

かん詰の内面腐食に関する研究—I

オレンジジュースかん詰のスズの異常溶出と調合用
水の水質との関係

堀尾 嘉友 岩本 喜伴 小田 久三

STUDIES ON THE INTERNAL CORROSION OF CANS—I INFLUENCE OF FORMULATING WATER ON ABNORMAL TIN-DISSOLVING IN CANNED ORANGE JUICE

Takatomo Horio, Yoshitomo Iwamoto, and Kyuzo Oda

Some orange juice packed in plain can which caused food-poisoning, were found to contain 400~500ppm of tin shortly after manufacturing.

In order to elucidate the cause of this abnormal tin-dissolving, the well water, used for the manufacturing of canned juice, was analyzed, and detected to contain a higher concentration of nitrate-nitrogen of 7~25 ppm.

Analyses were made on test packs by using both city and well water for the comparison, and the amount of tin dissolved was found to be increased when the well water contained a higher concentration of nitrate.

1. 緒 言

近年オレンジジュースかん詰（本来はソフトドリンクオレンジジュースというべき品質のものであるが、本報告では試料かん詰に記載されているとおりオレンジジュースとして記載する）による食中毒が数件発生しているが、そのいずれもがいわゆる白かん（plain can）が使用されており製造後わずか数か月の経過で起こっている。これらは食品衛生法中清涼飲料水のスズの溶出限度規格である150ppmを著しく超過し、なかには400~500ppmの認めた例もあった¹⁾。しかもこれら溶出スズ量の多いかん詰は同一条件での一連の製造期間中の3~5日間にわたり製造されたもので、その他の製造日付のものの溶出スズ量は法規限度以内であって、溶出スズ量に著しい相違が認められる点で特徴があった。

このように多量のスズが短期間に溶出する（以下異常溶出と略す）原因を究明しようと試み、

本論文の要旨は第20回日本薬学会大会（昭和40年4月7日 福岡）において口頭発表した。また食品衛生学雑誌第6巻、第4号353頁（1965）に報告した。

同一工場において製造されたかん詰で、事故を起こしていない製造日付のかん詰、および事故を起こしたかん詰と同一製造日付のかん詰（以下正常かん詰および事故かん詰と略す）の分析を行なったところ、真空度および head space については両者の間に差は認められないが、重金属含量のみに著しい相違が認められた。一方かん詰の製造時に使用した水以外の原料関係については、静岡県当局よりの報告²⁾にみられるように、われわれの調査においても異物混入、または不良添加物が使用されたような疑いは認められなかった。しかしこれらのジュースの調合に使用されている井戸水について現場試験を行なったところ、著量の硝酸イオンおよび硫酸イオンを検出した。そこでこの地域近在の3かん詰製造工場の井戸水について水質試験を行なうとともに、これら井戸水および工場所在地の上水を調合用水として再現試験かん詰を製造した。また別にブリキの品質の相違により異常溶出が支配されるか否かを検討するため、代表的なブリキ製造会社3社の電気メッキブリキを用いて製造したかんを容器としてそれぞれ試験かん詰を製造し、経時的に検討したところ、井戸水使用群でとくに硝酸イオンを多量に検出したものにスズの異常溶出が著しいことを認め、他方ブリキ製造会社間のブリキ品質の差は大して認められなかったことから、今回のスズの異常溶出は調合用水の水質に基因することが明らかとなったので報告する。

2. 実験の部

2-1. 測定方法

2-1-1) 開かん方法

衛生検査指針Ⅲ²⁾に準じたわれわれの方法により行なった。すなわち室温で一夜静置した試料かん詰について 1) 重量測定後ふりまぜ混和、2) 真空度測定、開かんして 3) head space を測定したのちピーカーに移す。混和して重金属測定用の試料をひょう取り残液について pH, Brix あるいはその他の測定を行なった。一方空かんは水で洗浄、乾燥後ひょう量し、内容物を算出した。

