

加工食品の水蒸気蒸留によるUV吸収値 —ソルビン酸測定におけるバックグラウンド—

村井 勇一¹・藤本 喬¹

UV-262nm Value for Steam Distillate of Processed Foods —UV Background on Detection of Sorbic acid—

Yuichi MURAI and Takashi FUJIMOTO

保存料であるソルビン酸(SOA)を迅速に判定するためのスクリーニング法として、水蒸気蒸留後、直接262nmにおける吸光度を測定するUV法をSOA試験法として用いた。しかし、水蒸気蒸留液中には、加工食品固有の物質や食品添加物等が含まれ、SOA測定におけるUV吸収の妨害が懸念されるため、UV262nmにおける吸光値を食品別、また添加物別に分類し整理した。その結果、多くの加工食品では食品由来のバックグラウンド吸光値は0.03以下であり、SOA濃度として0.03g/kgの検出下限を求めることができ、水分含量の低い加工食品や発酵成分、香気成分を多く含む加工食品等は、高いバックグラウンド吸光値を示したものの検出下限0.06g/kgを求めることができた。また、食品に使用の可能性のある添加物で安息香酸(BA)、パラオキシ安息香酸エステル類(PHBA)、デヒドロ酢酸(DHA)、ケイ皮酸類(CA)のUV262nmにおける吸光度を測定した結果、BA、DHAについては、吸収度が低いためSOA検査において影響はなく、PHBA、CAについては、吸光度は高いものの、いずれも使用基準の1/10程度のSOA含有量を求めることができ、SOA検査のスクリーニング法として充分活用可能であると思われた。

Key words: ソルビン酸 sorbic acid, 水蒸気蒸留 steam distillation
紫外外部吸収スペクトル UV absorption spectrum
加工食品 processed foods

I はじめに

食品中のソルビン酸およびソルビン酸カリウムの検査法として紫外外部吸収スペクトル法¹⁾(UV法)、高速液体クロマトグラフィー法²⁾(HPLC法)およびガスクロマトグラフィー法³⁾(GC法)等の試験法がある。現在、公定法で示されている方法は、直接抽出または水蒸気蒸留を行ったのちGC法によりSOAとして定性、定量する方法である。当試験所では、年間約1000件程度のSOA試験を行っているが、依頼された食品の全てを公定法に従って試験検査を行うことは、頻雑な操作と多量の溶剤等を使用するため、時間的にも経費的にも効率的な検査とは云い難い。そこで、当試験所では水蒸気蒸留に

より得られた留液を直接UV法を用いて測定しており、迅速な検査結果の交付に努めている。しかし、水蒸気蒸留液中には、食品由来または、食品に使用される食品添加物のUV吸収が含まれており、SOA測定の際に妨害となる。これら妨害物のUV吸収値について食品別および添加物別に分類し、まとめたので以下報告する。

II 実験方法

1. 対象食品

平成3年12月から平成5年3月までに当試験所に検査依頼のあった加工食品の中でGCまたはHPLCにより保存料等が含有されていないことの確認されたもの計712件を用いた。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 試 薬

KCl-HCl緩衝液：塩化カリウム 37.28 g と 35 % 塩酸 9 ml を蒸留水で 1000 ml とした。

その他の試薬は、市販特級試薬を用いた。

3. 検査法

1) UV法

試験法のフローシートを図1に示した。試料約 200 g をフードプロセッサーにより細切したのち、均一試料 20 g を公定法に準じて水蒸気蒸留し、留液として 200 ml 採取し試験溶液とした。この試験溶液 1 ml を分取し、KCl-HCl緩衝液を 2 ml 加えたのち、蒸留水で 25 ml とした。UV波長 262 nm の吸光度を測定し、また必要に応じてUV波長 190 nm から 320 nm までのUV吸収スペクトルを測定した。

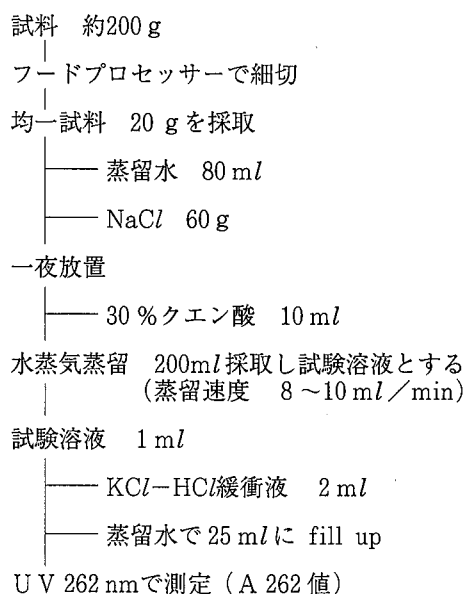


図1 試験法フローシート

2) HPLC法およびGC法

HPLC法は、UV法と同じ試験溶液（水蒸気蒸留液）を用いHPLCに 10 μ l 注入し測定した。GC法も同様に、試験溶液を用い公定法に準じて行った。また、HPLC測定条件を表1に示し、GC測定条件を表2に示した。

