

# アスパラガス缶詰中のスズの含有量について

秋山 尚子\*

## I 緒 言

アスパラガス缶詰は本道の特産品であり、以前から簡易高級食品として国内外に消費されている。筆者はこゝ数年行政試験の一環として本道産のアスパラガス缶詰の化学試験を行つているが、試験の都度感じることは製品中にかなり多量のスズが含有されていることである。すなわち製造後1週間から1箇月以内の試料で10~50 P. P. mのスズを含有する。アスパラガス缶詰の独特の風味は一説には缶壁から溶出されるスズとアスパラガス中の成分が結合して生じるものと云われており、この意味からはスズは風味上不可欠な物質ではあるが、製品中にあまり多量のスズを含有することは食品衛生上望ましいことではない。(わが国の食品衛生法では缶詰清涼飲料水の容器に由来するスズの溶出量を150 PPM以下と規定し、その他の缶詰食品には規定していないが、他の食品にもこれが定められることが望まれている。)本道産のアスパラガス缶詰には金属溶出の少ないラッカー缶が多く用いられているようであるが、アスパラガス缶詰は比較的長期にわたつて保存しておく場合があり、またpH4.6~4.8というやや酸性の食品であるため、貯蔵製品中にはかなり多量のスズが溶出し、含有されていることが予想される。しかもわが国では缶詰清涼飲料、果実缶詰中の含有スズについては研究されているが、アスパラガス缶詰についての調査は見当たらない。筆者はこの意味から行政試験の意義もあわせて、貯蔵アスパラガス缶詰中のスズ含有量の調査を行つたので、以下にそれらの結果を報告する。

## II 試料および試験方法

### 1) 試 料

IIIの第I表各種アスパラガス缶詰中のスズ含有量の測定試験にはこゝ数年間に収去試験として送付された検体の余剰試料を用いた。これは製造工場より行政機関を通じて送られて来たものであるが、市販品と同じものである。これを各期間室温に貯蔵し試料とした。

IIIの第II表に示したスズ溶出の経時変化の実験には道内某工場の製品で、製造年月日、缶形、内容固形物とも同じ缶詰20数缶を試料として用いた。製造年月日は1963年7月5日、缶形は7号缶(65.4mm×101.10mm)、内容固形物の形種はカット(太)である。

### 2) 貯蔵方法

貯蔵温度を室温、0°C、30°Cの3段階に分けた。30°Cは夏期店頭温度と想定したのである。0°C貯蔵および30°C貯蔵は各々冷蔵庫およびフランジ

中に保ち、室温貯蔵は室内にそのまま放置した。室内温度は冬期最低温度0°C、夏期最高温度27°C年間を通じての平均温度は約20°Cである。

### 3) スズの定量方法

試料よりスズの抽出は川城<sup>1)</sup>らの方法に準じ、スズの定量は石橋<sup>2)</sup>らの方法に従つてフェニルフルオロン比色法で行つた。

その概略を記すと、缶詰を開缶後固形物と液汁に分け、固形物はよく磨砕混合して均一にし、固、液各々10gずつをとり、硫酸分解をほどこし、これを定量的に分液漏斗中に入れて水で薄めて約50mlとし、1%ジエチルジチオカルバメート-クロロホルム液を加えて30秒間烈しく振り混ぜ、分離した水層を100mlのビーカーにあける。ついでビーカーを50°Cの温浴中におき約10分間放置後分液漏斗に移し、10%チオグリコール酸水溶液2ml、2.5%アスコルビン酸-2.5%ヨウ化カリウム水溶液1mlを加え、約10分間流水中に置いて後まわりを蒸留水で洗い、再びカルバメート-クロロホルム液10mlを加え、30秒間烈しく振り混ぜ、クロロホルム層を蒸発皿にとる。水層はなお数回カルバメート-クロロホルム液にて抽出、このクロロホルム層ははじめの液に合わせ、沸騰水浴上でクロロホルムを揮散させた後硫酸、硝酸を加え、直火でカルバメートその他の有機物を分解し、残渣が白くなつたら硫酸(1:5)で溶解し、10mlに希釈する。(以上文献1)参照)

