食品保存料に関する研究 (第1報)

混合製剤の分離定量について

(昭和37年5月31日受理)

藤井 清次* 原田 基夫*

Studies on Food Preservatives (I)

Separation and Analysis of Mixed Food Preservatives

by means of Solvent Extraction Method

Seiji FUJII and Moto-o HARADA

(National Institute of Hygienic Sciences :

Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo)

The mixture of preservatives has been permitted in specified foods. These preservative mixtures were divided into five groups.

- (1) Mixtures of salicylic acid and esters of *p*-hydroxybenzoic acid.
- (2) Mixtures of benzoic acid, esters of *p*-hydroxybenzoic acid and methyl-naphtho-quinone.
- (3) Mixtures of benzoic acid, esters of *p*-hydroxybenzoic acid and dehydroacetic acid.
- (4) Mixtures of sorbic acid, nitrofurazone and nitrofurylacrylamide.
- (5) Mixtures of dehydroacetic acid and nitrofurylacrylamide.

The mixtures of these preservatives were extracted and separated by solvent extraction method. Each component extracted was determined by ultraviolet absorption method.

Nitrofurazone only was carried out by phenylhydrazine method.

These analytical data are tabulated (Tables 4~8). Recoveries were found more than 95%, but that of nitrofurylacrylamide was less than 95%.

(Received May 31, 1962)

まえがき

食品の保存料はそれぞれの使用基準があって、対象食品と使用量が定められている。単品の場合の定量は、食品添加物公定書に記載されているが、清涼飲料あるいは魚肉ねり製品のごとき食品には、二種以上の保存料、いわゆる混合製剤が許可されており、実際に多数市販されている。これらの混合製剤を使用基準から分類すると、つぎの5種の系にわけられる。

- (1) サリチル酸およびパラオキシ安息香酸エステル類
- (2) 安息香酸、パラオキシ安息香酸エステル類およびメチルナフトキノロン
- (3) 安息香酸、パラオキシ安息香酸エステル類およびデヒドロ酢酸
- (4) ソルビン酸、ニトロフラズンおよびニトロフリ

ルアクリル酸アミド

- (5) デヒドロ酢酸およびニトロフリルアクリル酸アミド

これらの混合製剤は、かならずしも標示どおりに混合されていないが、その分離定量法も確立されていないので、行政的に、また实际的に、はなはだ不便を感じていた。著者らは上記5種の系について、液性を変え、特定の溶媒を使用して、それぞれを抽出分離し、抽出物について紫外線吸収スペクトルを測定し、満足できる定量値が得られたので報告する。

従来食品中から、多種類の保存料が共存する場合の系統的な試験が試みられている。すなわちクロマトグラフィー¹⁾や、紫外線吸収スペクトルを異にする多成分を同時定量する計算式²⁾などを用いている。本実験は、食品について溶媒による系統的な抽出、分離を試みるための基礎的な実験として行なったものである。なお、紫外線吸収スペクトルの測定は、日立分光光度計 EPU-2 A

* 国立衛生試験所食品添加物部：東京都世田谷区玉川用賀町2-203

型を使用した。

実験の部

サリチル酸 (SA), 安息香酸 (BA), パラオキ安息香酸ブチル (POBA-B), デヒドロ酢酸 (DHA), ソルビン酸 (SOA), メチルナフトキノン (MNQ), ニトロ

フラゼン (NFS), ニトロフリルアクリル酸アミド (NFA) は、いずれも試薬特級または食品添加物公定書に適合するものを用いた。

I 定量条件の検討と考察

1. 紫外線吸収曲線：上記保存料の紫外線吸収曲線

Fig. 1. Effect of change of pH on absorption bands of preservatives

Table 1. Absorption Maxima and $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ of Acids* and Ester* by Change of pH

