

缶詰食品中の重金属(すず,鉛)の実態調査研究

久保田寿々代
清水源治

中山 昭
井上 恵子*

食品衛生法で「食品、添加物等の規格基準」により清涼飲料水については缶詰,びん詰を問わずヒ素,鉛その他の重金属の限度規定があるが,果実,野菜等の缶詰には未だ規格基準が設けられていない。従って,食品中の重金属が問題視されている現況にかんがみ,我々は市販されているみかん,パイナップル,もも,さくらんぼ,アスパラガス,コーン,えんどう,なめこ等の缶詰食品17種類,123検体を収去し,缶に起因するすず,鉛の溶出量の実態を知るため分析を行なった。しかし真の実態を知るためには同一種類の食品について多数分析する必要があるため,今回は同一種類について少なくとも三個以上の検体が収去出来たみかん,パイナップル等,9種類についての分析結果を報告する。

の測定誤差も大きくなるため,硫酸濃度について予め検討した。100 ppm の Sn 標準液を硫酸濃度 5% (v/v) で, 2863 Å での吸収線を用いて測定するとピーク高は 3% 以内の差で重なることが確認されたので,今回は最終硫酸濃度を 5% (v/v) で,分析を実施した。又 Sn 標準液による絶対検量線法,標準添加法との間には有意差は認められなかった。

鉛 (Pb)

Pb も Sn 同様硫酸分解後,最終的に硫酸濃度を 5% (v/v) にし,Acetylene-Air flame で測定した。この方法によると,硫酸の干渉も小さく,測定波長 2833 Å で 0~1.0 ppm の間で直線性が認められた。

実験方法

1. 試料の採取

山梨県下の食料品店,スーパーマーケットで市販されている比較的製造年月日の古いもの,又は缶表面が腐蝕しているものおよびこれらと対照できる製造年月日のものをランダムに収去して試料とした。

2. 分析方法

初めに柴田化学製缶内圧力測定器を用いて,缶内圧力を測定した¹⁾。缶内が完全に真空のときを 0 atm,缶内圧力が大気圧に等しいときを 1 atm,とした。

次に開缶して直ちに内容物をナショナルミキサーMX-120でホモジナイズし,その一部をとり堀場 pH メーター M-7 型で pH を測定した。

すず (Sn) ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

ホモジナイズした内容物10~20 gを,パイレックス製分解フラスコにとり,硫酸で湿式灰化後⁶⁾,2 N 塩酸・10 N 硫酸混液で 50 ml に fill up し,その 20 ml について,先ず APDC-MIBK 抽出を行ない,その抽出液について日立製 208 型原子吸光分光光度計 (ランプ:日立製ホローカソードランプ)を用いて原子吸光分析を試みた。しかし APDC-MIBK 法では Sn が多量に存在する場合沈澱を生じ測定値がばらつくため,次に硫酸の増感作用を利用した直接原子吸光法を行なった。この場合,硫酸濃度が高いほど原子吸光の増感作用は増すが,Pb の共存下では硫酸鉛の沈澱を生じたり,又 Sn 自体

表 1 缶詰食品における缶に起因するすず及び鉛の溶出(I)

検 体 種類 番号	開缶時の 経月数	pH	Sn (ppm)	Pb (ppm)		
み	1	46	3.95	83.0	0.20	
	2	70	3.60	208.0	0.80	
	3	58	3.71	112.0	0.50	
	4	52	3.59	139.0	0.60	
	5	48	3.60	83.0	0.45	
	6	25	3.67	56.0	1.10	
	7	23	3.55	76.5	0.30	
	8	14	3.59	57.5	0.11	
	9	22	3.51	63.0	0.30	
	10	14	3.36	65.0	0.18	
	11	39	3.27	121.0	0.34	
	12	35	3.60	80.0	0.11	
	13	38	3.28	96.0	0.21	
	か	14	26	3.15	32.5	0.59
		15	14	3.47	59.5	0.19
		16	14	3.43	75.0	0.10
		17	15	3.47	35.0	0.26
ん	18	36	3.70	55.5	0.35	
	19	49	3.20	40.5	0.60	
	20	48	3.40	140.0	0.21	
	21	37	3.49	97.0	0.33	
	22	25	3.48	83.0	0.36	
	23	47	3.58	181.0	0.54	
	24	41	3.27	220.0	0.28	
	25	45	3.34	200.0	0.36	
	26	51	3.37	190.0	0.04	
	27	27	3.37	170.0	0.44	
	28	63	3.18	130.0	0.86	
	29	63	3.52	130.0	tr	
	30	70	3.33	110.0	0.41	
	31	29	3.36	110.0	0.08	
	32	51	3.71	81.0	0.39	
	33	41	3.47	58.0	0.45	
平均値 (標準偏差値)	39	3.47	104.0 (52.3)	0.38 (0.238)		

