

ポーラログラフによる缶詰の研究—XIV

ミカン缶詰製造の条件とスズの溶出量について

小田久三 沖永ミドリ

POLAROGRAPHIC STUDIES ON CANNED FOODS—XIV TIN DISSOLVING IN CANNED MANDARINE ORANGE PACKED IN DIFFERENT CONDITIONS.

Kyuzo Oda, Midori Okinaga.

Studies were carried out on influences of the conditions of manufacture and storage on detinning of the internal surface of canned mandarine orange, one of the most important canned fruit in Japan.

1. Detinning was found to be slowed when mandarine orange was packed with less headspace and under higher vacuum.(Fig. 1, Fig. 2)

2. Detinning was found to be slower from the electrolytic tin-plate than from the hot-dip tin-plate in the canned mandarine orange.(Fig.3)

Effect of nitrate contained in the canning water on detinning during storage of the canned mandarine orange was also investigated.

1. It was found that detinning proceeds faster in the cans containing higher amount of nitrate, analogously to the case of the canned orange juice drink.(Fig. 6.7.8)

2. Slower detinning was observed when cans with uncoated body and lacquered ends were used. However, because of the more intensive corrosion of the inside wall observed in these products, the all-plain cans are rather recommendable for canning mandarine orange, for which water containing any amount of nitrate might be used for canning. (Table 2*)

3. Test canning of mandarine orange

Can size : No.5 (74.1 x 81.3mm)

Tin-plates : E. T. #100/25	(A)
" "	(B)
H. D. tin-plate	(C)
E. T. #100/25 body with lacquered ends.	(D)

Conditions for canning

a. Net content 318g.	"Standard"
290g.	"Lessened"
b. Vacuum 40cm/Hg	"High"
20cm/Hg	"Low"

Conditions for storage

1. Cans were upturned everyday during 1 week
then stored stationarily "Agit"

2. Stored stationarily (No mark)
- General items of the standard samples of canned mandarine orange.
- | | |
|-----------------|----------------|
| 1. Total weight | 374 - 380 g. |
| 2. Can weight | 58.5 - 59.0 g. |
| 3. Net content | 316 - 321 g. |
| 4. Vacuum | 27 - 32cm/Hg |
| 5. pH | 3.4 - 3.5 |
| 6. Brix | 16 - 17% |

3. スズの測定

供試品を1缶宛、液汁を含めた全量をミキサーで均質化し、これより、JIS-K250 硬度ピーカー 50ml 中に、20g 宛秤取りし、以下、常法¹⁾に従い、ポーラログラフ法でスズの測定を行った結果を Table 1. に示す。

Table 1. Tin-dissolving during various periods of storage of canned mandarine orange manufactured under different conditions. (ppm.)

Can material	Content	Vacuum	Tin found after storage for:				
			1 week	1 month	3 months	6 months	12 months
A	Lessened	Low	98	148	166	152	167
			100	153	153	178	172
			91	155	160	155	156
			97	137	160	200	140
			94	147	157	140	169
			98	162	141	180	164
B			75	141	149	153	173
			79	132	184	130	192
			89	153	138	156	145
			87	148	154	173	167
			101	146	151	153	190
			96	145	158	154	170
C	122	172	165	163	187		
	95	164	169	168	180		
	106	164	172	149	184		
	109	158	175	149	175		
	115	158	179	156	175		
	130	159	179	162	167		
A	Standard	Low	78	72	84	99	110
			88	85	98	95	97
			85	80	99	94	79
			84	88	86	96	104
			80	64	82	102	86
			79	84	88	107	101
B			71	75	89	97	97
			80	84	99	85	101
			81	82	92	81	124
			76	74	94	106	90
			75	99	92	102	107
			81	71	103	104	96
C			94	108	108	114	97
			74	85	110	115	100
			76	108	115	105	113
			95	80	100	115	122
			91	99	105	110	130
			85	85	119	94	109