Preservatives	pH	λ_{max} , $m\mu$		$E_{1\text{cm}}^{1\%}$		Preservatives	pH	λ_{max} $m\mu$	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ λ_{max}
		Band I	Band II	Band I	Band II				
S A	1.2	238	303	614	258	P O B A—B	1.1	256	825
	1.9	237	302	600	253		1.9	256	825
	2.9	235	300	521	254		2.8	256	827
	3.8	232	298	491	250		3.7	256	825
	4.0	232	297	488	251		4.8	256	825
B A	1.9	230	273	940	77		6.0	256	823
	2.9	230	273	924	76		10.3	296	1,253
	4.6	226	271	770	76	S O A	1.1	263	2,346
D H A	1.1	224	307	700	808		1.9	263	2,392
	1.9	224	307	696	813		2.9	263	2,380
	2.8	224	307	688	801		5.4	256	1,230
	5.0	228	305	744	613		10.8	254	2,230

* S A = Salicylic acid, B A = Benzoic acid, D H A = Dehydroacetic acid,
P O B A—B = Butyl *p*-hydroxybenzoate, S O A = Sorbic acid.

は、Fig. 1 に示すように1個ないし数個の吸収帯を有している。酸類は Table 1 に示すように、水溶液において酸性になるに従い、 λ_{max} は長波長部に移動し、吸光度は増大する。一般に pH 3.0~1.0 の水溶液で、その λ_{max} は安定する。POBA—B では酸性域の pH で、 λ_{max} および吸光度がほとんど変化しない。また Fig. 1 および Table 2 に示すように、溶媒の濃度によって λ_{max} の変化 (NFS), 吸光度の減少 (MNQ), あるいは増加 (NFA) が見られる。

一般に 220 $m\mu$ 附近に λ_{max} を持つ物質が多数存在し

Table 2. λ_{max} of Metyl Naphthoquinone (MNQ), Nitrofurazone (NFS) and Nitrofurylacrylamide (NFA)

Preservatives	λ_{max} , $m\mu$	Solvent
MNQ	246	10% Alcohol soln., Water
	251	" "
	263	" "
	332	Abs. alcohol soln.
	340	10% Alcohol soln.
NFS	260	10% Dimethylformamide soln.
	375	" "
	385	Dimethylformamide soln.
NFA	240	10% Dimethylformamide soln.
	350	Abs. alcohol soln.
	360	10% Dimethylformamide soln.
NFS+NFA (1:4)	365	10% Dimethylformamide soln.

て、定量を妨害することが多いので、他の長波長部のピークを利用することが望ましい。以上の結果から、定量の条件として、Table 1 の保存料は、それぞれを太字で示した波長および 0.01N 硫酸々性溶液中で測定し、Table 2 の保存料は、それぞれ太字で示した波長と、10% アルコール溶液 および 10% ジメチルホルムアミド溶液中で測定した。

2. メチルナフトキノンおよびニトロフラゾーンの光

Table 3. Decomposition of Metyl Naphthoquinone (MNQ) and Nitrofurazone (NFS) by Light Ray

Preservatives	Ray	Decomposition (%)			
		pH	30 min	60 min	120 min
MNQ 10% Alcohol soln.	Shaded	5.6	0.26	0.68	0.80
	Exposed	5.6	0.90	1.41	2.14
	Exposed	10.0	4.10	5.84	8.85
	Exposed, Added KCl	5.6	0.23	0.67	1.01
	Shaded, Added KCl	5.6	0.20	0.60	0.81
NFS 10% Dimethylformamide soln.	Shaded	6.4	0.21	0.62	0.82
	Exposed	6.4	1.04	1.46	2.31
	Shaded	2.1	0.62	0.82	1.23
	Exposed	2.1	1.41	2.51	5.56

