

ポーログラフによる罐詰の研究 (第一報)

製罐用半田成分の罐詰内容物中の鉛含有量に及ぼす影響に就て

小 田 久 三

Polarographic Studies on Canned Foods.

Ist Report.

On the Influence of Solder Component for Can-making to the Contained Amount of Lead in the Contents of a Can.

(June 30, 1952)

Kyuzo Oda

Abstract:

Measurement was performed on the lead that dissolved into the contents of a can from the solder applied to the sanitary can body which was made by means of an automatic can manufacturing line.

1. The solder used was the following two kinds:-

Pb : Sn=40 : 60 and Pb : Sn=96 : 4

2. The sanitary cans used were the 2 kinds: inside coated can and inside not coated can, both being of diameter 77mm. x height 82mm.

3. As the samples for those experiments, the cans were filled with 17% sugar solution of pH 3.7, seamed by a vacuum seamer at 18 inches vacuum, and sterilized for 20 minutes at 100°C.

4. Measurement classes were the following 3 kinds:

the 1st class kept at 37°C. for 3 months;

the 2nd class kept at 37°C. for 6 months;

the 3rd class kept at 37°C. for 6 months and then kept indoors for 6 months.

The Result of the Experiment(cf. Table I)

1. The experiment on the cans preserved at 37°C. for 3 months as well as those preserved at 37°C. for 6 months established that Pb Ion of max. value 5.80 p.p.m. was detected in the solution contained in some of both the cans to which the solder of Pb : Sn=40 : 60 was applied and the cans to which the solder of Pb : Sn=96 : 4 was applied and that no Pb Ion was detected in others of them.

2. Pb Ion was not detected at all in the test cans kept warm for 6 months at 37°C. and then kept indoors for 6 months.

3. Difference was indistinguishable as to the dissolving amount of lead in the contents of the sanitary can to which the solder of Pb : Sn=40: 60 was applied and of the sanitary can to which the solder of Pb : Sn=96 : 4 was applied and also of those cans inside-coated and inside-not-coated. Accordingly it is regarded that as the solder of Pb : Sn=40 : 60, which has already passed hygienic test, is sanitarily safe, so is the sanitary can to which the solder that contain a high amount of lead is applied.

1. 緒 言

現今のサニタリー罐の罐胴接合部の半田付に使用せられて居る半田中の鉛の配合割合を増加した場合如何程に罐詰内容物中に鉛が溶出し来るかに付いて研究を行つた。polarograph に依る鉛の研究に付ては既に志方 館氏(註1)により鉛中毒患者の脳脊髄液中の微量鉛を検出されて居る。罐詰用半田の罐詰食品の鉛含有量に及ぼす影響については、H.Cheftel, J.Pien 氏(註2)によりDithizone 法による研究報告がある。

本研究に於ては鉛 : 錫 = 40 : 60の 配合半田を使用せる内面無塗装罐、及び内面塗装罐(次後4分6半田白罐罐及び塗装罐と称す)並びに錫を節約する目的にて試みられたる鉛 : 錫 = 96 : 4 の 配合半田を使用せる内面無塗装罐及び内面塗装罐(次後高鉛半田罐白罐及び塗装罐と称す)を用いて、實際製罐ラインを通じて製造せる径77mm×高82mm罐に付いて試験を行つた。

2. 罐詰中に検出されたる鉛に付いての文献

下記の如く広範囲な報告文があるが、是は分析方法特に試料の調製方法に、或は罐詰製造方法其他罐詰製品の貯蔵日数等の差異により異つた鉛の検出数値を出して居ると思われる。

1886年	Riältschewski	"0.3%"(註3)
1890年	Rochard	"Sardinen...68p.p.m." ... "Makrelen. ... 83p.p.m." "Thunfish...75p.p.m." "Sardinen (長期貯蔵品.....168p.p.m.)"(註4)
1906年	高松米次郎	"蜜柑...0.0161g/%" "栗 ...0.01093g/%" "松茸...0.0178g/%" "伏老...0.0089g/%" "牛肉...0.00612g/%" "たい...0.00238g/%" "梨...0.00342g"(註5)
1932年	A.Papineau-Couture, Cheftel	"注意を喚起"(註6)
1933年	L.H. Lampitt	"Sardine...0~150p.p.m."(註7)
1934年	N.N. Mussérskū, V.N. Kassatkiva	"Preservedment, fish and vegetables...検出す"(註8)
1935年	H. Amphlett williams	"Canned fish...0.1grain"(註9)
1936年	P. Manceau, H. Griffon	"Sardine...8.33p.p.m."(註10)

