原子吸光法による食品中スズの簡易定量法

(昭和 46 年 8 月 20 日受理)

白石慶子* 葛原由章* 末永泉二*

Determination of Tin in Food by Atomic Absorption Spectrophotometry

Yoshiko SHIRAISHI, Yoshiaki KUZUHARA, Senji SUENAGA

(The Institute of Public Health: 6-1, Shirokanedai 4-chome, Minato-ku, Tokyo,)

The concentration of tin in foods sufficient to cause poisoning is from 50 to 100 ppm, rather higher as compared with those of other metals. So, the present study was attempted to develop a simple method for not the determination of the tin in low concentrations but the determination of the metal within a concentration of 50 to 100 ppm and over by Atomic Absorption Spectrophotometry, utilizing a slot burner and acetylene-air flame.

For the purpose of comparison, colorimetric determination was also carried out using salicylidenamino-2-thiophenol, as had been recently reported by Gregory.

The foods tested (canned fish, corned beef and fruit juice) were ashed either by dry ashing in an electric furnace or in a low-temperature dry ashing device, extracted with hydrochloric acid and then estimated directly at 2863 Å.

The recovery rate of tin by the dry ashing was 92 to 103%, while that by the low temperature ashing was less than 50%. In the latter case, extraction with alkaline elerated the recovery to as high as 90%. The recovery rate by the colorimetric method was 80 to 91%.

In the Atomic Absorption Spectrophotometry, the effects of various coexistent substances were less apparent when acetylene-air flame was used instead of hydrogen-air flame.

(Received August 20, 1971)

まえがき

原子吸光法による食品中スズの定量は、主に果汁かん詰が対象になっており、測定法にはT字型長吸収管を用いる方法¹⁾、ヘテコバーナーを用いる方法²⁾があるが、いずれも水素-空気フレイムを用い感度を上げて行なっている。

食品衛生上でスズによる中毒が問題となる場合、そのスズ量は他の金属に比べると、かなり大量で、50~100 ppm 以上が問題である。

われわれは、対象を魚、肉および果汁のかん詰食品とし、低濃度のスズの定量よりも、50~100 ppm 以上の中

毒量におよぶスズが存在するかどうかを、簡易的に定量することを目的として、スロットバーナーによるアセチレン-空気フレイムを用いる原子吸光分析法について検討を行なった。

また別に、機器によらない比色分析法として最近報告された salicylidenamino-2-thiophenol による比色分析法³⁾も併せて行ない、比較検討を行なったので報告する。

実験方法

1. 装置

日立 207 型原子吸光分析計

光源ランプ：日立社製スズ中空陰極ランプ

燃料：アセチレン、助燃剤として空気を使用。

* 国立公衆衛生院衛生薬学部：東京都港区白金台 4-6-1

Table 1. Operating Condition for the Determination of Tin by Atomic Absorption Spectrophotometry
(Instrument: HITACHI 207 Type)

Light source	HITACHI Hollow Cathode Lamp
Wave length	Sn 2863 Å
Lamp current	13 mA
Air pressure	1.8 kg/cm ²
Air flow-rate	13.5 L/min
Acetylene pressure	0.5 kg/cm ²
Acetylene flow rate	4.5 L/min
Absorption sense	20
Burner	slot burner
Burner position	1

バーナー: スロットバーナー

低温灰化装置: International Plasma 社製 IPC-1101

2. 測定条件

測定は Table 1 に示す条件で行なった。

3. 試験溶液の調製

3-a. 電気炉灰化法: 試料約 10 g を正確に秤り、パイレックスビーカーにとり、60~70° のホットプレート上にのせ、赤外線ランプ下に水分を蒸発し、さらに炭化させる。

炭化の終わったビーカーを電気炉に入れ、450~500° に加熱し完全に灰化させる。

灰分に濃塩酸 1 ml を加え、ホットプレート上で軽く加温してとかし、試験管にうつす。

不溶性灰分のあるときは小ガラスフィルターを用いてろ過する。ビーカーには 0.1 N 塩酸少量を加えて加温して洗い、さらにその洗液でガラスフィルターを洗いながら、洗液をさきの試験管に合わせる。この 0.1 N 塩酸による洗浄をくり返し、全量を 10 ml とする。この液について直接原子吸光測定を行なう。

