

かん詰の内面腐食に関する研究—Ⅳ

かん内における硝酸イオンの反応機構

堀 尾 嘉 友 岩 本 喜 伴 小 村 祥 子

STUDIES ON THE INTERNAL CORROSION OF CANS—Ⅳ POSSIBLE MECHANISM OF THE ACTION OF NITRATE IN CANNED DRINKS.

Takatomo Horio, Yoshitomo Iwamoto, and Sachico Komura

Summary

Nitrate has been known to cause rapid detinning of the inner tin surface of the can of canned acid products. It was observed that the amount of ammonia was accompanied with the amount of tin dissolving from the canned drink (Table I). To clarify the mechanism of the action of nitrate, canned drink model was made and stored. A positive logarithmic relationship between the initial concentration of nitrate and the amount of ammonia detected were observed after storage (Table II, Fig. 1). Tin also dissolved in proportion to the former. The mechanism of the action of nitrate was studied in detail with a model pack experiment in which a model drinks contained nitrate or nitrite in the absence of oxygen, was carried out, and it was found that detinning caused by nitrite was rapid with rapid loss of nitrite (Fig. 4). Whereas when nitrate was added, the reactions both detinning and nitrate disappearance, are very slow in the absence of oxygen (Fig. 2).

It is assumed that when divalent tin, a strong reducing agent, is formed by the action of oxygen, nitrate present is reduced to nitrite which readily attack the metallic tin to form divalent tin, and the reaction proceeds in such a manner of the chain reaction. Oxygen must therefore acting a "trigger" in the over-all reaction (Table IV).

緒 論

前報までに、近年発生したオレンジジュースかん詰にみられたスズの異常溶出事故はかん詰の製造時に添加される調合用水に含まれる硝酸イオンに基づくことを明らかにし、食品衛生学上の立場からジュースかん詰に使用する調合水のばあいには硝酸性窒素として 1 ppm 以下¹⁾、またみかんかん詰等のばあいには 5 ppm 以下²⁾、が望ましいことをそれぞれ実かん試験により確認し報告した。その後第 1 報で述べた試験かん詰と同一製造日附けの かん詰の長期室温保存分につ

いてアンモニア性窒素量の測定を行なった処、中毒事故を起した製造口附けのものには、起さなかったもの（正常かん詰）に比較してかなり多量のアンモニウム塩が存在し、明らかに溶出スズ量との関連が認められた。このことは第1報で述べた水質試験成績¹⁾より、使用水中にアンモニアがほとんど検出されず、硝酸性窒素量が多いという事実を照し、かん内において硝酸イオンの還元により生成したものと考えられる。かん内においては製造巻締時に残存する酸素はいわゆる初期腐食に消費され²⁾、暫時放置後は嫌気的狀態となるはずであり、このような各条件下における硝酸イオンの挙動と、スズ溶出との関係を明らかにする目的で以下の実験を行ない若干の知見を得たので報告する。

実 験 の 部

1) オレンジジュースかん詰の溶出スズ量とアンモニア性窒素生成量

1) 試料かん詰

第1報で述べた事故かん詰、および正常かん詰を使用した。これらはいずれも室温に貯蔵したものである。

2) 測定方法ならびに測定成績

第1報で述べた方法で開缶測定を行なった。硝酸性窒素量は m-Xylenol 法で測定した。アンモニア性窒素量は試料 150ml をとり予め水酸化ナトリウム液で中和したのち、マグネシア乳を加え、以下衛生試験法に準じて測定³⁾、算出した。測定成績を Table I に示したが、溶出スズ量は、3年間もの長期貯蔵のため全般に高い値を検出した。もっとも溶出スズ量の大であった5月18日、および19日の製品のアンモニア性窒素量が、13~14.6ppm を示し、その他の製造日附けのものも溶出スズ量との間にほゞ関連が認められた。

Table I Correlation between detinning and ammonia formation
in canned orange juice soft drink in problem

Date of manufacture	Storage period (month)	Sn (ppm)	NH ₄ ⁺ -N (ppm)	NO ₃ ⁻ -N (ppm)
4/ 2/1963	36	185	4.8	0.4
5/18/1963	35	694	14.6	0.8
5/19/1963	35	588	13.3	0.5
5/20/1963	35	414	8.0	0
5/21/1963	35	297	7.6	0
7/23/1963	33	181	5.7	0

Opened 3/21/1966

2) かん内における硝酸イオンの挙動

1) 試験かん詰の製造

1. 充填液 精製水を用いクエン酸0.4%, グラニュー糖10%を含む溶液に硝酸カリウムを窒素として0, 1, 10, 50, 100ppm を加え、水酸化ナトリウムを用いて pH 4.0 に調整した。