線による分解: MNQ および NFS は光線に不安定であることが知られている。この分解率を吸光度の減少から測定してみると, Table 3 に示すように, 10% アルコール溶液中の MNQ は, 塩化カリウムの添加³⁾, またはしゃ光した溶液中では, ほとんど分解を防止できる。塩化カリウムの濃度は, 0.1, 0.5 および 1.0% 溶液のいずれでも, ほとんど同じ効力を有する。また 10% ジメチルホルムアミド溶液中の NFS は, しゃ光すれば分解をかなり抑制する。しかし, いずれも時間の経過につれて徐々に分解し, 吸光度を減少する。NFA も同じように分解するものと考えられる。したがってこれら保存料の抽出および定量は, しゃ光した容器を使用することが必要である。

3. 検量線の作製: SA 100 mg を正確にはかり, 当量の水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水を加えて 200 ml とし, 標準液とする。標準液 1, 2, 3 および 4 ml をとり, 0.1N 硫酸溶液 10 ml および水を加えて 100 ml とし, 水を対照として 302 m μ における吸光度を測定し, 検量線を作製する。同じように BA, POBA—B, DHA および SOA の一定濃度の溶液について, それぞれの $\lambda_{\max}$ における吸光度から, 検量線を作製する。SA 濃度 5~25 $\mu\text{g/ml}$, BA 濃度 20~100 $\mu\text{g/ml}$ (273 m μ) および 2~10 $\mu\text{g/ml}$ (230 m μ), POBA—B 濃度 2~10 $\mu\text{g/ml}$ (256 m μ), DHA 濃度 2~10 $\mu\text{g/ml}$ (307 m μ), SOA 濃度 1~4 $\mu\text{g/ml}$ (263 m μ) において, いずれも原点を通る直線となり, Beer の法則に従う。

MNQ 100 mg を正確にはかり, 無水アルコールに溶かして 100 ml とし原液とする。原液 0.5, 1.0, 2.0 および 3.0 ml をとり, それぞれに無水アルコール 4.5, 4.0, 3.0 および 2.0 ml を加え, さらに 1% 塩化カリウム液 5 ml を加えたのち, 水で 50 ml とし, 10% アルコール・0.1% 塩化カリウム混液を対照として, 340 m μ における吸光度を測定し, 検量線を作製する。また原液 5 ml をとり, 水で 50 ml とし標準液とする。標準液 1, 2, 3 および 4 ml をとり, 1% 塩化カリウム液 5 ml および 10% アルコール溶液を加えて 50 ml とし, さきの混液を対照として, 251 m μ における吸光度を測定し, 検量線を作製する。MNQ 濃度 10~60 $\mu\text{g/ml}$ (340 m μ) および 2~8 $\mu\text{g/ml}$ において, いずれも Beer の法則に従う。

NFS および NFA 100 mg を正確にはかり, ジメチルホルムアミド液に溶かして 100 ml とする。この液 10 ml をとり, 水を加えて 100 ml とし標準液とする。標準液 1, 2, 3, 4 および 5 ml をとり, 10% ジメチルホルムアミド液を加えて 50 ml とし, 10% ジメチルホルムアミド液を対照として, それぞれ 365 および 375 m μ (NFS), 360 および 365 m μ (NFA) における吸光度を読み, 検量線を作製する。NFS 濃度 2~10 $\mu\text{g/ml}$ およ

び NFA 濃度 2~8 $\mu\text{g/ml}$ において, いずれも Beer の法則に従う。

II サリチル酸およびパラオキシ安息香酸ブチルの分離定量

1. 試薬: (1) 2% 炭酸水素ナトリウム液, (2) 水酸化ナトリウム試液, (3) 希硫酸, (4) 食塩 (結晶), (5) ベンゼン, (6) エーテル

2. 抽出および定量: 製剤約 0.5 g を正確にはかり, ベンゼン 80 ml を加えて溶かし (溶けないときはアルコール少量を加える), 2% 炭酸水素ナトリウム液 40, 30, 30 ml で抽出する。水層をベンゼン 20 ml で洗い, 洗液をベンゼン層に加える。ベンゼン層を少量の水で洗い, 洗液を水層に加える。ベンゼン層はあらかじめベンゼンでうるおした口紙を通して, 蒸留フラスコにろ過し, 浴温 50~55° で減圧留去する。残留物は, POBA—B の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウムを加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする。

