

果実加工品中の安息香酸について

宮本美紀子¹⁾ 森 茂²⁾ 宇野沢高春¹⁾
服部 隆男¹⁾ 宮本 文夫³⁾ 佐伯 政信³⁾

Benzoic Acid in Fruit Products

Mikiko MIYAMOTO, Shigeru MORI, Takaharu UNOZAWA,
Takao HATTORI, Fumio MIYAMOTO and Masanobu SAEKI

I 緒言

安息香酸は食品の保存料としてキャビア、醤油、清涼飲料水及びシロップに使用が許可されている。しかし、安息香酸は種々の食品において自然含有物としての存在が報告¹⁻⁵⁾されており、使用不許可の食品あるいは保存料無添加食品から検出された場合、添加されたか否かの判別は難しく、行政上問題となることが多い。著者らはそれらの判断の一助とするため果実加工品における自然含有量を調査した。また、分析方法についても若干の検討を行ったので、それらの結果について報告する。

II 実験方法

1. 試料

保存料添加の表示のない市販果実加工品46種類76検体(購入時期55年4月~57年9月)を用いた。

2. 試薬

全ての試薬は特級品を用いた。

3. 装置

1) 分光光度計: 日立製作所製200-20型

2) ガスクロマトグラフ: 島津製作所製GC-4CM型 (FID検出器付)

4. 定量方法

試料50gを採取し、著者⁶⁾らの紫外外部吸光(UV)法により定量した。一部の果実加工品についてはガスクロマトグラフィィー(GC)法⁷⁾も併用した。

III 結果及び考察

1. 果実加工品からの安息香酸の回収率

グレープジャム、レモンママレード、リンゴジュース及び桃シロップ漬けの4試料について安息香酸を10ppmとなるよう添加し、UV法での回収率を求めた。結果はTable 1に示したように86~94%の良好な回収率が得られた。

Table 1 Recoveries of Benzoic Acid in Fruit Products by UV Method

Sample	Added (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
Apple juice	0	0.6	93
	10	9.9	
Canned peach with syrup	0	0.5	94
	10	9.9	
Lemon marmalade	0	0.8	93
	10	10.1	
Grape jam	0	N.D.	86
	10	8.6	

N. D. : Not detected, below 0.1 ppm

2. 防害物質の影響

食品中の安息香酸をUV法で定量する場合、安息香酸と類似の吸収スペクトルを持つ安息香酸エステル類、あるいは過マンガン酸による酸化処理で安息香酸に変化するベンズアルデヒド^{8,9)}、フェネチルアルコール¹⁰⁾、桂皮アルデヒド⁸⁾、桂皮酸⁸⁾などの妨害が考えられる。そこで、UV法におけるこれらの物質の影響を調べたところ桂皮酸以外の物質はエーテル抽出精製操作で完全に除去され定量に全く影響を与えなかった。しかし、桂皮酸は分析操作上安息香酸と同様に挙動し、過マンガン酸による酸化処理で安息香酸を生成した。桂皮酸1mgを用いた場合の過マンガン酸酸化での安息香酸生成量は530μgであり、また全操作行程での生成量は260μgであった。以上の結果から、桂皮酸が食品中に多量に存在している場合にはUV法の値は実際の安息香酸含有量より高くなる危険性がある。

そこで、果実加工品13試料について過マンガン酸酸化

1) 柏保健所

2) 市川保健所

3) 千葉県衛生研究所

(1984年9月29日受理)

処理を用いないGC法で定量し、UV法の値と比較し、桂皮酸の妨害の程度を調べた。結果はTable 2 に示したように両方法の定量値に大きな差はなく、特にUV法の値が高い傾向は見られなかった。この結果から、果実加工品中にはUV法に大きく影響するほどの桂皮酸は存在していないものと考えられ、その影響は無視できるものと思われる。

Table 2 Comparison of the Determination of Benzoic Acid in Fruit products by UV Method and GC Method

