

# 白瀧水煮罐詰の内面發銹について

澤 山 善 二 郎

## は し が き

罐詰（白罐）の内面に赤銹が出る事はしばしば発見される現象であるが従来余り気がつかなくつた程度で、問題になつた例は甚だ少なく記録に乏しい。昭和 10 年 7 月号の罐詰時報に永井芳雄氏が椎茸水煮罐詰の研究中内面に赤銹が出易いと云ふ事を報告してゐるが、其の他にも未発表ではあるが戦時中赤飯罐詰に内面赤銹が出て軍需部関係から小言を頂戴した工場もあつた筈である。又吾々は自分の製造した諸種の罐詰（白罐）について時々内面の蓋部に少しの赤銹を発見する事があり、市販罐詰についても同様で、古い記録ではあるが昭和 6 年市販グリーンピース罐詰の開罐検査の際 16 罐中 3 罐には明らかな赤銹が見出されたと云ふ記録を持つてゐる。所が最近に到つて輸出罐詰に甚しく赤銹が出て問題を起した例が 2~3 ある。昭和 23 年の秋広島方面の H 工場、関東の K 工場等で製造した白瀧水煮罐詰もその一例で、これが發銹原因について一部では、製造方法に欠陥はなかつた云々、と云ふ甚だ要領を得ない見解の表明がなされてゐた。（公の証明書の発行がなされた。）しかし銹発生機構の一般理論からすれば赤銹は酸素と水の水素イオン濃度との相関条件から出来るものであるから中性に近い銹易いと考へられる内容のものでも製造上注意深い操作がなされるならば決して斯様な問題になる程の銹は起きないと考へられるので、特別甚だしい内面發銹に対してはその原因に多くの疑問の点を残してゐる。そこで筆者は種々の製造条件によつて内面發銹がどの様に出てくるか、その関係が明かになれば自ら防銹の対策も考へられると思ひ白瀧を用ひて実験して見た。

## 試験方法の概要

使用した白瀧は当地で得易い市販品を用ひた。コン=ヤク製造元で調査した白瀧の作り方は、群馬特等粉 1 貫目に水 45~50 升と少量の石灰乳を混合してねつて白瀧製造機で 75°C の温石灰水中に突出すもので、コン=ヤク素材の PH 價は 10.7 内外、突出される石灰水及び其の後貯藏される液の PH 價は 11.0 内外であつた。此の白瀧の乾物固形成分は 4.0~4.5% であつた。此の白瀧を清水で水洗し、或は水煮をして罐詰にすると PH 價は漸次下つて來て中性点に近くなり、發銹の要素である水の条件が甚だ銹び易い中性域（鉄銹の發生範圍）に入るので銹に対して非常に鋭敏な反應を示すであらうと云ふ概念を得た。

使用空罐は東洋鋼板製ホットロール鉄力の 6 号罐を用ひた。予備試験の結果コールドロール鉄力も、ホットロール鉄力も銹に対して殆ど差異が認められなかつた故特に使用鉄力について吟味しなかつた。

実験は實際罐詰工場で起り得る様なあらゆる製造条件で罐詰を製造し殺菌中も貯藏中も反轉する

事なく同一トップを上向に静置して 37°C 恒温室に 5 日間保管後開罐検査を行つた。PH 價は鈴木商会製比色測定器で測定した。発錆の検査は肉眼検査でその錆の程度を (+) の符号の数で示し、錆てないものを (-) の符号とした。又極く小さな錆で判然とし難い様なものを (±) の符号とした。

一つの実験を量的に大量取扱つて錆発生率と云ふ様な数字的データを採用す可きであらうが、資材の関係で現状では不可能であるから一つの実験に 10~30 個位の個体数を取扱ひ、発錆が出るか出ないか、大凡その傾向をつかむこととした。実験は大部分は昭和 24 年 1 月から 3 月にかけて行つた。

## 実験の部

### (A) 普通の熱間充填法の場合

#### 実験(1) 煮沸白瀧、熱水注入、熱脱気法

市販白瀧を一夜水晒、清水にて 5 分間煮沸、6 号罐 130 瓦詰、煮沸(10分間)した熱水滴注、100°C 5 分間熱脱気、密封、100°C 30 分間加熱殺菌、冷却。

(生白瀧の乾物固形成分 4.4%、煮沸 5 分後の歩留 83.5%)

