

薄ブリキ板を使用した空缶の耐内容物性

パイナップル・ジュースならびにオレンジ・ジュース缶詰について

木村圭一・児島安枝・衣斐寿子

INTERIOR-CORROSION RESISTANCE OF THIN TIN-PLATE CANS EXPERIMENTS ON CANNED PINEAPPLE JUICE AND CANNED ORANGE ("MANDARIN" ORANGE) JUICE DRINKS

Keiichi Kimura, Hiroe Kojima and Toshiko Ehi

Tin-plates manufacturers are making their supreme efforts toward the continuous progress of the tin-plate industry. Their studies brought about the development of thin tin-plates having high intensity and superior quality. Thin tin-plates are made from highly tempered steel plates, and enough considerations are made on their intensity.

When the thin tin-plates are employed for tin-cans, horizontal beads are performed on the can body to protect it from the inner or outer pressure during canning and from shock during transportation. It has been proved that the higher intensity is obtained by beads, but, on the other hand, a fear has been felt for if the electro-chemical corrosion of the inner surface of the can body might be increased by bead processing.

Therefore, these studies have been carried out, to know the interior-corrosion resistance of beaded cans compared with that of the conventional non-beaded cans. Pineapple juice and orange juice drinks were packed in two kinds of test cans (thin beaded and non-beaded) (Table 1) in commercial production and each group were divided again into two groups, one group was stored at room temperature for 12 months and the other at 37°C.

Interior corrosion of these test cans were investigated at intervals.

Results obtained are:

- 1) Retention of vacuum in beaded cans were not inferior to that in conventional non-beaded cans (Table 2, Fig. 1-1, Fig. 1-2, Fig. 2-1, Fig. 2-2).
- 2) Differences in pH value and appearances of the products were not remarkable between the beaded and non-beaded cans (Table 3).
- 3) Differences in the amounts of dissolved iron were small between the beaded and non-beaded cans (Table 4, Fig. 3-1, Fig. 3-2), and the amounts of dissolved tin in beaded cans were rather low comparing with non-beaded cans after storage for 12 months at 37°C (Table 5, Fig. 4-1, Fig. 4-2).
- 4) Even if the beads had been performed to the can body, no visible local corrosion took place at the beaded portion, and the mild corrosion, if any, proceeded all over the inner surface like in the non-beaded cans (Table 7).
- 5) It is concluded from these results that interior-corrosion resistance of beaded cans seemed to be the same as, or superior to, that of conventional non-beaded cans.

緒 言

缶詰容器材料として使用されるブリキ板は、連続焼鈍電気メッキ・ブリキ板の出現に至り目ざましい発展をとげ、また需要もビール缶、ジュース缶、炭酸飲料缶など新分野の開拓により急速な伸長をみせている。しかし近年、化学処理鋼板、アルミニウムならびに合成樹脂などブリキ板以外の缶詰容器材料ないしは食品包装材料の研究が進み、これらの缶詰分野への進出もまた著しい。もちろんブリキ・メーカーにおいても品質のより一層の向上を計ることはいうまでもなく、近年、諸資材価格の著しい高騰下の情勢下においてもなおブリキ板の価格の安定につとめ、しかも品質の安定維持もしくは向上を期するための研究努力が不断になされてきている。その結果の一つとして品質的にも強度的にもすぐれた性質を持った薄ブリキ板なるものが開発せられた。薄ブリキ板にはテンパー度の高い鋼板が使用され、その強度に関し十分な配慮がなされているが、本ブリキ板に不可避の限界径以上の径を持った缶詰容器材料として使用する場合、さらに缶胴に軸方向と直角に Bead を施し、殺菌加熱および冷却時に加わる内外圧、あるいは缶詰輸送中に受ける衝撃などに耐え得るよう工夫されなければならない。しかし、Bead を施すことによりブリキ板の加工変形部分が従来の Bead のない空缶よりもかなり多くなり、その結果、Bead 部および Side seam 部などにおける内容物による腐食の増大が懸念される。

