共沸蒸留-過ヨウ素酸法による製品たばこ中の プロピレングリコールの定量

菅原志朗, 土肥原利子, 小橋浦子, 鏑木陽一
(日本専売公社中央研究所)

昭和 41 年 6 月 6 日 受 理

The Determination of Propylene Glycol in the Tobacco Shred by Azeotropic Distillation-Periodic Acid Method

By Shiro SUGAWARA, Toshiko DOIHARA, Urako KOBASHI
and Yoichi KABURAKI

Japan Monopoly Corporation, Central Research Institute

Any method reported hitherto for the quantitative determination of propylene glycol in the shred of finished cigarette was not necessarily applicable. For instance, in case of gas chromatographic method, the blank value as propylene glycol in tobacco shred was neglected, and, in case of column chromatographic method, the data obtained did not give correct value when the tobacco shred contained 5 to 6 times of glycerine than propylene glycol. A new analytical method which gave more accurate value was established. This paper is describing the method of azeotropic distillation of propylene glycol with toluene followed by the periodic acid. This method was acceptably applied to the analysis of the various shreds of finished cigarettes.

(Received June 6, 1966)

1. 緒 言

製品たばこ中には一般にたばこの喫味および物性の改善のために砂糖および多価アルコール類(グリセリン, プロピレングリコール, ジエチレングリコールなど)が添加されている。たばこに添加されたプロピレングリコールの定量法として報告されたものには過去に, 赤外法⁽¹⁾, 屈折率法⁽²⁾などがあり, また最近では Cundiff ら⁽³⁾あるいは Patterson ら⁽⁴⁾の方法がある。Cundiff ら⁽³⁾は, たばこきざみをカラム中につめ, これに熱 75% メタノールを注ぎ, カラム留出液を直接ガスクロマトグラフィーする方法について報告している。また Patterson ら⁽⁴⁾はセルロース-活性炭カラム上にたばこきざみを添加し, アルコール-エーテル混液でプロピレングリコール(以下 P.G. と略す)およびグリセリン(以下 G. と略す)などを溶出させ, その溶出液を濃縮して水に移行後過ヨウ素酸法で定量している。過ヨウ素酸法は P.G. と G. の合計値から G. の測定値を差し引き P.G. の値と

するものであるが, 著者らが Patterson ら⁽⁴⁾の方法を検討した結果では, 無添加たばこは平均してきざみ 1g 当たり約 2mg の G. に相当する盲験値をあたえ, また製品たばこ中の G. の添加量は通常 P.G. の約 5~6 倍多いところから, この方法は G. の定量法としては適当であるが, P.G. の定量法としては相当誤差の多い方法のように思われた。

よって著者らはたばこに添加された P.G. の定量法についてさらに検討したところ, P.G. は抽出溶媒量が多いときはほとんどの有機溶媒に定量的に抽出される反面, 溶媒の濃縮過程では低温度においても揮散しやすく, したがって抽出液の濃縮は最小限にする必要があること, および測定試料溶液中に盲験値に關与するたばこ成分および G. ができるだけ入らないようにする必要があることを認めた。

これらの結果から, たばこ試料中の P.G. を溶媒によって抽出する方法は困難が多いものと考え, P.G. がト

ルエンと共沸混合物を形成する性質を利用してトルエンとともに試料中の P.G. を留出させ、留出液の水抽出液を活性炭で処理後、過ヨウ素酸法で P.G. を測定する方法を考案した。

2. 実 験

2-1. 試薬および器具類

活性炭：関東化学製，粉末活性炭素

過ヨウ素酸試薬：水（純水，以下同じ）600ml と 0.1 N 硫酸 7ml の溶液を沸とうさせて，その中に特級メタ過ヨウ素酸ナトリウム NaIO_4 8.4g を溶解し，炭酸ガスを追い出した水で 1l とする。

