

蜜柑缶詰における各種ブリキの比較試験

(溶出錫, 鉄量の経時変化について)

岩本喜伴

Some Comparative Tests of Various Tin Plates in Cans for Japanese Canned "Mandarin" Oranges.

On the progressive changes in dissolved tin and iron during storage of canned oranges.

Yoshitomo Iwamoto

Performance of tin cans, made from H. D. tin plated, E. T. #100 tin plates were tested. Lots of test cans were coated with enamel on the inner-surface of ends and both flanges of body with the width of 14 mm. for the purpose of preventing liquid line corrosion in cans. Segments of mandarin orange were packed in the test cans under the same condition as under the commercial productions. The test canned oranges were divided into 2 parts, one was kept at room temp, while the other at 37°C. The amounts of tin and iron dissolved from tin cans in their contents were determined at some intervals of period, and following results were obtained.

1. In each test pack, dissolved tin in the contents was measured as about 50 ppm, just after canning, and about 100 ppm, after 12 months of storage under the prevailing temp.
2. Dissolved tin amounted to about 110 ppm. of the contents after 3 months of storage and about 500 ppm. or more after 13 months of storage under the temp. of 37°C, and many of the hydrogen wells were found among the samples in the latter case.
3. The amount of dissolved tin existing in the cans stored for 12 months at room temp. was almost the same as found in the cans stored for 3 months at the temp. of 37°C.
4. The amount of dissolved iron gradually increased with the progress of the term of storage until the protective action of tin towards exposed iron area disappeared, and after that increased rapidly. Around 25 ppm. of iron was found in the hydrogen swell at an early stage.
5. Differences in the amount dissolved tin and iron were little between the H. D tin plate cans and the E. T plate cans.
6. In the test cans coated with enamel on inner surface of ends and both flanges of body, tin was dissolved at lower rate, and dissolution of tin started from the edge of enamel film covered the upper circumference of can body.

1. 緒 言

ブリキ板構成の重要成分である錫は、資源的に近い将来枯渇するおそれのある金属の一種で国際的にも問題が多い。

錫の消費節約を目的として、アメリカでは1942年より電気メッキブリキ板（以下 E. T. ブリキと

略す)を缶詰用空缶に利用する研究が行なわれてきた。¹⁾

1954年に U. S. Steel 製, E. T. プリキ板と熔融メッキプリキ板 (以下 H. D. プリキと略す) にて製缶し, 蜜柑缶詰を製造し, その比較試験を志賀, 木村²⁾が行なっている。

我が国でも1955年より E. T. プリキの生産が始められた。爾来 E. T. プリキの製造技術は向上し, 現在では全プリキ板生産量の80%以上をしめるようになった。今後さらに E. T. プリキ板のしめる割合は多くなり, 鍍錫量はだんだん少なく, また薄プリキ使用の増大することは世界的な趨勢である。

缶詰の内面腐食に関しては多くの報告がある³⁾⁴⁾⁵⁾。プリキの性状 (鍍錫量, プリキ原板の成分, プリキ表面の酸化膜, 合金層の結晶状態等), 内容物の種類, 缶詰製造時の充填条件等が缶詰の内面腐食に可成り影響することは, 衆知の事実である。

本研究は, 我が国の缶詰中最も生産高の多い蜜柑缶詰について1カ年間にわたり, 缶材の腐食と密接な関係にある溶出錫, 鉄量の経時変化を各種プリキ (プリキメーカー別, 鍍錫量別, パッカー別) について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1. 試験用プリキ

我が国の3大プリキメーカー (X, Y, Z社と略す) 製造による H. D. および E. T. プリキを使用した。この H. D., E. T. プリキの原板はそれぞれ同一ロットのものである。また X, Y社の連続焼鈍プリキ板 (以下 T. U. プリキと略す) も使用した。

2. 2. 試験缶種

缶型は5号缶で, 缶の種類は Table 1 に示す。

Table 1 Kinds of test cans. (can size=No. 5)

Kind of tin plate maker of tin plate	H.D.	E.T. #100	T.U. #100	E.T. #100	T.U. #100	E.T. #25
X	A	D	G	D'	G'	D''
Y	B	E	H	E'	H'	E''
Z	C	F	—	F'	—	F''

note: ' ' mark were coated with enamel on the inner-surface of ends and both flanges of body eith width of 14mm. for purposes of preventing liquid line corrosion in cans.