われわれはパイナップル・ジュースならびにオレンジ・ジュース缶詰について Bead のない従来の空缶を使用した缶詰を対照として、問題の薄ブリキ板製 Bead 入空缶使用の缶詰につき 1 年間にわたり貯蔵試験を実施し、兩種空缶の耐内容物性について比較検討を行ない、本試験缶詰に関する限り兩種空缶の耐内容物性にはほとんど差異の認められないことを観察した。以下にその結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試 験 缶 種

缶型は内面無塗装の 200gms 果汁缶 (202×402) で缶の種類は Table 1 のごとくである。

Table 1 Kinds of test cans. (Can size: 202×402)

Code*	Products**	No. of beads	Tin plate	
			Bodies	Ends
A	P	8	High temper E. T. #100 Plain	T. U. E. T. #100 Plain
	O			
C	P	0	T. U. E. T. #100 Plain	T. U. E. T. #100 Plain
	O			

Note. * A: Beaded can
C: Non-beaded can (Control can)

** P: Pineapple juice
O: Orange juice

2. 実缶の製造方法

Table 2 に掲げた 2 種類の空缶を使用し、コマーシャル・プロダクションに準じ製造した。製造方法の概略はつぎのとおりである。

◎パインアップル・ジュース

パインアップル・クラッシュ缶詰を開缶——搾汁——調合——瞬間殺菌 (Temp. $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 40sec.) ——充填 (Temp. 84.5°C) ——巻締——冷却——缶拭、函詰。

◎オレンジ・ジュース

冷凍みかんを解凍——破碎——搾汁——調合——瞬間殺菌 (Temp. $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 40sec.) ——充填 (Temp. 84.5°C) ——巻締——冷却——缶拭、函詰。

3. 貯蔵試験区、開缶時期

試験缶詰を 2 区に分け、1 区を室温に、他の 1 区を 37°C 恒温室に貯蔵し、製造直後、貯蔵 1 カ月、3 カ月、6 カ月、12 カ月経過後に開缶した。

4. 開缶方法

各種類、無作為にとりだした試料缶詰を一夜室温に放置後、衛生検査指針 III¹⁾ に準じた方法²⁾ により行なった。すなわち、1) 重量測定後、振盪混和、2) 真空度測定後、開缶し、3) 上部空隙測定後、ピーカーに移し、重金属測定試料を磁製ルツボに秤取し、残液について pH、その他の測定を行なった。

5. 重金属の測定

前記のごとく開缶し、磁製ルツボに秤取した試料に赤外線ランプ (375W) を照射し、蒸発炭化させた後、電気炉に入れ 500°C で灰化し、灰化後、塩酸 (1 + 1) 5 ml を加え水浴上で蒸発乾固し、それぞれつぎに記す方法で測定した。

◎溶出鉄量

臭化水素酸処理を行なった後、オルト・フェナンスロリン法^{3,4)} により測定した。

◎溶出錫量

2 M 塩酸と 2 M 塩化アンモニウムの等容混液よりなる電解液 20 ml を加え、ガラス棒で攪拌し時計皿で覆い、一夜室温に放置後、再びガラス棒で攪拌した液について交流ポーラログラムをとり波高を測定し、同時に測定した標準錫溶液のポーラログラムの波高より作製した検量線と対比し溶出錫量を算出した⁵⁾。

◎溶出鉛量

0.3 N 過塩素酸溶液中に 0.001 N 塩酸を含む液を電解液に用い、この液 10 ml を加え、以下錫の場合と同様ポーラログラフイーにより測定した。

6. 缶内面腐食状態

つぎのような 6 段階の評価基準に従い、蓋、底、缶胴 (Flat 部、Bead 部、液線部) に分け視覚的に観察評価した。

— : 腐食がまったく認められないもの。

- ± : 腐食が僅少認められるもの。
- + : 軽度の腐食が認められるもの。
- ++ : 中程度の腐食が認められるもの。
- +++ : 比較的著しい腐食が認められるもの。
- ++++ : きわめて著しい腐食が認められるもの。

試験結果および考察

1. 真空度

各開缶時期に測定した真空度を温度 20°C における真空度に換算し Table 2 に掲げた。

Table 2 Changes in can vacuum during storage at room temp. and 37°C. (n=9)

