

ポーラログラフに依る罐詰の研究 第4報 グリーンピース罐詰に於ける含有銅量に就て

小 田 久 三

Polarographic Studies on Canned Foods (4th report)

On the Amount of Copper in Cans of Green Peas

Kyuzo Oda

1. Measuring the amount of copper dissolving in foods by Polarographic method, we had to change the copper salt in the tested material into Ammonium salt, and then measure it under 0.2v-0.7v (Anodic potential), using the mixed liquid of 1 Mol-NH₄OH and 1Mol-NH₄Cl as supporting electrolyte. Reduction wave is seen according to the amount of the copper contained and the Wave-height in this case is constant.
2. The amount of copper contained in the cans of green peas put on the market was measured.
3. Preservation Test made on the cans of green peas specially made for the examination proved that the amount of the copper contained in green peas reduces in proportion to the time elapsed.
4. The amount of copper contained in the green peas in the manufacturing process varies according to the size of the material used, amount of copper salt used and the time of boiling and washing.

1 緒 言

ピースのグリーン色を保持する為に、銅塩を使用する事は古くより知られて居り、其作用機構に付ては荒川氏(註1)も説明されて居り、又 Polarograph を用いての銅イオンの研究に付ても既に志方 館氏(註2)、庄司氏(註3)、岡田氏(註4)等により行はれて居る。銅の定量法としては、Xanthate 法、黄血塩法、Thiocyanate-pyridine 法、Dithigon 法、沃度法、Bifluoride-biphosphate法、等多数の方法が紹介されて居るが、当方は Polarograph を用いて、グリーンピース罐詰に於ける含有銅量に付ての研究を行った。

なお生体と銅との関係に付ては、其微量は Hart 氏(註5)、は H'amoglobine の合成に役立つと云い、Mitchell and Miller 氏(註6)は微量銅塩の缺乏で貧血症になると云い、Conant Dersch and mydans 氏(註7)は H'amocyanine 中に銅の存在を報告して居り、微量の銅塩は人体に於ても必須金属である事は認められて居り、新薬製剤品も市販されて居る。又植物体中に於ても広く分布されて居り、Lindow Elvehjim 及び Peterson 氏(註8)に依れば、糖蜜中に 19.3p.p.m. マッ

シユルーム中に 17.9p.p.m. 穀類中に 11.6p.p.m. 葉菜類中に 1.2p.p.m. 含有されて居ると報告されて居るが又逆に銅は鉛と同様に飲食物中に多量に含有されて居る場合には有害な金属であり、此方面に付ては田辺氏（註9）により調査されて居る。

ビース中の Chlorophyll の安定剤としての銅塩の作用は極めて有意義なもので、他の亜鉛等の金属とは比較にならない程、強力なものであるが又同時に解離した重金属イオンは蛋白質と結合して Metall albuminate（註10） $(MeX \cdot IR-CH(NH_2)-COOH \text{ or } MeX-2R-CH(NH_2)-COOH$ 但 $Me = \text{金属}, X = \text{酸基}$) を形式する性質があるので、ビース中に約 6.7%（註11）も含まれて居る蛋白質とも結合する。其結果 Chlorophyll と結合する銅塩に比し上記 Metall albuminate の形の銅塩の方が遙かに大きな数値となるであろうと考えられる。

実際グリーンビース罐詰中の含銅量を数多く測定して見ても、含有銅量に大きな差が在りながら Chlorophyll の色止の目的は一様に達せられて居り 40p.p.m. 含有のグリーンビース製品もあり充分色止の目的が達せられて居るので、現在衛生法規に随つて 100p.p.m. を超えない範囲で然も最大数に近づけ様との努力はむしろ衛生法規に抵触する危険こそあれ無駄な努力であり、此努力は逆に Chlorophyll の安定剤としての銅塩の使用量を最小数値に持つて行く様にすれば、それに附随して水洗時間も最小時間となり食品としてのグリーンビースの価値が Vitamin 関係から申しても改良されるのであろうと考える。

又食品衛生取締当局の非公式な云ではあるが、グリーンビースの含銅量に付ては罐詰業界の技術を信頼して居られるので、好ましからざる製品を絶対に製造しない様附言すると同時に、一度現今の菓子類に於ける色素類の如くに不良品多しとの観念にて臨まれし場合は、既に池野氏（註12）により警告を發せられし如く寒心の次第である。

