

ポーラログラフによる缶詰の研究—XIII

市販用トマトジュース缶詰の実態調査

小 田 久 三 沖 永 ミ ド リ

POLAROGRAPHIC STUDIES ON CANNED FOODS-XIII

INVESTIGATION OF ACTUAL CONDITION IN CANNED TOMATO JUICE SAMPLES ON THE MARKET.

Kyuzo Oda, Midori Okinaga

Summary

Tin content in duplicate samples of marketed canned tomato juice were analyzed polarographically.

Canned tomato juice samples manufactured in 1962, 1963, 1964, and 1965, respectively, were opened in September and October, 1965. Tin content determined in these samples were :

$\bar{x} = 105.0 \pm 16.7$ ppm. (n=5)	in cans manufactured in 1965,
✓ 102.3 ± 9.1 (n=88)	✓ 1964,
✓ 102.5 ± 3.0 (n=22)	✓ 1963,
and 116.9 ± 7.9 (n=20)	✓ 1962.

Examinations were also made on any differences in the rate of detinning among samples with different gross content or with the appearance (deformation, depression etc.). However, no anomalous fast detinning found was attributed to these. No differences in tin content was found among samples manufactured at different canning plants.

It was also found that detinning proceeded faster, though with greater deviations among cans, in samples with lower vacuum and with anomalous pH.

要 目

業界の協力を得て、トマトジュース缶詰の控え見本品の送付を受け、ポーラログラフ法によりスズの含有量を測定した結果

1. 昭和40年度製品, n = 5, $\bar{x} = 105.0 \pm 16.7$ ppm
2. 昭和39年度製品, n = 8, $\bar{x} = 102.3 \pm 9.1$ ppm
3. 昭和38年度製品, n = 22, $\bar{x} = 102.5 \pm 3.0$ ppm
4. 昭和37年度製品, n = 20, $\bar{x} = 116.9 \pm 7.9$ ppm

ただし、開缶日付、昭和40年9月～10月

以上の結果より、現在市場にあるトマトジュース缶詰中の溶出スズ量は、食品衛生法のスズの規格限界である 150ppm を越えた缶詰はほとんどないと推定される。

1. はじめに

既報¹⁾では、オレンジジュースおよびパイナップルジュース (Soft Drinks) 缶詰中のスズ量の測定を行った結果を報告したが、本報では、業界の協力を得て、トマトジュース缶詰の市販品の控え見本として保存されてあった缶詰の送付を得た結果、市場で入手し難い製造日付の古い試料も試験に供し得た。

スズ測定その他については、前報¹⁾と同様の方法で実施し、考査は Confidence limit (以下 C.L. と略す)を中心に行なった。

2. 調査

1) 試料および開缶日時

缶型: J-200 ($\phi 52.3 \times h104.56\text{mm}$)

缶内面 All plain

開缶日時: 昭和40年9月～10月

2) 一般分析値その他

(i) 糖度 $n = 62 \bar{x} = 6.9\%$

(ii) pH 値 $n = 62 \bar{x} = 4.4$

(iii) Fe量 $n = 62 \bar{x} = 0.8\text{ppm}$

なお入手時、既に凹缶が多数に存在していたので、これを Table 1 の備考欄に示した。

3. スズの測定結果

試料缶詰中のスズの測定は、既報¹⁾と同様、熱電対付の電気炉による定温灰化→塩酸および塩酸ヒドロキシルアミン液処理→ポーラログラフ分析法の一連の方法²⁾で測定を行なった。

全試料缶詰についての測定成績は

$n = 62 \text{ C.L.} = 110.2 \pm 5.9\text{ppm}$ であり、個々の測定結果を Table 1 に示した。

4. 考察

1) スズ量のヒストグラム

スズの測定値について、ヒストグラムを求めみると Fig. 1 となり、スズ量が 91～130ppm の群が、供試料の大部分をしめている。

○スズ量 91～130ppm の缶詰数／全供試料数 × 100

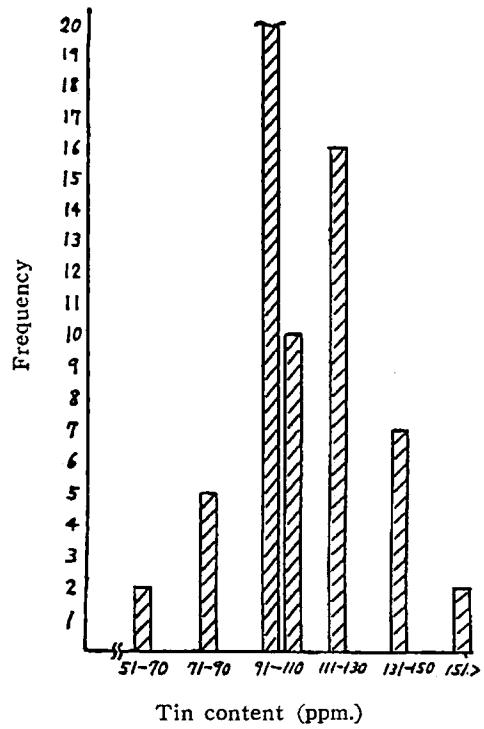


Fig. 1 Histogram of tin content of canned tomato juice on the market.

