

30年以上保管された缶詰における可食の可能性について

— 経年劣化した白桃缶詰、ツナ缶詰の外観および成分分析 —

鮫島由香³・福田史織¹・大迫真瑚²・竹本尚未¹・松井徳光⁴

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

今から4年前(2017年)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当時、ミュージアム準備室の横川公子室長から、「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。

古い民家に残された119点の缶詰(中田家コレクション)の中で、外観に著しい変化が見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。2020年度の本誌に掲載された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中田家コレクションとして受け入れて撮影した時点の写真(2011年6月)では、缶詰のラベルに変化はなかったが、本研究室で実験に着手した2018年6月の時点では、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。

「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、パインアップル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など、古い缶詰の状態について科学的調査を行い、調査結果に基づき、「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。しかし、一般的に、缶詰にはパインアップル缶詰のように低温殺菌製造のほか、ツナ缶詰のような高温高压殺菌製造したものもある。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、ツナ缶詰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も考えられた。¹⁾ よって、ツナ缶詰は2020年度の本誌における論考でまとめたパインアップルの缶詰とは缶に使用される金属の酸化や腐食において異なった状況であることも考えられた。さらに、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った。

そのため、「20年以上前の古い缶詰は食べられるのだろうか?」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った。

そこで本研究では、「古い缶詰は食べられるのか?」という疑問を解くために、昨年度のパインアップル缶詰に引き続き、中田家コレクションの白桃缶詰およびツナ缶詰について、2020年度と同様の破壊実験を行い、缶詰の形状、真空度の測定、生菌数の測定などを行った。

通常では手に入らない30年以上保管された中田家コレクションの古い缶詰を活用し、古い缶詰の外観では判断できない缶詰の内容物における変化を明らかにすることによって、人類が長年抱いていた「古い缶詰は食べられるのか?」という疑問の解決の一つにつなげることができ、古い缶詰は「食べると危険である」という認識を持っていたいただければ幸いである。さ

1 生活環境学研究科食物栄養学専攻

2 生活環境学部食物栄養学科

3 食物栄養科学部食物栄養学科 教務助手

4 食物栄養科学部食物栄養学科 教授

らに、本論考で記載した結果から、より長期保存を可能にする方法を提案する。

2. 白桃缶詰の分析

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、白桃缶詰を用いて破壊実験を行った。

なお、「缶詰の形状」においては、缶詰の外観および内容物について報告し、古くなった缶詰に変化が生じることを示唆した。「真空度の測定」においては、新しい缶詰は真空状態であるが、金属の腐食や錆ることによって缶に小さな穴が空けば空気が入り、缶詰は真空状態ではなくなり、内容物の酸化や微生物の侵入、水分の蒸発などが起こる可能性を示唆した。また、「生菌数の測定」においては、「真空度の測定」で示唆したことの一つとして、微生物の侵入の可能性について検証した。「糖度・pHの測定」においては、「真空度の測定」で示唆した水分の蒸発による糖度の変化、微生物の侵入・増殖によるpHの変化について検証した。

缶詰の形状の観察

古い白桃缶詰と新しい白桃缶詰を用いて缶の形状の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。なお、古い白桃缶詰と同じ商品の入手を試みたが、すでに販売中止となっていたために、類似の商

品を購入した。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。

古い缶詰はふたが膨らんでおり、破裂したような形跡があり、ラベルの一部が黒くなっていた(図1)。図2と図3に古い缶詰の白桃、図4と図5に新しい缶詰の白桃を示す。古い缶詰の方は、白桃の色が黒色に変色し、シロップが少なくなっていた。また、新しい缶詰のシロップは薄い黄色を帯びた透明の液体であったが、古い缶詰では、白桃の色と同じ黒色であった(図6)。さらに、新しい缶詰は甘い白桃の香りを呈したが、古い缶詰の白桃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。古い缶詰の内部はほとんどの部分が灰色であり、新しい缶詰は金色であった。缶詰の重量を表2に示す。古い缶詰はふたを開けた段階でシロップが少なくなっていた分、重量も減少していた。

