

食品に添加したシアン化合物の挙動について

— 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法による測定 —

江頭 勝¹・長 律子¹

Behavior of Cyanide Spiked to Foods (Determination by Method of 4-Pyridine Carboxylic Acid-Pyrazolone)

Masaru EGASHIRA and Ritsuko CHO

要 旨

シアン化合物を食品に添加したときの挙動を調査した。食品に添加して経時変化を調べたところ、水に添加した場合に比べて短時間で回収率が低下した。水、烏龍茶以外ではアルカリ性で保存すると中性で保存した場合に比べて回収率が低下し、特にカレー、牛乳及びミルクコーヒーでは激減した。

測定の妨害除去についてはシチューでは油脂分を除去したときに回収率が向上したが、他の食品については必ずしも効果があるわけではなく、食品により複数の要因があると推察された。

Key Words : シアン化合物 Cyanide, 食品 Foods,

4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン 4-Pyridine Carboxylic Acid-Pyrazolone

I はじめに

シアン化合物は青酸化合物とも呼ばれ、メッキや金属精錬など主に工業的な用途に用いられ、食品中にも配糖体などの形で含まれている^{1)~3)}が、毒性が強く入手しやすいため古くから毒薬として使用されることも多く^{4) 5)}、最近もこれを用いた毒物混入事件が発生している。

シアン化合物は酸性下でシアン化水素を遊離しやすく、徐々に揮発していくことが知られている⁶⁾。そのため、迅速に分析することが要求され、保存する場合も排水のサンプルなどはアルカリ性にして保存することが多い。また、食品などの場合は測定を妨害する物質も多いと考えられる。そこで食品に混入されたシアン化合物の食品中の挙動について 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン法で検討し、若干の知見を得たので報告する。

II 材料および方法

1. 試料

以下の試料 1g に NaCN 100 μ g を添加し、水で 2g にして添加回収実験を行った。

- ・カレー : 市販のレトルトカレー(10 倍希釈時の pH5.5)
- ・牛乳 : 市販の牛乳 (pH6.7)
- ・シチュー : 市販のシチューの素をお湯に溶解させたもの(10 倍希釈時の pH6.4)
- ・ブラックコーヒー : 市販のコーヒー豆を挽いていれたもの (pH4.9)
- ・ミルクコーヒー : 市販の缶コーヒー (pH6.2)
- ・烏龍茶 : 市販の缶ジュース (pH5.8)

2. 測定方法

JIS K0102-38.1.2 全シアン(pH2.0 での加熱蒸留法)及び同 38.3 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光度法に準じて行った⁷⁾。

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課

III 結果及び考察

1. 回収率について

カレー、牛乳及びアルカリ添加したカレーにシアン化合物を添加した場合の回収率の経時変化を図1に示した。水と比較すると短時間で回収率が低下し、特にシアン化合物の遊離を防止するためカレーにアルカリを添加した場合では逆に激減した。

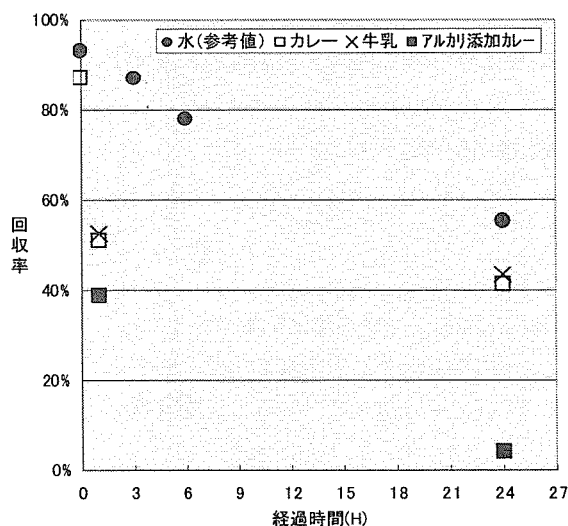


図1 添加回収率の経時変化

短時間ではばらつきが大きいことと毒物混入事件が起きた場合に実際に分析するまでの時間を考慮して、無添加とアルカリ添加(pH9以上)の場合の24時間後の回収率を6食品及び水で比較した(図2)。無添加の場合はカレー、牛乳が約40%と若干低く、水、烏龍茶、ブラックコーヒー、ミルクコーヒー、シチューは約55~70%であった。

