

## 果実類缶詰の界面腐食防止に関する研究—Ⅱ

みかん缶詰の界面腐食防止について

岩本 喜伴・森 大蔵・松下 瑤子

### Stadies on Prevention of Headspace Corrosion of Canned Fruits-Ⅱ

#### Prevention of headspace corrosion of canned mandarin oranges

Yoshitomo Iwamoto, Daizo Mori and Yuuko Matsushita

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

The present paper deals with attempts for preventing headspace corrosion of canned mandarin oranges.

- 1) No significant difference in headspace corrosion was detected among cans of tins from different manufacturers (Table 1-1).
- 2) When cans of partially coated bodies, in which coating was limited only at the top and bottom parts where canned corrosion usually takes place, preventing effect was recognized only at the early stage of storage.

However, in the long storage, corrosion developed at the ends of the coating in a similar manner to the surface corrosion. The corrosion was more extensive when the initial air content was larger (Table 2-1).

- 3) Possible means for preventing headspace corrosion are : filling of large amount of contents, addition of hot syrup and raise of vacuum when seaming (Table 3-1, Table 4-1).
- 4) An upturning of the products after three days from sterilization is preferred to that in the following day, because the headspace corrosion is divided (Table 4-1).
- 5) Another means for preventing headspace corrosion are seaming by "steamflow" method or "hot pack" method, because with these methods initial oxygen content in cans are below 2 ml. and the degree of headspace corrosion then is below "1" (Table 5-1, Table 6-1).

果実類缶詰の界面腐食防止の一環として、前報<sup>1)</sup>では市販みかん缶詰の封入酸素量と界面腐食について報告したが、本報では界面腐食を防止するためにみかん缶詰(5号缶詰)を製造して種々試験を行ったので報告する。

### 実 験 方 法

#### 1. 空缶よりの検討

##### 1-1 ブリキの違いによる界面腐食への影響

ブリキの違いにより界面腐食の生成に差があるか否かを検討するため我国の主要ブリキメーカー4社のブリキを用いて5号缶を製缶し、18ℓ缶詰のみかんを190g宛肉詰し、新しく調整したシラップ(Bx 30%, 0.1%クエン酸含有)を添加して内容総量を調整したのちO型バキュームシーマー

で巻締め、82°C、12分（4 rpm）殺菌してみかん缶詰を製造して検討した。

### 1-2) 部分塗装缶の界面腐食への影響

缶胴の上下 20mm 幅を塗装した 5 号缶と上下 25mm 幅を塗装した 2 号缶を用い、静岡地区の A 社において通常のみかん缶詰製造ラインでみかん缶詰を製造して検討した。

## 2. 缶詰の製造条件よりの検討

### 2-1) 内容総量、巻締め時の真空度、シラップ注入後の放置時間及び注入シラップの温度による界面腐食への影響

5 号缶詰みかんを 170 g 宛肉詰し、新しく調整したシラップ（Bx 22%、0.1 %クエン酸含有）を添加して内容総量を変えた場合、シラップ注入後 60 分放置した場合及び 70°C の熱いシラップを注入した場合について、O 型バキュームシーマーで各条件の真空度で巻締め、82°C、12分（4 rpm）殺菌してみかん缶詰を製造して検討した。

### 2-2) 缶詰貯蔵初期に缶詰を上下に反転した場合の界面腐食への影響

2-1) と同一条件で製造したみかん缶詰を用い、貯蔵 20 時間後及び 54 時間後に缶詰を上下に反転させて検討した。

### 2-3) 低温貯蔵とホットパック方式による界面腐食への影響

2-1) と同一条件で製造したみかん缶詰を用い、5°C で貯蔵した場合及びエキゾーストボックスで加熱後巻締めた缶詰を用いて検討した。

### 2-4) スチームフロー方式による界面腐食への影響

常法通り、剥皮、酸、アルカリ処理したみかんを 213g 宛肉詰し、シラップ（Bx 29%、0.1%クエン酸含有）で内容総量を 315g にしたのち、スチームフロー装置付 5 M シーマー及び O 型バキュームシーマーで巻締め、80°C、10分（20rpm）殺菌して検討した。