Sample	Found (ppm)	
	UV method	GC method
Pineapple juice	0.2	0.3
Canned peach with syrup	0.3	0.3
Canned summer orange with syrup	0.7	0.3
Canned grape with syrup	N. D.	N. D.
Plum jam	2.2	1.1
Ume jam	1.5	1.7
Kumquats marmalade	1.5	0.7
Blueberry jam	1.1	1.6
Apple jam	N. D.	0.1
Plum jam	1.4	0.9
Orange marmalade	0.5	0.6
Apricot jam	3.0	2.3
Canned cherry with syrup	1.6	2.6

N. D.: Not detected

3. 果実加工品中の安息香酸含有量

果実加工品を柑橘類、漿果類、核果類、その他の4種類に分類し、安息香酸含有量を調査した。

柑橘類の結果をTable 3 に示した。安息香酸含有量は0~2.9ppmの検出範囲で、ほとんどが1 ppm以下であった。漿果類の結果をTable 4 に示した。含有量は0~145 ppmの範囲で検出され、大きな幅が見られた。クランベリー加工品が59~145ppmと非常に高い値を示した他は10 ppm以下の含有量であった。核果類の結果をTable 5 に示した。含有量は0~24.5ppmの検出範囲であった。すもも、あんずがこの中では全般的に高い値を示していた。

Table 3 Contents of Benzoic Acid in Citrus Fruit Products

Sample	Found benzoic acid (ppm)
(Marmalade)	
Kumquat	1.5
Grapefruit	2.9
Lemon	N. D., 0.8
Orange	0.5
(Juice)	
Grapefruit	0.3, 0.6
Lemon	N. D.
Orange	N. D., 0.1, 0.3
(Canned with syrup)	
Summer orange	0.7

N. D.: Not detected

その他の果実加工品の結果をTable 6 に示したが0~0.6 ppmの検出範囲でTable 3~5と比較して含有量が少なく、また検出率も低かった。

以上の結果は永山⁵⁾らの調査結果とほぼ類似しており、一般的なバックグラウンド値が把握されているものと考えられる。

Table 4 Contents of Benzoic Acid in Berry Products

Sample	Found benzoic acid (ppm)
(Jam)	
Red currant	0.5
Black currant	0.1
Raspberry	0.1, 2.3, 8.6
Blueberry	1.1
Cranberry	1.2, 0
Figs	N. D.
Grape	N. D.
(Juice)	
Cranberry	5.9, 9.9, 14.5
Grape	0.1, 0.2, 0.2
(Canned with syrup)	
Blueberry	1.3
Marionberry	N. D.
Grape	N. D.
(Jelly)	
Red currant	1.5
(Dried)	
Grape	N. D.

N. D.: Not detected

Table 5 Contents of Benzoic Acid in Drupe Products

Sample	Found benzoic acid (ppm)
(Jam)	
Plum	1.4, 2.2, 5.7
Apricot	3.0, 4.0
Ume	1.5, 3.0
Peach	N. D., 0.1
Cherry	0.6, 1.6
(Juice)	
Plum	4.3, 5.0, 8.0
Peach	0.7, 0.9
(Canned with syrup)	
Plum	7.7
Apricot	8.9
Cherry	1.6, 2.0
Peach	0.3, 0.5
(Dried)	
Plum	6.9, 8.3
Apricot	1.4, 1, 2.4.5
Peach	0.8
Jujube	0.2, 1.0, 4
Howthorn (Sanzashi)	0.6

N. D.: Not detected

Table 6 Contents of Benzoic Acid in Other Fruit Products

Sample	Found benzoic acid (ppm)
(Jam) Apple	N. D.
(Juice) Pineapple	0.2, 0.2, 0.2
Apple	0.3, 0.6
(Canned with syrup) Pineapple	N. D.
Barthett pears	N. D.
(Dried) Pineapple	N. D.
Apple	N. D., N. D., N. D.
Banana	N. D., N. D.

