

# かん詰の内面腐食に関する研究—III

ミカンかん詰のスズ溶出におよぼす硝酸イオンの影響

岩本喜伴 堀尾嘉友 小村祥子 前田瑠子

## STUDIES ON THE INTERNAL CORROSION OF CANS—III

### INFLUENCE OF NITRATE IN SYRUP UPON TIN DISSOLVING IN MANDARIN ORANGE.

Yoshitomo Iwamoto, Takatomo Horio,  
Sachiko Komura and Yuuko Maeda.

#### Summary

Further studies were made on the effect of nitrate on dissolving of tin from the internal surface of the can of canned acid products.

To investigate the behavior of nitrate contained in the syrup for canned fruits, in which rather a small (18%) amount of water ("preparing water") is used for preparing the syrup than for preparing canned soft drinks (63%), a test canning experiment of the canned mandarin orange was conducted for which the syrups containing varying amounts of nitrate were used.

With the increase of the amount of nitrate added to the syrup, the rate of detinning increased in the early stage of storage (within 3 months) of the canned fruit (Fig. 1). No significant changes in vacuum, pH, organoleptic quality, etc. were found in samples containing nitrate, indicating that nitrate attacked the metal directly without accompanying any reaction with the content (Table 2, 3).

Water from wells of canning plants in a certain district of Japan was found to contain significant amounts of nitrate. It is recommended from the above results that the preparing water is checked as for its nitrate content, and that water containing less than 5 ppm of nitrate-nitrogen is used for preparing the syrups (Fig. 1, Table 2).

#### 1. 緒 言

前報<sup>1,2)</sup>において、近年オレンジジュースかん詰に認められたスズの異常溶出事故は、ジュースかん詰の製造時に添加する調合用水の水質、すなわち水中に含まれている硝酸イオンに起因することを明らかにし、ジュースかん詰の調合用水中の硝酸イオンは窒素量として1 ppm以下とすべきことを報告した。

厚生省においても食品衛生法に基づきジュースかん詰の調合用水の水質に関する通牒<sup>3)</sup>を發し指導を行なった。

本報ではジュースかん詰以外の、水の添加量の比較的少ない果実かん詰においても前報<sup>2)</sup>の試験結果より、当然添加水の影響が考えられるので、代表的な果実かん詰であるミカンかん詰についてシラップ調合用水中の硝酸イオン量とスズ溶出量との関係を検討した。5号かんを使用したミカンかん詰では砂糖およびクエン酸の溶解用として水が使用されるが、その量は全糖品で内容総量の約18%をしめ、人工甘味質併用品では砂糖を減少さす量だけさらに増加する。そこで今回はシラップ中に一定量の硝酸イオンを添加し、常法通りミカンかん詰を製造し、室温ならびに37°C恒温室に貯蔵し、経時的に開かん測定を行ない、スズ溶出量と硝酸イオン量との関係を検討し、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 実験の部

### 2-1 試験かん詰の製造と測定

#### 2-1-1 ブリキかん

A社において製造した同一ロットの電気メッキブリキ (ET #100) を用いて東洋製缶清水工場において製かんした5号 plain かんを使用した。

#### 2-1-2 製造条件

昭和40年3月16日から同18日までの3日間にわたり、静岡県Aかん詰食品工場のかん詰製造設備を使用して、5号かん1かん中の肉詰量は230g、内容総量317gとなるように充填した。シラップ調合用水は硝酸イオンを含まないイオン交換処理水、および上水を使用してしよ糖濃度37.5%、pH 3.7 (クエン酸) となし、さらに硝酸イオンの影響をみるため、硝酸カリウムを窒素として

Table I. Test packing of canned mandarin orange.

Date of manufacture:	March 16-18, 1965.
Plant	: Shizuoka pref.
Fruit	: "Unshu" variety.
Scalding	: 80°C, 40 min.
Acid treatment	: 0.8% HCl 30°C-36°C, 40 min.
Alkaline treatment	: 0.25% NaOH 25°C, 25 min.
Flesh filled	: 230 g.
Size	: "S" Class.
Syrup	: 37.5% syrup, pH 3.7 (adjusted with citric acid), containing known amount of nitrate added. 87 g aliquot was added to each can.
Net wt.	: 317 g.
Seaming	: 14 M vacuum seamer, 74 cans/min.
Vacuum	: 45 cm/Hg.
Sterilization	: 10 min. at 80°C-81°C. (71°C-72°C at the critical point)
Cooling	: 7 min. at 23°C.
Container	: No. 5 plain, ET # 100 tin cans of a same lot.
A 1 : 1 mixture of city water and well water was used for chemical treatments and washings.	

