原子吸光法によるかん詰食品中の溶出スズに関する研究

(昭和 47 年 10 月 7 日受理)

佐藤 直樹* 霍田 克彦* 鎌田 勲*
成田 静一* 蛇川 宏*

Studies on Dissolved Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrophotometry

Naoki SATO, Katsuhiko TSURUTA, Isao KAMADA,
Seiichi NARITA and Hiroshi ABUKAWA

(* Oshima Health Center: 12-12 Chitose-cho, Hakodate, Hokkaido)

A simple method for determination of tin in a large number of canned foods were investigated by atomic absorption spectrophotometry with a three-slot burner and acetylene-air flame.

Samples were prepared from the foods mainly by extraction with hydrochloric acid and partially by the method of wet ashing.

Among various coexistent substances, an effect of concentration of sugar was investigated, and it was found that increase in concentration of sugar caused considerable decrease in absorbance.

Dissolved tin in syrups of canned foods was able to be determined sufficiently exactly by extraction with hydrochloric acid and standard addition method.

Dissolving of tin in canned foods proceeded after opening of the canned foods, and was essentially correlated with inside coating materials of cans.

(Received October 7, 1972)

まえがき

かん詰食品中のスズの溶出量については清涼飲料水のに 150 ppm 以下と規定されているのみで他のかん詰食品に対しては規制がなされていない現状にある。しかるに著者らが昨年から実施した食品検査でもバイナッブル、アスパラガスかん詰（いずれもシロップ部分のみ測定）の開かん直後で 150 ppm をこえるスズが検出された。

著者らはかん詰食品の溶出スズ量の実態を把握するための原子吸光法による簡便でかつ信頼度の高い分析方法を、これまでの報告^{1)~3)}とあわせて比較検討し、また塗装の有無と溶出スズ量との関連等についても調べ、若干の知見を得たので報告する。

Table 1. Operating Condition for the Determination of Tin by Atomic Absorption Spectrophotometry
(Instrument: HITACHI 208 type)

Light source	HITACHI Hollow Cathode Lamp
Wavelength	Sn 2840 Å
Lamp current	15 mA
Air flow rate	13 L/min.
pressure	1.8 kg/cm ²
Acetylene flow rate	3.5 L/min.
pressure	0.5 kg/cm ²
Burner	Three-slot burner

* 北海道渡島保健所：函館市千歳町 12-12

Fig. 1. Comparison of calibration curves for tin made from metal tin and Wako's reagents
Concentration of hydrochloric acid; 1.2 N.

Fig. 2. Effect of concentration of sugar on tin determination

Fig. 3. Calibration curves made by standard addition method
Concentration of sugar in syrup of white peach; approx. 20%.

Table 2. Determination of Tin under Various Conditions for Extract
Sample preparation: Direct filtration

(4-a)

A) Orange juice

HCl conc. (N)	Temp. (°C)	Tin content (μg/ml)
0.6	20	7
0.6	37	7
1.2	20	7
1.2	37	7

B) Syrup of canned pineapple

HCl conc. (N)	Temp. (°C)	Tin content (μg/ml)	
		Standard addition method	Calibration plot method
0.6	20	74	64
0.6	37	73	—
1.2	20	71	65
1.2	37	72	—

実験方法

1. 装置

日立 208 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.

バーナー: スリースロットバーナー

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. 塩酸抽出法 (その1): 開かん後のシロップ部分をろ過し (東洋濾紙 No. 5A, 以下すべて同じろ紙を使用), ろ液 5 ml に 6N 塩酸または適当量のスズ標準溶液を添加した 6N 塩酸を 1 または 2 ml, さらに水を加え 10 ml とする. これにより最終塩酸濃度は 0.6N または 1.2N となる. 20° または 37° で 1 時間放置したのち測定した.

3-b. 塩酸抽出法 (その2): 開かん後のシロップ部分 1 ml に 6N 塩酸または適当量のスズ標準溶液を添加した 6N 塩酸を 1 または 2 ml 加え 37°, 1 時間放置後水を加え 10 ml としたのちろ過したのちに測定した.

3-c. 湿式灰化法: シロップは各 20 ml, 固形物は各 20 g (湿重量) をケルダールフラスコにとり水 30 ml, 硝酸 30 ml, 硫酸 10 ml を加え石棉上直火でかっ色の煙の発生がおわるまで加熱する. フラスコ内溶液が無色~淡黄色澄明にならな

Table 3. Determination of Tin in Samples Prepared by Three Methods

The syrup of each sample was analysed. Assay was made on samples elapsed for 48 hours after opening of can.

Sample	Methods for extraction	Tin content ($\mu\text{g/ml}$)		
		a) Direct filtration	b) Direct extraction	c) Wet ashing
Pineapple		280	285	265
Asparagus		114	125	110
White peach		194	195	190

い時は冷後硝酸 10 ml を加え加熱し、無色～淡黄色澄明な液になるまでこの追加をくりかえす。澄明な分解液は冷後水 50 ml および飽和シュウ酸アンモニウム溶液 25 ml を加え白煙が発生するまで加熱する。冷後水を加えて 100 ml とする。なおその後の試験溶液の処理は a の方法により（ろ過不要）、37°, 1 時間放置後測定した。別に試料をもちいないで同様に操作し空試験溶液とした。

4. スズ標準溶液

4-a. 和光純薬製原子吸光用スズ標準溶液 (1 mg/ml).

