

## 缶詰食品の衛生化学的研究—II

ポーラログラフ法による微量鉛定量法の検討

豊田 弘子, 堀尾 嘉友

### Hygienic Chemical Studies on Canned Foods—II

#### Studies on the Polarographic Determination of Trace Amount of Lead in Foods

Hiroko Toyota and Takatomo Horio

Determination of trace amounts of lead in foods is very difficult. Various methods such as dithizone, polarographic and atomic absorption methods are well known and are employed for this purpose.

The polarographic method is easiest among these. Therefore, many research laboratories concerning canned foods applied the polarographic method for the determination of lead in foods. It is known that when tin ion is present in the sample, accurate determination of lead becomes difficult.

In the present paper, some investigations were made on the influence of tin ion upon the lead determination by polarographic method by using the mixture of the same volumes of 0.6 N-HClO<sub>4</sub> and N/500-HCl as the electrolyte. It was found that when more than 20 ppm of tin is contained in the samples the values of lead contents were exaggerated. To avoid this, the method of the treatment with Dowex A-1 chelating resin reported by Biechler was examined and it was found that the method is necessary and useful as the pretreatment for the polarographic determination of trace amounts of lead in foods in the presence of tin.

食品中の微量鉛の定量法として、ジチゾン比色法、ポーラログラフ法、原子吸光法などが一般に用いられている。ジチゾン比色法は特別な機器を要しないことから、食品衛生法<sup>3)</sup>、あるいは日本薬学会協定衛生試験法<sup>3)</sup>に収載されているが、その測定には転溶、抽出操作などが加わるため繁雑であり、多数の試料の測定はやや困難である。これに反しポーラログラフ法はその操作が比較的簡便で、多数の試料の測定が容易であるため、従来より缶詰関係の試験機関において利用されてきた。ポーラログラフ法においては支持電解液の種類により、鉛の検出感度が異なるため<sup>3)</sup>、一般的に鉛の検出感度の高い塩酸々性過塩素酸溶液が用いられているが、スズが共存する場合には正の誤差を与えることが知られている。そのため試験溶液の調製にさいして、あらかじめブロムと臭化水素酸で処理するか、あるいは硫酸を加えたのち電気炉で灰化して、スズを除去する必要がある<sup>3)</sup>。われわれは過塩素酸溶液を支持電解液とした場合の鉛定量値におよぼす共存スズの影響について正確に調べるとともに、Biechlerの報告<sup>4)</sup>によるダウエツクスA-1キレート樹脂を用いた小谷ら<sup>5)</sup>の改良法による鉛測定用試験溶液調製法によった場合との鉛測定値の比較検討を行なったので報告する。

実験の部

1. 試薬

- 1) 支持電解液：0.6N-過塩素酸溶液とN/500塩酸の等容混液。
- 2) 鉛標準原液：硝酸鉛  $[Pb(NO_3)_2]$  特級1.5985g を秤取し、1%硝酸10ml にとかし水を加えて100mlとする。この液1mlをとり水を加えて100mlとし、鉛標準原液とした。1ml = 100 $\mu$ g Pb
- 3) 鉛標準溶液：用時鉛標準原液1mlをとり、水を加えて100mlとした。1ml = 1 $\mu$ g Pb
- 4) ポーログラフ用鉛標準系列液：鉛標準原液の0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, および4.0mlを秤りとり、それぞれ支持電解液を用いて正確に200mlとした。各希釈溶液は0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 および2.0ppmである。
- 5) スズ標準溶液：金属スズ（特級）0.5g をビーカーに秤りとり、塩酸30mlを加え時計皿でおい水浴上で加熱溶解したのち、時計皿を除き加熱を続け、蒸発乾固後N-塩酸に溶解して250mlとした。この液5mlを秤りN-塩酸を加えて100mlとし、スズ標準溶液とした。1ml = 100 $\mu$ g Sn
- 6) M-クエン酸アンモニウム溶液 (pH6.4)
- 7) 0.25 M-クエン酸アンモニウム溶液 (pH 6.4)
- 8) ダウエックスA-1キレート樹脂（50~100メッシュ）。アンモニウム型；内径4cm, 長さ50cmの括栓付きガラスカラムに樹脂200mlを湿式法で詰め、N-硝酸、水、N-アンモニア水、および水を用いてそれぞれ充分に洗浄したのち、0.25 M-クエン酸アンモニウム溶液中に貯えた。

