日本食品のフッ素ならびに 1, 2 の関連物質に 関する研究 (第 6 報)

Studies on Fluorine and Other Related Components of Japanese Foods (Part 6)

市販食塩中のフッ化物について On fluoride in commonsalt

(昭和 41 年 7 月 18 日 受理)

岡 村 保 松 久 次 雄
(Tamotsu Okamura) (Tsugio Matsuhisa)

Fluorine was determined for commonsalt in a few stages of the process of manufacturing salt by Eriochrome Cyanin R method.

The content of fluorine in salt varied from 36.73 ppm (raw salt) to 8.74 ppm (refined salt). The content of fluorine in the slurry of salt was decreased through washing with cleaning solution.

緒 言

従来ガン発生に差異を与える因子として環境条件¹⁾が考えられ、疫学的見地から酸性土壌、食塩摂取量をはげめとして多くのものがとりあげられてきた。とりわけ塩分の高い食物の摂取は発ガン率に影響を与えるといわれている現状であり、水質中の NaCl 成分と胃ガン発生との関連についても野瀬ら²⁾の報告が知られている。

一方筆者らは第 1 報の米にかんする報告³⁾にひきつづき前報⁴⁾において味噌および高塩食品のフッ素含有量をしらべ、あわせてフッ化物の関連物質として塩化ナトリウムを考えてそれら食品の塩化ナトリウム量をしらべたところ、味噌のフッ素含有量と胃ガン死亡率との間に地理的偏相関係のあるのを知ったが、味噌の食塩含有量と胃ガン死亡率との間には、フッ素含有量の影響を除くと、偏相関係は成立しなかった。ここにおいて筆者らは、フッ化物と発ガンとの関連性についての検討を一層痛感するに至った。

本報ではこれら食品のフッ化物の起源について、とくに食塩中の不純物として由来する部分がどの程度にのほるかをしるため、従来も研究結果の知られている食塩のフッ素含有量⁵⁾を製塩工程毎に調査、吟味したので報告する。

実 験 方 法

試料：食塩は昭和 35 年名古屋市市内市販品をもちい、食塩製造工程中の諸試料は愛知塩業組合の好意によったものであり、流下式塩田と四重効用真空式を組合わせた工程の 2～3 の段階からえられたものを試料とした。

方法：フッ化物の測定は前報と同様、AOAC 法⁶⁾による灰化、Willard & Winter 法による過塩素酸からの水蒸気蒸溜⁷⁾、Zirconium-Eriochrome Cyanin R 法⁷⁾による比色定量法によった。

結 果

各種食塩のフッ素含有量はわが国でも報告がなされている⁸⁾が、それらの数値も製造方法、産地その他によって差異のあることが、清水らの指摘⁹⁾によりあきらかである。

第 1 表に昭和 35 年当時名古屋市内で入手した市販食塩についての結果をかげると、表の中で最高値をしめすのは 36.73 ppm (原塩) であり、最低値は 3.75 ppm (岩塩) であった。

さらに精製塩、食卓塩、精製食塩と呼称されているものの平均値を計算すると 8.74 ppm であり、上質塩の 19.83 ppm に対し、44.05% という低値をしめしている。清水および渡部によれば食塩のフッ素含有量に差異

第1表 各種食塩のフッ素ならびに塩化ナトリウム含量

品 名	フッ素含有量	塩化ナトリウム含有量	水 分
原 塩	36.73ppm	91.55%	5.74%
粉 砕 塩	13.93	98.83	0.75
上 質 塩	19.83	98.07	0.21
精 製 塩	9.55	—	0.68
精 製 食 塩	8.74	98.69	0.32
食 卓 塩	7.92	98.55	0.19
岩 塩	3.75	99.51	0
試薬塩化ナトリウム	11.74	99.90	0

を与えるのは製造方式であって、蒸気利用式による白塩が他方式の白塩より高フッ素量をしめすということであるが、筆者らが第1表に得た結果の範囲内からは、精製の程度もフッ素含有量に差異を与えるように推論された。すなわち家庭用精製食塩では上質塩よりも洗滌の工程がさらに一工程多くなるために、洗滌によって一部のフッ化物が除去されるのであろう。

そこで筆者らは、真空式製塩工程中におけるフッ素含有量の変化をしらべた。結果を製塩工程略図の中に併記すれば、第1図にしめすように、愛知県吉良海岸海水の

第1図 製塩工程中のフッ化物の変化

海 水 (愛知県吉良海岸 昭35.4)	0.42ppm
↓	
流下式塩田 枝条架前	6.27ppm
↓	
(工場移送前) かん水	7.83ppm
↓	
四重効用真空缶	
↓	
ミキサー 洗滌前食塩スラリー	14.04ppm
↓	
洗滌後食塩スラリー	12.96ppm
↓	
洗滌用母液	2.18ppm
↓	
苦 汁	3.14ppm
↓	
遠心分離	
↓	
精製食塩	8.74ppm

フッ素量は 0.42 ppm であるが、流下式塩田および真空蒸発缶内で濃縮され、食塩スラリーとなり、14.04ppm のフッ素含有量をしめすに至った。これをフッ素含有量 2.18 ppm の洗滌用母液で洗滌すると、食塩スラリーのフッ素含有量は 12.96 ppm に減少した。また苦汁として除去される部分のフッ素含有量は 3.14 ppm であった。製塩工程中のこれらの操作によって、 CaF_2 、 MgF_2 等難溶性フッ化物はコロイド状となって溢流液とともに、また可溶性のフッ化物は母液とともに除去されたも

