

強塩基性陰イオン交換樹脂に対するスズの挙動

大塚 滋 富永 哲彦 加藤 有代

STUDIES ON THE BEHAVIOR OF TIN TO STRONGLY BASIC ANION EXCHANGE RESIN

Shigeru Otsuka, Tetuhiko Tominaga and Ikuyo Kato.

SUMMARY

Studies are being carried out on the chemical status of tin dissolved in canned acid products.

The present paper deals with the behavior of tin with ion exchangers. The resins used were the cation exchange resin (Amberlite IRC-120), chelate resin (Dowex A-1), and anion exchange resin (IRA-410).

Tin dissolved in the can was found to be more or less adsorbed to these ion exchangers, and most interesting was the fact that it is wholly and most strongly adsorbed to the anion exchange resin.

Results obtained from the study with the anion exchange resin (IRA-410) are as follows:

- (1) The dissolved tin is adsorbed to the anion exchange resin (either OH-type or citrate-type) added to the canned orange juice drink, indicating that the drink contains tin anion (Fig. 1 and 2).
- (2) Tin is adsorbed strongly to the resin and is not eluted even with 2NHCl.
- (3) Iron was also found to be adsorbed to the resin to some extent (Fig. 4).

緒 言

スズは食品中に痕跡ではあるが非常に広く分布しているが、その生化学的意義については明らかにされていない。同様に栄養学的見地からみてもスズの意義はまったく不明である¹⁾。

缶詰酸性食品中に溶出するスズが多量に摂取された場合、人体に毒性を示し、嘔吐、胃痛などの症状を起こさせることが知られている。

スズは2価および4価の2種類の原子価をとるのみならず、他の遷移金属や第4族元素と同様、陽イオンとしての性質を示すと同時に、他の陰性元素と結合して酸素酸、塩化酸などの陰イオンとなり、また有機酸とも結合して陰性イオンとして挙動すると考えられる。缶詰中において、スズがこれらのうち主としていかなる化学的形態をとっているかは明らかにされておらず、またどの形態が人体に対して有毒であるかも知られていない。

大森²⁾はスズクエン酸ソーダ、あるいはクエン酸スズと考えられる物質を調製して、これがネ

コに対して有毒であることを報告している。

著者らは缶詰酸性食品中に溶存するスズの化学的形態を明らかにするため、まずそのイオン交換樹脂に対する挙動を明らかにすることを目的として実験を行なったのでその結果を報告する。

実験材料および実験方法

使用材料

1. オレンジジュース飲料
市販缶詰オレンジジュース
2. 樹脂 IRA-410
OH 型およびクエン酸型を用いた。

実験方法

開缶直後の缶詰オレンジジュース飲料を濾過（パルプ除去）し、濾液を樹脂の入った容器に添加して、数時間放置後、上清液についてスズを測定した。樹脂よりスズの溶離は 2NHCl によって行なった。

スズの測定はポーラログラフイーによって行なった。硝酸イオンは Kamm の方法³⁾により比色定量した。鉄は o-フェナンスロリン法により比色定量した。

結果および考察

1. OH 型強塩基性陰イオン交換樹脂に対するスズの挙動と pH との関係

オレンジジュース缶詰 3 缶を開缶後よく振盪混和した後、樹脂に 50 ml のジュース濾液を添加、吸着せしめた後、スズの量を測定した。第 1 図に示すとおり、スズは対照で 140 ppm あったものが 2 g の樹脂添加で完全に消失している。pH はスズがなくなるにつれてアルカリ側に移行している。

