ノート

硫黄化合物を含む食品中の亜硫酸分析における比色法の問題点とその改良

(平成 16 年 6 月 21 日受理)

下井 俊子*[†] 井部 明広* 田端 節子* 鈴木 仁*
貞升 友紀* 安井 明子* 斉藤 和夫*The Problem and Improvement of Colorimetric Method for Determination of Sulfite
in Foods Containing Sulfur CompoundsToshiko SHIMO[†], Akihiro IBE, Setsuko TABATA, Jin SUZUKI, YUKI SADAMASU,
Akiko YASUI and Kazuo SAITO(Tokyo Metropolitan Institute of Public Health: 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku,
Tokyo 169-0073, Japan; [†]Corresponding author)

The modified Rankine colorimetric method for measuring sulfite added to food as a food additive has a low determination limit and is little influenced by interfering substances from foods. However, it can give erroneous results for foods containing Liliaceae *Allium*. So, four different methods, alkaline titration, a colorimetric method, ion chromatography and qualitative analysis with potassium iodate-starch paper, were examined. It was found that the sodium azide used in the colorimetric method forms sulfur dioxide during bubbling and heating. The proposed colorimetric method can be applied to food containing sulfur compounds, if sodium azide is omitted and 1% triethanolamine solution is used as an absorbent instead of 0.1 mol/L sodium hydroxide solution.

(Received June 21, 2004)

Key words: 亜硫酸塩 sulfite; 硫黄含有食品 food containing sulfur compounds; 比色法 colorimetric method; アジ化ナトリウム sodium azide; イオンクロマトグラフィー ion chromatography; ヨウ素酸カリウム・デンプン紙 potassium iodate-starch paper; 改良ランキン蒸留装置 modified Rankine apparatus

緒 言

現在、二酸化硫黄および亜硫酸塩類は食品の漂白、保存、酸化防止などを目的とし、食品添加物として種々の食品に使用されている。しかし、喘息発作を引き起こす作用が判明し、米国ではサラダに使用された亜硫酸によるアレルギーでの死亡例が報告されている¹⁾。わが国でも食品衛生法で亜硫酸の残存量としての使用基準が定められている。

著者らは食品中の亜硫酸およびその塩類の分析に、ヨウ素酸カリウム・デンプン紙を用いた定性法（以下定性法）および定量法として通気蒸留-アルカリ滴定法（以下滴定法）と通気蒸留-比色法（以下比色法）を用いている。このうち、現在わが国では食品衛生検査指針などに記載のある滴定法と比色法²⁾が最も広く用いられている。比色法は滴定法に比べ、試料中の揮発性の酸などの妨害物質の影響を受けにくく検出限界が低いなどの特長があり^{2), 3)}信頼性

の高い方法とされ、比色法のみで結果で亜硫酸の定量値を求めて検査結果とする検査機関も多いと思われる。

著者らは食品中の亜硫酸（以下 SO_2 ）分析を行っていく中で、亜硫酸塩を使用していない試料において、比色法のみで陽性となる事例を認めた。これは、硫黄化合物を多く含有しているとされるユリ科ネギ属を含む食品で顕著であった。このことは食品衛生法第 19 条における表示違反となる可能性がある。そこで種々の方法で硫黄化合物を含有する各種食品中の SO_2 を分析し、その原因を検討し解明した結果を報告する。

実験方法

1. 試 料

2001 年 1 月から 2003 年 3 月に東京都内で購入した亜硫酸塩を使用していないユリ科ネギ属およびアブラナ科の野菜、キノコなど、市販の農産物 27 種類 182 検体を用いた。試料は可食部を細切して使用した。

2. 試 薬

ヨウ素酸カリウム・デンプン紙: ADVANTEC(株)製

[†] 連絡先

* 東京都健康安全研究センター: 〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

の試験紙を用いた。

1%トリエタノールアミン溶液（以下 TEA）：トリエタノールアミン（和光純薬工業（株）製，特級）10 g を水に溶かして 1 L とし，窒素ガスを 5 分間通気して脱気した。