水層に希硫酸を加えて酸性とし, 食塩を飽和させたのち, エーテル 40, 30, 30 ml で抽出する。エーテル層を少量の水で洗ったのち, 水浴上で留去する。残留物は, SA の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする。

それぞれの検液につき, 検量線作製のごとく操作して, SA および POBA—B の濃度を算出する。

3. 分離法の考察と結果: SA の $\lambda_{\max}$ は, アルカリ性 (pH 10.7) の溶液中で 296 m μ にあり, POBA—B もアルカリ性 (pH 11.4) で 296 m μ となり, SA の吸収と一致する。これはまたフェノール特有の吸収と一致する。したがってこれら 2 成分の同時定量が可能である。SA はベンゼンに溶けにくい, 少量のアルコールを添加すればよく溶ける。回収率を Table 4 に示す。

Table 4. Recovery of Salicylic acid (SA) and Butyl *p*-hydroxybenzoate (POBA—B)

Preservatives	Mixed Amount (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
SA	254.4	248.9	97.85
POBA—B	248.1	245.7	99.03
SA	392.3	383.2	97.69
POBA—B	115.8	116.0	100.17
SA	106.4	104.9	98.64
POBA—B	410.7	404.0	98.37

III 安息香酸, パラオキシ安息香酸ブチルおよびメチルナフトキノンの分離定量

1. 試薬: (1) 2% 炭酸水素ナトリウム液, (2) 水酸化ナトリウム試液, (3) 0.2% 水酸化ナトリウム液, (4) 希

硫酸, (5) 食塩, (6) 四塩化炭素, (7) エーテル

2. 抽出および定量: 製剤約 0.5 g を分液漏斗 (かっ色) に正確にはかり, 四塩化炭素 60 ml を加えて溶かしたのち, 2% 炭酸水素ナトリウム液 40, 30, 30 ml で抽出する. 水層を四塩化炭素 20 ml ずつ 2 回洗い, 四塩化炭素層に合わせ. 四塩化炭素層を水 20 ml で洗い, 洗液を水層に合わせ. 水層は希硫酸で酸性とし, 食塩を飽和させたのち, エーテル 40, 30, 30 ml で抽出する. エーテル層を少量の水で洗ったのち, 水浴上で留去する. 残留物は, BA の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする. 検液につき, 検量線作製のごとく操作して, BA の濃度を算出する.

四塩化炭素層は, 0.2% 水酸化ナトリウム液 30 ml ずつ 4 回抽出し, 水層を四塩化炭素 10 ml ずつ 2 回洗う. 四塩化炭素層を合わせ, 水洗液がアルカリ性を呈しなくなるまで, 少量の水 (2~3 回) で洗う. 洗液は水層に合わせ, 希硫酸で酸性とし, 食塩 20 g を加えエーテル 40, 30, 30 ml で抽出する. エーテル層を少量の水で洗ったのち, 水浴上で留去する. 残留物は, POBA-B の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする. 検液につき, 検量線作製のごとく操作して, POBA-B の濃度を算出する.

四塩化炭素層は, あらかじめ四塩化炭素でうるおした口紙を用いて, 蒸留フラスコ (かっ色) にろ過し, 浴温 50~55° で減圧留去する. 残留物は, MNQ の検量線作製のごとく操作して, 濃度を算出する.

3. 分離法の考察と結果: POBA-B および MNQ が共存する場合に, MNQ はアルカリに不安定で, POBA-B の抽出に水酸化ナトリウム液を使用できないが, 四塩化炭素溶媒中では, かなり分解が防止できる. またこれらが共存する場合の分離には, MNQ を水溶性のメナジオン亜硫酸水素ナトリウムとする方法があるが, 予試験で定量的に生成されなかったため, 採用できなかった.

