

## 生鮮野菜に使用されたリン酸の定量

萩野賀世\*, 田口信夫\*\*, 大石充男\*, 山田洋子\*, 鈴木助治\*

### Determination of Inorganic Phosphates Used for Treatment of Vegetables by Spectrophotometry

KAYO HAGINO\*, NOBUO TAGUCHI\*\*, MITSUO OISHI\*, YOKO YAMADA\* and SUKEJI SUZUKI\*

**Keywords** : リン酸 inorganic phosphate, 野菜 vegetable, 漂白 bleach, 吸光度測定法 spectrophotometry, 定量分析 quantitative analysis

#### 緒言

生鮮野菜に漂白や、鮮度保持効果を目的として、リン酸及びその塩類が使用され問題となった。そこで厚生省は消費者が食品の品質、鮮度等について判断を誤らせないため、これらリン酸類を使用しないように通達<sup>1)</sup>した。東京都においても、さつまいも、さといも、しょうが、れんこん、やまといも、にんじん、ごぼう、ながいも、もやし等生鮮野菜について指導基準を設け、リン酸塩類を使用しないよう監視指導を行っている。

生鮮野菜に使用されたリン酸の分析法として井部ら<sup>2)</sup>の方法(従来法)がある。また、著者らは前報<sup>3)</sup>で生鮮野菜にリン酸及びその塩類を使用しているか否かを簡易に判別できる限度試験法を報告し、この方法が定量法としても応用できることを示唆した。今回、より迅速かつ精度の高い定量法として、発色に圧力鍋を用いて加熱する方法等を検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

都内で市販されているごぼう、さつまいも、さといも、しょうが、ながいも、もやし、やまといも、れんこんを使用した。

##### 2. 標準溶液及び試薬

1) リン酸標準溶液: リン酸一カリウム $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (和光純薬工業(株)製特級) 0.439gを精秤し、水に溶かして100mlとしたものを標準原液とした。本原液1mlはリンとして1000 $\mu\text{g}$ を含む。この標準原液を水で希釈し、リ

ンとして0~2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ になるように調製した。

2) トリポリリン酸ナトリウム溶液: トリポリリン酸ナトリウム $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (和光純薬工業(株)製特級) を水に溶かしリンとして2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるように調製した。

3) 発色試液: 馬場ら<sup>4)</sup>の発色試液を用いた。モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業(株)製特級) 5.3gを約700mlの水に溶かした後、硫酸100mlを静かに加えて混合し、この溶液に砂状亜鉛0.65gを溶かし、水で1000mlとした。水は全て超純水を使用した。

##### 3. 装置及び器具

1) 分光光度計: (株)島津製作所製UV-1600型

2) 圧力鍋: (株)グループセブジャパン, ステンレス製, 内径22cm, 高さ16.5cm, 容量6L

3) 抽出用ポリ袋: 横32cm, 縦38cmのポリエチレン製袋

4) 試験管: メラミン樹脂スクリューキャップ(パッキング: テフロン) 付き硬質ガラス製で10mlまでの目盛り付き, 外径16.5mm, 内径15.4mm, 長さ105mm

##### 4. 操作方法

###### 1) 試験溶液の調製

ごぼう、さつまいも、さといも、しょうが、ながいも、やまといも、れんこんはできるだけ切り口や傷の少ないものを選び、切らずにそのまま試料を秤量した後、抽出用ポリ袋に入れ同重量の水を加え、時々軽く振り動かしながら30分間抽出した。切りごぼう、もやし、洗いさといもは10倍量の水を加え同様に処理した。これらの浸漬液をろ紙(アドバンテック東洋(株)製No.5A)でろ過し、

\* 東京都立衛生研究所多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

\* Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health  
3-16-25, Shibazakicyo, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

\*\* 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科

ろ液を試験溶液とした。

## 2) 発色及び吸光度の測定

試験溶液及びリン酸標準溶液各 5 ml を試験管に取り、発色試液 2 ml を加え軽く蓋をし、攪拌した。これを水約 500 ml を入れた圧力鍋に入れ、鍋の蓋をしてガスコンロの火力を中～強火で加熱した。圧力鍋の安全ピンが上がり、蓋の蒸気抜け穴から蒸気が強く出始めたら、弱火にして 1～2 分間加熱後、ガスを止めた。自然放冷し、安全ピンが下がったら、蓋を開け試験管を室温まで冷却後、各溶液の 820 nm における吸光度を測定した。

