

オレンジ、ジュース罐詰における熱間満注 (酸素排除) の防食効果

志 賀 岩 雄

PROTECTIVE EFFECT OF FILLING A CAN FULL WITH
HOT ORANGE JUICE ON THE INTERNAL CAN CORROSION

Iwao Shiga

These tests were carried out to ascertain the advantageous effect on the internal can corrosion of filling a can full with hot orange juice leaving extremely little or no head space in it. And the following results were obtained:

1. High degrees of can vacuum were held in the test cans after storage as long as 17 months at room temperature, in spite of a theory of "HYDROGEN RESERVOIR" against this test.
2. Amount of tin dissolved in the juice from tin-plate, and extent of greyish black stain developed on the inner surface of cans during storage were both much less in the test cans than in the controls.

The controls were packed with specific amount of cold orange juice leaving some constant head-space, seamed under specific vacuum, and pasteurized under specific temperature.

緒 言

罐詰ジュース中に含有される錫量が、食品衛生法にもとづいて 150p. p. m. 以下に制限されて以来、罐詰ジュース中の錫の含有量が、とみに問題視されるようになった。罐詰ジュース中の錫の含有量について発表されたものには、綾野(1958)②、静岡罐詰協会技術部(1958)⑤、小田及び岩本(1959)④、小田(1959)④ならびに大橋及び山下(1959)③等によるものがある。大橋及び山下等は試作オレンジ、ジュース罐詰を 38°C で 10 日間貯蔵後、ジュース中の錫量について測定を行い、その結果ジュース充填法の差違(冷間充填法と熱間充填法)は錫の含量に有意差を与えなかったが、上部空隙量の多少(210gms. 詰と 190gms. 詰)が錫の含有量に対し、高度に有意な差を与えたことを報じている。また小田および岩本、ならびに小田は、2ヶ月、3ヶ月、6ヶ月ならびに 12ヶ月の各期間貯蔵の罐詰オレンジ、ジュースについて、含有錫量の測定を行い、その結果を、罐の上部空隙量 10 mm. 以下のものと、10mm. 以上のものとの 2 組に分けて、含有錫量の平均値を提示して、比較し上と同様な関係の存在することを認めているが、提示されている平均含有錫量からのみ比較して考えられることは、含有錫量の大小の比率は、短期貯蔵の試料では可成り高いが、ある一定期間をすぎると長期に貯蔵された試料では低下していることが認められる。すなわち、上部空隙量の大小によ

って生ずる罐内封入の酸素量の多寡は、とくに初期の罐内面腐蝕に強く影響するらしいことが看取できる。

筆者は、さきに「加熱してオレンジ、ジュース内の潜存ガスを排除するだけにとどまらないで、加熱したジュースを熱間満注法によって罐に詰め、上部空隙を罐内にとどめないようにして、すなわち、オレンジ、ジュース罐詰の製法としては、可能な最大限度と思われる程度に、罐内に封入される酸素量を極度に制限した場合にどのような結果が得られるかを知るため試作した罐詰と、それと同時に、冷間定量詰真空密封法によって試作した対照試験罐詰とを、研究室内に17ヶ月間という比較的長期貯蔵したものについて、ジュース中の錫の含有量、鉄の含有量、ならびに保有真空度等の測定を行ったものがあるので、これを発表してジュース罐詰に関心をもたれる各位の御参考に供したいと思う。

試 験 方 法

明治製菓株式会社藤枝工場より提供をうけた原果汁から調製したオレンジ、ジュースをジュース罐(202×214)に下記のような方法で、熱間満注詰のものと、冷間定量詰のものと2種類の試験罐詰を作って試験に供した。

イ、熱間満注詰

加熱して95°Cにしたオレンジ、ジュースを罐に満注し、O型真空巻締機を使用して、しかし真空巻締法によらないで、蓋付巻締密封を施し、蓋の方を下にして1分間放置後に流水中に入れて冷却した。平均充填量は第一表所載のように214 gms.となった。

ロ、冷間定量詰

一罐当たり250グラム宛のオレンジ、ジュースを罐に詰め、O型真空巻締機械を使用して、真空度17.5インチの減圧下で蓋付巻締密封を施し、94~95°Cで11分間加熱して、流水中に入れ冷却した。

ハ、以上の試験罐詰を室内に17ヶ月間(1958年1月9日から1959年6月9日までの期間)貯蔵後、開罐して罐内果汁量を測定(果汁をだした空罐を水洗乾燥後秤量して得た重量を総重量から差引いた残量をもって果汁量とする。)し、果汁中の鉄及び錫の含有量を定量し、罐の内面の状態を観察した。金属の定量は、硫酸と過塩素酸とを使用して湿式法で灰化した試料について、錫はDithiol法、鉄は硫青酸カリ法によった。

