

古い缶詰は食べられるのだろうか？

－経年劣化したパインアップル缶詰の外観および成分分析－

鯨島由香・福田史織¹・岩橋咲季²・松井徳光

食物栄養科学部食物栄養学科 食品加工学研究室

1. はじめに

古い民家に残された缶詰をミュージアム資料として入手されたミュージアム準備室の横川室長から、「20年以上前の古い缶詰は食べられるのでしょうか？」と尋ねられ、答えに困った。

現在の食生活において、缶詰などの食品保存容器は欠かせないものになっている。この食品保存容器が使われ始めたのは、1804年からである。フランスのニコラ・アペールにより缶詰製造の原理が発見され、1810年にはイギリスのピーター・デュランによりブリキを使った缶詰が発明された。当時は軍事用の保存食として使用されていたが、現在、缶詰は一般的な食品保存容器として使われるようになり、ブリキ缶に代わりスチール缶やアルミ缶が普及し、様々な缶詰商品が家庭用として販売されている。

缶詰は保存性に優れ、自宅で調理を行うと手間のかかる料理もすぐに食べられるなど利便性がある。缶詰は、容器を密封し、食品中の微生物を死滅させるための加熱殺菌を行うことで長期保存を可能にしている。しかし、保存性に優れているという利点を持つ缶詰であるが、保存期間中に膨張や穴が空くという現象が起こることもある。長期保存された缶詰の中は、どのような状態になっているのだろうか？これまで、多くの人々が疑問を抱いた課題であるが、長期保存された缶詰に関する科学的観点からの研究はほとんどなく、不明な点が多く残されている。

古い民家に残された119点の缶詰の中で、外

観的に著しい変化が観られたのは果物が入った缶詰で、缶詰の缶が膨張し、穴が空いたものが多く観られた。本論考で破壊実験を実施したパインアップル缶詰においても受け入れ時から6年後にはラベルの一部が黒くなるなど明らかな変化が生じていた(図1)。果たして食べられるのであろうか？

そこで本研究では、「古い缶詰の中はどのような状態になっているのだろうか？」、「古い缶詰は食べられるのだろうか？」という疑問の解決を主目的として、現在も販売されているパインアップル缶詰を用い、製造20年以上保存された缶詰における外観の形状変化、パインアップルの色や香り、微生物検査、真空度、糖度、遊離アミノ酸量の測定を行い、古い缶詰の状態について明らかにすると共に、「食べられる・食べられない」の可食に関する判別基準を示唆した。



図1 資料の外観(左：2011年6月の受け入れ時撮影、右：2018年6月撮影)

表1 本研究で使用した缶詰に記載されている表示

	古い缶詰	新しい缶詰
商品名	リリーのパインアップル	リリーのパインアップル
名称	パインアップル・シラップづけ（ヘビー）	パインアップル・シラップづけ（ヘビー）
形状	輪切り	輪切り
内容個数	10枚	10枚
原材料名	パインアップル、砂糖、酸味料	パインアップル、砂糖、酸味料
固形量	340g	340g
内容総量	565g	565g
賞味期限	2001年9月6日	2021年1月30日
原産国名	タイ国	タイ
輸入者	三菱商事株式会社	三菱食品株式会社

2. 古い缶詰の分析

缶詰の中で最も著しい変化が認められたのは果物の缶詰であった。缶詰の缶が膨張していたり、穴が空いているものが多く観られた。そこで、この変化の原因を追究するため、本研究では、古い缶詰と、現在も販売されているリリーのパインアップル缶詰（新しい缶詰）とをそれぞれ破壊実験を行い、外観の形状変化、パインアップルの色や香り、生菌数、真空度、糖度、遊離アミノ酸量を比較した。

缶詰の形状

古い缶詰と新しい缶詰を用いて缶の形状における変化について観察した。また、缶詰内の内容物の変化を観察し、重量を測定した。本研究で使用した缶詰に記載されている表示を表1に示す。商品名から輸入者まで賞味期限を除きすべて同じ表記であった。