- 1936年 A.H. Staud "Beer...2.0p.p.m." (註11)
- 1937年 V.E. Ozetskii, V.N. kefer "検出す" (註12)
- 1937年 H. Cheftel and M. L. Pigeared "注意す" (註13)
- 1937年 Charles Lepierre, Elvira Rodrigues "Suggested...3.0p.p.m." (註14)
- 1941年 I.Kotlyar and E. Bedakina "1p.p.m." (註15)
- 1943年 H. W. Gillett, E.J. Cameron "安全である" (註16)
- 1943年 A. Lench, E. S. Pilkington "検出す" (註17)
- 1947年 H. Cheftel, F. Custol "検出せず" (註18)
- 1949年 H. Cheftel, J. Pien "Peas, Milk に於て検出せず" "Tomatoes...2.0p.p.m." (註19)
- 1950年 James Dick and L.I. Pugsley "Clams...0.81p.p.m." "Oysters...0.83p.p.m."
 "Smoked oysters...0.33p.p.m." "Crabs...0.17p.p.m."
 "Lobsters...1.03p.p.m." "Shrimps...0.48p.p.m." (註19)
- 1951年 F. Emanuele and E. Cecherelli "Concentrated tomato-juice...5.80~6.24 p.p.m." (註20)

3. 実験の部

概研究用試料注入液の製造には、蜜柑罐詰類似注入液として砂糖17%、枸橼酸1%、緩衝剤として枸橼酸ソーダーを加えて pH を 3.7 とし蜜柑罐詰製造と同工程を経たる試験用4分6半田罐詰及塗装罐、並びに高鉛半田罐白罐及塗装罐の4種を 37°C 電気恒温室に貯蔵して、3ヶ月後、6ヶ月後:6ヶ月間 37°C 電気恒温室保温後6ヶ月間室温放置の後に polarographic 分析を行った。

試験に使用せる高鉛半田の製罐中の Solder bath 中より吸み取り従来の分析法にて分析せる結果は Table 1 の如し

Table 1 高鉛半田使用中の分析結果

S n	4.14%
p b	95.86%

即ち高鉛半田は製罐中、ブリキ板の錫を混じ錫の含有は多くなつてくる。

Polarographic 分析用電解液に用うる 1 規定苛性曹達液中に於ける既知微量鉛を Table II に示し、此数値を試験罐詰中の鉛溶出量の測定用係数として用した。

Table II 既知濃度鉛の 1 規定苛性曹達中に於ける測定値

(The estimation Value in 1 N. Caustic soda of lead of known concentration.)

Concentration(mol)	⁻⁶ 14×10	⁻⁶ 12×10	⁻⁶ 10×10	⁻⁶ 8×10	⁻⁶ 6×10	⁻⁶ 4×10	⁻⁶ 2×10
Anodic potential(volt)v.s.S.C.E.	+0.22	+0.21	+0.22	+0.20	+0.20	+0.20	+0.20
Half-wave Potential(volt)	-0.80	-0.80	-0.79	-0.79	-0.79	-0.80	-0.80
Wave-height(mm)	11	9.0	6.9	6.0	5.1	3.3	1.6
Galvernometersense(1.20×10 Amp.)	⁻⁹ ½	½	½	½	½	½	½

実験は全て室温にて行つた。なほ志方、館氏(註1)の報告によれば鉛の1規定苛性曹達溶液中に於ける 5×10^{-6} N 溶液はHalf-wave Potential $-0.765V$ とあり、本研究に於てもほぼ同一数値を示して居る。試験罐に注入せる注入液及び電解に用うる苛性曹達は事前に鉛に対して Blank test を行いたるに鉛の還元波を検出しなかつた。