#### 実験(2) 煮沸白瀧、熱水注入、機械脱気法

脱気を機械ゲージ 25 吋で行つた。其他は前法と同じ。

#### 実験(3) 煮沸白瀧、熱水注入、非脱気法

工場にて機械脱気する際しばしば故障等のため真空ゲージが上らずに巻縮られる場合があるから、その点を考慮して脱気操作を省略して実験した。其他は前法と同じ。

第 1 表 実験(1)(2)(3)の結果

実験 No	個体 No.	巻締時品温°C	真空度 吋	上部空際耗	P. H	総内容量 瓦	固形量 瓦	発 錆 度		
								蓋	底	胴
(1)	1	85	16	3	7.5	205	124	—	—	—
	2		16	4	7.3	207	121	—	—	—
	3		17	5	7.6	201	118	—	—	—
	4		20	6	7.5	198	117	—	—	—
	5		16	3	7.3	207	125	—	—	—
	6		17	5	7.4	200	116	—	—	—
	7		17	3	7.4	210	120	—	—	—
	8		16	4	7.5	207	118	—	—	—
	9		17	3	7.3	205	124	—	—	—
	10		13	3	7.6	210	125	—	—	—
(2)	1	55	20	6	7.5	197	119	—	—	—
	2	52	18	6	—	198	120	—	—	—
	3	52	19	6	—	197	121	—	—	—
	4	50	19	7	—	195	123	—	—	—
	5	50	22	9	7.6	186	117	—	—	—
	6	48	20	8	—	192	122	—	—	—

	7	47	20	6	—	196	123	—	—	—
	8	45	20	8	—	198	120	—	—	—
	9	40	20	7	—	200	118	—	—	—
	10	35	21	6	7.5	195	123	—	—	—
(3)	1	60	14	5	7.6	200	123	—	—	—
	2	60	14	3	—	201	121	—	—	—
	3	60	11	6	—	197	118	—	—	—
	4	55	13	7	—	199	117	—	—	—
	5	55	12	6	—	199	120	—	—	—
	6	55	10	5	7.5	200	120	—	—	—
	7	55	13	3	—	202	120	—	—	—
	8	50	12	7	—	198	120	—	—	±
	9	50	8	4	—	202	121	—	—	—
	10	50	11	5	7.4	200	121	—	—	—

此の結果は PH 價が中性に近いから実験(3)の如き真空度が低下した場合には錆びるかもしれないと予想していたが、はつきりした錆は発見出来なかつた。唯一つ胴隅切部(上部空隙位置)に微錆を見た。

(B) 熱間充填法に於ける真空度及上部空隙の影響

実験(4) 煮沸白瀧、熱水注入、熱脱氣後放冷し真空度を異にした場合

白瀧は一度罐詰に使用したものを PH=10.0 の石灰水中に貯藏して置いたものを用いた。一夜水晒、清水にて5分煮沸、6号罐 100 瓦詰、熱水満注、100°C 6分間熱脱氣、品温を所定のものとするため逐次放冷後巻縮、100°C 30分間殺菌、冷却。

実験(5) 煮沸白瀧、熱水注入、熱脱氣法の時上部空隙を多くした場合

市販白瀧を一夜水晒、清水にて5分煮沸、6号罐 100 瓦詰、熱水 70 瓦注入、100°C 5分間熱脱氣、巻縮、殺菌 10°C 30分、冷却。(空隙容積 50cc 内外)

実験(6) 煮沸白瀧、無注液、機械脱氣法で空隙容積を多くした場合(ソリッドパック)

市販白瀧を一夜水晒(a)、一度罐詰に使用後石灰水中に貯藏して置いたものを一夜水晒(b)、清水で5分煮沸、6号罐 120 瓦詰、26 吋機械脱氣巻縮、100°C 40分殺菌、冷却。(空隙容積 100cc 内外)

第2表 実験(4)(5)(6)の結果

実験 No	個体 No	巻縮時 品温 C°	真空度 時	上部空隙 耗	PH	総内容量 瓦	固形量 瓦	発 錆 度		
								蓋	底	胴
(4)	1	90	22	6	7.3	201	95	—	—	—
	2	80	16	6	—	200	94	—	—	—
	3	70	13	6	—	201	95	—	—	—
	4	70	12	6	—	200	95	—	—	—
	5	60	11	6	—	200	95	—	—	—
	6	60	10	6	—	202	96	—	—	—
	7	50	8	7	—	200	94	—	—	—
	8	50	7	8	—	198	93	—	—	—

