両者を合せた (c) は時間と共に直線的にO<sub>2</sub> 吸収は増加し正常罐詰の液汁は膨脹罐詰中の O<sub>2</sub> 吸収の active life より基質として利用されることを示している。

### 2) 基質のpHの影響

基質の pH の影響を見るため基質の pH を 4.0, 4.3, 5.0 の3種について M/10 glucose を基質としてその変化をしらべた結果第2図を得た。

基質の pH の変化による差は 4.0~5.0 の範囲に於いては O<sub>2</sub> 吸収に影響は見られず、従つてこの範囲では pH はあまり重要 factor ではないと考えられる。

### 3) 抗生物質による阻害実験

M/10 glucose 1.00ml, KRP 0.40ml及びCP, DSM, AM等の阻害剤溶液0.20mlを主室にとり、側室には膨脹罐詰液汁 0.40mlを入れて O<sub>2</sub> 吸収量及び CO<sub>2</sub> 放出量を測定した。

#### (a) CPによる阻害

CPによる阻害はCP濃度が10<sup>-4</sup> 0.2mlを加えて全反応液のCP濃度を10<sup>-5</sup>とし、100分間測定し第3図の結果を得た。

O<sub>2</sub>吸収はCPを加えたものは最初5分間CPの阻害によりO<sub>2</sub>の吸収は殆んどないが、その後徐々にO<sub>2</sub>吸収を増加し30分後のO<sub>2</sub>吸収阻害度は24%で60分後には29%、100分後には35%と段々阻害度が上昇している。これに対しCO<sub>2</sub>放出量は最初から60分頃まで殆んどその放出量が増加せず、30分後で

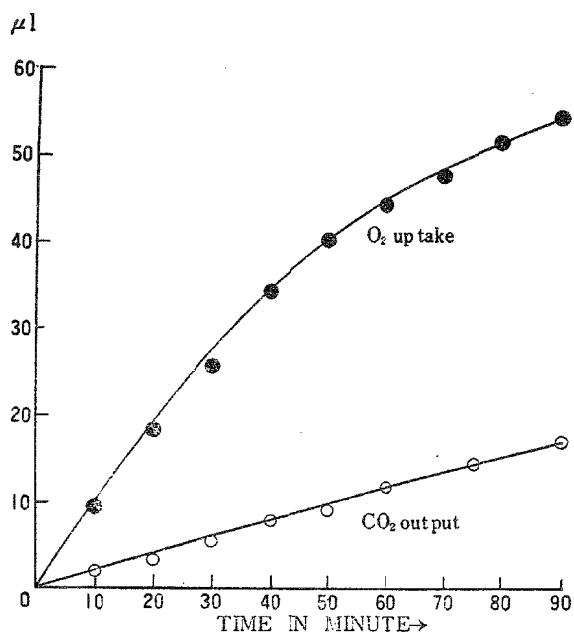


Fig. 2. Rate of change with O<sub>2</sub> up take and CO<sub>2</sub> out put by different pH of substrate.

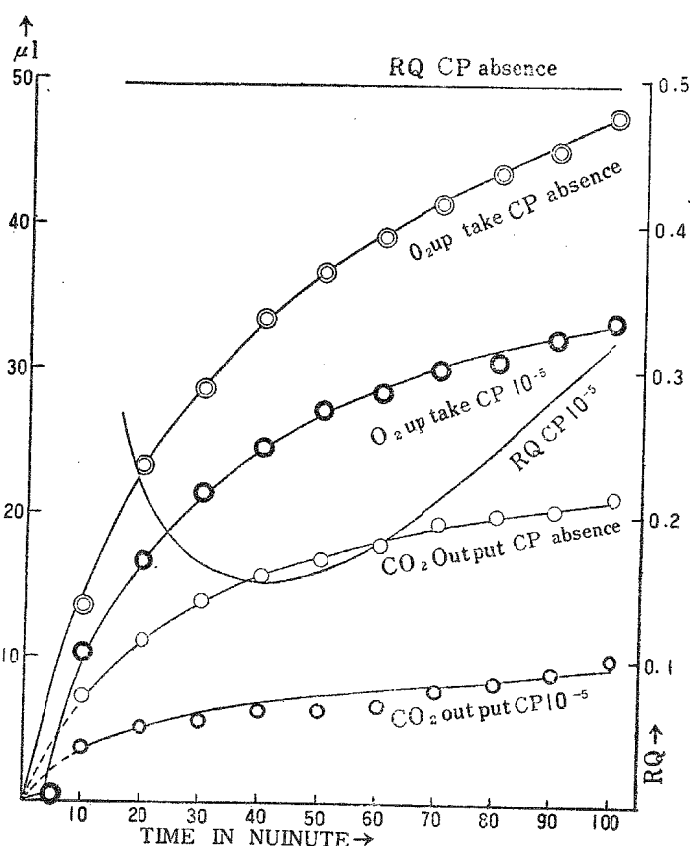


Fig. 3. Inhibition of O<sub>2</sub> up take and CO<sub>2</sub> out put of canned mitsumame syrup by the chloramphenicol (10<sup>-5</sup>).