2. 3. 実缶製造方法および溶出錫, 鉄量の測定法。

Table 1 の16種類について, K社とS社で実缶製造を行なった。製造方法は, M級品を全糖の輸出規格にあわせ, コマーシャルプロダクションに準じて製造した。

試験缶詰を2区に分け, 1区は室温に, 他の区は37°C恒温室に貯蔵した。製造直後, 1カ月, 3カ月, 6カ月, 12カ月目に開缶し, 溶出錫, 溶出鉄量等を測定した。

溶出錫量は, 柳本製ポーラログラフ PA-201型を使用し, 小田, 岩本⁵⁾の方法で測定した。この時の滴下水銀電極の特性は, 水銀柱の高さは70cm, この状態において1N・HCl・1N・NH₄Clの電解液中, -0.5V (対水銀池) で $m=1.16\text{mg/sec}$, $t=4.18\text{sec}$ であった。

溶出鉄量は, 内容物全量をミキサーで均一に混砕し, その中より一定量秤取, 500°C以下で灰化 HBr で錫を揮散後, O-フェナンスロリン法で比色定量した。

3. 試験結果および考察

室温で6カ月間貯蔵した缶詰の糖度、pH、滴定酸度を Table 2 に示す。

Table 2 Sugar concentration, pH value and acidity of the test packs after the storage of 6 months at room temp.

Sample	Sugar %	pH	acidity (citric acid) %
K	18.8	3.2	1.0
S	18.0	3.3	0.8

3.1. 真空度

室温貯蔵区の真空度には顕著な変化は認められなかったので、37°C 貯蔵区の真空度の推移を温度20°Cにおける真空度に換算した結果を Table 3 に示す。

Table 3 Changes in can vacuum during storage.(n=5)

Kind of test can	months	K. (37°C. storage) cm/Hg					S. (37°C. storage) cm/Hg				
		0	1	3	6	13	0	1	3	6	13
A		23.9	21.7	19.2	9.7	+	29.2	20.7	28.7	18.4	+
B		23.7	23.5	20.2	13.5	4.2	31.4	29.7	25.3	16.4	10.7
C		22.3	23.3	20.2	14.9	+	27.7	32.0	25.5	21.1	+
D		23.7	23.1	19.6	8.7	4.0	31.6	31.3	27.3	22.4	1.0
E		21.9	20.1	17.0	4.8	+	30.0	28.3	24.2	16.8	+
F		22.1	23.1	19.8	8.0	+	28.1	31.0	24.6	21.4	6.5
G		22.3	23.9	19.4	8.7	4.9	27.9	30.9	26.9	21.6	10.0
H		19.7	23.9	16.0	+	+	24.6	29.1	10.6	9.3	+
D'		21.7	22.5	19.4	8.5	9.6	30.2	28.5	26.1	21.6	10.5
E'		22.1	21.9	19.0	6.0	1.0	26.5	29.1	30.5	24.5	9.4
F'		22.1	22.3	20.2	7.8	4.7	28.7	29.9	24.6	21.8	12.5
G'		20.7	23.3	17.2	6.2	+	29.2	27.7	27.3	21.3	+
H'		19.2	22.1	17.2	5.2	+	28.9	30.9	27.5	18.0	+
D''		20.9	22.1	18.6	+	+	30.0	29.7	27.7	+	+
E''		20.1	19.7	17.6	+	+	27.7	23.1	25.3	+	+
F''		21.3	22.9	20.6	+	+	28.7	29.9	28.9	+	+

真空度は徐々に低下している。37°C 6カ月貯蔵区では E, T, #25の D', E' F' は全缶水素膨脹であった。また、37°C 13カ月貯蔵区では、水素膨脹缶が多く、また内容物も商品価値を失なうほど褐変していた。

白缶と天地塗装缶の真空度保持を比較すると、37°C、3カ月区までは、白缶よりも天地塗装缶の方が比較的良好である。しかし、ヘッドスペース側の胴の塗装境界面から脱錫が進行して、鉄面の露出が多くなると急激に水素膨脹を起すものと考えられる。

3.2. 錫溶出量と鉄溶出量

錫・鉄溶出量の経時変化を Table 4~Table 7 に示す。

Table 4 Changes in the amounts of tin and iron contents in the products packed in the "K" can during storage at room temp. (n=5)

