缶内面からのスズ溶出に及ぼす 2-ピロリドン-5- カルボン酸の影響†

後 藤 英 子, 前 川 昭 男, 鈴 木 隆 雄
東京農業大学農芸化学科栄養食品化学研究室

Effect of 2-Pyrrolidone-5-Carboxylic Acid on Dissolution of Tin from Can†

Eiko GOTO, Akio MAEKAWA, Takao SUZUKI
*Laboratory of Nutrition and Food Chemistry, Department of Agricultural
Chemistry, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo*

Effect of 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid (PCA) on tin corrosion in plain tin-plated can model systems were studied. water solutions of PCA, sucrose and L-ascorbic acid (AsA) were packed in cans. Tomato juice sample with and without added PCA were canned similarly. Each test pack was allowed to stand at 37°C for 60 days. Detinning was found remarkable even in the initial stage of storage in the test packs containing PCA alone, with formation of white deposits which are probably composed of PCA and tin. In the case with the test cans containing the tomato juice samples with added PCA, a remarkable detinning phenomenon was observed only after 30 days of storage. Neither sucrose nor AsA had any significant effect on detinning rate under our experimental conditions.

It is thus concluded that PCA acting as one of the factors accelerating detinning in a plate can system, have an adverse influence on the storage of canned tomato products.

(Received October 8, 1980)

著者らは先に細管式等速電気泳動法によりトマトならびにトマト加工品中の 2-ピロリドン-5-カルボン酸 (以下 PCA と記す) を測定し、トマト生果実中の PCA 含量は成熟段階により変化し、完熟果で増加すること、トマト加工品中では生果実に比べ高い値を示し、前駆体のグルタミンより PCA が生成されると推察、さらにトマト加工品中では PCA が総有機酸量の約 30% を占めることを報告¹⁾した。一方トマト生果実中、あるいは缶詰トマトジュース等の加工品に含まれる PCA の食品化学的特性について述べた報告は少ないので、今回著者らは無塗装缶を用い PCA を添加したトマトジュース缶詰を試製し、トマトジュース缶詰の品質、とくに缶内面からのスズ溶出に対する PCA の影響を検討した。

実 験 方 法

実験にはトマトジュースを含まず、PCA、ショ糖、L-アスコルビン酸 (AsA) からなる PCA モデル缶詰 (PCA 缶詰) ならびに PCA を添加したトマトジュース缶詰 (トマトジュースモデル缶詰) を試製し、37°C の恒温器中で60日間貯蔵、その間10日、30日目に開缶し、スズの溶出量ならびに PCA 量の変化を測定、併行して pH、滴定酸度等を測定した。

1. PCA 缶詰の試製

水にショ糖 5%, AsA 20 mg% を添加したものを基本液とし、これに PCA 0.04 mol を添加した溶液を同一ロットの東洋製缶製無塗装 4 号缶にコールドバック法によって充填した。真空巻締後 95°C 15 分間加熱殺菌して冷却、ただちに開缶するものを除き貯蔵した。また基本液の各構成成分のみの缶詰、すなわちショ糖缶詰、AsA 缶詰も同様に試製した。

2. トマトジュースモデル缶詰の試製

市販缶詰トマトジュースに PCA 0.02 mol を添加し、PCA 缶詰の場合と同様に試製し貯蔵した。

† 2-ピロリドン-5-カルボン酸の食品化学的研究
(第2報)
Food Chemical Studies on 2-Pyrrolidone-5-Carboxylic Acid (Part 2)
〒156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1

3. 測定方法

溶出スズ量は原子吸光法²⁾, PCA量は細管式等速電気泳動法¹⁾ また滴定酸度は0.1N水酸化ナトリウムにより滴定し, クエン酸量に換算した。糖度は糖度計, 真空度は真空計³⁾ によって測定した。

実験結果

1. PCA缶詰

PCA缶詰はその貯蔵期間中に膨張缶等の外観上の変化はみられなかった。さらにTable 1に示したように貯蔵期間中の真空度は 18 ± 3 cm/Hg, ヘッドスペースは 13 ± 1 mmであり, とともに経日的変化はみられなかった。スズの溶出量はTable 2に示したようにPCA添加により試製直後から増加する傾向を示し, 貯蔵60日後では無添加区が8 ppmであるのに対し, PCA添加区は224 ppmと顕著な増加を示した。さらに基本液の構成成分であるショ糖缶詰, AsA缶詰ではスズの溶出は認められなかった。

またPCA添加区では試製直後に缶内容液が白濁し, 白色の析出物を生じた。析出物量は105°C乾燥法により

Table 1. Degree of vacuum and head space in canned PCA model and canned tomato juice model.

Sample	Degree of vacuum (cm/Hg)	Head space (mm)
Canned PCA model		
Control	19 ± 4	13 ± 1
PCA added	18 ± 3	13 ± 1
Canned tomato juice model		
Tomato juice	20 ± 2	14 ± 1
PCA added	23 ± 3	14 ± 1

Mean $\pm$ S.D. of 20 cans.

