報 文

原子吸光分析法による果汁かん詰溶出スズの定量

(昭和 45 年 7 月 27 日受理)

鈴木 健次郎* 森 光 国*

Studies on Determination of Tin in Canned Juices
by Atomic Absorption Spectrophotometry

Kenjiro SUZUKI and Mitsukuni MORI

(Research Laboratory of the Cannery Association of Japan,
460 Kariba-cho, Hodogaya-ku, Yokohama)

A method for the rapid determination of tin in canned fruit and vegetable juices by atomic absorption spectrophotometry was investigated. Results were given that it was not necessary to carry out ashing of the samples prior to analyses. The sample preparation may be achieved by filtration of samples after direct extraction with hydrochloric acid for more than one hour at 37°C. A calibration curve was made from fresh juices without tin by the same procedure. Recovery, reproducibility and coefficient of variation were found to be satisfactory. The analytical results by the presented method agreed well with polarographical results.

This atomic absorption method is able to be used for tin determination in canned fruit and vegetable juices at laboratories and factories where large numbers of samples are analyzed.

(Received July 27, 1970)

緒 言

果汁かん詰の溶出スズの定量は従来から重量法、ヨウ素法、比色法およびポーログラフ法などにより行なわれている。しかしながら分析精度は別にしても、ポーログラフ法は灰化など試料調製に時間がかかりすぎるきらいがある。原子吸光分析法は近年、飼料、尿、血清、土壌などの金属分析に採用されてきており、食品についても多くの報告がなされてきている。スズの定量に関しても原子吸光分析法による定量報告は2, 3みられ、岡田¹⁾による吸収管使用による果汁かん詰の溶出スズの定量を行ない、従来の測定感度を250倍上げうることを認めており、また Price²⁾はやはり果汁かん詰における鉄、スズの定量をアセチレン-空気系で行ない、試料に塩酸を入れ希釈した後のろ液を直接分析する方法を報告している。堤³⁾は塩酸抽出法による定量方法につい

て検討し、その迅速法としての原子吸光分析法を確立している。

しかしヘテロバーナーを用い、水素-空気系を用いた報告はみられない。ここでは各種果汁かん詰中の溶出スズの定量を多数の試料を分析する場合、たとえば工場などにおける溶出スズの管理に当っての迅速で簡便な測定方法を検討し、さらにポーログラフ法とも比較検討した。

実験条件

1. 装置: 原子吸光分析計は Nippon Jarrell Ash AA-I 型を用いた。光源は Westinghouse 社製のスズ中空陰極ランプを用いた。燃料ガスは水素、助燃剤として空気を用いた。ポーログラフは柳本製ポーログラフ P8 を使用した。

2. 測定条件: 原子吸光分析法においては、適正な測定条件の設定が重要なことはいうまでもない。そこで測

* 日本缶詰協会研究所: 横浜市保土ヶ谷区狩場町 460

Table 1. Operating Condition for the Determination of Tin

Light Source	Sn 2863 Å
Lamp Current	10 mA
p. m. Volts	450 V
Damping	1
Fuel	H ₂ 0.85 kg/cm ²
Oxidant	Air 1.40 kg/cm ²
Burner	Hetco Burner

定条件について検討した。その結果、Table 1 に示した条件で行なった。

3. 検液の調製：果汁かん詰を開かん後すみやかにガラス容器に移し、混合して均一にした。塩酸抽出法による原子吸光法は均一試料の一定量 (5 g) に 5 N 塩酸 10 ml を加え、37° で 1 時間以上放置した。放冷後、塩酸濃度が 1 N となるように蒸留水で希釈定容したものを東洋濾紙 No. 5 A でろ過し、ろ液をただちに測定した。ポーログラフ法および乾式灰化法による原子吸光法は均一試料 10 g をルツボにとり、赤外線ランプ下で炭化した後、500° で灰化した。放冷後、塩酸 (1:1) 10 ml を注意して加え水浴上で蒸発乾固した。ポーログラフ法では 10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2 ml を加え、支持電解液 (2 M NH₄Cl · 2 N HCl) で 50 ml に定容とした後 -0.3 ~ -0.8 V の交流ポーログラフイーを行なった^{7), 9)}。乾式灰化法による原子吸光法では蒸発乾固したものを 1 N 塩酸で定容とした後、Table 1 に示した条件で測定した。