4. 試料分析結果及其解説

一定期間貯蔵せる試験罐1罐より試料100c.c.を分解瓶に取り Polarographic 分析にて鉛を検出せざる硝酸を用いて長時間熱処理を行い、然る後に磁製ルツボに洗い込み此を湯浴上にて殆ど蒸発乾固したる後、電気炉を用いて低温にて徐々に熱処理を行い灰化せるものを先に検定せる1規定苛性曹達溶液20c.c.にて抽出を行い、其濾液を試験液とせり、即ち試験液中の含有物の濃度は原試料の5倍量に濃縮されし事になる。其分析結果は Table III にて示す。

Table III 各貯蔵期間に於ける試験罐の測定結果

(The result of the measurement on the test cans in the respective storage term.)

A列 試験罐1罐中の液量(c.c.) (Liquid quantity in 1 of the test cans(c.c.))

B列 " の真空度(inch) (vacuum degree in 1 of the test cans(inch))

C列 " の上部空隙(mm) (Head space in 1 of the test cans(mm))

D列 " のPH値 (PH value in 1 of the test cans.)

E列 調製試料の Wave-height (mm) 但し N.R.=鉛波検出せず (Wave-height of prepared test sample (mm). N.R.=Lead wave was not detected.)

F列 Sense of Galvernometer (1.20×10^{-9} Amp) の制禦係数 (Controlling coefficient of sense of galvanometer.)

G列 調製試料の Half-wave Potential (Volt)v.s. S.C.E.

(Half-wave potential of prepared test Samples(volt)v.s. S. C. E.)

H列 調製試料の Anodic Potencial (volt) (Anodic potential of prepared Samples(volt).)

I列 既知鉛液対応濃度 (mol) (Correspondent concentration to known lead-solution(mol).)

J列 検出鉛量1kg中のmg数 (p.p.m.) (mg number of lead derected in 1 kg of Samples(p.p.m.))

(A) 4分6半田白罐3ヶ月37°C保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
282	13.5	6.5	3.7	N.R.	—	—	+0.178	—	—
285	14.5	6.0	//	N.R.	—	—	+0.195	—	—
290	18.0	6.0	//	2.5	½	-0.771	+0.201	3×10 ⁻⁶	1.23
287	16.0	6.0	//	N.R.	—	—	+0.213	—	—
290	12.0	4.5	//	N.R.	—	—	+0.214	—	—
288	14.5	4.5	//	2.3	½	-0.795	+0.210	3×10 ⁻⁶	1.23
285	15.0	5.5	//	1.4	½	-0.783	+0.214	2×10 ⁻⁶	0.83
284	15.0	6.5	//	N.R.	—	—	+0.201	—	—
285	17.0	5.5	//	N.R.	—	—	+0.211	—	—
287	17.0	5.5	//	N.R.	—	—	+0.118	—	—

(B) 高鉛半田白罐3ヶ月37°C保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
288	15.5	5.0	3.7	8.0	½	-0.791	+0.222	12×10 ⁻⁶	4.97
284	15.0	6.0	//	N.R.	—	—	+0.154	—	—
284	17.0	6.5	//	N.R.	—	—	+0.204	—	—
285	18.0	7.5	//	N.R.	—	—	+0.178	—	—
286	15.0	7.5	//	N.R.	—	—	+0.197	—	—
286	17.0	7.0	//	N.R.	—	—	+0.220	—	—
286	15.5	6.0	//	N.R.	—	—	+0.197	—	—
284	20.0	6.5	//	N.R.	—	—	+0.208	—	—
289	18.0	5.5	//	N.R.	—	—	+0.215	—	—
287	17.0	5.5	//	10.9	½	-0.800	+0.209	14×10 ⁻⁶	5.80

(C) 4分6半田罐塗装罐 3ヶ月 37°C 保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
288	15.5	5.5	3.7	N.R.	—	—	+0.189	—	—
284	17.5	6.5	"	N.R.	—	—	+0.172	—	—
285	22.0	5.5	"	N.R.	—	—	+0.194	—	—
285	17.5	5.5	"	N.R.	—	—	+0.235	—	—
282	22.0	6.5	"	N.R.	—	—	+0.193	—	—
280	22.5	7.0	"	4.0	½	-0.734	+0.198	5×10^{-6}	2.07
285	18.0	6.0	"	10.6	½	-0.785	+0.241	14×10^{-6}	5.80
287	11.0	6.5	"	4.0	½	-0.743	+0.214	5×10^{-6}	2.07