## 3) 検量線の作成及びリン濃度の計算

加熱後、発色して得られたリン酸標準溶液の吸光度から検量線を作成し、試験溶液のリン濃度を求め、さらに野菜 1 g 当たりのリン量 ( $\mu\text{g}$ ) を求めた。

### 結果及び考察

#### 1. 加熱方法

前報<sup>3)</sup>のヒートブロックを用いた方法は、定性的にリン酸の使用の有無を判定するには、簡易、迅速であり、リン酸の限度試験として有効であった。今回、野菜中リン酸の量を定量的に測定することを目的にヒートブロックを用いて検討を行った。すなわち、リンとして  $2 \mu\text{g/ml}$  のリン酸標準溶液 5 ml を入れた試験管 40 本を常法通りヒートブロックで加熱し、測定した結果、吸光度は 1.1 から 2.5 で、変動係数 27 % とばらついた値が得られた。これはヒートブロックの温度むらが大きかったためと思われる。

そこで、リン酸の定量性をより向上させるため、加熱方法について種々検討した。すなわちリンとして  $2 \mu\text{g/ml}$  のリン酸標準溶液 5 ml を入れた試験管 36 本を沸騰水浴、 $100^\circ\text{C}$  の恒温槽及び圧力鍋を用いて加熱し測定した。その結果、沸騰水浴及び  $100^\circ\text{C}$  の恒温槽を用いて加熱し

た場合、ばらつきは小さかったものの、最大の吸光度を得るのに 60 分以上の加熱を必要とした。一方、圧力鍋を用いた場合、すばやく温度が上昇し、水蒸気によりむらなく加熱することができた。この方法は変動係数も 5 % 未満と小さかったことから、以下これを用いて加熱条件等について検討することとした。

#### 2. 発色試液添加量

一定量の試験溶液に対し、加える発色試液液量を変化させると発色率が異なることから、発色試液液量について検討した。リンとして  $2 \mu\text{g/ml}$  のリン酸標準溶液及びトリポリリン酸ナトリウム溶液各 5 ml に、それぞれ発色試液 0.2～5 ml を加え、水を入れた圧力鍋で 7 分間加熱発色させて 820 nm における吸光度を測定した。その結果、図 1 に示したように、発色試液液量の増加に伴って吸光度は上昇し、発色試液量 2 ml の時に最も高い吸光度を示した。2.5 ml 以上で吸光度は徐々に減少した。したがって以後の実験では試験溶液 5 ml に対し、発色試液の添加量を 2 ml とすることとした。

#### 3. 圧力鍋の水量

圧力鍋に加える水の量について検討した。リンとして  $2 \mu\text{g/ml}$  のリン酸標準溶液 5 ml に発色試液 2 ml を加え、圧力鍋に入れる水量を 50 ml から 4000 ml で加熱し、820 nm における吸光度を測定した。その結果、図 2 に示したように、水量が 50～200 ml では十分な発色が得られるまで加熱すると、鍋の中の水がすべて蒸発し揮散した。一方、2000～4000 ml では水蒸気が発生するまでに 10～20 分間を要し、しかも吸光度が減少した。これは圧力鍋中の水量が増えると、試験管の水に浸っている部分も増え、十分な加熱がなされず、発色が不十分になったためと思われる。しかし、500～1000 ml では水が蒸発して揮散することもなく、水蒸気が吹き出すまでの時間は

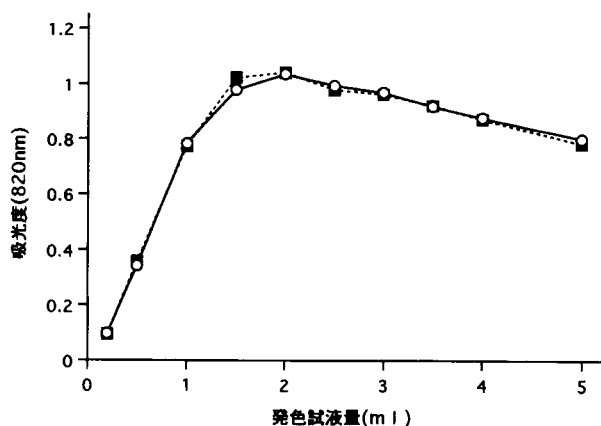


図 1. 発色に及ぼす発色試液液量の影響

○ : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (P: 2  $\mu\text{g/ml}$ ) 5ml  
 ■ : Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (P: 2  $\mu\text{g/ml}$ ) 5ml

