

ポーラログラフによるかん詰の研究—IX

レッドチェリー缶詰中のスズの溶出量について

小田久三 岩本喜伴

POLAROGRAPHIC STUDIES ON CANNED FOODS—IX CONTENT OF TIN IN CANNED RED CHERRIES.

Kyuzo Oda and Yoshitomo Iwamoto

The internal corrosion of the can is caused not only by the property of content (food) but is dependent as well on the quality of the plate of which the container is made.

Trial packs of red cherry were run with cans (diameter : 77mm., height : 113.5mm.) made of four kinds of tinplate, tinplates of usual thin steel and of highly purified steel, hot-dipped and electrically tinned, respectively.

There was no significant difference in the level of detinning (117 ± 12 ppm with 95% of reliability) among these 4 kinds of container.

The vacuum was reduced with storage time ranging 18.8 inch. (at the beginning) to 12.7 inch. (after 12 month storage)

要 旨

かん詰の内面腐しよくを起す原因の一つに、充填内容物があげられるが、容器材質に基く影響も考えられるので、現在一般的に使用されている薄鋼板および高純度薄鋼板の二種類の材質に、熔融式および電解式スズメッキ法を施したそれぞれのブリキで試験用容器（4号かん型：径77mm×高さ113.5mm）を造り、同一条件で特に腐しよくの激しいと言われているレッドチェリー¹⁾を充填内容物とした試験試料につき、その測定成績を統計処理により比較検討した結果、スズの溶出量については、各試験用容器間に有意の差が認められず、信頼限界95%において、 117 ± 12 ppmであった。かんの真空度については、貯蔵期間とともに劣化の傾向が認められ、そのブリップバクウム値は、初期18.8インチであった試料が、12ヶ月後には12.7インチと劣化した。

1. 緒 言

かん詰の貯蔵性に関与する要因中、微生物による腐敗変敗以外の化学的な原因は、容器の材

質、内容物の種類、充填条件、貯蔵条件等の単一あるいは、相互作用が考えられるので、膨大な要因があろう。その内の充填条件と貯蔵期間については、既にその一部を報告²⁾したが、このたびはレッドチェリーが、かん材を激しく腐しよくすると言われているので¹⁾、山形県産のナポレオン (Napoleon) 種のチェリーを、現地にて径 77mm×高さ 113.5mm (4号かん型) に常法にてかん詰となし、室温に貯蔵して試験試料とした。試験容器は、ブリキ用地金の薄鋼板の化学的成分純度がその耐しよく性に影響があると言われているので³⁾、現在一般食品のかん詰用に用いられている規格化されたMRタイプ薄鋼板 (表1参照) と、高純度のLタイプ薄鋼板 (表2参照) にそれぞれ熔融式および電解式スズメッキ法を施した試験用容器につき、スズの溶出量および、真空度の貯蔵期間中における劣化を測定した。

Table 1 Chemical specification of type MR base steel (%)

	C	Mn	P	Cu
Type MR	0.05~0.12	0.25~0.60	0.020 以下	0.20以下

Table 2 Chemical specification of type L base steel (%)

	C	Mn	S	P	Si	Cu	N	Cr	Mo	As
Type L	0.05~0.12	0.25~0.60	0.05以下	0.015以下	0.010以下	0.06以下	0.04以下	0.06以下	0.05以下	0.02以下

2. 試料の説明

使用ブリキは、Type-MR に H-D式スズメッキを施したものおよび、E-T式スズメッキを施したものと、Type-L に同様にスズメッキを施した4種類のブリキで造った4号かんを用い、充填内容物は山形県産の Napoleon 種のレッドチェリーである。このかん詰試料を室温にて1

Table 3 Cut-out test of canned red cherry
can size : No. 4 (71.4×113.0mm)

1. Total contents	429.0g
2. Weight of fruit	253.4g
3. Weight of syrup	175.6g
4. Vacuum	14.8inch Hg
5. Gross head space	14.2mm
6. Number of fruit in 100 g	20.6
7. pH of fruit flesh	3.55
8. Acid value of fruit flesh	0.39%
9. Sugar in fruit flesh	13.6%
10. Tin contents in fruit flesh	114.5ppm
11. Iron contents in fruit flesh	0.15ppm
12. Tin contents in syrup	14.5ppm
13. Iron contents in syrup	0.35ppm

