

報 文

オッシロポーラログラフによるかん入りトマトジュース中のすずの迅速定量

天 満 照 郎

かん入りトマトジュースに含まれる ppm 単位のすずの定量法を研究し、次の分析操作を確立した。

試料の 5g をケルダール分解びんにとり、硝酸と硫酸で分解する。微量の硝酸の残留でも定量値を乱すから、蔞酸アンモニウムの飽和水溶液で完全にとり除く。

すずの定量は 1N 塩酸と 3N 塩化アンモニウムを支持電解質としてオッシログラフ型ポーラログラフを用いて行なった。半波電位は対水銀池で -0.47 V であった。

所要時間は 120 分、標準偏差は 0.01%、相対誤差は 2% である。ポーラログラフによる定量法は他の定量法たとえば AOAC の重量分析法に比し、迅速性において優っており、再現性もよく、日常分析に利用しうる。

1. 緒 言

かん入りトマトジュースを常用していた人が内臓障害を訴えたことから、かん入りトマトジュースに含まれるすずの量が問題となり、世の注目をひいた。厚生省の定めた基準¹⁾によると、すずの許容量は 150ppm 以下とされている。一般にすずは毒性の少ない金属といわれ、かんのメッキ材料に用いられているが、人体に対して全然無毒というわけではない。しかし、すずの毒性に関する研究は内外を問わずほとんど見当たらない。

現在、かん詰の内側には樹脂加工が施されて金属の溶出を防いでいるものが多いが、トマトジュースのかんだけは一部分を除いて樹脂加工を施していない。すずが少し溶出したほうがトマトジュースの味を良くするとか、添加したビタミン C の安定化に役立つとかの理由をあげるメーカーもあるけれども、確かなことはわからない。

さて、かん入りトマトジュース中のすずの定量方法として、重量分析法²⁾、容量分析法³⁾および比色分析法⁴⁾がある。このうち容量分析法と比色分析法は、すずの還元を利用する方法であるから、空気中の酸素の影響を排除しなければならず、操作はかなり面倒なも

のとなる。また重量分析法は比較的容易な方法であるが、大量の試料量と長い操作時間を要することが欠点となっている。J. Markland と F. C. Shenton⁵⁾は食品中に含まれるすずの定量にポーラログラフを用い、正確さにおいて重量分析法と変わりなく、迅速性では遥かにそれを凌ぐことを明らかにした。彼らは試料の分解方法に工夫をこらし、とくに分解のさい用いる硝酸を蔞酸アンモニウムでもって完全に駆逐する方法を確立した。

筆者は Markland らの分解方法に検討を加え、分解時間の短縮をはかった。またオッシログラフ型ポーラログラフによって迅速に定量することができることを明らかにした。さらに共存金属の影響をしらべ、測定条件を検討し、他の分析方法との比較を行なった。筆者の方法によれば、分析所要時間は試料調製を含めて約 2 時間である。分析精度も良く標準偏差は 0.01%、日常分析の方法として十分に満足できると思う。

2. 実験方法

2・1 使用機種

オッシログラフ型ポーラログラフ：柳本ポーラロビジョン PE20、強制水銀滴下装置付。普通の直流ポーラログラフは島津 SUI 型（写真式）に柳本ポーラロレコーダーを接続したものを使用した。

この報文を“食品中の微量金属の定量”（第 2 報）とする。

大蔵省関税中央分析所：千葉県松戸市岩瀬 531

2・2 試 薬

試薬はすべて特級品を使用した。

濃硝酸、濃硫酸、飽和硝酸アンモニウム水溶液、濃塩酸、塩化アンモニウム、ゼラチンの1%水溶液、

標準すず溶液：純金属すず（純度 99.9%以上のもの）0.500gをはかりとり、塩酸（1+1）100mlを加え、白金を触媒としてなるべく低い温度で溶解したのち、1l容メスフラスコに移し、塩酸（1+5）で標線までうすめる。この溶液 1ml は、すず 0.5mg を含有する。

