

# 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—IV

## 市販ネクター缶詰のスズ異常溶出原因について

岩本 喜伴\*・前田 瑠子\*・堀尾 嘉友\*

### Studies on Abnormal Detinning of Tin Can with Nitrate in Foods - IV

#### An investigation of the case of abnormal detinning seemingly caused by the use of deanionized water

YOSHITOMO IWAMOTO, YUUKO MAEDA and TAKATOMO HORIO

#### Summary

Investigations in the recent years disclosed the puzzling fact that heavy detinning proceeded even in canned nectars manufactured in a plant in which, according to the manufacturer, only deanionized water was used for preparation of the products. The present report deals with investigations made in our laboratory on this problem. Results obtained are :

(1) Use of deanionized water causes no heavy tin-dissolving unless nitrate is contained in the sample (Table 2 and 3, Fig. 1), indicating that the lack of anion is hardly responsible to heavy tin-dissolving.

(2) No heavy tin-dissolving takes place in the canned products even when 200 ppm chloride is contained in the preparation water (Table 2 and 4, Fig. 1).

(3) The causes of heavy tin-dissolving in the canned nectars marketed is most likely the erroneous use of well water or fouling of the exchanger treatment of well water.

## 1. 緒 言

著者らは<sup>1,2)</sup>、数年前発生したオレンジジュース缶詰のスズ異常溶出事故はジュース缶詰の製造時に使用される調合用水に含まれていた硝酸イオンに起因することを明らかにし、ジュース缶詰に添加する調合用水中の硝酸性窒素は 1 ppm 以下、また、みかん缶詰等のシラップ調合に使用される用水では 5 ppm 以下<sup>3)</sup> が望ましいことを報告した。

以後、ジュース缶詰のスズ異常溶出事故は非常に少なくなっているが、A缶詰工場で製造された

---

\* (財)東洋食品研究所 兵庫県川西市南花屋敷4丁目

オレンジ、ピーチネクター缶詰でスズの異常溶出の発生していることが市販ジュース缶詰の開缶試験結果から判明したので同工場のジュース缶詰製造方法を検討したところ、別に異常は認められなかった。

硝酸イオン含量の多い用水の処理装置としては、一般的に脱イオン水製造装置が使用されているが、本工場では用水中の硝酸イオン除去を目的として脱陰イオン水製造装置のみで用水を処理していることが判明した。

市販ネクター缶詰のスズ異常溶出原因調査のため、同工場で使用されている脱陰イオン水をも含めた4種類の調合用水を用いてオレンジジュース缶詰を製造し、開缶試験を行なったのでその結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 試験缶詰の製造

A缶詰工場のジュース缶詰製造設備を使用して、

A) A缶詰工場の未処理の井水

B) 同工場の脱陰イオン水

C) 脱イオン水

D) 脱イオン水に塩素イオンとして 200 ppm になるように食塩を添加した水

の4種類の水を用いて、果汁 45%、砂糖 15%、クエン酸 0.5%、ビタミンC 0.03%を含むオレンジネクターを調製し、同一ロットの電気メッキブリキ (E.T.  $\leq$ 100) で製缶された無塗装の J-250g 缶に常法に従って充填、巻締めを行なって試験缶詰を製造した。

### 2-2 試験缶詰の貯蔵条件

試験缶詰はそれぞれ2群に分ち、一方はそのまま室温に貯蔵、他方は 37°C 恒温室内に貯蔵して経時的に開缶測定を実施した。

### 2-3 測定方法

開缶数量は同一種類、毎回5缶宛とし、スズ、鉄、硝酸イオンは前報<sup>4)</sup>でのべた方法で測定した。また、用水の水質試験は“上水試験方法”<sup>5)</sup>に準じて測定した。

## 3. 実験結果と考察

A缶詰工場で製造された市販のオレンジネクター、ピーチネクター缶詰の開缶測定結果を Table 1 に示した。これらの缶詰は製造後 260~390 日経過しているがスズ溶出量は 120~203 ppm (従来の経験から製造後 260~390 日経過した正常缶詰のスズ溶出量は 100 ppm 程度である) で、スズ溶出量の法定限度である 150 ppm を超過している缶詰は24缶開缶し 20缶で全体の80%以上に達し、あきらかにスズの異常溶出が認められた。

Table 1 Score sheet for canned nectar marketed.