そのさい呈色濃度の測定は日立分光電光度計EPB-URを使用して、錫の場合は波長530m μ 、鉄の場合は波長470m μ で実施した。pH値はBeckman製のG-type Glass Electrode pH meterを使用して測定した。

また開罐にさきだって、真空度の測定を行ったが、筆者の考案したMoire現象を利用する方法⑥に従い測定した。けだし、熱間満注詰のようなhead spaceをもたない。或いは殆んどもたない罐詰では普通のVacuum Can Testerでは、真空度の測定はできないと考えたからである。

試験結果

イ、果汁充填量の測定結果

第一表のとおりである。

第一表 果汁充てん量

試験番号	熱間満注詰罐詰 (gms.)	冷間定量詰罐詰 (gms.)
1	214.4	204.7
2	214.5	205.2
3	213.9	205.1
4	214.1	205.1
5	214.5	205.1
6	213.5	205.0
計	1284.9	1230.2
平均	214.2	205.0

ロ、真空度

開罐の一週間前に測定して第二表のような結果を得た。当日の室温は26°Cであった。

第二表 真空度の測定結果(26°C)

試験番号	熱間満注詰罐詰(インチ)	冷間定量詰罐詰(インチ)
1	20.5	14.8
2	22.0	14.5
3	23.0	15.5
4	23.0	14.0
5	22.0	16.0
6	22.5	15.0
計	133.0	89.8
平均	22.2	15.0

ハ、果汁の pH、滴定酸度および糖度

測定結果は第三表のとおりである。

第三表 果汁の pH 値、滴定酸度および糖度

試験番号	熱間満注詰罐詰			冷間定量詰罐詰		
	pH 値	酸度※(%)	糖度(%)	pH 値	酸度※(%)	糖度(%)
1	3.3	0.52	14.0	3.3	0.50	13.8
2	3.3	0.50	13.6	3.3	0.50	14.0
3	3.3	0.51	14.0	3.3	0.51	13.8
4	3.3	0.53	13.8	3.3	0.52	13.6
5	3.3	0.53	13.8	3.3	0.52	13.8
6	3.3	0.54	14.0	3.3	0.52	13.8
計	19.8	3.13	83.2	19.8	3.07	82.8
平均	3.3	0.52	13.9	3.3	0.51	13.8

※ 酸度はクエン酸として計算

ニ、果汁中の鉄ならびに錫の含有量

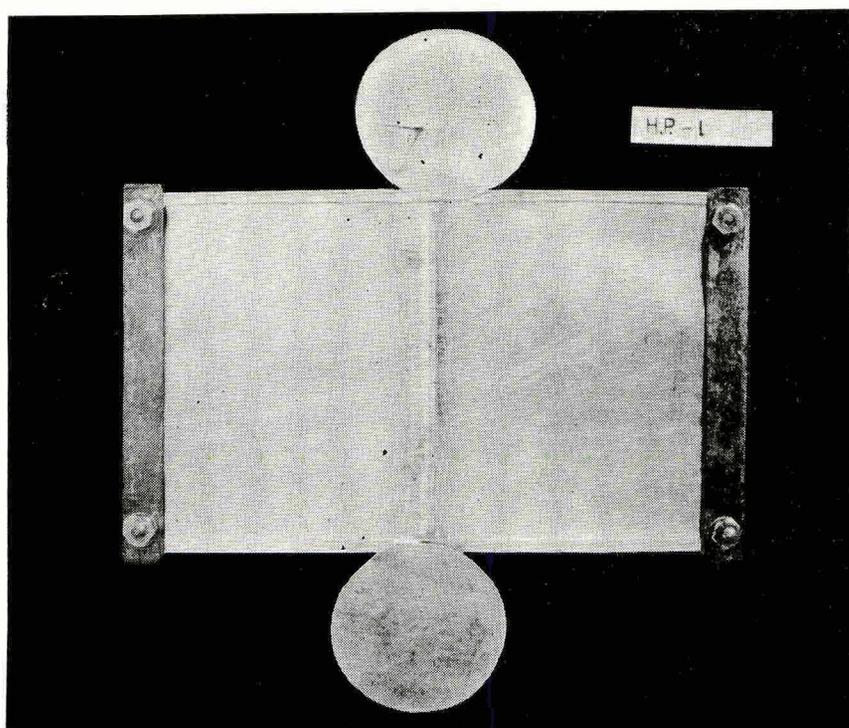
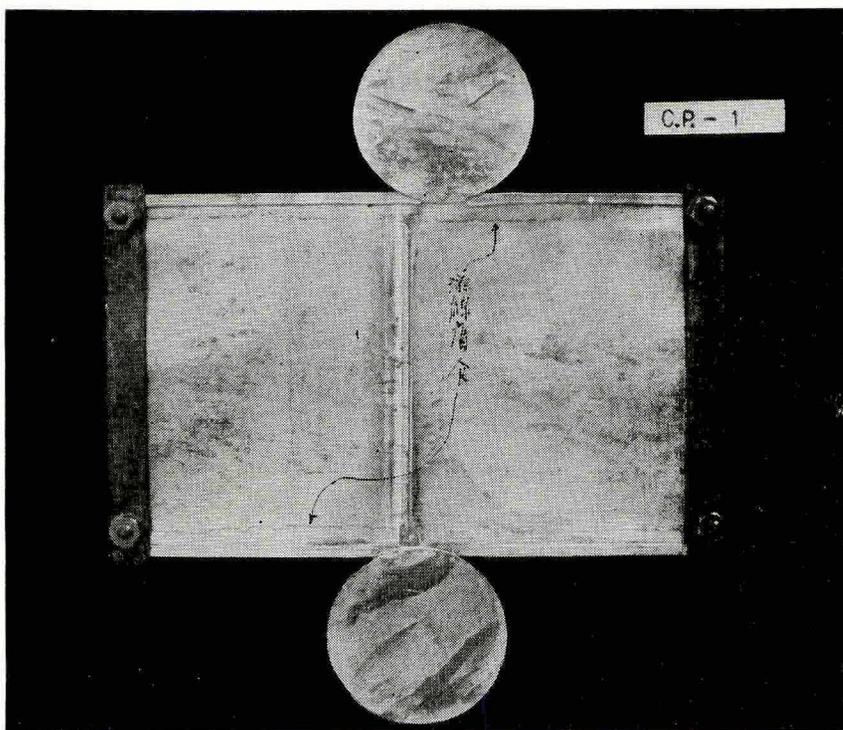
測定の結果第四表に記載のような結果が得られた。

