

電気メッキ・ブリキを使用した18ℓ缶詰の貯蔵試験

トマトジュース缶詰について

木村 圭一・池本 幸江・桑田みつ子

Storage Test on 18-litre Cans Formed with Electrolytic Tin Plate On Canned Tomato Juice

Keiichi Kimura, Yukie Ikemoto and Mitsuko Kuwata

The production of the hot dipped tin plates for can making is gradually decreasing due to the technical progress in the electrolytic tin plate production, and from the economical points of view such as saving of tin, productivity of the plates, etc.

The purpose of this study was to ascertain the suitability of the electrolytic tin plate (ET. No. 100) for 18-litre tomato juice canning.

Tomato juice preserved in tin cans was used. (because this tests started in the out of seasons of tomato.)

The test cans were divided into three lots and each lot was kept at 37°C, at room temperature and at 5°C respectively for 12 months.

Results are as follows :

1) Corrosivity of the test juice was generally weak, probably because of very low level in the content of nitrate.

2) The amount of dissolved tin in the juice contained in the plain electrolytic tin plate cans was very small compared with that in the plain hot dipped tin plate cans stored at room temperature and at 5°C (cf. Fig. 5 and 6) .

3) Even at the end of the test period, the corrosion of the interior of the plain electrolytic tin plate cans as well plain hot dipped tin plate cans at 5°C was found to proceed very slowly.

4) During the storage, color of tomato juice was kept in a good condition (cf. Fig. 7, 8, 9, 10, 11 and 12) , but its flavor in the coated electrolytic tin plate cans was found to be changed into more or less undesirable flavor.

5) From these results, it was recognized that the holding of best quality of the juice is brought about by storage at low temperature such as 5°C, and under this condition, the plain electrolytic tin plate cans can be kept in a good state as to the resistance to the interior corrosion and as to the quality of juice for one year at least.

缶詰容器の主要構成材料の一つであるブリキは、スズメッキ方法別に見てホット・ディップ・ブリキ（以下HDブリキと略す）と電気メッキ・ブリキ（以下ETブリキと略す）の二つに大別される。これら二種類のブリキはそれぞれ特長を有するが、HDブリキに比較しETブリキはその用途に応じてスズメッキ量、表面酸化膜量などを適正にコントロールした製品を造りだすことが容易で、均質な製品が得られるばかりでなく、ひいては資源的にとほしいスズ節約の見地からも有利である

などの理由で、近年食缶用空缶には特殊な場合をのぞき、ほとんど ET ブリキが使用されるようになった。これにともない HD ブリキの生産は逐次減少し、従来より HD ブリキを使用している18ℓ缶についても ET ブリキの使用の可否を検討する必要が生じてきた。本試験ではトマトジュースを充てんした場合における空缶の耐内容物性と内容物の品質の変化を調査するため、従来の HD ブリキ製内面無塗装缶を対照に ET ブリキ製内面塗装缶および ET ブリキ製内面無塗装缶について貯蔵試験を実施し、比較検討を行い、5°C、12か月間程度の貯蔵に対して ET ブリキ製内面無塗装缶の使用が最良であると判断した。以下にその結果を報告する。

実験方法

1. 試験缶種

缶型は18ℓ缶(234.4mm×234.4mm×349.0mm)で、缶の種類は表1のとおりである。

2. 試験缶詰の製造方法

冷凍貯蔵の18ℓ缶詰トマトジュース(食塩無添加、無濃縮)を開缶し、二重釜に移して加熱し、90°Cで充てん、15~30分間静置後散水して冷却した。充てん前のジュースのpH値は4.1、滴定酸度はクエン酸として0.48%であった。

Table 1 Constitution of cans used for tests.
(Can size : 234.4mm x 234.4mm x 349.0mm)

Code	Bodies (inside)	Ends (inside)
A	ET. No. 100 coated.	ET. No. 100 coated.
B	HD. plain.	HD. plain. (ET. coated : upper side only)
C	ET. No. 100 plain.	ET. No. 100 plain.

