

清澄剤

## フェロシアン化カリウム

Potassium Ferrocyanide

別名：ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸カリウム

$K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  : 422.39

### 1. 分析法の概要<sup>1)</sup>

ぶどう酒中のフェロシアン化カリウムは、水で希釈又は更にポリマー固相抽出カラム処理をした後、硫酸鉄（Ⅱ）試液を加え、吸光度を測定し、定量する。（2023年設定）

### 2. 分析法（吸光光度法）<sup>2)</sup>

#### （1）検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する。

#### （2）試験溶液の調製<sup>3)</sup>

##### ① ぶどう酒（白又はロゼ等）<sup>4)</sup>

試料 4 mL を正確に量り、20 mL のメスフラスコに入れ、硫酸鉄（Ⅱ）試液 1 mL を加え、水を加えて 20 mL に定容する。よく振り混ぜた後、30 分間放置し、試験溶液とする。別に、試料 4 mL を正確に量り、20 mL のメスフラスコに入れ、水 4 mL を加えてよく混合した後、硫酸（1→100）1 mL を加え、水を加えて 20 mL に定容する。よく振り混ぜた後、30 分間放置し、対照液とする。

##### ② ぶどう酒（赤等）

試料 8 mL を正確に量り、水 8 mL を加えてよく混合した後、ポリマー固相抽出カラム<sup>5)</sup>に負荷し、流出液を 40 mL<sup>6)</sup> のメスフラスコに受ける。ポリマー固相抽出カラムに水 3～5 mL を数回通して洗い、洗液を先のメスフラスコに合わせ、更に水を加えて 40 mL に定容し、試料液とする。試料液 19 mL<sup>6)</sup> を正確に試験管にとり、硫酸鉄（Ⅱ）試液 1 mL を加え、よく振り混ぜた後、30 分間放置し、試験溶液とする。別の試験管に、試料液 19 mL を正確にとり、硫酸（1→100）1 mL を加え、よく振り混ぜた後、30 分間放置し、対照液とする。

#### （3）検量線用標準溶液の調製

フェロシアン化カリウム三水和物 0.1147 g<sup>7)</sup> を量り、水を加えて溶かして正確に 100 mL とし、標準原液とする（無水フェロシアン化カリウムとして濃度 1000 µg/mL）。標準原液 2 mL を正確に量り、水を加えて正確に 100 mL とする。この液 2 mL を正確に量

り、水を加えて正確に20mLとし、標準溶液とする（無水フェロシアン化カリウムとして濃度 2 µg/mL）。標準溶液 1、2、5 及び 10 mL 正確に量り、硫酸鉄（Ⅱ）試液 1 mL をそれぞれに加え、水を加えてそれぞれ正確に 20 mL とする。これらをよく振り混ぜた後、30 分間放置し、検量線用標準溶液とする（濃度 無水フェロシアン化カリウムとして 0.1～1 µg/mL）。

#### （４）測定法

##### ① 測定条件

分光光度計を用い、水を対照とし、波長 740 nm における、層長 5 cm での吸光度を測定する。

##### ② 検量線

検量線用標準溶液それぞれにつき吸光度を測定し、検量線を作成する。

##### ③ 定量<sup>8,9)</sup>

試験溶液及び対照液につき吸光度を測定し、両者の値の差を求め、その値と検量線から試験溶液中の無水フェロシアン化カリウム濃度（µg/mL）を求め、次式によって試料中の無水フェロシアン化カリウム（g/L）を計算する。

ぶどう酒（白又はロゼ等）

$$\text{無水フェロシアン化カリウム含量 (g/L)} = \frac{C \times V}{S \times 1000}$$

C：試験溶液中の無水フェロシアン化カリウムの濃度（µg/mL）

V：試験溶液の定容量（mL）（20 mL）

S：試料の採取量（mL）（4 mL）

ぶどう酒（赤等）

$$\text{無水フェロシアン化カリウム含量 (g/L)} = \frac{C \times V}{S \times 1000} \times \frac{20}{19}$$

C：試験溶液中の無水フェロシアン化カリウムの濃度（µg/mL）

V：試験溶液の定容量（mL）（40 mL）

S：試料の採取量（mL）（8 mL）

##### ④ 検出限界 ぶどう酒（白又はロゼ等）

無水フェロシアン化カリウムとして 0.0005 g/L

ぶどう酒（赤等） 無水フェロシアン化カリウムとして 0.0006 g/L

#### 試薬・試液等

1. フェロシアン化カリウム三水和物：ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸カリウム三水和物

