

開缶した缶詰の内面腐食におよぼす 各種酸及び塩の影響について

Influence of Various Acids and Salts on Internal Corrosion of Opened Cans

西堀すき江・友松 滋 夫

Sukie NISHIBORI and Shigeo TOMOMATSU

1. 緒 論

先に市販缶詰40種類について開缶後のスズの溶出量の経時的変化を検索した結果、果物缶詰中ではパイナップル缶とミカン缶に、野菜缶詰中ではギンナン缶とタケノコ缶に高いスズ溶出を認め、報告した¹⁾。市販缶詰中には各種の有機酸や硝酸などが共存していると考えられる²⁾³⁾⁴⁾ことから、これらの酸のスズ溶出に及ぼす影響について原子吸光分析法⁵⁾⁶⁾⁷⁾により検討した。

2. 実験方法

1) 試 薬

試薬としては和光純薬工業株式会社製原子吸光分析用スズ標準液 (1000 ppm)、関東株式会社製塩酸試薬特級、片山化学株式会社製シュウ酸試薬特級、クエン酸試薬特級、和光純薬工業株式会社製硝酸試薬特級、リンゴ酸試薬特級、硝酸カリウム試薬特級を用いた。

2) 試薬の調整

クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、硝酸を用い、pH 3, 3.5, 4, 5に調整した各モデル液と硝酸カリウムを50, 100ppmに調整したモデル液を未使用の空缶 (通称ミカン缶) に100ml注入し、前報と同様に缶からの経時的なスズ溶出量を測定した。また、2-3種のモデル液を同量入れた混合液を調整し、同様の操作を行い、複数の酸の相乗効果を測定した。

3) 溶出スズ量の測定条件

原子吸光分析は HITATI 170-30 型 を用いて波長224.6nm で測定し、検量線により濃度を

求めた。燃料ガスはアセチレン (0.55kg/cm) — 空気 (1.6kg/cm) 系で行った。

3. 結果および考察

1) 各種の酸とスズ溶出との関係

① 酸の種類によるスズ溶出量の変化

果物缶や野菜缶には各種の有機酸や硝酸塩が含有されている。Bryanらは有機酸によるスズの腐食速度はシュウ酸が最も高いと報告⁸⁾している。また、一般的に缶詰のスズの溶出は硝酸塩⁹⁾¹⁰⁾によると言われている。これらのことからクエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、硝酸の4種類の酸を用いてそれぞれpH 3, 3.5, 4, 5に調整したモデル溶液を作成して新しい空缶(通称ミカン缶)に注入し、酸の種類によるスズ溶出量の違いとpHによる違いを検討した。結果はFig. 1に示す。