2. かん 同一ロットの E T ブリキ (≒100) を用いて製造した 2号かん plain を使用した。

3. 充填巻締方法 貯蔵条件

前報と同様に Hot pack 法により充填巻締めを行ない水で冷却後、38°C 恒温室に貯蔵した。

2) 測定方法ならびに測定

成績

直後、5日、12日、30日間貯蔵後各3かんずつについて開かん測定した、開かん測定成績を平均値で Table II に、また溶出スズ量、残存硝酸性窒素量、およびアンモニア生成量の関係をまとめて Fig. 1 に示した。この図で明らかに硝酸塩は缶内で、スズの溶解に伴い還元されてアンモニアを生成することが判明した。その生成量は今回の条

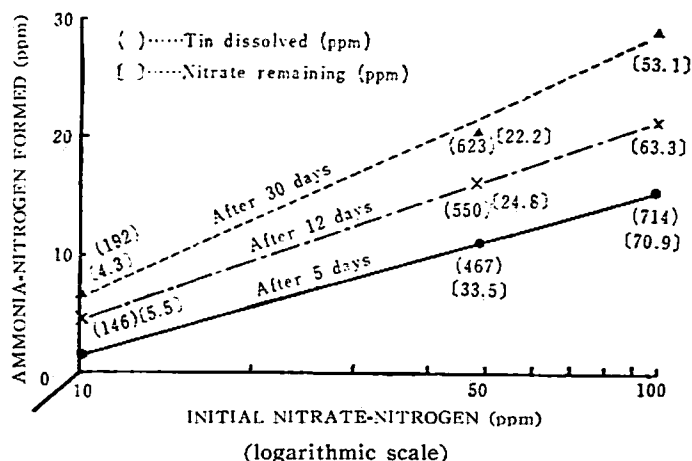


Fig. 1 Correlation between detinning and ammonia formation in canned juice model* containing nitrate, stored at 38°C.

* Contained citric acid (0.4%), sugar (10%) and various amounts of nitrate (pH 4.0).

Table II Analysis of canned drink model. Stored at 38°C

NO ₃ -N added (ppm)	Storage period	Content weight (g)	Vacuum (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Sn (ppm)	NH ₄ -N (ppm)	NO ₃ -N (ppm)	NO ₂ -N (ppm)
0	Immediately	877.3	44	7.3	4.5	11	0.32	0.1	Tr
	After 5 days	888.3	43.3	7.3	4.5	11.9	0.85	0.1	Tr
	After 12 days	877.0	45.0	7.8	4.5	19	0.3	0	—
	After 30 days	875.8	45.7	7.5	—	21	0.88	0.7	—
1	Immediately	871.6	48.6	7.3	4.5	7	0.37	1.13	0.01
	After 5 days	875.6	42.3	6.8	4.5	13.4	0.92	1.1	0.02
	After 12 days	874.0	49.8	7.2	4.5	21	0.3	0.9	0.01
	After 30 days	873.0	49.3	7.2	—	33.3	0.97	1.0	0
10	Immediately	870.5	46	7.5	4.5	16	0.49	10.17	0.14
	After 5 days	874.0	44.6	7.0	4.5	130	1.84	9.5	0.02
	After 12 days	874.7	48.5	7.0	4.6	146	3.3	5.5	Tr
	After 30 days	874.0	49.3	7.3	—	191.7	6.48	4.3	0
50	Immediately	876.0	45.3	7.2	4.5	47	1.32	42	0.16
	After 5 days	882.3	40.5	6.7	4.7	467	10.97	33.5	—
	After 12 days	881.3	42.7	6.5	4.7	550	15.3	24.8	—
	After 30 days	866.8	54.3	8.5	—	623.3	19.35	22.2	0
100	Immediately	872.0	43	7.8	4.5	146	2.58	81.93	0.08
	After 5 days	877.0	42.8	7.0	4.8	714	15.02	70.9	—
	After 12 days	874.0	49.7	7.7	4.8	637	19.3	53.3	—
	After 30 days	874.5	43	7.2	—	666.7	27.92	53.1	—