同一種類の試料かん詰の一回の開かん数量は最少3かんとし、5かんまたは10かんずつについて測定した。

2-1-2) 重金属の測定

スズおよび鉄の測定は試料かん詰の個々について、また鉛は同一種類のかん詰の等容混液について測定した。いずれの場合も試料20gを50ml容のピーカーにとり、液上面より赤外線ランプ(375W)を照射し蒸発炭化させたのち電気炉に移し500°Cで灰化、灰化完了後塩酸(1+1)5mlを加え水浴上で蒸発乾固し、それぞれつぎに記す方法で測定した。

a) スズ 電解液(2M塩酸と2M塩化アンモニウム溶液の等容混液)15mlを加え時計ザラでおおい、一夜放置後電解液を加えて一定容とした液について交流ポーラログラムを測定した。その波高を同時に測定した標準スズ溶液についてのポーラログラムの波高より作成した検量線と比較して溶出スズ量を算出した³⁾。

標準スズ溶液：金属スズ(特級)1gをピーカーにとり塩酸25mlを加え時計ザラでおおい水浴

上で加熱して溶解させたのち蒸発乾固し、冷後電解液に溶解して 100ml とする。この液をさらに電解液で希釈して10~150ppm の標準スズ溶液とした。

b) 鉛 電解液 (0.3N 過塩素酸溶液中に0.001N の塩酸を含む液) の10ml を加え、以下スズの場合と同様にして測定した。

標準鉛溶液：硝酸鉛 $[Pb(NO_3)_2]$ (特級) 1.599g を 1%硝酸10ml に溶解し、水で 100ml とし、この溶液を電解液で希釈して標準鉛溶液とした。

c) 鉄 臭化水素酸処理を行なったのちオルトフェナンスロリス法⁴⁾により測定した。

d) 還元型アスコルビン酸量の測定 藤田⁵⁾の方法により測定した。

2-2. 試料かん詰の開かん測定成績

事故かん詰およびその前後の製造日付のジュースかん詰のおおの 10かんずつについて測定を行なった。その測定値を Table 1 に示したが、下欄 2 行に掲げたものを除いては同一地方で製造されたかん詰である。各製造日付のかん詰10かんの測定値の間にはほとんど差異が認められなかった。一方かん内面について観察すると事故かん群では内容物の接触面全体が著しく腐食されており、合金層が露出している例も認められた。

Table 1 Score sheet for canned orange juice.

Date of producing	Opening date	Content weight gs.	Vacuum cm/Hg	Head space mm	pH	Sn ppm	Fe ppm	AsA * mg %
3402	3813	265	48	10.0	3.2	95	2.1	35.8
3518	"	259	51	14.5	3.3	306	4.1	34.0
3519	"	263	48	12.0	3.4	368	2.3	35.4
3723	"	270	47	10.5	3.3	98	3.7	35.9
4427	4731	205	42	10.0	3.2	264	1.3	—
4428	"	208	25	8.5	3.2	232	2.5	—
3601	4820	201	32	10.5	3.2	276	2.1	—
3517	"	200	35	11.0	3.2	240	6.2	—

* AsA=Ascorbic Acid

2-3. 井水の水質試験成績

ジュースかん詰の製造工場において井水および上水について予備試験的に現場試験を行なったところ、GR硝酸試薬⁶⁾により井水がとくに顕著に発色した。そこでこの工場の井水ならびにこの工場より約 3 km、および約 6 km の距離にある 2 工場で、かん詰の製造時の調合用水として使用している井水を採水し、水質の化学的検査を行なった。硝酸性窒素は GR 法⁶⁾ および由比の GR改良法⁷⁾により行なった。またこれらの井水の蒸発残渣について発光分析を行ない、その成績を Table 2 に示したが、硝酸性窒素量が著しく多い井水があり、また硫酸イオン量にもかなりの差が認められた。

水質の変動を調べるため9月19日採水分については大阪府公衆衛生研究所に依頼した成績をTable 3 に示した。

Table 2 Results of quality test of various water. Collecting date July 24

		Quantity of consumption of KMnO_4 ppm	NH_4^+	NO_2^-	$\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ ppm	Cl^- ppm	SO_4^{2-} ppm	Spectrophoric analysis										
								Al	As	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sn
Well water A	7.1	1.07	—	—	25	13.1	21.3	—	—	##	Tr	Tr	—	##	—	+	##	—
Well water B	7.0	0.76	—	—	7	9.2	25.3	Tr	—	##	Tr	Tr	—	##	—	Tr	##	—
Well water D	7.3	1.38	±	—	1	6.0	49.9	Tr	—	##	Tr	Tr	—	##	—	Tr	##	—
Tap water B	6.8	1.07	—	—	0.7	15.4	12.1											

