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 (Ⅲ)

Studies on Abnormal Detinning of Tin Can with Nitrate in Foods (III)

バナナ中の硝酸塩含量とかん内面腐食について

Nitrate in Banana and Internal Corrosion of Canned Banana Drink

(昭和 45 年 1 月 31 日 受理)

岩 本 喜 伴* 宮 崎 正 則*
(Yoshitomo Iwamoto) (Masanori Miyazaki)

前 田 琇 子* 堀 尾 嘉 友*
(Yuuko Maeda) (Takatomu Horio)

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

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

(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 III, 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 IV).

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

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来た。また風味の良さなどからかん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、従来よりバナナをかん詰原料として使用した場合にスズ異常溶出事故の偶発することが知られている¹⁾。

第 1 報²⁾ 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し、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、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。

実 験 方 法

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各々 3 cm と中央部 3 cm 巾に切り取り、それぞれの部位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) 試験かん詰

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 種類の調合ジュースを同一ロットの HD プリキで製かんされた内面無塗装の BF-2 号かんに 80 g 宛冷間充填し、O 型シーマで、バキュームチャンパー内のゲージ指度 50 cm/Hg の真空度で巻締め、のち 85°C、10 分間殺菌を行なって試験かん詰を製造した。

試験かん詰は室温ならびに 37°C 恒温室内に貯蔵して、各種類 3 かん宛経時的に開かん測定を行なった。

3) 開かん測定方法

第 2 報³⁾ で述べた方法で試験かん詰を開かんし測定を

* (財)東洋食品研究所

Table I. Nitrate content in banana

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

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

Table II. Analysis of banana drinks for test packing

Mark	pH	Puree* content (%)	Determined				
			pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	NO ₃ -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.

行なった。なお、硝酸塩の測定は Bray 氏法¹⁾に準じて行なった。

実験結果と考察

1) パナナ中の硝酸塩含量

市販パナナ生果中の硝酸塩含量の測定結果を Table I に示した。

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

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

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

果肉中の硝酸性窒素は 3~36ppm 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²⁾ で述べた如く、栽培条件や収穫時期などの差によるものと考えられる。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。

2) バナナジュースかん詰のスズ異常溶出

Table II に充填前の調製ジュースの分析結果を示した。

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 10ppm で 45% 含む場合には 18ppm 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かんに詰められてい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 III に 90 日間貯蔵した試験かん詰の開かん測定結果を示した。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。

これらの結果は、第 2 報³⁾ で述べたトマトジュースかん詰と同じ傾向で、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 日目までの早期のかん詰で急速に起こり以後定常状態を示しているが、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 のかん詰を室温で 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、かん内で対流の起こ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 のかん詰を 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で、貯蔵 14 日目に残存硝酸塩は微量となった。

一方、pH 4 のかん詰のスズ溶出量は pH 3 のかん詰にくらべて少ないが硝酸塩の減少も遅く、室温 90 日間貯蔵の場合には果汁含量の多いかん詰においては 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かん詰では検出されなかった。

Table III に示した如く 90 日間貯蔵かん詰で硝酸塩が

Table III. Analysis of test packs stored for 90 days

Storage temp.	Mark	Net wt. (g)	Vac. (cm/Hg)	Headspace (mm)	pH	Fe (ppm)	Sn (ppm)	Pb (ppm)	NO ₃ '-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

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

Storage temp.	Mark	NO ₃ '-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.

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 IV に示したように約 30 ppm になることが判明した。

Seale¹⁾によると、かん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⁵⁾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 IV の結果から、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。

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）を異にした試験かん詰を製造し、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、硝酸性窒素は3～30ppmとバラツキが認められた。

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かん詰で認められたのと同様にバナナジュースかん詰においても製造後短期間内にスズの異常溶出が認められた。

3) 実かん試験の結果から硝酸性窒素1ppmに対するスズの溶出量は約30ppmであった。

4) バナナをかん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。

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ならびに本文のご校閲をいただいた大阪府立大学農学部辰巳忠次教授に深謝いたします。

文 献

- 1) Seale, P. E.: *Food Tech. in Australia*, **19**, 493 (1967)
- 2) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田瑠子, 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, 前田瑠子, 堀尾嘉友, 小村祥子: 栄養と食糧, **21**, 50 (1968)
- 4) Woolley, J. T. & Hichs, G. P.: *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)