

缶詰食品中の無機すずおよびアルキルすずの定量法の検討

清水 源治

はじめに

筆者らは昭和49年から市販缶詰食品中に溶出するすずについて実態調査を行なってきた¹⁾。ところが溶出したすずの存在形態については不明な点が多くまた研究報告も少ない。金属のなかにはアルキル基と結合することにより毒性を増すものが多く、すむもその一例であって諸外国では食品衛生の面から食品包装用ポリ塩化ビニルについてアルキルすずの溶出を規制²⁾している。

そこで今回缶詰中のすずの化学形態を調べる目的で、まずアルキルすずとその他無機すずの分離定量法を検討し、すず溶出量の比較的多いアスパラガスの缶詰について無機すずとアルキルすずの分別定量を試みた。

実験方法

1. 試薬と装置

すず $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準液 : $1,000\mu\text{g}/\text{mL}$ ($f=1.00$ at 20°C) の市販標準原液を塩酸 (1+1) で希釈した。また使用にあたってすず $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準液も同じ方法で調製した。

アルキルすず溶液：市販されているモノブチルすず三塩化物、ジブチルすず二塩化物およびトリブチルすず一塩化物をそれぞれ Sn として 340mg となるよう採取し、合わせてエチルエーテル約 100mL に溶かした。これを 0.5N 塩酸 50mL で数回洗浄して無機すずを除いた後室温減圧下でエチルエーテルを留去し残渣にメタノールを加えて $1,000\text{mL}$ とした。この溶液 1mL はアルキルすずを Sn として $1,000\mu\text{g}$ 含み、メタノールで希釈して以後の実験に使用した。なお、この溶液の一部をとり硫酸分解して SATP 比色法³⁾ で濃度を標定した。標定にはさきのすず標準液を用いた。

塩酸その他の試薬はすべて特級を用いた。

吸光度測定：日立 191 型デジタル式分光光度計を用いた。

2. 試料の調製ならびに試料からのすず化合物の抽出

缶詰の内容物をすべてとり出し十分ホモジナイズし、これを試料とした。試料からのすず化合物の抽出は図 1 に示す方法によった。

3. 無機すずの定量

抽出溶液の 10mL を 100mL 分液ロートにとり以下図 2 の操作により無機すずを定量した。なお別に試料 10g

久保田 寿々代

4. アルキルすずの定量

抽出溶液の 50mL を 200mL 分液ロートにとり以下図 3 の操作によりアルキルすずを定量した。

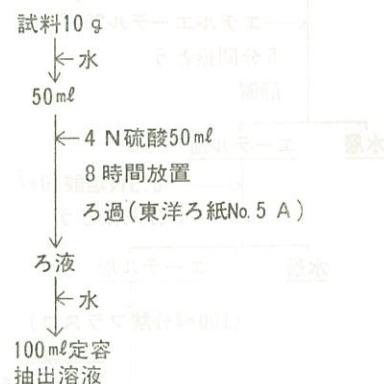


図 1 抽出溶液の調製

抽出溶液 10mL (100mL 分液ロート)

硫酸(1+3) 20mL
ヨウ化カリウム $3\sim 4\text{g}$
1~2分間振とう
静置

水層 ベンゼン層

20mL 分取 $\rightarrow 10\text{mL}$ (100mL 分液ロート)
← 0.5N 塩酸 10mL
5分間振とう

水層 ベンゼン層
← 0.5N 塩酸 5mL
5分間振とう

水層 ベンゼン層

(50mL ネスラー管)
SATP 比色法

吸光度測定

図 2 無機すずの定量法

結果および考察

1. 試料からのすず化合物の抽出について

食品中のすずの抽出には、酸による方法⁴⁾、ジクロルエタンによる溶媒抽出法⁵⁾、チオシアノ酸と共にエチルエーテルに抽出する方法⁶⁾などが知られている。有機溶媒による抽出はエマルジョンを生じてその後の操作に特殊な方法⁷⁾を必要とし、またアルキルすずが比較的安定な化合物である⁸⁾ことから、試料からのすず化合物の抽出には酸およびアルカリ溶液を検討した。