3. 貯蔵試験

試験缶詰を3区に分け、37°C恒温室、室温および5°C冷蔵庫に貯蔵した。18ℓ缶は一次加工製品の貯蔵容器として使用されることが多く、ほとんどの場合、冷蔵庫貯蔵されるため、とくに5°C貯蔵区を設けた。

4. 開缶時期

受領直後(製造後5日経過)、貯蔵1か月、3.5か月、6か月、9か月および12か月経過後に開缶した。

5. 開缶方法

各開缶時期に各種類1缶ずつ開缶した。すなわち総重量測定後、振とう混和し、開缶してポリエチレン製バケツに移した後、ピーカーに分取し、その試料について測定を実施した。

6. 測定方法

1) 硝酸性窒素量

E. D. Schall ら¹⁾の方法により測定した。

2) 溶出鉄量

試料を乾式分解後、オルソ・フェナンスロリン法²⁾により測定した。

3) 溶出スズ量

試料を乾式分解後、交流ポーラログラフ法³⁾により測定、支持電解質溶液として1N塩酸・1N塩化アンモニウム溶液を使用した。

4) 溶出鉛量

試料を乾式分解後、交流ポーラログラフ法により測定、支持電解質溶液として0.3N過塩素酸・0.001N塩酸溶液を使用した。

5) 缶内面腐食状態

視覚的に観察調査した。

6) 内容物の状態

色調の変化に重点をおいて調査した。すなわちカラー・マシン社製ハンター型色差計 CM-20型を使用し、L値、a値およびb値を測定した。

実験結果と考察

1. 硝酸性窒素量

充てん前および貯蔵12か月経過後の測定結果を表2に示す。

試験缶詰の製造時期が2月下旬でトマトの収穫時期外であり、内容物としてやむなく貯蔵ジュースを使用した。硝酸性窒素は充てん前の時点までですである程度缶材、その他の被酸化性物質と反応して消費されたためか微量にすぎず、硝酸性窒素による内容物の空缶に対す

Table 2 Amount of nitrate nitrogen in the tomato juice before packing and after storage for 12 months.

Storage Code	Before packing (ppm)	After storage for 12 months (ppm)		
		37°C	Room temp.	5°C
A	0.9	1.0	0.9	1.1
B		0	0.4	0.6
C		0.1	0.4	0.7

る腐食性は、新鮮果を原料に使用した場合よりも減衰していると考えられた。貯蔵中の減少はHDブリキ製内面無塗装缶BおよびETブリキ製内面無塗装缶Cにごくわずかに認められ、減少量は貯蔵温度に依存し、37°C貯蔵区、室温貯蔵区、5°C貯蔵区の順で37°C貯蔵区が最も大であった。

2. 溶出鉄量

溶出鉄量の測定結果を図1、2および3に示す。

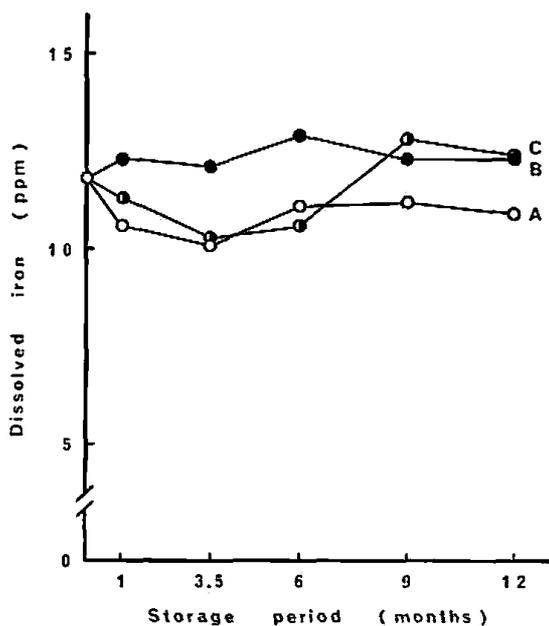


Fig. 1 Changes in the amount of dissolved iron in the tomato juice during storage at 37°C.

