

食品中のサッカリンナトリウムの定量法

永田 知子 宮本 文夫 佐伯 政信

Determination of Saccharin Sodium in Foods.

Tomoko NAGATA, Fumio MIYAMOTO and Masanobu SAEKI

I はじめに

食品中のサッカリンナトリウムの分析法は、種々報告されているが¹⁾、そのなかで紫外外部吸光度法は²⁾簡便な分析法として広く適用されている。しかし、この方法は検体からサッカリンナトリウムの抽出に透析法を用いているため、前処理に時間を要し、しかも検体の採取量が限られ微量のサッカリンナトリウムの定量を行なう場合難点がある。また、食品によっては、妨害スペクトルが現われる場合があり、これを除去するためのアルミナカラムを用いなければならないため操作が複雑になる。そこで、透析法を用いず検体から直接溶媒によって、サッカリンナトリウムを抽出する方法(以下直接法)及び過マンガン酸カリウムによる酸化処理を行ない、妨害物を除去する方法を検討し、数種の食品に適用したところ、良好な結果を得たので報告する。

II 実験

1) 試薬等：サッカリンナトリウム標準品、HCl、Zn粉末、5% KMnO₄、2% NaHCO₃、2% NH₂OH・HCl、セライト545、エチルエーテル、酢酸エチル、エチルアルコール、セロハンチューブ(試薬は、特級を使用)

装置：日立分光光度計 320型

2) 試験方法

固型試料：試料20gを500mlのホモジナイズカップにとり、セライト545、10g、塩酸3ml、エチルエーテル150mlを加え、ホモジナイズし吸引ろ過する。残渣に再びエチルエーテル100mlを加え同様に操作し、ろ液及び残渣の洗液を合わせ、これを抽出液とする。

液状試料：試料20gを分液ロートにとり塩酸3mlを加え、エチルエーテル150ml、100mlで抽出する。抽出液に、1%塩酸(エチルエーテル飽和)60ml、塩化ナトリウム15gを加えてエーテル層を洗浄した後、2%炭酸水素ナトリウム10mlで2回抽出する。この抽出液

に5%過マンガン酸カリウム溶液を1滴づつ加える。過マンガン酸カリウムの赤紫色が残るまで滴下し、室温で15分放置する。途中、赤紫色が消失する場合、過マンガン酸カリウムを追加する。加える過マンガン酸カリウムの量は、3ml程度とする。次いで2%塩酸ヒドロキシルアミン溶液で脱色し、亜鉛末2g、塩酸3~6mlを加え、還流冷却器をつけ沸騰水浴中で30分、還元操作を行なう。還元液をろ過し、ろ液と蒸留水で50mlにメスアップした後、紫外外部吸収スペクトルを測定する。サッカリンナトリウムが微量の場合、還元液を酢酸エチル50mlで2回抽出し酢酸エチル層を減圧濃縮して乾固させた後、残渣にエタノール10mlを加え、紫外外部吸収スペクトルを測定する。定量はピーク高による絶対検量線法で行なう。

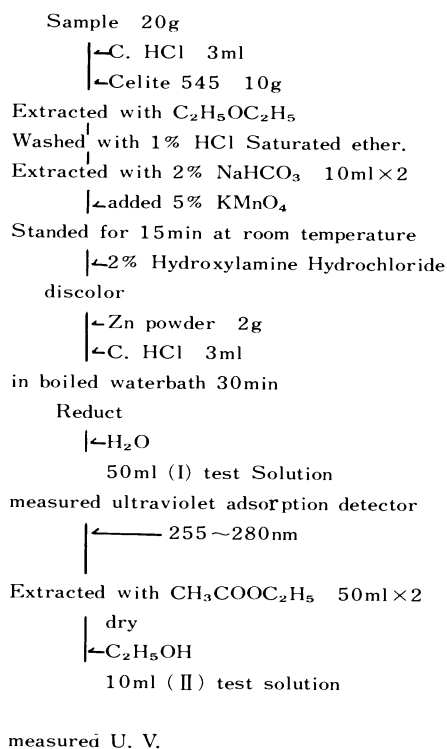


Fig.1. Flow sheet for determination of Saccharin sodium.