	9	20	0	6	—	201	95	—	—	±
	10	15	0	6	—	201	95	—	—	±
(5)	1	88	20	16	7.8	170	96	±	—	+
	2		21	18	—	〃	95	+	—	±
	3		20	15	—	〃	95	—	—	—
	4		20	15	—	〃	96	+	—	±
	5		21	16	—	〃	93	—	—	—
	6		21	15	—	〃	95	±	—	—
	7		21	18	—	〃	95	—	—	—
	8		21	17	—	〃	93	+	—	—
	9		21	15	—	〃	94	±	+	—
	10		20	17	—	〃	95	—	—	—
(6)	1	52	28	—	10.0	120	112	—	—	—
	2	50	26	—	—	〃	119	—	—	—
	3	40	26	—	—	〃	115	—	—	—
	a	4	30	25	—	—	〃	118	—	—
	5	80	25	—	—	〃	117	—	—	—
(6)	6	48	26	—	7.3	〃	120	—	—	—
	7	45	26	—	—	〃	120	—	—	—
	8	42	26	—	—	〃	120	—	—	—
	b	9	40	26	—	—	〃	120	—	—
	10	30	25	—	—	〃	120	—	—	—

実験(4)に於ては真空度の影響は明瞭に現はれなかつた。ただ室温にまで降つた様な時は上部空隙隅切部に微錆が出た程度であつた。

実験(5)に於ける上部空隙の多い場合の影響は可成りはつきり錆び易い傾向が現はれた。発錆部位は蓋に多く巻締アール隅、底も巻締隅、胴では隅切部であつた。此の発錆原因は同じ真空度を保つ罐詰では上部空隙の多い程錆に影響する酸素残存量が多いと云ふ事が考へられるが尙それだけでは説明出来ない点がある。

即ち実験(6)は空隙容積を大凡前実験の2倍にしたソリッドパックの製法であるが、錆は出なかつた。従つて單に空隙容積のみが影響するものでない事を認めた。

### (C) 熱間充填法に於ける固形量大小の影響

実験(7) 煮沸白瀧、熱水注入、熱脱氣法に於ける固形量を異にした場合

白瀧は市販品一夜水晒、清水にて5分煮沸、6号罐に5~150瓦を詰め、熱水満注、熱脱氣 100°C 5分、80°C 巻締、殺菌 100°30分。

実験(8) 水だけの罐詰の場合

固形物が全然入らない場合を実験する爲め10分間煮沸した熱清水(a)と、PH=10.5の熱石灰水(b)、用ひ6号罐で前実験同様熱脱氣法で行つた。

第3表 実験(7)(8)の結果

実験 No	個 体 No	白瀧肉詰量 瓦	真空度 時	上部空隙 耗	P H	固 形 量 瓦	固 形 比 %	発 錆 度		
								蓋	底	胴
(7)	1	150	20	9	7.3	134	3.67	—	—	—
	2	〃	20	6	—	125	〃	—	—	—
	3	〃	20	7	—	129	〃	—	—	—
	4	100	19	3	7.0	90	2.44	—	—	—
	5	〃	19	5	—	97	〃	—	—	—
	6	〃	19	5	—	96	〃	—	—	—
	7	50	19	5	7.1	45	1.22	—	—	—
	8	〃	18	2	—	49	〃	+	—	—
	9	〃	18	3	—	48	〃	—	—	—
	10	20	19	4	7.2	17	0.49	—	—	—
	11	〃	19	3	—	17	〃	±	—	—
	12	〃	19	3	—	17	〃	—	—	—
	13	10	19	4	7.3	10	0.24	+	+	—
	14	〃	18	3	—	9	〃	+	—	±
	15	〃	18	4	—	9	〃	+	—	—
	×16	5	18	4	7.1	5	0.12	++	+	—
	×17	〃	16	6	—	5	〃	++	+	++
	×18	〃	18	5	—	5	〃	++	—	±
(8) a	1	注入量 225	19	1	7.0			—	+	—
	2	〃	17	1	〃			±	+	—
	3	〃	18	1	〃			+	—	+
	×4	200	17	3	〃			±	++	+
	×5	〃	19	4	〃			+++	+	+
	×6	〃	20	3	〃			++	++	+
(8) b	7	210	20	2	10.5			—	—	—
	8	〃	18	2	〃			—	—	—
	9	〃	19	2	〃			—	—	—
	10	180	19	7	〃			—	—	—
	11	〃	18	8	〃			—	—	—
	12	140	20	17	〃			++	—	—

備 考 ×印は内容液が錆色に変色

固形比は乾物固形成分量 ÷ 罐内容積 (225) × 100 の数値

(実験(7)に用いた白瀧は乾物固形成分 5.5%)