0, 1, 5, 10, 20ppm となるように添加した。これらのシラップを1かん当り 87g 添加し、直ちに真空巻締めを行なった。これらの工程を Table 1 に示す。

### 2-1-3 貯蔵条件

製造後、輸送されてきた試験かん詰はそれぞれ2群に分ち室温ならびに 37°C 恒温室に貯蔵し、経時的に開かん測定を行なった。

### 2-1-4 開かんおよび測定方法

前報<sup>1)</sup>で述べた方法で1かん種、毎回5かんにつき開かんし測定を実施した。

## 2-2 各用水の水質

### 2-2-1 水質試験方法

日本水道協会編「上水試験方法」<sup>4)</sup>に準じて測定した。

## 3. 実験結果

### 3-1 試験かん詰の開かん測定結果

各試験かん詰について受領直後（輸送のため5日経過）3カ月、6カ月、12カ月、24カ月貯蔵後に開かん測定を行なった。スズ溶出量に関しては各かん種5かんの測定値は、スズ量の少ないもので62~84ppm、スズ量の多いもので294~344ppm程度以下のバラツキであったため、5か

Table II. Score sheet for canned mandarin orange. (Stored at room temp. average of 5 cans)

Storage period (months)	Mark	Water used	NO <sub>3</sub> -N added (ppm)	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Head-space (mm)	pH	Sn (ppm)	Fe (ppm)
0	A	Deionized water	0	321	24	8.4	3.5	58	2.2
	B	City water	0	319	26	8.9	3.5	64	2.7
	C	Deionized water	1	323	22	8.2	3.5	56	2.4
	D	City water	1	322	25	8.3	3.5	55	2.2
	E	"	5	315	29	9.6	3.5	69	2.3
	F	"	10	318	27	8.6	3.5	68	2.9
	G	"	20	320	25	8.8	3.5	80	2.2
6	A	Deionized water	0	319	20	8.8	3.4	85	3.2
	B	City water	0	318	20	8.9	3.4	92	3.8
	C	Deionized water	1	323	15	7.9	3.4	81	3.2
	D	City water	1	321	20	8.3	3.4	92	2.6
	E	"	5	317	22	9.1	3.4	126	2.9
	F	"	10	315	22	9.2	3.5	150	4.1
	G	"	20	316	22	9.3	3.5	246	3.4
24	A	Deionized water	0	319	23	9.0	3.4	136	3.1
	B	City water	0	319	20	8.6	3.5	147	3.3
	C	Deionized water	1	320	21	8.7	3.4	140	3.4
	D	City water	1	318	24	9.3	3.4	150	3.2
	E	"	5	315	25	9.7	3.5	186	3.4
	F	"	10	318	23	9.1	3.4	224	4.0
	G	"	20	319	23	9.1	3.5	320	4.4

Table III. Score sheet for canned mandarin orange. (Stored at 37°C. average of 5 cans)

Storage period (months)	Mark	Water used	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N added (ppm)	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Head-space (mm)	pH	Sn (ppm)	Fe (ppm)
3	A	Deionized water	0	319	18	8.6	3.4	105	3.2
	B	City water	0	319	19	9.0	3.4	127	3.3
	C	Deionized water	1	321	18	8.3	3.4	119	2.9
	D	City water	1	320	18	8.5	3.4	129	3.1
	E	"	5	317	23	8.8	3.5	156	3.3
	F	"	10	314	23	9.7	3.4	191	4.1
	G	"	20	318	21	8.8	3.4	297	4.3
6	A	Deionized water	0	319	15	8.9	3.4	178	3.6
	B	City water	0	316	17	9.3	3.4	194	3.4
	C	Deionized water	1	320	16	9.1	3.4	183	4.1
	D	City water	1	324	14	7.9	3.4	203	3.4
	E	"	5	316	19	9.3	3.4	238	4.1
	F	"	10	316	18	9.2	3.4	281	4.5
	G	"	20	315	14	9.4	3.5	427	7.9

