

食塩中のフェロシアン化物の分析法について

Studies on Analysis Method of Ferrocyanides in Salt

毛利 孝明 西岡 千鶴 山下 みよ子

Takaaki MOURI Chizuru NISHIOKA Miyoko YAMASHITA

野崎 香織 塚本 武

Kaori NOZAKI Takeshi TSUKAMOTO

要 旨

フェロシアン化物は、日本では使用が認められていない食品添加物であったが、諸外国の申し入れにより平成15年8月1日食品添加物に指定された。しかし、公定法として採用されている比色法では、フェロシアンイオンとフェリシアンイオンの判別ができないことがわかり、両者の判別法について検討を行った。その結果、紫外可視部のスペクトルによりフェロシアンイオンとフェリシアンイオンの判別が可能であることがわかった。

キーワード：フェロシアンイオン，フェリシアンイオン，食品添加物，比色法

緒 言

フェロシアン化物は、アメリカ、カナダ、EU、オーストラリア、中国、シンガポール等で食塩の固結防止剤として使用が認められてきたが、日本では使用が認められていなかった。平成14年、中国、ノルウェーから輸入された食塩、菓子原料、魚介加工品等にフェロシアン化物が使用されていることがわかり回収措置がとられた。しかし諸外国からフェロシアン化物が国際的に広く認められているとの理由で輸入制限をやめるよう申し入れがあったことを受け、厚生労働省は長年の使用で安全性が確認されているとして異例の速さで食品添加物に指定した。分析法には、 Fe^{2+} との反応を利用した比色法が採用されているが、この方法では、フェロシアン化物とフェリシアン化物の区別ができないことがわかった。そこでフェロシアン化物とフェリシアン化物の判別方法について検討を行ったので報告する。

ンブルーを化学大辞典で調べるとフェロシアンと Fe^{3+} の反応でできる青色顔料であると書かれている。しかし、ここで採用されているのはフェロシアンと Fe^{2+} の反応であるので少し違うものを測定しているのではないかという印象を受ける。 Fe^{2+} の酸化によりプルシアンブルーが生成するのかもしれないが詳しいことはよくわからない。

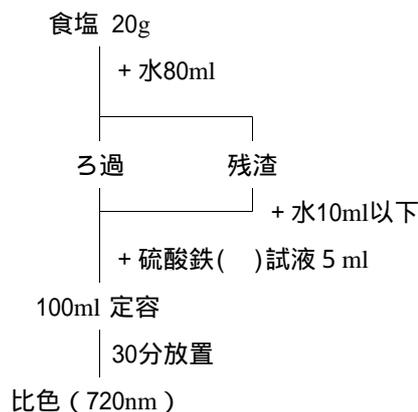
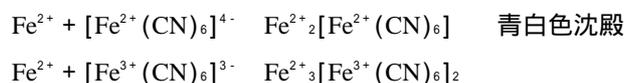


図1 フェロシアン化物の分析法

方 法

フェロシアン化物の塩中の分析法には、図1に示すように(財)塩事業センターの塩試験方法に記載されているプルシアンブルー吸光度法が採用されている。プルシア

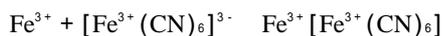
ンブルーを化学大辞典で調べるとフェロシアンと Fe^{3+} の反応でできる青色顔料であると書かれている。しかし、ここで採用されているのはフェロシアンと Fe^{2+} の反応であるので少し違うものを測定しているのではないかという印象を受ける。 Fe^{2+} の酸化によりプルシアンブルーが生成するのかもしれないが詳しいことはよくわからない。



ターンプルブルー，紺青



ベルリンブルー，プルシアンブルー



ベルリングリーン

なお，最近の辞典を参照するとターンブルブルーとプルシアンブルーは同一物であると書かれている。

この方法は強酸性下で鉄()イオンにより生成する青色色素の吸光度を測定するものであるが，フェリシアン化物も同じような青色色素を生成することがわかった。

図2にフェロシアンイオン及びフェリシアンイオンから生じる青色色素の吸収スペクトルを示す。両者は同じ物質かどうかはわからないが，ほとんど同じスペクトルをもっており全く区別ができないことがわかった。また，公定法ではメンブランフィルターでの吸引る過による定性的な検出法が参考として記載されているが，この方法によっても両者は同様なフィルターの青色着色が認められた。公定法で両者の区別ができないことは問題であると考えられる。

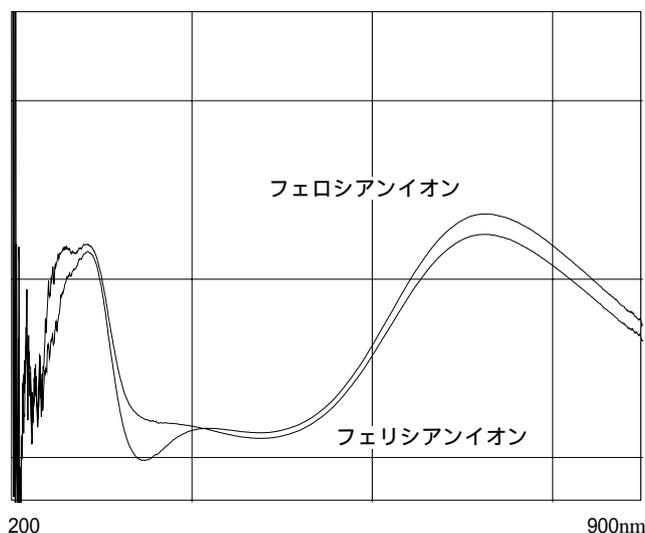


図2 フェロシアン及びフェリシアンイオンの吸収スペクトル(発色後)

