

二酸化硫黄分析法の検討

鈴木裕司¹⁾ 芳賀晋一 須釜久美子²⁾
 県中支所 ¹⁾ 県南保健福祉事務所 ²⁾ 前衛生研究所

要 旨

通気蒸留ーアルカリ滴定法による二酸化硫黄分析では、添加回収試験の回収率が低くなる問題があった。問題解決のために、分画試験及び通気ガスの影響の検討を行った。分画試験では、10分間通気及び加熱で留出が終了しない試料があった。通気ガスの違いによる影響の検討では、特に甘納豆（添加物：次亜硫酸ナトリウム）及びマンゴー（添加物：ピロ亜硫酸ナトリウム）は、空気で通気すると、窒素ガスで通気した場合よりも二酸化硫黄の含量が低くなった。

キーワード：通気蒸留ーアルカリ滴定法、次亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム

はじめに

亜硫酸塩類は、食品の漂白、保存及び酸化防止などの目的で使用されている食品添加物である。更に、食品により二酸化硫黄の残存量が定められている。

当支所では、主に通気蒸留ーアルカリ滴定法（以下，“アルカリ滴定法”とする。）で二酸化硫黄を測定しているが、添加回収試験の回収率が低くなる問題があった。このため、アルカリ滴定法による二酸化硫黄分析の精度の向上を目的として、分画試験及び通気ガスの影響の検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

材 料

1 試料

かんぴょう（添加物：二酸化硫黄（SO₂））、こんにゃく粉（添加物：なし）は、収去品の管理期限が切れたものを用いた。甘納豆（添加物：次亜硫酸ナトリウム（Na₂S₂O₄））、パイン（乾燥果実、添加物：亜硫酸塩）、マンゴー①（乾燥果実、添加物：二酸化硫黄（SO₂））、マンゴー②（乾燥果実、添加物：ピロ亜硫酸ナトリウム（Na₂S₂O₅））は、市販品を用いた。

2 試薬

亜硫酸水素ナトリウム、リン酸、メチル

レッド、メチレンブルーは、特級を用いた。

エタノール（99.5vol %）は、高速液体クロマトグラフ用を用いた。

過酸化水素溶液は、精密分析用を用いた。

消泡用シリコン油は、食品添加物規格品を用いた。

0.1mol/LNaOH 溶液、0.01mol/LNaOH 溶液は、容量分析滴定用を用いた。

脱気水は、蒸留水を煮沸し冷却したもの用いた。

3 標準亜硫酸溶液（1mg/mL）

亜硫酸水素ナトリウム 162.5mg を正確に量り、0.1mol/LNaOH 溶液に溶かして 100mL とした。

4 試液

0.3%過酸化水素溶液、リン酸溶液、混合指示薬は、食品衛生検査指針食品添加物編（以下，“指針”とする。）¹⁾に従って調製した。

5 装置及び器具

通気蒸留装置は、指針に準拠した装置を用いた。加熱器具は、ミクロバーナー又は小炎付きバーナーの小炎を使用した。

方 法

1 試験操作

フラスコ (A) に、 0.3 %過酸化水素溶液 10mL を入れ、 混合指示薬 3 滴を加えた後、 0.01 mol/LNaOH 溶液 1 滴を加えて、 溶液の色調をオリーブグリーンとして、 通気蒸留装置に取り付けた。

フラスコ (B) に試料の一定量、 脱気水 20 mL, エタノール 2mL, 消泡用シリコン油 2 滴及びリン酸溶液 10mL を加え、 速やかに通気蒸留装置に取り付けた。

試験は、 空気又は窒素ガスを、 0.5 ~ 0.6 L/min の速度で流しながら、 ミクロバーナーで炎の高さを 4 ~ 5cm とし、 フラスコ (B) の加熱を行った。 留出が終了する時間まで通気及び加熱を行った後、 フラスコ (A) をはずし、 試験溶液とした。 次に、 0.01 mol/LNaOH 溶液でオリーブグリーンになるまで滴定して、 二酸化硫黄含量を算出した。

2 分画試験

試料毎に試験操作のフラスコ (A) を内容液が変色しなくなるまで、 2 分毎に新しいものに取り替えた。 各試験溶液は、 0.01 mol/LNaOH 溶液でオリーブグリーンになるまで滴定した。