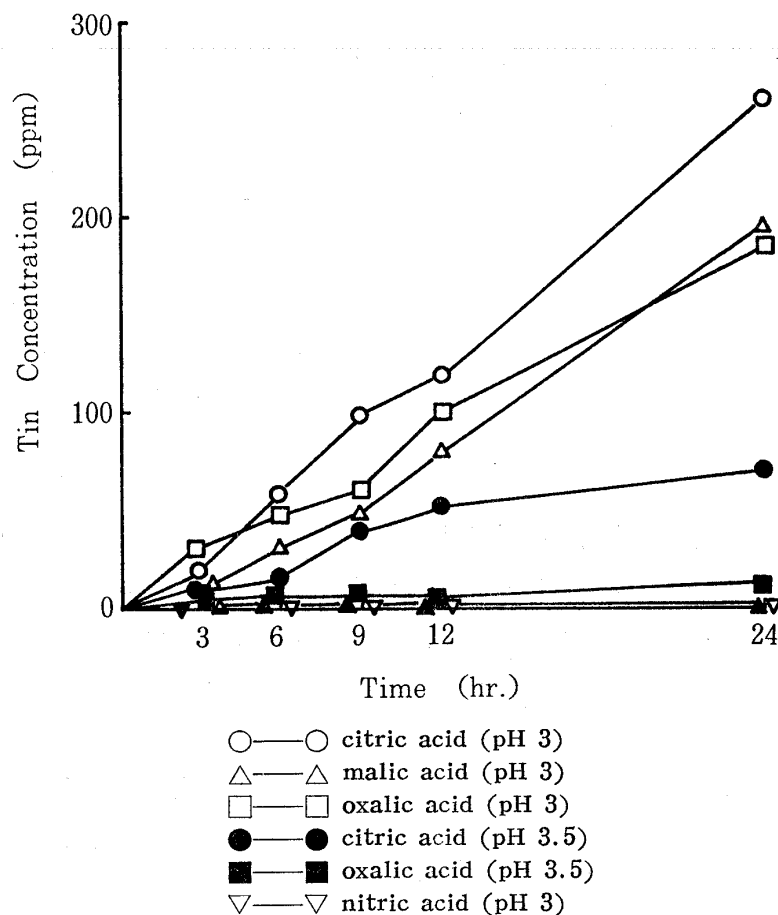


Fig. 1 Influence of acid and pH upon tin-dissolving in cans

最もスズ溶出量の多かったのはクエン酸 (pH 3) であった。シュウ酸 (pH 3) は開缶 3 時間後まではスズが急激に溶出したが、その後緩慢になり 24 時間後にはリンゴ酸 (pH 3) の方

がやや多くなった。最も多いスズ溶出量を示したクエン酸も pH が高くなるとスズ溶出量が少なくなり、クエン酸 (pH 3.5) は24時間でも 70ppm で、シュウ酸 (pH 3.5) はさらに少なく 10ppm となった。リンゴ酸 (pH 3.5) および 4 種類の酸の pH 4, 5 はスズの溶出を認めなかった。硝酸に関しては何れの pH においてもスズの溶出は認めなかった。

② 酸の相乗効果について

缶詰中には各種の酸が共存していることからクエン酸, シュウ酸, 硝酸の 3 種類の酸を pH 3 に調整したのち組合せ, 2 種類以上の酸の混合液を作成して空缶に注入し, スズの溶出に及ぼす影響について検討した。