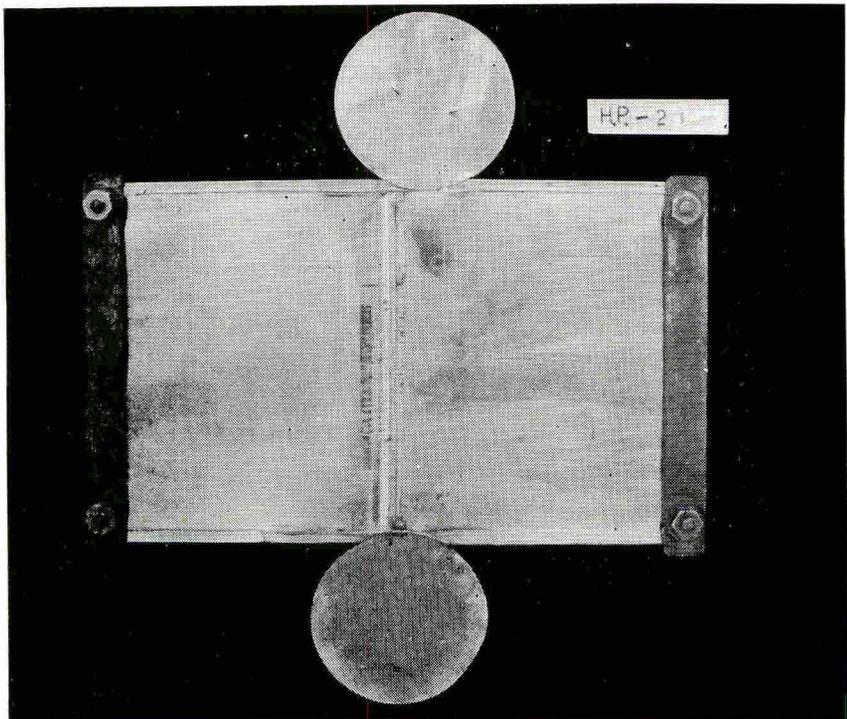
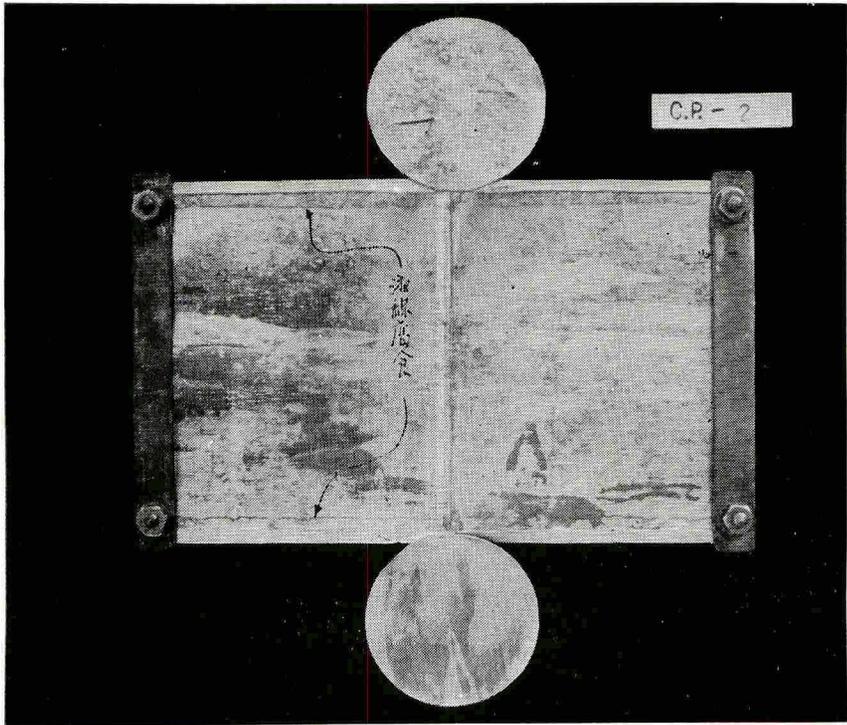
第四表 果汁中の鉄ならびに錫の定量結果