表1 HPLC測定条件

機種 ; Waters LCモジュール1
カラム ; ϕ 4.6 \times 150 mm Inertsil PH (GLサイエンス社製)
溶離液 ; 10 mM リン酸Buffer : アセトニトリル = 75 : 25 (pH 3.1)
溶離液流量 ; 1.0 ml/min
測定波長 ; 235 nm

表2 GC測定条件

機種 ; 柳本G2800
カラム ; ϕ 2.5 mm \times 2 m (5 + 1%) Advance-H ₃ PO ₄
カラム温度 ; 180 $^{\circ}$ C
注入口温度 ; 220 $^{\circ}$ C
検出口温度 ; 220 $^{\circ}$ C
キャリアーガス (N ₂) ; 1.6 kg/cm ²

III 結 果

1. 試験法について

本法フローシートに従って、UV 262 nmにおけるABS値（以下A 262値とする）が、検体のSOA濃度として、そのままg/kg濃度となるように、試料 20 g を水蒸気蒸留で 200 ml とし、検体換算 0.1 g 相当の留液を用い、測定するように調製した。その結果、迅速かつ効率的な検査を行うことができた。

2. 食品別A 262値について

A 262値の測定結果を表3に示した。SOAの使用対象食品をもとに、各食品を大分類として20分類に分け、更に小分類で細かく分類した。尚、これらの加工食品は、保存料等の食品添加物が含まれていないことをHPLCまたはGCにより確認済みである。

多くの食品は、A 262値の最大値が0.03以下であり、SOAの濃度として0.03 g/kgの検出下限を求めることができる。しかし、乾製品のみりん干しやちりめん等、菓子類のケーキやビスケット等、惣菜に分類した醤油や味噌などを多く含む加工食品、果実加工品および味噌は、A 262値0.03以上の値を示した。小分類の平均値のほとんどが高い値を示した果実加工品は、平均0.047 (\pm 0.013) 変動係数 28 %、味噌については、平均0.036 (\pm 0.015) 変動係数 42 %を示し、その結果、SOAの濃度について0.06 g/kgの検出下限を求めることができた。

3. その他保存料の影響について

SOAの外に、食品に使用の可能性のあるBA, PHBA, DHA, CAのA 262値を表4に示した。尚、表4に記載したPHBAは、パラオキシ安息香酸イソプロピルのA 262値である。

BA, DHAは、使用基準を超える濃度の1.0 g/kgにおける吸光度を測定した結果、A 262値は0.022, 0.029と低い値を示し、UV法によるSOA試験において影響はなかった。PHBA, CAについては、検体換算の濃度0.10 g/kgのA 262値は0.045, 0.050の値を示した。PHBAは、UV法によるSOA検査上、プラス妨害となるが、PHBAの対象食品中でもっとも使用

量の多い醤油は、SOAの対象食品ではなく、SOAの依頼検査もないことから、SOAのUV検査上、問題とはならない。また、CAについては、香料での通常使用量は0.01～0.04 g/kg程度⁴⁾とされ、A 262値における影響はない。しかし、日持向上剤として用いられるCA量は0.1～0.3 g/kg程度の使用⁵⁾とされていることから、A 262値の妨害となるが、UV吸収スペクトルを比較することにより、保存効果の目的で使用されるCAの有無の判断は、可能であると思われる。

表4 各スタンダードの吸光度

スタンダード	UV 262 nmにおける吸光度 (ABS)		
	0.10 g/kg	0.50 g/kg	1.0 g/kg
SOA	0.120	0.510	0.982
CA	0.050	0.215	0.421
PHBA	0.045	0.173	0.332
DHA	0.010	0.016	0.029
BA	0.005	0.014	0.022

(スタンダードは、検体に換算した濃度)

IV 考 察

加工食品中の食品添加物分析法として活用されている水蒸気蒸留法の抽出液中には、食品に固有に含まれる揮発性成分やSOA等の添加物が同時に含まれている。

SOAの迅速で効率的な検査を目的として、水蒸気蒸留液を直接UV 262nmで測定し、スクリーニングするには、SOAおよびPHBA等の保存料の含まれていない蒸留液のA 262値について調査する必要がある。

水蒸気蒸留液には、加工品固有と思われるUV吸収の外に、種々の食品添加物のUV吸収の影響が懸念される。水蒸気蒸留によって得られる留液中に、共に抽出されてくる可能性のある食品添加物の中でA 262値の高いものはPHBAとCAである。今回用いたフローシートに従った場合、加工食品中にPHBAやCAが0.1 g/kg以上

