

フーリエ変換型赤外分光光度計による 食パン中の流動パラフィンの分析

日高 千恵¹・村井 勇一²・藤本 喬³

Study of Analytical Method of Liquid Paraffin in White Bread by FTIR

Chie HIDAKA, Yuichi MURAI and Takashi FUJIMOTO

フーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) を用いて, 食パン中の流動パラフィンの検査法を検討した。試料から流動パラフィンを含む油脂類をヘキサンで抽出し, アルミナカラムで精製後, FTIR で定性・定量を行った。ほとんどの食パンにおいて流動パラフィンと動植物油はアルミナカラムで分離できた。油脂類は 1747cm^{-1} にピークがあり, FTIR でこのピークを認めた試料については再度カラム処理を行って油脂類を完全に除去した。流動パラフィンに特有な吸収帯のうち, 2930cm^{-1} のピークの吸光度から検量線を求めたところ, $50\sim 500\ \mu\text{g}$ の範囲で直線性を示した。また FTIR 法と重量法の定量値を比較すると, $r = 0.995$ と高い相関を示した。FTIR 法を用いて市販食パン 67 件の流動パラフィン濃度を測定したところ, 一部の食パンから 0.01% 以下の濃度で流動パラフィンが検出された。

Key Words : 流動パラフィン liquid paraffin, 食パン White bread,
赤外吸収スペクトル infrared spectra, フーリエ変換型赤外分光光度計 FTIR

I はじめに

流動パラフィン (以下 LP とする) はパンの製造, 特に食パン製造時における離型剤として用いられている。その使用基準はパン中の残存量として 0.10% 未満である。当市では, ここ数年の食パンの収去検査において, LP の使用基準を超える違反事例に 2 度遭遇した。

LP の試験法は食品中の食品添加物分析法¹⁾ (以下公定法とする) に示されている。すなわち, 乾燥試料から LP を含む油脂類をソックスレー抽出し, アルミナカラムで精製後, 重量法で定量する。確認法としては薄層クロマトグラフィー法 (以下 TLC 法とする) あるいは赤外吸収スペクトル法が示されている。この方法では一度にたくさんの検体処理ができない上に, 定量, 定性を異なる操作で行うため, 時間と手間がかかり, 効率的な試

験法と言えない。そこで乾燥試料から直接 LP を抽出し, カラム精製後, フーリエ変換型赤外分光光度計 (以下 FTIR とする) で定性, 定量を同時に行なう試験法の検討を試み, 良好な結果が得られたので, 以下報告する。

II 実験方法

1. 試料

平成 6 年 10 月から平成 7 年 9 月に福岡市内で入手した食パン 67 件を用いた。添加回収試験には LP が使用されていないことを FTIR で確認したものを用いた。

2. 試薬・器具

流動パラフィン標準品: 和光純薬製 食品添加物規格相当品

塩基性アルミナ: MERCK 社製 Art 1078

アルミナカラム: 塩基性アルミナ 30g を内径 20mm のガラスカラムに湿式充填し, あらかじめ石油エーテル約 80ml で洗浄したもの

n-ヘキサンおよびベンゼン: 残留農薬試験用

測定フィルム: 住友化学, 3 M Disposable IR Cards

1. 福岡市衛生試験所 理化学課
2. 福岡市衛生試験所 理化学課
(現所属 福岡市下水道局 東部水処理センター)
3. 福岡市衛生試験所 理化学課
(現所属 福岡市教育委員会 学校給食センター)

KC-6200

ガラスろ紙：アドバンテック東洋 GA 200

円筒ろ紙：アドバンテック東洋No. 84

3. 装置及び測定条件

FTIR：パーキンエルマー社製，System 2000

測定条件：分解能 4 cm^{-1} ，TGS 検出器，積算 3 回

4. 分析方法

試料約 350 g を $60\text{ }^\circ\text{C}$ の恒温乾燥器中で一夜乾燥後，フードプロセッサで細切した．細切試料 20 g に n -ヘキサン 100 ml を加え，時々振とうして一夜放置後，ガラスろ紙を用いて吸引ろ過した． n -ヘキサン抽出液を濃縮乾固後， n -ヘキサン 2 ml に再度溶解しアルミナカラムに負荷した．次いで石油エーテル・ベンゼン ($9:1$) 80 ml で溶出し，溶出液を濃縮乾固後， n -ヘキサン 2 ml に再溶解し，測定フィルムに $100\text{ }\mu\text{l}$ をスポットした．スポットした測定フィルムを 1 時間以上放置した後 FTIR にセットし， $450\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを測定した． 2930 cm^{-1} 付近のピークから LP の濃度を求めた．

5. ソックスレー抽出法

ソックスレー抽出は公定法に準じたが，本法と比較するため，試料量は 20 g ， n -ヘキサン量は 100 ml とした．

III 結 果

1. LP の赤外吸収スペクトル及び検量線

図 1 に LP 標準品を n -ヘキサンに溶解し，測定フィルムにスポットして得た赤外吸収スペクトルを示す．LP の吸収は 720 ， 1378 ， 1460 ， 2865 ， 2930 cm^{-1} 付近にあった． 2930 cm^{-1} 付近のピークの吸光度から検量線を

