

果実類缶詰の界面腐食防止に関する研究—Ⅲ

スチームフロー方式による界面腐食防止効果について

岩本 喜伴・森 大蔵・松下 瑤子

Studies on Prevention of Headspace Corrosion of Canned Fruits—Ⅲ

Prevention of headspace corrosion of canned mandarin oranges by seaming with "Steam-flow" method.

Yoshitomo Iwamoto, Daizo Mori and Yuuko Matsushita

For the purpose of preventing headspace corrosion of canned mandarin oranges, the "steam-flow" method was examined by using a modified 5 M-type vacuum seamer with steam flow devices attached at the turret side and/or turret-guide side.

It was found that remarkable effects were attained on prevention of surface corrosion as well as corrosion of the inner walls of cans when the steam jet is applied only from the turret guide side. Steam pressure of about 0.15kg/cm² was decided to be suitable after various investigations to prevent depression of cans which sometimes takes place when the steam pressure is too high and to prevent unevenness of the amount of occluded air.

For the application of the "steam-flow" method in mandarin orange canneries, filling about 315g of net content for a No. 5 can with about 9 mm of headspace is recommended for a remarkable prevention of headspace and inner wall corruptions.

みかん缶詰の界面腐食生成原因については多数報告されている^{1~3)}。また、その防止法については前報⁶⁾で現行の缶詰製造工程では、内容量を多く、巻締時の真空度を高くする。また、注入シラップの温度を高くすることなどによりある程度防止することが出来た。特に、エキゾーストボックスを通したホットパック方式或いはスチームフロー方式で製造した場合、顕著な防止効果があることを報告した。

本報では前報⁶⁾で界面腐食防止効果の著しかったスチームフロー方式について、装置の改良及びみかん缶詰製造工場で商業生産による缶詰の製造などについて検討したので報告する。

1. 試験缶詰の製造方法

1-1 ガイドおよびターレット側からのスチームフロー方式での製造

徳島県産の普通温州みかんのS級を用い、常法通り、酸・アルカリ処理で剥皮後、1夜水漬したものを5号白缶に213g肉詰、シラップ(Bx29%, 0.1%クエン酸含有)102gを入れ、内容総量を315gとし、それを表1の条件で巻締、80°C、10分間(20rpm)殺菌して試験缶詰とした。

Table 1 Canning of mandarin oranges by "steam-flow" method (when seaming, steam was jetted from the guide and turret sides).

Mark	Condition of seaming
1	Seamed by an O-type vacuum seamer under 40cmHg of chamber vacuum (Control)
2	Steam jet (0.3kg/cm ²) was applied when seaming from the guide and turret sides of modified 5M-type vacuum seamer.

Table 2 Canning of mandarin oranges by "steam-flow" method (when seaming, steam was jetted from only the guide side of modified 5M-type vacuum seamer).

Mark	Condition of seaming
1	When seaming steam jett was applied from only the guide side (steam pressuer 0.5kg/cm ²)
2	When seaming steam jett was applied from only the guide side (steam pressuer 0.15kg/cm ²)
3	When seaming steam jett was applied from only the guide side (steam pressuer 0.05kg/cm ²)

Table 3 Manufacturing of canned mandarin oranges by "steam-flow" method in canning plant when seaming, steam was jetted from only the guide side.

Mark	Condition of seaming
1	When seaming steam jett was applied from only the guide side of modified 5M-type vacuum seamer (steam pressure 0.12kg/cm ²)
2	When seaming steam jett was applied from only the guide side of modified 5M-type vacuum seamer (steam pressure 0.3kg/cm ²)
3	Seamed by a 5M-type vacuum seamer under 30cmHg of chamber vacuum (Control)

1-2 ガイド側からのみのスチームフロー方式での製造

1-1の試験はターレット側とガイド側の両方からスチームフローする装置を使用したのが、装置を改良し、ガイド側からのみスチームフローした場合の界面腐食防止効果について検討した。

和歌山県産の普通温州みかんのS級を用い、常法通り、酸・アルカリ処理で剥皮後、1夜水漬したものを5号白缶に215g肉詰、シラップ(Bx 30%, 0.1%クエン酸含有)100gを入れ、内容総量を315gとし、それを表2の条件で巻締、95°C、10分間静置殺菌をして試験缶詰とした。

1-3 みかん缶詰製造工場でのスチームフロー方式（ガイド側のみ）による製造

1-1及び1-2の試験は当研究所の5Mシーマーにスチームフロー装置を取付けて行ったもので、実際のみかん缶詰製造工場のラインで行った場合、スチームフローの効果があるか否かを缶詰工場の5Mシーマーにスチームフロー装置を取付けて表3の条件で巻締、みかん缶詰を製造した。

2. 測定方法

測定方法は前報⁶⁾に準じた、界面腐食の程度の基準は写真1に示した。すなわち、界面に沿って

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、検査などで格下になる程度を「3」に、また、それ以上に激しい程度を「4」と評価した。