此の実験に於て固形量の影響は内容固形成分が次第に少なく水に近づくに従つて錆が出る傾向をはつきり示した。その固形比の限界に至つては明らかでないが(此の実験では固形比 1.22 以下錆を見た) 罐内に残存する酸素は内容固形成分の多い程其の酸化のために或程度消費される面が多くなり錆の生成を抑制してゐる事は事実である。従つて固形量が内容積に対して過少である事は発錆の一条件になる。しかし一般食品罐詰の正常内容量では殆ど問題になる様な要素ではなからうと思はれる。

実験(8)(a)の清水罐詰は殆どが著しく発錆する。それでも上部空隙が少なければ錆の程度が軽い事がわかつた。此の場合では発錆位置が蓋底胴の区別なく至る所に現はれる。と云ふ事

は水の条件即ち水素イオン濃度が中性では殊に銹に対して鋭敏な反應を示すと云ふ事を物語つてゐる。PH=10.0 [以上の水では銹が出ないで寧ろ鉄力の錫を腐蝕する傾向を示してゐた。しかし実験(8)(b) No.12 の如く甚だしく上部空隙を空けると空隙部の内容液に浸らない位置に發銹を見た。此の部分の水滴は凝縮水で中性を示してゐたから内容液との交流が行はれなかつた事を証明してゐた。斯様な点から見て罐詰の上部空隙が多いと云ふ事は残存酸素量が多くなる事と空隙部の水の条件が銹に都合よい環境を與へる事の2つのファクターを合致させる結果になる事がわかつた。筆者は透視ガラス壺を用ひて蓋を白鉄力とし種々の内容物を詰めて理論上銹ない筈の場合に空隙部に銹が出ると云ふ以上の関係を觀察する事が出来た。内容物を時々動搖して蓋の凝縮水を内容液と交流せしめるか、空隙部の鉄力一面に内容物が接着してゐる様な状態では發銹しないか又は少しの銹が出ても内容 PH の如何によつて漸次銹が消失してしまふ。実験(6)のソリッドバック詰が發銹しなかつた理由も其の点にあると思はれた。實際罐詰工場でレトルトへは罐詰を反轉して入れ、箱詰の時又反轉してゐる操作は以上の様な理由も含むものと解せられる。

(D) 普通の冷間充填法の場合

実験(9) 冷白瀧、冷水注入、機械脱氣法

(a) 市販白瀧を水晒一夜、6号罐170瓦詰、冷水満注(30cc 内外)、25 時  
機械脱氣卷縮(品温12°C)、100°C30 分殺菌、冷却

(b) 市販白瀧を水晒二晝夜、6号罐 150 瓦詰、冷水満注(50cc 内外)、20 時  
卷縮(品温12°C)、100°C30 分殺菌、冷却

実験(10) 冷白瀧、無注液、機械脱氣法

白瀧は一夜水晒(a)、生白瀧一度清水5分間煮沸後一夜水晒したもの(b)、6号罐  
150瓦詰、無注液にて24 時卷縮(品温 13°C)、100°C40 分殺菌、冷却  
(空隙容積 85cc 内外)

第4表 實驗(9)(10)の結果

實驗 No	固 体 No	眞 空 度 時	上部空 隙 耗	P H	総内容 量 瓦	固 形 量 瓦	發 銹 度		
							蓋	底	胴
(9) a	1	20	—	9.3	197	141	+	—	—
	2	20	—	9.3	203	138	+	—	—
	3	21	—	—	200	139	—	—	—
	4	20	—	—	200	141	—	—	+
	5	20	—	—	200	139	++	—	+
	6	21	—	—	200	141	+	—	—
	7	20	—	—	199	140	—	—	—
	8	20	—	—	200	140	+	+	—
	9	20	—	—	200	139	±	+	—
	10	20	—	—	201	141	—	—	+

(9)	11	18	4	8.5	200	117	—	—	—	
	12	16	5	8.6	197	119	—	—	—	
	13	15	7	—	198	120	±	—	+	
	14	16	4	—	197	117	—	—	—	
	15	15	5	—	199	121	—	—	—	
	h	16	19	6	—	201	118	++	—	—
	17	15	7	—	196	115	+	—	±	
	18	15	5	—	198	120	—	—	—	
	19	16	6	—	198	117	—	—	—	
	20	16	6	—	200	119	—	—	—	
(10)	1	22		10.7	150	111	—	—	—	
	2	22		10.6	〃	110	—	—	—	
	a	3	22	10.4	〃	110	—	—	—	
	4	4		10.0	〃	104	—	—	—	
	5	22		10.4	〃	110	—	—	—	
(10)	6	24		7.4	〃	150	+	—	—	
	7	24		7.4	〃	〃	+	—	—	
	b	8	22	7.5	〃	〃	—	—	—	
	9	23		7.4	〃	〃	—	—	—	
	10	24		7.5	〃	〃	+	—	—	

