かん詰食品中の溶出スズに関する研究 (第1報)

溶出スズの分布と挙動

(昭和45年3月12日受理)

堀尾嘉友* 岩本喜伴* 小村祥子*

Studies on Dissolved Tin in Canned Foods (I) Distribution and Behavior of Dissolved Tin

Takatomo HORIO, Yoshitomo IWAMOTO and Sachiko KOMURA

(Toyo Institute of Food Technology: 4-23-2 Minamihanayashiki, Kawanishi-shi, Hyogo-ken)

Plain tin cans are generally used as the containers for fruits juice or fruit products. It has been reported in many literatures on dissolved tin in canned foods during storage, but a few on its distribution and behavior. The purpose of this study is to establish the physical and chemical properties of dissolved tin.

Results obtained are as follows: 1) Distribution of dissolved tin a) in canned juice drinks and juice was higher in liquid than in solid materials, and was detected in liquor in easily dialyzable form, and b) in canned fruits higher in drained solids than in liquid. 2) When the homogenates of canned fruits is separated into the supernatant and precipitate by using a centrifuge, considerable amount of tin was detected in the precipitate, and it is not easily dissolved by repeated washings 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% 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. 3) The conversion of soluble form tin to insoluble form was studied with model systems. When fiber is added to the canned juice model, no appreciable amount of tin was transferred to the fiber, while when mandarin orange pulp is added, considerable amount of tin was accumulated in the orange pulp.

(Received March 12, 1970)

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各種の塗装かん、もしくは無塗装かんが用いられている。無塗装かんを使用した果汁、果実かん詰などでは充てん巻締め時のかん内封入酸素がスズの溶出量に対し、著しい影響を与えることが古くから知られている¹⁻⁴⁾。酸素は果汁⁵⁾、果実組織中にもかなり含まれているため、これらのかん詰の製造に際して脱気法として Hot pack 法、もしくは真空巻締め法等が採用されてはいるが、なお Head space 中の空気に伴ってかん

内に封入される。通常無塗装かん内に封入された微量の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⁶⁾⁷⁾、一方溶出したスズイオンによってかん内は還元系に保たれるため内容物の色調、香味の保持、ならびにビタミンCの減少が阻止され、食品価値の長期維持が可能となる。しかし、充てん食品中にいわゆる腐食因子¹⁾等が存在する場合には貯蔵中に過量のスズの溶出をもたらし、食品衛生上に問題をおこすこととなる。われわれはさきにジュース果実かん詰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⁸⁾、ならびにその反応機構について検討を行ない、酸素が Trigger となることを認め報告した⁹⁾。

かん詰食品中の溶出スズ量あるいはその貯蔵中にお

* 財団法人東洋食品研究所：兵庫県川西市南花屋敷4丁目 23-2

る経時変化などに関する報告は数多くみられるが、溶出スズの内容物中における分布あるいはその性質等に関しては Bigelow¹⁰⁾, Goss¹¹⁾, Dickinson¹²⁾ らの報告がみられるほかは比較的少ない。Bigelow はそのなかで不溶性スズの存在と貯蔵による増加について述べてはいるが、その性質については検討されていない。今回無塗装かんを使用して作られ、長期間貯蔵した比較的溶出スズ量の多いジュース、果実、そ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殿物中に含まれたスズについて洗浄または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えたので報告する。

実験の部

1. 試料かん詰と処理ならびに測定方法

1-1. 試料

無塗装かんを使用し、製造後1~5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、パ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、またそ菜かん詰としてアスパラガスかん詰を試料とした。各試料の処理にさいし、場合によっては同一製造日付けのかん詰を一群として使用した。

1-2. 処理方法

ジュースかん詰は振とう混和したのち開かんし、ただちにビーカーに移し、サジを用いて混和後その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殿物部とに分け、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いずれも4000 r.p.m. で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分間傾斜して液汁と固型物とに分け秤量後、固型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型物部を混和したも

のについて測定した。遠心分離してえた沈殿物よりスズの溶離を検討するため、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して各時点におけるスズの分布を測定した。

1-3. 人工胃液、人工腸液と作用条件

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¹³⁾に準じ調製した。水で3回洗浄した沈殿物に約10倍量の人工胃液を加え、かくはんしながら37°に3時間保持したのち遠心分離し、その沈殿物に約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反応させ遠心分離し、毎回各部のスズ量を測定した。対照として加熱処理した不活性化酵素溶液、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、ペクチナーゼと作用条件

