

ポーラログラフィによる缶詰食品中の スズの測定法について

岩 本 喜 伴・前 田 瑠 子

Examination on Ashing Procedures for Polarographic Analysis of Tin in Foods

Yoshitomo Iwamoto and Yuuko Maeda

Effects of ashing procedures on polarographic analysis of tin were studied.

1) No significant difference in the analytical values of tin was observed with the wet and dry ashing procedures which are widely employed for digestion of food samples.

2) Ashing temperature is widely considered to largely influence tin analysis because of the possible volatile property of some tin salts. However, no difference was observed between the analytical values of tin in samples ashed at 450 and 600°C.

3) Remarkably low value of tin is often obtained when some food samples such as asparagus is dry-ashed with the routine procedure. Addition of 5 to 10 ml of 10% EDTA-4Na or 1 to 2 ml of orange puree before ashing gave sufficient recovery (more than 90%) of tin.

1. 緒 言

食品中にはいろいろな金属類がもともと微量含まれているが、最近、農薬、食品添加物、容器包装材料さらに大気や水などに起因して重金属類が食品中に混入する傾向が多くなり、食品衛生上から重要視されている。

食品からスズが多量に検出されるのは主として缶詰食品の場合であるが、スズはカドミウム、銅、水銀、鉛などの重金属とちがいで、とくに有毒金属ということはない。現にスズは古くよりいろいろな食器に使われてきた。また、鋼板にスズをメッキしたブリキを缶詰用容器に使う方法が開発されて以来、今日まで160年余り経過しているが現在でも缶詰食品にはブリキ缶が、ブリキのもつ幾多の卓越した性質から広く世界的に使用されている。

わが国の食品衛生法において清涼飲料水中のスズ量は、容器包装に由来する場合には150ppmでその他の場合は15ppm以下と基準値が規定されているが、果実類や野菜類などの缶詰についての許容量は規制されていない。国際食品規格委員会においてリンゴジュース缶詰のスズ含量の許容量は150ppmと決められたがその他の缶詰については250ppmが暫定承認されている。

缶詰食品中のスズ測定の目的は許容基準の限度を超過しているか否かを測定することと食品の缶に対する腐食性（缶詰のシェルフライフに関係がある）を知るために測定することである。このような目的のためには正確な分析値をうることが必要である。

缶詰食品中のスズの分析法には重量法^{1,2)}、容量法^{1,2)}、比色法³⁾や原子吸光光度法^{4,5)}などが用いられているが、ポーラログラフ法⁶⁾も食品中の微量金属の定量法として繁用されておりその特異性、感度などの点ですぐれた方法である。

著者は乾式灰化後ポーラログラフィーによるスズ分析法について若干検討を行ったのでその結果を報告する。

2. 缶詰食品のスズの測定

2.1 開缶方法

室温に放置した試料缶詰について重量および真空度などを測定したのち鋭利な缶切りを用いてサイドシーム部を残すようにして蓋を開きヘッドスペースを測定し、内容物全量をビーカーに移す。飲料缶詰ではよく混和してスズ測定用試料10gを磁製ルツボまたはビーカーに秤取する。果実および野菜類等の缶詰では内容物全量をミキサーなどで細砕混合したのち飲料缶詰の場合と同様に試料を秤取する。残った内容物についてはpH、Brix、酸度などの測定を行う。一方空缶は水で洗滌、乾燥後秤量し内容物を算出する。また缶内面の腐食状態を観察する。

2.2 試薬

(1+1)塩酸：濃塩酸50mlに水を加えて100mlとする。

支持電解液：塩化アンモニウム53.5gを水に溶かし、濃塩酸87mlを加え水で1,000mlとする。この溶液は1N塩酸と1M塩化アンモニウムの溶液となる。

標準スズ溶液：金属スズ（試薬特級）1gを正確にビーカーに秤りとり、塩酸25mlを加え時計皿でおおいウォーターバス上で加熱溶解させたのち蒸発乾固する。冷却後上記支持電解液に溶解して100mlとする。この溶液1mlは10mgのスズを含む原液となる。本溶液をさらに電解液で希釈して10～150ppmの標準スズ溶液を作成する。

