

サリチリデンアミノ-2-チオフェノール比色法 によるかん詰食品中の溶出スズに関する研究

板 野 道 弘

かん詰食品中のスズの溶出については現在、清涼飲料水で150ppm以下と規定されているだけで、それ以外のかん詰食品に対してはなんらの規制もなされていない。

このスズの定量には従来フェニルフルオロン法¹⁾が多く用いられており、さらに現在では原子吸光法²⁾による方法も行なわれだした。これらの方法と同時に今回衛生試験法で採用されたサリチリデンアミノ-2-チオフェノール比色法³⁾がある。そこでこの方法を使って市販のかん詰食品のスズの溶出量の測定を試みたので報告する。

実 験 方 法

1. 供試試料

実験に供した試料はいずれも市販のもので第1表および第2表に示す通りである。

第1表 使用のかん詰の諸性質

試 料	製造後月数 (月)	糖度 (%)	pH	かんの形態
み かん 1	8.2	17.0	3.2	上下塗装・側面無塗装
み かん 2	8.2	16.0	3.4	同 上
も も 1	35.3	19.0	3.8	同 上
も も 2	35.3	19.0	3.8	同 上
マ グ ロ フ レ ー ク	2.3	—	5.2	完 全 塗 装
く じ ら 焼 肉	15.8	—	5.2	同 上

第2表 使用ジュースかん詰の諸性質

試 料	製造後月数 (月)	糖度 (%)	かんの形態
オ レ ン ジ 1	2.2	13.8	完全塗装
オ レ ン ジ 2	10.1	13.6	上下塗装・側面無塗装
オ レ ン ジ 3	2.2	14.4	上アルミ塗・下塗・側面無塗装
オ レ ン ジ 4	31.8	13.0	アルミ完全塗装
パ イ ン 1	10.0	13.0	上下塗装・側面無塗装
パ イ ン 2	34.3	13.0	上アルミ塗・下塗・側面無塗装
ミ ッ ク ス	33.9	16.6	上下アルミ塗・側面完全塗装

2. 装 置

吸光度測定には日立分光光度計 MODEL101形を用いた。なおセルは 1 cm のものを用いた。

3. 試 薬

- (1) スズ標準液：和光純薬製原子吸光用スズ標準溶液 (1,000ppm) を用時適宜希釈して用いた。
- (2) SATP溶液：アスコルビン酸 1g を温エタノール 100ml にとかし、サリチリデンアミノ-2-チオフェノール 0.1g を加えて溶解し用時新しく調整した。
- (3) ジニトロフェノール溶液：2,4-ジニトロフェノール 0.25g を、50% (V/V) エタノール 100ml にとかした。

4. 定量操作

- (1) 試料の分解：試料 10g を正確にピレックスビーカーに取り、あらかじめ炭化させたのち電気炉に入れ 500~550℃ で灰化した。冷却後 6N 塩酸 3~5ml を加え湯浴上で蒸発乾固し、1N 塩酸を加えてしばらく混和放置したのち、1N 塩酸で 100ml に定容とし試験溶液とした。
- (2) 抽出操作：試験溶液 1.0~2.0ml を共せん試験管にとり 1N 塩酸を加えて 10ml とした。これにジニトロフェノール溶液 2 滴加えたのち 10% 水酸化ナトリウム溶液を加えて中和し、水を加えて 20ml とし 20% (V/V) 乳酸 2ml を加え乳酸酸性 (pH2 を確かめる) 溶液とした。ついで 1% チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml、SATP 溶液 5 ml を混和し、20 分間静置したのち、キシレン 10ml を加え、はげしく振りまぜて抽出した。このキシレン層を分取して空試験を対照として吸光度を測定した。