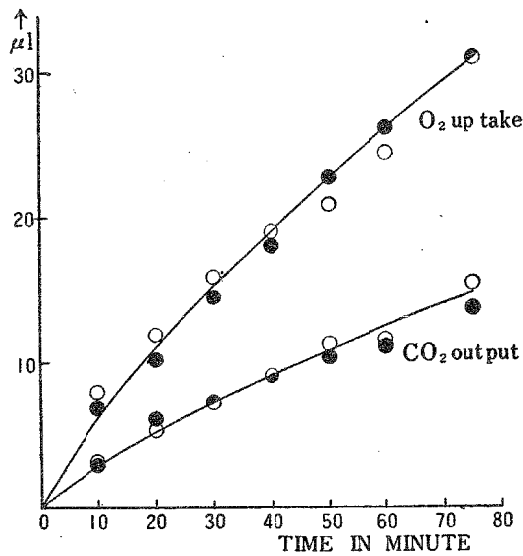


Fig. 4. Inhibition of O<sub>2</sub> up take and CO<sub>2</sub> out put by the dihydrostreptomycin ( $10^{-5}$ ).

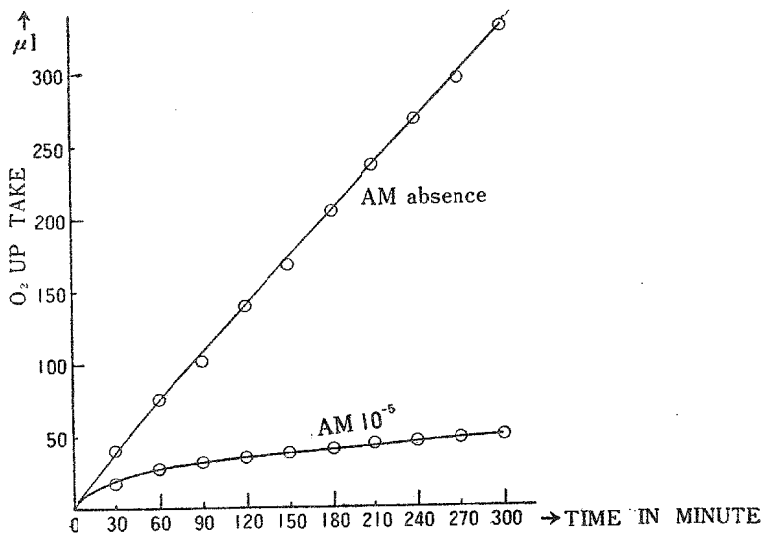


Fig. 5. Inhibition of O<sub>2</sub> up take by the aureomycin.

されないものと思われる。CPによる阻害実験ではCO<sub>2</sub>吸収作用は徐々に増加するのに対し、CO<sub>2</sub>放出は急激に阻害され、そのまま平衡状態を保つことが観察される、又このRQの変化を見るとCPを加えないものは0.5近くであるが、CPを加えたものは始め小さいが、徐々に増大し時間と共に0.5に漸近し、O<sub>2</sub>吸収作用とCO<sub>2</sub>放出作用とが夫々別個に阻害されているのではなく、液汁中に存在する微生物の生理作用が阻害されたものと考えられる。

はその阻害度は50%で60分後には63%に達し、100分後には52%になり、50%以上の阻害度を保っている、RQはCPを加えないものは0.5であるが、CPを加えたものは0.14まで低下し徐々に増大し、100分後には0.3に達し徐々に0.5に近づく。

#### (b) DSMによる阻害

DSM  $10^{-4}$ 溶液0.2mlを加え、DSM濃度 $10^{-5}$ として70分間測定した、その結果は第4図に掲げた。

#### (c) AMによる阻害

AM  $10^{-4}$ 溶液0.2mlを加えAM濃度 $10^{-5}$ として300分間測定した、その結果は第5図に示した。

AMを加えないものは直線的にO<sub>2</sub>吸収を増加し、AMを加えたものは15分頃から徐々にO<sub>2</sub>吸収は減少し、余りO<sub>2</sub>吸収を示さない、阻害度を見ると15分後には44%、30分後には54%、1時間後には64%、2時間後には75%、3時間後には82%、4時間後には84%、5時間後には86%と徐々にその阻害度を増している。

これらの一連の阻害実験により膨脹罐詰液汁中のO<sub>2</sub>吸収作用を表わす active life はAMにより最も阻害され易く、次にCPにより阻害され、DSMでは阻害

## II 罐内瓦斯について

罐詰の腐敗、膨脹の原因並びに罐内面腐蝕について検討する場合に、罐内瓦斯の検出、定量

は有力な手掛となるものである、従つて本実験に於いても膨脹罐詰及び正常罐詰について罐内瓦斯の分離定量を行い、併せて罐内面の腐蝕状態を調べた。

**実験試料**

実験試料は、Iと同じA社製の膨脹罐詰と正常罐詰を用いた。

**実験試薬**

- 1) Potassium Hydroxide soln—CO<sub>2</sub>吸収用  
KOH 500gを水1ℓに溶解す。
- 2) Alkaline Pyrogallol soln—O<sub>2</sub> 吸収用  
C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub> 7gを水25mlに溶解し KOH 50gを水100mlに溶解せる液と混和調整す。
- 3) Ferrous Sulfate soln—NO 吸収用  
FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 500gを水1ℓに溶解す。
- 4) Sodium Hydroxide soln—O<sub>2</sub>電解発生用  
NaOH 250gを水1ℓに溶解す。

**実験方法**

Orsat 瓦斯分析装置の吸収管に夫々 Potassium Hydroxide soln, Alkaline Pyrogallol soln, Ferrous Sulphate soln を充鎮し、他の部分には水を充満し、瓦斯補集装置に連絡し、試料罐詰を水中にて開罐し、罐内瓦斯を Gas Burette 内に導入し、CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NOの順に吸収定量を行い、残存瓦斯に一定量の O<sub>2</sub> 瓦斯を混入、爆発 Pipette に移し、電池、感応コイルと連結して爆発燃焼を行い、瓦斯減量並びに CO<sub>2</sub> 発生量から H<sub>2</sub> 及び CO 瓦斯量を定量した。

**実験結果**

実験結果は第4表に示した。

Table 4. Gas volumes (cc) in can.

