

食品中の抽出剤・溶剤の分析法

(1) 油脂中のアセトン・ヘキサンの分析

深澤喜延 清水源治 望月恵美子 久保田寿々代

1981年4月の食品衛生調査会の答申を受けて、6月に食品・添加物等の規格基準の一部が改正された¹⁾。この改正の中で、従来ガラナ豆成分の抽出剤として使用することが許可されていた食品添加物アセトンは、油脂の分別溶剤として用いることができるようになった。

アセトン、ヘキサンは食品・医薬品・化粧品工業の分野で広範囲に使用されており、またアセトンは天然にも存在することが知られている。これまでも、これらの製品に含まれる溶剤の分析法は数多く報告されている²⁻⁶⁾。しかしながら、分析対象物から溶剤を分離する方法は、特殊な装置を必要としたり、複雑な操作を要している。そのため、これらの分析法を食品中の微量なアセトン、ヘキサンの分析に直接適用することは困難である。

我々は今回、油脂中に微量に存在するアセトン、ヘキサンを同時に、かつ迅速に定量することを目的に、2,2,4-トリメチルペンタン添加蒸留、ガスクロマトグラフィーにより定量することを試みた。いずれも低沸点物質であり、2,2,4-トリメチルペンタンと容易に留出し、ポーラスポリマービーズを用いたガスクロマトグラフィーで良好な結果を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

日本薬局方収載油脂類は本研究所に保存されていたものを、また家庭用動植物油脂は甲府市のマーケットで購入し、試料とした。

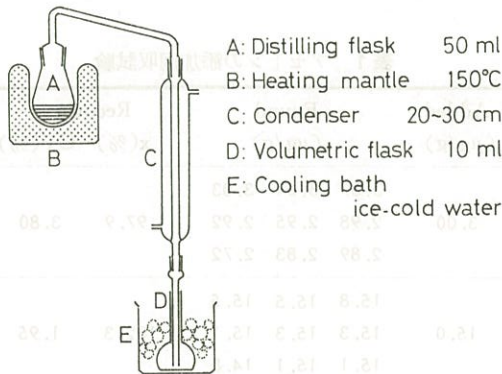


図1 蒸留装置

2. 試薬

(1) アセトン、ヘキサンは市販のJIS特級品を用いた。

(2) 2,2,4-トリメチルペンタンは市販品を常圧で蒸留し、ガスクロマトグラム上に妨害ピークを有さないことを確認して用いた。

3. 装置

(1) 蒸留装置は図1に示した装置を用いた。

(2) ガスクロマトグラフは水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフを用いた。

4. 分析操作

〔試験溶液の調製〕

油脂約10gを蒸留フラスコ(A)に正確にはかり取り、2,2,4-トリメチルペンタン(TMP)11mlを加え、マンデルヒーター(B)で加熱して直ちに蒸留する。留液約9mlをあらかじめ氷水浴(E)中で冷却した10ml容メスフラスコ(D)に捕集し、室温にもどしてからTMPを加えて正確に10mlとして試験溶液とする。

〔標準溶液の調製〕

アセトン、ヘキサン各1.00gを正確にはかり、TMPを加えて正確に50mlとし、これを標準原液とする。用時、標準原液5mlをとりTMPを加えて100mlとし、さらにその10mlをとりTMPを加えて100mlとしたものを標準溶液とする。この液1mlはアセトン、ヘキサンを各々100μg含む。

〔測定法〕

(1) 測定条件

水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフを用いてつぎの条件によって測定する。

充てん剤: クロモソルブ 102, 60~80メッシュ
 カラム管: ガラス製, 内径3mm, 長さ1.5~2m,
 カラム温度: 170~190°C (一定)

注入口温度: 230°C

注入量: 5μl

キャリアガス: 窒素ガスを用い、アセトンのピークが約2.5分後に出現するように流量を調整する。

(2) 検量線

標準溶液2, 4, 6, 8, ならびに10mlを正確にと

り、TMP を加えて各々正確に 100ml とし、それぞれ 5 μ l を正確にとりガスクロマトグラフに注入し、得られたアセトン、ヘキサンのピーク高さの値から検量線を作製する。

