

サリチリデンアミノ2-チオフエノールによる かん詰食品中のスズの比色定量法

堀尾 嘉友・中世古 真里

Spectrophotometric Determination of Dissolved Tin in Canned Foods using Salicylidenamino-2-thiophenol.

Takatomo Horio and Mari Nakaseko

Many spectrophotometric methods for determining the trace amount of tin in canned foods, such as toluene-dithiol. or phenylfluorone method has been which are either laborious adjust pH of the test solution to the optimum or are the color development is inhibited by coexistent ions.

The determination of tin in canned foods using salicylidenamino-2-thiophenol (SATP) reagent most reliable and easy spectrophotometric method was investigated with the modification of G. R. E. C. Gregory's method.

Tin chelate of SATP less than 50 μg of tin is quantitatively extracted with xylene at pH 2.0~2.2 without any interference of coexistent ions which are known to be ordinarily contained in canned foods.

Acidifying organic acid for the analysis were tested. When pH is adjusted to about 2.0, color intensity was almost the same as the dye with lactic acid which has been used in the original method. But it was found that when acetic acid is used, color formation is inhibited by some polymerized-phosphate ions.

果汁、果実等のかん詰食品は従来より褐変防止、香味の維持、ならびにビタミンCの安定性等食品価値の長期保持の目的から無塗装かんが多く用いられているが、しばしばスズの溶出量が問題となる。現在、清涼飲料水かん詰の溶出スズ量については食品衛生法において150ppmの溶出限度規格が設定されている。溶出スズ量の正確な測定は食品衛生上からのみでなく、かん詰食品の製造管理あるいはかん内面腐食因子の追究の上からも重要な意義を有している。

かん詰食品中のスズの定量法としては重量法、および容量法が日本薬学会協定衛生試験法¹⁾等に収載されているが、操作の煩雑なことから、多数の試料を処理し難い欠点があるため現在ではほとんど利用されず、ポーラログラフ法が用いられている。他方比色法は特殊な器械を要しない点で一般性があり、ジチオール法^{2~3)}、フェニールフルオロン法^{4~6)}、スチルバゾ法⁷⁾等多数の方法が報告されているが、測定操作時におけるpHの調整が困難であり、さらに反応条件、共存塩類の種類および量等が呈色に著しい影響を与えるほか、呈色液の安定性が悪いなどの理由で余り実用化されていない。

1967年 G. R. E. C. Gregoryおよび P. G. Jeffery らは鉍石中のスズの比色定量法としてサリチリデンアミノ2チオフェノール（以下 SATP と略す）を用いる方法を報告した¹⁰⁾。本法をかん詰食品中のスズの比色定量法として適用するため検討を行なったところ、操作も容易で、極めて再現性にとみ、通常かん詰食品中に含まれている各種の塩類の影響も実用上認められず、従来より実施しているポーログラフ法と比較して劣らない方法であることが判明したので報告する。

実 験 の 部

1. 試 薬

1-1 SATP 溶液

サリチリデンアミノ2チオフェノール 0.1g をアスコルビン酸 1.0g を加えたアルコール 100ml に加熱溶解する。

SATPは次のように合成した。サリチルアルデヒド 10g をクロロホルム 25ml に溶解し、別に 2 アミノチオフェノール 10.25g をクロロホルム 25ml に溶解した液に混和し、67° に保持した水浴中に浸し加熱し徐々にクロロホルムを蒸発させ約 $\frac{1}{2}$ 量のクロロホルムが蒸発した際溶液が混濁するがさらに5分間加熱後水冷し放置すると針状結晶が析出する。これを吸引ろ取し、少量のアルコールで洗い、粗結晶をえる。mp. 133~136°, クロロホルムアルコール混液より再結晶し (mp 140°) 褐色瓶に入れデシケーター中に保存する。収量はほぼ定量的である。

1-2 20% (v/v) 乳酸

試薬特級を用い調製する。

1-3 2.4 ジニトロフェノール試液

2.4 ジニトロフェノール 0.25g を 50% (v/v) アルコール 100 ml に溶解する。

1-4 10%-NaOH

1-5 1%-Na₂S₂O₃

1-6 スズ標準溶液

金属スズ（特級）0.5g をビーカーにとり HCl 30ml を加え時計皿で覆い水浴上で加熱溶解し、冷後 30%-H₂O₂ 1 ml を加え *n*-HCl で 500ml とする。この液 1 ml をさらに *n*-HCl で正確に 100ml としスズ標準溶液とする。

スズ標準溶液 1 ml = 10 μ g Sn.