Sample No.	Maker	Room temp. (°C)	Total weight of Can(g)	Total gas volume (cc)	CO <sub>2</sub> (cc)	O <sub>2</sub> (cc)	NO (cc)	CO (cc)	H <sub>2</sub> (cc)	H <sub>2</sub> (%)	Addition
10	A	21.5	273.0	44.5	1.0	0	0				Swelled can
11	A	17.1	273.5	42.5	0.5	0	0				"
12	A	18.0	282.0	37.0	0.8	0	0				"
13	A	19.0	243.0	40.0	0.8	0	0				"
14	A	19.0	276.0	28.9	0.4	0	0	0			"
15	A	16.0	276.0	48.8	0.9	0	0	0.2			"
16	A	16.0	277.0	31.5	0.4	0	0	0.1			"
17	A	16.0	277.0	27.0	0.7	0	0	0			"
18	A	14.0	266.5	50.8	0.8	0	0	0.3	36.4	71.65	"
19	A	14.0	276.0	38.8	0.6	0	0	0	28.2	72.72	"
20	A	16.0	269.0	42.1	0.7	0.1	0	0.4	31.2	74.10	"
21	A	17.0	292.0	13.6	0.4	0	0	0.1	8.0	58.82	"
22	A	17.0	271.0	39.0	0.6	0.2	0	0	27.5	70.50	"
23	A	14.0	277.0	19.2	0.7	0	0	0	8.5	44.26	Flat Can
24	A	13.0	278.0	16.9	0.5	0	0	0	7.3	43.19	"
25	B	17.0	266.0	10.0	0.2	0	0	0	0.3	3.0	"
26	B	17.0	266.0	11.5	0.3	0	0	0	5.1	44.34	"

以上の実験結果から罐内瓦斯中には  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  等は僅かに存在するが、 $\text{H}_2$  瓦斯が其の殆んどを占め、殊に正常罐詰と思われるものにあつては  $\text{H}_2$  瓦斯量は44%程度に止まつているのに反し、膨脹罐詰に於いては罐内瓦斯中の70%以上を占めて居ることを知つた。これらの罐内面の腐蝕状況は巻締部の内面円周一体に腐蝕が見られ、更に此の円周に沿つて多数の点蝕が散在する。罐胴には罐高に平行した直線状の腐蝕が数条又は数十条あり、蓋底にも同様の線状腐蝕が見られた。

これらの腐蝕は機械的衝撃によつて内面塗料が剝離したか又は剝離し易い状態にあつたものが、果実酸等に依つて剝離し、露出面が腐蝕されたものと思われる。後掲写真 (Plate 1) に見られる様に膨脹罐詰は正常罐詰に比して腐蝕の程度は著しい。

本実験に於いては実験の都合上真空度並びに pH を併せて測定出来なかつたので、 $\text{H}_2$  瓦斯量と膨脹程度及び罐内面腐蝕の度合との関係を見ることは出来なかつたが、これについては後日検討する予定である。

### III 液汁中に溶存する鉄について

実験II. に於いて膨脹罐詰にあつては罐内に多量の  $\text{H}_2$  瓦斯の存在を見、又罐内面の罐材腐蝕が相当程度に進行していることが判つたので、一応内容物と罐材に依る電気化学的腐蝕が当然考えられる。従つてこの様な腐蝕の結果、罐材の鉄は罐内に溶出すると考えられるので、次に罐内液汁中に溶存する鉄について検討を試みた。

#### 実験試料

実験試料 No.27~No.29 は実験 I, II. と同じものを用い、No.41~No.43 のミカン罐詰は本実験室で試作したものであり、他は市販のものを使用した。

#### 実験試薬

##### 1) Fe standard soln

Ferrous ammonium sulfate  $\text{Fe SO}_4 (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  再結晶し、其の0.22254g を0.2% $\text{H}_2\text{SO}_4$  で溶解し、250ml とする。更に此の液を正確に10倍に稀釈す。0.01mg Fe/ml  $f=1.26785$

##### 2) Hydroquinon 1% soln

Hydroquinon  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  (made in France, packed by K. M. R. Co.) 0.2g を Buffer soln pH=4.5, 20ml に溶解する。

##### 3) Buffer soln, pH=4.5

2 N Acetic acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  14.3 ml と 2 N Sodium acetate  $\text{CH}_3\text{COONa}$  10.8ml を加え水にて 250ml とする。

##### 4) O-Phenanthrolin 0.2% soln

O-Phenanthrolin  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  0.5g を conc HCl 5 ml に溶解し、水にて200ml とする。