古い缶詰の中にあつた白桃が黒色に変色した原因として、古い缶詰が不快な金属臭を呈したこと、缶の内部のほとんど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、鉄が錆び、溶出したスズや鉄の赤錆が白桃に浸み込み黒色に変色したと考えられる。この不快な金属臭は、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、スズが古い白桃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

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	デルモンテ 白桃	TOPFOOD 白桃
名称	白もも・シラップづけ	白桃・シラップづけ(ライト)
原材料名	白もも、糖類 (砂糖、ブドウ糖)、酸味料	白桃、砂糖/クエン酸、酸化防止剤 (ビタミンC)
内容総量	425g	425g
賞味期限	賞味期限の記載なし 1985年8月14日(製造年月日)	2022年7月20日
販売者	日本カルパック株式会社	株式会社 カーギルジャパン



図1 試料の外観（左：古い缶詰、右：新しい缶詰 両方ともに2020年2月撮影）



図2 古い缶詰の白桃（缶の中）



図3 古い缶詰の白桃



図4 新しい缶詰の白桃（缶の中）



図5 新しい缶詰の白桃

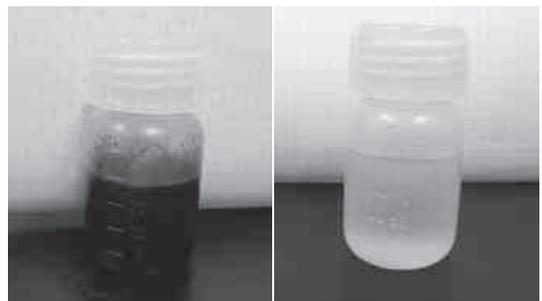


図6 缶詰のシロップ（左：古い缶詰、右：新しい缶詰）



図7 古い缶詰の缶の内部



図8 新しい缶詰の缶の内部

られている。よって、本研究で用いた古い缶詰の白桃は、スズの濃度が高い場合には食中毒の可能性があるため可食できないと判断される。

表2 缶詰の重量

	古い缶詰	新しい缶詰
固形量 (g)	198	260
シロップ量 (g)	38	160
総量 (g)	236	420

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20cmHg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。

古い缶詰の真空度が0 cmHgであったこと、および破裂したような形跡があったことから、缶内部でガスが発生し、缶を構成する金属が腐食していたことが考えられる。そのため、金属の強度が弱くなった状態で、缶内部で生じたガスの圧力に耐えることができず、破裂して穴が空き、空気が外から混入し、真空度が0 cmHgになったことが推測される。また、その後空気中の酸素が缶詰内容物である白桃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（酸素が結合する反応）した可能性も考えられる。一般的に鉄は酸化によって錆び脆くなる。白桃の黒色化に鉄の錆びの関与も否定できない。鉄錆が白桃の黒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少なくなり重量が減少していたこと、缶の外観に錆びが存在していたこと、および破裂した形跡があったことから、保存期間中に、天気や季節にも関係するが、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（ Fe_2O_3 ）となったことが考えられる。

なお、鉄と酸素との化学反応式は、以下のとおりである。

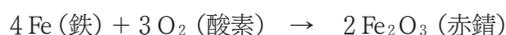


表3 缶詰の真空度

	古い缶詰	新しい缶詰
真空度(cmHg)	0	20

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白桃中の一般細菌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。

白桃缶詰の固形物とシロップに分け、溶液は原液を 10^0 とし、固形物である白桃は乳鉢と乳棒ですり潰した後、蒸留水で2倍希釈したものを 10^0 とした。各 10^0 を順次10倍希釈し、希釈液（ 10^0 、 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 希釈液）を調製し、培地で出現したコロニー数を生菌数として計算した。固形物を計算する際は2を乗じて算出した。

新しい缶詰では細菌は観察されなかったが、古い缶詰では、好氣的と嫌氣的のいずれの条件においてもコロニーが確認された。好氣的条件では固形物（白桃）1gあたり20万個（ 2.0×10^5 cfu/g）、シロップ1mlあたり12万個（ 1.2×10^5 cfu/ml）であり、嫌氣的条件では固形物1gあたり16万個（ 1.6×10^5 cfu/g）、シロップ1mlあたり100万個（ 1.0×10^6 cfu/ml）の生菌数であった（表4）。図9に古い缶詰の固形物およびシロップの 10^{-2} の希釈液を用い、平板希釈法で測定した平板培地を示す。培地上に出現したコロニーは、形状や色などから、同じタイプの細菌類であることが判明した。

