

かん詰の内面腐食に関する研究—II

オレンジジュースかん詰の内面腐食に及ぼす硝酸イ
オンの影響と pH との関係

堀 尾 嘉 友 岩 本 喜 伴 小 田 久 三

STUDIES ON THE INTERNAL CORROSION OF CANS —II

INFLUENCE OF NITRATE AND pH UPON DISSOLVING OF METALS IN CANNED ORANGE JUICE

Takatomo Horio, Yoshitomo Iwamoto, and Kyuzo Oda

Effect of nitrate, which was found to play main role in the development of the internal corrosion of canned orange juice was further studied. Orange juice at various pH (3.0 ~ 5.0) and with the addition of nitrate of varying concentration (0~20ppm), was packed by using deionized water for the preparation of the juice, and analyzed after intervals (0~6 months). Detinning was found to be affected by the amount of nitrate added, and not by the pH of the juice when stored for a longer period. Dissolving of lead was also stimulated in the presence of nitrate. Presence of sulfate showed no significant effect upon nitrate-stimulated detinning.

It is suggested that water containing not more than 1 ppm of nitrate-nitrogen would be preferable for the preparation of canned drinks.

1. 緒 言

前報¹⁾において近年発生したオレンジジュースかん詰のかん内面の著しい腐食、すなわちスズの異常溶出事故の最大原因は、かん詰の製造時に使用する調合用水の水質中の硝酸イオンに基づくことを明らかにした。多量の硝酸イオンの共存時にかん材よりスズを溶出すること²⁾はすでに報告されているが、水質基準に示された程度の硝酸性窒素の共存時のかん内面の腐食については検討がなされていない。われわれは第1報で述べた井水の水質から硝酸イオンならびに硫酸イオンの共存時のかん内面の腐食および重金属の溶出について詳しく検討するため、まず果汁を含まないモデルかん詰を製造して検討を行なったところ、硫酸イオンによる影響は大して認められないが、硝酸イオンの存在でかん内面は短期間に著しく腐食され、スズのみならず鉛の溶出をも促進することが明らかとなり、しかもこの際第1報で述べたと同様に真空度の経時的な減少が認

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358頁（1965）に報告した。

められず正常値を示すことが判明した。さらに硝酸イオン共存時におけるかん内面の腐食と pH との関係を明らかにするため脱塩水を用いて果汁25%を含むオレンジジュースを調合し、これに 1~20ppm の硝酸性窒素を加えてかん詰を製造して検討を行なったところ、硝酸性窒素 5 ppm、または 10ppm の存在時においても腐食は著しく進行し、38°C、10日間後の溶出スズ量はそれぞれ 140ppm、220ppm を示し、しかも pH 3~4 の間では溶出スズ量に大差が認められず硝酸性窒素量と溶出スズ量との間に明らかな相関を認めたことから、ジュースかん詰の製造時に調合用水として使用する水質中の硝酸性窒素量に基準の設定の必要性を認めたので報告する。

2. 実験の部

2-1. 測定方法

第1報¹⁾で述べた方法により行なった。

2-2. 再現モデルかん詰の製造

2-2-1) ブリキかん

同一ロットの電気メッキブリキ (#100) で製造した J-200 型 plain can を使用した。

2-2-2) 充填液

硝酸塩溶液：硝酸カリウム（特級）14.436g を水に溶解して 1 L とした。本液 1 ml 中に 2 mg の硝酸性窒素を含有する。

硫酸塩溶液：硫酸ナトリウム（特級）22.185 g を水に溶解して 1 L とした。本液 1 ml 中に 15 mg の硫酸イオンを含有する。

a) 川西市上水（硝酸性窒素量 0.7ppm）を用い、グラニュー糖 13%、クエン酸 0.4%、アスコルビン酸（局方）0.03% を含む溶液を基本液となし、この 6 L に硝酸塩溶液、または硝酸塩溶液と硫酸塩溶液を Table 1 のように添加した。

b) Repack 試験として第1報の Table 1 に示したジュースかん詰のうち、製造日付 3402 のかん詰（正常かん詰）より 12 L を集め、混和後 2 つに分け、一方はそのまま、残液 6 L には硝酸塩溶液を硝酸性窒素として 50ppm となるように添加した。また別に製造日付 3519 のかん詰（事故かん詰と同一製造日付のもの）より 6 L を集め混和したのちそれぞれ充填液とした。

