

オレンジジュース罐詰中の溶出錫について *

(ポーラログラフによる罐詰の研究第7報)

小 田 久 三
岩 本 喜 伴

ON THE AMOUNT OF DISSOLVED TIN IN CANNED ORANGE JUICE

K. Oda and Y. Iwamoto

The amount of dissolved tin in canned orange juice was studied.

1. Simplified measuring method of dissolved tin in canned juice was worked out.
2. In the observation by means of this simplified method several points were found. They are as follows:
 - a. Treating with high temperature when filling juice, the amount of dissolved tin became small.
 - b. Vitamin C in juice would be increased along with the dissolved tin decreased.
 - c. Possibly the smaller head space of canned juice might have resulted in the smaller amount of dissolved tin.
 - d. Canned orange juice made in different juice factories showed different amount of dissolved tin.
 - e. The amount of tin in canned juice increased along with extending its storage period.
 - f. The solubility of tin on electric tin plate and hot dipped tin plate were compared and no difference was found between them.

緒 言

数年来温州蜜柑を主とするオレンジジュース罐詰が大量に生産され、其生産高は罐詰協会資料に依ると昭和32年度に於て蜜柑シラップ漬罐詰及桃類罐詰に次いで第3位の生産高を示しているが、蜜柑シラップ漬罐詰に比較してその商品としての歴史も浅く技術的に研究さるべき分野が多く存在している。

* この論文は広島市にて開催された昭和34年度研究発表会にて発表したものである。

Table 1. オレンジジュース罐詰の年次別生産高

昭和年次	25	26	27	28	29	30	31	32
実 函 数	57	3,098	573	1,030	6,003	18,486	161,750	683,729

オレンジジュース罐詰中の錫の含有量については最近綾野氏(註1)が市販品にて製造後3~4ヵ月、経過した罐詰ジュースに就て分析を行い50~100 p. p. m. なる結果を報告しており、また静岡罐協技術部(註2)に於ても86~110 p. p. m. なる測定値を報告している。

当方に於ては罐詰と云う特種性即ち貯蔵性と云う点に主観点を置き少くとも次年度の新しいオレンジジュース罐詰が製産されるまでの期間、即ち1ヵ年に渉る貯蔵を目標として経過月数による変化を溶出錫量について測定を続行し、同時に鉄力罐材の腐蝕の程度も研究すべく長期間貯蔵中に於ける溶出錫量の変化を検討した。本研究に用いたオレンジジュース罐詰は昭和32年度末より昭和33年度始の期間に試験用に特に製造された履歴の明らかな鉄力より製罐された空罐を用いてオレンジジュースを罐詰工場にて充填し製品化された試験用罐詰にて此について研究を行った。

1. 錫の測定について

錫の定量法については現在重量法及び比色定量法が広く用いられているがその他にも沃度滴定方法等もあるが、それぞれの試料の種類によりまた技術者によりその特質に応じた定量法が採用されている次第であるが、罐詰食品の試験研究に於ては、常々痛感する所であるが、工業的に多量に生産されておりながらその1罐1罐に個体差を有している為、供試試料に多くの罐詰を要し、また1度開罐すればその罐詰としての特性が大きく変質するので測定の都度新しい別の罐詰よりサンプリングを行はねばならないので一連の経時変化を研究する場合には多くの試験罐数を処理しなければならない。

本研究に於ては、錫の測定にはポーラログラフ分析機を使用し、試料の処理法其他については一つの定めた方法を自ら規制して12ヵ月間に渉る実験操作により来る誤差を極力防止する様留意した。

2. 支持電解質 Supporting electrolyte (以下 S. E. と略す) について

ポーラログラフ法にて第1錫(Sn²⁺)の測定については J. Smrz 氏(註3)は S. E. として

1N-HCl ($E_{1/2} = -0.47$ V. v. s. S. C. E.)

1N-HNO₃ ($E_{1/2} = -0.44$ V. v. s. S. C. E.)