試料は、 ミクロバーナーにおいては、 ブランク添加 (標準亜硫酸溶液を 1.5mL 添加), かんぴょう (試料量 : 0.2g), こんにゃく粉 (試料量 : 1g), 甘納豆 (試料量 : 1g 及び 5g), パイン及びマンゴー①, ② (試料量 : 1g 及び 5g) を用い、 小炎においては、 ブランク添加 (標準亜硫酸溶液を 1.5 mL 添加), かんぴょう (試料量 : 0.2g), こんにゃく粉 (試料量 : 1g), 甘納豆 (試料量 : 1g 及び 5g), パイン及びマンゴー①, ② (試料量 : 5g) を用いた。

3 通気ガスの影響の検討

通気及び加熱は、 分画試験より得られた留出が終了する時間 (10 分間以下の場合は 10 分間) まで実施した。 なお、 試験は、 試料毎に空気及び窒素ガスで各 5 回実施した。

試料は、 ブランク添加、 かんぴょう (試

料量 0.2g), こんにゃく粉 (試料量 : 1g), 甘納豆 (試料量 : 5g), パイン及びマンゴー①, ② (試料量 : 5g) を用いた。

結果及び考察

1 分画試験

ミクロバーナーを用いた分画試験により得られた試料毎の留出終了時間を表 1 に示す。

ブランク添加、 かんぴょう、 こんにゃく粉の留出は、 空気及び窒素ガスとも、 6 分間以内に終了した。

甘納豆の留出は、 試料量 1g の場合空気及び窒素ガスとも 4 分間で終了した。 試料量 5 g の場合、 空気での留出は 6 分間で終了し、

表 1 留出終了時間 (ミクロバーナー使用)

試 料 名	留出終了時間 (分)	
	空 気	窒 素 ガ ス
ブランク添加	4	4
かんぴょう (試料量:0.2g)	6	6
こんにゃく粉 (試料量:1g)	6	6
甘納豆 (試料量:1g)	4	4
甘納豆 (試料量:5g)	6	10
パイン (試料量:1g)	10	10
パイン (試料量:5g)	14	22
マンゴー① (試料量:1g)	10	10
マンゴー① (試料量:5g)	12	18
マンゴー② (試料量:1g)	8	12
マンゴー② (試料量:5g)	14	34

窒素ガスでの留出は10分間で終了した。

パイン、マンゴー①の留出は、試料量1gの場合、空気及び窒素ガスとも10分間で終了した。試料量5gの場合、空気での留出は14分間以内で終了し、窒素ガスでの留出は22分間以内で終了した。

マンゴー②の留出は、試料量1gの場合、空気が8分間で、窒素ガスが12分間で終了した。5gの場合、空気での留出は14分間で終了し、窒素ガスでの留出は34分間で終了した。

マンゴー②の分画試験結果を図1に示す。

窒素ガスで通気したマンゴー②の留出は、空気の留出終了後も34分まで極少量ずつ続いている。このことから、窒素ガスでの通気では、留出する極少量の二酸化硫黄が空気中の酸素により分解されなかつたために、留出終了時間が空気よりも大幅に長くなつたと考えられる。

小炎を用いた分画試験により得られた試料毎の留出終了時間を表2に示す。

マンゴー②以外のすべての試料の留出終了時間は、ミクロバーナーよりも小炎を用いた方が空気及び窒素ガスともに長くなつた。マンゴー②の留出終了時間は、窒素ガスのみ長くなつた。

小炎での留出終了時間は、ミクロバーナーよりも長くなつたため、加熱器具の火力の強さにより、留出終了時間が変わると考えられる。

アルカリ滴定法での適当な試料量は、指針の注釈で、かんぴょう0.1～0.2g、こんにゃく粉及び甘納豆1g、乾燥果実5gと記載されている。また、通気及び加熱時間は、指針で約10分間と記載されている。しかし、パイン、マンゴー①、マンゴー②の留出は、指針による試料量5g、ミクロバーナーによる10分間通気及び加熱で、空気及び窒素ガスとも終了しなかつた。

今回の分画試験より、アルカリ滴定法での留出終了時間は、試料量の増加とともに長くなる傾向があるが、食品の種類、使用されている亜硫酸塩類、通気ガス等の試験条件でも変化すると考えられる。このため、

留出が終了したことを確認する必要があると考えられる。留出終了は、通気及び加熱する時間の経過後に、新しい過酸化水素溶液の入ったフラスコに変えて数分間通気及び加熱し、変色しないことで確認できる。