Products	Storage		Room temp. (cm/Hg)					37°C (cm/Hg)				
	Code	Months	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
Pineapple juice	A		39.7	40.8	37.0	34.0	33.3	39.7	39.1	34.3	31.9	28.6
	C		37.5	34.9	33.4	32.2	19.0	37.5	30.9	27.9	27.9	21.9
Orange juice	A		40.5	39.9	35.5	36.3	34.7	40.5	36.1	33.4	31.6	25.5
	C		40.9	34.9	36.8	38.9	31.2	40.9	37.5	32.8	32.8	23.3

Table 2 の結果をグラフに表わすと Fig. 1-1, Fig. 1-2, Fig. 2-1, Fig. 2-2 のごとくになる。

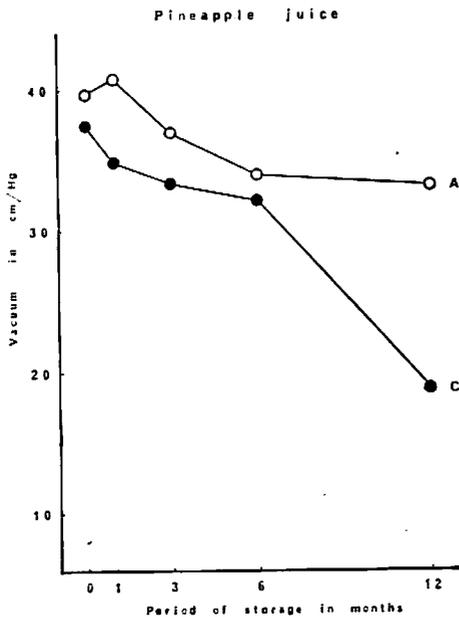


Fig. 1-1 Changes in can vacuum during storage at room temp. (cf. Table 2).

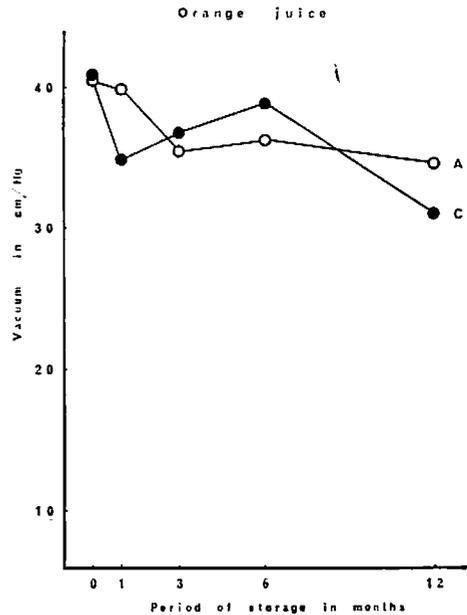


Fig. 1-2 Changes in can vacuum during storage at room temp. (cf. Table 2).

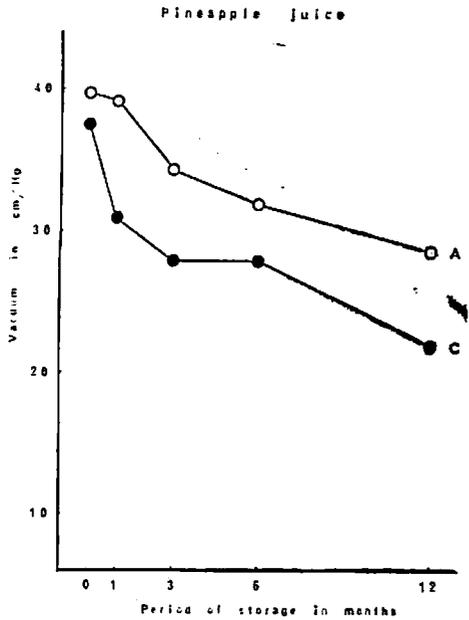


Fig. 2-1 Changes in can vacuum during storage at 37°C (cf. Table 2).