2-2-3) 巻締め方法

前項 a) b) の各充填液をそれぞれ 98°C に加熱後かんに満注し、O 型シーマーを用いて巻締めを行ない、水冷後各 5 かんを直後開かん試料として除き、残品を 38°C の恒温室に貯蔵した。

2-3. 再現モデルかん詰の開かん測定成績

翌日、6 日、11 日、30 日後にそれぞれ測定を行なったが、各群 5 かんずつの開かん測定成績の間には著しい差が認められない。翌日（15 時間後）および 11 日後の測定成績を平均値で Table 2 に示した。また溶出スズ量の変化および鉛量を Fig I に示した。Table 2、Fig I でわかるように硝酸性窒素量として 100ppm を添加した群では翌日開かん時において溶出スズ量は 500ppm を超過しているにもかかわらず真空度は他の群と比較して大差が認められず 36~41cm/Hg であ

Table 1 The amounts of nitrate nitrogen and sulfate ion added in canned goods.

Can mark	Sample	NO ₃ - N ppm	SO ₄ ppm
A	Model	0	0
B	"	1	0
C	"	10	0
D	"	100	0
E	"	0	30
F	"	1	30
G	"	10	30
H	"	100	30
X	Normal canned orange juice	0	0
Y	"	50	0
Z	Canned orange juice causing poisoning from drinking	0	0

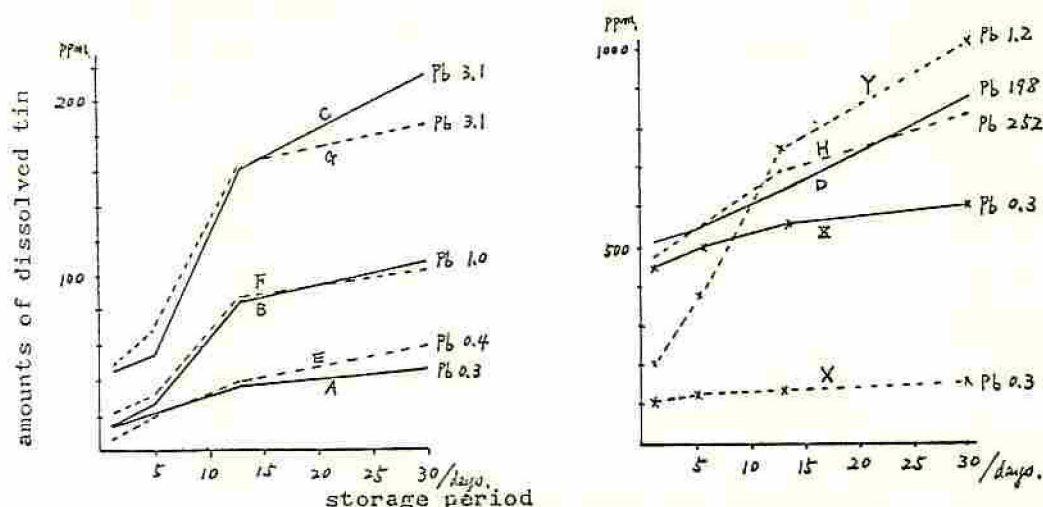
った。また硫酸塩を添加した試験かん詰群は硝酸塩のみの添加群と比較して腐食状態、ならびに溶出スズ量に差が認められないので、その影響は著しくないものと考えられる。

Repack試験群では硝酸塩を加えたもののみ溶出スズ量の著しい増加を認めた。

Table 2. Score sheet for model canned goods

Storage period	After 15 hours						After 11 days					
Can mark	Content weight g.	Vacuum cm/Hg	Head space mm	pH	Sn ppm	Pb ppm	Content weight g.	Vacuum cm/Hg	Head space mm	pH	Sn ppm	Pb ppm
A	212	40	7.1	2.4	15	0.1	214	38	6.8	2.4	39	0.2
B	212	37	6.4	2.4	16	0.1	213	38	6.8	2.4	85	0.2
C	210	40	7.5	2.4	45	0.6	210	41	7.6	2.5	161	1.5
D	212	39	7.1	2.6	519	0.8	211	41	7.6	3.4	628	140
E	214	36	6.2	2.4	9	0.2	214	36	6.3	2.4	41	0.1
F	212	37	6.8	2.4	23	0.2	209	41	8.4	2.4	88	0.4
G	213	35	6.6	2.5	50	0.5	211	39	8.2	2.5	163	1.9
H	213	36	6.2	2.5	475	1.0	214	37	6.8	2.4	681	109
X	213	39	6.2	3.2	106	0.2	213	41	7.2	3.1	118	0.3
Y	213	40	6.7	3.2	204	0.3	213	41	6.8	3.3	740	0.7
Z	211	40	7.1	3.3	451	0.5	212	42	7.6	3.2	540	0.4

Fig. I. Change in the amounts of dissolved tin of model canned juice during storage at 37°C.