#### 実験方法

食品の鉄 (Fe) 含有量は特別に強化したもの以外は著しく少ないのが普通であり、従つて其の定量には殆んど例外なく比色法が用いられる。比色法には種々な方法があるが、O-Phenanthrolin 法を除いては発色の不安定、共存イオンの影響等の難点があるので、此処では同法を採用した。此の方法は現在広く普及されている方法であり、O-Phenanthrolin  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  は一



定範囲の pH の下で  $3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Fe}^{+2} \rightarrow (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}^{+2}$  の如く第一鉄  $\text{Fe}^{+2}$  と反応して深紅色の錯塩を形成する、又第二鉄  $\text{Fe}^{+3}$  と反応して  $3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{Fe}^{+3} \rightarrow (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}^{+3}$  となり淡黄緑色の錯塩を形成するが、第一鉄  $\text{Fe}^{+2}$  に比し、一層安定なる錯塩を形成するため、定量に際しては還元剤を用いて第二鉄  $\text{Fe}^{+3}$  を第一鉄  $\text{Fe}^{+2}$  となし、O-Phenanthroline を加え、Sodium acetate  $\text{CH}_3\text{COONa}$  で pH を一定にし、発色した錯塩の紅色を比較して鉄の濃度を求めた。

試料みつ豆罐詰の液汁 5~10g を精秤し硫酸及び過塩素酸に依り湿式分解を行い、分解液を 100ml に定容し、これより 1ml を採取し、水を加えて 20ml とし、これの全量について次に記載する操作に従つて O-Phenanthroline 法により比色定量を行つた。尙この定量を行うに先立つて、次の各項目についての予備的実験を行い、実験の条件を定めた、即ち Fe Standard soln 0.01mg Fe/ml を採取し、酸性溶液に Hydroquinone 1% soln 1ml を加え  $\text{Fe}^{+3}$  を  $\text{Fe}^{+2}$  に還元し、O-Phenanthroline 2ml を加え、2N  $\text{CH}_3\text{COONa}$  を滴下し pH を 4.0 に合せて水にて 50ml となし、この溶液を液槽 20mm の吸収セルに入れ、光電比色計（日立製 E.P.O—A 型）にて其の透過率を測定した。

#### 1) 光電比色計の疲労現象測定

光電比色計の疲労現象を測定するため、Sample 水、Filter BG 500m $\mu$ 、Absorption cell 20mm に就いて実験を行つた。その結果点灯後 2 分を経過すれば常に同一光電流を起電することを知つた。

#### 2) Filter の選定

C, BG, B, G, YB, O, R 等各種 Filter を使用して同様実験を行つた結果、吸光度の最も高い BG 500m $\mu$  を使用することとした。

#### 3) 発色の温度に依る影響

発色時の温度は 10~20°C が最適であることが判つた。

#### 4) 発色の pH に依る影響

pH 2.40~6.00 では発色に及ぼす影響はないことが判つた。

#### 5) 発色の時間に依る影響（発色の安定度）

$\text{Fe}^{+2}$  と反応する O-Phenanthroline の錯塩は発色直後より 72 時間は安定であることが判つた。

#### 6) 共存イオンの影響

同様実験に各種金属イオンを共存させ、操作を行い、透過率に及ぼす共存イオンの影響を調べた結果、Fe Standard soln 0.01mg Fe/ml,  $f=1.26785$  中に Cu は 10mg 共存すれば全然発色せず、淡青色をなして居り、1mg 以下では発色するが、多少妨害する、Co, Mn, As, Ni, Al は 10mg 共存すれば妨害するが、1mg 以下では全然妨害しない、又 Sn は 10mg 共存する時は白色の混濁を生じ、発色に影響するが、1mg 以下では妨害しないことが判つた。

以上の様な条件を考慮に入れて本実験を行つた。

### 実験結果

実験の結果は第 5 表に掲げた。表中 Sample No.40 まではみつ豆罐詰であるが、それ以下のものは参考のために行つた他の果実罐詰である。

罐内腐蝕度と鉄量との関係を見るため本実験を行つたものであるが、この実験の結果に依ると液汁 pH と溶存鉄量との関係は判然とは見られないが、一般に pH の高いものは鉄量は少

Table 5. Fe contents in syrup.

Sample No.	Maker	Can type (No.)	Variety	Vacuum (inch)	Fe $\gamma$ /g syrup	Syrup pH	Addition
27	A	6	Mitsumame	(Swelled)	384.46	3.62	Electrolytic tin plates and lacquered can.
28	A	6	"	0	154.49	3.92	"
29	A	6	"	0	141.01	3.92	"
30	C	6	"	5.3	33.90	4.15	Hot dipped tin plates can.
31	D	6	"	2.0	40.74	4.32	"
32	E	6	"	3.0	31.68	3.92	"
33	E	6	"	3.0	32.19	3.92	"
34	F	6	"	3.0	31.79	3.45	"
35	G	6	"	5.8	5.95	4.80	"
36	E	5	"	11.0	15.28	3.60	"
37	H	5	"	15.0	11.57	3.90	"
38	H	5	"	11.4	4.93	4.05	"
39	E	5	"	10.9	17.00	3.85	"
40	I	5	"	2.0	1.22	3.60	"
41	J	5	Mandarin Orange	10.2	8.90	3.30	"
42	J	5	"	9.0	3.66	3.40	"
43	J	5	"	8.0	2.57	3.40	"
44	K	4	Water Melon	10.2	4.79	4.58	"
45	L	3	Pine Apple	13.0	14.25	3.72	"
46	M	4	Red Cherry	2.0	35.76	3.90	"
47	M	4	Bartlett pear	12.5	25.70	3.85	"
48	N	4	Fig	17.3	12.17	3.93	"
49	O	4	Loquat	17.0	14.77	4.30	"
50	P	5	Peach	14.0	17.04	4.92	"

Table 6. Fe<sup>+2</sup> contents in syrup.