A	Standard	High	54	86	69	81	90
			59	58	63	63	70
			62	61	60	62	60
			60	59	75	57	74
			62	49	67	90	91
54			70	74	64	90	
B			42	54	56	54	90
			49	81	76	53	84
			47	52	51	62	88
			52	59	57	71	86
			55	60	72	78	89
C			60	57	58	73	89
			70	75	74	72	72
			70	80	69	76	90
			61	62	69	69	79
	76	68	70	67	78		
	67	81	84	85	73		
	59	74	71	68	77		
	82	124	105	93	132		
	89	111	122	96	131		
	93	109	116	110	160		
A	Lessened	High	90	112	117	114	125
			96	100	120	105	136
			92	110	122	95	127
			82	99	113	94	133
			65	109	109	108	142
B			75	103	122	97	130
			81	117	118	118	130
			84	106	121	107	139
			78	91	95	103	143
			105	125	126	112	136
C			108	132	127	127	142
			111	126	132	107	155
			116	123	113	100	151
			117	117	103	114	149
			116	121	145	114	139
A	Lessened	Low		163	148	200	161
				176	153	202	205
				161	145	204	155
				177	146	201	193
				188	164	190	173
B			182	173	193	186	187
				187	171	180	187
				158	144	190	161
				175	155	194	178
				178	155	202	168
C			167	170	194	181	181
			168	153	200	179	179
				162	190	202	186
				189	186	189	168
				187	184	195	197
	197	161	200	175	175		
	179	170	203	190	190		
	189	168	209	160	160		
		125	125	160	157		
		113	147	143	167		
A	Lessened	High	126	121	141	158	158
			120	142	133	148	148
			121	132	135	185	185
			141	119	149	136	136
				135	123	123	146
B			117	106	116	136	136
			125	96	112	142	142
			126	110	138	132	132
			109	119	134	160	160
			126	129	133	146	146
C			126	133	140	168	168
			126	123	158	151	151
			127	128	128	157	157
			126	127	144	158	158
			126	153	131	139	139
	121	143	120	142	142		

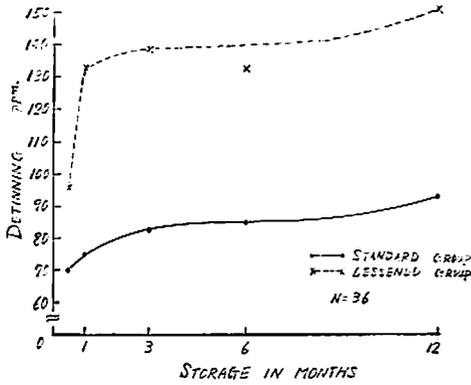


Fig. 1 Relationship between net content of mandarin orange and tin-dissolving during storage.

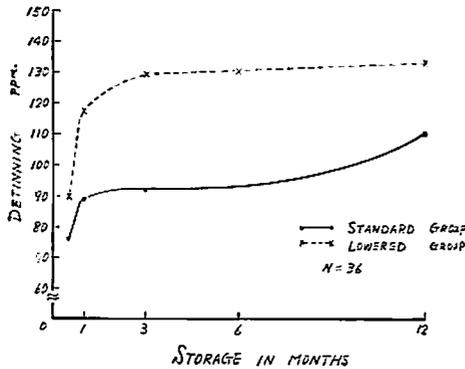


Fig. 2 Relationship between vacuum and tin-dissolving during storage.

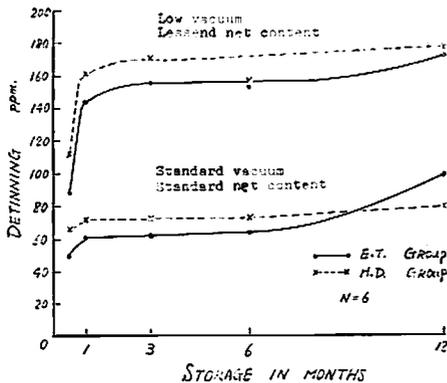


Fig. 3 Relationship of detinning of E.T. and H.D. tin-plates during storage of canned mandarin orange manufactured under varying conditions.

4. 製造時の条件及び貯蔵期間とスズの溶出量

缶詰の製造時の内容総量、いい換えれば Head Space の多少により、缶内に封じ込まれた空気の量は変化する。この点につき、製造時の内容総量の多少と、その貯蔵中のスズの溶出量との関係を Fig. 1 で示したが、貯蔵中のいずれの試験区においても、破線で示した内容総量の少い群のスズの溶出量が多くなっている。

5. 巻締時の真空度の取り方の強弱と、その貯蔵中のスズの溶出量

缶詰の巻締時のシーマーの真空度の取り方を 40cm/Hg とした缶詰と、20cm/Hg にした場合の貯蔵中におけるスズの溶出量を比較すると、いずれの試験区においても、破線で示した、弱真空度群のスズの溶出量が多くなっている。

