

蜜柑罐詰に於ける電気メッキブリキ板と 熔融メッキブリキ板との比較試験 (Ⅲ)

罐の内面腐蝕状態 (b) 内容物中に溶出の鉄及び錫量

志 賀 岩 雄
木 村 圭 一

Some Comparative Tests of Electrolytic Tin Plates and Hot Dipped
Tin Plates in Cans for Japanese Canned "Mandarin" Oranges(Ⅲ)
Some Aspects of the Internal Corrosion of the Test Cans(b)
Amounts of Dissolved Iron and Tin in the Products

Iwao Shiga and Keiichi Kimura

To understand quantitatively the internal corrosion of electrotin plate can comparing with that of the hot dipped tin plate can in current use, and to know the effect of inside enameling to the corrosion, these experiments were carried out.

After storage period of 114 days at mean temperature of about 35°C, the products were digested with a mixture of sulfuric acid and perchloric acid in a Kjeldahl flask and then subjected to the colorimetric analysis of iron and tin.

Thiocyanate method was used for determination of iron. Intensity of red color of thiocyanate iron complex was measured in the Hitachi Photo Electric Spectrophotometer EPB-U at a wave length of 470 millimicrons. Cheftel's method using dithiol was used in the determination of tin. The intensity of the red dithiol-tin complex was measured in the Hitachi Photo Electric Spectrophotometer EPB-U at a wave length of 530 millimicrons.

Analytical results for iron and tin contents are shown in the table I and II respectively. Relations of iron content, tin content and iron plus tin content to the can vacuum are shown in the Fig. I, II, and III respectively. Fig. IV shows the relation between iron content and tin content.

On the basis of the tests, following conclusions seems to be possible:

1. Corrosion rates of tin in the electrotin-plate cans including "G"- and "F" can, were much more severe, and resulted in shorter life. The above results will be explained by

the fact that in a corrosion by acid products such as oranges, thinner tin coat results in a faster and larger enlargement of area of exposed iron, and a larger area of exposed iron accelerates the detinning much more severely.

2. Fully inside enameling prevented the corrosion of tin rather effectively, but the fact that iron content was somewhat high in the electrotin-plate can suggests the development of the local corrosion at the discontinuity of the enamel film. The faster and larger development of the local corrosion in the fully inside enameled electrotin plate can led to the failure at a shorter period of storage.
3. Significant differences for tin-and iron contents could not be found out between "D" and "C" or "B". "D" denotes the so-called composite can.
4. There was a general trend of the linear relationship between iron content and can vacuum.
5. There was also a general trend of the linear relationship between tin content and can vacuum after the tin content had reached at an amount. It seems likely that hydrogen evolved by the time had been consumed by some reducible elements.

Acknowledgment : The authors wish to thank Dr. Cheftel and Dr. Dickinson for kindness in sending their excellent papers describing the colorimetric determination of tin in food products.

緒 言

一定期間貯蔵後に於ける罐の内面腐蝕の状態を量的に理解し、兩種ブリキ板の耐蝕性を比較するために、本実験を行った。

此種の試験としては、Davis (1954) ③は所謂 Combination or Composite can (enameled 0.5# electro tin plate ends+plain 1.50# hot dipped tin plate body) と、1.25# の白の熔融メッキブリキ板製罐 (1.25# plain hot dipped tin plate can) との比較試験に於て、100°F15~16ヶ月間貯蔵の桃、洋梨及びトマトジュース中に於ける錫及鉄量を比較している。それによると、鉄は兩種ブリキ板の間に於て殆んど差違を示していない。錫では、内容物によって相違した結果を与えている、また電気メッキブリキ板の Origin 及びそれに施した塗料の Origin によっても多少の差を示している。併しそれが有意な差なのかははっきりしない。電気メッキブリキ板に関する問題を含んではいないが、松井、伊藤及び村田等 (1954) ④は錫の酸化皮膜処理を施したものと及び非処理の、何れも東洋鋼板株式会社製熔融メッキブリキ板を以て製作の空罐に温州蜜柑果汁を詰め、貯蔵 140 日目に溶出錫量の測定を行い、蓋底にのみ塗料を施した罐に於ける錫の溶出量が、全面白の罐に比較して少なかった事を示している。また錫の酸化皮膜処理を施さない普通ブリキ板製罐の全内面に塗料を施したものの錫の溶出量は白罐に比して少ないとは云え、白罐の $\frac{1}{2}$ 量以上に達し、其差の意外