その他の試薬はすべて食品衛生検査指針²⁾に従って調製した。

3. 装 置

通気蒸留装置：改良ランキン蒸留装置²⁾を用い，蒸留ガス噴き出し管の先端部内径は 1 mm とした⁴⁾。

イオンクロマトグラフ：DIONEX 社製 DX-500 シリーズ

4. 測 定 法

1) 比色法

食品衛生検査指針²⁾に準じて行い，加熱蒸留時間は 15 分とした⁵⁾。なお以後「比色」とは比色法の蒸留操作を除いた測定操作の部分，すなわち捕集液に試薬を加えて発色させ，ブランク値を引いた値より検量線から定量値を求める操作とした。

2) 滴定法

食品衛生検査指針²⁾に準じて行い，加熱蒸留時間は 15 分とした⁵⁾。

3) 定性法

衛生試験法・注解⁶⁾に準じて行い，試料 10 g に 85% リン酸を 10 mL 加え 60 分間放置した。本試験紙の検出感度は SO₂ として 1 mg/kg であった。なお以後「定性」とは，捕集液 10 mL を採り，同様に試験紙で定性することとした。

4) イオンクロマトグラフィー（以下 IC 法）

松本らの方法⁵⁾に準じて行った。捕集液は TEA 20 mL とし，試料は 5 g とした。蒸留装置にあらかじめ窒素ガスを通気した後，毎分 0.5～0.6 L の速度で通気しながら加熱蒸留し，捕集液をイオンクロマトグラフで分析した。本法の検出限度は SO₂ として 0.2 mg/kg であった。なお以後「IC」とは，IC 法の蒸留操作を除く測定操作のみ，すなわち捕集液をイオンクロマトグラフで分析する操作とした。

5) IC 条件

分析カラム：Ionpac AS 12A (4 mm i.d.×200 mm)，ガードカラム：Ionpac AG 12A (4 mm i.d.×50 mm) 以上 DIONEX 社製，移動相：2.7 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液－0.3 mmol/L 炭酸水素ナトリウム溶液，カラム温度：30℃，流速：1.5 mL/min，検出器：電気伝導度，注入量：50 μL

結果および考察

1. 各食品における 3 種の分析法による測定結果

硫黄化合物を含む食品から比色法で SO₂ の測定値が得られる事例について，試料の種類による差やそれぞれの個体差について検討した。滴定法および定性法の結果についてもあわせて Table 1 に示した。

1) ユリ科ネギ属

ユリ科ネギ属において，比色法ではほぼ全試料で SO₂ としての測定値が得られ，その最大値はリーキ（ニラネギ）で 108 mg/kg であった。また測定値には個体差が見られ，九条ネギでは最大値と最小値の差は約 22 倍であった。滴定法ではニンニク類のみで測定値が得られ，定性法ではすべての試料で陰性であった。

比色法の測定値を試料の種類別にみると，ネギおよび玉ネギ類で高い測定値を示すものがあり，食品衛生法のその他の食品の使用基準 0.030 g/kg (30 mg/kg) を超えたものは，ネギ類 8 種中 6 種，玉ネギ類 5 種中 3 種であり，これらを含む製品は食品衛生法違反と判定される可能性が示唆された。ニンニク類も高めの値となったが 30 mg/kg を超えたものはなく，ラッキョウ，ニラ類はユリ科ネギ属の試料の中で最も低い値を示した。

2) アブラナ科

アブラナ科の試料では，比色法でほぼすべての試料から，滴定法，定性法ではすべての試料から SO₂ は検出されなかった。

3) キノコ

比色法では，シイタケで最大 25 mg/kg の測定値が得られたが，これ以外のほとんどの試料から SO₂ は検出されなかった。滴定法および定性法ではすべての試料から検出されなかった。

以上の結果，比色法で硫黄化合物を含む食品を分析すると，SO₂ が使用されていない試料でも測定値が得られ，その値には種差とともに個体差が認められた。なお，比色法および滴定法の蒸留時間は松本らの方法⁵⁾に従い 15 分間とした。蒸留時間に関しては，きくらげなどで 10 分間では SO₂ が検出されず，10～20 分間の加熱で検出されるものがあることが知られている²⁾。しかし今回の試料では，蒸留時間が 10 分間の場合でも亜硫酸の測定値が得られ，15 分間の蒸留によりその値が増加することはなかった。

