

うに中ほう酸の簡易分析

山口県衛生公害研究センター

田坂美和子・岡 日出生

Simple Analysis of Boric Acid in Sea-urchins

Miwako TASAKA, Hideo OKA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

平成8年3月、東京都で原料うに及び製品から食品添加物としては認められていないほう酸が検出された旨の通報が入ってきた。これと目を置かずに当センターに輸入業者と加工業者からうに中のほう酸含有量の分析依頼が多数持込まれた。

ほう酸の分析法は衛生試験法¹⁾や食品衛生検査指針²⁾に記載されている。この方法には前処理法として試料を灰化する方法(灰化法)がとられているため、長時間を要し、早急に結果を求められる場合不相当である。そこで試料の前処理として水で直接ほう酸を抽出(水抽出法)した後、うに中のほう酸含量を測定し、検査精度及び操作の簡便性について灰化法と比較検討した。

試験方法

1 試薬

エチルヘキサンジオール・クロロホルム溶液：2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール10mLをとりクロロホルムを加えて100mLとする。

クルクミン・酢酸溶液：クルクミン0.1gをとり、酢酸に溶かして100mLとする。

ほう酸標準原液：ほう酸(和光純薬製)をデンケータ(硫酸)中で5時間乾燥した後、500.0mgを正確に量り、水に溶かして正確に1000mLとし、ほう酸標準原液とする。

ほう酸標準溶液：ほう酸標準原液10.0mLをとり、水を加えて1000mLとする。この溶液1mLはほう酸5 μ gを含む。

上記の試薬類は全てポリプロピレン(PP)製容器に保存する。

2 材料

中国産原料生うに13検体、韓国産及びカナダ産原料うに各2検体、チリ産原料うに1検体、市販の生食用うに10皿及び瓶詰うに加工品20検体を用いた。

3 試験溶液の調製

(1) 灰化法による試験溶液の調製

試料約5gをとり、1%炭酸ナトリウム溶液5mLを加えてよくかき混ぜアルカリ性とした後、水浴上で蒸発乾固し、その後電気炉に入れ、約500℃で灰化する。灰化後の試料に10%硫酸5mLを加えて溶かし、PP製メスフラスコに移し、水を加えて正確に100mLとし試験溶液とする。

