

ぶどう中のシアン定量について

Determination of Cyanide in Grapes

恵花 孝昭 木原 敏博 阿部 敦子 米森 宏子
大内 格之 富澤 政 菊地由生子 高杉 信男

Takaaki Ebana, Satohiro Kihara, Atsuko Abe, Hiroko Yonemori,
Kakuyuki Ōuchi, Masasi Tomisawa, Yuko Kikuchi and Nobuo Takasugi

1. 序 文

1989年3月に米国で発生した、チリ産ぶどうからシアン化合物を検出した事件によって、同国産のぶどうを輸入している国々では大きな社会問題となり、当係でも食品の安全対策の一環として本市中央卸売市場に入荷した、同国産のぶどうのシアン分析をおこなった。なお、米国で検出されたシアン化合物の量は、ぶどう一粒中に0.003mgと言われており、シアン化カリウムと仮定するとフレーム種のぶどう一粒は約5gであるので、シアン化水素としての濃度は0.25 μ g/gと推定できる。

しかし、食品衛生法によるシアンの定量法は、豆類の成分規格検査に用いられている前処理に水蒸気蒸留をおこなう硝酸銀滴定法であり、検出限界も比較的高く、低濃度での滴定の終点が不鮮明である。また、ぶどう中のシアン化合物とは異なる化学形態と思われる配糖体中のシアンを定量するため、ぶどう中のシアン定量では前処理などの条件が異なることが予想される。

著者らは、高感度なイソニコチン酸・ピラゾロン吸光光度法(以下IPA法と略す)を用いて、豆類のシアン定量における前処理法がぶどう中のシアン定量にも適用できるか検討をおこない、併せて、ぶどう中のシアンの挙動について得られた知見を報告する。

2. 方 法

シアン標準物質としてシアン化カリウムを用い、p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン法¹⁾によって標定をおこない、定量の基本的操作は前処理法に食品衛生法のシアン定量法²⁾に従い水蒸気蒸留とし、定量法にIPA法³⁾を用いた。

3. 結果と考察

3-1 浸漬時間および抽出液の水素イオン濃度とシアン回収率について

豆類のシアン定量の前処理法は抽出液としてpH 5.9のクエン酸緩衝液を用い35℃で3時間放置後、吸収液に5%水酸化カリウムを用いて流出液が150mlになるまで水蒸気蒸留をおこなっているが、ぶどうと豆類では前処理の条件が異なると思うため、シアン化水素として0.25 μ g/gになるようにシアン化カリウムを添加したぶどう100gを試料として、浸漬時間および抽出液の水素イオン濃度とシアン回収率の関係について検討をおこなった。

図1に浸漬時間とシアン回収率の結果を示した。抽出液にpH 5.9の緩衝液を用い試料を浸漬しない条件でのシアン回収率は80.5%であり、浸漬時間を長くすると減少する傾向にあった。これは、浸漬中にシアンイオンがシアン化水素として気散したものと考えられる。

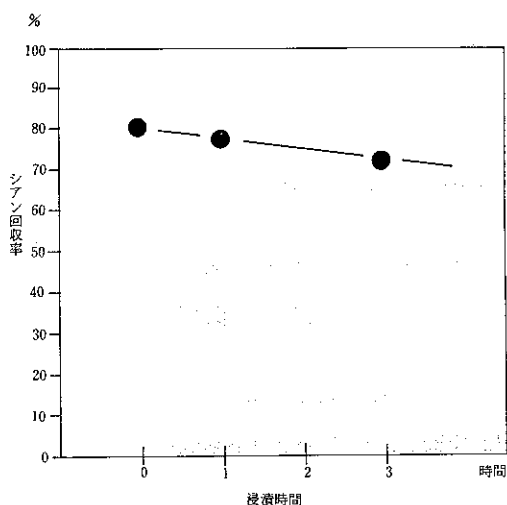


図1 浸漬時間とシアン回収率について

さらに、図2に抽出液の水素イオン濃度とシアン回収率の結果を示した。図中の●印で表した試料を浸漬しない条件では、抽出液にpH 3.6～pH 8.0の緩衝液を用いるとシアン回収率は80%以上であったが、pH 10.0では40%程度に減少した。なお、pH 3.6はぶどう自体の水素イオン濃度⁴⁾である。