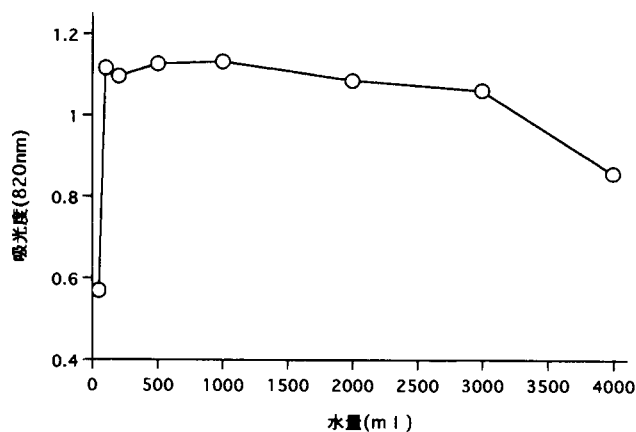


図 2. 発色に及ぼす圧力鍋の水量の影響

500mlで5分間、1000mlで7分間と短く、発色のばらつきも見られなかった。したがって、加熱前に圧力鍋に加える水量は500mlとすることとした。

#### 4. 加熱時間

発色に及ぼす加熱時間の影響について検討した。リンとして  $2 \mu\text{g/ml}$  のリン酸標準溶液及びトリポリリン酸ナトリウム溶液各5 mlに発色試液2 mlを加え、500mlの水を入れた圧力鍋にセットし、0~25分間加熱した後、820nmにおける吸光度を測定した。その結果、図3に示したように、5~8分間の加熱で最も高い吸光度が得られた。10分間以上の加熱では、吸光度が漸減していく傾向にあった。なお、加熱開始後5分で圧力鍋の水蒸気抜け穴から激しく蒸気が吹き出し始め、試験管内の温度はこの時点から最高温度に達していると思われる。そこで加熱時間は圧力鍋の水蒸気抜け穴から激しく水蒸気が吹き出し始めてから1~2分間とすることとした。

#### 5. 発色後の色の安定性

発色した溶液の吸光度の経時変化について検討した。その結果、室温で3~4日までは発色した溶液の吸光度の変化はほとんど見られず、発色した後の溶液は安定であることがわかった。したがって、多数の検体を測定する場合、発色させた試験溶液を保存しておき、後でまとめて測定することが可能であった。

#### 6. 本法と従来法との比較

以上のようにして作成した本法を用いて、リン酸標準溶液5 mlを入れた試験管36本を測定した時の変動係数は5%未満とばらつきは小さかった。本法と従来法<sup>2)</sup>とを比較すると、従来法は、加熱時間が20分間かかり、発色させるために、用時調製の必要な試液を含めて3種類の試液を加える必要がある。更に、吸光度測定前に水で一定量にすることが必要であった。しかし本法は試験溶

液に加える試液は1種類だけで済み、その試液も用時調製の必要はなく、一度作成すれば数ヶ月間は安定である。また、加熱時間も従来法の1/3と短く、加熱後に水で一定量にする必要がないため、より簡易迅速な測定が可能であった。

市販の野菜7検体について本法と従来法により測定した結果を表1に示した。値はいずれも良く一致した。本法の定量限界は、野菜1g当たりリンとして  $0.5 \mu\text{g}$  であった。

#### 7. 市販生鮮野菜への適用

1997年4月から2000年5月の期間に、都内で市販された生鮮野菜8種類136検体について本法を適用し、得られたリン酸の定量結果を表2に示した。東京都では生鮮野菜にリン酸及びその塩類が使用されているか否かの判断基準として、リンとしてのブランク値を、洗ったさつまいも、しょうが、ながいも、にんじん、やまといも、れんこん及び泥付きごぼうは  $3 \mu\text{g/g}$  未満、皮むきさといも及び洗いごぼうは  $10 \mu\text{g/g}$  未満、切りにんじんは30