1N-H₂SO₄ ($E_{1/2} = -0.46$ V. v. s. S. C. E.)

の報告がありまた J. J. L. Ingane 氏(註4)は 0.5N-Tartrate, pH=4.3 ($E_{1/2} = -0.35 \sim -0.27$ V. v. s. S. C. E.) の報告があり Shakhov 氏(註5)はアルカリ性 Citrate ($E_{1/2} = -0.8$ V. v. s. S. C. E.) 等の報告がある。

当所に於ては作図測定の安易性、共存金属としての鉄イオンの影響、酸素波の影響 pH 値の移動の防止、処理後の調製試料の安定性を考慮して 2M-HCl S. E. に 2M-NH₄Cl を等量加えて 1M-

HCl : 1M-NH₄Cl 混液を S. E. として使用し -0.3V ~ -1.1V 間のポーログラムを撮ることにより E_{1/2} = -0.50 V. v. s. S. C. E. なる (註6) 満足な結果を得た。

3. 加電圧範囲其他について

脱酸素の為にはアルカリ性ピログロールにて洗滌したポンベ中の工業用窒素ガスを使用し静かに 5~10 分間導通後、-0.3V ~ -1.1V 間のポーログラムを撮ることにより充分目的を達し得。

溶出錫の測定は標準試料により作図計算にて算出した。

4. 試料処理について

既報 (註 6) には原試料ジュースに S. E. 溶液を加えて直接ポーログラフ分析を行ったが抽出条件により満足な測定数値を得難い場合もあるので此度は原果汁中の有機物質を乾式分解除去した後 S. E. 溶液を加えて一定時間放置後ポーログラフ分析を行った。

Table 2 原料ジュースに S. E. 溶液を添加した場合

果汁に S. E. 溶液を添加攪拌後上澄液中の Sn 量	24 p. p. m.
果汁中の遠心分離した固型物中の第 1 次抽出 Sn 量	25 p. p. m.
同 上 固型物中の第 2 次抽出 Sn 量	14 p. p. m.
同 上 固型物中の第 3 次抽出 Sn 量	10 p. p. m.
同 上 固型物中の第 4 次抽出 Sn 量	4 p. p. m.
同 上 固型物中の第 5 次抽出 Sn 量	1.5 p. p. m.

以上の例の如く直接 S. E. 溶液を添加した場合には固形分の混入比或は粗密度等により錫の測定値に移動がある。

有機物質を分解するに於て乾式分解を行った場合特に錫金属は不溶性になるおそれがあるが本研究に於ては特に加熱温度を規制して行った結果、湿式分解と全く同一の満足な測定値が得られ、湿式分解による操作上より来る時間の空費を少なくし得たと同時に本法の特長とも云うべき操作の単一性からくる相対的な測定誤差を避け得た。

Table 3 湿式分解と乾式分解について

果汁を湿式分解後に S. E. 溶液を添加し比をポーログラフ測定を行った Sn 量	229 p. p. m.
〃 乾式分解 〃 〃	229 p. p. m.

次に試料を湿式分解した後此れを重量分析を行った場合とポーログラフ分析を行った場合とを比較して見た。

Table 4 重量分析とポーラログラフ分析

湿式分解後に重量分析を行った場合の Sn 量	79 p. p. m.
“ ポーラログラフ分析 ”	78 p. p. m.

即ち以上の簡単な比較値であるがオレンジジュース罐詰中の錫の測定法についての検討を行った。

5. S. E. 溶液にての抽出時間について

試料果汁の分解後 S. E. 溶液を添加しこれをポーラログラフ分析を行うまでの放置時間につき検討した。

特に長時間放置の場合は密栓して一応水分の蒸発の防止に留意した。

Table 5 抽出時間について

抽出時間	測定数値
攪拌後 5 時間経過	65 p. p. m.
“ 24時間	67 p. p. m.
“ 48時間	67 p. p. m.