(D) 高鉛半田罐塗装罐 3ヶ月 37°C 保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
284	17.5	6.5	3.7	N.R.	—	—	+0.203	—	—
287	16.5	6.5	"	N.R.	—	—	+0.206	—	—
286	17.5	6.5	"	N.R.	—	—	+0.215	—	—
289	22.0	6.0	"	2.1	½	-0.754	+0.210	3×10^{-6}	1.23
289	15.0	4.5	"	N.R.	—	—	+0.197	—	—
284	21.0	6.5	"	N.R.	—	—	+0.205	—	—
284	18.0	6.0	"	N.R.	—	—	+0.213	—	—
286	16.5	6.5	"	N.R.	—	—	—	—	—

(A') 4分6半田罐白罐 6ヶ月 37°C 保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
282	9.8	4.5	3.7	1.2	½	-0.801	+0.211	2×10^{-6}	0.83
280	4.5	7.5	"	N.R.	—	—	+0.165	—	—
292	15.0	3.5	"	N.R.	—	—	—	—	—
282	13.0	5.0	"	3.8	½	-0.761	+0.212	4×10^{-6}	1.66
280	5.5	5.5	"	N.R.	—	—	—	—	—
282	7.5	5.0	"	2.6	½	-0.742	+0.172	3×10^{-6}	1.23
283	5.5	6.5	"	3.1	½	-0.768	+0.212	4×10^{-6}	1.66
286	7.5	5.0	"	2.4	½	-0.809	+0.195	3×10^{-6}	1.23
286	8.0	6.5	"	N.R.	—	—	+0.198	—	—
289	16.0	5.0	"	2.2	½	-0.793	+0.204	3×10^{-6}	1.23
285	6.5	6.5	"	4.2	½	-0.810	+0.209	5×10^{-6}	2.07

(B') 高鉛半田罐白罐 6ヶ月 37°C 保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
285	14.0	5.0	3.7	4.6	½	-0.817	+0.287	5×10 ⁻⁶	2.07
285	12.0	7.0	//	8.8	½	-0.754	+0.136	2×10 ⁻⁶	0.83
285	14.0	8.0	//	3.1	½	-0.771	+0.222	4×10 ⁻⁶	1.66
288	9.0	5.0	//	6.9	½	-0.799	+0.220	10×10 ⁻⁶	4.14
285	12.5	8.0	//	6.1	½	-0.751	+0.262	8×10 ⁻⁶	3.32
285	13.5	8.0	//	2.1	½	-0.768	+0.218	3×10 ⁻⁶	1.23
283	14.0	6.0	//	4.9	½	-0.792	+0.195	5×10 ⁻⁶	2.07
280	14.0	8.0	//	3.2	½	-0.797	+0.225	4×10 ⁻⁶	1.66
282	11.5	6.0	//	—	—	—	—	—	—

(C') 4分6半田罐塗装罐 6ヶ月 37°C 保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
281	16.0	6.5	3.7	N.R.	—	—	+0.143	—	—
288	14.9	6.0	//	3.8	½	-0.807	+0.197	4×10 ⁻⁶	1.66
285	19.0	4.8	//	N.R.	—	—	—	—	—
282	7.5	6.5	//	6.1	½	-0.774	+0.198	8×10 ⁻⁶	3.32
287	15.0	4.5	//	4.8	½	-0.843	+0.203	6×10 ⁻⁶	2.49
286	22.8	5.0	//	2.2	½	-0.721	+0.175	3×10 ⁻⁶	1.23
286	17.5	5.5	//	—	—	—	—	—	—
289	16.0	5.5	//	2.0	½	-0.781	+0.205	2×10 ⁻⁶	0.83
285	22.5	5.5	//	N.R.	—	—	+0.175	—	—
283	23.0	5.0	//	N.R.	—	—	+0.209	—	—
287	22.5	5.5	//	1.2	½	-0.752	+0.228	2×10 ⁻⁶	0.83
279	18.5	7.5	//	N.R.	—	—	+0.208	—	—
285	16.0	5.5	//	2.0	½	-0.785	+0.202	2×10 ⁻⁶	0.83
285	22.5	6.5	//	N.R.	—	—	+0.313	—	—