3. 実験結果

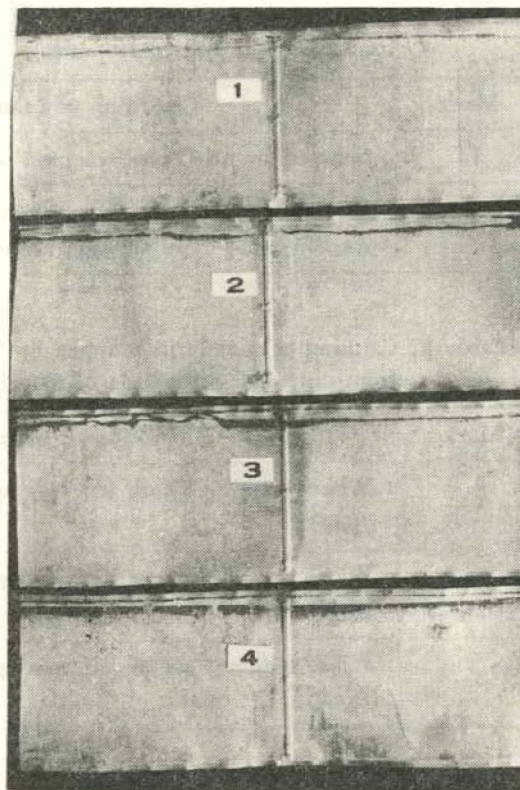
3-1 ガイド及びターレット側からのスチームフロー方式による界面腐食防止効果

3-1-1) 室温貯蔵の分析結果

表4に36カ月後までの一般分析、スズ及び鉄溶出量の分析結果を示した。

対照のマーク1及びスチームフローを行ったマーク2とも内容総量は315g前後、ヘッドスペースは9mm前後及びpHは3.6であった。

界面腐食はマーク1が3程度と激しいのに対し、マーク2では0.5~1程度とほとんど認められなかった。なお、界面腐食は封入された酸素に起因するので、酸素が消滅した後は進行しない。これに伴い、鉄溶出量もマーク1よりマーク2の方が少ない傾向を示し、スズ溶出量もマーク1が1カ月後に87ppmと



Phot. 1 Standard of degree of headspace corrosion
Mark Degree of headspace corrosion

1	"1"
2	"2"
3	"3"
4	"4"

Table 4 Analysis of canned mandarin oranges stored at room temperature.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Vac. (cmHg)	Head-space (mm)	pH	Metals dissolved		Degree of headspace corrosion
						Fe (ppm)	Sn (ppm)	
1 month	1	317	8	9.0	3.6	2.5	87	3
	2	317	36	8.8	3.6	1.5	37	0.5
3 months	1	316	5	8.7	3.6	1.9	93	3.5
	2	316	33	8.7	3.6	1.5	39	0.5
6 months	1	316	6	9.0	3.6	2.2	104	3
	2	315	39	8.5	3.6	1.6	55	1
12 months	1	316	8	9.3	3.6	2.4	109	3
	2	315	40	9.0	3.6	1.7	58	1
24 months	1	316	11	9.0	3.6	2.4	123	3
	2	315	38	9.0	3.6	2.0	70	1
36 months	1	317	7	9.0	3.6	2.3	150	3
	2	317	36	9.0	3.6	2.3	87	0.5

多く、36カ月後には 150ppm と増加したのに対し、マーク 2 は36カ月後でも 87ppm とマーク 1 の 1 カ月後と同じ程度しか検出されず、界面腐食が少ないと缶内面腐食も抑制されていた。また、真空度はマーク 1 の 5~11cmHg に対し、マーク 2 は 33~40cmHg と高い真空度を保持していた。表 5 に36カ月後までのヘッドスペースガスの分析結果を示す。

封入酸素量は対照のマーク 1 が 4.4~5.2ml で封入空気量として 20.6~24.5ml と多く、界面腐食も 3~4 程度であった。これに対し、スチームフローを行ったマーク 2 では封入酸素量 1~1.5 ml、封入空気量として 4.9~7 ml と少なく、界面腐食も 0.5 程度とほとんど問題にならない程度であった。その他のガスについては、36カ月後のマーク 1 で水素ガス量がやや多く検出された。

