L-グルタミン酸および L-グルタミンからの 2-ピロリドン-5-カルボン酸の生成と缶内面からのスズ溶出に及ぼす影響†

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 L-Glutamic Acid and L-Glutamine 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

This work deals with the detinning effect of L-glutamine (Gln) and L-glutamic acid (Glu) which are possible precursors of 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid (PCA) and of citric acid as main organic acid of tomato juice. Water solution of sucrose and L-ascorbic acid (AsA) containing each of PCA, Gln, Glu and citric acid were packed in cans. Tomato juice samples containing added PCA, Gln, Glu and citric acid were canned similarly. Each canned sample was allowed to stand at 37°C for 60 days, and then analyzed for tin and PCA contents.

The conversion of Gln to PCA was observed in both the water solution system and the tomato juice sample. But the detinning by PCA was suppressed by the remaining Gln. In the water solution system of Gln the detinning was observed to be particularly slow to proceed.

The addition of citric acid accelerated the detinning as did the addition of PCA.

(Received December 10, 1980)

■ 著者らはさきにトマト生果実ならびにトマト加工品中の 2-ピロリドン-5-カルボン酸 (PCA) を測定し、生果実中の PCA 含量が完熟果で増加すること、ならびにトマト加工品中では生果実に比べ含量の多いことを報告¹⁾した。さらに前報において無塗装缶内面からのスズ溶出に対する PCA の影響を検討し、PCA がスズの溶出を促進することを報告した²⁾。

今回著者らはトマト中に含まれるグルタミン酸 (Glu) およびグルタミン (Gln) が加工時の加熱ならびに貯蔵中に PCA へ転換すると推測し、Glu, Gln を添加したモデル缶詰を試製して前駆体からの PCA への転換ならびにそれらのスズ溶出に対する影響について検討を行なった。さらに PCA との比較を目的として、トマト中のおもな有機酸であるクエン酸のスズ溶出に対する影響に

ついても検討を行なった。

実験方法

実験には同一ロットの東洋製缶製無塗装 4 号缶を用い、添加する PCA, Glu, Gln, クエン酸の影響を明確にするため、トマトジュースを含まないモデル缶詰を試製した。すなわちショ糖、アスコルビン酸 (AsA) および水を含むものを基本液とし、これに PCA を添加した缶詰 (PCA 缶詰), Glu 添加の缶詰 (Glu 缶詰), Gln 添加の缶詰 (Gln 缶詰) およびクエン酸添加の缶詰 (クエン酸缶詰) を試製した。一方、トマトジュースにも PCA, Glu, Gln, クエン酸を添加し、缶詰を試製した。これらの缶詰は 37°C の恒温器中で 60 日間貯蔵し、その間 10 日、30 日目に開缶し、スズの溶出量ならびに PCA 量, pH, 滴定酸度の測定を行なった。Gln 缶詰においては Gln 量を測定した。

1. モデル缶詰の試製

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, Glu, Gln ならびにクエン酸をお

† 2-ピロリドン-5-カルボン酸の食品化学的研究 (第 3 報)

Food Chemical Studies on 2-Pyrrolidone-5-Carboxylic Acid (Part III)

〒156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1

のおの単独に 0.04 mol ずつ添加した。溶液はただちにコールドバック法により缶に充填し、真空巻締後 95°C で 15 分間の加熱殺菌を行なった。冷却後ただちに開缶するものを除き 37°C で貯蔵した。

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, Glu, Gln ならびにクエン酸をおのおの単独に 0.02 mol ずつ添加し、モデル缶詰の場合と同様に缶詰を試製した。

3. 測定方法

溶出スズ量は原子吸光法³⁾、PCA 量は細管式等速電気泳動法¹⁾により測定した。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。真空度は真空計⁴⁾によって測定した。Gln 缶詰中の Gln 量は試料液に対しスルホサリチル酸 5% を加え定容し、40,000 rpm 30 分遠心分離を行ない、上層を日立 835 型高速アミノ酸自動分析計にて測定した。

実験結果

1. モデル缶詰

モデル缶詰では貯蔵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、貯蔵中の真空度は PCA 缶詰で 18±3 cm/Hg, Glu 缶詰 17±3 cm/Hg, Gln 缶詰 15±2 cm/Hg, クエン酸缶詰 18±1 cm/Hg であり、各缶詰とも経日的な変化はみられなかった。またヘッドスペースの変化もすべての缶詰で認められなかった。

