

蜜柑罐詰に於ける電気メッキブリキ板と 熔融メッキブリキ板との比較試験 (I)

高温貯蔵期間中の真空度の低下について

志 賀 岩 雄
木 村 圭 一

Some Comparative Tests of Electrolytic Tin Plates and Hot-Dipped
Tin Plates in Cans for Japanese Canned "Mandarin" Oranges... (I)

On the Losses of Can Vacuum during Storage in a Warm Room.
Iwao Shiga and Keiichi Kimura

The purpose of this examination was to observe the performance of the cans made of No. 50 electrolytic tin plate for "Mandarin" oranges comparing with that of the cans made of hot dipped tin plate in current use.

Kinds of test can are shown in Table I. Two types of tin plate were used in the fabrication of the test can. One of the types was Japanese cold-rolled, hot-dipped tin plate with actual average tin coating weight of 1.41lbs./B.B. and average phosphorus content of 0.008%, the other was American electrolytic tin plate with actual average tin coating weight of 0.5 lb./B.B. and average phosphorus content of 0.006%. The internal enamel used on the test cans was of oleoresinous baking type. The test cans were filled with segments of oranges on commercial canning line and close supervision was exercised to minimize variations in the quality of oranges, such as filling contents, acidity, Brix, head space, sealing vacuum, processing and cooling.

Twenty-four cans of the test packs per each kind (or treatment) were stored in a room having average temperature of about 35°C. Vacuums of the experimental cans were measured by means of "FIRA" Improved Vacuum Gauge ⑥ at arbitrary period. The rates of average vacuum loss or change are shown in Table II and Fig.1.

On the basis of the results, the following suggestions may be given;

1. No.50 electrolytic tin plate cans, including both the simple plain cans and the ones composed of enameled ends and plain body, are not satisfactory for "MANDARIN" oranges because of quick loss of vacuum due to corrosion.

2. Fully inside enamel coating was effective on the improvement in keeping vacuum of cans, but not enough to make the electrotin plate cans approach to the cans made of hot dipped tin plate in performance. In the case of the fully inside enameled electrotin plate cans, failures up to 33% had occurred due to corrosion at the end of 345 days of storage at average temperature of 35°C.
3. The so-called composite cans (enameled electrotin plate ends on plain hot-dipped tin plate body) may be used satisfactorily as containers for "MANDARIN" oranges. This conclusion confirms the results obtained by Luech and Brighton (1944) ④ and Davis (1954) ②.

Acknowledgment : The authors wish to thank Dr. Luech, Dr Hartwell, Dr. Meneilly, Dr. Cheftel and Dr. Kefford for kindness in sending their invaluable articles to them.

緒 言

錫の消費節約を目的とした電気メッキブリキ板の商業的生産と、其罐詰用空罐の罐材としての実用化とに於ける米国での成功は、在来の熔融メッキブリキの代りに電気メッキブリキ板を使用しようとする傾向が、経済的な理由を根拠に、世界的な罐詰業界の傾向に迄発展するようになった。我国でも1955年より電気メッキブリキ板の商業的生産が行われる様になり、罐詰用空罐資材として急に重要性を帯びる様になった。