2. 器具、装置

- 1) キレート樹脂カラム：内径約1cm, 長さ20cmの置換塔部を有する括栓付きガラスカラムの下部にガラス綿を詰め、ダウエックスA-1キレート樹脂の12mlを充てんして使用した。
2. 交流ポーログラフ：柳本ポーログラフPA-202を用いた。

3. 蒸発範囲状態の鉛検出量に及ぼす影響

びん詰の5倍濃縮みかん果汁に水を加えて原容に復し、この10gをビーカーに秤りとり、鉛標準溶液およびスズ標準溶液をそれぞれ表1に示したように加えたのち、赤外線ランプ下で充分乾燥後550°Cの電気炉で灰化した。冷後HCl(1→2)4mlを加え水浴上で蒸発させ、完全に乾固し、塩化水素の臭気が全く感じられなくなったのち支持電解液10mlを加えて残渣を溶解し、時計皿でおい一夜静置後、水銀池を対極として-0.3~-0.6Vの間のポーログラムを測定した。また別に試料10gを秤りとり、さきと同量の鉛標準溶液、およびスズ標準溶液を加えたものについて灰化

Table 1 Influence of the evaporating conditions upon the detection of lead by polarographic method

Lead added (ppm)		0		0.25		0.50	
Evaporation		Evaporation to dryness	Partial evaporation	Evaporation to dryness	Partial evaporation	Evaporation to dryness	Partial evaporation
Tin added*	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	0	0	0	0.25	0.25	0.50	0.50
	10	0	0	0.25	0.28	0.49	0.55
	50	0	0	0.27	0.30	0.55	0.58

The test solutions were made from mandarin orange juice and the standard solutions, and after dry ashing at 550°C, HCl (1→2) were added and were evaporated, then the mixture of 0.6N-HClO<sub>4</sub> and N/500-HCl were used as the supporting electrolyte.

し、HCl (1→2) を加え水浴上でほぼ蒸発させ、残渣がわずかに湿潤した状態で冷却し、支持電解液を加え溶解したのち一夜静置後ポーログラムを測定した。別にポーログラム用鉛標準系列について測定したポーログラムより検量線を作成し、これに基づいて検出鉛量を算出して表1に示した。表1でみられるように蒸発乾固操作が不完全なさいには鉛が過大に検出されることが判明した。従って、以下の実験では完全に蒸発乾固して操作した。

#### 4. スズ共存時の鉛検出値に及ぼす影響

##### 1) 標準溶液での検討。

鉛標準溶液の2.5mlずつをそれぞれビーカーに秤りとり、表2に示したようにスズ標準溶液を加え混和し、水浴上で蒸発乾固させたのち支持電解液10mlを加え、以下3で述べたように操作して鉛量を測定した。また別に鉛標準溶液5mlを用いた場合についても同様に操作して測定し、これらの成績を表2に示した。

Table 2 Influence of coexistence of tin upon the detection of lead by polarographic method and the effect of ion exchanger treatment.

Lead added. (ppm)		0.25		0.50	
Ion exchange resin		Without treatment *2)	Treated with *3)	Without treatment *2)	Treated with *3)
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Tin added*4)	0	0.25	0.25	0.50	0.50
	5	0.25	—	0.50	—
	10	0.25	0.25	0.50	0.49
	15	0.26	—	0.51	—
	20	0.27	—	0.51	—
	25	0.27	0.24	0.52	0.51
	30	0.32	—	0.60	—
	50	0.32	0.25	0.60	0.50

The test solutions were made from the standard stock solutions. Complete evaporation was practised before adding the supporting electrolyte.