6. 製造時の条件及び、使用容器材を異にした場合の貯蔵中におけるスズの溶出量

内容総量が少く、巻締時の真空度の取り方が弱く、その結果、スズの溶出量の多くなった試験料群と、その対照として、内容総量が多く、真空度の取り方を強くして、スズの溶出量が少なかった試験料群について、使用容器材を異にした場合、すなわち、それぞれに E.T. ブリキおよび H.D. ブリキを使用した場合、そのスズの溶出量に、どのような変化があるかを比較した結果を Fig. 3 に示したが、缶材を変化せしめても、スズの溶出量についての順位は変わらない。

7. 製品の保管条件とその貯蔵中におけるスズの溶出量

ミカン缶詰の製造後の保管条件として、缶の天地を反転せしめた場合、その貯蔵中に、スズの溶出量にどのような影響があるかを知るとは、興味ある問題である。

そのために、製造直後より、1週間に限り、毎日、缶詰の天地を反転せしめ、次後、静置して保管した試料群と、製造後静置した状態のままの試料群について、スズの溶出量を比較した結果を Fig. 4, E.T. ブリキ群および、Fig. 5, H.D. ブリキ群について示した。

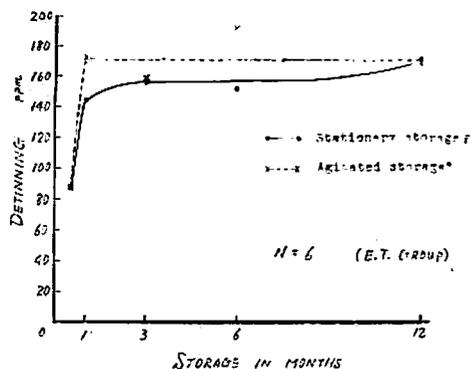


Fig. 4 Influence of agitated storage on detinning. (E.T.)

* During 1 week after manufacturing upturned once a day.

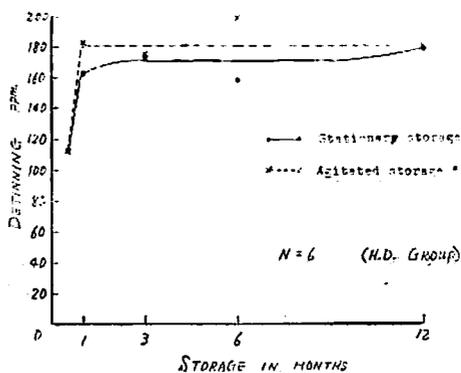


Fig. 5 Influence of agitated storage on detinning. (H.D.)

* During 1 week after manufacturing upturned once a day.

その結果、貯蔵初期の試験区では、Fig. 4, Fig. 5 共、天地を反転せしめた群のスズの溶出量が多かったが、12カ月区になると、すなわち貯蔵期間が長くなると、反転群、静置共、いずれも、よく似た数値に、まとまって来ている。

測定値の統計学的検討

1. 各試験区の試料群のスズの測定成績について、その分散の均斉性の検定

検定にかけた、data は、標準的なミカン缶詰の製法に従った。内容総量が多く（正の符号の部）真空度を 40cm/Hg（強の符号の部）に取った。Table 1 の“-正-強”の各群につき、各貯蔵試験区毎に、Bartlett の検定式に従って、検討を加えた。

Bartlett の計算式

$$(N-k) \log V - \sum (N_i - 1) \log V_i$$

$$\sum N_i = N$$

ただし k = 試料群数

V_i = K 群の data の、各群内の個々の不偏分散

V = 全体をプールにした共通の不偏分散

N_i = 各群の data の数

N = 全体の data の数

検定に用いた F 値 $F_{5\infty}^{(0.05)} = 2.21$

検定結果

直後区	$F_0=0.39$	差があるとはいえない
1カ月区	$F_0=0.25$	〃
3カ月区	$F_0=0.43$	〃
6カ月区	$F_0=0.39$	〃
12カ月区	$F_0=0.48$	〃

したがって、Table 1. のスズの測定成績につき、統計学的比較検討を加えても、差支つかえないことが明らかになった。

2. 内容物の充填条件とスズの溶出量の関係

製造時の条件中、その内容総量の多少、巻締時のシーマーの真空度の取り方の強弱、および用いた容器材の E.T. ブリキと、H.D. ブリキによる差異の有無について、これらの貯蔵区別のスズの溶出量を、二元配置法を用いて、検定を行った。