* 公衆衛生課

表2 缶詰食品における缶に起因するすす及び鉛の溶出(II)

検体種類	番号	開缶後の経月数	pH	Sn (ppm)	Pb (ppm)
パインアップル	1	43	4.00	114.0	0.05
	2	50	3.93	154.0	<0.03
	3	15	3.83	72.5	0.10
	4	30	3.81	82.5	0.25
	5	18	3.83	63.0	0.21
	6	15	3.60	100.0	0.27
	7	19	3.55	46.0	0.24
	8	18	3.76	26.0	0.39
	9	17	3.82	66.0	0.19
	10	43	3.96	70.0	0.12
	11	36	4.06	48.0	0.18
	12	40	3.50	37.0	0.29
	13	46	3.33	25.0	0.16
	14	29	3.55	37.0	0.35
	15	39	3.30	33.0	0.24
	16	44	3.73	55.0	0.22
	17	29	3.92	29.0	0.15
	18	16	3.55	96.0	0.25
	19	36	4.21	74.0	0.09
	20	42	4.01	70.0	0.09
	21	23	3.29	70.0	0.15
	22	41	3.55	96.0	0.23
	23	21	3.79	108.0	0.24
	24	33	3.45	166.0	0.32
	25	31	3.89	86.0	0.30
	26	20	3.73	118.0	0.28
	27	47	3.29	260.0	tr
平均値 (標準偏差値)	31	3.71	82.0 (50.8)	0.21 (0.092)	

表3 缶詰食品における缶に起因するすす及び鉛の溶出(III)

検体種類	番号	開缶時の経月数	pH	Sn (ppm)	Pb (ppm)
もも	1	28	4.22	56.5	0.30
	2	40	4.27	196.0	<0.03
	3	28	4.01	20.5	0.25
	4	17	4.28	34.0	0.20
	5	19	3.75	57.5	0.39
	6	30	4.00	86.5	0.48
	7	18	3.84	71.0	0.61
	8	41	3.28	96.0	0.11
	9	42	3.81	70.0	0.35
	10	18	3.95	44.0	0.35
	11	30	4.06	33.0	0.37
	12	43	3.81	33.0	0.34
	13	22	3.90	22.0	0.27
	14	31	4.17	54.0	0.34
	15	32	3.92	140.0	0.21
	16	22	3.45	74.0	0.04
平均値 (標準偏差値)	29	3.92	68.0 (46.0)	0.29 (0.153)	
さくらんぼ	1	53	4.04	90.0	0.25
	2	49	3.71	200.0	0.56
	3	22	3.92	120.0	0.30
平均値 (標準偏差値)	41	3.89	137.0 (56.9)	0.37 (0.13)	

表4 缶詰食品における缶に起因するすす及び鉛の溶出(IV)