本法による検量線の 1 例を図 2 に示した。

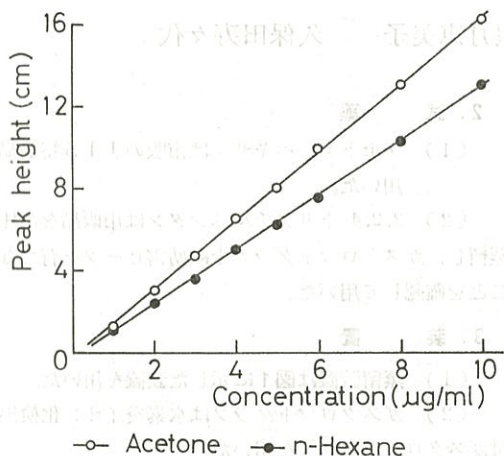


図 2 検量線

(3) 定 量

試験溶液 5 μ l を正確にはかりガスクロマトグラフに注入する。得られたピーク高さの値と検量線から試料中のアセトン、ヘキサンの濃度を求める。

結果と考察

1. 標準品について

食品・添加物等の規格基準で定めているヘキサンは、化学的に純粋な n-ヘキサンをさすのではなく、n-ヘキ

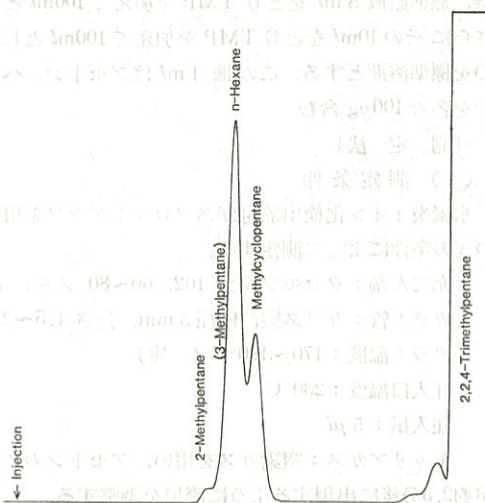


図 3 ヘキサン（食品添加物規格）の

ガスクロマトグラム

サンの沸点¹⁾(68.7°C) 付近の留分の通称である²⁾と定義されている。通常その成分比率は n-ヘキサンが 60~70% であり、その他にメチルシクロペンタン、3-メチルペンタン、2-メチルペンタンが共存している。食品中のヘキサンは最終食品の完成前に除去することが条件¹⁾であるので、ガスクロマトグラム上に主ピークとなる n-ヘキサンを標準品とした。

なお、参考のために市販されている食品添加物規格のヘキサンのガスクロマトグラムを図 3 に示した。

2. 蒸留補助溶剤について

これまでの報告では不活性ガスを用いて油脂中の低沸点物質を追い出し超低温の吸収液に捕集する方法⁶⁾や、水蒸気蒸留法⁹⁾を採用している。しかしながら、前者では窒素ガスボンベやドライアイスなどの冷媒を必要としある程度の熟練が要求される。また後者では水の存在で高温にするため、油脂の酸化、加水分解などの化学反応が誘発され、低分子物質を生じる⁸⁾ことが報告されている。

そこで我々は、アセトン、ヘキサンよりも沸点が高い溶剤を添加し共沸させることによってアセトン、ヘキサンを分離留出させる方法を検討した。その結果、沸点が 99.3°C の TMP は蒸留することによって容易に精製ができ、ガスクロマトグラム上に妨害するピークが存在せず蒸留補助溶剤としての条件を満たしていた。

3. 添加回収試験

アセトン、ヘキサンを含有しないことを確認した開封直後の市販サラダ油を用い、添加濃度を 3 μ g/g、15 μ g/g として添加回収試験を行なった。その結果を表 1、表 2 に示したが、アセトン・ヘキサン共に TMP の存在下で TMP と共に蒸留することにより、良好な回収率と変動係数が得られた。

