

缶詰食品中のクロムについて—II

無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—II

INTERNAL CORROSION OF CANS OF UNCOATED, CHROMIUM TREATED STEEL PLATE

Yoshitomo Iwamoto and Kiyoko Meguri

It is presumed that if uncoated chromium treated steel plate can was used to pack strongly corrosive foods, the hydrogen swell of cans will occur. For the purpose of study on the change in dissolved chromium content under this condition, storage test was carried out on three kinds of canned foods by using uncoated chromium treated steel plate.

The results obtained were as follows.

- 1 After three months storage at 37°C, canned tomato horse-mackerel and canned roast whale showed hydrogen swell, and after one month storage at 37°C, canned mitumame swelled with hydrogen gas. The amount of dissolved chromium in these canned foods ranged from 0.16 to 0.21ppm, 0.08 to 0.12ppm and from 0.04 to 0.08ppm, respectively. These values were slightly greater than the amount of dissolved chromium in the cans either of the enameled chromium treated steel plate or enameled of the tin plate, but much the same as that in cans of E. T. plate.
- 2 The amount of dissolved chromium in the plain H. D. tin plate was not increased during the storage period tested.
- 3 The amount of iron in swollen canned foods was about 100ppm. after storage periods.
- 4 when the amount of dissolved chromium in canned foods was increased during the storage periods, the amount of dissolved iron was also found to be increased, and subsequently, these canned foods showed hydrogen swell and were of no commercial value.

1. 緒言

前報¹⁾において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、貯蔵条件別にもほとんど差が認められず、且つ経時的に増加する傾向もみられなかった。

クロム処理鋼板は元来塗装を前提とした表面処理鋼板として開発されたのであるが、最悪の場合を考慮して無塗装のまま食品の容器に使用した場合には、ブリキのように露出鉄面に対する錫の保護作用がなく、内容物によっては当然水素膨脹缶となり、食品の保存用器材として不適当

と予想される。

今回は、比較的腐食性の強いあじトマト漬、鯨焼肉、フルーツみつ豆の3種類を選び、水素膨脹缶となり、内容物の保存性を失う状態においてクロム処理鋼板からのクロム溶出量がどのように増大するかを見るため、無塗装のクロム処理鋼板を使用して試験缶詰を製造し、試験を行なった。その結果を報告する。

2. 実験の部

2-1. 試験缶詰

Table 1 に試験缶詰の種類及び使用空缶の種類を示す。各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
Tomato horse-mackerel	O 3	T-1	A	—	A	—
		T-2	A	Enameled	A	Enameled
		T-3	B	—	B	—
		T-4	B	Enameled	B	Enameled
		T-5	C(ET)	—	C(ET)	—
		T-6	C	Enameled	C	Enameled
Roast whale-meat	K	W-1	C(ET)	Enameled	A	—
		W-2	"	"	A	Enameled
		W-3	"	"	B	—
		W-4	"	"	B	Enameled
		W-5	"	"	C(ET)	—
		W-6	"	"	C	Enameled
Fruit mitumame	6	F-1	C(HD)	—	A	—
		F-2	"	"	A	Enameled
		F-3	"	"	B	—
		F-4	"	"	B	Enameled
		F-5	"	"	C(HD)	—
		F-6	"	"	C(ET)	Enameled

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. クロム、鉄、錫定量法

クロム及び鉄は前報¹⁾にて報告したジフェニルカルバジド法、及び 0-フエナンスロリン法で測定した。錫は、小田²⁾の方法でポーラログラフイーにより測定した。

3. 試験結果及び考察

Table 1 に示した比較的腐食性の強い内容物3種類をえらび、空缶の種類は各々6種類について、クロム、鉄、錫量を測定した。Fig. 1~3 迄はクロム量の経時変化を最高値で示し、Fig. 4~6 に鉄量の経時変化を平均値で示した。又 Table 2 には錫量の経時変化を平均値で示した。