2-4. 硝酸イオン共存時のオレンジジュースかん詰のかん内面の腐食とpHとの関係

2-4-1) ブリキかん

2-2-1) に同じ。

2-4-2) 果汁

和歌山県産のミカン果汁を1/5量に濃縮したビン詰品を脱塩水で原容に復して使用した。濃縮果汁には保存剤は添加されていない。

2-4-3) 調合用水

混床式純水製造装置を用いて $300 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ の比抵抗値を示す脱塩水を使用した。対照として川西市上水（硝酸性窒素量0.3ppm）を用いた。

2-4-4) 充填液

果汁25%, グラニュー糖（仕上り糖度約14%）, クエン酸0.4%, アスコルビン酸0.03%を含む溶液を調合用水を用いて調製し、これに Table 3 に示したように硝酸塩溶液を加え、さらにクエン酸ナトリウム・水酸化ナトリウム混液（2Mクエン酸ナトリウム溶液と0.2M水酸化ナトリウム溶液の等容混液）を加えて、それぞれ pH を 3.0, 3.5, 4.0 および 5.0 に調製したのち前項2-2-3) と同様にして巻締めを行ない試験かん詰とし38°C恒温室に貯蔵した。

2-5. 開かん測定成績

翌日, 5日, 10日, 30日, 60日および90日後に開かん測定を行なった。前述のモデルかん詰の場合と同様に各群の開かん測定成績の間には著しい差が認められない。

翌日および30日後の測定成績を Table 3, 4 に、また溶出スズ量の経時変化を Fig II に示した。また溶出スズ量と試料かん詰中の硝酸性窒素量との関係を Fig III に示した。

2-6 考察

第1報においてオレンジジュースかん詰のスズの異常溶出は、1) 調合用水として使用する井

Table 3. Score sheet for canned orange soft drinks

Storage period	pH	NO ₃ '-N ppm	Content weight g	Vacuum cm/Hg	Head Space mm	pH	Brix %	Sn ppm	Pb ppm
One day (After 15 hours)	3.0	0.3 Tap water	210	44	7.8	2.9	14.2	14	0.1
		0	210	44	8.0	2.8	15.0	17	0.1
		1	211	43	7.5	2.9	14.7	14	0.1
		5	211	43	7.6	2.8	15.3	17	0.1
		10	211	45	8.1	2.8	15.3	32	0.1
		20	210	44	7.7	3.0	15.1	45	0.3
	3.5	0.3 Tap water	211	43	7.4	3.4	14.8	12	0.2
		0	210	43	7.6	3.4	14.9	11	0.2
		1	213	43	7.1	3.4	15.4	10	0.2
		5	210	43	7.9	3.4	15.0	20	0.2
		10	212	42	7.1	3.4	15.1	22	0.1
		20	212	42	7.3	3.5	15.2	30	0.3
	4.0	0.3 Tap water	208	43	9.0	3.9	15.2	22	0.1
		0	212	43	7.3	3.9	14.9	18	0.1
		1	212	41	7.1	3.9	15.1	12	0.2
		5	209	43	8.1	3.9	15.0	26	0.1
		10	212	41	7.5	3.9	15.0	27	0.1
		20	211	43	7.2	3.9	14.9	25	0.3
	5.0	0.3 Tap water	210	46	8.0	4.9	15.2	15	0.2
		0	210	40	7.9	5.0	14.9	9	0.2
		1	212	42	7.4	5.0	15.1	11	0.1
		5	210	43	8.0	5.0	15.2	16	0.2
		10	211	43	7.8	4.9	15.2	15	0.2
		20	213	42	7.6	5.0	15.1	16	0.5