充填条件の検定に用いた F 値 $F_0^3 (0.05)=4.76$

使用缶材の検定に用いた F 値 $F_0^2 (0.05)=5.14$

検定結果

	充 填 条 件	缶 材
直後区	$F_0=28.8$ 有意差あり	$F_0=13.9$ 有意差あり
1カ月区	$F_0=661.6$ 〃 あり	$F_0=44.2$ 〃 あり
3カ月区	$F_0=303.0$ 〃 あり	$F_0=15.5$ 〃 あり
6カ月区	$F_0=165.0$ 〃 あり	$F_0=2.56$ 〃 なし
12カ月区	$F_0=5.61$ 〃 あり	$F_0=3.79$ 〃 なし

すなわち、充填条件については、いずれの貯蔵区においてもスズの溶出量について、有意差が認められた。

缶材関係については、製造後の貯蔵期間の初期においては、有意差が認められ、後期においては、有意差が認められなくなっている。

検 定 結 果

充填条件について $T_1 - T_2$ 数値表

直後区

$\sqrt{27 \times 7 \times \phi} = 34.0$

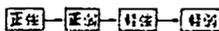
	軽缶	正缶	正缶	軽缶
軽缶		52	120	17
正缶			64	35
正缶				108



1ヶ月区

$\sqrt{27 \times 7 \times \phi} = 15.1$

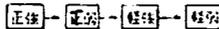
	軽缶	正缶	正缶	軽缶
軽缶		200	259	118
正缶			59	82
正缶				141



3ヶ月区

$\sqrt{27 \times 7 \times \phi} = 23.4$

	軽缶	正缶	正缶	軽缶
軽缶		190	282	134
正缶			92	56
正缶				148



6ヶ月区

$\sqrt{27 \times 7 \times \phi} = 30.2$

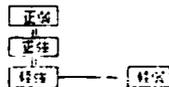
	軽缶	正缶	正缶	軽缶
軽缶		176	271	161
正缶			96	14
正缶				110



12ヶ月区

$\sqrt{27 \times 7 \times \phi} = 113.0$

	軽缶	正缶	正缶	軽缶
軽缶		186	121	95
正缶			65	51
正缶				58



3. 各要因のいずれの2つの階級 (T_i)

の間に差があるかの検定

前項の結果、各要因間に有意差が認められたものにつき、どの群の間に差があるかを検討して見る必要がある。すなわち、 $T_1 \sim T_2$ の差の絶対値が、次の不等式の条件を満たせば、両者の間に有意差があるといえる。

用いた不等式

$$T_1 - T_2 \geq \sqrt{27 \Sigma^2 \phi}$$

ただし T = 行、あるいは列の和

γ = 行、あるいは列の単位

Σ^2 = 分散分析の誤差の不変分散

$\phi = F'_{12} (0.05)$ の場合、4.75

缶材について $T_1 - T_2$ 数値表

$$\sqrt{2\gamma \varepsilon^2 \phi} = 39.2$$

	A	B	C
A		33	51
B			84

→ スズ量

B
||
A → C

$$\sqrt{2\gamma \varepsilon^2 \phi} = 17.5$$

	A	B	C
A		14	50
B			64

B
||
A → C

$$\sqrt{2\gamma \varepsilon^2 \phi} = 27.0$$

	A	B	C
A		8	49
B			57

B
||
A → C

4. 製造後の保管の条件と、その貯蔵中

におけるスズの溶出量の関係

試験缶詰を、製造後、静置して保管された場合と、一般商品のように、輸送その他の物理的な要因が加味された場合を比較するために、一例として、製造直後より1週間に限り、毎日缶詰の天地をケースに入れた状態で、反転せしめその後は、静置して保管した試料が、初めより静置した状態のまま保管した群と、どのような差異を生ずるか比較した。

検定にかけた data は Table 1. の製造条件“軽弱”“軽強”群につき、使用容器A.B.C.に充められた缶詰の、静置群とUPT群を比較した。用いた手法は二元配置法である。

保管条件の検定に用いたF値 $F_{2}^{1} (0.05) = 18.5$

使用缶材の検定に用いたF値 $F_{2}^{2} (0.05) = 19.0$

製造後の保管の条件および缶材仕様

保管条件の検定に用いたF値 $F_{2}^{1} (0.05) = 18.5$

使用缶材の検定に用いたF値 $F_{2}^{2} (0.05) = 19.0$

軽一弱 UPT群

	保管条件	缶材
1カ月区	$F_0 = 147.1$ 有意差あり	$F_0 = 20.5$ 有意差あり
3カ月区	$F_0 = 0.57$ " なし	$F_0 = 13.3$ " なし
6カ月区	$F_0 = 101.4$ " あり	$F_0 = 2.44$ " なし
12カ月区	$F_0 = 1.87$ " なし	$F_0 = 0.83$ " なし

