

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—II

トマトジュースかん詰のスズ異常溶出量と pH の関係

岩本 喜伴 宮崎 正則 国里 進三
前田 瑠子 堀尾 嘉友 小村 祥子

STUDIES ON ABNORMAL DETINNING OF CAN WITH NITRATE IN FOODS—II

RELATIONSHIP BETWEEN TIN-DISSOLVING AND pH OF CANNED TOMATO JUICE

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

Summary

Investigation of any effect of naturally occurring nitrate on tin-dissolving in canned tomato juice was one of the objects of the present study. An extract from tomato leaves and stalks, which were known to be usually rich in "natural" nitrate, was added to the tomato juice, and the juice was packed in plain cans. The whole procedure for canning is described in Table I.

Fig. 1 and 2 show the effect of the "natural" nitrate together with that of the initial pH of the juice on the nitrate-accelerated detinning. The lower is the pH, the faster occurs the abnormal detinning, accompanied by rapid decrease of nitrate. It is concluded that pH affects the nitrate-induced detinning as well as the "normal" detinning (Fig. 3, 4).

The strict dependence of the velocity of detinning on the initial concentration of nitrate indicates that the "natural" nitrate, as well as the added inorganic nitrate, plays the main role on the abnormal detinning in the canned tomato juice (Table II).

The relation between pH and the detinning was further confirmed (Fig. 4, Table V). From the reverse proportionality of the detinning to pH, and the steeper curves obtained when the initial pH is lower (Fig. 3), here again it is concluded that the nitrate-induced detinning proceeds in such a manner that the acidity of the juice cooperates with nitrate.

From the above results, it is concluded that, when packing agricultural products, one must beware of the "naturally" occurring nitrate in food, as well as that in the canning water (i.e., water used for soft drinks or for syrups). It is suggested that juices used packing should not contain more than 3 ppm of nitrate-nitrogen.

1. 結 言

Strodtz¹⁾らは硝酸塩 200~800ppm 共存時におけるブリキかんより溶出するスズ量について検討し、スズ溶出量は pH に関係のあることを報告している。また数年前発生したオレンジジュースかん詰のスズ異常溶出事故の原因について著者^{2,3)}らは、かん詰製造時に使用した調合用水中に水質基準に示された程度の硝酸塩が含まれていてもスズ異常溶出の発生することを明らかにした。また硝酸塩として硝酸カリウムを調合用水に添加して、オレンジジュースかん詰を製造し、スズ溶出量と pH の関係を検討した結果、長期貯蔵かん詰では pH によるスズ異常溶出量に著るしい相違はみられないが、硝酸塩量とスズ溶出量との間には明らかな相関があることを報告した。

最近になって水を添加しないトマトジュース、パインオリジナルジュースかん詰、蔬菜類のかん詰等にもスズ異常溶出事故が散発的に発生した。これらのかん詰はいずれも製造後短期間に急速なスズの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示していた。この現象はオレンジジュースかん詰のスズ異常溶出事故と酷似していることから、天然物中に含まれている硝酸塩がスズ異常溶出に関与しているものと予想し、前報⁴⁾でかん詰原料となる果実、蔬菜中の硝酸塩含量を測定し、一般的に果実中には少なく、蔬菜中には多く含まれている。同一品種でも栽培条件、収穫時期により個体差が認められ、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のあることを明らかにした。

本報では 100% 果汁であるトマトジュースかん詰を製造し、室温ならびに 37°C 恒温室内に貯蔵して、経時的に開かん測定を行ない、天然物中に含まれている硝酸塩ならびに薬品としての硝酸塩カリウムを添加した場合、スズ溶出量に差が認められるか、どの程度の硝酸塩が存在するとスズの異常溶出が起るか、またその時の pH の影響を調べた。以下その結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 試験かん詰の製造

天然物中に含まれている硝酸塩のスズ溶出量におよぼす影響を検討するため 100% 果汁であるトマトジュースを製造した。トマトジュースの pH は 4.0 付近であるが酸性果実かん詰では pH 3.0 付近のものもあり、蔬菜類のかん詰では pH 5.0 以上のかん詰も存在するので、これらの pH

Table I. Process for test packing of tomato juice.