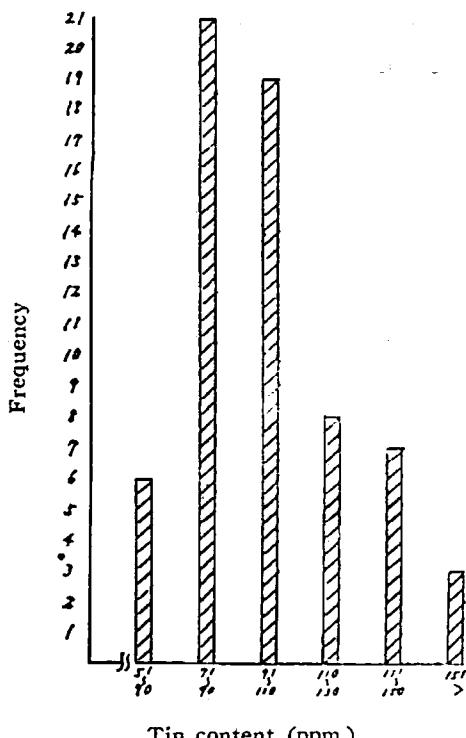


Fig. 2 Histogram of tin content of canned soft drink (orange type) on the market.

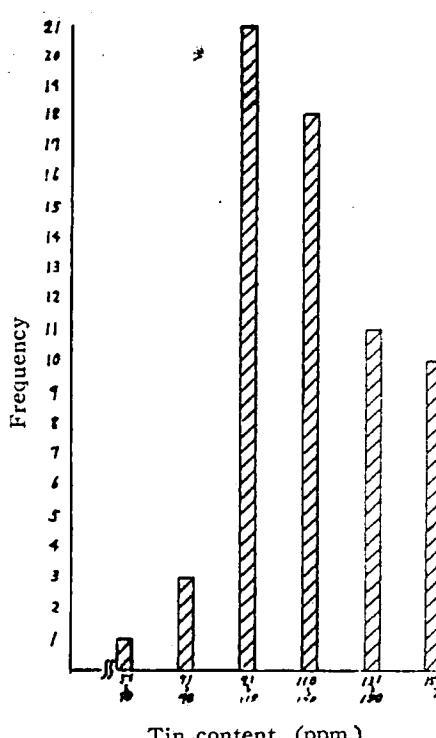


Fig. 3 Histogram of tin content of canned Soft drink (pineapple type) on the market.

$$\therefore 46/62 \times 100 = 74.1\%$$

このヒストグラムは、既報¹⁾のオレンジジュース、あるいはパインアップルジュース缶詰中のスズ量の分布とやや異なり、トマトジュース缶詰中のスズ量は 91~130 ppm 付近に集約している。

2) 製造年次、缶マークによる群別とスズ量

缶詰に記載されてある刻印を基にして、製造年次別にスズ量を群別すると、

- A) 昭和40年度製品 n = 5 C.L. = 105.0 ± 16.7 ppm
- B) 昭和39年度製品 n = 8 C.L. = 102.3 ± 9.1 ppm
- C) 昭和38年度製品 n = 22 C.L. = 102.5 ± 3.0 ppm
- D) 昭和37年度製品 n = 20 C.L. = 116.9 ± 7.9 ppm

すなわち、製造後の貯蔵年次が異なっているにもかかわらず、ほぼ安定した数値であった。

3) 内容総量とスズ量

全試料中の内容総量は

$$n = 62 \quad C.L. = 202.6 \pm 1.9 \text{g}$$

これを基にして、内容総量を仮に 200g を基準と定めてみると、200g 以下の軽い缶詰は、全試料62点中14点存在する。この内、スズ量の仮の規準（スズの測定結果の C.L. より）の 120 ppm より

Table 1 Cut-out test of canned Tomato juice
can size J-200
cut-out date Sep. - Oct. (1965)