軽一強 UPT群

1カ月区	$F_0 = 4.3$ 有意差なし	$F_0 = 1.4$ 有意差なし
3カ月区	$F_0 = 10.7$ " なし	$F_0 = 12.2$ " なし
6カ月区	$F_0 = 22.1$ " あり	$F_0 = 0.6$ " なし
12カ月区	$F_0 = 5.8$ " なし	$F_0 = 1.1$ " なし

5. 各要因のいづれの2つの階級 (T_i) の間に差があるかの検定

前項の結果、各要因間に有意差を認められられた群につき前述3の手法で検討してみた。

ただし、保管条件は2種類(反転・静置)であるため、重ねて比較する必要がないので、省略した。

検定結果

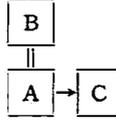
$\phi = F_{5}^{1} (0.05)$ の場合 6.61

缶材について、“軽弱”群

1カ月区 $T_1 - T_2$ 数値 → スズ量・多

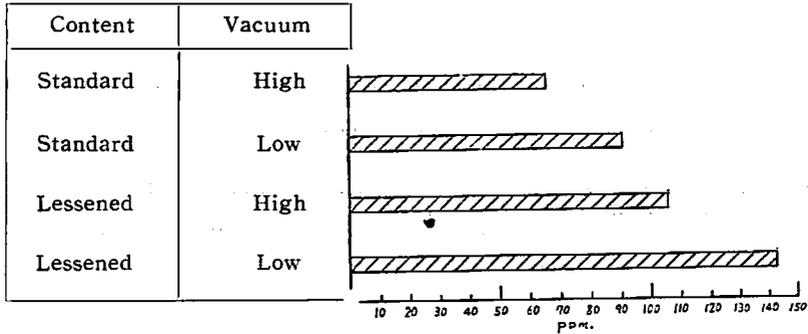
$$\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi}=12.8$$

		B 軽弱	C 軽弱
A 軽弱		9	22
B 軽弱			41



以上、各種条件の組合せ毎に、考察を加えて説明したがこれを、代表的な試料缶詰、B群について溶出スズの総平均値を求めると次のようになる。

Mean value ($\Sigma \bar{x}$) of tin content in canned mandarine orange manufactured in different conditions and stored for 12 months. (n=30)



その2. 加工用水中の硝酸性窒素とスズの溶出量

2. 試料の説明

前述、その1の一連の試験中、ミカン缶詰の製造時に使用した。加工用水中の硝酸性窒素量と、缶材との関係および、その貯蔵中における、スズの溶出量を種々検討した。

加工用水

空缶の仕様およびその符号	
No.a E.T. $\approx 100/25$ 全内面 Plain	符号 A
No.b E.T. $\approx 100/25$ 全内面 Plain	" B
H.D. 全内面 Plain	" C
B缶を使用し、その天地部のみに防食塗装を施したもの	" D

加工用水中の硝酸性窒素量およびその符号	
イオン交換樹脂処理を施し、硝酸根を除去した市水	符号 I
NaNO ₃ 塩を添加して、硝酸性窒素量を 1 ppm としたもの	" II
" " 5 ppm "	" III
" " 10ppm "	" IV
" " 20ppm "	" V

生ミカン、および空缶は、その1の試験と同群のものを使用し、内容総量、シーマーの真空度の取り方等、標準的な製造方法で、試料缶詰を製造した。

本項では、缶材群にD群を追加し、D群とは、その1、B群に用いた空缶の天地内面のみに、防食塗装を施されてある空缶である。

3. スズの測定

供試品を1缶宛、液汁を含めた全量をミキサーで均質化し、これより、JIS-K-250 硬質ピーカー-50ml 用中に、20g 宛秤取し、以下常法りにしたがって、ポーラログラフ法で、スズの測定を行いその結果を Table 2. に示した。

Table II. Tin-dissolving during storage of canned mandarine orange with canning water samples containing varying amount of nitrate. (ppm.)