支持電解質：塩化アンモニウム 53.5g を約 500ml の水にとかし、濃塩酸 89ml を加え、よくかきまぜたのち水で全体を 1l とする。

その他検討に用いた各種金属塩は、純金属を酸に溶解して用いた。水はイオン交換した純水を用いた。

2・3 試料の分解と調製

かんに穴をあける前に、よくふりまぜることが必要である。かんの蓋に2カ所小穴を静かにあけ、あらかじめ秤量した秤量びんに入れ、可及的速かに試料 5g をはかりとる。これを 200ml 容ケルダール分解びんに移し入れる。そのさい、なるべく少量の水で秤量びん内を数回すすぐ。10ml の濃硝酸を加え、おおよそ加えた水が蒸発する程度まで加熱し、冷後濃硫酸 4ml を静かに加え、褐色の煙が出なくなるまで加熱をつづける。

ここで熱し過ぎて中味を焦がさないよう火加減に注意を払わねばならない。万一焦がしてしまった場合は、始めからやり直すこと。もし分解が不十分で、液が透明にならないときには、加熱をつづけながら濃硝酸を滴加する。しかし、その量は 5ml を超えてはならない。白煙を生ずるまで加熱しつづける。火を遠ざけて放冷し、硝酸アンモニウムの飽和水溶液 10ml を加え、白煙が立つまで加熱する。濃硝酸の追加を行なった場合には、再度硝酸アンモニウムの飽和水溶液を 10ml 加え、白煙が立つまで加熱する。溶液はやや緑色を帯び、透明であるはずである。これを 50ml 容メスフラスコに注意深く移し入れる。分解びん内を支持電解質溶液で数回すすいでメスフラスコに合し、ゼラチン溶液 1ml を加えたのち、支持電解質溶液で標線まで満たす。これを電解びんに移し入れ、ポーラログラフ測定を行なう。

2・4 定量操作

ポーラロビジョンで直流波（DC）、微分波（Diff）および矩形波（SW）のポーラログラムを得ることができる。すずの定量を直流波または微分波で行なってもよいが、矩形波のほうが感度が良く、しかも基線が一定であるため波高の読みが容易である。普通の直流ポーラログラムでも定量性は十分にある。（Fig.1 参照）