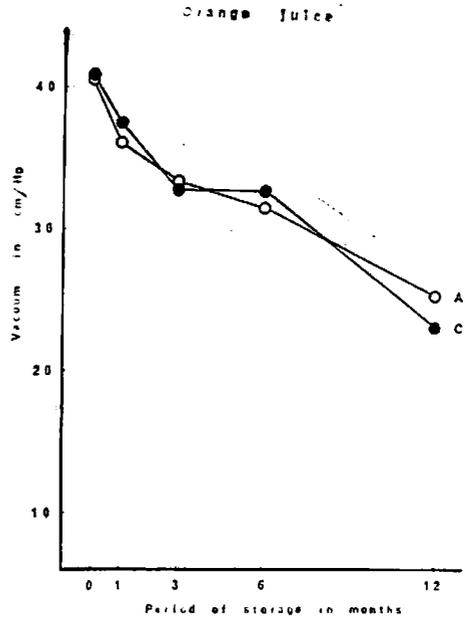


Fig. 2-2 Changes in can vacuum during storage at 37°C (cf. Table 2).

貯蔵日数の経過とともに真空度（平均真空度）は徐々に低下して行き、貯蔵12カ月経過後には一部に低下の目立つものも存在した。しかし、37°C貯蔵区においても未だ無真空缶、膨張缶など異常缶の発生はまったく認められなかった。試験缶詰Aと対照缶詰Cの真空度の推移をみると、パインアップル・ジュース区では室温貯蔵区、37°C貯蔵区とも試験缶詰Aが高く、オレンジ・ジュース区でも両缶種間に明瞭な差異はないが、貯蔵12カ月区の結果では若干試験缶詰Aが高く、パインアップル・ジュース区、オレンジ・ジュース区を通じ試験缶詰Aが対照缶詰Cよりも真空度保持にすぐれた結果を示している。

2. 内容物の pH

pH の測定結果（ガラス電極pHメーターを使用）を Table 3 に掲げた。

Table 3 Changes in pH value during storage at room temp. and 37°C. (n=9)

Products	Storage Code	Months	Room temp.					37°C				
			0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
Pineapple juice	A		2.87	2.86	2.91	2.91	2.85	2.87	2.90	2.89	2.89	2.87
	C		2.88	2.89	2.91	2.98	2.88	2.88	2.88	2.90	2.90	2.91
Orange juice	A		2.94	2.98	3.02	3.09	2.97	2.94	3.00	3.03	2.99	3.00
	C		2.92	2.99	3.00	3.09	3.07	2.92	3.01	3.00	2.99	3.02

pH はパインアップル・ジュース区、オレンジ・ジュース区とも貯蔵期間を通じほとんど変化はなく、また試験缶詰Aと対照缶詰Cの間にもほとんど差異は認められなかった。

3. 溶出鉄量および溶出錫量

溶出鉄量の測定結果を Table 4 に、溶出錫量の測定結果を Table 5 に掲げた。

Table 4 Changes in the amounts of dissolved iron in the products during storage at room temp. and 37°C. (n=9)

Products	Storage		Room temp. (ppm)					37°C (ppm)				
	Code	Months	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
Pineapple juice	A		5.7	5.6	5.8	5.1	6.0	5.7	5.6	5.3	5.6	5.3
	C		4.8	5.1	4.9	4.5	5.2	4.8	5.3	5.0	5.7	5.4
Orange juice	A		2.8	2.9	2.6	2.4	2.9	2.8	2.8	2.9	2.9	3.2
	C		3.5	3.3	3.5	3.0	3.3	3.5	3.2	3.9	4.1	4.1

Table 5 Changes in the amounts of dissolved tin in the products during storage at room temp. and 37°C. (n=9)

Products	Storage		Room temp. (ppm)					37°C (ppm)				
	Code	Months	0	1	3	6	12	0	1	3	6	12
Pineapple juice	A		51.6	60.6	72.4	90.7	122.5	51.6	88.6	93.6	124.2	143.2
	C		61.1	69.9	81.3	78.2	112.7	61.1	87.2	96.7	137.1	151.5
Orange juice	A		56.0	57.5	61.4	74.5	104.7	56.0	66.2	77.8	108.3	152.0
	C		61.3	61.4	66.9	79.1	120.7	61.3	77.2	87.6	122.5	202.0