ん測定の前平均値で示した。

受領直後、室温6カ月、24カ月貯蔵後の開かん測定結果を Table II に、37°C 恒温室に3カ月、6カ月貯蔵後の開かん測定結果を Table III に示した。

また、室温ならびに37°C 恒温室貯蔵のスズ溶出量の経時変化を Fig. 1, 2 に示した。

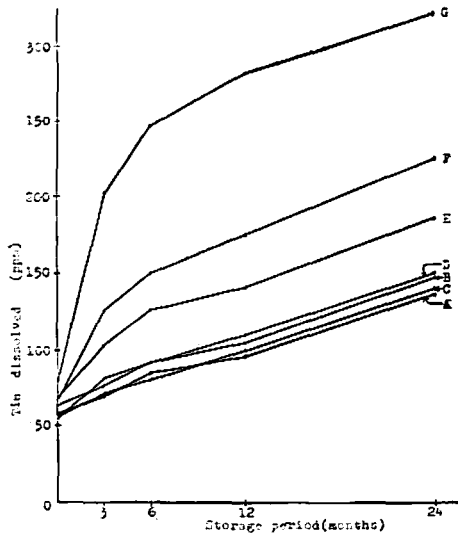


Fig. 1 Tin-dissolving during storage of canned mandarin orange. (Stored at room temp. average of 5 cans) A—G: See Table II.

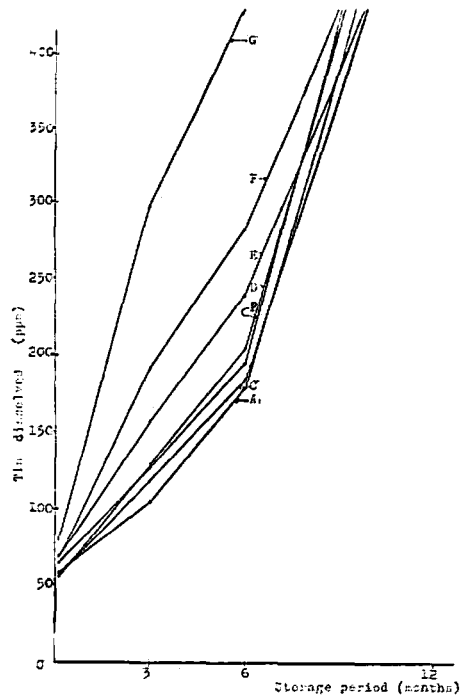


Fig. 2 Tin dissolving during storage of canned mandarin orange. (Stored at 37°C. average of 5 cans) A—G: See Table II.

### 3-2 各用水の水質試験結果

ミカンかん詰の製造用水には上水と井水を使用しているが、上水はシラップ調合用水に、井水は上水と混合してミカンの剥皮のための酸処理 および アルカリ処理の薬品処理水に使用されている。また薬品処理後の果肉の水洗、果肉の輸送にも混合水が使用されている。試験かん詰製造期間中に使用した水の水質試験結果を Table IV に示した。

Table IV. Results of quality test of various water used for canning mandarin orange.

	City water			Well water	Mixture of city and well water
	3/16.16.	3/17.16.	3/18.15.	3/18.11.	3/18.10.
Date and time	3/16.16.	3/17.16.	3/18.15.	3/18.11.	3/18.10.
Weather	Cloudy	Raincloudy	Fine	Fine	Fine
Temp. of water	11°C	9.9°C	9.9°C	—	—
Smell, Taste	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
pH	7.3	7.4	7.4	7.5	7.4
Organic matter (ppm)	4.3	4.3	4.2	4.5	4.5
Cl' (ppm)	8.6	8.6	8.3	18.8	13.9
SO <sub>4</sub> ' (ppm)	38.	72.	76.	121.	96.
NH <sub>4</sub> '	—	—	—	+	±
NO <sub>2</sub> ' N (ppm)	—	—	—	0.01	0.005
NO <sub>3</sub> ' N (ppm)	0.6	0.7	0.6	7.0	3.7
Total hardness (ppm)	42.	41.	40.	114.	80.
Residue (ppm)	126.	125.	115.	248.	186.

