

開缶した果物・野菜缶詰のスズ溶出について

西堀すき江・友松 滋 夫

Studies on Dissolution of Tin in Opened Cans of Fruits and Vegetables

Sukie NISHIBORI and Shigeo TOMOMATSU

1. 緒 論

昭和38年のオレンジジュース缶によるスズ中毒事件以来缶詰のスズ溶出は硝酸イオンの影響によるものと一般的に報告^{1) 2)}されている。従来、缶詰は緊急用、保存用としての魚介、果物などの味付け缶が圧倒的に多く消費されていたが、近年野菜を含む素材型缶詰の消費が伸びてきている³⁾。これらの缶詰は果物缶より硝酸を多く含むと考えられる⁴⁾。一方先に缶詰に関する調査を行ったところ開缶後に缶詰食品が残った場合の取扱いについては、他の容器に移しかえ、冷蔵庫に入れておくという回答した人が一番多かったものの男子自炊学生25%、女子学生23%は缶に入れたまま冷蔵庫に入れると回答した。これらのことから、今回は各種市販缶詰40種類について開缶後のスズの溶出量の変化を原子吸光分析法^{5) 6) 7)}により検討した。

2. 実験方法

1) 試 料

下記に示す市販缶詰 17 品種 40 銘柄を試料とした。購入は昭和60年8月である。

果物缶詰

パインアップル缶	3 銘柄,	ミカン缶	5 銘柄,
ミックスフルーツ缶	3 銘柄,	ミツ豆缶	3 銘柄,
サクランボ缶	1 銘柄,	モモ缶	3 銘柄,
マスカット缶	1 銘柄,		

野菜缶詰

アスパラガス缶	2 銘柄,	マッシュルーム缶	4 銘柄,
---------	-------	----------	-------

スイートコーン缶	2 銘柄,	イエローピーンズ缶	1 銘柄,
グリーンピーンズ缶	2 銘柄,	ミックスベジタブル缶	1 銘柄,
タケノコ缶	1 銘柄,	ギンナン缶	1 銘柄,

2) 試 薬

試薬は和光純薬工業株式会社製原子吸光分析用スズ標準液 (1000 ppm), 関東化学株式会社製塩酸 試薬特級を用いた。

3) pH の測定

市販缶詰の pH を東亜電波工業株式会社製 ガラス電極 pH メーター HM5BS で測定した。

4) スズ溶出量の測定

開缶後速やかに缶詰中溶液を 5 ml 採取し, 10 分間, 3000 rpm で遠心分離した後 濾過をした。濾液より 1 ml 採取し, 2N 塩酸を 1 ml 加えて試料を作成した。経時的なスズ溶出量の測定は 3, 6, 9, 12, 24 時間後に缶詰中溶液を採取し, 開缶直後と同様に試料の調整を行った。原子吸光分析は HITATI 170-30 型を用いて波長 224.6 nm で測定した。燃料ガスはアセチレン (0.55 kg/cm) — 空気 (1.6 kg/cm) 系で行った。

5) 検量線の作成

検量線を作成するに当たって, 缶詰の溶液中に共存する物質がスズの検出に何らかの影響を及ぼす可能性も考えられることから, Sn 標準液の絶対検量線と共に試料に Sn 標準液加えた標準添加法による検量線の作成を行った。

3. 結果および考察

1) スズの検量線

試料からのスズ量の検出に伴い, 共存する物質が何らかの影響を及ぼす可能性が考えられることから, スズ標準液を用い検量線を作成するとともに市販のミカン缶 および パインアップル缶から採取した試料にスズ標準液を添加して検量線を作成し, 比較検討した。その結果を Fig. 1 に示す。

原子吸光分析法によるスズの分析における共存物質の影響は比較的少ないと報告⁵⁾されている。今回の結果でもスズ標準溶液を 1 N 塩酸で希釈した溶液を用いて作成した検量線とミカン缶およびタケノコ缶から得られた試料に希釈したスズ標準液を添加して作成した検量線はほぼ

一致した。また、両検量線とも 0~50ppm の範囲で直線性を示した。これらの結果と今回の実験試料が市販缶詰40種類と多量類に渡ることから、試料を用いない 1 N 塩酸溶液による検量線を用いることにした。