Sample No.	Vacuum	Syrup pH	Total Fe ( $\gamma$ )	Fe <sup>+2</sup> ( $\gamma$ )
27	(Swelled)	3.62	525.86	504.02
28	0	3.92	78.68	62.55

ない様である。

真空度と鉄量との間には鉄量が多い程真空度は低く、鉄量が少ない程真空度は高いことを示している。又電気鍍錫内面塗料罐では液汁 1 g 中に 141 r の Fe を溶存するに反し、熔融鍍錫無塗料罐では僅かにその 1/6 ~ 1/10 を溶存するに過ぎなかつた。

第 6 表は Fe<sup>+2</sup> と Fe<sup>+3</sup> との溶存比を知るため液汁を硫硝酸及び過塩素酸で分解することなく測定を行つたもので、実験上の阻害因子はあるものと考えられるが、Fe<sup>+2</sup> と Fe<sup>+3</sup> との大略の比率を知ることは出来るものと思われ、Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup> = 16.13r/62.55r であつた。このことは罐内酸素の影響によるものと考えられる。

みつ豆罐詰の膨脹と罐内面腐蝕について行つた以上の実験結果を綜合検討して見るに、その微生物分離は困難であつたが、罐内瓦斯中に少量乍ら CO<sub>2</sub> が存在し、且つ Warburg manometer に依る検圧の結果は微生物が存在し、これ等の微生物は CP 等に依つて阻害されることが

認められ、罐詰膨脹の一因をなすものと考えられるが、密閉罐詰内で、酸素不足の状態に於いても常時発育を進行して居るか否かに就いては本実験のみでは不明であり、今後研究の余地があると思われる。

罐詰内瓦斯の内、膨脹罐詰はその70%以上が  $H_2$  瓦斯に依つて占められて居り、電気鍍錫内面塗料罐では液汁中の溶存鉄量が 141r 溶存するに反し、熔融鍍錫罐では僅かにその  $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$  に過ぎず、溶存鉄量と真空度との間には鉄量が多い程真空度が小さいことは、電気鍍錫罐は熔融鍍錫罐より鍍錫量が薄く、機械的衝撃やその他の原因で鉄面が露出し易く、そのため錫と鉄との間に電池を形成し、露出面の拡大が行われる結果鉄量が多くなると考えられる、此の場合内面塗料を施し完全に罐内が被覆されているならば特に電気鍍錫罐に於いて水素膨脹を起すということはないであろうが、本実験に見られる様に、この塗料が機械的衝撃等に依つて小部分と雖も剝離するか、剝離し易い状態となり、罐表面が露出した場合には著しい腐蝕を起す様である。

この溶存鉄量が直接罐の真空度に重大な関係を有し、引いては水素膨脹の主因をなすものが見られ、LUECK and BRIGHTON の実験結果と大体一致する。

## 要 約

1. みつ豆罐詰の膨脹と罐内面腐蝕に就いて細菌学的研究、罐内瓦斯分析及び溶存鉄量の比色定量実験を行つた。
2. 罐詰内細菌の分離は極めて困難で純粋分離するに至らなかつた。
3. 検圧法によれば膨脹罐詰の液汁については  $O_2$  吸収作用が認められ、active life の存在が考えられるが、正常罐詰の液汁については  $O_2$  吸収は殆んど認められなかつた。
4. 膨脹罐詰液汁中の  $O_2$  吸収を示す active life は AM, CP により阻害されたが、DSM では阻害されなかつた。
5. 膨脹罐詰内瓦斯はその70%以上が  $H_2$  瓦斯に依つて占められていた。
6. 電気鍍錫内面塗料罐詰の液汁中には多量の鉄を溶存し、殊に同種の膨脹罐詰にあつては著しく多量の鉄を溶存する、これに反し熔融鍍錫無塗料罐詰ではその溶存量は前者の  $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$  に過ぎなかつた。
7. 液汁中に溶存する鉄量と罐内真空度との関係は鉄量が多くなる程真空度は低く、鉄量が少ない程真空度は高かつた。
8. 液汁中に溶存する鉄は  $Fe^{+2}$  が大部分であつた。

## 文 献

- 1) LUECK, R. H. and BRIGHTON, K. W. 1944. *Ind. Eng.*, **36** (6), 196.
- 2) DAVIS, E. G. 1954. *Australian J. of Applied Sci.*, **5** (2), 196.
- 3) 志賀岩雄・木村圭一: 1956. 東洋罐詰専修学校研究報告, **4**
- 4) UMBREIT, W. W. 1949. *J. Biol. Chem.*, **177**, 703.
- 5) OGINSKY, E. L., SMITH, P. H., and UMBREIT, W. W. 1951. *J. Bact.*, **61**, 595.
- 6) MARCERUM, D. W. and C. V. BANK. 1954. *Anal. Chem.*, **26**, 200—2.
- 7) HASTINGS, J., R. A. Mc CLARITY, and E. J. BRODERICK. 1954. *Anal. Chem.*, **26**, 379—81.
- 8) KOHMAN, E. F. and SANBORN, N. H. 1928. *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1373.



