

かん詰中のスズの定量

石 井 猛

(昭和52年 月 日受理)

概 要

スズは、金属元素 ${}_{50}\text{Sn}$ チュートンの呼名があり、古代ローマ人がイギリスの鉱山のスズを確保していたので化学記号は、初期ローマの名称 Stannum に由来するもので、¹⁾ 土壌中や多くの天然物中に微量ながら含まれている。例えば、クラゲ32ppm、小麦0.3~2.5 ppm (平均 0.9 ppm)、小麦粉 0.6~1.8 ppm (平均 1.2 ppm)、牛乳 0.1~0.2 ppm などである。²⁾ また、日常食品の中でかん詰食品にはスズが多く検出される。これは、かん材がスズメッキによること、そして、亜硫酸、亜硫酸ガス、硝酸塩、アントシアンなどの要素によりスズが溶出する。このスズ溶出による害に関するデータは多少あるが、スズ摂取が人間にどれほどの影響を持つかは顕著ではない。また、動物実験によるデータも一定の確実なものを見い出していない。

ここでは、かん詰食品中のスズの定量法として操作が容易で、しかも極めて再現性に富み、通常かん詰食品中に含まれている各種の塩類の影響も実用上ほとんど認められないように、十分満足しうる検出値を示す SATP (サリチリデンアミノ-2-チオフェノール) を用いる比色法で実験を行なった。その結果、許容量の 250 ppm 以上のものが見い出された。

1. 緒 言

1・1 スズの分布

a) 食品中のスズ

食品中の乾燥物当りの含有量は、だいたい 0.5~4.0 ppm である。1例を示すとクラゲ 32 ppm、ナマコ 62 ppm、ベラ 4.7 ppm、小麦 0.3~2.5 ppm、小麦粉 0.6~1.8 ppm、フスマ 0.2~3.4 ppm、牛乳 0.1~0.2 ppm などである。²⁾ また、野菜の中には自然にスズが含まれている。

このように、食品中には大抵スズが含まれているが、その理由については明らかではない。

b) 生体中のスズ

Kehoe らは、ヒトの組織および体液について完全な分光化学的研究を行なった。彼らは試料の80%にスズを検出したが、調べた11の組織中の10についてはかなり均一の分析が

みられた。初めは脳にはスズが検出されなかった。しかし、その後の研究によって検出された。Kehoe が報告したこの他のヒトの組織の実際の平均値は、筋肉中の 0.1 ppm, 腎, 心, 脾および腸の 0.2 ppm から新鮮骨中の 0.8 ppm の幅をもっていた。肺にはそれほど蓄積されていなかった。さらに近年になって Schroeder らはヒトの組織の中にスズがもっとも広汎に、しかし、極めて不均一に分布することを示したが、年齢と地理的な位置に関して有意な差があり、また、腸と肺に多かった。胎児の組織中には認められないか、または極めて少なかった。これはスズが胎盤という障壁を容易には通過せず、出生後新たに侵入することを暗示している。スズは年齢の増大とともに肺に蓄積する傾向を示したが、肝, 腎, 大動脈および腸では認められなかった。組織中のスズの地理的変動ははっきりしたものであったが、アメリカ合衆国の 8 つの都市の間では地理的変動は少なかった。各地からのそれぞれ 24~27 試料における平均濃度は、腎 0.23~0.76 ppm, 肝 0.35~1.0 ppm, 肺 0.44~1.20 ppm, 大動脈 0.22~0.94 ppm (湿重量中) であった。これとは対照的にヨーロッパ, アフリカ, アジアのすべてのグループは、腎, 肝および肺についてはアメリカ人よりも低い平均および中央値を示したが、肺における差異は他より少なかった。アフリカ人の組織中のスズは特に低かった。

