

## 14 果汁罐詰の金属溶出について

北海道立衛生研究所 (所 長 中 村 豊)  
杉 井 孝 雄

### 緒 言

罐詰による食品の保存は、魚貝類、獣肉類、果実および野菜など固形の食品に用いられたが、近年になつて食品工業が発達し、ビール、酒、果汁などの液状食品にも盛んに用いられるようになった。また容器はラツカー罐、エナメル罐など内面塗料が工夫改良され、内容物の黒変防止など罐による変質を防ぐことができるようになった。しかし、果汁は白罐と呼ばれる錫メツキ罐に入れられている。果汁は果実のシロップ漬けと異なり、砂糖などの調味料が少ない反面酸性が強いため罐詰容器の材質を溶かして、内容物に変化をあたえ飲用者に異味、嘔気を感じさせることがある。

食品衛生上では、果汁など清涼飲料水は法定の規格試験により重金属を検出してはならないとされている。これによれば、果汁罐詰の重金属の含有量は錫 (Sn として) 150 ppm 以下、亜鉛 (Zn として) 15ppm 以下、鉛 (Pb として) 0.4ppm 以下でなければならない。そのほか銅、比素、アンチモンも同じように示されている。そこで食品衛生上果汁罐詰の金属の溶出状況を調べるため、有害性重金属の錫、鉛、亜鉛および鉄の測定を行つた。

### 実 験 の 部

#### I 実験材料

道内のC工場から同一ロット(昭和33年4月2日製造)のオレンジジュース罐詰(7号罐入り)の分与を受けた。

#### II 実験方法

試料を3区分し、室温放置(15~20°C)、27°C保存、37°C保存のものとした。なお、試料は分与を受けた7月から実験開始の日、すなわち翌年1月まで冷蔵庫に保管した。

試験項目は、pH、酸度、錫、亜鉛、鉛および鉄の6項目とし、pH、酸度は各罐の品質の相違をみるため、錫などの金属は罐からの溶出状況をみるためである。

実施にあつて、2罐ずつ各温度別区分にとり混合し温度別の試料となし試験した。

1 pH: ガラス電極pHメーターにより常法のとおりに測定した。

2 酸 度: 試料 10cc をとり水で稀め 100cc となし、N/10-NaOH でフェノールフタレンを指示薬とし滴定しクエン酸 ( $C_6H_8O_7$ ) として表わした。

3 錫、鉛など重金属: 試料 300g を硫酸分解法により灰化し、ほとんど無色の液とし放冷後水で 100cc とし検液とした。

(1) 錫: 検液 25cc をとり水 200cc を加えアンモニア水でフェノールフタレンアルカリ性となし後、さらに水で全量 400cc とする。これに HCl 約 20cc を加え 95°C に保ちながら 1 時間  $H_2S$  を通ずる。さらに 1 時間加温を続けたのち、30 分放冷しグーチャーで濾過する。沈澱は数回熱湯で洗滌し篩板とアスベストをはずして三角フラスコ中に入れ、HCl 100cc、 $KClO_3$  0.5g を加え煮沸しときどき  $KClO_3$  を追加し 15 分間行なう。放冷後 2g の Al 粉末で  $KClO_3$  を除去し、 $CO_2$  気流中で Al 粉末 1g を加え還元する。5 分間煮沸し ( $CO_2$  気流中) 放冷後 N/10-J で滴定し、ppm で表わした。

(2) 亜 鉛: 検液 2cc に水 20cc、硫酸銅液 1cc、メチルレッド液 2 滴を加えて、アンモニア水で中和し HCl を加えて pH 1.9~2.1 とする (50cc に対し 0.5cc)。これに  $H_2S$  を通じた後濾別し濾液に Br-水を加えて煮沸して錫を除去する。フェノールレッド中性となした後 HCl で微酸性とし試験溶液 20cc とする。これは Ni、CO の除去操作を行ない Zn をヂチゾンにより抽出する。これを 4/100N-HCl 25cc で再抽出し、クエン酸アンモン液 5cc、クロロホルム 10cc、ヂチゾンの 1.5 倍容量を加えて Zn を抽出し、光電比色計で比色定量した (波長 540mμ)。これを ppm で表わした。