Table 4. Score sheet for canned orange soft drinks

Storage period	pH	NO ₃ '-N ppm	Content weight g	Vacuum cm/Hg	Head Space mm	pH	Brix %	Sn ppm	Pb ppm
30 days	3.0	0.3 Tap water	212	42	7.0	3.1	14.0	37	0.1
		0	211	44	7.5	3.0	15.0	37	0.2
		1	210	44	8.0	2.9	15.0	70	0.2
		5	209	46	8.3	2.9	15.0	154	0.2
		10	209	42	6.8	2.9	15.2	297	0.3
		20	210	45	8.3	3.0	15.1	538	0.6
	3.5	0.3 Tap water	211	44	7.5	3.4	15.0	41	0.1
		0	210	44	7.8	3.5	15.0	33	0.1
		1	212	45	7.2	3.5	15.2	58	0.1
		5	211	44	7.7	3.4	15.0	168	0.2
		10	211	45	7.7	3.4	15.2	279	0.3
		20	212	41	7.2	3.5	15.1	521	1.1
	4.0	0.3 Tap water	211	43	7.7	3.9	15.2	41	0.1
		0	212	42	7.3	4.0	14.8	33	0.2
		1	213	40	7.2	4.0	15.1	58	0.2
		5	213	39	6.8	4.0	15.0	161	0.3
		10	211	42	8.0	4.0	15.0	294	0.3
		20	212	43	7.2	4.0	15.0	535	0.8
	5.0	0.3 Tap water	210	45	7.8	5.0	15.0	31	0.1
		0	212	38	7.3	5.0	15.0	26	0.1
		1	213	40	6.8	5.0	15.1	46	0.1
		5	210	43	8.2	5.0	15.0	151	0.2
		10	212	44	7.8	5.0	15.2	237	2.5
		20	213	41	7.2	5.1	15.0	450	1.2

Fig. II. Effect of nitrate ion on the amounts of dissolved tin of canned orange soft drinks

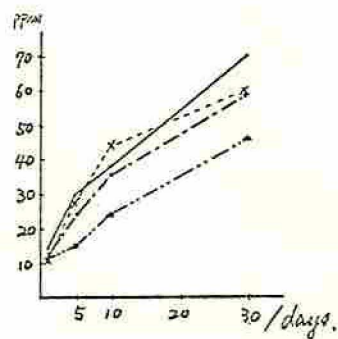
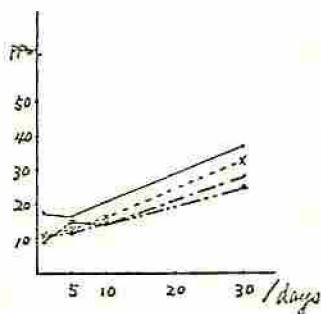
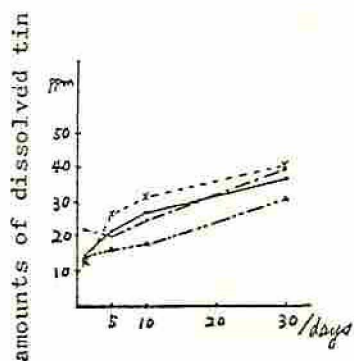
———— pH 3.0, pH 3.5, - - - - - pH 4.0, - · - · - pH 5.0,

n = 5

Tap water is used as
mixing water.

Desalted water is used as
mixing water.

Desalted water is used as
mixing water and 1 ppm of
nitrate.

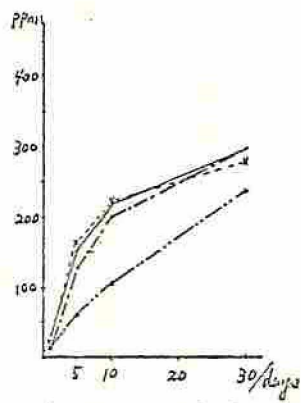
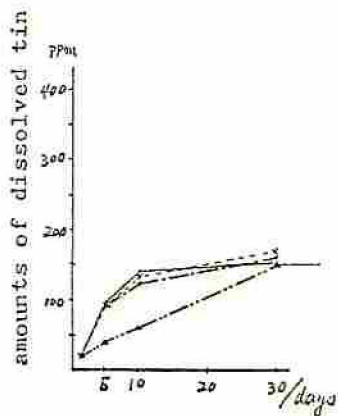


storage period

Desalted water is used
as mixing water and 5
ppm nitrate nitrogen is
added.

Desalted water is used
as mixing water and
10 ppm of nitrate
nitrogen is added.