Can material	Nitrate-nitrogen (NO ₃ -N) in water used	Tin found after storage for:				
		1 week	1 month	3 months	6 months	12 months
A *	0	57	62	60	71	114
		57	77	59	81	118
		57	56	62	68	114
		58	61	57	89	98
		59	60	63	75	110
		52	77	61	73	103
B *		51	56	67	68	96
		51	54	62	69	98
		57	59	65	59	104
		57	56	59	57	91
		57	55	59	79	103
		47	64	62	72	94
C	68	67	71	71	106	
	64	87	77	65	98	
	61	88	71	88	91	
	66	67	76	83	108	
	58	74	84	98	115	
	53	67	69	80	121	
D	45	55	65	67	90	
	50	59	70	75	101	
	57	60	58	74	89	
	53	54	59	76	84	
	49	61	56	68	85	
	50	61	71	73	90	
A *	1	39	54	58	74	100
		45	55	56	70	94
		48	54	65	66	80
		41	59	60	71	101
		41	52	74	82	109
		44	62	63	81	110
B **		38	52	62	67	91
		35	54	70	84	106
		41	58	63	75	109
		37	67	72	74	104
		43	60	60	77	104
		36	53	53	78	102
C	56	68	56	90	108	
	54	63	69	75	95	
	61	66	78	85	101	
	51	53	59	87	100	
	48	64	68	90	121	
	55	66	63	86	112	
D	24	47	60	70	106	
	33	49	62	70	96	
	35	40	56	60	90	
	34	46	68	77	94	
	31	46	55	73	101	
	32	48	63	60	88	

A *	5	30	70	87	108	119
		32	60	88	122	134
		37	66	86	126	119
		32	63	84	122	131
		30	70	97	131	131
30		73	85	97	125	
B *		25	63	83	105	108
		29	53	88	122	121
		20	67	90	117	107
		25	55	78	121	122
		24	53	85	98	118
C		21	65	88	124	115
		43	69	93	94	122
		43	67	85	124	113
		47	79	82	82	130
	47	72	92	126	138	
D	44	69	88	104	127	
	45	78	97	118	140	
	21	54	81	112	116	
	14	49	77	106	114	
	18	56	76	93	120	
A *	10	21	55	81	102	116
		23	60	73	109	108
		17	61	71	112	114
		39	96	116	141	182
		34	48	132	144	163
40		84	121	152	175	
37		77	137	153	172	
38		81	131	152	162	
34		88	134	138	160	
B *		34	68	84	157	158
		34	81	128	154	173
		33	81	109	146	162
		31	66	116	151	158
		35	82	130	153	166
C		30	87	106	154	148
	53	91	130	146	167	
	51	89	113	130	178	
	54	92	136	144	167	
	58	89	120	155	154	
D	51	98	127	167	164	
	46	109	129	150	161	
	23	75	104	151	162	
	24	61	108	131	156	
	27	65	101	142	155	
A *	20	22	73	110	139	158
		25	73	112	151	173
		29	76	116	148	161
		54	122	164	209	200
		58	135	185	208	222
57		114	182	212	211	
50		118	173	212	206	
53		108	175	208	215	
48		128	179	212	217	
B *		24	111	170	214	196
		42	108	168	217	211
		39	95	183	201	202
		45	105	165	192	217
		44	114	168	212	206
C		45	108	173	206	227
	50	105	160	205	212	
	56	82	137	192	198	
	54	93	168	139	203	
	54	102	136	213	192	
D	58	108	145	207	193	
	61	85	155	179	216	
	32	87	172	168	200	
	36	85	168	158	199	
	35	90	168	170	196	
A *	20	32	86	171	164	199
		34	93	164	202	187
		39	92	149	179	202

4. ミカン缶詰の製造時に使用した、加工用水中の硝酸性窒素量と、その貯蔵中におけるスズの溶出量

使用容器材として、E.T. ブリキを用いた群を Fig. 6 に H.D. ブリキを用いた群を Fig. 7 に示したが、スズの溶出量は、いずれも、加工用水中の硝酸性窒素量の増加と共に、また貯蔵期間が長くなるにしたがって、増大している。

Fig. 8 は、使用用水中の硝酸性窒素の量とスズの溶出量の関係を示した図である。

缶詰の製造時に、缶内に封じ込まれ、缶材のスズ面の腐食に対して、消極剤として作用する物質が存在すれば、スズの溶出は激しくなる³⁾、このような物質の最も代表的な物質として、空气中の酸素が原因となったスズの溶出量の増加

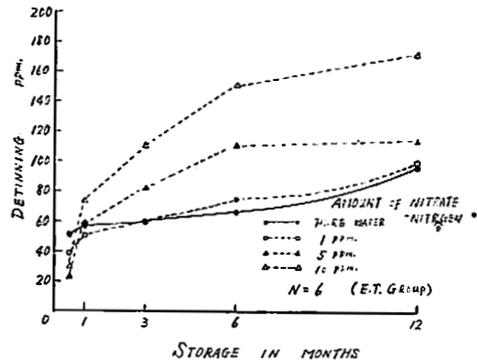


Fig. 6 Relationship between detinning and nitrate content in water used for canning. (E.T.)

