

ソルビン酸の定量法の比較検討

Comparison of Methods for the Determination of Sorbic Acid

鈴木 俊一 白石由美子 大森 茂
師尾 寿子 川越 章善 富所 謙吉

Shunichi Suzuki, Yumiko Shiroishi, Shigeru Omori,
Hisako Moroo, Fumiyoshi Kawagoe and
Kenkichi Tomidokoro

I 諸 言

ソルビン酸は、魚介乾製品、魚肉ねり製品、食肉製品等の保存を目的として使用されている添加物である。その定量法としては一般に、蒸留法、透析法¹⁾が用いられているが、昭和51年に厚生省より出された添加物分析法²⁾では、蒸留法が原則となっている。

我々が従来より用いていた方法は透析法(紫外部吸収)であるが、今回その方法と蒸留法との比較検討を行ったので報告する。

II 実験方法

1 装 置

分光光度計：日立 124 型

2 試 薬

透析補助液：HgCl₂ 1g, NaCl 25 g, 1 N-HCl 9.5 ml に水を加えて全量を 1,000 ml とする。

リン酸塩緩衝液：KH₂PO₄ 21.8 g, K₂HPO₄ 0.88 g に水を加えて全量を 5 l にし、25%リン酸で pH 5.2 に調製する。

透析膜：セルローズチューブ(ビスキングカンパニー製) 30 / 32 型

3. 試験溶液の調製

1) 透析法(以下A法)

細切した試料 10 g に透析補助液 20 ml を加え混

和、透析外液(水) 200 ml で 20 時間以上透析する。この透析液 100 ml を 10%塩酸で pH 3 とし、エチルエーテル・石油エーテル混液(1:1) 80 ml, 60 ml で 2 回抽出する。溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、リン酸塩緩衝液に溶かし試験溶液とする。

2) 蒸留法-1(以下B法)

細切した試料 5 g に、水 100 ml, NaCl 60 g, シリコーン樹脂 1 滴を加え、15%酒石酸溶液で pH 2~3 とする。次に毎分 10 ml の速度で水蒸気蒸留を行い、留液 500 ml をとる。この留液 50 ml を A 法と同様にエーテル抽出しリン酸塩緩衝液に溶かし、試験溶液とする。

3) 蒸留法-2(以下C法)

細切した試料 5 g に、3 倍容量の水を加え 24 時間浸漬する。以下 B 法と同様に水蒸気蒸留を行い、試験溶液を調製する。

4 定 量

得られた試験溶液の 220~300 nm の紫外部吸収スペクトルを描き、265 nm の吸収極大の吸光度から検量線により、ソルビン酸の濃度を定量する。

III 実験結果

1 浸漬時間と定量値の関係

魚介乾製品 2 種類(タラの珍味)を選び、透析

法、水浸漬・酒石酸浸漬蒸留法について浸漬放置時間の検討を行った(図1)。

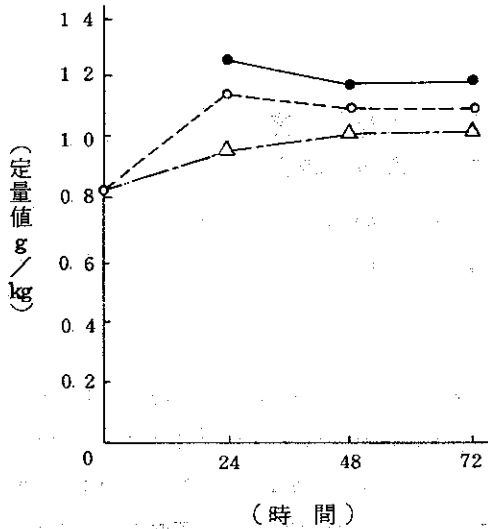


図1-a 各方法の放置時間 (タラa)

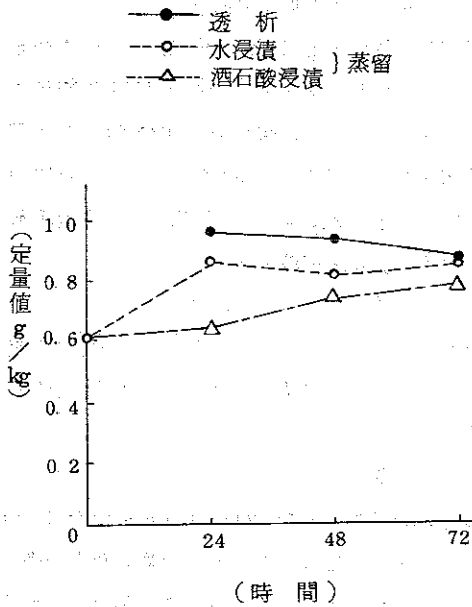


図1-b 各方法の放置時間 (タラb)

酒石酸浸漬はC法において水のかわりに15%酒石酸溶液を用いている。

各法24時間後の定量値を比べてみると、酒石酸浸漬が1番低い値で、透析法が高い値を示している。次に各法の24, 48, 72時間と放置時間を比較してみると、24時間以後はほとんど値に変化はない。従って、以後透析法、水浸漬蒸留法は24時間放置で検討を行った。