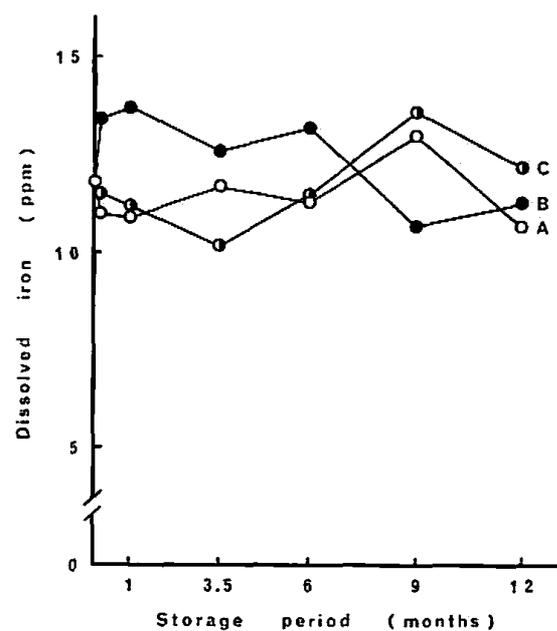


Fig. 2 Changes in the amount of dissolved iron in the tomato juice during storage at room temperature.

図に見られるように各貯蔵区を通じ経時的増加、缶種別による差異ともにほとんど認められなかった。トマト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スズと鉄との間に成立する電気化学的作用により進行するものであって、しかも、缶詰内では兩種金属の電位が逆転する。すなわちスズが陽極、鉄が陰極となり、内面無塗装缶の場合にはまずスズの溶出が進行し、鉄の溶出は露出鉄面が極端に増大するまではスズの保護作用により抑制されほとんど進行しないが^{4~7)}、内面塗装缶の場合には腐食は主として塗膜の損傷部に限られ、内面無塗装缶に比較し露出スズ面がきわめて小さいため、スズの保護作用をほとんどうけることなく比較的すみやかに鉄の溶出が進行するのである。本試験においてETブリキ製内面塗装缶AにHDブリキ製内面無塗装缶BおよびETブリキ製内面無塗装缶Cと同様、経時的増加がほとんど認められなかったのは、缶型の小さい缶に比較し18ℓ缶のような大型缶では単位容積当りの缶内表面積が非常に小さいため、たとえ鉄の溶出があったとしてもその変化が数値的にほとんど現われなかったものと解される。

3. 溶出スズ量

溶出スズ量の測定結果を図4、5および6に示す。

各缶種とも経時的増加を示し、増加速度は当然のことではあるが37°C貯蔵区、室温貯蔵区、5°C

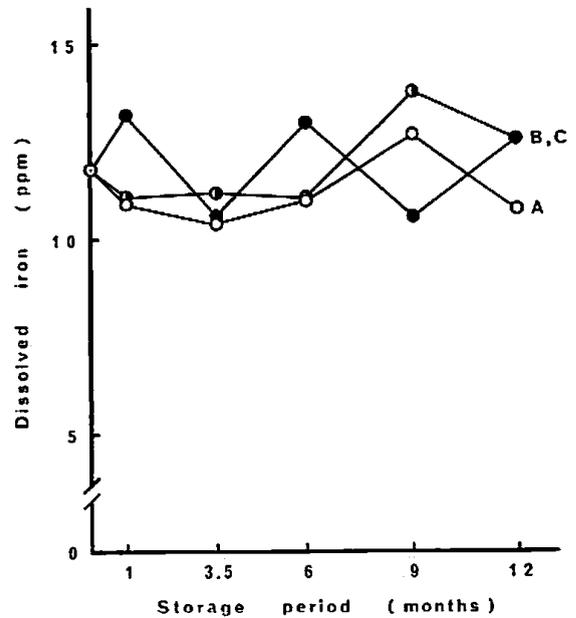


Fig. 3 Changes in the amount of dissolved iron in the tomato juice during storage at 5°C.

貯蔵区の順で 37°C 貯蔵区が最も大であった。試験缶種 3 缶種のうち HD ブリキ製内面無塗装缶BとETブリキ製内面無塗装缶Cについて見ると、37°C 貯蔵区では両缶種とも貯蔵12か月経