2. 4 種の方法による亜硫酸定量値の比較

SO₂ の定量法の中で，滴定法は捕集液中で SO₂ を硫酸に変えて定量するが，比色法と IC 法は捕集液中の SO₂ をそれぞれ比色およびイオンクロマトグラフで直接分析する。そこで比色法と IC 法を用いて硫黄化合物を含む同一の試料を分析し比較した結果を Table 2 に示した。なお，滴定法および定性法での結果は Table 1 と同様であり，滴定法ではニンニク類を除くすべてで，定性法ではすべての試料で検出されなかった。

1) ユリ科ネギ属

ユリ科ネギ属の試料では比色法ではほぼすべての試料で高い測定値が得られた。IC 法でも測定値は得られたが，その値の多くは比色法の検出限度以下であり，亜硫酸が検出されなかった定性法および滴定法の結果と一致した。

比色法では捕集液ブランクで SO₂ 以外の発色物質の影響を除いている。しかし，今回ユリ科ネギ属で高い値を示した試料は，この操作で測定値の補正ができなかった。さ

Table 1. Determination of Sulfite in Foods Containing Sulfur Compounds by Three Methodsa. Liliaceae *Allium* (Yuri-ka negi-zoku)

Sample	Number of samples	Qualitative method* ¹	SO ₂ (mg/kg)	
			Titrimetric method* ²	Colorimetric method* ³
Welsh onions				
Turfed stone leek (Wakegi)	6	ND* ⁴	ND	1, 3, 5, 19, 29, 34
Shimonitanegi	3	ND	ND	ND, 8, 10
Bannounegi	3	ND	ND	3, 5, 37
Leek (Niranegi)	3	ND	ND	22, 42, 108
Green onion (Hanegi)	3	ND	ND	10, 10, 20
Kujyonegi	6	ND	ND	2, 3, 12, 14, 29, 45
Welsh onion, branched (Nebukanegi)	8	ND	ND	4, 5, 7, 12, 20, 20, 32, 68
Asatsuki	6	ND	ND	4, 5, 9, 10, 13, 38
Onions				
Shallots	3	ND	ND	10, 32, 65
Red onion	3	ND	ND	11, 21, 25
Onion	7	ND	ND	12, 16, 31, 34, 35, 43, 49
Spring onion (Shintamanegi)	3	ND	ND	3, 17, 24
Ha-tamanegi	2	ND	ND	19, 45
Garlics				
Garlic (Ninniku 1 pen-shu)	3	ND	15, 14, 13	1, 1, 4
Garlic (Ninniku 6 pen-shu)	3	ND	14, 12, 22	10, 14, 28
Garlic·odorless	3	ND	ND	8, 10, 16
Scallions				
Scallion (Rakkyo)	6	ND	ND	ND, 1, 2, 3, 3, 11
Chinese chives				
Chinese chives	6	ND	ND	ND, ND, ND, ND, 1, 13
Gyoja-ninniku	3	ND	ND	2, 5, 10

b. Cruciferae (Aburana-ka)

Sample	Number of samples	Qualitative method	SO ₂ (mg/kg)	
			Titrimetric method	Colorimetric method
Radish (Daikon)	9	ND	ND	ND
Cabbage	3	ND	ND	ND
Broccoli	3	ND	ND	ND
Wasabi	3	ND	ND	ND, 1, 9

c. Mushrooms

Sample	Number of samples	Qualitative method	SO ₂ (mg/kg)	
			Titrimetric method	Colorimetric method
Shiitake mushroom	3	ND	ND	4, 11, 25
Winter mushroom (Enokitake)	3	ND	ND	ND
Nameko mushroom	3	ND	ND	ND
Hen of the wood (Maitake)	3	ND	ND	ND

*¹: Potassium iodate-starch paper*²: Alkaline titration*³: *p*-Rosaniline method*⁴: Not detected (qualitative method, colorimetric method: < 1 mg/kg, titrimetric method: < 5 mg/kg)

Table 2. Determination of Sulfite in Foods Containing Sulfur Compounds by Colorimetric Method and Ion Chromatographya. Liliaceae *Allium* (Yuri-ka negi-zoku)