No.	Date manufactured	Total weight g.	Net content g.	Vacuum cm/Hg	Gross head space mm	Tin content ppm.	Note
1	0823	250.0	203.5	40.0	9.0	120	
2	0824	253.5	206.5	35.0	8.0	150	
3	1808	251.0	204.0	14.0	6.0	96	
4	1808	247.5	201.5	32.0	9.0	95	Ⓐ①
5	1808	244.5	198.0	37.0	10.5	94	Ⓑ①
6	1914	249.0	203.5	0.	8.0	204	
7	1914	252.5	206.0	27.5	7.5	140	
8	2720	247.5	200.5	39.0	11.4	139	Ⓑ②
9	2720	246.5	199.5	39.0	10.0	129	Ⓑ②
10	2720	245.0	199.0	39.0	11.0	130	
11	2722	250.5	205.0	21.0	8.0	100	Ⓑ
12	2801	254.0	208.5	20.0	6.0	140	
13	2806	235.0	188.5	24.0	17.0	114	
14	2812	248.0	201.0	20.5	6.0	134	Ⓑ
15	2818	250.5	203.5	37.0	10.0	115	Ⓑ③
16	2818	249.0	201.5	34.0	9.0	117	Ⓑ③
17	2818	252.0	205.0	5.0	7.5	129	Ⓑ③
18	2826	245.0	198.5	28.5	11.5	110	
19	2826	254.0	207.0	22.0	6.5	93	Ⓑ④
20	2826	249.5	203.0	26.0	9.0	131	Ⓐ④
21	2826	248.5	202.0	28.0	9.5	102	Ⓑ④
22	2826	257.0	209.5	23.0	8.0	90	
23	2826	250.5	203.0	30.0	9.0	121	Ⓐ④
24	2826	255.5	208.0	24.0	7.0	106	Ⓑ④
25	2826	254.0	207.5	29.0	7.0	97	Ⓐ④
26	2826	250.0	203.0	35.0	9.0	103	Ⓑ④
27	2921	240.0	194.0	22.5	8.0	139	
28	3731	249.0	202.0	22.0	9.0	101	
29	3812	247.5	201.0	20.0	10.0	94	
30	3813	251.0	204.5	27.0	4.0	126	
31	3813	254.0	207.5	3.0	5.0	112	
32	3814	247.5	201.0	20.0	9.0	92	
33	3815	253.0	206.5	0.	6.0	121	Ⓑ⑥
34	3815	256.0	209.5	20.0	5.0	107	Ⓐ⑤
35	3816	253.5	207.0	23.0	7.0	109	Ⓑ⑤
36	3817	248.0	202.0	33.0	9.5	104	Ⓐ⑤
37	3817	257.0	210.0	22.0	6.0	94	Ⓐ⑤
38	3817	257.0	210.5	20.5	6.0	96	Ⓐ⑤
39	3818	243.0	196.5	31.0	11.0	69	
40	3818	239.5	193.5	35.5	12.0	57	
41	3821	256.0	210.0	20.0	6.0	87	
42	3821	245.0	198.0	32.0	9.5	98	
43	3827	248.5	202.5	20.0	9.0	105	
44	3830	251.5	203.5	28.0	6.5	136	Ⓑ⑥
45	3830	251.5	205.0	0.	4.0	88	Ⓑ⑥
46	3830	245.5	198.5	40.0	10.5	165	Ⓑ⑥
47	3831	251.5	205.5	24.0	10.0	87	Ⓑ
48	3904	247.5	201.5	21.0	7.0	101	
49	3914	251.5	204.5	19.5	8.0	104	Ⓑ
50	4805	241.0	197.0	45.5	7.0	96	Ⓑ⑦
51	4805	244.0	200.5	26.5	6.0	92	Ⓑ⑦
52	4805	244.0	200.5	22.5	6.0	98	Ⓑ⑦
53	4812	246.0	199.0	38.5	10.0	101	Ⓐ⑧
54	4812	247.0	201.0	21.5	8.0	125	Ⓐ⑧
55	4812	246.0	199.0	35.0	10.0	101	Ⓐ⑧
56	4812	248.0	202.0	30.0	9.5	104	Ⓐ⑧
57	4812	247.0	200.0	31.0	9.5	102	Ⓐ⑧
58	5809	249.5	206.0	39.5	8.0	113	Ⓐ⑨
59	5809	248.0	205.0	40.0	8.0	98	Ⓐ⑨
60	5809	247.0	203.0	41.0	8.0	113	Ⓐ⑨
61	5809	246.5	203.0	42.0	9.0	87	Ⓐ⑨
62	5809	243.0	199.0	44.5	10.0	114	Ⓐ⑨
	\bar{x}	248.9	202.6	26.9	8.3	110.2	

