酸性果実缶での硝酸イオンによる 脱スズ現象に及ぼす含硫化合物の影響

大賀 智也*, 大八木八七**, 野口 雅敏***

Influence of Sulfur-Containing Compounds on Nitrate-Induced Rapid Detinning in Acid Fruit Cans

Tomonari OHGA*, Yashichi OYAGI** and Masatoshi NOGUCHI***

Serious problems arise in the rapid detinning of plain tinplate cans, particularly when the cans contain are tropical fruit with high nitrate concentrations poses.

An investigation found that rapid detinning does not occur in presence of high nitrate concentrations, because the tin sulfide film formed on the tinplate surface suppresses detinning.

We confirmed that sulfur forming tin sulfide originates from cans contents, i. e. sulfur-containing compounds that determine fruit flavor and taste. Sulfur-containing compounds such as L-cysteine are particularly thermally unstable and decomposed by heat treatment. Tin sulfide film suppresses detinning, and tends to cause iron dissolution reaction, meaning that due care must be exercised.

Key Words: Tinplate, Rapid Detinning, Nitrate, Tropical Fruit, Tin Sulfide Film, Sulfur-containing Compounds, L-cysteine

1. 緒 言

無塗装ぶりきを用いる酸性果実缶において、非常に短期間にスズが溶解する異常脱スズ問題、特に、硝酸イオン濃度の高いトロピカルフルーツなどを内容物とする場合の脱スズ現象は深刻な問題である^{1)~5)}。

過去において、脱スズ反応に影響を与える内容物の研究も数多く行われており、トロピカルフルーツ以外の内容物では次のような報告がなされている。例えば、高濃度の硝酸イオンを含むマスタードグリーン缶での検討結果⁶⁾、あるいはガーリックオイルまたは椎茸の抽出物の添加による脱スズ反応抑制効果についても報告されている⁷⁾。これらの例では、いずれもぶりき表面には硫化黒変が観察されている。しかし、これまでの報告ではそのような現象は明らかにされているものの、観察された硫化黒変が硝酸イオンを起因とする異常脱スズ現象にどのような影響を与えているのかについては言及されていない。

本論文では、トロピカルフルーツを内容物とする缶内腐食において、高濃度の硝酸イオンが存在しても、ぶりきの表面に硫化スズ皮膜が生成すると脱スズ反応が抑制されることを明らかにした。更に、トロピカルフルーツ缶詰を構成する要素の中で硫化スズ皮膜を生成させる硫酸の由来を明らかにするとともに、脱スズ反応抑制のメカニズムと缶内腐食挙動についても考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材

調査した外国産の実缶は、以下に示す3種類のトロピカルフルーツ缶である。いずれも室温で3ヶ月保管したものを調査した。

- ① パイナップルティズビッツ缶 (PT)
- ② トロピカルフルーツのライトシロップ缶 (TL)
- ③ トロピカルフルーツのヘビーシロップ缶 (TH)

缶は、缶径153.4mm、缶高さ700mmの溶接缶であり、缶胴、缶蓋とも無塗装である。

ぶりきは、現場ラインで作製した製造直後のぶりきを用いた。

原材料は、日本国内で入手できるトロピカルフルーツを数種類買い求め、熱処理実験に供した。フルーツの履歴はフィリピン産という以外には不明である。シロップを構成する糖、クエン酸、アスコルビン酸は食品添加物として使用されているものを用いた。含硫化合物を含むその他の薬品は、市販の試薬を用いた。

実缶モデル試験に使用した空缶は、溶接部を補修した

* 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 (〒293 千葉県富津市新富20-1) Steel Research Lab., Nippon Steel Corp. (20-1, Shin-tomi, Futtsu-shi, Chiba 293)

** 石川金属工業(株) 技術部 (〒802 福岡県北九州市小倉北区赤坂海岸2-1)

Tech. Dept., Ishikawa Metal Finishing Co., Ltd. (2-1, Akasaka-kaigan Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 802)

*** (元) 大和製鐵(株) 総合研究所 (〒229 神奈川県相模原市西橋本5-5-1)

Tech. Research Lab., Daiwa Can Co., Ltd. (5-5-1, Nishihashimoto, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229)

Table 1 Analytical results of tropical fruit cans.