2) 市販缶詰の pH

今回実験に供した市販缶詰の pH を Table 1 に示す。

果物缶は pH 3.22~3.82 で、野菜缶は pH 4.44~6.95 で果物缶は全て野菜缶より酸性であった。今回の試料中最も低い値はミカン缶の pH3.22 で、最も高い値は、スイートコーン缶の pH6.95 であった。

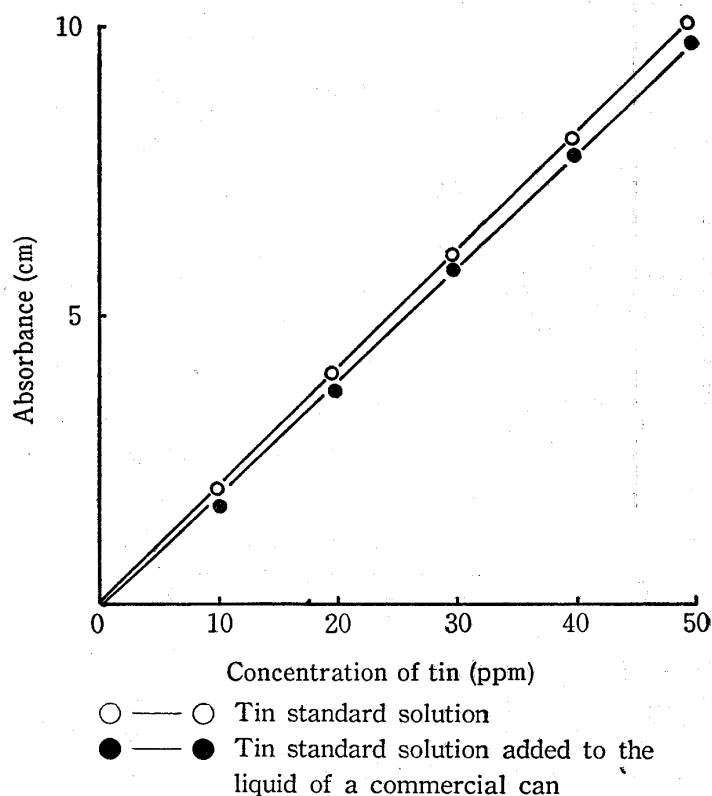


Fig. 1 Calibration curves for tin determined by atomic absorption spectrophotometry

Table 1 pH of canned fruits and vegetables

Variety of cans		pH	Variety of cans		pH
fruits	pineapple 1	3.62	vegetables	mushroom 1	4.92
	pineapple 2	3.45		mushroom 2	4.98
	pineapple 3	3.43		mushroom 3	6.02
	mandarin orange 1	3.28		mushroom 4	6.95
	mandarin orange 2	3.22		gingko nuts	4.55
	mandarin orange 3	3.40		sweet corn 1	6.95
	mandarin orange 4	3.24		sweet corn 2	6.25
	mandarin orange 5	3.26		yellow beans	5.15
	mixed fruits 1	3.68		bammboo shoots	4.44
	mixed fruits 2	3.50		mixed vegetable	4.50
	mixed fruits 3	3.65		green beans 1	5.92
	mitsumame 1	3.73		green beans 2	6.32
	mitsumame 2	3.73		asparagus 1	5.21
	mitsumame 3	3.75		asparagus 2	5.42
	peach 1	3.52			
	peach 2	3.82			
	peach 3	3.62			
	cherry	3.65			
	muscat	3.26			