4. 油脂中に生成する低分子物質について

油脂は精製後の保存状態などによって、いわゆる「も

表 1 アセトンの添加回収試験

Added (μ g/g)	Found (μ g/g)			Recovery	
				\bar{x} (%)	CV(%)
3.00	3.07	3.04	3.03	97.9	3.80
	2.98	2.95	2.92		
	2.89	2.83	2.72		
15.0	15.8	15.5	15.5	102.3	1.95
	15.3	15.3	15.1		
	15.1	15.1	14.8		

Sample : 10 g

表2 n-ヘキサンの添加回収試験

Added ($\mu\text{g/g}$)	Found			Recovery	
	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	$\bar{x}(\%)$	CV($\%$)
3.00	3.08	2.97	2.91	94.5	5.36
	2.91	2.81	2.81		
	2.75	2.70	2.57		
15.0	15.5	15.5	15.3	101.2	1.68
	15.2	15.1	15.0		
	15.0	14.9	14.9		

Sample : 10 g

表3 低分子物質の相対保持時間
(Acetone : 1.00)

Methanol	0.31	2-Methylpropanal	1.89
Ethanal	0.42	Butanal	2.33
Ethanol	0.60	2-Butanone	2.40
Propanal	0.98	Propanoic acid	3.25
2-Propanone	1.00	n-Hexane	3.51
2-Propanol	1.05	1-Butanol	3.71
Acetic acid	1.40	2-Pentanone	5.62
1-Propanol	1.46	TMP	12.1

表4 市販油脂中のアセトン

Butter	3.4	Salad oil	1	N.D.
Cacao oil	N.D.		2	N.D.
Corn oil	N.D.		3	N.D.
Lard	0.9		4	N.D.
Margarine	1	N.D.	5	0.7
	2	N.D.	6	0.6
Olive oil	1	N.D.	1	N.D.
	2	1.9	2	N.D.
Palm oil	N.D.		3	1.9
Peanut oil	N.D.		4	1.6
Rape seed oil	1.4	Soy bean oil		N.D.

N.D. : Less than 0.5 $\mu\text{g/g}$ ($\mu\text{g/g}$)

表5 市販油脂中のn-ヘキサン

Butter	N.D.	Salad oil	1	N.D.
Cacao oil	N.D.		2	N.D.
Corn oil	N.D.		3	N.D.
Lard	N.D.		4	N.D.
Margarine	1	N.D.	5	N.D.
	2	N.D.	6	N.D.
Olive oil	1	N.D.	1	N.D.
	2	N.D.	2	N.D.
Palm oil	N.D.		3	N.D.
Peanut oil	N.D.		4	N.D.
Rape seed oil	N.D.	Soy bean oil		N.D.

N.D. : Less than 0.5 $\mu\text{g/g}$

どり香」が生じることが知られている。古くなった油脂からは低分子のアルコール、脂肪酸、アルデヒドならびにケトンが生じ、それらの複合された臭気かもどり香である⁹⁾といわれている。

そこで、炭素数が1から5までの低沸点のアルコール5種、脂肪酸2種、アルデヒド4種ならびにケトン2種を選び、アセトン、ヘキサンと共にガスクロマトグラフィーを行なった。カラム温度を190°Cにしたときのそれらの相対保持時間(アセトンを1として)を表3に示した。なおこの条件ではアセトン、プロパノール、2-プロパノールの保持時間が近似しているが、カラム温度を下げることによって分離は可能となる。