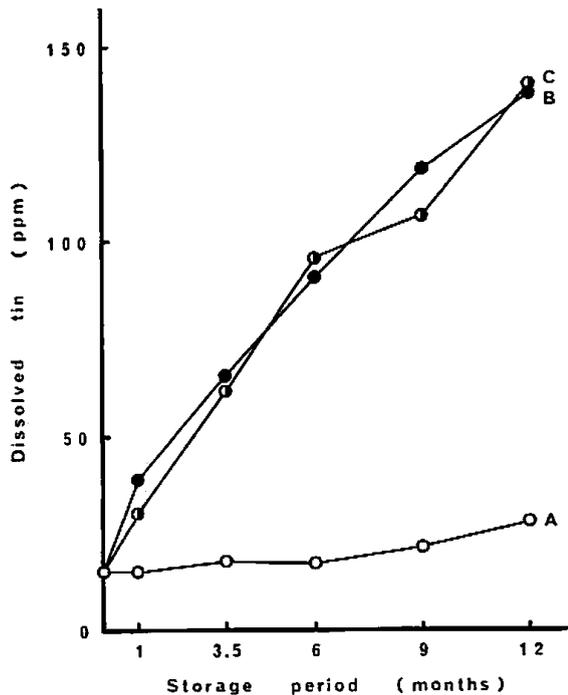


Fig. 4 Changes in the amount of dissolved tin in the tomato juice during storage at 37°C.

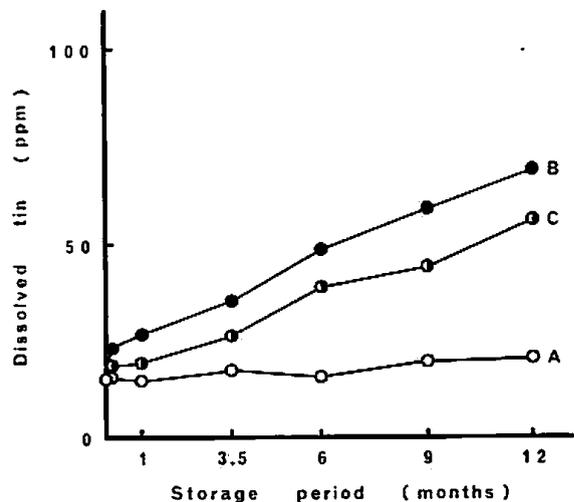


Fig. 5 Changes in the amount of dissolved tin in the tomato juice during storage at room temperature.

過後には、缶型の小さい缶に比較し単位容積当りの缶内表面積が非常に小さい18ℓ缶であるにもかかわらず、約140ppmとかなり高い溶出量を示した。ちなみに缶内面のスズが全部溶去した場合のスズ量を計算すると、ベース・ボックス当りスズメッキ量が1lbの場合、18ℓ缶で約250ppm、200g缶で約1150ppmとなる。室温貯蔵区および5°C貯蔵区では貯蔵試験全期間を通じてHDブリキ製内面無塗装缶BがETブリキ製内面無塗装缶Cに比較し高く、相互間にかなり明りょうな差異が認められた。この差異については、なお調査、検討を要するが、多分、HDブリキとETブリキとにおける表面酸化膜の生成状態の相違に関係があるのではないかと推察した。経時による増加量は表3のとおりである。

このように本試験缶詰に関する限りにおいて、ETブリキ製内面塗装缶はさておき、ETブリキ製内面無塗装缶がHDブリキ製内面無塗装缶よりも溶出スズ量が少なく、耐内容物性に関して良好な結果を示した。

4. 溶出鉛量

貯蔵12か月経過後の測定結果を表4に示す。

表4に見られるとおり溶出鉛量は貯蔵12か月経過後においても食品衛生上、懸念されるような点はとくに認められなかった。

5. 缶内面腐食状態

ETブリキ製内面塗装缶Aでは37°C貯蔵区および室温貯蔵区において、製缶時に加工変形

を受けた部分あるいはスクラッチが存在していたと思われる部分などに局部腐食が散見され、経時的漸増を示したが、5°C貯蔵区では変化はほとんど認められなかった。HDブリキ製内面無塗装缶BおよびETブリキ製内面無塗装缶Cでは37°C貯蔵区において、腐食はかなり顕著に進行したが、室温貯蔵区および5°C貯蔵区では貯蔵12ヶ月経過後においても概して軽微であり、中でも5°C貯蔵区では両缶種とも、なお使用前のブリキ光沢さえ認められ、全般的に良好な状態を保持していた。もちろん両缶種の腐食状態にはHDブリキとETブリキとによる本質的な相違があり、また内容

