

ガスクロマトグラフによる醤油中の安息香酸分析に 影響する妨害物質について

西岡 千鶴・児玉 益美
毛利 孝明, 黒田 弘之

I はじめに

安息香酸 (BA) は広く使用が許可されている食品添加物であり, 我国ではキャビア, 清涼飲料水, 醤油に保存料としての添加が許可されている。しかしBAは食品中に天然物として存在したり, ワインの常成分コハク酸モノエチルのようにBAの定量を妨害するものも知られている。今回, 我々はガスクロマトグラフによる醤油中の安息香酸の分析が公定法において妨害されることをしばしば経験し, その原因物質がレブリン酸であることを確認し, 安息香酸との分離分析を検討したので報告する。

II 方 法

1. 試料 市販醤油 5社 6品目を試料とした。
2. 分析方法
 - (1) 「食品中の食品添加物分析法¹⁾」中の安息香酸分析法
 - (2) 「衛生試験法・注解²⁾」中の保存料系統試験ガスクロマトグラフによる方法
 - (3) 高速液体クロマトグラフィーによる食品添加物の分析に関する研究 (第3報³⁾)による方法

3.(1)ガスクロマトグラフ条件

機器：島津ガスクロマトグラフ4CM (F. I. D.)

充填剤：① 5%DEGS+1%H₃PO₄ 2m

② 5%Thermone 1000+0.5%H₃PO₄ 2m

カラム温度：①160℃

②170℃

(2)液体クロマトグラフ条件

機器：島津液クロLC-6

カラム：Lichrosorb RP-18 (4.3×250) mm

流速：0.8ml/min

カラム温度：40℃

波長：225nm

移動相：MeOH-0.03MNa₂HPO₄(pH5.0) (7:13)

(0.005MTBA添加)

III 結果及び考察

県内A保健所より地元製造メーカーの醤油中の安息香酸分析の依頼があった。A保健所では「衛生試験法注解」保存料系統試験, 紫外部吸光法において, 使用基準0.6g/kgをこえているので検査してほしいという依頼であった。当所で「食品中の食品添加物分析法」以下(公定法)に基づいて分析したところ, 1.16g/kg, 1.17g/kgと大幅に基準をこえていた。

次にセップパックC₁₈処理による高速液体クロマトグラフィーを用いた方法³⁾で分析したところ, 0.50g/kg, 0.51g/kgが検出された。「衛生試験法・注解」保存料系統試験, ガスクロマトグラフの方法(以下水蒸気蒸留法)で分析すると, 0.54g/kg, 0.53g/kgであり, 公定法で分析した場合何らかの妨害があると考えられた。

そこで各メーカーの醤油について「公定法」と「水蒸気蒸留法」各々について定量した結果は表2のとおりである。

B社の製品は基準0.6g/kgの倍以上の値であり, C社のものは基準内, D, E社の製品からは検出されなかった。しかし, 水蒸気蒸留法ではB社製品0.08g/kg, C社

表1 A社製品中の安息香酸含量
(5%DEGS+1%H₃PO₄カラム使用)

方法	公定法	水蒸気蒸留	高速液体クロマト グラフ法
A-1	1.16	0.54	0.50
A-2	1.17	0.53	0.51

(g/kg)

表2 醤油中の安息香酸含量

方法	公 定 法		水蒸気蒸留法	
	5%DEGS+ 1%H ₃ PO ₄	5%Thermone 1000+0.5% H ₃ PO ₄	5%DEGS+ 1%H ₃ PO ₄	5%Thermone 1000+0.5% H ₃ PO ₄
A-1	1.16	0.56	0.54	0.51
A-2	1.17	0.51	0.53	0.51
B	1.26	0	0.08	0
C	0.40	0.27	0.32	0.34
D	0	0	0	0
E	0	0	0	0

(g/kg)

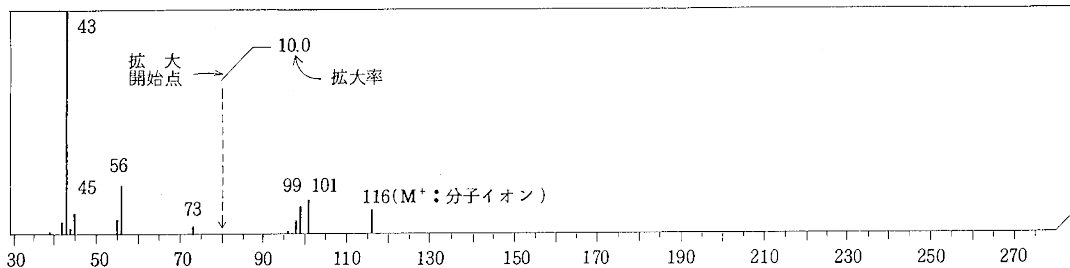


図1 レブリン酸のマススペクトル

0.32 g/kgであり大きく違っていた。今度はよくBAの分離に利用される5%Thermone 1000+0.5% H_3PO_4 のカラムを用い公定法、水蒸気蒸留法各々について分析したところBAの他に未知ピークが得られた。このピークについてGC-MSで同定したところ、レブリン酸であることが判明した。このマススペクトルを図1に示した。レブリン酸は脱脂大豆を強酸で加水分解し、アミノ酸液とする際に副生されるケト酸であり、アミノ酸液を用いた醤油中に存在することが知られている⁴⁾。