Sample	SO ₂ (mg/kg)	
	Colorimetric method* ¹	Ion chromatography
Welsh onions		
Turfed stone leek (Wakegi)	12	3.7
Shimonitanegi	18	ND* ²
Bannounegi	9	0.9
Leek (Niranegi)	4	0.4
Green onion (Hanegi)	36	ND
Kujyonegi	8	1.1
Welsh onion, branched (Nebukanegi)	22	1.3
Asatsuki	22	1.5
Onions		
Schalots	3	0.3
Red onion	8	1.7
Onion	18	1.5
Spring onion (Shintamanegi)	36	ND
Ha-tamanegi	45	28
Garlics		
Garlic (Ninniku 1 pen-shu)	27	14
Garlic (Ninniku 6 pen-shu)	7	0.5
Garlic·odorless	10	5
Scallions		
Scallion (Rakkyo)	ND	ND
Chinese chives		
Chinese chives	ND	0.6
Gyoja-ninniku	ND	ND

b. Cruciferae (Aburana-ka)

Sample	SO ₂ (mg/kg)	
	Colorimetric method	Ion chromatography
Radish (Daikon)	2	0.9
Cabbage	3	0.3
Broccoli	2	1.9

c. Mushrooms

Sample	SO ₂ (mg/kg)	
	Colorimetric method	Ion chromatography
Shiitake mushroom	46	ND
Winter mushroom (Enokitake)	ND	ND
Nameko mushroom	ND	ND
Hen of the wood (Maitake)	ND	ND

Qualitative method (potassium iodate-starch paper): All samples were ND.

Titrimetric method (Alkaline titration): All samples were ND except garlic (Ninniku 1pen-shu) 14 mg/kg and garlic (Ninniku 6 pen-shu) 11 mg/kg.

*¹: *p*-Rosaniline method

*²: Not detected (qualitative method, colorimetric method: <1 mg/kg titrimetric method: <5 mg/kg, ion chromatography: <0.2 mg/kg)

Table 3. Influences of Reagents and Absorbent Solutions on the Formation of SO₂a. Liliaceae *Allium* (Yuri-ka negi-zoku)

Sample	Method	SO ₂ (mg/kg)			
		TEA* ¹		NaOH	
		Dimedone·NaN ₃	—	+	—
Welsh onions					
Turfed stone leek (Wakegi)	Colorimetry* ²	ND* ⁵	1	ND	18
	I C* ³	ND	3	ND	18
	Test paper* ⁴	ND	+	ND	+
Shimonitanegi	Colorimetry	ND	27	ND	31
	I C	ND	24	ND	32
	Test paper	ND	+	ND	+
Bannounegi	Colorimetry	ND	19	ND	18
	I C	ND	13	1	16
	Test paper	ND	+	ND	+
Leek (Niranegi)	Colorimetry	ND	26	ND	80
	I C	ND	29	2	80
	Test paper	ND	+	ND	+
Kujyonegi	Colorimetry	ND	62	ND	67
	I C	ND	60	1	57
	Test paper	ND	+	ND	+
Welsh onion, branched (Nebukanegi)	Colorimetry	ND	19	ND	32
	I C	ND	18	1	26
	Test paper	ND	+	ND	+
Asatsuki	Colorimetry	ND	42	ND	33
	I C	ND	38	2	30
	Test paper	ND	+	ND	+
Onions					
Shallots	Colorimetry	ND	16	2	55
	I C	ND	15	2	56
	Test paper	ND	+	ND	+
Red onion	Colorimetry	ND	15	ND	31
	I C	ND	15	1	34
	Test paper	ND	+	ND	+
Onion	Colorimetry	ND	10	ND	16
	I C	1	9	1	12
	Test paper	ND	+	ND	+
Garlics					
Garlic (Ninniku 1 pen-shu)	Colorimetry	ND	13	ND	27
	I C	ND	14	ND	27
	Test paper	ND	+	ND	+
Garlic (Ninniku 6 pen-shu)	Colorimetry	ND	3	ND	20
	I C	2	5	1	23
	Test paper	ND	+	ND	+
Garlic·odorless	Colorimetry	ND	2	ND	10
	ND	ND	5	2	8
	Test paper	ND	+	ND	+

b. Mushrooms

Sample	Method	SO ₂ (mg/kg)			
		TEA		NaOH	
		Dimedone·NaN ₃	—	+	—
Shiitake	Colorimetry	ND	11	ND	15
	I C	ND	11	ND	14
Mushroom	Test paper	ND	+	ND	+

*¹: 1% Triethanolamine solution.

*²: Detected SO₂ in test solution by *p*-Rosaniline method.

*³: Detected SO₂ in test solution by ion chromatograph.

*⁴: Detected SO₂ in test solution by potassium iodate-starch paper.

