

# 食品中の硝酸塩による缶内面スズ異常溶出に関する研究—III

## バナナ中の硝酸塩含量と缶内面腐食について

岩本喜伴\*・宮崎正則\*

前田透子\*・堀尾嘉友\*

### Studies on Abnormal Deinning of Tin Can with Nitrate in Foods - III

#### Nitrate in banana and internal corrosion of canned banana drink

YOSHITOMO IWAMOTO, YUUKO MAEDA,  
MASANORI MIYAZAKI and TAKATOMO HORIO

#### Summary

Fresh banana fruits were analyzed as to their nitrate content and the effect of nitrate during storage of canned banana on indissolving was investigated.

(1) Banana fruits tested contained nitrate in the amount of 4 to 30 ppm with no correlation with ripeness (Table 1).

(2) Detinning is accelerated in canned banana containing large amount of nitrate as in the case of canned orange drink and canned tomato juice. (Table 3, Fig. 1 and 2).

(3) It was found from the canning practice that about 30 ppm tin is dissolved per 1 ppm nitrate-nitrogen. (Table 4).

(4) It is necessary to pay cautions of the nitrate content in banana before canning.

## 1. 緒 言

最近、バナナの冷凍貯蔵法や輸送方法の進歩にともないその価格が低下してきた。また風味の良さなどから缶詰原料にバナナを使用される傾向が多くなりつつあるが、従来よりバナナを缶詰原料として使用した場合にスズ異常溶出事象の偶発することが知られている<sup>1)</sup>。

第1報<sup>2)</sup>ではバナナ中の硝酸塩含量を報告していないので本報において市販バナナ中の硝酸塩含量の測定結果を報告する。また、硝酸塩を多量に含むバナナピューレーを用い果汁含量(硝酸塩含量)ならびにジュースのpHを異にした試験缶詰を製造し、室温ならびに37°C恒温室内に貯蔵し

\* (財)東洋食品研究所 兵庫県川西市南花屋敷4丁目

て経時的に開缶測定を行ない、スズ異常溶出におよぼす硝酸塩の影響を調べ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

市販の台湾産ならびに南米産のバナナを使用した。バナナの熟度については外観上、外皮の黒くなったものを過熟果とし、黄色に熟したものを適熟果、青味の残っているものを未熟果とした。

測定部位は果肉の両端から 3cm と中央部を 3cm 巾に切り取り、それぞれの部分数本を混合して硝酸塩測定試料とした。また、果皮についても果肉と同様に硝酸塩を測定した。

### 2-2 試験缶詰

グラニュー糖 13%, クエン酸 0.4% を含む糖液とドミニカ製バナナピューレーを混合して、ピューレー 0%, 10%, 25%, 45% になるようなジュースを調合した。これら 4 種類の調合ジュースを各々 2 等分してクエン酸またはクエン酸ナトリウムで pH を 3 と 4 に調製した。

8 種類の調製ジュースを同一ロットの H.D. ブリキで製缶された内面無塗装の BF-2 号缶に 80 g 宛冷間充填し、O 型シーマーでバキュームチャンバー内のゲージ指度 50 cm/Hg の真空度で巻締め後 85°C, 10 分間殺菌を行なって試験缶詰を製造した。試験缶詰は室温ならびに 37°C 恒温室内に貯蔵し、各種類 3 缶宛経時的に開缶測定を行なった。

### 2-3 開缶測定方法

第 2 報<sup>3)</sup> で述べた方法で試験缶詰を開缶し測定を行なった。なお、硝酸塩の測定は Bray 氏法<sup>4)</sup> に準じて行なった。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1 バナナ中の硝酸塩含量

市販バナナ生果中の硝酸塩含量の測定結果を Table 1 に示した。

果皮中の硝酸性窒素は 76~115 ppm で青味の残っている未熟と思われるもので 76 ppm, 過熟と思われるもので 80~115 ppm, 黒くなった過熟と思われるものでも 88~102 ppm と多量に含まれており外観上の熟度に関係が認められなかった。

果肉中の硝酸性窒素は 3~36 ppm と果皮中の硝酸性窒素含量に比較すると少ないが、バラツキは大きかった。この原因については第 1 報<sup>2)</sup> で述べた如く、栽培条件や収穫時期などが考えられる。また、市販されているバナナは硝酸塩含量の多いと思われる青い未熟果を収穫し追熟操作が行なわれているため、この追熟条件も硝酸塩含量のバラツキに関与しているものと予想される。

### 3-2 バナナジュース缶詰のスズ異常溶出

Table 2 に充填前の調製ジュースの分析結果を示した。

Table 1 Nitrate content in banana.