2. クエン酸型陰イオン交換樹脂に対するスズの挙動と pH との関係

Fig. 2 に示すごとく、スズは OH 型に対すと同様、クエン酸型にも吸着される。pH は安定に 3.2~3.3 に維持されている。

以上の結果から缶詰酸性食品中に溶存するスズは少なくとも一部アニオンの形をとっていると推論される。

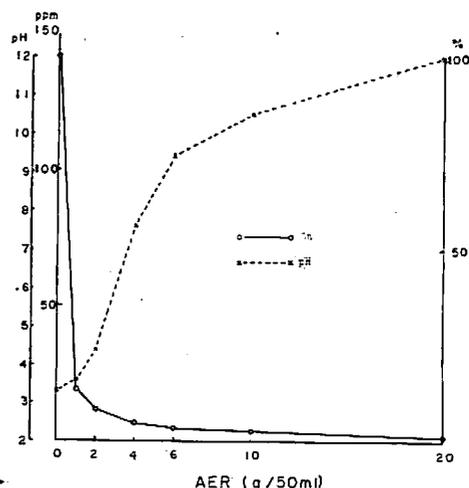


Fig. 1 Adsorption of dissolved tin to hydroxyl-type anion exchange resin

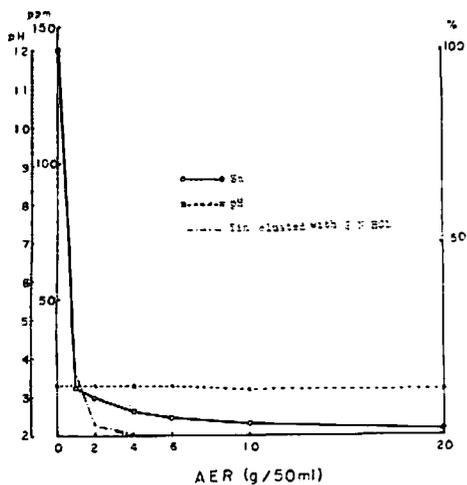


Fig. 2 Adsorption of dissolved tin to citrate-type anion exchange resin

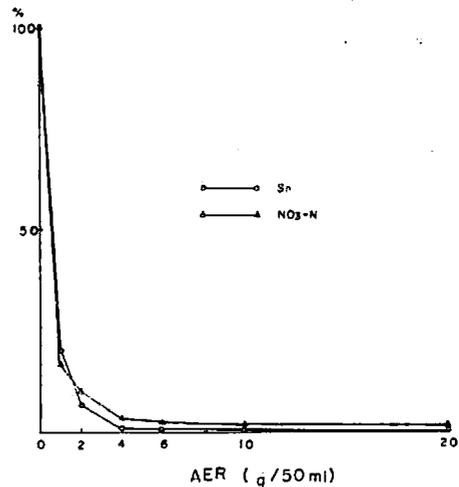


Fig. 3 Adsorption of tin dissolved and nitrate contained in canned orange juice drink

3. クエン酸型陰イオン交換樹脂に対するスズの硝酸混入における挙動と pH の関係

硝酸も樹脂に吸着されることからスズと硝酸の両者が混和されたとき、どのような挙動が得られるかをみたのが Fig. 3 である。

Fig. 3 から明らかなように硝酸が混入していても、その影響を受けずスズを単独に吸着させた時と同じ曲線をえがき、一定の吸着性を保ちながら樹脂の量の増加とともにスズが減少する。その減少度合は 2g/50 ml 付近まで急激な減少を示し、以後ゆるやかに減少する。一方、硝酸のほうもスズの吸着性に妨害を与えるのではなく、スズ同様吸着され、減少度もスズの曲線と同じ曲線をえがいていく。

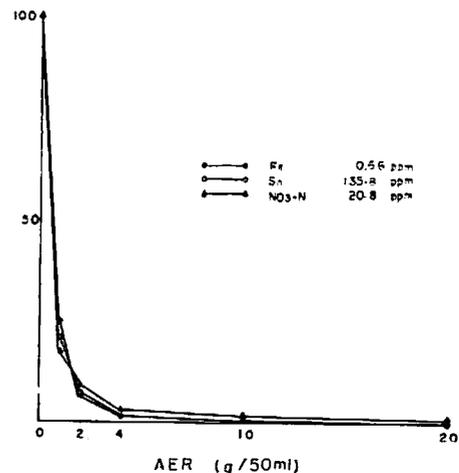


Fig. 4 Adsorption of tin, nitrate and iron to anion exchange resin in orange juice drink

4. クエン酸型陰イオン交換樹脂に対するスズ、硝酸共存中での鉄イオンの挙動

鉄もまたスズ、硝酸と同様、陰イオン交換樹脂に吸着される (Fig. 4)。

スズ、硝酸、鉄の三者とも陰イオン交換樹脂に 2g/50 ml の添加ではほぼ完全に消失している。このことは各イオン間に競争がほとんどなく、イオン同志がそれぞれの立場から一定の法則によって吸着されるものであることが推論される。

要 旨

缶詰酸性食品内に溶出するスズの化学的形態を明らかにするため、その強塩基性陰イオン交換樹脂に対する挙動を調べた。

1. OH 型およびクエン酸型樹脂のいずれにも缶詰オレンジジュース飲料内に溶出したスズは吸着される。
2. このようにして樹脂に吸着されたスズは 2N HCl によってもほとんど溶出されない。
3. 鉄もまた塩基性樹脂に吸着される。
4. 以上の結果から酸性食品缶詰内に溶出したスズの化学的形態は主として陰イオンであることが推測される。

文 献

- 1) 無機化合物全書：XII-1-1, スズ (丸善), p. 33 (1963)
- 2) 大森義仁, 高伸正, 池田良雄, 降矢強：日本薬学雑誌, 81, 77 (1965)
- 3) Kamm: A. O. A. C., Vol. 48, No. 5 (1965)