months Kinds	0		1		3		6		12	
	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm
A	54.0	1.6	61.8	1.6	69.6	3.4	64.6	3.8	92.0	4.2
B	55.4	1.0	59.2	1.2	71.6	3.0	80.2	4.6	100.6	4.2
C	60.4	1.4	63.0	1.4	69.4	2.8	79.8	4.0	100.4	4.0
D	50.0	1.4	53.6	1.2	63.6	3.8	78.0	5.2	95.8	5.2
E	52.6	1.2	51.0	1.0	64.6	3.6	85.4	5.2	103.8	5.1
F	48.6	1.2	53.0	1.2	63.6	2.4	74.4	5.0	99.6	5.8
G	49.6	3.6	53.8	2.6	59.2	2.8	74.0	6.2	100.8	6.5
H	60.2	3.4	48.2	2.6	63.4	4.2	95.8	8.8	105.8	10.0
D'	35.2	1.0	37.2	2.0	44.6	3.4	60.4	5.4	77.8	6.0
E'	31.4	1.4	32.8	1.8	43.8	4.0	55.2	5.6	76.8	5.6
F'	32.6	1.4	35.2	1.6	47.2	2.6	52.0	6.0	63.2	5.9
G'	28.0	3.8	29.2	2.8	34.2	3.0	54.2	7.0	66.4	9.2
H'	26.8	3.0	30.4	2.4	46.8	3.6	67.4	8.0	80.6	8.4
D''	31.2	3.0	30.4	2.8	44.0	3.8	55.8	8.0	71.4	8.1
E''	30.8	1.8	32.0	2.2	41.0	3.0	64.4	6.4	71.6	6.5
F''	35.0	3.8	33.8	2.6	44.6	3.8	61.8	8.4	70.2	8.1

Table 5 Changes in the amounts of tin and iron contents in the products packed in the "K" can during storage in an incubator of 37°C. (n=5)

months kinds	1		3		6		13	
	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm
A	72.2	2.2	94.6	2.6	220.0	6.0	564.6	17.6
B	73.0	2.2	107.2	2.6	237.2	4.4	588.4	14.6
C	72.6	2.2	101.0	3.0	190.0	5.6	475.2	20.1
D	73.4	2.2	115.8	2.8	211.0	5.0	492.2	11.1
E	74.4	2.2	137.8	2.6	312.0	5.8	632.2	228.2
F	73.6	2.0	110.0	2.8	234.4	5.6	524.2	22.5
G	58.4	3.4	98.0	2.6	197.6	8.6	442.8	12.7
H	70.0	3.6	135.4	3.2	311.6	10.8	584.8	285.0
D'	52.4	2.8	69.8	2.6	171.8	6.4	324.2	17.5
E'	49.8	3.8	63.2	3.2	163.6	6.2	377.4	32.5
F'	49.2	3.2	65.4	3.0	145.6	7.0	302.6	19.7
G'	46.4	3.4	73.4	3.0	150.0	7.4	—	—
H'	53.0	3.6	84.8	3.2	205.8	8.6	—	—
D''	51.8	3.0	72.0	2.8	—	—	—	—
E''	60.8	3.4	99.0	3.4	—	—	—	—
F''	52.1	3.4	75.0	3.4	—	—	—	—

Table 6 Changes in the amounts of tin and iron contents in the products packed in the "S" can during storage at room temp. (n=5)

months \ kinds	0		1		3		6		12	
	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Pn. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm
A	43.2	2.0	54.8	2.2	67.6	2.6	94.2	4.8	104.8	4.6
B	45.0	2.2	71.6	2.0	70.8	3.2	78.2	4.6	106.8	4.8
C	52.4	1.6	58.2	1.8	62.8	2.6	71.2	5.0	94.8	5.1
D	42.4	1.8	51.2	2.2	60.4	2.4	66.2	5.4	96.1	5.4
E	44.8	2.0	54.0	2.4	67.4	3.2	103.0	5.8	129.6	6.0
F	43.6	1.8	58.0	2.0	60.2	2.8	94.8	5.4	101.2	5.4
G	45.6	2.6	49.2	2.4	63.2	2.6	91.4	5.2	95.0	5.3
H	39.8	2.4	67.2	4.2	84.8	3.8	102.2	6.0	167.4	11.4
D'	23.2	1.0	35.4	2.4	40.6	3.0	56.8	5.2	76.4	5.0
E'	27.8	1.0	40.0	2.2	46.8	3.6	70.0	6.2	87.0	6.9
F'	23.4	1.2	37.0	2.4	37.4	2.8	59.0	6.0	73.8	6.7
G'	22.6	2.0	31.4	2.4	38.0	2.4	61.8	6.0	80.6	6.7
H'	21.8	2.4	38.2	2.6	43.4	4.4	72.0	6.4	93.6	10.0
D''	30.6	1.8	35.2	2.4	54.0	2.2	66.6	7.6	74.0	7.7
E''	26.8	1.8	36.6	3.4	41.4	3.0	70.4	8.2	85.8	8.9
F''	25.4	2.4	35.6	2.8	40.4	3.8	65.0	8.4	70.0	8.9