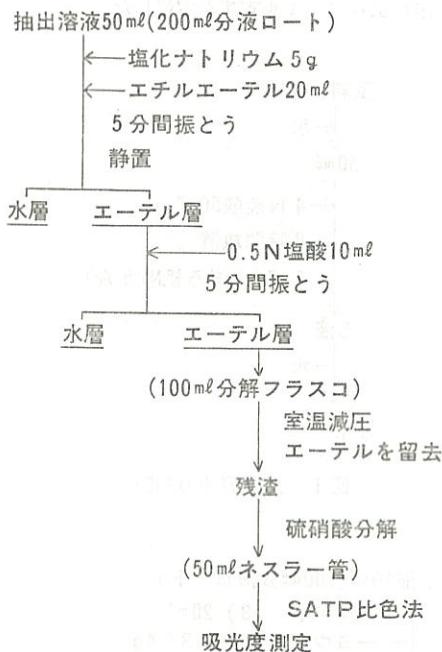


図3 アルキルすずの定量法

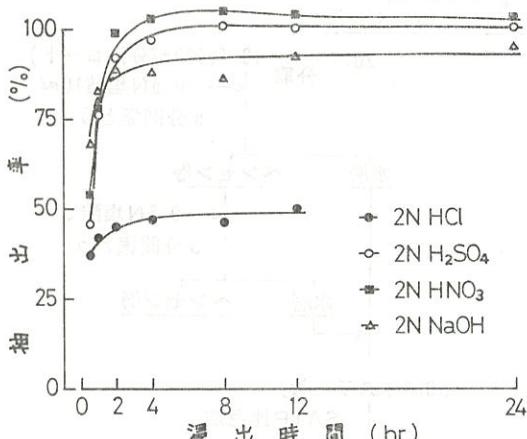


図4 標準添加した試料からのすず化合物の抽出曲線

まず抽出溶媒に塩酸、硫酸、硝酸および水酸化ナトリウム溶液を選び、標準添加した試料からの回収率を抽出時間と共に追ってみた。既知量のすずを含む試料 10g をとり、無機すず、アルキルすずを試料 1 gあたり $10\mu\text{g}$ ずつ添加し水を加えて約 50mLとした後、濃度 4 N の各抽出溶媒 50mL を加えて放置した。一定時間経過後、東洋ろ紙 No. 5 A でろ過し、ろ液に水を加えて 100mL にした。この 10mL をとり硫酸酸分解してすずを定量した。

図4に示すように塩酸と水酸化ナトリウム溶液は抽出が完全でない。硫酸は硝酸に比べて抽出時間で劣るが、アルキルすずを酸化する可能性が少なく、また後で抽出液を硫酸酸性にすることから抽出溶媒には硫酸を選んだ。抽出濃度は 0.5N, 1N, 2N について検討したが、抽出時間の短くてすむ 2N をとった。

2. 無機すずの定量について

すずは 6N 硫酸酸性でヨウ素イオンと結合し定量的にベンゼンに抽出される。また 0.5~1 N の塩酸、硫酸および水酸化ナトリウム溶液に逆抽出される^{9), 10)}。この時ヒ素、アンチモンを除く他の金属は抽出されず、また塩素、硝酸、リン酸、クエン酸などの陰イオンおよびEDTA の妨害を受けない¹⁰⁾。そこでこの方法により無機すずとアルキルすずの分離を試みた。

