

サッカリンの熱分解および分解生成物に関する研究

(第 3 報)

保存料の影響について

阿左美章治, 崎原幸子, 高村一知

Studies on the Thermal Decomposition of Saccharin

Sodium and Its Products.

Part III Effect of preservatives

SHOJI AZAMI, YUKIKO SAKIHARA and KAZUNORI TAKAMURA.

緒 言

合成甘味料であるサッカリンはチューインガム, 漬物, 佃煮および清涼飲料水など広い範囲の食品に使用されている。

第1, 第2報においてサッカリンとpH, サッカリンと有機酸の相互関係を追求し, その分解率, 分解生成物の定量, 同定を報告した。

本報では, 一般的な食品加工条件下で, サッカリンと保存料が共存する場合を想定し, サッカリンの安定性について薄層クロマトグラフィーにて検討し, その結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試薬, 器具および装置

(1) 試 薬

サッカリンナトリウム(以下SASと略す)標準原液<sup>4)</sup> SASを120℃で4時間乾燥したものを60mg精秤し, 蒸留水にて10mlにメスアップした。

保存料(特級): 安息香酸ナトリウム(以下SBAと略す), ソルビン酸カリウム(同P

SA), デヒドロ酢酸ナトリウム(同SDHA), p-オキシ安息香酸イソプロピル(同PHBA), プロピオン酸ナトリウム(同SPA)。薄層クロマトグラフィー(以下TLCと略す): 展解溶媒(アセトン9容+10%アンモニア1容), TLC担体(シリカゲルHF<sub>254</sub>, メルク社製)。

(2) 器具, 装置

還流冷却器付電浴, 紫外線照射灯(2536Å, 3650Å) 自記分光光度計(島津社製UV-200型)。

2. 試験溶液の調製

5種類の保存料を各々0.3%液とし, SAS標準原液1mlに対して, 0.3%保存料液19mlを加え試験溶液とした。対照液として, 0.3%保存料液のかわりに蒸留水を加え, SAS+蒸留水とした。また, SASのかわりに蒸留水を加え, 蒸留水+0.3%保存料液とした。保存試験の反応条件は, SAS+0.3%保存料液の各5種類を50℃, 20分間加熱後放冷したものと, 別に無加熱のものを常温で2, 4, 6および8週間保存し, 保存用試験溶液とした。加熱試験の反応条件は, SAS+0.3%保存

料液を還流冷却器付電気浴上で50℃および80℃で各々30分間、60分間加熱して加熱用試験溶液とした。

### 3. 薄層クロマトグラフ<sup>2),3)</sup>(TLC)の検討

前記反応条件でえられた各試験溶液10mlを50mlの分液漏斗にとり、塩酸酸性とし、エチルエーテル5mlにて2回抽出<sup>5),6)</sup>し、硫酸ナトリウムにて水分を除去し、約1mlに濃縮して薄層クロマトグラフィーに供した。薄層担体としてシリカゲルG, シリカゲルHF254, 和光ポリアミドMFなどを使用して、展開溶媒(ベンゼン:酢酸エチル:ギ酸, クロロホルム:メタノール:アンモニア, アセトン:10%アンモニア)と組み合わせを検討した結果、SASやSASの分解生成物であるo-sulfamoyl benzoic acid (以下o-SABAと略す), o-sulfo benzoic acid (同o-SBA)の分離能, 展開速度およびテーリングなどの問題点について、担体の場合は、シリカゲルHF254, 展開溶媒は、アセトン+10%アンモニア(9容+1容)が良い結果を与えたので、これを使用した。シリカゲルHF254プレートの作成は前報<sup>1)</sup>に準じた。

上記の展開溶媒を用いシリカゲルHF254プレートの下端から2.5cmのところを基線として、ヘマトクリット用毛細管を用い約30μlを

点状に塗布し、25℃にて10cm, 上昇法で展開を行った。展開終了後、薄層プレートを取り出し展開溶媒揮散後暗所で紫外線照射灯(2536Å, 3650Å)にてSAS, o-SABA, o-SBA, 保存料および分解生成物のスポットの有無を確認しRf値を測定した。

