

かん詰食品の溶出スズに関する研究—I

溶出スズの分布と挙動

堀尾 嘉友・岩本 喜伴・小村 祥子

Studies on Dissolved Tin in Canned Products - I Distribution and behavior of dissolved tin

TAKATOMO HORIO, YOSHITOMO IWAMOTO and SACHIKO KOMURA

Plain tin-plate cans are generally used as the containers for fruits juices or fruit products, but it is known that tin is dissolved more or less from the inner surface of the container during storage. Tin dissolving in canned acid products is accelerated by oxygen or other corrosion accelerators including nitrate. Results have been already reported on the abnormal tin dissolving by nitrate in canned juice drink in Japan.

It has been reported in many literatures on detining in canned foods during storage, but a few on its behavior in canned products. The purpose of the present series of study is to establish the physical and chemical status of dissolved tin which most possibly relates to its toxicity. Results obtained are as follows :

1. Distribution of dissolved tin 1) in canned juice drinks and juices was higher in liquid than in insoluble materials, and 75~90% of tin dissolved was detected in liquid in easily dialyzable form, and 2) in canned fruits higher in drained solids than liquid. (Table 1, 2)

2. When the homogenates of canned fruits is seperated into the supernatant and precipitate by using centrifuge, considerable amount of tin was detected in the precipitate, and it is not easily dissolved by repeated washing with water or dialysis against water. Moreover it was hardly solubilized even with the action of such enzymatic systems as the artificial gastric juice, cellulase or pectinase in acid media, whereas only about 10—15 percent of tin remained after the reaction of the artificial intestinal juice. It was confirmed, however, that the artificial intestinal juice merely provides its alkalinity and the enzyme is not taking significant parts in the solubilization of tin. (Table 3~6)

3. The conversion of soluble tin to insoluble form was studied with model systems. When fiber is added to the canned juice model (0.4% citric acid solution, pH 3.6) containing 500~515 ppm tin, no appreciable extent of tin was transferred to the fiber, while when mandarin orange pulp is added, considerable amount of tin was accumulated in the orange pulp, The behavior of tin thus combined was found to be similar to that

of canned mandarin orange. (Table 7, 8)

From these results, it is concluded that a certain part of dissolved tin in canned fruit products is present in the insoluble form, presumably as tin-protein complexes.

は じ め に

かん詰食品は現在のところ主としてブリキを容器材料としており、内容物に与える食品衛生上の問題と、品質の両面を考慮していわゆる塗装かん、もしくは無塗装かんが用いられている。無塗装かん使用の果汁果実かん詰などにおいては酸素がスズの溶出量に対し著しく影響を与えることは古くから知られている¹⁾。酸素は脱気処理を行なわない果実搾汁 1l 中には 2~3.5 ml が含まれている²⁾ ほか、果実組織中にもかなりの量が存在する。それ故これらのかん詰の製造に当っては、Hot pack 法あるいは真空巻締法などの脱気を目的とした製造法でつくられてはいるが、酸素は Head space 中の若干の空気とともにかん内に封入される。無塗装かんを使用した場合の利点としては、製造時に封入された酸素は食品の液性との関係でかん内面のスズと反応して急激に減少し、かん内が還元系に保たれると同時に溶出した微量のスズイオンにより色調、香味の保持並びにビタミンCの減少阻止がなされるため食品価値の長期維持が可能となる。しかし一方食品中に腐食因子など¹⁾ が存在する場合には貯蔵中に過量のスズの溶出をきたし、食品衛生上に問題を投ずることとなる。われわれはさきにジュースかん詰、果実かん詰などのスズの異常溶出原因の一つが微量の硝酸イオンに基づくこと^{3,4)}、その反応機構について検討し酸素が Trigger となることを認め報告した⁵⁾。

かん詰食品中の溶出スズ量あるいは貯蔵中の変化などに関する報告は数多く見られるが、溶出スズの内容物中における分布などに関しては比較的少なく、Bigelow⁶⁾、Dickinson⁷⁾ らの報告がみられる。ことに Bigelow は各種かん詰食品中の液汁、および液汁のみを除いた固型物中のスズの分布などから不溶性スズの存在と、貯蔵による増加について述べているが、不溶性スズからの溶離に関しては検討していない。今回無塗装かんを使用して作られ、長期貯蔵した比較的溶出スズ量の多いジュース、果実野菜かん詰食品の数例について溶出スズの分布と、遠心分離法によりえた沈澱物中のスズの洗滌または 2, 3 の酵素作用による溶離について検討を行ない若干の知見を得たので報告する。