件では分解した硝酸イオン量の約 1/2 前後であった。なおこのさい直後開缶区のすべてに亜硝酸イオンの存在を定性的に確認した。

3) スズ溶出に及ぼす硝酸イオンと溶存酸素との相互関係について

1) 溶存酸素の測定 ミラーの変法⁵⁾によった。

2) 試験溶液の調製

1. 窒素飽和 pH 3.5 クエン酸溶液 クエン酸 0.4% を含み、水酸化ナトリウムで pH 3.5 に調整した液をフラスコにとり、通気装置を施し、沸騰させた後、減圧となし徐々に窒素ガスを導入し、冷却しながら常圧に復す操作をくり返し、空気との接触をさけるため上層に流動パラフィン⁶⁾を約 1.5 cm の厚さに積層し封とした⁶⁾。この液の溶存酸素量は 0.6ppm であった。

2. 酸素飽和 pH 3.5 クエン酸溶液 上記 3)-2)-1 により得た窒素飽和溶液に酸素ガスを導入飽和し、室温に 3 時間放置した液を使用した。本液の溶存酸素量は 34ppm であった。

3. 硝酸塩添加窒素飽和 pH 3.5 クエン酸溶液 硝酸カリウムを窒素として 20ppm 加え、3)-2)-1 と同じようにして pH を 3.5 に調節した。溶存酸素量は 0.4ppm であった。

4. 硝酸塩添加酸素飽和 pH 3.5 クエン酸溶液 3)-2)-3 の溶液に 2 と同様に操作して調製した。溶存酸素量は 33ppm であった。

5. pH 3.5 クエン酸溶液 クエン酸 0.4% を含む pH 3.5 溶液を使用した。溶存酸素量は 8 ppm であった。

3) スズ板

純度 99.999% (Cu 0.6ppm Pb 1.4ppm) の 0.2mm × 5 cm × 5 cm のスズ板を円筒状に曲げて使用した。

4) 反応

括栓付共栓試験管 (径 2.5cm, 高さ 20cm) に上記のスズ板を入れたのち栓を施し、脱気後、空

Table III Effect of Oxygen upon Tin dissolving with or without presence of nitrate. Stored at 38°C

Initial Oxygen and nitrate (ppm)	Immediately		After 10 days		After 30 days	
	Sn (ppm)	NO ₃ -N* (ppm)	Sn (ppm)	NO ₃ -N* (ppm)	Sn (ppm)	NO ₃ -N* (ppm)
O=0.6 N=0	3.2	—	7.0	0	11.0	0
O=0.4 N=20	3.0	—	28.0	18	39.0	18
O=34 N=0	3.6	—	80.0	0	80.0	0
O=33 N=20	13.0	—	140.0	17	263.0	13
O=8 N=0	—	—	27.0	0	32.0	0

* nitrate remainnig

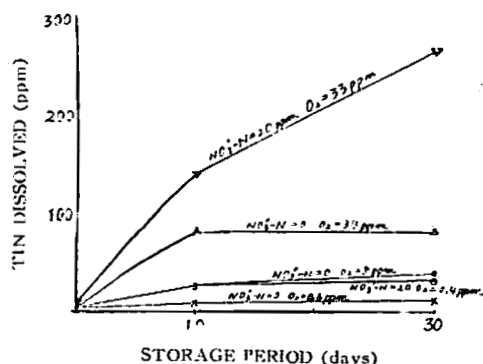


Fig. 2 Effect of nitrate and Oxygen upon tin dissolving, stored at 38°C

気との接触を避けながらそれぞれ3)~2)に記した試験溶液を満注し、38°C 恒温室に10日間または30日間保存した。

5) 測定方法並びに測定成績

直後、10日、30日間後の各反応液について溶出スズ量、残存硝酸性窒素量を測定した。すなわち溶出スズ量の測定は試験液 5 ml をとり、4 Mol 塩化アンモニウム溶液、および 4 Mol 塩酸の等容混液 5 ml を混和したのち、ポーログラムを測定し算出した。また硝酸性窒素量は、この濃度のクエン酸の存在は測

定に影響が認められなかったのでブルシン法により⁷⁾測定した。何れのばあいにも、同一組成の試験液それぞれ3本ずつについて測定した。その測定成績を Table III に、また溶出スズ量の経時的変化を Fig. 2 に示した。この図で明らかなようにスズの溶出は酸素の共存で始めて起こり、他方溶存酸素が 0.6ppm 程度しか存在しないばあいには硝酸イオンが存在しても殆んどスズを溶出しないことが明らかとなった。

4) スズ溶出におよぼす亜硝酸イオンの影響

実験2)において亜硝酸が検出されたので、亜硝酸による影響を検討した。このさい溶存酸素は缶内ではかなり早期に消失するため、溶存酸素をできる限り除去した状態で検討した。

