

ポーログラフによる缶詰の研究—XV

輸出向け、ミカン缶詰控え見本品の開缶成績

小田久三 沖永ミドリ 小林みどり

POLAROGRAPHIC STUDIES ON CANNED FOODS—XV CUT-OUT TEST OF DUPLICATE SAMPLES OF EXPORTED CANNED MANDARINE ORANGE.

Kyuzo Oda, Midori Okinaga and Midori Kobayashi

Summary

Canned mandarine orange (duplicate samples of exported cans and samples from a test canning) manufactured under various conditions with different cans were examined as for the quality.

1. All of the samples examined satisfied the governmental regulations on the net content and the sugar content.
2. Tin dissolved amounted 79.1 ± 7.3 ppm in these samples.
3. Iron was found to amount 5.1 ± 1.0 ppm.
4. No significant difference in the extent of detinning was found among samples of different can materials, indicating that the corrosion of the uncoated inside wall of the "combination" cans (cans with lacquered ends and plain body which occupied only 63% of the total area of internal surface) is more intensive than that of whole internal surface of all-plain cans.

Significant differences in iron-dissolving were found, i.e., greater amounts of iron were detected in the combination cans than in the all-plain cans, indicating that the corrosion reached the tin-iron alloy layer in the formers. From these results, it is concluded that there is the risk of shortening the shelf-life of the canned mandarine orange when the combination cans are employed.

Significant differences in the tin content were observed among samples manufactured at different plants, but differences in the iron content were insignificant.

1. 緒 言

ミカン缶詰製造時の色々の要因が、缶材スズの溶出に大いに影響があることは、既に説明した¹⁾。本稿では、実際の各地区で製造された、輸出用ミカン缶詰の試験品を試料として、主としてスズの含有量を測定した結果を報告する。

2. 試料の説明

1) 缶材容器の説明

使用した空缶は製缶工場でブリキ材から履歴の明らかな一群の内径74.1mm×高 81.0mm の所謂5号缶である。

Cans used

	Cans	
	Body	Ends
①	H. D - plain	H. D - plain
②	E. T - plain	E. T - plain
③	E. T - plain	Enamelled
④	H. D - plain	E. T - plain
⑤	H. D - plain	Enamelled

2) 保管条件その他

缶詰工場の所在地は、静岡、四国、九州に涉っており、各工場群について、A. B. C. D. および E 群に分け、いずれも、冬期2月に製造され、次後、室温で約6カ月保管後、同年8月25日～9月6日の間に cut out test を行った。

加工に当って、注入液を含めた加工用水についてはイオン交換樹脂処理を施して、硝酸性窒素量を1 ppm 以下とした加工場もあれば、飲料適水をそのまま用水として用いた加工場もある。