*⁵: Not detected (<1 mg/kg)

らにニンニク類を除いて可視部吸収スペクトルも SO_2 の標準品と同一であった。

ニンニク類は比色法および滴定法で測定値が得られたが、値のばらつきが大きく定性法では確認されず、比色法の可視部吸収スペクトルも亜硫酸標準品と異なっていたことから、ユリ科ネギ属のほかの試料と異なった物質による影響も考えられた。

2) アブラナ科

アブラナ科では、比色法および IC 法で測定値が得られたものもあったが、それぞれ検出限度と同程度の低い値であった。したがって、アブラナ科の試料を含む食品は比色法で分析しても問題ないと思われた。

3) キノコ

キノコでは IC 法ですべての試料から SO_2 は検出されなかった。比色法ではシイタケのみから測定値が得られ、その可視部吸収スペクトルは亜硫酸標準品と同一であり、捕集液ブランクによる補正もできなかった。その他のキノコ類ではいずれの方法においても検出されなかった。キノコでシイタケのみ比色法で測定値が得られた原因は、その特有の香りに硫黄化合物が含まれること⁷⁾が考えられる。

以上の結果より、ユリ科ネギ属のネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケでは、比色法と IC 法で分析すると前者の方が高い値を示す傾向が認められた。IC 法の値は比色法の検出限度以下のものが多かったことから、いずれも陰性であった滴定法と定性法の結果とほぼ一致した。また、これら以外の試料では 4 法の結果は一致した。したがって、ユリ科ネギ属やシイタケなどの試料を比色法で分析すると操作中に SO_2 が生成されるか、 SO_2 以外の物質による発色が考えられた。

3. 蒸留条件による影響

1) 比色法と IC 法の蒸留条件の比較

これまでの結果から、比色法で SO_2 の測定値が高かったものでも IC 法ではほとんど検出されなかった。そこで IC 法と比色法の蒸留条件の違いに着目し、比色法で SO_2 の測定値が得られた原因について検討した。

比色法と IC 法の蒸留条件の差異は、蒸留時の捕集液と添加試薬である。捕集液は前者では 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液（以下 NaOH）であり、後者では TEA である。また添加試薬は、比色法では 1% アジ化ナトリウム溶液（以下 NaN_3 ）と 5% ジメドンエタノール溶液（以下ジメドン）を、それぞれ発色の際の亜硝酸、ホルマリンによる影響を抑える目的で添加するが、IC 法では添加しない。そこで、 SO_2 の測定値が比色法では高値となる原因として、捕集液と添加試薬のどちらかの要因が関与している可能性があると考え、ユリ科ネギ属の試料とシイタケを用いてその影響について分析し検討した。

Table 3 には、捕集液をそれぞれ TEA と NaOH としたときに、 NaN_3 とジメドンの両試薬を共に添加、もしくは添加せずに蒸留したのち、それぞれを比色、IC および定性で測定した結果について示した。

まず、捕集液について、比色法の蒸留条件、すなわちジメドンおよび NaN_3 を加えて捕集したときの捕集液の違いによる測定値の差を比較した。比色法の通常の捕集液である NaOH で捕集すると、ほとんどの試料で比色および IC で測定値が得られその値はほぼ一致し、定性でも陽性となった。捕集液が TEA の場合でも、NaOH に比較して若干低めではあったが同様の結果となった。

添加試薬では捕集液の違いにかかわらず、ジメドンおよび NaN_3 を共に非添加のものではほとんどの試料で比色、IC 共に測定値が得られなかったが、共に添加のものでは比色、IC 共に測定値が得られ、定性でも陽性となった。

以上の結果より、ネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケでは、比色法でジメドンおよび NaN_3 を加えて蒸留する過程において SO_2 が生成されていることが示唆された。Table 1 と Table 2 でこれらの試料を比色法で分析した際、捕集液ブランクにおいても補正されなかったこと、可視部吸収スペクトルが亜硫酸標準品と同一であったことから、蒸留中の試料中からの SO_2 生成が示唆された。またこの原因は、主に蒸留時の添加試薬にあると考えられた。

捕集液では NaOH の方が TEA に比べて若干高めの値であったが、NaOH の SO_2 生成への若干の関与か、TEA の捕集能が NaOH より劣ることが考えられた。