米国にて電気メッキブリキ板を罐詰用空罐に利用するに当って最初に当面した問題は、半田付、エナメル、の固着性及び耐蝕性の問題であったと云う。錫のメッキ量の低減は当然ブリキ板の耐蝕性を低下させた。従って在来のブリキ板の様にどの内容物に対してでも其儘使用出来ると云う訳には行かなかったのである。そこで1942年以来米国に於ける各製罐会社が電気メッキブリキ板がどの程度に罐詰の罐に使用して耐久性を有しているかについて広汎な試験が行われたとの事であるが American Can Co. で行われた試験結果は Lueck and Brighton (1944) ④によって報告されている。両氏は其中で結論として「Lima beans, Peas, Corn, Meats及び若干の Marine foods の様な比較的腐蝕性の少ない食品に対しては罐胴及び蓋底の双方にエナメルを施した0.5封度電気メッキブリキ板が満足であることが証せられたが、中庸の腐蝕性の果実並に蔬菜類では電気メッキブリキ板は充分期待に沿い得なかった。罐内の全面に塗料を施した電気メッキブリキ板製空罐に以上のような内容物を詰めたものに於ては、エナメル皮膜の裂目に烈し局部腐蝕及び点蝕が起きた。併し Composite can (エナメルを施さない熔融メッキブリキ板製罐胴に、エナメルを施した電気メッキブリキ板製蓋底を組合せた罐) の耐久性は、中庸の腐蝕性の食品に使用して、1.25封度の熔融メッキブリキ板製空罐の耐久性に近い。エナメルを施すことをしないで、0.50及び0.75封度の錫のメッキ量の電気メッキブリキ板は現在の発展段階では、含水量の高い大部分の食品に対しては不満足

なものである」と述べている。其後オーストラリアの Davis (1954)②は米国及び英国製の電気メッキブリキ板及び熔融メッキブリキ板を資料とし、米国、英国及びオーストラリア製塗料を使用して、オーストラリア産 Peaches, Pears, Tomato juice 及び Sweet corn を内容物とした試験罐詰を作り、真空度の消失、水素膨脹罐の発生及び鉄と錫との含有量について比較観察を行った結果、桃及び梨は 1.5 封度熔融メッキブリキ板製の罐胴と、塗料を施した 0.50 封度電気メッキブリキ板製蓋底とからなる所謂 Composite can に詰めて成功し、トマトジュースでは 1.25 封度の熔融メッキブリキ板製の罐胴に、塗料を施した 0.50 封度電気メッキブリキ板製蓋底を組合せた罐が満足な結果を与へ、Sweet corn 用としては、其全面に塗料を施した 0.50 封度電気メッキブリキ板から製作した空罐の使用出来ることを述べている。

我国産罐詰中最も生産額が多い、其上腐蝕の問題から懸念のある罐詰蜜柑に、どの程度に電気メッキブリキ板が利用され得るか、即ち全体的に、或は米国の所謂 Composite can の様に蓋底だけに限って使用出来るものかについて、知見を得るため、この研究を実施した。

試験罐詰の調製

A 製 罐

a) 空罐の製作に使用のブリキ板は以下の通りである。

i) 熔融メッキブリキ板 (Hot dipped tin plate)

東洋鋼板株式会社製で、平均鍍錫量は 1.4 Lbs./B.B. 地金鋼板は冷間圧延されたものであって、平均含磷量は 0.008%

ii) 電気メッキブリキ板 (Electrolytic tin plate)

U. S. Steel 製で No.50,90 封度板、平均鍍錫量は 0.5 Lb./B.B. 地金鋼板の平均含磷量は 0.006%

b) 使用塗料

東罐 No.2043、塗膜量は、60mgs./100sq.cm.

c) 空 罐

罐 型 : 5号罐 (77mm×82mm)

製 罐 : 東洋製罐株式会社清水工場。

罐の種類は第一表の通りである。

Table I. Kinds of test cans

| Code | Ends | Bodies | Code | Ends | Bodies |
|------|-------|--------|------|-------|--------|
| A | H. L. | H. L. | E | E. L. | E. L. |
| B | H. L. | H. | F | E. L. | E. |
| C | H. | H. | G | E. | E. |
| D | E. L. | H. | H | H. L. | HLf. |

Note; H = hot dipped, plain

E = electrolytic, plain

H. L. = hot dipped, enameled

E. L. = electrolytic, enameled

H. Lf. = hot dipped, on body flanges with a width of 17m. m. enameled

B 罐詰の製造

a) 罐詰工場：清水水産株式会社 静岡工場

b) 製造の日：1954年12月18日

c) 製造法概要

同一地域産の蜜柑を原料とし、酸-アルカリ法によって瓢囊を剥皮したM級品を詰めた。

果肉の糖度は10%（但し Hand-refractometer の読み）果肉の pH は 3.5（但し東洋濾紙株式会社製 pH 試験紙 Brom cresol green による）罐詰になったものの pH は Beckman G-type pH-meter にて測定して平均値3.26であった。

肉詰量は 235gms.