備考 実験(9)(a)は白瀧同形がじやまして上部空隙は測定出来なかつた。

実験(9)の冷間充填法は大凡そ発錆する傾向が示された。内容固形の収縮を見越して充填量を多くすると巻縮の時真空度を高く効かせ様と努めた際に注液のこぼれが多くなり空隙を可成り残す結果になる事を認めた。実験(10)のソリッドパック法ではPHを下げた場合は錆びる傾向が見られた。PH=10.0以上では錆が出なかつた。しかしHP=10.6内外の生白瀧から溶出した汁液は鉄力を腐蝕する事が甚だしく、汁液と空隙の境界は部分的にいちぢるしく錫が剥けているものを見つけた。

#### (E) 冷間充填法に於けるPH價の影響

実験(11) 冷白瀧、冷水注入、機械脱氣法による時の注液PH價を異にした場合

(a) 市販白瀧を三晝夜水晒、6号罐 170 瓦詰、冷注液PH價を石灰水及塩酸を加へ調節し、満注、25吋巻縮、100°C30分殺菌

(b) 市販白瀧を軽く水洗、6号罐 150 瓦詰、石灰水にてPH價を調節した冷液満注 20吋巻縮、100°C30分殺菌

第5表 実験(11)の結果

實驗 No	個 体 No	注入液 PH	真空度 吋	上部空隙 耗	PH	総内容量 瓦	固形量 瓦	發 錆 度		
								蓋	底	胴
	1	○5.1	16	—	5.8	203	×143	+	—	—
	2	○〃	18	—	5.6	200	×141	—	—	+
	3	○6.0	20	—	7.0	198	141	+	—	—
	4	○〃	20	—	8.0	200	139	+	++	—

(11) a	5	7.0	20	—	7.3	203	138	—	—	—
	6	〃	20	—	8.2	200	141	—	—	—
	7	8.1	20	—	9.3	199	139	—	—	—
	8	〃	20	—	9.6	201	140	+	—	—
	9	9.2	21	—	10.2	200	138	—	—	—
	10	〃	21	—	10.5	198	137	—	—	—
(11) b	1	11.0	15	7	10.9	197	122	—	—	—
	2	〃	13	4	10.8	205	120	—	—	—
	3	〃	14	5	10.8	199	115	—	—	—
	4	〃	13	3	10.8	209	119	—	—	—
	5	〃	15	6	10.8	201	118	—	—	—
	6	10.0	14	4	10.8	203	116	—	—	—
	7	〃	13	4	10.8	203	117	—	—	—
	8	〃	14	7	10.8	197	118	—	—	—
	9	〃	14	4	10.8	203	111	—	—	—
	10	〃	14	7	10.8	197	114	—	—	—
	11	9.0	13	4	10.6	204	121	—	—	—
	12	〃	13	4	10.7	205	117	—	—	—
	13	〃	13	6	10.6	200	113	—	—	—
	14	〃	13	6	10.7	199	115	—	—	—
	15	〃	13	6	10.6	200	114	—	—	—
	16	8.0	13	6	10.7	201	111	—	—	—
	17	〃	14	9	10.5	195	112	—	—	—
	18	〃	13	7	10.7	198	113	—	—	—
	19	〃	13	6	10.6	200	109	—	—	—
	20	〃	14	6	9.8	199	110	—	—	—
	21	7.0	13	6	9.6	198	103	+	—	—
	22	〃	13	6	9.6	198	116	—	—	—
	23	〃	14	6	9.8	200	110	—	—	—
	24	〃	13	6	9.5	200	116	—	—	—
	25	〃	12	6	9.4	200	112	+	+	—

備考 ○印は塩酸を添加、×印は軟化

此の結果は冷間充填法でも大凡そ PH=10.0 以上の内容とした場合は発錆が無かつた。之は理論上錆に対する中性域を外れるためで、錆がない代りに腐蝕作用が起つてくる。軽く水洗した白瀧なら PH8.0 位の注液を用ひれば錆の点だけは抑へ得る事は事実である。余りに長く水洗し、或は故意に中性より酸側に移した様な時は錆び易いばかりでなく白瀧はゲル性を失つて軟化する場合がある。大体 PH=7.0 以下は軟化危険があるものと見做される。