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、シロップが少なくなっていたこと、破裂の形跡があったことなどから、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ことが推測される。白桃およびシロップの成分には細菌などの微生物の増殖に必要な栄養分が含まれている。しかし、細菌などの微生物の繁殖を抑制するために、高濃度の糖添加に起因する浸透圧による増殖抑制効果、酸味料（クエン酸）添加に起因する低いpHによる増殖抑制効果が発揮できるように製造されている。そのため、缶詰の中は、微生物が増殖しにくい状態になっている。よって、破

表4 缶詰の生菌数

	古い缶詰		新しい缶詰	
	固形物	シロップ	固形物	シロップ
好氣的条件	2.0×10^5	1.2×10^5	0	0
嫌氣的条件	1.6×10^5	1.0×10^6	0	0

単位：cfu/ml

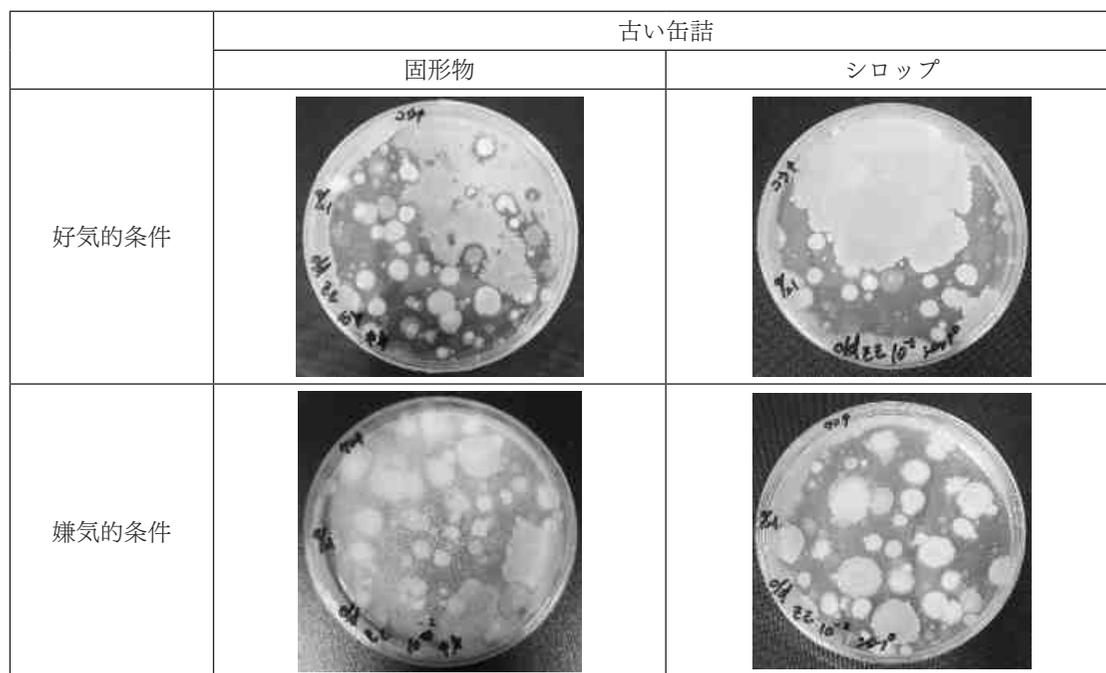


図9 古い缶詰の生菌数測定に使用した平板培地
いずれの写真も 10^{-2} の希釈液を用いたものである。

裂する前に密閉された缶の中で、微生物が増殖し、ガスが発生したとは考えにくい。

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。²⁾

破裂した形跡があることから、第一段階のガスの発生に伴う缶の膨張および破裂の原因は、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。長期の保存期間中に、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。

よって、生菌数の測定で検出された細菌は、化学的要因によるガスの発生で缶内部から膨らみ、内圧に耐えることができない状態となったことで破裂し、穴が空いた後に、外部から侵入した細菌であると考えられる。