Sample No	pH	Total acid % as citric acid	Anion (ppm)		Metal dissolution (ppm)	
			Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Sn	Fe
PT	3.56	0.63	216	< 5	45.8	2.6
	3.59	0.58	186	< 5	45.8	3.4
	3.56	0.59	190	13	51	1.9
TL	4.01	0.47	1196	< 5	162.8	3.3
	4.01	0.42	1250	< 5	187.5	3.5
	4.07	0.45	1240	< 5	200	1.9
TH	3.84	0.50	1278	22	30.6	4.7
	3.84	0.48	1331	25	29.6	3.3
	3.88	0.48	1310	46	42	2.4

缶径74.0mm、缶高さ81.3mmの溶接缶を用い、胴材は内面無塗装のめっき量11.2g/m²のぶりきで、蓋材は塗装板である。

2. 2 分析条件

実缶の分析は、内容物をミキサーで良く混合後以下の方法で行った。pHは、東亜電波製 HM-30S 型のガラス電極 pHメーターで測定した。滴定酸度は、水で抽出しろ過した後、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム溶液で pH 8.2まで滴定し、クエン酸として算出した。陰イオンは、水で抽出した後、0.45μmのフィルターでろ過した液について Dionex 社製 2000 i 型のイオンクロマトグラフィーにて測定した。測定条件は、カラムは HPIC /AS 4 A、溶離液は2.25mol/m³の炭酸ナトリウムと 2.8mol/m³の炭酸水素ナトリウムの混合液を用い、圧力660psi、流量1.1mL/minである。溶出したスズは 450℃で乾式灰化後、1mol/Lの塩化アンモニウムと 1mol/Lの塩酸混合液を支持電解液として、-0.3~-0.8mVで(株)柳本製作所製 P1100型ポーラログラフィーにて測定した。鉄は 450℃で乾式灰化後、オルソフェナントロン比色法にて測定した。

原材料中の総硫黄量は、規定量の内容物をイオンクロマトグラフィーにて分析した。

熱処理による発生する含硫ガスは、果実35g または各種添加剤と後述の基本組成のモデル液 15mLを 70mLの瓶に入れ窒素ガスにて置換後、90℃で60分加熱し、ヘッドスペース中に発生した含硫ガスをガスクロマトグラフィーにて分析した。

ぶりきの表面分析は、日本電子(株)製の JUMP-10S によるオージェ電子分光 (AES) 法および(株)島津製作所製の ESCA-850 による X線光電子分光 (XPS) 法にて行った。

2. 3 実缶モデル試験

モデル液は、クエン酸3.35g/L、クエン酸ナトリウム 3.35g/L、リンゴ酸1.2g/L、pH3.8を基本組成とし、実験条件により硝酸カリウムで硝酸性窒素 (以下 NO₃-N と表示) を 10、20ppm添加し、糖の濃度は特級ショ

糖で 100、200g/L に調整した (以下ブリックスで 10、20 と表示)。

調整されたモデル試験液 330mL を上述の空缶に温度 80℃、ヘッドスペース部の高さは 5 mm、その真空度は 25~35cmHg になるよう充填し、各種添加剤を規定量だけ添加しすばやく巻き締めた。空冷後 100℃で 60 分の殺菌処理を行い、38℃で 3 週間保管後、脱スズ状況を観察し、溶出したスズ量、鉄量を高周波誘導発光分析法にて分析した。