3-1-2) 37°C 貯蔵の分析結果

表 6 に 6 カ月後までの一般分析、スズ及び鉄溶出量の分析結果を示した。

Table 5 Analysis of gasses in headspace of canned mandarin oranges stored at room temperature.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Gasses (ml/can)							Degree of headspace corrosion
			Total	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Initial O ₂	Initial Air	
1 month	1	314	19.8	0.5	0.04	0	19.3	5.2	24.5	4
	2	317	4.1	0.2	0.01	0	3.9	1.0	4.9	0.5
3 months	1	316	18.5	0.6	0.07	0	17.8	4.8	22.6	4
	2	315	5.0	0.4	0.03	0	4.6	1.2	5.8	0.5
6 months	1	317	18.2	0.6	0.13	0	17.4	4.7	22.1	3
	2	317	5.6	0.4	0.08	0	5.1	1.4	6.5	1
12 months	1	318	17.0	0.6	0.12	0	16.2	4.4	20.6	3
	2	317	5.5	0.4	0.09	0	5.0	1.3	6.3	0.5
24 months	1	316	17.6	0.8	0.30	0	16.5	4.5	21.0	3
	2	316	5.5	0.6	0.33	0	4.6	1.3	5.9	0.5
36 months	1	317	19.0	0.9	1.14	0	17.0	4.6	21.6	3
	2	316	6.6	0.6	0.50	0	5.5	1.5	7.0	0.5

Table 6 Analysis of canned mandarin oranges stored at 37°C.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Vac. (cmHg)	Headspace (mm)	pH	Metals Dissolved		Degree of headspace corrosion
						Fe (ppm)	Sn (ppm)	
7 days	1	315	9	9.3	3.6	2.3	64	3
	2	314	40	9.0	3.6	1.3	30	0.5
15 days	1	316	10	9.7	3.6	2.6	87	3
	2	315	40	9.2	3.6	1.2	42	0.5
1 month	1	316	7	9.0	3.6	3.3	93	3
	2	315	38	8.8	3.6	1.6	46	0.5
3 months	1	315	1	9.0	3.6	3.5	114	3.5
	2	316	30	8.7	3.6	1.7	68	0.5
6 months	1	315	2	9.2	3.6	4.9	219	4
	2	314	34	9.0	3.6	2.4	126	1

内容総量、ヘッドスペース、pH 及び界面腐食は室温貯蔵の場合と同じ程度であった。真空度は貯蔵3カ月後よりやや低下し、鉄溶出量も界面腐食の激しい対照のマーク1では6カ月後で4.9ppm、スズ溶出量も219ppmと缶内面腐食が激しいことが認められたが、スチームフローを行ったマ

Table 7 Analysis of gasses in headspace of canned mandarin oranges stored at 37°C.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Gasses (ml/can)							Degree of headspace corrosion
			Total	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Initial O ₂	Initial Air	
7 days	1	314	18.7	0.5	0.06	0	18.1	4.9	23.0	3
	2	316	4.3	0.3	0.01	0	4.0	1.1	5.1	0.5
15 days	1	317	16.9	0.5	0.08	0	16.3	4.4	20.7	3
	2	316	5.0	0.3	0.04	0	4.7	1.3	6.0	0.5
1 month	1	316	17.6	0.7	0.22	0	16.6	4.5	21.1	3
	2	316	4.8	0.4	0.12	0	4.3	1.2	5.5	0.5
3 months	1	315	20.4	1.2	1.08	0	18.2	4.9	23.1	3.5
	2	316	6.4	0.7	0.47	0	5.2	1.4	6.6	0.5
6 months	1	316	21.9	1.4	1.93	0	18.6	5.0	23.6	—
	2	316	5.5	0.8	0.82	0	3.9	1.1	5.0	—

ーク2では鉄溶出量が2.4ppm、スズ溶出量が126ppmと缶内面腐食は抑制されていた。

表7に6カ月後までのヘッドスペースガスの分析結果を示した。

封入酸素量及び封入空気量とも室温貯蔵の場合と同じ程度で界面腐食も差は認められなかった。しかし、界面腐食の激しい対照のマーク1では3カ月後より炭酸ガス量及び水素ガス量が増加していた。この結果が表4の真空度の低下原因になっていると考えられる。

3-1-3) スズ及び鉄溶出量の経時変化

図1に室温及び37°C貯蔵のスズ溶出量の経時変化を、図2に37°C貯蔵の鉄溶出量の経時変化を示した。

みかん缶詰の場合、封入された酸素ガスは大体15日程度で消滅する³⁾ので、スズの溶出も酸素ガスの消費によって急激に増加する。

室温貯蔵の場合、封入酸素量の多い対照ではスズ溶出量は1カ月後で87ppmと多く、封入酸素量の少ないスチ

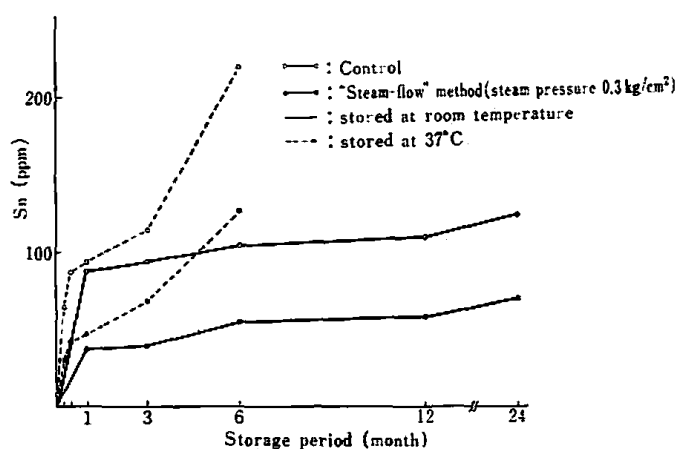


Fig. 1 Tin dissolving of canned mandarin oranges.