Table 6 抽出時間について

抽出時間	測定数値
(48時間) 2 日間経過	86 p. p. m.
5 日間経過	87 p. p. m.

即ち 1M-HCl: 1M-NH₄Cl 溶液中に於て第1錫 (Sn⁺⁺) イオンは安定な様子を示しているが長時間抽出の試料に於て僅かに増大しているのは一般に考えられている如く試料分解行程に於て錫イオンが僅かながら難溶性の酸化物になったものが日数の経過により HCl 溶液中にて可溶性となったと考えられるので本試験の如き一連の研究を行うに於ては必ず一定の抽出時間を定めて行なわなければならない。

6. 罐詰食品中の溶出錫量の簡易測定法案

罐詰試料を充分混和した後その内より精確に 10 g を磁製或は石英坩堝中に秤取し此を赤外ランプを試料表面に照射して充分炭化せしめた後、此を 500°C 以下に規制した電気炉中に投入し完全に灰化せしめる。

冷後此坩堝中に 20%塩酸 10cc を添加した後〔処理に長時間を要した時は (NH₂OH) HCl 等の還元剤を添加す〕此を湯煎上にて加熱し蒸発乾涸せしめて塩酸塩とした後放冷する。

新様に処理した坩堝中に S. E. 溶液を精確に 10 cc 添加し、小グラス棒にて充分攪拌後時計皿にて坩堝の表面を覆い 12 ~ 20 時間経過後その上澄液を電解瓶に分取して脱酸素処理後ポーラログラフ分析を行う。

Table 7 罐詰中の溶出錫量の簡易測定法案

試料	秤取	磁製或は石英坩堝中に 10.0 g 秤取但白金坩堝の使用は不可
炭	化	赤外線ランプにて表面より熱処理して溢出を防止する
灰	化	電気炉を用いて 500°C 以下にて加熱分解す
塩酸	塩化	20%塩酸 10cc 添加する
蒸発	涸	湯煎上にて乾燥する
S. E. 溶液	にて抽出	12 ~ 20 時間抽出する
ポーラログラフ	分析	窒素ガスを導通して脱酸素を行った後 0.3 V ~ 1.1 V 間のポーラログラムを撮る
錫含有量	算出	標準 Sn ⁺⁺ 溶液より作図計算による。

以上の如く試料秤取後分析試料の調製まで一個の坩堝のみを使用し、試料の移し換え等による誤差を生ずる危険性が全くなく、また試薬の使用も 20%塩酸及塩酸ヒドロキシアミンのみの盲験のみにて不純物の混入の防止及び操作の単一化を計り、然も充分本試験の目的を達し得た。

実験結果及び考察

1. 罐詰充填時の加熱温度条件と溶出錫量について

我国にては一般にオレンジジュースを罐詰とする場合果汁の温度を室温の状態にて充填密封が行われており一部にては高温加熱時充填が行われているのであるが米国にては殆ど全ての果汁罐詰は高温加熱時充填が行われているとの報告があり以下の実験を行った。

Table 8 充填時の果汁温度条件と溶出錫量について

充填温度条件	試料罐数	各罐測定平均値
冬期室温	28 罐	91 p. p. m.
65° C 加温	28 罐	76 p. p. m.

此実験に於て 65° C 加熱時充填の試料罐詰の溶出錫量が少くなっている原因として考察し得ることは果汁中の溶存酸素量が加温することにより殆ど無くなる為に罐材の内面腐蝕即ち溶出錫量が少くなると考える。

但し果汁を加熱することにより熱に不安定なビタミンCその他溶存酸素を不活性化する所の被酸化性物質も熱により破壊されるおそれがあるので長時間の加熱工程は反って好ましくないので果汁を容器に入れて 92° C になるまで加温後、熱時充填した試料区に於ては次のような結果を得た。

Table 9 充填時の果汁加熱温度条件と溶出錫量について

充 填 温 度 条 件	試 料 罐 数	各 罐 測 定 平 均 値
冬 期 室 温 対 称 区	28 罐	91 p. p. m.
92° C 加 温	28 罐	94 p. p. m.