そこで、TEA と NaOH の捕集能を比較するため、それぞれの捕集液の回収率について検討した。 SO_2 濃度がそれぞれ 50, 100, 1,000 mg/kg となるよう蒸留水に添加し回収率を求めた。 SO_2 の濃度や、ジメドンおよび NaN_3 の両試薬添加の有無による回収率の差は見られず、TEA および NaOH で捕集したときの平均値はそれぞれ、88.6 および 86.4% であり、捕集液の違いによる差も見られなかった。したがって TEA の SO_2 捕集能は NaOH に劣らないことから、NaOH は SO_2 生成に若干かかわっている可能性があると思われる。

2) 比色法における蒸留時添加試薬の影響

比色法の蒸留条件において SO_2 が生成された主な原因は添加試薬であることが示唆された。そこでさらに詳しく検討するため、試料にジメドンと NaN_3 の一方をそれぞれ単独で添加、両試薬を共に添加および非添加で蒸留した値を比較しその結果を Table 4 に示した。すべて TEA で捕集後 IC で分析し、定性でも確認した。

両試薬非添加およびジメドンのみの添加では、IC および定性ではいずれも SO_2 はほとんど検出されなかった。しかし、 NaN_3 のみの添加では SO_2 の生成が見られ、両試薬同時の添加で生成量は増加する傾向を示した。これらの SO_2 はすべて定性でも確認された。

よって、ネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケ中の SO_2 を比色法で分析する際の、 SO_2 生成の最大の原因は蒸留時の NaN_3 の添加であり、ジメドンは、単独添加では SO_2 は生成されないが NaN_3 とともに添加するとその生成量を増加させることが示唆された。

Table 4. Influences of Dimedone and Sodium Azide on the Formation of SO₂a. Liliaceae *Allium* (Yuri-ka negi-zoku)

Sample	Method	SO ₂ (mg/kg)			
		—	Dimedone	NaN ₃	Dimedone·NaN ₃
Welsh onions					
Turfed stone leek (Wakegi)	I C* ¹	ND* ³	ND	5	32
	Test paper* ²	ND	ND	ND	+
Shimonitanegi	I C	ND	ND	5	24
	Test paper	ND	ND	+	+
Bannounegi	I C	ND	ND	1	2
	Test paper	ND	ND	ND	+
Leek (Niranegi)	I C	ND	ND	4	26
	Test paper	ND	ND	+	+
Kujyonegi	I C	ND	ND	54	60
	Test paper	ND	ND	+	+
Welsh onion, branched (Nebukanegi)	I C	ND	ND	3	26
	Test paper	ND	ND	+	+
Asatsuki	I C	ND	ND	7	50
	Test paper	ND	ND	+	+
Onions					
Shallots	I C	ND	ND	7	15
	Test paper	ND	ND	+	+
Red onion	I C	ND	ND	13	15
	Test paper	ND	ND	+	+
Onion	I C	ND	ND	4	14
	Test paper	ND	ND	+	+
Garlics					
Garlic (Ninniku 1 pen-shu)	I C	1	1	22	11
	Test paper	ND	ND	+	+
Garlic (Ninniku 6 pen-shu)	I C	2	1	10	5
	Test paper	ND	ND	+	+
Garlic·odorless	I C	1	ND	3	12
	Test paper	ND	ND	+	+

b. Mushrooms

Sample	Method	SO ₂ (mg/kg)			
		—	Dimedone	NaN ₃	Dimedone·NaN ₃
Shiitake Mushroom	I C	ND	ND	8	18
	Test paper	ND	ND	+	+

Absorption solution: 1% triethanolamine solution.

*¹: Detected SO₂ in test solution by ion chromatograph.*²: Detected SO₂ in test solution by potassium iodate-starch paper.*³: Not detected (<1 mg/kg)

3. アジ化ナトリウムの検討

比色法での SO₂ 生成の主な原因が NaN₃ であることがわかった。そこで NaN₃ についてさらに検討した。

NaN₃ はアルカリ性であり、試料への添加で pH が変わり、蒸留前に何らかの反応が起こる可能性が考えられた。しかし、NaN₃ の添加量は少なく、添加後の試料中 pH に変化は見られなかった。また NaN₃ 添加でも加熱とリン酸添加を行わないと通気後の捕集液からは SO₂ は検出され

