原 報

食品中のポリアクリル酸ナトリウムの分析について

(昭和 39 年 3 月 14 日 受理)

近 藤 喜 七 郎*

On the Analysis of Sodium Polyacrylate in Foods

Kishichiro KONDO

(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. Laboratory: Minato-ku, Nagoya)

No paper on the quantitative analysis of sodium polyacrylate (PA-Na) as synthetic thickener in foods has been represented up to the present. The determination of PA-Na by phenyllithium colour reaction is not suitable, because other polymers indicate similar colours too. But the precipitation method by MgSO_4 is effective procedure when PA-Na exists in foods with other legal thickener.

This method is quantitative one and can be applied to the examination of processed foods. On the quantitative determination of PA-Na in dry vermicelli or bread, the recovery was fairly satisfactory. The recovery from dry vermicelli is worse than that from bread, because the former is very viscous. But this extraction will be made easier by methods of enzyme or acid decomposition.

On this determination, the author has need to adjust to pH 7.6~7.8, when phosphate is used, so that PA-Na can be determined quantitatively without the disturbance.

(Received March 14, 1964)

まえがき

ポリアクリル酸ナトリウム (PA-Na) は厚生省令第32号 (38.7.26) であらたに許可された合成糊料である。従来の繊維素グリコール酸ナトリウム (CMC), メチルセルロース (MC), デンブングリコール酸ナトリウム (CMS) およびアルギン酸ナトリウム (Alg-Na) などと異なり、いわゆるレップ反応により合成化学的に製造され、非常に粘性の強い高分子物質で、食品には 0.2% までの使用が認められている。本品はおもに、めん類、マカロニおよびパン類などの加工食品に使用されるが、これらの食品からの定量法または他の指定合成糊料からの分離定量に関する報告はまだ見あたらない。われわれの研究室では硫酸マグネシウムを用い他の合成糊料の共存のもとに本品が定量的に検出されること、PA-Na を加えた中華めんおよび食パンを調製し、これら加工食品からほぼ満足できる回収率が得られたこと、および分離抽出におけるリン酸塩の妨害について検討したことを報告する。

I 定性試験

(1) フェニルリチウムによる呈色試験

ポリアクリル酸 (PA) の化学的な反応として金属塩や

アンモニウム塩との反応、メラミンホルムアルデヒドとの縮合反応などが知られているが、特異的な反応としてポリアクリル・カルビノールの呈色反応がある¹⁾²⁾。すなわち PA にフェニルリチウムを作用させるとポリビニル・ジフェニルカルビノールとなり、これは硫酸と反応して赤色を呈し、これに水を加えると青色の沈殿を生ずる。

PA-Na を塩酸により分解し、生成した PA をジオキサンに溶かして 2% 溶液とし、この液 2 ml にフェニルリチウム溶液 2 ml を加え、時間の経過による呈色を観察し、硫酸 1 ml を加えたときの呈色は Table 1 のとおりである。

(2) 金属塩による沈殿反応³⁾

PA-Na は高分子電解質であって、二価以上の金属イオンと結合して水不溶性の金属塩を沈殿する。他の法定合成糊料はある種の金属イオンで沈殿を生成しないので、これら糊料の共存下でポリアクリル酸金属塩として分離することができる。合成糊料の 0.2% 水溶液 5 ml にそれぞれの 1% 金属塩溶液 1 ml を加えたときの挙動を Table 2 に示す。

* 東亜合成化学工業株式会社研究所:

名古屋港区船見町 1-1

Table 1. Colour Reaction of Polymers with Phenyllithium

Polymers	After 0~2 hrs	After 5 hrs	Added H ₂ SO ₄	After 24 hrs
Polyacrylic acid	yellow	light yellow	orange	yellow brown
Polyvinyl acetate	light brown	light brown	brown	brown
Polystyrene	"	yellow	yellow brown	yellow brown
Alginic acid	"	light yellow	"	"
WP-300*	"	"	"	red brown

* Cellosize hydroxy ethyl cellulose (Carbide and Carbon Chemical Co.)

