

# ポーラログラフに依る罐詰の研究 (第6報)

## 低錫半田使用罐詰に於ける溶出鉛に就て

小 田 久 三  
岩 本 喜 伴

Polarographic Studies on Canned Food (No.6)

On Lead dissolving in the Contents of a Can with

Low Tin Solder

Kyuzo Oda and Yoshitomo Iwamoto

As mentioned in this series of report No. 1 and No. 2, lead contained in the contents of a sanitary can is not extracted at all or extracted to a extent of trace even if lead is much used for soldering cans.

This time, cans with contents which were mechanically packed with low tin solder in the process of mass production were applied.

It was examined that the contents of a sanitary can contain no solution or very little solution of lead in low tin solder on side seam. This result was gained from the analysis of lead solved in eighty-four cans which were preserved for two months-one year by polarographic method and Pb-Dithizonate-Spectro-photometric method.

### 1. 緒 言

ポーラログラフによる罐詰の研究第1報及第2報(註1)に於て、現今の Sanitary 罐に於ては罐胴接合部 (Side seam) に使用する半田の鉛の配合割合を高度に増加しても、罐詰内容物中に移行すると想像される鉛に就ては何ら危険視する必要は全くない事を説明したが、低錫半田(鉛の配合割合を高度に増加した半田)を Sanitary 罐に使用するという事は、錫の節約のみならず Side seam 部の強度を増加する等の利点があるので、此度は実際に製罐機械により量産された低錫半田を使用しての空罐に、内容物を罐詰工場にて肉詰された試験用の罐詰に就て、ポーラログラフ法及び Pb-Dithizonate による Spectr-photometer 法を併用して試験を行った。

### 2. 試料の調製

供試試料に就ては、実際に製罐機械により量産された低錫半田使用の Sanitary 罐及び現今の4分6半田使用の Sanitary 罐に就て、罐詰工場に依頼して、鯖水煮罐詰、鯖味付罐詰及び蜜柑罐詰を第1表及第2表の如くに製造されたものを供試試料となし、試験罐詰内容物全量(液汁を含む)を電

気ミキサーを用いて磨砕し（色素を混入しての予備試験に於て完全に均質となるを知る）其内より 100g を秤取して、電気炉により 500°C 以下に加熱して灰化し次に 2M-HNO<sub>3</sub> を 5cc 添加して再度 500°C 以下に加熱して完全に灰化せしめた後に、2M-HNO<sub>3</sub> 500cc を添加後一夜放置して調製試料とした。Table 1 参照

尚、本試験に使用する器具及び試薬は常にポーラログラフ法により鉛を全く検出しない事を確認しつつ行った。

即ち新しい坩堝は和薬中に pb の存在も考えられ、又試薬に於ても特級硫酸にて 0.0001% 以下特級硝酸にて 0.0003% 以下、特級塩酸にて 0.0003% 以下等と記載されている。（註 2）