Blanching of fruit for 1 minutes at 95°C—peeling—crushing—pulping (0.05 mm)— addition of salt (0.4%)—adjustment pH (with citric acid and its trisodium salt)— hot-packing over 95°C—seaming—stationary sterilization for 15 minutes in a boiling water-bath—cooling.

For tests with "natural" nitrate, extracts of tomato leaves and stalks or radish, were added to the juice before packing.

Container: J-200 plain, ET # 100, tin cans of same lot.

とスズ溶出量との関係を検討するため、ジュースを3区に分ちクエン酸を加え pH 3.0 に調製したもの、無添加で pH 4.0 のもの、クエン酸ナトリウムを加え pH 5.0 のジュースを調製し、これらにトマトジュースを使用してその葉、茎から抽出した天然の硝酸塩を段階的に添加した。また他の品種の硝酸塩の影響も検討するため大根に含まれている天然硝酸塩を加えたジュースも製造し、同一ロットの電気メッキブリキ (ET #100) で製かんされた J-200 号内面無塗装かんに Hot-pack し、巻締め後殺菌して試験かん詰とした。これらの工程を Table I に示した。

2-2 開かん方法

衛生検査指針⁵⁾に準じて行ない開かん数量は同一種類毎回 3~5 かんとした。

2-3 定量方法

2-3-1 硝酸塩は *m*-xylenol 法⁵⁾に準じて測定した。

2-3-2 スズは小田⁷⁾の方法に準じ交流ポーラログラフ法で測定した。

2-3-3 鉄は臭化水素酸でスズを揮散除去した後、O-フェナントロリン法⁸⁾で測定した。

3. 実験結果と考察

3-1 天然物中の硝酸塩ならびに硝酸カリウムのスズ溶出量におよぼす影響

天然物中に含まれている硝酸塩ならびに硝酸カリウムを硝酸塩として使用した場合にスズ溶出量に差が認められるかを検討するためトマトジュースに硝酸塩無添加のものと天然物中の硝酸塩として大根の抽出液を 5% (NO₃-N 20ppm) になるように添加したもの、硝酸カリウムを窒素として 20ppm になるように添加したジュースを調製し、常法通りかん詰とした後 37°C 恒温室内に貯蔵し、経時的に開かん測定を行なった。その結果を Table II に示した。

硝酸性窒素量は対照品に 6.0ppm 含まれており、大根抽出液添加品は 28.4ppm、硝酸カリウム

Table II. Effect of potassium nitrate and "natural" nitrate on detinning.
(Average of 3 or 5 cans stored at 37°C)

Storage period	NO ₃ ⁻ -N added	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Sn (ppm)	Fe (ppm)	NO ₃ ⁻ -N (ppm)
Before packing	O	—	—	—	4.0	—	—	6.0
	KNO ₃	—	—	—	4.0	—	—	27.3
	radish extract	—	—	—	4.0	—	—	28.4
O	O	195	26	11.8	4.0	45	4.6	—
	KNO ₃	201	26	9.3	4.0	47	4.9	—
	radish extract	196	17	11.8	4.0	48	4.8	—
7 days	O	198	28	10.7	4.0	135	5.5	3.9
	KNO ₃	200	28	9.7	4.1	480	5.5	11.0
	radish extract	200	21	9.7	4.0	295	5.9	16.8
14 days	O	196	28	11.8	4.0	181	4.8	1.4
	KNO ₃	198	30	11.2	4.0	579	5.2	3.3
	radish extract	197	27	11.0	4.0	464	5.9	7.0