古い缶詰はふたが膨らんでおり、ラベルの部分が黒くなっていた（図1）。図2と図3に古い缶詰のパインアップル、図4と図5に新しい缶詰のパインアップルを示す。古い缶詰の方は、新しい缶詰に比べてパインアップルの色が茶色く褐変していた。新しい缶詰のシロップは薄い黄色を帯びた透明の液体（図6）であったが、古い缶詰では、すでにシロップが無くなっており、パインアップルの色から褐色に変化していたことが推察される。さらに、新しい缶詰

は甘いパインアップルの香りを呈したが、古い缶詰のパインアップルは不快な金属臭であった。図7に古い缶詰の缶の内部、図8に新しい缶詰の缶の内部を示す。古い缶詰の内部は灰色であり、新しい缶詰は金色であった。缶詰の重量を表2に示す。古い缶詰は新しい缶詰に比べてシロップがなくなっていた分、重量も減少していた（表2）。

古い缶詰の中にあつたパインアップルが茶色く褐変した原因として、長期保存期間中にパインアップルおよびシロップ中に含まれる糖とアミノ酸によるアミノカルボニ反応が起これ、褐色色素であるメラノイジンが生成したことが推察される。メラノイジンは味噌や醤油においても多量に生成される有用物質であり、有害ではない。パインアップルの褐色物質がメラノイジンであれば、食べられる可能性がある。

しかし、古い缶詰が不快な金属臭を呈したこと、缶の内部が灰色であったことから、本缶詰は鉄にスズメッキが施されているブリキ缶であり、ブリキを構成しているスズが腐食し、不快な金属臭が生じたと考えられる。この不快な

表2 缶詰の重量

	古い缶詰	新しい缶詰
固形量 (g)	302	360
シロップ量 (g)	0	228
総量 (g)	302	588



図2 古い缶詰のパイナップル(缶の中)



図3 古い缶詰のパイナップル

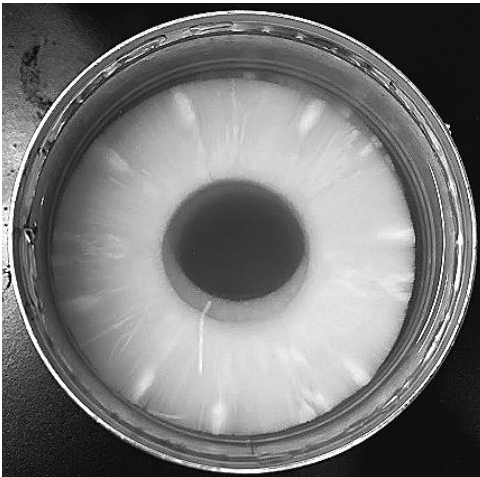


図4 新しい缶詰のパイナップル(缶の中)