本研究は罐詰協会関西検査所長池野氏及同所佐々木氏、同近畿技術会諸氏及当所沢山氏の御援助により研究を行い得た事を報告すると同時に深謝す。

2 実験の部

Polarograph にて銅を測定するに於て一般に附加電解質として K_2SO_4 を使用されて居るが、当方に於ては $N-NH_4Cl : N-NH_4OH$ 用いて満足なる測定結果を得た。

銅の基本物質としては Merck 製 Copper oxide wire を使用し、此を先づ HNO_3 -salt とし次に NH_3 -salt に変えた後 $IN-NH_4Cl : IN-NH_4OH \text{ solu.}$ に溶解して Table I に示す一連の測定数値を得た。

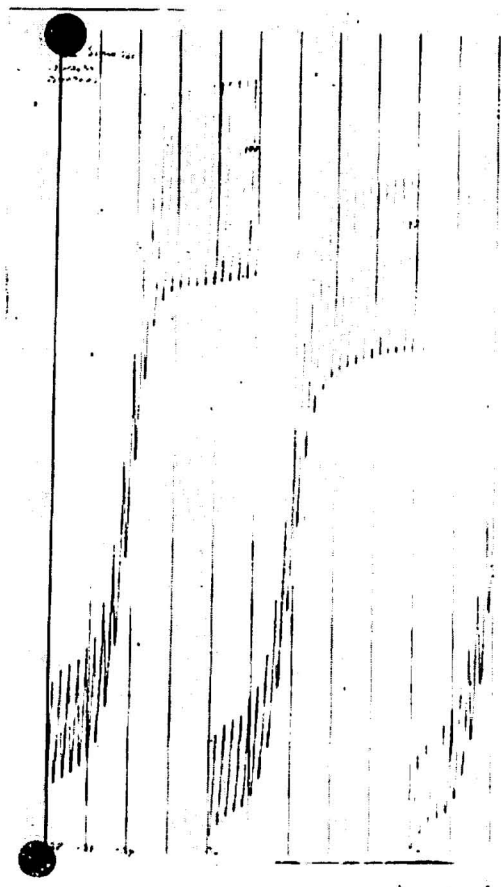
Table. I 既知含有量銅の $IN-NH_4Cl : IN-NH_4OH$ 中に於ける測定

Concentration (p.p.m.)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Anodic potential (volt) v.s.S.C.E.	-0.10	-0.11	-0.10	-0.09	-0.10	-0.10	-0.10	-0.09	-0.09	-0.09
Half-wave potential (volt) //	-0.50	-0.50	-0.50	-0.48	-0.48	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49
Wave-height (m.m.)	12.9	25.0	37.0	49.5	61.5	74.0	86.0	98.0	110.0	122.8

測定は全て室温にて行ひ Galv. sense 1.2×10^{-9} Amp. を $\frac{1}{20}$ に制限して行つた。

即ち銅は IN-NH₄Cl : IN-NH₄OH solu. にて -0.2~-0.7V間の Polarogram を撮れば -0.5V 附近にて Fig 1 の様な振幅の大きい美しい波を生じ定量分析に使用し得る。

Fig 1 Table 1 の 1 例



Sample

Cu⁺⁺ solu. 100p.p.m. 及 90p.p.m.

Supporting electrolyte

IN-NH₄Cl : IN-NH₄OH

Anodic potential (v.s.S.C.E.)