### 実験結果および考察

#### 1. 保存料添加SASの保存中の分解

SAS + 0.3%保存料液を50℃にて20分間加熱したものを2,4,6および8週間保存した。また、無加熱のものを2,4,6および8週間、常温で保存した。各々の保存用試験溶液のTLC展開図と、測定Rf値を各々Fig 1, Table 1に示す。

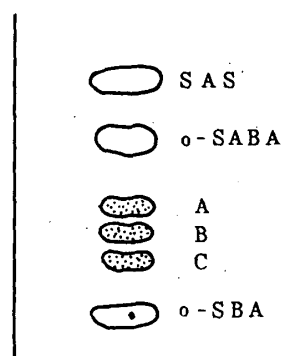


Fig 1. TLC Pattern of the decomposition products obtained by thermal decomposition of SAS

plate: Silica Gel HF254

Solvent: acetone + 10% NH<sub>4</sub>OH (9:1)

Table 1. TLC Rf Values of Decomposition Products of Saccharin Sodium with some Preservatives

preservation weeks	PHBA		SBA		SDHA	
	heated (50℃ / 20 min)	unheated	heated (50℃ / 20 min)	unheated	heated (50℃ / 20 min)	unheated
0	A 0.21 ± 0.01	—	—	—	—	—
2	A 0.20 ± 0.03	—	—	—	—	—
4	A 0.22 ± 0.05	—	—	—	—	—
6	A 0.20 ± 0.03	—	B 0.16 ± 0.01	—	—	—
8	A 0.24 ± 0.01	—	B 0.19 ± 0.03	—	C 0.15 ± 0.05	—

SAS + 0.3% PHBA, SAS + 0.3% SBA および SAS + 0.3% SDHA の場合 Fig 1 に示すように各々 A, B および C 分画が微量に確認できる。しかし, 同様の操作で SAS + 0.3% PSA と SAS + 0.3% SPA および C 展開した場合は SAS, PSA および SPA のみしか確認することができなかった。

TLC 展開で確認できる A, B および C 分画の Rf 値は Table 1 のようである。

SAS + 0.3% PHBA では, 加熱後保存した場合にのみ Rf 値 0.20 ~ 0.24 を示す吸収スポットを紫外線照射灯 (2536 Å) で認めた。

SAS + 0.3% SBA では加熱後保存した場合の 6, 8 週間にのみ, Rf 値 0.16 ~ 0.19 を示す吸収スポットを紫外線照射灯 (2536 Å) で認めた。

SAS + 0.3% SDHA では加熱後 8 週間保存した場合, Rf 値 0.15 を示す物質を認めた。

ただし, 両対照液を加熱放冷後 2, 4, 6 および 8 週間保存し TLC で展開し, Rf 値を測定した結果, SAS + 蒸留水では SAS, o-SABA, o-SBA が認められた。

蒸留水 + 0.3% 保存料液では, 保存料のみが確認された。

## 2. 保存料添加 SAS の加熱による分解

50°C, 20 分間加熱後 8 週間の保存において

分解を認めた 3 種類の SAS + 0.3% 保存料液については 50°C および 80°C で各々 30 分間, 60 分間加熱し, TLC を行い, その Rf 値を Table 2 に示す。

SAS + 0.3% PHBA および SAS + 0.3% SBA では, 8 週間保存と同じ Rf 値を示す物質が 50°C の 30 分間, 60 分間の加熱でも存在する。A および B は, 80°C 加熱では確認できず, 熱に対して比較的不安定な物質であると考えられる。

SAS + 0.3% SDHA においては, 8 週間保存で確認できる C は存在せず 80°C, 60 分間の加熱で Rf 値 0.26 を示す物質が確認できた。