無機すず、アルキルすずをそれぞれ 100 μg ずつ 100mL 分液ロートにとり水を加えて約 10mL にした後、硫酸(1+3) 20mL, ヨウ化カリウム 4 g を加え振とうしてヨウ化カリウムを溶かした。これにベンゼン 20mL を加え、1~2 分間振とうし、静置後ベンゼン層を 5mL ずつ 3 個の分液ロートに分取してそれぞれに 0.5N の塩酸、硫酸および水酸化ナトリウム溶液を加えて 10 分間振とうした。静置後、各水層のすずを定量し比較したところ、硫酸と水酸化ナトリウムについては無機すずと一部のアルキルすずが逆抽出されたが、塩酸については無機すずに相当するすずだけが逆抽出された。そこで無機すず 0~200 μg , アルキルすず 100 μg をとり水を加えて約 10mL にした後、図2に従いすずを定量した。表1に示すように結果は良好であった。

また無機すず、アルキルすずをそれぞれ 100 μg ずつとった時の添加回収率も良好である。

3. アルキルすずの定量について

アルキルすずは総すずと無機すずの差から求められる。しかしアルキルすずの量が総すずの 20 分の 1 以下になると実験誤差の方が大きくなり、有意の差とならない。この場合、アルキルすずは直接定量することが必要となる。

アルキルすずは塩酸溶液から塩化物の形でエチルエー

テルに抽出される。そこで硫酸酸性の抽出溶液に塩化ナトリウムを加えてアルキルすずをエチルエーテルに抽出することを検討した。

アルキルすず0~50 μg を200ml分液ロートにとり2N硫酸50mlを加えた後、図3に従いすずを定量した。表2に示すとおり結果はほぼ良好といえた。

4. アルキルすずの安定性

一般にアルキル金属は不安定なものが多いが、IVB族のすずはエネルギーの低い未充てん軌道を持たないため求核攻撃に強く、酸化や加水分解に対して安定とされている¹²⁾。アルキルすず1,000 μg を2N硫酸100ml中に24時間放置したが無機すずは検出できなかった。(検出限界1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

5. 缶詰食品中のすずの定量

試料10gを採取し、これを硫酸酸分解して総すず量を求めた。次に無機すずとアルキルすずをそれぞれの定量操作に従って定量した。結果を表3に示したが、試料中のすずはすべて無機すずとして定量された。なおアルキルすずの定量限界は0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。

一般に缶詰中のすずはたんぱく質やポリエチノールと結合し水に不溶性の化合物をつくる¹³⁾とされているが、これらのすずは直接炭素とは結合しておらず、キレートあるいはN, O, Sなどの原子を介した結合になっていると思われ、今後のさらに発展した研究が待たれる。

表1 ベンゼン層から0.5N塩酸へのすずの逆抽出

単位 μg

添 加 量		測 定 値			平均値
アルキルすず	無機すず				
100	0	0	1	1	1
100	10	9	10	10	10
100	20	21	21	20	21
100	50	51	52	52	52
100	100	101	97	100	100
100	200	204	200	190	198

表2 2N硫酸溶液からエチルエーテルへの

アルキルすずの抽出 単位 μg

アルキルすず添加量	測 定 値
0	0
10	8
20	20
50	45

表3 アスパラガス(缶詰)中の総すず、

無機すず、アルキルすずの定量(単位 $\mu\text{g}/\text{g}$)

総すず(A)	無機すず(B)	アルキルすず(C)
80	80	—
78	76	<0.2
76	75	<0.2
72	73	<0.2
60	59	—
57	58	—
56	56	—
55	53	<0.2
52	54	—
50	50	—
45	45	—
45	43	<0.2
42	42	—
40	39	<0.2
38	39	<0.2
37	36	—
35	35	—
26	26	—

(A) 硫硝酸分解-SATP比色法

(B) 硫酸ヨウ化カリウム抽出-SATP比色法

(C) 硫酸エーテル抽出-SATP比色法

おわりに

無機すずのアルキルすずからの分離定量法について検討したが添加回収試験、分析精度とも良好な結果を得た。

アスパラガスの缶詰中に存在するすずについて無機すずとアルキルすずの分別定量を試みたが、アルキルすずは検出されず、すべてのすずが無機すずとして定量された。

引用文献

1) 久保田寿々代ら: 山梨衛研年報 18, 47-50 (1974)