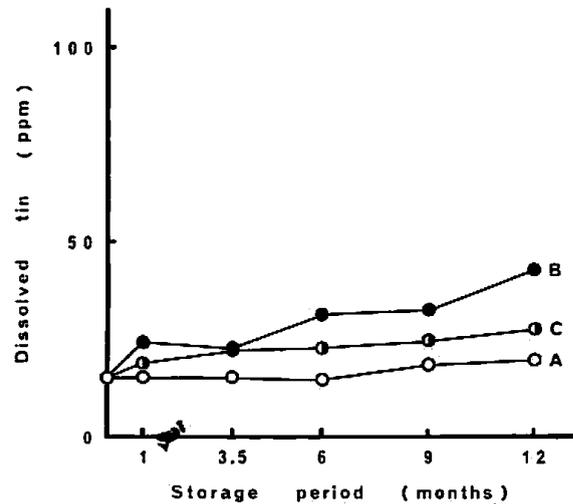


Fig. 6 Changes in the amount of dissolved tin in the tomato juice during storage at 5°C.

Table 3 Increment of dissolved tin in the tomato juice during storage for 12 months.

Storage Code	37°C (ppm)	Room temp. (ppm)	5°C (ppm)
A	13.1	5.6	4.8
B	123.0	54.2	27.7
C	125.5	41.4	12.6

Table 4 Amount of dissolved lead in the tomato juice after storage for 12 months.

Storage Code	37°C (ppm)	Room temp. (ppm)	5°C (ppm)
A	< 0.1	0.2	< 0.1
B	< 0.1	< 0.1	< 0.1
C	< 0.1	< 0.1	< 0.1

物が貯蔵ジュースであり、硝酸性窒素量が異常に少ない点を考慮しなければならないが、視覚的な差異はほとんどなく、耐内容物性についていずれもとくに懸念されるような点は認められなかった。

6. 内容物の状態

主として色調の変化について調査した。L 値、a 値および b 値の測定結果を図 7, 8, 9, 10, 11 および 12 に示す。

通常、内容物の色調は缶詰製造時における殺

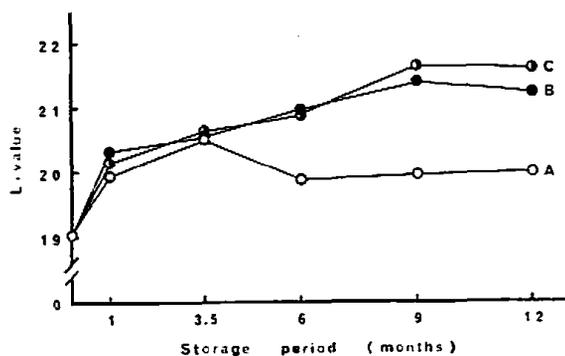


Fig. 7 Changes in L-value of the tomato juice during storage at 37°C.

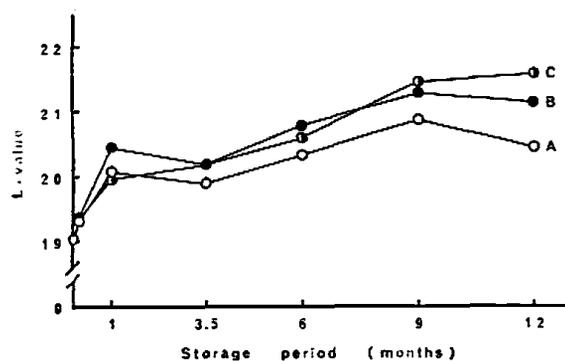


Fig. 8 Changes in L-value of the tomato juice during storage at room temperature.

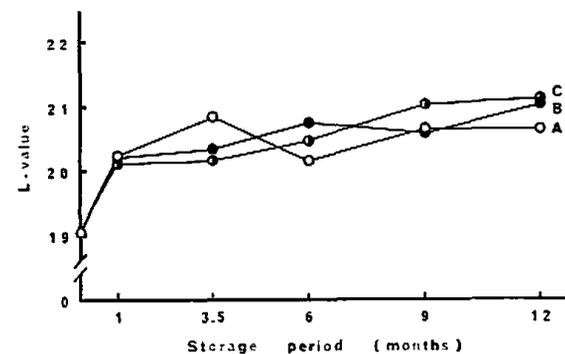


Fig. 9 Changes in L-value of the tomato juice during storage at 5°C.