添加品は 27.3ppm と比較的一致した値であったが、7日および14日間貯蔵すると、硝酸塩は真空度、pH、鉄溶出量には差を与えないが、スズ溶出量にのみ顕著な差があらわれ、硝酸カリウム添加品の方がスズ溶出量は多く、残存硝酸塩は天然物中の硝酸塩添加品の方が多くなっている。すなわちスズの溶出量は硝酸カリウム添加品では急速に進行するが、天然物中の硝酸塩を添加した時には若干遅延し、徐々に進行することが判明した。この原因については今後検討すべき課題であると考える。

3-2 天然物中の硝酸塩共存時におけるスズ溶出量におよぼす pH の影響

天然物中の硝酸塩共存時におけるスズ溶出量におよぼす pH の影響を検討するため Table I に示した工程で製造された試験かん詰の充填前の pH ならびに硝酸性窒素量を Table III に示した。

Table III. Nitrate content and pH of tomato juice before packing.

Mark	pH	NO ₃ ⁻ -N (ppm)	Mark	pH	NO ₃ ⁻ -N (ppm)	Mark	pH	NO ₃ ⁻ -N (ppm)
1	3.1	2.8	1	4.0	2.7	1	4.9	3.0
2	3.1	3.2	2	4.0	3.8	2	4.9	3.9
3	3.1	5.9	3	4.0	5.7	3	4.9	6.9
4	3.1	8.7	4	4.0	8.7	4	4.9	9.1
5	3.1	7.9	5	4.0	8.0	5	4.9	8.6
6	3.1	14.5	6	4.1	14.4	6	4.9	14.8

Mark 1 : No nitrate added.

Mark 2, 3, 4, 6: Nitrate (extracts of tomato leaves and stalks) was added.

Mark 5 : Nitrate extract of radish was added.

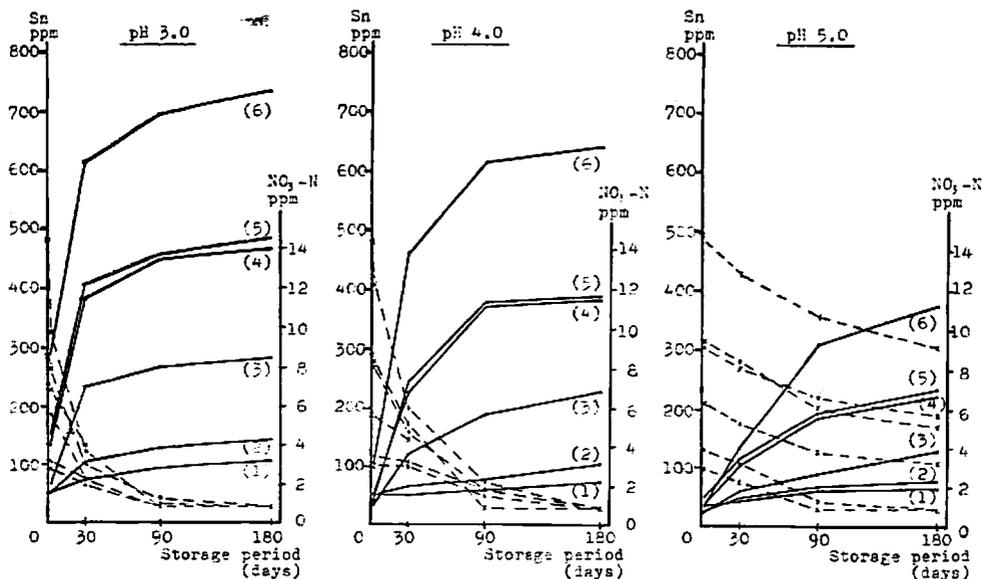


Fig. 1 Tin dissolving and disappearance of nitrate content in canned tomato juice stored at room temp. (Average of 3 cans)