実 験 の 部

1. 試料かん詰と処理ならびに測定法

1-1 試料かん詰 無塗装かんを使用し、製造後 1 ないし 5 年間室温に貯蔵した外観正常なかん詰で、ジュースかん詰としてバインジュースかん詰 (果汁率45%) トマトジュースかん詰を、果実かん詰としてみかんシラップ漬、白桃シラップ漬、洋梨シラップ漬かん詰を、また野菜かん詰としてアスパラガスかん詰を試料とした。

1-2 処理方法 ジュースかん詰は充分振盪したのち開かんし直ちにピーカーに移し、再び

混和後その10gをとり溶出スズ量の測定に供した。スズの分布を測定するため残部を遠心分離法により上清と沈澱物部に分け各部につきスズ含有量を測定した。今回の実験における遠心分離条件は以下何れも4,000回転20分間行なった。果実かん詰は上下にてん倒して混和したのち開かんし2分間の傾瀉により液汁と固形物とに分け秤量後、固形物部はミキサーで磨砕後測定に供した。なお溶出スズ総量を測定するため、重量比で液汁および磨砕固形物部を混和したものについて測定した。

遠心分離によりえた沈澱物よりスズの溶離を検するため、約3倍量の水を加え混和後再び遠心分離を行ない、この操作を数回繰り返えし各時点における上清および沈澱物中のスズ量を測定した。

1-3 人工胃液、人工腸液の作用条件 ペプシンはメルク製(消化力1:10000)を、パンクレアチンはDifco製(NF)を使用し、第7改正日本薬局方⁸⁾に準じ調製した。水で3回洗滌した沈澱物に約10倍量の人工胃液を加え、かくはんしながら37°Cに3時間保持したのち、遠心分離を行ない、その沈澱物に10倍量の人工腸液を加え、人工胃液における場合と同様に37°Cで3時間反応させ遠心分離した上清および沈澱物中のスズ量を測定した。対照液には不活性化酵素溶液または酵素を加えない液を用いて操作したが、両者の間に差は認められなかった。

1-4 セルラーゼ、ペクチナーゼの作用条件 セルラーゼは生化学工業株式会社製 Fine grade を、ペクチナーゼは田辺製薬株式会社製を使用した。水で3回洗滌した沈澱物に酵素を含む10倍量のM/20酢酸塩緩衝液(pH 4.5)を加え、トルエンを添加し45°Cに24時間保持し反応させた。対照として不活性化酵素溶液を使用した。

1-5 スズの測定方法 試料10gをビーカーにとり、スズの揮散を防止するため⁹⁾1/2濃縮みかん果汁2mlを加え充分混和したのち、前報に従い乾式灰化後ポーラログラフ法²⁾により測定した。果汁の遠心分離上清などの乾式灰化処理ポーラログラフ法によるスズの測定は濃縮みかん果汁の添加処理により回収率は96~100%を示した。

2. ジュース、果実かん詰における溶出スズの分布

1-1 に示した各試料について溶出スズ量ならびに各部のスズ含量を測定し、Table 1, 2 に示し

Table 1 Distribution of dissolved tin in canned pineapple juice drink and tomato juice

Sample	Storage period (month)	Content (g)	Total tin detected		Centrifugal fractions*	w/w (%)	Tin detected		
			(ppm)	(mg)			(ppm)	(mg)	(%)
Pineapple juice drink	62	210	198	41.6	A B	82 18	201 218	34.6 8.3	81 19
	61	203	175	35.5	A B	91 9	172 203	31.8 3.7	90 10
	60	203.5	386	78.6	A B	88 12	378 495	67.7 12.1	85 15
Tomato juice	38	438.5	104	45.6	A B	82 18	98 159	35.2 12.5	74 26
	38	204	138	28.1	A B	87 13	118 280	21 7.4	74 26

* Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

Table 2 Distribution of dissolved tin in canned fruits

Sample	Storage period (month)	Content (g)	Total tin detected		Fraction by draining*	w/w (%)	Tin detected		
			(ppm)	(mg)			(ppm)	(mg)	(%)
Mandarin orange in sirup	22	317	154	44.8	A B	39 61	127 181	15.9 34.8	31 69
	24	318	182	57.9	A B	41 59	118 231	15.3 43.4	26 74
White peach in sirup	30	443.7	119	52.8	A B	40 60	101 136	18.2 36.2	34 66
	30	450	112	50.4	A B	37 63	97 127	16.1 36.1	31 69
Bartlett pear in sirup	28	445	74	32.9	A B	38 62	63 84	10.6 23.2	31 69
	28**	441	148	65.2	A B	39 61	119 176	20.2 47.7	30 70

* Fraction A ; liquid. Fraction B ; drained solid.

