

原著

サッカリンの熱分解および分解生成物に関する研究

(第 4 報)

過酸化水素の影響について

高 村 一 知

Studies on the Thermal Decomposition of Saccharin
Sodium and Its Products.

Part IV. Effect of hydrogen peroxide

KAZUNORI TAKAMURA

緒 言

サッカリンナトリウム(以後, SASと略す)の安全性に関する基礎的な検討として, pH, 有機酸および保存料の共存する場合, これらのSASに対しての影響について, 検討してきた^{1,2)}

本報告ではSASが食品加工時, 特に魚肉練り製品等で共存する可能性のある過酸化水素(以後, H_2O_2 と略す)について検討した。

H_2O_2 は, その強力な酸化力により殺菌作用, 漂白作用があり, 水産練り製品に利用されている。例えば, かまぼこなどの場合成型蒸煮したものを, 2~3%の H_2O_2 液に瞬間的に浸漬したのち放冷して保存する。

また, H_2O_2 は食品中で比較的長時間残存するため, 食品添加物公定書では, かまぼこ, ちくわ等の水産練り製品およびうどんでは残存量として0.1g/kg未満, その他の食品では0.03g/kg未満と使用基準が規定されている。

このように H_2O_2 はSASだけでなく, 他の食品添加物との相互作用にも問題があるのでSASと H_2O_2 共存下における研究を行った, その結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試薬および装置

(1) 試 薬

H_2O_2 (過酸化水素, 30%含量, 特級), 電解液(0.1N KCl:0.1N HCl, 1:1)シリカゲル HF_{254} (メルク社製), SASは前報と同様の処理をして使用した。

(2) 装 置

ポーラログラフ(柳本製PA-101型および付属高感度装置PM-100型), 自記分光光度計(島津ダブルビームUV-200型), 赤外線分光光度計(日本分光DS-403G型), 蛍光分光光度計(日立MPF-4型)。

2. 試験溶液の調製

H_2O_2 濃度は, 1, 2, 5および10%とし, その20mlをナス型フラスコに入れ, 還流冷却器をつけ50℃, 100℃の水浴中で15分間予温をした後, SAS 500mgを手速く加えた。各々の反応条件は, 50℃の場合2, 4および6時間, 100℃で1, 2および4時間加熱した。

反応終了後ただちに冷却し, この反応液を0.1N-NaOH液にて, pH 7に中和し, 100mgの二酸化マンガンを徐々に加えて, 残存する H_2O_2 を分解し試験溶液とした。

3. SAS のポーラログラフによる定量法の検討

水溶液中の H_2O_2 液は約pH 4.8の弱酸性を示す。このような酸性溶液中では H_2O_2 は熱に対して比較的安定であり、5% H_2O_2 は100℃で4時間加熱しても完全には分解しない。

そのためSASのポーラログラフ測定するとき妨害となる H_2O_2 の酸素を除去するために、二酸化マンガンを使用して H_2O_2 を分解した。しかし定量に際し、溶液中に二酸化マンガンが残存すると、 MnO_2 中の Mn^{2+} イオンと電解液の Cl^- イオンとが反応して、pHが中性領域に移行し、十分な酸性が得られないためSAS測定が不可能になる。(Fig 1)

そこで二酸化マンガンを除去するため試験溶液を2000r.p.mにて10分間遠心分離を行ない、その上層を使用した。

その他、ポーラログラフによるSASの定量操作は第1報^{1,3)}に準じて行なった。

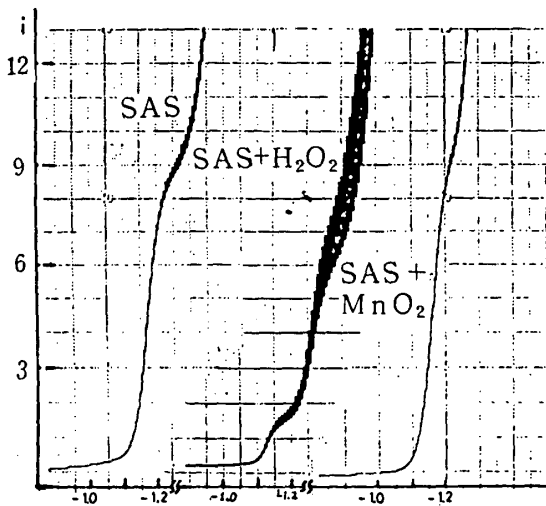


Fig. 1 Polarograms of SAS

Rate of flow of mercury m : 6.3mg/sec

Temperature : at 25℃

Buffer : 0.1 N - HCl : 0.1 N - KCl (1:1)