に小さかったことを示している。

本報告では、平均 35°C の温室内で114日（全経過期間123日）経過の罐詰温州蜜柑中に含有の錫及び鉄量を測定し、電気メッキブリキ罐、熔融メッキブリキ罐及び兩種ブリキ板を組合せて製作の間子罐等に亘って、低錫電気メッキブリキ板の耐蝕性や内面塗料効果について比較検討し、また腐蝕量と真空度との関係についても検討して見た。

実験方法

平均約 35°C の温室内にて 114 日経過後の罐詰から罐の種類（第 1 報参照）別に 3 罐宛の検品を採り出し、果肉と果汁との全体を Waring blender にかけて細く破碎すると同時に均質なものとなし、其内から 5 瓦を秤取して Kjehdahl flask に入れ、硫酸と過塩素酸とで分解し、日立分光光度計 EPB-U を使用して、鉄及び錫を比色分析法によって定量した。

鉄は硫青酸加里による 呈色反応を利用して 470m μ にて比色分析を行った。之れには Sandell の著書④を参考にした。

錫は Dithiol による 呈色反応を利用して 530m μ にて測定した、罐詰食品の錫の Dithiol による比色分析法として適当と思われたものに Dickson & Holt の方法①及び Cheftel の方法①があったが、資料調製は上記の如く湿式分解法によったため Cheftel 法を参考にした。使用の Dithiol は英国のHopkin & Williams Ltd. から購入した。

試験結果

鉄についての分析結果は第一表に、錫についての分析結果は第二表に示した。

Table 1. Iron content in the products (p.p.m.)

Codes of the test can	A	B	C	D	E	F	G	H	L. S. D. (p=0.05)
Fe content	2.9	3.1	2.9	2.8	4.0	8.8	8.1	3.2	
	2.7	3.1	3.0	3.3	5.5	11.5	7.6	2.1	
	4.0	4.5	3.1	3.5	5.2	7.4	10.4	2.4	
Mean	3.2	3.6	3.0	3.2	4.9	9.2	8.7	2.6	1.8

Notes

- A = Fully inside enamelled hot dipped tin plate can
- B = Partially inside enameled hot dipped tin plate can —enameled ends on plain body.
- C = Plain hot dipped tin plate can
- D = The so-called composite or combination can—enameled electrotin plate ends on plain hot dipped tin plate body.
- E = Fully inside enameled electrotin plate can.
- F = Partially inside enameled electrotin plate can—enameled ends on plain body.
- G = Plain electrotin plate can.
- H = Partially inside enameled hot dipped tin plate can —enameled ends on body with enameled both flanges

Table II. Tin content in the products (p.p.m.)

Codes of the test can	A	B	C	D	E	F	G	H
Tin content	28.4	105.6	119.2	110.4	36.0	173.6	217.2	95.2
	36.8	133.6	131.6	105.6	40.4	222.8	158.8	98.8
	29.2	116.4	132.4	127.6	34.4	178.8	271.2	94.4
Mean	31.5	118.5	127.7	114.5	36.9	191.7	215.7	96.1

Table III. Vacuum in inches at 20°C

Codes of the test can	A	B	C	D	E	F	G	H	L. S. D. (p=0.05)
Vacuum	10.4	9.6	10.0	10.0	9.0	5.4	3.3	9.1	
	11.3	9.9	10.4	11.2	10.3	3.2	6.1	9.8	
	9.9	10.7	9.6	10.4	9.0	7.0	1.2	9.8	
Mean	10.5	10.1	10.0	10.5	9.4	5.2	3.5	9.6	2.1

試験結果についての考察

鉄の溶出量の順位に罐の種類を配列すると

(F.G.) > E > (B.A.D.C.H)

となり電気メッキブリキ板製空罐“F”罐 (Enamelled ends+plain body) 及び“G”罐 (Plain) に於て特段に大きく、比較的速な脱錫作用による露出鉄面の拡大が示されている。また全内面に Enamel を施した“E”罐に於てさえも、電気メッキブリキ板製空罐では少々多い鉄の溶出量を示し、皮膜の破れ目に於ける局所腐蝕の発展の示唆と見られた。

溶融メッキブリキ板製空罐“A”罐 (全内面塗装)、“B” (蓋底に塗装)、“C”罐 (白罐) 及び所謂 Combination can (Enamelled electro-tin plate ends+Plain hot dipped tin plate body) の各溶出鉄量の対均値間には有意差が認められなかった。

錫の溶出量の順位に罐の種類を配列すると

(G.F.) > (C.B.D.) > H > (E.A.)