2. 4 電気化学的測定

スズ板と鉄板をエメリー研磨後、実験条件に応じてチオ硫酸ナトリウムを添加したモデル試験液中で 100℃で 60 分の熱処理を行い、それぞれ硫化スズと硫化鉄を生成させた。これらの処理を行った後、モデル試験液中でそれぞれの自己腐食速度、腐食電位を測定した。自己腐食速度の測定は、10×50mm のテストピースをそれぞれ脱気したモデル試験液中に浸せきし、室温で 48 時間放置した後に溶解したスズ量と鉄量を高周波誘導発光分析法にて分析し、自己腐食速度を算出した。腐食電位は、10×10mm のテストピースを脱気したモデル試験液中に浸せきし、ルギン管をテストピース表面にセットした後照合電極との電位差を測定した。電位は 24 時間後の安定した値を採用した。また、照合電極としては飽和甘コウ電極を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 実缶の調査結果

開缶後の腐食状況は、全試料ともほぼ均一な通常の脱スズ状態であった。

表 1 に内容物および溶出金属量の分析結果を示す。この結果から分かるように、パイナップル缶 (PT) は通常の脱スズ状態であるが、ライトシロップ缶 (TL) では充填前の含有されている硝酸イオンが 35~40ppm と多いため、硝酸イオンが消費され 150ppm を越える大量のスズ溶出が起きている。一方、20~45ppm の多量の硝酸イオンが含有されているヘビーシロップ缶 (TH)

Fig. 1 AES spectrum representing the presence of sulfur.

は硝酸イオンが消費されず、スズ溶出もそれほど起こっていない。

このように高濃度の硝酸イオンにもかかわらず比較的低いスズ溶出量を示したトロピカルフルーツのヘビーシロップ缶のスズ表面は軽度ながらも黒変しており、その原因を明らかにするため表面分析を行った。

3.2 実缶およびぶりき表面の分析結果

図1にトロピカルフルーツのヘビーシロップ缶 (TH) の黒変している内面と製造直後のぶりき表面のAES分析結果を示す。黒変している表面からは硫黄が強く検出され、製造直後のぶりきには硫黄は検出されていない。

図2にトロピカルフルーツのヘビーシロップ缶 (TH) をアルゴンイオンでスパッターしたXPS測定結果を示すが、黒変している部分は硫化スズ皮膜が生成していることが分かる。

ぶりき表面に硫化スズ皮膜を生成させる硫黄は明らかに内容物に起因するものであり、この硫化スズ皮膜により、多量の硝酸イオンを含むトロピカルフルーツ缶の異常脱スズ反応を防いだものと考えられる。

硝酸イオンによる異常脱スズ現象を大きく左右する硫黄の由来とその影響を明らかにするため、以下の検討を行った。

Fig. 2 XPS spectrum representing the presence of tin sulfide film.

3.3 原材料の分析結果および熱処理実験結果

表2に缶詰構成要素である各種フレッシュフルーツ、糖、クエン酸、アスコルビン酸の総硫黄量を示す。これから分かるように、各原材料は39~170ppmの総硫黄量を含有しており、ぶりき表面に硫化スズ皮膜を生成する可能性がある。

次に、フレッシュフルーツを熱処理時に発生する含硫ガスについて、計2回の実験を行った。その結果を表3に示す。第1回目の実験は市販のトロピカルフルーツで実験した結果であり、すべてのトロピカルフルーツから主に二硫化炭素が発生していることが分かる。

第2回目の実験は、業務用のフルーツバルブの結果であり、すべてのフルーツバルブから硫化水素、メチルメルカプタン、亜硫酸ガスが発生しており、二硫化炭素は発生していない。

これらの結果から、まずフレッシュフルーツを熱処理すると含硫ガスが発生することが分かる。更に、熱処理によりフレッシュフルーツから発生する含硫ガスの種類とその発生量は、フルーツそのものの個体差が大きく反映しており、一義的に結論を出すのは難しいと考えられる。今後、フルーツの履歴などを踏まえて更なる検討が必要と思われる。

