

## 改良ランキン滴定法による亜硫酸分析における妨害物質について

宮本 文夫<sup>1)</sup> 林 真佐子<sup>2)</sup> 鈴木 博<sup>2)</sup> 佐伯 政信<sup>1)</sup>

## Interfering Substance in Foods on the Determination of Sulfur Dioxide by the Modified Rankine Titration Method

Fumio MIYAMOTO, Masako HAYASHI, Hiroshi SUZUKI and Masanobu SAEKI

## I 緒言

食品中の亜硫酸の分析法についてはこれまで多くの方法が報告されているが、簡便性、再現性、応用範囲の広さなどの点で改良ランキン法<sup>1)</sup>が繁用されている。改良ランキン法はアルカリ滴定と比色の2つの定量法があるがルーチン分析には滴定法が用いられることが多い。

亜硫酸は生鮮野菜への添加は禁止されているが、もやしなどのように劣化変色しやすいものには不正使用されることがある。そこで、市販野菜類について滴定法で分析を行ったところ、もやしから微量の亜硫酸が検出された。しかし、このもやしを比色法とガスクロマトグラフィー法で分析したところ、いづれも不検出となったため、滴定法での値は妨害物質によるものと推測し、その物質について検索を行った。その結果、妨害物質が酢酸を主体とした揮発性有機酸であることを確認した。また、もやし以外の食品においても滴定法では同様な妨害が見られることを確認したので、それらの結果について報告する。

## II 実験方法

## 1. 試料

市販のもやし、煮豆、味噌、醤油、コンクジュース、赤ワイン、むきえびを用いた。

亜硫酸添加もやし：2%次亜硫酸ナトリウム溶液にもやしを5分間浸漬し、水洗した後、冷蔵保存したものをを用いた。

## 2. 試薬及び試液

全ての試薬は特級品を用いた。

1) 揮発性有機酸標準溶液：酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、吉草酸を各100mgずつ精秤し、水で

100mlとした。これを用時水で希釈して用いた。

2) シリカゲル薄層板：和光純薬製ワコーゲルプレート

3) 展開溶媒

(1) n-ブタノール：25%アンモニア水：水（7：1：2）の上層

(2) n-プロパノール：25%アンモニア水：水（7：1：2）

4) 発色液：BCP指示薬（pH10に調製）

## 3. 装置

1) 改良ランキン装置

2) ガスクロマトグラフ：島津製作所製GC-4C M型（FID検出器付）

3) ガスクロマトグラフ：島津製作所製GC-4C M型（FPD検出器付，Sフィルター使用）

## 4. 分析方法

1) 亜硫酸の定量

(1) アルカリ滴定法

試料10gを用い、通気時間を50分に変更した他は衛生試験法<sup>1)</sup>に準じ定量した。

(2) 比色法

試料10gを用い、改良ランキン法を改良した著者らの通気分離比色法<sup>2)</sup>により定量した。

(3) ガスクロマトグラフィー（GC）法

試料10gを用い、著者らの通気分離GC法<sup>3)</sup>により定量した。

2) 揮発性有機酸の定性及び定量

試料20gを改良ランキン装置に入れ、0.02N水酸化ナトリウム溶液10mlを吸収液として50分間通気し、試料から留出する有機酸を吸収させた。吸収液を水浴上で濃縮乾固した後、水に溶解し、薄層クロマトグラフィー（TLC）法<sup>4)</sup>により定性確認を行った。また、同吸収液についてGC法<sup>5)</sup>により定性確認及び定量を行った。

1) 千葉県衛生研究所

2) 柏保健所

(1984年9月29日受理)

### III 実験結果及び考察

#### 1. もやし中の亜硫酸の滴定法、比色法及びGC法による定量値の比較

市販もやしの中で滴定法により亜硫酸を検出した試料について比色法及びGC法で定量し値を比較した。また、

亜硫酸添加もやしで滴定法により亜硫酸が検出された試料についても同様に比色法とGC法で定量し比較を行った。結果をTable 1に示した。市販もやしの比色法及びGC法の値はいずれも不検出であった。これに対し、亜硫酸を添加したもやしは全ての試料から比色法とGC法で亜硫酸が検出され、その値は滴定法と近似していた。