2. 器 具 装 置

2-1 共 栓 試 験 管

内径約 24mm 長さ約 20cm のもので 20ml に刻印線を付したものを。

2-2 分 光 光 電 光 度 計

日立 EPU II A 型, 10mm の液槽を使用した。

3. 試 験 溶 液 の 調 製

3-1 湿式分解法

試料かん詰を開かんし直ちにホモゲナイザーで磨砕し均一化したのち一定量（通常 10g）をケールダール分解ビンにとり硝酸 30ml を加え混和後加熱し激しい反応が終ったのち一旦冷却し硫酸 10 ml を加え再び加熱を続け発霧がはげしくなり、かつ分解液が無色あるいは淡黄色となれば冷し、分解液を 100ml メスフラスコに移し、分解ビンは n -HCl で洗い洗液をメスフラスコに移し n -HCl を加えて 100ml となし試験溶液とする。加熱後分解が未了のばあいは冷後硝酸 3～5 ml を加え加熱し、この操作を数回繰り返えし分解させる。分解ビン内に白色不溶物が生じたばあいには分解液をメスフラスコに移したのち少量の水を加えて分解ビンを洗い、洗液はメスフラスコに合併し、分解ビンに 30% NaOH 3～5 ml を加え注意して加熱し析出物を溶解したのち水を加えて希釈してメスフラスコに移し n -HCl を加えて 100ml となし試験溶液とする。

3-2 乾式灰化法

湿式分解のばあいと同様に均一化した試料 10g を 50ml 容ビーカーにとり、スズ溶出量の多い試料などのばあいに灰化処理後のスズの不溶化を防ぐ目的で、スズを含まない濃縮みかん果汁 2 ml を混和し、赤外線ランプ下で乾固したのち予め 550°C に昇温させた電気炉中で灰化する。灰化困難なときは一旦電気炉より取り出し、冷却後水を加えて灰分をガラス棒で圧着し、再び赤外線ランプ下で乾燥させたのち電気炉内に移し完全に灰化さす。灰化後 HCl (1→2) 3～5 ml を加え水浴上で蒸発乾固させたのち n -HCl 約 20ml を加え、暫く混和、放置後メスフラスコに移し n -HCl を加えて 100 ml となし、試験溶液とする。

4. 定量操作法

試験溶液の 1 ml または 2 ml を共栓試験管にとり n -HCl を加えて 10 ml となし、2,4-ジニトロフェノール試液 2 滴を加えて、10%-NaOH を用いて中和し、さらに水を加えて 20 ml とする。20% (v/v) 乳酸溶液 2 ml を混和し、さらに 1%- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 ml を混和したのち SATP 溶液 5 ml を加え、栓を施し、はげしく振盪して 20 分間静置する。その後キシレン 10ml を加えて振盪抽出し、キシレン層をとり試験溶液の代りに水を用いて操作した試薬ブランクを対照として 415 μ における吸光度を測定し、次に述べる操作により作成した検量線より試験溶液中のスズ量を算出し、さらに試料中のスズ濃度を算出する。

5. 検量線の作成

スズ標準溶液 0, 1.0, 2.0…5.0ml をそれぞれ共栓試験管にとり n -HCl を加えて 10ml となし、以下試験溶液についての操作と同様にしてキシレン抽出液の吸光度を測定し、検量線を作成する。