4. 検量線作成用スズ標準溶液：金属スズ 1.000 g を塩酸 (1:1) で還流加熱して溶解し、蒸留水で正確に 1,000 ml とした。この溶液のスズ含量は 1 mg/ml である。

5. 検量線の作成：塩酸抽出法では灰化法に比べてスズばかりではなく他の塩酸可溶性の有機および無機成分も抽出され、したがって液性がかなり異なることが考えられるので、つぎのような 2 種類の検量線を作成した。1 つは 1 N 塩酸の検量線で、もう 1 つは実際の塩酸抽出

Fig. 1 Influence of various concentrations of hydrochloric acid
Sn: 20 ppm

法とまったく同じようにして、スズの入っていない果汁より検量線を作成した。

結果および考察

1. 塩酸濃度の影響

後述するように塩酸抽出法あるいは灰化法の両法ともに試料は最終的に塩酸溶液として測定するところから、塩酸濃度の影響について検討した。スズ量を一定にして 0.1~2.0 N になるように塩酸濃度を変化させ、Table 1 の測定条件でスズの吸光度を測定した。その結果は Fig. 1 に示したが、0.1~1 N と塩酸濃度が濃くなるにしたがって吸光度も増し、1 N 以上で一定の吸光度がえられた。それゆえ以後の実験には塩酸濃度が 1 N となるように最終検液を調製した。

2. 共存物質の影響

原子吸光分析法における共存物質の影響は従来比較的少ないといわれているが、スズの分析における共存物質の影響についてはいくつかの報告¹⁾²⁾⁴⁾⁵⁾がみられ、金属はそのほとんどが少なからずスズの吸光度に妨害を与えることが報告されている¹⁾。果汁かん詰中に存在するおもな物質としてのリン、鉄、クエン酸、糖、食塩についての影響を調べた。すなわちスズ標準溶液を希釈し、果

Table 2. Influence of Some Materials on Tin Analysis and Masking Effect of Strontium

		Recovered (%)	Strontium added
Phosphate	0	100	97.1
	10 (mg%)	71.4	
	20	66.7	
	100	22.0	
	200	10.0	
Citric acid	0.5 (%)	88.3	97.1
	1.0	86.6	
	5.0	84.2	
	10.0	80.0	
Sugar	2.5 (%)	93.2	89.3
	5.0	81.3	
	10.0	80.0	
	15.0	66.0	
Iron	10 (ppm)	95.0	
	30	95.0	
Sodium chloride	2 (%)	108.4	
	4	122.0	
Phosphate	10 (mg%)	96.1	
Citric acid	0.5 (%)		
Sugar	5.0 (%)		

汁かん詰中に含まれているのはほぼ同量,あるいは10~20倍量となるようにおのおのの共存物質を添加して測定し, Table 2 に無添加のものを100%とした場合の回収率で示した.