ヒトが 1 日に摂取するスズの量は、食品によって大きな差がある。Schroeder らが食品中のスズのレベルに関するデータから計算したところによると、2400 カロリーで主として新鮮な肉類, 穀類および野菜からなる食事は、普通 1 ppm 以下のスズを含み 1 mg/day の摂取になる。しかし、スズ塩類の経口摂取時には吸収も少なく、その 50%~80% は便からそのまま排泄され、微量が各組織に沈着する。そして Perry は、24 人の成人について尿中にわずかに $\text{Sn} 16.6 \pm 1.85 \mu\text{g}/\text{l}$ あるいは $23.4 \mu\text{g}/\text{day}$ 排泄されることを見出した。Kehoe らは、その初期の研究においては平均 $11 \mu\text{g}/\text{l}$ を得ているが、これは尿中の排泄およそ $16 \mu\text{g}/\text{day}$ に相当する。もっとも低い尿による排泄、すなわち 2 人の成人については、11 よび $8 \mu\text{g}/\text{day}$ という値が Tipton らによって報告されている。³⁾

c) 地下資源中のスズ

スズはブリキ, ハンダ合金, 減磨合金, スズ箔, 装飾用として使用されている。世界のスズの生産量は $232 \times 10^3 \text{ t}$ で、鉱石の主産地はマレーシア (全世界産出量の 32%), ポリビア (13%), ソ連 (12%), タイ (9%), 中国 (9%) である。世界のスズの埋蔵量は $4400 \times 10^3 \text{ t}$ で、タイ $1400 \times 10^3 \text{ t}$, マレーシア $600 \times 10^3 \text{ t}$, インドネシア $560 \times 10^3 \text{ t}$, 中国 $510 \times 10^3 \text{ t}$ となっている。スズの鉱石鉱物はスズ石 SnO_2 のみである。スズの鉱床にはペグマタイト鉱床, 気成-高温熱水鉱床, ゼノサーマル型鉱床, 接触交代鉱床, 噴気鉱床, 砂鉱床があるが、重要な鉱床は気成-高温熱水鉱床, ゼノサーマル型鉱床, 砂鉱床である。Fig. 1 は、スズ鉱床のある場所を示したもので、大きい丸は主要な鉱床をさしている。⁴⁾