図5 新しい缶詰のパイナップル

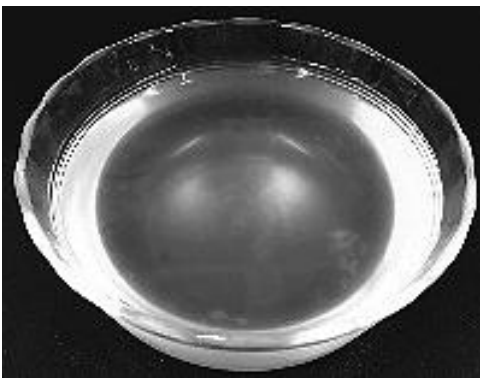


図6 新しい缶詰のシロップ

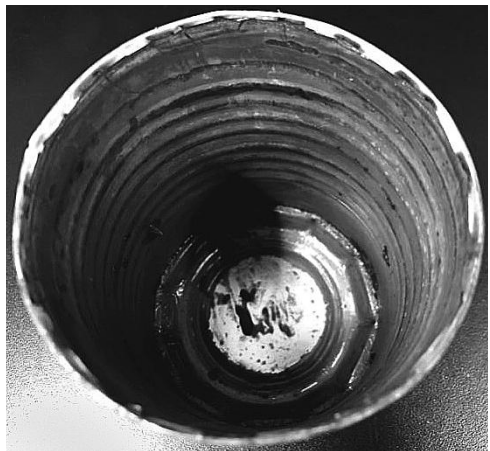


図7 古い缶詰の缶の内部



図8 新しい缶詰の缶の内部

金属臭は、食品としては敬遠されるものであり、食欲を減退させる。また、スズが古いパインアップルに含まれる可能性が高いことが推測される。高濃度のスズを摂取すると急性中毒となり、吐き気、嘔吐、下痢を引き起こすことが知られている。よって、本研究で用いた古い缶詰のパインアップルは、スズを体内へ多量に摂取し食中毒の原因となることから可食できないと判断される。

真空度の測定

缶詰は一般的に内容物を入れてから蓋をのせ、蒸し器などで脱気処理を行った後、直ちに巻締を行っている。そのため、缶内が真空状態に保たれ、好気性微生物の生育を阻止し、さらに酸素による酸化反応を抑制している。そこで、古い缶詰と新しい缶詰の真空状態を確認するために、バキュームゲージを用いて缶内の真空度を測定した。真空度とは、真空の程度を示すもので、缶詰や瓶詰製品の内圧力（減圧の程度）のことである。

缶詰の真空度を表3に示す。新しい缶詰は真空度32cmHgであり、一般的な缶詰の真空度が20~30cmHgであることから、真空度が保たれていることが確認できた。一方、古い缶詰の真空度は0 cmHgを示し、真空状態が保たれていない状態であることが確認された。

表3 缶詰の真空度

	古い缶詰	新しい缶詰
真空度(cmHg)	0	32

古い缶詰の真空度が0 cmHgであったことから、缶を構成する金属の腐食などの原因により穴が空き、缶が密閉状態が保持できず、空気が外から混入した可能性が考えられる。また、微生物が侵入した可能性も考えられる。空気中の酸素が缶詰内容物であるパインアップルとシロップのみならず、ブリキ缶の金属の構成成分である鉄を酸化した可能性が考えられる。一般的に鉄は酸化（酸素が結合する反応）によって錆び脆くなる。パインアップルの褐色化に鉄の錆びの関与も否定できない。鉄錆がパインアップルの褐色化の原因に関与しているのであれば、過剰摂取の可能性も考えられるため、可食は避けるべきであると判断される。

また、古い缶詰はシロップがなくなり重量が減少していたことから、目に見えない小さな穴が長期保存期間中に生じたことが推測される。目に見えない小さな穴の形成に関する原因として、缶の外観に錆びが存在していたことから、保存期間中に、天気や季節にも関係するが、長雨により高湿度の空気が生じ、缶詰が湿度の高い空気で覆われることで缶詰の缶表面が湿気を帯び、ブリキ缶を構成している金属である鉄が水と酸素との化学反応を起こして赤錆となり、錆びた部分に肉眼では見ることができない小さな穴が空いた可能性が考えられる。

生菌数の測定

真空状態が保たれていなければ、缶詰内部に空気（酸素）が入り、好気性微生物が缶内部に侵入し、繁殖したことが考えられる。そこで、古い缶詰と新しい缶詰のパインアップル中の一般細菌とカビ・酵母の有無を明らかにするために、平板希釈法により生菌数を測定した。

なお、生菌数とは生きた菌の数のことであり、一般的に1gあるいは1ml中に 10^8 個の微生物が存在した場合に腐敗の状態であると判定される。

培地には、一般細菌用として普通寒天培地、カビ・酵母用としてマルト培地を用いた。培養は好気的および嫌気的条件を設定し、30°C、1週間で行った。

しかし、古い缶詰および新しい缶詰のパイナップルからは細菌およびカビ・酵母などの微生物は全く検出されなかった。

新しい缶詰は、真空度が保たれていたことから、缶詰は密封されており、加熱殺菌後、微生物が侵入することができなかったと考えられる。一方、古い缶詰は、シロップが無くなっていったことから、保存期間中に小さな穴が生じた可能性があり、微生物が侵入できる状態になっていたと推測されるが、高い糖度による浸透圧の影響、酸味料（クエン酸）による低いpHなど缶詰内における生育条件が良好ではなく、増殖が困難であり、混入した微生物も死滅し、今回の破壊実験を行った段階では、微生物が検出できなかったと考えられる。