セルラーゼ Fine Grade、生化学工業(株)製を、ペクチナーゼ“ペナーゼ”、田辺製薬(株)製を使用した。水で3回洗浄した沈殿物に酵素を含む10倍量の0.05 M 酢酸塩緩衝液(pH 4.5)を加え、トルエンを添加し45°に24時間保持反応させた。対照として加熱処理不活性化酵素溶液を使用した。

1-5. スズの測定法

試料10gをビーカーにとり、スズの揮散を防止するため1/5濃縮みかん果汁2mlを加え十分混和したのち、前報⁹⁾にしたがって乾式灰化ポーログラフ法により測定した。果汁の遠心分離上清等の乾式灰化処理操作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96~108%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に示した。ジュースにおいては沈殿物量は10~20%で、これに含まれるスズ量は10~25%であり、溶出スズの75~90%は溶液中に存在する。遠心沈殿物1g当りのスズ量は0.16~0.28

Table 1. Distribution of Dissolved Tin in Canned Juice

Sample	Storage period (Month)	Content (g)	Total tin detected		Components after centrifuging		Tin detected		
			(ppm)	(mg)	(%)		(ppm)	(mg)	(%)
Pine-apple juice drink	62	210	198	41.6	A	82	201	34.6	81
					B	18	218	8.3	19
	61	203	175	35.5	A	91	172	31.8	90
					B	9	203	3.7	10
	60	203.5	386	78.6	A	88	378	67.7	85
					B	12	495	12.1	15
Tomato juice	38	438.5	104	45.6	A	82	98	35.2	74
					B	18	159	12.5	26
	38	204	138	28.1	A	87	118	21	74
					B	13	280	7.4	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		Components after decantation (%)	Tin detected		
			(ppm)	(mg)		(ppm)	(mg)	(%)
Mandarin orange in syrup	22	317	154	44.8	A 39	127	15.9	31
					B 61	181	34.8	69
	24	318	182	57.9	A 41	118	15.3	26
					B 59	231	43.4	74
White peach in syrup	30	443.7	119	52.8	A 40	101	18.2	34
					B 60	136	36.2	66
	30	450	112	50.4	A 37	97	16.1	31
					B 63	127	36.1	69
Bartlett pear in syrup	28	445	74	32.9	A 38	63	10.6	31
					B 62	84	23.2	69
	28	441	148	65.2	A 39	119	20.2	30
					B 61	176	47.7	70

Fraction A; Liquid Fraction B; Drained solid
Stored at 38°C for first 6 months

mg であるが、とくに過量のスズの溶出した1試料では沈殿物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型物部との重量比は1:1.5~1.7を示したが、スズ含有量の比は1:2~2.8と固型物部に多く含まれ、このことは従来の報告と同じ傾向であった。

なお一例ではあるが洋梨かん詰の1かんは製造後38°の恒温室中に6か月間貯蔵したのち室温に保存したもので、溶出スズ量は室温貯蔵時の2倍の値を示したが、スズの分布比率は製造後より室温貯蔵したものと差異が認められなかった。

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セロファン膜を用い、水道水中で24時間、または48時間透析を行な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Table3に示した。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その大部分が膜外に流出する。一方沈殿物中のスズは4回の水洗によってもなお1/2量は残存した。

3-2. 果実、そ菜かん詰の溶出スズの挙動

試料かん詰を開かんし、直ちにミキサーを用いて十分に磨砕混和したのち遠心分離を行ない、上清部および沈殿物部にわけ、各部の含有スズ量を測定した。また沈殿物について1-2で記した方法で水洗処理を繰り返し、毎回各部の含有スズ量を測定した。水洗処理後の沈殿物を用いて酵素作用によりスズが溶離するかどうかを検討した。これらの成績をTable4~6に示した。磨砕試料の遠心沈殿物中には溶出スズ総量の40~50%程度が存在するが、水洗処理操作による流出状態を検討すると、いずれの試料においても3回の水洗で流亡量は著しく減少した。この水洗処理後の残存スズ量は試料により差が認

Table 3. Fractionation of Dissolved Tin in Canned Tomato Juice

	Sample	Components after centrifuging*		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		16		14		13		12
			[100]	[40]	[60]		[53]		[48]		[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.

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

Table 4-a. Distribution of Tin Dissolved in Canned Mandarin Orange

Sample No.		Homogenized sample			Tin detected in the precipitates and washings							
		Total	Components after centrifuging		1st		2nd		3rd		4th	
			A	B	A	B	A	B	A	B	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 Digestion 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 the sample 1 and 2 showed in Table 4-a.

Numbers in parentheses represent tin detected after treatment with heat-inactivated enzyme solutions.