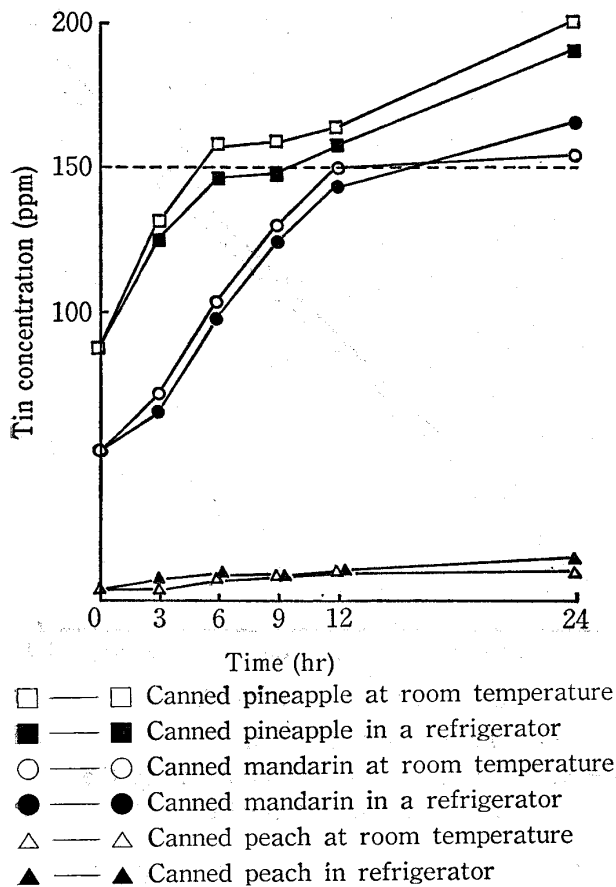


Fig. 2 Influence of storage temperature upon tin-dissolving of cans.

3) 果物缶詰のスズ溶出に及ぼす室温保存と冷蔵保存の影響

パインアップル缶, ミカン缶, モモ缶を室内 ($30 \pm 5^\circ\text{C}$) および 冷蔵庫内 ($5 \pm 2^\circ\text{C}$) に保存して, 室温および冷蔵保存がスズの溶出に及ぼす影響について検討した結果を Fig. 2 に示した。

品種間のスズ溶出量はパインアップル缶, ミカン缶が多く, モモ缶は開缶 24 時間後でも 20 ppm であった。また, 室温保存と冷蔵保存のスズ溶出量の相違を比較するとパインアップル缶において室温保存の溶出量がやや多くなったがミカン缶, モモ缶では顕著な差は認められなかった。この結果からスズ溶出量に関しては, 開缶後の冷蔵庫内保存はほとんど効果のないことが分かった。

4) 各種果物缶詰の銘柄によるスズ溶出量の経時的変化

i) ミカン缶について

一般的に多用されるミカン缶について銘柄の違いによるスズ溶出量の相違と経時的変化を 5 銘柄について検討し Fig. 3 に示した。

開缶直後のミカン缶からのスズ溶出量は 30~50 ppm で 5 銘柄とも類似した値を示していた。開缶後 6 時間までは急激にスズ溶出量が増加し, 24 時間後に厚生省の基準 (許容上限 150 ppm) に近ずき, 1 銘柄は 160 ppm となった。5 日目には 270~380 ppm と高いスズ溶出が認められた。

ii) パインアップル缶について

パインアップル缶からの開缶後のスズ溶出量および経時的変化をミカン缶と同様に測定し, 結果を Fig. 4 に示した。

パインアップル缶のスズ溶出量は銘柄間においてかなり差があり, 開缶直後においても 95 ppm と高い溶出量を示す銘柄があった。開缶後の変化はミカン缶同様 6 時間後までは急激に

