

清酒，乳酸溶液中の SUS304・316 試験片からの微量鉄分溶出試験

醗酵食品科 樋田 宣英
古江 国昭
分析化学科 北坂 学
大分県技術アドバイザー 弘蔵 守夫

1. はじめに

ステンレスは，その耐食性・加工特性の長所から多くの産業分野で利用されている。しかし使用環境・加工方法などにより全面腐食・孔食・鉄分の溶出が生じ，製品や製造トラブルの原因となる。JISでは品質基準を厳しく設定しているが，主にマクロ的な基準となっている⁽¹⁾。

醗酵・醸造工業においては，微量重金属が製品へ悪影響を及ぼす事例もあり，清酒醸造における麴由来の環状ペプチド・デフェリフェリクリシン（以下DFC）と，Fe³⁺により生成するキレート化合物，フェリクリシン（以下FC）による製品の着色は，その1例である⁽²⁾。

今回，醸造用機器に多用されている SUS304・316

の試験片について清酒及び乳酸溶液をモデルに，フレイムレス原子吸光法（以下FLA）を用い，溶出鉄分を経時的に測定したので報告する。

2. 分析方法

食品・清酒等の鉄分は，一般に表-1のフローで湿式分解，溶媒抽出を行いフレイム原子吸光法（以下FL）で分析しているが，複雑な前処理を要し，低濃度の限られた試料を多検体測定する場合適切でない⁽³⁾。

本試験では，市販清酒を試料にFLAとFLの比較，再現性，添加回収試験を実施し，希釈だけで微量分析が可能なFLAを採用した。表-2に分析条件を示す。（表-1）（表-2）。

表-1 食品、清酒の Fe 分析における前処理（FL）

試料 (10~50g) → 湿式分解 → PH調整 → 抽出 → クロロホルム除去 → 湿式分解 → 定容 (2~10ml)
 [硝酸過塩素酸] [35%クエン酸アミンモ0.1%MCP] [クロロホルム5%-DDTC]

表-2 装置と分析条件

[装置]

原子吸光装置 日本ジャーレルアッシュ AA-8500
 フレイムレスアトマイザー 日本ジャーレルアッシュ FLA-100
 オートサンプラー 日本ジャーレルアッシュ AS-301

[分析条件]

SAMPLE : 20 μ l	A-CHANNEL	B-CHANNEL
GAS : AUTO-1 2.0 1/min	ELEMENT : Fe/248.3nm	ELEMENT : D2/248.3nm
DRY : STEP 25A 30sec	CURRENT : 12 mA	CURRENT : 200mA
ASH : STEP 80A 15sec	A-ZERO : 33.0	A-ZERO : 30.0
ATOMIZE : RAMP- O 290A 7sec	SENS : STD	SENS : STD
CUVETTE : CARBON GRAFITE TUBE		DAMPING : 1
		DISPLAY : BGK

3. 試験方法

ポリプロピレン製容器に清酒500mlを採り、10×6×0.4cmのSUS304・316を酸洗仕上(フッ酸処理)、バフ仕上(#400)した試料片及び10×3×0.4cmをそれぞれアーク溶接,アルゴン溶接し10×6×0.4cmとした後、同様に表面処理した試料片を全体が浸るよう浸漬し、36°C恒温器に遮光保存し、1・3・6月経過毎にFLAで溶出鉄分を測定した。同時に着色度を分光光度計により、430nmの吸光度を1cmセルで測定した。

6月経過後、試験片を取り出し、中性洗剤・蒸留水で洗浄し、新たに清酒500mlを入れた容器に浸漬し同様に1年経過後、溶出鉄分を測定した。

更にプレート殺菌器等で使用されるSUS316について、電解研磨処理した同形の試料について、0.1%・1.0%乳酸溶液(防腐のためエタノールを5%添加)に浸漬し、36°C、1年経過後の鉄分を測定した。

4. 結果と考察

① FLAによる清酒中の鉄分析法の確立

FLとFLAの比較結果を表-3に示す。FLAがFAに比べ10%程度高い値を示したものの良好な結果となった。再現性は、図-1-(I)に示すように4%以内の変動率であった。添加回収試験は、鉄含量110ppbの清酒に鉄を50, 100, 200ppb増加するよう添加し測定した結果、表-4に示すとおり100~106%の回収率を得た。

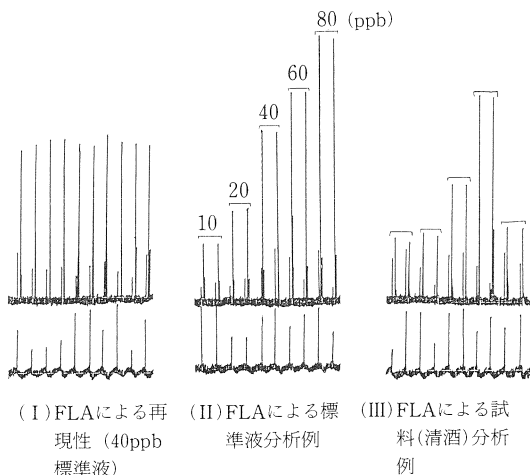


図-1 FLAによる測定例

検量線は、10~80ppbで測定可能で100ppb以上では、測定誤差が大となった。したがって試料は、10~80ppbレベルにN/100-HClで希釈後、測定した。図-1-(II)に測定チャートを示す。(図-1)(表-3・4)