	Storage period (days)	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)
Orange nectar	260	261	52	14.0	3.2	6.1	177	0.2
		262	48	13.0		6.4	169	
		258	55	16.0		6.8	167	
		261	44	13.0		5.6	167	
	290	263	11	14.0	3.3	6.9	195	0.4
		266	38	10.5		4.5	127	
		267	26	9.0		4.5	144	
		270	38	9.0		4.9	120	
	320	259	33	15.5	3.2	5.1	203	0.4
		266	33	12.5		4.5	186	
		268	50	10.0		4.9	167	
		269	45	10.0		4.5	174	
	390	266	52	11.5	3.3	3.6	163	0.3
		266	45	7.5		3.5	151	
		268	52	11.0		3.6	163	
		268	49	10.0		3.6	165	
Peach nectar	260	264	47	14.0	3.3	2.4	162	0.3
		268	47	12.0		2.5	144	
		251	49	19.0		2.5	180	
		262	48	14.0		2.7	165	
	290	260	47	10.5	3.3	3.1	155	0.4
		268	50	11.5		2.7	158	
		263	49	12.5		3.1	153	
		263	54	13.5		3.2	165	

そこで本工場のネクター缶詰製造方法について検討を行なったが異常は認められなかった。しかし、硝酸イオン含量の多い用水の処理には一般的に脱イオン水製造装置が使用されているが、本工場では用水中の硝酸イオン除去のみを目的として脱陰イオン水製造装置で井水を処理していることが判明した。

Table 1 に示した市販缶詰の缶内面腐食状態は、過去に発生した硝酸イオンによる腐食状態と酷似していることから、調合用水にあやまって硝酸イオンを含む未処理の井水を使用したのか、または、陰イオン吸着能力を超過した陰イオン交換樹脂で井水を処理したため硝酸イオンが完全に除去されていない用水を使用したのではないかと推定される。

Table 1 に示したネクター缶詰の調合用水は入手できないので、A工場の井水、同工場で調合用水として使用している脱陰イオン水、対照として脱イオン水ならびに脱イオン水に塩素として 200 ppm になるように食塩を添加した水、の 4 種類の調合用水を使用してオレンジネクター缶詰を製造し各調合用水の缶内面腐食におよぼす影響を検討した。各用水の水質試験結果を Table 2 に示し

Table 2 Analysis of water used for test canning of orange nectar.

Mark	pH	NH' (ppm)	NO <sub>2</sub> '-N (ppm)	NO <sub>3</sub> '-N (ppm)	Cl' (ppm)	SO <sub>4</sub> ' (ppm)	Organic matter * (ppm)	Total hardness (ppm)	Residue (ppm)
A (Well water)	8.0	—	0.01	7.3	13.1	44.0	0.45	89.0	212
B (Deionized water)	6.3	—	0.01	0.1	98.4	—	0.11	88.2	230
C** (Deionized water)	5.9	—	—	—	—	—	0.1	—	—
D (Deionized water + NaCl***)	5.5	—	0.01	—	198.0	—	0.1	—	321

\* Potassium permanganate consumption.

\*\* Controls.

\*\*\* 200 ppm as Cl'

た。

未処理の井水中には硫酸イオン 44 ppm 含まれていたが、この程度の硫酸イオン含有量は著者ら<sup>2)</sup>の報告から缶内面腐食に影響を与えないことが判明している。この井水中には硝酸性窒素が 7.3 ppm 含まれていたが他の 3 種類の調合用水にはほとんど含まれていなかった。本工場で使用されている脱陰イオン水には塩素イオンが 98 ppm と未処理の井水中よりもかなり多量に含まれていることから考えて、塩素型陰イオン交換樹脂を使用して井水を処理しているものと推定される。

Table 2 に示した 4 種類の水を使用して調合したオレンジネクターの分析結果を Table 3 に示した。

Table 3 Analysis of the nectar before packing.

Mark	pH	Acidity (% as citric acid)	Brix	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	NO <sub>3</sub> '-N (ppm)
A	3.1	0.48	14.7	1.5	6.0	0.1	3.7
B	3.0	0.52	15.2	1.9	7.6	0.1	Tr.
C	3.0	0.49	15.5	2.1	7.4	0.1	Tr.
D	3.0	0.54	15.1	1.5	8.2	0.1	Tr.

この結果からネクターの pH は 3.0、酸度はクエン酸として 0.5%、糖度は 15%、鉄量は 2 ppm、スズ量は 7 ppm 程度で鉛量は 0.1 ppm 程度と調合用水の種類による差は認められない。しかし、硝酸性窒素量は未処理の井水を使用したネクターにのみ 3.7 ppm 検出されたが他の 3 種類の調合用水を使用したジュース中には検出されなかった。これら 4 種類のオレンジネクターを A 缶詰工場のネクター缶詰製造設備を使用して、同一ロットの電気メッキブリキ (ET. # 100) で製缶された内面無塗装の J-250 g 缶に常法通り充填し、試験缶詰を製造した。試験缶詰は室温ならびに 37°C 恒温室内に貯蔵して、同一種類 5 缶宛経時的に開缶測定を行なった。37°C 恒温室内に 1 カ月、3 カ月、6 カ月間貯蔵した缶詰の開缶測定結果を Table 4 に、また、室温 24 カ月間貯蔵中におけるスズ溶

Table 4 Score sheet for test packs of canned orange nectar. (Stored at 37°C.)