なかったことから、蒸留前の NaN₃ の添加で反応が起こる可能性は低いと考えた。

次に、市販のアジ化ナトリウム中の不純物が SO₂ の生成にかかわる可能性を考え、4 社のアジ化ナトリウムの SO₂ 生成量を比較した。

試料を玉ネギとし、これにそれぞれの NaN₃ とともにジメドンを添加し、TEA で捕集後 IC で測定した結果、どの会社の NaN₃ を使用しても SO₂ の生成が確認され、SO₂

Scheme 1. Improved colorimetric method for foods containing welsh onions, onions, garlic and shiitake mushroom

生成の原因がアジ化ナトリウムの試薬中の不純物である可能性は低いことが分かった。

そこで、アジ化ナトリウムの濃度を変えたときの SO_2 生成量について検討した。試料をリーキとし、食品衛生検査指針²⁾記載の濃度に基づき、0.25~5%まで4段階の濃度のアジ化ナトリウムを添加し、TEAで捕集後ICで分析した。しかし、どの濃度でも SO_2 の生成が見られ、アジ化ナトリウムの濃度を下げても、試料中からの SO_2 生成を防ぐことはできなかった。

4. 比色法の改良

これまでの結果から、ネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケなどの食品中の SO_2 を比色法で分析する際、試料からの SO_2 生成を防ぐため、 NaN_3 を添加せずに蒸留する方法が有効であり、捕集液も TEA が望ましいと考えた。

よって、ネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケなどの硫黄化合物を含む食品中の SO_2 の正しい測定値を得るためには Scheme 1 に示した方法が有効であると考えた。本法は捕集液が TEA なのでそのままイオンクロマトグラフで分析することも可能であった。なお、シイタケにはホルマリンが含まれることが知られており⁸⁾、その妨害を防

ぐため単独添加では SO_2 を生成しないジメドンは従来どおり添加することとした。

本法でネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケを含む食品を分析したところ、従来法ではほとんどの試料で SO_2 が生成され、これは定性でも確認されたが、改良法では定量値が得られたものはなく、定性でもすべてで SO_2 が検出されなかった。よって本法はこれらの食品の分析に有効であると思われる。

ま と め

食品中の SO_2 の定量法として信頼性が高いとされる比色法について、亜硫酸塩の使用がないにもかかわらず比色法でのみ陽性となる事例を認めた。そこで、比色法の分析条件に着目して検討したところ、硫黄化合物を含むネギ、玉ネギ、ニンニク類およびシイタケなどの試料中の SO_2 を定量する際、 NaN_3 を加えずに蒸留し TEA で捕集する方法に変えることで、正確な値を得ることができた。

文 献

- 1) Chris, L., Reaction to sulfite. Consumer, **19**, 17-20 (1985-1986).
- 2) Environmental Health Bureau, Ministry of Health and Welfare "Shokuhin Eisei Kensa Shishin", Japan Food Hygiene Association, 2003, p. 100-109.
- 3) Ito, Y., Toyoda, M., Suzuki, K., Iwaida, M., Studies on sulphites in foods with particular concern on their analyses. Shokuhin Eisei, **27**, 808-824 (1977).
- 4) Shibata, T., Tsuji, S., Ito, Y., Miura, K., Obara, L., Adachi, T., Giga, T., Hamano, T., Mitsunashi, Y., Aoki, N., Yamamoto, S., Mizuno, T., Iwaida, M., Tezuka, Y., Improvement of colorimetric microdetermination of sulfites in various foods by using the modified Rankine apparatus. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **31**, 57-66 (1990).
- 5) Matsumoto, H., Ogawa, H., Suzuki, K., Suzuki, J., Saito, K., Determination of sulfite residues in foods by using the modified Rankine apparatus and HPLC. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **42**, 329-334 (2001).
- 6) Pharmaceutical Society of Japan ed., "Eisei Shikenhouchukai (Methods of analysis in health science) 1973", Tokyo, Kanehara Shuppan, 1973, p. 185-186.
- 7) Mouri, T., "Kinokorui No Flavor To Yakurisei [1]", New Food Industry, **18**, 73-78 (1976).
- 8) Yamazaki, H., Ogasawara, Y., Sasaki, C., Yoshiki, M., Makino, K., Kishi, T., Kakiuchi, Y., Studies on formaldehyde in *Lentinus edodes*. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **21**, 165-170 (1980).