

包装コンニャクから検出されたサリチル酸 の所在について

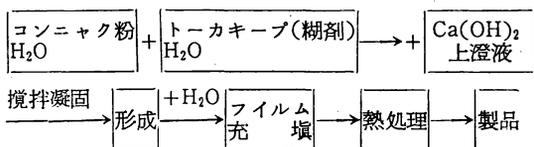
児 玉 栄 一 郎
齋 藤 ミ キ

I 緒 言

昭和40年7月全国一斉取締に際し、市販されている包装コンニャクの或る種類のものからサリチル酸が検出され、その含有量を測定したところ、9.2~20.6mg/kgであった。この混入サリチル酸の由来について追及を行なったところ、全く予期しなかったことがらによるものであることを見出したので、ここに報告する。

II 被検コンニャクの製造工程

問題の包装コンニャクの製造工程を示すと次のとおりである。



原料としては、コンニャク粉とトーカーキープ(糊剤)で、これを水で練り合わせた上、消石灰の上澄液を加え、更に攪拌凝固せしめて形を作り、水と共にフィルムに充填して、約85°Cで45分間熱処理を行なったものである。

III 試験方法

検体5件についてしらべたところ、フィルム内液体のpHは8.8~11.6の範囲にあった。(簡易型硝子電極pH

測定器使用)

(1) 検液の調製法

検体のコンニャクは、これを細切し、水を加え、更に消石灰の上澄液を加えてアルカリ性とし、数時間振とう、室温に放置したのち濾過し、濾液に塩酸を加えて塩酸酸性とし、分液ロートに入れ、エーテルで抽出する。エーテル抽出液を少量の水で2回洗滌したのち、エーテルを蒸留除去し、その残留物について、試験を行なったものである。

(2) サリチル酸の定性反応

業者がコンニャク製造に用いていた原料及び包装フィルムについて、Table 1に示したとおり、コンニャク粉以下7種類の組み合わせのものにつき①検液の調製法に随い、それぞれエーテル蒸発残留物を得、残留物について塩化第二鉄反応、残留物を熱湯に溶解した水溶液については、Jorissen 反応、Millon-Lintner反応、及び臭素水滴加による呈色反応を行なったところ、検体①のコンニャク粉、②のトーカーキープ、③の消石灰、並びに⑤のコンニャク粉にトーカーキープと消石灰を混合したものでは、何れも反応が陰性であるが、検体④のフィルムに消石灰を加えたもの、⑥のコンニャク粉にフィルムと消石灰を加えたもの、⑦のトーカーキープにフィルムと消石灰を加えたものは、何れも明らかな呈色陽性反応を示したものである。

Table 1 Color Reaction of the Materials and Packing Film.

Sample	① Konnyakuko H ₂ O + Ca(OH) ₂ (alkaline)	② Tokakiipu H ₂ O + Ca(OH) ₂ (alkaline)	③ CaO H ₂ O	④ Film H ₂ O + Ca(OH) ₂ (alkaline)	⑤ Konnyakuko + Tokakiipu H ₂ O + Ca(OH) ₂ (alkaline)	⑥ Konnyakuko + Film H ₂ O + Ca(OH) ₂ (alkaline)	⑦ Tokakiipu + Film H ₂ O + Ca(OH) ₂ (alkaline)
Fe cl ₃	—	—	—	violet	—	violet	violet
Jorissen	—	—	—	red	—	red	red
Millon-Lintner	—	—	—	pink	—	pink	pink
Br. t. s.	—	—	—	white turbidity	—	white turbidity	white turbidity

(3) 溶出条件の追及

細切したフィルム 3g に水 100ml を加え、pH を数段階に調整したものについて、これを 1 時間振とうし、その後 6 日間室温に放置した場合(a)と、1 時間水浴中で加

熱し、その後 6 日間室温に放置した場合(b)と、更に単に水を加え、3 時間水浴中で加熱し、10 日間室温に放置した場合(c)の 3 つのグループに分けて検討を行なった。