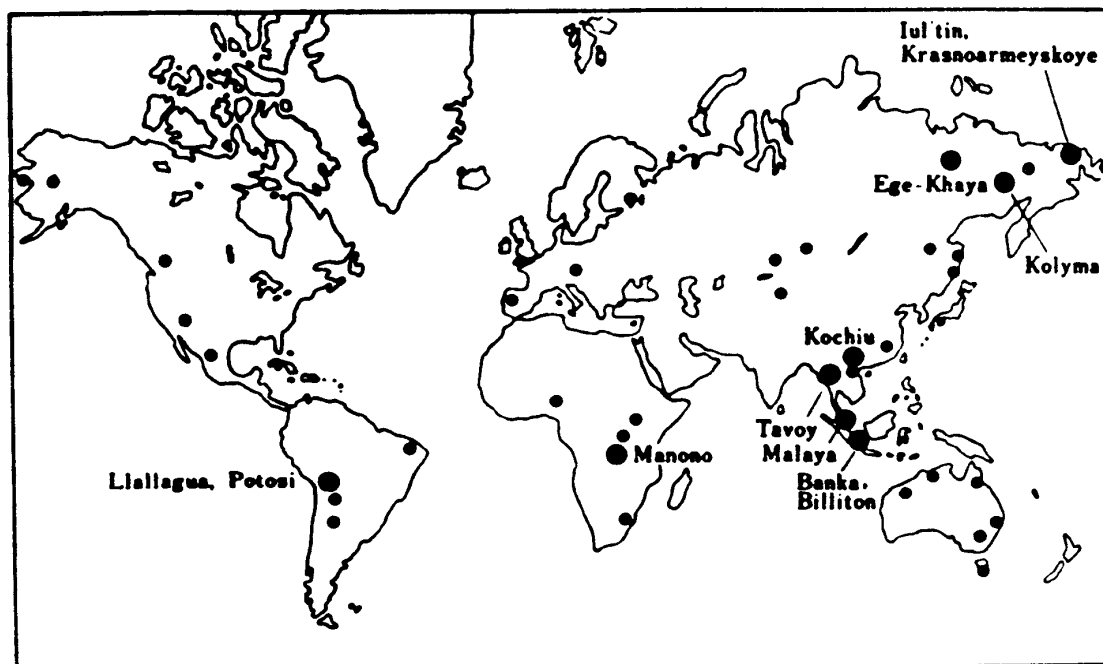


Fig. 1 The mineral deposit for tin in the world

1・2 スズの毒性

スズの動物に対する作用については、Eckardt (1909), Eber (1910), 井上 (1928), Salant (1920) らにより研究されている。スズ塩を兎に6日あるいは10日おきに1gずつ与えると、1～2ケ月中に胃の炎症あるいは肝臓、腎臓の病的変質、後足の麻痺が起こって死んでしまう。また、犬に対する塩化スズの致死量は4～6gであり、猫に体重1kg当り10mg, 20mg, 30mgの割合でスズの酒石酸を3ヶ月投与したところ10mg, 20mgのグループでは変化がみられなかったが、30mgのグループでは体重の減少が起こった。しかし、Lehman (1902) によれば猫に40mgのスズを連日投与してもなんらの変化もなく、体重も増加したという。³⁾ そして、長期飼育でラットに10～25mgずつ12ヶ月にわたって与えても中毒症を起こさず、また、モルモットでは770ppm食餌を与えても死亡していないようである。

スズの生体に対する毒性は、スズ合金の鑄造、熔融の作業に従事し、あるいは微粉状スズ化合物を取扱うと酸化スズによる発熱（鑄工熱）があるという文献とまた発熱しないという記録とがあるが、いずれにしてもこの煙霧粉塵を長期間吸収していると、炭塵肺と同様にX線で容易に確認できるスズ沈着症（肺塵）となるが、硅肺と異なって肺の活性低下は起こらない。無機スズ化合物の最高作業場濃度2mg/m³。Pedleyは、20年間15分間塩酸にスズを溶解する作業に従事していた人が、咽喉は縛られ、胸部は冷たく、翌日は不快で胃が圧迫されて苦しいという感覚を訴えたことを報じている。これらは恐らくスズと塩酸とにより塩化第一スズ(SnCl₂)が生成し、水素とともに微粒子となって飛散したことによるものであろう。⁵⁾ また、昭和38年にオレンジジュースによる食中毒が発生した際、検

体中のスズ含有量が 300~500 ppm に達したが、この異常溶出の原因の一つとして硝酸イオンがかん材の腐食を促進する要因となることが明らかにされ、また、スズのクエン酸複合体がネコに嘔吐や下痢症状を起こしたことが認められ、食中毒の原因の一つとなり得ると考えられる。しかしながら、生体に対するスズの毒性は顕著ではない。

2. かん詰中の腐食

かん詰食品容器としては、ブリキ、アルミニウム、その他の多くの物が現在用いられている。ブリキは低炭素鋼板にスズメッキをしたもので、これを容器に形成した場合、かん内面が露出した無塗装かん (Plain can) と、内面に各種の塗料を塗布した内面塗装かんの 2 者が従来から使用されてきたが、さらに近年は無塗装かんの特徴を備え、しかも腐食因子の影響によるスズの過量溶出を防止するための特殊な塗装を施したかんが広く用いられるようになった。

かん詰は、金属かんを容器として食品を充填密封、殺菌したもので、その内容物は、内容食品と接することにより化学的、電気化学的反応を起こし、かん材スズおよび鉄を溶出し、一方食品の変色、異味、異臭をもたらす食品価値を低下させる。これを防止するために、食品の種類、性質などを考慮した上で無塗装かんまたは塗装かんを使いわけている。スズの食品中への混入を防止するという点からのみ考えると、塗装かんを使用することによって解決するにもかかわらず、現在なお無塗装かんが使用されている。というのは、かん詰の製造、巻締め工程で食品とともにかん内に密封された空気、すなわち食品の品質を劣化させる最大の原因である酸素がかん内面スズと反応して急激に減少し、一方溶出した微量のスズによりかん内面が還元系に保たれ、食品の色調、香味の保持が可能となるとともにビタミン C が安定化されるなど食品価値を長期間維持することができるためである。しかし一方、かん内に腐食因子が封入された場合には短期間の貯蔵で多量のスズを溶出し、食品衛生上大きな問題を起こすことになる。²⁾ そして食品としてのシェルフライフ (Shelf-Life) のあることも事実である。⁴⁾ わずかではあるが、かん中の腐食の割合と段階を認める情報がある。その腐食システムは次のような 3 つの段階と考えられた。

