

温州みかん缶詰で発生する不均一脱錫に関する研究

小暮, 正人

<https://doi.org/10.15017/2534499>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (農学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 小暮正人

論文題名 : 温州みかん缶詰で発生する不均一脱錫に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

温州みかん缶詰では古くから内面無塗装ブリキ缶が使用されている。この理由として、保存中に缶内面の錫が溶解（脱錫）し基材である鉄の腐食を防ぐこと（犠牲腐食）や、錫イオンによるシラップ中の溶存酸素除去や果肉強度保持といった内容品の保存性の高さが上げられる。一方で、みかん缶詰では古くから脱錫が不均一になること（不均一脱錫）や部分的に鉄・錫アロイ層が露出すること（部分腐食）が分かっているが、その発生機構の解明及び根本的な対策はなされてこなかった。そこで、本研究では不均一脱錫及び部分腐食に関係する要因を明らかにし、これらの発生機構を推定することにより、その対策を提言することを目的とした。

不均一脱錫及び部分腐食に関係する要因を明らかにするために、市販のみかん缶詰の調査を行った。不均一脱錫・部分腐食が発生していた缶詰では、シラップ中の塩素イオン量が多いこと、果汁成分であるリモネンが多いことが確認された。食塩を添加した試作缶詰では不均一脱錫・部分腐食が発生しなかったことから塩素は直接的な原因ではないことが確認された。一方、果汁を添加した試作缶詰では発生したことから、果汁に含まれる成分が発生要因であることが示された。次にブリキ板に果汁を滴下し、クエン酸緩衝液中で脱錫の様子を観察（スポットテスト）したところ、滴下した場所で脱錫が起らず、脱錫を抑制する成分が果汁中に含まれることが分かった。更にクエン酸中で処理を続けると、果汁を滴下した周囲（脱錫箇所と非脱錫箇所の境界）で脱錫が進み、部分腐食が発生していることが確認出来た。これは市販缶詰でミカン形状に不均一脱錫が発生し、その周りで部分腐食がよく観察されることと一致していた。スポットテスト片及び市販缶詰から不均一脱錫に関わる付着成分の検出を試みたが、検出出来なかった。そこで、代表的なミカン成分でスポットテストを実施したところ、フラバノン類であるヘスペリジンで果汁と同様の現象が見られた。また、水晶振動子マイクロバランス測定において錫表面への吸着性がヘスペリジンとミカン果汁との間で同等であったこと、みかん缶詰シラップからヘスペリジンが検出されたことから、不均一脱錫・部分腐食に関わる要因のひとつとしてヘスペリジンを特定した。X線光電分光測定及びブリキ缶溶接部の観察結果から、不均一脱錫の発生には特別な相互作用は不要であることが推測された。フラバノン類の吸着面積を変えたスポット試験結果から、錫の溶出量はシラップに含まれる酸や酸素に支配されることが分かり、ミカン充填時の残存酸素の影響が大きいことが推測された。不均一脱錫・部分腐食が発生しやすい工場を調査したところ、発生頻度が低い工場と比べ、剥皮に使用する塩酸濃度が高いこと、巻き締め時の脱気が十分に行われていないことが確認された。

以上の結果から、以下の発生機構が推定された。①不均一脱錫・部分腐食はミカン剥皮時に塩酸によって果肉表面が損傷を受け、果汁が出やすくなる。②充填後、果肉が缶壁に密着し、ヘスペリジンが缶壁に吸着する。③殺菌・保存中に付着した箇所は脱錫されず、不均一脱錫が発生する。④ヘッドスペースに残存した酸素が脱錫を促進し、部分腐食を誘発する。一方対策としては、剥皮時の果肉損傷を少なくすること、巻き締め時の脱気を確実に行うこと、吸着量を減らすためシラップと果肉の充填順序を逆にすること等が考えられる。