6. 定量条件の検討

6-1 スズ-SATP 反応液のキシレン抽出液の吸収スペクトル

定量操作法に従ってえたキシレン抽出液の吸収スペクトルは Fig. 1 に示したが、吸収極大は 415 μ 付近である。一方この波長における試薬ブランクのキシレン抽出液を、キシレンを対照とした際の吸光度は 0.02～0.025 であった。

6-2 検量線

定量操作法に従ってスズ 0~50 μg よりえた検量線の1例を Fig. 2 に示したが、スズ 50 μg までは直線関係を示し、また極めて再現性のあることがわかった。これ以上のスズ濃度では直線関係を示さない。

6-3 スズ-SATP 反応液の pH とキシレン抽出液の吸光度との関係

スズ 50 μg を含む溶液に乳酸および水酸化ナトリウム液を加えて Fig. 3 に示す pH に調整し、以下定量操作法に従ってえたキシレン抽出液の吸光度を測定した。反応液の pH 2. 付近のさいに吸光度は最大値を示した。

6-4 SATP 溶液の安定性

新たに調製した SATP 溶液を2分し、一方は室温(夏期)他方は冷蔵庫中に保存し、毎日一定時間にスズ 30 μg 、および 50 μg を含む溶液について反応させたキシレン抽出液の吸光度を測定し Fig. 4 に示した。室温貯蔵液においては速やかに吸光度の低下を招いたのに反し、冷蔵庫貯蔵溶液では5日後においても調製直後と吸光度に差を認めなかった。

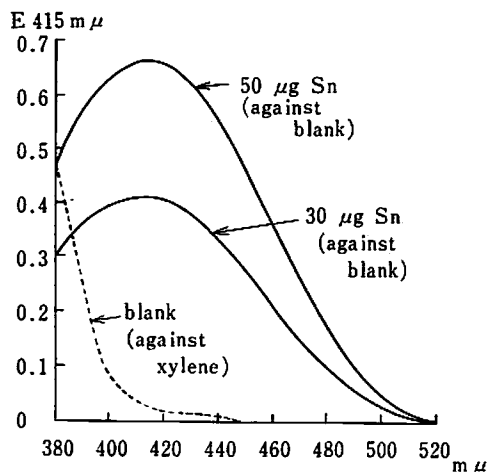


Fig. 1. Absorption spectra of xylene extract.

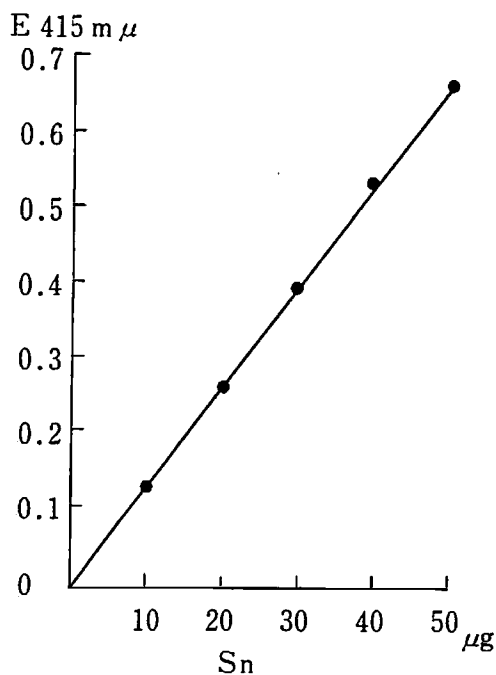


Fig. 2. Calibration curve for SATP method.

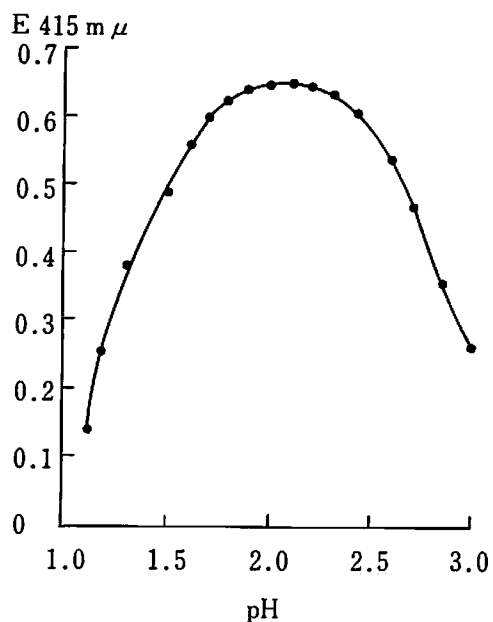


Fig. 3. pH dependence of the reaction of tin with SATP.