* SO_4^{2-} is measured in water under date Aug. 1

Table 3 Results of quality test of various water at Osaka Prefectural Research Institute of Public Sanitation. Collecting date Nov. 19

	pH	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ ppm	NO_2^-	$\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ ppm	Cl^- ppm	Organic matter ppm	Residue ppm	Fe ppm	Total Hardness ppm
Well water A	7.4	0.2	Tr.	10.0	12.5	2.2	176	Tr.	97
Well water B	7.0	0.1	0	5.3	10.4	1.6	154	0.06	89
Well water C	7.2	Tr.	Tr.	7.5	15.2	2.2	301	0.06	214
Well water D	7.5	Tr.	Tr.	0.7	6.2	4.7	168	Tr.	112
Tap water A	7.2	0.1	0	1.2	8.3	2.2	149	0.24	57
Tap water B	7.0	Tr.	0	0.2	17.3	2.8	132	0.06	53

この際の硝酸性窒素量はA井水において 10ppm を検出した。さらに今年1月および3月に採水したA井水についての硝酸性窒素量は 13ppm および 7ppm で、このように硝酸性窒素量にはかなりの変動が認められた。

2-4. 再現試験かん詰の製造ならびに開かん試験成績

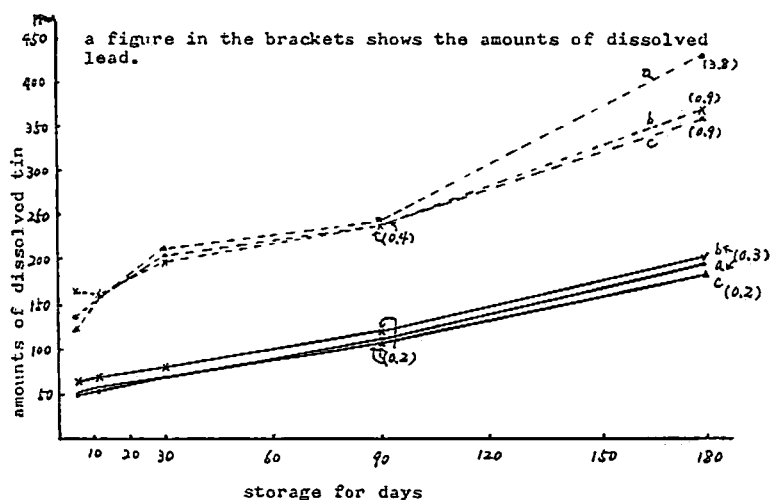
2-4-1) 調合用水別ならびにブリキ製造会社別のかんを用いた際の溶出スズ量に及ぼす影響

ジュースの調合に使用している水質の影響を調べるため、井水または上水を用いて Table 4 に示した事故かん詰とほぼ同一の処方調合したジュースを、工場のジュースかん詰製造ラインを用いてかん詰とした。この際容器かんの製造に用いられるブリキの影響をも検討するため代表的なブリキ製造会社の3社で造られた電気メッキブリキ (ET# 100) を用いて製造した J-200型かんをそれぞれ使用した。これらのかん詰の製造6日および3か月後の開かん測定成績の一例をTable 5 に、また溶出スズ量の経時変化をFig I に示した。

Table 5 ならびに Fig I で明らかなように井水を調合用水とした場合には、溶出スズ量は短期間

Fig. 1 Change in the amounts of dissolved tin in the revival test of canned goods produced by various mixing water or packed in tin cans manufactured three companies.

mixing water tap water — well water
tin cans manufactured by three companies are shown a, b and c.



に著しく増加が認められるが、真空度は6か月間貯蔵後も変化が認められなかった。また3社のブリキ相互間には大きな差が認められない。

2-4-2) 果汁別および井水別再現試験かん詰の溶出スズ量に及ぼす影響

これらのジュースかん詰の製造原料として、搾汁工場の異なる果汁をそれぞれ 18L 入りかん詰として貯蔵したものを使用している。そこで果汁の相違による影響と、3.に述べた井水相互間の影響を調べるため、同一ロットの電気メッキブリキを使用した J-200型 かんを用いて、さきと同様に再現試験かん詰を製造した。その溶出スズ量の変化をTable 6 に示した。

2-5. 考 察

ジュースかん詰の内面腐食に関与する因子としては1) 充填巻締め時の条件、2) 内容物の組成、3) 容器材質の3者がおもなものとしてあげられる。すなわち1) についてはかん内残存空気量お

Table 4 Composition of orange soft drinks.

