

# サッカリンナトリウムの還元生成物による 定量法の検討 (FPD)

久保田 寿々代

望 日 恵 美 子

一時期使用禁止となったサッカリンナトリウムは、昭和48年12月27日、厚生省告示第341号をもって、特定食品に対する使用基準が定められ、対象食品中の定量法、全糖標示又は無標示食品中の微量定性法が必要となった。

日本薬学会編衛生試験法のサッカリンナトリウムの定性法としては、抽出物の官能試験、S. Schmitのサリチル酸反応、サッカリンの組成中に含有するSを酸化して $SO_4$ に変じ、その存在を $BaSO_4$ の白色沈澱として証明する法、又定量法としては、0.1 N-NaOHにより滴定する法、サッカリンの含有するNをケルダール法により $NH_3$ に変じ、これを測定して間接に定量する方法、定性試験と同様Sの酸化により生じた $SO_4$ 基を $BaSO_4$ として測定し、間接的に定量する法等が掲載されているがいずれも感度が余りよくないため、大量の試料を必要とすること、試料中に安息香酸、ソルビン酸、サリチル酸等の酸性保存料が共存することにより妨害されるなど多くの難点がある。又この他にガスクロマトグラフィー(FID)による方法として、ジアゾメタンやヨードメチルによるメチル化法、BSA(Bis-trimethyl silyl acetamide)によるTMS化法等がある。

今回私共は、黒田らの方法によりサッカリンナトリウムを還元し、その還元生成物(チオサリチル酸)中のSに着目し、PとSに選択的に高感度を示すFPD(Flame Photometric Detector)ガスクロマトグラフィーによる定性、定量法を検討したので報告する。

## 実験方法

### (1) 装置およびGLC条件

ガスクロマトグラフ：島津 FPD-1A型

カラム：硬質ガラス製内径4mm、長さ2.0m

1.5% OV-1/Chromosorb W(60~80mesh)

カラム温度 210°C

検出器注入口温度 250°C

中間接続部温度 250°C

ホットマル印加電圧 700V

$N_2$  60ml/min

$H_2$  45ml/min

Air 45ml/min

### (2) 標準液および試薬

サッカリンナトリウム標準液：日本薬局方サッカリンナトリウム10mgを精製水で100mlとする。

塩酸、粒状亜鉛、メチルイソブチルケトン(MIBK)、チオフェノール、チオサリチル酸：いずれも和光純薬特級品

### (3) 標準検液の調製

サッカリンナトリウム標準溶液2ml(サッカリンナトリウム0.2mg含有)を正確に100mlの共通すり合わせ三角フラスコにとり、HCl1mlおよび粒状亜鉛2gを加え、80°Cの温浴中で2時間、還流冷却器をつけて還流する。冷後これにMIBK3mlを正確に加え、5分間振とうした後、溶媒層を標準検液とする。

### (4) 注入量の検討

周知のようにFPDのS化合物に対する感度は、濃度の二乗に正比例するため通常の標準溶液注入方法の如く、濃度の異なる数段階の標準溶液を、注入量を一定にして注入すると、二段階程度でスケールアウトしてしまい、Standardとしての用をなさなかった。そこで濃度一定の標準溶液を、ガスクロマトグラフチャート紙のスケール内におさまるようなピークが得られるように注入量をかえてみた。このときのクロマトグラムのレスポンスを図1に示す。

### (5) 検量線の作成

上記の方法で注入した標準溶液1 $\mu$ l(サッカリンナトリウム含量0.067 $\mu$ g)、2 $\mu$ l(0.134 $\mu$ g)、3 $\mu$ l(0.21 $\mu$ g)、4.5 $\mu$ l(0.3 $\mu$ g)のピーク高より絶対検量線法で作成した検量線を図2に示す。