Table 7 Changes in the amounts of tin and iron contents in the products packed in the "S" can during storage in an incubator of 37°C. (n=5)

months \ kinds	1		3		6		13	
	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm	Sn. ppm	Fe. ppm
A	61.4	1.6	88.2	2.0	184.2	7.2	518.6	33.7
B	74.4	1.8	108.8	2.6	197.0	5.0	555.0	11.3
C	57.2	2.2	86.2	2.8	173.6	6.0	528.6	18.7
D	63.8	2.2	106.2	2.6	185.6	8.2	515.2	18.9
E	64.6	1.6	128.8	2.6	265.2	7.6	666.2	143.2
F	65.6	2.2	115.0	2.6	211.8	6.8	546.0	15.6
G	61.6	3.0	96.4	3.0	181.4	7.8	447.2	12.6
H	79.4	3.2	171.4	4.0	278.6	10.2	711.6	258.6
D'	43.0	2.8	60.0	3.0	115.2	5.6	342.0	11.7
E'	43.0	3.0	65.0	2.8	115.0	6.2	381.6	14.4
F'	44.4	3.0	55.6	2.8	97.6	6.4	294.8	15.9
G'	43.4	3.6	62.6	3.0	120.6	8.6	—	—
H'	49.4	3.2	65.0	3.2	192.4	6.4	—	—
D''	41.2	3.6	51.8	3.4	—	—	—	—
E''	51.8	3.6	75.8	3.2	—	—	—	—
F''	44.4	3.6	65.2	3.2	—	—	—	—

Table 4~7 までの錫溶出量を, H. D., E.T. #100, T. U. #100 (天地塗装), E. T. #25 (天地塗装) 別にグラフに示すと Fig. 1~6 の如し.

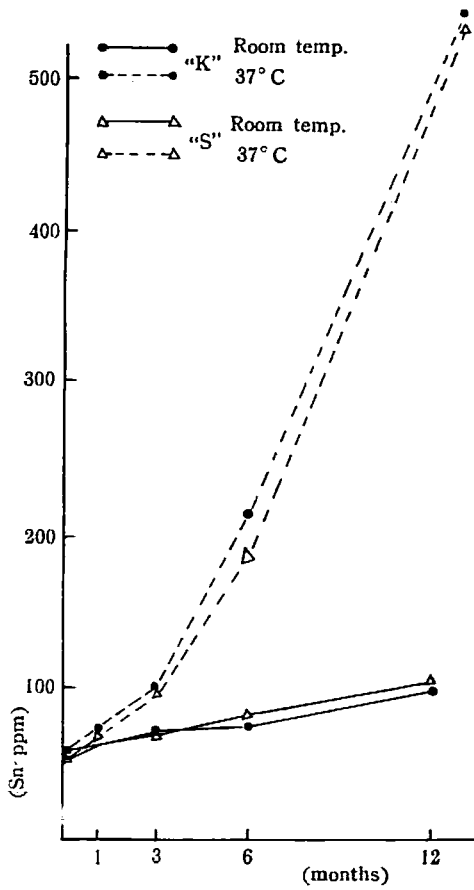


Fig. 1 Changes in the amount of dissolved tin in the products packed in the H. D. tin plate can.

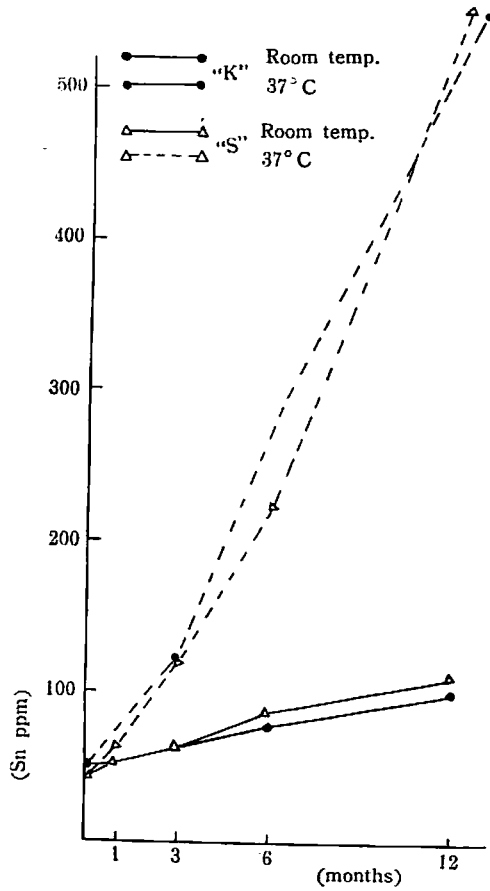


Fig. 2 Changes in the amounts of dissolved tin in the products packed in the E. T. #100 tin plate can.