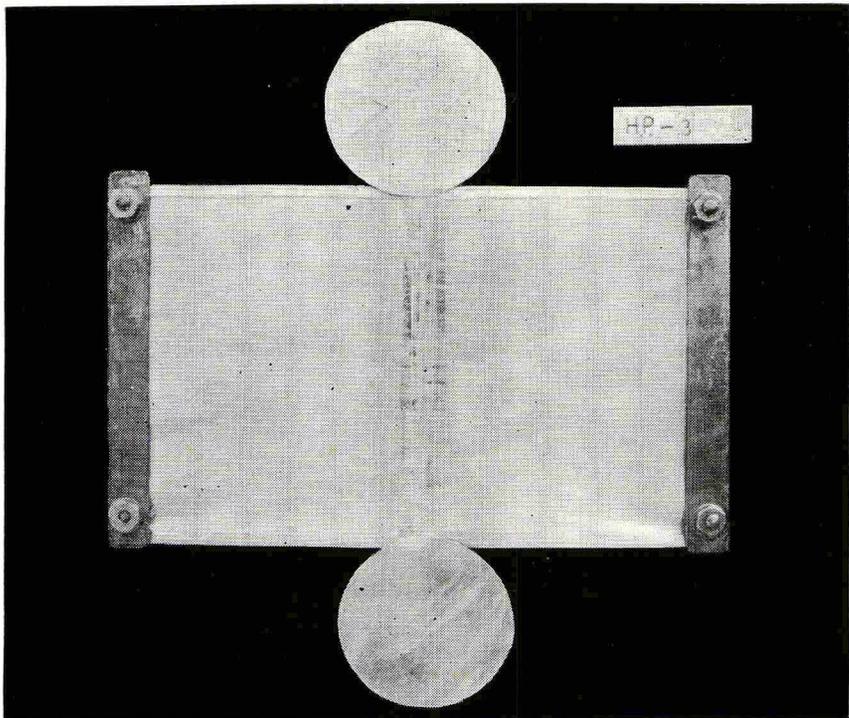
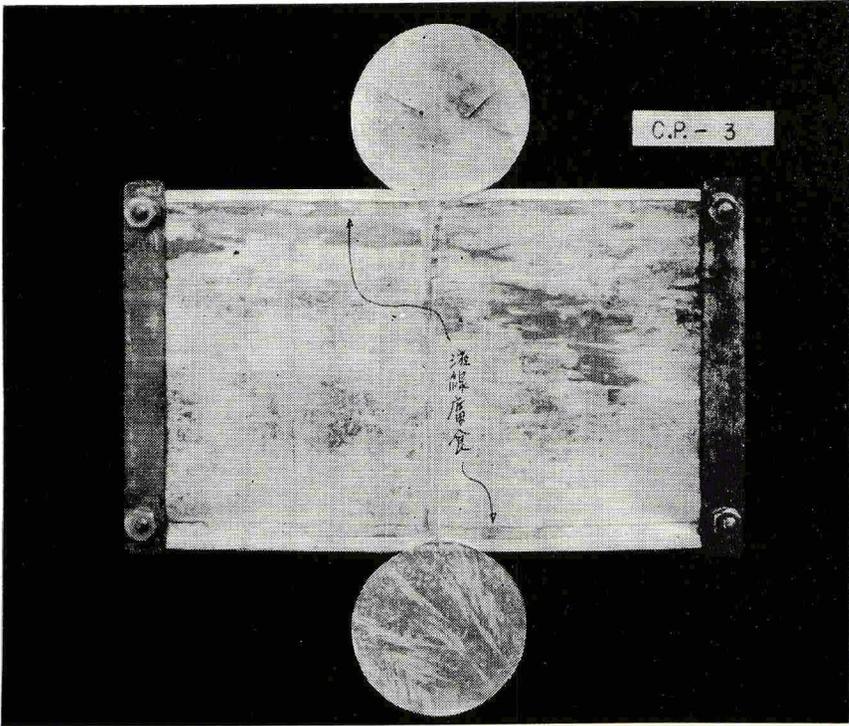
試験番号	熱間満注詰罐詰		冷間定量詰罐詰	
	Fe (p. p. m.)	Sn (p. p. m.)	Fe (p. p. m.)	Sn (p. p. m.)
1	5	67	4	115
2	4	70	5	125
3	4	87	5	134
4	4	74	4	130
5	5	83	4	126
6	4	84	5	120
計	26	465	27	750
平均	4.3	77.5	4.5	125