6N 硫酸溶液：特級硫酸 160ml を水 840ml に加える。

B.C.P. 指示薬：ブロムクレゾールパープルを特級エタノールを 95% 濃度にうすめたものに 0.1% 溶解させる。

デンプン指示薬：可溶性デンプン 1g を水 20ml に溶解し，これを沸とう水 30ml 中に洗いこみ，2 分間煮沸し，特級塩化ナトリウム 20g を加え，放冷後水を加えて 100ml とする。

0.02N 水酸化ナトリウム溶液：特級水酸化ナトリウム 0.8g を炭酸ガスを含まない水に溶解し，1l とする。酸性フタル酸カリウムの純品で力価を標定する。

0.02N 硫酸溶液：特級硫酸 1.0g を炭酸ガスを含まない水で 1l とする。

0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液：特級チオ硫酸ナトリウム 26g および特級炭酸ナトリウム 0.2g を炭酸ガスを含まない水に溶かし，1l とする。0.1N 重クロム酸カリウムで力価を標定する。

20% ヨウ化カリウム溶液：特級ヨウ化カリウム 200g を水に溶かし，1l とする。

プロピレングリコール：特級プロピレングリコール，純度 98.64%

グリセリン：特級グリセリン，純度 96.96%

20% エチレングリコール溶液：特級エチレングリコール 20g を水で 100ml に希釈する。

液-液抽出器

トルエン：試薬特級。

500ml 共栓付き三角フラスコ

2-2. 共沸蒸留による P.G. 留分の調製

正確に秤量した P.G. を添加したたばこきざみ 5g（無加香たばこきざみに P.G. 添加の場合は P.G. 含有水溶液 1ml を添加後，P.G. をよくしませるために 1 夜放置

する）とトルエン 180ml を 300ml 容ナスフラスコ中に入れ，これに液-液抽出装置（約 120ml 容抽出側管部に水 90ml およびトルエン 20ml を入れる）を付して，マントルヒーター中でフラスコを加熱してトルエンを 4 時間還流させたのち，冷却後，抽出側管部のトルエンおよび水溶液は 200ml 分液漏斗に移し，側管部を洗滌した水約 60ml とあわせてよく振とう後，水溶液を分離，トルエン層はさらに約 50ml の水でよくふる。トルエン層を分離した水溶液は合併して活性炭 0.5g を加え，共栓を付して 1 分間ほど振とう後 5 分間放置してから濾過，濾液および洗液の全量を正確に 250ml とする。

2-3. P.G. の測定法

2-3-1. G. の定量法：試料水溶液 100ml を正確にとって 500ml 容共栓付き三角フラスコに入れ，0.02N 硫酸 1ml を加え，5 分間沸とう水浴中で加熱する。冷却後 B.C.P. 指示薬 0.2ml を加え，0.02N 水酸化ナトリウム溶液で紫色になるまで滴定後，過ヨウ素酸試薬 20ml を正確にとって加え，冷蔵庫中に 40 分間放置し，さらに 20% エチレングリコール水溶液 2ml を加えて 20 分間暗所に放置後，0.02N 水酸化ナトリウム溶液で紫色を呈するまで滴定する。同様に水 100ml を試料として盲験を行なう。

$$G_A = 1.84 f(x-a)$$

G_A : G. の mg (酸価法)。

f : 0.02N 水酸化ナトリウムの係数。

x : 0.02N 水酸化ナトリウムの試料滴定 ml 数。

a : 0.02N 水酸化ナトリウムの盲験滴定 ml 数。

2-3-2. P.G. の定量法：試料水溶液 100ml を正確にとって 500ml 容共栓付き三角フラスコにいれ，6N 硫酸溶液 10ml を加えたのち過ヨウ素酸ナトリウム試薬 20ml を正確にとって加え，40 分間暗所に放置後，6N 硫酸 10ml および 20% ヨウ化カリウム溶液 10ml を加え，共栓を付してよくふりませ，5 分間さらに放置したのち 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液でデンプン溶液を指示薬として滴定する。同様に水 100ml を試料として盲験を行なう。

P.G. と G. の分別分析の場合は以上の操作のほかに，さらに 2-3-1 法を行なって下記の式で計算した。

$$G_B = 2.3 f(b-x)$$

$$P_A = 3.8 f(b-x)$$

$$P_B = 1.65 [2.3 f(b-x) - G_A]$$

G_B : G. のみ存在すると仮定した場合の G. の mg。

P_A : P.G. のみ存在すると仮定した場合の P.G. の mg.