測定した結果, 試製直後で49 mg%, 60日後で85 mg%と増加した。この析出物中にスズが含まれていることを原子吸光分析の結果より認めた。なお析出物はショ糖缶詰, AsA缶詰中では生ぜずPCAを添加することにより認められた。

溶液中のPCA量はTable 3に示したように試製直後で 344 ± 19 mg%, 60日後で 132 ± 23 mg%となり経日的に減少していた。

その他pH, 滴定酸度および糖度の変化はTable 4に示したごとくであり, pHはPCA添加により無添加区3.80に対して2.45を示したが経日的には明らかな変化は認められなかった。滴定酸度はPCA添加により無添加区0.01%に対し, PCA添加区0.39%であったが10日目に0.27%に減少した。

2. トマトジュースモデル缶詰

トマトジュースモデル缶詰においても貯蔵期間中に外観上の変化を示したものはなく, さらにTable 1に示したように真空度 23 ± 3 cm/Hg, ヘッドスペース 14 ± 1 mmで経日的変化はみられなかった。

スズの溶出量はTable 5に示したようにPCA添加区の貯蔵30日後で 207 ± 24 ppmとなり, 無添加区の 157 ± 6 ppmと比べ有意差($p < 0.05$)をもって多く, PCA添加によるスズ溶出の促進傾向が示された。

さらにトマトジュース中のスズ溶出量とトマトパルプ部を東洋濾紙, No. 2で濾過した濾液中のスズ溶出量を比べるとTable 5に示したように明らかな差は認められなかった。

PCA量はTable 6に示したように無添加区では試製直後に 137 ± 4 mg%, 60日後では 185 ± 6 mg%と増加し, PCA添加区でも増加の傾向がみられた。

pH, 滴定酸度, 糖度等の測定結果はTable 7に示したごとくであり, pHはPCA添加によりわずかに低下しているがその滴定酸度には顕著な変化はみられなかった。糖度は経日的に減少傾向を示した。

Table 2. Change of tin content in canned PCA model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
Tin content (ppm)				
Control	1 ± 0	4 ± 2	6 ± 1	8 ± 2
PCA added	53 ± 2	190 ± 14	214 ± 28	224 ± 25
Control : Water added AsA (20 mg%) and Sucrose (5%)				
Canned water	1 ± 0	1 ± 0	1 ± 0	2 ± 1
Canned AsA	1 ± 0	2 ± 1	2 ± 0	2 ± 1
Canned sucrose	2 ± 1	2 ± 1	2 ± 0	3 ± 1

Mean $\pm$ S.D. of 5 cans.

Table 3. Change of PCA content in canned PCA model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days PCA content (mg%)	30 days	60 days
Control	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCA added	344±10	212± 9	204± 7	132± 6

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 4. Change of pH, titratable acidity and observed percentage of sugar in canned PCA model.

Storage interval		0	10	30	60 (days)
pH	Control	3.80±0.00	3.64±0.02	4.70±0.10	4.70±0.12
	PCA added	2.45±0.05	2.46±0.03	2.68±0.03	2.57±0.05
Titratable acidity (%)	Control	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
	PCA added	0.39±0.06	0.27±0.03	0.27±0.03	0.28±0.04
Observed percentage of sugar (%)	Control	5.3 ±0.1	5.3 ±0.1	5.3 ±0.0	5.3 ±0.1
	PCA added	5.3 ±0.1	5.2 ±0.0	5.3 ±0.0	5.2 ±0.1

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 5. Change of tin content in canned tomato juice model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days Tin content (ppm)	30 days	60 days
Tomato juice				
Tomato juice	22± 6	107±11	157± 6	184± 9
PCA added	23± 6	126±23	207±24	223±23
Filtrate of tomato juice				
Tomato juice	28± 8	101±13	130± 8	173± 5
PCA added	29± 4	123±11	158±11	224±18

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 6. Change of PCA content in canned tomato juice model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days PCA content (mg%)	30 days	60 days
Tomato juice	137± 4	147± 6	173± 3	185± 7
PCA added	490±12	503±12	506±13	515±15

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 7. Change of pH, titratable acidity and observed percentage of sugar in canned tomato juice model.

Storage interval		0	10	30	60 (days)
pH	Tomato juice	4.30±0.04	4.55±0.02	4.40±0.00	4.29±0.02
	PCA added	4.10±0.01	4.21±0.03	4.10±0.01	3.82±0.04
Titratable acidity (%)	Tomato juice	0.49±0.01	0.45±0.00	0.40±0.01	0.41±0.00
	PCA added	0.55±0.01	0.55±0.02	0.55±0.00	0.53±0.00
Observed percentage of sugar (%)	Tomato juice	5.6 ±0.0	5.6 ±0.1	5.1 ±0.1	5.0 ±0.1
	PCA added	5.4 ±0.0	5.0 ±0.1	5.3 ±0.1	5.1 ±0.0

Mean±S.D. of 5 cans.