Storage period (months)	Mark	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)
1	A	270	37	10.3	3.0	1.6	233	0.1
	B	267	41	11.4	3.0	2.0	97	0.1
	C	264	44	13.0	3.0	2.5	91	0.1
	D	268	44	11.4	3.0	2.0	86	0.1
3	A	266	38	11.8	3.0	1.7	302	0.3
	B	267	39	11.9	3.0	2.1	142	0.2
	C	263	39	13.4	3.0	3.4	143	0.1
	D	266	45	12.2	3.0	2.2	132	0.1
6	A	267	32	11.3	3.1	1.9	355	0.5
	B	266	35	10.6	3.1	1.9	205	0.3
	C	268	33	11.1	3.0	3.4	236	0.4
	D	269	35	10.0	3.0	2.1	206	0.3

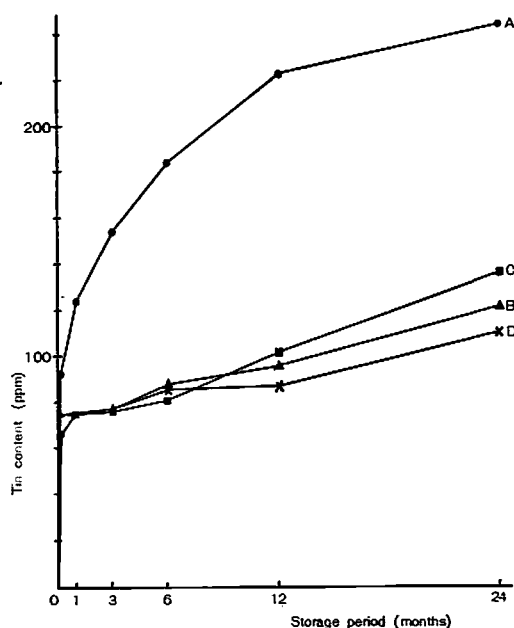


Fig. 1. Change in tin content during storage of canned orange nectar. (Stored at room temp., Average of 5 cans)

出量の経時変化を Fig. 1 に示した。Table 4 で明らかなように、内容量、ヘッドスペースならびにジュースの pH は調合用水の種類による差はほとんど認められないし、また、金属溶出量と関係のある真空度にも差は認められなかった。6 か月間貯蔵した場合の鉄量は 2~3.5 ppm で対照の脱イオン水を調合用水として使用した缶詰で若干多い傾向が認められるが鉛量においては調合用水の種類による差は認められなかった。

スズ溶出量については、Table 4 ならびに Fig. 1 から明らかなように硝酸性窒素 7.3ppm 含んだ未処理の井水を調合用水に使用した場合、製造後 1 か月間貯蔵で他の 3 種類の硝酸イオンを含まない調合用水を使用した缶詰と大きな差が認められた。硝酸イオンを含まない調合用水を使用したジュース缶詰では室温 24 か月間経過してもスズ溶出量は法定限度の 150 ppm 以下であ

るが、硝酸性窒素 7.3 ppm 含んだ調合用水を使用した缶詰では室温 3 か月間貯蔵でスズ溶出量は 150 ppm を超過している。

塩素イオンのスズ溶出量におよぼす影響を調べるため脱イオン水に塩素イオン 200 ppm になるように食塩を添加した調合用水を使用して製造したジュース缶詰のスズ溶出量は脱イオン水を使用した対照缶詰と同程度もしくは若干少ない傾向を示していることから考えて、この程度の塩素イオン量は何ら影響のないことが判明した。また、脱陰イオン水を使用しても硝酸イオンが含まれていなければスズの異常溶出は起らないが、脱イオン水製造装置は水の比抵抗測定によって簡単に水の純度測定は可能であるが、脱陰イオン水製造装置では水の比抵抗測定によって簡単に硝酸イオン除去の目的が達成されているか否かの判定が困難なため、GR硝酸試薬<sup>6)</sup>、ジフェニルベンチジン試薬<sup>7)</sup>などで水中の硝酸イオン量を確認して使用しなければならない。

#### 4. 総 括

調合用水中の硝酸イオン除去を目的として脱陰イオン水を使用している缶詰工場製の市販ネクター缶詰でスズの異常溶出を起していることが判明したのでその原因を調査した。

1) 脱陰イオン水をオレンジネクター缶詰の調合用水に使用しても、処理水中に硝酸イオンが含まれていなければスズの異常溶出は認められない。

2) 調合用水中に塩素イオンが 200 ppm 含まれていてもスズ溶出量には影響を与えなかった。

3) 市販ネクター缶詰のスズ異常溶出原因は、調合用水にあやまって硝酸イオンを含む井水を使用したためか、または、陰イオン吸着能力を超過した陰イオン交換樹脂で水を処理したため吸着されずに残存した硝酸イオンによるものと推定される。

終りに本試験にご援助、ご協力賜わったA缶詰工場ならびに東洋製罐株式会社に感謝致します。

#### 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, 358 (1965).
- 3) 岩本喜伴, 堀尾嘉友, 小村祥子, 前田瑠子: 食衛誌, 8, 494 (1967).
- 4) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田瑠子, 堀尾嘉友, 小村祥子: 栄養と食糧, 21, 50 (1968).
- 5) 日本水道協会編: “上水試験方法”, (1960).
- 6) 東京大学農学部農芸化学教室: 実験農芸化学, 別巻, p. 76 (1964). (朝倉書店).
- 7) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田瑠子: 食品工誌., 15, 265 (1968).