注入液は40.1%糖液81gms.

d) 巻締機械：東京堂 123型真空巻締機

e) 殺菌：渡辺式廻転式殺菌機を使用し、14min/82°C

C 試験罐詰の貯蔵

試験罐詰を2組に等分し、1組は室温に、他の1組は温室（平均35°C）に貯蔵した。

真空度測定法、並に測定結果

Lueck and Brighton ④は罐の耐久性の判定に、試験罐詰を 100°F 及び 70°F に貯蔵し、定期的に "Flip" Vacuum Tester を使用して、検品を破壊することなしに、Flip vacuum を測定して、其低下の平均値を利用し、又一定期限内に於ける検品 1000 罐当の水素膨脹数を記録しているが、Davis②は、検品を 100°F に 15~16 ヶ月貯蔵後にやはり Flip vacuum test を利用しているが、同時に Spherometer test をも併用している。又水素膨脹罐の殖生数をも記録している。

余等は検品を室温並に平均35°C の温室に貯蔵して置き、任意の期間経過後に "FIRA" Improved Vacuum Gauge ⑥で真空度の測定をし、温度 20°C に於ける真空度に換算した。Flip vacuum の測定とは相違して検品の破壊を伴うから、毎回の検罐数は各罐の種類別に 3 罐を無作為に採った。

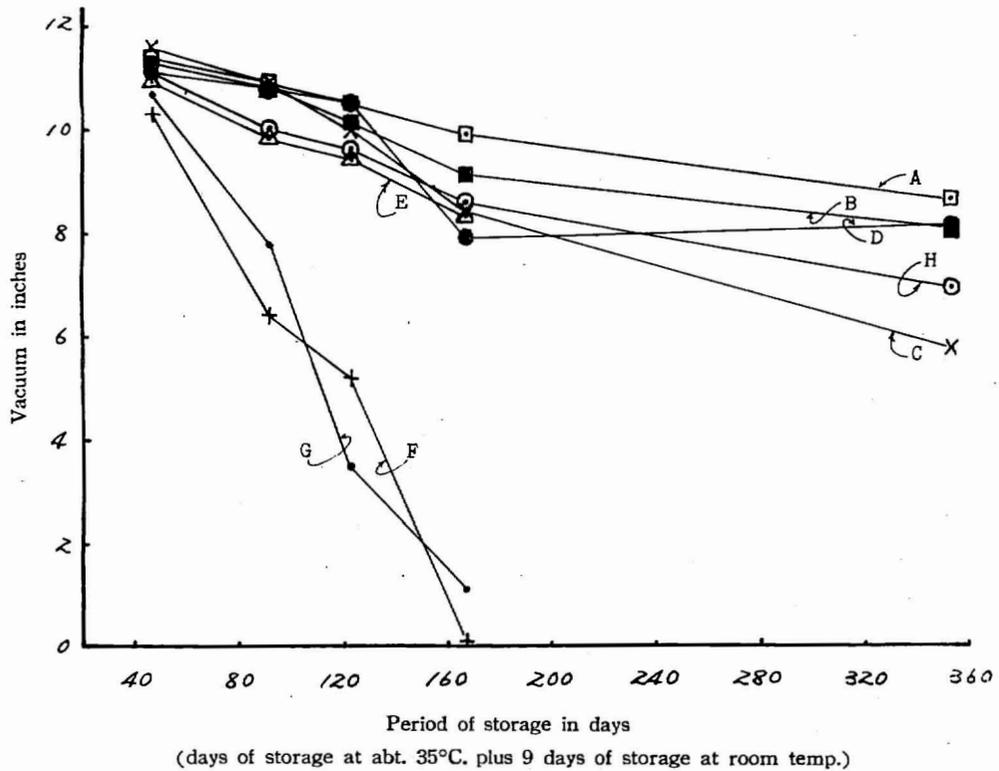
茲に報告するのは高温貯蔵の検品について得た結果であるが、温室内に貯蔵の検品数は各種類毎に24罐であった。

