

ノ・ト

ガスクロマトグラフィー - による cane sugar と beet sugar の鑑別について

宮 城 好 弘^{*}, 中 込 昇^{*}, 川 端 省 三^{*}, 水 城 勝 美^{*}

1 緒 言

cane sugar と beet sugar の鑑別について、工場などの現場においては、製品の色や、結晶の大きさによって判別する方法、又は、試験管に試料を入れて密栓をしたあと、これを湯の中に浸して試料を温め、急に栓をはずしたときの臭気から判別することが行われているようである。しかしながら、色や結晶による判別は、粉状の糖の場合、困難であり、また、臭気による判別は、個人差が大きいこと、さらに、これらの方法は、数値化しにくいことなどが考えられる。

志賀らは、ヨウ素蒸気による呈色反応を行い、グラニュー - 糖のヨウ素吸着量と糖種の間に高い相関関係のあることを認めている²⁾。

著者らは、両糖種の結晶構造に相違はないかとの観点から、X線回折法によって検討を行ったが、両糖の回折線の位置に顕著な差が認められず、試料調整の不均一によるピーク強度の差が生ずる程度であり、X線回折法による両糖種の鑑別は、困難と考えられる。

現場における簡易鑑別で、臭気から判別する方法が取られており、香気成分に差はないかとの観点から、両糖種の香気成分を水蒸気蒸留により捕集し、ガスクロマトグラフィーによって分離した。その結果、両糖種の粗糖でわずかに差がでるのみで、精製糖種間では差がなかった。

cane sugar と beet sugar の製品の特徴については、色度、灰分量及び無機成分の含有量などについて、差が認められるとの報告³⁾があるが、これらの条件は両糖種の鑑別には、利用が困難と考えられる。

cane sugar と beet sugar の成分的特徴で最も特異的

なものは、三糖類である raffinose の含有量の差と考えられる。滋賀らの報告によると、国内産 beet sugar の raffinose 含有量は、0.2～0.4%であり⁴⁾、また、ヨーロッパ産 beet sugar でも 0.2～0.4%との報告がある^{5),6)}。

我々は、この点に着目し、cane sugar と beet sugar 中の raffinose の分離、確認をすることによって、両糖種の鑑別を試みた。

糖分析用液体クロマトグラフィーによって raffinose を分離したが、beet sugar の粗糖で sucrose のピークのショルダーとして検出されるのみで、精製糖では両糖種とも検出できなかった。

従来、精製糖中の raffinose の定量は、ペーパークロマトグラフィー法が多く研究されている。滋賀らは、アンスロン硫酸法を raffinose の定量に応用し、良好な結果を得ている³⁾。

ここでは、分析時間の短縮と簡素化を目的として、ガスクロマトグラフィーによる raffinose の確認定量を行い、この方法が cane sugar と beet sugar の精製糖の鑑別に応用し得る結果を得たので報告する。

2 実 験

装置及び条件：Table 1 に示す。

試薬：fructose, glucose, sucrose 及び raffinose は和光純薬製の試薬特級を、cane sugar はタイ国産の粗糖と精製糖、beet sugar は北海道産の粗糖及び精製糖を用いた。

TMS 化剤は東京化成工業製の TMS-HT (Hexa-methyldisilazane と Trimethylchlorosilane を主成分とするピリジン溶液)、また、内部標準試薬には Squalane を用いた。

^{*} 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Apparatus and operating conditions for gas chromatography

Gas chromatograph	Shimadzu GC-7 A		
Detector	Flame ionization detector		
Carrier Gas	He		
He flow rate	50ml/min		
FID hydrogen flow rate	0.6 kg/cm ²		
Air flow rate	0.5 kg/cm ²		
Columns	Glass column (2 m×3 mmφ)		
Support	Chromosorb W AW・DMCS (80-100 mesh)		
Liquid phase	OV-101	SE-30	DC・QF-1
Coating	3 %	3 %	3 %
Injection temperature	350℃	330℃	270℃
Detector temperature	350℃	330℃	270℃
Column temperature	180~330℃	170~300℃	150~250℃
Program rate	6℃/min	6℃/min	6℃/min

TMS化法

標準糖の場合：糖 2 mg を正確に秤取し，ピリジン 0.2ml を加えて湯浴中で加温して溶解させる。TMS 化剤 0.5ml を加えて加温し TMS 化する。

cane sugar, beet sugar 及び市販精製糖の場合：10±2mg を秤取し，ピリジン 0.5ml を加えて湯浴で加熱して溶解する。TMS 化剤 1.0ml を加えて標準糖と同様 TMS 化する。生成した TMS 誘導体をガスクロマトグラフに注入して分析を行う。