古い缶詰の白桃果実には缶詰に使用されているスズが含まれている可能性があった。さらに、細菌の存在が認められた。よって、本研究で用いた古い缶詰の白桃は食中毒の原因となる恐れがあることから、可食できないと判断された。

糖度・pHの測定

古い白桃缶詰と新しい白桃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-1 a）を用いて糖度を測定した。また、pHの変化を明らかにするために、pHメーター（COMPACT pH METER ASONE

AS-pH-11）を用いてpH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。pHとは、水溶液の性質（酸性、中性、アルカリ性）の程度を表す単位である。

缶詰の糖度を表5に示す。古い缶詰と新しい缶詰の白桃において、糖度に顕著な違いが認められた。古い缶詰と新しい缶詰に記載されていた内容総量は両方ともに425g（表1）であり、缶から取り出した固形量とシロップ量は、古い缶詰がそれぞれ198g、38gで内容総量が236gであり、新しい缶詰がそれぞれ260g、160gで内容総量が420gであった。つまり、古い缶詰の方が製造時の内容総量が425g - 236g = 189gも減少していた。この内容総量の減少はシロップ中の水分の蒸発による減少であり、水分減少が固形物およびシロップの糖度を高めたことが推察される。また、古い缶詰の固形物の糖度が26.6%に対して内容総量の減少割合を乗ざると元の糖度が算出されるが、 $26.6\% \times 236g \div 425g = 14.8\%$ となり、新しい缶詰の固形物の糖度19.6%よりも4.8%も低いことから、侵入した微生物によって糖が利用された可能性が考えられる。

細菌のような微生物が増殖すれば、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白桃の糖度は、商品の違いがあり、古い缶詰の微生物が繁殖する前の糖度が不明であることから断定することができなかった。

缶詰のpHを表6に示す。古い白桃缶詰と新しい白桃缶詰のpHを比較すると、古い缶詰の固形物はpH5.5、シロップがpH6.1であり、新しい缶詰は固形物とシロップが共にpH3.5で

表5 缶詰の糖度

		古い缶詰	新しい缶詰
糖度 (%)	固形物	26.6	19.6
	シロップ	24.4	17.1

表6 缶詰のpH

		古い缶詰	新しい缶詰
pH	固形物	5.5	3.5
	シロップ	6.1	3.5

あった。通常、果実缶詰は微生物の増殖を制御するために、pH4.5以下に調整されている。よって、古い缶詰においては、破裂により生じた穴から微生物が侵入し、増殖する過程で、酸性を示す物質を分解し、あるいはアルカリ性の物質を生産し、pHが中性付近へ変化したと考えられる。

3. ツナ缶詰の分析

古いツナ缶詰には、缶が膨張している状態のもの（膨張有）と膨張していない状態のもの（膨張無）があった。そこで、膨張有と膨張無の違いの原因を追究するために、膨張有と膨張無の両方のツナ缶詰を用いて破壊実験を行った。

缶詰の形状の観察

本研究で使用した缶詰に記載されている表示を表7に示す。なお、古いツナ缶詰と同じ商品の入手を試みたが、すでに販売中止となっていたために、類似の商品を購入した。

古いツナ缶詰の膨張有と膨張無は外観的には、ほとんど変化がなかった（図10）。新しいツナ缶詰を図11に示す。図12と図13に古い缶詰のツナ、図14と図15に新しい缶詰のツナを示す。古い缶詰の方は膨張有と膨張無にかかわらず、新しい缶詰と同じ肌色であった。しかし、膨張のあった缶詰に使用されていた油漬けの油

脂が固形化（ゲル化）し、上部に浮いているように観察された。また、古い缶詰2種では、固形物および漬け液を取り出した後の缶からわずかに絵の具のような腐敗油臭があった。漬け液に関しては、古い缶詰（膨張有・膨張無）および新しい缶詰のものは、いずれもうすい褐色であり、顕著な違いは観られなかった（図16）。図17に古い缶詰（膨張有・膨張無）の缶の内部、図18に新しい缶詰の缶の内部を示す。古い缶詰の内部（膨張有・膨張無）、新しい缶詰の内部は金色であり、違いは認められなかった。缶詰の重量を表8に示す。同じ商品ではないために比較することができないが、固形物および漬け液の量は十分あり、ほとんど減少はなかったと推測された。