2.3 測定操作

試料を秤取したルツボまたはビーカーの上面より赤外線ランプを照射して蒸発炭化させたのち電気炉中に移し、550°Cで灰化する。灰化完了後、(1+1)塩酸約5mlを加えて灰分を湿らせ、ウォーターバス上で蒸発乾固させる。これにスズ測定用支持電解液10mlを加え時計皿でおおい、一夜放置後さらに支持電解液を加えて一定容とした検液について水銀池を対極として-0.3～-0.6Vの間の交流ポーラログラムを測定する。その波高より、同時に測定した標準スズ溶液の波高と対比してスズ溶出量を算出する

3. スズ測定法の検討

天然果汁を含まない砂糖とクエン酸よりなるジュース類似溶液およびアスパラガス缶詰などのスズ量を2・3の方法で測定したところ、スズの検出率が著しく低下する場合が偶発した。この原因究明と防止対策について検討を行った。

3.1 スズ検出におよぼす湿式分解と乾式灰化法の影響

試料の壊機は一般的に湿式分解と乾式灰化法がとられているので両者を比較するため、スズ濃度を異にしたオレンジドリンクとトマトジュース各々5点を対象として、衛生試験法による湿式分解と2・3で述べた乾式灰化したのちポーラログラフ法によってスズ量を測定した。

スズ測定量値の比較を Table 1 に示した。

この結果から、試料の壊機は湿式分解でも乾式灰化でもスズ測定値に差のないことが判明した。しかし湿式分解は乾式灰化にくらべ多数の試料処理が比較的困難で長時間を要する。また湿式分解では硝酸を使用するため分解条件によりメタスズ酸が生成し、スズ検出値の低下することがある。一方乾式灰化では高温度で長時間処理したり、鉱酸酸性で灰化すると試料の種類によってスズが揮散⁷⁾し測定値の低下を招くおそれがあるので注意しなければならない。

3・2 スズ検出におよぼす灰化温度の影響

乾式灰化時、灰化温度がスズの検出に影響をおよぼすか否かを検討するためオレンジドリンク、トマトジュースとアスパラガスを対象として各々10点宛サンプリングを行い、うち5点は450°Cで灰化し、他の5点は

600°Cで灰化したのち常法に従って操作してスズ量を測定した。その結果を Table 2 に示した。

この結果からオレンジドリンクとトマトジュース中のスズ量は450°Cで灰化しても600°Cで灰化しても大きな差は認められなかった。しかし450°Cで灰化した場合には灰化に5～10時間要するが600°Cでは2～5時間と比較的短時間で灰化は完了した。

アスパラガス中のスズ量は450°Cで灰化した場合でも600°Cで灰化した場合と同様にバラツキが大きく、しかも灰化にはオレンジドリンクやトマトジュースよりも長時間要した。アスパラガスのスズ量にバラツキがあったのは、灰化時にスズが揮散したのか、またはスズの不溶化がおこったためではないかと考えられる。

3・3 水添加による灰化促進処理の影響

3・2項で述べたように灰化に長時間要する場合には灰化促進のため灰化不完全な灰分に水を加え、灰分を圧着したのち水分を蒸発させ、再び電気炉中に移して灰化することがあるのでこの

Table 1 Comparison of analytical values of tin with dry and wet digestion.

Sample	Tin analyzed in (ppm)			
	Orange drink		Tomato juice	
	Wet	Dry	Wet	Dry
1	26	28	18	19
2	64	61	39	44
3	109	112	84	88
4	140	142	122	122
5	182	188	158	164

Table 2 Influence of ashing temperature on tin analysis.

Sample	Tin analyzed in (ppm)					
	Orange drink		Tomato juice		Asparagus	
	450°C	600°C	450°C	600°C	450°C	600°C
1	82	82	99	93	151	69
2	81	82	97	97	182	231
3	77	75	92	81	98	195
4	79	81	94	102	277	180
5	81	80	89	98	229	242

方法について検討した。結果は Table 3に示したごとく、水添加による灰化促進処理を行ってもスズ検出値に差は認められず、かつ灰化処理時間を短縮させる利点のあることが判明した。

3・4 標準スズ溶液の灰化処理による回収率

3項の初めに述べたようにジュース類似溶液やアスパラガス缶詰など内容物の種類によってスズ検出率の著しく低下する場合があった。この原因は灰化処理時に何らかの条件でスズが揮散または不溶化したためと考えられるのでその防止法について検討した。従来よりスズ検出値の低下するおそれのある場合にはスズを含まない1/4濃縮みかん果汁を 2ml 加えたのち常法に従って灰化するとスズ検出値の低下は認められず満足すべき結果をえていたが他の薬品について、その防止効果を検討した。