** Stored at 38°C for first 6 months.

た。ジュースにおいては溶出スズ量の75~90%が溶液中に存在する。一方沈澱物量は10~20%であり、これに含まれるスズ量は溶出スズ量の10~25%であった。遠心沈澱物1g当りのスズ量は0.16~0.28mgであるが、とくに過量のスズの溶出した1試料では沈澱物1g中に0.5mgのスズが検出された。果実かん詰では液汁部と固形物部との重量比は1:1.5~1.7、スズ含有量の比は1:2~2.8と固形物部に多く含まれている。

3. 溶出スズの挙動

3-1 ジュースかん詰の溶出スズの挙動

トマトジュースについて1-2で述べた方法で処理し、各部のスズ量を測定した。ジュースの遠心分離上清は数本のビスキングチュービングに移し水道水中で24時間、あるいは48時間透析を行な

Table 3 Fractionation of dissolved tin in canned tomato juice

	Sample	Centrifugal fractions*		Tin detected in the precipitates and washings							
		A**	B	1st.		2nd.		3rd.		4th.	
				A	B	A	B	A	B	A	B
Weight g	1940	1690	250	874	180	651	207	746	277	676	374
Sn ppm	138	118	280	33	238	11	180	6.5	124	5	88
Sn mg	268	199	70	29	43	7.2	37.3	4.8	34	3.4	33
Sn %	100	74	26 [100]	16 [40]	16 [60]	14 [53]	14 [53]	13 [48]	13 [48]	12 [47]	12 [47]

* Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

** Tin remaining in the dialyzed solution of A** against city water for 24 and 48 hrs, was 11 ppm (9%) after 24 hrs., 7 ppm (6%) after 48 hrs.

Figures in brackets represent percentages of tin remaining in the precipitate after each treatment against tin content in the first precipitate.

ったのち膜内液についてスズ濃度を測定し、これらの成績を Table 3 に示した。Table 3 で判るよ
うにジュース遠心分離上清中に含まれるスズは流水透析により 90% 以上が膜外に流出する。一方沈

Table 4-a Fractionation of dissolved tin in canned mandarine orange

Sample No		Homogenized sample			Tin detected in the precipitates and washings							
		Total	Centrifugal fractions* A** B		1st. A B		2nd. A B		3rd. A B		4th. A B	
1	Weight g	6485	5805	680	2143	541	1561	465	1335	428		
	Sn ppm	167	106	706	30	—	13	912	8	912		
	Sn mg	1083	613	480	64	—	20	424	11	390		
	Sn %	100	56	44 [100]	—	—	39 [88]	—	36 [81]	—	—	
2	Weight g	3807	3404	404	1253	316	948	285	855	274	822	258
	Sn ppm	182	123	656	36	700	15	732	9	736	6	703
	Sn mg	693	418	265	45	221	14	208	7.7	202	5	181
	Sn %	100	61	39 [100]	—	32 [84]	—	30 [79]	—	29 [76]	—	26 [68]

* Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

** Tin remaining in the dialyzed solution of A against city water for 24 hrs. was 9 ppm (8.5%)

Table 4-b Enzymatic solubilization of washed precipitate of canned mandarin orange

Sample No		Washed precipitate*	Tin detected after treatment with							
			Artificial gastric juice ¹⁾		Artificial intestinal juice ²⁾		Cellulase ³⁾		Pectinase ⁴⁾	
			A	B	A	B	A	B	A	B
1	Weight g	80	790(830)	70 (61)	706(618)	49 (43)	722	70	795(736)	26 (96)
	Sn ppm	912	11 (13)	858(850)	48 (53)	409(388)	14	850	15 (13)	198(584)
	Sn mg	73	8.7(11)	60 (52)	34 (33)	20 (17)	10	59.5	12(9.6)	51.5(56)
	Sn %	100	—	87 (83)	—	33 (33)	—	86	—	81 (84)
2	Weight g	100	990(990)	80 (75)	771(710)	86 (87)				
	Sn ppm	703	10 (16)	740(685)	50 (37)	295(340)				
	Sn mg	70.3	10 (16)	59 (52)	39 (26)	25 (29)				
	Sn %	100	—	86 (76)	—	39 (53)				

Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

* Precipitate from above Table 4-a sample 1, 2.

