

食品中の硝酸塩によるかん内面スズ異常溶出に 関する研究—I

かん詰原料となる果実，蔬菜中の硝酸塩

岩 本 喜 伴 宮 崎 正 則 国 里 進 三
前 田 琇 子 堀 尾 嘉 友

STUDIES ON ABNORMAL DETINNING OF TIN CAN WITH NITRATE IN FOODS—I

NITRATE CONTENT IN FRUITS AND VEGETABLES

Yoshitomo Iwamoto, Masanori Miyazaki, Shinzo Kunisato,
Yuuko Maeda and Takatomo Horio

Summary

Analysis of nitrate in agricultural products for canning was carried out by means of A.O.A.C. 's *m*-Xylenol method.

As shown in Table I and II, appreciable amount of nitrate was generally found in vegetables, whereas, in fruits, its occurrence is rather seldom. It was also found that, even among individuals of same varieties, some difference in nitrate content is rather common from an individual to another, and an individual from an individual from a part to another (Table I-III). Nitrate is comprised more in un-or less ripe freits than in ripe ones. (Table IV)

The amount of nitrate in the tomato fruit and pineapple decreases as the ripeness develops, indicating that in the unmaturred stage of fruit the absorption of nitrate from the root overcomes its metabolism in leaves and fruit. (Table III, IV)

1. 緒 言

食品中の硝酸塩について，柳原¹⁾らは漬物原料としての蔬菜中の硝酸塩含量を測定し，杉山²⁾らは蔬菜の窒素栄養診断法として硝酸塩含量を調べ，一般的に葉菜類よりも根菜類に多いことを報告している．Kamm³⁾，Schuphan⁴⁾らは各種多数のベビーフード中の硝酸塩含量を測定し，高濃度の硝酸塩を含む蔬菜，特にホウレン草を乳幼児に与えた場合 *Methemoglobinemia* になりやすいと述べている．蔬菜中の硝酸塩とかん内面腐食に関して Culpepper⁵⁾らはカボチャのかん詰について，Strodtz⁶⁾らは蔬菜類のかん詰について，原料中に含まれている高濃度の硝酸塩がかん内面腐食に関与することを報告している．

近年米国できわめて急速にスズ異常溶出をもたらし原因不明のかん内面異常腐食がトマト，ホ

ワイトポテト、スウィートポテト、アスパラガス、グリーンビーンズ、にんじん、ピーマン、緑色葉状野菜のかん詰で散発的に発生した。このことに関し、米国かん詰協会らが中心となり、植物組織中に蓄積する高濃度の硝酸塩がスズ異常溶出問題の主要原因であるという仮説に基づき研究に着手しているが、原因についてはまだ明らかにされていない。

4～5年前、わが国でオレンジジュースかん詰のスズ異常溶出による中毒事件が発生した。この原因について著者らはジュースかん詰製造時に使用した調合用水中の硝酸塩がスズ異常溶出の主要原因であることをあきらかにした。しかし最近になって水を添加しないトマトジュースかん詰、調合用水として硝酸塩を含まない脱イオン水を使用して製造された果実、蔬菜かん詰でスズ異常溶出事故が散発的に発生している。この現象はオレンジジュースかん詰で認められたのと同様に製造後早期のかん詰で激しい内面腐食にともなうスズ異常溶出が認められるにもかかわらず、数カ月貯蔵しても何ら外観上の障害は認められず、かん詰の真空度は正常値をしめしていた。このことから、かん詰原料となる果実、蔬菜中に含まれている硝酸塩もまたかん詰内面腐食に関与するものと予想し、本報ではまずかん詰原料となる果実、蔬菜中の硝酸塩含量を測定し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 供試材料

Table I、II に示したかん詰原料となる果実、蔬菜を選び供試材料とした。桃、びわ、いちぢく、苺、パッションフルーツ、トマト、アスパラガス、グリーンピース、マッシュルーム、スイートコーンは当研究所試験圃場にて栽培されたもので、上記以外は市販品を用いた。

2-2 試料の調製

供試新鮮果実、蔬菜類を各部分に切断し、ワーリングブレンダーでホモジナイズした試料 20 g をとり水約 70 ml 加え、ときどき振りまぜながら沸騰水浴上に 1 時間保つ。冷却後水を加えて一定量とし、ろ紙を用いてろ過、ろ液を硝酸塩測定用とした。

