

3. 外観より見た標白程度は $6.1 > 7 > 6 > 2.3 > 4.6$ の順である。焼みょうばんの添加は有効で、塩度は従来法より少ない15%添加の改良法がよい。ピネガーの添加による標白の効果は期待出来なかった。
4. 下漬したらっきょうの水さらしによる脱塩は図2のとおり 5日間で約50%の食塩残存率を示した。
5. 原料を下漬、塩抜き、調整など各工程の歩留りは表2のとおりであり、調整後の歩留りは平均73%である。
6. 甘酢液は調整したらっきょうに対して約70~80%の使用が適量である。調味甘酢液の配合例と製品原価の算出を行なった。

7. 一般家庭用のらっきょう漬の処方を参考として記した。

ま と め

本県で従来から行なわれているらっきょうの下漬法を改良して、市場性の高い甘酢漬製造のための下漬、塩抜き、調整、調味液漬込等を行なって改良すべき点を見出し、収率、原価の算出を行なった。

文 献 小川 敏男

改訂最新漬物製造技術

3. 6 漬物中のサッカリンの定量

南園博幸, 水元弘二, 東 邦雄

〔まえがき〕

鹿児島県の漬物、醤油などは一般に甘口で、これらには現在人口甘味料としてサッカリンをその制限の範囲で使用している。最近これら食品中のサッカリン分析の依頼が多い、食品中のサッカリンを定量する方法は種々あるけれども、¹⁾²⁾³⁾ガスクロマトグラフィーを利用するには、サッカリンそのものでは感度が良くないので、誘導体化しなければならない。誘導体としてはジアゾメタンあるいはヨウ化メチルによるメチル化、ビストリメチルアセトアミドによるトリメチルシリル化が一般的である。⁴⁾⁵⁾

今回は取扱いに注意を要するけれども操作が簡易で、試薬が安価であり、かつ定量性のよい、ジアゾメタンによるメチル化法について、ガスクロマトグラフィーによる漬物中のサッカリンの定量を試みた。

〔実験方法〕

(1) 試薬および標準溶液⁶⁾⁷⁾

① サッカリン

食品添加物用のサッカリンナトリウムを希塩酸で遊離酸として沈でんさせ、エタノールから再結晶して、105℃で2時間乾燥させたものを使用した。

② サッカリンナトリウム標準溶液

500mgの精製サッカリンを0.5mlの10%水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、蒸留水で全量を100mlにした。

③ 内部標準溶液

100mgのアントラセン(和光純薬、特級)を精秤し、20℃の酢酸エチルに溶かして、全量を200mlにした。

④ ニトロソメチル尿素の合成⁴⁾

20gのメチルアミン塩酸塩と、30gのシ

アン酸カリウムを120mlの水に溶かして、15分間、60～80℃に加熱する。さらに短時間煮沸して熱時濾過、濾液を氷で冷却する。別に20gの亜硝酸ナトリウムを40mlの水に溶かして、上のメチル尿素の冷水溶液に加える。この混合液を0～5℃に冷却し、かきまぜながら冷い25%硫酸を滴下してゆくと、ニトロソメチル尿素が生成し、泡状に溶液表面に浮く。これを吸引濾過し、氷水

で洗って、減圧デンケータ中で乾燥後、2倍量のエタノールから再結晶する。

⑤ ジアゾメタンの調製⁴⁾

100mlの試験管に2gのニトロソメチル尿素、50mlのエチルエーテルを入れ、氷で冷しながら、30%水酸化ナトリウム水溶液を加える。気泡が出なくなったら、エーテル層を共栓付三角フラスコに移して冷蔵庫に保存する。