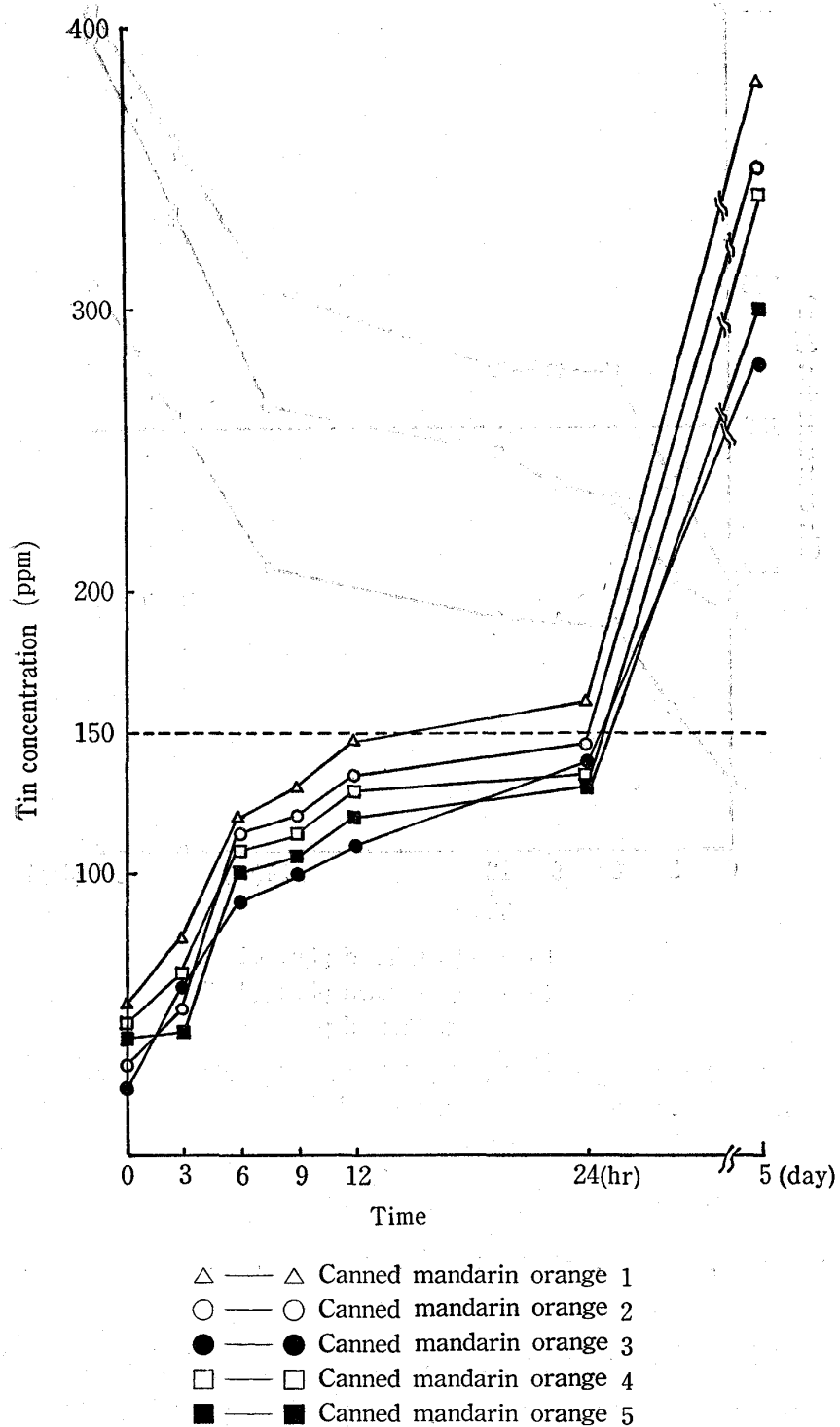


Fig. 3 Changes of tin-dissolving for the storage periods after opening of canned mandarins oranges

スズ溶出量が増加した。最もスズ溶出量の多かった銘柄は開缶 6 時間後には 170 ppm と許容上限を越え、24 時間後には更に 1 銘柄が 155 ppm に達した。5 日目には溶出量の比較的少かった 1 銘柄も 200 ppm に達し、溶出量の多かった 2 銘柄は約 300 ppm であった。