Table 1 試料の調製

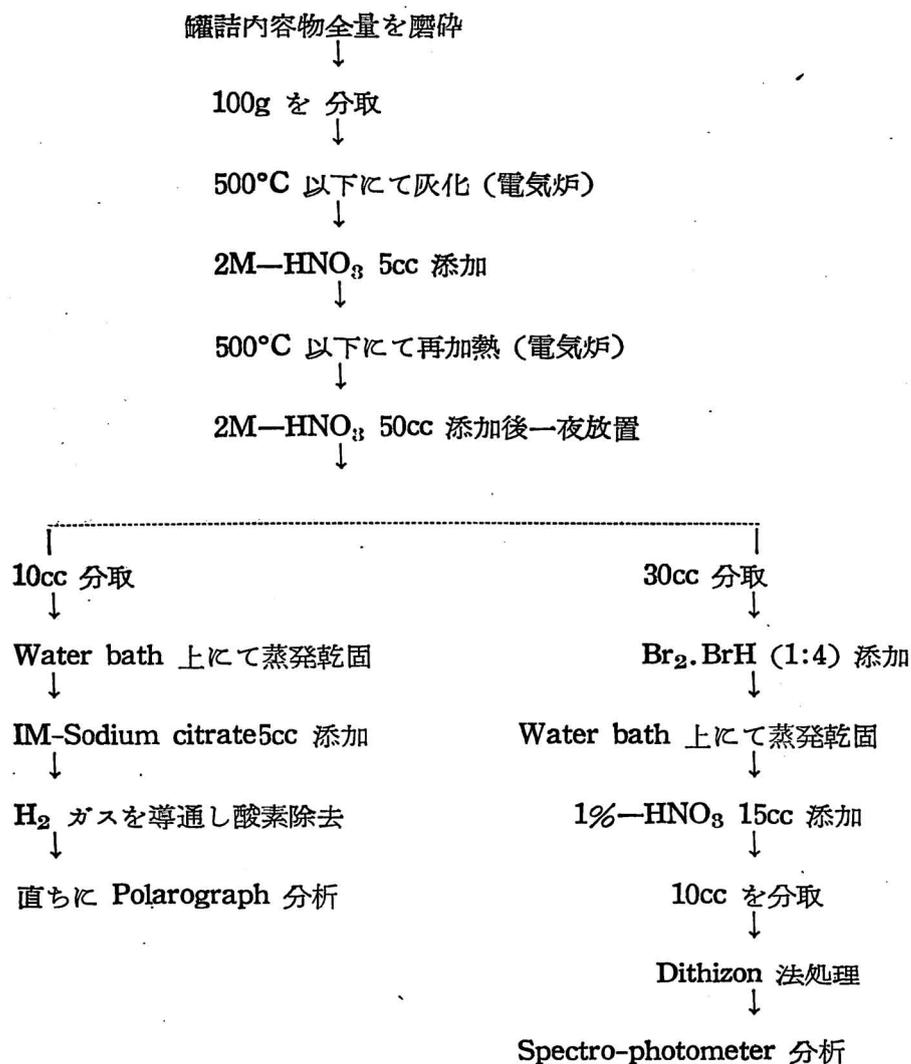


Table 2 試験用鯖罐詰製造条件

製造年月日	昭和29年12月29日
〃 会社	下関市下関海産罐詰新地工場
〃 罐種	5号白罐 鯖味付及水煮
〃 状況	漁獲場所 山陰境沖 冷蔵4日
	形感 中~大 Salting Be〃 15° 20
	肉詰味付 310g 調味液 60cc
	水 煮 295g Salts2~3gr+Hot water 満注
	殺 菌 10 Lb 90分
	Exhaust box 100°C 40分

Table 3 試験用蜜柑罐詰製造条件

製造年月日	昭和30年1月18日
〃 会社	福岡県福岡陸産罐詰 山川工場
〃 罐種	5号白罐 蜜柑シロップ漬
〃 状況	原料 福岡県山門郡白木
	形態 中
	脱皮 50°C の Temp. の 0.8% HCl Solu. に割身5貫匁を50分間浸漬、投入後 Temp. は20~22°C。之に2回に換水後 50°C 0.8% NaOH Solu. を1斗注入し Temp. 25~27°C で 10分間浸漬換水6回後水晒 3時間
	肉詰量 Mのみ 240g 40% syrup 75g
	殺 菌 83°C 14分
	冷 却 7分

### 3. ポーラログラフ分析

実験の部第2に於て調製せる試料中より 10.0cc を分取し、Water bath 上にて蒸発乾固後此に 1M-Sodium Citrateを 5.0cc 加え漸時放置後、其上澄液を取り出し、此に水素ガスを通じて酸素を除去後、直ちに polarograph 分析を行った結果を Fig1~3 に示す。

Fig. 1

Sample No4 : p-791  
Supporting electrolyte 1M—Sodium citrate  
Sense  $\frac{1}{5}$   
Anodic potential (vs. S.C.E.) -0.1303  
Half-wave potential ( // ) —  
Wave-height N · R  
加電圧範囲 -0.1V ~ -0.7V間