2. ビタミンC強化と溶出錫量について

一般にオレンジジュース罐詰に於てはビタミンCを強化されているが 50 mg 添加した場合と 100 mg 添加した場合につき各々溶出錫量を罐詰製造後 7 ヶ月～12 ヶ月経過した試料につき測定を行った結果次のようである。

Table 10 ビタミンC強化と溶出錫量について

添 加 試 料 区	試 料 罐 数	測 定 数 値 平 均
50 mg 添加した場合	13	84 p. p. m.
100 mg 添加した場合	13	65 p. p. m.

即ち 100 mg 添加した試料の溶出錫量が少く測定された。これはビタミンCのような被酸化性物質が多い程、それらによって罐詰内の酸化性物質、此の場合は主として酸素がビタミンCにより消費されるので罐材の腐蝕が抑制され、従って錫の溶出が少くなったのであろう。また同様試料につき罐詰製造後 12 ヶ月を経過した試料につき測定を行った結果については下表のようになった。

Table 11 ビタミンC強化ジュースの長期貯蔵後の溶出錫量について

試 料 区 分	試 料 罐 数	測 定 数 値 平 均
対 称 品	2	115 p. p. m.
50mg 添加した場合	4	114 p. p. m.
100mg 添加した場合	4	114 p. p. m.

上記の如く全く差異が表われなかった。即ちビタミンCを添加することにより罐材の腐蝕即ち溶出錫量の抑制に関する点については、罐詰製造後の初期においては、明らかに抑制作用が表われているがその効果は12ヵ月を経過した試験区においては全く無くなっていた。

3. 罐詰上部空隙量と溶出錫量について

オレンジジュースを罐詰工場にて罐に充填し高速密封機にて密封する場合罐内にジュースを満注することは困難であり、また罐詰内容物の熱膨脹により製品後の罐の歪を防止する点からも満注はされないが上記一連の結果にても明らかな如く罐詰内の総酸素量が少い程罐材の腐蝕即ち溶出錫量を抑制する。

罐詰内の酸素量を少なくする目的においては本項の罐詰上部空隙量を出来るだけ少なくすることが最も簡単な然も重要なことであるので次の測定を行った。

200 ml 用ジュース罐に150 ccの蒸溜水を入れ次後10 cc宛蒸溜水を添加してその上部空隙量を実測した。

Table 12 内容量と上部空隙量の関係 (200ml罐)

内 容 量	上 部 空 隙 量
150 cc	30.4 mm
160 "	25.8 mm
170 "	21.3 mm
180 "	16.7 mm
190 "	12.1 mm
200 "	7.5 mm
210 "	2.9 mm

Fig 1 内容量と上部空隙量の関係 (200ml罐)

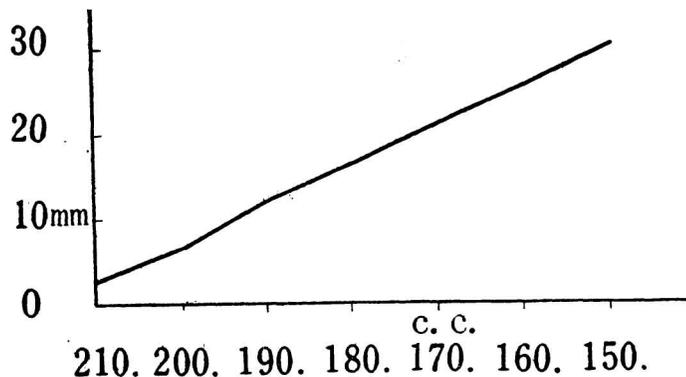


Table 13 上部空隙量と溶出錫量（2ヵ月貯蔵試料）

上部空隙量	試料罐数	測定数値平均
10 mm 以下	3	86 p. p. m.
10 mm 以上	7	140 p. p. m.