検体種類	番号	開缶時の経月数	pH	Sn (ppm)	Pb (ppm)
アスパラガス	1	42	5.38	104.0	0.05
	2	57	5.01	410.0	1.24
	3	47	5.00	320.0	0.41
	4	47	5.31	290.0	0.88
	5	47	5.18	290.0	0.72
	6	35	5.09	280.0	1.04
	7	57	4.86	270.0	0.91
	8	61	5.14	230.0	0.44
	9	47	5.12	220.0	0.35
	10	35	5.22	170.0	0.41
	11	2	5.39	64.0	0.60
平均値 (標準偏差値)	43	5.15	241.0 (98.8)	0.64 (0.33)	
たけのこ	1	46	4.81	170.0	1.02
	2	73	5.00	150.0	0.69
	3	39	3.92	130.0	0.19
	4	50	5.04	82.0	0.79
	5	45	4.92	78.0	1.24
	6	55	4.30	71.0	0.39
	7	38	3.32	59.0	0.33
平均値 (標準偏差値)	49	4.48	106.0 (43.6)	0.66 (0.384)	
コーン	1	88	5.69	14.0	0.31
	2	45	5.50	16.0	0.54
	3	91	6.23	6.0	0.30
平均値 (標準偏差値)	75	5.81	12.0 (5.3)	0.38 (0.136)	
えんどう豆	1	69	4.38	50.0	0.25
	2	35	5.50	24.0	tr
	3	51	5.26	18.0	tr
	4	39	4.40	15.0	0.31
	5	49	5.99	14.0	0.19
	6	38	5.82	3.0	0.38
平均値 (標準偏差値)	47	5.23	21.0 (15.9)	0.28 (0.082)	
なめこ	1	31	5.85	86.0	0.05
	2	67	5.87	69.0	0.63
	3	30	5.60	49.0	0.18
	4	18	5.62	48.0	0.36
	5	42	6.36	44.0	tr
	6	42	6.20	28.0	0.06
平均値 (標準偏差値)	38	5.92	54.0 (20.4)	0.26 (0.244)	

試験結果および考察

みかん缶詰について表1に示した。SnとPb, pHとSn, およびpHとPbの相関は殆んどみとめられなかった。しかし製造時からの経過月数とSnの相関係数は0.52で95%以上の確率で相関がみとめられた。図1はSn量とPb量を組分けした度数分布を示したものである。この図で示された如く、Snは62.5~82.5ppmの間で最多分布を示し、Pbでは0.25~0.45ppmに分布