-0.09V -0.09V

Half-wave potential

-0.49V -0.49V

Wave height

122.8mm 110.0mm

加電圧範囲

-0.2V ~ -0.7V間

Fig 2

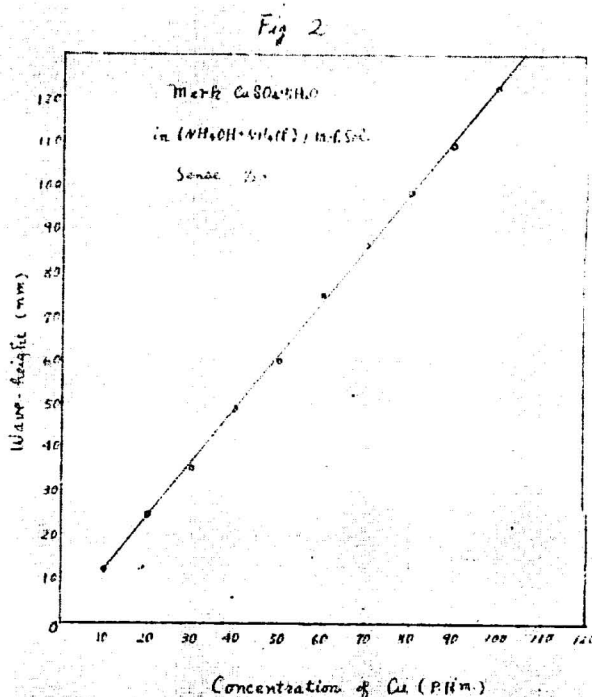


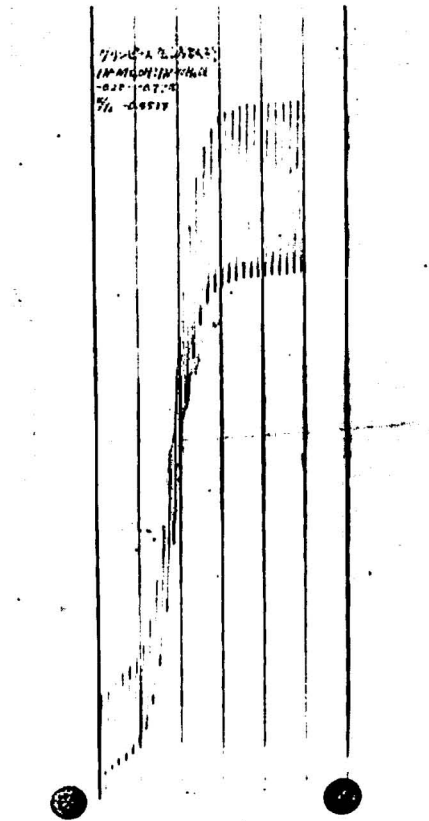
Table 1 の Concentration (p.p.m.) を横軸に、Wave-height (mm) を縦軸に取れば Fig 2 の様な殆ど直線に近い標準直線を画く事が出来、次後の試料の測定結果は Fig 2 より逆算して、グリンスピース中の含有銅量の p.p.m. 数を算出した。

3 実験の部 分析試料の調製

供試試料を濾濾上に置き漸時水分を自然落下せしめた後、其20gを十字形に拾取し、此を電気炉にて灰化せしめた後標準試料調製と全く同様の操作を行って HNO_3 -salt とし次で NH_3 -salt と変えた後 $\text{IN-NH}_4\text{Cl} : \text{IN-NH}_4\text{OH}$ solu. 20cc を加えて時計皿にて覆い一夜放置後濾別して Polarograph 分析を行いたる後、Fig 2 図より含銅量を算出した。

其1例を Fig 3 にて示す。なお電解液を加えて分解試料を溶解せしめた時に発色する程度により（簡単なアンモニア比色法）明かに 100p.p.m. の標準色より色調の濃厚な場合は電解液使用量を倍加した。

Fig 3



Sample	グリーンピース罐詰
Supporting electrolyte	$\text{IN-NH}_4\text{Cl} : \text{IN-NH}_4\text{OH}$
Anodic potential (v.s.S.C.E.)	-0.06V
Half-wave potential (//)	-0.45V
Wave height	116.2mm
加電圧範囲	-0.2~-0.7V間
算出数値	Fig 2 より縦軸116.2mmは横軸93.8p.p.m.に 概当す。

4 実験の部 昭和26年度製品マーク グリンピース罐詰製品の分析結果

Table I

経過日数	試料10g中 粒数	試料中含有 銅量 p.p.m.	(inch) 真空度	整理番号	備 考
324	20	135	0	390	色素使用品
1ヶ年84日	28	20	11	350	
1ヶ年87日	17	0	0	394	
1ヶ年150日	38	157	9	357	
1ヶ年183日	29	82	膨張	400	

5 実験の部 昭和27年度製品マーク グリンピース罐詰製品の分析結果

Table II

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	inch 真空度	整理番号	備 考
43	25	113	5.5	294	
44	48	84.5	11.5	337	
44	30	101	13.0	356	
48	34	87	11.5	292	
48	17	120	15.5	301	
52	26	103	12.0	302	
52	43	87	0	307	
52	27	107	16.0	319	
52	33	82	0	339	
54	44	130	4.2	293	
55	29	73	5.6	291	
55	20	87	9.5	295	
55	28	67	4.0	296	
55	30	80	11.9	320	
55	34	40	0	322	
56	33	67	8.0	297	
56	50	53	1.6	310	
57	33	93	0	309	
60	24	150	15.2	298	
61	39	127	11.9	300	
65	32	133	9.0	318	
65	32	173	6.2	321	

