

缶詰食品中のクロムについて—I

塗装クロム処理鋼板使用缶詰の内面腐食

岩本喜伴, 廻清子

CHROMIUM IN CANNED FOODS — I

INTERNAL CORROSION OF CANS OF ENAMELED, CHROMIUM TREATED STEEL PLATE

Yoshitomo Iwamoto and Kiyoko Meguri

The chromium treated steel plate has been developed in Japan, to take the place of tin plate as a material of containers.

Canning tests were carried out on various foods to determine whether chromium treated steel plate can be used the tin plate and these canned foods were submitted to the storage test covering the period of two years.

The results obtained were as follows.

- 1 In the case of foods packed in containers of enameled chromium treated steel plate, the amount of dissolved chromium was very small and no difference from that in the case of tin plate cans, was found and the changes in dissolved chromium content due to storage temperatures or periods were found to be negligible.
- 2 It was found that the amount of dissolved iron generally increased and was slightly more than that out of tin plate.
- 3 Significant difference between chromium treated steel plate made by "A" company and that made by "B" company was not found in regard to the amount of chromium dissolved.
- 4 If examinations and careful selections are made on foods the chromium treated steel plate satisfies the needs for the can material.
- 5 Raw shellfish contained from 0.1 to 0.2 ppm of chromium.

1. 緒 言

ブリキに使用されている錫は我国ではほとんど産出しない。又世界的に潤渇していく資源の一種である。

"Tinless can," なる思想のもとに世界各国では錫をつかわないでブリキに代りうる表面処理鋼板の開発が進められている。近年我国で開発されたクロム処理鋼板が各国で注目されるようになった。

食品中のクロム許容量については、明確に定められていない。我国の上水基準として米国同様に 0.05ppm と定められている。又食品添加物としての食用色素には 50ppm と云う基準がある。し

かし我国では毒性を示さないと云われている3種のクロムか¹⁾²⁾³⁾⁴⁾生理作用に影響があると云われている6種のクロムか¹⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾原子価の規定がない。

クロム処理鋼板を使用した缶詰を製造した場合に、その缶詰中に溶出してくるおそれのあるクロムの原子価、及びその衛生学的な問題については佐藤⁷⁾が種々の文献をまとめてクロム処理鋼板は衛生的な食缶材料であると報告している。又小松⁸⁾は理論的に、又種々の実験結果からクロム処理鋼板は衛生学上安全であると発表した。

我々はクロム処理鋼板がブリキと同様に食品の色装器材として使用出来るか否かについて内容物の保存性も含めた耐腐食性試験を昭和37年より、さんまフィーレ油漬、あじトマト漬、あさりクン製油漬、グリーンピース等8品目の缶詰を製造し、室温及び37°C恒温室内に貯蔵し、経時開缶試験を行ない2ヶ年間にわたる貯蔵試験を終了した。以下にその結果を報告する。

2. 実験の部

2-1. 試験缶詰

Table 1 に試験缶詰の品目及び使用空缶の種類を示す。試験缶詰は常法により製造した。

Table 1 Kind of test cans

	Can type	Mark	Body		Ends	
			Material	Coating	Material	Coating
Oiled skipper filet	D 5 A	MP-1	A	Enameled	A	Enameled
		MP-2	B	"	B	"
		MP-3	C(ET)	"	C(ET)	"
Tomato horse- mackerel	O 3	S-1	A	Enameled	A	Enameled
		S-2	B	"	B	"
		S-3	C(ET)	"	C(ET)	"
Smoked oil baby clam	D 3 B	O-1	A	Enameled	A	Enameled
		O-2	B	"	B	"
		O-3	C(ET)	"	C(ET)	"
Seasoned beef	6	B-1	C(ET)	Enameled	A	Enameled
		B-2	"	"	B	"
		B-3	"	"	C(ET)	"
Boiled baby clam	7	A-1	C(ET)	Enameled	A	Enameled
		A-2	"	"	B	"
		A-3	"	"	C(ET)	"
Sweet pickle	6	P-1	C(HD)	=	A	Enameled
		P-2	"	"	B	"
		P-3	"	"	C(HD)	"
Red clam	C 2	C-1	C(ET)	Enameled	A	Enameled
		C-2	"	"	B	"
		C-3	"	"	C(ET)	"
Green pease	6	G-1	C(HD)	=	A	Enameled
		G-2	"	"	B	"
		G-3	"	"	C(ET)	"

Note: "A" is Chromium Treated Steel Plate of A co.