実験結果および考察

1. 各種 H_2O_2 濃度におけるSASの分解率について

前記ポーラログラフ分析操作にしたがって、 H_2O_2 濃度を1, 2, 5 および10%とし、反応条件は、50℃で2, 4 および6時間, 100℃で1, 2 および4時間におけるSASの分解率を測定した結果をTable 1に示した。

Table. 1. The decomposition of SAS treated in various hot H_2O_2 solutions.

Concentration of H_2O_2	50℃			100℃		
	2hr	4hr	6hr	1hr	2hr	4hr
0	0	0	5	1	12	14
1	0	3	12	12	30	36
2	2	8	12	11	42	51
5	8	13	19	39	56	65
10	10	22	38	55	81	-

以上の結果より50℃加温では、2時間より6時間、1% H_2O_2 よりも10% H_2O_2 と時間の経過、濃度の高くなるにしたがってSAS分解率は高くなる結果を示した。

同様に、100℃加熱でも1, 2 および4時間と、時間の経過、 H_2O_2 濃度の高くなるに伴ってSASの分解率は高い結果を示した。

食品加工等に通常使用される H_2O_2 濃度は、2~3%溶液である。このようなことを考慮して、50℃における2%, 5% H_2O_2 濃度でのSAS分解率は、2時間で2%, 8%であり、4時間では8%, 13%であった。同様に100℃のSAS分解率は1時間では11%, 39%であり、2時間で30%, 42%と非常に高い分解率を示した。10% H_2O_2 では100℃, 2時間加熱でSAS分解率は81%であった。また、同様の条件で4時間加熱のときSASの分解率測定ができないのは、Fig 1に示すよ

うに、SASの分解生成物のためであり、さらに分解が進むことによりFig 3に示すSASの分解型式で明らかのように、有機酸生成率が高くなるためポーログラフによるSASの測定が不可能であった。

以上の結果にみられるようにSASとH₂O₂が共存するとき、H₂O₂によるSASの分解率は高い値を示すことを確認した。

H₂O₂は、SASの分解だけでなく、食品加工過程中に共存する他の食品添加物に対しても影響を与えると考える。

2. 分解生成物の同定

1) 分解生成物の薄層クロマトグラフ

Table 1 の試験溶液をシリカゲルHF₂₅₄にて薄層クロマトグラフィ（以後、TLCと略す）（CHCl₃ : MeOH : NH₄OH = 10 : 5 : 1.2）を行なった結果をFig 2に示した。

このTLC結果より100℃、2時間、2% H₂O₂の反応条件での試験溶液を1枚0.5 mlを薄層プレート20×20cm、200枚もちいて、その下端から3.0 cmのところを原線として帯状に塗布し、13cmまで展開した。

TLC用紫外線照射灯（2536 Å, 3650 Å）でA, B, C, D, E, F, GおよびHのスポットを確認し、その各々の部分をかきとって、1ℓ分液ロートにてエチルエーテル300 ml × 3回抽出した。そのエーテル層を減圧濃縮乾固し、エタノール30 mlに溶解し、冷却遠心分離（5,000 r.p.m × 2回）した。上澄液を減圧濃縮しエタノール中より、A, D, F, GおよびHは再結晶をくりかえし、各々結晶を得た。しかし、B, CおよびE分画からは結晶物質は得られず、蛍光スペクトルのみを測定した。