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	真 空 度 inch	整 理 番 号	備 考
68	34	53	4.5	323	
72	30	60	9.0	308	
80	33	120	2.2	340	
80	27	120	1.0	341	
84	27	99	13.0	346	
84	35	93	9.0	352	
85	34	102	11.0	351	
87	31	66	8.0	348	
92	38	83	膨 脹	342	
92	23	86	8.0	344	
92	32	126	0	349	
94	22	100.5	8.8	343	
94	31	417.5	2.5	353	
101	33	124	0	358	
108	35	101	0	354	
139	31	49	9.0	402	
141	43	85	14.0	397	
142	17	7.5	14.0	404	
145	24	57	8.0	389	
147	26	70	16.0	396	
156	28	85	9.5	403	
157	32	111	6.0	391	
162	34	67.5	4.5	387	
163	32	33	7.0	388	
174	17	88.5	8.0	395	
175	26	82	9.0	399	
—	26	127	5.4	303	
—	44	96	6.0	338	
—	31	120	5.5	305	
—	26	67	20.0	311	
—	28	79	13.5	345	
—	33	155	0	347	
—	44	104	3.0	355	
—	14	124	0	359	
—	24	56	0	363	

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	真空度 inch	整理番号	備考
—	25	87	7.5	364	
—	34	82	10.0	392	
—	25	61.5	—	393	
—	34	76	6.0	398	
—	25	62.5	4.0	401	
—	26	78	—	417	
—	27	89.5	—	418	
—	28	90	—	419	
—	27	103	—	420	
—	33	80	—	421	
—	32	94.5	—	422	
—	33	92	—	423	
—	32	120	—	424	
—	47	76	—	425	
—	45	90	—	426	
—	48	67	—	427	
—	49	88	—	428	
—	26	75	—	429	
—	27	77	—	430	
—	27	80	—	431	
—	27	92	—	432	
—	34	51	—	433	
—	34	96	—	434	
—	33	87	—	435	
—	33	109	—	436	
—	43	64	—	437	
—	46	76.5	—	438	
—	48	67	—	439	
—	49	58.5	—	440	

6 実験の部

昭和28年度製品マーク グリンピース罐詰製品の分析結果

Table IV

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	inch 真空度	整理番号	備考
1	35	166.8	13.5	518	
4	56	136	10.0	593	
5	30	114	13.5	517	
5	26	83	15.0	523	
5	27	65	0	531	
5	32	78	5.0	532	
5	33	88	11.0	540	
5	30	108	9.0	542	
6	35	87	1.5	543	
6	31	68	12.0	546	
6	34	92	10.0	547	
6	33	90	12.5	554	
7	25	69	13.0	524	
7	53	96	12.5	525	
7	36	109	13.2	527	
7	34	98	6.5	541	
7	32	96	17.0	549	
7	32	64	18.5	553	
8	34	57	11.0	548	
9	47	80	10.0	526	
9	34	79	9.0	528	
9	27	98	14.2	529	
9	26	88	0	530	
9	43	99	2.0	557	
10	36	190	2.0	556	
11	25	119	11.5	555	
12	55	86	13.0	569	
13	43	100	8.0	539	
14	30	74	7.5	550	
27	30	91	3.5	571	
30	30	57	17.0	595	
31	31	62	18.0	570	
31	41	88	8.5	599	

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	真 空 度 (inch)	整 理 番 号	備 考
35	33	62	10.0	600	
38	59	119	15.5	594	
41	26	146	2.5	598	
42	37	118	9.0	596	
56	32	47	0	597	
285	30	87	8.0	705	
290	44	106	15.0	704	

7 実 験 の 部 貯蔵日数に依る含有銅量の通減に付て、

グリーンピース罐詰製品のピース中に含有されて居る銅量の測定に当り、細心の注意を払って実験室に於て製造せられたる同一罐詰製品中の含有銅量を測定せるに、其数値は一定せず、日数の経過と共に常に通減の傾向のある事を知り、此は試料罐詰の個体差としての解釈より、むしろ金属容器（罐詰）中に在るグリーンピース中の色止剤として使用された銅塩は金属容器の材質たるブリキの錫及び鉄の電溶圧（Electrolytic solution tension）の影響を受けるのであろう。