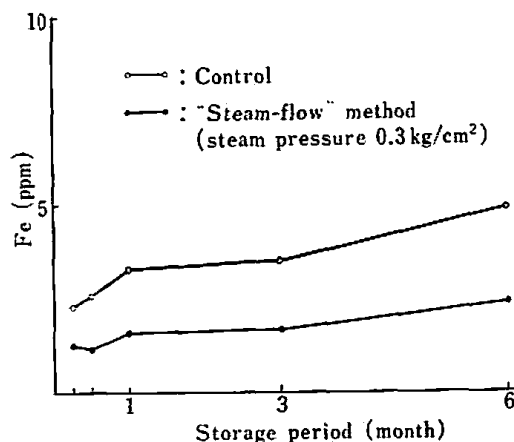


Fig. 2 Iron dissolving of canned mandarin oranges.

(stored at 37°C)

ームフローを行った場合は 38ppm と少ないので、スズの溶出には封入酸素量が大きな影響を与えていることがわかる。しかし、その後の増加曲線は対照、スチームフローを行ったものとも同じ様な傾向を示した。37°C 貯蔵の場合、15日後のスズ溶出量は対照で 87ppm、スチームフローを行ったもので 42ppm とほぼ対照の 1 カ月後と同じ程度で、封入酸素量の影響と考えられるが、その後は貯蔵温度の影響が出て、室温貯蔵の場合より速くスズが溶出された。

鉄溶出量はスズの場合と同様に、封入酸素量が多いと多く、少ないと少なく溶出し、その後の増加曲線は対照及びスチームフローした場合とも同様な傾向を示した。

3-2 ガイド側からのみのスチームフローによる界面腐食防止効果

3-2-1) 室温貯蔵の分析結果

表 8 に 12 カ月後までの一般分析、スズ及び鉄溶出量の分析結果を示した。

Table 8 Analysis of canned mandarin oranges stored at room temperature.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Vac. (cmHg)	Head-space (mm)	pH	Metals dissolved		Degree of headspace corrosion
						Fe (ppm)	Sn (ppm)	
1 month	1	315	45	9.0	3.6	1.6	21	0.5
	2	315	40	9.0	3.6	1.7	28	1
	3	315	24	9.0	3.6	1.7	43	1
3 months	1	314	48	9.5	3.6	1.3	24	0.5
	2	316	35	9.3	3.6	1.5	47	1
	3	315	28	9.5	3.6	1.9	53	1
6 months	1	315	44	9.3	3.6	2.2	32	0.5
	2	316	39	8.8	3.6	1.8	54	0.5
	3	315	30	9.3	3.6	1.9	64	1
12 months	1	314	45	9.3	3.6	2.1	61	0.5
	2	315	41	9.0	3.6	2.1	67	0.5
	3	316	30	9.2	3.6	1.9	87	1

いずれの試験区とも内容総量は 315g 前後、ヘッドスペースは 9 mm 前後及び pH は 3.6 であった。

界面腐食はスチーム圧 0.5kg/cm² のマーク 1 が 0.5 程度、スチーム圧 0.15kg/cm² のマーク 2 が 0.5~1 程度及びスチーム圧 0.05kg/cm² のマーク 3 が 1 程度とスチームフローを行った場合いずれのスチーム圧でも界面腐食防止効果は顕著であった。スズ溶出量は 12 カ月後でマーク 1 が 61 ppm、マーク 2 が 67ppm 及びマーク 3 が 87ppm といずれも問題になるほどではなかった。また、真空度はマーク 1 が 44~48cmHg、マーク 2 が 35~41cmHg 及びマーク 3 が 24~30cmHg とスチーム圧 0.05kg/cm² のマーク 3 でやや低くなったが、通常市販されているみかん缶詰の真空度 15cmHg 前後⁶⁾ に比べてかなり高い真空度を保持していた。

表 9 に 12 カ月後までのヘッドスペースガスの分析結果を示した。

封入酸素量はスチーム圧 0.5kg/cm² のマーク 1 で 0.6~0.9ml、スチーム圧 0.15kg/cm² のマーク 2 が 0.8~1.8ml またスチーム圧 0.05kg/cm² のマーク 3 が 2.1~2.3ml で封入空気量としては、それぞれ 2.8~4.3ml、3.7~8.5ml 及び 9.9~10.9ml。界面腐食はマーク 1 が 0.5 程度、マーク 2 が 0.5~1 程度及びマーク 3 が 1 程度といずれの圧力でもスチームフローを行うと封入空