PLATE

PLATE I

Sample 27

Sample 28

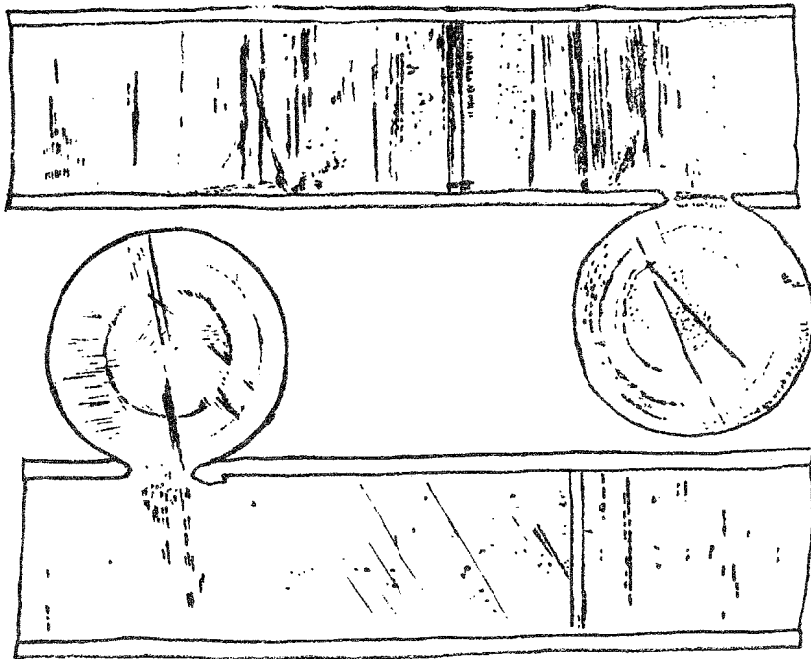
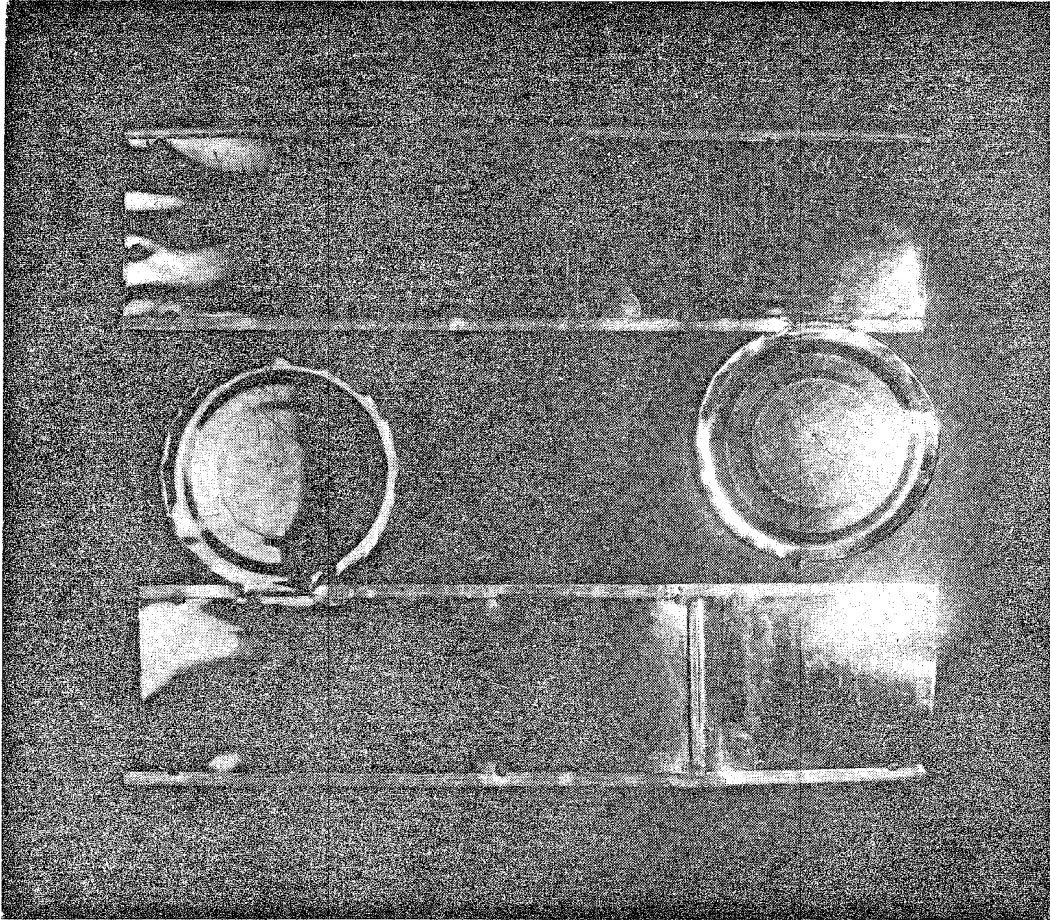