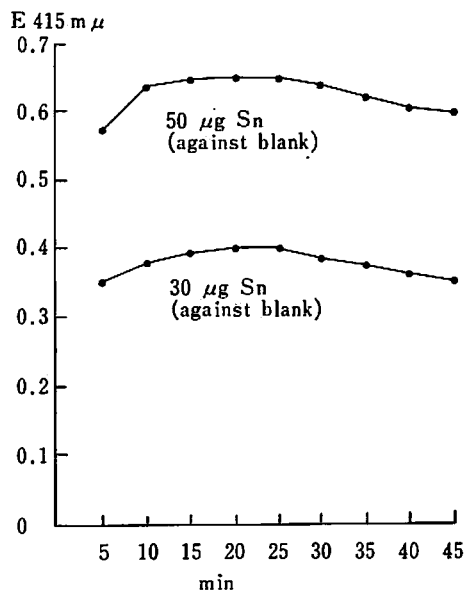
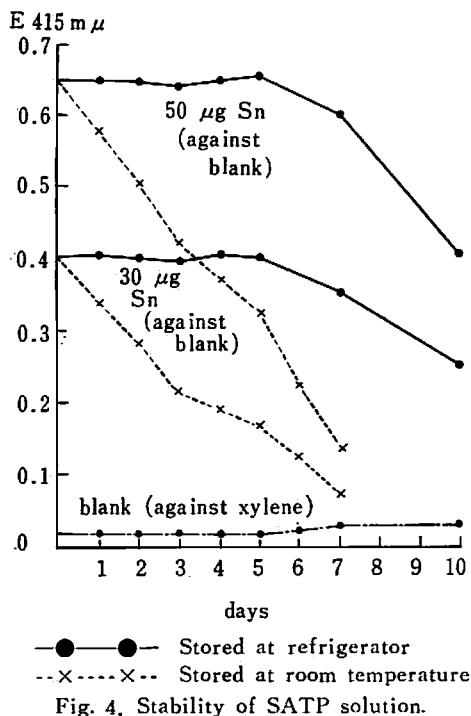


Fig. 5. Effect of reaction time on color development.

6-5 反応時間と吸光度との関係

スズ 30 μ g, または 50 μ g を含む溶液について定量操作法に従って SATP 溶液を反応させ, 一定時間後に抽出して吸光度を測定した. Fig. 5 に示すように 20~25 分間の反応時間の際に吸光度は最大値を示した. また, 反応条件として SATP 溶液を添加し, 振盪後静置したばあいと, 反応時間中しばしば振盪したばあいの吸光度の差の有無を調べたが, 振盪したばあい僅かに低い値を示し, また安定した値を示さないときもあったことから, 静置反応方式を採用した.

6-6 キシレン抽出液の安定性

スズ 30 μ g または 50 μ g を含む溶液についてのキシレン抽出液の吸光度を経時的に測定した. キシレン抽出液の吸光度は 2 時間後においても直後値と変わらず安定であった.