3-1 クロム量

Fig. 1 Cr content in canned tomato horse mackeel

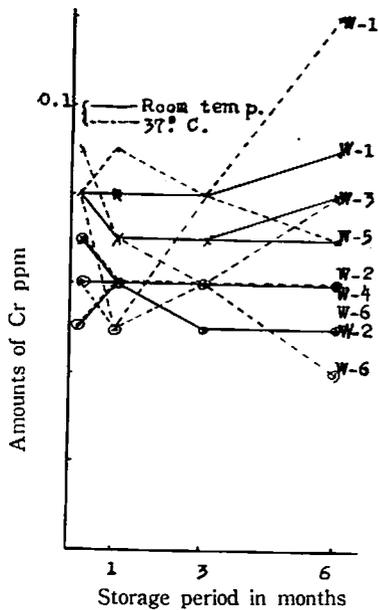
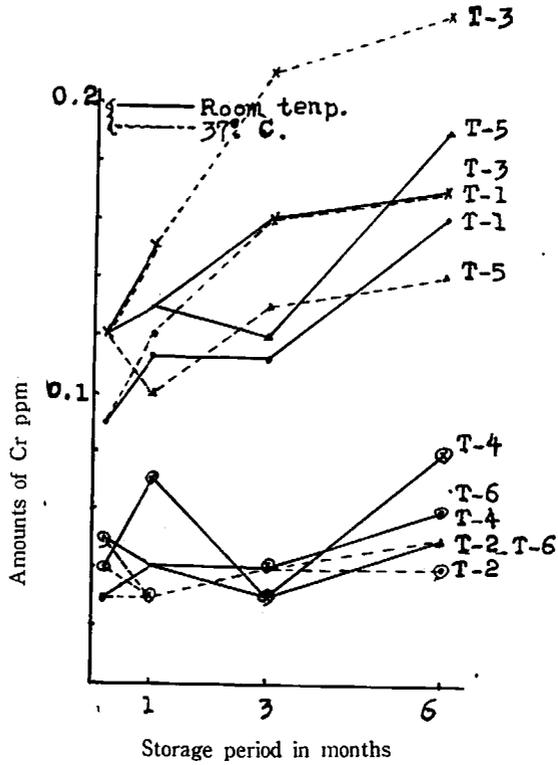


Fig. 2 Cr content in canned roast wheale meat.

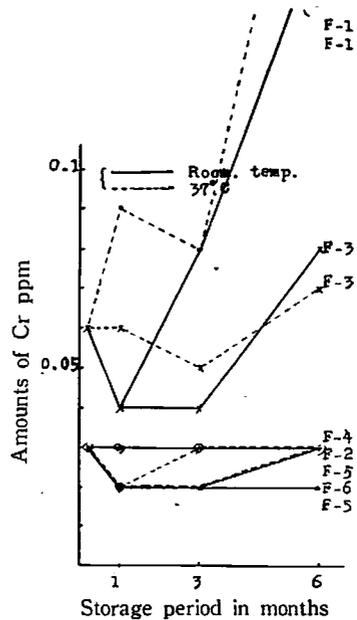


Fig. 3 Cr contents in canned fruit mitumame.

あじトマト漬では塗装缶と無塗装缶のグループに大別出来る。 塗装缶ではクロム処理鋼板使用缶詰もブリキ使用缶詰も差は認められない。 又増加の傾向も、貯蔵条件による差も認められない。

この事は前報¹⁾で報告したが、鯨焼肉、フルーツみつ豆についても、あじトマト漬と同様の結果がえられた。

内面無塗装のクロム処理鋼板使用缶詰でも、クロム量は最高の0.23ppmで、内面塗装缶詰に比較すると若干多いがその溶出量は微量である事が判明した。又無塗装の電気メッキブリキ使用缶詰と差はほとんど認められない。内面無塗装の電気メッキブリキ使用缶詰のクロム量が、内面塗装した電気メッキブリキ使用缶詰より多い理由として考えられる事は、電気メッキブリキでは表面に酸化被膜を形成するため、クロム酸処理を行なっているのでブリキ表面に附着した極く微量のクロムが溶出したものと考えられる。

