

果実類缶詰の界面腐食防止に関する研究— I

市販みかん缶詰の封入酸素量と界面腐食について

岩本 喜伴・森 大蔵・松下 瑤子

Studies on Prevention of Headspace Corrosion of Canned Fruits— I

On the initial oxygen content in the headspace and headspace corrosion of canned mandarin oranges on the market

Yoshitomo Iwamoto, Daizo Mori and Yuuko Matsushita

It is generally known that the headspace corrosion of the can is caused by oxygen in the headspace.

In the present study the initial oxygen content in headspace and the extent of headspace corrosion of canned mandarin oranges (No. 5 can) were investigated which were marketed in Japan.

Results obtained are as follows :

- 1) Initial oxygen content in headspace was rather scattering, 1.4 to 4.1ml. (Table 1).
- 2) Weight of net content in canned mandarin oranges was rather scattering from 311 to 333 grams but the initial oxygen content was less when the weigh of net content was larger (Table 1, Fig. 3).
- 3) A positive correlation was observed between the initial oxygen in headspace and the headspace corrosion, between content of dissolved tin and the headspace corrosion as well as between the content of dissolved tin and the initial oxygen content in the headspace (Fig. 4, 5, 6).
- 4) PH of the product was 3.2 to 3.6 and when the same amount of oxygen is contained a heavier headspace corrosion took place at low pH than at high pH (Table 1).

最近、果実類缶詰の界面腐食が大きな問題となっているが、界面腐食の生成は缶詰製造時に封入された酸素に起因することは多数報告されている^{1~4)}。朝野ら⁵⁾は、この現象を電気化学的に解明し、酸素拡散電流に支配されていることを報告している。また、著者ら⁶⁾は缶詰開缶後の界面腐食の生成について、みかんあるいはパイナップル缶詰では生成が著しいが、桃あるいはチェリー缶詰にはあまり生じないことも報告している。本報では果実類缶詰の界面腐食防止に関する研究の一環として、界面腐食生成の著しいみかん缶詰をとりあげ、先ず、市販みかん缶詰の封入酸素量と界面腐食について検討したので報告する。

試料

全国各地の工場で製造された同一日付のみかん缶詰（5号缶詰）を購入し、一部を開缶分析に、一部をヘッドスペースガス分析に供した。

測定方法

一般分析：常法により測定

錫 量：ポーラログラフ法で測定

鉄 量：オルトフェナンスロリン比色法で測定

ヘッドスペースガス組成：常法どおり水中置換法で総ガス量を求め、その一部をガスクロマトグラフ法（TCD 検出器使用）で測定し、封入酸素量は窒素ガス量より換算して表わした。

界面腐食の程度：視覚判定によった。

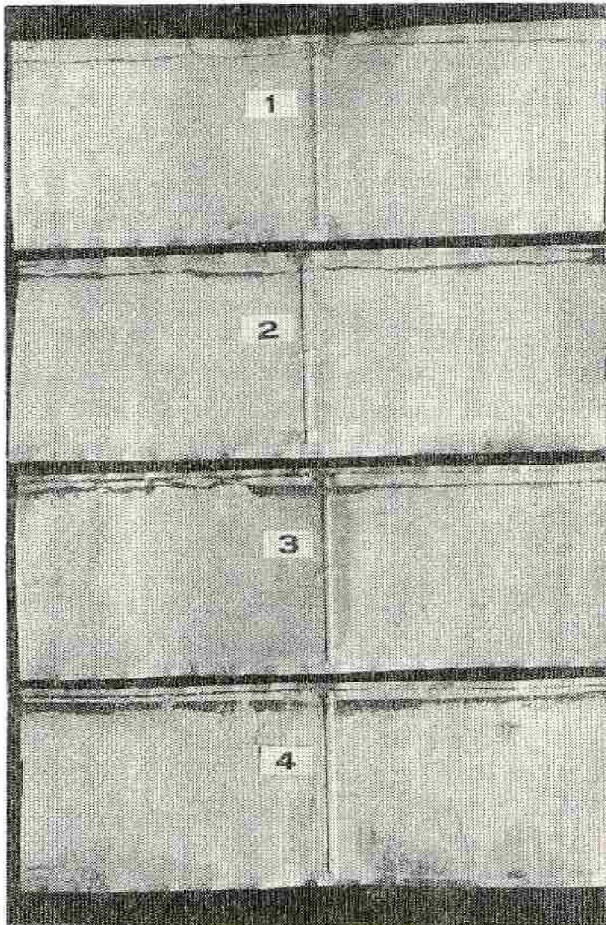
実験結果及び考察

1. 界面腐食の程度の基準

界面腐食の程度の基準を写真1に示した。界面にそって腐食が明確に認められる程度を界面腐食「1」に、それよりやや激しい程度を「2」に、界面腐食が激しく輸出検査などで格下げになる程度を「3」とし、それ以上激しく不合格になる程度を「4」と評価した。