のと考えられる。今洗滌前後の食塩スラリーを、上澄と沈澱（食塩結晶）にわけると、フッ素含有量は第2表のとおりとなった。すなわち洗滌前の食塩スラリーの上澄

第2表 食塩スラリー中のフッ素および塩化ナトリウム量

食塩スラリー	F	NaCl
洗滌前食塩スラリー F : 14.04ppm NaCl : 44.83%	上 澄 5.51ppm 沈澱物 21.57	25.03% 62.29
洗滌後食塩スラリー F : 12.96ppm NaCl : 63.29%	上 澄 4.37 沈澱物 7.92	24.66 68.81
精 製 食 塩	8.74	98.69

中には、フッ素として 5.51 ppm のフッ化物が溶解または浮遊しており、沈澱物中には 21.57 ppm のフッ素が難溶性となって含まれていた。これが母液によって洗滌されたあとでは、上澄のフッ素量は 4.37 ppm、沈澱の食塩結晶部分に残留したフッ化物は、フッ素として 7.92 ppm となり、フッ化物の一部は母液中に除去されることをしめしている。

また洗滌後の食塩結晶を遠心分離して精製塩とするとフッ素含有量は 8.74 ppm となった。

これらの値から、不純物としてのフッ化物が除去されていく状態をみるために、フッ素 1 mg に対する塩化ナトリウムの g 数の比 (NaCl/F) をもってあらわすと、洗滌前のスラリー上澄液は 45.6 であったのに対し、洗滌後 56.0 となり、沈澱物（食塩結晶がかなりの部分をしめる）は洗滌前 28.8 であったのに対し洗滌後 86.9 となり、精製塩では 112.9 と数値が大となって、洗滌をとおしてフッ素が除去され、食塩の純度が高まることを知ることができる。逆に海水から由来するフッ素を NaCl の成分量に対する値であらわすと海水では NaCl 1 kg に対し 16.4 mg のフッ素を含むものが、精製塩では 8.9 mg に減少している。

このように食塩の不純物としてのフッ化物は、かなり除去されるが、清水ら⁹⁾によると、残留したフッ化物の大部分は可溶性であるから、各種高塩食品中のフッ化物の一部は、あきらかに食塩から由来し、何らかのかたちで人体の生理作用に影響を与えるものと推察される。

要 約

本報告は食塩中の不純物としてのフッ化物が精製過程においてどのように除去されるかを知るためにおこなったものであり、それに市販食塩の数例の分析結果を加え

たものである。その結果、市販品として入手された食塩中、フッ化物の多く含まれているものは原塩で 36.73 ppm をしめし、精製度の高い食卓塩、精製塩等は 8.74 ppm であった。精製度の点で原塩と食卓塩の中間にある上質塩は 19.83 ppm で数値的にも中間の値をしめした。また真空式製塩工程において、食塩スラリーを洗滌用母液で洗滌するとそのフッ素含有量は低下することがあきらかとなった。

おわりに、本研究の試料は、愛知県幡豆郡吉良町、愛知塩業組合の好意によったものであり、実験にあたっては、相木みち、丹羽妙子両女史の助力があったことをしるし、ともに感謝する次第である。

なお本報告の概要は、昭和38年4月第17回日本栄養・

食糧学会総会、昭和40年第22回日本公衆衛生学会にて報告した。

文 献

- 1) 宮尾定信編：疾病と体質 (I), p. 291 (診断と治療社) (1964)
- 2) 野瀬善勝, 北川良雄：日本公衛誌, 12, 359 (1965)
- 3) 岡村 保, 松久次雄：日作紀, 32, 132~144 (1963)
- 4) 岡村 保, 松久次雄：栄養と食糧, 18, 253 (1965)
- 5) 清水和雄, 渡部忠行：日本専売公社中央研究所研究報告, 102, 72 (1960)
- 6) AOAC: Methods of Analysis-AOAC, Ninth edition, p. 131 (1960)
- 7) 舟阪 渡編：弗素化学, p. 122~133 (南江堂) (1963)

(名城大学農学部)

糖尿病とシロネズミの血漿および心筋のアミノ酸濃度

フロキササン処理 (A), 抗インシュリン血清処理 (B) および脾臓一部切除処理 (C) の三つの型の糖尿病シロネズミについて血漿および心臓筋肉中のアミノ酸濃度を測定した。

A 処理後48時間, B 処理後2時間, C 処理後1カ月のネズミについて測定した。グルコースオキシダーゼ法で測定した血漿の平均グルコース含量は A で 633, B で 233, C で 446 (mg/100 ml) であった。アミノ酸およびニンヒドリン陽性物質の分析はカラムクロマト法で行なった。コントロールと比べ $P < 0.01$ で差のあったアミノ酸は次のとおりである。血漿, 心筋ともに増加したアミノ酸: A 処理の Val, Ileu, B 処理の Val。血漿, 心筋ともに減少したアミノ酸: A 処理の Ser, Arg。血漿においてのみ増加したアミノ酸は A 処理の Phe, B 処

理の Ileu, Leu, Cys, C 処理の Leu。血漿において減少したアミノ酸は C 処理の Try である。心筋においては, C 処理のシトルリンは増え, A 処理の His, B 処理の Lys は減少した。血漿のアミノ酸総量は3種の処理ともかなり増加した ($>120\%$) が, 心筋のアミノ酸総量は A および C 処理ではわずかに減少し, B 処理では変化がなかった。このように複雑な結果となったのは, 糖尿病にともなうホルモンあるいは代謝の変動の複雑さが一つの原因と考えられる。(表4)

Effect of Diabetes on the Concentration of Amino Acids in Plasma and Heart Muscle of Rats.

by Scharff R., Wool I. G. : *Biochem. J.*, 99, (1), 173~178 (1966)

(堀井)