6-7 共存イオンの影響

a. 陽イオンの影響 かん材および食品, 食品添加物等に由来する陽イオンとして, 鉛, 銅, 亜鉛, カルシウム, 鉄の影響を調べた. 硝酸鉛-硝酸 μ 酸性水溶液, 硫酸銅, 硫酸亜鉛-水溶液, 炭酸カルシウム-塩酸に溶解後一旦蒸発乾固してのち水に溶解, 硫酸第一鉄アンモニウム-塩酸 μ 酸性水溶液, 硫酸第二鉄アンモニウム-硫酸 μ 酸性水溶液を用いて検討した. スズ 30 μ g, または 50 μ g を含む溶液中にそれぞれの金属として 10~1,000 μ g を添加したばあいについて定量操作法に従ってキシレン抽出した液の吸光度を測定した. Fig. 6 に示したように銅を除き 1,000 μ g の共存下においても吸光度に影響は認められなかった. 銅は 100 μ g 以上の添加で吸光度の低下と, 他方銅を添加した試薬ブランクのキシレンに対する吸光度の増加が認められた. またべつにスズ 30 μ g を含む溶

液に、銅、鉛、亜鉛の各 10 μ g を共存させたばあいについての影響を調べたが吸光度の低下は認められなかった。

b. 陰イオンの影響 aと同様な見地からリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、硫酸、硝酸の各陰イオンの影響について調べた。リン酸—カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウムを用い、スズ 30 μ g、または 50 μ g を含む溶液に各陰イオン 10~1,000 μ g を加え吸光度におよぼす影響について検討したが、これら陰イオン共存による影響は全く認められなかった。

c. 灰化処理した食品についてのスズの回収

Table 1. Recovery test of tin for SATP method

Sample	Test solution ml	Tin added per tube (μ g.)				
		0	5	10	15	30
I	0.5	0	5	9	14.5	29.5
	1.0	0	5	10	15	29
	1.5	0.3	5	10	14	29
	2.0	0	5.5	10.5	14.5	30
	2.5	0.2	5.5	10.5	14.5	30
II	0.5	0.2	5	10	15	29
	1.0	0.5	5	10	15	30
	1.5	0.2	5.5	10.5	15.5	30
	2.0	0	5	9	14.5	29
	2.5	0	5	10	14.5	29
III	0.5	5	11	16	21	37
	1.0	10.5	16.5	21	26	40
	1.5	15	22	24	29.5	46
	2.0	21	27	31.5	36.5	50.5
	2.5	25	31	36	39.5	54.5

I. Ash from 10 grams of mandarin orange was dissolved in *n*-HCl and made up to 100 ml.

II. Ash from 40 grams of mandarin orange was dissolved in *n*-HCl and made up to 100 ml.

III. Ash from 10 grams of homogenized canned white peach was dissolved in *n*-HCl and made up to 100 ml.

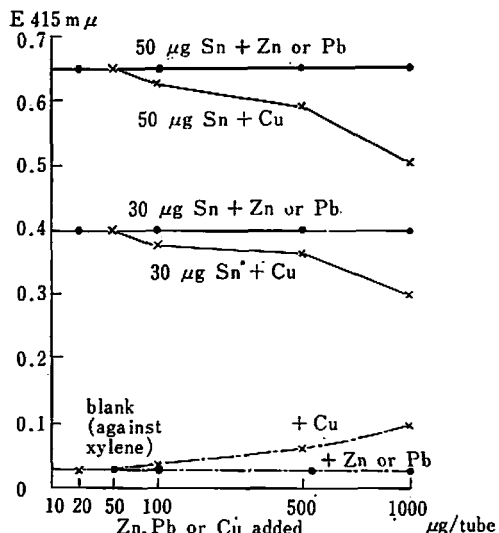


Fig. 6. Influence of coexistent cations upon the color development.

実験 ビン詰された5倍濃縮温州みかん果汁を使用した。この果汁に4倍量の水を加え原容にもどし混和し、その10g、または40gをとり、試験溶液の調製、2. 乾式灰化法の項に従って処理し *n*-HCl 溶液とした。この液の一定量を試験管に、さらにスズ標準溶液を混和したのち定量操作法に従ってえたキシレン溶液の吸光度を測定し、検量線に従ってスズ検出量を算出し Table 1 に示した。試料としてみかん果汁の代りに白桃かん詰の灰化処理液を用い同様に検討したが、スズの添加量に対する検出率は 96~105%であった。