Desalted water is used as
mixing water and 20 ppm
of nitrate nitrogen is
added.



storage period

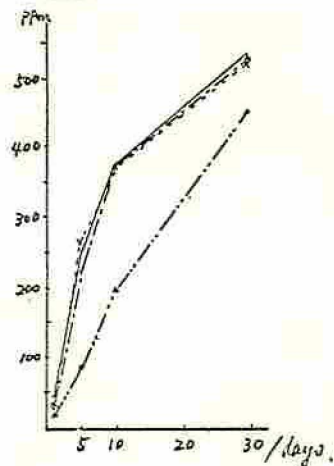
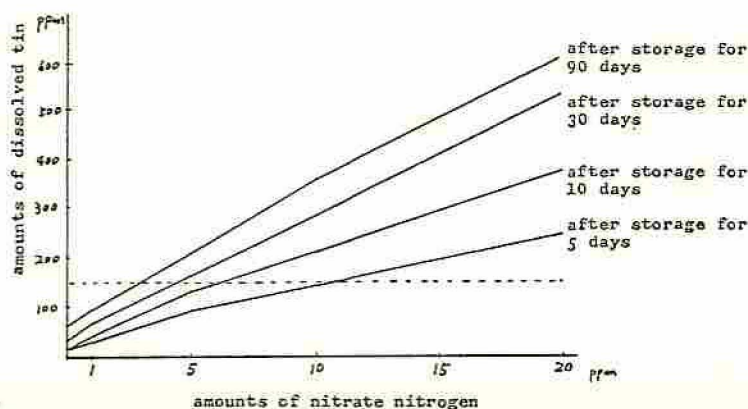


Fig. III Relation between the nitrate ion and that of dissolved tin

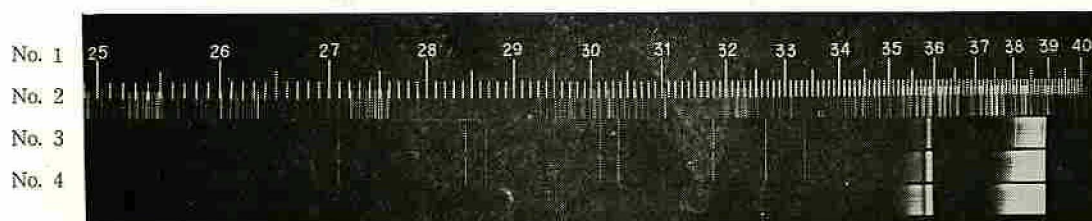


水中に多量の硝酸イオンを検出したこと、2) 各種の再現試験かん詰における溶出スズ量が、製造時に用いた井水、または上水中の硝酸イオン量に応じて増加が認められたことの2点から硝酸イオンがその主たる原因であると判断した。しかし一方硫酸イオン量の多い井水も認められたので、これらの影響を明らかにするため、調合用水として川西市の上水を使用して砂糖、クエン酸、アスコルビン酸のみを含む溶液に、硝酸カリウム、または硝酸カリウムと硫酸ナトリウムを加えたモデルかん詰を製造した。硝酸塩はその影響をより明確にするため窒素として1, 10, 100ppmを添加し、一方硫酸イオン量は第1報での試料井水3種より検出した量の平均値である30ppmを添加した。さらにかんの腐食因子をすみやかに確認するためpHの調整は行なわなかった。Table 2 および Fig I で明らかなように硫酸イオンはこの程度の添加量ではほとんど影響が認められないことから、かんの腐食因子は硝酸イオンであることを確認した。この際水質基準に示された硝酸性窒素量の限度である10ppmないしそれ以下においても食品衛生法中清涼飲料水でのスズの溶出限度である150ppm、また鉛の溶出限度とされている0.4ppm³⁾を短期間に超過するおそれがあることを見いだした。一方通常のジュースかん詰のpHは2.8ないし3.6を示すのに比較して、このモデルかん詰のpHは2.4と著しく低く、また果汁の影響も考えられるのでつぎに第1報で述べたと同一処方で、脱塩水を調合用水としてpHと硝酸性窒素量との関係を追究した。この際ミカンの産地の相違による果汁の影響をも併せ検討するため、和歌山県産の濃縮果汁を使用した。Table 3、4 および Fig II で明らかなようにpH3.0, 3.5, 4.0の間においては溶出スズ量に大差は認められず、一方pH5においては初期の反応速度がおそいが、1か月間以上この温度で貯蔵することにより溶出スズ量はpH3.0~4.0の際の値に接近することが判明した。溶出スズ量と硝酸性窒素量との関係は Fig. III に示したように明らかな相関が認められ、十分に管理して製造した場合にも38°C、90日間の貯蔵後の溶出スズ量をみると、硝酸性窒素量が3ppm存在すれば150ppmを示すこととなる。今回の実験ではいずれも反応の促進を計るため38°Cの恒温室に貯蔵したが従来の貯蔵試験成績よりみて、38°C、90日間の貯蔵は室温での6~8か月間の貯蔵に相当する。一方製造時の管理条件が悪い場合、すなわち熱