3. 測定結果

1) 一般試験

輸出用ミカンシラップ漬缶詰の規定糖度は、「16%以上」となっているが、供試群は全て、16.2～17.6% の範囲内にあった。

また、内容総量について規格値は312gであり、供試群は、316.8～323.8gで、いずれも、輸出規格の合格品であった。

2) スズの測定

ポーラログラフ法による¹⁾。

3) 鉄の測定

オルソフェナンスロリン法による¹⁾。

4) 測定成績一覧表

4. Cut-out test for investigation of canned mandarine orange samples.

Sample name	Total weight (g)	Can weight (g)	Net content (g)	Vacuum (cm/Hg)	Gross head space (mm)	pH	Sugar (%)	Tin (ppm)	Iron (ppm)
①—A	380.5	60.0	320.5	10.0	7.0	3.57	17.2	81	3.49
	379.0	60.0	319.0	11.0	7.5	3.57	16.8	96	3.98
	382.5	60.0	322.5	7.0	7.0	3.50	17.0	93	3.92
	376.0	59.5	316.5	13.0	7.5	3.46	17.0	97	2.94
	377.0	59.5	317.5	13.0	8.0	3.50	17.4	85	3.26
	378.0	59.5	318.5	9.5	7.5	3.49	17.0	92	3.38
①—B	374.0	59.0	315.0	18.0	9.0	3.53	17.0	117	3.96
	379.5	59.5	320.0	16.0	8.0	3.50	16.6	103	2.90
	376.5	60.0	316.5	18.0	8.0	3.57	16.9	107	2.84
	375.5	60.0	315.5	17.5	9.0	3.58	17.0	114	3.49
	377.0	59.5	317.5	18.0	8.0	3.53	17.0	111	2.80
	380.0	60.0	320.0	16.0	8.0	3.53	16.8	110	3.39
①—C	379.0	59.5	319.5	12.0	8.0	3.51	16.8	72	2.69
	377.0	59.5	317.5	12.5	8.0	3.58	16.8	84	3.55
	379.5	60.0	319.5	8.5	7.5	3.58	16.7	73	2.82
	379.0	60.0	319.0	9.0	7.5	3.56	16.8	77	3.08
	378.0	59.5	318.5	13.0	8.0	3.50	16.9	74	3.52
	381.0	59.5	321.5	10.0	7.0	3.50	17.0	73	2.55
①—D	381.0	60.0	321.0	16.0	7.0	3.52	16.7	83	5.80
	380.0	60.5	319.5	17.0	7.5	3.52	17.0	79	4.61
	383.0	59.5	323.5	12.5	6.5	3.55	16.7	77	5.50
①—E	380.0	60.5	319.5	24.0	8.0	3.39	17.4	85	11.32
	380.0	59.0	321.0	20.5	7.5	3.38	17.5	78	10.20
	378.0	60.0	318.0	24.0	8.0	3.37	17.8	73	11.70
②—A	376.0	58.5	317.5	11.0	8.5	3.53	17.0	73	2.75
	376.0	59.5	316.5	15.0	8.5	3.52	16.7	90	4.52
	374.5	59.0	315.5	14.0	9.0	3.50	16.9	97	5.43
	376.0	59.0	317.0	11.5	9.0	3.48	16.8	97	3.87
	377.0	59.0	318.0	11.5	8.5	3.50	16.9	91	4.72
	376.0	59.5	316.5	12.5	8.5	3.51	17.0	85	4.98
②—B	375.0	59.0	316.0	18.0	8.5	3.68	16.2	112	3.63
	375.5	59.0	316.5	19.0	9.0	3.56	17.0	113	4.19
	374.0	59.0	315.0	19.5	9.0	3.63	16.9	115	4.48
	380.5	58.5	322.0	15.0	8.0	3.65	17.0	117	4.43
	379.0	58.0	321.0	15.0	8.0	3.60	16.5	110	3.39
	375.0	59.0	316.0	18.5	9.0	3.68	17.0	113	3.77
②—C	380.5	58.0	322.5	7.0	8.0	3.60	16.8	67	3.97
	384.5	58.5	326.0	4.5	6.5	3.65	16.1	43	3.11
	373.0	58.5	314.5	13.5	9.0	3.60	16.6	83	3.06
	388.5	59.0	329.5	0	5.5	3.62	16.6	52	2.29
	389.5	58.5	331.0	0	5.5	3.65	16.8	49	2.19
	378.0	58.5	319.5	9.5	7.5	3.60	16.6	64	3.99