6-8 乳酸以外の有機酸の適用性の検討

乳酸の代りとして酢酸、クエン酸、酒石酸を用いたばあいのスズの呈色におよぼす影響について検討した。

スズ 75 μ g を含む *n*-HCl 溶液 20ml をビーカーにとり、2.4 ジニトロフェノール 2 滴を加え 10% 水酸化ナトリウム液で中和したのち酢酸を用いて pH 2.05 になし、50ml 容メスフラスコに移し水を加えて定容とした液 20ml (スズ

30 μ g 相当) をとり定量操作法に従って抽出したキシレン溶液の吸光度を測定した。同じようにスズ 125 μ g を含む溶液についても測定した。また乳酸の代りとして20%クエン酸溶液, 20%酒石酸溶液を用いたばあいについても検討した。何れのばあいも有機酸溶液を加えた際の pH が 2.0—2.2 としたばあいは乳酸を用いた際の吸光度と等しい値を示したが, 使用酸溶液の濃度の関係もあって pH の調節が困難であった。従って, この中でも比較的 pH 調整の容易な酢酸を用いたばあいについてさらに検討した。酢酸のばあいも酢酸ナトリウムと併用すると一層 pH の調節が容易であった。n-HCl 10ml に対し, 試薬メーカー 3 社の結晶酢酸ナトリウムをそれぞれ 13.6g および酢酸 10ml を水に溶解して 100ml とした液を 10ml 混和すると pH が 2.0—2.25 を示したため, 以下の実験にこの混液を使用した。スズ 30 μ g または 50 μ g を含む溶液 10ml に本液 10ml を混和し以下定量操作法の 1% -Na₂S₂O₃ を添加する項より適用操作して抽出したキシレン溶液の吸光度は乳酸を用いて操作したばあいとよく一致した。また前記第 7 項に記したと同様に共存イオンの影響を検討すると, 各種陽イオン, および硝酸イオン, 硫酸イオン, メタリン酸の影響は全く認められなかったが, Fig. 7 に示したように他のリン酸イオンの共存は呈色を著しく阻害することが判明した。

6-9 乳酸水酸化ナトリウム混液の使用に対する検討

定量操作法における試験溶液の中和, および乳酸溶液の添加工程を簡易化するため混液使用の可否について検討した。2.5*n*-NaOH 405ml, 20% (v/v) 乳酸 200ml を混和して $\frac{1}{2}$ を加え 1 l とした液を使用した。n-HCl 10ml に対し本液 10ml を混和したさい pH は 2.1 付近を示す。スズ 10~50 μ g を含む n-HCl 溶液 10ml に本液 10ml を加え混和し, 以下定量操作法の 1% -Na₂S₂O₃ 1 ml を添加する項より適用して抽出したキシレン溶液の吸光度は 4. 定量操作法によりえたキシレン溶液の吸光度とよく一致した。

6-10 各種試料かん詰の溶出スズ量の測定成績

数種の果汁, 果実かん詰について溶出スズ量を湿式, または乾式分解後 SATP 法および乾式分解後, ポーラログラフ法で比較測定した成績を Table 2 に示した。

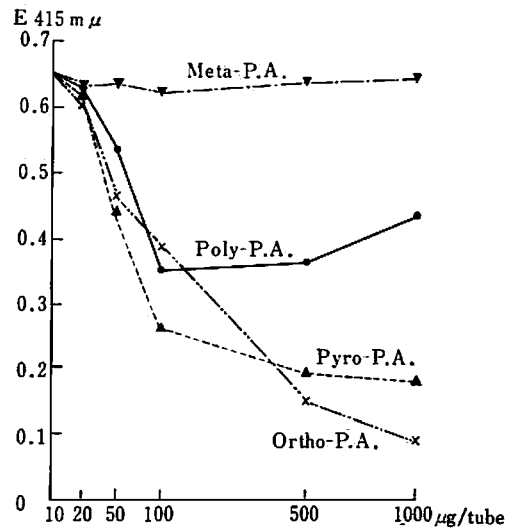


Fig. 7. Influence of phosphoric acids on color development using acetic acid. PA=Phosphoric Acid.