Home	Sample*	Part analyzed		NO <sub>3</sub> '-N (ppm)
Taiwan	A	Fruit	bottom	10.8
			center	11.5
			top	9.6
		Skin	bottom	76.0
			top	76.0
	B	Fruit	bottom	34.3
			top	20.7
	C	Fruit	bottom	10.5
			center	11.5
			top	11.4
		Skin	bottom	115.0
	top		80.8	
	D	Fruit	bottom	3.9
			top	3.3
E	Fruit	bottom	6.7	
		center	5.6	
		top	4.8	
	Skin	bottom	102.0	
top		88.0		
F	Fruit	bottom	36.4	
		top	27.4	
South america	G	Fruit	bottom	4.4
			top	3.2

\* A and B : Premature.  
C,D,E,F, and G : Ripe.

Table 2 Analysis of banana drinks for test packing.

Mark	pH	Puree * content (%)	Determined				
			pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	NO <sub>3</sub> '-N (ppm)
A	3.0	0	3.1	0.5	0	<0.1	0
B		10	3.1	1.3	1.9	<0.1	4.2
C		25	3.2	2.9	3.5	<0.1	10.2
D		45	3.1	3.3	8.4	<0.1	17.5
E	4.0	0	4.0	0.8	0	<0.1	0
F		10	4.0	1.7	2.1	<0.1	4.1
G		25	4.1	2.8	4.1	<0.1	9.8
H		45	4.1	3.8	7.6	<0.1	17.9

\* Banana drinks of varied concentrations were prepared for test canning by blending banana puree and 0.4% citric acid. Each samples were divided into two parts, pH of which were adjusted to 3 and 4 respectively.

pH 3 ならびに 4 の調製 ジュース中の硝酸性窒素量は、ピューレーを含まない場合には検出されなかったが、10%含むと 4 ppm, 25%含むと 10 ppm で 45%含む場合には 18 ppm の硝酸性窒素が含まれていた。充填前の調製ジュース中に微量のスズが含まれているのは内面塗装缶に詰められた原料ピューレー中に 20 ppm 程度のスズが含まれていたためである。

Table 3 に90日間貯蔵した試験缶詰の開缶測定結果を示した。また、スズ溶出量とジュース中の硝酸塩含量の経時変化については Fig. 1 に室温貯蔵, Fig. 2 に 37°C 恒温室内貯蔵の場合を示した。

Table 3 Analysis of test packs stored for 90 days.

Storage temp.	Mark	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Head-space (mm)	pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (ppm)
Room temp.	A	84	11	4.8	3.1	1.4	147	0.1	0
	B	83	13	5.3	3.2	2.2	263	0.1	0
	C	84	8	6.0	3.2	2.6	443	0.5	0
	D	84	7	6.0	3.2	3.5	587	0.8	0
	E	84	10	5.0	4.1	1.9	121	0.7	0
	F	84	10	5.0	4.1	2.3	231	0.6	0
	G	83	10	5.8	4.1	2.6	413	0.6	0.8
	H	84	11	6.0	4.1	3.3	494	0.4	1.3
37°C	A	83	7	5.0	3.1	1.6	172	0.7	0
	B	83	11	5.0	3.2	2.7	300	0.1	0
	C	84	9	5.0	3.2	3.2	492	0.5	0
	D	84	10	6.0	3.2	5.8	702	0.8	0
	E	84	7	4.5	4.1	1.9	135	0.2	0
	F	83	9	5.5	4.1	2.9	261	0.5	0
	G	84	9	5.5	4.1	3.9	440	0.9	0
	H	84	10	6.5	4.1	5.3	620	1.2	Tr.

Container : BF-2 plain, HD, tin cans of same lot.

これらの結果は、第2報<sup>3)</sup>で述べたトマトジュース缶詰と同じ傾向で、硝酸塩共存時のスズ溶出量は内容物の pH に大きく影響されている。

内容物の pH が 3 の場合にはいずれもスズの溶出は製造後30日目までの早期の缶詰で急速に起こり以後定常状態しているが、pH 4 の場合には同じ硝酸塩含量でもスズの溶出速度は pH 3 の場合よりも遅くなっている。

内容物中に残存している硝酸塩の減少はスズの溶出量とは逆の関係で、スズ溶出量が急速に増加するとともに硝酸塩は還元されて著しく減少している。pH 3 の缶詰を室温で 90日間貯蔵すると、果汁含量が多いためジュースの粘度が高く、缶内で対流の起り難いと思われるものでも残存硝酸塩は微量となった。また、同じ pH 3 の缶詰を 37°C 恒温室内に貯蔵した場合にはこの傾向は一層速やかに貯蔵14日目に残存硝酸塩は微量となった。