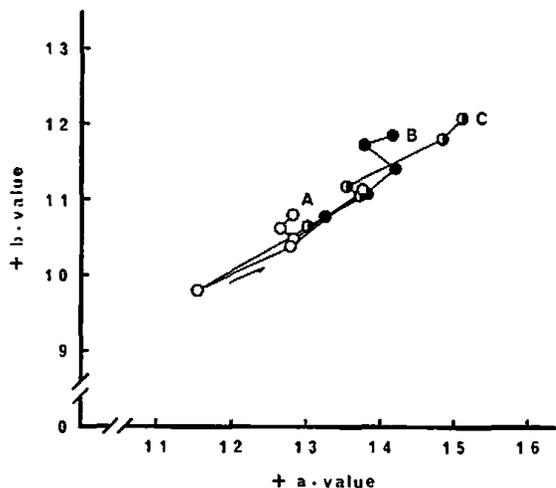


Fig. 10 Changes in a-value and b-value of the tomato juice during storage at 37°C.

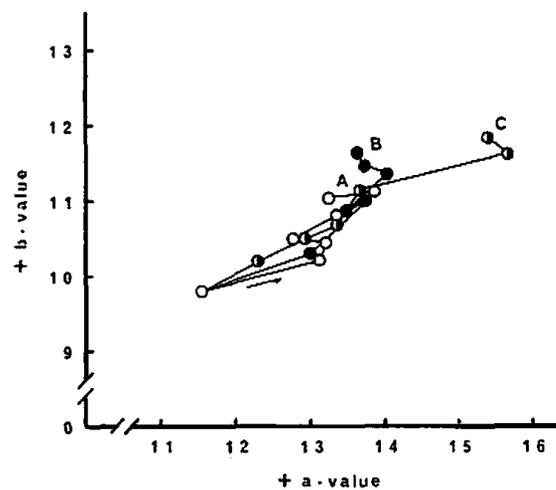


Fig. 11 Changes in a-value and b-value of the tomato juice during storage at room temperature.

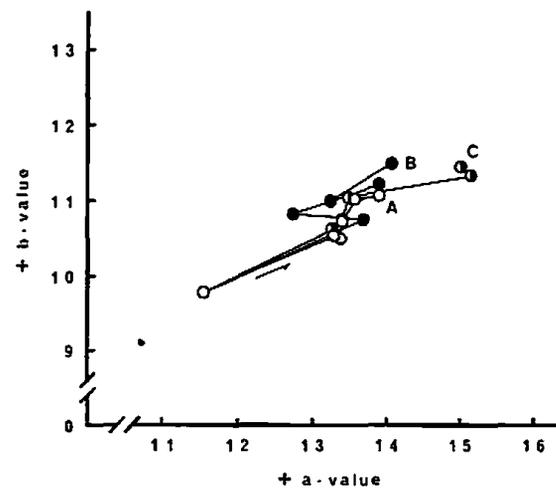


Fig. 12 Changes in a-value and b-value of the tomato juice during storage at 5°C.

菌などの熱処理およびその後の貯蔵によって暗色化が進行し、それにともないL値は下降する。そしてこの傾向は内面無塗装缶よりも内面塗装缶において著しい。内容物の暗色化はその構成成分である糖とアミノ酸あるいはその他の物質が反応するいわゆる非酵索性かっ変がその主役を演ずるものと考えられるが、内面無塗装缶では缶から溶出するスズイオンの抑制作用によって暗色化はさほど進行せず^{8,11)}、限定された期間内では逆に退色化が進行し、L値が上昇することさえある^{12,13)}。本試験缶詰では図7、8および9に見られるようにHDブリキ製内面無塗装缶BおよびETブリキ製内面無塗装缶Cはもちろん、ETブリキ製内面塗装缶AにおいてもL値に上昇が見られ、退色化の傾向を示した。これは内容物が貯蔵ジュースであり充てん前においてすでに若干量のスズが溶存し、前述のような抑制作用を示したものと考えられる。a値およびb値の変化は図10、11および12のとおりであるが、貯蔵12か月経過後の色相 (b/a) および彩度 ($\sqrt{a^2+b^2}$) について見ると、色相は各貯蔵区を通じ缶種間に大差はないが、彩度はHDブリキ製内面無塗装缶BおよびETブリキ製内面無塗装缶CともETブリキ製内面塗装缶Aに比較し全般的に高い傾向を示した。これらの結果より、色調はHDブリキ製内面無塗装缶BおよびETブリキ製内面無塗装缶CがETブリキ製内面塗装缶Aよりも幾分良好であると判断されたが、視覚的に識別できるほどの差異はなく、退色化など経時的劣化の傾向も明りように認めることはできなかつた。ただETブリキ製内面塗装缶Aでは、貯蔵6か月経過後あたりよりフレーバーに特有の劣化臭が幾らか感じられるようになった。