* Added in canning water.

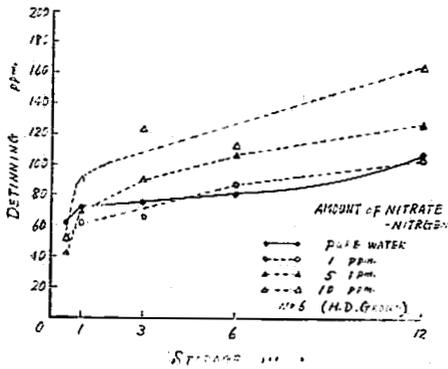


Fig. 7 Relationship between detinning and nitrate content in water used for canning. (H.D.)

* Added in canning water.

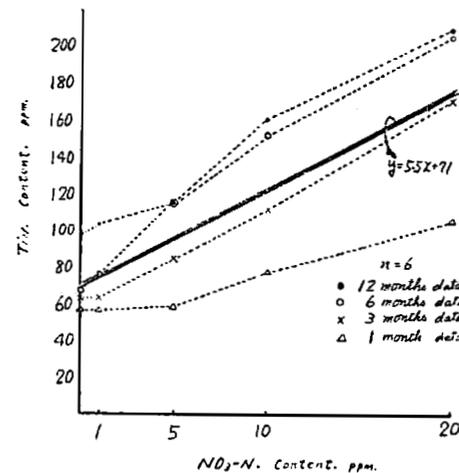


Fig. 8 Relationship of detinning and nitrate-nitrogen during storage. (H.D.)

現象が、その 1 の試験成績に明らかに現われている。

本報では、同じ目的で、消極剤として激しく作用する硝酸根につき、オレンジジュース缶詰中のスズの異状溶出⁴⁾の問題と同様、加工用水中の硝酸性窒素量と、これを加工用水として使用した、ミカン缶詰中のスズの溶出量の関係を検討した結果、明らかに、スズの溶出量は、Fig. 8 に示したように、加工用水中の硝酸性窒素量の多いもの程、増加しており、そのスズの検出値は、ほぼ $Y = 5.5x + 71$ (ただし、 $Y =$ スズ量ppm、 $x = \text{NO}_3 - \text{N}$ 量) に近い直線的な増加率を示した。

測定値の統計学的検討

1. 各試料区の試料群のスズの測定成績についてその分散の均斉性の検定

検定にかけた、data は、標準的なミカン缶詰の製法にしたがい、イオン交換樹脂処理を行った市水を加工用水として用いた。Table 2. "I-O"群を、前述の Bartlett の検定にしたがって検討を加えた。

ただし

検定に用いた F 値 $F_{5 \infty}^{0.05} = 2.21$

したがって、Table 2. のスズの測定成績につき、統計学的に比較検討を加えても差支つかえないことが明らかになった。

検定結果

直後区	$F_0 = 0.69$	差があるとはいえない
1カ月区	$F_0 = 2.16$	"
3カ月区	$F_0 = 1.58$	"
6カ月区	$F_0 = 1.11$	"
12カ月区	$F_0 = 0.62$	"

2. 加工用水中の硝酸性窒素および、使用した缶材と、その貯蔵中のスズの溶出量の関係

加工用水中の硝酸性窒素の量を 0, 1, 5, 10, 20ppm 変化せしめ、4種類の仕用の空缶を用いて、ミカン缶詰を製造し、これらの貯蔵区別のスズの溶出量を、二元配置法を用いて、検定を行った。

加工用水の検定に用いた F 値 $F_{12}^4 (0.05) = 3.36$

使用した缶材の検定に用いた F 値 $F_{12}^3 (0.05) = 3.49$

検定結果

加工用水の検討 標準品の級内変動

検定に用いた F 値 $F_{5*}^{0.05} = 2.21$

加工用水の検討

加工用水中の硝酸性窒素の量：缶の仕様

直後区	$F_0 = 0.69$	差があるとはいえない
1カ月区	$F_0 = 2.16$	"
3カ月区	$F_0 = 1.58$	"
6カ月区	$F_0 = 1.11$	"
12カ月区	$F_0 = 0.62$	"