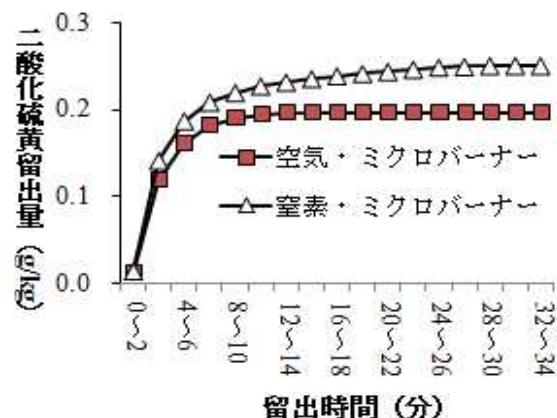


図1 マンゴー②の分画試験結果
(ミクロバーナー使用)

表2 留出終了時間 (小炎使用)

試料名	留出終了時間(分)	
	空気	窒素ガス
ブランク添加	6	6
かんぴょう (試料量:0.2g)	10	10
こんにゃく粉 (試料量:1g)	8	8
甘納豆 (試料量:1g)	6	6
甘納豆 (試料量:5g)	10	14
パイン (試料量:5g)	20	26
マンゴー① (試料量:5g)	18	26
マンゴー② (試料量:5g)	14	44

2 通気ガスの影響

空気及び窒素ガスにより試験した試料毎の二酸化硫黄含量を表3に示す。

窒素ガスで通気したすべての試料の二酸化硫黄含量の平均値は、空気で通気した試料の平均値よりも高かった。特に、空気で通気した甘納豆及びマンゴー②の二酸化硫黄含量の平均値が低かった。

検討に用いた甘納豆は、次亜硫酸ナトリウムを漂白剤として使用している。この次亜硫酸ナトリウムは空気中の酸素により分解されやすいために、二酸化硫黄含量が少なくなったと考えられる。

窒素ガスで通気すると、極少量ずつ留出してくる二酸化硫黄は、空気中の酸素により分解されない。そのため、窒素ガスで通気したマンゴー②の二酸化硫黄含量は、空気で通気したそれよりも高くなつたと考えられる。

指針の注釈に、アルカリ滴定法では、窒素ガスの代わりに空気を用いても良いと記載されているが、検討に用いた甘納豆及びマンゴー②は、特に空気で通気した場合の二酸化硫黄含量が少なかつたので、通気に

窒素ガスを使用する必要があると考えられる。

まとめ

アルカリ滴定法での留出終了時間は、試料量の増加とともに長くなる傾向があるが、食品の種類、使用されている亜硫酸塩類、通気ガス等の試験条件により留出終了時間は変わると考えられる。

アルカリ滴定法では、10分間の通気及び加熱で留出終了しない場合があるため、二酸化硫黄の留出終了を確認する必要がある。

空気中の酸素により分解されやすいと考えられる次亜硫酸ナトリウムや、二酸化硫黄が極少量ずつ長時間留出する試料は、空気中の酸素により分解されて二酸化硫黄含量が特に低くなると考えられるため、通気に窒素ガスを使用する必要があると考えられる。

引用文献

- 1) 社団法人日本食品衛生協会、食品添加物編 2003. 食品衛生検査指針

表3 二酸化硫黄含量

試料名	空気		窒素ガス	
	通気時間 (分)	二酸化硫黄含量 (g/kg)	通気時間 (分)	二酸化硫黄含量 (g/kg)
ブランク添加	10	0.935 ± 0.00246	10	0.937 ± 0.00207
かんぴょう (試料量:0.2g)	10	2.63 ± 0.0276	10	2.67 ± 0.0172
こんにゃく粉 (試料量:1g)	10	0.409 ± 0.00194	10	0.422 ± 0.00425
甘納豆 (試料量:5g)	10	0.065 ± 0.00107	10	0.074 ± 0.000210
パイン (試料量:5g)	14	0.649 ± 0.0167	22	0.690 ± 0.00206
マンゴー① (試料量:5g)	12	0.418 ± 0.0183	18	0.448 ± 0.00615
マンゴー② (試料量:5g)	14	0.211 ± 0.00836	34	0.278 ± 0.00746

二酸化硫黄含量：平均値±標準偏差，n=5