(F) 中間充填法の場合

実験(12) 煮沸白瀧、冷水注入、機械脱気法

一夜水晒白瀧を清水にて5分間煮沸、6号罐 130 瓦詰、水道冷水(a)、蒸溜水(b)、一度煮沸した冷却水道水(c)、等何れも満注し、25 吋巻締、100°C30 分殺菌

実験(13) 冷白瀧、煮沸熱水注入、機械脱気法

市販白瀧を軽く水洗したものの(a)、一夜水晒したもの(b)、一度罐詰にしたもの(c)



バック) (c)、等を用ひ 6 号罐 150 瓦詰、熱水満注 (10分間煮沸した水)、25 吋巻縮 100°C30 分殺菌

実験 (14) 冷白瀧、熱水注入、品温を上昇せしめた場合の機械脱気法

一夜水晒白瀧、6 号罐 150 瓦 詰、巻縮時の品温の影響を調べる爲め煮沸熱水を注入したまま 25 吋巻縮 (a)、再度熱水を注ぎ換へて品温を 30~40°C に上昇せしめ 25 吋巻縮 (b)、ウォーターバスにて品温 50~65°C 迄上昇せしめ 20 吋巻縮 (c)、脱気 函内で品温 70~80°C 迄上昇せしめ 15 吋巻縮 (d)、等の操作を施したものを実験 してみた。

第 6 章 実 験 (12) (13) (14) の結果

実験 No	個 体 No	巻 縮 時 品温Co	真空度 吋	上部空 隙 耗	P H	総内容量 瓦	固 形 量 瓦	発 錆 度		
								蓋	底	胴
(12) a	1	25	22	5	7.4	201	120	+	-	-
	2	25	22	10	-	190	116	-	-	-
	3	23	22	8	-	195	121	-	-	+
	4	20	21	6	-	200	118	±	-	+
	5	17	21	6	-	201	123	-	-	-
b	6	25	22	6	7.3	200	123	+	-	-
	7	25	22	6	-	200	123	-	-	-
	8	25	19	6	-	204	124	-	-	-
	9	23	22	7	-	198	116	-	-	-
	10	23	20	6	7.4	200	121	+	-	±
c	11	30	23	7	7.5	196	121	-	-	±
	12	28	23	7	-	199	124	-	-	-
	13	28	22	7	-	200	119	-	-	-
	14	28	23	6	-	202	125	-	-	-
	15	27	22	7	-	200	120	-	-	-
(13) a	1	20-30	17	12	10.6	192	117	-	-	-
	2		18	7	10.6	197	116	○+	-	-
	3		18	10	10.4	194	115	-	-	-
	4		20	14	10.5	187	115	-	-	-
	5		18	14	10.6	188	115	-	-	-
b	6		21	12	9.1	190	122	+	-	-
	7		20	12	9.0	192	122	±	-	±
	8		21	12	9.0	190	120	-	-	-
	9		18	10	9.0	193	123	-	-	-
	10		20	12	9.1	191	121	+	-	-
c	11		23	10	7.4	195	141	-	-	-
	12		23	12	-	190	140	-	-	-
	13		23	10	-	195	140	-	-	-
	14		21	12	-	190	142	-	-	-
	15		23	12	-	190	140	-	-	-

(14) a	1	20	10	7	9.0	200	126	+	-	-
	2	20	18	13	-	189	120	+	-	-
	3	25	18	12	-	190	122	-	-	-
b	4	32	18	12	7.6	190	120	±	-	-
	5	40	19	12	-	189	119	-	-	-
	6	43	18	12	-	187	118	-	-	±
c	7	50	18	12	9.2	195	122	++	-	-
	8	55	20	13	-	187	119	-	-	-
	9	60	20	7	-	200	120	-	-	-
	10	65	15	8	-	200	123	-	-	±
	11	65	19	10	-	195	119	-	-	-
d	12	70	20	9	8.5	200	118	-	-	-
	13	75	18	10	-	190	119	-	-	-
	14	80	20	13	-	191	116	-	-	-

備考 ○印は鉄力面の比較的大きなきずに発生した錆

此の結果は白瀧か、注液か、何れか一方だけを予熱した中間的な充填法では冷間充填法より少々軽いがやはり錆が出た。

実験(13)の(a) No. 2の錆は例外的であり、実験(13)(c)の錆が出なかつたのもリパツクと言ふ例外的な条件であつた事が原因していると思はれた。

実験(14)の巻締時品温の効果も大凡そ70°C以上でなければ錆びる危険性ある事を示してゐた。

#### (G) 注液中の遊離クロールの影響

最近各都市の水道水には消毒のため混入した遊離クロールの存在が認められるが、それを知らずに罐詰工場用水とし、水煮罐詰等の注水に生水のまま使用される場合もある事が想像される故、遊離クロールの影響について実験して見た。