鯨焼肉缶詰についても、あじトマト漬と同様な事が云える。しかしこの缶は天地のみクロム処理鋼板を使用したので、塗装、無塗装缶の差はあじトマト漬ほど明確には認められない。又、無塗装クロム処理鋼板使用缶詰のみ開缶時に Expansion Ring にそって亀裂が起り直空度測定不能の缶が 37°C 3ヶ月貯蔵以後に発生した。この亀裂の原因については現在研究中であるが、この缶は胴に塗装したブリキを使用したため、天地に腐食が集中し、鉄溶出にともない歪力腐食によって亀裂が発生したのと考えられる。

フルーツみつ豆は非常に腐食性が強く、無塗装のクロム処理鋼板使用缶詰ではクロム量が0.07~0.45ppmと云う微量であるにもかかわらず鉄量は非常に多く、缶詰製造後短期間のうちに水素膨脹缶となり缶詰としての商品価値はなくなった。この缶の胴は無塗装のブリキを使用しているがクロム量はほとんど検出されない。この事は Fig 3 の T-6 のクロム溶出曲線よりあきらかである。この原因はクロム酸による表面処理を行っていない H. D. ブリキを使用したためと思われる。

3-2. 鉄 量

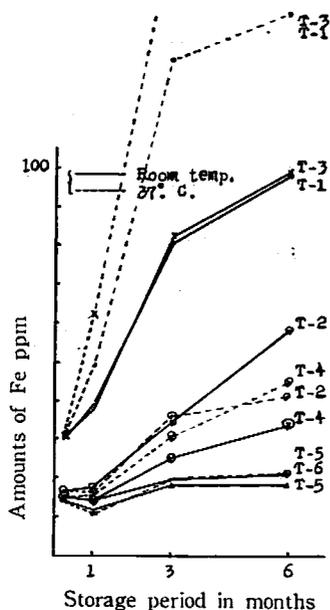


Fig. 4 Fe content in canned tomato horse-mackel.

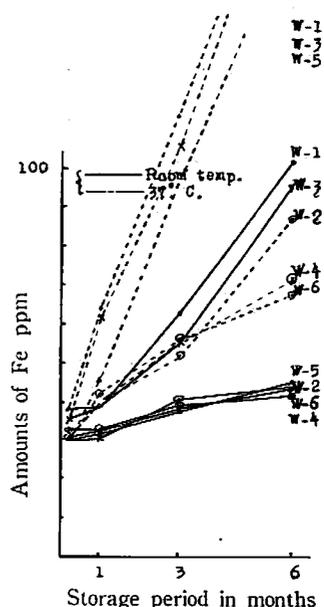


Fig. 5 Fe content in canned roast whale meat.

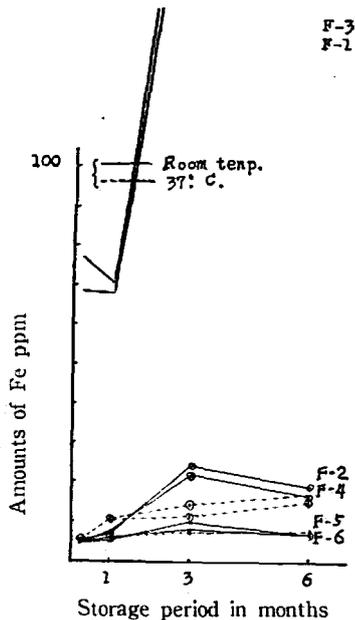


Fig. 6 Fe content in canned fruit mitumame.