一方、pH 4 の缶詰のスズ溶出量は pH 3 の缶詰にくらべて少ないが硝酸塩の減少も遅く、室温90

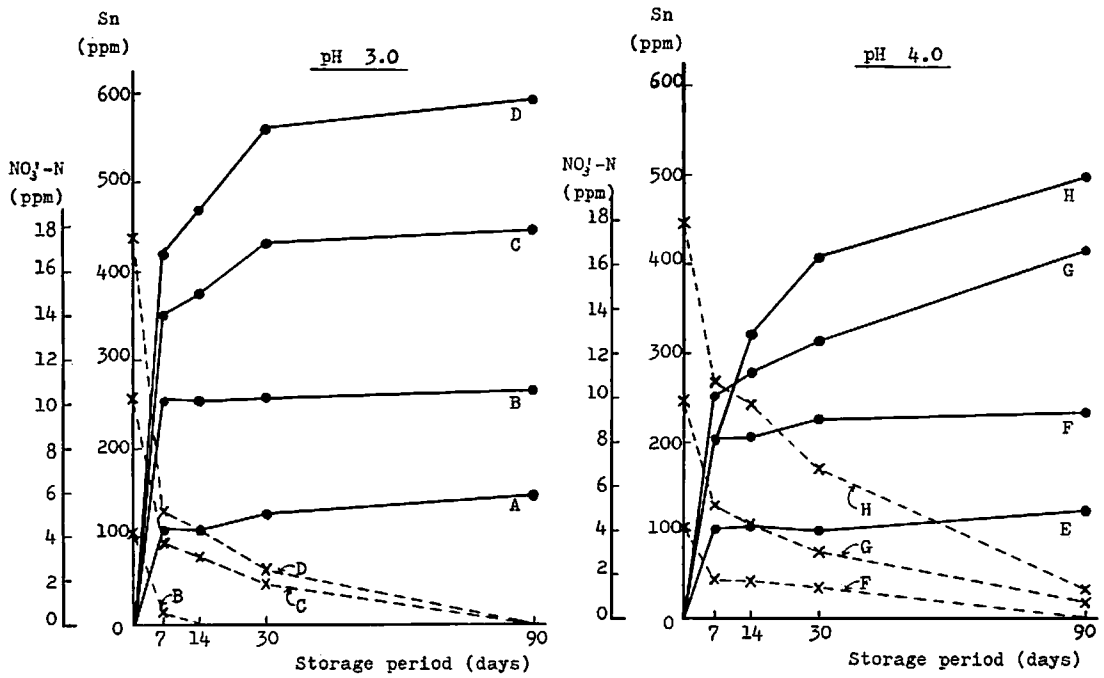


Fig. 1. Change in tin content during storage of canned banana drinks at room temperature.