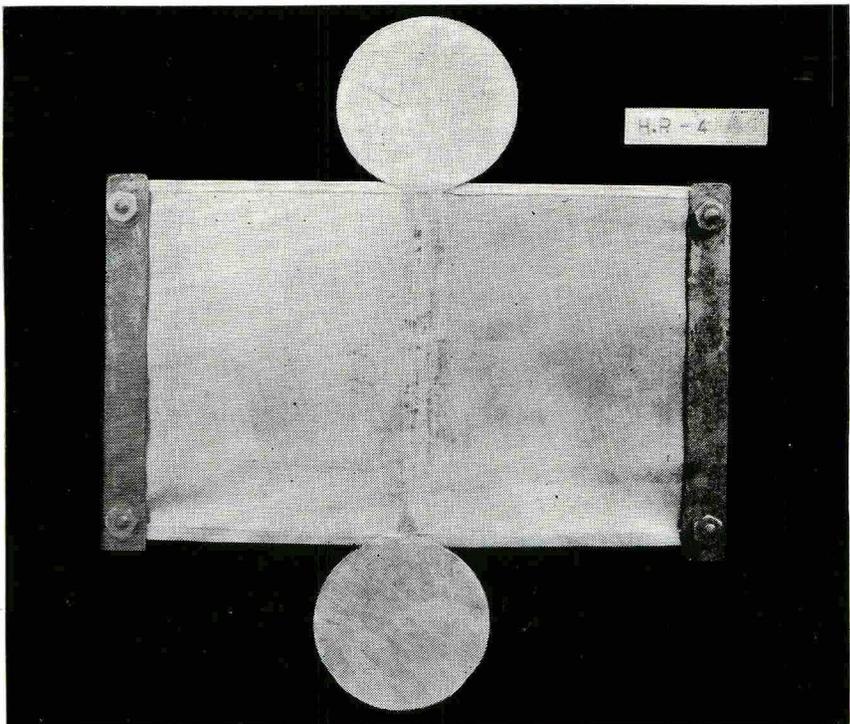
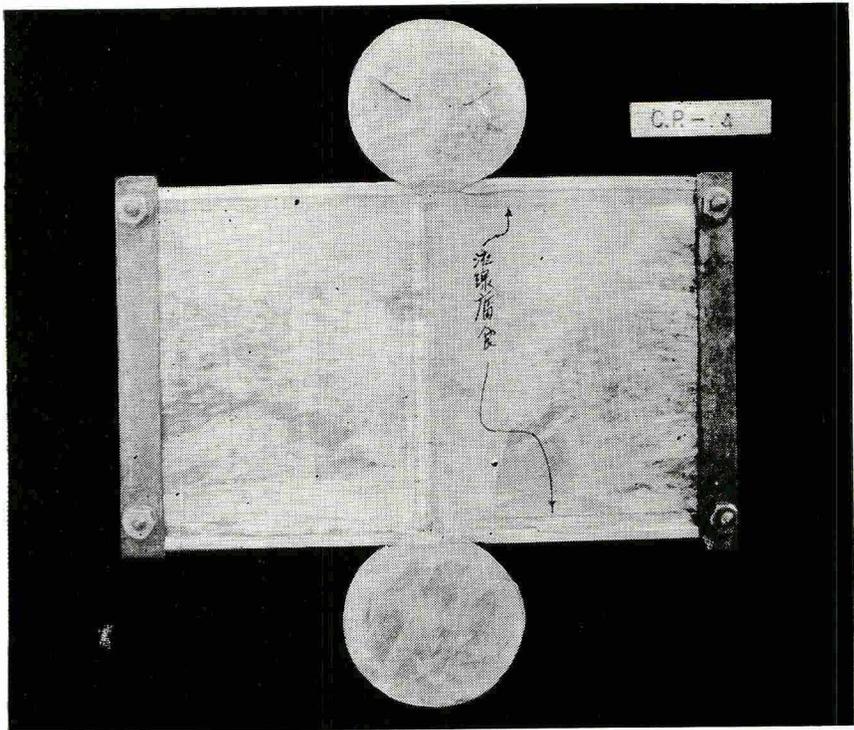
ホ、罐内面の腐蝕状態