Table 14 上部空隙量と溶出錫量（3ヵ月貯蔵試料）

上部空隙量	試料罐数	測定数値平均
10 mm 以下	2	123 p. p. m.
10 mm 以上	8	150 p. p. m.

Table 15 上部空隙量と溶出錫量（6ヵ月貯蔵試料）

上部空隙量	試料罐数	測定数値平均
10 mm 以下	2	179 p. p. m.
10 mm 以上	8	210 p. p. m.

Table 16 上部空隙量と溶出錫量（12ヵ月貯蔵試料）

上部空隙量	試料罐数	測定数値平均
10 mm 以下	6	182 p. p. m.
10 mm 以上	2	216 p. p. m.

以上の如く各試料区共上部空隙量が少い試料が溶出錫量の少い結果を表わしている。罐詰ジュースが貯蔵中に色調及び風味の悪くなることは一般に云われていることであるがその原因の一部として金属錫の溶出量の多寡も関与しておりこのようなジュースは即ち溶出錫量が多いのみではなく、その原因たる酸素量も多いのであろうから罐内に存在する酸素によりジュース自体も酸化されているであろう。また、溶出錫量の多い試料は当然鉄イオンも溶出されている。

また、真空巻締密封機に全面的に依存せずにそれ以上に上部空隙量を出来るだけ少くすべきである。

4. 充填工場と溶出錫量

オレンジジュース罐詰中の溶出錫量は、以上のように各種の要因により差異を生ずるので当然充填工場が異ると原果汁自身も異り、溶出錫量も異ってくる。

Table 17 充填工場と溶出錫量（2ヵ月貯蔵試料）

充 填 工 場 別	試 料 罐 数	測 定 数 値 平 均
6 号 試 料	9	112 p. p. m.
8 号 試 料	10	114 p. p. m.

Table 18 充填工場と溶出錫量（3ヵ月貯蔵試料）

充 填 工 場 別	試 料 罐 数	測 定 数 値 平 均
6 号 試 料	10	115 p. p. m.
8 号 試 料	10	145 p. p. m.

Table 19 充填工場と溶出錫量（6ヵ月貯蔵試料）

充 填 工 場 別	試 料 罐 数	測 定 数 値 平 均
6 号 試 料	10	114 p. p. m.
8 号 試 料	10	201 p. p. m.

Table 20 充填工場と溶出錫量（12ヵ月貯蔵試料）

充 填 工 場 別	試 料 罐 数	測 定 数 値 平 均
6 号 試 料	10	210 p. p. m.
8 号 試 料	10	190 p. p. m.

以上のようにジュース罐詰製造後の貯蔵期間により充填工場の差異が明らかに表われる場合と表われない場合がある。勿論上記試験罐詰においては、空罐製造行程においては同一仕用の試験用の空罐であるが、ジュースは充填工場により異っている。

即ち充填工場によりジュース原料及び充填方法には差異があるので此等の差異により溶出錫量にも差異を生ずる。

5. 溶出錫量の経時変化について

α-ray tin coating thickness gage (註7) により特に鍍錫量につき全数試験を行った2種目の熔融錫メッキ能力に同一オレンジジュースを一般ジュース罐詰製法と同じ行程にて製造した罐詰を各試験区に5罐宛、溶出錫量について分析を行った結果は次の通りである。