Figures in parentheses represent tin detected after treatment with heatinactivated enzyme solutions.

Figures in brackets represent percentages of tin remaining in the precipitate after each treatment against tin content in the first precipitate.

1) Washed precipitate was added to 10 volumes of artificial gastric juice prepared according to the formula in Japanese Pharmacopoeia (J.P. hereafter) volume 7. and mixture was incubated at 38°C for 3 hrs. under constant stirring, and separated into supernatant (A) and precipitate (B) with a centrifuge at 4,000 rpm for 20 min.

2) Above precipitate (B) was added to 10 volumes of artificial intestinal juice prepared according to J.P. 7, and the mixture was incubated at 38°C for 3 hrs. under constant stirring.

3), 4) Washed precipitate (1) was added to 10 volumes of M/20 acetate buffer solution (pH 4.5) containing cellulase (5 mg%) (3), or pectinase (100 mg %) (4), and the mixture was incubated at 45°C for 24 hrs. and centrifuged.

澱物中のスズは4回水洗によってほぼ1/2量にまで流出低下する。

3-2 果実蔬菜かん詰中のスズの挙動

同一製造年月日の試料かん詰の必要数を開かんし、直ちにミキサーを用いて磨砕し十分に混和したもののついて遠心分離により上清および沈澱物に分け、以下3-1、で述べたジュースの場合と同様に操作し、各部のスズ量を測定した。また沈澱物中に含まれるスズの酵素作用による溶離を調べるため、水洗後の沈澱物を用いて検討した。これらの成績を Table 4~6 に示した。これらの表でわかるように水洗後の沈澱物中のスズ残存率は試料により相違がみられ、みかんかん詰の沈澱物中のスズは水洗によっても溶出し難いのに反し、アスパラガス、白桃などにおいては水洗によりほぼ1/2量にまで低下した。また酵素作用による溶離についても試料による相違がみられた。

4. 沷紙粉末または生果みかんより調製したいわゆるパルプ質に対する溶出スズの挙動

この実験にはジュースモデルとして0.4%クエン酸溶液(pH 3.6)を無塗装の5号かんに冷間充填巻締めし、室温に26カ月間貯蔵したかん詰内容液を使用した。

4-1 沷紙粉末に対する挙動

上記かん詰3かん分の混液 892g (溶出スズ量 510ppm, スズ総量 455mg) に100~200メッシュの沷紙粉末38gを加え、ときどきふりまぜ5日間後遠心分離を行ない、以下果実かん詰の場合と同様に操作しスズ量を測定した。その成績を Table 7 に示した。反応後の沈澱物中には総スズ量の

Table 5-a Fractionation of dissolved tin in canned white peach

	Homogenized sample			Tin detected in the precipitate and washing					
	Total	Centrifugal fractions*		1st.		2nd.		3rd.	
		A	B	A	B	A	B	A	B
Weight g	1293	875	415	970	345	1131	342	1075	367
Sn ppm	176	132	270	48	210	13	174	7	150
Sn mg	228	116	112	47	73	15	60	7	55
Sn %	100		49 [100]		32 [65]		26 [53]		24 [49]

* Fraction A : supernatant. Fraction B : precipitate.

Percentage of drained solid matter in sample : 63%, Sn 169 mg.

Percentage of liquid in sample : 37%, Sn 66 mg.

Table 5-b Enzymatic solubilization of washed precipitate of canned white peach

	Washed precipitate*	Tin detected after treated with			
		artificial gastric juice**		artificial intestinal juice**	
		A	B	A	B
Weight g	80	788(797)	52 (53)	405(405)	45 (45)
Sn ppm	150	4(4.7)	192(180)	6.8(4.5)	159(168)
Sn mg	12	3(3.7)	10(9.5)	2.8(1.8)	7.2(7.6)
Sn %	100		77 (72)		72 (81)

* Precipitate from above Table 5-a.