なおグリーンピース罐詰製品は普通は内面塗装罐には肉詰を行はれないが、市販製品に於て1～2参見したので参考の為に内面塗装罐に付ても合せて試験を行った結果を Table V. 及び Table VI に示す。

Table V 貯蔵日数の経過による含有銅量の通減（白罐の部）

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	真 空 度 (inch)	整 理 番 号	備 考
当 日	32	190	—	534	肉 詰 前 の 試 料
2	33	164	14.5	535	
2	31	164	15.5	536	
10	33	190	8.5	544	
10	33	156	14.5	545	
20	31	136	5.0	551	
20	30	172	11.0	552	
30	32	126	14.0	565	1ヶ 月 経 過
30	33	122	14.0	566	1ヶ 月 経 過
40	32	112	8.0	590	
40	32	138	7.5	591	
50	31	132	13.0	601	
50	32	124	13.0	602	

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	(inch) 真空度	整理番号	備考
55	32	147.5	11.5	603	
60	32	140	11.0	609	2ヶ月経過
60	32	136	9.5	610	2ヶ月経過
80	31	138	9.0	644	
90	31	118	12.5	651	3ヶ月経過
90	31	135	7.5	652	3ヶ月経過
216	32	88	8.5	688	7ヶ月経過
216	32	86	5.0	689	7ヶ月経過
285	32	94	15.5	706	9ヶ月半経過
285	32	95	10.5	707	9ヶ月半経過

Table VI 貯蔵日数の経過による含有銅量の通減(内面塗装罐の部)

経過日数	試料10g中の粒数	p.p.m. 試料中含有銅量	(inch) 真空度	整理番号	備考
当日	32	190	—	534	肉詰前の試料
2	31	162	11.8	537	
2	32	164	10.2	538	
30	31	114	13.0	567	1ヶ月経過
30	32	154	10.0	568	1ヶ月経過
60	33	170	5.0	611	2ヶ月経過
60	32	174	7.0	612	2ヶ月経過
90	32	184	9.5	653	3ヶ月経過
90	31	164	3.5	654	3ヶ月経過
216	32	117	12.0	690	7ヶ月経過
216	31	117	9.5	691	7ヶ月経過
285	32	133	11.8	708	9ヶ月半経過
285	32	135	12.4	709	9ヶ月半経過

即ちグリーンピース罐詰に於ては各罐に付き、グリーンピース中の色止剤として使用せられた銅塩、及び罐材ブリキの錫及び鉄の複雑な電気化学的な Factor により、含有する銅は日数の経過と共に金属銅となって罐壁に析出されるのでグリーンピース中の含有銅量は明かに減少の傾向を示して居るのは第一報(註13)にて製罐用半田成分の罐詰内容物中の鉛含有量に及ぼす影響に就て、錫及び鉄よりイオン化傾向の高い金属が溶液中に存在し難き事を実測したのと全く同一の傾向である。

又グリーンピース罐詰に内面塗装罐を使用する場合には塗料面の影響により銅量の減量が僅少である点に留意せねばならない。此研究に於ては製造時(肉詰殺菌前)190p.p.m.の供試試料に付て、即

ち明かに衛生試験法規に抵触する供試試料も白罐の場合は7ヶ月を経過すれば、限度の 100 p.p.m. 以下になって居るが此は1例に過ぎず、即ち190p.p.m. 含有グリーンピース6号罐に付ての試験であるので他の含有銅量の異った全てのグリーンピース製品に付て、此行跡の如き減量を示すや否やに付ては言及出来ないの、唯減量の傾向のみを示すのみにして、衛生法規に抵触する製品が7ヶ月以上経過すれば安全であるとする事は危険である。又全ての製造条件を替へ同一にして製造されたグリーンピース罐詰製品に於ても、測定試験を行う迄の経過日数（当然貯蔵温度条件も含まれる）を異にすれば測定数値に差異（減少の傾向）を生ずるのも何ら不信視する必要がない。

8 実験の部 製造工程に於ける各種要因に付て

ピースの種類、製造工程を全て同一にして唯1 Factor. のみを異にしてグリーンピースを製造して、其含有銅量を測定した結果を Table VII~Table IX に示す。