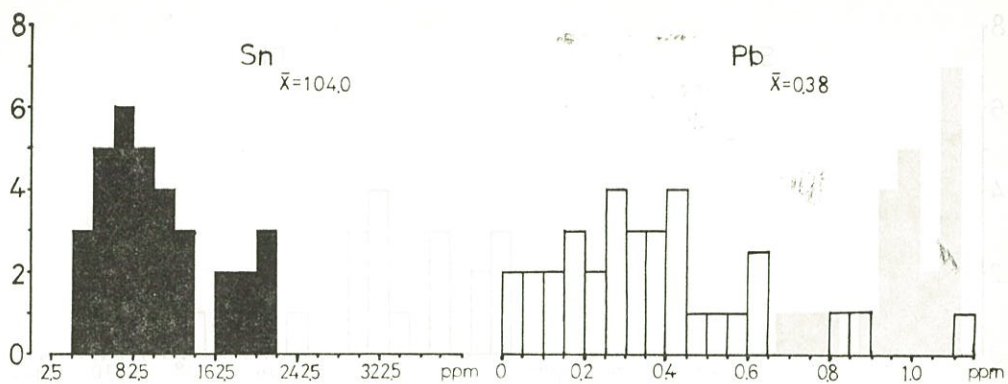


図1 みかん街詰の Sn, Pb 量の度数分布

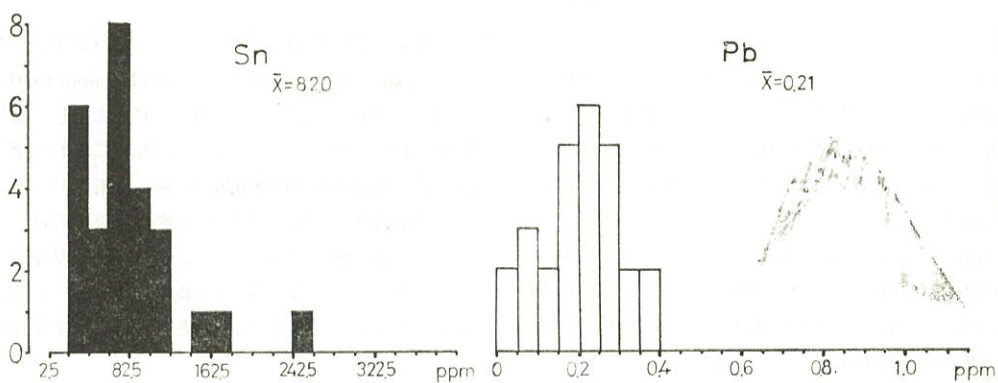


図2 パインアップル街詰の Sn, Pb 量の度数分布

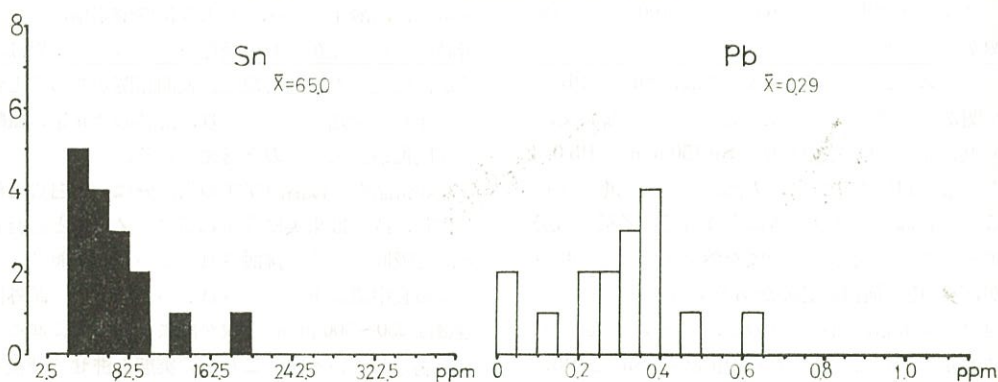


図3 もも街詰の Sn, Pb 量の度数分布

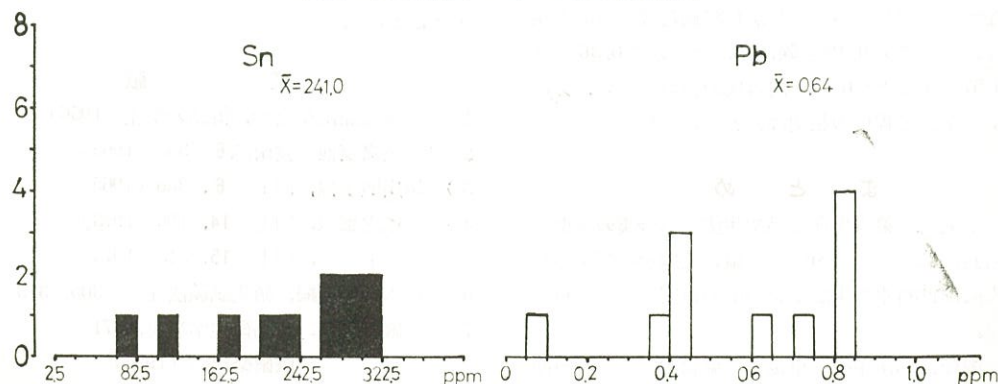


図4 アスパラガス街詰の Sn, Pb 量の度数分布

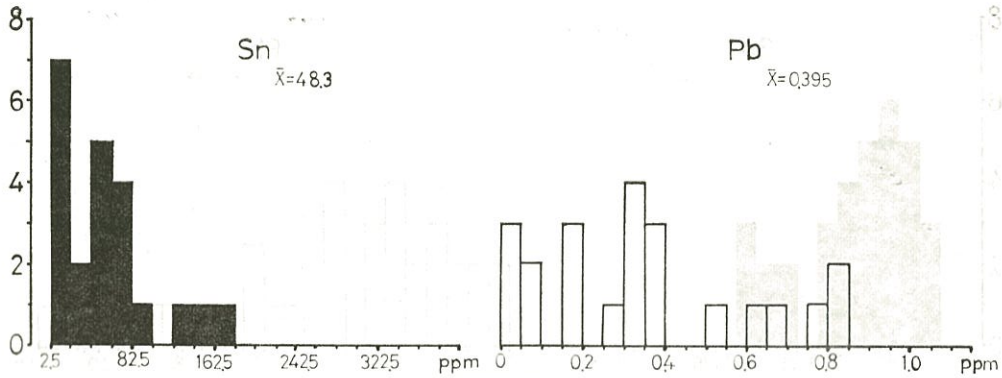


図5 たけのこ、その他野菜缶詰のSn, Pb量の度数分布

のピークがあった。

パインアップル缶詰については表2に示した。SnとPbの相関はみかん同様ほとんどみとめられなかった。経過月数とSnの相関係数は0.32, 経過月数とPbの相関係数は-0.40であった。又SnとPbの組分け度数分布を図2に示した。