2) 沖慶雄: 有機合成化学会誌 26, 688 (1968)

3) 日本薬学会編: 衛生試験法注解 310 (1973)

4) 森喜一ら: 愛媛衛研年報 37, 38-41 (1976)

5) 小松美博、並木恒久、森文雄: 食衛誌 11, 17-22

- (1970) 田中克 (監修) 大英百科全書 10巻
 6) 赤木洋勝, 藤田昌彦, 坂上米次: 食衛誌 13, 85—
 88 (1975)
 7) 日本化学会編: 新実験化学講座 12, 28 (1976)
 8) 田中克: 分析化学 11, 332—337 (1962)

0.02	8%	8%
0.05	8%	8%
0.10	8%	8%
0.20	8%	8%
0.40	8%	8%
0.80	8%	8%
1.60	8%	8%
3.20	8%	8%
6.40	8%	8%
12.80	8%	8%
25.60	8%	8%
51.20	8%	8%
102.40	8%	8%
204.80	8%	8%
409.60	8%	8%
819.20	8%	8%
1638.40	8%	8%
3276.80	8%	8%
6553.60	8%	8%
13107.20	8%	8%
26214.40	8%	8%
52428.80	8%	8%
104857.60	8%	8%
209715.20	8%	8%
419430.40	8%	8%
838860.80	8%	8%
1677721.60	8%	8%
3355443.20	8%	8%
6710886.40	8%	8%
13421772.80	8%	8%
26843545.60	8%	8%
53687091.20	8%	8%
107371182.40	8%	8%
214742364.80	8%	8%
429484729.60	8%	8%
858969459.20	8%	8%
1717938918.40	8%	8%
3435877836.80	8%	8%
6871755673.60	8%	8%
13743511347.20	8%	8%
27487022694.40	8%	8%
54974045388.80	8%	8%
109948090777.60	8%	8%
219896181555.20	8%	8%
439792363110.40	8%	8%
879584726220.80	8%	8%
1759169452441.60	8%	8%
3518338904883.20	8%	8%
7036677809766.40	8%	8%
14073355619532.80	8%	8%
28146711239065.60	8%	8%
56293422478131.20	8%	8%
11258684495626.40	8%	8%
22517368991252.80	8%	8%
45034737982505.60	8%	8%
90069475965011.20	8%	8%
180138951930022.40	8%	8%
360277853860044.80	8%	8%
720555707720088.00	8%	8%
144111141544176.00	8%	8%
288222283088352.00	8%	8%
576444566176704.00	8%	8%
115288913353408.00	8%	8%
230577826706816.00	8%	8%
461155653413632.00	8%	8%
922311306827264.00	8%	8%
184462261365452.00	8%	8%
368924522730904.00	8%	8%
737849045461808.00	8%	8%
1475698090923616.00	8%	8%
2951396181847232.00	8%	8%
5902792363694464.00	8%	8%
1180558472738888.00	8%	8%
2361116945477776.00	8%	8%
4722233890955552.00	8%	8%
9444467781911104.00	8%	8%
1888893556382208.00	8%	8%
3777787112764416.00	8%	8%
7555574225528832.00	8%	8%
1511114845115664.00	8%	8%
3022229690231328.00	8%	8%
6044459380462656.00	8%	8%
1208891760925312.00	8%	8%
2417783521850624.00	8%	8%
4835567043701248.00	8%	8%
9671134087402496.00	8%	8%
1934226817480496.00	8%	8%
3868453634960992.00	8%	8%
7736907269921984.00	8%	8%
1547381453984392.00	8%	8%
3094762907968784.00	8%	8%
6189525815937568.00	8%	8%
1237905163875136.00	8%	8%
2475810327750272.00	8%	8%
4951620655500544.00	8%	8%
9903241311001088.00	8%	8%
1980648262202176.00	8%	8%
3961296524404352.00	8%	8%
7922593048808704.00	8%	8%
1584518609761744.00	8%	8%
3169037219523488.00	8%	8%
6338074439046976.00	8%	8%
1267614887809352.00	8%	8%
2535229775618704.00	8%	8%
5070459551237408.00	8%	8%
1014091910247408.00	8%	8%
2028183820494816.00	8%	8%
4056367640989632.00	8%	8%
8112735281979264.00	8%	8%
1622547056395856.00	8%	8%
3245094112791712.00	8%	8%
6490188225583424.00	8%	8%
1298037645116648.00	8%	8%
2596075290233296.00	8%	8%
5192150580466592.00	8%	8%