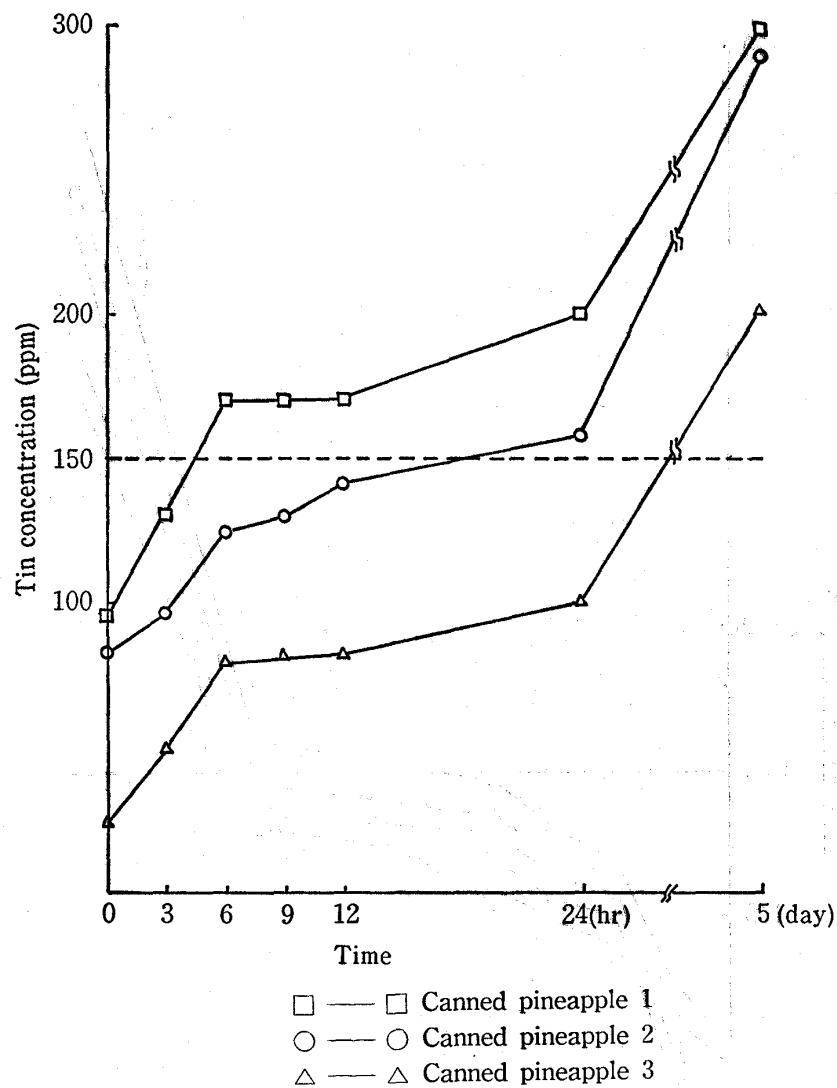


Fig. 4 Changes of tin-dissolving for the storage periods after opening of canned pineapples

iii) その他の果物缶について

ミックスフルーツ缶, モモ缶, サクランボ缶, ブドウ缶, ミツ豆缶のスズ溶出量は Fig. 5 に示す。

ミックスフルーツ缶はミカン缶, パインアップル缶と同様開缶時のスズ溶出量も多く, さらに6時間後まで急激なスズの溶出が認められ, 24時間後には2銘柄が許容上限を越えた。その他のフルーツ缶は開缶時も40 ppm 以下で開缶後スズ溶出量が増加するが24時間後も100 ppm 以下であった。

