みかん缶詰中のメチルセルロースの定量

四方田千佳子*・豊田正武*・伊藤誉志男*・原田基夫*

Determination of Methyl Cellulose in Canned Mandarin Oranges

Chikako YOMOTA*, Masatake TOYODA*, Yoshio ITO*, Motoo HARADA*

* National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch;
1-1-43, Hoenzaka, Higashi-ku, Osaka 540

A determination method of methyl cellulose (MC) from canned mandarin oranges was developed by using semimicro Zeisel apparatus and gas chromatography. MC was extracted from 25 g of sample with water and the solution was dialyzed against water for 2 hours. The inner solution was evaporated to 3 ml, and passed through the gel permeation chromatographic column (Toyopearl HW-60F, 1.5×30 cm) by water in order to remove the low molecular weight substances which have the methoxyl groups. The fraction containing MC was condensed to 1 ml and transferred into semimicro Zeisel apparatus to decompose of MC. The methyl iodide caught in ethyl acetate was determined by gas chromatography equipped with a flame ionization detector. The recovery of MC at the level of 0.1% was 86%. MC contents in eleven samples of commercial canned mandarin oranges was determined, three samples in which contained 0.0008-0.0015%. (Received Jul. 17, 1984)

メチルセルロース (MC) はセルロースのメチルエーテルで、従来食品添加物としてメトキシ基含量 26~33% のものが、乳化剤、安定剤、保水剤等として用いられてきた。しかし、現在は大部分が建築工業における壁剤、化粧品工業でのシャンプー等に使用されており、食品ではわずかにみかんの缶詰などに用いられているにすぎない。すなわち、みかんの缶詰の場合、MC は白濁防止剤として 0.001~0.002% 添加され、これは MC を安定剤として用いた場合の 0.05~0.07% よりかなり低い値である¹⁾。

MC の定量法としては“食品中の食品添加物分析法”²⁾にセミマイクロ Zeisel 装置及びガスクロマトグラフィーを用いる方法が記載されているが、みかんの缶詰中の MC の定量法については詳細に検討されていない。又、MC を酸加水分解後、糖のガスクロマトグラフィーを行った例³⁾もあるが、メトキシ基の置換度が不均一であるため多くのピークが見られ、定量に用いることは困難であると考えられる。

本報では、前処理としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて妨害物質除去後、MC

を Zeisel 装置により分解し、生成したヨウ化メチルをガスクロマトグラフィーで定量することにより、みかんの缶詰中の MC の定量が可能となったので報告する。

実験方法

1. 試薬・試料

メチルセルロースは信越化学(株)製 SM-100 (メトキシ基 27.5~31.5%) を用いた。その他の試薬はすべて市販の特級品を用いた。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 用ゲルとして Toyopearl HW-60F を用いた。

赤リン懸濁液: 赤リン 1 g を水 100 ml に懸濁させた。

みかん缶詰 11 検体は市場より購入して用いた。

2. 試料の調製

みかん缶詰の内容物をすべてミキサーで 1 分間均質化し、その 25 g を採り水 40 ml 及びセライト 1 g を加えてよく振とうした後遠心分離する。上澄液を取り、同様の操作をもう一度繰り返して上澄液は合わせて透析チューブに入れ 1 l の水に対して 2 時間透析した。この内液を濾紙、ついで 3.0 μ m のメンブランフィルターにより

* 国立衛生試験所大阪支所 (〒540 大阪市東区法円坂 1-1-43)

ろ過し不溶物を除いてから、約 3 ml となるまで減圧濃縮した。この液を Toyopearl HW-60F カラム (1.5×30 cm) による GPC につけ、水で溶出させて 3.3 ml ずつ分取した。フラクション 7～9 を濃縮して 1 ml とし試料とした。

3. セミマイクロ Zeisel 装置による MC の分解

セミマイクロ Zeisel 装置は既法²⁾に従い作製したものをを用いた。分解フラスコに、調製した試料、ヨウ化水素酸 8 ml、沸騰石を入れ、窒素ガスを通じながら 160°C の油浴により加熱した。発生するヨウ化メチルは赤リン懸濁液を通して洗浄し、ドライアイス/メタノール冷却下で酢酸エチル 8 ml により捕集した。得られた捕集液は酢酸エチルにより 10 ml の定容とした。

4. ガスクロマトグラフィー (GC)