定量には日常分析への適用を考慮して、水銀池を対

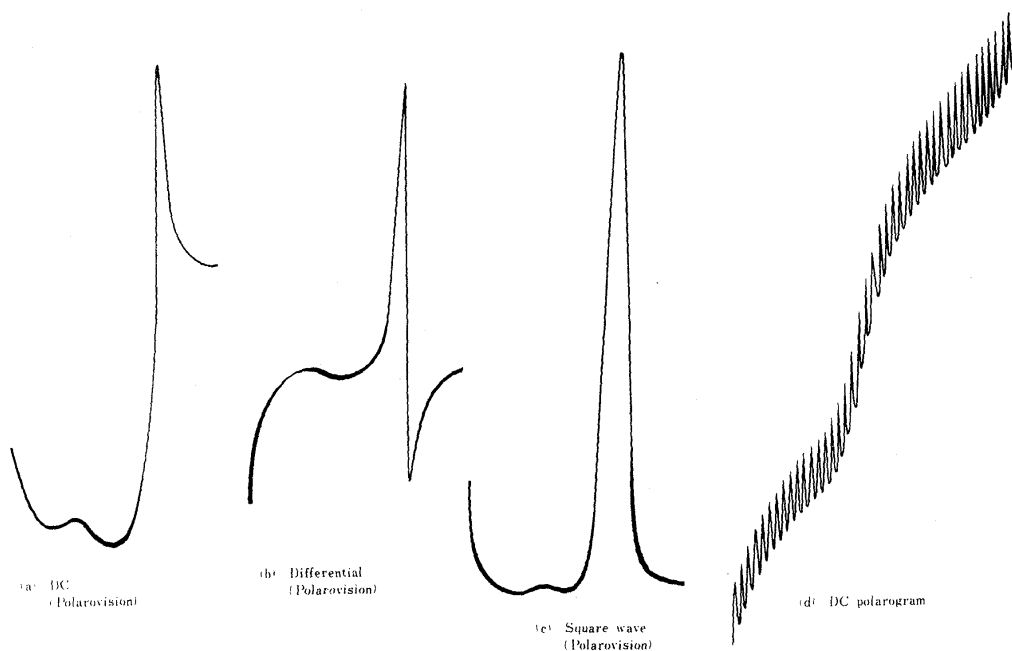


Fig.1 Polarograms of tin.
Supporting electrolyte : 1N HCL+3N NH₄Cl

極としてすずの還元第二波を用いることにした。還元第一波は -0.27V (対水銀池) にあらわれ、第二波は -0.48V (対水銀池) にあらわれる。第一波は第二波に比し、塩酸濃度などの拡散電流への影響が大きく、定量に用い難い。

試料溶液をよくふりまぜ、適当量を電解びんにとり窒素ガスを5分間通じたのち、 $-0.2 \sim -0.7\text{V}$ (対水銀池) のポーラログラムを記録し、同時に作成した検量線によってすずを定量する。

検量線は試料に標準すず溶液の各種液量 (すずとして $0 \sim 1.5\text{mg}$) をを加え、試料調製および定量操作に従って操作し、ポーラログラムをとり、すずの波高を測定する。試料量 A, B, \dots (mg) とし、 B に対して標準すず溶液をすずとして、 m (mg) 添加した場合、 A の波高が a, B の波高が b であったとすれば、すず添加量 m (mg) に対する波高 b' は次式で求められる。もちろん、

$$b' = b - \frac{B}{A} a$$

すずを含まないトマトジュースをベースにすることが最も望ましいが、日常分析において常に入手できるとは限らないので標準添加法によることにしたのである。

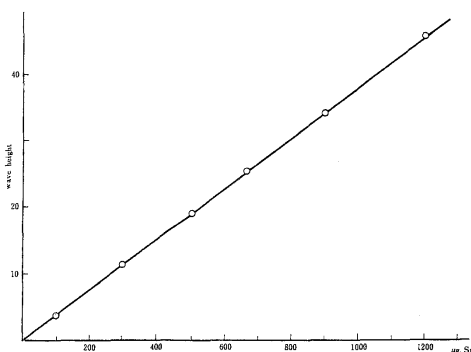


Fig.2 Calibration curve
Sn : $\mu\text{g}/50\text{ml}$

3. 分析方法の検討

3・1 分解条件について

J.Markland らは硫酸を加えて熟しながらさらに硝酸を加えているが、トマトジュースの場合にはその必要はなく、また砒酸アンモニウムの飽和水溶液による硝酸の揮散処理は一回で十分であることを確認した。硫酸添加量は 4ml 程度が適当である。(Fig.3) 砒酸アンモニウムの飽和水溶液の添加の有無による影響をしらべた結果を Table 2 に示す。添加しない場合には硝

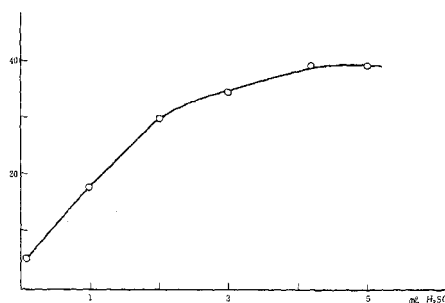


Fig.3 Effect of added sulfuric acid

Table 1 Effect of addition of Saturated ammonium oxalate soln.

Soln. (ml)	0	2	5	10	15
Wave height	30	30	32	36	36

酸が完全に除かれないため、波高が非常に乱れ定量は困難となる。なお、白煙が少し生じたところで加熱をやめるならば、すずの損失を心配する必要はない。しかし過熱しないよう注意すること。なお、分解はできるだけ電熱で行ない、加熱条件を一定にできる装置を用いたほうが良い。