混合物中, 安息香酸ナトリウム (BA-Na) が共存する場合は, 試料を直接分液漏斗にはかりとり, 四塩化炭素 60 ml, つぎに 2% 炭酸水素ナトリウム液 40 ml で完溶させてから, 上記の抽出を行なう. 回収率を Table 5 に示す.

IV 安息香酸, パラオキシ安息香酸ブチルおよびデヒドロ酢酸の分離定量

1. 試薬: (1) 5% リン酸二アンモニウム液, (2) 水酸化ナトリウム試液, (3) 0.1N 水酸化ナトリウム溶液, (4) 20% リン酸液, (5) 食塩, (6) ベンゼン, (7) クロロホルム.

2. 抽出および定量: 製剤約 0.5 g を正確にはかり, ベンゼン 80 ml を加えて溶かしたのち, 5% リン酸二ア

Table 5. Recovery of Benzoic Acid (BA), Butyl *p*-hydroxybenzoate (POBA-B) and Metyl Naphthoquinone (MNQ)

Preservatives	Mixed Amount (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
BA	294.5	290.4	98.60
POBA-B	141.7	136.2	96.15
MNQ	52.0	50.8	97.69
BA	233.1	226.4	97.14
POBA-B	214.6	208.7	97.26
MNQ	48.7	46.4	95.33
BA	403.2	389.7	96.66
POBA-B	51.4	49.9	97.01
MNQ	56.2	55.4	96.27

ンモニウム液 40, 30, 30 ml で抽出する. 水層をベンゼン 20 ml で洗い, 洗液をベンゼン層に合わせる. ベンゼン層は, あらかじめベンゼンでうるおした口紙を通してろ過し, 浴温 50~55° で減圧留去する. 残留物は, POBA-B の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする. 検液につき, 検量線作製のごとく操作して, POBA-B の濃度を算出する.

水層は 20% リン酸液で pH 6.0 に調整したのち, ベンゼン 30 ml ずつ 5 回抽出する. ベンゼン層を合わせ, 1% リン酸液で洗い, つぎに水 10 ml ずつ 2 回洗い, 洗液を水層に合わせる. ベンゼン層は, あらかじめベンゼンでうるおした口紙を用いてろ過し, 浴温 50~55° で減圧留去する. 残留物は, DHA の標示量に対応する量の, 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を加えて溶かし (溶けないときは溶液を追加する), 水でうすめて検液とする. 検液につき, 検量線作製のごとく操作して, DHA の濃度を算出する.

水層は食塩を飽和させたのち, クロロホルム 30 ml ずつ 4 回抽出する. クロロホルム層は少量の水で洗ったのち, あらかじめクロロホルムでうるおした口紙を通してろ過し, 浴温 45~50° で減圧留去する. 残留物は, BA の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする. 検液につき, 検量線作製のごとく操作して, BA の濃度を算出する.

3. 分離法の考察と結果: POBA-B はリン酸二アンモニウム液によって抽出されない. BA と DHA の分離は, pH 6.0 の液性でベンゼンを用いて行なった. BA はベンゼンによく溶けるので, 液性による完全な分離は困難である. 予試験によると, pH 7.0 で BA はベンゼンで抽出されないが, DHA は 41.5% の抽出にとどまる. pH 5.0 では, BA が 28.88% 抽出されて分離でき

ない。pH 6.5では、DHA が77.29%しか抽出されない。pH 6.0でBAは1.63%抽出されるが、ベンゼン層の水洗により、ほとんど水層に加えられる。DHAは97.63%抽出され、比較的よく分離できる。回収率をTable 6に示す。

Table 6. Recovery of Benzoic Acid (BA), Butyl *p*-Hydroxybenzoate (POBA-B) and Dehydroacetic Acid (DHA)