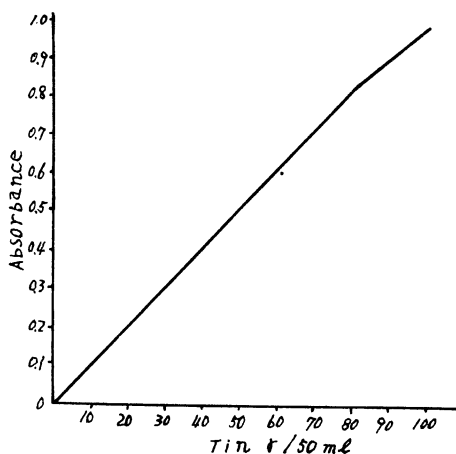
この液の適量を正確にとり、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH4.6)10ml、1%アラビアゴム溶液2ml、および10%酒石酸溶液1mlを加えたのち、全容積が約20mlになるように硫酸を用いてpHを2.0に調節する。つぎに0.015%フェニルフルオロン-メタノール溶液5mlを加え、50mlメスフラスコに移し、フラスコをよく振盪しながら、50°Cの湯浴中に5~10分間放置する。これを水冷し、1.1N塩酸で標線まで希釈する。後に試薬ブランクを対照として波長510mμで吸光度を測定する。同様な操作で標準スズの検査線を作成する。(以上文献2)参照)

### 4) 装 置

比色には島津製作所製QB-50型の光電分光光度計およびガラス製厚さ1cmの吸収セルを用いた。なお上記の方法により筆者が得たスズの検量線は第I図に示すとおりであり、0~80γTin/50mlの範囲でBeerの法則に正確に従う。

\* 北海道立衛生研究所

第 I 図 フェニルフルオロンによるスズ検量線



第 I 表 種々のアスパラガス缶詰中のスズ含有量 (室温貯蔵)

番号	缶形	固形物種類	製造所略号	製造年月日	開缶年月日	貯蔵日数	スズ含有量 (ppm)	
							固形物	液汁
1	ジュース缶	トップグリーン長	A	1963. 5. 19	1963. 6. 7	19日	208	484
2	4号缶	中太長	A	1963. 5. 19	1963. 6. 7	19日	95	238
3	2号缶	カット	A	1963. 5. 19	1963. 6. 7	19日	100	73
4	ジュース缶	中太長	A	1963. 5. 19	1963. 6. 7	19日	188	478
5	4号缶	中太長	A	1963. 5. 19	1964. 6. 17	1年1ヶ月	900	1244
6	2号缶	カット	A	1963. 5. 18	1964. 6. 24	1年1ヶ月	970	990
7	7号缶	中太長	B	1962. 5. 15	1964. 6. 13	2年1ヶ月	2000	932
8	4号缶	中太長	C	1962. 6. 6	1964. 6. 17	2年	1360	1550

スズの含有量が多く、約2倍量であるが、これもデータが少ない為、明確な関係を得ることは出来ない。

第 I 表の No. 5 より No. 8 は各々1年および2年室温に貯蔵した試料である。開缶時4試料とも缶の状態(すなわち缶の膨脹の有無)および官能試験による風味は正常であった。開缶時の缶壁の状態は No. 5 および No. 6 は内壁は薄く褐変し、約1/3の部分が黒変していた。No. 7 はほとんど全部黒変しており、No. 8 は缶壁は褐変、約1/2の部分が黒変していた。固形物および液汁中のスズ含有量の測定値は、1年貯蔵の試料 (No. 5, No. 6) は90~100PPm、2年貯蔵の試料 (No. 7, No. 8) は更にその溶出を増し、そのうち1試料は固形物中に200PPm ものスズの含有を示した。なお No. 5 より No. 8 の結果からは固形物、液汁中のスズ含有量の比率の関連性を認めることは出来ない。また内面壁の変化はスズの溶出というよりは鉄イオンとアスパラガス中の硫黄物質との化合物によるといわれるが、No. 5 より No. 8 の結果では貯蔵期間の長い製品ほど缶の内面腐蝕が著しく、スズ含有量も高い値を示した。

第 I 表の結果よりアスパラガス缶詰中のスズ含有量と貯蔵日数とはあきらかに正の関連性を有することが概略認められた。

### III 実験結果および考案

#### 1) 種々のアスパラガス缶詰中のスズ含有量

前記 II の試料と方法で試験を行った種々のアスパラガス缶詰中のスズ含有量の測定結果を第 I 表に示す。貯蔵方法は室温放置、製品は3製造所のものである。

第 I 表の No. 1 より No. 4 は一製造所で同一時期に製造された、缶形および内容固形物の種類の異なる製品である。これら4試料を製造日より19日目に開缶し、スズ含有量を測定した結果は表に示すとおりで約10~50PPm の範囲にあり、これは例年の試験結果と一致する。またジュース缶 No. 1 および No. 4 のスズ含有量は固形物、液汁ともほぼ同じ数値を示し、この結果よりみれば、他の条件が等しく且つ缶種缶形が同じであればスズの溶出も同様に行われるものと思われるが、データが少ないので結論は得られない。固形物と液汁の関係では液汁の方に