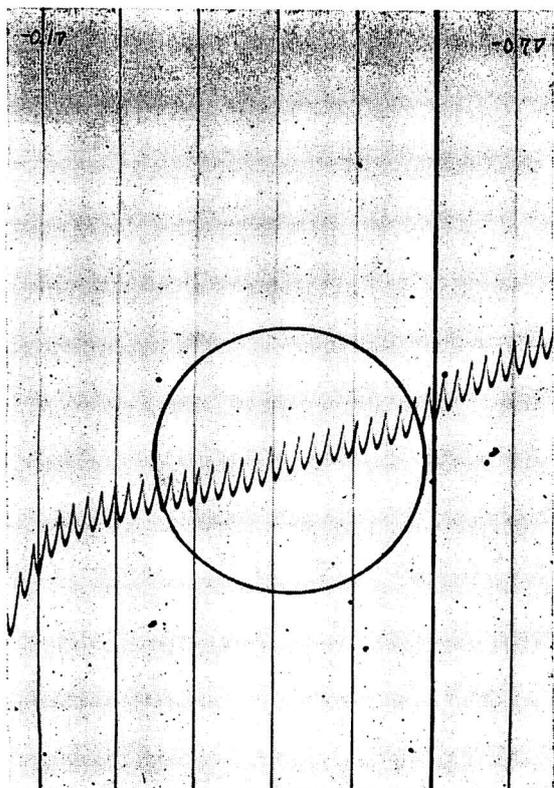
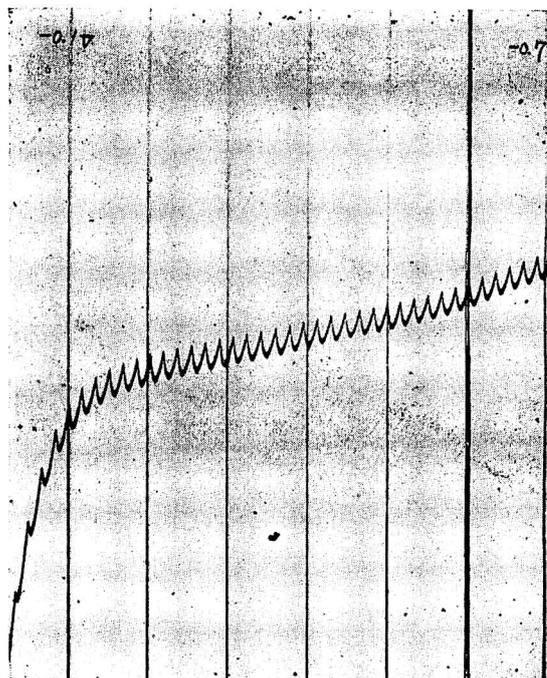
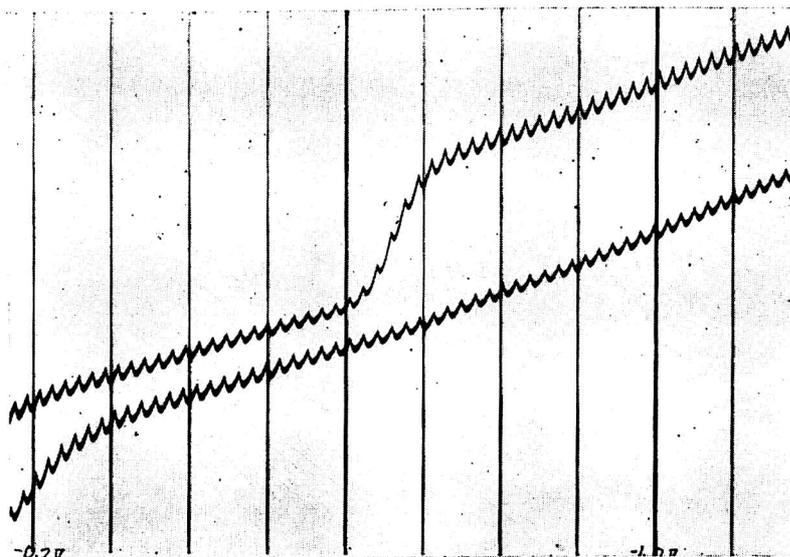


Fig. 2

Sample No8 : p-795  
Supporting electrolyte 1M—Sodium citrate  
Sense  $\frac{1}{5}$   
Anodic potential (vs. S.C.E.) -0.1097  
Half-wave potential (vs. S.C.E.) -0.5395  
Wave-height 3.0mm  
加電圧範囲 -0.1V ~ -0.7V間