[特級]

2. 硫酸鉄（Ⅱ）七水和物：[特級]
3. 硫酸：[特級]
4. メタノール：[特級]
5. 硫酸鉄（Ⅱ）試液：硫酸鉄（Ⅱ）七水和物3.0 gを量り、硫酸（1→100）を加えて100mLとする（用時調製）。

[注]

- 1) 食塩中のフェロシアン化物の分析を行なう場合は、本分析法ではなく、別に平成14年8月の通知（食発第0801001号）<sup>文獻1)</sup>により通知された分析法を適用する。
- 2) 本法では、フェロシアン化カリウムに硫酸鉄を加えることによりフェロシアン化鉄（Ⅲ）が生成し、その吸収極大である740nmでの測定値から、フェロシアン化カリウムを定量する。一方、ぶどう酒中の総シアンは、産業排水の水質試験法として示されているピリジン・ピラゾロン法による定量が可能である<sup>文獻2)</sup>。ただし、遊離型シアン、錯塩型シアンのほとんどをシアン化水素として留出させ、総シアンとして定量するため、定量値は食品素材由来のシアンと食品添加物フェロシアン化カリウム由来のものとの合計値となり、本法とは対象範囲が異なる。また、フェロシアン化カリウム量への換算が必要であり、酸性条件下でのシアン揮散の可能性にも留意が必要である。他に、ぶどう酒中のフェロシアン化物を硫酸酸性下で熱分解させ、生じたシアンイオンを検出する方法が報告<sup>文獻3)</sup>されているが、銀電極を使用した電気化学検出イオンクロマトグラフィーによるものである。また、食品中の分析法では無いものの、高速液体クロマトグラフィーを用いたフェロシアン化物の分析法は報告されている<sup>文獻4)</sup>。ぶどう酒中のフェロシアン化カリウムの定量には検出感度が十分でない可能性はあるが、フェロシアン化物イオンの確認には適用できる可能性がある。
- 3) フィルター処理を行うと、十分な回収が得られない場合があるため、フィルター処理操作は加えていない。
- 4) 試料の色が濃く、色の影響が生じる場合は、②に準じて調製する。
- 5) ポリマー固相抽出カラム：ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体固相抽出カラム（500 mg）等。あらかじめメタノール10mL、水10mLを順次通してコンディショニングしたものを用いる。
- 6) 40mLメスフラスコ及び19mL全量ピペットは、市販製品がある。ただし、入手が困難な場合は、40mLメスフラスコの代わりに目盛誤差±0.25mL以下の50mL容器を、また、19mL全量ピペットの代わりに20mLメスピペット（日本産業規格（JIS）R 0350のクラスA適合品）を用いてもよい。
- 7) フェロシアン化カリウム三水和物（ $K_4 [Fe (CN)_6] \cdot 3H_2O$ ）の分子量は422.39、無水フェロシアン化カリウム（ $K_4 [Fe (CN)_6]$ ）の分子量は368.34であ

り、分子量比からフェロシアン化カリウム三水和物0.1147 gはフェロシアン化カリウム0.1000 gに相当する。

- 8) 精度管理では、無水フェロシアン化カリウムとして0.001 g/Lの標準添加濃度で添加試験を実施する。
- 9) 本法により、ぶどう酒の（白）、（ロゼ）及び（ロゼ・発泡）にフェロシアン化カリウム標準原液を0.0005 g/L（無水フェロシアン化カリウムとして）の濃度で添加して、試験溶液の調製①により試験した時の添加回収率（n = 3の平均）はそれぞれ93%、104%及び101%（相対標準偏差3%、0.8%及び0%）であった。また、本法により、ぶどう酒の（赤）及び（赤・発泡）にフェロシアン化カリウム標準原液を0.001 g/L（無水フェロシアン化カリウムとして）の濃度で添加して、試験溶液の調製②により試験した時の添加回収率（n = 6の平均）はそれぞれ51%及び81%（相対標準偏差7%及び6%）であった。

#### [文献]

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品保健部通知：平成14年08月01日付食発第0801001
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解2020、966（2020）、金原出版
- 3) 義平邦利ら：食衛誌、**32**、559（1991）
- 4) 建部千絵ら：国立医薬品食品衛生研究所報告、**134**、63（2016）