3 結果及び考察

3・1 充てん剤の検討

糖類の TMS 誘導体のガスクロマトグラフによる分離については，多数の報告があり^{8),9),10),11),12)}，充てん剤として，silicone OV - 1，silicone OV - 17，silicone OV - 101，silicone SE - 30，silicone SE - 52，silicone SE - 54，silicone XE - 60，silicone DC・QF - 1，PEG 20M などが使用されている。これらの充てん剤では，二糖類の sucrose, lactose, maltose の三糖種を同時に完全に分離することは困難である。

今回の研究においては，sucrose と raffinose の分離，定量を目的としているため，特にこれら以外の糖を分離する必要がなく，税関分析室で常時使用され，カラ

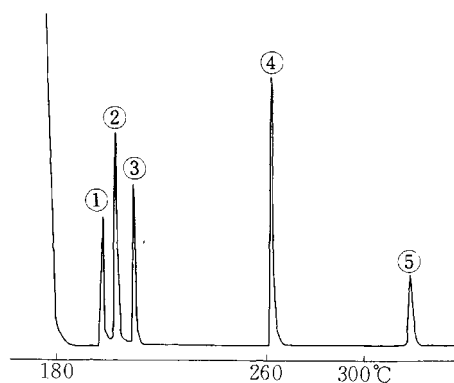


Fig 1 Chromatogram of TMS derivatives of sugars on SE - 30

fructose, fructose, glucose,
glucose, sucrose, raffinose

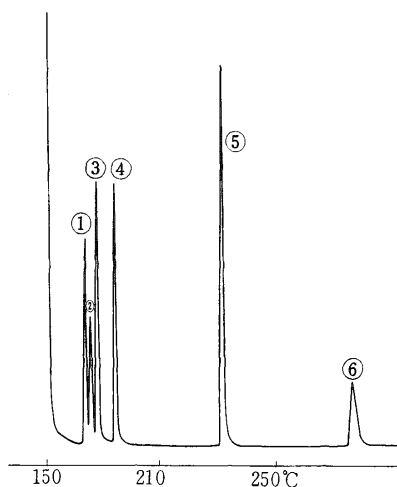


Fig 2 Chromatogram of TMS derivatives of sugar on DC・QF - 1

fructose, fructose, glucose,
glucose, sucrose, raffinose

ム耐用温度の高い silicone 系カラム充てん剤 silicone OV - 101, silicone SE - 30, silicone DC・QF - 1 について検討した。

SE - 30 を用いた場合, sucrose が 260 において分離され, raffinose は SE - 30 の耐用温度 300 3 分で分離される (Fig 1) また, DC・QF - 1 においては, raffinose が DC・QF - 1 の耐用温度 250 5 分で分離される (Fig 2) しかし, SE - 30, DC・QF - 1 の充てん剤においては, いずれもカラム最高耐用温度まで昇温させる必要があり, カラム保守上好ましくないことがわかった。

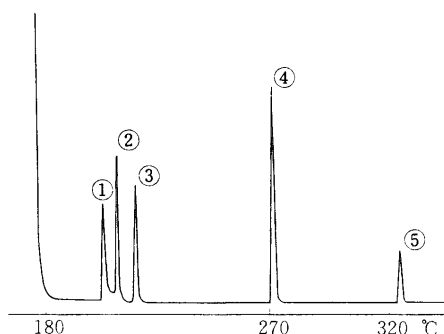


Fig 3 Chromatogram of TMS derivatives of sugars on OV - 101

fructose, fructose, glucose,
glucose, sucrose, raffinose

一方, silicone OV - 101 については, sucrose が 270 に分離され, raffinose は 325 に分離される。OV - 101 を用いた場合, 低温部において, わずかに反応生成物による妨害ピークが現われる。しかし, 今回の研究の対象である sucrose, raffinose を妨害するピークは現われず, また, ピークのテーリング, ベースラインの乱れなども, 認められなかった。

TMS 誘導体の分離時間は, 液相の濃度にも影響され, 濃度が高すぎると分離時間が長くなる。OV - 101 において液相濃度が 8 % 以上では, raffinose の分離が

困難となる。液相濃度が 3 % の場合, sucrose と raffinose は完全に分離され, 分析所要時間は 30 分であり, 実用的分析所要時間であると考えられる。