表-3 フレーム法、フレームレス法による測定例

	フレーム分析法	フレームレス分析法
No.1	80 ppb	80 ppb
No.2	120 ppb	130 ppb
No.3	180 ppb	200 ppb
No.4	270 ppb	300 ppb
No.5	100 ppb	110 ppb

表-4 添加回収試験(フレームレス法)

	測定値
No.5 + 50 ppb	170ppb
No.5 + 100ppb	200ppb
No.5 + 200ppb	310ppb

② 清酒中のSUS304・316試験片からの鉄分の溶出

1回目の浸漬試験では、1月経過後200~560ppbの鉄が溶出した。着色度は試験区で鉄の溶出に併い0.035~0.051増加し、溶出したFe³⁺とDFCによりFCの生成が推定された。3月経過では、試験区3・5・8で鉄分が210~770ppb増加したが、着色度は試験区8・9・10・12で高い値を示した。6月経過後、溶液の鉄分濃度は338~920ppb、着色度0.047~0.071となり、鉄の溶出量が多いものは着色度も高い傾向を示した。BLの着色は、6月経過で0.017増加したが、これはアミノカルボニル反応によるもので、試験区でもFCによる着色だけでなく溶出したFe³⁺により、アミノカルボニル反応が促進されるものと考えられる。

以上の結果より表面処理法では、バフ仕上が酸洗仕上よりも、溶接法では、アーク溶接がアルゴン溶接したものより、それぞれ鉄分の溶出が大であった。材質間の差は、酸洗仕上した試験区ではSUS316からの鉄の溶出量が低かった。

2回目の溶出試験では、1年経過後58~198ppbの鉄の溶出しか認められず、表面の酸化被膜の形成、

安定化により溶出が抑制された。

実用面では、材質は SUS316 を使用し酸洗仕上を行う場合が多く、また今回の試験条件に比べ使用温

度が低いことや、液に対する接触面積が小さいことから鉄分の溶出は、ほとんど問題にはならない量と考えられる。表-5 に試験結果を示す。(表-5)

表-5-(I) 清酒、乳酸溶液中の SUS304・316 からの鉄分溶出

		1月後	3月後	6月後	2回目1年後
1	BL	80(0.019)	80(0.021)	80(0.036)	48
2	SUS304 酸洗	280(0.040)	305(0.047)	445(0.047)	128
3	SUS304 Tig バフ(#400)	454(0.045)	603(0.053)	716(0.066)	170
4	SUS304 バフ(#400)	637(0.051)	688(0.052)	700(0.068)	177
5	SUS304 アーク 酸洗	597(0.050)	853(0.054)	880(0.070)	158
6	SUS304 アーク バフ(#400)	581(0.051)	618(0.051)	800(0.071)	223
7	SUS304 Tig 酸洗	481(0.041)	665(0.060)	840(0.062)	246
8	SUS316 アーク 酸洗	417(0.038)	750(0.068)	784(0.068)	143
9	SUS316 アーク バフ(#400)	641(0.044)	673(0.064)	920(0.063)	198
10	SUS316 Tig 酸洗	344(0.035)	299(0.057)	545(0.057)	153
11	SUS316 バフ(#400)	590(0.045)	472(0.050)	870(0.067)	195
12	SUS316 酸洗	320(0.035)	324(0.056)	388(0.059)	143
13	SUS316 Tig バフ(#400)	620(0.051)	603(0.067)	716(0.068)	106

単位 ppb () 着色度

試験温度	36°C	試験片	10×6×0.4cm	供試液量	500ml	浸漬面積	26mm ² /ml
清酒成分	1回目(PH 4.45 Fe 80 ppb 着色度 0.014 Et-OH 16.8 % 酸度 1.1)	2回目(PH 4.40 Fe 40 ppb				Et-OH 16.5 % 酸度 1.0)	

表-5-(II)

		0.1%乳酸・5%Et-OH	0.1%乳酸・5%Et-OH
14	BL	24 ppb	18 ppb
15	SUS304 酸洗	224	281
16	SUS316 酸洗	224	226
17	SUS304 電解研磨	215	209
18	SUS316 電解研磨	217	213

③ 乳酸溶液中の SUS304・316 試験片からの鉄分の溶出

一般に乳酸は、有機酸の中でも腐食性が強い酸であるが⁽⁴⁾、試験濃度・温度が低かったことや、Cl⁻等の促進因子が少なかったことから、0.1%、1.0%乳酸溶液中における各試験区からの鉄の溶出量は、200 ppb 前後であった。

5. まとめ

FLA による清酒中の鉄分分析法を確立し、清酒・乳酸溶液中の SUS304・316 試験片からの鉄の溶出を検討した。

① FLA は、複雑な前処理なしに希釈だけで清酒中の鉄分測定が可能で、再現性、添加回収試験ともに良好な結果であった。

② 清酒への浸漬試験では、1月後200～500ppb、3月後210～770ppb 増加し、6月後の最終鉄分濃度は、338～920ppb を示した。鉄の溶出量に併い着色度も増加した。

③ 2回目の浸漬試験では、1年経過後58～198ppb に鉄の溶出が抑制された。

④ 乳酸溶液への浸漬試験では、全ての試験区とも1年経過後200ppb 前後の鉄の溶出量であった。

参考文献

- (1) JIS G0571他
- (2) 蓼沼誠他 日本醸造協会誌 Vol 62, 8号, P.1287～
- (3) 北坂学 昭和61年度 大分県工業試験場研究報告, P.62～
- (4) 滝沢貴久男 防食技術, 36, 96—104 (1987)