#### 2) 貯蔵によるアスパラガス缶詰中のスズ含有量の変化

前記第 I 表の結果より貯蔵期間の延長とともにスズ含有量が増大すると云うおおよその傾向を得たので、次に同一時に製造された同一ロットの製品を試料として貯蔵によるスズ含有量の変化を調べた。

この実験に供した試料は1963年7月5日に製造されたものであるが、同年9月5日迄2箇月間室温に放置し、その後 II の 2) に記したように室温、0°C、30°Cの各温度に貯蔵した。したがって本試験では2箇月間室温放置の試料から出発した。出発時の固形物および液汁中のスズ含有量は各々15.1PPm、31.0PPmで、缶形および官能試験による風味はすべて正常であった。

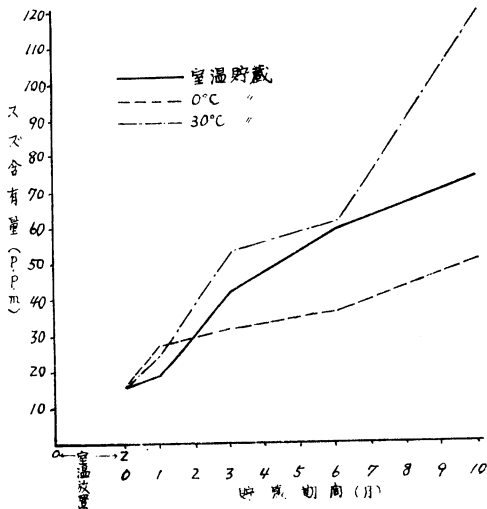
スズ含有量測定の試験には1試験に2缶ずつを試料として用いた。すなわち2缶の固形物と液汁を分離し、液汁は2缶を混合し、固形物は2缶の数箇所より試料を万遍なくとり出して磨砕、よく混合し、これらの中から固形物、液汁各10gを秤量した。これを II の 3) に記した方法で処理し、フェニルフルオロン比色法によりスズを定量した。その結果を第 II 表に示す。

第II表 貯蔵によるアスパラガス缶詰中のスズ含有量の変化

1	2	3	4	5	6	7	8	
番号	製造年月日	室温放置期間(月)	貯蔵温度(1963.3.6からの)	開缶年月日	所定温度貯蔵日数(月)	スズ含有量(ppm)		備考
						固形物	液汁	
1	1963. 7. 5	1963.7.5より1963.9.5まで2ヶ月間		1963. 9. 6	0	15.1	310	No1をStandardとする。
2	1963. 7. 5	"	室温	1963. 10. 3	約 1ヶ月	19.1	40.9	缶形：7号缶
3	1963. 7. 5	"	室温	1963. 12. 11	約 3ヶ月	41.9	51.8	固形物形：カット太
4	1963. 7. 5	"	室温	1964. 3. 9	約 6ヶ月	59.0	55.0	製造所略号：B
5	1963. 7. 5	"	室温	1964. 6. 30	約 10ヶ月	74.2	103.2	
6	1963. 7. 5	"	0°C	1963. 10. 3	約 1ヶ月	26.8	25.0	
7	1963. 7. 5	"	0°C	1963. 12. 11	約 3ヶ月	32.1	41.6	
8	1963. 7. 5	"	0°C	1964. 3. 9	約 6ヶ月	36.2	43.0	
9	1963. 7. 5	"	0°C	1964. 6. 30	約 10ヶ月	51.0	111.2	
10	1963. 7. 5	"	30°C	1963. 10. 3	約 1ヶ月	25.2	36.1	
11	1963. 7. 5	"	30°C	1963. 12. 11	約 3ヶ月	53.3	47.9	
12	1963. 7. 5	"	30°C	1963. 3. 10	約 6ヶ月	61.0	69.6	
13	1963. 7. 5	"	30°C	1964. 7. 1	約 10ヶ月	120.0	106.0	