PLATE II

Sample 29

Sample 30

Sample 31

Sample 33



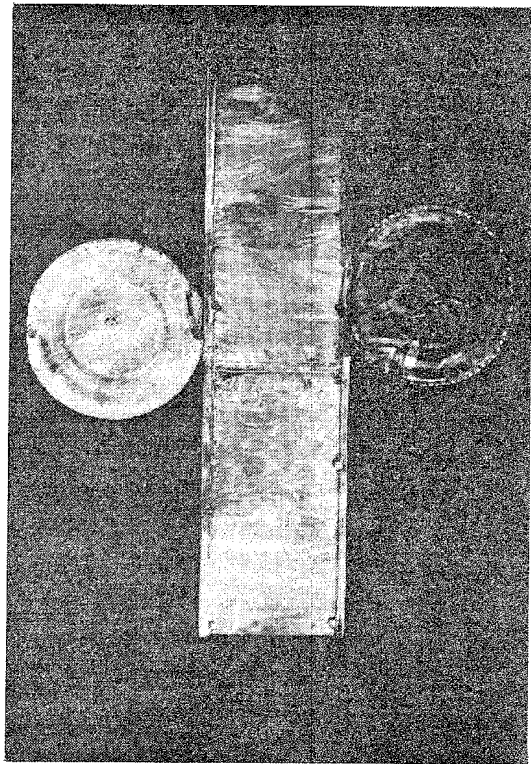
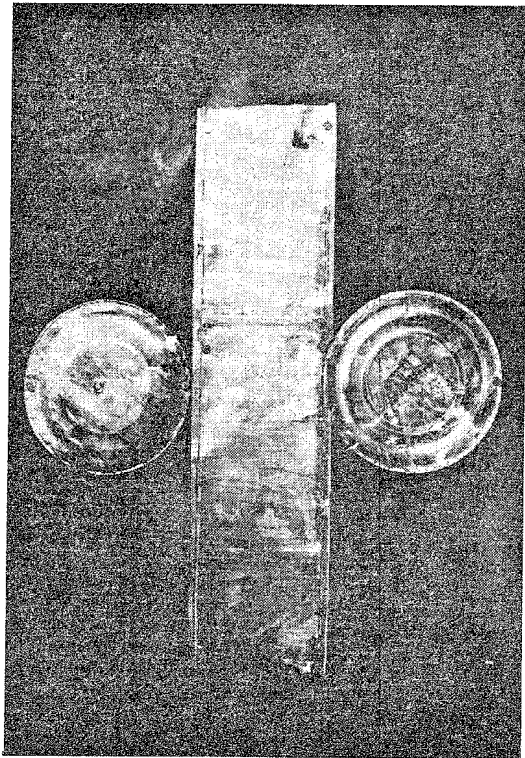
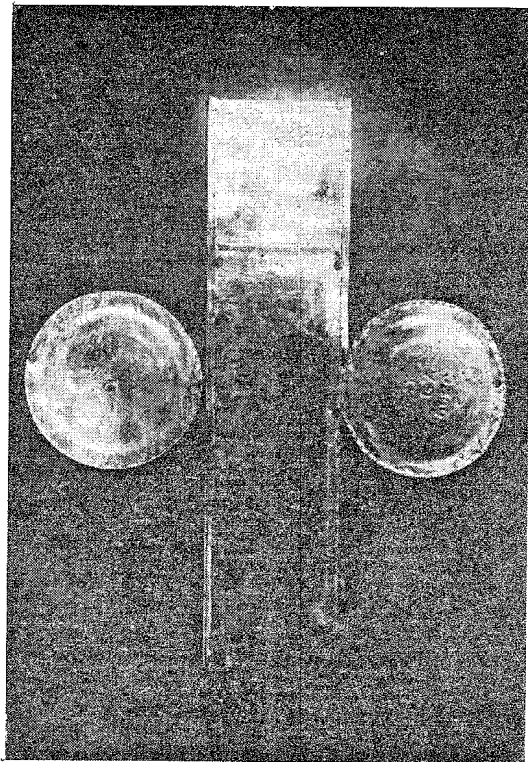
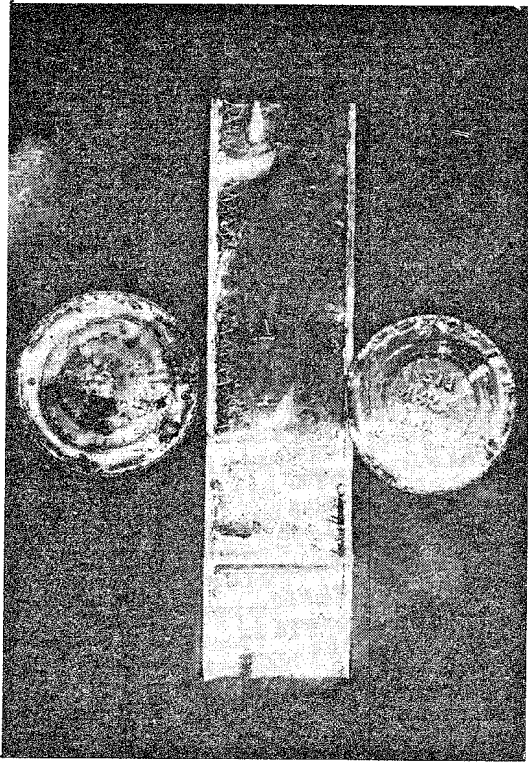