1) 試験溶液の調製

3)~2)で述べたと同様にして調製した。予め酸素を除去してから亜硝酸カリウムを添加した。(pH 3.4)

2) 反応

同一ロットのETブリキを用いて製造したJ-200型 plain 缶を使用した。窒素ガスでかん内の空気を置換したのち上記試験溶液を約 190 ml 注入し、直ちに流動パラフィンを約 1 cm の厚さに層積し空気との接触をさけた。この注入後の液の溶存酸素量は 1.9ppm であった。一定時間後に溶出スズ量、および残存亜硝酸量をそれぞれ3かんずつについて測定した。

3) 残存亜硝酸量の測定法⁸⁾および測定成績

適当濃度に希釈した試験液 10ml に 2% Dimethyl- α -naphthylamine アルコール溶液 0.5ml を混和後 1% Sulfanilic acid 溶液 4.5ml を加え室温に20分間放置後 530m μ における吸光度を測定した。本法による亜硝酸検量線は 0~1 ppm の濃度においては Fig. 3 に示したように直線関係を示す。反応液についての測定成績と溶出スズ量の関係を Fig. 4 に示したが亜硝酸の存在時には反応15~30分の間では殆んどスズの溶出がおこらないが、それ以上の時間の経過とともに急激に反応は進行し、亜硝酸の減少に伴ってスズの溶出がおこり、残存亜硝酸量が少くなるとともにスズの溶出はおこり難くなることがわかった。このさい亜硝酸の代わりに硝酸イオンを添加したばあいにつ

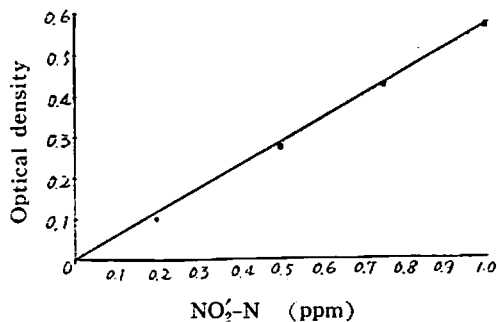


Fig. 3 Standard curve of nitrite determination using dimethyl- α -naphthylamine sulfanilic acid method.

test solution 10ml+2%-Dime- α -naph. amine alc sol. 0.5ml+1% Sulfanilic acid sol. 4.5ml. Measured after standing for 20 minutes at room temperature.

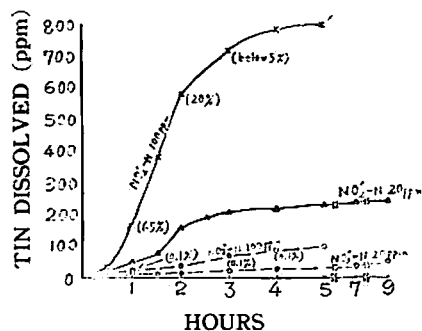


Fig. 4 Effect of nitrite and nitrate on detinning (A model experiment) () nitrite found.

Citric acid (0.4%) solution (pH 3.4), containing potassium nitrite or potassium nitrate. (initial amount of dissolved oxygen was 1.9 ppm.) was covered with petrolatum liquid. Reaction temperature was 27°C.

いても検討した。

5) 考 察

硝酸イオン共存時にジュースかん詰のスズの異常溶出が起ることはすでに述べたが、その反応機構については検討しなかった。しかし硝酸イオンによるかん内面腐食を防止するためには反応機構の解明が是非必要であるので若干の検討を試みた。まず試料缶詰の微弱アルカリ性での蒸溜液はネスラー試薬により明らかにアンモニアの存在が認められた。このアンモニアは初めに述べたように井水分析では殆んど検出されず、しかもかん詰の製造日付けにより含有量が異なること等からみて硝酸イオンの還元により生成したものと考えられた。この生成ならびに量的関係につき検討すると Fig. 1 に示したように添加した硝酸イオン量とアンモニア生成量、およびスズの溶解量との間に極めて明瞭な相関関係が認められた。但しこのさい硝酸性窒素として 1 ppm 以下の添加量では検出値にかなりの幅が認められたが測定誤差と考えられる。これらの試験かん詰の製造直後区ではすべてのかんの内溶液に亜硝酸イオンが検出されたが、5日間貯蔵以降では殆んど検出することはできなかった。これらのことより硝酸イオンはかん内で亜硝酸を生成するがこの pH では亜硝酸は不安定なため直ちにアンモニア生成方向に反応は進行するものと推定できる。