リンは種々の金属の分析に影響をおよぼすものであるが,スズの測定においても影響がみられ,たとえばトマトジュースかん詰中に含まれているのはほぼ同量のリン含量である10 mg%では約75%の回収率でスズの測定に大きく影響をおよぼすことがわかった.さらにリン含量が多くなるにしたがってその妨害作用は大きくなった.鉄,クエン酸,糖も妨害するが,その程度はリンよりも少なく,またそれぞれの含量を多くしてもそれほど大きく妨害しないようであった.塩化ナトリウムにおいては逆に回収率が増加し,100%を越えるといった増感作用がみられた.これら妨害作用を抑制するために従来カルシウム,マグネシウムの測定において試みられている⁶⁾ストロンチウムの添加による抑制効果を検討した.最終検液に2500 ppmとなるようにストロンチウムを添加したところ Table 2 に示したように妨害はほとんど抑制された.これら共存物質の影響については果汁かん詰中に含まれている個々の共存物質について行なったわけであるが,実際の食品中にはこれらはすべて混合されて入っているものであり,また共存物質間の相互作用を期待して果汁かん詰とはほぼ同量のリン,クエン酸を含むモデルジュースとして測定してみたところ,回収率がほぼ96%となりストロンチウムの添加による妨害抑制効果と同じ結果がえられた.これら3つの共存物質が相互に作用して回収率が上昇したものであろうと思われる.この結果からストロンチウムの添加はとくに必要でないことがわかったので,以後の測定においてはストロンチウムは添加しなかった.

3. 塩酸抽出法における抽出時間の影響

塩酸抽出法では抽出温度と時間が定量におよぼす影響が大きいと考えられるので,この点について検討したところ, Fig. 2 のような結果がえられた. 37°においては

Fig. 2 Effect of extraction time on the direct extraction of tin with 1 N-hydrochloric acid

吸光度が一定になるまでに60分で十分あるのに対して, 20°では同じ吸光度をえるのには180分かかり, 迅速性に欠けることが判明した. このように抽出温度により抽出時間が異なり, さらに沸とう水中で還流加熱する方法が報告³⁾されており, この温度では37°で行なうよりも抽出時間は少なくすむわけであるが, 多数の試料を測定する場合においては37°の恒温器の利用が望ましいと考えられる. 以後の測定には抽出時間は60分で十分ではあるが, 一応120分として測定した.

4. 検量線の検討

Fig. 3 に示したように両検量線とも 0~30 $\mu\text{g/ml}$ の

Fig. 3 Calibration curves for tin

—: Made from fresh juice without tin
---: Made from tin standard solution

Table 3. Recovery of Tin Added in Samples

	Added (ppm)	Net amounts (ppm)	Recovered (%)
Tomato juice	0	152	
	100	250	98.3
	200	342	95.3
	0	136	
	100	234	98.0
	200	332	99.5
Orange juice	0	72	
	100	170	97.6
	200	262	95.3
	0	192	
	100	288	98.0
	200	382	99.5
Pineapple juice	0	102	
	100	200	98.7
	200	294	94.8
	0	74	
	100	178	104.0
	200	274	100.0

範囲で直線性を示したが、1 N塩酸溶液の検量線のほうが少し高い吸光度を示した。これはおそらく液性の違いによるものと思われるが、いずれにしてもそれほど大きな差はないとはいえ、検量線は定量値におよぼす影響が大きいのでスズを含まない果汁から作成することが望ましいと考えられる。堤ら³⁾はこの点に関して、両検量線間の係数を算出し、それより計算定量することを提案している。そして液性が著しく変化したときのみ、もう一度この係数を求めることを提案している。

5. 回収 験

各果汁にスズ標準溶液を用いてスズを添加し、測定して回収率を求めた。その結果は Table 3 に示したように全体的に良好な結果がえられ、平均して97.8%の回収率であった。本法による果汁かん詰中の溶出スズの定量が可能ながことが判明した。

6. 各種果汁かん詰の溶出スズの定量結果

Table 4 に原子吸光分析法における灰化法および塩酸抽出法との溶出スズ量の定量結果とポーラログラフ法での結果を示した。塩酸抽出法とポーラログラフ法との溶出スズの定量値を比較してみると、溶出スズ量の少ない場合あるいは多い場合もともによく一致した。ただ若干塩酸抽出法のほうが定量値が高く出る傾向がみられたが、その原因については不明であった。これらから試料を灰化することなく塩酸抽出法による果汁かん詰の溶出スズの定量は十分使用できることが判明した。