..... Sn,      x-----x  $\text{NO}_3\text{-N}$

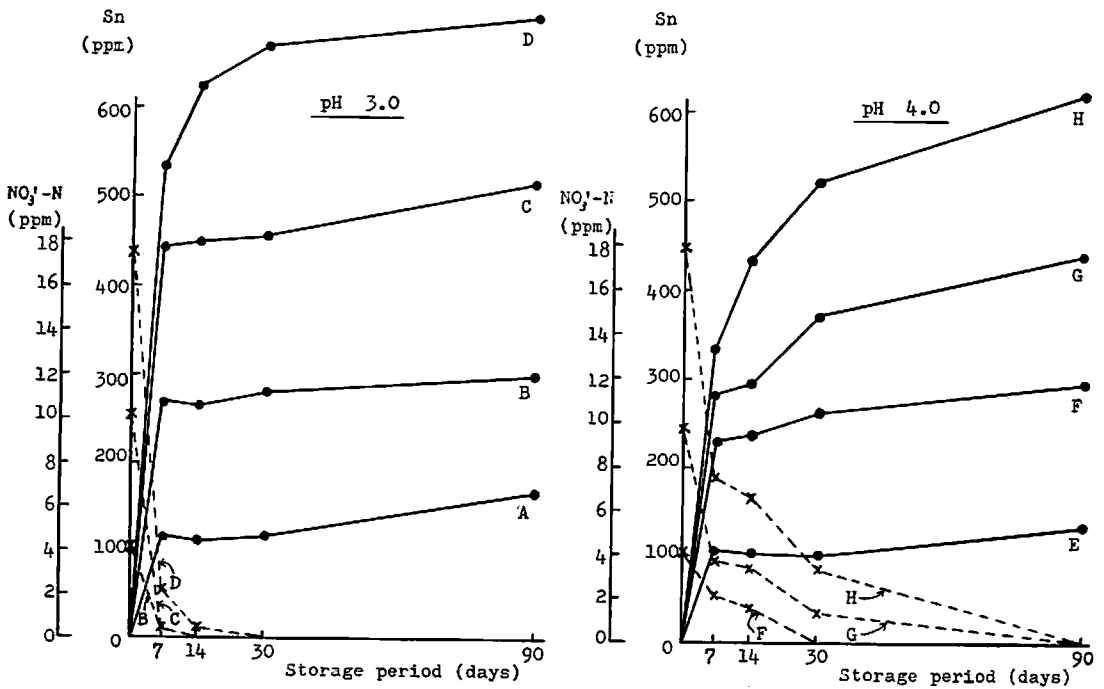


Fig. 2. Change in tin content during storage of canned banana drinks at 37°C.

..... Sn,      x-----x  $\text{NO}_3\text{-N}$

日間貯蔵の場合には果汁含量の多い缶詰においては 1 ppm 程度の硝酸性窒素が残存しているが 37 °C 恒温室内に貯蔵した缶詰では検出されなかった。

Table 3 に示した如く 90 日間貯蔵缶詰で硝酸塩がほとんど検出されなくなったジュース中のスズ測定結果から、硝酸性窒素 1 ppm に対応するスズ溶出量を求めると Table 4 に示したように約 30 ppm になることが判明した。

Table 4 Relation between nitrate content and tin dissolving.  
(stored for 90 days.)

Storage temp.	Mark	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N* (ppm)	Tin (ppm)		Tin dissolving per ppm of nitrate nitrogen (ppm)
			Dissolved	Difference from controls	
Room temp.	A (control)	0	147	—	—
	B	4.2	263	116	28
	C	10.2	443	296	30
	D	17.5	587	440	25
	E (control)	0	121	—	—
	F	4.1	231	110	27
	G	9.8	413	302	30
	H	17.9	494	373	21
37°C	A (control)	0	172	—	—
	B	4.2	300	128	31
	C	10.2	492	320	32
	D	17.5	702	530	30
	E (control)	0	135	—	—
	F	4.1	261	126	31
	G	9.8	440	305	31
	H	17.9	620	485	27

\* Initial concentration. No significant amount of nitrate was detected after 90 days storage.

Seale<sup>1)</sup>によると、缶詰内の硝酸塩は最終的にアンモニアに還元され、この反応が完結された場合には硝酸性窒素 1 ppm に対して内容物中のスズ量は約 35 ppm になることを報告している。また、堀尾ら<sup>5)</sup>は硝酸性窒素の約半量のアンモニア性窒素を検出しているが Table 4 の結果からは硝酸性窒素 1 ppm に対するスズ量は、硝酸塩が全部アンモニアに還元された場合の理論値に比較すると若干少ないが、半量がアンモニアに還元された場合よりも多い値が得られた。

内容物中に硝酸塩が残存している場合にはスズの溶出は促進されるが、硝酸塩が減少して検出されなくなってからも硝酸塩がアンモニアまで還元されていく中間生成物中に強力な酸化性があるときにはスズの溶出は進行するものと考えられる。

#### 4. 総 括

市販バナナ生果中の硝酸塩含量の測定ならびにバナナピューレーを用い果汁含量（硝酸塩含量）

を異にした試験缶詰を製造し、スズ異常溶出におよぼす硝酸塩の影響を検討した。

1. 市販されているバナナ生果中の硝酸塩含量は外観からの熟度に関係なく、硝酸性窒素 3~30 ppm とバラツキが認められた。(Table 1)

2. 原料中に多量の硝酸塩が含まれているとオレンジジュースならびにトマトジュース缶詰で認められたのと同様にバナナジュース缶詰においても製造後短期間にスズの異常溶出が認められた。(Table 3, Fig. 1, 2)

3. 実缶試験の結果から硝酸性窒素 1 ppm に対するスズ溶出量は約 30ppm であった。

4. バナナを缶詰原料として使用する場合には原料中の硝酸塩含量に注意しなければならない。

#### 文 献

- 1) P.E. Seale : *Food Tech. in Australia*, 19, 493 (1967).
- 2) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田琇子, 堀尾嘉友 : 栄養と食糧, 21, 47 (1968).
- 3) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田琇子, 堀尾嘉友, 小村祥子 : 栄養と食糧, 21, 50 (1968).
- 4) J. T. Woolley, G.P. Hichs : *Agr. and Food Chem.*, 8, 481 (1960).
- 5) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子 : 食衛誌., 9, 133 (1968).