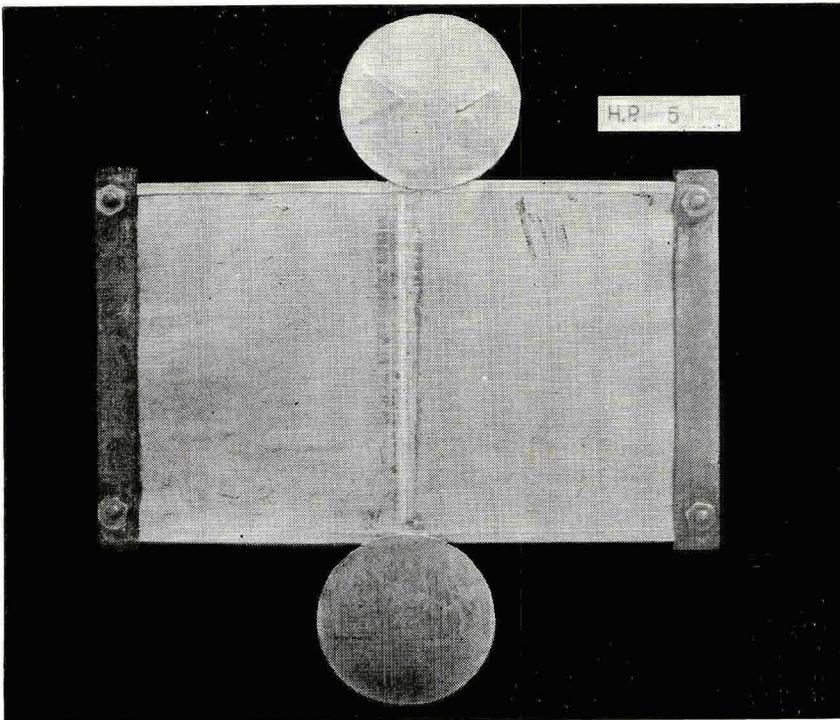
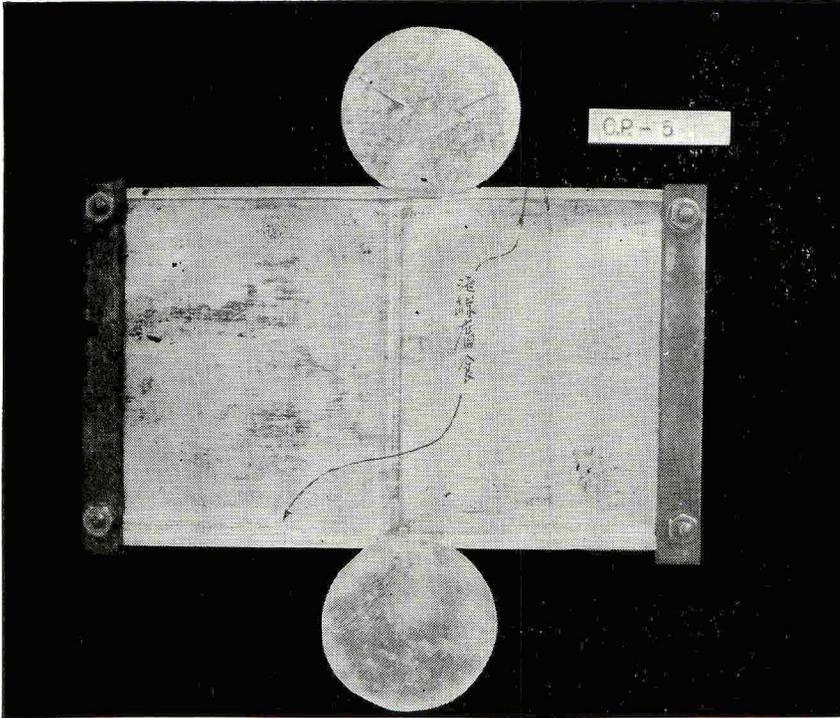
写真で示すと以下のとおりであるが、写真に H. P. とあるのは熱間満注詰罐詰の空罐であることを示し、C. P. とあるのは、冷間定量詰罐詰の空罐であることを示す。