\*2) Ashes which were obtained by the dry ashing method were treated with hydrochloric acid and evaporated to dryness on a steam bath and cooled. The supporting electrolyte was added to the residue to dissolve the residues.

\*3) Ashes obtained by the dry ashing method were dissolved in hydrochloric acid (1→2) and the pH was adjusted to 6.4 by adding ammonium citrate buffer and aqueous ammonia, then treated with Dowex A-1 (resin).

\*4) Metallic pure tin was dissolved in hydrochloric acid

##### 2) 果汁を用いた場合での検討

果汁として市販の100%みかん果汁(ビン詰)と、ベジタブルジュースを用い、それぞれ鉛、およびスズを添加して検討した。

みかん果汁10gずつをそれぞれビーカーに秤り取り、鉛標準溶液を0, 2.5, および5mlずつを加えた3組をつくり、各組のビーカーに、はさらにスズ標準原液を0, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0および10mlずつを加え混和後、さきに述べたように灰化処理して鉛量を測定し、その成績を表3に示した。なお念のため灰化試料のそれぞれについてスズ量を測定したが、誤差範囲内でスズが回収検出された。

ベジタブルジュースは日本缶詰協会研究所で鉛およびスズを添加調合したものを使用した。その10gずつをビーカーに秤り取り、みかん果汁の場合と同様にして鉛量を測定した。その測定成績を

表3に示した。

Table 3 Influence of coexistence of tin upon the detection of lead by polarographic method.

Sample		Orange juice *1)				Vegetable juice	
Lead added ppm		0.25		0.5		0.30	
Ion exchange resin		Without treatment *2)	Treated with *3)	Without treatment	Treated with	Without treatment	Treated with
ppm		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Tin added *4)	0	0.31	0.31	0.56	0.55	0.30	0.30
	10	0.31	0.31	0.56	0.56	0.30	0.29
	20	0.31	0.31	0.59	0.56	0.31	0.30
	30	0.35	0.31	0.60	0.56	0.34	0.30
	50	0.38	0.31	0.65	0.56	0.35	0.31
	100	0.99	0.31	1.06	0.56	—	—

\*1) Initial lead content was 0.06 ppm.

\*2),3),4) See Table 2. footnote 2), 3) and 4).

### 5. キレート樹脂処理法による鉛の測定成績

表2, 3で見られるようにスズが20~30ppm以上共存する場合には、灰化後塩酸処理して支持電解液を加える直接測定法では明らかに鉛検出量は過大となることが判明した。そこで4-1)により調製した標準溶液の蒸発乾固物及び、4-2)で調製、灰化した試料のそれぞれに塩酸(1→2)10mlずつを加え、時計皿でおおい、水浴上で30分間加熱して内容物を完全に溶解したのち冷却し、水10mlおよびMクエン酸アンモニウム緩衝液15mlを加え混和し、さらにアンモニア水を注加してpH6.4に調整後それぞれキレート樹脂カラムに移注し、ビーカーは水10mlで洗い、カラムに注ぎ込み、流速約2ml/分で流下させ、続いて0.25Mクエン酸アンモニウム溶液30ml、ついで水50mlをそれぞれ流下させ樹脂層を洗浄した。N-硝酸10mlを注加して流下させたのち、受器をかえ、N-硝酸30mlを3回に分けて注ぎ込み、毎回2ml/分の流速で流下させ、流下液を集めて水浴上で蒸発乾固した。残渣に支持電解液5mlを加えて溶解し、一夜静置後ポーラログラムを測定した。

別に鉛標準溶液を0, 2.5, 5.0および10mlをそれぞれビーカーに秤り取り、水浴上で蒸発乾固したのちHCl(1→2)10mlを加え、以下試料の場合と同様に操作してえた支持電解液溶液についてポーラログラムを測定し、その波高より検量線を作成し、これに基づいて試料中の鉛量を算出し、その成績を表2, 3に「樹脂処理」の項に示した。