—•— Sn ×-----× NO₃-N

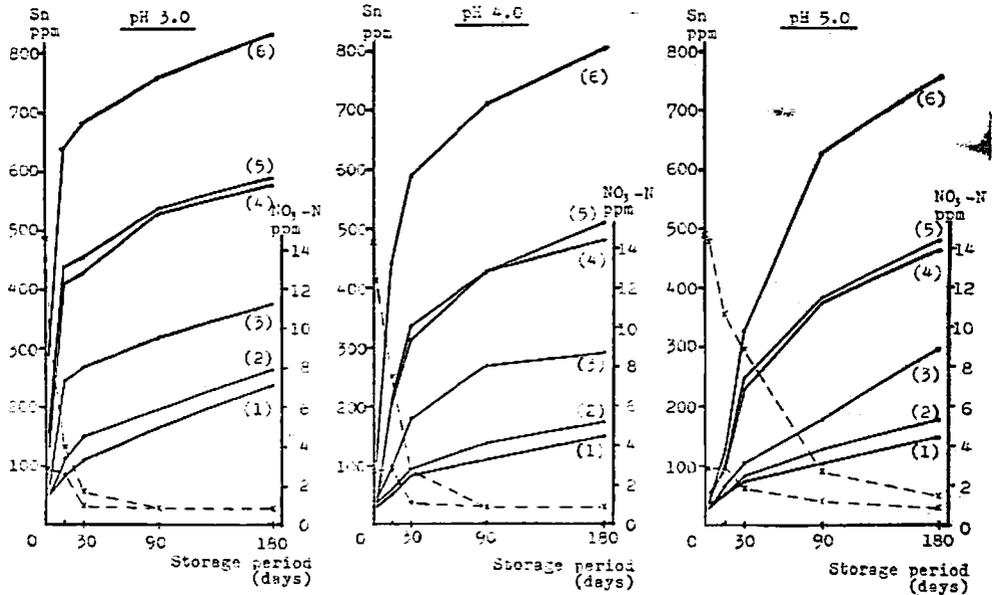


Fig. 2 Tin dissolving and disappearance of nitrate content in canned tomato juice stored at 37°C. (Average of 3 cans)

— Sn x-----x NO₃-N

これらの試験かん詰を室温ならびに 37°C 恒温室内に貯蔵し、経時的に開かん測定を行なった。スズ溶出量と硝酸塩の経時変化を Fig. 1, 2 に示した。

Fig. 1, 2 で明らかなように硝酸塩共存時のスズ溶出量は pH に大きく影響されている。室温貯蔵の場合 pH が 3.0 ではスズ異常溶出は製造後早期のかん詰で急速に起り、pH が 5.0 付近になるとスズ溶出速度は遅延している。37°C 恒温室内に貯蔵した場合にはスズ異常溶出はさらに早期に起り、pH 3.0 では pH 4.0, pH 5.0 よりもスズ溶出量は若干多くなっているが、pH 4.0 と pH 5.0 では顕著な差はみられない。硝酸塩の減少はスズ溶出量と逆の関係があり、スズ溶出量が急速に増加するとともに硝酸塩は急速に減少し、硝酸塩が Trace 程度になるとスズ異常溶出の現象は認められなくなることが分った。しかもスズ異常溶出を起したかん詰の真空度は正常値を示している。これはジュース中に硝酸塩と言う酸化剤または滅極剤が多量に存在しているため、直接スズのみを侵食し、水素ガスを発生しないために、かん詰の真空度は低下せずに急速なスズ異常溶出現象が起ったものと考えられる。

トマトの葉、茎から抽出した硝酸塩添加品と大根より抽出した硝酸塩添加品では後者の方が硝酸塩含量が少ないにもかかわらず、スズ溶出量は若干多くなっている。これは大根より抽出した抽出液中に硝酸塩以外の腐食性物質が含まれているものと考えられるが、このことについては現在検討中である。

3-3 スズ溶出量と硝酸塩量との関係

スズ溶出量と硝酸塩量の関係の回帰曲線を各 pH ごと、貯蔵温度、貯蔵日数別に検定⁹⁾したが、いずれにおいても有意性が認められた。この関係を Fig. 3 に、回帰係数を Table IV に示した。