含まれるとA 262値は0.04～0.05を与える。しかし、BAおよびDHAではそれぞれの食品の基準値を超えた含有量でもA 262値は0.02以下であり、SOA測定上、影響はなかった。これら添加物の影響を踏まえ、HPLCおよびGCを用いてPHBAをはじめとする食品添加物が含有されていないことを確認した上でA 262値を求めた。この値は、加工食品固有に含まれるA 262値であり、一部の加工食品を除いて、いずれも0.03以下でありSOAの測定におけるスクリーニング法として、この試験法は充分活用可能であることが分かった。発酵食品や乾燥食品など一部の加工食品では、A 262値が高いものが見られた。しかし、いずれも0.06以下であり基準値の1/10程度のSOA含有量を測定する際には支障はなかった。

今回調査したA 262値は、SOA検査におけるスクリーニング法として活用するだけでなく、加工食品に含まれる他の食品添加物あるいは苦情品等に対する異常値であるかないかの検索、または製品管理など幅広い基礎データとしての活用法もあると思われる。また、今回の食品別バックグラウンド値の件数が少ない加工食品や食品産業の発展に伴い、新たな加工食品が流通されることが予想される加工食品は、今後、更にデータを増やしUV法における基礎データの充実に努めて行きたい。

文 献

- 1) 日本薬学会 衛生試験法・注解：441～451, (株)金原出版, 1990
- 2) 渡辺美千代, 他：福岡市衛生試験所報, 14, 60～67, 1989
- 3) 厚生省生活衛生局 監修：食品衛生検査指針, 14～32, (社)日本食品衛生協会, 1989
- 4) 第五版 食品添加物公定書解説書, D 302, 広川書店, 1987
- 5) 立花光雄, 他：東京都杉並区衛生試験所年報, 11, 108～112, 1993

表3 A262値における食品別バックグラウンド

大分類	検体数	小分類	検体数	最小 (ABS)	最大 (ABS)	平均 (ABS)	備 考
チ ー ズ	20	ナチュラル	11	0.002	0.025	0.010	SOA 3.0 g/kg以下 DHA 0.5 g/kg以下
		プロセス	7	0.002	0.013	0.014	
		クリーム	1			0.021	
		スモーク	1			0.020	
食 肉 製 品	48	ハム	14	0.003	0.029	0.012	SOA 2.0 g/kg以下
		ソーセージ	21	0.002	0.019	0.011	
		焼き豚	6	0.006	0.037	0.016	
		ベーコン	5	0.009	0.017	0.012	
		スモークハム	1			0.007	
		サラミ	1			0.008	
魚肉練り製品	48	かまぼこ	7	0.001	0.042	0.019	SOA 2.0 g/kg以下
		角天, 丸天	11	0.014	0.031	0.013	
		野菜天	7	0.012	0.048	0.026	
		ちくわ	7	0.003	0.021	0.014	
		ソーセージ	3	0.013	0.035	0.032	
		すり身	3	0.006	0.029	0.018	
		はんぺん	1			0.013	
		チーズかまぼこ	4	0.020	0.031	0.028	
		かにかまぼこ	4	0.002	0.031	0.015	
えびかまぼこ	1			0.026			
魚介類漬物	14	いわし明太子	2	0.011	0.043	0.027	
		ふぐキムチ	1			0.026	
		いかキムチ	1			0.028	
		くらげ	5	0.007	0.065	0.025	
		たい, あんこう	4	0.005	0.027	0.012	
		軟骨粕漬	1			0.039	
塩 蔵 品	10	いかび	8	0.007	0.033	0.014	
		えび	1			0.003	
		めんたい	1			0.008	
乾 製 品	62	さきいか	11	0.006	0.044	0.021	SOA 1.0 g/kg以下 イカ, タコ燻製品は 1.5 g/kg以下
		かわはぎ	11	0.006	0.047	0.020	
		フライ	2	0.006	0.020	0.013	
		みりん干し	16	0.008	0.058	0.026	
		たらチーズ	3	0.003	0.020	0.008	
		コンブ	3	0.008	0.029	0.014	
		ちりめん	5	0.007	0.048	0.031	
		ほたて	2	0.023	0.028	0.025	
		一夜干し	8	0.002	0.034	0.012	
漬 物	40	たくあん	4	0.005	0.014	0.009	SOA 1.0 g/kg以下 酢漬については 0.5 g/kg以下
		白菜漬	4	0.007	0.024	0.014	
		高菜漬	6	0.002	0.029	0.014	
		粕漬	2	0.024	0.064	0.044	
		みそ漬	1			0.069	
		わさび漬	1			0.020	
		朝鮮漬	3	0.011	0.084	0.038	
		醤油漬	6	0.010	0.047	0.018	
		スライスだいこん	2	0.002	0.008	0.005	
		浅漬(白菜)	4	0.007	0.013	0.011	
		浅漬(高菜)	3	0.009	0.016	0.013	
		ぬか漬	3	0.013	0.014	0.013	
		うめ	1			0.032	