②—D	381.5	59.0	322.5	16.0	7.5	3.50	16.6	69	5.46
	382.5	59.5	323.0	16.0	7.0	3.52	16.3	66	4.94
	383.0	58.5	324.5	14.0	7.5	3.35	16.7	87	9.75
②—E	378.5	59.0	319.5	19.0	8.0	3.40	17.0	77	9.77
	382.0	59.0	323.0	16.0	7.5	3.56	16.3	63	4.95
	381.0	60.5	320.5	18.0	8.0	3.55	17.0	70	9.79
③—A	377.0	59.0	318.0	11.5	8.5	3.52	16.8	83	3.09
	376.0	59.0	317.0	12.0	8.5	3.51	16.8	81	3.61
	379.0	59.0	320.0	9.5	7.5	3.56	16.8	70	3.13
	378.0	59.0	319.0	10.0	8.0	3.50	17.4	82	3.02
	379.5	58.5	321.0	9.0	7.5	3.50	17.8	65	2.82
	375.5	58.5	317.0	10.0	8.5	3.52	17.0	93	4.62
③—B	374.5	5.90	315.5	16.0	9.0	3.52	16.9	108	4.12
	380.5	5.90	321.5	11.5	8.0	3.60	17.0	86	3.88
	377.0	5.90	318.0	13.5	9.0	3.55	17.1	104	4.14
	375.5	5.90	316.5	13.5	8.5	3.60	16.8	104	3.69
	376.5	58.5	318.0	14.0	8.5	3.52	17.0	104	4.11
	378.0	58.5	319.5	12.0	8.0	3.52	17.0	105	3.69
③—C	378.5	58.0	320.5	13.0	8.0	3.11	17.6	57	2.21
	385.0	58.5	326.5	6.0	6.5	3.10	17.4	70	2.13
	380.5	58.0	322.5	10.0	7.0	3.11	17.4	52	2.03
	378.0	58.0	320.0	12.5	7.5	3.10	17.8	47	1.90
	381.5	59.0	322.5	10.5	7.5	3.09	17.8	56	2.29
	381.0	58.0	323.0	11.5	7.5	3.10	17.8	59	2.18
③—D	385.0	60.0	325.0	10.0	6.5	3.58	16.7	114	5.30
	385.0	60.0	325.0	11.5	6.5	3.51	16.0	72	4.87
	379.0	60.0	319.0	16.0	8.0	3.51	16.8	93	4.46
③—E	380.0	59.5	320.5	16.0	8.0	3.40	17.4	83	11.07
	379.5	59.0	320.5	15.0	8.0	3.40	17.8	92	10.77
	377.5	59.5	318.0	17.5	8.0	3.32	17.8	74	10.99
④—A	376.5	59.0	317.5	9.5	8.0	3.51	16.4	95	3.45
	373.5	59.5	314.0	12.0	8.0	3.52	15.7	98	3.22
	379.0	60.0	319.0	10.0	7.5	3.50	16.5	93	3.09
	378.0	59.5	318.5	6.0	7.5	3.50	16.3	89	3.88
	380.5	59.5	321.0	6.0	7.0	3.50	16.5	84	3.99
	378.5	59.5	319.0	10.0	8.0	3.51	16.1	88	3.05
④—B	378.5	60.0	318.5	12.0	8.0	3.51	16.8	65	3.41
	376.0	59.5	316.5	15.0	9.0	3.50	17.6	99	3.44
	373.0	59.5	313.5	16.0	9.5	3.52	17.4	97	3.06
	380.5	59.5	321.0	12.0	8.5	3.58	17.0	107	3.56
	376.5	60.0	316.5	15.5	8.5	3.57	17.0	121	3.51
	374.5	59.5	315.0	14.0	9.0	3.53	17.0	99	3.67
④—C	379.5	59.5	320.0	12.0	8.0	3.72	16.4	84	2.31
	378.5	59.0	319.5	12.0	8.0	3.67	16.4	82	2.81
	378.5	59.0	319.5	12.0	7.5	3.63	16.5	75	2.45

④—C	383.5	59.5	324.0	10.0	7.0	3.70	16.8	65	2.69
	388.0	59.5	328.5	6.0	6.5	3.69	16.9	45	2.41
	381.5	59.5	322.0	10.5	7.5	3.70	16.5	61	2.01
④—D	384.0	58.5	325.5	12.0	6.5	3.60	16.4	43	4.89
	378.0	59.5	318.5	12.0	8.0	3.50	16.2	63	4.39
	383.5	58.0	325.5	11.5	6.5	3.41	16.2	51	4.59
④—E	376.5	59.5	317.0	17.5	7.5	3.41	17.6	71	9.61
	380.5	59.5	321.0	16.0	7.5	3.42	17.4	63	9.70
	381.0	58.0	323.0	12.5	7.5	3.38	17.0	56	9.17
⑤—A	377.5	59.5	318.0	11.0	8.5	3.51	16.2	81	4.19
	380.5	59.0	321.5	8.5	7.5	3.54	17.0	74	4.47
	379.0	59.0	320.0	9.0	7.5	3.52	16.5	104	3.76
	379.5	59.0	320.5	8.5	7.5	3.50	16.9	96	4.81
	379.5	59.0	320.5	7.5	8.0	3.55	17.0	87	4.76
	379.5	59.5	320.0	11.5	8.0	3.55	16.4	96	4.07
⑤—B	384.5	59.5	325.0	12.0	7.0	3.59	17.5	83	3.96
	379.5	59.0	320.5	17.0	8.0	3.60	17.3	83	4.59
	379.0	59.0	320.0	18.5	8.5	3.63	17.5	81	3.80
	379.0	58.5	320.5	17.5	8.0	3.52	17.5	85	4.23
	381.0	59.5	321.5	17.0	8.0	3.59	17.3	85	5.15
	381.5	58.0	323.5	15.0	7.5	3.56	17.1	78	4.12
⑤—C	383.0	59.5	323.5	12.5	7.5	3.10	17.9	50	2.55
	383.0	60.0	323.0	12.0	7.5	3.11	17.9	51	3.13
	382.0	59.5	322.5	12.0	7.5	3.16	17.7	54	2.38
	378.5	59.0	319.5	15.0	8.0	3.11	17.6	63	2.45
	383.5	59.5	324.0	11.5	7.5	3.14	17.4	57	2.88
	381.5	60.0	321.5	14.0	7.5	3.10	17.8	65	2.62
⑤—D	381.0	59.5	321.5	16.0	7.5	3.62	17.6	44	5.64
	383.0	58.5	324.5	7.0	7.0	3.60	17.6	54	5.27
	383.5	57.5	326.0	12.5	7.0	3.61	16.8	45	4.99
⑤—E	380.0	58.0	322.0	16.0	7.5	3.46	17.0	70	9.83
	377.0	58.5	318.5	17.0	8.5	3.41	17.4	69	10.08
	378.0	60.0	318.0	19.5	7.5	3.47	17.5	76	9.78