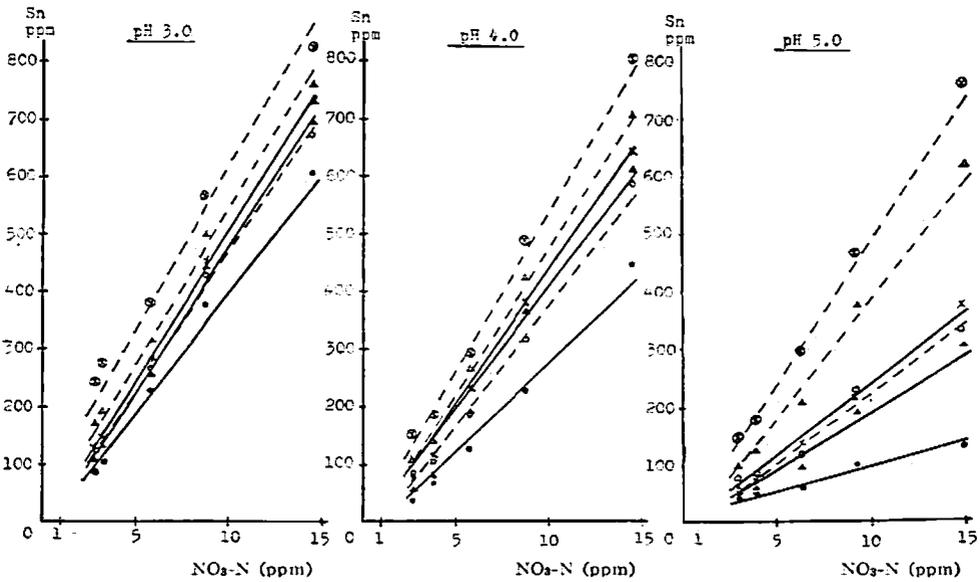


Fig. 3 Relationship of tin dissolving and initial amount of nitrate content. (Average of 3 cans)

—— Room temp. storage - - - - 37°C storage
 ● 30 day storage ▲ 90 day storage × 180 day storage

Table IV. Regression coefficients of tin dissolving and initial nitrate in canned tomato juice.

Storage temp.	Storage period (days)	pH 3.0	pH 4.0	pH 5.0
Room temp.	30	S = 44.1N - 36	S = 35.7N - 73	S = 7.9N + 22
	90	S = 50.6N - 26	S = 46.3N - 88	S = 21.8N - 18
	180	S = 52.1N - 26	S = 50.6N - 66	S = 26.7N - 23
37°C	30	S = 47.9N - 10	S = 44.3N - 65	S = 22.6N - 5
	90	S = 51.4N + 35	S = 50.6N - 44	S = 45.3N - 82
	180	S = 52.0N + 93	S = 51.5N - 28	S = 50.4N - 20

S: Tin dissolved.

N: Initial nitrate-nitrogen.

この結果より原料中の硝酸塩含量が多い場合には pH 3~5 の範囲内ではかん詰の貯蔵中にスズの異常溶出が起ることは明らかとなった。

3-4 天然物中に含まれている硝酸塩共存時におけるスズ溶出量と pH の関係

試験かん詰の各 pH ごとの総和の平均値を求めると硝酸性窒素量は 7.3ppm となり、その時のスズ溶出量と pH の関係を Fig. 4 に示した。貯蔵日数、貯蔵温度ごとの回帰曲線を検定⁹⁾したが、いずれも有意性が認められ pH 3~5 の間では硝酸塩によるスズ溶出量と pH との間には明らかな逆の相関々係が認められた。この回帰係数を Table 5 に示す。

Fig. 3, 4, Table IV, V の回帰曲線の勾配からも pH が低い場合にはスズ異溶出は早期に起り、pH が 5 付近ではスズの溶出速度は遅延することが判明した。また Fig. 3 で明らかなように天然物中に含まれている硝酸塩もオレンジジュースかん詰にみられたようにスズ溶出量との間に