"B" is Chromium Treated Steel Plate of B co.

"C" is Tin Plate.

ET is Electrolytic Tin Plate.

HD is Hot-Dip Tin Plate.

2-2. 試験方法

Table 1 に示した 8 品目の缶詰を室温及び 37°C 恒温室内に貯蔵し、缶詰製造後、1, 3, 6, 12, 24ヶ月間貯蔵した試料缶詰について開缶試験を行なった。

2-2-1 クロムの定量

著者⁹⁾らが報告したジフェニルカルバジド法によるクロム定量法に若干改良を加えた、日本缶詰協会の統一分析法¹⁰⁾で行なった。

2-2-2 鉄の定量

日本缶詰協会の 0-フェナンスロリンによる缶詰中の微量鉄の定量法で行なった。この方法は Sandell¹¹⁾の方法に準じて缶詰食品に適應出来るよう検討し、改良した方法である。

3. 試験結果及び考察

Table 1 に示した 8 品目の缶詰中のクロム量、鉄量について、その貯蔵中における経時変化を調べた。

3-1 クロム量

あじトマト漬、あさりクン製油漬、牛肉味付、グリーンピース缶詰の貯蔵中のクロム量について、その最大値の変化を Fig. 1 ~ Fig. 4 に示す。

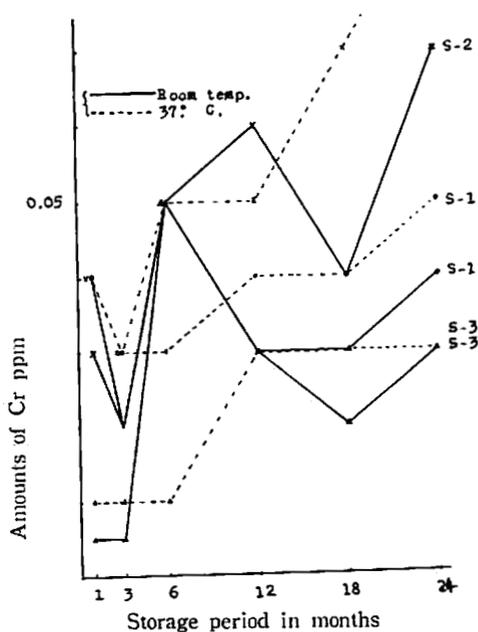


Fig. 1 Cr content in canned tomato horse-mackerel.

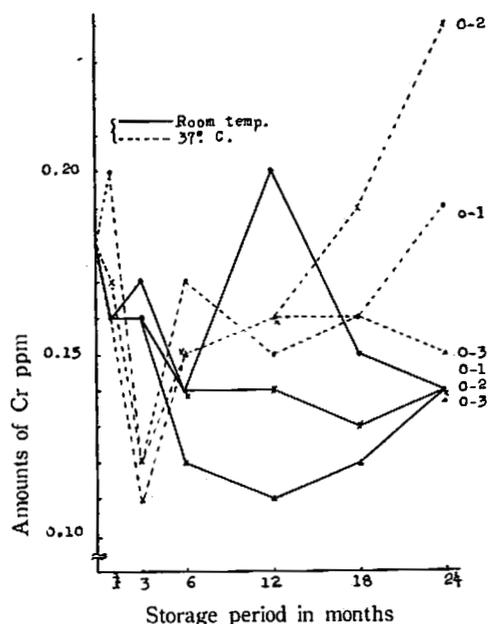


Fig. 2 Cr content in canned smoked oil baby clam.

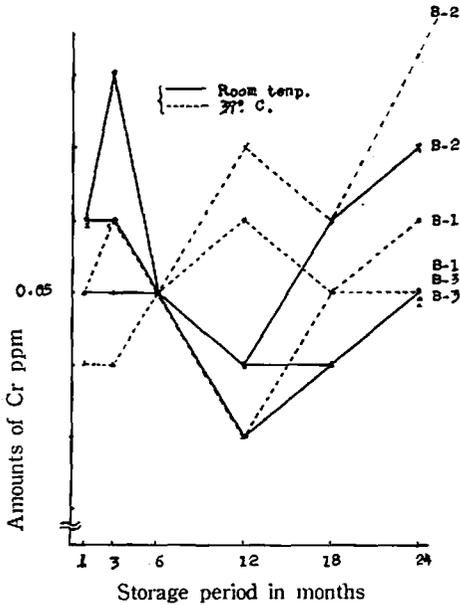


Fig. 3 Cr content in canned seasoned beef.