Preservatives	Mixed Amount (mg)	Found (mg)	Recovery (mg)
BA	181.2	175.8	96.99
POBA-B	233.5	224.51	96.14
DHA	88.2	85.25	96.66
BA	280.3	273.4	97.54
POBA-B	34.4	32.9	95.64
DHA	186.2	181.3	97.37
BA	358.2	353.6	98.72
POBA-B	81.4	79.0	97.05
DHA	77.4	74.37	96.09

BA-Na およびデヒドロ酢酸ナトリウム塩 (DHA-Na) の共存する場合は、製剤を直接分液漏斗にはかりとり、ベンゼン 80 ml, つぎに5%リン酸二アンモニウム液 40 ml で完溶させてから、上記の抽出を行なう。

V ソルビン酸、ニトロフラゾーンおよびニトロフルアルアクリル酸アミドの分離定量

1. 試薬: (1) 水酸化ナトリウム試液, (2) ジメチルホルムアミド, (3) イソプロピルエーテル, (4) N 硫酸溶液

2. 抽出および定量: NFS および NFA の合計量が, 30 mg を越えない量の製剤を正確にはかり, ジメチルホルムアミド 10 ml を加えて溶かし, 分液漏斗に移し, 水約 90 ml で洗い, さらに N 硫酸溶液 1 ml を加え, イソプロピルエーテル 40, 30, 30, 20 ml で抽出する。抽出液は水 20 ml ずつ 3 回洗い, 洗液に N 硫酸溶液 1 ml を加え, イソプロピルエーテル 30 ml で抽出する。抽出液を合わせ, 浴温約 45° で減圧留去し, 残留物は, SOA の標示量に対応する量の, 水酸化ナトリウム試液を加えて溶かし (溶けないときは試液を追加する), 水でうすめて検液とする。検液につき, 検量線作製のごとく操作して, SOA の濃度を算出する。

水層と洗液を合わせ, 浴温 45° で減圧下に空気を導入して, イソプロピルエーテルを揮散させ, ジメチルホルムアミド 10 ml および水を加えて 200 ml とし検液とする。検液 5 ml をとり, 10% ジメチルホルムアミド溶液を加えて 50 ml とし, この液につき, 365 m μ における吸光度を測定する。

3. ニトロフラゾーンおよびニトロフルアルアクリル酸

アミドの定量

a) 試薬: (1) フェニルヒドラジン溶液⁹⁾ (2) トルエン (3) ジメチルホルムアミド

b) ニトロフラゾーンの検量線: NFS 100 mg をジメチルホルムアミドに溶かして 50 ml とし原液とする。原液 5 ml をとり, 水で 50 ml とし標準液とする。標準液 1, 2, 3, 4 および 5 ml を 50 ml 栓付遠沈管にとり, 10% ジメチルホルムアミド溶液をそれぞれ 4, 3, 2, 1 および 0 ml を加え, 混和したのち, フェニルヒドラジン溶液 5 ml を加え, 70° で 25 分間加熱する。急冷したのち, トルエン 20 ml を加え, 40~50 回強くふり, 遠心分離し, 着色したトルエン層を 440 m μ において測定し, 検量線を作製する。対照液は 10% ジメチルホルムアミド液 5 ml について, 同じように操作したものを用いる。NFS 濃度 20~100 μ g/ml において, Beer の法則に従う。

c) ニトロフラゾーンの定量: 2. で得た NFS および NFA の検液一定量を取り, b) のごとく操作して, NFS の濃度を求める。

d) ニトロフルアルアクリル酸アミドの定量: c) で得た NFS の濃度に相当する, 365 m μ における吸光度を求め, これを NFS+NFA の吸光度から差引き, NFA の濃度を求める。

4. 分離法の考察と結果: 本剤の回収率を Table 7

Table 7. Recovery of Sorbic Acid (SOA), Nitrofurazone (NFS) and Nitrofurylacrylamide (NFA)