PLATE III

Sample 34

Sample 35

Sample 38

Sample 39

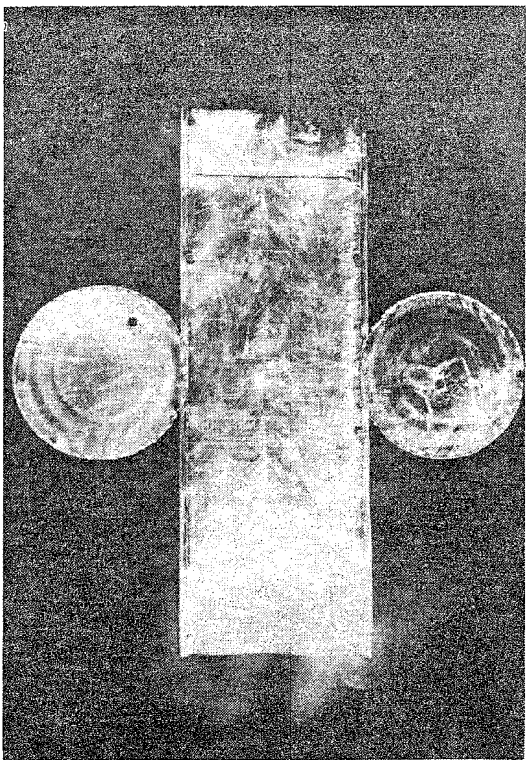
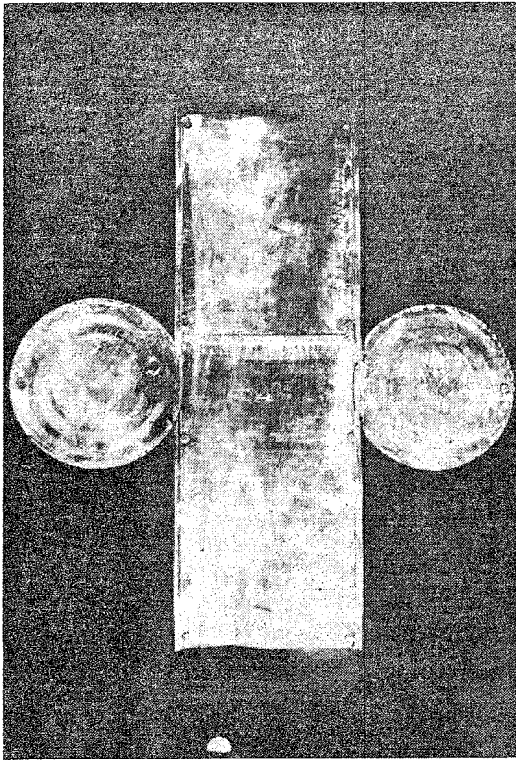
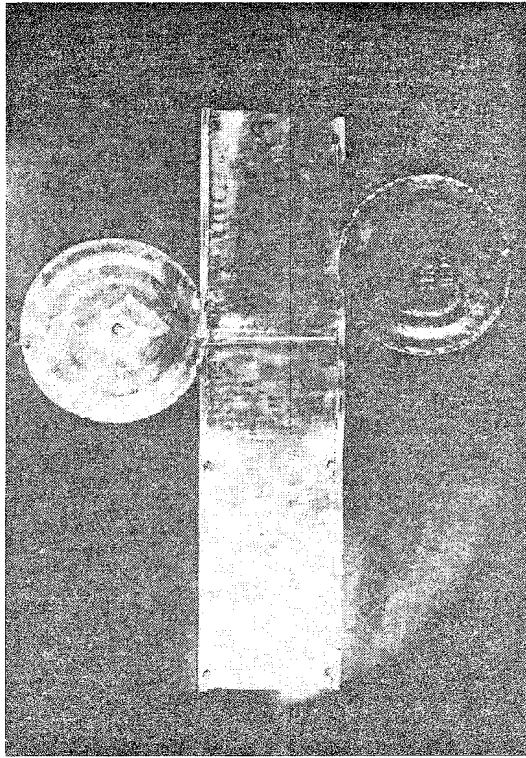
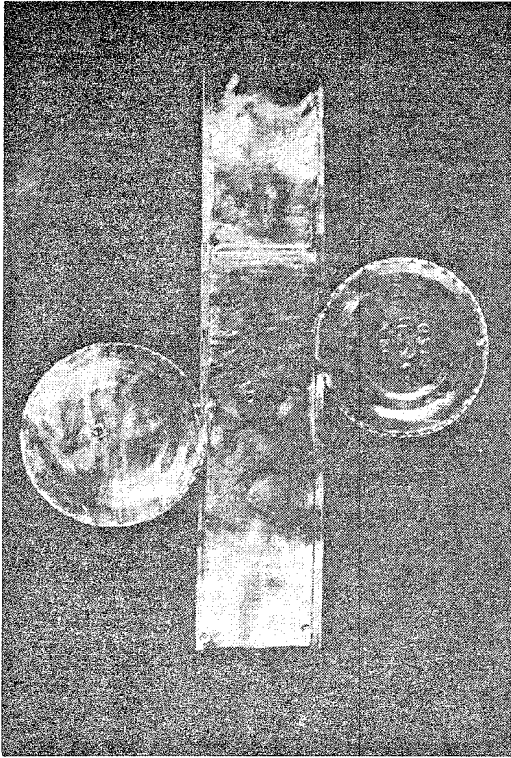


PLATE IV

Sample 43

Sample 46

Sample 47

Sample 48