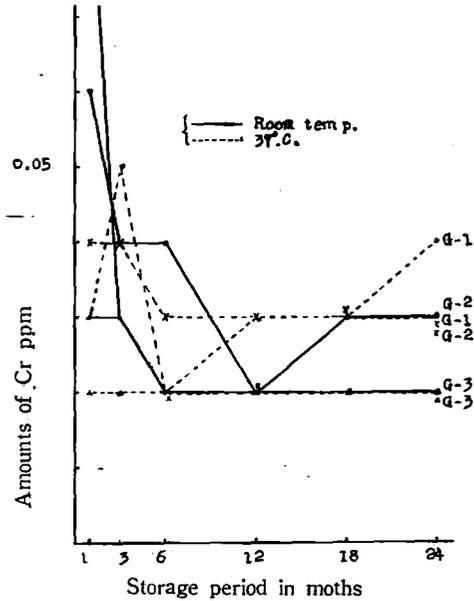


Fig. 4 Cr content in canned green peace.

あじトマト漬では、貯蔵全期間を通じクロム量が 0.01~0.09ppm で、37°C 恒温室に18ヶ月、及び24ヶ月貯蔵すると、ブリキ使用缶詰よりも、クロム処理鋼板使用缶詰の方がわずかに多い傾向を示している。しかし、平均値では両者間にほとんど差は認められない。

あさりクン製油漬のクロム量は全般的に多く 0.11~0.24ppm であった。この値は、後述のあさり水煮とはほぼ同じ値を示している。この缶詰もあじトマト漬と同様にクロム量の最高値については缶詰の差が認められるが、その平均値はほとんど差が認められない。

牛肉味付もあじトマト漬、あさりクン製油漬と同じ傾向を示している。クロム量は24ヶ月の貯蔵期間を通じ0.03~0.10ppm であった。

グリーンピースは、貯蔵全期間を通じ、缶種別及び貯蔵条件別によるクロム量の変化はほとんど認められない。

Fig. には示していないが、さんまフィーレ油漬では、全期間を通じ、0.01~0.07ppm、あさり水煮では全期間を通じ 0.12~0.23ppm、ズワイガニ水煮では全期間を通じ 0.01~0.04ppm であった。ピクルスのみ製造後、室温 1ヶ月目で 0.03~0.04ppm であったが、37°C 3ヶ月貯蔵するとクロム処理鋼板使用缶詰では0.09~0.11ppm と増加し、しかもクロム処理鋼板使用缶詰は全缶膨脹缶となった。しかし、ブリキ使用缶詰のクロム量は増加の傾向もみられず、かつ37°C 18ヶ月貯蔵する迄膨脹缶はなかった。

あさりクン製油漬、あさり水煮のクロム量は他の品目に比較し多いが、これはあさり自体に多く含まれていたためであり、あさり肉中には 0.15~0.18ppm 程度が検出された。

ピクルスを除くと塗装したクロム処理鋼板からのクロム溶出量は全般的にきわめて少なく、A社、B社のクロム処理鋼板を比較してもほとんど差は認められない。又、これらのクロム処理

鋼板とブリキを比較しても、クロム量にはほとんど差は認められず、差はあってもきわめて少ない事がわかった。貯蔵条件による差、及び経時的に増加する傾向もほとんど認められない。

3-2. 鉄 量

鉄は缶材の主要な構成成分であり、缶詰食品中の鉄量が経時的に急速に増加すると食品の味に関係するし、又その缶詰の Shelf life にも影響をおよぼすので、クロム測定と同一試料から同時に Sampling し鉄量を測定した。

あじトマト漬、あさりクン製油漬、牛肉味付、グリーンピースの貯蔵中の鉄量の変化を Fig. 5 ~ Fig. 8 に平均値で示す。

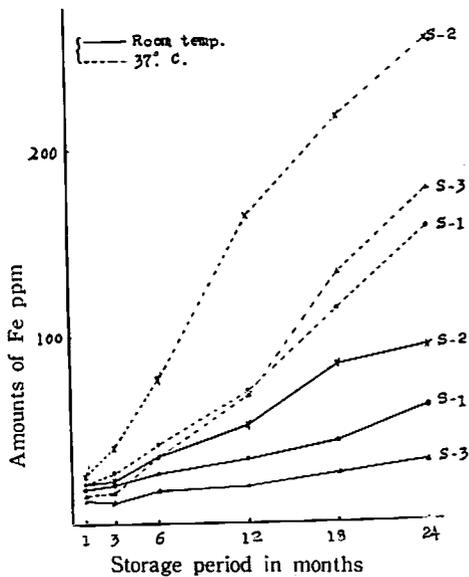


Fig. 5 Fe content in canned tomato horse-mackerel.