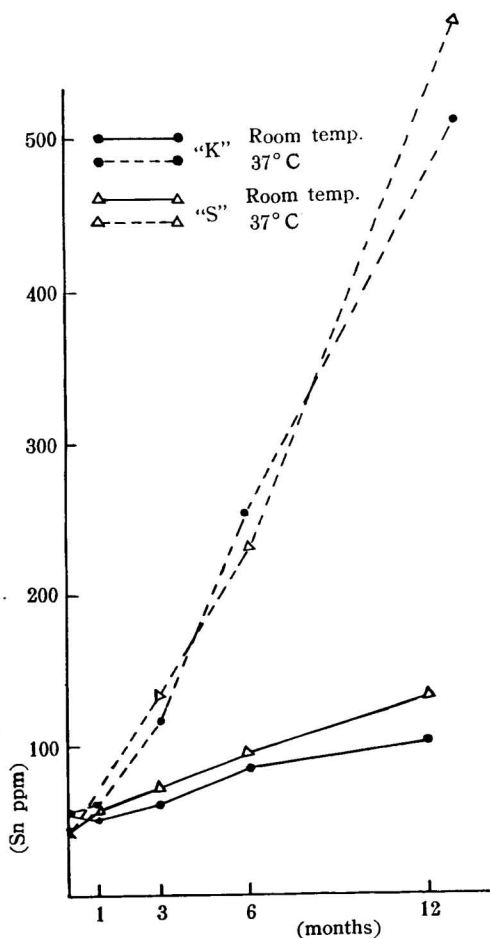


Fig. 3 Changes in the amounts of dissolved tin in the products packed in the T. U. #100 tin plate can.

Fig. 5 Changes in the amounts of dissolved tin in the products packed in the T. U. #100 tin plate can combined with enameled ends.

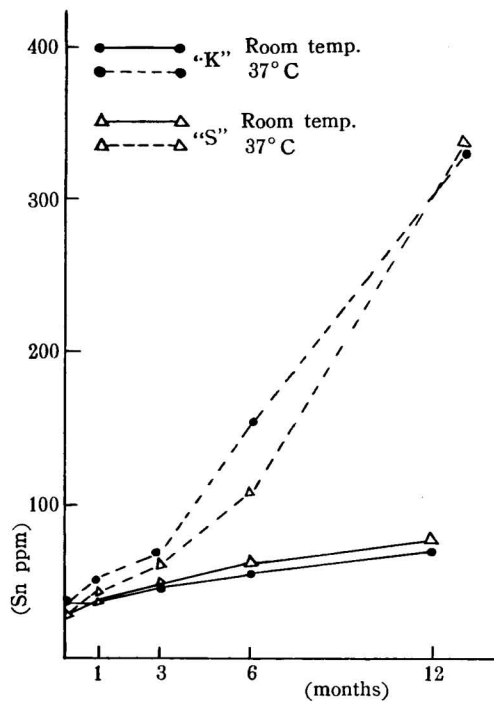
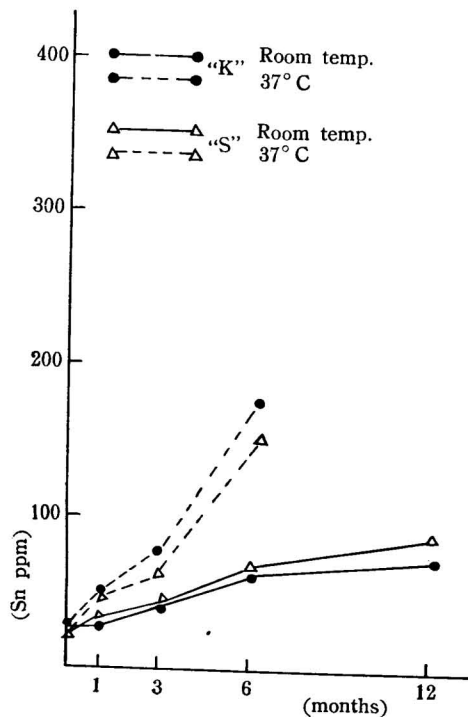


Fig. 4 Changes in the amounts of dissolved tin in the products packed in the E. T. #100 tin plate can combined with enameled ends.