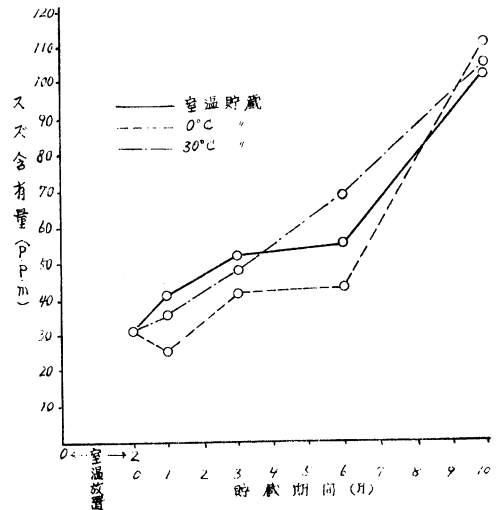
表示のように、室温、0°C、30°C貯蔵とも各々の固形物、液汁に於いて貯蔵期間の増大とともにスズ含有量が増加するというおおよその傾向は第I表の結果と同様である。第II表を固形物と液汁に分けて図示すると第II図、第III図を得る。

第II図 貯蔵によるスズ含有量の変化 (固形物)



第II図によれば固形物のこの傾向は貯蔵温度が高い程顕著であることが解る。すなわち0°Cでは15 Ppmより徐々に増加し10箇月貯蔵で51 Ppmとなつてゐるが、室温貯蔵では10箇月で74 Ppmとなり、30°C貯蔵では10箇月120 Ppmにまで増加する。

第III図 貯蔵によるスズ含有量の変化 (液汁)



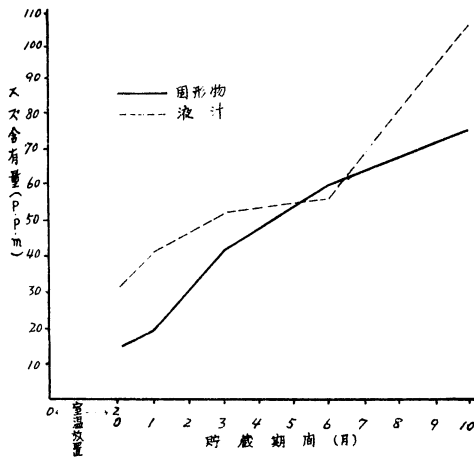
また第III図によれば、液汁の場合もこの傾向は貯蔵温度の高低に影響されるが、固形物の場合程著しくなく、貯蔵温度による増加というよりむしろ貯蔵期間の延長にともなつて一様にスズ含有量が増加することが認められる。

なお缶内面の状態については30°C10箇月貯蔵の試料は缶壁が殆んど黒褐色に変じ、室温および0°C10箇月貯蔵の試料は約1/2の部分が黒褐色に変じていた。

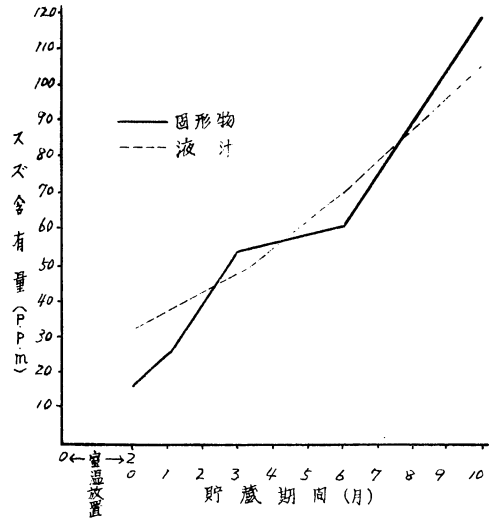
次に各貯蔵温度に於ける固形物および液汁両者のスズ含有量の配分状態を知るため図示したのが第

IV図、第V図、第VI図である。

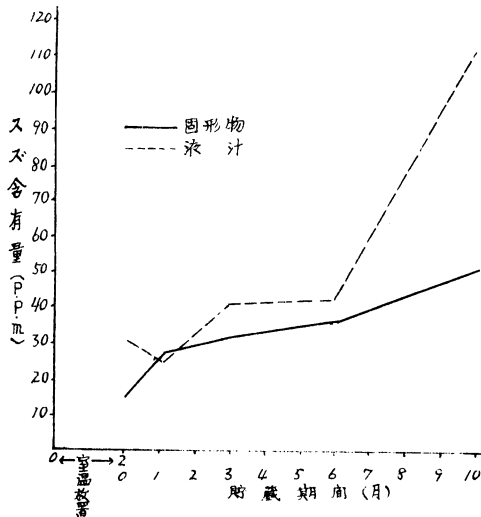
第IV図 貯蔵期間によるスズ含有量の変化 (室温貯蔵)