本研究で用いたパイナップル缶詰は膨張していた。一般的に、膨張する原因として、微生物学的原因と化学的原因がある。微生物学的原因は缶詰の殺菌が十分ではなかった時、あるいは殺菌後に微生物が侵入した時など、微生物が生育してガスを出した時に起こる。また、化学的要因は缶を構成している金属の腐食などにより鉄が溶け出し、水素ガスが発生した時に起こる¹⁾。

微生物の生菌数の測定において、古い缶詰から細菌、カビ、酵母などの微生物が検出されなかった。よって、古い缶詰における膨張は微生物学的原因によるものではなく、化学的原因であると考えられる。古い缶詰の内部は灰色であり、腐食が進んでいたことが推測される。ブリキ缶を構成するスズが溶出し、鉄が露出し、シロップに含まれるクエン酸などの酸と鉄が反応して水素ガスが発生したことが推察される。

古い缶詰のパイナップルは不快な金属臭が強かったことから、パイナップルにはブリキ缶の構成成分であるスズや鉄が含まれ、食中毒の原因となる可能性が十分に考えられることから、過食は避けるべきであると判断される。

糖度の測定

古いパイナップル缶詰と新しいパイナップル缶詰における糖度の変化を明らかにするために、糖度計（糖度屈折計 ATAGO N-1a）を用いて糖度を測定した。なお、糖度とは、食品100g中に含まれるブドウ糖やショ糖など糖分のグラム数のことある。

缶詰の糖度を表4に示す。古い缶詰と新しい缶詰のパイナップルにおいて、糖度に顕著な違いは認められなかった。微生物が繁殖すれば、微生物の栄養源として缶詰に含まれる糖質が利用され、結果として糖度は減少する。しかし、古い缶詰と新しい缶詰におけるパイナップルの糖度にほとんど変化が認められなかったことから、微生物による腐敗は起こらなかった可能性が高い。したがって、ガスの発生、それに伴う缶の膨化は化学反応よることが推察される。

表4 缶詰の糖度

		古い缶詰	新しい缶詰
糖度 (%)	固形物	19.0	19.3
	シロップ	—	18.7

遊離アミノ酸量の測定

保存中の変化として、パイナップル中の遊離アミノ酸が微生物に利用される、あるいはアミノ酸と糖との化学反応であるアミノカルボニル反応で遊離アミノ酸が反応に使われるため減少することが推測された。そこで、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用い、古い缶詰と新しい缶詰におけるパイナップルの遊離アミノ酸量を測定した。なお、遊離アミノ酸とは、食品中などに含まれているアミノ酸のことである。

HPLCの試薬には、反応用緩衝液 [0.1mol/L ホウ酸緩衝液 (pH9.2)]、反応液 [25mmol/L NBD-F]、移動相A [10mmol/L Citrate buffer (pH6.2)+75mmol/L NaClO₄]、移動相B [CH₃CN/H₂O=50/50]を用いた。

分析条件は、カラムにCAPCELLPAK

C18MG II (4.6mmI.D×250mm) を用い、移動相は (A) 10mmol/ Citrate buffer (pH6.2) + 75mmol/l NaClO₄、(B) CH₃CN/H₂O=50/50 とした。グラジエント条件はB% 5% (0 min) → 10% (20min) → 38% (45min) → 100% (60min) → 100% (65min) → 5% (65.1min) → 5% (80min) Gradientとした。流速は0.95min/分、恒温槽を40°Cに保ち、注入量を40 μl、検出波長をEx : 480nm、Em : 530nmとして測定した。