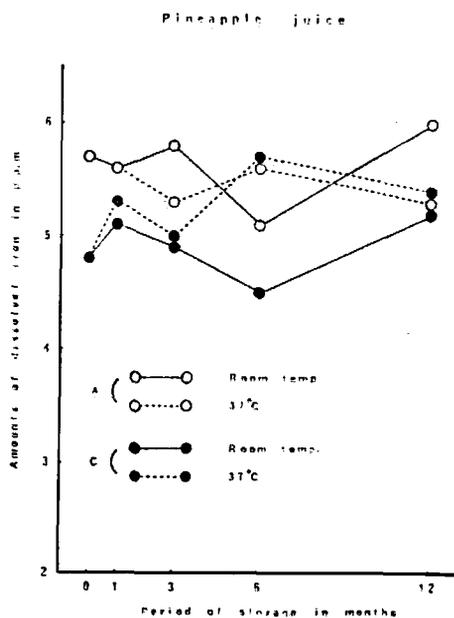


Fig. 3-1 Changes in the amounts of dissolved iron in the products during storage (cf. Table 4).

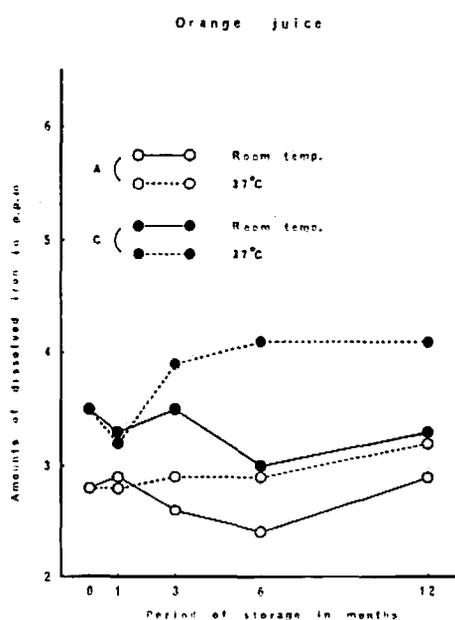


Fig. 3-2 Changes in the amounts of dissolved iron in the products during storage (cf. Table 4).

Pineapple juice

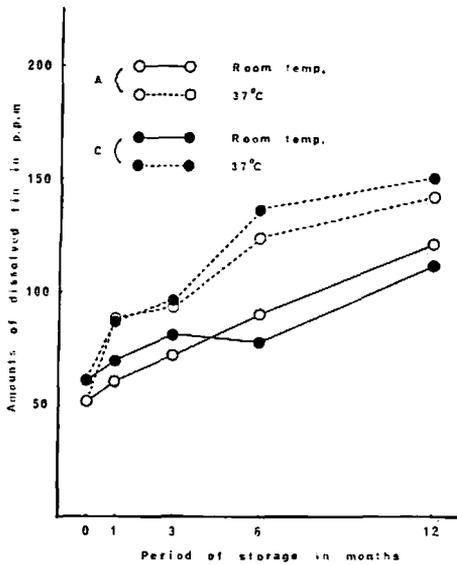


Fig. 4-1 Changes in the amounts of dissolved tin in the products during storage (cf. Table 5).

Orange juice

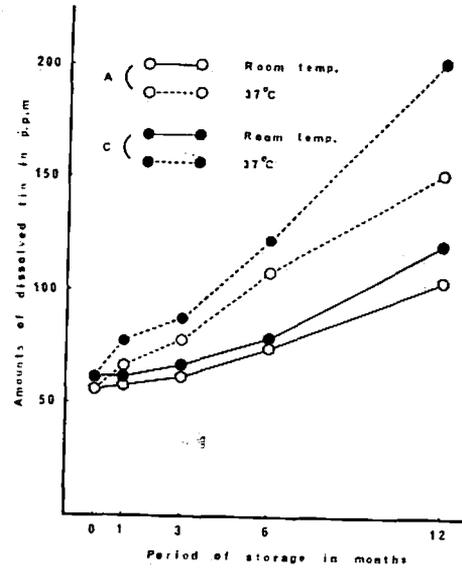


Fig. 4-2 Changes in the amounts of dissolved tin in the products during storage (cf. Table 5).