5. 検 討

1) 平均値の信頼限界

測定成績一覧表中のスズ
の測定値120点につき、
各群ごとにプールして、
その平均値を求め、これ
より信頼限界を算出した。

各群ごとのスズの測定値の平均値 (\bar{x}_i)

91	89	79	90	91	110	113	102	83	98	76
60	57	57	69	80	74	93	48	52	79	70
83	72	63								

標本平均 $\bar{x} = \frac{1}{25}(91+89+\dots+63)=79.1$

不偏分散 $\mu^2 = \frac{1}{25-1}(91^2+89^2+\dots+63^2-25 \times 79.1^2)$
 $=313.88$

$\therefore \mu = 17.7$

標本の大きさ $N=25$ の場合

t 分布表より $t(\alpha=0.05)=2.064$

これより

$$\mu \times \frac{t}{\sqrt{N}} = 17.7 \times \frac{2.064}{\sqrt{25}} = 7.306$$

すなわち、測定成績一覧表中のスズの値は、

信頼度 95% において

79.1 ± 7.3 ppm であるといえる。

同様に鉄の測定値についても、検討を加えて見る。

各群ごとの鉄の測定値の平均値 (\bar{x}_i)

3.5	3.2	3.0	5.3	11.1	4.4	4.0	3.1	6.7	8.2	3.4
3.9	2.1	4.9	10.9	3.4	3.4	2.4	4.6	9.5	4.3	4.3
2.7	5.3	9.9								

標本平均 $\bar{x} = \frac{1}{25}(3.5+3.2+\dots+9.9)=5.1$

不偏分散 $\mu^2 = \frac{1}{25-1}(3.5^2+3.2^2+\dots+9.9^2-25 \times 5.1^2)$
 $=6.42$

$\therefore \mu = 2.53$

標本の大きさ $N=25$ の場合

t 分布表より $t(\alpha=0.05)=2.064$

これより

$$\mu \times \frac{t}{\sqrt{N}} = 2.53 \times \frac{2.064}{\sqrt{25}} = 1.04$$

すなわち、測定成績一覧表中の鉄の値は

信頼度 95% において

5.1 ± 1.0 ppm であるといえる。

2) 二元配置法によるスズ量の有意差検定

スズ量の測定値の各群毎の平均値を、二種類の要因に分けて見る。

すなわち、製造工場 A~E 群

◦ 缶材仕様 ①～⑤ 群

これらについて、有意差検定を行って見る。

各群別のスズ量の \bar{x} 表

工場 缶材	A	B	C	D	E	Sum
1	91	110	76	80	79	436
2	89	113	60	74	70	406
3	79	102	57	93	83	414
4	90	83	57	48	72	350
5	91	98	69	52	63	373
Sum	440	506	319	347	367	

$$\Sigma = 1979$$

$$\Sigma \bar{x} = 79.1$$

これより、分散分析表を作成して見ると

分散分析表 (Sn について)

$$F_{15}^4(0.05) = 3.01$$

$$F_{16}^4(0.01) = 4.77$$

要 因	変 動 S	自由度 f	不偏分散 V	分散比 F。	
行間変動 (缶材)	808.64	4	202.16	1.57	差なし
列間変動 (製造工場)	4,434.67	4	1,108.66	8.65	差あり
誤 差	2,050.96	16	128.18		
全 変 動	7,294.24	24			