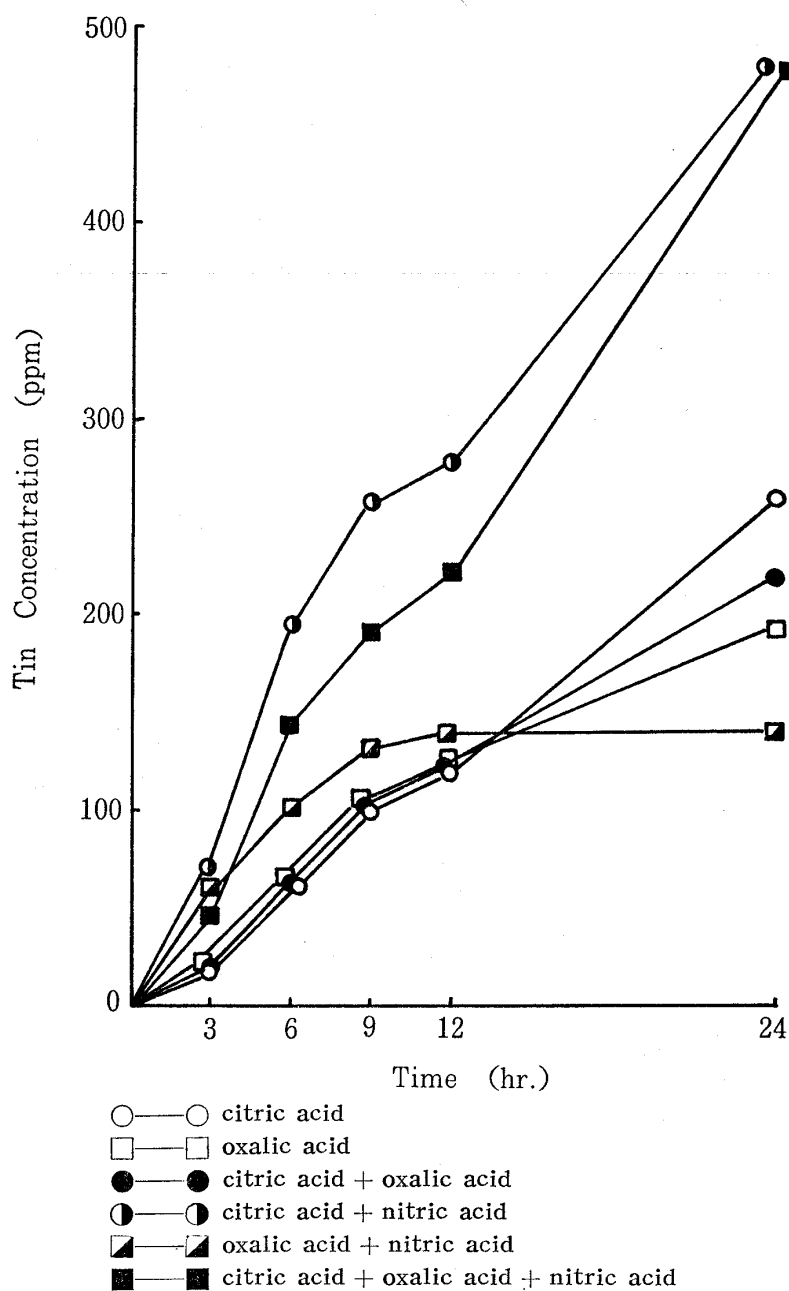
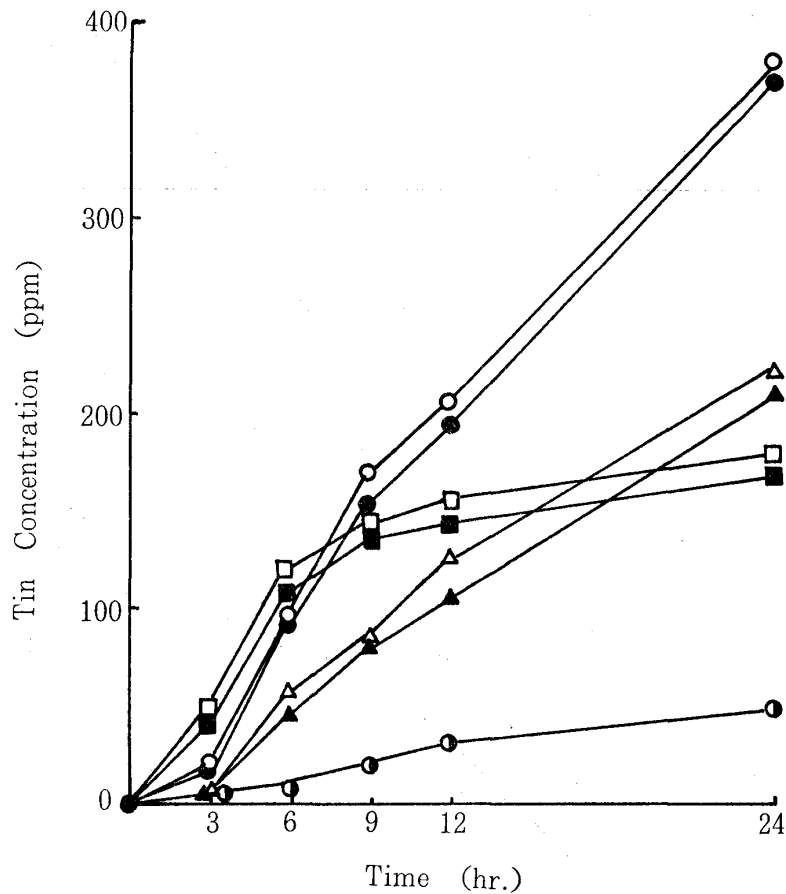


Fig. 2 Influence of coexisted acid upon tin-dissolving in cans

Fig. 2 に示すようにクエン酸・シュウ酸混合溶液はクエン酸およびシュウ酸単独の場合のスズ溶出量の中間の値を示した。単独では全くスズ溶出を認めなかった硝酸とクエン酸の混合溶液は6時間後まで急激にスズ溶出量が増加しそれ以後も高いスズ溶出量を示した。しかし、硝酸・シュウ酸混合溶液ではシュウ酸単独の場合より少なくなった。クエン酸・シュウ酸・硝酸の3種の混合溶液はクエン酸・硝酸2種混合溶液より最初のスズ溶出量は少なかったが24時間後には同じ値となった。

③ 硝酸カリウムの影響について

堀尾らはオレンジジュース缶詰のスズの異常溶出は硝酸イオンに基づくと報告⁹⁾¹⁰⁾している。その硝酸イオンの検討では硝酸カリウムを用いていることから硝酸カリウム50, 100ppm



○—○ potassium nitrate (100ppm) + citric acid (pH 3)
 △—△ potassium nitrate (100ppm) + malic acid (pH 3)
 □—□ potassium nitrate (100ppm) + oxalic acid (pH 3)
 ◐—◐ potassium nitrate (100ppm) + citric acid (pH 3.5)
 ●—● potassium nitrate (50ppm) + citric acid (pH 3)
 ▲—▲ potassium nitrate (50ppm) + malic acid (pH 3)
 ■—■ potassium nitrate (50ppm) + oxalic acid (pH 3)