そこで，フェロシアンイオンとフェリシアンイオンを判別する方法について検討を行った。

結果及び考察

フェロシアン化カリウム及びフェリシアン化カリウムはそれぞれ黄血塩，赤血塩と呼ばれており，名前のとおり明らかに色が異なっているので，可視部の吸収スペクトルに差異があることが予想された。そこで，両者のスペクトルをとってみた。図3にフェロシアンイオン及びフェリシアンイオンの吸収スペクトルを示す。

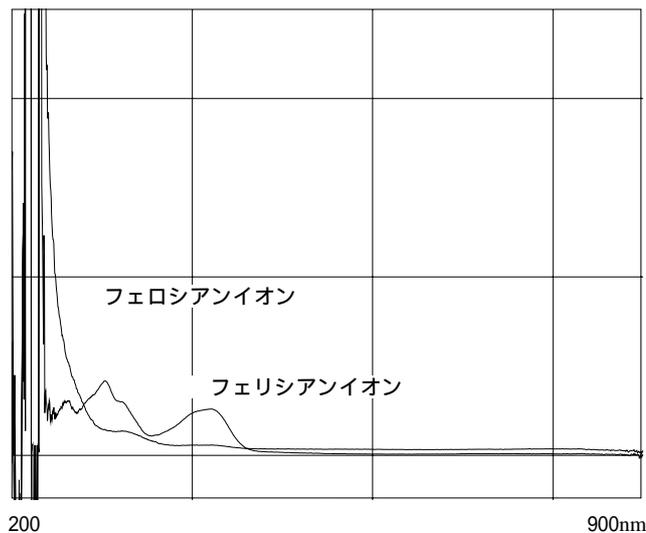


図3 フェロシアン及びフェリシアンイオンの吸収スペクトル(直接, 2 µg/ml)

フェロシアンイオンにはめだつた吸収は見られないが，フェリシアンイオンには304nm及び423nmに明確な吸収が見られた。これにより，フェロシアンイオンとフェリシアンイオンの判別が可能である。

また，別の判別方法として硫酸銅による発色について検討を行った。公定法で加える硫酸鉄()試液のかわりに3%硫酸銅溶液を加えたところ，図4のようなスペクトルが得られた。フェリシアンイオンにはめだつた吸収は見られないが，フェロシアンイオンには480nm付近に吸収が見られた。これによっても，フェロシアンイオンとフェリシアンイオンの判別が可能であった。

公定法で食塩中にフェロシアン化物が検出された場合は，紫外可視部吸収スペクトル法または硫酸銅による発色法によりどちらであるかの判断が可能であると考えられる。

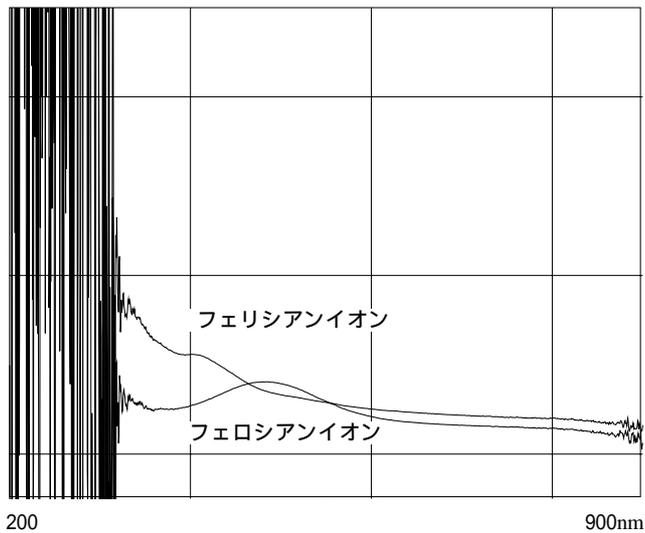


図4 フェロシアン及びフェリシアンイオンの
吸収スペクトル(硫酸銅による発色後)

まとめ

フェロシアンイオン及びフェリシアンイオンの判別は公定法では不可能であったが、紫外可視部の吸収スペクトルを比較することにより判別が可能であった。また、硫酸銅による発色法によっても判別可能であった。

文献

- 1) 四方田千佳子：新規指定食品添加物フェロシアン化合物の指定までの経緯，食品衛生学雑誌，43，J - 352 ~ J - 353 (2002)
- 2) 高本進他：化合物の辞典，朝倉書店，156 (1998)
- 3) 日本分析化学会：分析化学便覧，丸善，14，18 (1981)
- 4) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典5，共立出版，773 (1964)
- 5) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典8，共立出版，47，254 ~ 257 (1964)