Ⅲ 結果及び考察

1. 抽出操作

1) エチルエーテルによる抽出条件

エチルエーテル 150 ml, 100 ml の 2 回抽出でサッカリンナトリウムは標準 4 mg では、100% 抽出された。検体のうち、250 ppm 含有の煮豆で 96%, 70 ppm 含有の魚の佃煮で 92% 抽出された。このことから抽出は前記のように、エチルエーテル 150 ml, 100 ml の 2 回で行なった。

2) 直接法と透析法の抽出効果の比較

検体を使って直接法と透析法のサッカリンナトリウムの抽出効果を比較したところ、Table.1 に示すような結果が得られた。煮豆、たくわん、チーズケーキ及びホット

Table.1. Comparison of extractive effect of Saccharin Sodium in Foods between Direct method and Dialysis method.

Sample	Direct method	Dialysis method
Tsukudani(fish)	63.2 (ppm)	78.4 (ppm)
Tsumire	123.5	88.3
Gelatin	38.2	23.5
Uzura mame (cooked & Sweetened)	254.6	255.0
Pickles	184.7	176.5
Cheese cake	32.4	33.7
Pan cake	44.1	39.2

トケーキは、直接法と透析法に差は見られなかったが、魚の佃煮では直接法で低い値を示した。これは抽出後の液々分配で生じるエマルジョンによるものと思われる。また、つみれ、ゼラチン菓子は、直接法の方が高い値が得られた。

2. 過マンガン酸カリウムによる妨害物質の分解条件
酸化分解の条件によっては、サッカリンナトリウムが分解される恐れがあるため、酸化は室温で行なった。

1) 5% 過マンガン酸カリウムの添加量について

検体にしょう油を用い、5% 過マンガン酸カリウムの添加量を、0, 0.5, 1, 3, 5, 10 及び 15 ml と変え妨害物質の除去効果を検討した。残存した妨害物質は、サッカリンの還元体スペクトルのベースラインの高さで計算した。すなわち 260 nm, 267.5 nm 及び 280 nm におけるベースラインの高さの平均値を妨害物質量とした。Fig. 3 に示すように過マンガン酸カリウムの添加量は、3 ml

で妨害物質を除去できることがわかった。

2) 酸化時間について

5% 過マンガン酸カリウム添加量を 3 ml とし、酸化時間と残存妨害物質の関係を検討したところ、Fig. 4 に示すような結果が得られた。酸化は、15 分でほぼ完了すると思われることから、酸化時間は 15 分とした。

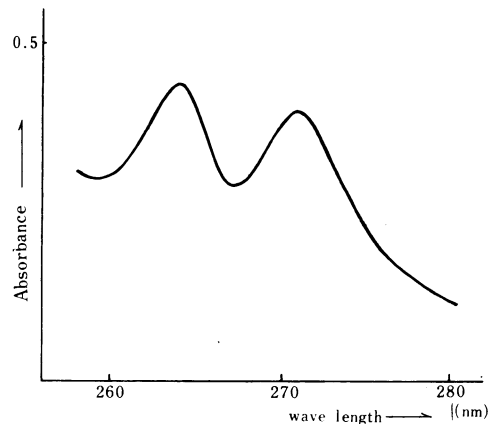


Fig.2. U. V. absorption spectra of 1,2-benz-isothiazoline-1,1-dioxide.

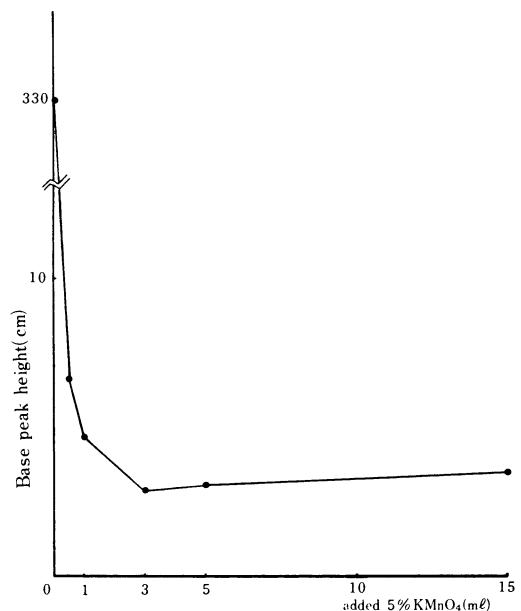


Fig.3. Changes of base peak heights by adding 5% $KMnO_4$ Oxidation time 30min at room temperature.

Sample : Soy-sauce.