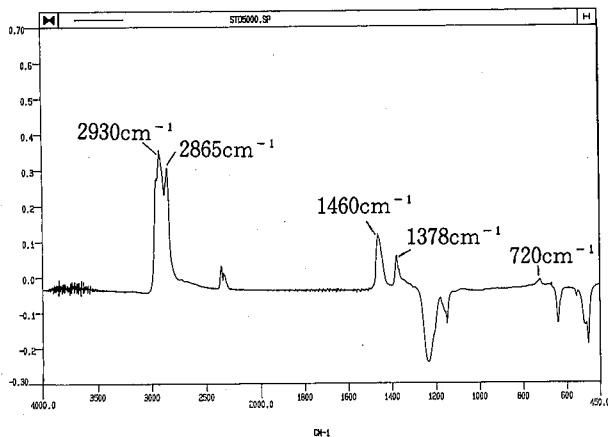


図 1 流動パラフィンの赤外吸収スペクトル

作製したところ， $50\sim 500\text{ }\mu\text{g}$ (検体換算で約 $0.003\sim 0.03\%$) の範囲で直線性を示した．

2. 測定値の経時変化

LP を測定フィルムにスポットするとき，スポットの大きさや LP の濃度によってフィルム上で LP の分散が不均一になり測定値にばらつきが生じた．LP の 0.1% と 1% の n -ヘキサン溶液を測定フィルムに $100\text{ }\mu\text{l}$ スポットし，経時的に FTIR で吸光度を測定した結果を図 2 に示す．スポット後のフィルムを放置しておくことにより LP が均一化し，測定値が安定してきたので，スポット後 1 時間以上放置して測定することにした．

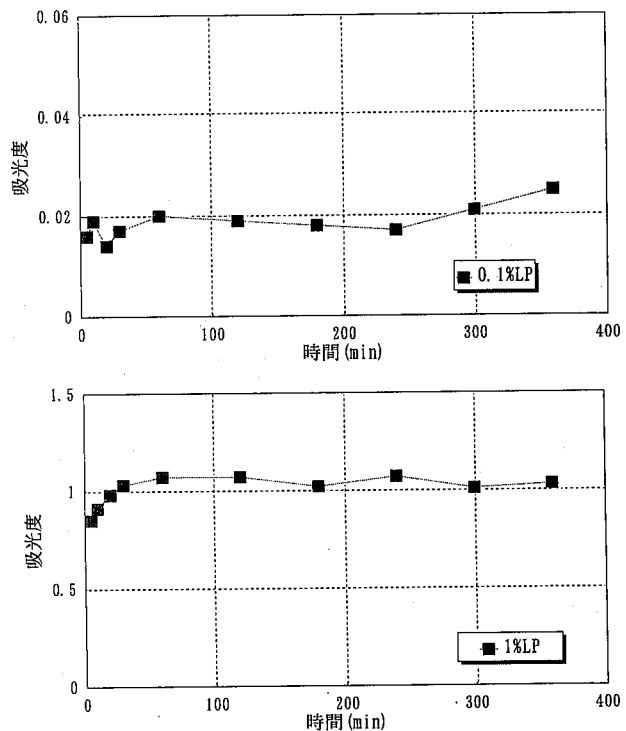


図 2 LP 測定値の経時変化
(上： 0.1% ，下： 1% LP)

3. 直接抽出法とソックスレー抽出法との比較

本法に示した抽出方法を直接抽出法とし，公定法に示すソックスレー抽出法と比較した．乾燥試料 20 g をそれぞれの抽出法で 4 回ずつ抽出して得た抽出物の重量を表 1 に示す．

直接抽出法はソックスレー抽出法に比べてやや数値にばらつきがみられたが，抽出法による重量の差はほとんどなかった．

4. LP の溶出曲線

LP の 1% ヘキサン溶液 1 ml をアルミナカラムに負荷

表1 直接抽出法とソックスレー抽出法との比較

No.	直接抽出法 (g)	ソックスレー法 (g)
1	1.39	1.44
2	1.46	1.42
3	1.38	1.42
4	1.41	1.43
平均	1.41 ± 0.031	1.43 ± 0.007

し、石油エーテル・ベンゼン (9 : 1) で溶出させ、20 ml ごとの分画を FTIR で測定したところ、LP は 60 ml までにほぼ全量が溶出した。よって溶出液量を 80 ml とした。溶出パターンを図 3 に示す。