5. 一般油脂への応用

今回のアセトンの使用範囲拡大の面から必ずしも適切な選択とはいえないが、通常入手可能な家庭用食用油脂ならびに医療用油脂について本分析法によりアセトンとヘキサンの分析を試みた。分析に供した油脂はバター、カカオ脂、トウモロコシ油、ラード、マーガリン、オリーブ油、ヤシ油、ラッカセイ油、ナタネ油、サラダ油、ゴマ油、大豆油の12種、22検体である。表4にアセトンの分析結果を、表5にヘキサンの分析結果を示した。表5からも明らかなように、ヘキサンは全ての油脂から検出しなかった(検出下限0.5 $\mu\text{g/g}$)。それに対してアセトンは外国産バターから3.4 $\mu\text{g/g}$ 検出したのははじめ、開封してから日数の経過したゴマ油などから0.6~1.9 $\mu\text{g/g}$ 検出した。これらの油脂も開封直後は全く検出なかったことから、保存中に酸化反応などによって油脂から生成したものと考える。

おわりに

簡単な蒸留装置と少量の溶剤(2,2,4-トリメチルペンタン)を用いることにより、アセトンとヘキサンを同時にかつ短時間に分析する方法を確立した。本法は回収率、繰り返し精度いずれも良好で、日常の行政試験などには十分応用できると考える。

本法を用いて油脂中のアセトン、ヘキサンを分析したところ、開封後日数を経過した一部の油脂から微量のアセトンを検出したが、開封直後の製品からはアセトン、ヘキサン共に検出しなかった。

なお、本定量法の概要は、日本食品衛生学会第42回学術講演会(1981)で報告した。

文 献

- 1) 厚生省告示第116号, 昭和56年6月10日
- 2) 辰濃 隆, 慶田雅洋, 谷村頭雄: 衛試報告 87, 86~88 (1969)
- 3) Litchman M. A., Turano L. A., Upton R. P. :

Journal of the AOAC 55, 1226~1227. (1972)
 4) Falcone N. : Journal of the AOAC 56, 684~688 (1973)
 5) Love J. L., Donnelly R. G. C. : Journal of the AOAC 59 1140~1141, (1976)
 6) 日本薬学会：衛生試験法注解, 1097~1099, 1122~1123, 金原出版 (1980)

7) 第4版食品添加物公定書解説書：B-851~856, 広川書店 (1979)
 8) 太田静行：油脂食品の劣化とその防止, 34~72, 幸書房 (1977)
 9) 日本油化学協会：油脂化学便覧, 75~76, 丸善 (1971)

12.0	12.1	12.2	12.3	12.4	12.5	12.6	12.7	12.8	12.9	13.0
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Table 1

油脂の含有率

油脂の含有率は、食品中の水分含量、水分活度、pH値、塩分含量、糖類含量、有機酸含量、酵素活性、微生物汚染、加工処理、貯蔵条件、包装材料、流通経路、消費期限などに影響を受ける。油脂の含有率は、食品の品質、栄養価、風味、消化性などに影響を与える。油脂の含有率は、食品の種類、加工方法、貯蔵条件などに依存する。油脂の含有率は、食品の品質を向上させるために重要な要素である。油脂の含有率は、食品の栄養価を向上させるために重要な要素である。油脂の含有率は、食品の風味を向上させるために重要な要素である。油脂の含有率は、食品の消化性を向上させるために重要な要素である。

おわりに

本研究は、油脂の含有率を測定するための方法を検討した。本研究の結果、油脂の含有率を正確に測定することができる。本研究の結果は、食品の品質を向上させるために重要な要素である。本研究の結果は、食品の栄養価を向上させるために重要な要素である。本研究の結果は、食品の風味を向上させるために重要な要素である。本研究の結果は、食品の消化性を向上させるために重要な要素である。

参考文献
 (1) 衛生試験法注解, 1097~1099, 1122~1123, 金原出版 (1980)
 (2) 長瀬 隆, 食品衛生学, 87, 89-98 (1979)
 (3) Fitcham M. A., Turner L. A., Poon K. L. :

Table 2

1.82	1.83	1.84	1.85	1.86	1.87	1.88	1.89	1.90	1.91	1.92
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Table 3

1.93	1.94	1.95	1.96	1.97	1.98	1.99	2.00	2.01	2.02	2.03
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Table 4

2.04	2.05	2.06	2.07	2.08	2.09	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------