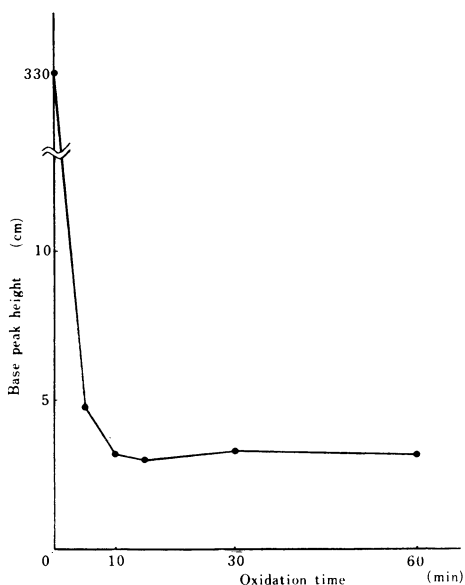


Fig. 4 Effect of oxidation time
5% KMnO_4 , 3 ml added at room temperature
Sample : Soy-Sauce.

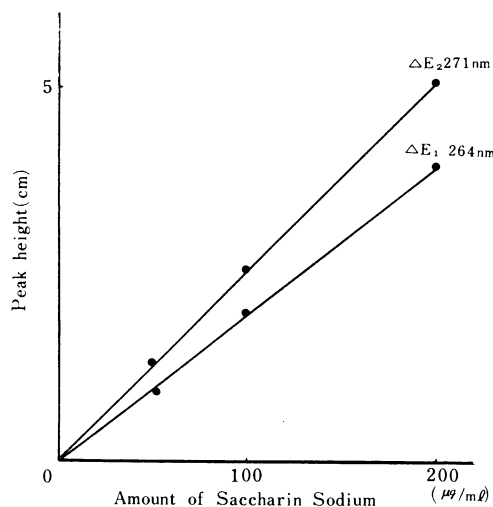


Fig. 5 Calibration Curve of Saccharin Sodium.

IV まとめ

食品からサッカリンナトリウムを直接抽出し、過マンガン酸カリウムで妨害物質を除去し、紫外外部吸収スペクトルを測定する定量法について検討した。添加回収率は、200 ppm, 20 ppm 添加でいずれも80%以上の良好な結果を得た。本法による定量限界値は、10ppmであった。検体からの抽出効果も従来の透析法と同等の結果が得られた。本法は、操作が簡便で短時間で行なうことができ、

3. 検量線の作成

サッカリンナトリウム標準品を120°Cで4時間乾燥させた後、その100 mg をとり水を加えて100 ml とする。その0, 0.5, 1, 3, 5, 10 ml をとり、水を加え試験法に従って処理し検量線を描いたところ、Fig. 5 に示すような直線性が得られた。ピーク高さの測定は、264 nm及び271nm付近のピークの頂点からそれぞれ垂線を下し、波長幅2.5 nmのベースライン法で行なった。264 nm (ΔE_1), 271 nm (ΔE_2)とした。

4. 添加回収実験結果

サッカリンナトリウムを検体(10種)に、220 ppm及び20 ppm となるように添加し、回収率を求めた。いずれの検体においても200 ppm, 20 ppmともに80%以上の良好な回収率を得た。また従来行なわれている透析法と比較した。透析法では、20 ppm添加においては、スペクトルの定量は難しいため、200 ppm, 40 ppm 添加で回収率を求めた。Table. 2 に示すように直接法は、透析法と同等の良好な結果であることがわかる。

Table. 2 Recovery of Saccharin Sodium in Foods

Sample	Direct methode		Dialysis methode	
	added 200(ppm)	added 200(ppm)	added 200(ppm)	added 40(ppm)
Soy-Sauce	92.5(%)	91.9(%)	82.7(%)	90.1(%)
Sauce	97.0	100.0	99.4	91.4
Sherbet	92.0	90.0	82.7	89.7
Ice cream	100.0	84.2	89.7	93.8
Lactic acid bacteria bererage	90.0	93.3	90.7	95.5
Jam	92.0	90.7	93.3	94.9
Peanut butter	89.0	88.9	82.0	84.9
Sausage	81.0	87.5	86.7	90.6
Pickles	95.5	89.5	82.7	93.8
Miso	97.0	92.2	93.4	92.9

かつ微量のサッカリンナトリウムの定量も可能なことから、日常試験に充分供しうるものと考えられる。

V 文献

- 1) 加藤三郎：食品衛生研究(1974) 24, 469~477, 543~552, 887~903.
- 2) 衛生試験法注解(1980)：日本薬学会編, 340~342.