

缶詰の内面腐食に関する研究—V

缶詰開缶後のスズ溶出量について

岩本 喜伴*・前田 瑠子*・堀尾 嘉友*

Studies on the Internal Corrosion of Cans - V Tin dissolving after opening canned acid products

YOSHITOMO IWAMOTO, YUUKO MAEDA and TAKATOMO HORIO

Summary

It is known that corrosion of inner tin-plate surface of can is greatly accelerated under oxygen atmosphere. The present study deals with the attitude of tin-dissolving in canned acid products after opening.

Canned drinks and fruits were opened and allowed to stand either at room temperature or in a refrigerator. The products were then subjected to the analysis of tin after appropriate storage periods.

(1) Tin-dissolving proceeds rapidly after opening of the canned products in uncoated cans regardless of the storage temperature. After storage for 3~6 hrs. tin content in orange drink, pineapple drink and mandarin orange in syrup was approximately 2 times that when opened. Tin content reached this level 24~48 hrs. after opening canned nectars, peaches or cherries in syrup in which corrosion is believed to proceed slower (Table 1 and 2.).

(2) When the canned foods are kept under the same oxygen atmosphere, the extent of the corrosion at the product level edge was found to be significantly different depending on the contents.

(3) Caution must be paid on the storage after opening canned products contained in uncoated cans, especially those in uncoated smaller cans.

(4) No appreciable increase of tin content is observed in canned products contained in enameled cans.

1. 緒 言

最近、世界各国で缶詰のスズ異常溶出事故が発生している。わが国においても数年前よりこの問題に関連して、関係者はもちろん、一般消費者の間でも“缶詰とスズ”に関心もたれるようにな

* (財)東洋食品研究所 兵庫県川西市南花屋敷4丁目

ってきた。

化学的に複雑な食品が缶詰にされた場合の缶内面腐食は非常に複雑な現象である。内容物中に酸素^{1,2,3)}、硝酸塩^{4,5)}や酸化トリメチルアミン^{6,7)}などの酸化性物質が多量に含まれた場合には、これらが腐食因子となって缶内面腐食は促進されて缶詰のシェルフライフは短くなる。缶詰の製造に際しては、これら腐食因子が缶詰内に入らないように多大の努力が払われている。しかし、一般家庭内では缶詰を開缶し、空気の下で内容物がブリキに接触したままの状態での保存されることがしばしば行なわれている。このような状態では缶内面腐食の促進は当然予想され、特に無塗装缶に充填されたジュース類や果実類の缶詰では短時間内にスズの溶出量は著しく増加する。Bergner⁸⁾からは無塗装缶に詰められたコンデンスミルク（従来より缶に対する腐食性は比較的弱いと云われている）について開缶後のスズ溶出量の変化を調べ、スズ溶出量は非常に早いことを報告しているが、ジュース類や果実缶詰については報告されていない。

本報では、市販のジュース類と果実シラップ漬缶詰について、開缶後内容物がブリキに接触したままの状態での室温ならびに冷蔵庫内に保存した場合のスズ溶出量を経時的に測定し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 試験缶詰

市販されている無塗装缶と塗装缶に詰められているジュース類と無塗装缶に詰められている果実シラップ漬缶詰を用いた。

2-2 重金属測定用試料の調製

衛生検査指針Ⅲ⁹⁾に準じて開缶し、内容物中に空気を混入させないように注意して混和後試料をひょう取した。果実缶詰にあっては固形物とシラップに分けてそれぞれ試料をひょう取した。

開缶直後の重金属測定用試料ひょう取後の試験缶詰はそのまま室温に保存したものと5℃冷蔵庫内に保存したものについて開缶1時間、3時間、6時間、24時間、48時間後に各試験缶詰から試料をひょう取して分析に供した。

試験缶詰は同一種類の缶詰各々2缶宛について測定を行なった。

2-3 重金属測定方法

ひょう取した試料中のスズ、鉄量は前報¹⁰⁾でのべた方法により測定した。

3. 実験結果と考察

3-1 ジュース缶詰について

オレンジ、パイナップル、グレープジュースと100%果汁のオレンジ、トマト、りんごジュースならびにオレンジ、ピーチネクター缶詰について検討した。Table 1にその結果を示した。