スズの溶出量は Table 2 に示したように PCA 缶詰では貯蔵 60 日目に 224±25 ppm であるのに比べ、Glu 缶詰では 80±5 ppm と少なく、とくに Gln 缶詰では 3±2 ppm と 60 日目でもほとんどスズの溶出がみられな

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

Sample	Degree of vacuum (cm/Hg)	Head space (mm)
Canned model		
Canned PCA	18±3	13±1
Canned Glu	17±3	14±1
Canned Gln	15±2	14±1
Canned citric acid	18±1	13±1
Canned tomato juice model		
PCA added	23±3	14±1
Glu added	19±4	14±1
Gln added	20±3	15±1
Citric acid added	21±2	15±1

Mean±S.D. of 20 cans.

Table 2. Change of tin content in canned model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
Canned PCA	53±2	190±14	214±28	224±25
Canned Glu	2±2	68±9	74±13	80±5
Canned Gln	1±1	2±1	3±2	3±2
Canned citric acid	134±2	182±4	185±5	245±17

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 3. Change of PCA content in canned model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
Canned PCA	344±10	219±9	204±7	132±6
Canned Glu	N.D.	9±1	19±3	27±3
Canned Gln	37±3	68±3	108±18	130±19
Canned citric acid	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Mean±S.D. of 5 cans.

かった。一方クエン酸缶詰の場合、試製直後は 134±2 ppm と PCA 缶詰に比べ高い値を示しているが、10 日目、30 日目では PCA 缶詰のほうが高い値を示し、60 日目のスズ溶出量は両者間に有意差 ($p<0.05$) は認められなかった。

溶液中の PCA 量は Table 3 に示したように、PCA 缶詰では試製直後に 344±10 mg% であり、60 日目には 136±6 mg% と減少した。Gln 缶詰では試製直後より PCA が 37±3 mg% 生じ、60 日目で 130±19 mg% と顕著に増加した。さらに Glu 缶詰では 10 日目より PCA が生じ、経日的に増加したが Gln 缶詰に比べ生成量は少なかった。Gln 缶詰内の Gln 量を測定した結果は Table 4 に示したように経日的に減少していることが認められた。

Table 4. Content of PCA and decrease of Gln in canned Gln model.

	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
Content of PCA	0	31±1	71±10	93±12
Decrease of Gln	0	33±21	214±20	362±60

Mean±S.D.

Table 5. Change of pH and titratable acidity in canned model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
	(pH)			
Canned PCA	2.45±.05	2.46±.03	2.68±.03	2.57±.05
Canned Glu	3.20±.05	3.15±.00	3.23±.06	3.13±.03
Canned Gln	4.33±.06	4.55±.00	4.89±.03	5.24±.04
Canned citric acid	2.23±.06	2.29±.01	2.48±.01	2.45±.04
Sample	Titratable acidity (%)			
Canned PCA	0.39±.06	0.27±.03	0.27±.03	0.28±.04
Canned Glu	0.27±.03	0.27±.03	0.28±.05	0.28±.03
Canned Gln	0.05±.03	0.05±.03	0.05±.05	0.05±.05
Canned citric acid	0.78±.09	0.72±.10	0.73±.05	0.73±.06

Mean±S.D. of 5 cans.

pH の変化は Table 5 に示したように添加した PCA, Glu, Gln およびクエン酸の pH が影響し、試製直後に PCA 缶詰 2.45, Glu 缶詰 3.20, Gln 缶詰 4.33 ならびにクエン酸缶詰 2.23 であった。経日的な変化はクエン酸缶詰以外は上昇傾向を示し、とくに Gln 缶詰では 4.33 から 5.24 へと変化した。滴定酸度については Table 5 に示したように試製直後に PCA 缶詰 0.39%, Glu 缶詰 0.27%, Gln 缶詰 0.05% およびクエン酸缶詰 0.78% であった。しかし経日的な変化は各缶詰とも認められなかった。

また前報²⁾で述べた PCA 缶詰中に生成したスズを含む白色の析出物については Glu 缶詰に 30 日目より析出することが認められた。しかし、Gln 缶詰およびクエン酸缶詰中では認められなかった。