実験(15) 冷間充填法に於ける注液に遊離クロールを混入した場合

(a) 白瀧は一度罐詰に使用したもの(リパツク)、6号詰150瓦詰、遊離クロール含有量を100万分0.1~0.3~0.6の3種とし(蒸溜水にて)、冷満注23吋巻締、100°C30分殺菌。

(b) 遊離クロール含有量100万分の0.1の注液に石灰を以てPH=10.0以上とし冷満注、其他前同様の操作をした。

(遊離クロールはオルソトリヂンの反応による比色測定によつた)

第7表 実験(15)の結果

実験No	固 体No	遊離クロール百万分	真空度時	上部空隙耗	P H	総内容量瓦	固形量瓦	発 錆 度		
								蓋	底	胴
	1	0.1	20	8	6.8	196	123	+	-	-
	2	//	18	7	-	197	131	+++	+	-

(15) a	3	//	21	8	—	195	133	+	—	—	
	4	//	20	6	—	198	130	+	—	—	
	× 5	//	18	4	—	204	144	++	—	—	
	6	0.3	20	8	—	194	130	++	—	—	
	7	//	16	4	—	203	131	+	—	±	
	8	//	18	5	—	197	132	+++	+	—	
	9	//	21	7	—	196	130	++	—	—	
	× 10	//	18	3	—	205	148	+	—	—	
	11	0.6	23	7	—	195	130	+++	—	+	
	12	//	17	6	—	199	128	++	—	—	
	13	//	20	6	—	197	126	++	—	—	
	14	//	20	8	—	194	128	++	—	—	
	◎ 15	//	19	6	—	197	150	—	—	—	
	b	1	0.1	20	6	10.5	198	130	—	—	—
		2	//	21	6	10.3	198	131	—	—	—
3		//	19	5	10.1	199	131	—	—	—	
4		//	19	4	10.3	197	130	—	—	—	
5		//	20	4	10.5	199	130	—	—	—	

備 考 ×印は煮沸白瀧を用いた、◎印は注液を5分間煮沸した。

此の結果普通の中性に近い白瀧では遊離クロールの存在が著しい銹を誘発する事が認められた銹は主として蓋部に大きい斑紋状になつて現はれた。そして100万分の0.1と0.6の間に大差は認められなかつた。(a)実験 No.15 は100万分の0.6含有量のもを予め煮沸して用いたのであるが、このものだけは銹が出なかつた。又(b)実験に於ては内容PH値を10.0以上に調節する事によつて銹の発生を抑へる事が出来た。

#### 実験(16) 遊離クロールの加熱による消失及罐詰工場水道水中の遊離クロール量

100万分の0.2含量の水を加熱し、遊離クロール反応の消失温度を実験して見た。又参考のため大阪市水道水を使用している大阪合同罐詰株式会社(大阪市旭区赤川町)の工場用水について終日遊離クロール量を測定して見た。

第8表 遊離クロールの加熱による消失

加熱経過時間(分)	0	5	8	12	15
温 度 C°	20	50	70	88	100
遊離クロール(百万分)	0.20	0.07	0.05	0	0

第9表 罐詰工場水道水中の遊離クロール量(大阪合同罐詰株式会社に於いて1949.4.10)

時 間	前8	9	10	11	12	後1	2	3	4	5
遊離クロール 百 萬 分	0.10	0.02	0.11	0.20	0.25	0.12	0.30	0.06	0.03	0.10
水 の 臭 氣	—	—	—	+	+	—	++	—	—	—

此の結果遊離クロール量は水源地からの距離や時刻で異なるが最大 0.3、最小 0.02 位含まれていた。

しかし加熱実験に於て 88°C では既に遊離クロールの反応が消失していた。従つて罐詰用に実際注入液等に用ひる際は是非共煮沸して用ひなければならない。

(H) H工場製白瀧水煮罐詰(2号罐)の開罐結果

第10表 1949. 2. 20 開罐

No	真空度時	上部空隙耗	P H	総内容量瓦	固形量瓦	発 銹 度		
						蓋	底	胴
1	15	20	9.2	760	506	+++	+	+
2	15	17	9.1	767	510	++	+	+
3	10	20	9.0	760	525	+++	+	—
4	15	18	9.2	770	524	++	+	—
5	15	25	9.2	730	515	+++	+	—
6	15	18	9.2	778	520	++	+	+
7	15	17	9.1	781	515	+	+	—
8	14	22	9.0	762	520	+	+	—
9	4	13	—	—	—	+++	—	—
10	14	16	—	—	—	++	+	—