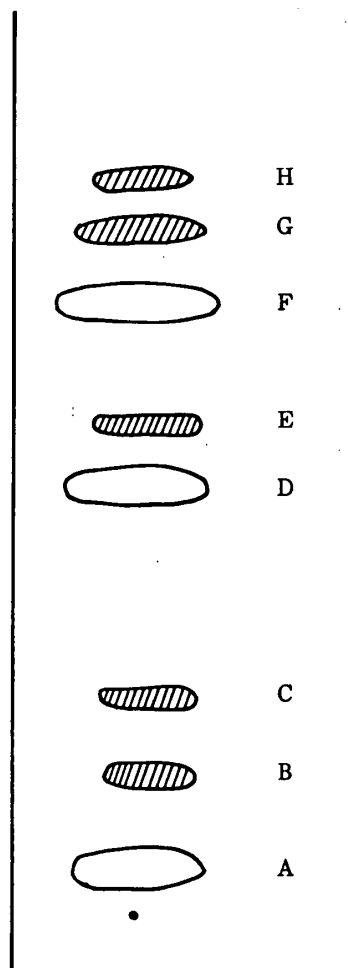


Fig. 2. Thin-Layer chromatogram of the decomposition products obtained by thermal decomposition of SAS Plate. Silicagel HF₂₅₄ Solvent System. CHCl₃ : MeOH : NH₄OH (10 : 5 : 1.2)

2) 分解生成物のUV, 蛍光 (Fluores.), およびIRスペクトルの測定

A物質, D物質およびF物質の紫外線吸収スペクトルは, Table 2 に示すごとくA : 267 nm, D : 272 nm, F : 283 nmであった。また, A物質, D物質およびF物質の赤外線吸収スペクトルは, Fig. 3 に示す結果を得た。

上記の実験結果より, すでに第1報, 第2報で確認したA物質はオルトスルホ安息香酸, D物質オルトスルファモイル安息香酸, F物

質SASであった。

蛍光吸収スペクトルを持つB, C, E物質の波長は, Fig. 4の通りである。B物質の励起波長308nm, 蛍光波長445nm, C物質の励起波長342nm, 蛍光波長430nm, E物質の励起波長340nm, 蛍光波長400nmを示す蛍光物質が確認できた。これらの蛍光物質は微量のため, IRスペクトルを測定できなかった。

Table. 2. UV and Fluorescence absorption maximum of the SAS decomposition products obtained by various hot H₂O₂ solution treatment..

Decomposition Products	Absorption maximum (nm)		
	UV	Excitation	Fluorescence
A	267	—	—
B	—	308	445
C	—	342	430
D	272	—	—
E	—	340	400
F	283	—	—
G	303	314	460
H	304	330	440