3-b. 低温灰化法: 最近試料の灰化を行なう場合に、酸素プラズマによる低温灰化装置が使用されてきている。従来の電気炉による長時間灰化を迅速化し、スズの揮散防止のため、低温灰化装置による灰化法も併せて行なった。

試料約 10 g を正確に秤り、パイレックスビーカーにとり、60~70° のホットプレート上にのせ、赤外線ランプ下に水分を蒸発し、さらに炭化させる。炭化後ビーカーを低温灰化装置に入れ、酸素流量 100 ml/min, RF Power 150 W で灰化を行なう。灰分に濃塩酸 1 ml を加え、以下 3-a に準じて試験溶液を調製する。

4. スズ標準溶液: 金属スズ 0.500 g に濃塩酸 30 ml を加え、時計ザラで覆い、水浴上に加温してとかし、冷後さらに 1 N 塩酸を用い正確に 500 ml とする。この液 1 ml 中には 1000 µg のスズを含む。

Fig. 1. Calibration Curve for tin

5. 検量線の作製: スズ標準溶液を 1 N 塩酸を用いてうすめ、各種濃度のスズ溶液について検量線を求めた。Fig. 1 に示すとおり 10~200 ppm の範囲で直線性を示した。

実験結果および考察

1. 測定精度

Table 1 に示す測定条件のもとに、スズ 100 ppm 溶液について 10 回繰返し測定をおこない、測定精度を求めた。結果は Table 2 に示すとおり、変動係数は 1.9% であった。

Table 2. Reproducibility of Tin Absorbances with the Operating Condition

No.	Readings on chart*
1	20.5
2	21.2
3	21.2
4	20.5
5	21.2
6	21.6
7	20.5
8	20.3
9	21.0
10	21.2
Mean value	20.9
Std. deviation	0.40
Coefficient of variation (%)	1.9

* 100 ppm tin 1 N-HCl soln.

2. 共存物質の影響

スズの原子吸光分析における、各種金属および無機酸の影響についてはすでに報告されているが²⁾²⁾⁴⁾⁷⁾、いずれも水素-空気炎によるものである。

上記の 3-a および 3-b の灰化法による食品中のス

Table 3. Effect of the Coexistent Substances on Tin Absorption

Coexistent substances	Added %	Readings on chart	% to the reference
Reference tin 100 ppm 1 N HCl Soln.	0	19.0	100
NaCl	0.5	19.0	100
	1	19.0	100
	2	20.8	109
	5	22.2	117
CaCl ₂	0.1	19.3	102
	0.5	19.5	103
	1	19.2	101
H ₃ PO ₄	0.1	19.0	100
	0.5	19.2	101
	1	19.5	103
Sugar	2	19.5	103
	5	17.8	94
	10	18.2	96
	15	16.3	86
Tartaric acid	2	20.0	105
	5	18.2	96
	10	19.0	100
	15	16.7	88
Citric acid	2	20.0	105
	5	20.0	105
	10	19.0	100
	15	16.0	84

ズの測定に際して、食品から由来する共存物質として塩化ナトリウム、リン酸塩、塩化カルシウムなどの影響が考えられる。

また、Price⁵⁾、堤ら⁶⁾、鈴木ら²⁾のように、かん結果汁について、塩酸酸性においてろ過した液を直接原子吸光にかける場合には、上記物質のほかに、クエン酸、酒石酸、ショ糖などが共存するわけである。そこで上記物質について、アセチレン-空気フレイムによる測定の際

の影響について検討した。

Table 3 に示すとおり、塩化ナトリウムは2%以上の濃度になると明らかに増感作用を示した。塩化カルシウムおよびリン酸は1%まではほとんど影響がなく、ショ糖、クエン酸および酒石酸は10%までは大きな影響がなかった。以上の結果から、水素-空気フレイムの場合¹⁾²⁾に比べ、アセチレン-空気フレイムの場合の方が、共存物質による影響は小さいことを認めた。

Table 4. Analytical Results of Tin from Canned Foods

Atomic absorption spectrometry	Sample	No. of runs	Back ground tin, ppm	Added tin, ppm	Total tin found, ppm	Recovery %	Coefficient of variation, %
Dry ashed in electric furnace	Salmon	5	29	200	235	103	7
	Corned beef	3	12	"	184	92	— 6*
		5	30*	"	225*	97*	
	Orange juice	5	28	"	229	101	5
	Salmon	5	16	"	88	44	4
	Corned beef	5	9	"	95	48	4
SATP** colorimetric method	Salmon	5	62	"	220	79	4
	Corned beef	5	66	"	248	91	15
	Orange juice	5	96	"	255	80	10