3・2 支持電解質について

すずは強塩酸または高濃度の塩化物との共存下で比較的良い波形が得られることが知られており、川瀬ら⁶⁾は交流ポーラログラフ法において塩酸、塩化アンモニウム - 塩酸、塩酸 - テトラフェニルアルソニウムクロライド (TPAC と略称) の3種類の支持電解質について検討している。向井ら⁷⁾は直流ポーラログラフ法において検討を加えた結果、塩酸 - TPAC 支持電解質は感度の点で他の2者に比較してわずかに劣るが、波形は最も良好で作図しやすいことを明らかにした。従って直流ポーラログラフで定量を行なう場合には、塩酸 - TPAC 支持電解質を用いるとよい。しかし、矩形波ポーラログラフによる場合は3者いずれでも大差はないので、筆者は Markland らに従い塩酸 - 塩化アンモニウム支持電解質を用いることにした。

3・3 共存成分の影響について

鉛の還元波はすずの第二還元波と同じ位置に出るため、鉛の存在はプラスの誤差を与える。鉄、亜鉛は $250 \mu\text{g}/50\text{ml}$ 程度添加しても影響しないが、銅は $200 \mu\text{g}/50\text{ml}$ 添加すると波形が乱れて測定不能となる。(Table 2 参照)

Table 2 Influence of present of metals

Sampl weight (g)	Sn(μg) taken	Pb(μg) taken	Fe(μg) taken	Cu(μg) taken	Zn(μg) taken	wave height
5.1174						33
5.0306						33
5.0408	125					39.5
5.0698	250					44.5
5.0720					234	33
4.8110			286			33
5.0736		235				39
4.9548				100		33
5.0667				246		—

実際のトマトジュースの灰分を発光分光分析で定性試験した結果を Table 3 に示す。すずのほかにごく微量の鉄、亜鉛および銅を含んでいるが、いずれもすずの波高に影響を与える量ではない。(原子吸光分析の結果、銅は 10ppm 以下、亜鉛および鉄は 5ppm 以下である。)

Table 3 Qualitative analysis of canned tomato juice by Spectrophotography

Sn	Fe	Pb	Zn	Cu	Mg	Na
##	tr	—	tr	tr	+	##

3・4 脱酸素について

窒素ガスと水素ガスについて比較を行なったが、5 分間通気後の波高は両者とも全く同じであった。また H 形電解びんを用いて両者の半波電位 (対 SCE) を比較した結果、ともに -0.51V を示した。

4. 分析結果

4・1 すず量の定量値

同一メーカーの国産かん入りトマトジュース 9 点と輸入品 1 点についての分析結果を Table 4 に示す。

Table 4 Tin contents in canned tomato juices

Maker's remark (date)	Sample Weight (g)	tin (μg) added	wave height	tin (μg) found	tin contents (ppm)
6918	5.0124		26	676	138
〃	5.0311	200	34		
〃	5.0224	700	52		
6920	5.1174		33	825	160
〃	5.0306		33	825	160
〃	5.0408	125	39.5		
〃	5.0698	250	44.5		
〃	4.8416		29	375	75
〃	4.9596		30	380	75

6920	5.0110	50	36		
7808	4.8826		23	240	48
〃	4.9473	500	66		
7823	4.9647		22.5	150	30
〃	4.9113	500	81		
〃	4.8920	1000	144		
〃	4.9828	1500	203		
782C	5.0127		28	700	140
〃	5.2335	50	31		
〃	5.0701	50	30		
〃	4.9435		40.5	587	119
〃	5.0811		41.5	600	118
〃	5.0986	227	55.0		
〃	4.9897	455	70.5		
〃	5.3046		46.0	810	152
〃	5.2868	325	64.5		
7917*	5.0110		40.5	292	58
〃	5.0201	81	46.0		
〃	5.0028	162	63.0		

※ Imported one

最高は 160ppm、最低は 30ppm であった。大多数のものは 50 ないし 100ppm の範囲にある。2 年前に製造されたものでも、すず量はさほど大きくなっていない。また同じ製造年月日のものであっても、すず量にかなりの変動のあることがわかった。