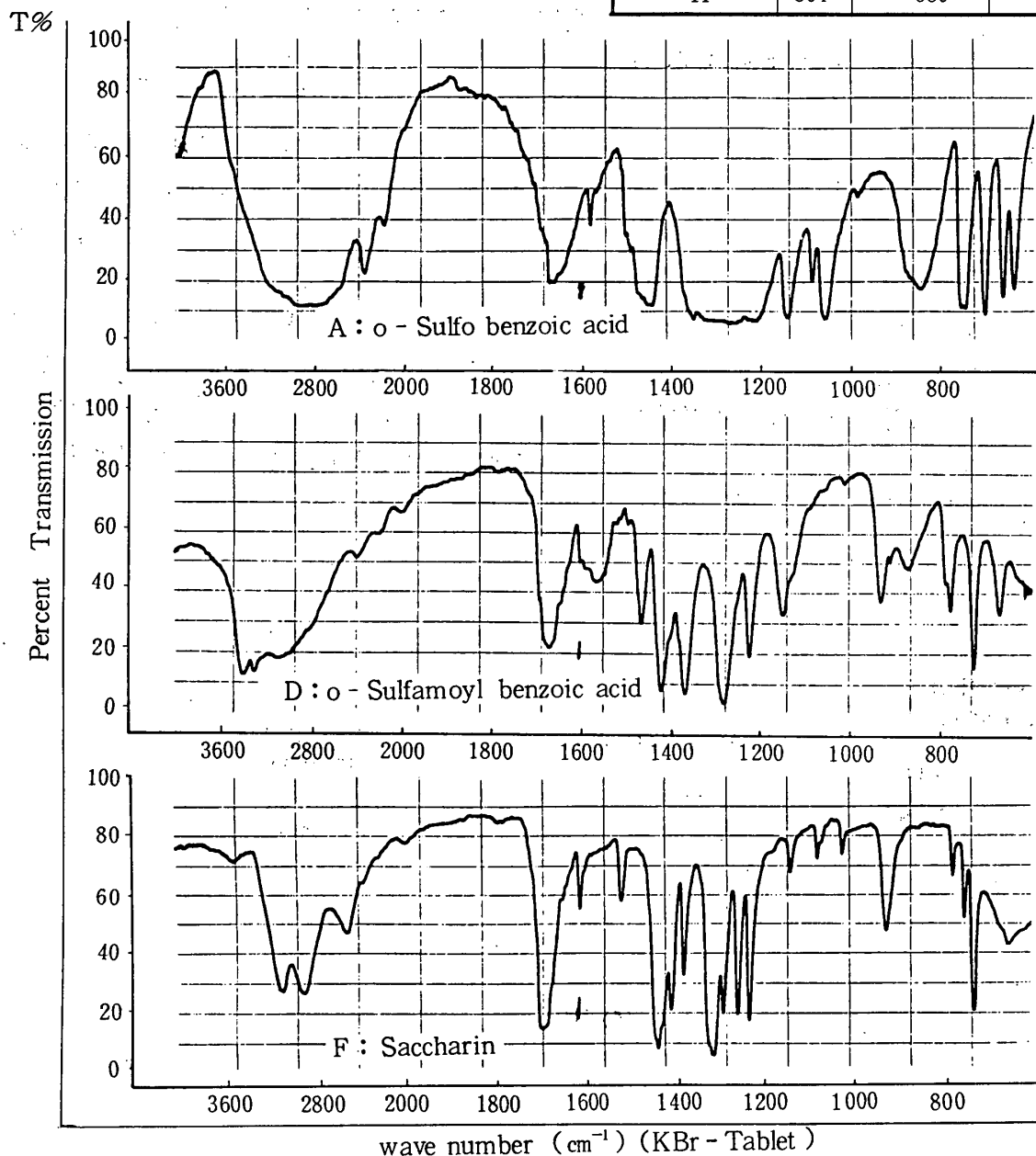


Fig. 3. IR Spectra of the A, D and F.