Preservatives	Mixed Amount (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
SOA	98.1	95.89	97.75
NFS	6.4	6.18	96.56
NFA	23.1	21.74	94.11
SOA	886.2	872.0	98.40
NFS	7.2	7.09	98.47
NFA	22.6	21.2	93.86
SOA	3.6	3.2	88.89
NFS	9.4	9.16	97.45
NFA	20.7	19.41	93.72

に示す。SOA-Na および SOA-K が共存する場合は, 製剤にジメチルホルムアミド 10 ml を加え, 放置してときどきかきまぜ, NFS および NFA を完溶させたのち, 水 90 ml を用いて分液漏斗に移す。

NFS および NFA の紫外外部吸収による同時定量は, 実際上使用できない。また両者を溶媒によって分離する適当な方法がない。したがって, たがいに妨害しない呈色反応を利用することが望ましい。現在のところ簡便な方法として, NFS はフェニルヒドラジン法がすぐれ

ている。NFA は過マンガン酸カリウム溶液を定量的に脱色するが、NFS の混在で妨害されるので適用できない。本実験では、NFS および NFA の混合物の $365\text{m}\mu$ (一般の市販製剤は、NFS および NFA の割合が 4:1 になっており、この割合において混合物の λ_{max} は $365\text{m}\mu$ 附近にあり、この波長において両者の検量線は、いずれも Beer の法則に従う) における吸光度を測定し、つぎに NFS をフェニルヒドラジン法によって定量し、この濃度を $365\text{m}\mu$ における吸光度に換算し、その差から NFA の含量を求めた。

なお本実験中に次亜塩素酸ナトリウム溶液による NFA の呈色反応が報告⁵⁾された。

VI デヒドロ酢酸およびニトロフリルアクリル酸アミドの分離定量

1. 試薬: (1) 0.1N 水酸化ナトリウム溶液, (2) ジメチルホルムアミド, (3) イソプロピルエーテル

Table 8. Recovery of Dehydroacetic Acid (DHA) and Nitrofurylacrylamide (NFA)

Preservatives	Mixed Amount (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
DHA	226.7	221.2	97.57
NFA	24.8	23.9	96.37
DHA	351.3	345.6	98.38
NFA	19.7	19.2	97.46
DHA	166.5	164.9	99.04
NFA	28.1	27.7	98.75
DHA	533.4	523.3	98.11
NFA	13.7	13.6	99.27

2. 抽出および定量: NFA が 30mg を越えない量の製剤を正確にはかり、以下 V のごとく抽出して DHA および NFA の濃度を算出する。ただし DHA 残留物の溶解には、0.1N 水酸化ナトリウム溶液を用いる。NFA は 10% ジメチルホルムアミド溶液中で、 $360\text{m}\mu$ における吸光度を測定し、検量線より濃度を算出する。

3. 分離法の考察と結果: 回収率を Table 8 に示す。DHA はアルカリに不安定なため、その残留物の溶解に 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を用いた。

むすび

合成保存料混合製剤の 5 種の系について、溶媒による分離定量を行なった。定量は主として紫外吸収によるが、実際は食品添加物公定書による定量法が簡便である。光線およびアルカリに不安定な物質は、つとめて溶媒中で分離抽出した。回収率は満足できるデータを示したが、NFS および NFA の定量は、なお検討を要する。混合製剤中重要なものは、「まえがき」の (2)(3)(4) である。希釈製剤および希釈混合製剤の場合は、水溶性溶媒で前処理すれば、以上の方法を応用できるものと思われる。また食品についての応用は、今後の課題である。

文 献

- 1) たとえば、菰田太郎、竹下隆三: 食衛誌. 2, No. 4, 72 (1961).
- 2) たとえば、A. E. Gillam, et al.: "Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry" (1957), Edward Arnold Ltd., London.
- 3) D. T. Ewing, et al.: J. Biol. Chem. 147, 233 (1934).
- 4) 菅野三郎、池田陽男: 食衛誌. 2, No. 4, 76 (1961).
- 5) 池田陽男: 第 15 回日本薬学大会発表 (37. 4. 7).