2. 市販みかん缶詰（5号缶詰）の実態調査

2-1) 市販みかん缶詰の開缶分析とヘッドスペースガス分析



Phot. 1 Standard of degree of headspace corrosion

Mark	Degree of headspace corrosion
1	“ 1 ”
2	“ 2 ”
3	“ 3 ”
4	“ 4 ”

開缶分析結果とヘッドスペースガス分析結果の一部を表1に示した。

この表の製造月日 5221 までが昨シーズン

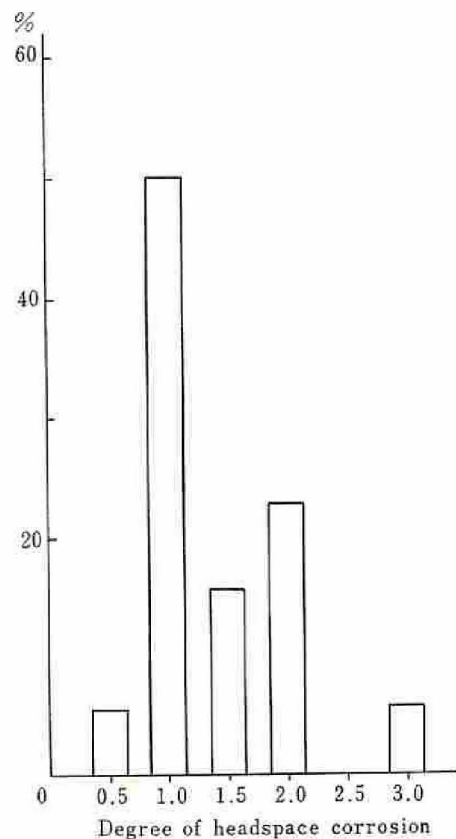


Fig. 1 Distribution of headspace corrosion of canned mandarin oranges on the market. (n=71)

Table 1 Score sheet for canned mandarin oranges on the market. (No. 5 can)

Data manufactured	Storage period (month)	Net wt. g	Vac. cmHg	Head-space mm	pH	Fe ppm	Sn ppm	Initial O ₂ content ml	Initial air content ml	Degree of headspace corrosion
4Z20	12	311	22	10.5	3.4	4.2	121	3.1	14.7	2
5127	11	323	10	7.5	3.4	2.5	108	3.7	17.4	3
5201	11	321	9	8.5	3.3	1.9	90	4.1	19.1	3
5205	11	319	15	8.5	3.3	3.1	100	3.7	17.5	3
5214	10	333	9	6.0	3.5	1.5	38	1.6	7.4	1
5221	10	314	27	9.0	3.6	3.1	95	3.1	14.7	2
5221	10	324	13	7.5	3.6	2.5	54	2.7	12.8	1
5Z06	8	316	15	8.8	3.2	2.9	91	2.7	12.5	2
5Z22	7	318	12	9.0	3.2	4.5	87	3.3	15.5	2
5Z28	7	323	4	7.8	3.4	4.3	77	3.4	15.8	1.5
5Z13	7	319	20	8.3	3.3	2.0	67	2.2	10.3	0.5
6109	7	324	10	7.5	3.4	3.2	73	2.5	11.6	1
6112	6	320	17	8.0	3.3	1.8	54	1.8	8.4	0.5
6116	7	319	9	7.8	3.3	3.3	77	2.1	9.9	1
6124	7	317	15	8.3	3.3	3.6	75	2.6	12.1	1.5
6202	5	319	14	8.5	3.4	1.8	72	2.4	11.1	1.5
6218	6	324	7	7.0	3.4	2.1	44	2.9	13.8	1
6220	6	314	7	8.5	3.4	3.3	86	3.9	18.4	2
6226	5	324	8	7.3	3.4	3.5	51	2.9	13.7	1
6229	5	320	11	8.0	3.4	2.5	77	2.7	12.7	1.5

(昭和49年度)に製造された缶詰であり、それ以後が今シーズン(昭和50年度)に製造された缶詰である。

表1に示したように、開缶時の経過月数は5~12ヶ月経過していた。内容量は311~333g、真空度は4~27cm/Hg、錫量は38~121ppm及び鉄量は1.8~4.5ppmの範囲であり各測定項目ともかなりバラツキていた。また、pHは3.2~3.6の範囲であったが、pHの低い方が界面腐食は激しい傾向が認められた。封入酸素量は1.6~4.1mlの範囲に、界面腐食も「0.5」~「3」の範囲であったが、昨シーズン製造した缶詰に比較して今シーズン製造の缶詰の方が封入酸素量がやや減少し、界面腐食も「0.5」~「2」と少なくなっている傾向が認められた。