ジュースかん詰の缶内面の腐食要因についてはすでに第 2 報りで述べたが、一般的に缶内面における初期腐食は Head space 中の缶内残存酸素、或いは溶存、もしくは内容物に吸蔵された酸素によりまず界面より起ることが知られている。これを防止するためいわゆる Hot-pack 法が採用されているが、厳密な意味で酸素がないわけではない。そこでスズの溶出におよぼす酸素の影響と硝酸イオンの関係につき検討を行なった。酸素量を規制したモデルかん詰を製造することが困難であるので試験管内でスズ板を用い検討した。Fig. 2 で明らかなように顕著なスズの溶解は酸素の存在なしには起らず、酸素量と溶出スズ量とは相関関係にあることは明らかである。硝酸イオンによるスズの異常溶出も酸素の存在により始めて進行することが判明した。またこの図より酸素のみによるスズの溶出は 10 日後において完了しているが硝酸イオン共存時には反応は ①酸素

の消失後にも硝酸イオン、或いは硝酸イオンの還元生成物がスズを溶解する。② 酸素の消失が硝酸イオンの共存で遅延し硝酸イオンの還元と酸素の消費とが相伴ってスズを溶解する。の2者が考えられる。そこで硝酸の第1次還元生成物である亜硝酸イオンのスズ溶解作用につき検討した。

亜硝酸については実験2において反応初期にのみ検出され、長期貯蔵では検出することができなかった。まず亜硝酸塩添加モデルジュースかん詰を Hot pack 法により製造したが、Hot pack 時にすでに一部硝酸に酸化され亜硝酸のみの作用を検討することができなかった。そこで①のばあいを想定し、溶存酸素を除去するため窒素ガス置換を行なった亜硝酸塩添加モデルジュース溶液をかん詰に満し、空気との接触をさけるため流動パラフィンを層積して検討した。Fig. 4 で判るように反応初期に約30分間の lag period が認められ、これを過ぎると反応は急激に進行した。亜硝酸のスズ溶解作用は極めて大であり、しかも大きな特徴は酸素の殆んどない状態で極めて速やかに進行することである。しかもこのさい残存亜硝酸量はスズの溶出と極めて関連が大きく、亜硝酸が検出されなくなるとスズの溶出は殆んど停止することである。一方この反応溶液中にアンモニアの生成が認められた。この反応における lag period の出現はブリキ表面の酸化スズ層との反応によるものと考えられるがさらに検討したい。

本実験において亜硝酸の代りに硝酸イオンを添加したばあいは、実験3)と同じようにスズの溶解はおこり難く、他方亜硝酸イオンの生成量も0.1%以下であった。以上の実験成績より缶内におけるスズの溶出現象をまとめると次の如く現すことができ、酸素が引金的存在であると云える。

Table IV Possible reaction mechanism of nitrate in corrosion in canned acid products

$\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn (II, IV)}$ $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NH}_4^+$		
In the presence of oxygen	1. Oxygen is consumed. 2. Nitrate decreases. 3. Ammonia is produced. (via nitrite). 4. Tin is dissolved.	
Absence of oxygen	1. _____ 2. Nitrate remains. 3. Ammonia is not produced. 4. Tin is not dissolved.	1. _____ 2. Nitrate decreases rapidly. 3. Ammonia is produced. 4. Tin is dissolved rapidly.

総 括

1) 硝酸イオンによるスズの異常溶出を起したジュースかん詰には溶出スズ量に応じてアンモニアの生成が認められた。

2) 硝酸イオンによるジュースかん詰のスズ異常溶出現象の反応機構の一端についてモデル溶液を用いて検討したことが判明した。

① 硝酸イオンによるスズの溶解は酸素の存在なしには起らない。

② 亜硝酸イオンによるスズの溶解は酸素の存在なしに起り、反応が極めて急激であり、スズ

の溶解と比例する。

本報告の一部は第22回日本薬学大会（富山）において口頭報告を行なった。

文 献

- 1) 堀尾, 岩本, 小田, 食衛誌, 6, 353, 358 (1965)
- 2) 岩本, 堀尾, 小村, 前田, 食衛誌, 8, 494 (1967)
- 3) 缶詰製造講義 I, 371頁 (昭和35年) 日本缶詰協会
- 4) 日本薬学会編 衛生試験法注解, 89頁 (1965)
- 5) 水道協会編 飲料水の判定標準とその試験法 (1950)
- 6) 川崎, 須原, 堀尾, 薬誌, 78, 69 (1958)
- 7) 日本薬学会編衛生試験法注解, 衛生化学, 9, 155 (1963)
- 8) Germuth F. G. Ind & Eng Chem 1, 28 (1929)