** See Table 4-b footnote 1)2)

17%が検出されたが、このスズは3回の水洗によりほとんどが溶出する。

4-2 いわゆるみかんパルプに対する挙動

生果みかんを用い、みかんかん詰の製造とはほぼ同条件で酸、アルカリによるひょう囊剥皮を行な

Table 6-a Fractionation of dissolved tin in canned asparagus

Sample No		Homogenized sample			Tin detected in the precipitate and washing					
		Total	Centrifugal fractions*		1st.		2nd.		3rd.	
			A	B	A	B	A	B	A	B
1	Weight g	381	252	129	413	96	293	105	289	114
	Sn ppm	257	194	380	55	323	24	238	9	198
	Sn mg	98	49	49	23	31	7	25	3	23
	Sn %	100		50 [100]		32 [57]		26 [46]		23 [43]
2	Weight g	1288	1002	286	870	350	944	342	893	290
	Sn ppm	303	179	712	47	428	17	380	5	386
	Sn mg	390	179	204	41	150	16	130	5	112
	Sn %	100		53 [100]		39 [74]		34 [68]		29 [55]
Sample No		Homogenized sample			Dialyzed supernatant (A ¹)		Dialyzed precipitate (B ¹)			
		Total	Centrifugal fractions*		A	B	A	B		
			A	B						
3	Weight g	1390	968	422	1013	1.2	586	420		
	Sn ppm	235	133	470	16	2333	4	235		
	Sn mg	327	129	198	16	2.8	2	98		
	Sn %	100		60 [100]				[49]		

* Fraction A : supernatant. Fraction B : precipitate.

(A¹) Supernatant obtained from the homogenate was dialyzed against city water by using cellulose tubing for 72 hrs. and centrifuged.

(B¹) Precipitate obtained from the homogenate was suspended in water. The weight of the suspension was made up to 1,390 g by adding water. The suspension was dialyzed against city water by using cellulose tubing for 72 hrs., and centrifuged.

Table 6-b Enzymatic solubilization on washed precipitate of canned asparagus

Sample No		Washed precipitate*	Tin detected after treatment with**							
			Artificial gastric juice ¹⁾		Artificial intestinal juice ²⁾		Cellulase ³⁾		Pectinase ⁴⁾	
			A	B	A	B	A	B	A	B
2	Weight g	50	480(485)	50 (55)	403(405)	38 (35)	486	21	490(440)	15 (60)
	Sn ppm	386	7 (5)	320(288)	21 (17)	192(270)	5	850	5 (4)	1037(300)
	Sn mg	19	3.4(2.4)	16 (16)	8.5(6.9)	7.2(9.4)	2.4	18	2.5 (2)	16 (18)
	Sn %	100		84 (84)		38 (49)		88		86 (90)

Fraction A : supernatant. Fraction B : precipitate.

* Precipitate from above Table 6-a sample 2. 3rd. B.

** See Table 4-b foot'note 1)~4).

Table 7 Adsorption of dissolved tin to cellulose powder

Cellulose powder (38 grams) was mixed with 892 grams of canned juice model solution containing 510 ppm of tin (455 mg) and the mixture was allowed to stand under occasional stirring for 5 days at room temperature, and centrifuged.

	Sample		Tin detected in the precipitate and washing					
			1st.		2nd.		3rd.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Weight g	730	200	586	218	660	212	614	209
Sn ppm	505	390	104	87	17	41	10	14
Sn mg	369	78	61	19	11	8.7	6.1	2.9
Sn %	83	17 [100]		4 [24]		1.9 [11]		0.6 [3.7]

Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

ったのち、ミキサーで磨砕後遠心分離して得たいわゆるパルプ質を使用した。

モデルジュースかん詰4かん分の混液 1.2 kg (溶出スズ量 514 ppm, スズ総量 617 mg) にみかんパルプ質 250 g を加え、ときどきふりまぜ 3 日間後に遠心分離を行ない、以下さきと同様に処理し測定した。また水洗後の沈澱物を用いて人工胃腸液による溶離を検討した。Table 8 に成績を示したが、3 日間の反応において沈澱物中に、総スズ量の20%が検出され、水洗により減少は認め

Table 8-a Adsorption of dissolved tin to mandarin orange pulp

Mandarin orange pulp (250 grams) mixed with 1,200 grams of canned juice model solution containing 514 ppm of tin (617mg) and the mixture was allowed to stand for 3 days under occasional stirring at room temperature, and centrifuged.