Table 2. Reaction of Synthetic Thickeners with Metallic Salts

Metals	PA-Na	CMC	CMS	MC	Alg-Na
Al ₂ (SO ₄) ₃	+	+	+	—	+
Pb(CH ₃ CO ₂) ₂	+	+	+	—	+
FeCl ₃	+	+	+	—	+
Ba(NO ₃) ₂	+	Gel.	Gel.	—	+
Ca(CH ₃ CO ₂) ₂	+	—	—	—	+
CaCl ₂	+	—	—	—	+
MgCl ₂	+	—	—	—	—
MgSO ₄	+	—	—	—	—
CuSO ₄	+	+	+	—	+
ZnSO ₄	+	+	+	—	+

+.....ppt. —.....Non ppt.

(3) 結果の考察

呈色反応による PA の確認は他のポリマー類も類似の反応を呈するので、これのみで確認することは困難である。また呈色の強さは時間の経過によって変化するので定量法に採用できない。PA-Na はすべての二価以上の金属イオンによって沈殿するが、他の指定合成糊料はマグネシウム塩によって沈殿しないため、食品からの分離に利用できる。

II 小麦粉、デンプンおよび指定合成糊料よりの分離定量

(1) 試料

市販の小麦粉、デンプン、CMC、MC および Alg-Na のそれぞれに PA-Na の一定量を加えた混合物を調製し試料とした。これらを Table 3 に示す。

Table 3.

Sample materials(g)	PA-Na added(g)	Sample materials(g)	PA-Na added(g)
a —	0.2	e MC 1.8	0.2
b Flour 100.0	0.2	f { Flour 100.0	0.1
c Starch 100.0	0.2	{ CMC 0.05	
d CMC 1.8	0.2	{ Alg-Na 0.05	

(2) 定量法

PA-Na 約0.2 g を含む試料(1)を 1 L ビーカーにとり、水400 ml を加え、2 時間静かにかき混ぜる。1 夜放置したのち約 1 時間かき混ぜて、試料中の PA-Na を十分に溶解する。溶液に水酸化ナトリウム試液を滴加し、pH を 7.6~7.8 とし、20 分間静かにかき混ぜたのち 1~1.5 時間静置する。つぎに口紙(No. 2)を用いて吸引ろ過し口紙上の残渣は少量の水で洗ったのち、ろ液と洗液を合わせ、これに飽和硫酸マグネシウム溶液40 ml をかき混ぜながら徐々に加える。生じた沈殿をあらかじめ秤量したガラスろ過器(1 G 4)を用いて静かに吸引ろ過する。沈殿はアルコール10 ml で 3 回洗い、さらにエーテルで洗い、105°で 4 時間乾燥したのち、デシケーター中で放冷し、ひょう量し、次式によって試料中の PA-Na 量を算出する。

$$\text{PA-Na} = \text{沈殿の量(g)} \times 1.13 /$$

$$\text{試料の採取量(g)} \times 100(\%)$$

(3) 沈殿物の確認

上述の定量法によって得られる沈殿物はポリアクリル酸マグネシウム (PA-Mg) であるが、PA-Na から得た PA-Mg と各試料から得た沈殿物が同一であることを確認するために、沈殿物を乾燥粉末にしたものについて赤外線吸収スペクトルを測定した。これらの試料のうち a, c および f についてのスペクトルを Fig. 1 に示す。

(4) 試験結果およびその考察

各試料から得られた沈殿物が PA-Mg であることは赤外線吸収スペクトルから確認できた。回収率は Table 4 に示すような結果が得られた。

III 加工食品中から PA-Na の分離定量法

前述の分離法は食品主原料および他の指定糊料から PA-Na の分離定量法として満足できるものであることを知ったので、実際の加工食品について本法の利用を試みた。

Fig. 1. Infra red spectra of PA-Mg

Table 4. PA-Na Recovery

Sample	PA-Na added (g)	PA-Mg ppt.(g)	PA-Na converted (g)	Recovery(%)
a	0.2	0.174	0.197	98.5
b	0.2	0.171	0.193	96.5
c	0.2	0.173	0.195	97.5
d	0.2	0.172	0.194	97.0
e	0.2	0.171	0.193	96.5
f	0.2	0.083	0.095	95.0