4-b. 金属スズ 1 に濃塩酸 60 ml を加え時計皿でおい水浴上で加温溶解し、冷後 1 N 塩酸を加え 1000 ml とした。この溶液 1 ml 中には 1 mg のスズが含まれる。

5. 検量線の作製

4-a, 4-b のスズ標準溶液 0.4~2.0 ml をとり、6 N 塩酸 1.6~0 ml を加え、さらに水を加えて全量を 10 ml とした溶液について試料の場合と同様に原子吸光分析を行ない検量線を作製したところ、Fig. 1 に示すように両者はまったく一致した。

以後の実験にはすべて 4-a の標準溶液を使用した。内そう法によりスズ含量を求める場合はこの検量線によった。

結果および考察

1. 糖濃度の影響と標準添加法

適当量のスズ標準溶液を添加した各種濃度のショ糖溶液について、3-a の方法で試験溶液を調製し測定した。果実かん詰の糖濃度は高いもので 20% にも達するが、内そう法によりスズ含量を求める場合糖濃度が高くなる程回収率が低くなることが報告されている^{2), 3)}。本実験においても Fig. 2 にみられるように糖濃度の影響を大きくうけることが知られた。

なおスズ含量が低い場合 (0~10 $\mu\text{g/ml}$) についても同様な傾向になることが確かめられた。

糖 20% およびモモシロップ部分 (糖濃度約 20%) 試料に、スズの最終濃度 20, 40, 60 $\mu\text{g/ml}$ になるようにスズ標準溶液を添加した場合の検量線を Fig. 3 に示す。

糖の影響による感度の低下は著しいが、測定値は正し

く直線上にあり、糖溶液に対するものは 0 点を通るので標準添加法によれば、ジュースまたはシロップ部分の試料に対し直接原子吸光度法が応用できるはずである。従って、以下の実験では特に記載のない限りすべて標準添加法によった。

2. 塩酸濃度および抽出温度の影響

オレンジジュース、パイナップルかん詰シロップ部分について塩酸濃度および抽出温度の影響を調べた。試験溶液の調製は 3-a によった。

この結果、Table 2 に示すように、塩酸濃度 0.6 N または 1.2 N, 抽出温度 20° または 37° ではほとんど差はみられなかった。同様に 4-b についても検討したが 4-a

Fig. 4. Change of tin content after opening of canned foods

Only syrup was analysed after being stored at 5°C after opening of canned foods.

Table 4. Change of Tin Content after Opening of Canned Foods

Syrup was analysed by direct extraction method (b),
and solids by wet ashing method (c). Stored at 5°C after
opening of canned foods.

		Tin content													
		Syrup ($\mu\text{g/ml}$)							Solids ($\mu\text{g/g}$)						
		Time (hrs)							Time (hrs)						
		0	3	6	12	24	48	72	0	3	6	12	24	48	72
Pineapple	1	83	107	141	150	166	220	232	58	58	74	99	116	147	187
Pineapple	2	80	100	131	155	158	235	288	63	68	68	80	100	132	167
White peach	1	25	31	57	57	58	89	96	27	32	37	39	64	93	97
White peach	2	65	80	115	120	135	205	205	91	95	96	120	134	148	180

とほとんど同じ傾向がみられた。

3. 試験溶液調製法による影響

パイナップル、アスパラガス、モモかん詰のシロップ部分について試験溶液調製法による影響を調べた。

Table 3 にみられるように塩酸抽出法 (a および b) に比較して湿式灰化法によった場合やや低い値になったがこれは湿式灰化操作に基づく損失に基因するものと推定される。この実験により標準添加法によれば直接抽出法 (またはろ過直接抽出法) によって十分な回収率が得られることが明らかである。

4. 開かん後のスズ含量の経時変化

開かん後そのままの状態で5°Cに保存し適当な時間ごとに分取した。グリーンピース (完全塗装, pH 6.0), アスパラガス (上下塗装・側面無塗装, pH 5.5), パイナップル (無塗装, pH 3.7) 各2かんのシロップ部分について 3-a により試験溶液を調製し測定した。

その結果を Fig. 4 に示すがパイナップルかん詰についてスズの異常溶出現象がみられた。

同様の実験をパイナップル (無塗装, pH 3.7), モモ (上下塗装・側面無塗装, pH 3.8) 各2かんのシロップ、固形物についてさらに行った。試験溶液の調製はシロップは 3-b, 固形物は 3-c によった。結果は Table 4 に示す。

開かん後のスズ含量の変化と塗装の有無との関連について Fig. 4 と Table 4 を比較してみるとほぼ類似の傾向がみられる。これらの結果から開かん後のスズ含量

の増加はかん詰中の食品の種類によって著しい差はあるだろうが、塗装の有無がもっとも重要な要因と考えられる。

要 約

果汁、果実そ菜かん詰について原子吸光法により溶出スズ量を分析した。簡便に定量するため主としてシロップ部分を直接法により分析したが一部湿式灰化法にもよった。

しかしシロップ部分については灰化処理を行なわなくても標準添加法によって十分に正確な測定値が得られるものと思われる。

直接法による試験溶液の調製では糖の影響が著しいが、標準添加法により十分に正確な値が得られ、簡便法としては有用であろう。

開かん後のスズ含量の増加はかん詰食品の種類によって著しい差があるが、塗装の有無がもっとも重要な要因と考えられる。

本稿の要旨は日本食品衛生学会第24回学術講演会 (昭和47年10月, 秋田) において報告した。

文 献

- 1) 岩本喜伴, 前田誘子, 堀尾嘉友: 食衛誌, **11**, 183 (1970).
- 2) 鈴木健次郎, 森 光国: 同上, **12**, 4 (1971).
- 3) 白石慶子, 葛原由草, 末永泉二: 同上, **13**, 97 (1972).