P_B : G. と P.G. の両者が共存する場合の P.G. の真の mg

f : 0.1N チオ硫酸ナトリウムの係数.

b : 0.1N チオ硫酸ナトリウムの盲験の滴定 ml 数.

x : 0.1N チオ硫酸ナトリウムの試料の滴定 ml 数.

G_A : 2-3-1 と同じ.

3. 結果および考察

3-1. 活性炭量と P.G. の回収率

P.G. を含む水溶液 200 ml に活性炭を加え, 濾過, 水洗後, 濾液中の P.G. 量を測定した結果は第 1 表のとおりである.

第 1 表 活性炭量と P.G. 回収率

活性炭量 (g)	P.G. 添加量 (mg)	P.G. 測定値 (mg)	P.G. 回収率 (%)
0.25	20.7	20.7	100.0
0.50	20.7	20.5	99.0
1.00	20.7	19.7	95.1

すなわち活性炭量 0.50 g まではほとんど定量的に回収されるが, 1.0 g 添加した場合は活性炭に P.G. が幾分吸着され, 回収率がやや減少する.

3-2. トルエンの還流時間と P.G. の回収率

P.G. の水溶液を試料とし, これに少量の水およびトルエンを加え, 液-液抽出器を用いて還流した場合の留液中の P.G. を測定した結果は第 2 表のとおりである.

第 2 表 還流法におけるトルエンの還流時間と P.G. の回収率

P.G. 添加量 (mg)	還流時間 (hr)	P.G. 定量値 (mg)	回収率 (%)
51.3	0.5	39.1	76.2
51.3	1.0	44.8	87.3
51.3	3.0	49.7	96.8
51.3	4.0	49.8	97.0
51.3	5.0	49.3	96.1

備考: トルエン添加量 200 ml, 抽出部水添加量 90ml, P.G. 51.3mg/ ml のものを 1ml 添加.

すなわち還流法の場合は, たばこきざみの存在していない場合 3 時間で約 97% の P.G. が回収される.

3-3. 葉組たばこの盲験値

各種葉組のきざみについて G. と P.G. の分別分析を行ない, P.G. および G. の盲験値を測定した結果は第

第 3 表 葉組たばこの G. および P.G. の盲験値

たばこ葉組 (%)	活性炭処理	G. の盲験値 (mg)	P.G. の盲験値 (mg)
黄色 60, バーレー 30, オリエン 10*	+	2.4	0.3
黄色 60, バーレー 30, オリエン 10*	+	1.7	0.9
黄色 60, バーレー 30, オリエン 10*	+	0.8	-0.3
黄色 60, バーレー 30, オリエン 10*	+	2.4	-0.1
黄色 70, バーレー 10, 松川 20	+	1.4	1.3
黄色 70, バーレー 10, 白だるま 20	+	0.9	1.0
黄色 70, バーレー 10, 松川 20	-	6.3	6.7

* いずれも別試料, 活性炭量 0.5 g, 試料量 5 g.

3 表のとおりである.

すなわち葉たばこ中には P.G. は存在しないのにもかかわらず, きざみ 5 g 当りの P.G. の盲験値は -0.3 ~ +1.3 mg を示し, ことに抽出水溶液の活性炭処理を行なわない場合は盲験値は多い. しかし製品たばこは各種の葉たばこを各割合に葉組するため P.G. の盲験値を一定にすることは不可能であるので, 本簡易分析法では盲験用の試料が得られる場合以外は盲験値を考慮しないこととする.