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中に外観上の変化を示したものはなく、また Table 1 に示したように各区とも真空度とヘッドスペースに経日的な変化は認められなかった。

スズの溶出量は Table 6 に示したように PCA 添加区が 60 日目 223±23 ppm であるのに対し、Glu 添加区は 134±13 ppm, Gln 添加区は 136±8 ppm といずれも PCA 添加区に比べ少なかった。クエン酸添加区では 251±21 ppm を示したが、PCA 添加区との間で溶出スズ量に有意差 ($p<0.05$) は認められなかった。

Table 6. Change of tin content in canned tomato juice.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
	Tin content (ppm)			
None added	22±6	107±11	157±6	184±9
PCA added	23±6	126±23	207±24	223±23
Glu added	29±5	91±18	93±7	134±13
Gln added	20±3	100±6	108±2	136±8
Citric acid	37±8	203±29	212±23	251±21

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 7. Change of PCA content in canned tomato juice model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
	PCA content (mg%)			
None added	137±4	147±6	173±7	185±7
PCA added	490±12	503±12	506±13	515±15
Glu added	139±3	150±7	170±11	181±13
Gln added	187±12	218±15	223±14	250±14
Citric acid added	137±3	147±7	152±5	175±8

Mean±S.D. of 5 cans.

Table 8. Change of pH and titratable acidity in canned tomato juice model.

Sample	Storage interval			
	0	10 days	30 days	60 days
	(pH)			
PCA added	4.10±.01	4.21±.03	4.10±.01	3.82±.04
Glu added	4.15±.02	4.45±.03	4.13±.05	4.00±.00
Gln added	4.30±.09	4.55±.05	4.30±.01	4.20±.06
Citric acid added	3.91±.04	4.20±.02	4.00±.05	3.75±.00
Sample	Titratable acidity (%)			
PCA added	0.55±.01	0.55±.02	0.55±.00	0.53±.00
Glu added	0.63±.02	0.59±.00	0.61±.02	0.61±.00
Gln added	0.51±.01	0.46±.02	0.48±.00	0.45±.00
Citric acid added	0.78±.01	0.78±.01	0.81±.02	0.79±.00

Mean±S.D. of 5 cans.

PCA 量は Table 7 に示したように、Glu 添加区およびクエン酸添加区は無添加区と同様の傾向を示しているが、Gln 添加区は 60 日目までに 63 mg% の増加が認められた。

pH については Table 8 に示したように試製直後に PCA 添加区 4.10, Glu 添加区 4.15, Gln 添加区 4.30, クエン酸添加区 3.91 を示し、各添加区間の差は小さかった。滴定酸度については Table 8 に示したように PCA 添加区 0.55%, Glu 添加区 0.63%, Gln 添加区 0.51% であり、クエン酸添加区は 0.78% を示し他の添加区に比べ高い値を示した。経日的には各添加区とも変化は認められなかった。

考 察

缶詰トマトジュース中で PCA 量が増加する原因として【Mahdi⁹⁾ や Rice⁹⁾ らは前駆体の Glu や Gln より生成されるとし、加工時の加熱や貯蔵中に PCA へ変化すると報告している。著者らが今回行った測定の結果ではモデル缶詰の場合の Glu 缶詰, Gln 缶詰ともに PCA の生成と経日的な増加が認められたが、とくに Gln 缶詰中では Gln の減少と PCA の生成、増加が認められ、60 日目で添加した Gln の 25% が PCA へ転換した。一方 Glu 缶詰での転換率は 5% であった。