Table 2. Comparison of the polarographic and SATP methods for tin analysis of canned juices and fruits

Samples	Can size	Storage period (month)	Polarographic method	SATP method		
				Test solution aliquot	using wet ashing method	using dry ashing method
Mandarin orange juice soft drink	J-200	5	63 ppm	1 ml 2	65 ppm 60	60 ppm 63
	J-250	5	31	1 2	31 30	32 30
Tomato juice	# 4	40	141	0.5 1 1.5 2 2.5	150 155 135 130 135	140 130 141 140 140
	# 4	21	* A) 192 B) 188 C) 180	1	185	185
Mandarin orange in sirup	# 5	24	156	1 1.5 2	160 161 155	150 160 160
White peach in sirup	# 4	42	194	1 1.5 2	200 205	200 204 195
Apple in sirup	# 5	27	70	1 2	70 72	68 75
Asparagus	J-250	6	200	0.5 1 1.5 2	— — — —	200 195 204 185
Strawberry in sirup	# 6	47	390	0.5 1	390 400	402 395

* Data obtained from three persons.

7. 考 察

かん詰等食品中の溶出スズ量の定量法は、試験溶液の調製法、および測定法の二段階に分けられる。試験溶液の調製法としては一般的に湿式分解法、または乾式灰化法の何れかが用いられ、それぞれ一長一短がある。本報告では従来より実施している試験溶液の調製法によりえた検液について SATP を用いる比色定量法が かん詰食品中のスズの定量法として適用できるか否かについて検討した。本法の大きな特徴として pH の調整が容易であること、および SATP とスズとのキレート化合物を分散剤等を用いることなく容易にキシレンにより抽出することが可能な点であり、従来の一般的なスズ比色定量法と異なる点である。スズ濃度差に対する吸光度差もかなり大である。スズ定量に際して通常かん詰食品中に検出される各種イオンの影響は、乳酸を使用する限りにおいて問題は認められず、また乾式灰化法による試験溶液の調製法のように検液の酸性度が一定なばあいには、水酸化ナトリウム-乳酸の混液の使用が可能で測定操作を簡略化することができる。一方同一試験溶液について検液秤取量の相違によるスズ検出値に与える影響につても検討したが実用上差異は認められず、その検出値はポーラログラフ法によるばあいとよく一致した。

乳酸以外の有機酸として酢酸，クエン酸，酒石酸等を用いたばあいについて検討したが SATP との反応時の pH を 2.0 付近とすることにより乳酸のばあいとはほぼ同程度の呈色度を示したが，実験した範囲において pH の調節が困難であった。また酢酸を用いたばあいは数種のリン酸イオンの共存時に呈色阻害を認めたことから，酸として乳酸の使用が最も適当であると考えられる。

総 括

かん詰食品中の溶出スズの比色定量法として SATP 法の適応性について検討した。本法は操作も簡便で再現性にとみ，通常かん詰食品中に含まれる各種イオンの共存も影響を与えず，その測定値はポーラログラフ法によるばあいとよく一致した。

本報告の要旨は第19回日本食品衛生学会（昭和45年5月，東京）において報告した。

文 献

- 1) 衛生試験法注解，p. 313 (1965)，金原出版株式会社。
- 2) R. E. D. Clark ; Analyst 62, 661 (1937)
- 3) R. Degiacomi ; Analyst 62, 216 (1940)
- 4) I. Stone ; Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 13 791 (1941)
- 5) M. Fransworth, J. Pekol ; Anal. Chem. 26, 735 (1954)
- 6) C. Luke, M. E. Campbell ; Anal. Chem. 28, 1273 (1956)
- 7) 石橋雅義ほか；分析化学 7, 473 (1958)
- 8) 菅野三郎，小倉秀磨；食衛誌 5, 116 (1964)
- 9) 小林太郎，矢田光子；食衛誌 9, 465 (1968)
- 10) G. R. E. C. Gregory, P. G. Jeffery ; Analyst 92, 293 (1967).