3.4 実缶モデル試験による硫黄の由来の検討結果

(1) 香り、味を構成する含硫化合物の検討結果

フルーツを熱処理すると含硫ガスが発生することが判明したので、硫黄の由来としての可能性の高い香りと味を構成する含硫化合物についての検討結果について述べる。

11水準の香りを構成する含硫化合物と味を構成する代表的な含硫アミノ酸であるL-システインとL-メチオニンを用いて実缶モデル試験を行った。すべての含硫化合物はエチルアルコールに溶解させて、その効果をよ

り明確に把握するため、実際のフルーツ中に含有されているよりも多めに添加して実験に供した。

スズ溶出量の結果を図3に示す。これより、脱スズ反応の抑制効果が認められたのは、ベンジルイソチオシアネートとL-システインであり、実験後のぶりき表面も著しい黒変が認められた。ベンジルイソチオシアネートに関しては、かなり多量の添加で脱スズ反応の抑制効果が認められているが、実際のフルーツにはこれほど多量のベンジルイソチオシアネートは含有されていない。

更に、これらの含硫化合物を添加したモデル試験液を熱処理し発生した硫化水素発生量と脱スズ挙動の関係を図4に示す。これらから脱スズ反応の抑制には硫化水素の発生量と強い相関が認められる。

以上の結果から、香り、味を構成する含硫化合物のうち脱スズ反応抑制に効果があるのは熱的に不安定で熱処理により分解するもの、例えばベンジルイソチオシアネート、L-システインなどがぶりき表面に硫化スズ皮膜を形成させていることが分かる。特にL-システインにつ

Table 2 Analytical results of total sulfur in the tropical fruit, sugar, citric acid and ascorbic acid.

Name of Material	Total sulfur (ppm)
Fruit	
Pineapple	99
Banana	41
Yellow Papaya	61
Nate de Coco	39
Guava	110
Sugar	
Sugar-A	170
Sugar-B	85
Sugar-C	65
Citric Acid	39
Ascorbic Acid	88

Table 3 Analytical results of sulfur-containing gases from tropical fresh fruit and fruit pulp after heat treatment.

Name of Fruit	H ₂ S (ppm)	CS ₂ (ppm)	(CH ₃) ₂ S (ppm)	CH ₃ SH (ppm)	SO ₂ (ppm)	Other sulfur-containing gases
1st Experiment (fresh fruit)						
Pineapple+Model Solution	ND	84.0	ND	ND	ND	ND
Mango+Model Solution	ND	25.0	ND	ND	ND	ND
Banana+Model Solution	ND	30.0	20.0	ND	ND	ND
Avocado+Model Solution	ND	3.5	ND	ND	ND	ND
Kiwi Fruit+Model Solution	ND	13.0	1.9	ND	ND	ND
Yellow Papaya+Model Solution	ND	22.0	ND	ND	ND	ND
Model Solution	ND	1.0	ND	ND	ND	ND
2nd Experiment (fruit pulp)						
Pineapple	33.0	ND	ND	4.9	5.3	ND
Mango	10.0	0.5	ND	2.3	4.8	ND
Banana	2.0	ND	ND	0.8	104.0	ND
Papaya	5.2	0.5	ND	1.8	10.0	ND

ND ; Not detected

Fig. 3 Influence of sulfur-compounds on detinning.

いては、外観的にも実缶と良く似ており、硫黄の由来として強い可能性があるものと考えられる。

(2) フルーツ以外の要因の検討結果

フルーツ以外の缶詰構成要素として、糖、クエン酸、アスコルビン酸について硫黄の由来としての可能性と脱スズ挙動に及ぼす影響を検討した。いずれも39～170ppmの総硫黄量が含まれていたが、これらの硫黄は不純物として含有されているものである。実験は各々で作成したモデル試験液を用い、ブリックスは10、NO₃-Nは10 ppmで実缶試験を行った。結果をまとめて表4に示す。

まず、特級のショ糖とクエン酸で作製した基本モデル液を用いた実缶試験でのスズ溶出量に比べ、特級のショ糖の代わりにロットの異なる3種類の工業的に使用される糖を用いて作製したモデル液でのスズ溶出量はほとんど差がないことが分かる。これから、シロップ作製に使用される糖は、ぶりき表面に硫化スズを生成させる硫黄の由来の可能性はなく、脱スズ反応にも影響はないと考えられる。