2-2) 市販みかん缶詰の界面腐食、封入酸素量及び内容量

市販みかん缶詰のうちヘッドスペースガス分析に供した71缶の界面腐食の分布を図1に、封入酸素量の分布を図2に、及び内容量の分布と封入酸素量を図3に示した。

これらの結果より、市販されているみかん缶詰の界面腐食の程度は「1」の缶詰がもっとも

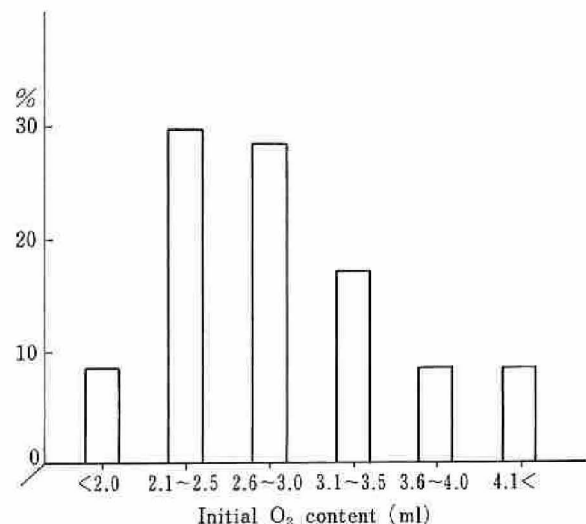


Fig. 2 Distribution of initial oxygen content in headspace of canned mandarin oranges on the market. (n=71)

多く全体の50%程度あったが、輸出検査等で格下げになる可能性もある「3」の缶詰も6%認められた。また、封入酸素量は2.0~2.5mlの缶詰が30%、2.5~3.0mlの缶詰が28%と多く、3.0~3.5mlの缶詰が17%、2.0ml以下、3.5~4.0ml、4.0ml以上の缶詰がそれぞれ8%認められた。内容量は316~320gの缶詰が40%、321~325gの缶詰が30%と多いが、315g以下、326g以上の缶詰もそれぞれ15%認められ、内容量が多くなるに従って封入酸素量は減少していることが認めら

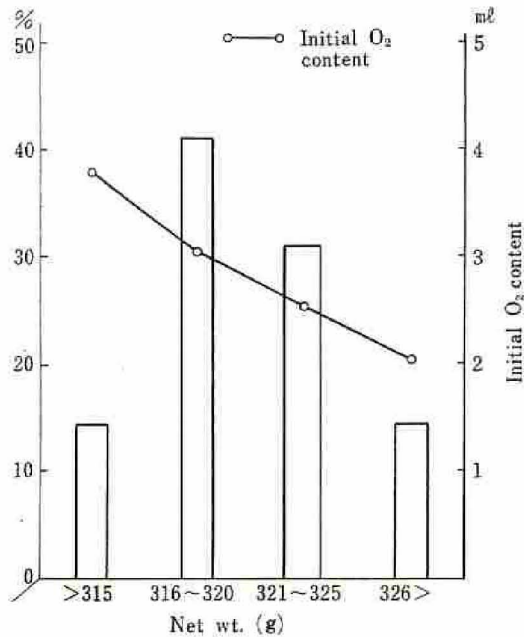


Fig. 3 Distribution of the weight of net content and initial oxygen content of canned mandarin oranges on the market.

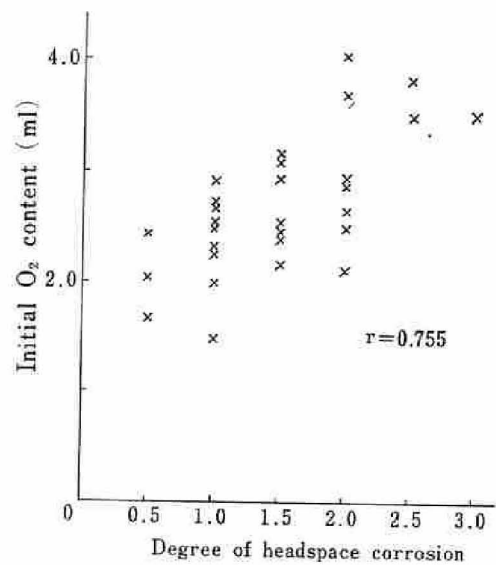


Fig. 4 Relationship between the initial oxygen content in headspace and headspace corrosion of canned mandarin oranges on the market.