Numbers 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 the Japanese Pharmacopoeia (J.P. hereafter) 7th Ed. and the mixture was incubated at 38°C for 3 hrs under constant stirring, and separated into supernatant (A) and precipitate (B) by a centrifuge at 4000 rpm for 20 min.

2) The above precipitate (B) was added to 10 volumes of artificial intestinal juice prepared according to J.P. VII, 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.

Table 5-a. Distribution of Dissolved Tin in Canned White Peach

	Homogenized sample			Tin detected in the precipitate and washings					
	Total	Components after centrifuging		1st		2nd		3rd	
		A	B	A	B	A	B	A	B
Sample 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 Digestion of Washed Precipitate of Canned White Peach

	Washed precipitate*	Tin detected after treated with			
		Artificial gastric juice**		Artificial intestinal juice**	
		A	B	A	B
Sample 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.

** See Table 4-b 1) 2)

められるが、溶出スズ総量に対し 25~30% 程度であった。このスズの人工胃腸液による溶解量は試料により差が認められた。

4. ロ紙粉末または生果みかんより調製したいわゆるバルブ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% クエン酸を含み、水酸化ナトリウムを加えて pH 3.6 に調製した溶液を、Hot dipped ブリキで製造した無塗装の 5 号かんに冷間充てん巻締めし、室温に 26 か月間貯蔵したかん詰内容液を使用した。

4-1. ロ紙粉末に対する挙動

上記かん詰 3 かん分の内容混液 892 g (溶出スズ量 510 ppm, スズ総量 455 mg) に 100~200 メッシュのロ紙粉末 38 g 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。Table 7 に示したように反応後の沈殿物中には総スズ量の 17% が検出されたが、このスズは 3 回の水洗処理によりほとんどが溶出した。

4-2. いわゆるみかんバルブに対する挙動

生果みかんを用い、みかんかん詰の製造とほぼ同条件で酸、アルカリによるひょう囊剥皮を行なったのち、ミキサーで磨砕後遠心分離してえたいわゆるバルブ質を使

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) にみかんバルブ質 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て測定した。また水洗後の沈殿物を用いて人工胃腸液によるスズの溶離について検討し、Table 8 に示した。3 日間の反応により沈殿物中に 20% のスズを検出した。このスズは水洗によっても 8% 弱が残存し、また人工胃腸液に対する挙動も、さきへのべた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

かん詰食品中に溶出したスズの状態ならびに性状を明らかにする目的で、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際、液汁部と食品組織との分け方により、それぞれのスズ含有量にかなりの差異を生ずることとなる。今回は分離した組織中の含水量が必ずしも一定とはならず、また実験誤差も多少件なうが一定条件での遠心分離法により上清部と不溶性沈殿物部とに分け、検討することとした。それとともに果実かん詰については輸出検査実施要領に基

Table 6-a. Distribution of Dissolved Tin in Canned Asparagus

Sample No.		Homogenized sample		Tin detected in the precipitate and washings						
		Total	Components after centrifuging		1st		2nd		3rd	
			A	B	A	B	A	B	A	B
1	Sample 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	Sample 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		Supernatant (A ¹)		Precipitate (B ²)	
		Total	Components after centrifuge	A	B	A	B
			A B				
3	Sample 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 after dialysis against city water by using cellulose tube for 72 hrs and centrifuged.

(B²) Precipitate obtained from the homogenate was suspended in water. The suspension was made up to 1390 g with water. The suspension was dialyzed against city water by using cellulose tube for 72 hrs., and centrifuged.

Table 6-b. Enzymatic Digestion on the 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 sample 2.

** See Table 4-b 1)~3)

Table 7. Absorption of Dissolved Tin to Cellulose Powder

	Sample		Tin detected in the precipitate and washings					
			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]

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

Fraction A; Supernatant. Fraction B; Precipitate.

Table 8-a. Absorption of Dissolved Tin to Mandarin Orange Pulp

	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]

250 grams of mandarin orange pulp mixed with 1200 grams of canned juice model solution containing 617 mg of tin (514 ppm), and the mixture was allowed to stand for 3 days under occasional stirring at room temperature, and centrifuged.

Table 8-b. Enzymatic Digestion 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.

** See Table 4-b 1) 2)

づき, いわゆる液汁部と固型物部とに分けた際の分布についても合わせ測定した.