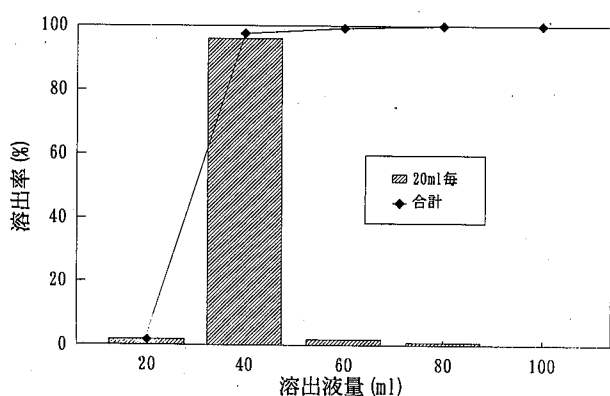


図3 LPの溶出パターン

5. 油脂類の影響について

油脂類としてバター、紅花油各 1 ~ 3 g を LP に添加すると、バター、紅花油の区別なく 1 g 添加区では油脂類はアルミナカラムで除去された。2 g 以上の添加区では、油脂類もまた LP とともに溶出していることが 1747cm^{-1} 付近の強い吸収 ($>C=O$) から確認され、分画されていないことがわかった。 1747cm^{-1} にピークが認められた場合には再度アルミナカラムで精製することにより油脂類は完全に除去された。バター、紅花油の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。

6. FTIR法と重量法との定量値の比較

試料抽出液に各濃度の LP を添加し、アルミナカラムで精製したものについて FTIR 法と重量法とを比較した。FTIR 法の方が重量法の結果よりやや高い値であったが、図 5 に示すように $r = 0.995$ と直線性を示した。

7. 市販食パン中の LP

市販食パン 67 件について、FTIR 法で LP を測定した。使用基準を超えたものはなかったが、一部の検体から

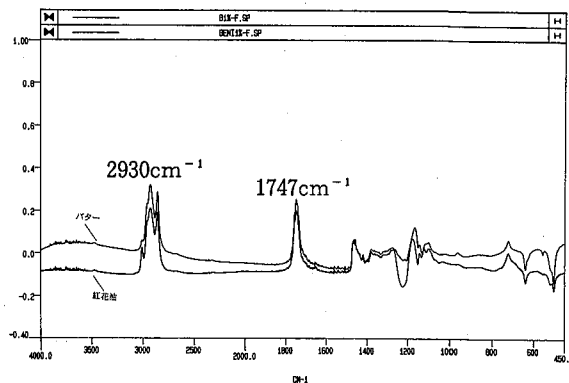


図4 バター、紅花油の赤外吸収スペクトル

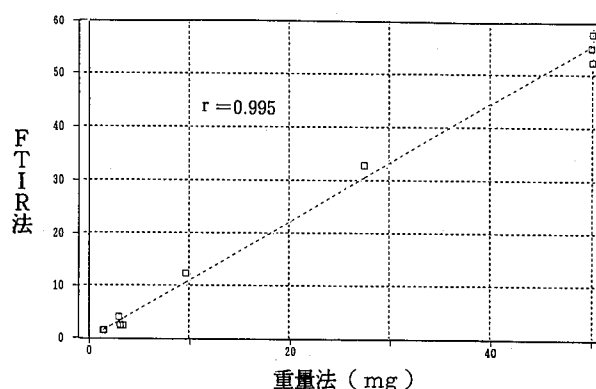


図5 FTIR法と重量法との相関

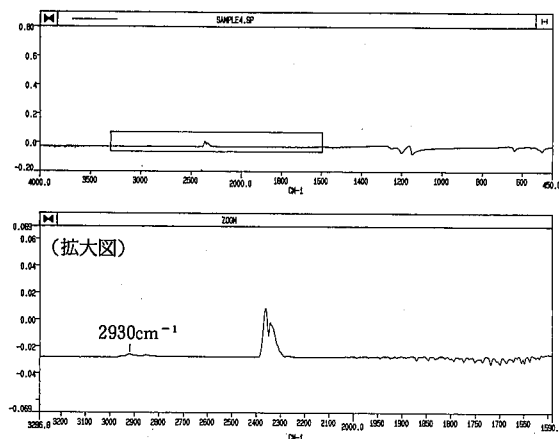


図6 食パンの赤外吸収スペクトル

0.01 % 以下の微量の LP を検出した。図 6 に食パンから検出した LP の赤外吸収スペクトルの一例を示す。

IV 考 察

LP の試験検査は、従来、重量法で定量し、TLC 法により確認を行っていた。今回 FTIR 法を検討して、重量法ではわからない油分等の混入の確認や、重量法で測定

が難しい濃度のLPの定量，確認が可能になった．それと同時に，分析時間の短縮，使用する溶媒の節減など行政検査を行う上で，精度及び効率上満足できる結果が得られた．

また市販食パンの実態調査から，平成6年10月以降に違反事例はなかったが，一部の製造所でLPが使用されていることが明らかになった．過去2件の違反事例はLPの使用方法から考えて，いずれも添加物使用に対する配慮に欠けていたためと思われ，今後とも製造所での

適正な管理体制が望まれる．

なお，本研究の要旨は第32回全国衛生化学技術協議会年会（1995，秋田市）で発表した．

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課：食品中の食品添加物分析法，464～466