(1) 加工食品試料

加工食品として PA-Na のおもなる用途であるめん類およびパン製品をつぎの処方に従って調製した。

① 中華めん 小麦粉44 kg, 0.5% PA-Na 水溶液13 kg およびグルタミン酸ナトリウム, ビタミン B₁, 強化剤の合計10 g を配合してねり混ぜたのち, 製めん操作を行なって乾めんとした。製品中には PA-Na 0.15% を含有する。

② 食パン 原料をつぎの割合に配合し, これらの混合物を 実際に 製パンして 試料とした。製品中 PA-Na

0.2% を含有する。

原 料	仲 種 (g)	本 捏 (g)
小 麦 粉	700	300
イ ー ス ト	20	—
砂 糖	—	40
食 塩	—	20
ショートニング	—	40
イーストフード 0.3%	1	—
PA-Na 水溶液	405	245

(2) 加工食品中から PA-Na の分離定量法

乾めんまたは食パンを粉碎し, PA-Na 0.15~0.20 g に相当する量を正確にはかり, 水 500 ml を加え, 約 50° で 1 時間かき混ぜ, さらに常温で 8~10 時間かき混ぜたのち, 1 夜放置して PA-Na を十分に溶解させる。これに N 水酸化カリウム溶液をかき混ぜながら滴加し, pH を 7.6~7.8 (指示薬ブロムチモールブルー) とし, 1 時間静かにかき混ぜる。これを遠心分離し, 上澄液をビーカーに移す (上澄液が混濁しているときは少量の水を加えて遠心分離を繰返す)。つぎに残渣に水 300 ml を加え, よくかき混ぜたのち同じように遠心分離する。上澄液を合わせ, これに飽和硫酸マグネシウム溶液 300 ml をかき混ぜながら加え, 24 時間放置したのち, 生じた沈殿をガラスろ過器でろ過し, 水洗したのち, 105° で恒量になるまで乾燥し, ひょう量し, PA-Na 量を算出した。

(3) 試験結果およびその考察

乾めんおよび食パンについて得られた回収率を Table 5 および 6 に示す。乾めんからの回収率はやや不良であるが, これは抽出の不完全と操作中の損失によるものと思われる。PA-Na は食品の粘性を高めるために使用する糊料であるから, 食品からの抽出は粘度の影響を受けて困難を伴う。しかし酵素, 酸⁹⁾ などによって原料デンプン質を分解し, できるだけ食品の粘性を低下させてから抽出すれば, 操作が容易となり, 回収率の増加も期待できるものと思われる。食パンからの回収率は乾めんよ

Table 5. Recovery of PA-Na from Dry Vermicelli

Sample	Sample taken(g)	PA-Na in Sample (g)	PA-Mg ppt.(g)	PA-Na converted (g)	Recovery (%)
1	100	0.15	0.1018	0.1150	76.7
2	100	0.15	0.0935	0.1057	70.4
3	100	0.15	0.0988	0.1116	74.4

Table 6. Recovery of PA-Na from Bread

Sample	Sample taken(g)	PA-Na in Sample (g)	PA-Mg ppt.(g)	PA-Na converted (g)	Recovery (%)
1	100	0.2	0.1541	0.1741	87.1
2	100	0.2	0.1524	0.1722	86.1
3	100	0.2	0.1556	0.1758	87.9

りはるかによい。これは食パン自身の粘性が低いためであると思われる。

IV リン酸塩の影響

デンプン質食品は本来リン酸塩を含み、また、めん類のごとき加工食品にはかん水が使用される。このようなリン酸塩の存在が、上述のマグネシウム塩を用いる定量法を妨害するかどうかについて検討した。