また一部果汁をそのままろ過して、そのろ液について直接原子吸光法により測定したところ、かなり低い定量値を示した。これは不溶性のスズ、とくにパルプ等の固形部分に含まれているスズのためであると考えられる³⁾。

Fig. 4 には塩酸抽出法とポーラログラフ法での溶出スズの定量結果の相関関係について示した。図のように両

Fig. 4 Correlation of the analytical results of polarography to atomic absorption spectrophotometry by direct extraction with 1 N-hydrochloric acid

Table 5. Reproducibility of the Analytical Results of Direct Extraction with 1 N-hydrochloric Acid

	Tomato juice (ppm)	Orange juice (ppm)	Pineapple juice (ppm)
1	78.7	75.8	75.7
2	78.9	74.6	75.2
3	79.3	76.0	75.6
4	77.5	78.0	75.2
5	78.5	76.0	75.5
6	78.3	75.7	75.3
7	77.0	75.8	75.4
8		75.3	
Average (ppm)	78.3	75.9	75.4
Standard deviation	0.75	0.90	0.21
Coefficient of variation (%)	0.95	1.18	0.28

Table 4. Results of the Analysis of Tin in Canned Juices

	Polarography (ppm)	Atomic absorption spectrophotometry (ppm)		
		Direct extraction	Dry ashing	Direct filtration
Tomato juice	57.5	59.0	57.5	35.5
	95.4	104.0	102.7	
	122.8	124.7	123.2	
Orange Juice	56.5	57.5	52.5	34.7
	75.6	75.1	67.5	
	138.9	142.0	145.0	
Pineapple juice	48.0	47.0	47.5	30.8
	74.2	76.0	73.7	
	102.2	119.4	120.0	

者の相関係数は0.856と非常に高い相関がえられた。

7. 再現性

塩酸抽出法による原子吸光分析法の精度は測定日をかえて7~8回同一試料を測定し、その結果を Table 5 に示した。変動係数は各種果汁ともに小さく、トマトジュース、オレンジジュース、パイナップルジュースそれぞれ0.95

%, 1.18%, 0.28%であった。このことから迅速定量法としての塩酸抽出法による果汁かん詰の溶出スズの定量は十分適用できるものと考えられる。

要 約

原子吸光分析法による多数試料の果汁かん詰の溶出スズの迅速定量法について検討した。その結果、果汁に塩酸を加え、37°の恒温器に60分以上放置したのち、そのろ液を直接測定する方法で良好な回収率および再現性があることがわかり、ポーログラフ法との相関係数=0.856で非常に高い相関関係がえられた。測定はバーナーにヘテコバーナーを用い、燃料も取り扱いが簡単で経済的な水素-空気系を用いることで十分測定できることが判明した。また試料を灰化しなくとも定量できるところからも迅速で簡単に溶出スズの管理に採用できることが判明した。

文 献

- 1) 岡田敏史, 志村 博, 吉村 淳, 寺島敏雄: 衛生化学 15, 351 (1969).
- 2) W. J. Price, J. T. H. Roos: J. Sci, Fd. Agri. 20, 437 (1969).
- 3) 堤 忠一, 入山宏正, 小曾戸和夫: 日本食品工業学会第16回大会発表要旨 (昭和44年度).
- 4) J. R. Levine, S. G. Moore, S. L. Levine: Anal. Chem. 42, 412 (1970).
- 5) P. O. Juliano, W. W. Harrison: Anal. Chem. 42, 84 (1970).
- 6) 増村忠宏, 菅原道熙, 有吉修二郎: 日農化誌. 39, 402 (1965).
- 7) 果実野菜飲料かん詰関連団体連絡会小委員会 資料集 (1969).
- 8) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子: 食衛誌. 11, 147 (1970).
- 9) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌. 6, 353 (1965).