(3) 鉛: 検液 25cc をとり  $HClO_4$ 、HBr で錫の除去を行つたのち、ヂチゾン法で pH 9~9.5 において抽出しさらに稀硝酸 15cc で再抽出し試験溶液とした。これをアンモニア加シアンカリ液 7.5cc、定量用ヂチゾン 7.5cc、 $CHCl_3$  17.5cc を加え抽出し光電比色計で比色定量した (波長 510 mμ)。これを ppm で表わした。

(4) 鉄: 検液 10cc をとり蒸発乾涸し灰化する。これを塩酸溶液とし 100cc のメスフラスコに入れ、10%  $NH_4OH \cdot HCl$  1 cc、酢酸、酢酸ソーダ緩衝液 10cc を加え定容とし、15 分後に比色する (波長 500mμ)。これを ppm で表わした。

#### III 実験結果および考察

##### (1) pH および酸度

第 1 表、第 2 表のとおりであり、温度別区分あるいは経日変化による相違はみられない。このことから各罐の内容はほとんど均一であるとみなされる。

第1表 pH

| 経日<br>区分 | 0<br>(290) | 10<br>(300) | 15<br>(315) | 20<br>(320) | 25<br>(325) | 30<br>(330) | 53<br>(353) | 90<br>(390) |
|----------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 室温       | 3.2        | 3.3         |             |             | 3.3         |             | 3.32        | 3.32        |
| 27°C     |            | 3.3         | 3.3         | 3.29        | 3.32        |             | 3.32        | 3.34        |
| 36°C     |            | 3.3         | 3.28        | 3.30        | 3.3         | 3.30        |             | 3.30        |

注 ( ) は製造日よりの経過日数を示す。

第2表 酸 度

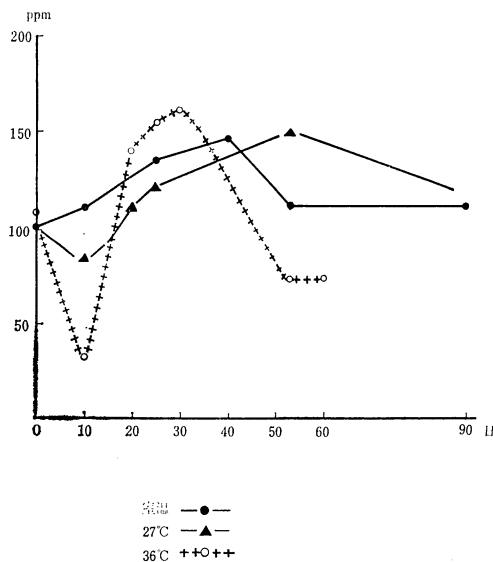
| 経日<br>区分 | 0     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 53    | 90    |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 室温       | 0.466 | 0.460 | 0.454 |       | 0.467 |       | 0.469 | 0.473 |
| 27°C     |       | 0.454 | 0.466 | 0.474 | 0.469 |       | 0.469 | 0.463 |
| 36°C     |       | 0.454 | 0.460 | 0.463 | 0.467 | 0.471 |       | 0.468 |

## (2) 錫

第1図のとおり試験初期において、36°C、27°Cの保存区分では錫の含有量の低下が認められ、特に36°C区分のものが著しい。これに反して室温のものは徐々に増加の傾向を示している。この前2者の含量低下は一時的であり、そのあとは36°Cでは急激に、27°Cでは徐々に増加している。経日変化では、36°Cは最も早く含有量も3者の中で最も高く160ppmである。ついで室温区分が10日おけて最高値146ppmに達している。しかし最高値は一番低い。27°C区分が最高値150ppmに達するのはさらに12日おけている。いずれもその後は含量がかえって低くなっている。

このことから錫の溶出は或る一定の温度差、すなわち内容物の温度と外気温度に接している罐内面の錫との間における温度の差が生ずると錫面に電位差が生じ錫の溶出が止まり、逆反応をもたらし内容物の錫溶解物まで還元される