5) 各種野菜缶詰におけるスズ溶出量の経時的変化

一時期米国で急速にスズ異常溶出をもたらす原因不明の缶内面異常腐食がトマト, アスパラ

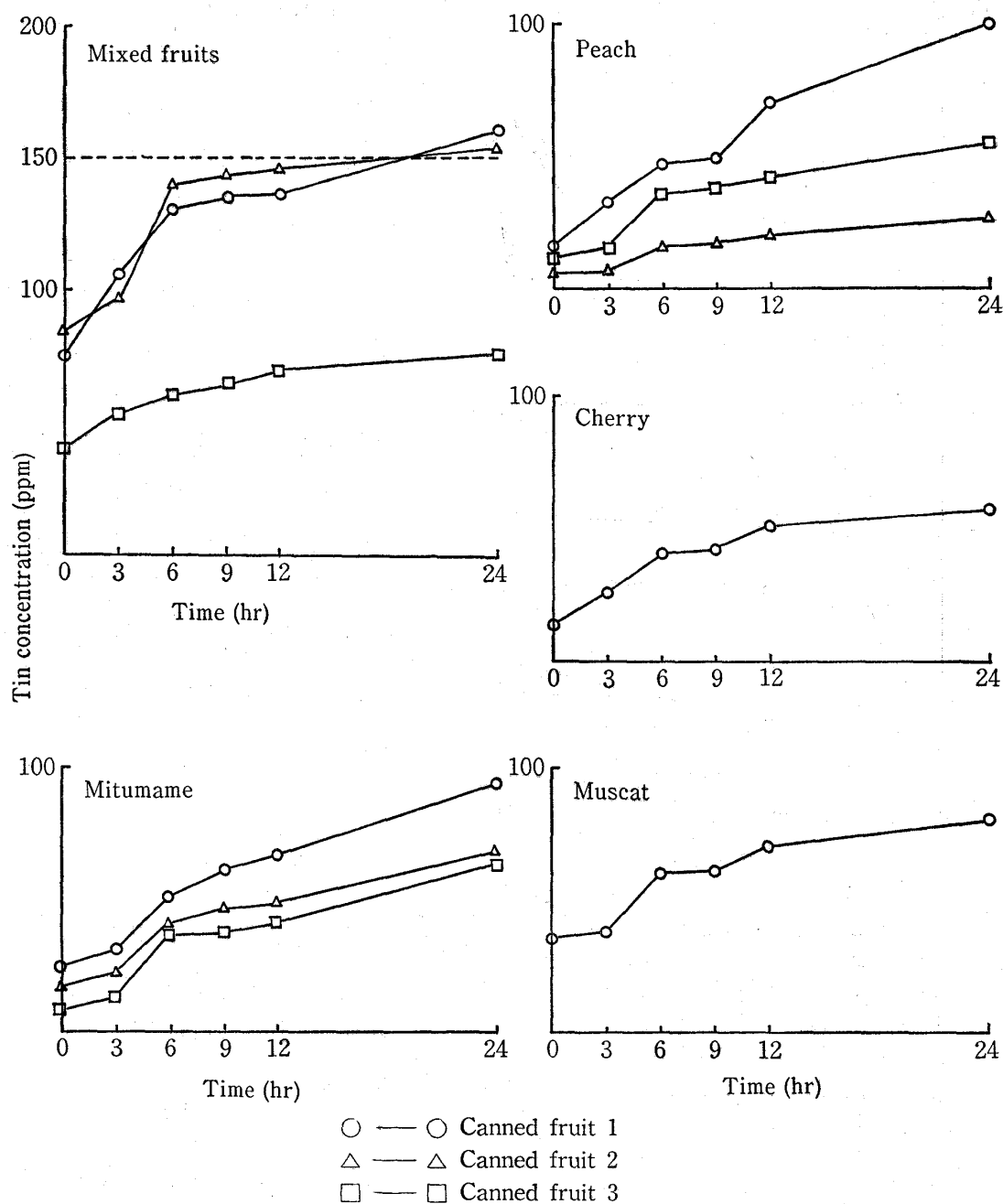


Fig. 5 Change of tin-dissolving for the storage periods after opening of various canned fruits

ガス、グリーンビーンズ、ニンジン、ピーマン、緑色葉状野菜缶詰で散発的に発生した。これらのことから、一般的に市販されている野菜缶詰について検討し、Fig. 6 に示した。

供試試料の中ではギンナン缶は開缶直後のスズ量が 20 ppm と少いにもかかわらず、6 時間後には 100 ppm に達し、その後も急激なスズの溶出が認められ、24 時間後には 260 ppm に達した。シュウ酸および硝酸塩を多く含有するタケノコの缶詰は開缶時に既に 80 ppm と高いスズの溶出を示し、6 時間後まで更に溶出が増加した。24 時間後の溶出量は 145 ppm と