Table I Comparison of the Determination of Sulfur Dioxide in Bean Sprouts by Titration Method, Colorimetric Method, and GC Method

Sample	No	Found SO <sub>2</sub> (ppm)		
		Titration method	Colorimetric method	GC method
Commercial bean sprouts	1	7.3	N. D.	N. D.
	2	16.3	N. D.	N. D.
	3	1.2	N. D.	N. D.
	4	4.1	N. D.	N. D.
	5	2.5	N. D.	N. D.
Bean sprouts (Added SO <sub>2</sub> )	1	225	189	223
	2	192	150	160
	3	161	195	180
	4	89	75	80
	5	67	48	45

N. D. : Not detected, below 0.2 ppm

以上の結果から、市販もやしから滴定法で検出された亜硫酸は妨害物質によるものと推測された。

#### 2. 妨害物質の性質及び検索

市販もやしから検出される亜硫酸は通気時間が長くな

ると定量値が増加する傾向が認められたため、市販もやし及び亜硫酸添加もやしについて亜硫酸の留出傾向を調べた。結果をFig. 1に示した。市販もやしからの亜硫酸は除々に留出し、通気時間に比例して定量値が増加し

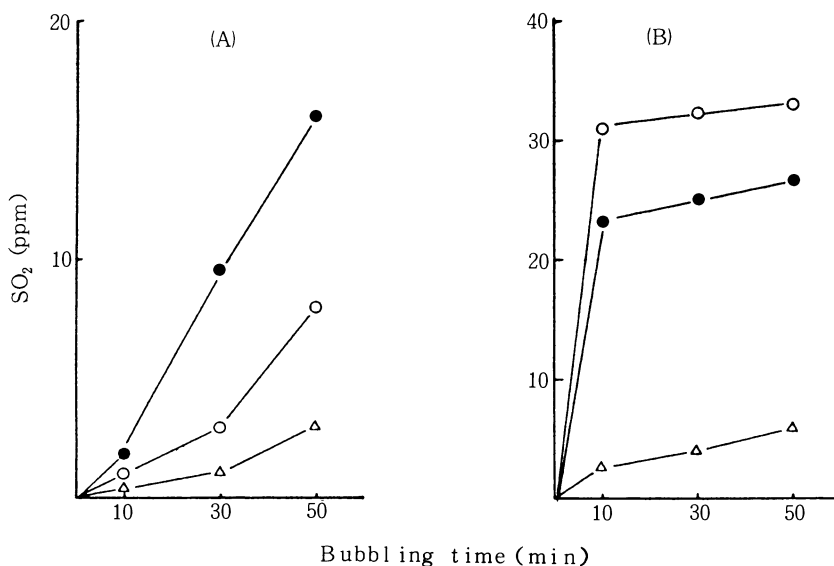


Fig.1 Relationship between bubbling time and value of SO<sub>2</sub> obtained from bean sprouts by titration method

(A) Commercial bean sprouts

(B) Bean sprouts which were added to SO<sub>2</sub>

た。これに対し、亜硫酸添加もやしは0~10分で大部分の亜硫酸が留出し、10分以降少量の留出が観察された。

食品中の遊離型及び結合型亜硫酸は一般的には0~10分で大部分が留出する。亜硫酸添加もやしの場合、これと同一の挙動を示したが、市販もやしは異なった挙動を示し、妨害物質が亜硫酸と性質がかなり異なっていることがわかった。

滴定法での正の妨害物質は吸収液で酸性となる物質であるが、このような物質としては揮発性有機酸及び吸収液中の過酸化水素により酸化されて有機酸を生じる揮発性アルデヒドが考えられる。揮発性有機酸はいずれも沸点が100°C以上のため、通気での留出が遅いことが予想される。そこで、酢酸及びプロピオン酸各10mgを用いて滴定法で留出状況を調べたところ、市販もやしと同様、通気時間に比例して留出量が増加する傾向を示した。揮発性アルデヒドは揮発性有機酸より沸点が低く、ランキン法での留出の可能性は大きい、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは1mg以上、フルフルールは10mg以上存在しなければ滴定法での妨害は観察されないことから、食品中の存在量を考慮すると妨害の可能性は薄いものと考えられる。

