

# 総臭素検査における灰化温度に関する一考察

大坪 道隆<sup>1</sup>・江崎 好美<sup>2</sup>・藤本 喬<sup>2</sup>

## I はじめに

総臭素 (Br とする) 量を測定するには、試料の調製として灰化操作が必要である。550℃で灰化した場合、灰化終了後炉から試料を取り出すまでの冷却時間に約7時間を要し、灰化操作に一日かかる。そこで、より迅速に測定するために、できるだけ低温度で焼きむらが少なく、かつ安定した値の得られる灰化温度条件を検討した。

なお、試料としては、平成3年の法改正に伴って新たに基準の定められた果実類のうち、みかんとバナナを用いた。測定法としては、低濃度の試験法であるECD-GC法と、比較的高濃度の試験法と思われる滴定法を用いた。

## II 実験方法

### 1. 灰化条件

みかん及びバナナに、臭化カリウム (KBr とする) を10 ppm (Brとして6.7 ppm) 及び100 ppm (Brとして67 ppm) になるように添加し、灰化を行った。

まず、150℃1時間予備加熱をした後、みかんの場合350, 400, 450, 500, 550, 600℃の6種の温度条件下で、またバナナの場合は、350, 400, 450℃の3種の温度条件下で、15分間加熱した。

### 2. 測定法

#### 1) 滴定法

百川らの方法<sup>1)</sup>に従った。この方法は、Brイオン及びヨウ素イオンを次亜塩素酸ナトリウムで酸化する際のpH条件の違いを利用して、Br量を求めるものである。

#### 2) ECD-GC法

三橋隆夫らの方法<sup>2)</sup>に従った。この方法は、ハロゲンとケトン類との高い反応性に着目し、Brを誘導体化してECD-GCで測定するものである。なお、ECD-GC条件は表Iのとおりである。

表I ガスクロマトグラフィー測定条件

機種: (株)柳本製作所製, G 2800 ECD-C ( <sup>63</sup> Ni)
カラム: φ 3 mm * 1.5 m ガラスカラム
2% DEGS + 0.5% リン酸 (Uniport HP 80 ~ 100 mesh)
カラム温度: 100℃
注入口温度: 200℃
検出器温度: 200℃
キャリアガス: N <sub>2</sub> 40 ml/min

## III 結果及び考察

### 1. みかんにおける灰化温度の違いによるECD-GC法と滴定法の比較 (表II)

ECD-GC法においては、350~600℃の広い範囲の温度条件下で、良好な結果が得られた。それに対し、滴定法は、灰化温度が450℃以下では、回収率のばらつきがめだち、7割以上高い値を示すものもあった。これは、滴定法に必要な灰化状態まで灰化が進んでいなかったためだと考えられる。

このように、みかんを対象とした場合、ECD-GC法は350℃以上の灰化温度で充分測定可能であるが、滴定法では500℃以上の灰化温度が必要と思われた。

### 2. バナナにおける灰化温度の違いによるECD-GC法と滴定法の比較 (表III)

前述したように、みかんを対象とした場合、ECD-GC法と滴定法には、安定な値を得るための灰化条件に大きな差がみられた。そこで、試料を、果実の中でも比較的繊維質が多くて分解しにくいと思われるバナナに代えて、450℃以下の灰化条件で再度比較した。結果は表IIIに示したとおりである。

ECD-GC法では、バナナにおいても同様に、350℃以上の灰化条件で良好な結果が得られた。しかし滴定法は、ECD-GC法と比較すると高い回収率を示し、特に350℃ KBr 10ppm添加では、高いもので3倍を示した。

1及び2の結果をまとめると、Brの測定法として安定した値を得るには、滴定法では500~600℃と高温度を必要としたが、ECD-GC法では幅広い灰化温度で対応でき、350℃でも充分安定であることが判明した。そ

1. 福岡市衛生試験所 理化学課  
(現所属: 福岡市教育委員会 学校給食課)  
2. 福岡市衛生試験所 理化学課

表Ⅱ みかんにおける灰化温度の違いによる滴定法と ECD - GC 法との回収率の比較

単位：%

灰化温度	KBr 10 ppm 添加		KBr 100 ppm 添加	
	滴定法 (平均)	ECD法 (平均)	滴定法 (平均)	ECD法 (平均)
350℃	87.3	107.3	118.1	143.1
	230.3 (159)	72.9 (101)	112.8 (114)	115.8 (110)
	158.7	121.9	111.5	72.1
400℃	127.0	117.2	115.1	92.0
	166.8 (140)	117.7 (118)	115.1 (118)	79.4 (87)
	127.0	119.5	123.1	89.4
450℃	111.2	118.6	162.7	119.7
	95.2 (109)	103.7 (111)	186.6 (171)	117.3 (118)
	119.1		162.7	118.4
500℃	98.2	101.0	126.5	108.5
	90.3 (98)	108.8 (106)	126.5 (127)	109.4 (108)
	106.1	106.8	126.5	107.5
550℃	71.4	106.9	79.4	112.4
	97.4 (80)	115.7 (113)	107.2 (93)	111.1 (111)
	71.4	115.6	91.3	109.8
600℃	111.2	101.1	109.6	106.7
	114.6 (107)	93.1 (98)	117.5 (118)	109.8 (103)
	95.2	100.9	125.5	93.9

表Ⅲ バナナにおける灰化温度の違いによる滴定法と ECD - GC 法との回収率の比較

単位：%

灰化温度	KBr 10 ppm 添加		KBr 100 ppm 添加	
	滴定法 (平均)	ECD法 (平均)	滴定法 (平均)	ECD法 (平均)
350℃	301.8	102.0	154.8	99.0
	285.8 (288)	97.4 (101)	154.8 (151)	105.1 (104)
	277.8	102.9	142.9	107.0
400℃	103.3	123.1	142.9	96.7
	95.2 (122)	130.8 (126)	127.0 (134)	102.2 (99)
	166.8	125.4	131.0	
450℃	119.1	113.5	142.9	110.9
	119.1 (111)	116.9 (114)	142.9 (140)	106.9 (109)
	95.2	111.9	135.0	107.9

のため、灰化に要する時間は、極めて短縮されることが明らかとなった。また、ECD-GC法は、検出下限が滴定法の5 ppmに比べ0.1 ppmと低いため、臭素の含有率の低い試料についても有効な検査法であり、臭素の実用的な検査法として期待される。

以上今回の実験より、ECD-GC法で測定すれば、灰化温度を350℃まで下げることが可能であった。

## 参 考 文 献

- 1) 百川滉・山田わか・佐藤文子・堺敬一：食衛誌，22，6，531 - 535，1981
- 2) 三橋隆夫・足立一彦・金田吉男：食衛誌，28，2，130 - 135，1987