## 測定方法

前報<sup>1)</sup>に準じた

## 実験結果

### 1. ブリキの違いによる界面腐食への影響

缶詰の製造条件を表 1 に、37°C、1ヶ月貯蔵後の開缶分析結果を表 1-1 に示した。

表 1-1 より界面腐食の生成状態は A、B、C 及び D 社の製造によるブリキの差はほとんど認められず、缶詰の製造時に封入された酸素の量に支配されていることが認められた。すなわち、封入酸素量が 2ml 以下であれば界面腐食の程度は「1」以下で問題にならないが、封入酸素量が 6ml 程度になると「4」となり輸出検査などで不合格の可能性も

Table 1 Influence of difference of tin plates upon head-space corrosion of canned mandarin oranges

Maker of tin plate	Mark	Chamber vacuum	Headspace
A	1	10cmHg	10mm
B	2		5
C	3	50	10
D	4		5

Table 1—1 Score sheet for canned mandarin oranges\*

(37°C, 30 days of storage)

Mark	Net wt.	Vac.	Headspace	pH	Fe	Sn	Initial O <sub>2</sub> content	Initial air content	Degree of headspace corrosion
	g	cmHg	mm		ppm	ppm	mℓ	mℓ	
A-1	314	8	8.5	3.5	2.7	131	6.2	29.2	4
B-1	315	6	9.5	3.4	2.8	137	5.8	27.5	4
C-1	315	10	10.0	3.4	3.1	123	6.4	30.2	4
D-1	314	10	8.5	3.4	3.3	123	5.8	27.4	4
A-2	331	2	5.0	3.4	2.0	77	1.7	7.9	1
B-2	339	2	5.5	3.4	2.3	92	1.9	8.8	1
C-2	335	2	4.5	3.4	1.9	71	2.1	10.0	1
D-2	338	3	6.0	3.4	3.0	89	2.1	9.9	1
A-3	315	34	10.0	3.4	3.4	92	3.1	14.5	2
B-3	312	24	10.5	3.5	2.9	121	3.8	17.9	2
C-3	312	32	11.9	3.4	2.2	107	3.6	16.9	2
D-3	316	25	10.5	3.4	2.5	109	2.7	12.6	1
A-4	334	20	6.0	3.4	1.8	56	1.3	6.1	0.5
B-4	333	19	6.0	3.4	1.8	47	1.2	5.7	0.5
C-4	332	20	6.5	3.5	1.9	52	1.1	5.2	0.5
D-4	337	17	5.5	3.4	2.5	57	1.0	4.8	0.5

\* Repacked of canned mandarin oranges in 18ℓ cans, containing 30ppm tin dissolved.

考えられる。

また、試験に使用したみかんは18ℓ缶に詰められていたためスズ量は全般的に多く検出されているが前報<sup>1)</sup>と同様に界面腐食の激しい缶詰ほどスズの溶出量も増加する傾向が認められた。

## 2. 部分塗装缶による界面腐食への影響

本誌<sup>2)</sup>においてすでに報告しているが再試験を実施して詳細に検討した。その缶詰の製造条件を

Table 2 Influence of partially coated can upon headspace corrosion of canned mandarin oranges

Mark	Can type	Chamber vacuum	Remarks
1	No. 5 can	cmHg 35	Plain cans
2			Cans with bodies coated only at the top and bottom part (20mm each) of the bodies
3	No. 2 can	28	Plain cans
4			Cans with bodies coated only at the top and bottom part (25mm each) of the bodies

Table 2—1 Score sheet for canned mandarin oranges

(37°C, 3 months of storage)

Mark	Net wt.	Vac.	Headspace	pH	Fe	Sn	Initial O <sub>2</sub> content	Initial air content	Degree of headspace corrosion
	g	cmHg	mm		ppm	ppm	mℓ	mℓ	
1	320	10	8.0	3.5	4.8	128	3.0	14.3	2
2	321	12	7.7	3.5	4.9	80	3.0	14.3	1*
3	857	17	12.5	3.5	4.0	103	9.2	43.4	2
4	857	17	12.8	3.5	2.9	77	9.1	43.1	1.5*