表1. 本法と従来法によるリン酸定量値の比較  
(P  $\mu\text{g/g}$ )

試料	本法	従来法
さつまいも	2.0	2.0
しょうが	2.6	2.8
れんこん	87.0	89.0
	75.0	73.0
	1.8	1.7
もやし	20.5	20.5
	14.0	15.3

従来法：井部明弘ら<sup>2)</sup>の方法による。

表2. 市販生鮮野菜のリン酸使用実態調査結果  
(P  $\mu\text{g/g}$ )

試料	検体数	検出数	測定値
さつまいも	25	6	8.4, 2.0, 1.7, 1.3 0.8, 0.6
さといも	4	0	
しょうが	24	2	2.6, 2.0
れんこん	19	15	87.0, 75.0, 6.2, 5.6 4.0, 2.5, 2.1, 1.8 1.7, 1.4, 1.2, 1.0 1.0, 0.6, 0.5
やまといも	17	1	0.5
ごぼう	9	0	
ながいも	11	1	0.5
もやし	27	16	20.5, 17.3, 14.0, 9.8 4.4, 3.2, 3.0, 2.6 1.6, 1.6, 1.6, 1.2 1.2, 1.0, 0.6, 0.5

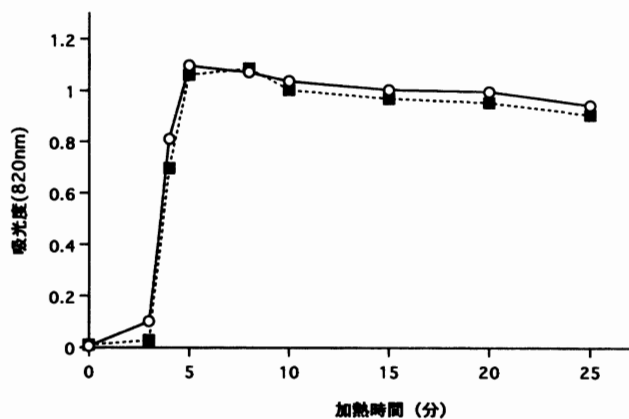


図3. 発色に及ぼす加熱時間の影響

○: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (P:  $2 \mu\text{g/ml}$ ) 5ml

■: Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (P:  $2 \mu\text{g/ml}$ ) 5ml

$\mu\text{g/g}$ 未満, まめもやし及び切りごぼうは $100\mu\text{g/g}$ 未満と指導基準を定めており, これ以上のリンが検出された場合は, リン酸塩等の使用が疑われる. したがって, 表2に示したようにれんこん19検体中5検体, 及びさつまいも25検体中1検体からリンが基準値を超えて検出され, これらの検体はリン酸塩等が使用されている可能性が高いと考えられる.

### ま と め

野菜に使用されたリン酸の迅速で精度の良い定量法として, 家庭用の圧力鍋を用いて加熱発色させる分析法について検討を行った. 野菜の水浸漬液5mlを試験管に採り, 発色試液2mlを加え軽く蓋をして, あらかじめ500mlの水を入れておいた圧力鍋で6~7分間, すなわち圧力鍋の蓋から水蒸気が吹き出してから1~2分間加熱することにより, ばらつきの少ない, 安定した発色の得られることがわかった. リン酸が検出された野菜を使用し, 本法と従来法と比較した結果, 両者の値は良く一

致した.

今回の調査では, ごぼう, さといも, しょうが, ながいも, やまといも, もやしからはリン酸は検出されなかったが, さつまいも25検体中1検体, れんこん19検体中5検体から, 東京都の指導基準値を超えた値が検出された. このように, 現在もなおリン酸を使用している野菜が市販されていることから, 今後も市販生鮮野菜のリン酸使用実態調査を引き続き実施する必要がある.

### 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局編: 食品衛生小六法平成12年度版, 1928, 新日本法規出版, 東京.
- 2) 井部明弘, 田村行広, 上村 尚, 他: 東京衛研年報, **38**, 216-221, 1987.
- 3) 田口信夫, 天川映子, 大西和夫, 他: 衛生化学, **37**, 405-410, 1991.
- 4) Y.Baba, N.Yoza, S.Ohashi: *J. Chromatogr.*, **348**, 27-37, 1985.