4・2 開かん後のすず量の変化

かんを開けたのちのすず量の変化を Fig.4 に示す。

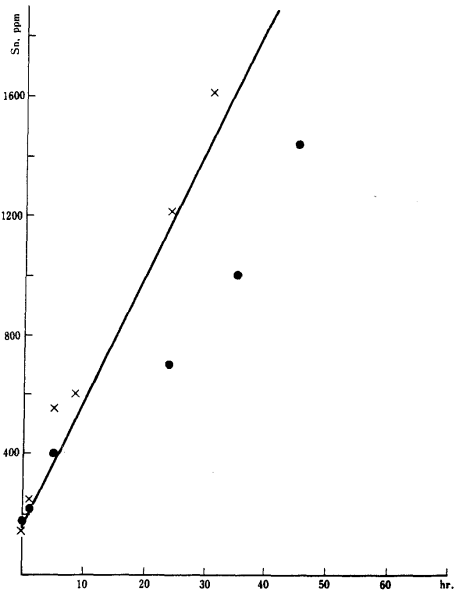


Fig.4 Influence of time tide

かんを開けたら直ちにビニールシートで蔽い、冷蔵庫内に保存し、一定時間後に試料を採取し測定したものである。時間の経過とともにすず量が激増することがわかった。

4・3 重量分析法との比較

AOAC 法²⁾により求めた定量値は 120ppm、同一試料を矩形波ポーラログラフ法で求めた結果は 118ppm であった。したがって、両者には差がないと思われる。所要時間は AOAC 法によると 20 時間以上、その上操作はかなり面倒である。これに対し、矩形波ポーラログラフ法ははるかに短時間であって、操作も簡単である。

5 結 論

本法は、かん入りトマトジュースに含まれるすずを迅速にしかも正確に定量する方法であり、トマトジュースに限らず他のかん入り食品に適用することができる。AOAC の重量分析法に比し、所要時間では約 10 分の 1 に短縮され、定量値ではほとんど変わりはない。直流型ポーラログラフを用いる場合、矩形波ポーラログラフに比し所要時間がかかなり多くなるが、定量値に変わりはない。ポーラログラフ法の 10 回の測定値による標準偏差は ± 0.01 であり、再現性も良好である。

なお、オッシログラフ形ポーラログラフの矩形波を用いると、普通の直流型ポーラログラフの感度の 10^2 倍よくなるので、試料採取量をさらに少なくし、それに応じて操作に要する器具を小型化し、試薬量を少なくすることが可能である。

本実験の一部に協力された当所の武藤五生技官に深謝する。また、オッシログラフ型ポーラログラフの理論について柳本製作所の西山正孝氏に種々ご教示頂いたことを付記する。

本研究の骨子は昭和 43 年 3 月、税関分析研究発表会（第 3 回）において発表した。同 10 月、日本分析化学会年会において詳細な発表をする予定である。

文 献

- 1) 松岡；“食品衛生法逐条解説”，日本食品衛生協会（1967）
- 2) "Methods of Analysis of AOAC" 9th Ed., P.332（1960）
- 3) *ibid.*, P.333
- 4) Sandell, E. B. "Colorimetric Determination of Trace of metal" 3rd. Ed., Interscience, P.852（1959）
- 5) Markland, J., Shenton, F. C., *The Analyst*, 82, 43（1957）
- 6) 川瀬 晃，小川春乃；分析化学，11, 1155（1962）
- 7) 向井孝一，望月 豊；同上，17, 452（1968）

Rapid determination of tin in canned tomato juices by Oscillograph polarography .

TERUO TEMMA

The Central Customs Laboratory

531, Iwase Matsudo-city, Chiba pref.

A rapid method of determining ppm order of tin in canned tomato juice was investigated, and the following procedure was established.

5 grams of sample was taken in a kjeldahl flask and decomposed with nitric acid and sulfuric acid. Interference due to residual nitric acid was avoided by heating the acid digest with ammonium oxalate.

Tin was determined by Oscillographic polarography in the presence of 1N HCl and 3 N NH_4Cl as the supporting electrolyte. The half wave potential was - 0.47V vs. Hg pool.

It takes 120 minutes for a determination and the standard deviation is 0.01%.

Polarographic method is superior in time saving to other methods especially AOAC gravimetric method.

- Received July 30, 1968 -