### 3. 市販もやし中の揮発性有機酸の確認

以上により妨害物質は揮発性有機酸の可能性が大きい

ことから、もやし中の有機酸について定性確認を行うこととした。吸収液には有機酸を完全に補促するために0.02N水酸化ナトリウム溶液を用いた。TLC法による確認では酢酸と同位置に大きなスポットが観察された他はスポットは存在しなかった。GC法による定性では多量の酢酸、少量のプロピオン酸及びイソ酪酸の存在が確認され、もやし中の揮発性有機酸は酢酸を主体としていることが判った。

### 4. 数種食品における亜硫酸定量値と揮発性有機酸の関係

酢酸等の揮発性有機酸を含む食品は数多く存在することから、亜硫酸を滴定法で測定する場合もやしと同様な妨害をうけることが考えられる。そこで、もやしを含めた7種の食品について揮発性有機酸の留出量を測定し、その定量値から滴定法によるみかけの亜硫酸値を算出した。また、それぞれの食品について滴定法と比色法で亜硫酸含量を測定し、みかけの亜硫酸値と比較を行った。

結果をTable 2に示す。もやし、味噌、醤油、煮豆が有機酸の量が多く滴定法への妨害が大であった。各食品のみかけの亜硫酸値は滴定法と比色法の値の差とほぼ近い値を示し、滴定法での妨害が留出する有機酸に起因することが確認された。

Table 2 Determination of Contents of Volatile Organic Acid and Sulfur Dioxide in Several Foods

Sample	Found volatile organic acid (ppm)			Calculated SO <sub>2</sub> by organic acid (ppm)	Found SO <sub>2</sub> (ppm)	
	Acetic acid	propionic acid	Iso-butylic acid		Titration	Colorimetric
Bean sprouts	2.9.5	0.3	0.1	1.4	1.0.6	N. D.
Concntrated juice	2.4	0.4	0.1	1.3	1.6	N. D.
Boiled beans	2.5.0	N. D.	N. D.	1.2.2	1.1.6	N. D.
Peeled shrimp	0.2	0.1	N. D.	0.1	0.6	N. D.
Soy beans paste	4.0.9	0.9	0.5	2.0.6	2.4.1	N. D.
Soy sauce	9.0.9	1.4	1.0	4.4.3	3.2.1	N. D.
Red wine	9.8	0.3	0.4	4.8	3.3.0	2.7.9

N. D. : Not detected

## IV 結論

もやしを中心に改良ランキン滴定法による亜硫酸分析を妨害する食品成分について検索確認を行った。

(1) 市販もやし及び亜硫酸添加もやしについて滴定法、

比色法、GC法の定量値を比較したところ亜硫酸添加もやしは3方法の値が近似していたのに対し市販もやしは比色法とGC法の値が不検出で滴定法の値と異なっていた。

(2) 市販もやし及び亜硫酸添加もやしの亜硫酸の留出傾向を調べたところ両者に違いが見られた。滴定法にお

ける妨害物質の可能性の大きい揮発性有機酸の留出傾向を調べたところ、市販もやしと同様の傾向を示した。

(3) 市販もやし中の揮発性有機酸をTLC及びGCにより確認したところ、酢酸及び少量のプロピオン酸、イソ酪酸が存在した。

(4) 7種の食品について揮発性有機酸の留出量と亜硫酸定量値との関係を調べたところ、留出した有機酸から算出したみかけの亜硫酸値は滴定法と比色法の定量値の差と近い値であった。この結果から滴定法での妨害は揮発性有機酸によることが確認された。

## V 文献

版：313 - 316

- 2) 宮本文夫, 佐伯政信：食品工誌投稿中
- 3) 宮本文夫, 佐伯政信：食品工誌投稿中
- 4) Tjan, G. H. and Jansen, J. Th. A. (1971) : Identification of Acetic, propionic and Sorbic Acids in Bakery products by Thin Layer Chromatography, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 54 : 1150 - 1151
- 5) 竹下隆三, 赤木洋勝, 谷村顕雄, 菅野三郎 (1970) : ガスクロマトグラフィーによる食品中のプロピオン酸の定性および定量, 食衛誌, 11 : 143 - 146

- 1) 日本薬学会編 (1980) : 衛生試験法注解, 金原出