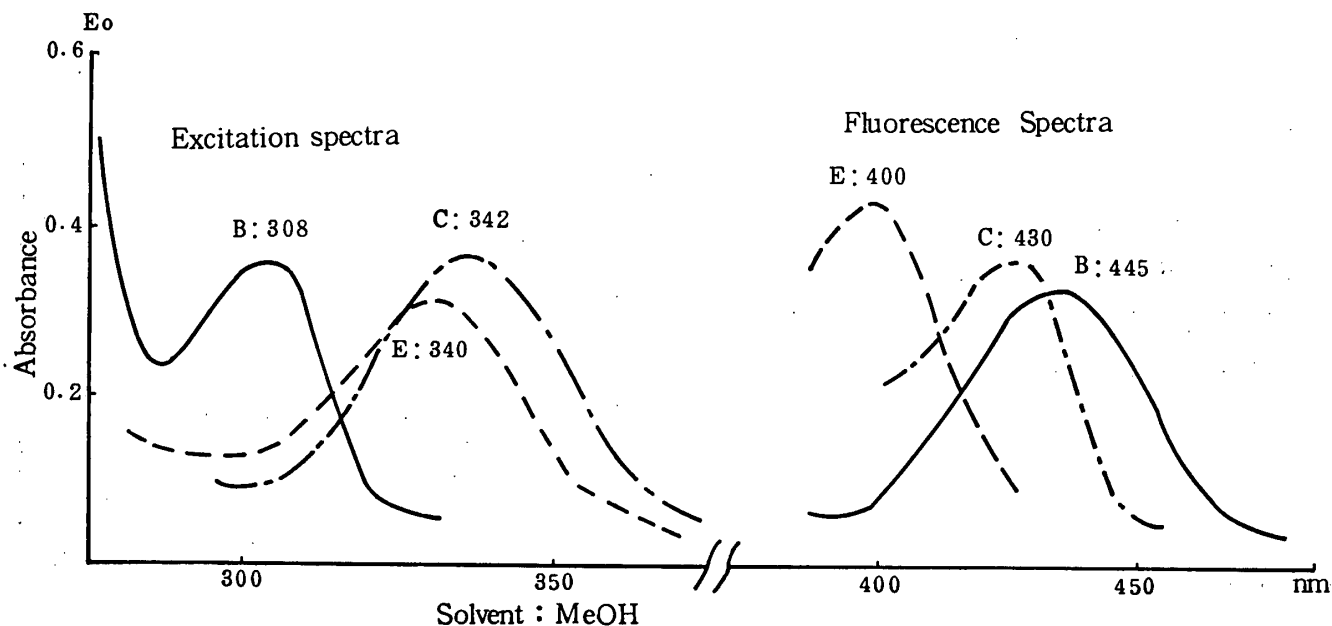


Fig. 4. Fluorescence Spectra of the thermal decomposition products of SAS.

3) 分解生成物質 (G分画) の同定

上記TLC分離および抽出操作で得た、結晶物質の融点を測定した結果は、 $132.2 \pm 4^\circ$ であった。また、紫外線吸収スペクトルはFig. 5に示すように酸性溶液では303nm, 塩基性溶液では330nmであった。また、蛍光吸収スペクトルは、励起波長314nm, 蛍光波長460nmであった。

赤外線分光光度計による測定結果はFig.

6に示すように、 3450 cm^{-1} , 3245 cm^{-1} は ν_{NH} , 酸アミド吸収の 1626 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} , 749 cm^{-1} に1, 2-置換ベンゼン環の δ_{CH} より, サリチルアミドであることを確認した。

SASの分解過程はオルトスルホ安息香酸から最終分解物としてサリチル酸になることが知られていたが, H_2O_2 が共存する場合, サリチルアミドが生成されることが考えられる。(Fig. 7)