同様に、鉄量について有意差検定を行って見る。

各群別の鉄の \bar{x} 表

工場 缶材	A	B	C	D	E	Sum
1	3.5	3.2	3.0	5.3	11.1	26.1
2	4.4	4.0	3.1	6.7	8.2	26.4
3	3.4	3.9	2.1	4.9	10.9	25.2
4	3.4	3.4	2.4	4.6	9.5	23.3
5	4.3	4.3	2.7	5.3	9.9	26.5
Sum	19.0	18.8	13.3	26.8	49.6	

$$\Sigma = 127.5$$

$$\Sigma \bar{x} = 5.1$$

これより分散分析表を作成して見ると

分散分析表 (Fe について)

$$F_{16}^4(0.05) = 3.01$$

$$F_{16}^4(0.01) = 4.77$$

要 因	変 動 S	自由度 f	不偏分散 V	分散比 F。	
行間変動 (缶材)	136.6	4	34.1	0.59	差なし
列間変動 (製造工場)	16,369.4	4	40,923.0	7.07	差あり
誤 差	925.0	16	57.8		
全 変 動	17,431.0	24			

6. 考 察

色々な、ブリキの組合せによる缶材仕様（行間変動）と、スズの溶出量の関係は、分散分析（以下検定と略す）結果および、Fig. 1 に示したように、その差異は認められなかった。ただし、この検定結果については、試料群③および⑤群は、缶の Ends に防蝕塗装を施した缶詰であり、他の①、②および④群の缶詰のブリキ面（内面について）を100とした場合、③および⑤群のブリキ面は、その約68%に相等するブリキ面を露出しているにもかかわらず、スズの溶出量に差異を生じなかったという結果である。

すなわち、①、②および④群の試料は、缶材の全内面より、すなわち Body, Ends より一様にスズが溶出したのに対し、③および⑤群は、Ends 部には防蝕塗装を施してあるため、Body のみから、上記のスズ量が、溶出した事になり、スズ面の腐蝕は激しいはずである。また事実、肉眼的にも、そのような傾向が明らかに認められる。このことは、容器材の耐蝕性という観点よりすれば、好ましい結果とはいえない。

この問題については、鉄の溶出量の検定結果および Fig. 4 にも表われ、缶材仕様とスズの溶出量の検定結果で有意差が認められないにもかかわらず、これを鉄の溶出量について検討した結果では、明らかに有意差が表われ、特に⑤試料群すなわち、缶材仕様、Body-H. D. ブリキ、Ends-enamel 塗装群は、Body ブリキ面の表層のスズの腐蝕に続いて素材の鉄面への腐蝕が進行しつつあると推察し得る。

なお、製造工場（列間変動）別と、スズの溶出量の関係は、検定結果および Fig. 1 に示したように、C, D群製品のスズの溶出量が少く、A, B群製品のスズの溶出量が多い。

次に鉄の溶出量については、缶材仕様（行間変動）の検定結果および Fig. 4 にて明らかなごとく有意差が認められ、特に Ends 部のみに防蝕塗装を施すことは、スズの溶出量を抑制する効果