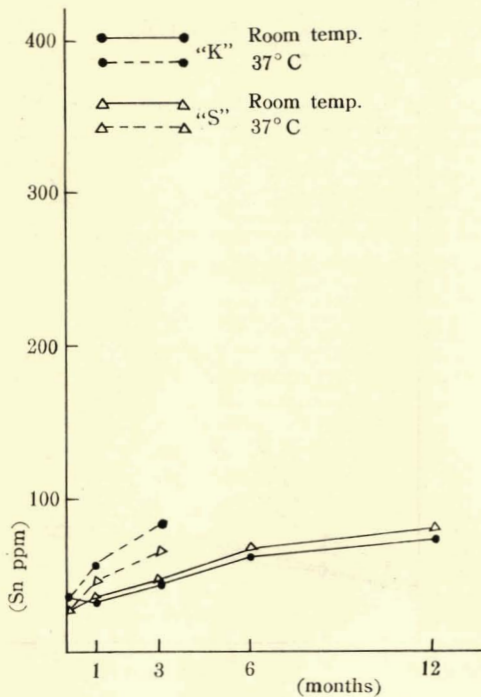


Fig. 6 Changes in the amounts of dissolved tin in the products packed in the E. T. #25 tin plate can combined with enameled ends.

内面白缶の錫溶出量を比較すると、室温貯蔵区の初期では、H. D. は E. T., T. U. ブリキに比較しやや多い。しかし、6カ月経過するとその差はなくなる。

室温で12カ月貯蔵したものと、37°C恒温室に3カ月貯蔵したものの錫溶出量は大体等しい。また、37°Cの恒温室貯蔵3カ月目までの錫溶出量は徐々に増加しているが、それ以後は急激に増加し、室温貯蔵区との差が大きくなる。故に、37°C恒温室に貯蔵して腐食促進試験を行なう場合には3カ月以上の貯蔵試験を行なわねばならない。

3. 3. 缶内面腐食状態

3. 3. 1. H. D. ブリキ (A, B, C)

製造直後既に、H. D. 特有の Feathering が認められた。界面腐食も製造直後既に現われていたが、それ以後はあまり進行していない。37°C 6カ月貯蔵区までは顕著な脱錫は起っていない。13カ月貯蔵区では脱錫が激しく、特に胴、底において著るしい。

以上の結果より、室温貯蔵区の鉄溶出量はK社、S社とも徐々に増加しているが、錫量に比較すれば極めて少ない。

37°Cで13カ月貯蔵すると (E. T. #25 では6カ月) 錫の溶出が極端に増大し、露出鉄面に対する錫の保護作用がなくなり、鉄の溶出量が急激に増加して多量の水素ガスを発生し、水素膨脹缶となる。

腐食の初期では発生した水素ガスは、内容物中の被還元性物質に消費されて一見水素ガスを発生していないようである。しかし、合金層の腐食が進行するに伴って、発生する多量の水素ガスのために膨脹缶となる。

錫溶出量は、内面白缶のものは、天地および胴の界面腐食を防止するために塗装を施したものに比較して多くなっている。これは当然の結果である。製造直後で 30~50ppm 程度の錫が溶出しているが、これは缶内の残存酸素と殺菌時の温度が大きな因子と考えられる。

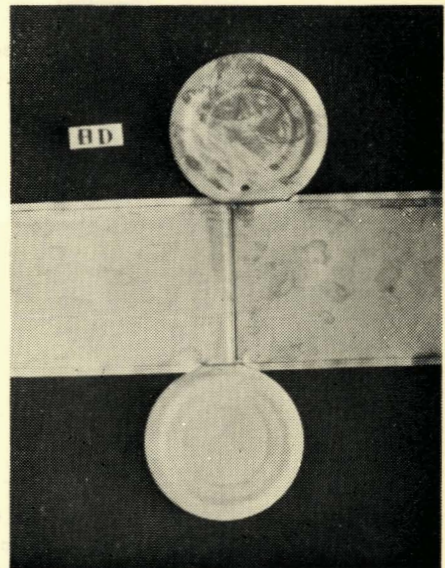


Fig. 7 Internal corrosion of H. D. tin plate can just after canning.

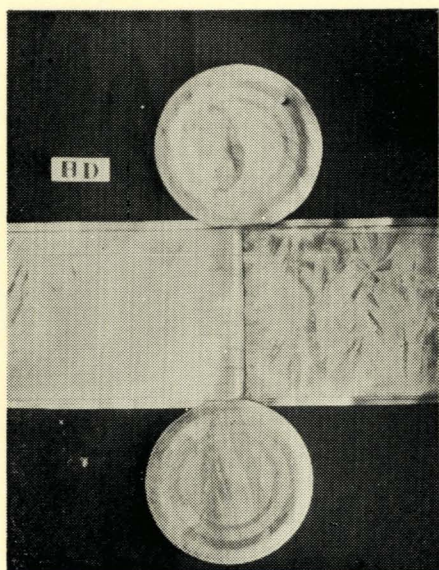


Fig. 8 Internal corrosion of H. D. tin plate can after storage for 6 months at about 370°C.