考 察

缶内面腐食の進行はスズの溶出という現象からはじまり、この段階では従来、缶内容物中に存在する酸素、有機酸、硫黄、硫化物、色素などが電解を促進する影響物質として報告されている⁴⁾。とくにトマトジュースでは硝酸塩⁵⁾やグルタミン酸と有機酸の結合物について⁶⁾検討されているが、本実験で得られたようなスズ溶出に対する PCA の影響についての報告はまったくない。今回の結果からスズの溶出状態は、PCA 缶詰ならびにトマトジュースモデル缶詰の場合とも貯蔵期間中に外観および真空度について変化がみられなかったことから酸素ガス等の発生を伴わないものであったことが推測され、実験期間中における缶内面腐食はスズメッキ層の段階であり鉄地金層にまで至っていないと推察される。

さらに PCA とスズ溶出との関連性についてみると、溶出スズ量は PCA 缶詰、トマトジュースモデル缶詰のいずれにおいても PCA を添加することにより明らかに増加することが認められた。しかし一般に缶詰内容物中の pH が低い場合は腐食性が強くなるといわれており⁷⁾、今回の実験結果から pH とスズの溶出量との関連性についてみると PCA 缶詰の場合には PCA を添加したことによる pH 低下の影響が大きいと考えられる。一方、Kahman ら⁸⁾によるとスズの溶出はたんに内容物の pH に関係するばかりでなく酸の種類、すなわち酸根の種類によって影響されるとしている。この点についてはトマトジュースモデル缶詰の場合は一般に天然物があると考えられる緩衝作用によって PCA 添加による pH の変化が小さく、スズ溶出の促進は PCA の酸根の性質によると推察される。またトマトジュースモデル缶詰では、溶出されたスズはトマトジュース部と濾液部では明らかな差が示されなかったことから濾液中に存在していることが認められた。さらに PCA 量の増加についてはグルタミンからの生成によると推察される⁹⁾。

一方 PCA 缶詰の PCA 添加区で生じたスズを含有する白色の析出物については Table 3 に示したごとく、PCA 量が試製直後から減少していることから PCA 添加によって生じた析出物中にスズとともに PCA が含まれると推測される。堀尾ら¹⁰⁾はオレンジジュースのモデル缶詰中に生じた白色結晶性物質についてクエン酸スズ生成の可能性を指摘しており、この析出物と PCA との関連性について今後さらに検討を進めたい。

また、このように PCA の増加は缶詰加工品中で品質に対し影響を及ぼすことが考えられ、トマトジュース中に含まれる PCA の前駆体であるグルタミン、グルタミン酸と PCA との関連性についても検討を進めたい。

要 約

PCA 缶詰、トマトジュースモデル缶詰を試製し、PCA 添加による缶内面からのスズ溶出に対する影響を検討した。

1) PCA を添加することにより、缶内面からのスズの溶出は促進され、PCA 缶詰では試製直後より、トマトジュースモデル缶詰では貯蔵 30 日後より明らかな影響が認められた。

2) PCA 缶詰では PCA を添加することによりスズを含む白色の析出物が生成し、貯蔵期間中に増加した。

3) トマトジュースモデル缶詰では溶出されたスズはトマトジュースの濾液部に存在していることが明らかとなった。

本研究を遂行するにあたり缶詰製造についてご助言をいただいた本学農産製造学研究室松本信二助教授、菊池修平講師の両氏に感謝いたします。

本研究の要約は昭和55年8月、北海道で行なわれた栄養・食糧学会で報告した。

文 献

- 1) 後藤英子, 前川昭男, 鈴木隆雄: 栄養と食糧, 33, 225 (1980)
- 2) 農林水産技術会議事務局: 食品分析研究会報告書, p. 104 (1954)
- 3) 東京大学農学部農芸化学教室: 実験農芸化学, 別巻, p. 285 (1969), 朝倉書店
- 4) 谷川英一, 元広輝重, 秋葉 稔: 缶詰製造学, p. 292 (1961), 恒星社厚生閣版
- 5) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田秀子, 堀尾嘉友, 小林祥子: 栄養と食糧, 21, 50 (1968)
- 6) 竹内伊公子, 前渕綱子, 長田博光: 日本食品工業学会誌, 22, 1 (1975)
- 7) 緒方邦安: 園芸食品加工と利用, p. 250 (1978), 養賢堂
- 8) Kahman, E.F. and Saborn, N.H.: *Ind. Eng. Chem.*, 22, 615 (1930)
- 9) Mahdi, A.A., Rice, A.C. and Weckel, K.G.: *J. Agri. Food. Chem.*, 7, 712 (1959)
- 10) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, 6, 358 (1965)

(昭和55年10月8日受理)