~12ヶ月貯蔵し、毎回各群よりスズの測定には5箇につき行い、バキウムの測定には10箇につき測定した。試料かん詰の一般分析組成は表3のようである。

3. スズの定量

表3にて明らかのように、内容物の果肉部と液汁部とに含有するスズ量が異なっているので、試料を開封後、ただちに固形物と液汁とを分別し、固形物中の核を除いた果肉部 (この部分が可食部となる) を各々 50g 秤取し、熱電対温度計付電気炉を用いて前報²⁾と同様

に処理し、スズの含有量をポーログラフ法にて測定した結果を表4に示した。

ただし

MR=MR鋼；L=L鋼

HD=Hot-dip tinplate；ET=Electric tinplateの略

Table 4 Tin contents in fruit flesh of canned red cherry

Can size : No. 4 (71.4×113.0mm)

(p.p.m.)

Tin plates \ A days of storage	30	90	180	270	360	$\Sigma \bar{X}_B$
MR-HD	122.4	98.0	103.7	121.7	145.9	118.2
MR-ET	162.8	88.0	73.1	105.8	147.0	115.3
L-HD	114.5	95.4	109.0	119.6	162.1	120.1
L-ET	120.6	94.2	94.0	119.1	150.2	115.6
$\Sigma \bar{X}_A$	130.1	93.9	95.0	116.6	151.3	117.4

表4のスズの定量結果より分散分析表を作成すると表5となる。

Table 5 Statistical test of the date in Table 4.

Factor	Sum of squares (SS)	Degrees of freedom (d. f.)	Unbiased estimate of population (ss/df)	Variance ratio (Fo)	F (0.05)	F (0.01)
S _A	81	3	27.0	(1/Fo)7.81	8.74	
S _B	9450	4	2362.5	11.1	3.26*	5.41**
S _E	2554	12	212.8			
Sum	12085	19				

表5の分散分析表にて明らかなようにS_Aすなわち試料容器別の差異は、貯蔵日数360日以内の試験結果では認められない。この結果より95%信頼限界を求めると117±12となる。

したがってレッドチェリー4号かん詰中の果肉部中のスズの含有量が117±12ppmであると言える。次にS_Bすなわち、貯蔵日数に対するスズの含有量の差異は、高度に有意差が認められ、経時変化とともに図1のように増加している。(ただし、30日区の測定値については、術者自身も理解しがたい。)

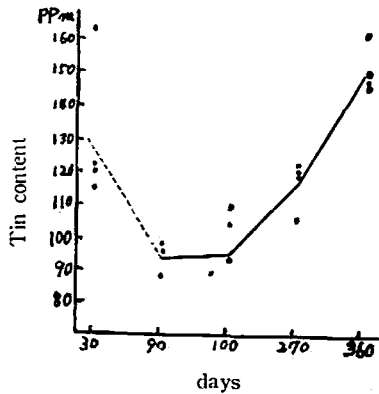


Fig. 1 Changes in tin contents in fruit flesh in the course of time.

4. 真空度の測定

従来のかん詰の真空度の測定法は、試料かん詰を破壊して、かん内の真空度を測定するパンクチャーバキューム (Puncture vacuum) 測定法であるため、同じ試料の貯蔵中における真空度の測定は不可能で、別の新しい試料かん詰を測定することにより、貯蔵中の真空度の変化を推定していた。この度はこれを非破壊測定

Table 6 Vacuum of canned red cherry
Can size : No. 4 (71.4×113.0mm)

(cm/Hg)

Tin plates \ A days of storage	30	90	180	360	$\Sigma \bar{X}_B$
MR-HD	17.7	13.6	13.6	12.4	14.3
MR-ET	17.7	16.2	15.0	13.5	15.6
L-HD	19.2	14.5	14.4	12.9	15.3
L-ET	20.8	14.5	13.6	11.9	15.2
$\Sigma \bar{X}_A$	18.8	14.7	14.2	12.7	15.1

法のフリップバキウム (Flip vacuum)³⁾ 測定法にて行ったため、試料かん詰を各群より10箇宛取り出し、室温(24~28°C)に貯蔵して測定した結果を表6に示した。フリップバキウム測定法は、感度はパンクチュアバキウム測定法に比べ、劣ると考えられるが、試料間の誤差がない特長がある。

表6の真空度の測定結果より分散分析表を作成すると表7となる。

Table 7 Statistical test of the date in Table 4.