となり、やはり電気メッキブリキ板製空罐G及びFに於て特段に高い数値を示した。電気メッキブリキ板製の空罐に於て意外に急速に、合金層の露出面の拡大の進行するのは、単に鍍錫量が少ないからだけでなしに、比較的急速多量の脱錫作用が附加されるためと判断される。果実罐詰内に於て進行する、腐蝕は錫と鉄との間に成立する電気化学的作用による腐蝕が主役を演ずるものであって、而も罐詰内では兩種金属の電気化学的關係が逆転して、錫は Anode と変り、其腐蝕が加速されるものなのである②③⑥⑦⑧⑨⑪⑫⑬。かような電気化学的腐蝕に於て、Cathode として作用する鉄の關係面積の増加が、錫の腐蝕を更に一層加速すると共に、鉄それ自体の腐蝕量をも増加

するものである⑦ことから考えて、最初の錫の腐蝕量が例え等しくとも、錫のメッキ量の少ない方のブリキ板に於て露出される鉄面は大きくなる筈で、そしてそのより広く露出された鉄面が、より強く錫の腐蝕を加速することになるであろうからして、電気メッキブリキ板に於ける脱錫量の特に多いことも、また鉄の腐蝕量の比較的多いことも理解出来る。殊に錫の鍍金量の低いブリキ板に於ては最初から鉄面の露出の多いことも事実であろうからして、最初から錫の腐蝕量が多いと見られるから尙更である。

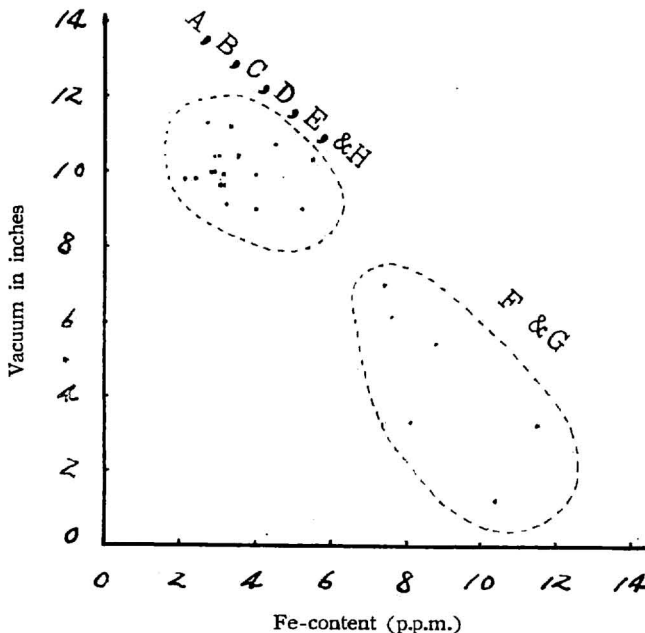
全内面に Enamel に施した “E” 罐では、同様全内面に Enamel を施した熔融メッキブリキ板製空罐 “A” 罐と略等しく其溶出錫量は最低の Class に入り、全面塗装効果をはっきり示している。併し “E” 罐に於ける鉄の腐蝕量の比較的高かった点に、罐の耐久性に関し問題を孕んでいると見るべきであって、事実其後に於て “F” 罐や “G” 罐に続いて比較的早やく水素膨脹罐を発生したのである。皮膜の裂目に於て露呈された錫と鉄との間に於ける局所腐蝕に於ても、錫の鍍金量の少ない電気メッキブリキ板に於て、露出鉄面の拡大が比較的速かに行われ、従って、鉄の腐蝕量が “E” 罐に於て多くなり水素膨脹罐を早やく発生させるに至ったと見られる。

“B” 罐 (Enameled hot dipped tin plate ends+Plain hot dipped tin plate body)、 “C” 罐 (Plain hot dipped tin plate can) 及び “D” 罐 = 所謂 Combination can (Enameled electro tin plate ends+Plain hot dipped tin plate body) の相互間に於てはこの試験の貯蔵段階では溶出錫量の平均値には有意差が認められなかった。