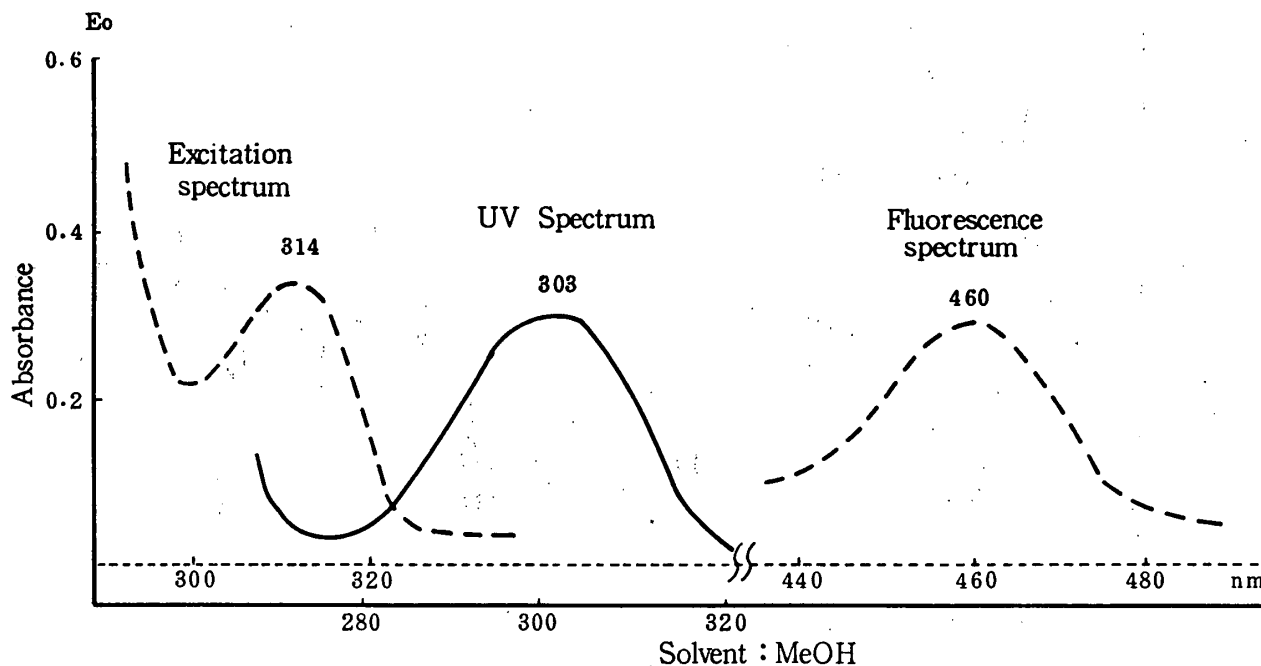


Fig. 5. UV and Fluorescence Spectra of the Product G.

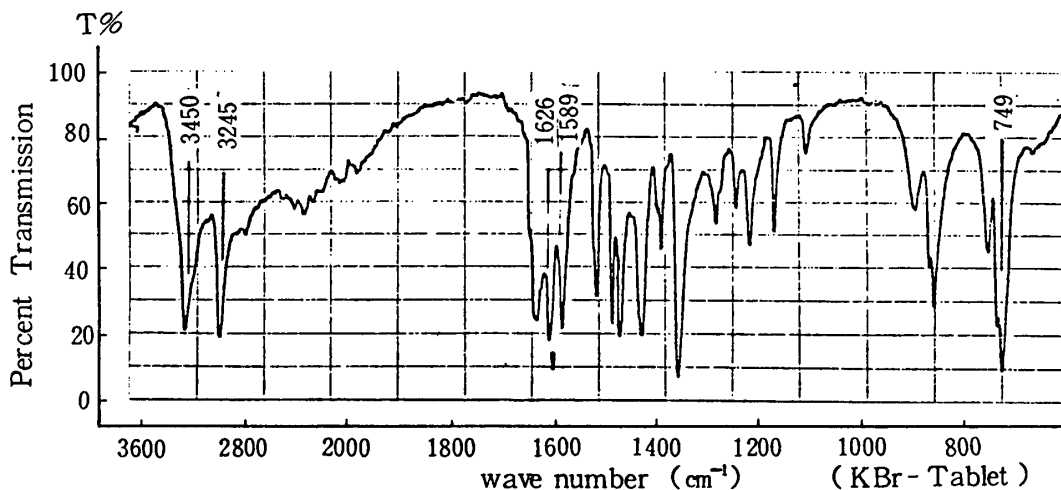


Fig. 6. IR Spectrum of the Salicylamide.