Table I. Loss (or change) of can vacuum during storage at average temp. of abt.35°C.

| Code of the test pack | Vacuum in inches at 20°C. | | | | | Failures at the end of 354 days. |
|-----------------------|--|------|------|-----|------|----------------------------------|
| | Storage period in days at about 35°C | | | | | |
| | 38 | 83 | 114 | 158 | 345 | |
| | Days from the date of canning to the date of testing | | | | | |
| | 47 | 92 | 123 | 167 | 354 | |
| A | 11.4 | 10.9 | 10.5 | 9.9 | 8.6* | 0.0 |
| B | 11.3 | 10.8 | 10.1 | 9.1 | 8.0 | 0.0 |
| C | 11.6 | 10.9 | 10.0 | 8.4 | 5.7 | 0.0 |
| D | 11.1 | 10.8 | 10.5 | 7.9 | 8.1 | 0.0 |
| E | 10.9 | 9.9 | 9.4 | 8.3 | — | 33% |
| F | 10.3 | 6.4 | 5.2 | 0.4 | — | 100% |
| G | 10.7 | 7.8 | 3.5 | 1.1 | — | 100% |
| H | 11.1 | 10.0 | 9.6 | 8.6 | 6.9 | 0.0 |
| L. S. D. (p = 0.05) | 1.1 | 1.4 | 2.1 | 1.9 | 1.6 | |

* Note : the data on this column represent average can vacuum of four test cans, the others show average can vacuum of three test cans.

Fig. I. Losses of can vacuum during storage in a warm room.



試験結果についての考察

この試験に使用した電気メッキブリキ板は米国製で、熔融メッキブリキ板は東洋鋼板株式会社製であって、出所が相違し、Steel base が同一のものではない。所が罐詰の内面腐蝕には、Steel base の組成や組織が影響するものである①③⑤ことが良く知られていることであるし、また錫のメッキ量が著しく影響するものであることも容易に考えられる所であるので、この試験結果に唯単に電気メッキと熔融メッキとの鍍金方法の差だけを以て判断さるべきものでないことを予め断っておく次第である。

罐内面に Enamel を施した場合に、腐蝕の問題に対して、特に有害に作用する元素として問題視されている磷の含有量について定量分析を行った所、米国製ブリキ板の地金鋼板の平均含有量は 0.006%、日本製のものの平均含磷量は 0.008 %で、米国の制限規格 0.015%(max.) に比して両者共可なり低い結果を与えた。

第二表所載の試験結果からして凡そ次の様な事が云える。

- a. 温室貯蔵38日（製造後47日）目の第一回の測定結果に於ては、罐の種類による真空度の間になお有意差が現はていない。
- b. 併し温室貯蔵83日（製造後92日）目の第二回の測定結果に於ては、既に電気メッキブリキ板製試験罐（F&G）と熔融メッキブリキ板製試験罐〔A. B. C. & D（但し蓋底はエナメルを施した電気メッキブリキ板製）〕との間に於て、平均真空度に高度の有意差を示し、No.50電気メッキブリキ板の耐蝕性の劣弱性を暴露している。併し罐の内面全体にエナメルを施した“E”試験罐では塗装効果が強く作用して真空保持に優秀な結果を示している。
- c. 第三回目の測定結果に於ても A. B. C. D. E 及び H 間に於ては、其平均真空度に有意差がないが、F 及 G は以上 6 種類のものに比較して愈々其差を大にしている。
- d. 第四回目の温室貯蔵略 5 ヶ月後の測定結果に於ては、No.50 電気メッキブリキ板の耐蝕性の欠如は決定的な状態に於て現われて来ている。
- e. 第五回（温室貯蔵345日）目の測定迄に、罐内面全体にエナメルを施した電気メッキブリキ板製試験罐“E”では、第四回目の測定迄は満足な結果を示していたにも拘らず、残存試験罐数の約33%相当の水素膨脹罐を出し、全内面にエナメルを施しても、錫のメッキ量の少ないNo.50電気メッキブリキ板は熔融メッキブリキ板に及ばないのではないかと云う結果を与えている。F 及び G ではこの時既に水素膨脹罐が100%に達していた。併し No.50 電気メッキブリキ板も其内面にエナメルを施した蓋底に製作して、熔融メッキブリキ板製罐胴に組合せることによって、蜜柑罐詰用空罐の製作に採用することの可能性を示している。この事は Lueck & Brighton ④の結果や Davis ②の結果と略符号するものと思える。