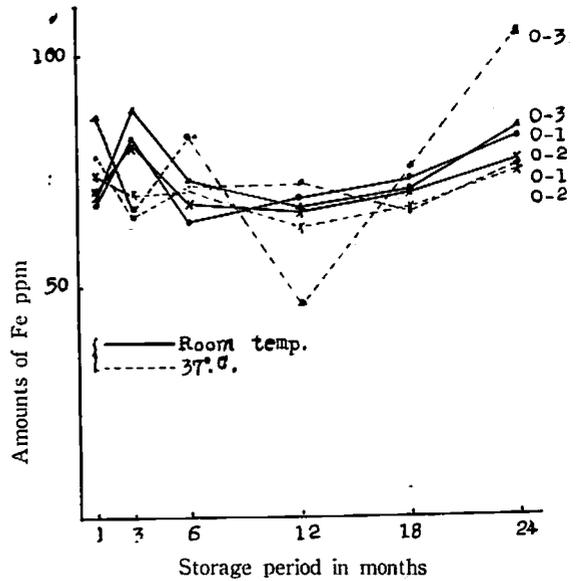
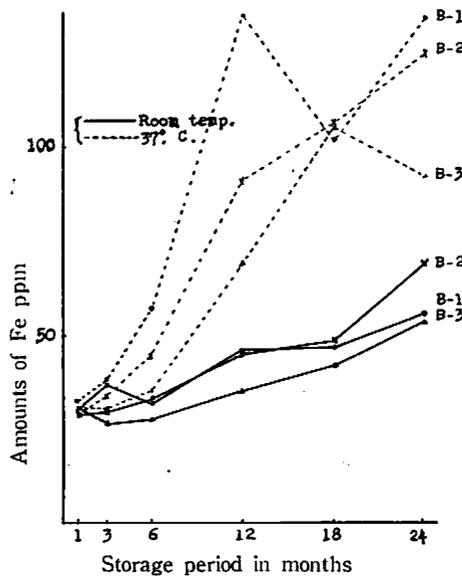


Fig. 6 Fe content in canned smoked oil baby clam.

Fig. 7 Fe content in canned seasoned beef.



あじトマト漬は室温貯蔵1ヶ月目に20ppm前後であったが、室温に24ヶ月貯蔵すると35~95ppmと増加した。又37°C24ヶ月貯蔵すると160~260ppmと室温1ヶ月目の約10倍量となった。37°C18ヶ月貯蔵すると全缶種とも膨脹缶となった。ブリキに比較しクロム処理鋼板からの鉄溶出量は若干多い。

あさりクン製油漬では室温貯蔵1ヶ月目ですでに70ppm程度であった。37°C24ヶ月貯蔵しても75~105ppmとほとんど増加していない。缶種による差も認められない。

牛肉味付では室温貯蔵1ヶ月目で30ppmあった。室温貯蔵区では除々に増加し、24ヶ月日には55~70ppmとなった。又37°C恒温室に24ヶ月貯蔵すると100~130ppmと室温区の約2倍程度の鉄量を検出した。

グリーンピースでは缶種、及び貯蔵条件に関係なく除々に増加する。室温貯蔵1ヶ月目には20ppm前後であったが室温及び37°C恒温室に24ヶ月貯蔵すると30~40ppmとわずかに増加した。

Fig.には示さなかったが、さんまフィレ油漬は、Fig.5のあじトマト漬と同じ傾向で室温貯蔵1ヶ月目で15~17ppmであるが、24ヶ月貯蔵すると20~30ppmとやや増加した。ブリキ使用缶詰中の鉄量はクロム処理鋼板使用缶詰中の鉄量に比較して少ない。

あさり水煮は、Fig.6のあさりクン製油漬と同じ傾向で、室温貯蔵1ヶ月目で85~90ppm、37°C恒温室に24ヶ月貯蔵しても105~120ppmとわずかに増加しただけで缶種による差はほとんど認められない。