真空度の測定

缶詰の真空度を表9に示す。新しい缶詰は真空度23cmHg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、古い缶詰は膨張有・膨張無のいずれも真空度は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。

古い缶詰の真空度が0 cmHgであったこと、また古い缶詰の膨張有・膨張無のいずれにおいても巻き締め部分に少し退色した部分が複数の

表7 本研究で使用したツナ缶詰に記載されている表示

	古い缶詰（膨張有）	古い缶詰（膨張無）	新しい缶詰
商品名	ニッスイ シーグルメ	sskライトツナ	シーチキンファンシー
名称	かつおサラダ油漬け	まぐろフレーク油漬 （ライトミート）	まぐろ油漬（ソリッド）
原材料名	かつお、植物油、食塩	まぐろ、サラダ油、 食塩、調味料	びんながまぐろ、綿実油、 食塩、野菜エキス/調味料 （アミノ酸等）
内容総量	200 g	95g	140g
賞味期限	賞味期限の記載なし 1974年1月9日 （製造年月日）	賞味期限の記載なし 1983年3月3日 （製造年月日）	2023年4月
販売者	日本水産株式会社	清水食品株式会社	はごろもフーズ株式会社



図10 試料の外観（古い缶詰〔左：膨張有、右：膨張無〕、両方ともに2020年2月撮影）



図11 新しい缶詰（2020年2月撮影）

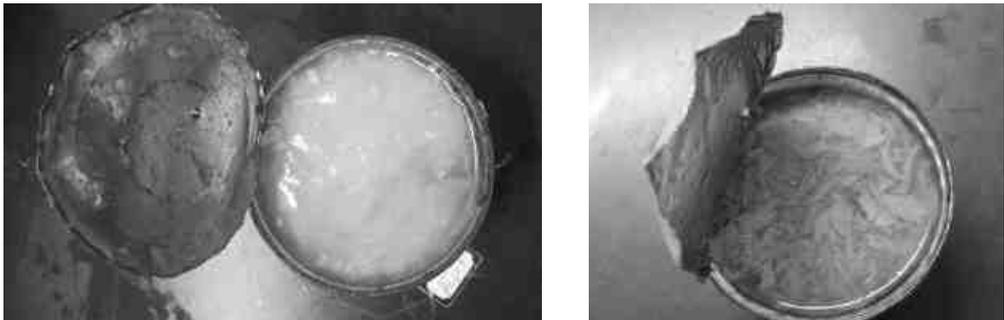


図12 古い缶詰のツナ（缶の中〔左：膨張有、右：膨張無〕）

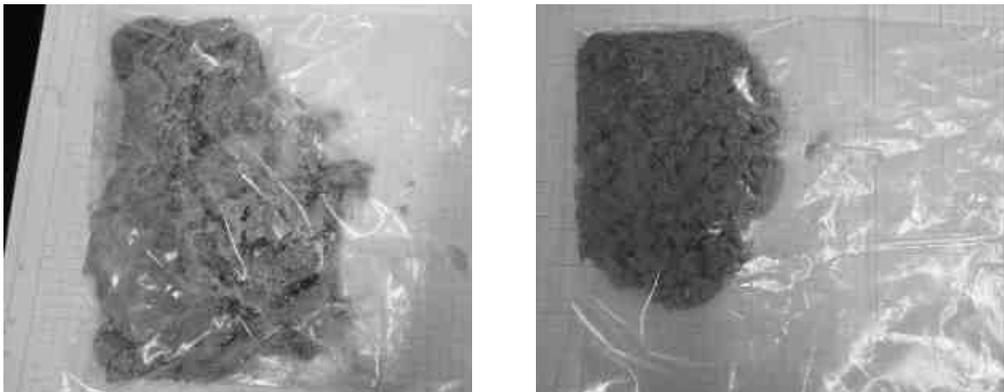


図13 古い缶詰のツナ〔左：膨張有、右：膨張無〕



図14 新しい缶詰のツナ（缶の中）

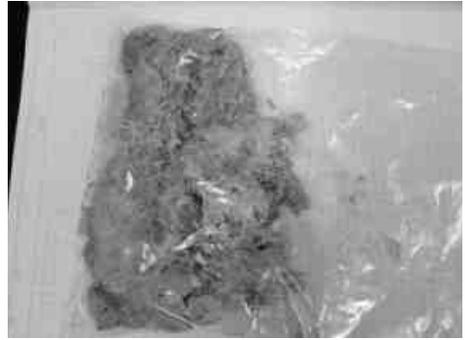


図15 新しい缶詰のツナ



図16 古い缶詰（左：膨張有、真ん中：膨張無）、新しい缶詰（右）の溶液



図17 古い缶詰の缶の内部（左：膨張有、右：膨張無）



図18 新しい缶詰の缶の内部

表8 缶詰の重量

	古い缶詰（膨張有）	古い缶詰（膨張無）	新しい缶詰
固形量（g）	170	70	110
油量（g）	10	15	22
総量（g）	180	85	132

表9 缶詰の真空度

	古い缶詰（膨張有）	古い缶詰（膨張無）	新しい缶詰
真空度（cmHg）	0	0	23

箇所に存在していたことから、缶を構成する金属の腐食などの原因により穴が空き、缶の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。