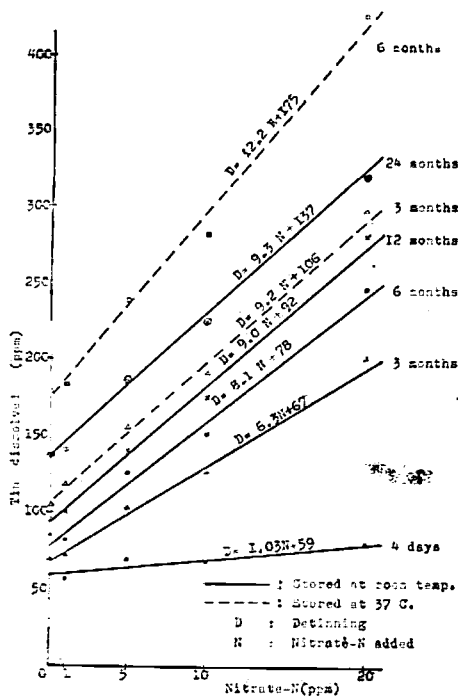


Fig. 3 Relationship between tin-dissolving and initial nitrate content.

### 4. 考 察

わが国における代表的な果実かん詰であるミカンかん詰について添加水の水質と溶出重金属類、とくにスズ溶出量におよぼす影響をみるため、1. 容器、2. 製造方法の2点に注意を払って試験かん詰を製造した。すなわち1の容器としては代表的なブリキ製造会社であるA社の同一ロットのET # 100 ブリキを使用し、もっとも利用度の高い5号 plain、かんを製かんしを使用した。2の製造方法は一流かん詰製造会社であるA食品工場の設備を使用して Commercial production に準じて製造した。

Table II, III および Fig. 1, 2 で明らかのように、受領直後ではスズ溶出量にもっとも関係のある真空度、Head-space は大体よく揃っていると考えられる。硝酸性窒素量 20ppm 添

加の試料かん詰を除き全般的にスズ溶出量は55~70ppmであり硝酸イオンの著しい影響は現われていない。鉄量も2.2~2.9ppmであった。しかし3カ月、6カ月と貯蔵期間が長くなるとともにスズ溶出量も増加し、硝酸イオンの影響は真空度、pH、鉄溶出量には差を与えないがスズ溶出量にのみ顕著にあらわれた。例えば製造後室温12カ月貯蔵の場合、真空度は19~26 cm. Hg, pHは3.5 鉄溶出量は2.6~3.3ppmと差は認められないが、硝酸性窒素0, 5, 10, 20 ppm添加したかん詰のスズ溶出量は96, 141, 175, 281ppmと明らかな差が認められた。37°C 恒温室貯蔵の場合においても同様のことが言える。

6カ月間37°C 恒温室内に貯蔵したかん詰のスズ溶出量は、室温貯蔵の2倍程度に増加しているが、鉄溶出量には差が認められない。

37°C 12カ月貯蔵では、スズ溶出量が530~680 ppmと腐食が進行して露出鉄面が拡大されると、スズが犠牲的に溶解して地鉄を保護しなくなり、鉄の溶出量も20~170ppmと急激に増加して、水素ガス発生にともなって全かん詰は水素膨脹かんとなり、かん詰としての商品価値はなくなった。

37°C 6カ月貯蔵かん詰の真空度は若干劣化しているが、室温24カ月貯蔵かん詰では受領直後のかん詰と大きな差は認められない。

室温24カ月貯蔵かん詰の内容物の状態は各かん種間の差は認められないが、硝酸性窒素10ppm添加した“F”および20ppm添加した“G”にかん臭を強く感じた。しかし硝酸性窒素5 ppm添加以下の“A”~“E”では比較的良好であった。