気量は少なくなり、界面腐食防止に顕著な効果が認められた。

3-2-2) 37°C 貯蔵の分析結果

表10に6カ月後までの一般分析、スズ及び鉄溶出量の分析結果を示した。

内容総量、ヘッドスペース、pH 及び界面腐食は室温貯蔵の場合と同じ程度であった。真空度も3カ月後までは室温貯蔵の場合と同じ程度であったが6カ月後にはやや低下した。しかし、スチーマ圧 0.05kg/cm² のマーク3でも 27cmHg と高い真空度を保持していた。

スズ溶出量は3カ月後まではマーク3で85ppm と問題になるほどではなかったが、6カ月後に

Table 9 Analysis of gasses in headspace of canned mandarin oranges stored at room temperature.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Gasses (ml/can)							Degree of headspace corrosion
			Total	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Initial O ₂	Initial Air	
1 month	1	316	2.5	0.2	0.01	0	2.2	0.6	2.8	0.5
	2	316	7.2	0.5	0.01	0	6.7	1.8	8.5	1
	3	315	9.1	0.5	0.02	0	8.5	2.2	10.7	1
3 months	1	315	3.1	0.4	0.03	0	2.7	0.7	3.4	0.5
	2	316	3.3	0.4	0.04	0	2.9	0.8	3.7	0.5
	3	317	8.3	0.5	0.02	0	7.8	2.1	9.9	1
6 months	1	314	3.4	0.4	0.05	0	2.8	0.8	3.6	0.5
	2	316	4.7	0.5	0.03	0	4.2	1.1	5.3	0.5
	3	316	8.7	0.7	0.05	0	7.9	2.1	10.0	1
12 months	1	315	4.2	0.5	0.30	0	3.4	0.9	4.3	0.5
	2	315	5.9	0.6	0.29	0	4.9	1.3	5.2	0.5
	3	315	9.7	0.7	0.36	0	8.6	2.3	10.9	1

Table 10 Analysis of canned mandarin oranges stored at 37°C.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Vac. (cmHg)	Headspace (mm)	pH	Metals dissolved		Degree of headspace corrosion
						Fe (ppm)	Sn (ppm)	
7 days	1	316	47	9.3	3.6	1.8	15	0
	2	316	43	9.3	3.6	1.7	22	0.5
	3	316	27	9.5	3.6	1.8	44	1
15 days	1	315	47	8.8	3.6	1.5	25	0
	2	316	41	8.8	3.6	1.8	27	0
	3	315	30	9.5	3.6	1.7	39	1
1 month	1	314	41	9.0	3.6	1.7	34	0.5
	2	315	39	9.3	3.6	1.9	38	0.5
	3	315	34	9.0	3.6	2.1	57	1
3 months	1	314	45	9.5	3.6	1.8	64	0.5
	2	316	40	9.2	3.6	2.0	75	0.5
	3	315	32	9.3	3.6	2.0	85	1
6 months	1	315	38	8.8	3.6	2.3	129	—
	2	315	34	9.0	3.6	2.6	145	—
	3	316	27	9.0	3.6	2.1	176	—

はマーク 1 が 129ppm, マーク 2 が 145ppm 及びマーク 3 が 176ppm と増加した. 概してスズ溶出量は界面腐食が少ないほど溶出量は少ない傾向を示した.

表11に 6 カ月後までのヘッドスペースガスの分析結果を示した.

封入酸素量及び封入空気量は室温貯蔵の場合と同様で界面腐食にも差は認められなかった. しかし, スチーム圧 0.05kg/cm^2 のマーク 3 では封入酸素量が $1.6\sim 2.4\text{ml}$, 封入空気量が $7.7\sim 11.3\text{ml}$ とやや不均一が認められた. 炭酸ガス量及び水素ガス量は 6 カ月後でいずれの区もやや増加していた. これが, 表 9 の真空度の低下原因になっていると考えられる.

3-2-3) スズ溶出量の経時変化

Table 11 Analysis of gasses in headspace of canned mandarin oranges stored at 37°C .