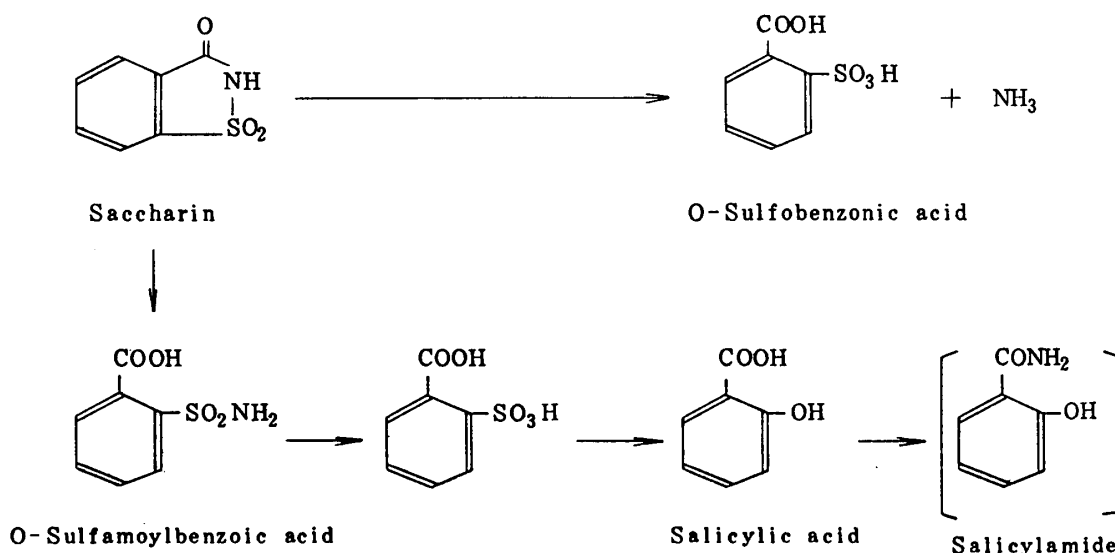


Fig. 7. Seats of Detail on the thermal Decomposition Products of SAS

4) 分解生成物 (H分画) の同定
 上記操作と同様にして得た結晶の融点は、
 155 ± 6°であり、紫外線吸収スペクトルは酸
 性溶液で 304 nm, 塩基性溶液で 297 nm の結
 果を示した。また蛍光吸収スペクトルは励起
 波長 330 nm, 蛍光波長 440 nm であった。
 (Fig. 8)

Fig. 9 の赤外線吸収スペクトルは、側鎖
 のカルボン酸 -COOH に基づく吸収が、2760
 cm⁻¹ 前後に ν_{OH} , 1653 cm⁻¹ に $\nu_{\text{C=O}}$ があり、
 1609 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹ および 1440 cm⁻¹ にベン
 ゼン環の $\nu_{\text{C=C}}$, 765 cm⁻¹ に 1, 2-置換ベン
 ゼン環の δ_{CH} よりサリチル酸であることを確
 認した。