N. D.: Not detected

4. クランベリー中の安息香酸について

クランベリー加工品からは100ppm近くの安息香酸が検出され、量的に多いためその由来が問題となりやすい食品である。小川¹¹⁾らは溶媒抽出、水蒸気蒸留及びアルカリ加水分解処理の3方法による定量値を比較し、3方法の値が同一である場合には添加されたもの、3方法の値が異なっている場合には天然に由来したものと判断を行っている。クランベリー加工品の場合上記のような方法による判断が可能かどうかについて検討を行うこととし、清涼飲料水のクランベリー果汁を試料として3方法で定量を行った。結果をTable 7に示した。水蒸気蒸留とアルカリ加水分解の値は差が見られなかったが、溶媒抽出と前2者の方法での値は大きな差が観察された。一方原料のクランベリー果実も入手したので、これについても水蒸気蒸留と溶媒抽出で定量したところ、溶媒抽出での値が440ppm、水蒸気蒸留での値が650ppmと多量の安

息香酸が検出されると同時に処理方法による差もクランベリー果汁と同様な傾向が観察された。溶媒抽出と水蒸気蒸留およびアルカリ加水分解法による定量値の差は結合型安息香酸の存在を示すとされているが、クランベリー果汁及び果実の場合3~4割が結合型で存在しているものと考えられる。

以上の結果から、クランベリー加工品の場合小川らの判別法は適用可能であり、果汁中の安息香酸が天然由来であることが確認できた。

IV 結論

果実加工品中の安息香酸の自然含有量を調査した。

1) 本調査に用いたUV法による安息香酸の果実加工品における回収率は10ppm添加で86~94%であった。

2) UV法では桂皮酸が定量を妨害するためGC法でUV法の値を確認したところ、両方法の値に大きな差は見られず、桂皮酸の影響は観察されなかった。

3) 果実加工品中の安息香酸含有量は柑橘類0~2.9ppm、漿果類0~145ppm、核果類0~24.5ppm、その他0~0.6ppmの検出範囲であり、クランベリー加工品が59~145ppmと調査食品の中では特に高い値を示した。

4) クランベリー加工品中の安息香酸について溶媒抽出、水蒸気蒸留、アルカリ加水分解処理の3方法で定量値を比較したところ、溶媒抽出と他の2法の間大きな差が見られた。また、原料のクランベリーから多量の安息香酸が検出され、かつ溶媒抽出と水蒸気蒸留の値に差が観察され、加工品と同様な傾向が見られた。これらの結果によりクランベリー加工品中の安息香酸は天然に由来することが確認された。

Table 7 Comparison of Benzoic Acid Contents in Cranberry juice by Three Method

Sample No.	Found benzoic acid (ppm)		
	Liquid-liquid extractin	Distillation	Alkaline hydrolysis
1	61	110	116
2	26	46	50

文献

- 1) 西本孝男, 上田雅彦, 田植栄(1968): 発酵乳に検出される安息香酸について, 食衛誌, 9: 60-62
- 2) 栗崎純一, 笹子謙治, 津郷友吉, 山内邦男(1973): チーズにおける安息香酸の生成について, 食衛誌, 14: 25-30
- 3) 西島基弘, 上田工, 大西操, 高橋尚子, 上村尚, 中里光男, 渡利優子, 木村康夫(1975): 天然由来による食品中の安息香酸に関する研究(Ⅱ) 豆およびその加工品について, 東京衛研年報, 26-1: 187-191
- 4) 児玉雅信, 刷所康守, 久保進(1975): 温州ミカンおよび夏ミカンの揮発酸, 日食工誌, 22: 228-233.
- 5) 永山敏広, 西島基弘, 安田和男, 斉藤和夫, 上村尚, 井部明広, 牛山博文, 永山美知子, 直井家壽夫(1983): 果実及び果実加工品中の安息香酸, 食衛誌, 24: 416-422
- 6) 宮本文夫, 佐伯政信(1983): 紫外外部吸光法による食品中の合成保存料の定量, 千葉衛研報告, 7: 40-44
- 7) 日本薬学会編(1980): 衛生試験法注解, 金原出版: 298-308
- 8) 新村壽夫(1979): 食品添加物の生化学と安全性, 地人書院: 141-143
- 9) 刈米達夫(1973): 第三版食品添加物公定書解説書, 広川書店: B-836-B-839
- 10) 北田善三, 佐々木美智子, 上田栄次(1979): 過マンガン酸カリウム処理により生成する安息香酸の原因物質, 奈良衛研年報, 13: 107-113
- 11) 小川俊次郎, 鈴木英世, 外海泰秀, 伊藤啓志男, 慶田雅洋(1980): 輸入高麗人参茶およびしなちく中の安息香酸の由来とその分析法について, 食衛誌, 21: 301-306