開かん測定ごとのスズ溶出量とシラップ中に添加した硝酸性窒素量の関係をFig. 3に示したが、この結果から明らかなように製造直後においても、室温3カ月、6カ月、12カ月、24カ月貯蔵および37°C 3カ月、6カ月貯蔵の場合においてもスズ溶出量と添加した硝酸性窒素量との間にはあきらかな相関性が認められた。これらの回帰直線を検定<sup>5)</sup>したが、いずれも有意性が認められた。この回帰直線の係数は製造直後では1.03Nと低いが室温3カ月貯蔵では6.3Nと高くなっている。室温6カ月、12カ月、24カ月貯蔵の係数は、8.1N, 9.3Nであって、37°C 3カ月貯蔵の係数は、9.2Nと比較的近似した値で漸増している。37°C 6カ月貯蔵の係数は12.2Nと他よりも高くなっている。このことからミカンかん詰の硝酸イオンによるスズ異常溶出は室温3~6カ月貯蔵までの早期に発生することを示している。

Fig. 1, 2 から室温12カ月貯蔵のスズ溶出量は、37°C 恒温室に約3カ月貯蔵に相当する。しかし室温24カ月貯蔵の場合は、37°C 約4カ月貯蔵に相当する。ミカンかん詰のスズ溶出量に関しては、その反応を促進させるための37°C 恒温室貯蔵は6カ月までで十分と考えられる。

水の添加量の少ないミカンかん詰においてもジュースかん詰の場合と同様にシラップ調合用水中の硝酸イオンに注意が必要である。すなわち、Aかん詰食品工場ではミカンかん詰の製造にTable IVに示した上水と井水が使用されている。上水はシラップ調合用水に使用されているが、井水は上水と混合してミカンの剥皮用、酸およびアルカリ処理の薬品処理水に、また薬品処理後の水洗、果肉の輸送用としても使用されている。Table IVに示した3月18日採水の混合水は、同

18日採水の上水および井水中の塩素イオン、硫酸イオン、硝酸性窒素、総硬度、蒸発残渣の測定結果から、その混合比は1：1付近であったと考えられる。混合水中にはかん内面腐食と密接な関係にある硝酸性窒素量が3.7ppm含まれており、井水中には7.0ppm含まれているが、これらの水をシラップ調合用水として使用した場合にはFig. 3よりスズ溶出量は、室温12カ月貯蔵で130ppm、室温24カ月貯蔵で170ppm、また井水をそのままシラップ調合用水に使用した場合には、室温12カ月貯蔵で150ppm、24カ月貯蔵で200ppm程度になるものと推定される。

今回の試験かん詰において、かん内面の界面腐食が全かん詰に認められたが、特に硝酸イオン量を多量に添加したかん詰に顕著であった。このことから薬品処理水、水洗、輸送用として使用した水中の硝酸イオンと界面腐食に関して検討中である。

現在ミカンかん詰などにはスズ溶出量の限度規定はないが、スズ溶出量、内容物の状態、シェルフライフ等から考えて、添加水中の硝酸性窒素量は5ppm以下が望ましい。

## 5. 総 括

水の添加量の比較的少ないミカン5号かん詰のシラップ中に硝酸イオンを一定量添加し、1かんあたり87gのシラップを注入して、常法通りかん詰を製造した。室温ならびに37°C恒温室に貯蔵して経時的に開かん測定を行ない、スズ溶出量におよぼす硝酸イオンの影響を調べた。

1) ミカンかん詰では硝酸イオンによるスズ異常溶出は室温3～6カ月貯蔵以内の早期に発生することが判明した。

2) シラップ中の硝酸イオン量が多い程、スズ溶出量も多くなり、スズ溶出量と硝酸イオン量との間には明らかな相関関係が認められた。

3) 水の添加量の少ない果実かん詰においてもジュースかん詰の場合と同様にシラップ調合用水中の硝酸イオンに注意が必要であり、硝酸性窒素量として5ppm以下が望ましい。

終りに本研究に御援助、御協力賜わったAかん詰食品工場ならびに東洋製缶株式会社に感謝致します。

なお、本研究の一部は第21回日本薬学大会（昭和41年4月8日富山）にて口頭発表した。

## 文 献

- 1) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 353 (1965)
- 2) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 538 (1965)
- 3) “かん詰ジュースによる食中毒防止について”の通牒, 昭和40年8月9日, 環食, 第5360号
- 4) 日本水道協会編: “上水試験方法” (1960)
- 5) 福井三郎, 山岡昭美, 岡田文夫, 折井正規: “推計学入門演習”, P.339 (1963) 産業図書株式会社