大分類	検体数	小分類	検体数	最小 (ABS)	最大 (ABS)	平均 (ABS)	備 考
生 菓 子	165	シュークリーム	5	0.005	0.026	0.021	原料由来のSOA, BA, PHBAがあるが, いずれも含まれていない。
		ケ ー キ	44	0.002	0.049	0.015	
		チ ー ズ ケ ー キ	12	0.005	0.035	0.022	
		プ リ ン	4	0.015	0.062	0.032	
		ム ー ス	7	0.003	0.028	0.017	
		ゼ リ ー	8	0.005	0.047	0.027	
		桜 餅	11	0.004	0.024	0.013	
		饅 頭	41	0.001	0.064	0.020	
		大 福 も ち	7	0.002	0.037	0.016	
		だ ん ご	10	0.001	0.040	0.016	
		よ う か ん	4	0.002	0.022	0.010	
		ビ ス ケ ッ ト	7	0.001	0.050	0.038	
		か き	1			0.014	
		み つ ま め	2	0.008	0.051	0.029	
あ ん	45	あ ん ぱ ん	1			0.036	SOA 1.0 g/kg以下
		黒 あ ん	23	0.001	0.036	0.019	
		白 あ ん	15	0.001	0.029	0.013	
		き み あ ん	1			0.012	
		赤 あ ん	1			0.002	
ジ ャ ム 類	14	つ ぶ あ ん	5	0.003	0.035	0.014	SOA 0.5 g/kg以下
		マ ー マ レ ー ド	9	0.008	0.026	0.019	
		ビ ー ナ ッ ツ	2	0.026	0.032	0.029	
		ラ ズ ベ リ ー	1			0.003	
フ ラ ワ ー ペ ー ス ト	4	ア プ リ コ ッ ト	2	0.012	0.017	0.015	SOA 1.0 g/kg以下
			4	0.004	0.036	0.018	
果 実 加 工 品	29	レ ー ズ ン	12	0.040	0.076	0.055	SOA 干しすもも 0.5 g/kg以下
		バ ナ ナ	4	0.012	0.037	0.024	
		プ ル ー ン	4	0.047	0.065	0.055	
		柿	3	0.025	0.051	0.039	
		パ パ イ ア	1			0.059	
		キ ン カ ン	2	0.049	0.055	0.052	
		干 い ち じ く	1			0.037	
		リ ン ゴ ス ナ ッ ク	2	0.047	0.063	0.055	
み そ	45	米	13	0.020	0.081	0.034	SOA 1.0 g/kg以下
		麦	10	0.026	0.067	0.038	
		合 わ せ	14	0.012	0.058	0.032	
		白	8	0.015	0.055	0.030	
ソ ー ス	5	果 実 ソ ー ス	5	0.012	0.023	0.017	PHBA 0.2 g/kg以下
冷 凍 食 品	10	肉 だ ん ご	2	0.009	0.011	0.010	
		え び, か に	2	0.002	0.003	0.003	
		煮 物 用 か ぼ ち ゃ	1			0.008	
		焼 き お に ぎ り	1			0.006	
		魚 フ ラ イ	1			0.003	
		回 転 焼 き 等	3	0.003	0.015	0.010	
		缶 詰 類	5	フ ル ー ツ	5	0.007	
酒	赤 ワ イ ン	13	0.007	0.042	0.020		
	白 ワ イ ン	15	0.009	0.059	0.029		
	ロ ゼ 耐	10	0.009	0.024	0.015		
惣 菜	49	焼	1			0.025	原料由来のSOA, BA, PHBAがあるが, いずれも含まれていない。
		た ま ご 焼	5	0.004	0.031	0.012	
		ひ じ き, つ わ 煮	6	0.007	0.083	0.029	
		き ん び ら	3	0.011	0.016	0.013	
		こ ん ぶ 煮	5	0.008	0.033	0.017	
		が め 煮	3	0.006	0.008	0.007	
		サ ラ ダ	3	0.005	0.043	0.022	
		高 野 と う ふ	2	0.013	0.029	0.021	
		魚 煮 物	4	0.027	0.061	0.051	
		水 煮 ま め	2	0.010	0.029	0.020	
煮 豆	15	ミ ー ト ボ ー ル	1			0.029	SOA 1.0 g/kg以下
		三 色 そ ぼ ろ	1			0.035	
も ち	38	そ の 他 加 工 品	14	0.002	0.030	0.011	
		も ち	38	0.003	0.054	0.019	
合 計	705		705				
				0.003	0.028	0.009	