Fig. 3



Sample Pb 10 p.p.m. : p-813

Supporting electrolyte 1M-Sodium citrate

Sense  $\frac{1}{6}$

Anodic potential (vs.S.C.E.) +0.1562

Half-wave potential (vs.S.C.E.) -0.5058

wave height 18.0mm

加電圧範囲 -0.2V~-1.1V間

#### 4. 1M Sodium citrate 中の pb について

第1報に於ては Supporting electrolyte として 1M-NaOH を用い、第2報に於ては 1M-Tartaric acid を用いて満足な結果を得ているが此度は 1M-Sodium citrate を使用して既知濃度の pb 波を測定して Table 4 に示す、即ち pb は Polarograph 法にて容易に検出し得る。

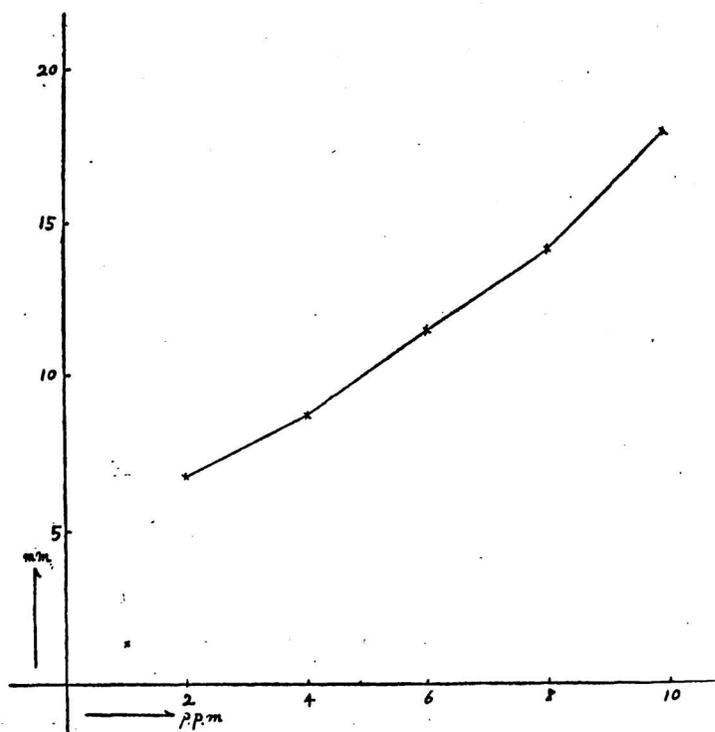
Table 4

1M-Sodium citrate 中の既知濃度 pb について

Concentration (p.p.m.)	10	8	6	4	2	1
Anodic potential (vs.S.C.E)	+0.15	+0.09	+0.09	+0.14	+0.10	+0.12
Half wave potential (vs.S.C.E)	-0.54	-0.58	-0.58	-0.53	-0.58	-0.56
Wave-height (mm)	17.7	14.0	11.4	8.6	6.6	1.2
Sense	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$

即ち縦軸に Wave-height を取り横軸に p.p.m. 数を求めると Fig. 4 の如くなり 2 p.p.m. 迄は殆ど直線に近いが 2 p.p.m. 以下になると急激に Wave-height が落ちて居る。此点については或はアルカリ溶液中における微量鉛の吸着現象が表われて居るのかも知れないが本研究に於ては試料調製時に元試料の 4 倍濃として居るので既知濃度 Pb 2 p.p.m. の Wave-height 6.6mm 以上であるかそれ以下であるかについてのみを知り得れば充分其目的は達し得られる。即ち既知濃度 2 p.p.m. 相等の分析試料は計算にて  $2\text{p.p.m.} \times \frac{1}{4} = 0.5\text{p.p.m.}$  である。

Fig. 4



#### 5. Pb-Dithizonate-Spectro-photometer 法

Dithizon 即ち Diphenylthiocarbazon は H. Fischer (註3) により重金属検出試薬として応用されたのであるが罐詰食品中の pb を測定するに於ては必然的に数倍或は数百倍の Sn の存在下に於て Pb を損失することなく Sn を完全に反応圏外に除去しなければならないので当方としては Polarograph 分析に使用した調製試料を Br : HBr にて反覆処理を行い其目的を達し得た又使用するガラス器具の洗滌は勿論、蒸溜水 (自室製再蒸溜水) 試薬類にも留意した事を附記す。

Dithizon の溶媒としてはクロロホルム及び四塩化炭素があるが当方は新しく再蒸溜したクロロホルムを使用して行った、其方法は主として Bambach (註4) の方法に従って行った。此を簡単に示せば Fig 5 の如くなる。