2. 同一試料でのくり返し測定

試料はタラの珍味を選び、各々の方法で5回くり返しを行った(表1)。

表1 同一試料でのくり返し測定

	A 法	B 法	C 法
1 回	400	330	320
2 回	390	310	310
3 回	390	320	310
4 回	410	320	320
5 回	410	350	330
\bar{x}	400	326	318
σ	10.0	15.2	8.4
C. V.	0.025	0.047	0.026
σ^2	100	230	70

単位: ppm

検定	AとB	AとC	BとC
等分散性	$F=2.3$	$F=1.43$	$F=3.29$
	5% $F_{\frac{1}{4}}(0.025)=9.60$		
	有意差ナシ	ナシ	ナシ
方法間	$t=9.11$	$t=14.1$	$t=10.3$
	5% $t(\phi=8; 0.05)=2.31$		
	アリ	アリ	ナシ

変動係数を比較してみると、A法C法はほとんど同じ値であるが、B法はやや高く、標準偏差も同じことがいえる。このようにB法にややバラツキが大きいということは、蒸留速度や蒸留フラス

コノ加熱の差によると思われ、C法は24時間水に浸すことによつて、ソルビン酸がすでにその水に溶出し、それらの影響が少なくなつてゐると思われ。方法間の比較検定ではA法とB法、C法では有意差があるが、B法とC法では有意差がない(危険率5%)。従つて、A法はB法、C法と比べ明らかに高い数値であり、抽出効果がすぐれてゐるといえる。

3. 試料の種類と測定法の関係

(1) タラの珍味・5種類

魚介乾製品の1つであるソルビン酸含量の違つたタラの珍味5種類について各方法で定量した(表2)。

表2. 異なる試料(タラの珍味)

	A 法	B 法	C 法
№ 1	930	740	860
№ 2	830	640	770
№ 3	670	390	570
№ 4	620	570	640
№ 5	890	760	880

単位: ppm

検 定	A と B	A と C	B と C
方法 間	$\bar{D}=1.68$	$\bar{D}=4.4$	$\bar{D}=1.24$
	$\sigma_D=8.50$	$\sigma_D=4.83$	$\sigma_D=3.91$
	$t=4.42$	$t=2.04$	$t=7.09$
	$t(\phi=4; 0.05)=2.78$		
	有意差アリ	ナシ	アリ

A法とC法では有意差はないが、A法C法とB法では有意差がある(危険率5%)。従つてA法C法がより抽出効果がよいといえる。

(2) 魚肉、食肉製品・5種類

魚ねり、魚肉、食肉製品である、かまぼこ、ハム、ソーセージなど5種類について比較した(表3)。

これらの製品ではA法B法C法いずれも有意差が認められなかつた(危険率5%)。このことは

表3. 異なる試料

(魚肉・食肉製品)

	A 法	B 法	C 法
№ 1	1,050	970	1,110
№ 2	980	1,080	1,120
№ 3	860	880	890
№ 4	1,210	1,260	1,240
№ 5	1,090	1,100	1,100

単位: ppm

検 定	A と B	A と C	B と C
方法 間	$\bar{D}=2.0$	$\bar{D}=5.4$	$\bar{D}=3.4$
	$\sigma_D=6.60$	$\sigma_D=5.13$	$\sigma_D=6.31$
	$t=0.68$	$t=2.35$	$t=1.21$
	$t(\phi=4; 0.05)=2.78$		
	有意差ナシ	ナシ	ナシ

水分含量が魚介乾製品に比べて多く、その為ソルビン酸の抽出効果が良く、差がないと思われる。

IV 考 察

この実験では、数百ppmオーダーの定量値であり、また実験上コンタミネーションは考えられないので、3法の比較において最も高い値のである分析法を抽出効果がすぐれてゐるとした。

魚介乾製品についてはA法、C法が高い値だったが、魚肉・食品製品では3法に有意差がみられず、どの方法も同じといえる。しかし、同一試料でのくり返しではA法、C法がバラツキが小さく、また、数十検体を検査する労力はA法が最も手間がかからない。従つて、A法が魚介乾製品、魚肉・食肉製品を分析する際、最も適している分析法と考えられる。

ここで問題となるのは、透析法(A法)の場合、使用している透析補助液に含む塩化第二水銀である。試薬による水銀の排液が問題となっている現在、厚生省でも水銀を使用しない試験法を採用しつつある。我々がこの検討を行ったのは、まず透

析法と蒸留法の試験法の違いの傾向を把握しておこうとしたもので、今後もこの方法を採用し続けようとは考えていない。従ってこれからは、厚生省より指定された蒸留法をベースとし、スクリーニング的な方法として、水銀を使用しない透析法の検討に移るつもりである。

V 結 語

- 1 ソルビン酸の定量法である、透析法と蒸留法の比較検討を行った。
- 2 魚介乾製品では透析法が抽出効果が良かったが、魚肉・食肉製品ではいずれの方法も差がなかった。従って検査の労力を考えても透析法が最も適していると思われる。
- 3 試薬による水銀の排液が問題となっている現在、今後は水銀を使用しない透析補助液を検討する予定である。

文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解，200，
(1973)，金原出版
- 2) 厚生省環境衛生局食品化学課：食品中の添加物分析法（第1集），27，(1976)