8-1 Table VII グリーンピース製造工程中 Boil (定着操作)時間と含有銅量との関係

(cc) 使用水量	(g) 豌豆量	品 種	(h) 水洗時間	経過日数	(g) 使用銅量	(分) Boil 時間	10g中の 粒 数	(inch) 真空度	(p.p.m.) 含有銅量
1620cc	540g	Canning Queen	12時間	2ヶ月	1.08g	5	26	8.0	47
						5	26	11.0	46
						8	26	12.0	64
						8	25	7.0	54
						10	26	10.0	74
						10	25	12.0	73

使用銅量を替へ一定にしても Boil 時間を5分より8分えなほ10分えと増すに随つて、グリーンピース中の含銅量は増加し、Boil 時間を5分より10分に増加する事により $(74-47) \div 47 \times 100 = 約 57\%$ もグリーンピース中の含銅量は増加するので此点のみにても制限許用量の100p.p.m. に出来るだけ近く、なお100p.p.m.を越えない事を保障すると云う操作は非常に困難であろう。

8-2 Table VIII グリーンピース製造に於けるピースの大きさと含有銅量との関係

使用 水量	豌豆量	品 種	水洗時間	経過日数	(g) 使用銅量	(分) Boil 時間	10g中の 粒 数	(inch) 真空度	(p.p.m.) 含有銅量
1620cc	540g	Canning Queen	12時間	2ヶ月	0.8	10	21	4.0	58
					0.8	10	21	9.0	58
					0.8	10	32	9.0	75
					0.8	10	33	8.0	83
					1.6	10	22	10.0	114
					1.6	10	21	9.0	114
					1.6	10	32	5.0	180
					1.6	10	33	8.0	162

使用銅量及Boil 時間其他条件が同一であっても、10g中のピースの個数（製造工程に於けるL.M.Sの選別）により含有銅量は異って来る。

即ち $(21+21) \div 2 = 21$ (個) ……L級に相等の試料平均含銅量 58p.p.m.

$(32+33) \div 2 = 32.5$ (個) ……M級に相等の試料 // 77p.p.m.

即ちL級→M級→S級になるに随って含銅量は増加する。此点に付ては荒川氏も既に同様の結果を報じて居る。なお肉眼的濃淡は此場合は全く信頼出来ず、色調のみによる感覚の含有銅量を推定する事はグリーンピースの場合は適當とは申されない。

8-3 Table IX グリーンピース製造工程中硫酸銅の使用量と含有銅量の関係

使用水量	豌豆量	品 種	Boil時間	水洗時間	経過日数	(g) 使用銅量	10g中の粒 数	(iuch) 真空度	(p.p.m.) 含有銅量
1620cc	540g	Canning Queen	10分	12時間	2ヶ月	0.8	21	4.0	58
						0.8	21	9.0	58
						1.08	26	10.0	74
						1.08	25	12.0	73
						1.60	22	10.0	114
						1.60	21	9.0	114

10g中の粒数 21~22 個即ち一般にL級の試料の測定数値を見るに使用銅量を増加すれば、グリーンピース中の含銅量も増加し、併も此実験数値に於ては比例的に大きな興味ある数値を示して居る。

8-4 グリーンピース製造工程中に於ける硫酸銅処理後の水洗時間の差異が如何に製品中に含銅量の点に於て影響があるかに付て、竹中醸詰より試験の依頼を受けし試料の測定結果を Table X に示す。

但 使用銅量 120g 豌豆量 10貫目 品種 アラスカ

Table X 水洗時間による差異

水洗時間	試料10g中の粒数	試料中の含有銅量 p.p.m.
1	32	144
3	34	136
6	33	130
12	32	130

即ち Boil 後の水晒時間に付ては6時間迄は製品ピース中の含有銅量は減少して居るが6時間と12時間の水洗試料に於ては同一数値を示して居り、一旦結合した銅塩は12時間程度の水洗では、離脱せず随って水洗時間としては6時間程度が Vitamin の流出と云う点からも適當ではなからうか。

9 実験の部 近畿技術会各々持ち寄りグリーンピース罐詰試作品分析結果

Table XI 製造工場別による差異

工場名	水 量	豆 量	品 種	(時) 水洗時間	(分) Boil 時間	(月) 経過日数	(g) 使用銅量	10g中の 粒 数	(ineh) 真空度	(p.p.m.) 含有銅量
愛知トマト 滋賀工場	1 石	10 貫	混 合	換水2回 6時間	10分	2ヶ月	90	34	11.0	104
							120	33	13.0	136
							150	34	12.5	160
浜口罐詰	1 石	10 貫	混 合	6時間	10分	2ヶ月	90	31	7.5	80
							120	32	5.5	98
							150	32	14.0	122
竹中罐詰	6 斗	12 貫	アラスカ	9時間	10分	2ヶ月	90	34	4.0	106
							同上使用 後追加50	34	3.0	110
							150	34	4.0	146
							同上使用 後追加70	33	1.5	128
近江罐詰	1 石	10 貫	混 合	6時間	10分	2ヶ月	150	40	6.5	82