10384301160933168.00	8%	8%
20768602321866336.00	8%	8%
41537204643732672.00	8%	8%
83074409287465344.00	8%	8%
16614881855893068.00	8%	8%
33229763711786136.00	8%	8%
66459527423572272.00	8%	8%
132919054847144544.00	8%	8%
265838109694289088.00	8%	8%
531676219388578176.00	8%	8%
1063352438777156352.00	8%	8%
2126704877554312704.00	8%	8%
4253409755108625408.00	8%	8%
8506819510217250816.00	8%	8%
17013639020434501632.00	8%	8%
34027278040869003264.00	8%	8%
68054556081738006528.00	8%	8%
136109112163476013056.00	8%	8%
272218224326952026112.00	8%	8%
544436448653904052224.00	8%	8%
1088872893267808104448.00	8%	8%
2177745786535616208896.00	8%	8%
4355491573071232417792.00	8%	8%
8710983146142464835584.00	8%	8%
1742196629228492967168.00	8%	8%
3484393258456985934336.00	8%	8%
6968786516913971868672.00	8%	8%
1393757303382794373744.00	8%	8%
2787514606765588747488.00	8%	8%
5575029213531177494976.00	8%	8%
1115005842706235498952.00	8%	8%
2230011685412470997904.00	8%	8%
4460023370824941995808.00	8%	8%
8920046741649883991616.00	8%	8%
17840093483297767983232.00	8%	8%
35680186966595535966464.00	8%	8%
71360373933191071932928.00	8%	8%
14272074866638214365856.00	8%	8%
28544149733276428731712.00	8%	8%
57088299466552857463424.00	8%	8%
11417658893310571492688.00	8%	8%
22835317786621142985376.00	8%	8%
45670635573242285970752.00	8%	8%
91341271146484571941504.00	8%	8%
18268254229296954388302.00	8%	8%
36536508458593908776604.00	8%	8%
73073016917187817553208.00	8%	8%
146146033834376235106416.00	8%	8%
292292067668752470212832.00	8%	8%
584584135337504940425664.00	8%	8%
116916827067500980851128.00	8%	8%
233833654135000961702256.00	8%	8%
467667308270001923404512.00	8%	8%
935334616540003846809024.00	8%	8%
187066923208007689368048.00	8%	8%
374133846416015378736096.00	8%	8%
748267692832030757472192.00	8%	8%
149653538566406151494432.00	8%	8%
299307077132812302988864.00	8%	8%
598614014265624605977728.00	8%	8%
1197228028531249211955456.00	8%	8%
239445605706249842391092.00	8%	8%
478891211412499684782184.00	8%	8%
957782422824998369564368.00	8%	8%
191556484564996713912736.00	8%	8%
383112969128993427825472.00	8%	8%
766225938257986855650944.00	8%	8%
1532451864555937711301888.00	8%	8%
3064903729111875422603776.00	8%	8%
6129807458223750845207552.00	8%	8%
1225961496446750169041504.00	8%	8%
2451922992893500338083008.00	8%	8%
4903845985787000676166016.00	8%	8%
9807691971574000138332032.00	8%	8%
1961538394314800276664064.00	8%	8%
3923076788629600553328128.00	8%	8%
7846153577259200110656256.00	8%	8%
1569230715451840022131256.00	8%	8%
3138461430903680044262512.00	8%	8%
6276922861807360088525024.00	8%	8%
1255384572361472017705048.00	8%	8%
2510769144722944035410096.00	8%	8%
5021538289445888070820192.00	8%	8%
1004307657889176014164038.00	8%	8%
2008615315778352028328076.00	8%	8%