Table 4, Table 5 の結果をグラフに表わすと Fig. 3-1, Fig. 3-2, Fig. 4-1, Fig. 4-2のごとくになる。

溶出鉄量は室温貯蔵区, 37°C貯蔵区とも経時的増加はほとんど見受けられず, パインアップル・ジュース区において 5~6 ppm, オレンジ・ジュース区において 3~4 ppm 程度で試験缶詰 A と対照缶詰 C との間にも判然たる傾向はみられず, 差異も僅少にしかすぎなかった。

ジュース缶詰のような酸性缶詰内における腐食は主として錫と鉄との間に成立する電気化学的作用により進行する。しかも, 缶詰内では錫と鉄の電位が逆転し, 錫が Anode, 鉄が Cathode となり, 錫の溶出は経時的に増加するが, 鉄の溶出は露出鉄面が極端に増大するまでは錫の犠牲において抑制されるためほとんど進行しない⁶⁻¹⁰⁾。そしてこの期間では水素ガスの蓄積も少なく, 無真空缶あるいは膨張缶の発生にまで至らなかったことも首肯できる。

溶出錫量は室温貯蔵区, 37°C貯蔵区とも経時的増加を示した。貯蔵12カ月区の結果について試験缶詰 A と対照缶詰 C を比較すると

パインアップル・ジュース区では

室温貯蔵区 : A (122.5ppm) > C (112.7ppm)

37°C貯蔵区 : C (151.5ppm) > A (143.2ppm)

のごとくなり, 両缶種間に差異は少なく, また室温と37°Cの両貯蔵区においてそれぞれ順位が逆になり, 両缶種間に判然たる傾向を認め得なかった。

オレンジ・ジュース区では

室温貯蔵区：C (120.7ppm) > A (104.7ppm)

37°C貯蔵区：C (202.0ppm) > A (152.0ppm)

のごとくなり、室温貯蔵区、37°C貯蔵区とも対照缶詰Cが試験缶詰Aよりも溶出量が高くなっている。

酸性缶詰内における錫、鉄の電気化学的腐食機構はさきに述べたごとく、錫が鉄に対して Anode として働くため、その腐食が加速され、Cathode となる露出鉄面積が大きいほど錫の腐食速度は著しくなる。

缶胴に Bead を施した缶は Bead のない従来の缶に比べ加工変形部分が多く、それゆえブリキ表面に亀裂などにより生じた微細な傷（露出鉄面）が多くなり、それに伴い缶内面腐食が Bead のない缶よりも増大するのではないかと懸念されたが、本試験缶詰に関する限りにおいては、そのような傾向は見られず、Bead のない従来の缶と同様あるいは、それ以上の耐内容物性を有するものと考えられた。

4. 溶出鉛量

貯蔵12カ月経過後の測定結果を Table 6 に掲げた。

Table 6 Amounts of dissolved lead after storage for 12 months at room temp. and 37°C. (n=9)

Products	Storage		Room temp. (ppm)	37°C (ppm)
	Code			
Pineapple juice	A		0.3	0.5
	C		0.2	0.4
Orange juice	A		0.4	0.7
	C		0.2	0.6

試験缶詰Aは対照缶詰Cに比べ、Bead 加工などによる缶胴の加工変形部分が多く、Side seam 部の半田露出面積もあるいは若干大きくなっているのか、溶出量がやや高くなっている。

5. 内容物の状態

パイナップル・ジュース区、オレンジ・ジュース区とも室温貯蔵区、37°C貯蔵区を通じ試験缶詰Aと対照缶詰Cとの間に差異は認められなかった。

6. 缶内面腐食状態

缶内面腐食状態の観察評価結果を Table 7 に掲げた。

パイナップル・ジュース区、オレンジ・ジュース区とも略同様の腐食傾向を示し、缶内全面にわたり認められ、蓋に比べ胴、底において若干著しく観察せられた。

缶胴の腐食について試験缶詰Aと対照缶詰Cを比較すると、両缶種とも全面にわたり略一様に進行し、試験缶詰Aにおいても Bead 部と Flat 部の腐食程度に差異はなく、Bead 部において腐食が局部的に進行するような傾向はみられず、Bead を施すことにより腐食が促進されるという懸念はないようである。対照缶詰Cにおいてはごく僅少にすぎないが、液線腐食が試験缶詰Aより