缶詰の遊離アミノ酸量を表5に示す。古い缶詰は新しい缶詰に比べて若干ではあるが遊離アミノ酸量が減少していた。遊離アミノ酸が減少した原因として、缶詰中の糖とアミノ酸との化学反応であるアミノカルボニル反応が起こったことが推測される。その結果、密閉された缶内において二酸化炭素ガスが発生し缶を膨張させたこと、また、アミノカルボニル反応で生じるメラノイジン色素(褐変色素)(図2、図3)が古い缶詰のパイナップルを褐変させたことが考えられる。

表5 缶詰の遊離アミノ酸量

		古い缶詰	新しい缶詰
遊離アミノ酸量 (μmol/g)*	固形物	0.8	1.2
	シロップ	-	2.4
	総量	0.8	3.6

*単位(μmol/g)は、固形物1g中に含まれる遊離アミノ酸のμmolを示す。

表6に缶詰の遊離アミノ酸組成を示す。古い缶詰のパイナップルは、新しい缶詰のパイナップルに比べて、アスパラギン酸、ヒスチジン、アルギニン、リジンが1/2以上減少していたことから、アミノカルボニル反応に使用された可能性が示唆される。

表6 缶詰の遊離アミノ酸量

	遊離アミノ酸量(μmol/g)		
	古い缶詰	新しい缶詰	
	固形物	固形物	シロップ
アスパラギン酸	0.011986	0.051056	0.085482
グルタミン酸	0.034069	0.034893	0.046317
セリン	0	0	0.336946
グリシン	0.023982	0.027637	0.435606
ヒスチジン	0.011856	0.022831	0.096568
スレオニン	0.008040	0.007586	0.039480
アラニン	0.019279	0.015298	0.134483
アルギニン	0.006637	0.140301	0.118814
プロリン	0.022363	0.023668	0.123512
システイン	0.558754	0.739777	0.759441
バリン	0.035401	0.034360	0.072045
イソロイシン	0.011475	0.015950	0.038682
フェニルアラニン	0.037793	0.040453	0.076579
リジン	0	0.028765	0.023826
チロシン	0.019469	0.025693	0.042784

まとめ

缶詰は保存性に優れており、自宅で調理を行うと手間のかかる料理もすぐに食べられるなどの利便性がある。しかし、古い缶詰が食べられるのかについては不明な点が多く、解決されないままに現在に至っている。本研究では、同様の商品である古い缶詰と新しい缶詰を用いて外観の形状変化、内容物の色や香り、内容物の重量変化について観察した。さらに、真空状態や微生物の生菌数を明らかにすると共に、糖度および遊離アミノ酸量を測定し、長期保存期間後の成分変化を調査した。

本研究で使用したパイナップルの古い缶詰は膨張しており、真空状態は保たれていなかった。また、シロップが無くなり、新しい缶詰に比べて重量が減少していた。そこで、缶詰の缶の膨張の原因が微生物によるものである可能性が考えられたため、平板希釈法により生菌数を測定したが、微生物は全く検出されなかった。本研究で用いた古い缶詰は、鉄にスズメッキが施されているブリキ缶であった。古い缶詰

の内部は灰色になっていたが、腐食が進みスズが溶出していくうちに鉄が露出し、酸と鉄が反応して水素ガスを発生させたことが膨張の原因の一つであると推測された。また、古い缶詰のパイナップルの色が褐変していたことと、古い缶詰が新しい缶詰に比べて遊離アミノ酸量が減少していたことから、缶詰中の糖とアミノ酸によるアミノカルボニル反応が起こったことが推測された。アミノカルボニル反応により二酸化炭素ガスが発生し、缶の膨張が起こると共に、メラノイジン色素(褐変色素)によるパイナップルの褐変を導いたことが推察された。しかし、不快な金属臭を呈したことから、茶色く褐変した原因として、ブリキ缶を構成する鉄の酸化によって生成した赤錆の関与も否定できない。

また、ブリキ缶の内部が灰色であったことから、流出したスズがパイナップルに多量に含まれている可能性がある。高濃度のスズの摂取は食中毒の原因となることから可食できないと判断された。