(D') 高鉛半田罐塗装罐 6ヶ月 37°C 保温の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
282	18.0	6.5	3.7	N.R.	—	—	+0.165	— ₋₉	—
284	18.0	5.0	//	2.9	½	-0.817	+0.206	3×10 ₋₆	1.23
284	15.0	5.0	//	2.9	½	-0.762	+0.193	3×10 ₋₆	1.23
285	16.2	5.5	//	5.9	½	-0.799	+0.207	8×10 ₋₆	3.32
284	21.0	5.5	//	1.5	½	-0.784	+0.191	2×10 ₋₆	0.83
280	20.5	5.5	//	2.9	½	-0.717	+0.157	3×10 ₋₆	1.23
280	23.0	6.5	//	3.4	½	-0.812	+0.212	4×10 ₋₆	1.66
282	18.0	6.5	//	3.9	½	-0.789	+0.205	4×10 ₋₆	1.66
283	17.0	5.0	//	3.4	½	-0.788	+0.208	4×10 ₋₆	1.66
286	16.0	5.0	//	N.R.	—	—	+0.198	—	—

(A'') 4分6半田罐白罐 6ヶ月 37°C 保温+6ヶ月室温保存の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
282	3.5	4.5	3.7	N.R.	—	—	+0.250	—	—
281	3.0	6.5	//	N.R.	—	—	+0.271	—	—
276	9.5	8.0	//	N.R.	—	—	+0.239	—	—

(B'') 高鉛半田罐白罐 6ヶ月 37°C 保温+6ヶ月室温保存の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
286	6.0	3.5	3.7	N.R.	—	—	+0.234	—	—
286	3.5	4.0	//	N.R.	—	—	+0.240	—	—
283	15.5	6.5	//	N.R.	—	—	+0.242	—	—

(C'') 4分6半田罐白罐6ヶ月 37°C 保温+6ヶ月室温保存の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
292	15.0	4.5	3.7	N.R.	—	—	+0.249	—	—
284	13.5	7.5	//	N.R.	—	—	+0.213	—	—
284	11.5	4.5	//	N.R.	—	—	+0.205	—	—

(D'') 高鉛半田罐塗装罐6ヶ月 37°C 保温+6ヶ月室温保存の部

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
286	15.5	6.0	3.7	N.R.	—	—	+0.213	—	—
285	13.5	4.5	//	N.R.	—	—	+0.166	—	—
290	14.0	4.0	//	N.R.	—	—	+0.204	—	—

4. 各測定結果を比較すれば次の如し

1) 37°C にて3ヶ月保温の部

a) 半田の種類による比較 (白罐の部)

	鉛検出罐数 / 試験罐数	検出鉛最高値 (p.p.m.)
4分6半田罐	$\frac{3}{10}=0.3$	1.23
高鉛半田罐	$\frac{3}{10}=0.2$	5.80

b) 半田の種類による比較 (塗装罐の部)

	鉛検出罐数 / 試験罐数	検出鉛最高値 (p.p.m.)
4分6半田罐	$\frac{3}{8}=0.37$	5.80
高鉛半田罐	$\frac{1}{8}=0.12$	1.23

c) 内面白罐と内面塗装罐の比較 (半田の種類を考慮せず)

	鉛検出罐数 / 試験罐数	検出鉛最高値 (p.p.m.)
白 罐	$\frac{5}{10}=0.4$	5.80
塗 装 罐	$\frac{4}{10}=0.4$	5.80