膨張有の缶詰は油漬けの油脂が固形化（ゲル化）し、上部に浮いているように観察されたが、その原因として、穴から侵入した空気中の酸素が固形物であるツナと漬け液と化学反応したことが推測される。

しかし、缶内部が変色していなかったことから、ツナ缶詰を構成している金属は、スズや鉄から構成されているブリキ缶ではなく、スズを使わずクロムを使用したスチール缶であると考えられる。なお、スチール缶は、缶の内側がプラスチックフィルムなどでコーティングされているものとコーティングされていないものがある。

プラスチックのコーティングは、侵入した酸素と缶を構成する金属との酸化反応を酸素と金属が接触できないようにすることで防ぐことができる。プラスチックのコーティングがなければ酸素と金属の酸化は起こる。

しかし、ツナ缶詰の場合は、漬け液として油を使用しているために、缶を構成する金属表面に油がある状態を保ち、侵入した酸素、あるいは、材料であるツナや漬け液に存在していた酸素との反応を防ぐことが可能である。

よって、ツナ缶詰の缶内側は金属の変色、金属臭などが観られなかったと考えられる。

生菌数の測定

膨張のあった缶詰および膨張のなかった缶詰における生菌数を表10に示した。新しい缶詰では細菌は観察されなかったが、古い缶詰の膨張有は固形物であるツナからはコロニーは検出されなかったが、漬け液においては好気条件で1 mlあたり15個（ 1.5×10^1 cfu/ml）、嫌気条件では1 mlあたり30個（ 3.0×10^1 cfu/ml）の生菌数であった。また、膨張無の缶詰では嫌気条件で固形物1 gあたり3個（ 3.0×10^0 cfu/g）の生菌数であり、漬け液では1 mlあたり2個（ 2.0×10^0 cfu/g）であった。ツナ缶詰の生菌数は白桃缶詰と比較すると10000分の1以下で、著しく少なかった。原因として、油漬けという細菌における生育環境の不適が考えられる。

図19に古い缶詰の固形物および漬け液の 10^0 を用いた場合の平板希釈法で測定した平板培地を示す。培地上に出現したコロニーは、形状や色などから、同じタイプの細菌類であることが判明した。

古い缶詰二種では真空度が保たれていなかったものの、缶内部に塗装の剥げは見られず、錆びたような金属臭や固形物であるツナおよび漬け液の変色も認められなかった。

缶の腐食が認められなかったこと、またツナ缶詰が高温高圧殺菌処理を施しているため製造直後からは無菌状態であることから、化学的原因によるガスの発生は考えにくく、缶の膨張の原因は生物学的原因であると推測される。

表10 缶詰の生菌数

	古い缶詰（膨張有）		古い缶詰（膨張無）		新しい缶詰	
	固形物	漬け液	固形物	漬け液	固形物	漬け液
好气的条件	0	1.5×10^1	0	0	0	0
嫌气的条件	0	3.0×10^1	3×10^0	2×10^0	0	0