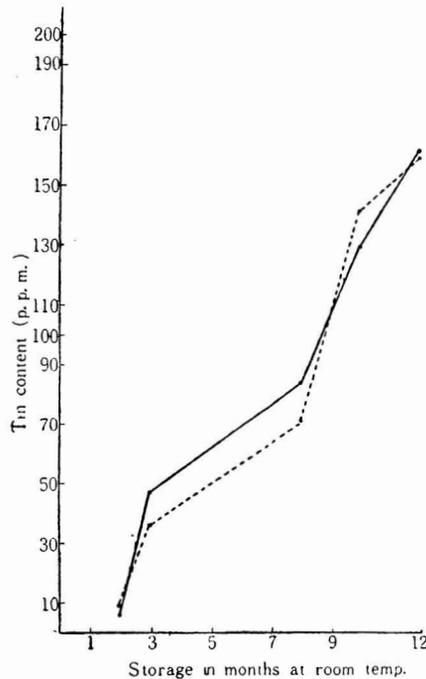
Table 21 溶出錫量の経時変化

	溶出錫量 (p. p. m.) 各 5 罐 の 平均 値				
	2 カ月区	3 カ月区	8 カ月区	10 カ月区	12 カ月区
A 試 料	6	47	84	129	161
B 試 料	9	36	71	141	159

試料ジュース分析数値

pH 値 3.40
 糖 度 13.2%
 酸 度 0.46% (クエン酸として)

Fig. 2 オレンジジュース罐詰の溶出錫量の経時変化



上記の如く溶出錫量は貯蔵月数の経過と共に漸増している。

但罐詰としての一般通念より 12 ヶ月程度の貯蔵は常にあり果汁中の溶出錫量は長期貯蔵オレンジジュース罐詰においては取締法規に抵触する危険性がある。然し本試験試料は全ていわゆる正常罐詰であり充分罐内真空度も保全されていた。

6. 鋳力の仕用と溶出錫量について

鋳力の種類を大別すれば従来のホットディップ鋳力（熔融錫メッキ鋳力）と最近新らしく量産されつつある電気メッキ鋳力の二種に大別される。電気メッキ鋳力とは清浄なコイル状の薄鉄板を電解液中にて電氣的に連続メッキされた鋳力でありその工程中に鋳力の表面に薄い強固な肉眼では見えない錫の酸化被膜が自動的に構成される様式になっている。此等 2 種類の鋳力につき溶出錫量の点で差異を生ずるか否かについて検討を加えた。

Table 22 鋳力の種類と溶出錫量について

溶出錫量 (p. p. m.) 試料 5 罐の平均値						
貯蔵区 試料別	2 ヶ月区	3 ヶ月区	8 ヶ月区	10 ヶ月区	12 ヶ月区	平均値
ホットディップ A	6	47	84	129	161	71
ホットディップ B	9	36	71	141	159	69
電気メッキ	6	47	84	127	154	70

オレンジジュース罐詰を開罐し、その内面を観察するに、ホットディップ鋳力の場合の腐蝕状態は Fig. 3 のような衫綾模様に表われ、電気メッキ鋳力の場合の腐蝕状態は Fig. 4 のような梨子地

Fig. 3 200g用ジュース罐詰内面腐蝕状態ホットディップ鋳力の部

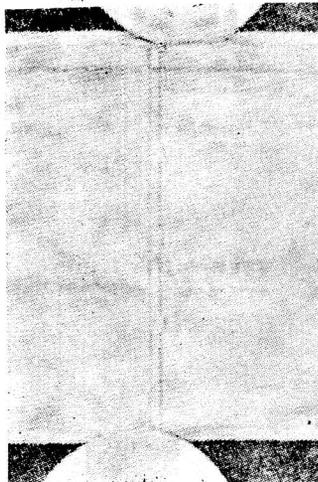
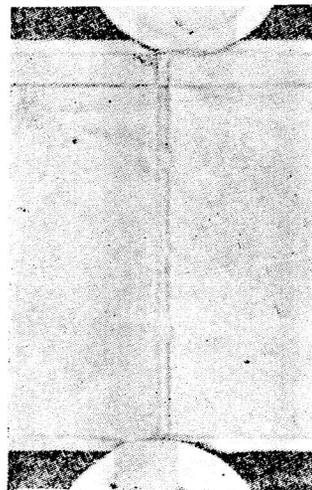