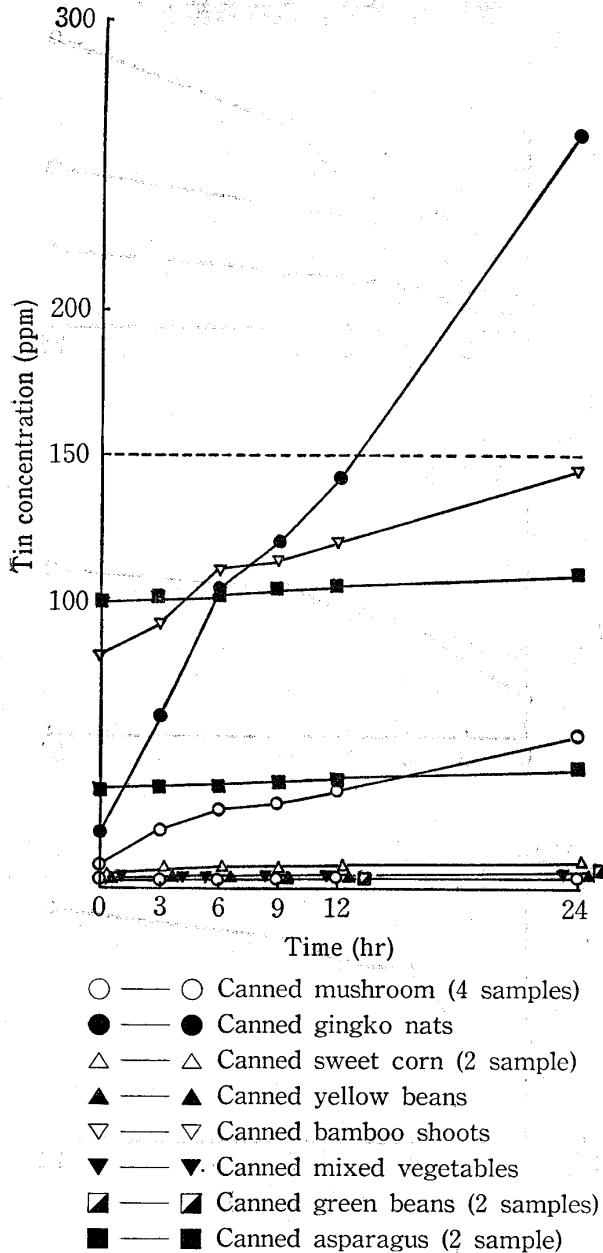


Fig. 6 Changes of tin-dissolving for the storage periods after opening of various canned fruits

なり、今回用いた野菜缶の中では2番目に多いスズ溶出量であった。アスパラガス缶は2銘柄について測定した。銘柄により開缶直後のスズ溶出量は、100 ppm と 40 ppm で大きな差があったが、開缶後のスズ溶出量の変化は2銘柄とも殆どなく類似の溶出曲線を描いた。マッシュルーム缶は4銘柄測定したが3銘柄は全く同じ溶出量を示した。他の1銘柄は24時間で8 ppmと顕著なスズ溶出量は認められなかった。スイートコーン缶2銘柄、イエロービーンズ缶1銘柄、ミックスベジタブル缶1銘柄、グリーンビーンズ2銘柄も極僅なスズ溶出量を示したにすぎなかった。

4. 要 約

市販缶詰17品種、40銘柄について開缶後のスズ溶出量の変化を原子吸光分析法で測定し、次のような結果が得られた。

1. 果物缶詰の pH は 3.22 (ミカン缶) ~ 3.82 (モモ缶)、野菜缶詰は 4.44 (タケノコ缶) ~ 6.95 (スイートコーン缶) であった。
2. 保存温度によるスズ溶出量の違いを果物缶で検討した結果、パインアップ缶では室温保存の方がやや溶出量が多くなったが、ミカン缶やモモ缶では顕著な差が認められなかった。
3. ミカン缶、パインアップ缶において開缶後6時間まで急激なスズ溶出量の増加が認められた。24時間後には厚生省の許容基準の上限である 150 ppm に近ずき、ミカン缶では1銘柄、パインアップ缶では2銘柄が 150 ppm 以上であった。
4. その他の果物缶についてはミックスフルーツ缶のスズ溶出量が高くミカン缶、パインアップ缶と同様のスズ溶出量の変化を示した。モモ缶、サクランボ缶、ブドウ缶、ミツ豆缶が

らのスズ溶出量は24時間後も 100 ppm 以下であった。

5. 各種野菜缶詰の中でギンナン缶の開缶直後のスズ溶出量は低かったが、その後急激なスズの溶出が生じ、24時間後には 260 ppm を示した。アスパラガス缶は銘柄による差が大きかったが、開缶後の変化は類似し、24時間後もスズ溶出量の増加が認められなかった。

なお、本研究は第1回日本調理科学会（1985年，東京）において発表したものである。

引用文献

- 1) Strodztz, N.H., Henry, R.E. : *Food Tech.*, 8, p.3. (1954)
- 2) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三 : 食衛誌, 6, 353, (1965)
- 3) 吉田企世子 : 調理科学, 11, 81, (1978)
- 4) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田琇子, 堀尾嘉友 : 栄養と食糧, 21, 47, (1968)
- 5) 鈴木健次郎, 森光国 : 食衛誌, 12, 4, (1971)
- 6) W.J. Price, J.T.H. Roos : *J.Sci, Fd. Agri.* 20, 437, (1969)
- 7) 坂口りつ子, 北村祥子, 渡部忠雄 : 家政誌, 52, 752, (1981)