単位：cfu/ml

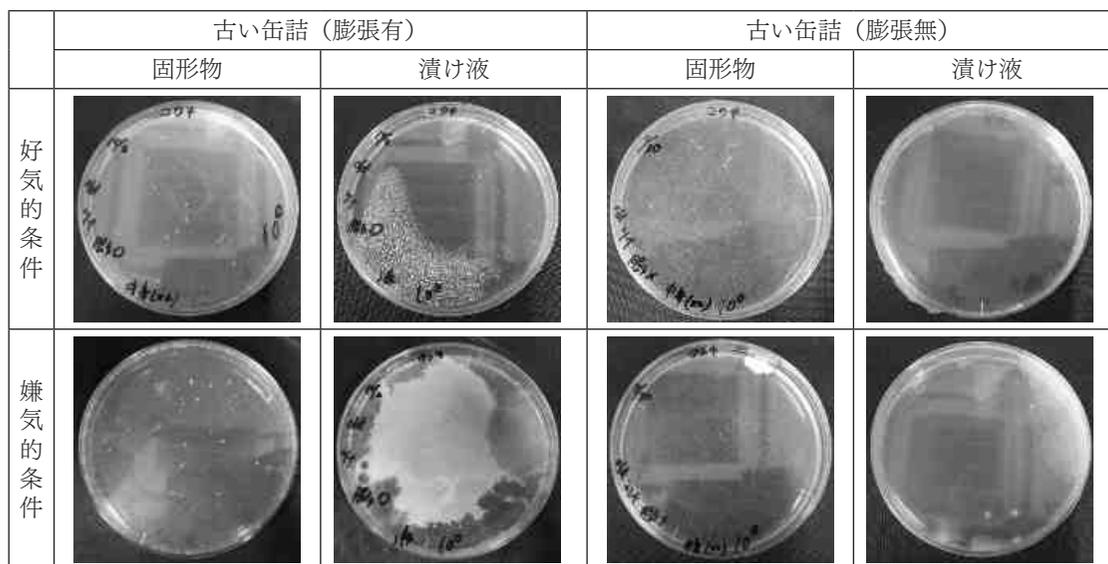


図19 古い缶詰の生菌数測定に使用した平板培地
いずれの写真も 10^0 の希釈液を用いたものである。

膨張有と膨張無のいずれの缶詰も蓋と胴体をつなぐ蓋周辺に錆びが観察された。缶の外側から錆びて、缶を構成している金属がもろくなり、目に見えないほどの小さな穴が形成され、そこから細菌および外気が侵入したと推察される。

外気の侵入があったにも関わらず缶の内壁に塗装の剥げなどの変化がなかったこと、溶液である油脂の固化（ゲル化）が見られ、腐敗油臭を呈していたこと、さらに缶の金属イオン存在下であったことなどから、侵入した外気中の酸素および油中溶存酸素は、油脂の自動酸化に関与したことが考えられる。自動酸化によって油脂が酸化したことで腐敗油臭を呈し、また引き抜かれた水素が、油脂中の不飽和脂肪酸の

二重結合部に付加し固体脂化が起こったことが考えられた。

古いツナ缶詰は新しいものと比べてほとんど変化がなく、可食が可能であると思えたが、細菌の存在や、油脂の自動酸化による腐敗油臭を呈していたことから、旨味のみならず香りや安全面から考えても可食は難しい判断とした。

糖度・pHの測定

古いツナ缶詰と新しいツナ缶詰における糖度およびpHの変化を調べた。

缶詰の糖度は、油漬けのため、糖度の測定は不可能であった。

缶詰のpHを表11に示す。ツナ油漬け缶詰の所定pHは5.8～6.2であるが¹⁾、膨張のある古い

表11 缶詰のpH

		古い缶詰（膨張有）	古い缶詰（膨張無）	新しい缶詰
pH	固形物	6.8	5.6	5.9
	シロップ	6.5	5.3	6.2

缶詰では固形物（pH6.8）、漬け液（pH6.5）共に所定pHよりも高い値を示した。酸性を示す物質の分解、アルカリ性を示す物質の生成が考えられる。

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、類似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pHを測定し、長期保存期間後の化学的变化などについて調査した。