Table 2 The Relation between PH and Heating

Sample Reactin	Film 3g + H ₂ O 100ml												(c) heating for 3 hr, then allow to stand for 10days H ₂ O
	(a)						(b)						
	Shacking for 1 hr, then allow to stand for 6 days						Heating for 1 hr, then allow to stand for 6 days						
PH	2.2	3.2	5.5	7.0	8.4	9.6	2.2	3.2	5.5	7.0	8.4	9.6	
Fe Cl ₃	-	-	-	-	violet	violet	-	-	-	-	violet	violet	-
Jorissen	-	-	-	-	red	red	-	-	-	-	red	red	-
Millon~ Lintner	-	-	-	-	pink	pink	-	-	-	-	pink	pink	-
Br	-	-	-	-	Slight white turbidity	white turbidity	-	-	-	-	Slight white turbidity	white turbidity	-
NH ₄ OH Br. t.s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 2 に示すとおり、PH2.2~7.0においては、(b), (c)の場合、何れもサリチル酸の呈色反応は陰性であるが、PH8.4及び9.6の場合は(a)(b)共に呈色反応が明らかに陽性を示した。

(4) ガスクロマトグラフィーによる検討

フィルムから溶出される物質について、更にこれを確

認するために行なったもので、装置は日立KGL-2B形を使用した。フィルムから抽出したエーテル蒸発残留物をジアゾメタンでメチル化し、サリチル酸メチルエステル標準試料と比較測定を行なった。その成績は、Fig1.に示すとおり、溶出物質は標準試料と殆ど同じ地点に小さいながらピークを示した。

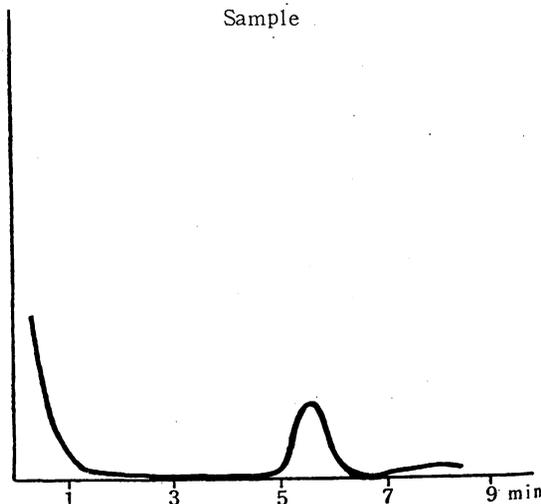
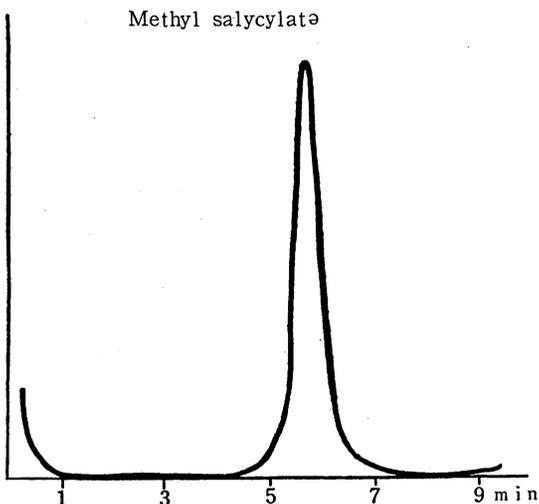


Fig 1 Control experiment on Gas-Chromatography of Methylated Sample with Diazomethan and Methylsalicylate.

Column : Apiezon grease L Detect. Temp. : 220°C Flow rate. : 55ml/min

(5) 赤外線吸収スペクトルによる成績

Fig 2. の上部Aは、フィルムから抽出したエーテル蒸発残留物と、サリチル酸標準試料と比較測定したものであり、下部Bの図は、ジアゾメタンでメチル化した検体と、サリチル酸メチルエステル標準試料との比較測定を

行なったものであるが、両者とも大体似かよった吸収スペクトルを示しているが、しかし標準試料と全く一致した成績は得られなかった。装置は日立赤外分光々度計EPI-S形である。