Storage period	Mark	Net weight (g)	Gasses (ml/can)							Degree of headspace corrosion
			Total	CO_2	H_2	O_2	N_2	Initial O_2	Initial Air	
7 days	1	315	2.6	0.2	0.02	Tr	2.3	0.6	2.9	0.5
	2	315	4.7	0.4	0.02	Tr	4.1	1.1	5.2	0.5
	3	315	9.1	0.6	0.02	0.1	8.3	2.2	10.5	0.5
15 days	1	315	3.8	0.4	0.06	Tr	3.3	0.9	4.2	0.5
	2	316	5.6	0.5	0.05	Tr	4.9	1.3	6.2	0.5
	3	315	9.7	0.7	0.05	Tr	8.9	2.4	11.3	1
1 month	1	314	3.1	0.4	0.17	0	2.4	0.6	3.0	0.5
	2	316	6.1	0.7	0.19	0	5.1	1.3	6.4	0.5
	3	315	7.1	0.7	0.11	0	6.1	1.6	7.7	1
3 months	1	315	3.5	0.5	0.36	0	2.5	0.7	3.2	0.5
	2	316	5.7	0.9	0.65	0	4.2	1.1	5.3	0.5
	3	316	9.6	1.1	0.29	0	8.2	2.2	10.4	1
6 months	1	315	3.9	0.9	0.56	0	2.4	0.7	3.1	0.5
	2	316	6.8	1.1	1.11	0	4.5	1.2	5.7	1
	3	316	8.3	1.2	0.63	0	6.4	1.7	8.1	1

図 3 に室温及び 37°C 貯蔵のスズ溶出量の経時変化を示した.

図 1 と同様に封入酸素量が多く, 界面腐食の激しい程, すなわち, スチーム圧が弱い程初期のスズ溶出量が多かった. しかし, その後の増加曲線はいずれの区とも同じ傾向を示し, 室温貯蔵 1 カ月後と 37°C 貯蔵 15 日後ではほぼ同じ程度溶出していた.

この結果, ガイド側からのみスチームフローを行った場合でも, ターレット側とガイド側の両方からスチームフローを行った場合と同じ様に封入空気量を減少させて界面腐食防止に顕著な効果が認められた. また, 封入空気量, 界面腐食の

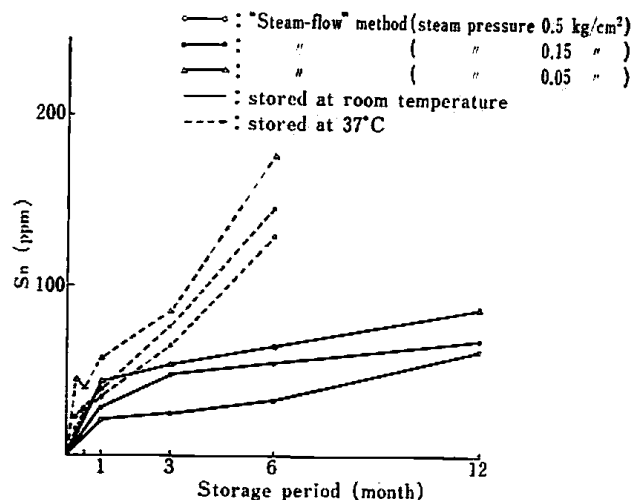


Fig. 3 Tin dissolving in canned mandarin oranges packed with "steam-flow" method.

程度及び真空度などからスチーム圧は 0.15kg/cm^2 程度の圧力が適当と考えられる。

3-3 缶詰工場でのスチームフローによる界面腐食防止効果

3-3-1) 室温貯蔵の分析結果

表12に12カ月後までの一般分析，スズ及び鉄溶出量の分析結果を示した。

内容総量は $317\sim 321\text{g}$ と多く，ヘッドスペースは 8mm 前後，pHは3.4であった。

界面腐食はスチームフローを行ったマーク1及びマーク2は0.5程度，これに対し，対照のマーク3は1.5程度であった。スズ溶出量は12カ月後でスチーム圧 0.12kg/cm^2 のマーク1が79ppm スチーム圧 0.3kg/cm^2 のマーク2が66ppm と対照のマーク3の95ppm に比べ少ないことが認められ缶詰工場でスチームフローを行っても界面腐食防止及びスズ溶出抑制の効果は認められた。

表13に12カ月後までのヘッドスペースガスの分析結果を示した。

Table 12 Analysis of canned mandarin oranges stored at room temperature.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Vac. (cmHg)	Headspace (mm)	pH	Metals dissolved		Degree of headspace corrosion
						Fe (ppm)	Sn (ppm)	
1 month	1	317	32	8.2	3.4	4.1	22	0.5
	2	317	33	8.6	3.4	3.8	26	0.5
	3	317	20	8.3	3.4	5.3	48	1.5
3 months	1	317	36	7.9	3.4	4.0	34	0.5
	2	318	33	7.6	3.4	3.6	32	0.5
	3	319	15	7.8	3.4	5.7	53	1
6 months	1	317	34	8.6	3.4	4.8	63	0.5
	2	318	30	7.7	3.4	4.1	54	0.5
	3	319	13	7.7	3.4	6.0	73	1.5
12 months	1	321	23	7.9	3.4	4.6	79	0.5
	2	319	31	7.6	3.4	4.1	66	0.5
	3	320	17	8.1	3.4	5.8	95	1.5

Table 13 Analysis of gasses in headspace of canned mandarin oranges stored at room temperature.