Fig. 3 Influence of potassium nitrate concentration, acid and pH upon tin-dissolving in cans

溶液を作成し、スズの溶出に及ぼす影響を検討した。また、pH 3 に調整したクエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、硝酸の4種の酸に硝酸カリウムを50, 100ppm になるように添加し、組合せによる相乗効果を検討した。さらに、高いスズ溶出量を確認しているクエン酸は pH 3.5, 4, 5 に調整した溶液についても硝酸カリウムを添加し、相乗効果を調べた。

Fig. 3 に示すように硝酸カリウムと pH 3 に調整したクエン酸の混合溶液は最も高いスズ溶出量を示した。硝酸カリウムとシュウ酸との混合溶液は6時間後までは硝酸カリウムとクエン酸混合溶液と同程度のスズ溶出量を示したが、6時間以後緩慢になり24時間後の溶出量は150-160ppm であった。硝酸カリウムとリンゴ酸混合溶液におけるスズの溶出は3時間後まで僅かであったが、3時間以後急激にスズ溶出量が増加した。

クエン酸の pH に関しては、pH 3 に比較して pH 3.5 ではスズ溶出量が1/8 と少なかった。

硝酸カリウムの50ppm と10ppm の濃度の違いによるスズ溶出量の差は10-20ppm と僅であった。

以上のことから硝酸カリウムのスズの溶出に関しては50ppm と100ppm の2段階の濃度においてはスズ溶出量に大きな差は見られず、共存する酸の種類により強い影響を受け、特にクエン酸が存在すると異常にスズの溶出量が増加することが明らかになった。硝酸に関しても単独ではスズの溶出を全く認めないが、クエン酸が共存するとスズが急激に溶出することが分かった。pH に関しては3.5以上であればこのモデル溶液系では殆どスズの溶出が認められなかった。

2) 缶詰の缶内面の腐食状態

① 各種酸による腐食

各種酸溶液を24時間入れておいた空缶の缶内の腐食の様子を Fig. 4 に示す。

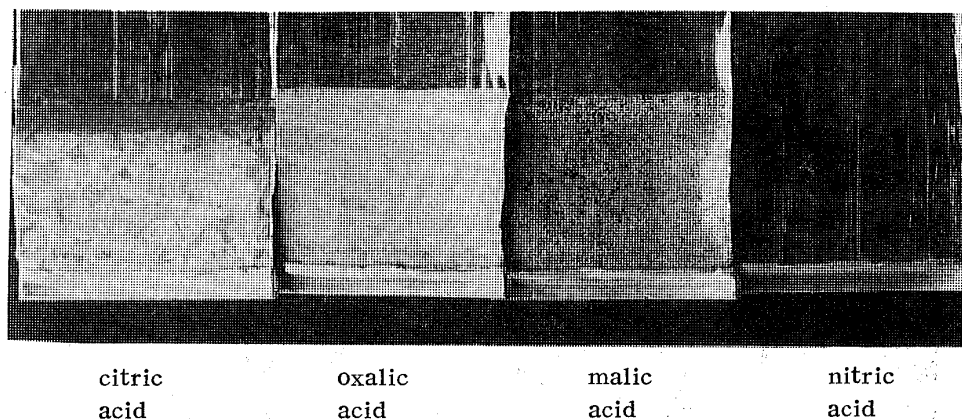


Fig. 4 Internal corrosion of cans by acids (pH 3)

クエン酸、シュウ酸、リンゴ酸、硝酸の4種類の酸の中で最もスズ溶出量の多かったクエン酸 (pH 3) の缶は最も腐食が進み黒変し、特に空気との接触面に近いほど腐食が著しかった。

シュウ酸 (pH 3) は全体に白っぽく腐食されていた。リンゴ酸 (pH 3) は全体的に黒の斑点が出現した。スズの溶出を全くみなかった硝酸 (pH 3) は缶内面も全く変化しなかった。これらの缶の腐食状態からもクエン酸は強いスズ溶出作用を示すことが明らかになった。

② 各種酸と硝酸カリウムによる腐食

クエン酸, シュウ酸, リンゴ酸, 硝酸の pH 3 に調整した溶液に硝酸カリウムを 100ppm になるように添加した混合溶液を空缶に注入しその腐食状態をみると Fig. 5 に示すようになった。