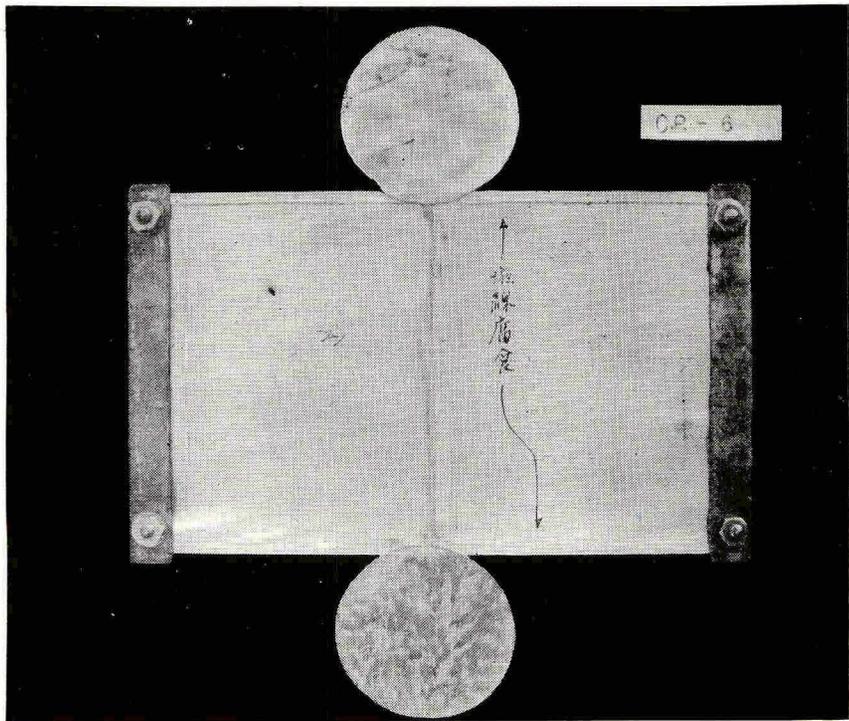
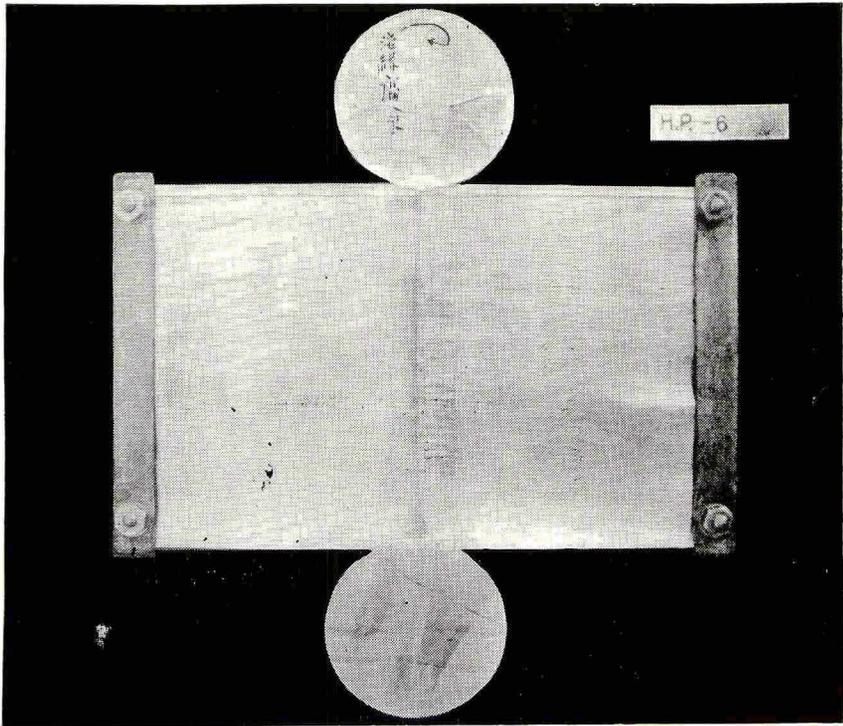












試験結果についての考察

罐内に内容物とともに封入された酸素は Cathodic-depolarizer として作用し果汁によるブリキ板の初期の腐蝕を加速するものであるから、罐詰の保全の上からして、罐詰の製造にあたって、できかぎり、罐内に封入される酸素量を制限することが望ましい。

果汁を加熱して、罐に詰めることは、果汁内の空気の排除の点から考えて、罐の腐蝕を制御するうえにおいて効果があるように思われようが、罐の上部空隙量に無関心であっては、果汁中の空気排除も無意味なものとなって、その効果が期待できない。③

筆者は果汁を加熱して、果汁中の空気を追いだすとともに、熱間満注詰によって罐内に上部空隙をとどめないようにして混入酸素量を極度に制限するようにすれば果汁による罐材ブリキ板の腐蝕に対する酸素の有害作用を可成有効に阻止できるものと考え、これを実験によって確かめようとしたものである。しかし、このような着想の是認に相反するものとして ‘Hydrogen reservoir’ theory①があって、これは或程度の上部空隙量は罐の腐蝕によって発生することの予想される水素ガスの蓄積に備えるべきで、罐が早期に水素膨脹罐になるのを防ぐうえで必要であるとする説である。しかし実験結果は、第二表に示しているように、室温に貯蔵の期間が 17 ヶ月に達した後においても熱間満注罐詰は平均約 22 インチという高い真空度を保持していたことが認められる。このことと、これに対して、冷間定量詰真空巻締密封罐詰では平均 15 インチの真空度を保有していたことを合せ考えれば、所謂 ‘Hydrogen reservoir’ theory にそう神経質になる必要がなさそうである。