図1 メチルサッカリンのガスクロマトグラム

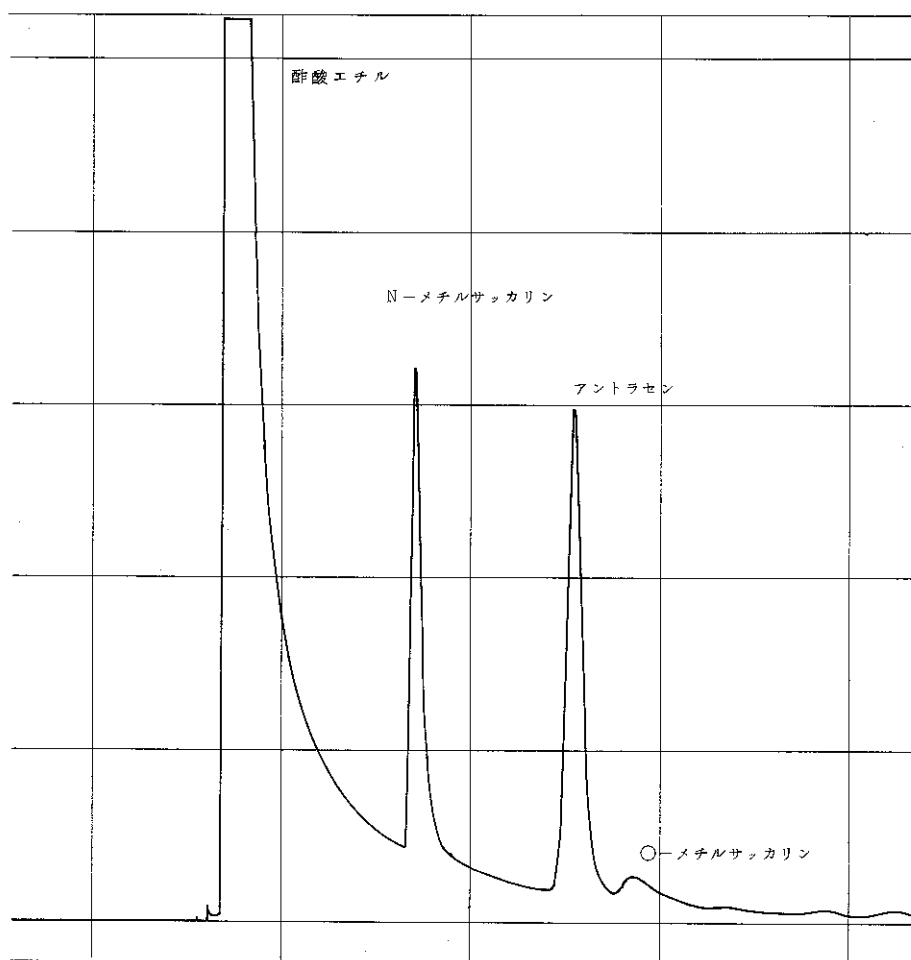
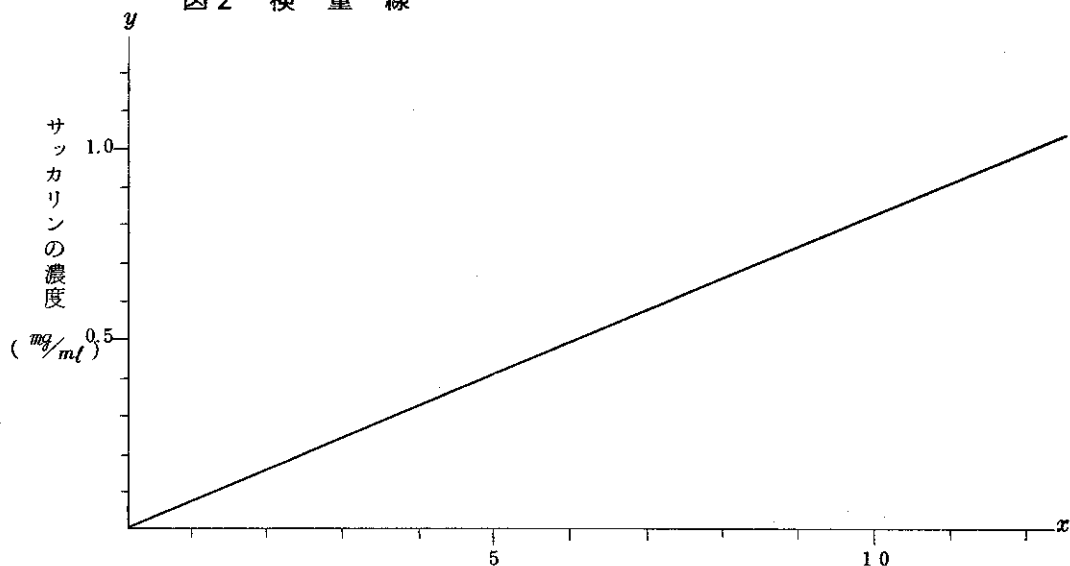


図2 検量線



メチルサッカリンとアントラセンのピーク高比(サッカリンについては、酢酸エチル溶液全量を使用したとして換算したもの)

⑥ 透析膜

Visking Company 製のSeamless Cellulose Tubing を蒸留水で洗って、乾かしたものを使用した。

- ⑦ メチルアミン塩酸塩、シアン酸カリウム、亜硝酸ナトリウムは和光純薬(株)の一級を、酢酸エチル、エチルエーテル、水酸化ナトリウム、硫酸は特級試薬を使用した。

(2) 装置および使用条件

ガスクロマトグラフ装置

柳本製作所製、G-800 F型

使用条件

カラム: ステンレス製、 $3\text{mm}\phi \times 1.5\text{m}$

充填剤: SE-52 (Chromosorb W, 60~80 mesh)

カラム温度: 180°C

キャリアーガス: 窒素, $60\text{ml}/\text{min}$

検出器: 水素炎イオン化検出器(FID)