Fruit juice	25%
Citric acid	0.2%
Sugar	11 %
Ascorbic acid	0.03%
Spics	0.1 %
Mixed water	63.7%

および充填液の溶存酸素量の影響により、通常主として液面の接界面付近より腐食が進行する。したがっていわゆる熱間満注方式で巻締めを行ないかん詰をつくることにより、溶出スズ量の著しい増加を防止しうる⁸⁾、2) に関する因子としてはアントシアン系色素⁹⁾、カラメル¹⁰⁾、硝酸塩¹¹⁾、イオウ¹²⁾、銅¹³⁾等が組成中に含まれた場合に腐食を促進する

Table 5 Score sheet for revival test of canned goods produced by various mixing water or packed in tin cans manufactured by three companies.

Storage period	Temp.	Water	Tin plate	Content weight g.	Vacuum cm/Hg	Head Space mm	pH	Brix %	Sn ppm	Fe ppm	Pb ppm
6 days	Room temp.	Tap water	a	207	43	9.5	3.2	14.5	50	1.2	0.1
			b	208	38	8.3	3.2	14.5	65	1.2	0.2
			c	205	45	9.8	3.2	14.7	54	1.3	0.2
		Well water A	a	207	43	8.6	3.2	14.2	124	1.2	0.2
			b	206	44	9.3	3.2	14.1	165	1.3	0.2
			c	205	44	9.7	3.2	14.1	137	1.2	0.2
90 days	Room temp.	Tap water	a	207	46	9.3	3.2	—	74	1.3	0.2
			b	208	43	8.8	3.2	—	81	1.4	0.2
			c	206	47	9.7	3.2	—	77	1.3	0.2
		Well water A	a	205	49	10.0	3.2	—	197	1.0	0.4
			b	203	49	11.0	3.2	—	204	1.0	0.5
			c	206	45	9.6	3.2	—	211	1.4	0.4
	38° C.	Tap water	a	206	46	10.0	3.2	—	112	1.4	0.2
			b	207	42	9.3	3.2	—	120	1.3	0.2
			c	205	48	10.2	3.2	—	113	1.1	0.2
		Well water A	a	206	48	9.8	3.3	—	240	1.1	0.4
			b	206	47	10.2	3.3	—	238	1.4	0.4
			c	206	47	9.8	3.2	—	236	1.2	0.4

Table 6 Change in the amounts of dissolved tin in the revival test of canned goods produced by various mixing water and various fruit juice.

Fruit juice	Storage period/days	6	11	30
	Water			
1	Desalted water	28 ^(ppm)	37 ^(ppm)	53 ^(ppm)
	Well water B	57	71	96
	Well water D	26	35	52
2	Desalted water	38	44	56
	Well water A	83	132	196
3	Desalted water	36	43	60
	Well water D	46	47	64

ことが報告されている。3) の容器材質に関するものとしてはブリキ板のスズメッキ量、スズ中の不純物、結晶構造、合金層の状態、鋼地金の組成等が腐食に関係する、

今回の事故発生をみたかん詰の製造工場はかなりの設備を有していること、調合用水を除いた原料関係についても注意を払っており、はじめに述べたようにわれわれの調査によっても異常が認められなかったこと、その反面、この地域で製造したジュースかん詰にスズの異常溶出が一度ならず起きていること、ならびに事故かん詰および正常かん詰の開かん測定成績では、真空度