\*Corrosion around the end of the partial coating

表2に、37°Cの3ヶ月貯蔵後の開缶分析結果を表2-1に示した。

表2-1より、5号缶の場合、封入酸素量は対照缶及び部分塗装缶とも3mlであるが、界面腐食は対照缶の「2」に対し、部分塗装缶は貯蔵初期にはほとんど認められなかったが長期間貯蔵すると塗装境界面に「1」程度の界面腐食に類似した腐食が認められた。また、2号缶の場合も同様な傾向が認められたが封入酸素量が多いためか、この腐食が激しくなる傾向が認められた。

### 3. 内容量及び巻締時の真空度の違いによる界面腐食への影響

缶詰の製造条件を表3に、37°C、1ヶ月貯蔵後の開缶分析結果を表3-1に示した。

表3-1より巻締め時の真空度が一定の場合には内容量が多くなるほど封入酸素量は少なくなり、内容量が一定の場合には巻締め時の真空度が高い方が封入酸素量は少なくなり界面腐食も少なくなることが認められた。

しかし、界面腐食を減少させるには巻締め時の真空度を高くするより内容量を多くする方が効果的であることが認められた。

### 4. 缶詰貯蔵初期における缶詰の上下反転、

シラップ注入後の放置時間及び注入シラップの温度による界面腐食への影響

缶詰の製造条件を表4に、37°C、1ヶ月貯蔵後の開缶分析結果を表4-1に示した。

表4-1よりマーク1及び2の缶詰は封入

Table 3 Influence weight of net content and chamber vacuum upon headspace corrosion of canned mandarin oranges

Mark	Net wt.	Chamber vacuum
1	310g	30cmHg
2	315	
3	320	
4	330	
5	310	10
6		30
7	320	10
8		30

Table 3-1 Score sheet for canned mandarin oranges\*

(37°C, 30 days of storage)

Mark	Net wt.	Vac.	Headspace	pH	Fe	Sn	Initial O <sub>2</sub> content	Initial air content	Degree of headspace corrosion
	g	cmHg	mm		ppm	ppm	mℓ	mℓ	
1	309	18	11.0	3.3	3.3	149	5.3	24.9	3
2	314	15	10.0	3.3	3.0	126	4.7	22.4	3
3	321	15	9.0	3.3	2.9	119	3.9	18.6	2
4	329	7	7.0	3.3	2.4	111	2.5	11.6	1
5	309	9	11.0	3.3	6.0	157	7.0	33.2	4
6	309	18	11.0	3.3	3.3	149	5.3	24.9	3
7	320	6	9.0	3.3	3.5	124	5.0	23.6	2.5
8	321	15	9.0	3.3	2.9	119	3.9	18.6	2

\*Repacked of canned mandarin oranges in No. 5 cans.

酸素量が7ml程度あり、貯蔵20時間後に缶詰を上下反転させた場合の界面腐食は片側が「1」と少なく、他方が「4」と多いのに対し、貯蔵54時間後に缶詰を上下反転させた場合では両側とも「2」と分散され、20時間後に上下反転させた場合でも界面腐食は上下に分散されるため多い方でも対照より少なくなることが認められた。

一方、注入シラップの温度を高くした場合、封入酸素量は少なくなり界面腐食も若干減少することが認められた。また、シラップ注入後なんらかの都合で巻締めまで時間がかかった場合を予想

Table 4 Influence upturning of canned mandarin oranges upon headspace corrosion

Mark	Net wt.	Chamber vacuum	Remarks
1	310g	10cmHg	Upturned after 20 hours
2			Upturned after 54 hours
3	315	30	Upturned after 20 hours
4			Upturned after 54 hours
5	315	30	Control
6			Seamed after 60 minutes of syruping
7			Syrup temperature was 70°C

Table 4-1 Score sheet for canned mandarin oranges\*

(37°C, 30 days of storage)

Mark	Net wt.	Vac.	Headspace	pH	Fe	Sn	Initial O <sub>2</sub> content	Initial air content	Degree of headspace corrosion
	g	cmHg	mm		ppm	ppm	mℓ	mℓ	
1	309	9	11.5	3.2	5.7	158	6.9	32.5	4, 1
2	309	9	11.0	3.2	5.2	156	7.0	32.8	2, 2
3	314	16	9.5	3.3	3.4	127	5.0	23.6	2, 0.5
4	315	21	9.5	3.2	3.6	124	5.0	23.7	2, 1
5	314	15	10.0	3.3	3.0	126	4.7	22.4	3
6	315	19	10.0	3.3	2.9	131	4.4	20.7	3
7	315	23	10.0	3.3	3.0	124	3.7	17.3	2.5

\*Repacked of canned mandarin oranges in No. 5 cans.