(1) 予試験

実験の方法および結果を Table 7 に示す。すなわちメタリン酸ナトリウム(NaPO_3)_n 溶液およびリン酸二ナトリウム= Na_2HPO_4 溶液からは pH 7.6~7.8 において、リン酸マグネシウムの沈殿は生成されない。しかし pH を 8~11 にすると (NaPO_3)_n 溶液および Na_2HPO_4 溶液からもリン酸マグネシウムの沈殿を生じ、pH 11.2 以上になると水酸化マグネシウムの沈殿を生ずる。

Table 7. Mg Phosphate ppt. at Various pH Range

	0.2%PA-Na sol.	0.2%(NaPO_3) _n sol.	0.2% Na_2HPO_4 sol.	0.2%PA-Na/ 0.2%(NaPO_3) _n 1/1 mix. sol.	0.2%PA-Na/ 0.2% Na_2HPO_4 1/1 mix. sol.
Vol. of solution(ml)	100	100	100	100	100
pH	7.6	6.8	7.6	7.4	7.6
Sat. Mg SO_4 sol. added(ml)	10	10	10	10	10
pH after addition	5.4	4.2	5.6	5.2	5.2
Non or ppt.	PA-Mg ppt.	Mg phosphate non ppt.	Mg phosphate non ppt.	PA-Mg ppt. Mg phosphate non ppt.	PA-Mg ppt. Mg phosphate non ppt.
Adjust to pH 8~11	—	Mg phosphate ppt.	Mg phosphate ppt.	Mg phosphate ppt.	Mg phosphate ppt.

(2) 本試験

(1)と同じく0.2% PA-Na 溶液および0.2%リン酸塩溶液の等量混合液 100 ml に飽和硫酸マグネシウム溶液 10 ml を加え、生じた沈殿をろ過し、乾燥、ひょう量して PA-Na を算出し、その回収率を求めた。これを Table 8 に示す。

(3) 結果の考察

加工食品中から PA-Na の抽出操作において、液の pH を 7.6~7.8 に調整すれば、食品中に存在するリン酸塩の影響を考慮する必要がない。しかしピロリン酸ナトリウム、リン酸三ナトリウムのごとくアルカリ性の強いものまたはめん類に使用される、かん水の炭酸カリウム、

Table 8. PA-Mg ppt. from mix. sol.

Salts taken (g)	PA-Mg ppt. (g)	PA-Na converted (g)	Recovery (%)
PA-Na 0.1 (NaPO_3) _n 0.1	0.0849	0.0961	96.1
PA-Na 0.1 Na_2HPO_4 0.1	0.0858	0.0972	97.2

炭酸ナトリウムなどが混在する食品においては、pH を 7.6~7.8 に調整したのち処理することが必要である。

むすび

PA-Na の検出試験としてフェニルリチウムによる呈

色反応は、他のポリマー類も似たような呈色を示すので確認するためには不適當である。硫酸マグネシウムによる沈殿反応は、他の指定合成糊料が混在していても検出できる。またこの方法は定量的であり、加工食品に応用できることが認められた。乾めんおよび食パンからの定量実験において、乾めんからの回収率は食パンのそれより劣るが、これは食品自体の粘性が強いので抽出されにくい結果と思われる。この抽出を容易にするために、食品の酸分解、酵素分解が考えられる。

定量操作において pH を 7.6~7.8 に調整すれば、リン酸塩が混在しても定量を妨害しない。しかし、かん水などの使用された食品については、とくに pH を 7.6~7.8

に調整したのち操作することが必要である。

終りにこの研究を行なうに当り懇切な御指導をいただいた国立衛生試験所原田基夫氏ならびに発表を許可された東亜合成化学工業株式会社に対し深く感謝いたします。

文 献

- 1) H. Rath, L. Heiss: *Melliand Textilberichte* **35**, 536 (1954).
- 2) 南, 斎藤: *色材協会誌* **30**, 6 (1957).
- 3) G. M. Brauer, S. B. Newman: "Analytical Chemistry of Polymers(Ⅲ)" 159 (1961).
- 4) R. W. Eyler: *Anal. Chem.* **19**, 24(1924).