果汁かん詰においては溶出スズの大部分は液汁中に存在し¹²⁾, このスズはセロファン膜に対し易透析性である. 果実かん詰では傾斜法により固型物と液汁とに分けた際には, いずれの試料においても固型物部に約 70% のスズが検出された. しかし固型物中にはかなり液汁が含まれるため, 磨砕して遠心分離した沈殿物中には 40~50% のスズが検出された. このスズのなかに繰り返しの水洗処理によっても溶出し難い型のスズが含まれている. その量は試料により多少の相違があるが, 溶出スズ総量の 25~35% 程度であった. この難溶性の型のスズについてはさらに透析実験によっても確かめられた. すなわちアスパラガスかん詰について磨砕後, 上清部, および沈殿物部に分けそれぞれセロファン膜を用いて流水透析を行なったさい, 上清部の透析膜内に生成した不溶性析出物のスズ濃度が 2300 ppm に達したこと, また沈殿物についての透析残渣中に溶出スズ総量の 30% が検出された. 以上の事実よりかん詰食品中の溶出スズの中に易溶性スズと難溶性スズの二者が存在することが明らかとなり, Bigelow, Goss らのいう不溶性スズの存在が肯定された.

この難溶性スズは人工胃腸液による溶出挙動が試料によって多少異なることが判明した. 傾向として人工胃液中では溶出し難く, 人工腸液中においては酵素作用によることなく, みかん, アスパラガスでは溶出し易いことが認められた. 一方果実中には繊維ペクチン質等がかなり含まれていることから, スズがこれらに吸蔵されたものか否かについて調べるためセルラーゼ, またはペクチナーゼを作用させ, スズの溶出がおこるかどうかを検討したところ, これらの酵素作用により沈殿物量は著しく減少したが, 逆にスズ濃度は上昇した. 以上の諸点より考え, スズはタンパク質等と複雑な結合をしているものと考えられるが, これらの点については次報で報告する予定である.

このように沈殿物中のスズの特異な性質が判明したが, 可溶性スズから不溶性スズへの変換が容易におこるものかどうかについて, ジュースモデルかん詰の溶出スズ溶液を用いて検討したところ, 繊維素のみからなるロ紙粉末ではスズの不溶化が起こらないのに反し, みかんのいわゆるパルプ質では, 短期間の反応ではあるがパルプ質中へスズの移行が認められ, 移行したスズの性質はかん詰みかんのパルプ質中のスズの挙動に近い性質を示

したことから, 天然物の存在で不溶性スズへの変換がかなり容易であると考えられる.

総 括

代表的なジュース, 果実, 野菜かん詰における溶出スズの分布状態および性質挙動について検討し, 次のことが判明した.

1. ジュースかん詰の溶出スズは大部分が溶液中に存在し, セロファン膜に対し, 易透析性である.
2. 果実かん詰等では, いわゆる固型物部に多く存在する.
3. 溶出スズには易溶性スズと難溶性スズが存在する. 難溶性スズは組織中に含まれ, 酸性域では酵素作用によっても溶出し難いが, 弱アルカリ性とすることによりかなり溶出する.
4. 可溶性スズは天然物組織の存在で, その一部は比較的容易に難溶性スズに変換する.

終りに臨み有益な御助言を頂いた東洋食品工業短期大学大塚滋博士に感謝致します.

本稿の要旨は日本食品衛生学会第17回学術講演会(昭和44年5月, 東京)において報告したものである.

文 献

- 1) “缶詰製造講義 I”, p. 366 (1960), 日本缶詰協会.
- 2) C. W. Culpepper, J. J. Caldwell: J. Agr. Research 35(2), 107 (1927).
- 3) D. Dickinson: Bristol Univ. Fruits and Vegetable Pres. Res. Station, Ann. Report, Campden (1946).
- 4) 志賀岩雄: 東洋缶詰専修学校研究報告書 5, 78 (1960).
- 5) V.M. Lewis, H.A. McKenzie: Anal. Chem. 19, 643 (1947).
- 6) 志賀, 木村, 永田, 児島: 東洋食品工業短大, 東洋食品研究所研究報告書 7, 1 (1966).
- 7) 岩本, 前田: 未発表.
- 8) 堀尾, 岩本, 小田: 食衛誌, 6, 353, 359 (1965).
- 9) 堀尾, 岩本, 小村: 食衛誌, 9, 133 (1968).
- 10) W. D. Bigelow: J. Ind. Eng. Chem. 8, 813 (1916).
- 11) B.C. Goss: J. Ind. Eng. Chem. 9, 144 (1917).
- 12) D. Dickinson, T. W. Raven: “Food Manufacture” 1962, 480.
- 13) 第7改正日本薬局方第1部解説書 p. B-179 (1961) 広川書店.