2-3 定量方法

硝酸塩は A.O.A.C の *m*-xylenol 法⁸⁾に準じて測定した。

3. 実験結果と考察

果実中の硝酸塩含量を Table I に、蔬菜中の硝酸塩含量を Table II に示した。

これらの結果より硝酸塩は一般的に果実類に少なく、蔬菜類に多く含まれている。パインアップルは可食部である果肉に比較し、果芯部に多くなっている。また西瓜、プインスメロン、スペインメロン等瓜類は表皮の内側で維管束のある外果皮に最も多く、可食部には少ない。苺、パインアップル、パッションフルーツ、トマトでは果実と隣接している茎、へたまでは高濃度に含まれているにもかかわらず、果実中には少ない。同一品種でも個体間にかなり差があり、また同一個体内でも硝酸塩含量の分布は不均一でいちぢるしく差のあることが認められた。蔬菜類におい

Table I. Nitrate content in fruits.

Plant	Part	Number of sample	NO ₃ -N (ppm)
Mandarin orange	fruit	2	Tr. - 1.6
White peach	fruit	7	1.1- 4.7
Yellow peach	fruit	5	Tr. - 3.0
Pear	fruit	3	1.5- 2.8
Loquat	fruit	2	Tr. - 1.9
Grape (Muscat)	fruit	2	Tr. - 1.3
Fig	fruit	3	3.6- 11.3
Strawberry	fruit	4	11.6- 19.4
Pineapple	crown leaves	4	66. - 89.
	crown core	4	121. -176.
	skin	24	Tr. - 8.8
	fruit	24	Tr. - 6.8
	fruit core	24	Tr. - 21.9
	stem	4	112. -204.
Water melon	flesh	3	Tr. - 5.8
	skin	3	245. -370.
Melon (Prince)	core	3	1.3- 3.6
	flesh	8	1.7- 19.1
	skin	8	9.8- 56.5
Spanish melon	endo carp	18	3.9- 24.4
	meso carp	18	30.4-116.
	exo carp	18	140. -250.
	skin	18	54.8-194.
Passionfruit	fruit	2	5.2- 9.0
Tomato	fruit	142	Tr. - 22.4

でも硝酸塩含量は果実と同様に個体間の差が認められ、同一個体内でも分布は不均一であった。ほうれん草には硝酸塩が多く含まれており、特に根に多く、葉の2～7倍程度検出された。

大多数の植物は窒素源として硝酸塩を根から吸収し、維管束によって地上部に運ばれ主として葉、茎で還元、代謝され他の窒素化合物に合成されてゆく。還元、代謝作用よりも吸収が盛んな時期には硝酸塩は茎、葉柄中に蓄えられるので硝酸塩は、一般的に蔬菜類に多く、特に根菜類に多いことがわかる。しかし果実においては隣接の茎、へたまでは高濃度に含まれているにもかかわらず、果実中に少ないことは果実中で還元、代謝作用が非常に盛んなためか、果実中には硝酸塩でなく他の窒素化合物として吸収されるのか、植物生理学的な問題、栽培条件等について現在検討中である。

圃場栽培のトマト果実中の硝酸塩含量について収穫時期により差があるかを検討するため、株を選定し1段果房から4段果房まで各果房ごとの完熟果について硝酸塩含量を測定した。結果は

Table II. Nitrate content in vegetables.

Plant	Part	Number of sample	NO ₃ ⁻ -N (ppm)
Spinach	leaves	4	147. - 481.
	root	2	466. - 926.
Boghrubarb	stem	2	165. - 276.
Green asparagus	top	9	1.0- 9.0
	stem	9	2.2- 21.5
White asparagus	top	12	1.2- 11.4
	stem	12	3.8- 17.0
Carrot	root	5	36. - 201.
Radish	root	5	203. - 422.
Green beans	flesh	3	45. - 76.
Green peas	flesh	4	2.0- 7.3
Onion	flesh	2	4.8- 7.5
Bamboo-shoot	flesh	2	9.3- 45.
Cucumber	flesh	3	61. - 87.
Pimento	flesh	8	9.6- 52.
Mushroom	flesh	2	1.3- 1.7
Sweet-corn	grains	6	1.9- 2.7
	stalk	3	2.9- 4.4

Table III. Nitrate content in tomato fruits harvested in different period. (Field culture)

Harvest period		Cluster	Number of samples	NO ₃ ⁻ -N (ppm)
July	5	1st.	10	Tr.- 2.4
July	25	2nd.	10	4.4-16.0
August	4	3rd.	10	1.2- 3.8
August	15	4th.	10	Tr.- 2.6

Five plants were subjected to this study.