Factor	Sum of squares (SS)	Degrees of freedom (d. f.)	Unbiased estimate of population (m. s.)	Variance ratio (Fo)	F (0.05)	F (0.01)
S _A	40.9	3	13.6	2.67	2.68*	3.94
S _B	836.8	3	278.6	54.63	2.68*	3.94**
S _{A×B}	105.0	9	11.7	2.29	1.95*	2.56
S _{AB}	982.7	15	—	—	—	—
S _E	736.3	144	5.1	—	—	—
Sum	1721.5	159	—	—	—	—

表7においても、表4と同様にS_Aすなわち、試料容器別の差異は認められず。S_Bすなわち、貯蔵日数に対する真空度の差異は、危険率1%にて高度に有意差が認められた、その他S_{A×B}すなわち、交互作用も危険率5%にて有意差が現われている。貯蔵日数と真空度の変化を図示すれば図2のようになる。

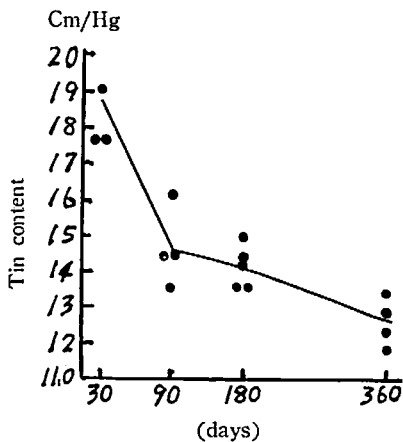


Fig. 2 Changes in vacuum of canned red cherry in the course of time.

5. 結 語

一般かん詰用に使用されている Type MR 鋼と、高純度 Type L 鋼について、HD 式および ET 式スズメッキを施した 4 種類の容器につき、特に腐しよくの激しい¹⁾と言われているレッドチェリーを内容物として 1 ケ年にわたり、貯蔵中のスズの溶出量および真空度の劣化につき比較検討した結果、試験容器間には差異は認められないが、その溶出スズ量は漸増し、真空度は劣化することが認められるが、表7の真空度の経時変化に対する交

相互作用が、危険率5%にて現われている点については¹⁾かん内に封じ込まれた酸素量が限定しているため、この酸素の作用²⁾、⁵⁾、⁶⁾、が原因であるのか、²⁾容器より溶出したスズイオン²⁾がかん材の腐しよくを抑制する効果が働いたのか⁷⁾、かん材の基礎材が単一なスズ面のみでなく、ピンホール的なスズ鉄合金層および地金鉄面の作用等の種々の要因のために、交互作用が生じたのであろう。

即ち(1)かん詰容器材の種類、一般かん詰用 Type MR-HD 式ブリキ；同 Type MR-ET 式ブリキおよび高純度鋼 Type L-HD 式ブリキ；同 Type L-ET 式ブリキの4種類につき、スズの溶出量および真空度の変化につき、比較検討した結果、容器材間に有意差はなかった。

(2)したがって、レッドチェリー 4号かん詰の製造後1ケ年以内の製品の果肉中のスズの含有量は、信頼限界95%にて 117 ± 12 ppmであることが明らかになった。

(3)レッドチェリーかん詰は、貯蔵中にスズの溶出量は漸増して、製造後1ケ年後には151ppm程度となり、かん詰の真空度は劣化する。

附記 昭和36年度研究発表会発表論文

缶詰時報 Vol. 40, NO. 7 (1961) 別刷に発表したものである。

参 考 文 献

- (1) 日本缶詰協会編：果実缶詰製造講義（昭和23年）
- (2) 小田久三、岩本喜作：東洋缶研報 Vol. 5, 53 (1960)
- (3) National Cannery Assn. Bulletin, 22-1d (1923)
- (4) R. H. Lueck & K. W. Brighton : Ind. Eng. Chem., 36, 532 (1944)
- (5) T. N. Moreis : D. S. I. R. Food Invest. Board. Spec. Report, No. 40, London (1931)
- (6) A. Pellerin & E. Lasausse : Food Manuf., 6, 328 (1931)
- (7) E. F. Kohman & N. H. Sanborn : Ind. Eng. Chem., 20, 76, 1373 (1928)
- (8) E. L. Koehlar & C. M. Canonico, Corrosion, 13, 227t (1957)