- (a) 初めの段階は、スズ分解のみ起こる。
- (b) スズの分解は、露出した鋼鉄に陰極の保護を与える。この分解は、鋼鉄上で吸収された、あるいは鋼鉄を通じて放出された水素の進化によって行なわれている。そして、かんの Shelf-Life を決定している。
- (c) 3 番目の段階において、鉄の速い分解、残りのスズ、露出されている鋼鉄の大きな面積、すみやかに減少する真空、増加する水素によって特色を示す。このようなほとんどの働きは、直線方程式としてかん詰食品におけるスズ分解が述べられる。

$$r = a + b \cdot x$$

r : 分解したスズの量 a : 最初のスズの量

x：貯蔵期間

b：分解の割合

しかし、最初の速い段階、すなわち一週間ぐらいは多項式によって述べられる⁶⁾。

$$r = A_0 + A_1 \cdot X - A_2 \cdot X^2 + A_3 \cdot X^3$$

(i) 構成酸組成

一般にみて pH の低いものに腐食性の強い食品が多いが、pH のみでスズの溶出量が支配されるのではなく、酸の種類によって支配されている。また、他の腐食因子の共存により腐食の形態が変わる。フマル酸の添加は、特異的にスズの溶出を促進するのである。²⁾

(ii) 酸素

酸素がかん内に入る原因としては、果実組織中に吸収した空気、あるいは果汁中溶存している空気の不完全な脱気処理の場合や、かん内への食品および調味液の充填が少なく、上部空隙 (Head-Space) が大きい場合、巻締めの際に真空度が十分にとれていない場合などがあげられる。¹⁾

(iii) 硝酸イオン

硝酸イオンの存在は、酸素との関連において著しくスズを溶解する。スズの溶出量は、硝酸イオンの量の多いほど、pH の低いほど大である。²⁾ 硝酸イオンの存在下での腐食のメカニズムは、多項式の定数の異った同じような方程式で前に記述した初めの段階、または2番目の一定の段階の割合に従う。つまり $r = A_0 + A_1 \cdot X - A_2 \cdot X^2 + A_3 \cdot X^3$ のAの値が異なるのであり、はじめの段階は10~17日間である。⁶⁾

かん詰食品への硝酸イオンの混入原因として、製造時の使用水に由来する場合、かん詰原料の組織中に含まれている場合とがある。

3. 基準値とかん詰中のスズ量の文献

食品衛生法においては、清涼飲料水中のスズ量として容器包装に由来する場合に限り150 ppm、その他の場合には15 ppmと規定されているが、果実などのかん詰については量的な規制措置はとられていない。米国や英国においては250 ppmが許容量とされている。国際食品規格委員会、食品添加物部会においてジュース、果実、野菜かん詰などのスズ含有容量が討議されているが、アスパラガス、パイナップル、ミカンなどは250 ppmが暫定承認されている。⁷⁾

5. かん詰中のスズの定量

5.1 試験溶液の調製

ジュースかん詰などの場合は、あらかじめ十分振り混ぜる。果実などの場合は、ミキサーで磨砕し均一化してビーカーに移す。均一化した試料10gを分解フラスコに入れ、硝酸30mlを加え混和したのち静かに加熱し、激しい反応が終わったならば冷却して硫酸10mlを加え、再び加熱を続け、発霧が激しくなり反応液が無色あるいは淡黄色となれば冷

却し、分解液を 100 ml メスフラスコに移し、分解フラスコは 1 N 塩酸 20 ml ずつ 2 回洗浄し、洗浄液は、分解液に合わせて 1 N 塩酸を加え 100 ml とする。加熱後、分解液がかっ色または黒かっ色を呈するときは冷後硝酸 3～5 ml を加えて加熱を続け、この操作を数回繰り返して行ない分解させる。この際、分解フラスコの内壁に白色の不溶物を生じた場合には、分解完了後液をメスフラスコに移したのち少量の水を加えてフラスコをゆすぎ、洗浄液はメスフラスコに合わせ、フラスコに 30% 水酸化ナトリウム 5 ml を加えて振り混ぜながら注意して加熱し析出物を溶解させ、水を加えて希釈してフラスコ内壁をゆすぎ、メスフラスコ中の分解液に合わせ、冷後 1 N 塩酸を加えて 100 ml とし、試験溶液とする。²⁾