4017230631556704056656152.00	8%	8%
8034461263113408011312304.00	8%	8%
1606892526626816022624608.00	8%	8%
3213785053253632045249216.00	8%	8%
6427570106507264090498432.00	8%	8%
1285514021301452818099664.00	8%	8%
2571028042602905636199328.00	8%	8%
5142056085205811272398656.00	8%	8%
1028411217041162254479712.00	8%	8%
2056822434082324508959424.00	8%	8%
4113644868164649017918848.00	8%	8%
8227289736329298035837696.00	8%	8%
1645457947265857607167336.00	8%	8%
3290915894531715214334672.00	8%	8%
6581831789063430428669344.00	8%	8%
1316366357812686845338688.00	8%	8%
2632732715625373690677376.00	8%	8%
5265465431250747381354752.00	8%	8%
1053093066501485476273504.00	8%	8%
2106186133002970952547008.00	8%	8%
4212372266005941905094016.00	8%	8%
8424744532001188381188032.00	8%	8%
1684948906002376762276064.00	8%	8%
3369897812004753524552128.00	8%	8%
6739795624009507049104256.00	8%	8%
1347959124801901409820512.00	8%	8%
2695918249603802819641024.00	8%	8%
5381836499207605639282048.00	8%	8%
1076367298401521127856496.00	8%	8%
2152734596803042255712992.00	8%	8%
4305469193606084511425984.00	8%	8%
8610938387201218022851968.00	8%	8%
1722187677440243604563936.00	8%	8%
3444375354880487209127872.00	8%	8%
6888750709760974418255744.00	8%	8%
1377750141952194883651488.00	8%	8%
2755500283904389767302976.00	8%	8%
5511000567808779534605952.00	8%	8%
1102200113601755906921904.00	8%	8%
2204400227203511813843808.00	8%	8%
4408800454407023627687616.00	8%	8%
8817600908814047255375232.00	8%	8%
1763520181762809451075048.00	8%	8%
352704036352561890215024.00	8%	8%
705408072705123780430048.00	8%	8%
141081614541047556086096.00	8%	8%
282163229082095112172192.00	8%	8%
564326458164190224344384.00	8%	8%
112865291632380448688768.00	8%	8%
225730583264760897377536.00	8%	8%
451461166529521794755072.00	8%	8%
902922333058743589510144.00	8%	8%
180584466717487178020288.00	8%	8%
361168933434974356040576.00	8%	8%
722337866869948712081152.00	8%	8%
144467533739989524162304.00	8%	8%
288935067479979048324608.00	8%	8%
577870134959958096649216.00	8%	8%
115574026919989519318432.00	8%	8%
231148053839979038636864.00	8%	8%
462296107679958077273728.00	8%	8%
924592215359916154547456.00	8%	8%
184918443071983238694912.00	8%	8%
369836886143966477389824.00	8%	8%
739673772287933954779648.00	8%	8%
147934754455866810959392.00	8%	8%
295869508911733621918784.00	8%	8%
591739017823467243837568.00	8%	8%
118347803564693487665136.00	8%	8%
236695607129386975330272.00	8%	8%
473391214258773950660544.00	8%	8%
946782428517547901321088.00	8%	8%
1893564857035095802642176.00	8%	8%
3787129714070191605284352.00	8%	8%
7574259428140383210568704.00	8%	8%
1514859856280076642113708.00	8%	8%
3029719712560153284227416.00	8%	8%
6059439425120306568454832.00	8%	8%
1211887885244061113690964.00	8%	8%
2423775770488122227381928.00	8%	8%
48475		