次に、クエン酸についても同じ実験を行ったが、基本モデル液と同程度のスズ溶出量である。

最後に基本モデル液にアスコルビン酸を0.1%添加し実缶試験を行ったが、添加しない場合とほとんど同様の結果であった。

以上の結果から、フルーツ以外の要素では硫化スズ皮膜を形成する硫黄の由来としての可能性はなく、脱スズ挙動にもほとんど影響を及ぼさないことが判明した。い

ずれの要素も不純物として総硫黄量で39～170ppmの量が含有されていたが、熱的に安定で熱処理により分解を起こさない硫黄と考えられる。

3. 5 チオ硫酸ナトリウムを用いた実缶モデル試験

チオ硫酸ナトリウムをモデル試験液に各種の濃度で添加し、実缶モデル試験を行った結果を図5に示す。この結果から分かるように、チオ硫酸ナトリウムの添加量が増加するに従いスズ溶出量は減少するが、反対に鉄溶出量は急激に増加している。

図6にこの実験後のぶりき表面のAES測定結果を示

Fig. 5 Influence of sodium sulfate on detinning and iron dissolution (Brix = 20, NO₃-N = 20).

Fig. 4 Influence of hydrogen sulfide on detinning.

Fig. 6 Results of AES analysis of tinplate surface after experiment with sodium thiosulfate addition.

Table 4 Influence of sugar, citric acid and ascorbic acid on detinning (NO₃-N = 10ppm, Brix = 10).

Composition of model solution	Amounts of tin dissolution	
	(ppm)	Ave.
Model solution	168～183	175
Model solution containing sugar-A	160～173	167
Model solution containing sugar-B	158～180	169
Model solution containing sugar-C	163～184	175
Model solution containing citric acid	164～181	172
Model solution containing ascorbic acid	174～184	181

Fig. 7 Relationship between addition of Na₂S₂O₃ and the corrosion rate of tin plate covered with SnS.

Fig. 8 Relationship between addition of Na₂S₂O₃ and the corrosion rate of steel plate covered with FeS.

しているが、脱スズ反応を抑制する場合にはトロピカルフルーツ缶と同様硫黄が検出され、硫化スズ皮膜が形成されていることが分かる。

このようにぶりき表面に生成した硫化スズは脱スズ反応を抑制するが、鉄溶出反応を招いている。これは、スズめっき層のピンホールから鉄が溶出していることを示しており、缶内腐食という観点から充分な注意が必要である。

以上の結果から、熱的に不安定な含硫化化合物の熱分解生成物によってぶりき表面には、硫化スズ皮膜が形成され、缶内腐食挙動に大きな影響を与えていることが分かる。

3. 6 電気化学的な検討結果

チオ硫酸ナトリウムを添加したモデル液中で熱処理を行ったスズ板と鉄板を用いモデル液中にて電気化学的な測定を行った。スズ板、鉄板の表面は黒変し、それぞれ硫化スズ、硫化鉄が生成している。

まず、硫化スズ皮膜で覆われたスズ板と硫化鉄皮膜で覆われた鉄板の自己腐食速度を測定した結果をそれぞれ図7、8に示す。これらからスズ板の腐食速度はチオ硫酸ナトリウムの添加量の増加に伴い大きく低下するが、鉄板の腐食速度はほとんど変化せず大きな腐食速度が維

Fig. 9 Corrosion potential of tin plate covered with SnS and steel plate covered with FeS.