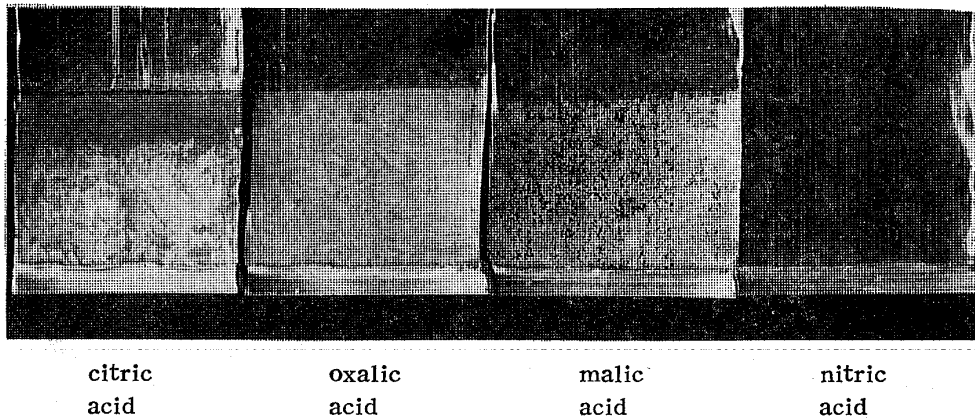


Fig. 5 Internal corrosion of cans by acids (pH3) and potassium nitrate (100ppm)

単独の酸溶液で最も腐食が進んだクエン酸の場合は硝酸カリウムが共存するとさらに腐食が進むことが明らかとなった。シュウ酸, リンゴ酸に関しては硝酸カリウム存在は顕著な影響は見られなかった。硝酸に硝酸カリウムを添化した混合溶液は単独の場合と同様全く腐食が認められなかった。今回は記載しなかったが走査型電子顕微鏡での観察においても腐食を認めなかった。

③ クエン酸と共存する硝酸カリウム濃度の違いが腐食におよぼす影響について

最も腐食の進んだクエン酸 (pH 3) に硝酸カリウムを 50ppm および 100ppm になるように調整した混合溶液を作成して硝酸カリウムと腐食の関係について調べると Fig. 6 に示すよう

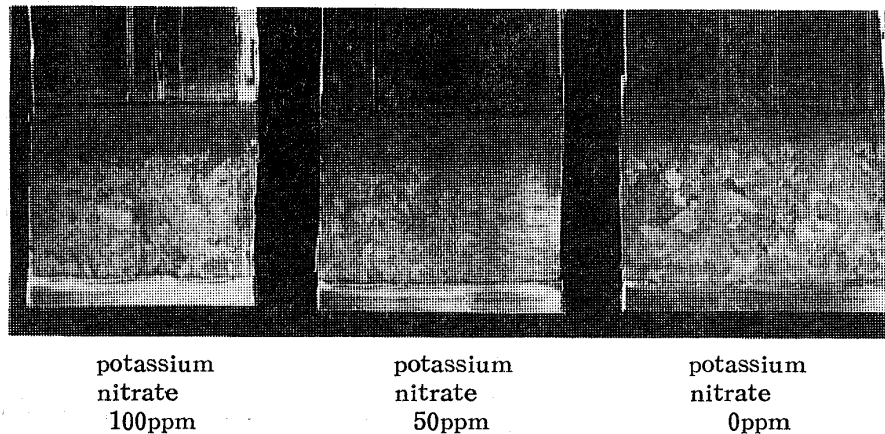


Fig. 6 Internal corrosion of cans by citric acid pH 3 and potassium nitrate

になった。

この結果から、クエン酸溶液中に硝酸カリウムが共存する場合、硝酸カリウム濃度が高くなるほど缶内面の腐食を増大させることが明らかになった。

④ 市販缶詰の開缶後の缶内腐食とモデル液による腐食の比較

前報において市販缶詰を対象に開缶後のスズの溶出について報告したが、その中で最も顕著なスズの溶出を確認したパイナップル缶、ミカン缶内の腐食状態は Fig. 7 に示す。