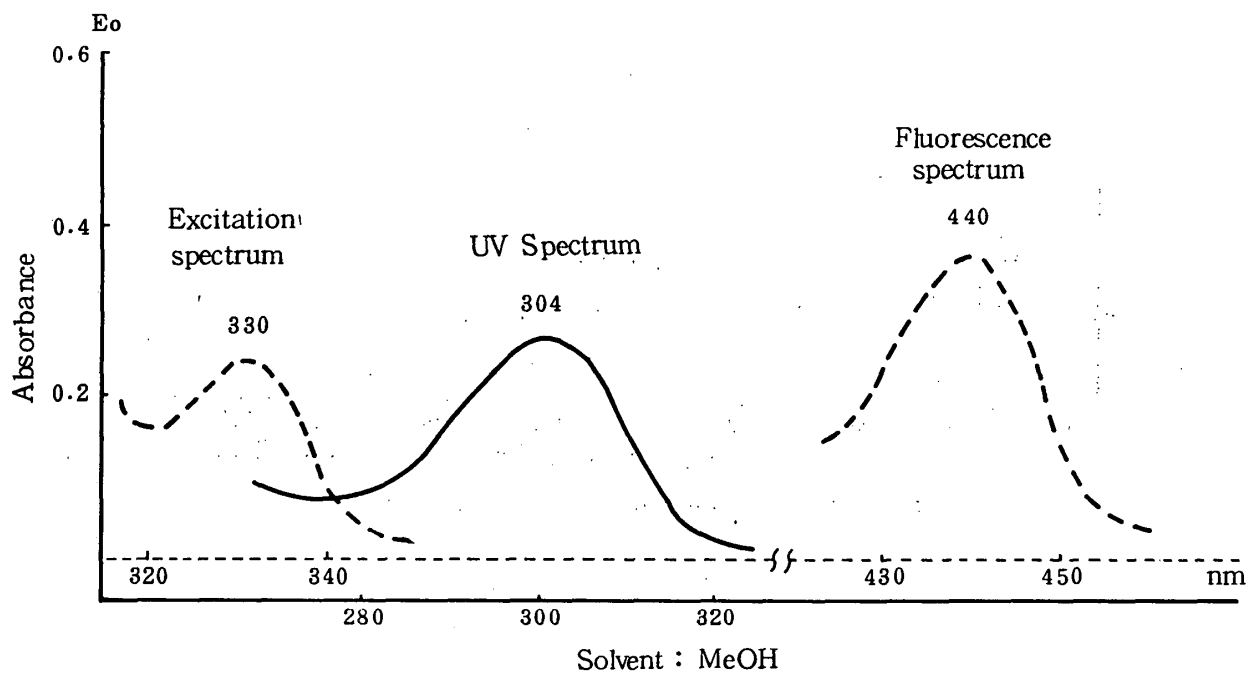


Fig. 8. UV and Fluorescence Spectra of the Product H

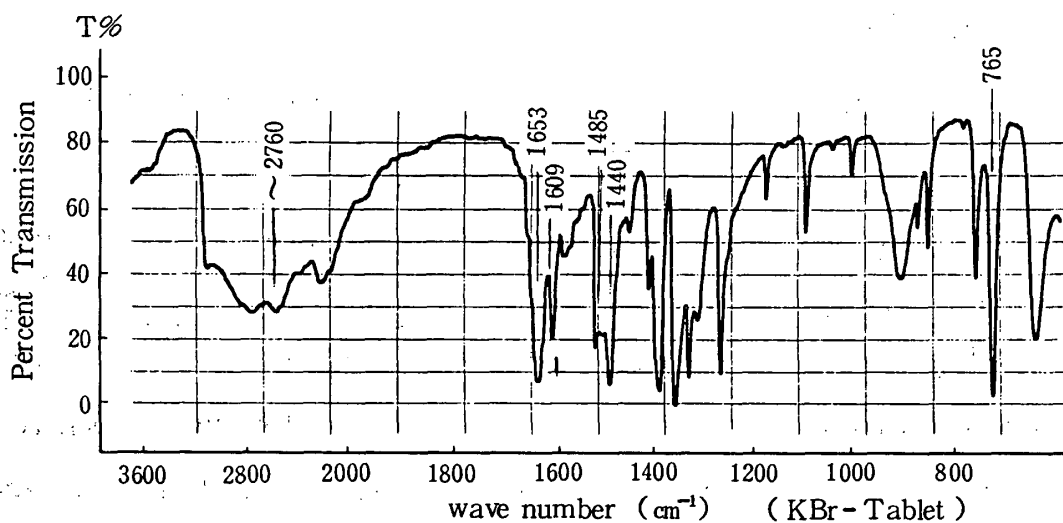


Fig. 9. IR Spectrum of the Salicylic acid

要 約

食品中における食品添加物の安定性および分解生成物質に関する研究の一環として、SASと過酸化水素の共存下における、SASの分解率、分解生成物質の確認を行なった。

(1) 50℃の2, 4, 6時間加温で、H₂O₂濃度1, 2, 5, 10%でのSAS分解率は、

2%~38%と分解率は高く、また時間の経過およびH₂O₂濃度が高くなるに伴って、高い分解率を示した。

(2) 100℃の1, 2, 4時間加熱で、H₂O₂濃度1, 2, 5, 10%でのSAS分解率は、12%~81%と高い分解率を示した。また分解状態は、前記と同様の傾向を示した。

(3) SASの分解物質をTLCにて分離し

融点，紫外線吸収スペクトル，蛍光吸収スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルにて検討した結果，下記の物質であることを確認した。(Fig. 2参照) A分画物質はオルトスルホ安息香酸。B分画物質は445nmの蛍光物質。C分画物質は430nmの蛍光物質。D分画物質はオルトスルファモイル安息香酸。E分画物質は400nmの蛍光物質。F分画物質はSASであり，H分画物質はサリチル酸であることを確認した。

(4) またG分画物質を同定した結果，サリチルアミドであることを確認した。この結果

から，SAS分解過程はSAS→オルトスルファモイル安息香酸→オルトスルホ安息香酸→サリチル酸の過程と， H_2O_2 が共存する場合はオルトスルホ安息香酸→サリチル酸→サリチルアミドの分解過程が考えられる。

本研究の一部は，第90回日本薬学会および昭和45年日本農芸化学会関東支部大会にて発表した。

最後に，本研究を行なうにあたり御指導を賜わった国民生活センター林敏夫氏，国立衛生試験所加藤三郎技官に深く感謝致します。

文 献

- 1) 阿左美章治，崎原幸子，高村一知：聖徳栄養短大紀要，7, 7(1976).
- 2) 高村一知，阿左美章治，崎原幸子：聖徳栄養

- 短大紀要，7, 1(1976).
- 3) 館勇，塚本務：農化，25, (6), 335(1951).