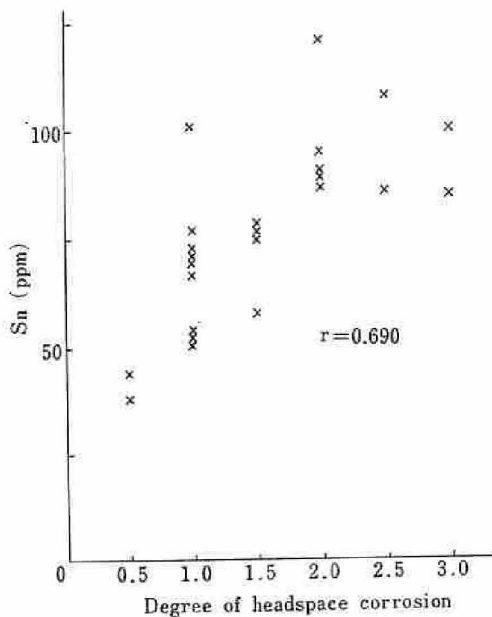


Fig. 5 Relationship between tin dissolving and headspace corrosion of canned mandarin oranges on the market. (n=24)

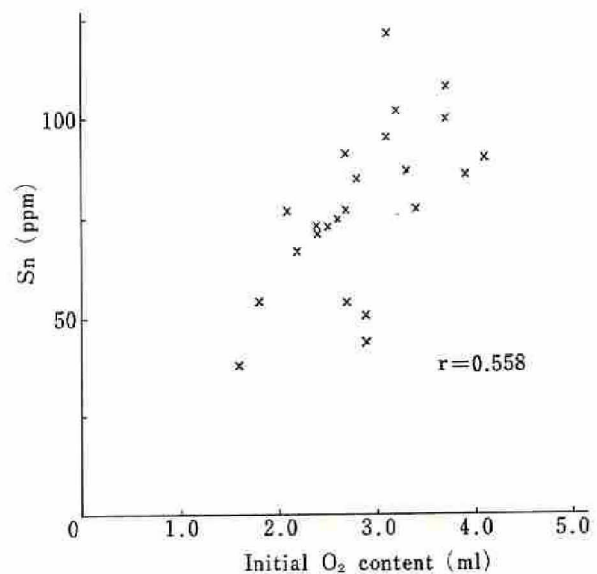


Fig. 6 Relationship between tin dissolving and initial oxygen content in the headspace of canned mandarin oranges on the market. (n=24)

れた。

2—3) 市販みかん缶詰の封入酸素量と界面腐食、錫量と界面腐食及び封入酸素量と錫量の関係

市販みかん缶詰の封入酸素量と界面腐食の関係を図4に、錫量と界面腐食の関係を図5に、及び封入酸素量と錫量の関係を図6に示した。

これらの関係の相関係数を求めると封入酸素量と界面腐食の間には $r=0.775$ 、錫量と界面腐食の間には $r=0.690$ 及び封入酸素量と錫量の間には $r=0.558$ といずれも1%有意で正の相関が認められ、封入酸素量が多くなれば界面腐食も激しくなり、錫の溶出量も多くなることが認められ、缶内面の腐食抑制の意味においても封入酸素量を少なくし、界面腐食を防止することが大切であることが判明した。

ま と め

市販されているみかん缶詰（5号缶詰）の封入酸素量は1.4~4.5mlとかなりバラツキていることが認められた。また、封入酸素量と界面腐食の間には高い正の相関が認められ、封入酸素量が2ml以下（封入空気量として10ml以下）の缶詰では界面腐食は「1」以下でほとんど問題にならない程度であるし、封入酸素量が3.5ml（封入空気量として16.5ml）までの缶詰では界面腐食は「2」以下となり、輸出検査等においても格下げや不合格にはならない程度と考えられる。

さらに、封入酸素量並びに界面腐食と錫量の間にも相関が認められ錫溶出防止の意味においても封入酸素量を少なくし、界面腐食を防止することが大切であると考えられる。

一方、内容量、真空度及びpHについてみると、内容量はかなりバラツキていたが内容量が多いほど封入酸素量は少ない傾向を示した。しかし、真空度も低くなり、真空度が10cm/Hg以下の缶詰も多いことが認められた。また、pHが低いと界面腐食が激しくなる傾向が認められpHの低い早生みかんを原料とする場合及びpHが高くシラップ中にクエン酸を添加して製品のpHを下げる場合にはpHに注意する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 長谷川昇一：缶詰時報，40，(6)，51 (1961)
- 2) 長谷川昇一：缶詰時報，40，(7)，46 (1961)
- 3) 岩本喜伴・池上義昭・前田瑠子・堀尾嘉友：本誌，10，1 (1972)
- 4) 若竹紀子・森 光國：日本缶詰協会第24回技術大会発表要旨 (1975)
- 5) 朝野秀次郎・広前義孝：防触技術，18，302 (1969)
- 6) 岩本喜伴・前田瑠子・堀尾嘉友：本誌，9，25 (1970)