Fig 5 試料処理行程

Sample (Table 1 より)



Br : HBr 処理

↓

第1分液漏斗 (NH<sub>3</sub> 性アルカリ + Dithizon 液 + KCN)

↓

下 層

↓

第2分液漏斗 (蒸溜水にて洗滌)

↓

下 層

↓

第3分液漏斗 (1% HNO<sub>3</sub> : pb は水層に移行す)

↓

上 層

↓

第4分液漏斗 (1% HNO<sub>3</sub>)

↓

第3分液漏斗の下層部と第4分液漏斗の水層部を合せる  
(NH<sub>3</sub> 性 KCN + Dithizon)

↓

下 層

↓

第5分液漏斗 (NH<sub>3</sub> 性 KCN)

↓

下層の紅色部分を一定量にす

↓

此 Pb-Dithizonate を Spectro-Photometer にて比色す。

6. Spectro-photometer による Pb-Dithizonate の吸光度を Table 5 に示す。

Table 5 Pb-Dithizonate の吸光度

WL	T%	WL	T%	WL	T%
420	82.5	480	56.0	520	46.9
430	79.8	500	47.9	540	59.2
440	76.4	505	46.8	560	80.6
450	72.6	510	46.4	580	93.0
460	67.0	515	46.5		

即ち横軸に波長を取り縦軸に吸光度を取ってプロットすると Fig. 6 の如くなる。

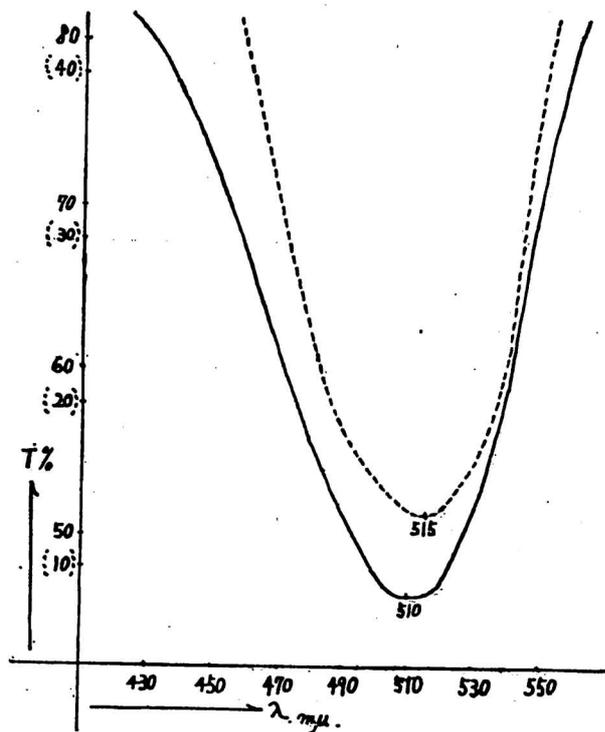
なお Sn-Dithizonate の吸光度を求めると Table 6 となる

Table 6 Sn-Dithizonate の吸光度

WL	T%	WL	T%	WL	T%
420	69.1	500	15.3	525	14.6
440	57.0	510	13.6	530	16.3
460	40.0	515	13.4	540	23.1
480	24.1	520	14.0	560	54.0

即ち横軸に波長を取り、縦軸に吸光度を取ってプロットすると Fig 6 の如くなる。

Fig 6 Pb 及 Sn=Dithizonate の吸光度曲線



即ち Pb-Dithizonate の有最大吸収波長は 510mμ であり AOAC の指示 (註5) と同一であるが Sn-Dithizonate も亦最大波長が 515mμ であるので若し Sn が存在せる場合には必ず実験誤差は大きくなる故先にも記せる如く罐詰中の Pb を測定するに於ては Sn を完全に Pb の損失なしに除去しなければならない。