第1図 錫の溶出量

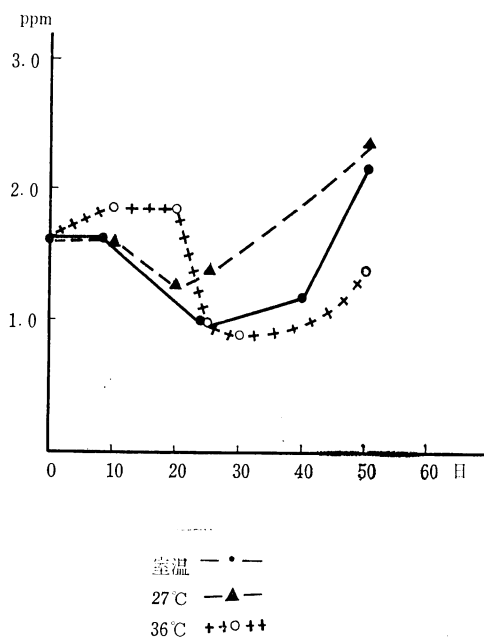


ものと思われる。そのうち、外気温度に近くなるに従い、外気温度の高いもの程活発に錫の溶出が行われる。しかし室温と27°Cはほとんど溶出量の差がなく、36°Cのものが10ppm程度高いことから温度とその錫の溶出量は大きな関係はないと考えられる。またいずれの区分も最高値を示した後錫の含量すなわち溶出量が減少していることから、罐内の他の因子が錫の溶出の増大に関係すると思われる。

## (3) 亜鉛

温度別区分の溶出曲線は第2図のとおりであり、錫の溶出促進に反して亜鉛はほぼ減少の傾向を示している。試験の終りには、錫の溶出低下に反して亜鉛は逆に増加している。このことは試料が少し不足であるが大要を知ることが出来る。また、37°Cの亜鉛の溶出は錫のそれとは逆に初期において一時溶出量を増している。27°C、室温は変化しないが10日以降になると溶出量すなわち含量を減少し、20〜25日で最小値を、37°Cはそれよりおけて最小値を与える。この37°Cの最小値は30日目であり、錫の溶出量の最高の時期と同じであり、丁度錫の最高溶出量を示す順位と逆であるのも興味深い。これらのことから温度の因子のほか、共存イオンの影響を受けていると考えられる。

第2図 亜鉛の溶出量

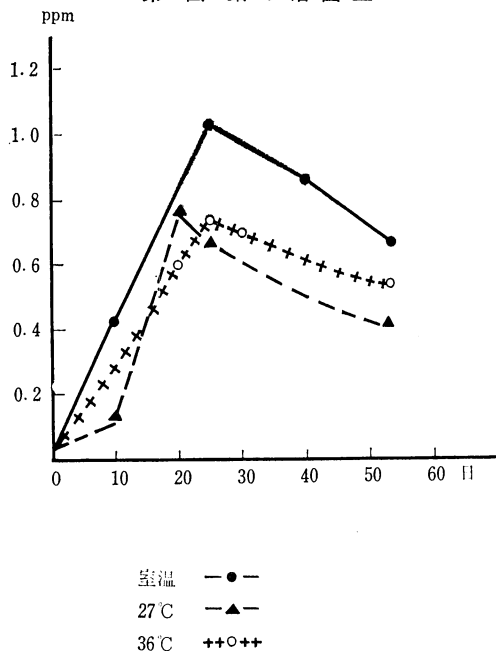


## (4) 鉛

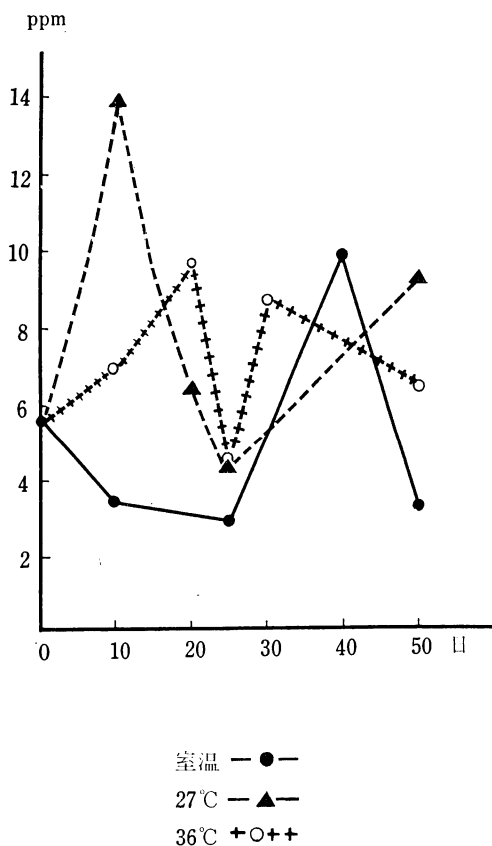
第3図のとおり、温度区分では室温のものが平均して含量が高く、ついで37°C、27°Cとなる。含有量すなわち溶出量の最高値は37°C 0.75ppm、27°C 0.85ppm、室温 1.0ppmであり温度の低い方が高い値を示している。最高値になる時期は27°Cのものが幾分早いほかはあとはほとんど同時期である。これは錫の溶出傾向と相対的関係がみられない。