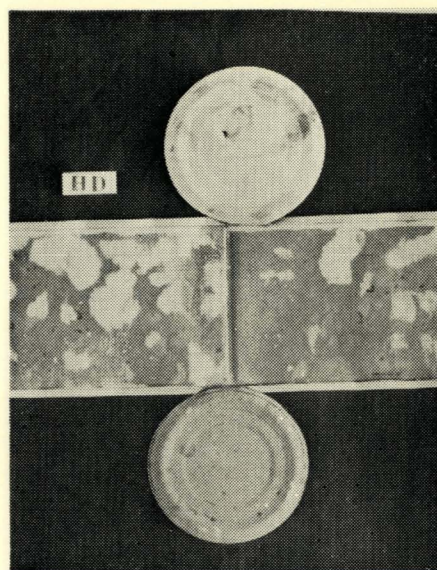


Fig. 9 Internal corrosion of H. D. tin plate can after storage for 13 months at about 370°C.

3. 3. 2. E.T. #100, T.U. #100ブリキ (D, E, F・G, H)

H. D. のような酸化黒変は両者とも認められなかった。界面腐食は両者とも H. D. と同様に製造直後に現らわれ、しかも H. D. よりもやや激しい。脱錫現象も H. D. とほぼ同様である。

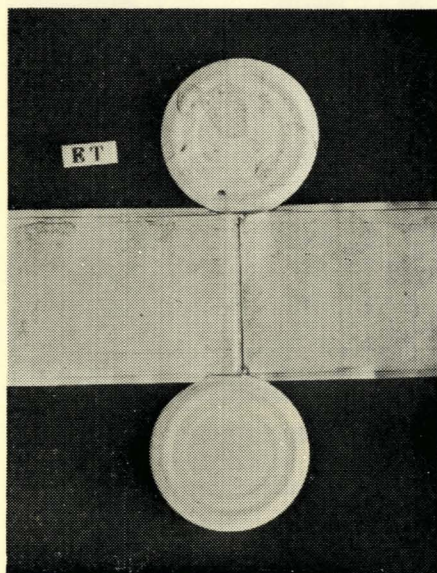


Fig. 10 Internal corrosion of E. T. #100 tin plate can after canning.

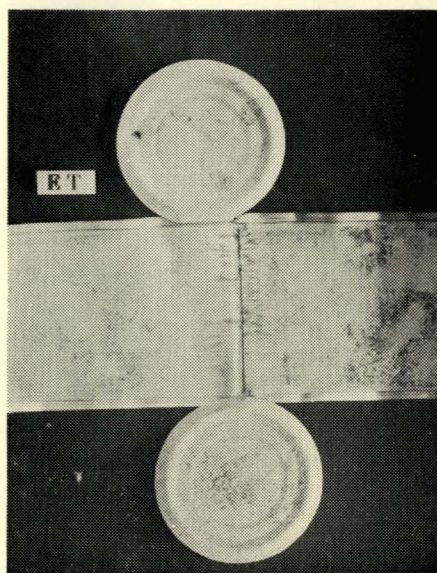


Fig. 11 Internal corrosion of E. T. #100 tin plate can after storage for 6 months at about 37°C.

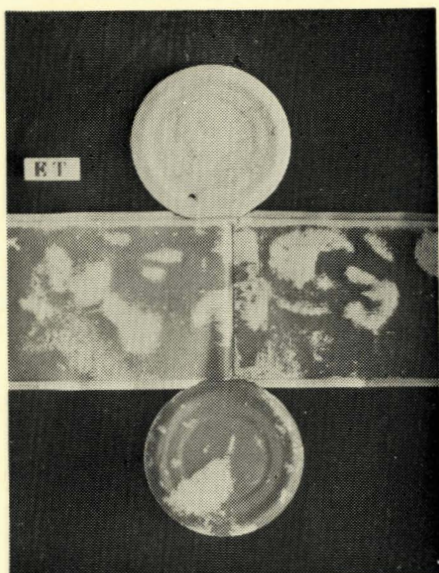


Fig. 12 Internal corrosion of E. T. #100 tin plate can after storage for 13 months at about 37°C.

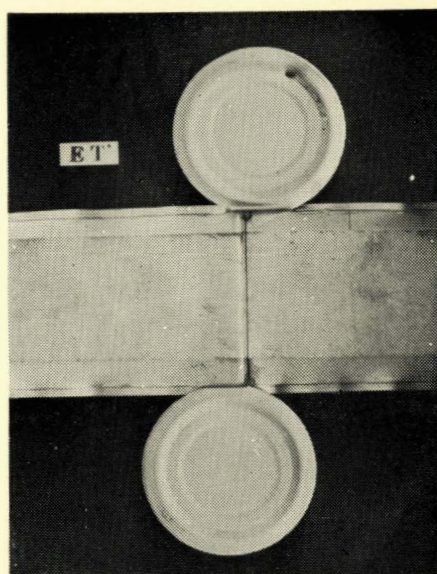


Fig. 13 Internal corrosion of E. T. #100 tin plate can combined with enameled ends after storage for one month at about 37°C.