検出器温度: 240°C

水素流量: $30\text{ml}/\text{min}$

(3) 操作

細かく切りきざんだ 50g の漬物を、 50ml の水と共に 半透膜の袋に入れ、外の溶液を 150ml として 一夜透析する。透析液の 50ml を 食品衛生検査指針のサッカリン抽出法によって、エーテル抽出する。エーテルを留去して 残留物に、 10ml のジアゾメタンエーテル溶液を加えて 室温に1時間放置してからエーテルを再び留去し、残留物を 20°C の酢酸エチルに溶かして 全量を 10ml にする。この $0.5\sim 10\text{ml}$ を正確に採取して 酢酸エチルを留去し、残留物を内部標準溶液 1ml に溶かして、ガスクロマトグラフに注入する。酢酸エチル溶液の採取量はN-メチルサッカリンとアントラセンのピーク高比が約1になるように決める。

図1にメチルサッカリンのガスクロマトグラムを示す。

(4) 検量線

サッカリンナトリウム標準溶液の 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10ml ずつを取り、水で全

量を50mlにする。この50mlについて、前記の透析、抽出、メチル化の操作を行ない、メチルサッカリンとアントラセンのピーク高比から検量線を作成した。

検量線は縦軸(y軸)にサッカリンナトリウム濃度横軸(x軸)にメチルサッカリンとアントラセンのピーク高比をとれば $y = 0.084x + 0.008$ であった。(ただし、この時のピーク高比は10ml 酢酸エチル溶液中の全サッカリンと、1ml の内部標準溶液中のアントラセンとの比に換算したものである) 図2に検量線を示す。

実験結果および考察

(1) ガスクロマトグラフ使用条件

メチルサッカリンの分離には、充填剤としては OV-17, DC-200, SE-30, DEGSなどが知られているが、SE-52が入手可能であったのでSE-52を使用した。

カラムについても、ガラスカラムの方が良好な結果を示すとされているが 使用したガスクロ

マトグラフはステンレスカラム専用であった。カラム温度、キャリアーガスおよび水素流量は、一回の定量に要する時間と分離の状態から、前記の条件が良好であった。

(2) 精度について

0.20 mg/ml および 0.50 mg/ml について、5回ずつ測定した結果を表1に示す。

表1 標準溶液についての測定結果

溶液 回数	A mg/ml	B mg/ml
1	0.204	0.498
2	0.193	0.516
3	0.219	0.522
4	0.206	0.507
5	0.184	0.496
平均	0.201	0.508
標準偏差	0.013	0.011

注：表でAは0.20 mg/ml Bは0.50 mg/ml のサッカリンナトリウムを含む標準溶液である。

表2 つば漬およびたくあん漬についての分析結果

No.	種 別	分析値 g/kg	No.	種 別	分析値 g/kg
1	たくあん漬	0.25	13	たくあん漬	0.68※
2	つば漬	0.09	14	つば漬	0.10
3	つば漬	0.40※	15	たくあん漬	0.30
4	つば漬	0.15	16	たくあん漬	0.43
5	つば漬	0.24※	17	つば漬	0.07
6	たくあん漬	0.18	18	たくあん漬	0.38
7	つば漬	0.07	19	つば漬	0.19
8	たくあん漬	0.65※	20	たくあん漬	0.41
9	たくあん漬	0.80※	21	たくあん漬	0.39
10	たくあん漬	0.40	22	つば漬	0.18
11	つば漬	0.33※	23	つば漬	0.21
12	つば漬	0.18	24	つば漬	0.25※

注：表で※印は使用基準量を越えるものを示す。

(3) 分析例

つば漬(使用基準量 0.2 g/kg) およびたくあん漬(同 上 0.5 g/kg)についての分析結果を表2に示す。

ま と め

- (1) 漬物中のサッカリンをガスクロマトグラフィーによって定量した。
- (2) 抽出法は食品衛生検査指針により、ジアゾメタンでメチル化した。
- (3) メチルサッカリンとアントラセンのピーク高比から検量線を作成した。
- (4) つば漬 およびたくあん漬について定量した結果、3割程のものが基準量を越えていたのでその分については個別に指導を行なったが大部分は基準量以下であった。

文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解，P 232
(1974)
- 2) 厚生省編：食品衛生検査指針Ⅰ P 497
(1973)
- 3) 厚生省編：食品添加物公定書Ⅲ版解説書
- 4) 加藤三郎：食品衛生研究 24(6) 469
- 5) 加藤三郎：食品衛生研究 24(7) 543
- 6) 黒田弘之，広瀬秀雄：食品衛生学雑誌
12(4) 322
- 7) 星野甫二，他：食品衛生学雑誌
16(3) 182
- 8) 食品衛生学雑誌，資料 15(1) 51
- 9) 武内次夫，高山雄二：入門ガスクロマトグラフィー