	Sample*		Tin detected in the precipitates and washings					
			1st.		2nd.		3rd.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Weight g	1257	199	370	171	513	159	500	156
Sn ppm	378	608	128	410	40	316	15	288
Sn mg	475	121	47	70	21	50	7.5	45
Sn %	80	20 [100]		12 [58]		8.4 [41]		7.6 [37]

* Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

Table 8-b Enzymatic solubilization of washed mandarin orange pulp

	Washed precipitate*	Tin detected after treatment with**			
		Artificial gastric juice ¹⁾		Artificial intestinal juice ²⁾	
		A	B	A	B
Weight g	40	395	33	386	38
Sn ppm	288	9	267	24	95
Sn mg	11.5	3.6	8.8	9.3	3.6
Sn %	100	29	71	72	28

Fraction A ; supernatant. Fraction B ; precipitate.

* Precipitate from above Table 8-a 3rd. B.

** See Table 4-b foot'note 1)2).

られるが、8%弱は残存する。このスズはまた人工胃腸液に対する挙動もほぼみかんかん詰についての実験成績に近い挙動を示した。

5. 考 察

かん詰食品を介するスズの体内における代謝を調べる目的で、まずかん詰食品として比較的溶出スズ量の多い、しかも代表的な果汁果実かん詰を対象としてスズの分布とその挙動について検討を試みた。スズの分布を測定するさい、液汁部と食品組織との分け方によりスズ含有量にかなりの差異を生ずることとなる。今回は含水量が必ずしも一定とはならず、しかも実験誤差も若干伴うが一定条件での遠心分離法により上清部と不溶性沈澱物とに分け検討することとした。それとともに果実かん詰においては輸出検査実施要領に基づき、いわゆる液汁部と固形物部とに分けたさいの分布についても併せ測定した。

ジュースかん詰として製造にさいし水を添加したパインジュース（果汁率45%）と、果汁のみよりなるトマトジュースかん詰について上清量、あるいは沈澱物量を比較すると両者の間に大差は認められず、またスズの分布量についてみると何れも液汁中に90%近くが含まれている。

果実かん詰については液汁と固形物中のスズ含有量比が、1:2~2.8を示しているが、固形物中にもかなり液汁が含まれているため、磨砕して遠心分離法により分けたさいには上清液汁と沈澱物中のスズ含有量比は1~2:1の比率で、溶出スズの50~40%が植物組織に付随して検出された。なお1例ではあるが洋梨かん詰の1かんは製造後38°Cの恒温室中に6カ月間貯蔵したのち室温に貯えたもので、溶出スズ量は室温貯蔵時の2倍の値を示したが、スズの分布の比率には製造後より室温に貯蔵したものと差異が認められなかった。

果実、蔬菜かん詰の溶出スズのうち50%~40%が植物組織に付随して検出されたことは上に述べたが、このスズが組織と鞏固な結合あるいは吸着かどうかを調べるため、水洗操作による溶出状態を検討したところ、沈澱物中のスズは洗滌回数が増すにしたがい溶出量は減少し、3回的水洗後と4回的水洗後との間に残存量の著差は認められなかったことからこの沈澱物中のスズは何らかの形で組織に結合または吸着したスズと考えられる。今回これを不溶性スズと仮称すると、溶出スズ総量に対する不溶性スズ量の百分比は試料かん詰により相違がみられた。（Table 9 参照）

一方アスパラガスかん詰については上清および沈澱物部に分離したのち、それぞれについてピスキングチュービングを用いて流水透析を試みスズ含有量の変化をも検討した。上清については透析後の膜内液中に不溶性析出物が認められたので遠心分離により不溶物1.2gを得たが、このスズ濃度は2,300 ppm 余りにも達した。なお沈澱物部の流水透析後の残存スズ量は水洗処理法による成績と大差は認められなかった。

以上の実験成績より果実蔬菜かん詰中の溶出スズのうち24~36%は水に対して不溶性ということが出来るが、人体内における代謝により溶離することも考えられるので人体における反応のモデルとして人工胃腸液、またはこれと同一pHの酸性あるいはアルカリ性溶液におけるスズの溶離につき検討したところ、人工胃液中では溶離し難く、人工腸液でかなり溶離することが認められたが、この場合酵素作用による溶離ではなく、弱アルカリ性とすることにより溶離することが明らかとな