溶出鉄量と罐詰の真空との間には第一図の様な関係が見られ、鉄の腐蝕量の大なるもの程、罐の真空度がそれに対応して低くなる傾向を示している。

錫の溶出量と真空度との関係を示すと第二図の通りで、また錫と鉄との合計した溶出量と真空度

Fig. I. Relation of iron content to the can vacuum



との関係は第三図の通りであって、腐蝕量が或一定量に達する迄は罐詰の真空度との間には相関が認められない。即ち Lag がある。主たる理由は腐蝕に伴って発生の水素が或一定量迄は被還元物質に消費されるものと考えられる。

Fig. I. Relation of tin content to the can vacuum

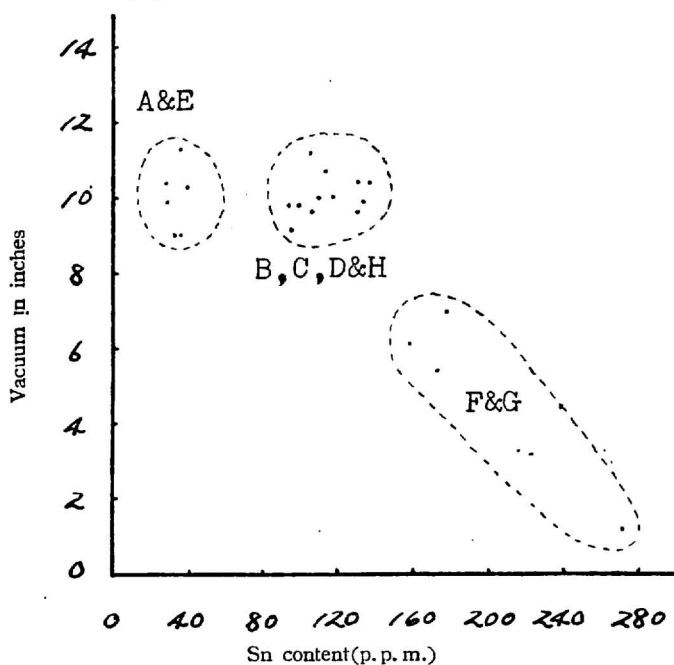


Fig.-II. Relation of tin and iron contents to the can vacuum

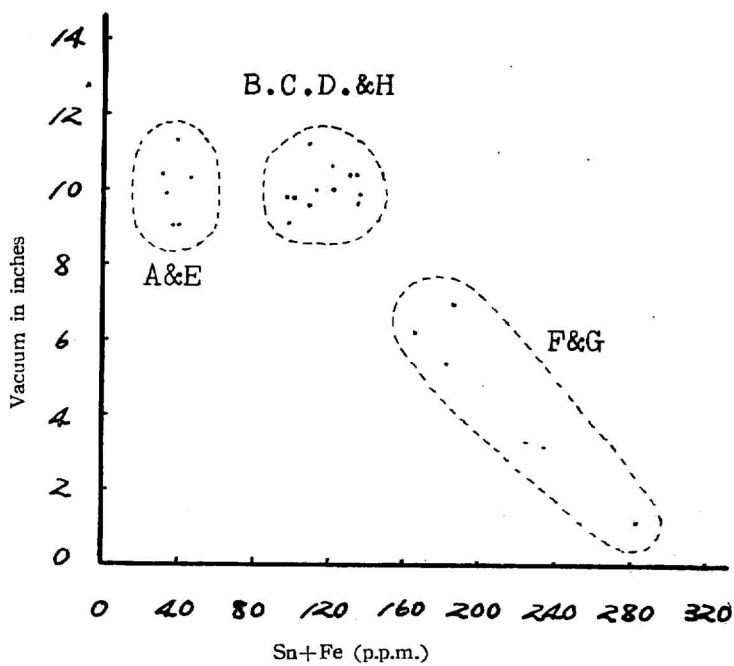
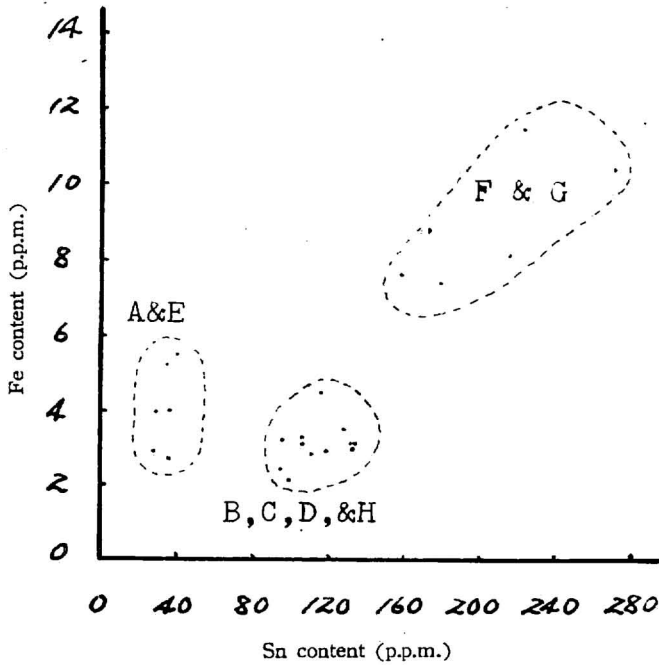