第VI図 貯蔵期間によるスズ含有量の変化 (30°C貯蔵)



第V図 貯蔵期間によるスズ含有量の変化 (0°C貯蔵)



とが解かる。第VI図より30°C貯蔵の場合は固形物中と液汁中のスズ含量はほぼ同じ値を示して増加して行くことがわかる。第IV図からは明確な推論は得られないが、室温貯蔵の場合には固形物中のスズ含量は液汁中のそれよりも若干少い傾向がみられる。これらの結果から、缶壁より溶出されたスズははじめ液汁中に存在し、その後固形物の方へ固着化されると推論できる。またスズの固形物への固着化は貯蔵温度が高い場合ほどより多量に且つ速に行われ、貯蔵温度が低い場合は比較的緩慢に行われると認められる。

なお第II表の実験でスズ含有量の最も多い試料は30°C10箇月貯蔵の固形物で120PPmを示し、ついで0°C、30°C、室温の各10箇月貯蔵の液汁で100~110PPmを示す。前記のようにわが国の食品衛生法では缶詰清涼飲料水中の容器に由来するスズ含有量は150PPm以下と規定されているので、この数値を今回のアスパラガス缶詰中のスズ含有量の衛生学的評価に借用すれば、以上の結果より、通常の方法で約一年間貯蔵した製品はスズ含有量に関しては食品衛生的に安全な範囲にあるといえる。しかし第I表の結果からもわかるように、一年が限界であり、これ以上長く貯蔵した場合にはスズ含有量が150PPmを越える製品が出て来ることが予想され、長期貯蔵製品の食品衛生的研究が望まれる。

第V図より0°C貯蔵の場合は固形物中のスズ含有量は液汁中のそれよりあきらかに少く、この傾向は貯蔵期間が長くなるにしたがって更に顕著になるこ

#### IV 結 論

本道産のアスパラガス缶詰の貯蔵期間中に缶壁よ

り溶出および固形物に移行するスズ量を知るため、  
これの貯蔵実験を行った。貯蔵期間は約一年、貯蔵  
温度を室温、0°C、30°Cに分け、フェニルフルオ  
ロン法によりスズを比色定量した。

その結果はつぎのとおりである。

1) アスパラガス缶詰中のスズ含有量と貯蔵日数  
とはあきらかに正の関連性を示した。

2) 液汁の場合は貯蔵期間の増大とともに一様に  
スズ含有量が著しく増加した。固形物の場合は貯蔵  
温度が高いほど貯蔵期間の延長とともにスズ含有量  
の増加が大きくあらわれた。すなわち貯蔵温度が高  
いほどスズは固形物により多く且つ速く固着する傾  
向がみられた。

3) 本貯蔵実験で測定したスズ含有量はすべて  
150PPm 以下(わが国の食品衛生法による缶詰清  
涼飲料水のスズ溶出規定量)にあり、したがって通  
常の方法で約一年間貯蔵した製品はスズ含有量に関  
しては食品衛生的に一応安全であることがわかった。

- 1) 川城ら：国立衛試報、78、55 (1960)
- 2) 石橋ら：分析化学、7、473 (1958)

## On the Tin Content in Canned Asparagus

Hisako Akiyama

The content of Tin in stored  
canned asparagus made in Hokkaido  
were measured in order  
to discuss the quantity of Tin  
dissolving into the food from  
the inside face of can.

The longest storage period in  
this examination was about one  
year and the storage temperatures  
were room temperature, 0°C and  
30°C. Tin was determined quanti-  
tatively by the phenylfluorone  
method.

The results obtained were as  
follows:

- 1) The content of Tin in canned  
asparagus clearly had a pos-  
itive relation to the storage  
intervals.
- 2) As to the liquid, the  
content of Tin increased  
remarkably in accordance with  
the storage period in each  
storage temperature.  
As to the solid, the increase

of Tin content in accordance  
with the storage period was  
greater at higher storage  
temperature. That is to say,  
the higher the storage  
temperature, the stronger  
and quicker the coherence of  
Tin to the solid.

- 3) All of the Tin contents  
measured in this storage  
examination were under 150 P.P.M.  
(which is the permitted value  
of Tin content, dissolved  
from the inside face of can  
containing soft drink by Japan  
Food Sanitation Law).

Therefore, it was found that  
the canned asparagus, which  
had been stored for about one  
year in normal condition, were  
almost in the range of the food  
hygienically safe as to Tin  
content.