内面塗装缶を使用しているパイナップル、グレープジュースや100%果汁のオレンジ、トマト、

Table 1 Change in tin content after opening of canned beverages.

| Content | Can size | Inside coating of cans | | pH | Maintained temp. | Fe (ppm) | | Sn (ppm) | | | | | |
|------------------------|----------|------------------------|--------|-----|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------|------------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | Body | Ends | | | When opened | 48 hrs. later | When opened | 1 hr. later | 3 hrs. later | 6 hrs. later | 24 hrs. later | 48 hrs. later |
| Orange juice drink | J 200 | Plain | Coated | 3.0 | 5°C. Room temp. | 1.1 1.3 | 1.7 16.4 | 57 56 | 62 59 | 76 75 | 101 110 | 173 197 | 226 291 |
| Orange juice | J 200 | Coated | Coated | 3.4 | Room temp. | 4.1 | 5.4 | 8.2 | | 9.8 | 11 | 14 | 16 |
| Pine-apple juice drink | J 200 | Plain | Coated | 3.2 | 5°C. Room temp. | 3.8 3.3 | 5.3 10.7 | 65 61 | 71 65 | 92 82 | 106 117 | 192 205 | 293 330 |
| | | Coated | Coated | 3.0 | Room temp. | 1.9 2.1 | 3.9 3.1 | 18 20 | | 21 20 | 22 23 | 22 24 | 25 28 |
| Tomato juice | J 200 | Plain | Coated | 4.2 | 5°C. Room temp. | 3.8 4.0 | 4.0 4.0 | 105 105 | 112 110 | 115 118 | 125 137 | 153 168 | 194 219 |
| | | Coated | Coated | 4.0 | Room temp. | 5.6 6.1 5.0 | 7.2 7.0 5.9 | 11 5.7 6.8 | | 13 9.8 8.2 | 15 10 9.8 | 16 12 13 | 20 11 14 |
| Apple juice | J 200 | Coated | Coated | 3.3 | Room temp. | 5.0 | 6.1 | 4.5 | | 4.6 | 5.7 | 11 | 11 |
| Grape juice drink | J 200 | Coated | Coated | 2.7 | 5°C. Room temp. | 1.5 1.4 | 1.6 1.8 | 0.4 0.4 | | | | | 2.5 5.9 |
| Orange nectar | J 250 | Plain | Plain | 3.4 | 5°C. Room temp. | 2.3 2.4 | 2.7 3.2 | 45 47 | 45 52 | 49 55 | 61 70 | 78 99 | 105 135 |
| Peach nectar | J 250 | Plain | Plain | 3.5 | 5°C. Room temp. | 2.0 2.2 | 2.1 2.4 | 39 38 | 39 37 | 40 39 | 41 49 | 63 73 | 92 116 |

りんごジュース缶詰では、開缶48時間後のスズ・鉄量は開缶直後に比較して若干増加しているが、その増加量は無塗装缶使用缶詰にくらべて顕著に少ない。これは内容物と接触している金属露出面積の差によるものと考えられる。

無塗装缶に詰められたオレンジジュースのスズ量は、室温保存よりも冷蔵庫内保存の方が若干少なく、開缶直後 50~60 ppm であったスズ量が開缶6時間後で2倍、24時間で3~4倍、48時間後では4~6倍に増加した。鉄量も経時的に増加の傾向を示しており、冷蔵庫内保存よりも室温に保存した方が多く48時間後には開缶直後の10倍にも達した。無塗装缶に詰められたパイナップルジュースも開缶直後 60~65 ppm であったスズ量が6時間後に2倍、24時間後に3倍、48時間後には5倍に増加した。鉄量においても48時間後には開缶直後の2~4倍となり、冷蔵庫内保存よりも室温に保存した方が増加は著しい。無塗装缶に詰められたトマトジュースは開缶直後 105 ppm であったスズ量が48時間後に2倍に増加している。また、オレンジ、ピーチネクターにおいてもスズ量は24~48時間後には開缶直後の2倍に達している。

以上のことから同一酸素分圧下では内容物の種類によってスズ溶出速度にかなりの差が認められるが、開缶後の保存時間とスズ溶出量との間には相関性のあることが判明した。内容物の種類によ