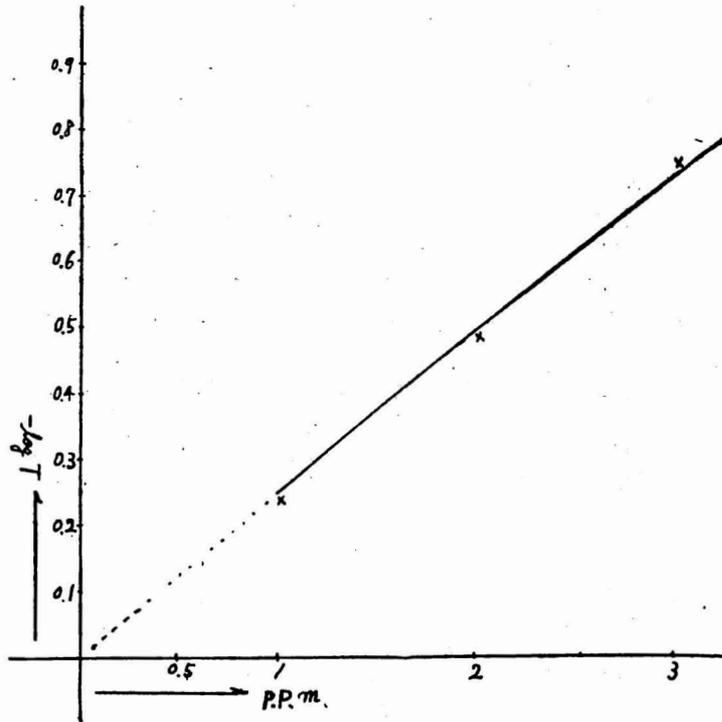
即ち Sn を完全に除去後に於て Light of wave length 510 mμ を用いて次後の Pb-Dithizonate の測定を行った。

7. 既知濃度 Pb-Dithizonate の 510mμ に於ける Optical density (-log T)

Concentration (p. p. m)	4.0	3.0	2.0	1.0
- log T	0.8827	0.7595	0.4976	0.2448

即ち縦軸に -log T を取り横軸に p.p.m. 数を求めると Fig. 7 の如くなる。

Fig 7 Pb-Dithizonate の標準直線



8. 供試試料の polarograph 法及 Pb-Ditizonate 法による分析結果

供試試料の区分に付ては罐詰製造後2ヶ月経過後、4ヶ月経過後、半年経過後及び一ヶ年経過後と室温中に貯蔵せる試料につき分析を行い罐詰内容物については、鯖水煮罐詰、鯖味付罐詰及び蜜柑シラップ付罐詰につき其等区分の各々について全て、本研究の目的たる低錫半田使用罐詰及び同材ブリキを使用して半田の配合比率のみを従来通りの4分6半田を使用した罐詰を対称罐として同時に分析を行った結果を Table 7 に示す。

Table 7 供試試料分析結果

試料	料	経過日数	C. W.	Vacuum.	P 法 p. p. m.	D-ph 法 p. p. m.	P-NO
低錫半田使用罐詰	鯖一水煮	2ヶ月	322g	15.5"	0	0	787-1
"	"	"	321	15.5	Trace	0	789-2
"	"	"	318	13.5	0	0	790-3
"	"	"	323	16.5	0	0	791-4
"	鯖一味付	"	319g	14.5"	Trace	0	792-5
"	"	"	304	14.5	0	Trace	793-6
"	"	"	313	14.5	Trace	0	794-7
"	"	"	309	13.5	Trace	0	795-8
4分6半田使用罐詰	鯖一水煮	"	319g	16.0"	0	0	796-9
"	"	"	316	15.0	0	0	797-10

4分6半田使用罐詰	鯖一水煮	2ヶ月	319g	15.0"	Trace	0	798-11
"	"	"	316	15.5	Trace	0	799-12
"	鯖一味付	"	326g	14.0"	Trace	0	800-13
"	"	"	308	13.5	0.31	0	801-14
"	"	"	306	12.5	0	0	802-15
"	"	"	317	15.5	0	0	803-16
低錫半田使用罐詰	蜜柑シロップ漬	"	320g	11.0"	Trace	0	804-17
"	"	"	321	10.5	0	0	805-18
"	"	"	319	11.5	0	0	806-19
"	"	"	322	11.5	0	0	807-20
4分6半田使用罐詰	"	"	323g	10.0"	0.38	0	808-21
"	"	"	319	10.0	0	0	809-22
"	"	"	321	11.0	0	0	810-23
"	"	"	321	11.0	0	0	811-24
低錫半田使用罐詰	鯖一水煮	4ヶ月	317g	14.0"	0	0.37	839-25
"	"	"	317	14.5	0	0.20	840-26
"	鯖一味付	"	309g	13.0"	0	Trace	841-27
"	"	"	309	15.0	0	Trace	846-28
4分6半田使用罐詰	鯖一水煮	"	316g	14.0"	0	0.25	847-29
"	"	"	316	15.0	0	0.15	848-30
"	鯖一味付	"	310g	13.0"	0	0	851-31
"	"	"	310	15.5	0	0	855-32
低錫半田使用罐詰	蜜柑シロップ漬	"	317g	10.5"	0	Trace	857-33
"	"	"	317	10.0	0	Trace	859-34
4分6半田使用罐詰	蜜柑シロップ漬	"	319g	10.0"	0	Trace	861-35
"	"	"	316	10.0	0	Trace	863-36
低錫半田使用罐詰	鯖一水煮	6ヶ月	318g	11.5"	0	Trace	877-37
"	"	"	318	12.0	0	0.18	878-38
"	"	"	318	11.0	0	Trace	879-39
"	"	"	318	10.5	0	Trace	880-40