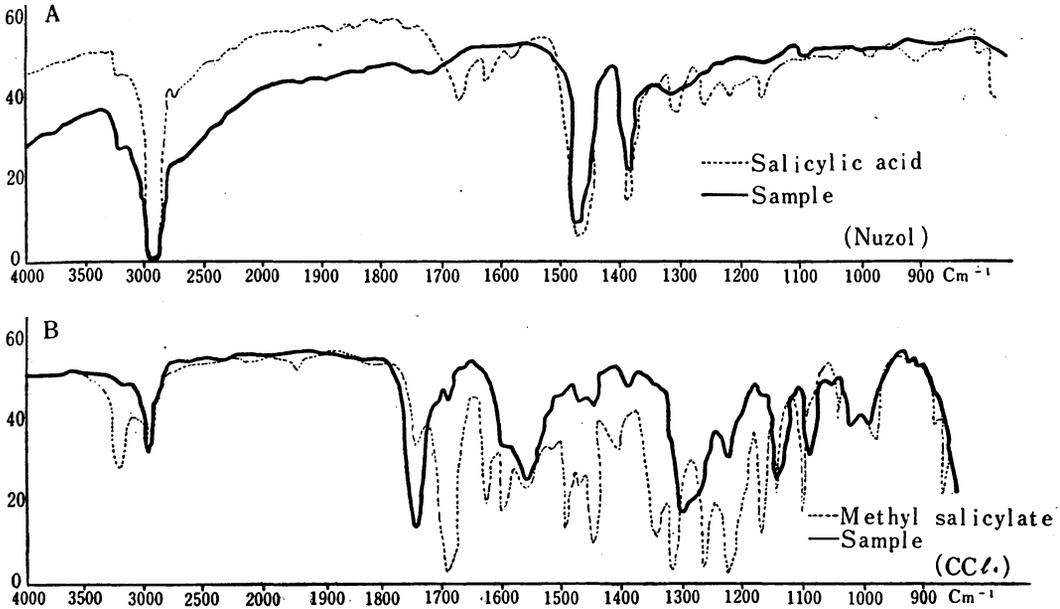


Fig 2—A Infrared Spectrum of the Sample and Salicylic Acid.

B Infrared Spectrum of Methylated Sample with Diazo methan and Methyl Salicylate

(6) 浮紙クロマトグラフィー法による成績

フィルムからエーテル抽出による蒸発残留物を試料として、上昇法により行なった成績は次のとおりである。

展開後 (イ) 1%食塩水

(ロ) 水飽和ブタノール, エタノール (n-ブタノール 5, エタノール 1)

(ハ) 水飽和ブタノール

浮紙 (イ) 東洋浮紙 No 50 40cm×2cm

(ロ) 東洋浮紙 No 51 40cm×2cm

発色液 0.5% 塩化第二鉄試液

比較標準試料 サリチル酸

Rf 値は次のとおりである。

(イ)の場合 0.67 (標準試料 0.67)

(ロ)の場合 0.44 (標準試料 0.44)

(ハ)の場合 0.42 (標準試料 0.42)

たサリチル酸は、コンニャク保存の目的で食品に添加使用されたものではなく、包装用フィルムから溶出されたものであると考えられる。このフィルムからの溶出は、熱処理と殆んど関係ないが、ただ溶媒がアルカリ性の場合において溶出されたものと推定される。またフィルムに混入されていてサリチル酸反応を陽性ならしめる物質は、抽出時におけるエーテル蒸発残留物の様状、並びに赤外線吸収スペクトルの状態から推測して、恐らく遊離のサリチル酸ではなく、サリチル酸の誘導体であろうと考えられることである。

食品衛生取締りに当り、原料の不純物、及び製造工程中における有害物の混入、或いは不正使用等に注意を払うことは勿論当然ではあるが、今回のように、全く予期しなかった或る種の包装用フィルムから、しかも或る条件のもとに溶出され、食品の中に迷入されたと見做される場合もあり得ると云うことは、食品衛生監視上、重要視すべき問題であり、今後食品に使用される包装用フィルムについても何等かの規制が必要ではないかと思われ

IV 試験結果および考察

以上実験の結果により、今回コンニャクから検出され

る次第である。

〔本資料は第10回日本食品衛生学会（昭和40年10月，東京）において発表した〕。

文 献

- 1) 厚生省編：第一版食品添加物公定書注解（1961）金原出版
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法注解（1956）金原出版
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法追加（1963）
- 4) 緒方章，野崎泰彦共編：化学実験操作法 続編(Ⅱ)（1965）南江堂
- 5) 石渡三郎：有機化学 改稿版上巻 p131 広川書店
- 6) 石坂，草味，中村，三橋：衛生化学および試験法 p156（1963）広川書店