Fig.-IV. Relation between iron content and tin content.



摘 要

一定の貯蔵期間後に於ける罐内面の腐蝕進行の状態を量的に把握し、電気メッキブリキ板と熔融メッキブリキ板との耐蝕性を比較し、内面塗装効果を検討するために、この試験を実施した。この試験結果からして次の様な事が認められた。

1. 錫の溶出量の順位に罐の種類を配列すると、
(G.F) > (C.B.D) > (H) > (E.A)
2. 鉄の溶出量の順位に罐の種類を配列すると、
(F.G) > E > (B.A.D.C.H)
3. 電気メッキブリキ板製空罐は白罐及び蓋底に内面塗料を施したものの共、耐蝕性は著しく劣り、錫も鉄も共に其溶出量は最大値を示した。外觀的に電気メッキブリキ板製罐の合金層の露出面積の拡大速度の大きいのは、錫のメッキ量の少ないためばかりでなしに、量的な錫の腐蝕速度が大であることにもよることが今回の試験結果から認められた。
4. 罐内全面に Enamel を施すことによって全般的な錫の腐蝕阻止に効果を挙げブリキ板の種類が如何にかかわりなしに、錫の溶出量は最低値に止った。併し電気メッキブリキ罐の鉄の溶出量が比較的高い数値を示したことは、外觀の観察結果とからして、Enamel-film の破目に於ける局所腐蝕の進行が考えられる。腐蝕錫量の少なかったにも拘らず、水素膨脹罐または穿孔罐発生の危険性が考えられた。
5. 鉄及錫の腐蝕量と真空度との関係について検討し、錫と鉄との腐蝕量に対応して、真空度低下

の一般的傾向が認められたが、それと同時に腐蝕量が或数値に達する迄は、真空度が余り変化しないらしいことが見られた。其範囲内に於ては、発生の水素が被還元物によって消費されたためであろう。

6. 腐蝕溶出の鉄量と錫量とを比較して Fe/Sn なる比が内面塗料罐に於て高かったことは当然のことと考えられる。

文 献 Literatures

1. Cheftel, H. Dosage de petites quantites d'etain par le dithiol dans les matieres alimentaires. unpublished report. Avril, 1954.
2. Culpepper, C. W., and Moon, H. H. Canner. 68(No.9), 13, 1929.
3. Davis, E. G. Australian J. of Applied Sci. 5(2), 196, 1954.
4. Dickinson, D., and Holt, R. Analyst. 79, 104, 1954.
5. Hoar, T. P. Trans. Faraday Soc. 30, 472, 1934.
6. Hoar, T. P., and Havenhand, D. J. J. Iron and Steel Inst., 133, 253, 1936.
7. Kohman, E. F., & Sanborn, N. H. Ind. Eng. Chem., 20, 76, 1928.
Canning Age, 9, 127, 381, 1928.
8. Kohman, E. F., & Sanborn, N. H. Ind. Eng. Chem. 20, 1373, 1928.
9. Lueck, R. H., & Blair, H. T. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 54, 257, 1928.
10. Lueck, R. H., & Brighton, K. W. Ind. Eng. Chem., 36, 532, 1944.
11. Mantell, C. E., and King, W. G. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, 435, 1927.
12. Morris, T. N., & Bryan, J. M. D. S. I. R. Food Invest. Board. Special Rep. 40, 53, 1931.
13. 松井修、伊藤三郎、村田侃、東海近畿農業試験場研究報告園芸部報告、2, 1, 1954.
14. Sandell. E. B. Colorimetric determination of traces of metals. 2nd. Ed.,
Interscience Pub. Inc., New York, 1950.
15. 志賀岩雄、糧食研究、86, 501, 1933.