### 6. 各種食品中の鉛量測定成績

数種の食品について、その鉛量を従来の方法で測定するとともに、さきに述べたキレート樹脂処理法でも測定した。なおあわせてスズ量についても測定し表4に示した。

## 考 察

鉛は、微量の連続摂取によっても蓄積性を有し、人体に与える影響のきわめて著しい有害性金属である。そのため従来より食品中の微量鉛の定量法についてはかなり検討されてきた。缶詰食品中、とくに清涼飲料水缶詰については鉛の溶出限度基準が、食品衛生法規定のジチゾン比色法で呈色しないことが義務づけられており、その概数は0.4ppm以下とされている<sup>6)</sup>。この比色法による判

Table 4 Lead content in foods.

	Sample	Tin content	Lead content		Date of manufactured
			Without treatment *2)	Treated with *3)	
		ppm	ppm	ppm	
Canned foods	Pear in sirup	52	0.14	0.11	3629
	Loquat Japanese medlar in sirup	110	0.30	0.25	3704
	Mandarin orange in sirup	390	0.57	0.46	9206
	Oyster with brine	4.9	4.17	3.29	0507
	"	5.8	0.62	0.60	0604
	"	4.5	0.63	0.59	0507
	Tuna in brine	6.0	0.75	0.47	—
	"	0.9	0.17	0.17	1731
	Boiled skipjack	3.2	0.49	0.49	—
	"	3.2	0.21	0.19	—
	" mackerel	7.5	0.10	0.09	—
	" salmon	0.4	0.13	0.13	4629
" swordfish	1.5	0.46	0.37	1202	
Raw foods	Mackerel	0.33	0.32	0.32	
	"	0.22	0.18	0.15	
	"	0.17	0.10	0.10	
	Jackmackerel	0.98	0.60	0.61	
	Sardine	0.12	0.23	0.22	
	Whale	0.10	0.11	0.10	
	Salted salmon	0.11	0.25	0.26	
	Cod	0.11	0.09	0.12	
Lobster	0.17	0.05	0.05		
Sea weeds	Laver **	0.08	0.10	0.20	
	Wakame **	0.40	1.18	1.21	
	Hijiki **	0.43	1.69	—	
	Tororo kombu **	0.12	0.50	0.61	
	Dried bonito **	0.42	1.47	1.48	
	Shirasuboshi	0.42	0.54	0.69	
	"	0.31	0.56	0.40	
	"	0.16	0.61	0.48	

\*2), \*3) See table 2. footnote 2) and 3).

\*\* Dried material.

定は肉眼的比色であるため、測定者の主観の入り込む余地が多い欠点がある。従って缶詰関係の試験機関での自主的試験では、多数の試料を短時間に分析する必要性と、測定成績の数値化の必要性から、操作の複雑な規定のジチゾン法を避け、ポーラログラフ法を採用してきた。この場合、測定対象濃度が低いため、検出感度の比較的高い支持電解液として過塩素酸、塩酸溶液が使用されてきた。しかし、スズと鉛の頂点電位が近接しているため、多量のスズの共存する試料ではスズの除去操作がとられてきたが、その量的な妨害の程度は明らかではなかったため、まずスズ共存時の鉛定量値への影響について検討した。