Table 9 Summerized list of solubilization test of dissolved tin

Canned foods tested	Tin detected in		After treatment with				
	ppt	washed ppt (3 times with water)	Artificial gastric juice (in ppt)	Artificial intestinal juice (in ppt)	Cellulase (in ppt)	Pectinase (in ppt)	
Tomato juice	26% [100]	13% [48]	—%	—%	—%	—%	
Mandarin orange in sirup	1	44 [100]	36 [88]	31 [71]	10 [24]	31 [70]	27 [61]
	2	39 [100]	29 [76]	25 [65]	11 [28]	—	—
White peach in sirup	49 [100]	24 [49]	19 [38]	17 [36]	—	—	
Asparagus	53 [100]	29 [55]	24 [46]	11 [21]	26 [49]	25 [48]	
Dissolved tin + Mandarin orange	20 [100]	7.6 [37]	5 [26]	2 [10]	—	—	
Dissolved tin + Fiber	17 [100]	0.6 [3.7]	—	—	—	—	

り、弱アルカリ性としても溶離しないスズは溶出スズ総量の10~17%で植物により相違が認められた。なお試料かん詰果実には繊維またはペクチン質がかなり含有すると考えられるので、水洗後の沈澱物を対象としてセルラーゼ、またはペクチナーゼを作用させたところ、何れも沈澱物量は著しく減少したが、スズ濃度は逆に上昇し、溶離し難いことが判明した。このように沈澱物中のスズの興味ある性質が判明したが、なお、溶性スズからの不溶性スズへ変換が容易におこるのかどうかについて検討を試みた。繊維素のみよりなる沱紙粉末は溶液状のスズを殆んど吸着または結合しないが、天然物であるみかんの、いわゆるパルプ質にはかなりの移行が認められ、移行したスズはみかんかん詰のいわゆるパルプ質中に含まれたスズに近い性質を示した。すなわち天然物の存在で一部は不溶性スズに比較的容易に変化することが判明した。このことは Bigelow の説を肯定するものであるがその結合対象は不明である。不溶性スズを含む組織に対する酵素作用についてみると、今回の実験で結合物中のスズの存在により酵素作用を阻害されたか、あるいはまた酵素の選択が適当でなかったかの両者の疑問点も残るが、一方酸性域で溶出し難く、弱アルカリ性とする事により溶出する点とロ紙クロマトグラフによる知見より考えて不溶性スズは蛋白質と結合しているものと推定できる。

総 括

代表的なジュース、果実、蔬菜かん詰について溶出スズの分布と、組織中に含まれるスズの洗滌による溶出ならびに 2, 3 の酵素作用による溶離について検討し次のことが明らかとなった。

1. ジュースかん詰では溶出スズの大部分が液汁中に存在し、セロファン膜に対して易透析性で

ある。

2. 果実かん詰では溶出スズはいわゆる固形物部に多く存在する。
 3. 果実蔬菜組織中のスズは1部は不溶性スズとして存在する。この不溶性スズは酸性域で溶出し難く、弱アルカリ性域でかなりが溶出する。
 4. 溶液中の溶出スズの一部は天然物組織の存在で不溶性スズに変換する。
- 終りに臨み有益など助言を頂いた大塚滋博士に感謝致します。

文 献

- 1) 日本缶詰協会発行；缶詰製造講義 I. p. 366 (昭和35年12月)
- 2) Lewis V. M., Mckenzie ; Anal. Chem. 19, 643 (1947)
- 3) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三；食衛誌 6, 353, 359 (1965)
- 4) 岩本喜伴, 堀尾嘉友, 小村祥子, 前田騷子；食衛誌 8, 494 (1967)
- 5) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子；食衛誌 9, 133 (1968)
- 6) Bigelow. W.D. ; J. Ind. Eng. Chem. 8, 813 (1916)
- 7) Dickinson. D, Raven T.W. ; Food Manufacture 37, 480 (1962)
- 8) 第7改正日本薬局方第1部解説書 p. B-179 (1961) 広川書店発行
- 9) 日本食品衛生協会発行；食品衛生研究 16 (9) 871 (1966)