間満注方式⁴⁾が守られない場合のことも併せ考えると、ソフトドリンクかん詰の製造時の調合用水の硝酸性窒素量は1ppm以下であることが望ましく、各工場において対策を立てるとともに、水質の基準を設定する必要があるものと考え。

なお今回の実験2、モデルかん詰群の硝酸性窒素として100ppmを添加したかん詰においては翌日開かん時にまた実験3においては硝酸性窒素として5ppm以上を添加した試験かん詰の3か月間貯蔵群のすべてのかん底に、水、鉍酸に難溶性でアルカリに可溶性の白色結晶性物質の析出を認めた。粗結晶の発光分析はFigIVに示したがスズおよび微量のケイ素を検出した。また

Fig. IV Spectroscopic analysis of white crystallize on can wall of orange juice, which contained 5 ppm. or more of nitrate-nitrogen, stored at three months.



No. 1 : Standard Iron

No. 2, No. 3 : Sample.....Accoding to analysis of the spectra, only Sn and trace of Si were found.

No. 4 : Carbone electrode alone.

結晶を水で洗浄乾燥し、希水酸化ナトリウム液に溶解後、希塩酸で酸性となしスズ用電解液を加えポーログラムを測定したところ半波電位が $-0.46 \sim -0.48V$ であることからスズ量を算出した。他方、析出物質を硫酸酸性溶液 (pH2) となしエーテル抽出後ロ紙クロマトグラフィー (n-ブタノール：酢酸：水 = 4 : 1 : 1, 室温上昇法) によりクエン酸 $R_f 0.38$ を検出した。別途購入したクエン酸スズとの対比試験より本物質はクエン酸スズと考えられるが、さらに検討中である。

これら硝酸イオンによるかん詰の腐食の特徴は、いずれも内面全体に腐食が進行しているにもかかわらず真空度の低下が全く認められない。このことは水素ガスを発生するような従来より認められた一般的な腐食とは著しく異なる点である。小松⁵⁾はがスクロマトグラフィーにより水素ガスの発生が少ないことを確認した。

つぎに鉛の溶出についてみると、果汁の存在により著しく抑制されることが明らかとなった。このことは実験2-2-2)でのジュースかん詰のRepack試験でも判明したが、Table 3, 4によって一層明らかである。また Table IVのpH 5 群の硝酸性窒素10ppmを含有する例において溶出鉛量が2.5ppmを認めたことから、調合用水中の硝酸イオン量に対し注意を払う必要があるといえる。

3. 総 括

1. Plain かんを用いるジュースかん詰のスズの異常溶出原因を究明するためモデル かん詰を製造し検討したところ、その主要原因は硝酸イオンであることを確認した。

2. 果汁率25%のオレンジジュースかん詰を製造し、硝酸イオン共存時の溶出スズ量と pH との関係を検討したところ、長期貯蔵ではpHによる溶出スズ量の相違は著しくなく、硝酸性窒素量と溶出スズ量との間には明らかな相関が認められた。鉛の溶出量は果汁の存在により抑制されるが、その溶出量は硝酸イオン量の増加とともに多くなる。

3. ジュースかん詰の製造時に使用する調合用水の硝酸性窒素量は溶出スズ量および溶出鉛量の点から 1 ppm以下であることが望ましい。

終りに臨み各種の試験用かんを提供していただいた 東洋製罐株式会社ならびに実験の一部を行なって頂いた廻清子、佐藤都、小村祥子の 3 嬢に感謝致します。

文 献

- 1) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌. 8, 353 (1965) .
- 2) N. H. Strodtz, R. E. Henry: Food Technol. 8, 93 (1954) .
- 3) 食品衛生試験法の一部改正について通達: 昭和33年 5月12日 衛発第423号.
- 4) 志賀岩雄: 本誌. 5, 78 (1960) .
- 5) 小松美博: 未報告.