これらの現象は著者らがさきに行なった PCA, Glu および Gln の安定性試験の結果⁹⁾ ならびに Orlowski ら⁹⁾ が指摘しているように Gln は Glu に比べ、加熱に対して不安定であることと関連すると推察される。さらにトマトジュースモデル缶詰の場合についても、Gln 添加区では無添加区や Glu 添加区に比べ PCA 量の経日的増加量が多く、モデル缶詰と同様に添加した Gln が缶詰試製時の加熱や貯蔵温度の影響で PCA へ転換したと推測される。次にスズ溶出量との関連性についてみると前報⁹⁾ で PCA 添加によりスズの溶出が促進されることを報告したが今回の結果ではモデル缶詰の場合、Glu 缶詰と Gln 缶詰の溶出スズ量は PCA 缶詰に比べ少なく、とくに Gln 缶詰は 60 日目においても 3 ± 2 ppm であった。このことは Gln から一部が PCA に転換したとしてもその生成量が少ない場合に、残存する Gln によってスズの溶出が抑制されていると推測される。このことは一般的にアミン類は防食効果⁹⁾ のあることが知られていることから、Gln 缶詰内においても Gln が防食効果を示し、さらに pH が他の添加区に比べ 4.33 と高く、60 日目には 5.24 となっていることと滴定酸度が 0.05% であることなども影響していると推察される。トマトジュースモデル缶詰の場合についても、貯蔵 60 日目における Glu および Gln 添加区のスズ溶出量は PCA 添加区に比べ少なく、さらに無添加区に比べても有意に

少なかった。しかも各添加区の pH に大きな差がみられないため、トマトジュース中への Glu および Gln 添加がスズの溶出を抑制したのではないかと推測される。

またモデル缶詰中の PCA 缶詰でスズを含む析出物が生じているのに対し、Gln 缶詰では PCA の生成が認められたにもかかわらず析出物が生じなかった。これはスズの溶出が抑制されたためと推察される。

次にトマト中のおもな有機酸であるクエン酸を添加した場合と PCA 添加のスズ溶出に対する影響を比較してみると、モデル缶詰では 60 日目においてクエン酸添加缶詰と PCA 添加缶詰との間にスズ溶出量の差は認められなかった。しかしクエン酸缶詰で試製直後のスズ溶出量が多い原因はクエン酸が酸素存在下でスズの溶出を促進することから¹⁰⁾、缶詰試製の際や缶内残存の酸素が影響したものと思われる。さらにトマトジュースモデル缶詰においてもクエン酸添加区と PCA 添加区のスズ溶出量に有意差がないことから、PCA は果実およびそれらのジュース缶詰の内面腐食に影響を及ぼす因子の一つとされているクエン酸と同程度の影響を示すことが示唆された。

要 約

PCA および Glu, Gln さらにクエン酸を単独に添加したモデル缶詰ならびにトマトジュースモデル缶詰を試製し、37°C で 60 日間貯蔵した場合の Glu, Gln からの PCA への転換ならびにスズ溶出量との関連性について検討した。

- 1) モデル缶詰ならびにトマトジュースモデル缶詰中の PCA 量の増加は Gln からの転換によるものが多く、その転換は加熱の影響によると推察された。
- 2) スズの溶出量は Glu 缶詰, Gln 缶詰は PCA 缶詰に比べ少なく、とくに Gln 缶詰はスズの溶出がほとんどみられなかった。さらにトマトジュースモデル缶詰では Glu 添加および Gln 添加によりスズの溶出が抑制される傾向を示した。
- 3) PCA 添加によるスズの溶出量はモデル缶詰、トマトジュースモデル缶詰のいずれにおいてもクエン酸添加の場合と同程度であった。

本研究の概要は昭和 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) 後藤英子, 前川昭男, 鈴木隆雄: 栄養と食糧, 34, 163 (1981)
- 3) 農林水産技術会議事務局: 食品分析研究会報告

- 書, 104 (1974)
- 4) 東京大学農学部農芸化学教室: 実験農芸化学 (別巻), 285 (1969), 朝倉書店 (東京)
 - 5) Mahdi, A. A., Rice, A. C. and Weckel, K. G.: *J. Agric. Food. Chem.*, 7, 712 (1959)
 - 6) Rice, A. C. and Penderson, C. S.: *Food Res.*, 19, 106 (1954)
 - 7) 後藤英子, 一寸木宗一, 前川昭男, 鈴木隆雄: 第32回日本栄養・食糧学会総会講演要旨集, 28 (1978)
 - 8) Orlowski, M. and Meister, A.: *The Enzyme*, Vol. 4 (P. D. Boyered, ed.), 3rd ed., 123, (1971), Academic Press (New York)
 - 9) 藤井晴一: 防錆管理, 23, 25 (1979)
 - 10) 谷川英一, 元広輝重, 秋葉 稔: 缶詰製造学, 292 (1961), 恒星社厚生閣 (東京)

(昭和55年12月10日受理)