Thermone 1000+ H_3PO_4 (5+0.5%)のカラムを用い、各々の醤油に含まれるレブリン酸を定量した。その結果は表3のとおりである。

A社2製品、B、C社のものからは公定法抽出において0.12~2.3 g/kgの範囲でレブリン酸が検出された。また水蒸気蒸留法においても、A、B社製品から0.05~0.07 g/kgと少量ながら検出され、レブリン酸含量が多い場合、水蒸気蒸留しても、若干、留液中へ移行していることが判明した。DEGS+ H_3PO_4 (5+1%)カラムを使用し、水蒸気蒸留した場合はBAにレブリン酸が加算された値が示されることがわかった。A社製品はアミノ酸液を用いBAを添加した醤油であり、B社のものはアミノ酸液を用いた醤油、C社のものはA、B社ほどアミノ酸液は用いてなく、BAも添加した醤油である。D、E社は大手メーカーであり、BA、レブリン酸を含まな

表3 醤油中のレブリン酸含量
(5%Thermone1000+0.5% H_3PO_4 カラム使用)

	公定法	水蒸気蒸留
A-1	2.3	0.07
A-2	2.1	0.06
B	2.2	0.05
C	0.12	0
D	0	0
E	0	0

(g/kg)

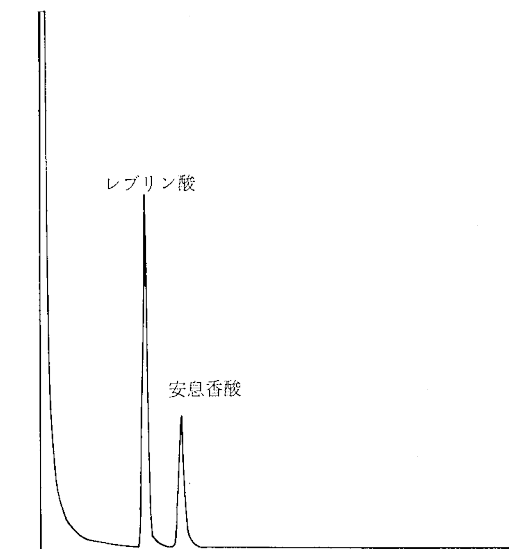


図2 醤油中の安息香酸、レブリン酸のクロマトグラム
カラム 5%Thermone1000+0.5% H_3PO_4

い本醸造の醤油である。

醤油中のBAを公定法を用い分析した場合、アミノ酸液を用いた醤油ではBAの定量がレブリン酸により妨害されることが判明した。水蒸気蒸留法においてもレブリン酸含量の多い醤油の場合、若干、留液中へレブリン酸が移行しており、基準違反等の判定をする際、充分注意する必要がある。また、Thermone 1000+ H_3PO_4 (5+0.5%)のカラムを用い分析した場合、BAとレブリン酸の分離定量は良好であった。このクロマトグラムを図2に示した。

IV 結論

醤油中の安息香酸を分析したところ次のことが判明した。

1) 醤油を公定法に従って分析したところ、ガスクロマ

トグラフ上、BAの定量がしばしば妨害されることがあり、その物質はレブリン酸であることが判明した。

- 2) 醬油中にレブリン酸が大量に含有される場合、水蒸気蒸留の留液中へも若干、移行することがわかった。
- 3) 分離カラムに5% Thermone 1000+0.5% H₃PO₄を用いた場合、安息香酸とレブリン酸の分離定量は良好であった。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局，食品化学課：食品中の食品添加物分析法，講談社，(1982)
- 2) 日本薬学会：衛生試験法・注解，金原出版，(1980)
- 3) 寺田久屋，久田和夫，丸山吉正，坂部美雄：高速液体クロマトグラフィーによる食品添加物の分析に関する研究，衛生化学，29(5)，297～302(1983)
- 4) 織田修吾，新家薫子ら：Extrelutカラムを用いたしょうゆ中のレブリン酸の測定，日本食品衛生学会学術講演会要旨，(1986)