Table III に示したように 1 段果房では比較的少なく、2 段果房でもっとも多くなり、3 段果房で急激に減少し、4 段果房以後にはさらに少なくなる。2 段果房の果実の熟期頃には根からの硝酸塩の吸収はもっとも盛んとなり、樹勢もおう盛な時期である。この時期は硝酸塩の還元、代謝作用よりも供給が非常に多いため、組織内の各部に貯蔵が増加し、果実中にも多量に移行したものと考えられる。

完熟果と未熟果で硝酸塩含量に差が認められるかをトマト果実、パインアップルについて検討した結果を Table IV に示した。トマトは同一栽培条件で同一果房の完熟果と未熟果（催色果）を用いた。パインアップルは沖縄産で 2 月 20 日に収穫した完熟果と若干未熟の果実で収穫後 7 日目に分析に供した。この結果から完熟した果実よりも未熟果に硝酸塩は多く含まれており、未熟

Table IV. Nitrate content in unripe and ripe fruits of tomato and pineapple.

Plant	Part	Unripe fruit		Ripe fruit	
		Number of samples	NO ₃ '-N (ppm)	Number of samples	NO ₃ '-N (ppm)
Tomato	fruit	10	3.0- 8.0*	13	Tr. - 2.4
Pineapple	skin	9	2.9- 8.8	9	Tr. - 3.9
	fruit	9	2.8- 6.3	9	Tr. - 4.1
	fruit core	9	5.0-15.0	9	Tr. - 6.5

*: Breaker stage.

果が完熟するに従って果実中の硝酸塩は他の窒素化合物に還元、代謝されてゆくのではないかと考えられる。このことから、かん内面腐食は原料果実の熟度にも関係があり、かん内面腐蝕の点からも完熟果の使用が望ましい。

4. 総 括

かん詰原料となる果実、蔬菜中の硝酸塩含量を *m*-xylenol 法で測定し、次のごとき結果が得られた。

- 1) 一般的に硝酸塩含量は果実中には少なく、蔬菜中に多く含まれている。特にほうれん草、ふき、にんじん、大根に多く、葉菜類よりも根菜類に多く含まれていた。
- 2) パインアップルでは果実と接している冠芽、茎に高濃度の硝酸塩が含まれているが、果実中には少ない。果実中でも果芯に比較的多く含まれている。
- 3) 苺、パッションフルーツ、トマトでは果実と接しているへたまでは高濃度の硝酸塩が検出されたが、果実中には少ない。
- 4) 西瓜、プリンスメロン、スペインメロン等瓜類では表皮の内側で維管束のある外果皮中に最も多く検出されたが中果皮、内果皮になるほど硝酸塩含量は少ない。
- 5) 同一品種でも栽培条件、収穫時期により硝酸塩含量に個体差が認められ、同一個体内においても硝酸塩含量の分布は不均一で、各部位によって大差があった。

文 献

- 1) 柳原紀子, 蒔田快, 米山平, 山田正一: 食衛誌, 4, 343 (1963)
- 2) 杉山直儀, 高橋和彦: 園芸学誌, 27, 161 (1958)
- 3) L. Kamm, G. G. McKeown, D. M. Smith: J. of the A. O. A. C., 48, 892 (1965)
- 4) W. Schuphan, H. Schlottmann: Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung., 128, 71 (1965)
- 5) C. W. Culpepper, H. H. Moon: Canning Age., 9, 461 (1928)
- 6) N.H. Stroditz, R. E. Henry: Food Tech., 8, 93 (1954)
- 7) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 353 (1965)
- 8) Method of Analysis of the A. O. A. C. 9th. ed., 23・013 (1960)