本研究で使用した白桃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、シロップが少なくなり、新しい缶詰に比べて重量が減少していた。平板希釈法により生菌数を測定したところ、細菌は検出され、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であると推測された。古い缶詰の白桃の色が黒変していた。また、不快な金属臭を呈したことから、黒変した原因として、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、流出したスズが白桃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。

本研究で用いた白桃缶詰は、2020年度の本誌に掲載されたパインアップル缶詰とほとんど同様の結果であった。よって、缶表面の錆ができ、缶内部が灰色に変色している、果物である固形物および漬け液であるシロップは褐変あるいは黒変していることなどは、果物で低温殺菌された缶詰に共通した現象である可能性が高いと思われる。

よって、果物の缶詰に関しては、缶内部の果実およびシロップの色が褐変～黒変に変色している場合、不快な金属臭がしている場合は、果実にスズや鉄の混入が十分に疑われることから、中毒の原因となり得ることから、可食には適していないことが判別できる。

一方、ツナ缶詰は、缶が腐食し、内部に侵入した酸素により油脂の自動酸化が促進され腐敗油臭が発生、さらに自動酸化で引き抜かれた水素が油脂中に付加し、固体脂化が起こったことが推察された。外観変化がほとんどなく、可食できることも考えられたが、油脂が酸化している可能性や細菌が観察されたことから可食は推奨できない。

しかし、中田家コレクションの缶詰の中には、30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白桃の缶詰は、真空度が0 cmHgの状態であったこと、白桃が黒色していたこと、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、鉄が錆びることで白桃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。

一方、ツナ缶詰に使用されているスチール缶は、構成成分のほとんどが鉄と炭素から作られている。鉄を使用しているため、基本的には錆びやすいのであるが、塗装などが水分や空気（酸素）との接触を引き起こしにくくしている。新しいスチール缶詰であれば錆びないが、缶表面が擦られたりすると塗装が剥がれて錆びる。

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状態を保つことが重要である。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、真空包装がベストであるが、簡便性を考慮すると、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白桃の状態にはならないことが想像できる。ツナ缶詰においてもラップファイルで包んでおくことによって、缶表面の擦れなども防ぐことができるため、缶詰のラップフィルム包装は有効と考える。

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

かったものがあった。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30年以上保存された缶詰における外観の形状変化、白桃の色や香り、微生物検査、真空度、精度、pHの測定を行い、古い缶詰の状態について科学的調査を行い、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、白桃缶詰と昨年度に掲載されたパイナップル缶詰は果実の缶詰であり、低温殺菌している点、缶詰にはブリキが使用されていた点などの共通点があり、果実の極端な変色や金属臭があった。

缶詰には、今回の白桃缶詰のように低温殺菌製造のほか、ツナ缶詰のような高温高压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、ツナ缶詰のように漬け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と予想されたために破壊実験を実施し、結果を本論考に掲載した。

前年度の2020年に掲載したパイナップル缶詰と本誌にまとめた白桃缶詰は、両方ともに果実缶詰で、低温殺菌製造であるが、果実およびシロップの変色、金属臭、缶の内側における灰色など、同じような化学的変化が観察でき、再現性が認められたと判断する。

また、ツナ缶詰の漬け液の種類は油漬け、缶がブリキではなくスチールであることから、缶内の固形物および漬け液の色には、ほとんど変化がないことを明らかにした。しかし、缶内で生じた油の自動酸化が、固体状（ゲル状）の油を生じさせていた。破壊実験を実施する前までは予想していなかった結果である。

さらに、中田家コレクションにはカニ缶詰もある。カニ缶詰はカニ足を硫酸紙で包んでい

ることから、缶の内部は白桃およびツナの缶詰とは異なった状況であることも考えられる。

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) 鮫島由香・福田史織・岩崎咲季・松井徳光、古い缶詰は食べられるのだろうか？
武庫川女子大学附属総合ミュージアム紀要、第1号、9-16、2020
- (2) 沼尻光治、増田寛行 「改訂3版 缶詰入門」 株式会社日本食糧新聞社、2012