この実験において採用したような熱間満注詰罐詰法が冷間定量詰罐詰法に比較して、罐材ブリキ板の果汁による腐蝕を制御するうえにおいて効果のあったことは、第四表に記載のデータと罐内面の腐蝕状態を示す写真とから判定できる。

第四表所載のデータによると、鉄の含有量は、両種の罐詰法の差違にかかわらず極めて少量である。この事はこの実験での試験罐詰の貯蔵条件（期間および温度）では腐蝕による鉄の溶出が極めて少ないこと、ならびにこの実験に使用の 2 種の罐詰法の差違による鉄の腐蝕に対する影響のないうことが推定できる。しかし錫では事情が、それとは相違して、冷間定量詰法による貯蔵ジュースの錫の含有量は平均 125 p. p. m. であるのに対して、熱間満注詰法によって貯蔵されたジュースの錫の含有量は平均 77.5 p. p. m. である。そして両平均値間の差 $125 - 77.5 = 47.5$ (p. p. m.) が極めて有意性をもつことは以下に示されているとおりである。

1. 熱間満注詰罐詰法によって

貯蔵されたジュスの錫含有量

(p. p. m.)

(x_h)	$(\bar{x}_h - x_h)^2$
67	110.25
70	56.25
87	90.25
74	12.25
83	30.25
84	42.25
計 465	341.5

平均値 $\bar{x}_h = 77.5$

分散 $S_h^2 = 341.5/5 = 68.3$

$$F_{0.5}^5 = \frac{S_h^2}{S_c^2} = 68.3/46.4 = 1.47$$

2. 冷間定量詰真空巻締密封罐詰法に

よって貯蔵されたジュスの錫含有量

(p. p. m.)

(x_c)	$(\bar{x}_c - x_c)^2$
115	100
125	0
134	81
130	25
126	1
120	25
計 750	232

平均値 $\bar{x}_c = 125$

分散 $S_c^2 = 232/5 = 46.4$

この $F_{0.5}^5$ の数値は $P=0.05$ における $F_5^5 = 5.1$ に比較して、はるかに小さいから、上記2標本は同一母集団にぞくするものとして、平均値間の差の有意性について t - 検定を試みることができる。

$$t(12-2) = \frac{125-77.5}{\sqrt{\frac{1}{6}(S_h^2 + S_c^2)}} = \frac{47.5}{4.372} = 10.86$$

$P = 0.005$ における $t_{10} = 3.58$ であることから考えて、以上の結果は極めて高度の有意差をもつことを示している。

即ち、この実験に使ったようなオレンジ、ジュスによる罐材ブリキ板の腐蝕に対し、熱間満注詰罐詰法は、この実験で行ったような冷間定量詰罐詰法に比較して、錫の腐蝕溶出量の抑制の点にかなり有効に作用していることが十分首肯できる。

摘 要

蜜柑果汁を罐詰に製造するにあたって、果汁を熱間満注詰にすることが、冷間定量詰としたものに比較して、罐材ブリキ板の腐蝕の制御に有効であることを確かめるため、上記兩種罐詰法によって試製の罐詰を室温に17ヶ月間貯蔵して置いたのちに、腐蝕の進度を判断するのに必要な諸量の測定を行い、比較して見た。

その結果

1. 冷間定量詰法による罐詰の保有真空度の平均値が15インチであったが、熱間満注法による罐

詰の保有平均真空度が22インチあって、この実験実施の当初満注詰法について危懼した所謂‘Hydrogen reservoir’ theory は問題にはならなかった。

2. 錫の腐蝕溶出制御のうえにおいて熱間満注詰は比較的長期間の貯蔵後においても高度に有意な効果を示した。
3. 鉄の腐蝕は極めて軽微で、両種方法による差違が認められなかった。
4. 罐内面に現出の灰黒色汚班は熱間満注詰において少ない。

感 謝

この実験に使用の原果汁を提供せられた明治製菓株式会社の御厚意に深謝いたします。また助力された木村圭一氏ならびに岩本喜伴氏の労に対しても深く謝意を表します。

引 用 文 献

1. Advances In Food Res. Vol. 3, 347, 1951, Academic Press, New York.
2. 綾野雄幸：栄養学雑誌 16(1), 35—38, 1958
3. 大橋晋、山下二郎：果汁技術研究部会報 No. 8. 9, 58—65, 1959
4. 小田久三、岩本喜伴：罐詰時報 9月号, 49—61, 1959
小田久三：果汁技術研究部会報 No. 8. 9, 8—26, 1959
5. 静岡罐詰協会技術部：罐詰時報10月号, 73—78, 1958
6. Iwao Shiga: Canner/Packer, Oct., 1959, P-28 & 30