Table 7 Visual observation score of internal-corrosion during storage at room temp. and 37°C. (n=9)

Products	Code	Storage		Room temp.					37°C					
		Months		0	1	3	6	12	0	1	3	6	12	
		*Portion												
Pineapple juice	A	T E		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		B F		+	+	++	++	++	+	++	++	++	++	++
	C	T E		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		B F		±	±	±	-	±	±	-	±	±	-	-
	B	B. D L. L		+	+	++	++	++	+	++	++	++	++	++
		L. L		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Orange juice	A	T E		+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	
		B F		+	+	++	++	++	+	++	++	++	++	
	C	T E		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
		B F		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	B	B. D L. L		+	+	++	++	++	+	++	++	++	++	
		L. L		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	

Note. * T: Top E: End B: Body F: Flat B. D: Bead L. L: Liquid line

もやや多く観察せられたが、密封の際における減圧度が影響しているかもしれない。全般的にみて両缶種の腐食状態、腐食程度にほとんど差異は認められない。溶出錫量の結果なども総合して評価すると、むしろ Bead を施した試験缶詰 A が Bead のない対照缶詰 C よりも耐食性が幾分すぐれているともみられるような結果を与えた。

要 約

テンパー度の高い薄ブリキ板を缶胴に使用し、殺菌加熱および冷却時に受ける内外圧、あるいは輸送中の衝撃などに耐え得るよう Bead を施した空缶の耐内容物性について従来の Bead のない空缶を対照として比較検討を試みた。使用缶型は内面無塗装の 200gms 詰果汁缶で、パイナップル・ジュースならびにオレンジ・ジュースの 2 種類の内容物について実施し、本試験缶詰に関する限りにおいて、つぎのような知見を得た。

1. 真空度保持は試験缶詰が対照缶詰よりも劣ることはない。
2. pH および内容物の状態は両缶種間にほとんど差異を認め得なかった。
3. 缶胴に Bead を施した試験缶詰は Bead のない対照缶詰よりも加工変形部が多いため、電気化学的な腐食が促進され、その結果、鉄、錫など金属溶出量が著しくなるのではないかと懸念さ

れたが、そのような傾向はみられず、溶出鉄量は両缶種間にほとんど差異はなく、溶出錫量は37°C貯蔵区において試験缶詰が対照缶詰よりもかえって低い値を示した。

4. 缶胴に Bead を施しても外観上、その部分に局部的な腐食の増大は認められず、Bead を施さない Flat な場合との間において差異のみられるような腐食の進行状態が観察されなかった。
5. 缶胴に Bead を施した空缶の耐内容物性は Bead のない空缶の耐内容物性と略同様、ないしは若干すぐれているともみられるような結果を与えた。

終りに臨み、本研究の発表を許可され、また研究の遂行に当たりご指導、ご援助を賜った東洋製缶株式会社技術本部の諸氏、ならびに試験缶詰製造を担当された清水食品株式会社、東洋製缶株式会社清水工場の諸氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省編：衛生検査指針Ⅲ，59 (1951) 共同医書出版社
- 2) 堀尾嘉友、岩本喜伴、小田久三：本誌，No. 7, 11 (1966)
- 3) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Trace of Metals., 375 (1950)
- 4) Snell & Snell: Colorimetric Methodes of Analysis. 3rd. Ed., II, 314 (1954)
- 5) 小田久三：分析化学，10, 882 (1961)
- 6) E. F. Kohman & N. H. Samborn: Ind. Eng. Chem., 20, 76 (1928)
- 7) E. F. Kohman & N. H. Samborn: Ind. Eng. Chem., 20, 1373 (1928)
- 8) C. W. Culpepper & H. H. Moon: Canner., 68 (No.9), 13 (1929)
- 9) 志賀岩雄：化学と工業，9 (No.4), 27 (1934)
- 10) 社団法人 日本缶詰協会編：缶詰製造講義，I, 366 (1960)