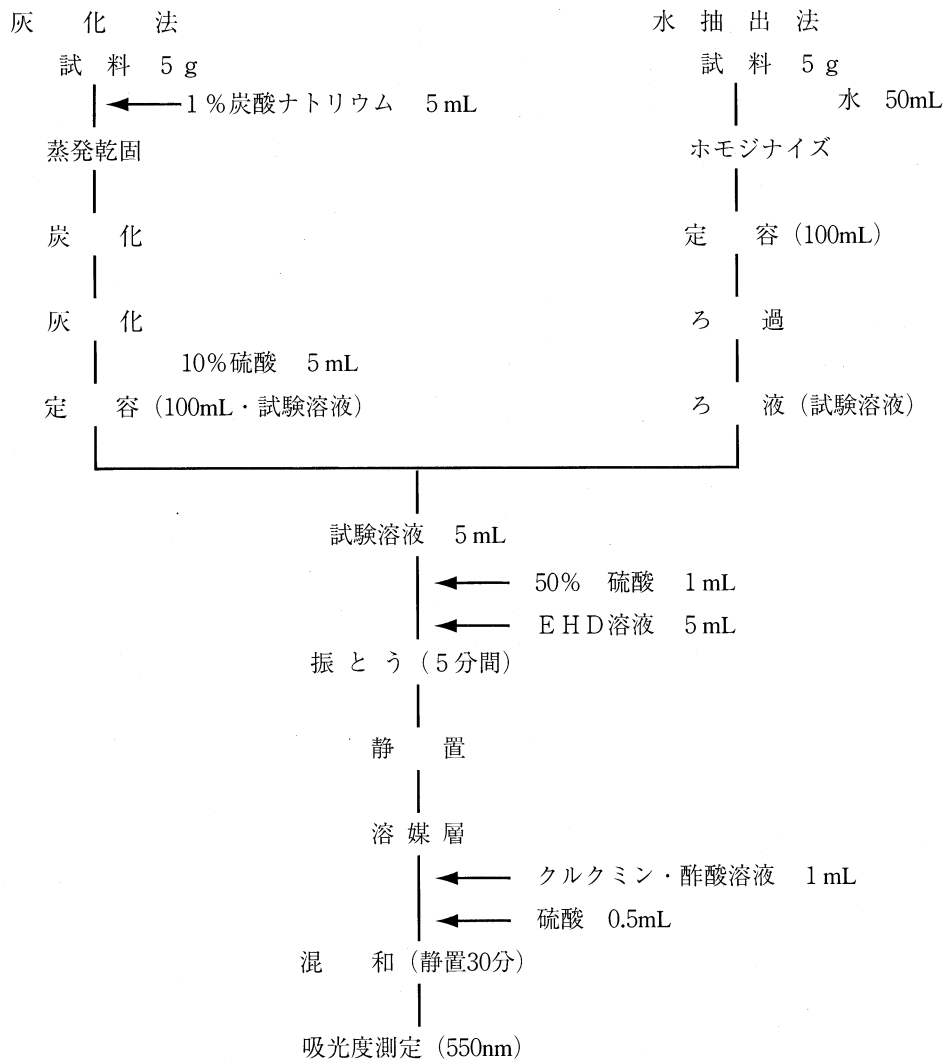
(2) 水抽出法による試験溶液の調製

うにの約5gを正確に100mLのPP製メスフラスコに直接秤取し、水約50mLを加える。これをホモジナイザーで均一にした後、水を加えて正確に100mLとする。よく振り混ぜた後、ろ過し、ろ液を試験溶液とする。

4 試験操作

試験溶液5mLをPP製試験管にとり、50%硫酸1mLを加え強酸性にする。次いでエチルヘキサンジオール・クロロホルム溶液5mLを加え、栓をしてよく振り混ぜ、静置し二層に分離するのを待って下層のクロロホルム層をとる。この液1mLをPP製試験管にとり、クルクミン・酢酸溶液1mL及び硫酸0.5mLを加えて混和し、30分間静置する。次いでエタノール25mLを加えて振り混ぜ、10分間以上静置した後、波長550nmで吸光度を測定する。

灰化法及び水抽出法によるほう酸の分析法の概略を方法に示す。



方法 抽出法の違いによる法酸試験法

5 検量線の作成

ほう酸標準溶液の 0, 1, 2, 3, 4及び5mLをPP製試験管に採り、水を加えて5mLとする。これに50%硫酸1mLを加え、以下試験溶液と同様の操作をしてほう酸標準溶液の0mLを対照液として用い、550nmにおける吸光度を測定し、濃度と吸光度の関係をプロットし、検量線を作成する。このときの検量線は図1に示す。

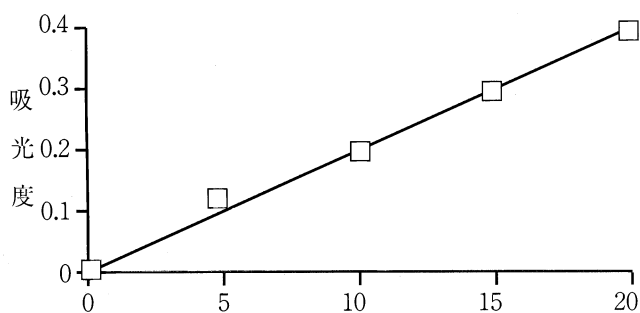


図1 ほう酸の検量線

結果及び考察

1 前処理の違いによるくり返し試験

ほう酸を添加していないと考えられる市販の輸入生食用うに（3パック分）をホモジナイザーで均一にし、前処理として水抽出法及び灰化法で試験溶液を調製し、以下試験方法に従って10回くり返しほう酸を定量し、バラツキを検討した。その結果、水抽出法では平均0.0169g/kg（範囲0.011～0.020）、標準偏差0.0033、灰化法では平均0.0115g/kg（範囲0.008～0.014）、標準偏差0.0020であり、水抽出法の方が高い値を示した。