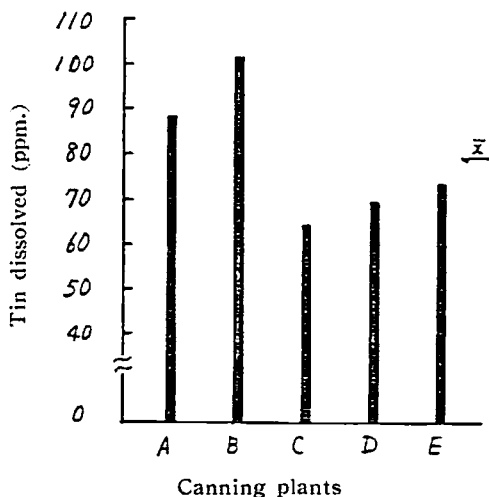


Fig. 1 Canning plants and detinning

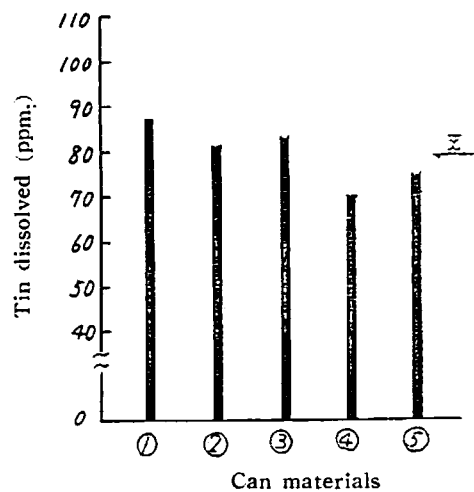


Fig. 2 Can materials and detinning

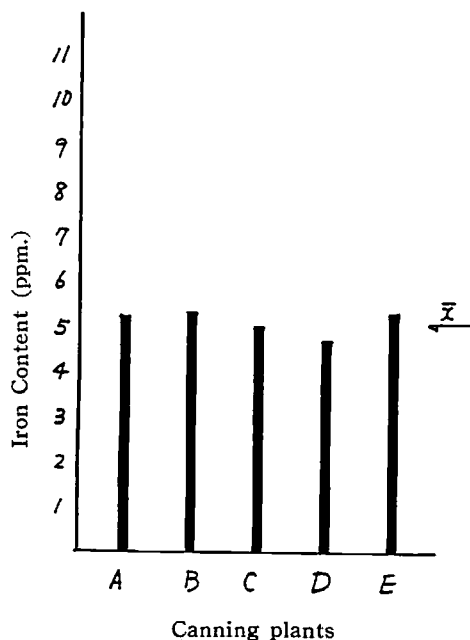


Fig. 3 Canning plants and Iron content.

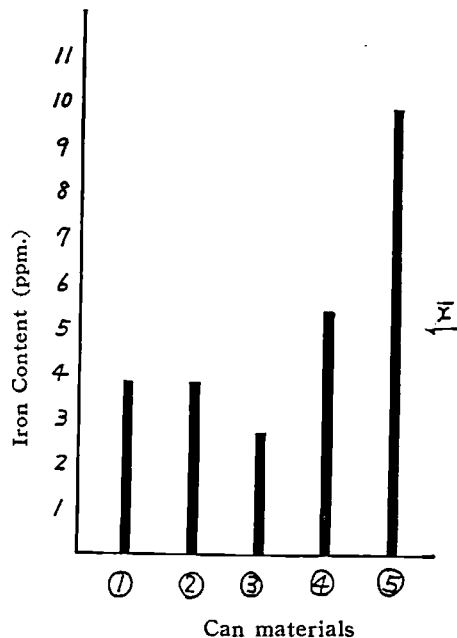


Fig. 4 Can materials and Iron content.

もなく、全内面 Plain 缶と同様のスズ量の測定結果であり、しかも、鉄の溶出を多くするという缶詰としての Shelf-life を短くする結果となる。

製造工場（列間変動）については、検定結果および Fig. 3 に示したように、ほとんどその差異は認め難い。

すなわち、原料および加工用水を含めたミカン缶詰の製造工程中の諸因子が、スズの溶出に差異を生じせしめるのに対し、缶材仕様、特に Ends に防腐塗装を施すことは、スズの溶出量を抑制し得ないのみならず、鉄の溶出をも増加する。

7. 結 語

製造後、約 6 カ月を経過した輸出用控え見本の試験用ミカン缶詰 120 点につき、色々と検討を加えた。

その結果

- 1) 内容総量、糖度共、全数、規格に合格した缶詰であった。
- 2) これらの缶詰のスズの測定成績は、 79.1 ± 7.3 ppm であった。
- 3) また、鉄の測定成績は、 5.1 ± 1.0 ppm であった。
- 4) スズの測定成績を群別し、検討した結果
 - 缶材仕様とスズの溶出量については有意差が認められない。
 - 製造工場とスズの溶出量間には有意差を認められた。

5) 鉄の測定成績を群別し、検討した結果、スズ項とは逆に、

- 缶材仕様と鉄の溶出量について、有意差が認められ、Ends のみに防蝕塗装を施した群の鉄の溶出がいちじるしい。
- 製造工場と鉄の溶出量については、有意差が認められない。

すなわち、前報¹⁾と同様、缶の Ends のみに防蝕塗装を施した缶詰は、スズの測定結果では差異がないが、全内面 Plain 缶に比べ、Body のみについて考察すれば、単位面積当りのスズの溶出が激しく、ブリキ材の合金層あるいは、鉄面まで腐蝕が進行するため、缶詰の Shelf-life を短くする危険がある。

附記、本学研究学生、宝田豊和君の協力を得た。

文 献

- 1) 前報 ポーラログラフによる缶詰の研究 第14報