3・2 糖種の鑑別

カラムとして, OV - 101 を用い, cane sugar と beet sugar の TMS 誘導体を分離したクロマトグラムを Fig 4 に示す。cane sugar の精製糖では, sucrose より高温部には, 全くピークが検出されない。cane sugar の粗糖では, raffinose に相当する位置に微少のピークが検出されるが, cane sugar には raffinose が含まれていない¹³⁾ことから, このピークは raffinose ではなく, ケストースあるいは Triglucose のようなものと考えられる。

beet sugar では, 粗糖はもちろんのこと, 精製糖でも raffinose のピークは明瞭に検出される。従って, 今回の実験条件下では, raffinose のピークを確認することによって, cane sugar と beet sugar の精製糖の糖種の鑑別が可能であることがわかった。

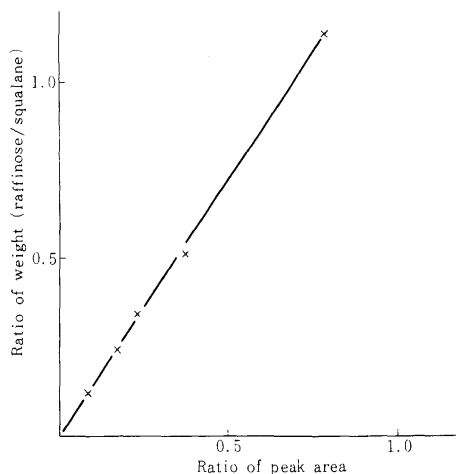


Fig 5 Calibration line of raffinose
Column: silicone OV - 101 (3mm × 2m)
Detector: FID (16 × 10²)