ももの缶詰については表3に示したが、経過月数とSnの相関係数0.40, 経過月数とPbの相関係数は-0.30であり、Snの度数分布は20~45 ppmが最も多く、Pbの分布は0.3~0.4 ppmが最も多い。

アスパラガス缶詰については表4のとおりである。経過月数とSnの相関係数は0.65で、ほぼ100%に近い確率で相関がみとめられた。

アスパラガスで時に注目すべきことは、SnとPbとの間に相関が強くみとめられたことである。なお又、Sn, Pb共、清涼飲料水の基準(Sn 150 ppm, Pb 0.4 ppm)を一応の目安をすれば、大部分がこの基準を上回っている。これはアスパラガスに含まれる或る種の成分が、金属と化学的に反応して金属を溶解することが推察されるが、今後更に検討の必要があるものと考えられる。

その他の野菜缶詰、即ちたけのこ、コーン、えんどう、なめこは表4に示したが、これらの缶詰もSnとPb, pHとSn, およびpHとPbの相関は前述のものとはほぼ同様な傾向を示している。しかし経過月数とSnの相関係数は、なめこの0.12を除けば、たけのこ0.36, コーン-0.57, えんどう0.71と内容物の種数により、ばらつきはあるが或る程度の相関はみとめられた。

ま と め

(1) 果実、野菜等現在食品衛生法で重金属の基準のない缶詰食品について、Sn, Pb量の実態を把握するため、缶詰清涼飲料水の規制値を一応の目安として分析を行なった。

(2) 現在食品衛生法で重金属が規制されている清涼飲料水には、基準をオーバーする違反品はほとんどない

が、重金属の規制値が設けられていない果実、野菜等の缶詰には清涼飲料水の規制値、Sn 150 ppm Pb 0.4 ppmを上回るSnを含むものが20%, Pbに関しては26%も検出された。時にアスパラガスの缶詰にそれが著しい。清涼飲料水は昭和40年初期に頻発した缶入りオレンジジュース中毒事件以来、当局の行政指導でそのほとんどがラッカー缶を使用するようになってから、基準をオーバーする違反品が少なくなった事実を考慮して、果実、野菜等の缶詰にもラッカー缶を使用することが望ましいように思われる。

(3) 缶詰の金属、殊にSnの溶出量は内容物の構成酸組成、硝酸イオン²⁾、および缶内酸量によって、又缶詰内容物の種類、製造条件等によっても差異はみられるが、製造後の経過月数と比較的相関があることから、製造年月日を知ることにより、缶詰のSn量の概略を或る程度推察出来るものと考えられる。

なお缶詰内では溶出するの大部分は、蛋白質と複合体を作り、或いは果実に含まれるフェノールと結合して、殆んど吸収されずに排泄されるといわれており、又Snによる食中毒は少ないとされているため⁷⁾、諸外国の許容量は250~300 ppmと我が国よりはるかにゆるい数値で規制されている⁸⁾。これらの実態も併せて調査するため、本年度は輸入缶詰食品についての重金属試験を行なう予定である。

文 献

- 1) 日本食品衛生協会, 缶詰の衛生 (1956)
- 2) 堀尾嘉友他, 食衛誌 **6**, 353 (1965)
- 3) 早川順子他, 同上 **6**, 386 (1965)
- 4) 田中之雄他, 同上 **14**, 196 (1973)
- 5) 同上, 同上 **15**, 313 (1974)
- 6) 日本薬学会編, 衛生試験法注解, 305, 313
- 7) 相磯和喜他, 食品衛生学事典, 371
医歯薬出版 (1972)
- 8) 野村鉄男, New Food Industry, **17**, 33 (1975)