5. 吸収スペクトル

第 1 図はスズ 20 μ g について空試験を対照として、前記定量操作よりの吸収スペクトルであり、415m μ に最大吸収を有する。

6. 検量線

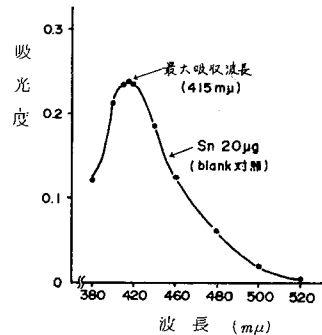
和光純薬製原子吸光用スズ標準溶液 1ml をとり蒸留水 5ml を加えたのち 1N 塩酸で 100ml としたものを用いて 0~40 μ g の範囲で第 2 図に示すようにほぼ原点を通る直線が得られた。なお佐藤ら⁹⁾によると金属スズを使っても、和光純薬製原子吸光用スズ標準液を使っても、両者の検量線はまったく一致したとのべている。

結果および考察

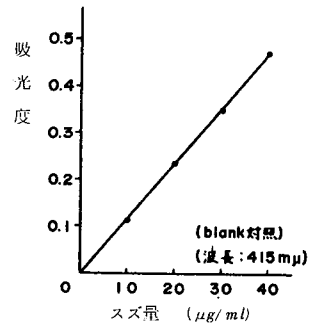
1. 開かん後のスズ含量の経時的变化

みかん (上下塗装, 側面無塗装), もも (上下塗装・側面無塗装) 各 2 個およびマグロフレーク (完全塗装), くじら焼肉 (完全塗装) 各 1 個を開かん後半分に分け、一方はもとのかんへ他方はビーカーに移し 5℃ に保存しておき経時的に分取し溶出スズ量を測定した。

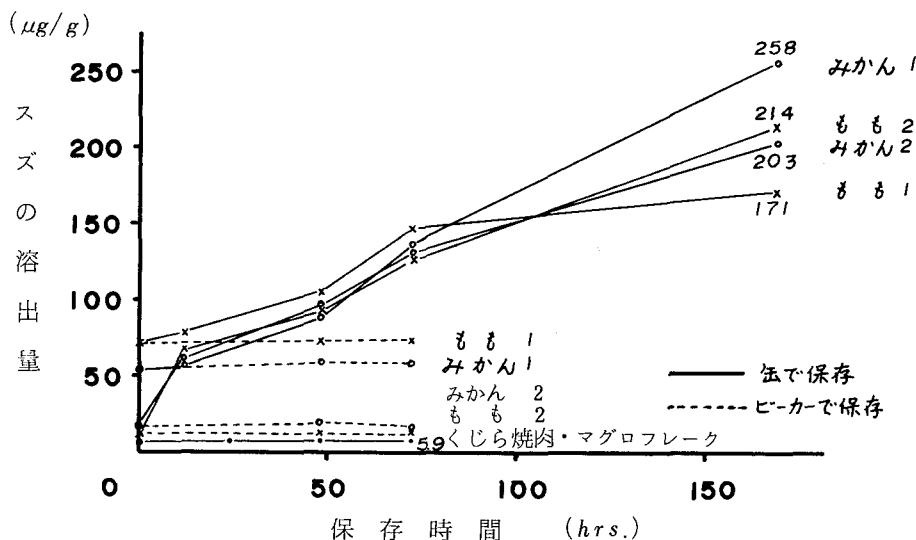
その結果を第 3 図に示したが、みかんともも、マグロフレー



第 1 図 抽出液の吸収スペクトル



第 2 図 検量線



第3図 開かん後のスズ含量の経時的変化

クとくじら焼肉ではほぼ同様な傾向が得られた。

みかんとももについては開かん直後にはスズ溶出量は14~72ppmとかなり個体差があったが12時間後には65~83ppmと溶出量の差が小さくなり以後ほぼ類似の傾向で増加してゆき、72~100時間で清涼飲料水の規制値150ppmに達した。さらに168時間後には171~258ppmとスズの溶出量はかなり多くなった。