るスズ溶出速度の相違は内容物の pH, 酸の種類や濃度, 糖度粘度など組成の差によって空気中の酸素が内容物中へ拡散していく速度の差によるものと考えられる。

鉄溶出量においてもスズ溶出量と同様に内容物の種類によって差があり, 界面腐食(缶内面の内容物の液相と気相との境界面が帯状に腐食している状態)が激しく, ブリキの地鉄露出面積の多くなったオレンジジュース, パインアップルジュースでは鉄溶出量も著しく増加している。

3-2 果実缶詰について

果実缶詰の代表的なものとしてみかん, 洋梨, 白桃, パインアップルならびにチェリーシラップ漬缶詰について, 開缶後の重金属溶出量を固形物とシラップに分けて経時的に測定した。Table 2 にその結果を示した。

みかん缶詰における固形物中のスズ量は室温24時間保存の場合には開缶直後の2倍に達し, 冷蔵庫内に保存した場合でも48時間で2倍となった。また, シラップ中のスズ量は室温保存の場合6時間で開缶直後の2倍以上となり冷蔵庫内に保存しても6時間で2倍, 24時間後には6倍に達した。鉄量は固形物中よりもシラップ中の増加が著しく, 冷蔵庫内に48時間保存した場合に固形物では2倍であったがシラップでは10~15倍に増加した。室温保存の場合にはこの傾向は更に顕著であった。

Table 2 Change in tin content after opening of canned fruits.

| Content | Can size | Inside coating of cans | | pH | Maintained temp. | Fe (ppm)* | | Sn (ppm)* | | | | | |
|--------------------------|----------|------------------------|--------|-----|------------------|-------------|---------------|-------------|-------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | | Body | Ends | | | When opened | 48 hrs. later | When opened | 1 hr. later | 3 hrs. later | 6 hrs. later | 24 hrs. later | 48 hrs. later |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Mandarin orange in syrup | 5 | Plain | Coated | 3.1 | 5°C | 2.5 2.0 | 6.2 26.0 | 104 67 | 102 86 | 112 116 | 126 144 | 136 263 | 216 408 |
| | | | | | Room temp. | 2.6 2.0 | 17.3 67.3 | 98 65 | 96 77 | 124 106 | 130 159 | 171 304 | 270 430 |
| Pear in syrup | 4 | Plain | Coated | 4.0 | 5°C | 2.8 2.2 | 3.3 3.4 | 50 38 | 49 40 | 56 57 | 65 58 | 86 74 | 133 113 |
| | | | | | Room temp. | 3.0 2.4 | 3.9 3.6 | 63 45 | 67 50 | 70 58 | 88 72 | 119 99 | 151 145 |
| White peach in syrup | 4 | Plain | Coated | 3.7 | 5°C | 2.8 2.1 | 3.3 2.8 | 81 48 | 91 58 | 109 66 | 109 66 | 118 83 | 159 120 |
| | | | | | Room temp. | 2.7 2.5 | 2.8 2.8 | 71 46 | 78 50 | 100 55 | 104 77 | 130 101 | 163 127 |
| Pineapple in syrup | 3 | Plain | Plain | 3.5 | 5°C | 3.2 2.2 | 5.0 7.1 | 80 73 | 88 78 | 93 91 | 101 115 | 140 131 | 219 209 |
| | | | | | Room temp. | 2.9 2.4 | 9.2 11.4 | 82 72 | 80 75 | 93 91 | 105 123 | 150 150 | 232 211 |
| Cherries in syrup | 4 | Plain | Plain | 3.8 | 5°C | 5.5 3.4 | 6.2 3.4 | 155 39 | | 156 48 | 160 53 | 190 99 | 229 128 |
| | | | | | Room temp. | 5.2 3.3 | 5.6 3.5 | 161 41 | | 159 45 | 166 50 | 196 98 | 222 140 |

* Upper : Metal content in solids.
Lower : Metal content in syrup.