加工用水の検定に用いた F 値 $F_{12}^4 (0.05) = 3.36$

使用缶材の検定に用いた F 値 $F_{12}^3 (0.05) = 3.49$

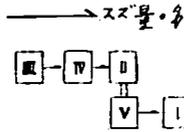
	加工用水	缶材
直後区	$F_0 = 35.8$ 有意差あり	$F_0 = 41.1$ 有意差あり
1カ月区	$F_0 = 31.0$ " あり	$F_0 = 5.6$ " あり
3カ月区	$F_0 = 116.0$ " あり	$F_0 = 0.8$ " なし
6カ月区	$F_0 = 72.2$ " あり	$F_0 = 1.3$ " なし
12カ月区	$F_0 = 229.0$ " あり	$F_0 = 6.6$ " あり

加工用水について

T₁-T₂ 数値表

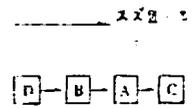
21c区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 20.0$

	I	II	III	IV	V
I		56	103	76	39
II			47	20	17
III				27	64
IV					37



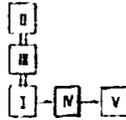
21d区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 22.3$

	A	B	C	D
A		34	47	60
B			81	26
C				107



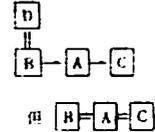
17a区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 42.5$

	I	II	III	IV	V
I		34	2	73	157
II			32	107	191
III				73	159
IV					158



17b区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 47.5$

	A	B	C	D
A		37	6	75
B			43	38
C				81



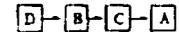
37a区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 49.1$

	I	II	III	IV	V
I		7	80	216	122
II			87	71	409
III				136	322
IV					186



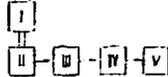
127a区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 11.3$

	A	B	C	D
A		40	17	71
B			23	28
C				51



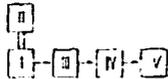
67a区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 73.0$

	I	II	III	IV	V
I			151	70	184
II			143	100	376
III				109	333
IV					224



127b区 $\sqrt{2\gamma\epsilon^2\phi} = 10.1$

	I	II	III	IV	V
I		2	90	58	416
II			91	257	418
III				161	327
IV					160



3. 各要因のいずれの2つの階級 (Ti)

の間に差があるかの検定

2. の結果より、各要因間に有意差を認められたものにつき、どの群の間に差があるかを検討して見た。

すなわち、T₁~T₂ の差の絶対値を求め、前述と同じ手法で検定した。

ただし $\phi = F_{1/2}^2 (0.05)$ の場合 4.75

以上要約すると、缶材の種類に関係なく加工用水中の硝酸性窒素量が多ければ多い程、またはそのような缶詰は貯蔵期間が長くなるにしたがって、スズの溶出量は増大する。

結 語

果実類缶詰中の重要品目であるミカン缶詰について、その製造条件が、如何に、スズの溶出に影響があるかについて、12カ月の室温貯蔵条件を含めて、検討を加えて見た。

その結果

1. 内容総量が多く、すなわち缶内上部空隙量が少く、そして巻締時の真空度を強く取った試料群のスズ溶出量が明らかに少い結果を得た。

2. 使用した缶材、電気メッキブリキ群と、ホットダイップブリキ群について比較検討した結果、電気メッキブリキ群の方がスズの溶出量は少い結果を得た。

また、ミカン缶詰の製造時に使用された缶詰用水中の硝酸根の量につきスズの溶出量との関係を12カ月の室温貯蔵条件も含めて、検討を加えて見た。

その結果

1. 缶詰用水中の硝酸根の量が少い程、スズの溶出量は少くオレンジジュース缶詰その他と同様の結果を得た。

ただし、直後試験区のデーター群のみ異なる結果となっている。

2. 使用缶材については、缶の天地に防食塗装を施した群のスズの溶出が最も少ない結果となっているが、缶胴部の腐食が他より特に激しく見られるため推奨することは出来ない。むしろ、次位に属した、電気メッキブリキ群が適当と思われる。

本報は、昭和42年4月20日日本缶詰協会技術会第16回大会（於・東京水産大学）で発表せるものである。

文 献

- 1) 小田分析化学882 (1961), 東洋学研報28 (1966)
- 2) 缶詰協会, 缶詰製造講義 (1) 91 (1961)
- 3) 缶詰協会, 缶詰製造講義 (1) 366 (1961)
- 4) 堀尾, 岩本, 小田, 食衛誌353 (1965)