低錫半田使用罐詰	鯖一味付	6ヶ月	319g	12.5"	0	0.15	881-41
"	"	"	317	12.5	0	Trace	882-42
"	"	"	317	11.0	0	Trace	883-43
"	"	"	317	11.5	0	Trace	884-44
4分6半田使用罐詰	鯖一水煮	"	317g	13.0"	0	Trace	885-45
"	"	"	318	13.0	0	0.18	886-46
"	"	"	318	13.0	0	Trace	887-47
"	"	"	318	12.5	0	0.15	888-48
"	鯖一味付	"	315g	10.5"	0	0	889-49
"	"	"	313	12.0	0	Trace	890-50
"	"	"	315	9.0	0	Trace	891-51
"	"	"	316	11.0	0	Trace	892-52
低錫半田使用罐詰	蜜柑シロップ漬	"	316g	8.0"	0	Trace	897-57
"	"	"	317	8.5	0	0.15	898-58
"	"	"	317	8.0	0	Trace	899-59
"	"	"	317	9.0	0	Trace	900-60
4分6半田使用罐詰	"	"	316g	8.5"	0	Trace	893-53
"	"	"	316	8.5	0.45	Trace	894-54
"	"	"	318	8.0	0	Trace	895-55
"	"	"	316	9.0	0	0	896-56
低錫半田使用罐詰	鯖一水煮	12ヶ月	321g	14.0"	0.6	Trace	902-61
"	"	"	321	14.0	0	Trace	903-62
"	"	"	321	14.5	0	Trace	904-63
"	"	"	321	15.5	Trace	0.16	905-64
"	鯖一味付	"	298g	15.0"	0.4	0.15	906-65
"	"	"	298	15.0	Trace	0.16	907-66
"	"	"	298	14.5	0	Trace	908-67
"	"	"	299	14.0	0	Trace	910-68
4分6半田使用罐詰	鯖一水煮	"	322g	13.5"	Trace	Trace	911-69
"	"	"	321	16.0	0	0.15	912-70
"	"	"	321	13.0	0	0	913-71
"	"	"	321	15.0	0	Trace	914-72

4分6半田使用罐詰	鯖一味付	12ヶ月	308g	12.5"	0.5	0.18	915—73
"	"	"	308	14.0	0	0	916—74
"	"	"	309	15.0	0	Trace	917—75
"	"	"	308	13.0	0	0.15	918—76
低錫半田使用罐詰	蜜柑シロップ漬	"	317g	12.0"	0	0	919—77
"	"	"	317	13.0	0	0	921—78
"	"	"	317	12.5	0	0	922—79
"	"	"	316	12.5	0	0	923—80
4分6半田使用罐詰	"	"	318g	10.0"	0	0	924—81
"	"	"	318	10.0	0	0	925—82
"	"	"	317	12.0	0	0	926—83
"	"	"	317	10.0	0	0	927—84

但

C-W.....罐詰内容物液汁を含む総量

Vacuum.....室温下における真空度

P法 p.p.m. .... 試料 1kg 中に於ける鉛の検出数値 mg

D-Ph法 p.p.m. .... Pb-Dithizonate の 510m $\mu$  に於ける -log T

Tr.....鉛の検出は認むるも 1kg中 0.15mg 以下但 polarograph 法にては作図誤差を考慮して 0.3mg 以下とす。

即ち製造後 2 ヶ月経過せる試料に於ては P法 (polarograph 法) D法 (Pb-Dithizonate Spectrophotometer 法) 共に低錫半田罐 (鉛の配分比率を高度に増加した半田を使用した罐)