し、60分間放置した後巻締めた場合、封入酸素量及び界面腐食の状態とも対照の缶詰と同じ程度でほとんど差は認められなかった。

## 5. 缶詰を低温で貯蔵した場合とエキゾーストボックスで脱気した場合の界面腐食への影響

缶詰の製造条件を表5に、1ヶ月貯蔵後の開缶分析結果を表5-1に示した。

Table 5 Influence of exhaustion and storage at low temperature upon headspace corrosion of canned mandarin oranges

Mark	Chamber vacuum	Storage temperature	Remarks
1	30cmHg	5°C	Stored at low temperature
2		37	Control
3	40	5	Stored at low temperature
4		37	Control
5	0	37	Exhaustion for 1.5 min. at 100°C (C.T. 70°C)
6			Exhaustion for 3 min. at 100°C (C.T. 76°C)
7	30	37	Exhaustion for 1.5 min. at 100°C (C.T. 70°C)
8			Exhaustion for 3 min. at 100°C (C.T. 76°C)

Table 5—1 Score sheet for canned mandarin oranges\*

(Stored for 30 days)

Mark	Net wt.	Vac.	Headspace	pH	Fe	Sn	Initial O <sub>2</sub> content	Initial air content	Degree of headspace corrosion
	g	cmHg	mm		ppm	ppm	ml	ml	
1	316	17	9.5	3.3	2.3	133	4.7	21.9	3
2	316	15	10.0	3.3	2.5	154	4.3	20.4	3
3	316	22	10.0	3.3	2.0	140	4.0	19.1	3
4	315	21	10.0	3.3	2.3	144	3.9	18.3	3
5	316	31	9.5	3.3	2.5	123	3.1	14.7	1
6	316	38	9.5	3.3	2.4	113	2.1	9.8	1
7	316	42	10.0	3.3	2.3	116	2.2	10.4	1
8	316	45	9.5	3.3	2.6	98	1.0	4.8	0.5

\*Repacked of canned mandarin oranges in No. 5 cans, containing 56ppm tin dissolved.

表 5—1 より、5°C に貯蔵した場合は缶詰内に封入された酸素の消失速度は 37°C に貯蔵した場合より若干遅くなるが封入酸素が消失した時点においては両者の界面腐食にほとんど差が認められず低温貯蔵の効果は認められなかった。

一方、缶詰製造時の脱気効果を高めるためエキゾーストボックスを用いた、いわゆるホットパック方式の場合、封入酸素量は 1~3ml と減少し、界面腐食も「1」以下と少なく顕著な防止効果が認められ、真空度も 30cm/Hg 以上と高真空度が得られた。しかし、現在、みかん缶詰には白濁防止のために酵素が使用されている場合が多く、缶中心温度が 70°C 程度に上昇するため酵素の失活及び現在の缶詰製造設備の一部を変更したり、生産性の低下等問題も多く、今後更に検討する必要があると考える。

#### 6. スチームフロー方式で巻締めた場合の界面腐食への影響

表 6 に缶詰の製造条件を、表 6—1 に 37°C、1ヶ月貯蔵後の開缶分析結果を示した。

表 6—1 より O 型バキュームシーマーでチャンバーバキューム 40cm/Hg で巻締めた場合の封入酸素量は 4.5ml と多く、界面腐食も「3」であったが、スチームフロー方式で巻締めた場合には封入酸素量が 1.2ml と少なく、界面腐食も「0.5」とほとんど認められず顕著な防止効果が認められ、真空度も 40cm/Hg と高真空度が保持されていた。

また、ホットパック方式のような内容物の温度上昇もわずかしかなかく酵素の失活問題もほとんど

Table 6 Influence of "Steam flow" method upon headspace corrosion of canned mandarin oranges

Mark	Chamber vacuum	Remarks
1	40cmHg	Control
2	0	When seaming steam was jetted from guide and turret sides (steam pressure 0.3 kg/cm <sup>2</sup> )