一般的な操作として乾式灰化処理後灰分を塩酸に溶解し、灰分を塩酸塩にかえ、過剰の塩酸を蒸発乾固により除去したのち支持電解液に溶解してポーラログラムを測定する操作で、みかん果汁を用いた場合の灰化温度ならびに蒸発乾固状態の鉛検出値に及ぼす影響について調べた。用いたみかん果汁中にはスズが0.03ppm検出されたが、鉛は検出されなかった。この果汁に鉛およびスズの一定量を加え、常用灰化温度である550°Cで灰化し冷後希塩酸を加え水浴上で蒸発乾固した。このさい塩酸の臭気が全く感じられなくなるまで蒸発乾固した場合と、蒸発残渣がわずかに湿潤した状態の二通りについてそれぞれ支持電解液を加え鉛量を測定し比較した。何れの場合も、スズ無添加区では鉛量に応じて鉛が回収検出されたことから、灰化温度は550°Cで差支えないことが判明した。鉛無添加区ではスズ共存による影響は全く認められなかったが、その他の区においては、完全に蒸発乾固した場合ではスズ50ppmの共存で、また不完全な蒸発乾固状態としたときはスズ10ppmの共存で鉛検出値は約110%にも達し、蒸発乾固操作が本定量操作上の重要点であることが判明した。従って以下の実験では蒸発乾固後塩化水素の刺激臭が完全に消失した点を終末点として以降の操作に移ることとした。

スズ共存による鉛検出値に及ぼす影響を調べると表2、および3に示したように標準液のみの場合ではスズ濃度15ppm付近から、また果汁での場合でも20ppm以上の共存で明らかに鉛が過大に検出された。このことは通常の無塗装缶を使用した果汁、果実、野菜などの缶詰中の鉛量を測定する場合に問題のあることを示している。そこでBiechlerによるダウエクキスA-1キレート樹脂を用いる小谷らの改良法<sup>9)</sup>を採用後と比較測定した。本法の特異性並びに吸脱着条件などに関する詳細な検討は小谷らによりなされ、その概要は日本缶詰協会分析委員会より別途報告される予定である。本法によった場合、表2、3に示したようにスズの影響をうけることなしに比較的簡便に測定できることがわかった。なおスズ溶出量の異なる2、3の果実缶詰について本樹脂処理法の適応性について調べると第4表上欄に示したように明確な差が現われた。塗装缶を使用した、スズ溶出量の少ない魚貝類缶詰については、カキ、マグロ、メカジキ缶詰を除いて従来法と本樹脂処理法との間に差違が認められない。念のため生鮮魚類及び海藻などについて測定したところ、生鮮魚類では従来法と本樹脂処理法との間に測定値の差異は認められなかったが、のり、とろろこぶ、およびしらすばしの一点では樹脂処理法によった場合の方が鉛量が高い値をえた。またひじきでは灰分量が著しく多く樹脂処理が不可能であった。

以上の点より灰分量の多い食品中の鉛量の測定についてはまだ検討の余地はあるが、缶詰食品でスズが20ppm以上共存する場合の鉛の測定法としてキレート樹脂処理法は有較な一方法であると考えられる。

## 総 括

缶詰食品中の鉛量を乾式灰化後塩酸処理し過塩素酸、塩酸溶液を用いポーラログラフ法で測定する方法での灰化温度、蒸発乾固条件ならびに共存スズの影響について調べるとともにキレート樹脂処理法の適用性について検討した。

1. 灰化温度は550°Cで鉛検出量に影響を認めない。
2. 灰化処理後塩酸を加えたのちの塩酸の除去は確実にせねば鉛検出値は過大となる。
3. 共存スズ量20ppm以上の場合鉛検出値は過大となる。この場合、スズの除去法としてキレート樹脂処理は有効な方法である。灰分量の多い試料の鉛量の測定は本樹脂処理法によっても困難である。

## 文 献

- 1) 厚生省食品衛生課編, 食品衛生関係法規集, 食品添加物などの規格基準 (昭和34年10月28日, 厚生省告示第370号). P 115, 第72次1部改正 (昭和50年7月25日厚生省告示第238号), 中央法規出版株式会社.
- 2) 日本薬学会編; 衛生試験法注解 P 313 (1973) 金原出版株式会社.
- 3) —————; ————— P 289 (1973) 金原出版株式会社.
- 4) Biechler, D.G.; *Anal. Chem.* 37, 1054 (1965).
- 5) 小谷忠男 ; 私信による.
- 6) 厚生省食品衛生課編: “食品衛生関係法規集食品衛生試験法 (昭和23年12月厚生省告示第106号) の1部改正について” P 403. 中央法規出版株式会社.