4 分 6 半田罐 (従来の配合比率の半田を使用した罐) に於て、何ら特記すべき差異を認めず、反って 4 分 6 半田罐に於て散発的に P 法にて鉛を明らかに検出している程度である。

次に製造後 4 ヶ月経過せる試料に於ては P 法では低錫半田罐、4 分 6 半田罐共に鉛を全く検出し得ず、D 法に於て鯖水煮罐詰に低錫半田罐、4 分 6 半田罐共に微量の鉛を検出しているが pH 値の低い蜜柑罐詰に於て反って、鉛の検出が痕跡程度であった。此場合も低錫半田罐、4 分 6 半田罐共に何ら特記すべき差異を認めない。

次に製造後 6 ヶ月を経過せる試料に於ても P 法にては 4 分 6 半田罐使用の蜜柑罐詰製品に於て唯一罐のみ微量ながらも明かに鉛波を認めた。最後に本研究に於て最も長期に渉り貯蔵せる試験試料に於ても P 法分析に於て低錫半田使用罐詰に於て鯖水煮罐詰に 1 罐 0.6p.p.m. 鯖味付罐詰に 1 罐 0.4p.p.m. 対称品の 4 分 6 半田使用罐詰の鯖味付罐詰に 1 罐 0.5p.p.m. 検出したが此場合に於て D 法にては 0.16p.p.m. 以下にして微量分析値なる故実験操作上避け難い範囲の実験誤差にして、低錫半田使用罐詰、4 分 6 半田使用罐詰共に何ら特記すべき差異を認め難い。

## 9. 結 語

以上の分析結果によつて現今の Sanitary 罐に於ては、罐胴接合部に使用する半田の鉛の配合比率を高度に増加しても既に第2報(註6)にて米国製 Pineapple Juice 罐詰に就て試験を行い今 鯖味付罐詰、鯖水煮罐詰及び蜜柑シロップ漬罐詰に就て試験を行った結果に於ても4分6半田罐、低錫半田罐に何ら差異を認めず散発的に鉛を検出した試料は有つたが84罐の試験罐中4分6半田罐に於て4罐、低錫半田罐に於て2罐を認めたのみで而も其数値に1kg中0.6mgが最大値にして American Medical Association の許容量1kg中2.0mgの数値をはるかに下回つた検出値であり、譬へば正常人血液中に於てすら最高60 $\mu$ /dl、平均30 $\mu$ /dl(註7)といわれているのと同程度であり、4分6半田罐及低錫半田罐共に何ら危険視する必要は全くない。なお官報に〔サニタリー罐に於ては鉛98%……まで含有することは差し支えない〕(註8)と示された事を附記す。

## 10. 要 約

1. 鉛溶液は Supporting electrolyte として 1M-Sodium citrate を用いて -0.3V~-0.9V 間の polarogram を撮ると、鉛は見掛上-0.6V 附近に其含有量に応じて測定し得る美しい Reduction wave を生ずる。
2. Pb-Dithizonate の最大吸収波長は 510m $\mu$  である。
3. 1及び2に従つて鯖水煮罐詰、鯖味付罐詰及び蜜柑シロップ漬罐詰中の溶出鉛について製造後2ヵ月、4ヵ月、6ヵ月及び1ヵ年経過せるもの合計84罐について試験を行ったが、従来の4分6半田使用の罐詰は勿論の事、鉛の配合比率を高度に増加した半田を使用した罐詰に於ても何ら差異がなく全く危険視する必要がない。
4. 全試料を通して例外的に検出された鉛量の最大値は1kg中0.6mgであつた。

## 参 考 文 献

- 註 1 東洋罐詰専修学校 研究報告 No.2, 40 (1952)  
// 2 三堀、石原、加藤共編 試薬註解  
// 3 Angew chem.42, 1025 (1929)  
// 4 Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 400 (1936)  
// 5 A. O. A. C. 406 (1950)  
// 6 東洋罐詰専修学校 研究報告 No.3, 55 (1954)  
// 7 錫谷、ポーラログラフ討論会講演 (1954)  
// 8 官報昭和30年8月26日厚生省告示 265号