Table 6—1 Score sheet for canned mandarin oranges

(37°C, 30 days of storage)

Mark	Net wt.	Vac.	Headspace	pH	Fe	Sn	Initial O <sub>2</sub> content	Initial air content	Degree of headspace corrosion
	g	cmHg	mm		ppm	ppm	ml	ml	
1	316	7	9.0	3.7	3.3	93	4.5	21.1	3
2	315	38	8.8	3.7	1.6	46	1.2	5.5	0.5

ないと考えられる。

## 7. 封入酸素量と界面腐食の関係

図1に今回の試験に用いた缶詰の封入酸素量と界面腐食の関係を示した。

図1の相関係数を求めると  $r=0.955$  と高い相関を示し、封入酸素量と界面腐食には密接な関係があるものと考えられる。前報<sup>1)</sup>で報告した市販缶詰の場合の  $r=0.755$  より高い相関を示した原因として製造後ただちに静置状態に保ったためと考えられる。

### 要 約

最近、みかん缶詰の界面腐食が大きな問題となり、輸出検査においても検査の対象となっている。

本報では、その防止対策として空缶側から及び缶詰製造条件より検討した。

- 1) ブリキメーカーによるブリキの違いは界面腐食にほとんど差が認められなかった。
- 2) 界面腐食が生成する部分のみ塗装した空缶を用いた場合、貯蔵初期には効果が認められたが長期間貯蔵した場合、塗装境界面に界面腐食に類似した腐食が認められ、封入酸素量の多いほど激しかった。
- 3) 現行のみかん缶詰製造設備で界面腐食を防止する方法としては、内容量を多くし、巻締め時の真空度を高くとり、かつ熱いシラップを注入する等の方法によりある程度防止効果が認められた。しかし、低温で貯蔵した場合、封入酸素が消失した時点では防止効果は認められなかった。
- 4) 貯蔵初期、缶詰の上下反転は貯蔵翌日より3日後の方が缶の上下に界面腐食が分散してきわめて消極的ではあるが効果が認められた。
- 5) エキゾーストボックスを用いたホットパック方式やスチームフロー方式で巻締めた場合、封入酸素量は  $2\text{ml}$  以下となり、界面腐食も「1」以下となり防止効果は顕著であり、真空度も高真空度を保っていた。しかし、これらの方法にもまだ多くの問題があり、今後更に検討する予定である。

終りに本研究の一部は日本蜜柑缶詰工業組合殿及び日本製缶協会殿の依頼で行ったものであり、発表を許可された両者に深謝致します。

また各種試験用空缶及び5Mシーマーをスチームフロー装置付に改良していただいた東洋製罐株式会社殿に深謝致します。

### 文 献

- 1) 岩本喜伴・森大蔵・松下瑯子：本誌投稿中
- 2) 志賀岩雄・木村圭一：本誌，4，8（1956）

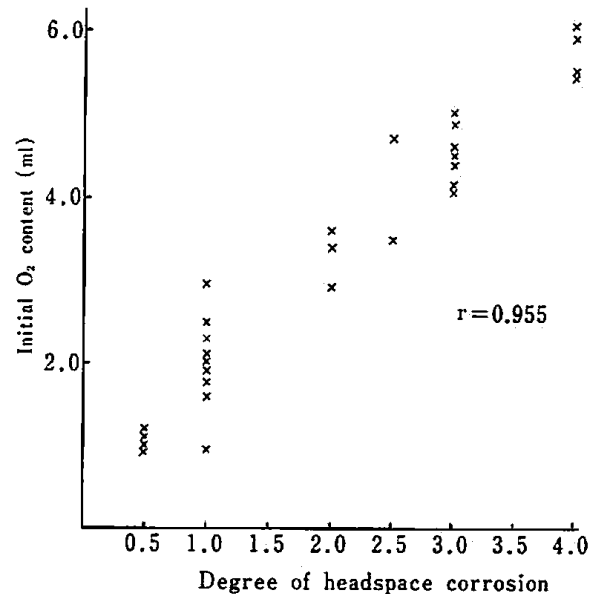


Fig. 1 Relationship between initial oxygen content in headspace and degree of headspace corrosion. (n=30)