備考 製造月日……1948. 10 月頃

製造方法……冷間充填法

工場用水中の遊離クロール……H市水道課の言明により混入明瞭(水源にて百萬分の1混入)

罐……日鐵コールド鉄力、鍍錫量ベースボックス当り 1.355 LB, SI—0.01%

此の罐詰は輸出用に製造されたが著しい赤銹のため不合格となつたもので当局者の一部から製造法に欠陥はなかつたと云つて問題を投じた製品である。

開罐の結果は全部が甚だしく内面赤銹を呈してゐて銹に接する白瀧は赤く着色し部分的に軟化してゐた。

発銹の原因は、(1) 上部空隙が多い冷間充填法でしかも、(2) 注水中に遊離クロールの混入があつた事が大銹の主な原因であらうと考へられた。使用鉄力については別に悪いと思はれる点は見当らなかつた。尚ほ甚だしく上部空隙が多い事は熱間充填法でさえ銹が出易いものであるからか様な水煮罐詰の製造上特に技術的に不注意であつたと思はれる。何となれば罐詰協会が行つた昔の市販罐詰開罐研究会の記録の内から白瀧罐詰を拾つて上部空隙の分布を調査して見ると第11表の如く9耗以内で留つてゐる。これは開罐個体数が少なかつたが同じ水煮罐詰で開罐研究の回数が多い筒罐詰を調べて見ると約 1,000 罐余の内5耗以内のものが、98% を占めてゐた。

第11表 白瀧水煮罐詰上部空隙分布(市販罐詰開罐研究会記録より)

上部空隙耗	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	合計
罐 数	1	1	1	2	2	1	—	1	1	—	10

## 摘要

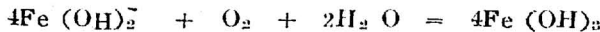
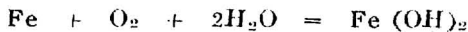
白瀧水煮罐詰に於ける内面発錆現象とその製造条件との関係について試験した。それを要約すると

- (1) 白瀧は罐詰製造工程の水洗、煮沸等の操作によつて中性又は中性に近い内容になり易く錆に対しては鋭敏な反応を示す製品である。
- (2) 普通の熱間充填法では錆びない、しかし過度の低真空、過度の上部空隙、過度の低固形量は錆を発生せしむる。
- (3) 普通の冷間充填法では錆が出易い、しかし内容 PH 値を 10.0 以上になせば錆びない。所が鉄力錫が腐蝕される。
- (4) 中間充填法即ち白瀧か、注入水か、何れか一方を予め煮沸した充填法では品温 70°C 以上で密封されない限り錆が出易い。
- (5) 用水中の遊離クロールは冷間充填法の場合に甚だしく錆を誘発する。しかし簡単に用水を煮沸し、或は石灰を加へて PH=10.0 以上にする事によりその影響を消滅せしめ得る。

## 結論

此の白瀧水煮罐詰のみの実験結果から一般罐詰の内面発錆問題まで論ずるのは当を得ないかも知れないが、しかし鉄力の条件を論外とすれば製造技術的な面に於て大凡そ次の如き結論を導き出すことが出来る。

- 1、錆は鉄面が中性若くは略中性 (PH=4~8 乃至 10) の液に接して次の如き反応によつて赤錆を生ずるものと信ぜられてゐる。



即ち鉄の発錆現象に於ては酸素と水とが不可欠の要素である。

- 2、罐の内面に於ける発錆現象は主として上部空隙に接するブリキ板面中の鉄の露出点に於て起り、発錆現象に必要な水分は罐内液の直接の附着又は罐内に於て蒸発し罐壁に於て凝縮して生ずる水滴によつて與へられ、更に必要な酸素は上部空隙内に残留する空気中の酸素、液中の溶解酸素及び内容物の組織内部に包藏される酸素によつて供給される。
- 3、従つて中性域の内容物であつて罐に発錆前酸素を消費する物質を混在しない罐詰内に於ける鉄の発錆現象を抑制するためには、加熱手段又は他の方法によつて内容物に包藏並に溶解する酸素を除去し、上部空隙量を出来る限り制限し、且つ其中の酸素を出来る限り排除することが絶対必要である。

此の試験実施に当り御指導賜つた当校志賀岩雄氏、西川英男氏、並びに実験に御協力願つた安田喜美子氏、岡信子氏に厚く感謝す。

(昭和24年10月) 以上