充填前のあさり肉中から70~80ppmの鉄量が検出された。

ズワイガニ水煮では充填前のカニ肉中から3ppm程度の鉄量が検出されたが、缶詰製造後37°C恒温室に24ヶ月貯蔵しても5~6ppmでほとんど増加していない。又缶種による差も認められない。

ピクルスの如き酢酸酸性で腐食性の強い食品は、製造後室温貯蔵6ヶ月、及び37°C恒温室貯蔵3ヶ月間で、A及びB社製のクロム処理鋼板を使用した缶詰は、いずれも水素膨脹缶となり缶詰としての商品価値はなくなった。しかしブリキ使用缶詰では、37°C恒温室に18ヶ月貯蔵しても水素膨脹缶は発生しなかった。

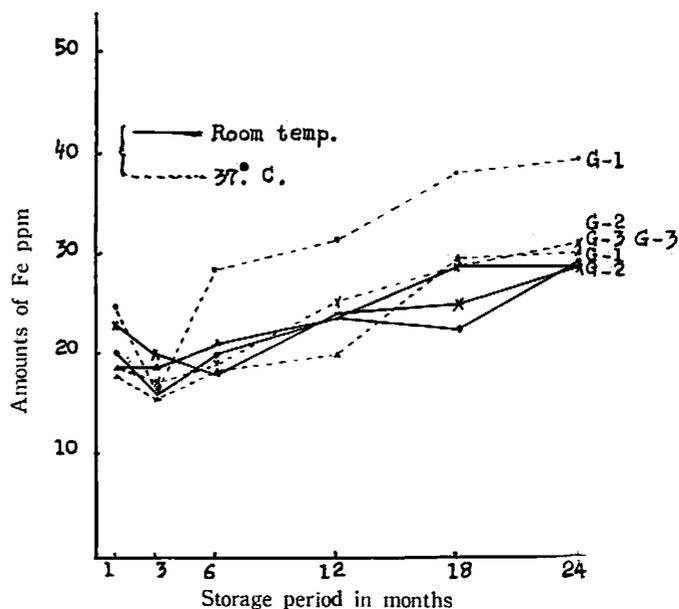


Fig. 8 Fe content in canned green peas.

4. 要 約

1) 塗装したクロム処理鋼板からのクロム溶出量はきわめて少なく、塗装したブリキと比較してもほとんど差は認められない。又貯蔵条件による差、及び経時的に増加する傾向もほとんどみられない。あさりクン製油漬、あさり水煮では 0.12~0.24ppm であったが充填前の原料肉中に 0.15~0.18ppm のクロムが含まれていた。その他は 0.01~0.10ppm の範囲内であった。

2) 鉄溶出量は、缶種及び貯蔵条件に関係なく一般的に徐々に増加の傾向がみられる。しかもブリキ缶よりクロム処理鋼板使用缶の方が大きい。この事は酢酸酸性で腐食性の強いピクルスの缶詰に於てはなほだしい。

3) A社、B社のクロム処理鋼板からのクロム、及び鉄溶出量を比較してもあまり差は認められない。内容物を選択する事により、A社、B社製クロム処理鋼板は充分缶詰用器材として使用出来る。

終りに本研究は、日本缶詰協会、富士製鉄株式会社、東洋鋼板株式会社、東洋製罐株式会社との共同研究の一部である事を附記しておく。

文 献

- 1) A. M. Baetjer : "Chemistry of Chromium and Its Compounds". 76, 104, Reinkold, N.Y. (1956)
- 2) L.T. Fairhall, K. Akatuka : J. Ind. Hyg. 16, 1 (1934)
- 3) L.N. Conn, H.L. Webster, A.H. Johnson : Am. J. Hyg. 15, 760 (1932)
- 4) 多賀谷, 茂木, 山上 : 日本之歯界 19 (240). 34 (1939)
- 5) 山田幸孝 : 食品衛生研究 No. 2 28 (1958)
- 6) 菰田太郎 : 同上 No. 2 30 (1961)
- 7) 佐藤秀之 : 富士製鉄技報 Vol. 11, No. 3 42 (1962)
- 8) 小松美博 : 昭和40年度 日本食品衛生学会にて口頭発表
- 9) 岩本, 飯貝 : 本誌 No. 6 73 (1964)
- 10) 日本缶詰協会 : "缶詰食品中にふくまれるクロムの微量定量法" (1963)
- 11) E.B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals" (1959)
- 12) 日本缶詰協会 : "缶詰食品中にふくまれる鉄の微量定量法" (1963)