Fig. 4 200g用ジュース罐詰内面腐蝕状態電気メッキ鋳力の部



模様に表示されているので外観上、腐蝕による溶出錫量も異っているように感じられるが上記測定数値の如くその差異は殆ど表われていない。

7. 罐詰の蓋底 (Ends) にラッカー塗装をした場合の溶出錫量について

ジュース罐詰の蓋底部に腐蝕を防ぐ目的にてラッカーを塗装した罐詰もあるので蓋底部のみにラッカーを塗装した場合と全くラッカー塗装を行わない罐につき比較検討した。

即ちオレンジジュース罐詰の罐内面の腐蝕の最も多い場所は罐の蓋底部ではなく、内容物と上部空隙部との界面 Lipuied line Corrosion と呼ばれる腐蝕であるが電気メッキ鉚力について蓋底部に塗装した罐と、鉚力素地のままの罐にオレンジジュースを充填して溶出錫量について比較検討を加えた。

Table 23 蓋底ラッカー塗装罐と白罐の場合の溶出錫量

溶出錫量 (p. p. m.) 各 7~8 罐の平均値				
貯蔵区 試料罐	2 カ月区	6 カ月区	12 カ月区	平均値
全面白罐	113	122	176	137
蓋底部のみ塗装罐	99	149	201	148

Table 24 蓋底ラッカー塗装罐と白罐の場合の溶出錫量

溶出錫量 (p. p. m.) 各 8 罐の平均値					
貯蔵区 試料罐	2 カ月区	3 カ月区	6 カ月区	12 カ月区	平均値
全面白罐	77	108	141	166	123
蓋底部のみ塗装罐	133	120	179	190	156

以上の如く腐蝕防止即ち溶出錫量を少なくする目的にて罐の蓋底部のみに塗装することは貯蔵初期において有用である場合もあるが、一般的には反って好ましくない結果が表われている。此点については種々考察されるが、各試験結果の全てに表われている如く罐材の腐蝕即ち溶出錫量は漸進的であってこれを罐材の全面に進行する場合と蓋底部はラッカー塗装にて防止せしめた為に罐胴部分のみに腐蝕を受けた場合を比較すると腐蝕の度合はラッカー塗装を蓋底部に行った罐材の方が局部的に当然激しく受ける結果表面の錫の部分に侵して鉄面の露出即ち第2次の腐蝕の起る可能性を生ずる。

斯様な異種金属の存在下の腐蝕が発生すると罐詰としての商品寿命が無くなるので好ましくない。

要 約

- 1) 罐詰中の溶出錫量の簡易測定法を私案した。
- 2) オレンジジュース罐詰中の溶出錫量につき検討を加え以下の点を明らかにした。
- 3) ジュース充填時の温度は、高温処理を行えば溶出錫量は少くなる。
- 4) ジュース中にビタミンCを強化すれば溶出錫量は少くなる。
- 5) 罐詰の上部空隙量は出来るだけ少ない方が溶出錫量は少くなる。
- 6) 罐詰ジュース製造工場により溶出錫量に差異がある。
- 7) オレンジジュース罐詰中の溶出錫量は貯蔵月数の経過と共に漸増する。
- 8) 電気メッキ銀力と熔融錫メッキ銀力において溶出錫量値において差異がない。
- 9) オレンジジュース罐詰においてはその蓋底部（内面）のみに防蝕塗装をほどこすことは好ましくない。

参 考 文 献

註 1 綾 野

- 2 静岡罐詰協会技術部：罐詰時報、10,78 (1958)
- 3 J.Smrz, Rec. trav. Chem., 44, 580 (1925)
- 4 J.J. Lingane, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 586 (1943)
- 5 R. StrubI. Collection Czechoslov. Chem. Communs., 10, 490 (1938)
- 6 小田：東洋罐研、3, 55 (1954)
- 7 竹本、藤井：東洋鋼鋳、5, 28 (1954)