Storage period	Mark	Net weight (g)	Gasses (ml/can)							Degree of headspace corrosion
			Total	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	Initial O ₂	Initial Air	
1 month	1	318	4.5	0.6	0.06	0	3.9	1.1	5.0	0.5
	2	316	3.2	0.4	0.06	0	2.7	0.7	3.4	0.5
	3	317	10.8	0.7	0.08	0	10.0	2.7	12.7	1.5
3 months	1	319	3.8	0.5	0.09	0	3.2	0.9	4.1	0.5
	2	319	3.3	0.4	0.10	0	2.8	0.8	3.6	0.5
	3	320	10.1	0.8	0.11	0	9.2	2.5	11.7	1.5
6 months	1	321	5.0	0.7	0.22	0	4.1	1.1	5.2	0.5
	2	318	4.3	0.5	0.20	0	3.5	1.0	4.5	0.5
	3	320	10.1	0.8	0.22	0	9.1	2.4	11.5	1.5
12 months	1	317	5.6	0.5	0.42	0	4.5	1.2	5.7	0.5
	2	319	3.7	0.5	0.42	0	2.7	0.7	3.4	0.5
	3	321	9.8	0.7	0.48	0	8.3	2.3	10.6	1

封入酸素量はスチーム圧 0.12kg/cm^2 のマーク 1 が $0.9\sim 1.2\text{ml}$ 、スチーム 0.3kg/cm^2 のマーク 2 が $0.7\sim 1\text{ml}$ 、封入空気量としてマーク 1 が $4.1\sim 5.7\text{ml}$ 、マーク 2 が $3.4\sim 4.5\text{ml}$ といずれも少なく、界面腐食も 0.5 程度とほとんど認められなかった。一方、対照のマーク 3 は封入酸素量 $2.3\sim 2.7\text{ml}$ 、封入空気量として $10.6\sim 12.7\text{ml}$ であり、界面腐食も 1.5 程度と抑制されていたのは内容総量が多かったためと考えられる。また、表 12 でスチームフローを行ったマーク 1 及び 2 の 1 カ月後で鉄が 4 ppm 程度検出されたが鉄溶出に伴う水素ガス量は 0.06ml と微量であった。この結果から鉄は缶からの溶出ではないと考えられる。

3-3-2) 37°C 貯蔵の分析結果

表 14 に 6 カ月後までの一般分析、スズ及び鉄溶出量の分析結果を示した。

内容総量、ヘッドスペース、pH 及び界面腐食は室温貯蔵の場合と同様であった。スズ溶出量は 6 カ月後でスチーム圧 0.12kg/cm^2 のマーク 1 が 154 ppm、スチーム圧 0.3kg/cm^2 のマーク 2 が 131 ppm と対照のマーク 3 の 180 ppm より少なく、鉄溶出量もマーク 1 が 6.4 ppm、マーク 2 が 5.9 ppm とマーク 3 の 7.7 ppm より少なく、缶内面腐食も抑制されていた。また、真空度は 3 カ月後までは室温貯蔵の場合と同様であったが 6 カ月後にはやや低下した。しかし、スチームフローを行ったマーク 1 及びマーク 2 では 20cmHg 以上の真空度を保持していた。

表 15 に 6 カ月後までのヘッドスペースガスの分析結果を示した。

Table 14 Analysis of canned mandarin oranges stored at 37°C .

Storage period	Mark	Net weight (g)	Vac. (mmHg)	Headspace (mm)	pH	Metals dissolved		Degree of headspace corrosion
						Fe (ppm)	Sn (ppm)	
1 month	1	321	27	7.3	3.5	3.9	45	0.5
	2	318	35	7.4	3.5	3.6	41	0.5
	3	321	17	7.6	3.5	4.6	65	1
3 months	1	318	23	8.1	3.5	4.9	98	0.5
	2	319	28	7.8	3.5	4.3	79	0.5
	3	318	14	8.4	3.5	5.9	116	1.5
6 months	1	319	21	7.6	3.5	6.4	154	1
	2	319	23	7.5	3.5	5.9	131	0.5
	3	320	9	7.8	3.5	7.7	180	2

Table 15 Analysis of gasses in headspace of canned mandarin oranges stored at 37°C .