持されていることが分かる。

次に、硫化スズ皮膜で覆われたスズ板と硫化鉄皮膜で覆われた鉄板の腐食電位を測定した結果を図9に示す。腐食電位は、チオ硫酸ナトリウムの増加に伴いスズ板の電位はノーブル側にシフトしている。これに対し、鉄板の腐食電位はほとんど変化していない。また、スズ板の電位はノーブル側にシフトしても鉄板の電位よりもノーブルにはならず、両者の電位の逆転現象は起こっていない。

これらの結果から、ぶりき表面で硫黄により生成した硫化スズ皮膜とピンホール部の硫化鉄皮膜の電位関係は逆転はしない。硫化スズ皮膜が不動態皮膜として作用するため、硝酸イオン存在下でも硫化スズ皮膜で覆われたスズ板の自己腐食速度が大きく低下し、脱スズ反応が抑制される。即ち、スズめっき層の犠牲防食能は小さくなるが、一方、硫化鉄皮膜で覆われた鉄の自己腐食速度は鉄板のそれと比べてほとんど変化しない。つまり、スズめっき層の犠牲防食作用が小さくなるため鉄溶出反応が起こる傾向にあると考えられる。

硫化スズ皮膜と硫化鉄皮膜の水溶液中での安定性に大きな差があるのは、硫化スズと硫化鉄の溶解度積に大きな差があり、硫化スズの方が硫化鉄に比べ溶解しにくいからと考えられる。水中(18℃)での硫化スズの溶解度積は 1.0×10^{-25} 、硫化鉄のそれは 6.0×10^{-18} ⁸⁾である。

このように、内容物に起因する硫黄は、脱スズ反応を抑制する作用はあるが、同時にピンホール部での鉄溶出反応を招き穿孔缶の発生の危険性も有しているので、充分な注意を払う必要がある。基本的には、異常脱スズ現象を防止するには、内容物中の硝酸性イオンの低減および充填時の酸素封入量の低減が重要である。

4. 結 論

酸性果実缶での硝酸イオンによる脱スズ現象に及ぼす含硫化化合物の影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) トロピカルフルーツ缶の内面腐食において、硝酸イ

オンが存在しても異常脱スズが起こらない場合がある。これはぶりき表面に形成された硫化スズにより、脱スズ反応が抑制されたためである。

(2) ぶりき表面に硫化スズを生成させる硫黄の由来は、トロピカルフルーツなどの内容物そのものである。

その他の缶詰構成要素である糖、クエン酸、アスコルビン酸には由来としての可能性はなく、脱スズ挙動にもほとんど影響は与えていない。

(3) フルーツ成分の中では、含硫アミノ酸、含硫フレーバー成分が由来としての可能性が強い。含硫アミノ酸、含硫フレーバー成分のいずれも熱的に不安定で殺菌処理により分解するものが硫化スズ皮膜を形成させている。

(4) 硫黄により生成した硫化スズ皮膜とビンホール部の硫化鉄皮膜の電位関係は逆転せず、硫化スズ皮膜に覆われた部分の腐食速度が大きく低減するため脱スズ反応が抑制されている。この際、硫化鉄に覆われた鉄の腐食速度は鉄板のそれと比べて変化せず、スズの犠牲防食作用

が低下するため鉄溶出反応が起こる傾向にあり、十分な注意が必要である。

(Received August 21, 1996; Accepted January 31, 1997)

文 献

- 1) J. C. Sherlock and S. C. Britton; *Br. Corros. J.*, **8**, (9) (1973)
- 2) P. W. Board, R. V. Holland and R. G. P. Elbourne; *J. Sci. Fd Agric.*, **18**, (6) (1967)
- 3) J. A. Sinsal, R. L. Bardun and C. H. Peterson; *J. Food Science*, **51**, (2) (1986)
- 4) Dieter W. Gruenwedel and Hsien-Chung Hao; *J. Agr. Food Chem.*, **21**, (2) (1973)
- 5) P. Rocquet and P. Aubrun; *Br. Corros. J.*, **5**, (9) (1970)
- 6) N. H. Strodtz, R. E. Henry; *Fd Technol., Champaign*, **8**, 93 (1954)
- 7) M. Tanaka, K. Suzuki and T. Taguchi; *J. Tokyo Univ. of Fisheries*, **64**, 135 (1978)
- 8) 日本化学会編; 化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂2版, p. 800 (丸善, 1981)