「20年以上前の缶詰は食べられるのでしょうか？」という疑問から始まった本研究であるが、本論考で提示したパイナップル缶詰は、缶の内部の灰色、パイナップルの色、不快な金属臭などから食べることができないと結論づけた。

しかし、中田家コレクションの缶詰の中には、20年以上を経過しても缶の膨張など外観的に全く問題がないものもある。

一般的に缶詰については、室温での長期保存が可能という理由で、冷蔵、冷凍、冷暗所など保存場所が明記されていない。しかし、本研究で取り上げた長期保存された古いパイナップルの缶詰は、真空度が0 cmHgの状態であったこと、パイナップルが褐色していたこと、不快な金属臭がしたことなどから、ブリキ缶を構成している金属が、長期保存期間中に、水と酸素(空気)と化学反応し、酸化した鉄が錆びた状態になり、錆びの部分で目には見えない小さな穴が形成されたことが契機となり、空いた穴から空気が入ることで真空度が無くなり、酸素の缶内部への混入が、スズや鉄などの缶を構

成している金属の流出や酸化を促進し、水素が発生することで缶が膨らみ、鉄が錆びることでパイナップルが褐色したことが推測された。したがって、食べられなくなる状態へ変化させる最初の原因は、水と酸素(空気)による缶詰を構成している金属の腐食であると考えられる。

したがって、缶詰をより良好な状態で維持させるためには、水と酸素(空気)が缶詰の金属と反応しにくい条件を設定することが適していると考えられる。しかしながら、冷蔵庫や冷暗所であっても、また風通しの良い場所であっても、水と酸素(空気)を遮断することは困難である。そこで、水と酸素(空気)を缶詰と可能な限り遮断する方法として、気体遮断性や防水性に優れた塩化ビニリデンで作られているラップフィルムなどで缶詰全体を包むことを提案する。水も酸素(空気)も遮断する効果が期待できるために、缶詰の金属が錆びる可能性はほとんどない。缶詰の金属が錆びなければ、目に見えない小さい穴は形成されず、製造時の真空度を維持し、スズや鉄の流出や酸化が起こることはなくなり、長期の保存期間中に、本研究で使用した古いパイナップルの状態にはならないことが想像できる。

中田家コレクションの缶詰の中には、長期保存されてきたにもかかわらず、缶詰が錆びなかったものがある。偶然にも湿気の少ない空気の状態が維持された場所で保管され続けてきたのかもしれない。

本研究では、「古い缶詰の中はどのような状態になっているのだろうか?」、さらに「古い缶詰は食べられるのだろうか?」という疑問点を解決することを主目的として、製造20年以上保存された缶詰における外観の形状変化、パイナップルの色や香り、微生物検査、真空度、糖度、遊離アミノ酸量の測定を行い、古い缶詰の状態について科学的実験を行い、状況の解明を試み、「食べられる・食べられない」の可食に関する判別基準を示唆したが、缶詰には、今回のパイナップル缶詰のように低温殺菌製造のほか、シーチキンのような高温高圧殺菌製造

のものもある。また、シロップ漬や味噌などの水をベースとした調味液に漬けたもののほかに、シーチキンのように調味液として油を使用しているものもあり、酸素（空気）が缶詰の内部へ侵入した場合における金属の酸化反応の現象が異なる可能性が高い。さらに、カニ缶詰のようにカニ足を硫酸紙で包んでいる缶詰においては、本研究で用いたパインアップルの缶詰とは異なった状況であることも考えられる。さらに、今回のパインアップル缶詰と白桃缶詰は両方と

もに低温殺菌製造であるが、同じような変化が観察できるかについても疑問が残る。

よって、「20年以上前の古い缶詰は食べられるのでしょうか？」に対して明確に回答するためには、より多くの缶詰の調査が必要であろう。

参考文献

- (1) 沼尻光治、増田寛行（2012）「改訂3版 缶詰入門」 株式会社日本食糧新聞社