2) 37°Cにて6ヶ月保温の部

a) 半田の種類による比較（白罐の部）

	鉛検出罐数 / 試験罐数	検出鉛最高値 (p.p.m.)
4分6半田罐	$\frac{3}{41} = 0.64$	2.07
高鉛半田罐	$\frac{5}{8} = 1.00$	4.14

b) 半田の種類による比較（塗装罐の部）

	鉛検出罐数 / 試験罐数	検出鉛最高値 (p.p.m.)
4分6半田罐	$\frac{3}{48} = 0.54$	3.32
高鉛半田罐	$\frac{5}{10} = 0.80$	3.32

c) 内面白罐と内面塗装罐の比較（半田の種類を考慮せず）

	鉛検出罐数 / 試験罐数	検出鉛最高値 (p.p.m.)
白 罐	$\frac{15}{10} = 0.79$	3.32
塗 装 罐	$\frac{15}{28} = 0.68$	4.14

3) 37°Cにて6ヶ月保温後室温に6ヶ月保存の部

此期の測定に於ては各種試験罐に於ていづれも全く鉛を検出せざるは特記すべき事である。

5. 結 語

1) 3ヶ月37°C恒温室に保温の試験罐については、各種類についての差異は認め難く、唯全測定期間を通じて鉛の溶出量が最高値の5.8 p.p.m.を出しているが、4分6半田罐と同様に高鉛半田罐も鉛の溶出の危険性に付ては従来罐(4分6半田罐)と同程度に衛生上安全であると思われる。

2) 6ヶ月間37°C恒温室に保温の試験罐については、内面塗装の有無には関係なく高鉛半田罐は従来半田罐(4分6半田罐)に比べ鉛検出罐数は非常に大なる数値を示して居り、鉛検出頻度100%に近いが反つて其含有量は3ヶ月の試験よりも小なる値を示し鉛溶出量の最高値は4.14 p.p.m.となり危険視する必要はない。

3) 6ヶ月間37°C恒温室保温後6ヶ月間室温保存に於て鉛の溶出を見ざる点は3ヶ月及6ヶ月を比較せる場合にも既に一部其傾向が表われている如く鉛イオンよりイオン化傾向の大なる、錫及び鉄イオンによるイオン交換現象にもとづく結果であろう事は、既に H. Cheftel, J. Pien 氏(註2)等も報告して居る。

即ち半田に使用された鉛は、サニタリー罐の如く鍍錫されし薄鉄板の錫の存在の為に或は不

慮の露出されし鉄面の存在の為に（試験結果にも表れて居る如く譬へ塗装罐なりと雖も、特別に細心の注意を払つて塗装せざる限り、ブリキ面は完全に覆はれて居らず、又ブリキ板に於ても完全に錫にて鉄面を覆つて居るとは申し得ず）鉛の溶出は非常に抑制され又一時的現象として鉛を溶出しても又金属として、内容物圏外に析出されブリキ面に固着するので半田に用いられし鉛は内容物に殆ど移行せず、随つて鉛を検出せざるに至るものであろう。

終りに臨み、東京水産大学岡田(郁)博士、東洋製罐、安田義一氏、山岸一雄氏、田代為一氏、当所、志賀岩雄氏、木村圭一氏等の御指導、御援助を受けし事を報告すると同時に、紙面にて深謝す。

以上

参 考 文 献

註 1 農化 3,833 (1927)

2 Ann. fals. et fraudes 42, 168-174 (1949)

3 Zeitung (1886) 922 U. in Industrie-Blätter (1886) No. 48. 382

4 Encyclopedied. Hygiene 2 Bd.882 (1890)

5 薬学 219 435 (1900)

6 Ann. fals. 25, 156-7(1932)

7 Analyst 58, 733-8 (1933)

8 Analyst 60,683-5 (1935)

9 Chem. Zentr. 1934, II, 155

10 Ann. fals. 29, 325-41 (1936)-org

11 Glass Packer 15 ,731-2 (1936)

12 Chem. Zentr. 1937, II, 882

13 Ann. fals. 30, 10-18 (1937)

14 Compt. rend. 17th Congr. Chim. ind. Paris, Sept-Oct 1937, 811-31

15 Voprosy Pitaniya 10, No. 5-6, 40-4 (1941)

16 Metal Progress 44, 420-1, 454(1943)

17 J. Council Sci.Ind. Research 16, 191-200 (1943)

18 Ann. fals. et fraudes 42, 435-7 (1947)

19 Can. J. Research 28F. 199-201 (1950)

20 Ind. ital. conserve 26,69-76 (1951).