一方、マグロフレークとくじら焼肉に関しては、開かん直後も72時間後もほとんど差がなく5.9ppm程度ときわめてスズの溶出量は少なかった。なお開かん直後ビーカーに移した試料についてはスズ量の変化はまったく認められなかった。このことはかん詰食品の内容物についても差はあると思われるが内容物が直接かん材のブリキに接触しているか塗装することによって直接の接触を断っているかということがスズの経時的な溶出量に重要な要因になっていると考えられる。

2. ジュース類の開かん時のスズ含量

第2表に示したジュース類の開かん直後のスズ含量について測定した結果を第3表に示した。なお同種類のジュースについては全てメーカーの異なったものを使用した。

その結果いずれのジュースも150ppmよりかなり低いレベルの値が得られた。今回分析したジュースは製造後2ヶ月程度のものから最高3年近くのものまでかなり保存期間に差があるが、この差がスズの溶出量へはほとんど影響を及ぼしていない。むしろかん材および塗装の有無の方がスズの溶出への影響が大きい。

3. 実験試料への添加回収実験

第1表にかかげた かん詰食品につき試料10gに一定量のスズを加えたものについて乾式灰化法と硫酸法で湿式灰化法による場合の回収率を求めた結果を第4表に示した。なお収量は、5回繰返し実験を行なった値を平均したものである。

その結果 乾式灰化法による回収率は96.6~104.8%、湿式灰化法による回収率は99.0~103.9%となり、精度としては湿式灰化による分解の方がわずかながら優れてはいるが、い

第3表 ジュースかん詰の開かん時のスズ含量

試料	スズ量 (μg/g)	試料	スズ量 (μg/g)
オレンジ 1	4.2	パイ ン 1	3.4
オレンジ 2	11.0	パイ ン 2	29.7
オレンジ 3	11.0	ミ ッ ク ス	4.2
オレンジ 4	22.8		

第4表 試料への添加回収実験

試料	添加量 (μg)	収量 (μg)	回収率 (%)	灰化法
みかん 1 10 g	0	347.0	98.5	乾
	50	391.9		
	0	346.7	99.0	湿
	50	393.4		
みかん 2 10 g	0	183.5	96.6	乾
	50	227.2		
	0	181.9	99.5	湿
	50	231.0		
もも 1 10 g	0	254.6	100.3	乾
	50	305.4		
	0	254.6	101.7	湿
	50	309.6		
もも 2 10 g	0	323.6	100.3	乾
	50	374.4		
	0	323.7	101.3	湿
	50	377.9		
マグロフレーク 10 g	0	59.9	104.8	乾
	50	112.8		
	0	60.5	100.8	湿
	50	110.9		
くじら焼肉 10 g	0	42.9	104.0	乾
	50	94.6		
	0	43.7	103.9	湿
	50	95.4		

ずれの方法によっても±5%の範囲内で回収が可能であった。なおスズは1N塩酸にとかしたものを加えたので乾式灰化法による場合十分蒸発乾固したのち灰化しなければ突沸するおそれが多分にある。

要 約

1. スズの溶出は開かんするまではほとんど起こっていないが開かんすると急速に進行す

る。

2. スズの溶出はかん詰の内容物よりむしろかん材と塗装の有無が大きく影響をおよぼす。
3. サリチリデンアミノ-2-チオフェノール法によって10~40 μ gのスズを含む様試料を調整すれば±5%の範囲内で回収が可能である。
4. 試料を分解する時に塩酸分を含んだものは乾式灰化をする時若干困難さを伴うのでむしろ湿式灰化法によった方が精度の高い値が期待できる。

文 献

- 1) 日本薬学会：衛生試験法注解. p. 315 (1965)
- 2) 鈴木健次郎, 森 光国：食衛誌. 12, 4 (1971)
- 3) 白石慶子, 葛原由章, 末永泉二：同上. 13, 1 (1972)
- 4) 日本薬学会：衛生化学. 17, 177 (1971)
- 5) 佐藤直樹, 霍田克彦, 鎌田 勲, 成田静一, 虻川 宏：食衛誌. 14, 3 (1973)