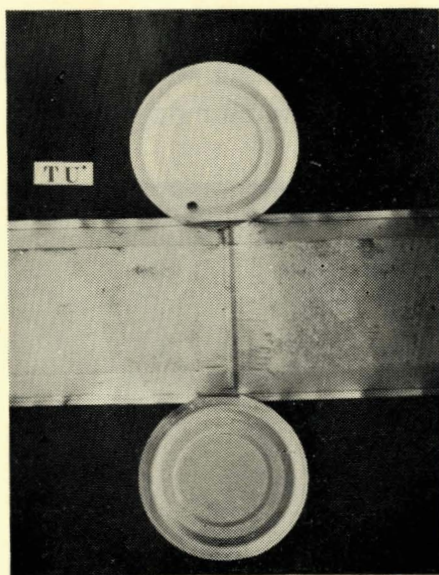


Fig 14 Internal corrosion of T. U. #100 tin plate can combined with enameled ends after storage for one month at about 37°C.

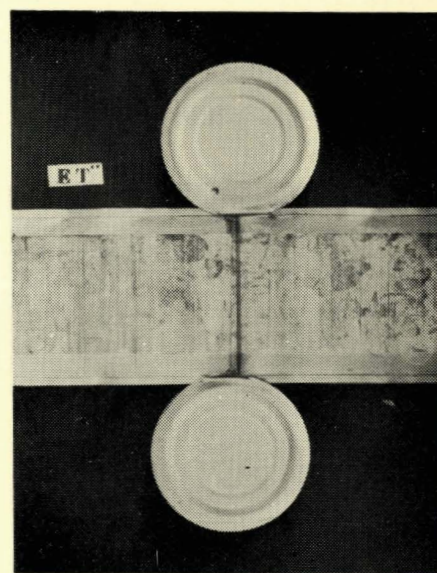


Fig. 15 Internal corrosion of E. T. #25 tin plate can combined with enameled ends just after canning.

3. 3. 3. E.T. #100, T.U. #100, E.T. #25両側塗装 (D', E', F'・G', H'・D'', E'', F'')
 いずれも天地と界面の腐食は防止されるが、胴の塗膜の境界面より脱錫が進行する。この傾向は
 E.T. #25では製造直後既に現られている。

4. 要 約

1. 37°C 13 カ月間貯蔵した蜜柑缶詰は、真空度のあった缶詰でも商品価値のないほど褐変していた。
 2. 室温12カ月貯蔵区の錫溶出量は、H.D.および E. T. #100, T. U. #100 とも 100ppm 程度である。37°C 13カ月貯蔵区の錫溶出量は 500ppm 以上である。故に内面白缶の蜜柑缶詰の場合、錫溶出量に関しては、37°C 貯蔵区では室温貯蔵区の4倍から5倍に相当する。
 3. 37°C 貯蔵区より、錫溶出量は急激に増大し、室温貯蔵区との差が大きくなる。このことから37°C 恒温室での腐食促進試験は、3 カ月以上の貯蔵試験を行なうべきである。
 4. 缶内面の脱錫が進行し、鉄面に対する錫の保護作用がなくなると鉄溶出量は急激に増大し、水素膨脹缶となる。水素膨脹缶の鉄溶出量は、25ppm 以上であった。
 5. プリキについては、E. T. #25 プリキは現在のところ、蜜柑缶詰用には使用できない。H. D. プリキと E. T. #100 プリキ板使用缶詰の錫溶出量の差は認められない。
 6. 両側塗装を施したものは錫溶出量は少ない。しかし、塗装の境界面から脱錫が進行する。
- 終りに本研究の御指導、御援助を賜った東洋製罐株式会社研究部の諸氏、および同社清水工場、大橋博氏、上野重行氏、また、開缶時に御助力願った同社茨木工場、三輪谷芳明氏に感謝致します。

文 献

- (1) Lueck, R. H., Brighton, K. W. : Ind. Eng. Chem. 36 532 (1944)
- (2) 志賀, 木村 : 東洋缶詰専修学校研究報告, No. 4 1 (1956)
- (3) 松井, 伊藤, 村田 : 東海近畿農試, 研究報告, 園芸部, No. 2 1 (1954)
- (4) R. R. Hartwell : Advances in Food Research. 3 328 (1951)
- (5) 小田, 岩本 : 缶詰時報, 38(8) 49 (1959)