Storage period	Mark	Net weight (g)	Gasses (ml/can)							Degree of headspace corrosion
			Total	CO_2	H_2	O_2	N_2	Initial O_2	Initial Air	
1 months	1	319	6.7	0.6	0.29	0	5.8	1.6	7.4	0.5
	2	318	3.2	0.4	0.19	0	2.6	0.7	3.3	0.5
	3	321	9.5	0.7	0.19	0	8.5	2.3	10.8	1
3 months	1	316	6.0	1.0	0.62	0	4.4	1.2	5.6	0.5
	2	319	3.6	0.6	0.40	0	2.5	0.7	3.2	0.5
	3	320	10.9	1.2	0.55	0	9.2	2.5	11.7	1.5
6 months	1	319	11.6	1.3	1.79	0	8.5	2.3	10.8	1
	2	321	4.3	0.7	0.88	0	2.7	0.7	3.4	0.5
	3	320	12.5	1.4	1.74	0	9.3	2.5	11.8	1.5

封入酸素量がスチーム圧 0.12kg/cm^2 のマーク1の6カ月後の場合に 2.3ml と多く、界面腐食も1程度認められたほかは封入酸素量、封入空気量及び界面腐食とも室温貯蔵の場合と同様であった。しかし、6カ月後にはいずれの区も炭酸ガス量及び水素ガス量がやや増加しているので、これが表14の真空度の低下原因になっていると考えられる。

3-3-3) スズ及び鉄溶出量の経時変化

図4に室温及び 37°C 貯蔵区のスズ溶出量の経時変化を、図5に 37°C 貯蔵の鉄溶出量の経時変化を示した。

スズ溶出量は室温貯蔵及び 37°C 貯蔵区とも図1及び図3と同様に封入酸素量が多く、界面腐食の激しいものほど多くなっていた。

鉄溶出量も図2と同様に封入酸素量に左右されていた。

4. 結 論

5Mシーマーで今回用いた様なスチームフロー装置の場合、ガイド及びターレットの両側からスチームフローを行なわなくてもガイド側からのスチームフローで同じ様に封入酸素量が減少し、界面腐食防止及び缶内面腐食抑制効果が顕著になった。

ガイド側からのみスチームフローを行った場合、スチーム圧 0.5kg/cm^2 では封入空気量が少なく、界面腐食防止及び缶内面腐食抑制効果が顕著であったが、真空度が $44\sim 48\text{cmHg}$ と高くなりすぎ、へこみ缶等の問題が発生した。

また、スチーム圧 0.05kg/cm^2 では封入空気量が $7.7\sim 11.3\text{ml}$ と一様でない。しかし、スチーム圧 0.15kg/cm^2 では封入空気量が少なく、界面腐食もスチーム圧 0.5kg/cm^2 の場合と差がないので、内容量 315g 程度の場合この方法が界面腐食防止法として適していると考えられる。

みかん缶詰製造工場でスチームフローを行って巻締した場合も界面腐食防止及び缶内面腐食抑制の効果は認められたが、内容総量が多く、ヘッドスペースが少なかったため効果がやや少なかった。スチームフローを行う場合、5号缶のみかん缶詰では内容総量を 315g 程度、ヘッドスペースを 9mm 程度にすれば界面腐食防止、缶内面腐食抑制の効果は顕著になると考えられる。

最後に、実缶を製造していただいたA社殿に深謝する。また、本研究は東洋製罐株式会社技術本部との共同研究である。

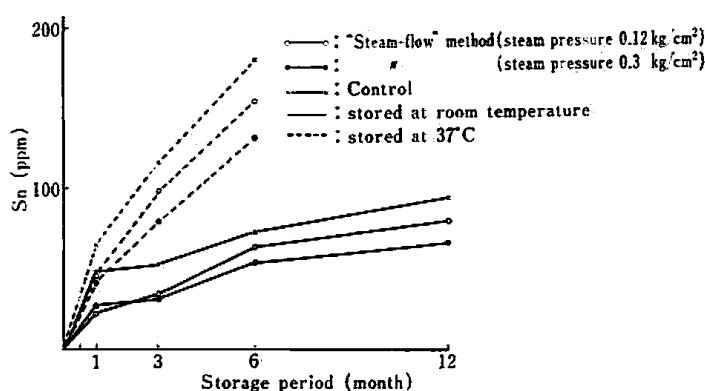


Fig. 4 Tin dissolving of canned mandarin oranges.

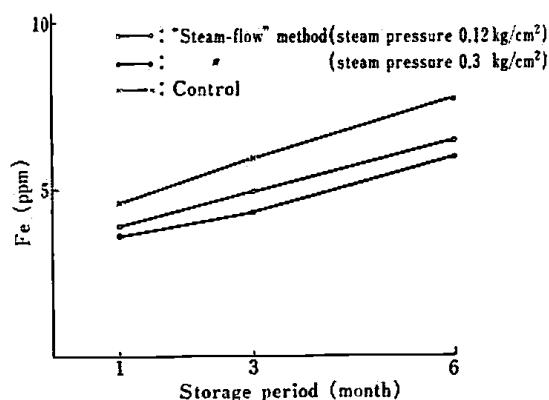


Fig. 5 Iron dissolving of canned mandarin oranges. (stored at 37°C)

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・前田琇子・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：防食技術，18，302 (1969)
- 6) 岩本喜伴・森大蔵・松下琇子：缶詰時報，58，(5) 70 (1979)