このように、浸漬時間および抽出液の水素イオン濃度の条件は、浸漬しなくともpH 8.0以下の抽出

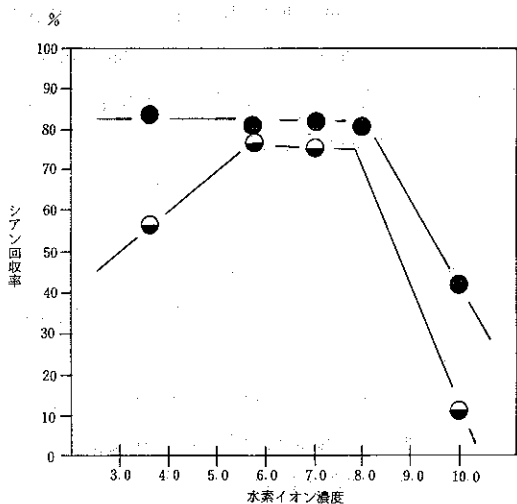


図2 抽出液の水素イオン濃度とシアン回収率について

● 浸漬時間 0時間 ○ 浸漬時間 1時間

液であれば、シアン回収率に影響がないことがわかった。

3-2 流出量とシアン回収率について

豆類のシアン定量法では流出量を150mlとしているが、IPA法で用いる検液量は20mlであり、流出量の低減が可能であるならば試料を濃縮したと同じ効果が得られ、検出限界値を下げるのが期待できるので流出量とシアンの回収率について検討をおこなった。

実験では、シアン化水素として3-1と同量のシアン化カリウムを添加して、吸収液の5%水酸化カリウム中に流出液を所定の量に達するまで水蒸気蒸留をおこない、アルカリ濃度を一定にするため、150mlにメスアップして定量をおこなった。

図3に流出量とシアン回収率の結果を示した。流出量が50ml～150mlまではシアン回収率が90%以上であり、流出量を50mlに抑えてもシアン化回収率には影響しないことがわかった。また、シアン回収率が3-1の実験結果と比較して10%程度上回っているが、これはぶどうを加えないためと思われる。

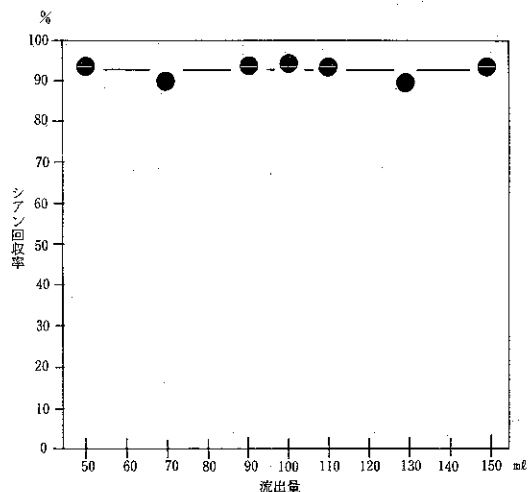


図3 流出量とシアン回収率について

3-3 アルカリ濃度とシアン回収率について

IPA法は発色時の水素イオン濃度³⁾の指定範囲はpH 6.7~pH 6.9と狭く、吸収液に5%水酸化ナトリウムを5ml用いると流出量50mlではアルカリ濃度が3倍に達する。そこで、発色時の水素イオン濃度の影響について調べた。

図4に5%水酸化ナトリウム5mlに3-1と同量のシアン化カリウムを加え、各流出量にメスアップし定量した結果を示した。アルカリ濃度の高い流出量50mlと70mlではpH 6.8のリン酸緩衝液を加えても発色せず、アルカリ濃度が常法の0.16%に近づくにつれ、シアン回収率も増加していることがわかる。

各流量の最終アルカリ濃度を0.16%になるよう吸収液を調製すると、シアン回収率は90%以上となり、発色時の水素イオン濃度が大きく影響することが追認できた。

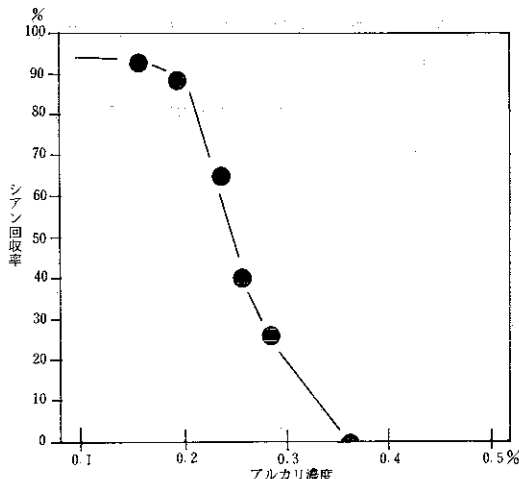


図4 アルカリ濃度とシアン回収率について

3-4 ぶどう糖とシアン回収率について

先の図2の●印で表した、35℃1時間の浸漬条件でのpH 3.6の抽出液のシアン回収率が約57%と減少している。これは、主に含まれているぶどう糖との反応によりシアンヒドリン誘導体(シアン配糖体)が生成して、シアンイオンが減少した結果と思われるので、ぶどう糖とシアン回収率について検討をおこなった。