これらのことから鉛の溶出も温度の影響より罐内の条件があると考えられる。溶出量は低温において反応が促進される結果となつた。しかし、亜鉛の増減はこれと対象的に

第3図 鉛の溶出量



第4図 鉄の溶出量



行われているのが興味深い。これにより鉛の溶出を中心にして考えるとイオン化傾向の同じ強さの錫は同一傾向を示すことがわかる。

#### (5) 鉄

温度別区分および経日変化についても関連性が認められない。これにより鉄の溶出量は製造工程あるいは原材料からくる鉄イオンと考えられ、罐容器によるものとは思われない。

以上のことから試料は個体差がほとんどなく、各系列区分とも同じ傾向を示した。空罐材料の内容物への金属の溶出は、直接に接触する金属面、すなわち錫が多量に溶出され、そのほか不純物、使用するハンダなどから鉛、亜鉛が微量溶出されるようになる。温度は金属の溶出を促進、または減少させる因子となるが大きな影響を与えない。しかし試験の初期において金属の溶出の増減があつたように一定温度以上の差をあたえると、金属の溶出すなわち含量に化学平衡が行なわれて変化がある。これは金属イオンの電化列に関係し、かつ真空度を持つ罐詰の特殊な状態のためで空気中では行われ難いと考えられる。このことから、罐詰の金属の溶出は錫を中心として共存金属イオンのイオン化傾向の強さと量が或る程度関係すると思われる。

## 結 語

(1) オレンジジュースのような有機酸を多量に含有し、また溶解物、固形物の少ない果汁の容器として錫メツキの白罐を使用すると、金属の溶出はさけられない。これによつて内容物の品質を悪くする結果となる。

(2) 溶出金属は一定濃度すなわち錫では150~160ppm、鉛では1ppmで溶出量を減少することから、空気中と異なり罐詰の真空度が溶出に関係すると考えられる。このことから製造時の脱気操作、巻縮の良否が関係しひいては金属の溶出に影響をあたえると考えられる。

(3) 試料は低温保存にもかかわらず、実験開始の時(製造後約8ヵ月)には錫の溶出量100ppmを示し、その後は温度区分において著しい差を認めないことから大きな影響はないと考える。しかし一定温度差をつけると異常な変化を来す。

(4) 今回すべての点において非常に良い試料でも約10ヵ月後には、最高の溶出量を示していることからこの時期のものを一番気をつける必要がある。以上のことから、果汁罐詰は長期保存の目的でなく、運搬の便利さを利用するためとし、製造後なるべく早く飲用されるよう普及することが大切と考えられる。

稿を終えるにあたり、試料を恵与されたクレードル興農株式会社ならびにその労をとられた前余市保健所沢田勉技師に感謝する。

なおこの一部は第12回北海道公衆衛生学会(1960)に発表した。

(受付 : 1963年11月30日)

Determination of Eluted Metals in Canned  
Fruit Juices

Takao Sugii

(Hokkaido Institute of Public Health)

Inorganic substances were found to elute from metals of cans into canned fruit juice. Their elutions were examined under three different conditions, namely at the room temperature, at 26°C, at 36°C, for sixty days.

The maximum values of contents for each inorganic substances eluted were as follows ; Sn, 150 ppm (at 36°C) ; Pb, 1.04 ppm (at room temperature) ; Zn, 2.7 ppm (at 27°C) ; Fe (irregural), 14 ppm (at 27°C).