今回の試験結果に於ては、又蜜柑罐詰の真空度の保持の上 に於て、内面塗料の施用の効果が認められ、内面塗料を施したために却って水素膨脹罐の発生を加速すると云う様な従来の或種の果実罐詰に於て経験せられた様な現象が認められなかった。

摘 要

我国で最大の生産額のある蜜柑罐詰用空罐に錫のメッキ量の少ないNo.50電気メッキブリキ板を採用しようとする努力の一つとして、在来の熔融メッキブリキ板にて製作の空罐の耐蝕性を目安として、罐の内面に塗料を施したものの、蓋底だけに施したものの、塗料を内面に施した電気メッキブリキ板製蓋底と、内面白の熔融メッキブリキ板製罐胴とを組合せた所謂 Composite can, 内面に塗料を全然施さない空罐等を使用して蜜柑罐詰を可能な最大限度に於て、原料蜜柑、酸の強度、糖度、上部空隙量、及び真空度等が均等に出来上る様に、手段を尽して製造し、略平均温度 35°C の温室内に一ヶ年近い期間貯蔵し置き、其間真空度の低下速度を測定して凡そ次の如き結果が得られた。

錫のメッキ量の少ない No.50 電気メッキブリキ板は白のまま、若くは蓋底に塗料を施しただけでは、罐詰の真空度の保続性から見て蜜柑罐詰用空罐には適当でない。罐の全面に塗料を施した場合でも、真空度の保続性の向上は認められたが、なお熔融メッキブリキ板には及ばなかった。

内面に塗料を施した No.50 電気メッキブリキ板製蓋底を白の熔融メッキブリキ板製罐胴に組合せた所謂 Composite can に於ては、在来の蜜柑罐詰用空罐に比肩の出来る耐久性を期待することが可能であるらし結果が得られた。この点は Lueck & Brighton 及び Davis の結果と符号するものと云える。

罐内面に塗料を施したために却って白罐よりも水素膨脹罐の発生を早めると云う様な、従来或種の果実に於て見られた様な現象は認められず、真空度保持の上に内面塗装が有効であるとの結果が得られた。Steel base は含燐量の極めて低い冷間圧延ブリキ板であることによるかも知れない。

試験罐詰の製造に御便宜と御協力を賜った清水水産株式会社に深く感謝いたします。又同様試験罐詰の製造に御尽力下さった東洋製罐株式会社清水工場の雫石透氏並に弊校小田久三氏に感謝します。

文 献 Literatures

1. Cheftel, H., & Monvoisin, J. Bull. N°12. Lab. de Rech. des Ets. J. J. Carnaud & Forges de Basse-Indre, Paris 1954.
2. Davis, E. G. Australian J. Appl. Sci. 5 (2), 196, 1954.
3. Hartwell, R. R., Food Technol. 5, 402, 1951.
4. Lueck, R. H., and Brighton, K. W. Ind. Eng. Chem. 36(6), 532, 1944.
Idem. West. Cann. Pack. 36(4), 18, 1944; 36(5), 25, 1944.
5. Meneilly, R. B. Food Technol. 5, 385, 1951.
6. Morpeth, J. C. Food Manuf. 26(10), 400, 1951.