得られた酢酸エチル溶液中のヨウ化メチルを GC により定量した。ガスクロマトグラフは柳本製作所 (株) の G80 型水素炎イオン化検出器付を用い、カラムは chromosorb 101 (mesh 60～80), 3.3×1.5 m を用いた。カラム温度 128°C、注入部温度 200°C で、キャリアガスは窒素とし流速 15 ml/分で測定した。

結 果

1. ガスクロマトグラフィー (GC) における溶媒の検討

GC 測定用の溶媒を検討したところ、エーテル、アセトン、ヘキサンは溶媒ピークとヨウ化メチルのピークが重なるため不適当で、酢酸ブチル、トルエンは溶媒ピークの tailing が大きく定量に 30 分以上を要した。酢酸エチルはヨウ化メチルのピークとの分離も良好で tailing も小さかった。従って、ヨウ化メチルの捕集溶媒として酢酸エチルを用いることとした。

2. メチルセルロースの GC 及び検量線の作成

メチルセルロース (MC) 1 mg を試料として、Zeisel 装置で分解した時の GC チャートを Fig. 1 に示した。生じたヨウ化メチルの保持時間は 3.8 分であった。

次に MC を標準として GC 用検量線を作成したところ、Fig. 2 に示すように良好な直線関係が得られた。

3. MC のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

みかんには MC 以外のメトキシ基を含む妨害物質が含まれることが知られている。そこで GPC により妨害物と MC の分離を試みた。Fig. 3 に Toyopearl HW-60F カラムによる MC の溶出パターンを示した。各フラクションの MC の定量はアンソロン硫酸法⁴⁾により

Fig. 1 Gas chromatograms of methyl iodide
An arrow indicate the peak of methyl iodide

Fig. 2 Calibration curve of methyl cellulose (MC)

Fig. 3 Elution pattern of MC in gel permeation chromatography by using Toyopearl HW-60F column (1.5×30 cm)

Fig. 4 Gas chromatograms of methyl iodide

A; before GPC, B; GPC fraction 6-9, C; GPC fraction 10-20

Arrows indicate retention time of methyl iodide.

行った。これより、MCの全回収率は97%でフラクション7~9をとると90%のMCが回収された。

次にFig. 4にMCを含まないみかんの缶詰5gからの抽出溶液をそのまま定量した場合(A)と、GPCによりフラクション7~9を取った場合(B)、及びフラクション10~20を取った場合(C)のGCチャートを示した。図中、矢印はヨウ化メチルの保持時間を示す。Aのヨウ化メチルと同一位置に見られるピークは、Bではほとんど見られず、フラクション10~20のCに見られることから、GPCによりMCと妨害物の分離が可能であることが明らかとなった。

4. 添加回収実験

MCを含まないみかんの缶詰にMCを0.001%, 0.1%添加して回収実験を行った。回収率は0.01%添加で

やや低く62.0%であったが、0.1%添加で86.2%と良好であった。

5. 市販みかん缶詰中のMC含有量の測定

市場より購入したみかんの缶詰11検体中のMC含有量を測定したところ、MC添加の表示のない7つの検体でもガスクロマトグラム上微小なピークが見られた。その量はMC相当量で平均 8 ± 1.5 ppmとほぼ均一に検出されることから、GPCでも除去できないメトキシル基含有成分と思われる、測定値はこの値を差し引いて示すことにした。MC添加と表示のあった4検体中、3検体からMCが0.0015%, 0.0012%, 0.0008%検出されたが残りの1検体から検出されなかった。

要 約

- (1) GPCにより妨害物質を除去することにより、みかんの缶詰中のMC定量が可能となった。
- (2) みかんの缶詰にMC 0.1%添加したところ回収率は86%と良好であった。
- (3) 市販のみかんの缶詰では11検体中3検体に0.0008~0.0015%のMCが検出された。

文 献

- 1) 食品添加物公定書解説書編集委員会編：第四版食品添加物公定書解説書（廣川書店、東京），p. B-940（1979）。
- 2) 厚生省環境衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法（講談社、東京），p. 550（1982）。
- 3) SCHMOLK, W., MERGENTHALER, E.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **152**, 263（1973）。
- 4) 日本生化学会編：生化学実験講座第4巻，糖質の化学（下）（東京化学同人、東京），p. 370（1976）。（昭和59年7月17日受理）