明らかな相関性があり、トマトジュースかん詰のように pH が 4 付近にあっては pack 前の硝酸性窒素量は 3 ppm が望ましい。

本研究ではトマトジュース中の硝酸塩含有量とスズ溶出量との間に相関のあることを報告したが、植物組織内に散発的に蓄積する異常量の硝酸塩量とスズの異常溶出に関しては、現在栽培上の問題をも含め検討中である。

4. 総括

100% 果汁であるトマトジュースに天然物中に含まれている硝酸塩、硝酸カリウムを添加したかん詰を製造し、経時的に開かん測定を行ないスズの異常溶出問題を検討した。

1) スズの溶出は硝酸カリウムを硝酸塩として添加した場合には急速に進行するが、天然物中に含まれている硝酸塩添加の場合には若干遅延し、徐々に進行する。

2) 天然物中に含まれている硝酸塩でもオレンジジュースに認められたのと同様にスズの異常溶出の主要原因であり、硝酸塩量とスズ溶出量との間には明らかな相関が認められた。

3) 天然物中に含まれている硝酸

塩によるスズの異常溶出は pH が低いほど早期に起り、pH が 5 付近になるとスズの溶出速度は遅延する。また硝酸塩の減少はスズ溶出量と関係があり、pH が低いほど急激に減少し、pH が 5 付近では減少は遅延する。

4) 各 pH ごとのスズ溶出量の総和の平均値をもとめると pH が 3～5 の範囲内では pH とスズ溶出量との間に明らかな逆の相関が認められた。

5) 果実、蔬菜類かん詰では、使用水中の硝酸塩量のみならず原料中の硝酸塩含量にも注意が必要であり、トマトジュースかん詰の場合には pack 前のジュース中の硝酸性窒素量は 3 ppm 以下が望ましい。

終りに臨み本研究に使用したブリキかんを提供していただいた 東洋製缶株式会社に深謝いたし

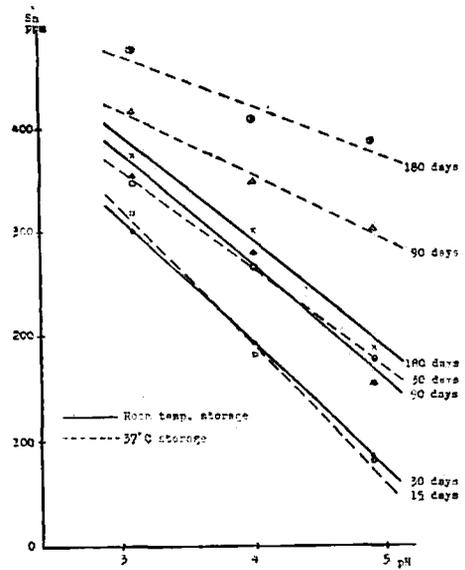


Fig. 4 Relationship of tin dissolving and pH. (Average of 18 cans)

Table V. Regression coefficients of tin dissolving and pH.

Storage temp.	Storage period (days)	Equation
Room temp.	30	$S = -113P + 644$
	90	$S = -100P + 660$
	180	$S = -94P + 661$
37°C	15	$S = -118P + 637$
	30	$S = -85P + 543$
	90	$S = -59P + 589$
	180	$S = -46P + 607$

S: Tin dissolved.

P: Initial pH.

ます。

文 献

- 1) N. H. Strodtz, R. E. Henry: Food Tech., 8, 93 (1954)
- 2) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 353 (1965)
- 3) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 358 (1965)
- 4) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田琇子, 堀尾嘉友: 本誌投稿中
- 5) 厚生省編: "衛生検査指針 III" P.59 (1951) 共同医書出版社
- 6) Method of Analysis of the A. O. A. C. 9th. ed., 23・013 (1960)
- 7) 小田久三: 分析化学, 10, 881 (1961)
- 8) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 537 (1950)
- 9) 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