無塗装クロム処理鋼板を使用した。あじトマト漬、鯨焼肉缶詰では 37°C 恒温室に 3 ヶ月、フルーツみつ豆では室温 3 ヶ月及び 37°C 恒温室に 1 ヶ月貯蔵すると、鉄溶出量が非常に増加し、水素膨脹缶となり缶詰としての商品価値はなくなった。故にこれらの食品の保存用器材としての無塗装クロム処理鋼板は不適當である。しかし前報¹⁾で述べた如くクロム処理鋼板を使用しても塗装を施したものは従来から使用されているブリキ使用缶詰と大差は認められない。

これらの事より内容物を選択すると、クロム処理鋼板でも塗装する事により、従来から使用されているブリキと同様に食品の保存用包装器材として充分使用出来るものと考えられる。

3-3. 錫 量

Table 2 The changes of dissolved tin contents in various canned foods during storage.

	Can mark	After receipt	Storage at room temp.			Storage at 37° C		
			1 *	3 *	6 *	1 *	3 *	6 *
Tomato horse mackerel	T-1	—	—	—	—	—	—	—
	T-2	—	—	—	—	—	—	—
	T-3	—	—	—	—	—	—	—
	T-4	—	—	—	—	—	—	—
	T-5	62.9	68.3	106.6	102.2	87.1	116.4	125.2
	T-6	16.6	13.2	20.1	18.0	17.2	14.7	16.1
Roast whale meat	W-1	1.3	1.2	1.5	1.8	2.1	2.9	2.3
	W-2	1.6	1.7	2.2	2.5	1.5	2.5	3.8
	W-3	0.9	1.6	2.6	1.6	1.7	3.7	2.2
	W-4	0.9	1.4	2.4	1.4	1.9	3.2	2.8
	W-5	5.5	9.7	18.5	27.0	16.0	27.3	29.0
	W-6	1.5	1.1	2.0	1.8	2.7	2.7	3.8
Fruit mitumame	F-1	37.0	37.7	32.3	40.0	36.7	122.0	57.0
	F-2	39.5	73.5	66.2	62.0	78.0	94.0	92.0
	F-3	36.0	30.2	32.0	47.0	47.7	144.0	214.0
	F-4	44.5	53.0	50.0	50.0	73.0	89.0	98.0
	F-5	50.7	70.2	76.4	91.0	82.5	101.0	118.0
	F-6	54.5	63.2	65.0	83.0	82.9	95.0	102.0

* : months

n = 4 or 5 cans.

unit is ppm.

内面無塗装のブリキ缶にこれらの腐食性の強い内容物を充填すると、その腐食度に応じて錫溶出量が増加している。

4. 要 約

1) 無塗装クロム処理鋼板からのクロム溶出量は、塗装したクロム処理鋼板及びブリキ缶より若干多い。しかし、その溶出量は極く微量であり、内面無塗装の電気メッキブリキ使用缶詰と同程度であった。

2) 無塗装クロス処理鋼板使用缶詰が水素膨脹缶となり、食品の保存性を失う状態に於ても、クロム量は、あじトマト漬で 0.16~0.21ppm、鯨焼肉で 0.08~0.12ppm、フルーツみつ豆で 0.04~0.08ppm と極く微量であった。

3) 無塗装クロム処理鋼板使用缶詰では鉄溶出量がその内容物の腐食度に応じて増加する。あじトマト漬、鯨焼肉では、37°C 恒温室に3ヶ月、フルーツみつ豆では1ヶ月貯蔵すると鉄溶出量は 100ppm 以上となり水素膨脹缶となった。クロムの溶出量が増加する傾向を示した時には、すでに多量の鉄が溶出し、水素膨脹缶となり、缶詰としての商品価値はなくなっていた。

4) A社、B社のクロム処理鋼板のクロム溶出量、鉄溶出量を比較しても、その差は認められない。

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) 岩本 廻：本誌
- 2) 小田久三：分析化学 10. 881 (1961)