洋梨、白桃、パインアップル缶詰開缶後のスズ量の変化はいずれも同じ傾向を示し、シラップ中よりも固形物中の方が若干多く24時間後には室温、冷蔵庫内保存とも2倍となった。洋梨と白桃の鉄量は保存中ほとんど増加していないがパインアップルではみかんと同様に固形物中よりもシラップ中の鉄量が多くなり、冷蔵庫内保存よりも室温保存の方が著しい。

チェリーでは開缶後、固形物中のスズ量増加は少ないがシラップ中のスズ量は24時間後で2倍、48時間後には3倍に増加した。鉄量はシラップ中よりも固形物中に多く含まれているが経時的な増加はほとんど認められなかった。

果実缶詰における開缶直後のスズ量はシラップ中よりも固形物中に多く、チェリー缶詰ではこの傾向が著しいがパインアップル缶詰ではシラップ中と固形物中のスズ量との間にはほとんど差は認められなかった。缶詰内では徐々に溶出してきたスズが果肉中の蛋白質や炭水化物などに吸着または吸蔵されるためにシラップ中よりも固形物中のスズ濃度が高いのではないかと考えられる。しかし、開缶後スズ溶出速度の非常に早いみかんは他の内容物と異なり、開缶3～6時間以後は固形物よりもシラップ中のスズ濃度が高くなっている。これはスズ溶出速度に関係するのかまたは、内容物組成の差によるものか今後検討したい。

果実缶詰においてもジュース缶詰と同様に、開缶後同一条件で保存した場合でも内容物の種類によって空気中の酸素が内容物中に拡散していく速度が異なるためスズ溶出速度ならびに鉄溶出速度に差があらわれたものと考えられる。また果実缶詰開缶後の界面腐食においてもジュース缶詰の場合と同様に冷蔵庫内保存よりも室温に保存した方が顕著であり、同一条件で保存しても内容物の種類によってかなり差が認められた。即ちみかんやパインアップル缶詰では界面腐食の発生は激しいが白桃やチェリー缶詰ではほとんど認められなかった。

以上のことから無塗装缶に詰められたジュース類や果実類の缶詰では、開缶後内容物がブリキに接触したままの状態では保存条件にかかわらずスズ溶出量は短時間内に増大するため開缶後の保存には注意が必要である。しかも内容物中に同量のスズが溶出した場合には、内容量の多い大型缶詰にくらべると内容量の少ない小型缶詰のスズ濃度は高くなるため特に注意しなければならない。

4. 総 括

ジュース類ならびに果実缶詰を開缶し、そのままの状態では室温ならびに5°C 冷蔵庫内に保存した場合のスズ溶出量を経時的に測定した。

1. 無塗装缶に詰められたジュース類ならびに果実缶詰では開缶後室温・5°C 冷蔵庫内保存の如何をとわず内容物の種類によってスズ溶出速度に差は認められるが、3～48時間で開缶直後の2倍に増加した。
2. 界面腐食は同一条件下に保存した場合、内容物の種類によってかなり差が認められた。
3. 無塗装缶使用缶詰、特に内容物の少ない小型缶詰ではスズ溶出量の点から、開缶後の保存方法について考慮しなければならない。

4. 塗装缶に詰められたジュース類の缶詰開缶後のスズ量増加は無塗装缶に詰められたジュース類にくらべて極く微量であった。

文 献

- 1) C.W. Culpepper, J.J. Caldwell : *J. Agr. Research*, 35, No. 2, 107 (1927).
- 2) O. Carrasco : *Food*, 4, 48 (1938).
- 3) D. Dickinson : *Food Manu.*, 36, 418 (1961).
- 4) C.W. Culpepper, H.H. Moon : *Canning Age*, 9, 619 (1928).
- 5) N.H. Stroditz, R.E. Henry : *Food Tech.*, 8, 93 (1954).
- 6) F. Jakobson, O.A. Ronold : *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, 160 (1947).
- 7) 大塚滋, 富永哲彦, 長田博光, 加藤育代 : 本誌, 8, 98 (1968).
- 8) K.G. Bergner, H. Miethke : *Z. Lebens m. Unters.*, 125, 406 (1964).
- 9) 厚生省編 : 衛生検査指針Ⅲ, p. 59 (1959) 共同医書出版社.
- 10) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三 : 食衛誌, 6, 353 (1965).