3-4. P.G. および G. 添加たばこきざみの P.G. の回収率

2 種の黄色 70%, バーレー 10%, 松川 20% に葉組したたばこきざみ 5 g に P.G. 26.47 mg および G. 49.15 mg を含有した水溶液 1 ml を添加したものを試料とし, 別記の方法で 4 時間還流させたものの P.G. および G. の量を測定した結果は第 4 表のとおりである.

第 4 表の結果から明らかなように, きざみに対し約 0.5 % の P.G. および約 1.0 % の G. を添加した場合の P.G.

第 4 表 P.G. および G. 添加たばこきざみの P.G. の回収率

P.G. (26.47 mg)				G. (49.15 mg)			
測定値 (mg)	回収率 (%)	測定値 (mg)	回収率 (%)	測定値 (mg)	回収率 (%)	測定値 (mg)	回収率 (%)
23.05	23.82	87.08	89.99	3.87	3.78	7.87	7.69
22.76	23.08	85.98	87.19	4.27	3.65	8.69	7.43
22.82	22.51	86.21	85.04	3.43	3.17	6.98	6.45
22.66	21.73	85.61	82.09	2.04	2.95	4.15	6.00
23.54	23.41	88.93	88.44	2.52	4.11	5.13	8.36

備考: 無添加たばこきざみの blank value 0.10, 0.23, 0.14 mg/5 g 当り.

の測定値の σ は 0.593, 95% の信頼限界は $22.94\text{mg} \pm 0.42\text{mg}$ であり, また回収率は, 平均 86.66% となる. P. G. の回収率が定量的でないのは, きざみ中に P. G. が残留することと, きざみの酸性によって P. G. が変化するためと考えられる. よって P. G. の分析の場合は測定値を回収率の平均値 86.7% を用いて補正する必要を認める.

3-5. 米国製紙巻たばこ中の P. G. の含量

米国製紙巻たばこ中の P. G. の含量を測定した結果は第 5 表のとおりで, 各試料につき 2 回の測定値のバラツ

第 5 表 米国製紙巻たばこ中の P. G. の含量

製品	P. G. 量						平均填充量目 (g)
	mg/本		mg/本 平均	きざみ中 %		きざみ中 % 平均	
A	6.0	6.1	6.1	0.60	0.61	0.61	1.00
B	4.6	4.4	4.5	0.47	0.45	0.46	0.98
C	3.9	3.9	3.9	0.38	0.40	0.39	1.00
D	4.8	5.0	4.9	0.44	0.46	0.45	1.09
E	5.5	5.4	5.5	0.56	0.55	0.56	0.97
F	5.3	5.5	5.4	0.47	0.49	0.48	1.13

備考: たばこきざみ量 5.0g, トルエン量 200 ml, 抽出部水 90ml, 還流時間 4 時間, P. G. 量は回収率 86.7% を補正值として用いた.

キは小さいことが認められた.

4. 要 約

従来報告されている製品たばこ中のプロピレングリコールの定量法は, すべて溶媒で抽出したものをガスクロマトグラフィーなどで分析を行なっているが, 著者らは試料たばこ中のプロピレングリコールをトルエンと共沸で留出させて水溶液に移行させ, これを過ヨウ素酸法で分析する方法を開発した. この方法によれば厳密な P. G. 量を正確に分析することはできないが, 0.5% 添加の場合 σ 0.59 であり, 製品たばこ中のプロピレングリコールの簡易分析法には実用化し得るものと考ええる.

なお, この報告の要約は, 昭和 40 年 10 月, 日本農芸化学会関東支部大会において発表した.

- (1) M. E. Bill, G. Vilcins, F. E. Resnic: *Tobacco Sci.*, **3**, 20 (1959).
- (2) R. E. Lang: *ibid.*, **7**, 118 (1963).
- (3) R. H. Cundiff, G. H. Green, A. H. Laurene: *ibid.*, **8**, 163 (1964).
- (4) S. J. Patterson: *Analyst*, **89**, 67 (1964).