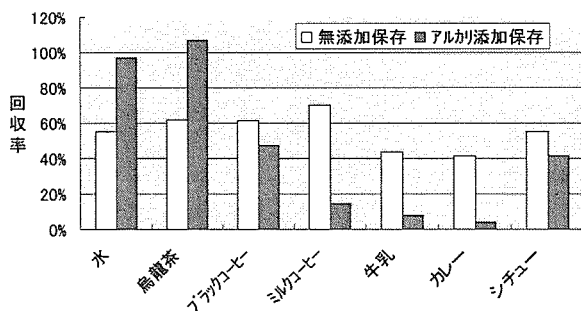


図2 食品による24時間後の回収率の比較

アルカリを添加した場合、水、烏龍茶については回収率はほぼ100%とよくなるが、カレー、牛乳、ミルクコーヒーで約5~15%と激減し、ブラックコーヒー、シチューでは約40~50%であったが、無添加の場合よりも低下した。

このことから、水、烏龍茶については早期にアルカリを添加することが望ましいが、それ以外の5食品についてはアルカリを添加すると逆に回収率が悪化することが判明した。

2. 妨害物質の除去について

(1) 油脂分の除去

蒸留前に試料と同量程度のヘキサンで油脂分を除去した時のカレーとシチューの回収率への影響を図3に示した。カレーについては大きな影響は見られなかったが、シチューについては20~30%改善している。よって、油脂分が多い場合は油脂分の除去操作を行った方がよく、カレーについては他の妨害作用があると推測される。

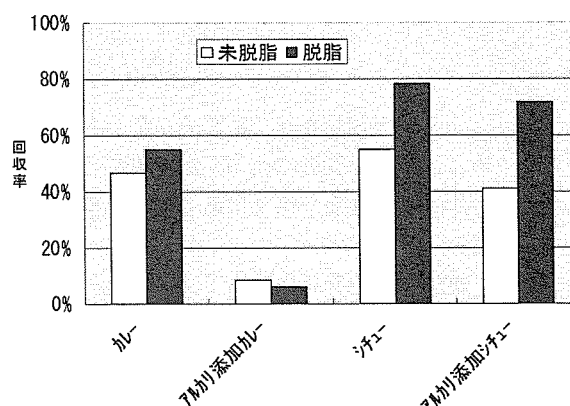


図3 油脂分除去の影響

(2) 酸化性物質の除去

10w/v%塩酸ヒドロキシルアミン溶液又は2w/v%亜硫酸ナトリウム溶液を添加して蒸留を行ったが、前者はプラスの妨害が出るため使用できず、後者は妨害はみられなかったが、回収率にも大きな影響はなかった。

(3) 還元性物質の除去

蒸留して得た留出液にN/20硝酸及び0.3w/v%過マンガン酸カリウム溶液を加え、再蒸留して測定したが回収率に大きな影響はなかった。

(4) タンパク質の除去

5w/v%トリクロロ酢酸溶液を加えて蒸留を行ったが、回収率に大きな影響はなかった。

(5) 脂肪酸の除去

10w/v%酢酸亜鉛溶液を加えて蒸留を行ったが、回収率に大きな影響はなかった。

IV まとめ

食品に添加したシアン化合物を分析したところ、水に添加した場合に比べて短時間で回収率が低下することが判明した。また、水、烏龍茶以外ではアルカリ性で保存

するとかえって回収率が低下し, 特にカレー, 牛乳及びミルクコーヒーでは回収率が激減していた.

測定 of 妨害除去についてはシチューでは油脂分を除去したときに回収率が向上したが, 他の食品については必ずしも効果があるわけではなく, 食品により複数の要因があると推察された. 今後は妨害反応の特定, 複数の妨害物質除去を組み合わせで検討していきたい.

文 献

1) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 1990 付・追補 (1995), 91, 金原出版 (東京), 1995

2) 山崎幹夫, 中嶋暉躬, 伏谷伸宏: 天然の毒, 24-25, 講談社, 1985
3) 吉岡安之: 有毒・有害物質がわかる事典, 188-189, 日本実業出版社, 1996
4) 山崎幹夫: 毒の話, 144-158, 中央公論社, 1985
5) 国民自衛研究会: 毒物犯罪カタログ, 14-42, データハウス, 1995
6) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 上水試験法 解説編 1993 年版, 272-276, 日本水道協会, 1993
7) 日本工業標準調査会: 工場排水試験法 JIS K0102, 130-133, 日本規格協会, 1993