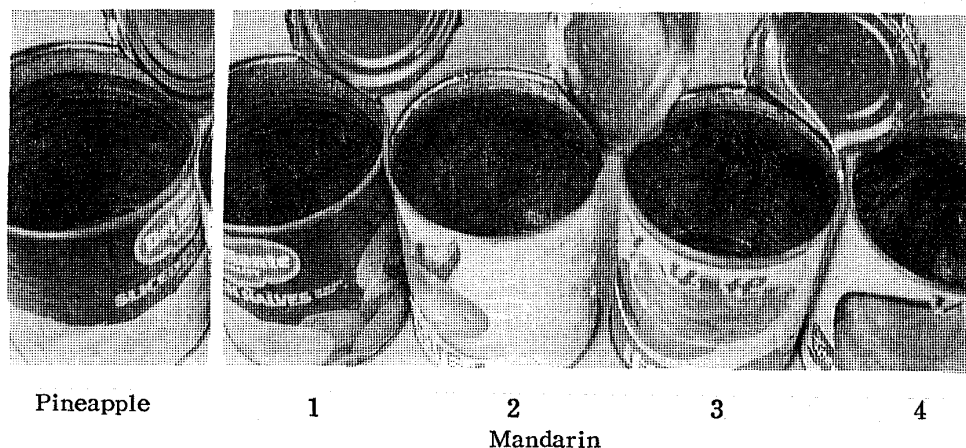


Fig. 7 Internal corrosion of Canned Pineapple and Mandarin

パイナップル缶、ミカン缶ともに腐食は空気との接触面で最も強く生じていることが分かった。この腐食の状態はクエン酸のモデル液による腐食状態と全く類似していた。

以上のことから、これらのモデル系における一連の実験においては缶詰のスズの溶出および缶内面の腐食は硝酸イオンよりもクエン酸に強く影響され、市販の缶詰中高いスズ溶出をみたパイナップル缶、ミカン缶の腐食はクエン酸による腐食状態と類似し、また、クエン酸存在下においては硝酸および硝酸カリウムによりスズの溶出が増大され、腐食も強く進むことが分かった。

4. 要 約

市販缶詰中に存在すると考えられるクエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、硝酸溶液をそれぞれ pH 3, 3.5, 4, 5 に調整し、また、一般的に缶詰のスズ溶出に顕著な影響を及ぼすと報告されている硝酸カリウムを 50, 100ppm に調整し、新しい空缶（通称ミカン缶）に入れ、スズの溶出におよぼす影響を検討した。

1. 4種の酸の中ではクエン酸の場合が最もスズ溶出量が多く、pH に関しては pH 3 のスズ溶出量が最も多くなった。シュウ酸やリンゴ酸はクエン酸より溶出量が少なく、硝酸に関しては全くスズの溶出は確認出来なかった。
2. 缶詰中に共存していると考えられる酸のスズ溶出に及ぼす相乗作用についてクエン酸、

シュウ酸，硝酸の3種の酸を pH 3 に調整した後組合せて検討した結果，クエン酸と硝酸の混合溶液が最もスズ溶出量が多くなった。クエン酸，シュウ酸，硝酸の3種混合溶液はクエン酸，硝酸の2種混合溶液よりややスズ溶出量が多くなった。

3. 硝酸カリウム濃度 (50, 100 ppm) のスズ溶出に及ぼす影響は大差なく，共存する酸の種類により影響され，硝酸と同様にクエン酸が存在するとスズ溶出量が急増した。
4. 缶内面の酸による腐食状態から今回用いたクエン酸，シュウ酸，リンゴ酸，硝酸，硝酸カリウムの中ではクエン酸が最も腐食作用が強いことが認められた。クエン酸存在下においては硝酸カリウム濃度が高い程腐食が激しくなる傾向が認められた。

本研究の一部は第1回日本調理科学会総会 (1985年東京) において報告したものである。

引用文献

- 1) 西堀すき江，友松滋夫：東海学園女子短期大学紀要，22，17，(1987)
- 2) 中原経子：栄養と食糧，27，33，(1974)
- 3) 岩本喜伴，宮崎正則，国里進三，前田琇子，堀尾嘉友：栄養と食糧，21，47，(1971)
- 4) 島田保子：調理科学，10，148，(1977)
- 5) 鈴木健次郎，森光国：食衛誌，12，4，(1971)
- 6) W. J. Price, J. T. H. Roos: J. Sci, Fd. Agri. 20, 437 (1969)
- 7) 坂口りつ子，北村祥子，渡部忠雄：家政誌，32，752，(1981)
- 8) Bryan, J. M.: D. S. I. R. Food Invest, Board, Ann, Reporu p.185 (1936)
- 9) 堀尾嘉友，岩本喜伴，小田久三：食衛誌，6，358，(1965)
- 10) 堀尾嘉友，岩本喜伴，小村祥子：食衛誌，9，133，(1968)