2 添加回収試験

先の繰り返し試験において灰化法が低めの値を示したので、均一にした生食用うに5gにほう酸2.00mgを添加し、灰化法と水抽出法で試験溶液を調製し、以下試験方法に従ってそれぞれ5回繰り返しほう酸を定量し、回収率を求めた。その結果を表1に示した。水抽出法は灰化法に比較

して、回収率は平均で10%高く、変動係数は1/3でバラツキも小さく水抽出法の方が回収率、精度ともに良好な結果を得た。灰化法の回収率が低く、バラツキも大きいことは、灰化に先立って添加するアルカリ剤の不足により、灰化の途中でほう酸が揮散するためか、強熱することにより不溶性の酸化ほう素になるためと考えられる。

以上の結果から、灰化法の定量値は少し低いが公定法として採用されている現在、水抽出法を用いてスクリーニングを行い、0.1g/kg以上のものについて灰化法を併用する方が効率的と考える。

表1 ほう酸添加回収試験結果

(単位：%)		
No	水抽出法	灰化法
1	91.6	73.0
2	95.8	86.6
3	94.2	88.5
4	89.6	86.7
5	86.1	65.0
平均	91.5±3.8	80.0±10.4
変動係数	4.1	13.0

3 輸入原料うに、生食用うに及び製品のほう酸含量

当センターに依頼された原料うに、市販の生食用うにと瓶詰うにについて、前処理として水抽出法でほう酸含量を測定した。その結果を表2、表3及び表4に示した。なお、表2のNo.6~No.13については違反品として処分の対象となるため公定法の灰化法で行ったものである。原料うにについてはほう酸を明らかに添加したと考えられるものが8検体あった。製品についてはいずれも原料由来と考えられ、厚生省が添加の可能性があるとした暫定値の0.1g/kgは妥当と考える。

まとめ

- うに中のほう酸分析における前処理として、灰化法と水抽出法について検討した。
- 水抽出法を用いることにより、分析時間が大幅に短縮できた。
- 水抽出法と灰化法とでは回収率に差があり、水抽出法の方が良かった。
- 生食用うにのほう酸含量は約0.01~0.03g/kgであった。

表2 輸入原料生うにのほう酸分析結果

(単位：g/kg)		
No	定量値	産地
1	0.032	中国
2	0.053	〃
3	0.019	〃
4	0.019	〃
5	0.032	〃
6	7.37	〃
7	8.72	〃
8	6.70	〃
9	3.27	〃
10	3.41	〃
11	0.682	〃
12	2.37	〃
13	3.08	〃
14	0.020	韓国
15	0.075	〃
16	0.024	カナダ
17	0.024	〃
18	0.036	チリ

表3 生食用うにのほう酸含量

(単位：g/kg)	
No	定量値
1	0.019
2	0.019
3	0.016
4	0.011
5	0.011
6	0.018
7	0.029
8	0.030
9	0.032
平均	0.0256±0.0079

5 輸入原料生うに(18検体)のほう酸含有量は0.019～8.715g/kgで、明らかに添加されたと推定されるものが8検体あった。

表4 瓶詰うにのほう酸分析結果
(単位：g/kg)

No	定量値
1	0.006
2	0.006
3	0.018
4	0.018
5	0.018
6	0.021
7	0.018
8	0.018
9	0.013
10	0.019
11	0.018
12	0.016
13	0.019
14	0.021
15	0.018
16	0.010
17	0.015
18	0.020
19	0.014
20	0.018

文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解. 1990年版, 金原出版, 590～592 (1990)
- 2) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針. 理化学編. 日本食品衛生協会.203～206 (1991)