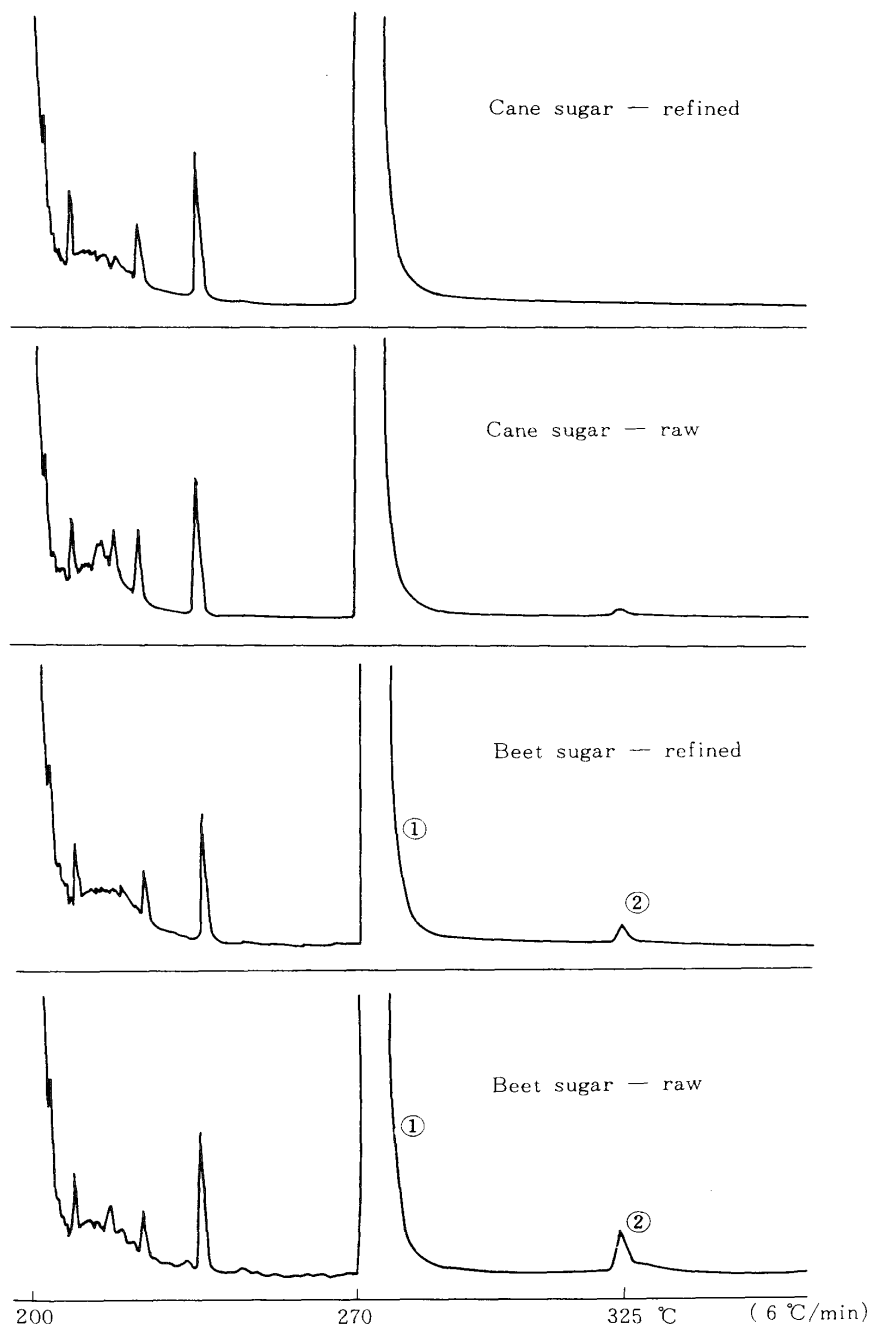


Fig 4 Chromatograms of the TMS derivatives of sugars

Column : silicone OV - 101 3% (chromosorb W AW DMCS)

Detector : FID (16×10^3)Inlet : 20 μ g

sucrose, raffinose

3・3 精製糖中の raffinose の定量

beet sugar 中に含まれるような割合で, sucrose と raffinose を混合調整して定量を試みた。raffinose が sucrose 中に 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%, 1.0% となるように調製した。内部標準には, squalane を用いた。squalane をピリジン中に溶解しておき, TMS 誘導体調製の際に採取糖量に対して 1.0% となるように加えた。Fig - 5 は, sucrose と raffinose のピーク面積比と重量比の関係をグラフ上にプロットしたもので, ほぼ原点を通る直線関係が得られ, 回帰直線は, $y = 0.6433x - 0.0112$ (相関係数 $r = 0.9931$) で, 検量線として十分満足できるものと考えられる。この検量線を用いて, beet sugar 中の raffinose の含有量を定量した結果, 粗糖で 0.54%, 精製糖で 0.29% であった。

4 要 約

cane sugar と beet sugar の精製糖の糖種を鑑別するために, 糖を TMS 化してガスクロマトグラフで分離し, beet sugar 中に含まれる raffinose を確認することによって両糖種の鑑別は, 可能である。

カラム充てん剤は, silicone SE - 30, silicone DC・QF - 1 及び silicone OV - 101 について検討した。カラム最高耐用温度の関係から, silicone OV - 101 が適当と認められた。

TMS 化は, 市販の TMS - HT を用いることによって完全に行うことができた。また, beet sugar 中の raffinose の定量については, 内部標準に squalane を用いることによって定量し, 良好な結果を得た。

文 献

- 1) 志賀一三, 小山吉人: 日本食品工業学会誌, **15**, 529 (1968).
- 2) 長谷幸, 水本豊太郎, 水島明美, 鈴木繁男: 日本食品工業学会誌, **15**, 192 (1968).
- 3) 滋賀達二: 精糖技術研究会誌, **10**, 72 (1961).
- 4) H. C. S. De WHALLY: Intern. sugar J., **52**, 127 (1950).
- 5) N. ALBON, D. GROSS: Analyst, **75**, 454 (1950).
- 6) SWEELEY, C. C: BENTLEY R. J. Ame. chem. Soc., **85**, 2497 (1963).
- 7) 岩田有三, 佐々本義幸, 折口和範: 日本食品工業学会誌, **20**, 60 (1973).
- 8) 安井健, 竹中麗子, 長谷幸: 食糧総合研究所報告, **34**, 109 (1979).
- 9) 安井健, 新国郁美, 長谷幸: 食糧総合研究所報告, **34**, 110 (1979).
- 10) 宮崎千秋: 本誌, No. **15**, 93 (1975).
- 11) 山川民夫: 最新ガスクロマトグラフィー 682 広川書店
- 12) 山科郁男, 舟越育雄: 最新ガスクロマトグラフィー 240 広川書店
- 13) 日本精糖工業会: 糖蜜ハンドブック 12 (1967).

Identification of Cane Sugar and Beet Sugar by Gas Chromatography

Yoshihiro MIYAGI*, Noboru NAKAGOME*, Shozo KAWABATA*, Katsumi MIZUKI*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

The identification of cane granulated sugars and beet granulated sugars by the gas chromatography for their trimethylsilyl derivatives were investigated

Raffinose was detected in the chromatogram of TMS derivatives of beet granulated sugars, but it was not found in the case of cane granulated sugars.

This result was useful to discriminate between cane sugars and beet sugars.

- Received Oct, 25, 1979 -