Ⓐ糖度 n=62 $\bar{x}=6.9\%$

ⒷFe量 n=62 $\bar{x}=0.8\text{ppm}$

ⒸpH n=62 $\bar{x}=4.4$ 但しNo.54のpH=3.6

Ⓐ～Ⓐ, 同一缶マーク試料

Ⓑ凹……deformation

り多い缶詰は、3点である。

○内容量が少なく、しかもスズ量の多い缶詰数／内容量の少ない缶詰数×100

$$\therefore 3/14 \times 100 = 21.4\%$$

すなわち、内容量の多寡が、スズの溶出に影響があると予想したが、この供試群では影響しているとはいえない。

ただし、内容量の少ない群の試料中のスズ量のバラツキが大きいことは見のがせない。

内容総量とスズ量の群別

200g以上の群 n = 48 C.L. = 110.8 ± 6.3ppm

200g以下の群 n = 14 C.L. = 108.4 ± 16.7ppm

4) 総上部空隙量とスズ量

3) と同様の目的で総上部空隙量について、一定の仮の基準として、10mmを基にして群別すると、総上部空隙量の多い試料は15点存在し、この内スズ量の多い試料は4点である。

○総上部空隙が多く、スズ量の多い缶詰数／総上部空隙の多い缶詰数×100

$$\therefore 4/15 \times 100 = 26.6\%$$

すなわち、この群別も3)と同様、総上部空隙量の多少がスズの溶出に影響があると予想したが、この供試群では、影響しているとはいえない。

ただし、総上部空隙量の多い群の試料中のスズ量のバラツキが大きいことは見のがせない。

総上部空隙量とスズ量の群別

10mm以下の群 n = 47 C.L. = 111.0 ± 6.4ppm

10mm以上の群 n = 15 C.L. = 107.9 ± 15.7ppm

5) 製造工場・缶マーク別とスズ量

2) で説明した製造年次別を、Table 1 Noteに示した③③④…⑧について、すなわち、同年次製品で、作業場が異なった場合について検討してみると

(A) ②, ③, ④群について

②群 n = 3 C.L. = 132.6 ± 22.9ppm

③群 n = 3 C.L. = 120.3 ± 25.3ppm

④群 n = 9 C.L. = 105.8 ± 11.4ppm

すなわち、スズ量の多い群にはバラツキも多く現われている。

(B) ⑤, ⑥群について

⑤群 n = 6 C.L. = 105.1 ± 12.2ppm

⑥群 n = 3 $\bar{x} = 129.6$ (88~165) ppm

すなわち、⑥群はC.L.を求めるまでもなく、スズ量が大きくバラツイている。

(C) ⑦, ⑧群について

⑦群 n = 3 C.L. = 95.3 ± 13.3ppm

⑧群 $n = 5$ C.L.=107.4 ± 14.2ppm

6) 缶の形態・正常缶と凹缶中のスズ量

輸送途上の不備なためか、入手時の調査で凹缶と認められた試料が多数存在したので、これについて分類してみると

○正常缶群 $n = 34$ C.L.=111.8 ± 9.1ppm

○凹 缶 群 $n = 28$ C.L.=108.3 ± 7.6ppm

○全 試 料 $n = 62$ C.L.=110.2 ± 5.9ppm

すなわち、受領後、直ちに開缶試験に着手したためか、まったく差異が現われていなかった。

7) pH値とスズ量

供資料の pH 値は、ほぼ一定して、 $\bar{x}=4.4$ であったが、ただ一缶 $pH=3.6$ の試料が存在し、この缶詰中のスズ量は、全試料のスズ量の C.L. 値 110.2 ± 5.9ppm を越えていた。

8) 真空度とスズ量

真空度についても、一定の仮の基準として、20cm/Hg を定めてみると、これより真空度の少ない試料が 7 点存在し、この内、スズ量の多い試料が 3 点含まれている。

○真空度が低く、スズ量の多い缶詰数／真空度の低い缶詰数 × 100

$$\therefore 3/7 \times 100 = 42.8\%$$

真空度とスズ量

○真空度20cm/Hg以上の群 $n = 55$ C.L.=108.7 ± 5.4ppm

○真空度20cm/Hg以下の群 $n = 7$ $\bar{x}=122.0$ (88~204)ppm

すなわち、真空度の低い試料群中には、スズ量の多い缶詰が存在し、また、真空度の低い試料中のスズ量は、バラツキも大きく C.L. も求められない。

5. 結 語

このたびの市販用トマトジュース缶詰控え見本群については、製造年次別、内容総量の多寡、総上部空隙量の多少および受領時の調査による凹缶等のスズ量を検討したが、これらが原因で特にスズの溶出の多い缶詰はなかった。

次に作業場別についても比較してみたが、特に差異を言及することはできず、唯、スズ量の多い群はそのバラツキも多かった。また、真空度の低い試料群中には、スズの溶出量の多い缶詰 (Hydrogen swell 缶) があり、なお、pH 値の異状のあった試料も、スズの溶出量が多かった。

本報で調査したトマトジュース缶詰62点中のスズ量は C.L.=110.2 ± 5.9ppm であり、その大部分は91~130ppm であった。

本報は、昭和41年度缶詰技術協会第15回大会に発表せるものである。

文 献

注1 小田。その他：東洋缶研No.7, 37~48, (1966)

注2 小田：分析化学882, (1961)