図2の如く0.05 $\mu$ g~0.3 $\mu$ gの間で、ほぼ直線性を示した。

### (6) 還元生成物の検討

別にチオフェノール、チオサリチル酸をそれぞれMIBKに溶解し、FPDに注入して、そのレスポンスから、サッカリンナトリウムの還元生成物は、チオサリチル酸であることを同定した。

又この還元生成物は室温30~40分で、ガスクロマトグラム上のピークに、保持時間の延長、ブロード化、テーリング等の変化がみられた。

### (7) 添加回収実験

サッカリンナトリウムが含まれていないことを確認したしょう油、ジュース（ドリンク剤）に、サッカリンナトリウムを添加してリン酸々性で食塩を飽和させ、酢酸エチルで3回抽出、酢酸エチル層を分離、脱水後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した残留物を精製水で100mlとし、以下標準溶液と同様の方法で操作し、その回収率を求めた結果、しょう油76%、ドリンク剤92%と比較的大きなバラッキがみられた。これは還元前の酢酸エチル抽出操作で、食品により分離に難易（乳化現象の有無）の差があるためであろうと推察され、目下種々の食品について、添加回収実験を検討中である。

## む す び

サッカリンナトリウムの還元生成物による一定量法を検討した。

(1) 本法は著しく高感度のため、少量の試料で足る利点がある。従って食品中のサッカリンナトリウムの微量定性法には最適の方法であると思われる。

(2) 還元生成物は室温約30~40分で経時変化をおこすため、ガスクロ注入までの時間を勘案すると、多数の試料を同時に分析できない欠点がある。

(3) 標準溶液及び試料の注入量をガスクロ記録紙のスケール内に入るよう加減しなければならないため、内部標準法による定量は不可能であり、又定量値の計算が煩雑であると結論される。

(4) 食品別のバラツキは目下検討中である。

(5) 本法によるサッカリンナトリウムの検出感度は $0.05\mu\text{g}$ であり、 $0.05\sim 0.3\mu\text{g}$ の間で直線性を示した。

## 参 考 文 献

- 1) 黒田弘之、広瀬秀雄：食衛誌，12，322（1971）
- 2) 日本薬学会編：“衛生試験法注解”，237（1973）
- 3) 厚生省編：食品添加物公定書 156（1966）日本食品衛生協会
- 4) 蒔田政見、山本重雄、吉原恵子：衛生化学，19，297（1973）
- 5) 金田吉男、中村恵三、中原 裕、慶田雅洋：衛生化学，19，319（1973）

図1 Gas chromatogram of the compounds obtained from decomposed product of Saccharin

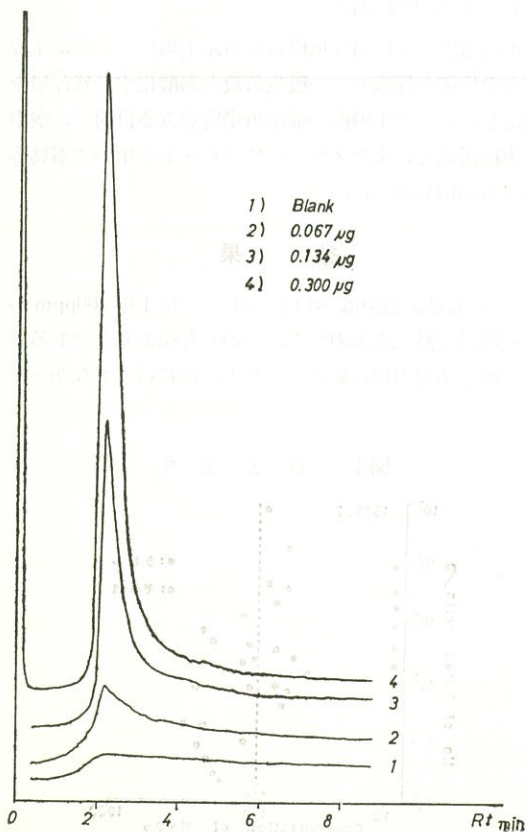


図2 Calibration curve for Saccharin