## 3. SDHA 添加 SAS の 80°C, 60 分加熱における分解生成物

SAS + 0.3% SDHA を 80°C, 60 分間加熱し, シリカゲル HF254 薄層プレート 20 × 20 cm, 20 枚を用いてその下端から 2.5 cm のところを基線として帯状に塗布し, 10 cm まで展開して Rf 値 0.26 の部分をかきとって 300 ml 分液漏斗に移し, メータル 100 ml × 3 回抽出し, 遠心分離 (3000 r.p.m) した。その上澄液を減圧濃縮しさらにメタノール溶解し紫外外部吸収スペクトルを測定した結果は Fig 2 のとおりである。

Rf 値 0.26 を示し, 255 nm に最大吸収波長をもつこの物質は, 対照液の SAS + 蒸留水 および 蒸留水 + 0.3% SDHA の 80°C, 60 分

Table 2. TLC Rf Values of decomposition Products of Saccharin Sodium with Preservatives

preservatives heating time heating temperature	PHBA		SBA		SDHA	
	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
50°C	A 0.23 ± 0.08	A 0.21 ± 0.04	B 0.17 ± 0.03	B 0.18 ± 0.02	—	—
80°C	—	—	—	—	—	C 0.26 ± 0.03

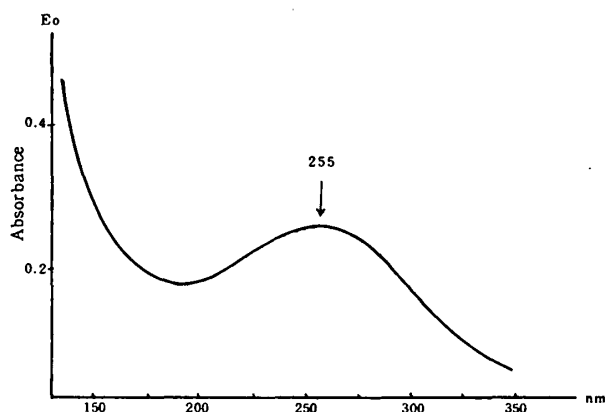


Fig 2. Ultraviolet Spectrum of Decomposition Products of Saccharin Sodium with Sodium Dehydroacetate

間の加熱で存在せず，SASと0.3%SDHAが共存する場合の80℃，60分間の加熱時に新たに生ずる物質と考えられる。

## 要 約

本報では，保存料添加SASの保存試験および加熱試験を行い，SASの安定性につい

## 文

- 1) 阿左美章治・崎原幸子・高村一知：聖徳栄養養短大紀要 7, 7 (1976).
- 2) KING, R.E. and WRAGG, J.S.: J. Pharm. Pharmac, 18, Suppl. 22 S (1966).
- 3) KORBELAK, T: J. AOAC, 52 (3), 487

て検索し次の結果をえた。

(1) SASの安定性を知るために，SAS + 0.3%保存料液を50℃，20分間加熱したものと，無加熱のものを2～8週間保存し，その保存試験を行ったところ，SASは比較的安定であった。

(2) しかし，SAS + 0.3%保存料液であるSAS + 0.3%PHBA，SAS + 0.3%SBAおよびSAS + 0.3%SDHAを50℃にて20分間加熱した場合，熱に対して不安定な分解生成物が確認でき，SASの安定性に若干の影響がみられた。

(3) SAS + 0.3%SDHAの80℃の60分間加熱で生じる分解生成物はRf値0.26を示す吸収物質であり，その紫外部吸収スペクトルは255 nmであった。

なお，本研究は第29回日本栄養・食糧学会にその一部を発表した。

最後に，本研究にあたり御指導を賜わった国立衛生試験所加藤三郎技官に深く感謝致します。

## 献

- (1969).
- 4) 刈米達夫：食品添加物公定書解説書，第3版，広川書店，B-364 (1973).
- 5) 加藤三郎：食品衛生研究，24 (6), 81 (1974).
- 6) 加藤三郎：食品衛生研究，24 (7), 47 (1974).