標準スズ原液を水で希釈し25, 50, 100, 150ppm のスズを含む溶液を調整した。これらの溶液を 10ml 宛ルツボに秤取してそのまま、5%ペクチン溶液、5%アラビアゴム溶液、5%EDTA-2Na 塩溶液、10%EDTA-4Na 塩溶液および1/4濃縮みかん果汁を Table 4に示した

ように加え混和して常法通り灰化処理後ポーラログラムを測定しスズの回収率を求めた。

Table 4からわかるように標準スズ原液を水で希釈して灰化処理を行うとスズは検出されなかった。しかし、10% EDTA-4Na 塩溶液 5ml 以上または1/4濃縮みかん果汁 1ml 以上加えることによりスズの回収率は95%以上となり、満足すべき結果がえられた。

3・5 アスパラガスについてスズ添加回収試験

アスパラガスの場合、そのまま灰化処理を行うとスズの検出値が低くなり、そのバラツキが著しいことが認められたのでアスパラガスを対象としてスズの添加回収試験を行った。

結果は Table 5に示したように、そのまま灰化処理を行った場合にはスズの検出値は低く、しかも測定値のバラツキは大であったが10% EDTA-4Na 塩溶液 5ml または1/4濃縮みかん果汁 2ml 加えることによりスズ検出値は多くなり、かつ各々の測定値のバラツキは非常に小さくなった。ま

Table 3 Effect of use of water for acceleration of ashing.

Sample	Tin determined with (ppm)	
	Conventional ashing	Accelerated ashing
Orange juice	116	117
	117	116
	116	114
	113	116
	112	111

Table 4 Recovery of tin from various samples after ashing procedure.

Tin recovery from		Tin added				
		0	25ppm	50ppm	100ppm	150ppm
Water		0	0	0	0	0
5% pectin	1 ml	0	50	54	28	—
	2 ml	0	80	72	72	—
5% EDTA-2Na	5 ml	0	—	88	87	69
	10ml	0	—	85	98	79
10% EDTA-4Na	5 ml	0	—	95	93	96
	10ml	0	—	105	95	94
Concentrated orange juice	1 ml	0	98	102	94	100
	2 ml	0	103	95	100	98

(Unit: %)

た、スズの添加回収試験ではそのまま灰化処理を行ったものはほとんど回収されなかったが、10% EDTA-4Na 塩溶液または1/2濃縮果汁を加えたものは標準スズ溶液の回収試験のときと同様90%以上の回収率で満足すべき結果がえられた。

4. 要 約

乾式灰化後ポーラログラフィーによるスズ分析法について若干検討した。

4・1 試料の壊機法として湿式分解と乾式灰化が一般的に用いられているので両者について検討したが、スズ測定値に差は認められなかった。

4・2 灰化温度450°Cと600°Cの比較を行ったが両者間に差は認められない。しかも600°Cで灰化した場合には灰化所要時間は可成り短縮された。

4・3 ジュース類似溶液およびアスパラガスなどでそのまま灰化するとスズの検出率が著しく低下することがある。このようなときには10% EDTA-4Na 塩溶液 5~10ml またはスズを含まない1/2濃縮みかん果汁 1~2ml を秤取試料に加えて灰化することによりスズの回収率は90%以上となり満足すべき結果がえられた。

Table 5 Recovery of tin from canned asparagus. (n=5)

Tin added (ppm)	Supplements		Tin detected (ppm)	Recovery (%)
	10% EDTA-4Na (ml)	Concentrated orange juice (ml)		
0	0	0	255	—
100	0	0	261	6
0	5	0	320	—
100	5	0	413	93
0	0	2	312	—
100	0	2	419	107

文 献

- 1) 厚生省編：衛生検査指針Ⅲ，p.96 (1951)，共同医書出版。
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法注解，p.313 (1965)，金原出版。
- 3) 堀尾嘉友，中世古真里：本誌，10，270 (1972)。
- 4) 河野隆年：分析化学，20，552 (1971)。
- 5) 鈴木健次郎，森光国：食衛誌，12，4 (1971)。
- 6) 小田久三：分析化学，10，881 (1961)。
- 7) E. B. Sandell：“Colorimetric Determination of Traces of Metals” p. 72 (1950)。