5・2 定量試験

試験溶液 1.0, 1.5, 2.0 ml を共栓試験管に取り、1 N 塩酸を加えて 10 ml としたのち 2, 4-ジニトロフェノール溶液を 2 滴加え、10% 水酸化ナトリウム溶液を加えて中和し、さらに水を標線まで加えて 20 ml とする。乳酸溶液 2 ml を混和し、さらに 1% チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml を混和したのち SATP 溶液 5 ml を加え、栓を施して上下に激しく振とう混和したのち 20 分間静置する。静置後キシレン 10 ml を加えて振とうして抽出し、キシレン層を別の試験管に分取し、試験溶液の代わりに水を用いて操作した試薬ブランクを対照として 415 nm における吸光度を測定し、別にスズ標準液を用いて操作し、作成した検量線に基づいてスズ量を算出して希釈倍率を乗じて試料中のスズ濃度を算出する。検量線の作成においては、スズ標準溶液 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ml を全栓試験管にとり、1 N 塩酸を加えて 10 ml とし、以下の試験溶液の場合と同様に操作してキシレンで抽出した液の 420 nm における吸光度を測定する。²⁾

6. 結果

Fig. 2, 3, Table 1, 2, 3 で示す通りである。

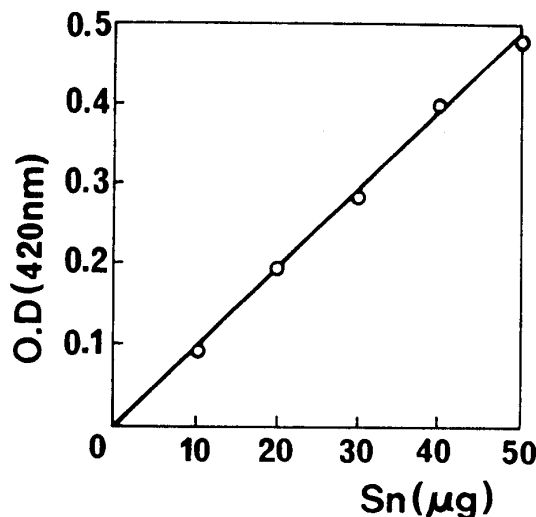


Fig. 2 Calibration curve

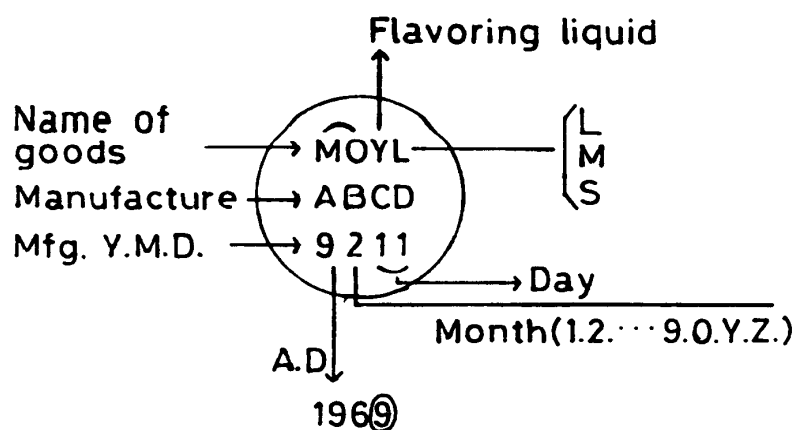


Fig. 3 Symbol of can

Table 1. Dissolution value of tin in canned foods

Sample can	Storage time (months)	Test value (ml)	Disso. value (ppm)	Opened can	
				Time(days)	(ppm)
MOY S31A 3218	43	1.0 1.5 2.0	274 282 280	—	—
MOYP SOO6 3Y26	34	1.0 1.5 2.0	160 162 163	1 2	245 283
MOYM EHO8 5122	20	1.0 1.5 2.0	60 58 56	—	—

(Orange)

Table 2. Dissolution value of tin in canned foods

Sample can	Storage time (months)	Test value (ml)	Disso. value (ppm)	Opened can	
				Time(days)	(ppm)
33 CSZ7N 3523	43	1.0 1.5 2.0	59 57 60	1	73
NN22 4909	27	1.0 1.5 2.0	81 82 84	1	157
AWWM 3A 5602	19	1.0 1.5 2.0	260 264 263	1	370