および head space 等の測定値に異常が認められないことなどより、製造時の管理条件に著しい不備があったとは考えられなかった、しかし Table 4 に示したようにこれらのジュースはいわゆるソフトドリンクで果汁率が 25% のものでこの調合に使用する水質に対する検討は十分なされていなかった。すなわち飲用適の判定を過去にうけた井水を調合用水として使用していた。われわれはこの点に注目し現場試験を行なったところ、井水中に著明量の硝酸イオンを検出した。一方この工場においても井水が異常溶出に関係することを認め、明らかにされたが、そのいかなる成分が異常溶出を起こすかについては未検討であった。そこでこれを明らかにする目的で上水およびこの地方 3 工場の井水について水質の化学試験を行なったところ、両者間の最も大きな組成の差は硝酸イオン量で、しかも採水時期により 7~25ppm と著しい相違が認められた。一方各種再現試験かん詰の開かん試験成績では調合用水の硝酸イオン量の多寡に応じて溶出スズ量が増加することが判明し、他方原果汁の相違によっても、またかん材料のブリキを換えた場合にもその影響はほとんど現われなかった。従来硝酸イオンを多量に含む水は配水用鉛管より鉛を溶出しやすいこと¹⁴⁾が知られており、また多量の硝酸イオンの存在はかん詰のスズの溶出を促進することが報告されている¹¹⁾が、水中に含有する程度の硝酸イオン共存時の影響についてはいまだ報告されていない。この点については第 2 報で詳述するが、以上の観点より今回の一連のスズの異常溶出に基づく事故は調合用水として用いられた井水中に含まれる硝酸イオンに基因するものであると判断できる。一方この原因の究明が困難であった理由として井水中の硝酸イオン量にかなりの変動があったためと思われる。なお、これら井水中に多量の硝酸イオンが含有する原因を追究するため降水量、ミカン畑に対する窒素肥料の種類、施肥の時期、等とジュースかん詰の製造年月日、溶出スズ量との関係を検討した。降水量との間に直接的な関係は認められず、他方施肥の時期との間に相互関係がみうけられた。この点についてはさらに調査の上報告する予定である。

3. 総 括

オレンジジュースかん詰のスズの異常溶出原因を究明するため、調合に用いられた井水の水質について化学試験を行なうとともに各種の再現試験かん詰を製造のうえ検討を行ないつぎのことが明らかになった。

1. 事故の発生を認めた工場の井水と、上水との水質の最も著しい相違は硝酸イオン量であり、その含有量は採水時期によりかなりの相違が認められた。
2. 再現試験かん詰の溶出スズ量は調合用水として井水を用いた場合で、しかも硝酸イオン量の多い場合に著しく増加し、かん内面は全体的に腐食されるが、真空度の減少は認められない。
- 3) この異常溶出は 3 社のブリキ板の品質の相違、果汁の相違にはほとんど影響されない。

以上のことからスズの異常溶出原因は調合用水として使用した井水中に硝酸イオン量が多量に存在していたために起こったものである。

終りに臨み本研究の推進についてご援助を賜った東洋製罐株式会社研究部、水質検査の一部を実施していただいた大阪府公衆衛生研究所竹味課長、上出小弥太氏、ならびに実験の一部を行

なつて頂いた廻清子、佐藤都、小村祥子の3嬢に感謝します。

文 献

- 1) 食品衛生研究 14 (No.7・8), 53 (1964) .
- 2) 厚生省編：“衛生検査指針Ⅲ” P.59 (1951) 共同医書出版社.
- 3) 小田久三：分析化学 10, 881 (1961)
- 4) E. B. Sandell：,Colorimetric Determination of Traces of Metals "375 (1950) .
- 5) 藤田秋治：“ビタミンの化学的定量法”，154 (1948) ，誠文堂新光社.
- 6) 水道協会編：“飲料水の判定標準とその試験法” (1950) .
- 7) 由比類之助：衛生化学 9,131 (1963) .
- 8) 志賀岩雄：本誌 5,78 (1960) .
- 9) F. W. Salt, J. G. N. Thomas：J. Appl. Chem. 7,231 (1957) .
- 10) H. Cheffel, J. Monvoisin, M. Swirski：J. Sci. Food Agr. 6,652 (1955) .
- 11) N. H. Strodtz, R. E. Henry：Food Technol. 8, 93 (1954) .
- 12) R. R Hortwell：Advances in Food Research 3,352 (1951) .
- 13) H. T. Johnson, A. W. Mcalpin, A. M. Schenck：Modern Packaging 29, 150, 225 (1955)
;Food Technol. 9, 643 (1955) .
- 14) 川崎近太郎：“衛生化学”Ⅱ 198 (1960) 南山堂.；川崎近太郎，末永泉二：“環境衛生学” 231
(1963) 南山堂