* The results were obtained by standard addition method

** SATP: salicylidenamino-2-thiophenol

3. かん詰食品中のスズの定量

市販かん詰のさけ、コンビーフ、オレンジジュースについて、スズの定量を行なった。

食品 10 g ずつをとり、それぞれ 3—a および 3—b に準じ前処理を行なったのち、原子吸光測定を行なった。

なお、salicylidenamino-2-thiophenol による比色法は、3—a に準じて調製した試験溶液について行なった。

かん詰食品中のスズの定量値および食品に添加したスズの回収率は Table 4 に示した。

ただし、表中の試料はそれぞれ製造ロットが異なるので、back ground 値は相互に比較できない。

Table 4 の結果からわかるとおり、電気炉灰化、酸抽出により原子吸光測定を行なった場合、さけ、オレンジジュースは標準添加法によらなくても、103および101%の回収率を示した。コンビーフについては直接定量では92%であったが、標準添加法を行なえば97%の回収率が得られた。

低温灰化前処理を行なった場合の回収率は低く、44, 48%を示すのみであった。そこで酸抽出を行なう前に、30%水酸化ナトリウム 1 ml を加えて加温してとかし、抽出液を小試験管にうつしたのち、1N-塩酸少量ずつを用いてビーカーを洗い、全量を 10 ml とし、この液について原子吸光測定を行なった。この結果、さけの場合、回収率は44%から86%に上昇した。

以上のことから、スズの定量に際して、低温灰化を行なう場合、長時間酸素プラズマにさらされる結果、酸不溶性酸化物が生成するものと思われる。したがって、低温灰化の場合に酸抽出は不適當と思われる。

比色定量法として行なった salicylidenamino-2-thiophenol 法の場合は、さけ、コンビーフ、オレンジジュースともに80~91%の回収率を示した。

ま と め

食品衛生上で問題になるスズの中毒量程度以上、すなわち 100 ppm 以上のスズを含有する食品を対象とし、もっとも普通のアセチレン—空気フレイム、スロットバーナーを用いる原子吸光法による簡易定量法について検討した。

さけ、コンビーフ、果汁を対象とし、電気炉灰化、塩酸抽出を行なった液を直接原子吸光にかけた場合、スズの回収率は92~103%であった。

アセチレン—空気フレイムによる原子吸光法について、種々の共存物質の影響を検討したところ、2%以上の塩化ナトリウムは明らかに増感作用を示したが、塩化カルシウム、リン酸、ショ糖、クエン酸、酒石酸等は低濃度ではほとんど影響がなかった。すなわち、アセチレン—空気フレイムによる場合、水素—空気フレイムの場合に比べて、共存物質による影響の小さいことを認めた。

かん詰果汁について、今回は灰化を行なったが、直接原子吸光測定を行なう場合は²⁾⁵⁾⁶⁾、高濃度のショ糖、酒石酸、クエン酸の存在による影響があるので、試料果汁の適当な希釈を行なうか、または標準添加法を行なうべきであろう。

酸素プラズマによる低温灰化を行なった場合は、スズの酸不溶性酸化物の生成により、塩酸抽出により原子吸光測定を行なうと50%以下のスズ回収率を示し、アルカリ抽出を行なえば約90%まで上昇した。

電気炉灰化、塩酸抽出後、salicylidenamino-2-thiophenol による比色法を行なった場合、スズの回収は80~91%を示した。

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) 鈴木健次郎, 森 光国: 食衛誌 12, 4 (1971).
- 3) Gregory, G. R. E. C., Jeffery, P. G.: Analyst 92, 293 (1967).
- 4) Juliano, P. O., Harrison, W. W.: Anal. Chem. 42, 84 (1970).
- 5) Price, W. J., Roos, J. T. H.: J. Sci. Food Agric. 20, 437 (1969).
- 6) 堤 忠一, 入山宏正, 小曾戸和夫: 日本食品工業学会第16回発表講演要旨.
- 7) Levine, J. R., Moore, S. G., Levine, S. L.: Anal. Chem. 42, 412 (1970).