(Vegetable)

Table 3. Dissolution value of tin in canned foods

Sample can	Storage time (months)	Test value (ml)	Disso. value (ppm)	Opened can	
				Time(days)	(ppm)
GCYM SA05 5810	15	1.0	122	—	—
		1.5	120		
		2.0	125		
ALYR MN07 5014	12	1.0	55	1	70
		1.5	58		
		2.0	57		
PWYM GF 4813	27	1.0	99	—	—
		1.5	102		
		2.0	103		

(Fruit)

7. 総 括

Table 1 はすべてみかんのかん詰である。43ヶ月のものは、国際的な許容量 250 ppm をすでに超え、約 280 ppm という高い値を示した。20ヶ月、34ヶ月では許容量 250 ppm 以下であった。みかんのかん詰においては、その製造法からして酸素が除去されており、たとえ組織内に残存している酸素およびシラップに溶存している酸素があったとしても、貯蔵7~10日間でスズの溶出に消費されてしまい、かん内は酸素がない状態になる。しかし、みかんのかん詰には糖含有量が多く、アスコルビン酸や有機酸を相当量含む食品であることによりスズは多く溶出する。Table 2 は43ヶ月の野菜カクテルジュース、27ヶ月のトマトジュース、19ヶ月のアスパラガスのかん詰の結果であるが、文献値の差は少なかった。しかし、アスパラガスは国際的な許容量 250 ppm を上回る 260 ppm であった。このことは、アスパラガスの成分の一部が溶液からスズイオンを除き去り、スズの腐食を促進するためと考えられる。その因子として、茎部中の硝酸イオン、アントシアン、色素、アスパラガス中の種々の有機酸などがある。Table 3 は15ヶ月のぶどう、12ヶ月のリンゴ、27ヶ月の白桃のかん詰の結果であるが、文献値との差はほとんどない。その内で、ぶどうのかん詰は、リンゴや白桃に比べてかなりスズの溶出量が多い。これは、ぶどう中のクエン酸や硝酸塩やその他の腐食因子によるものである。

かん詰のスズ溶出は、製造法などにも基因するが、食品中の成分も多少原因があるようである。また、これらのかん詰を開いた後、注意してあるにもかかわらずそのまま保存していることが多い。スズの人体に対する影響ははっきりしていないが、中毒が起こった例もあるのでよく注意したいものである。

最後に、この実験に協力して戴いた吉岡氏、藤永氏に対して深甚の敬意を表する次第である。

文 献

- 1) 都築洋次郎：化学用語の由来，共立出版（1974） p. 290
- 2) 日本分析化学会関東支部：公害分析指針，共立出版（1972） 8， p. 1
- 3) 日本化学会：微量元素，丸善株式会社（1975） 1， p. 447
- 4) 岡野武雄：地下資源，共立出版（1975） 12， p. 119
- 5) 日本食品衛生協会：食品と毒性， 73（1971）
- 6) I. SAGUY, G. H. MANNHEIM, N. PASSY: *Fd. Techno* 1, 8, p. 147 (1973)
- 7) 山田幸孝：食品中の微量元素，日本食品衛生協会， 1， 33（1976）

The determination of tin in canned foods

Takeshi Ishii*

This report has been described the determination of tin in various canned foods by colorimetric method using Salicylideneamino-2-thiophenol (SATP) as organic reagent.

Put 1 ml of test solution into the test tube shared stopper, add to 1N-hydrochloric acid, make 10 ml in all.

Next time, add to two drops of 20% lactic acid solution, 10% sodium hydroxide till neutralization, distilled water till 20 ml level. Add to 2 ml of 20% lactic acid solution, and after 1 ml of 1% sodium thiosulfate solution. 5 ml of SATP solution. Shake well, mix them, put for 20 minutes, and add to 10 ml of xylene, shake, extract. Put the layer of xylene into another test tube, determine the optical density by colorimeter, calculate tin volume, multiply diluted magnification.

The permission value is 250 ppm, but in data, more than 250 ppm was found.

* Department of Applied Chemistry, Professor, Okayama College of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700, JAPAN.