要 約

缶詰容器材料としてのHDブリキの生産が逐次減少し、ETブリキの使用が促進される方向にあり、18ℓ缶についてもETブリキの使用の可否を検討する必要を生じ、今回トマトジュースを充てんした場合におけるETブリキ製空缶の耐内容物性と内容物の品質の変化について調査、検討し、本試験缶詰に関する限りにおいて以下のような結果を得た。

1. 内容物として貯蔵ジュースを使用したためか硝酸性窒素量は充てん前より異常に少なく、缶材に対する腐食性は、新鮮果を原料にした場合よりも減衰していると考えられた。
2. ETブリキ製内面無塗装缶はHDブリキ製内面無塗装缶に比較して室温および5°C貯蔵の場合、溶出スズ量が明らかに少なかった。
3. 缶内面腐食はHDブリキ製およびETブリキ製内面無塗装缶とも5°C貯蔵の場合、貯蔵12か月経過後においても軽微で、全般的に良好な状態を保持していた。
4. 内容物の色調はHDブリキ製およびETブリキ製内面無塗装缶ともETブリキ製内面塗装缶に比較し幾分良好であったが、視覚的に識別できるほどの差異はなく、経時による劣化もほとんど認められなかつた。しかしながらETブリキ製内面塗装缶では、フレーバーに若干劣化が認められた。
5. 缶詰の品質保持上、5°C貯蔵が最良であり、5°C、12か月間程度の貯蔵の場合、試験缶詰3缶種中、ETブリキ製内面無塗装缶の使用が空缶の耐内容物性と内容物の品質保持の面で最も良好な結果をもたらすと判断した。

終りにのぞみ、本研究の発表を許可された東洋製罐株式会社、ならびに試験缶詰製造を担当されたK社および東洋製罐株式会社技術本部の諸氏に厚く感謝いたします。また本研究の遂行にあたり、御助言と御助力をいただいた木学下田吉夫助教授、当研究所奥正和所員、宮廻和代元所員に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) Schall, E. D. and Hatcher, D. W. : *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 51, 763 (1968).

- 2) Sandell, E. B. : 1959 "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd. Ed. P. 537, Interscience Publishers, Inc., N.Y., U. S. A.
- 3) 小田久三: 分析化学, 10, 882 (1961).
- 4) Kohman, E. F. and Samborn, N. H. : *Ind. Eng. Chem.*, 20, 76 (1928).
- 5) Kohman, E. F. and Samborn, N. H. : *Ind. Eng. Chem.*, 20, 1373 (1928).
- 6) Culpepper, C. W. and Moon, H. H. : *Canner.*, 68 (No. 9), 13 (1929).
- 7) 社団法人 日本缶詰協会編: 缶詰製造講義, I, 385 (1970).
- 8) 志賀岩雄: 缶詰時報, 22 (2), 70 (1943).
- 9) 志賀岩雄・木村圭一: 本誌, 4, 42 (1956).
- 10) 今井 寛・酒井宏美・藤谷 健・大西隆三: 農化, 31, 165 (1957).
- 11) Eddy, C. W. : *Ind. Eng. Chem.*, 28, 480 (1936).
- 12) 木村圭一・児島宏枝・衣斐寿子・志賀岩雄: 本誌, 9, 36 (1970).
- 13) 木村圭一・児島宏枝・衣斐寿子・志賀岩雄: 本誌, 10, 143 (1972).