即ち使用銅量が例えば150gと同一であっても Table XI に示せる如く各種の Factor の差異により 160p.p.m. : 122p.p.m. : 146p.p.m. : 82p.p.m. 等、グリーンピース中の含有銅量を異にした結果を得て居る。

10 実験の部

銅を使用せるグリーンピース罐詰の液汁を除いた試料をペトリ皿に広げ蒸気乾燥後此を粉末となし、其1gを秤取して含有銅量を測定し、他の粉末試料をソクスレットを用いて、抽出を行いしに、アセントは明かにグリーン色を呈し、抽出残存粉末について、ロビボンド・チントメーターにて色調を比較測定せるに Table XII の様な結果であった。

Table XII

黄	赤	青	
2.3	0.3	2.0	未処理(未抽出)グリーンピースパウダー
2.5	1.0	2.0	アセント抽出後のグリーンピースパウダー
1.0	0	1.7	(参考品)卵白硫酸銅処理物

即ち簡単な色調比較試験に於ては、正確なる差異を認め得なかつたので、アセント抽出処理後のグリーンピース、パウダーに付ても残銅量を測定せるに殆んど数字的差異は出ず、いずれも 147.5p.p.m. の含有銅量が測定されたのは興味ある結果であり、グリーンピースのグリーン色に Metal albuminate の Blue 色が明かに影響して居ると考る。

なお此罐詰試料中の注入液中の含有銅量を測定せるに僅少なながらも、1.6p.p.m. の銅量が検出された。

11 実験の部

旧衛生試験法に於ては黄血塩による $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ の生成による比色管を用いての測定法が記載されて在るので、此方法及び比色管を光電管に代えての測定数値と、Polarograph 法に依る測定数値を参考の為に Table XIII に示した。

Table XIII 黄血塩法及びポーラログラフ法に依る同一試料の測定数値

	黄 血 塩 法		Polarograph 法
	比色管使用	光電管使用 (530 μ .S=1)	
グリーンピース罐詰	80~90p.p.m.	84p.p.m.	91p.p.m.
同上試料+Cu100p.p.m.添加	180~190p.p.m.	188p.p.m.	191p.p.m.

即ち黄血塩法に対し Polarograph 法に依る場合は大なる数値を示して居るが此は試料調製時に於ける操作の安易さ即ち簡素化により（硫化水素による Fe の除去等）不測の損失が除かれる結果ではなからうかと考える。

12 要 約

- 1 Polarograph により銅を測定するには、附加電解質 1 N-NH₄Cl : 1 N-NH₄OH 中にて、加電圧範囲 -0.2~-0.7V 間を測定すればよい。
- 2 Polarograph により昭和 27 年度及昭和 28 年度製品マークのグリーンピース罐詰中の含有銅量を測定した。
- 3 グリーンピース罐詰製品のピース中の含有銅量は日数の経過と共に逓減する事を実測し得た。
- 4 グリーンピース製造工程に於て、其製品の含有銅量は原料ピースの大きさ、使用銅量、Boil 時間、水洗時間の全てにより変化する。なお製造工場差も認められた。

参 考 文 献 註

- 註 1 罐詰時報 5, (1926) 1
 // 2 日農化 3, (1927) 833
 // 3 理研彙 10, (1931) 162
 // 4 水産研誌 33, (1938) 4
 // 5 J. Biol. chem. 77 (1928) 797
 // 6 Proc. Soc. Exptl. Biol. med., 26 (1929) 835
 // 7 J. Biol. chem., 107 (1938) 152
 // 8 J. Biol. chem., 82 (1929) 465

- // 9 衛生試報 50. (1938) 152
- // 10 小竹無二雄著、 有機化学
- // 11 Chem. Anal. of Food and Food Products 560
- // 12 関西食糧新聞 昭和27年8月18日発行
- // 13 東洋繙詰専修学校研究報告 2 (1952) 40