実験では、シアン化水素として2.5μg含む所定の濃度のぶどう糖液20mlに発色剤を加え定量をおこなった。

図5にぶどう糖とシアン回収率の結果を示した。図中の○印で表したpH 6.8のぶどう糖液を用いた条件では各濃度とも90%前後のシアン回収率であったが、●印のpH 3.6ではぶどう糖の増加にともない減少していた。

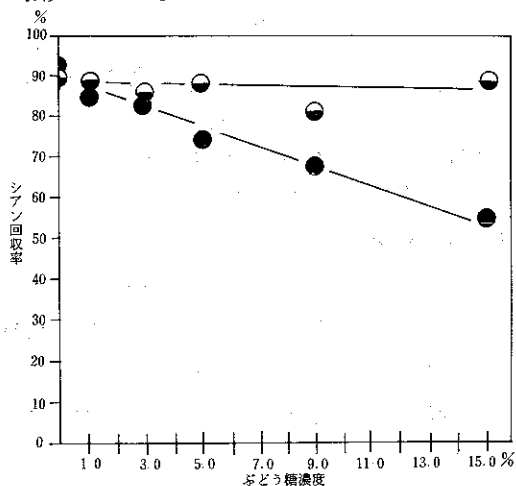


図5 ぶどう糖とシアン回収率について

●: pH 3.6 ○: pH 6.8

さらに、ぶどう中に含まれるシアンの経時変化を調べるため、0.5μg/gのシアン化水素を含む100gのぶどう試料を所定の日数放置して水蒸気蒸留後、定量をおこなった。

図6にシアンの経時変化を示したが、予想外の速さでシアンが減少していることがわかった。

このようにシアン回収率の減少は、酸性下でぶどう糖などのアルドースとの反応によるシアンイオンの減少に起因すると考えられる。しかし、この反応は平行状態にあり酸性下の水蒸気蒸留ではシアン化水素を発生するが、図6のシアンの経時変化では明らかに減少しているため、シアノ基が加水分解されて、カルボン酸などのシアンを遊離しない誘導体に変化していることも考えられる。このほかにシアノ錯体も考えられるが、酸性下での水蒸気蒸留⁵⁾によってシアン化水素として流出する。

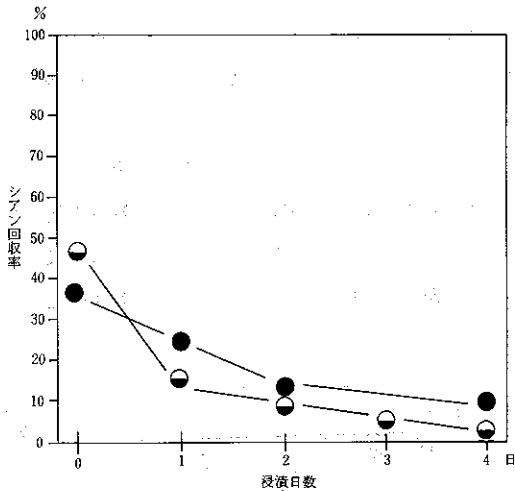


図6 ぶどう中のシアンの経時変化について

● フレイム種 ○ トンプソン種

4. まとめ

- (1) ぶどう中のシアン定量での前処理は、豆類とは異なり浸漬時間を必要とせず、抽出液はpH 8.0以下であれば回収率に影響がなく、水蒸気蒸留における流出量も50mlとしても良いことがわかった。
- (2) ぶどう中のシアンは予想外に早く減少した。これは、ぶどう糖などのアルドースに関係があ

ると考えられる。

以上のように食品中のシアンの挙動は複雑であり、前処理の条件や処理時間によってシアンは大きく変化すると考えられ、注意が必要であった。また、食品中の微量シアンの定量には、IPA法は有効であった。

最後に、今後の食品中のシアン定量は、豆類の成分規格検査だけに済ませたいものである。

5. 文 献

- 1) 日本薬学会編・衛生試験法・注解(付: 追補), 72, 金原出版, 1986
- 2) 厚生省編・食品衛生六法(昭和62年度版), 217-218, 新日本法規, 1987
- 3) 日本薬学会編・衛生試験法・注解(付: 追補), 73-74, 金原出版, 1986
- 4) 厚生省編・食品衛生六法(昭和62年度版), 199, 新日本法規, 1987
- 5) 日本分析化学会編・分析化学便覧(改訂三版), 789, 丸善, 1988