

ノート

天然はちみつ中の偽和物の分析 - ガスクロマト グラフィーによる異性化糖の確認 -

難 波 茂, 笹 川 邦 雄, 中 津 純*

1 緒 言

近年はちみつの需要増大に伴い,天然はちみつの供給不足が起り,人工転化糖,異性化糖等により増量されたはちみつが増加し,品質面から問題となってきた。

はちみつの品質規格については,FAO/WHO,日本薬局方,公正競争規約等により人工転化糖添加が規制されており,ヒドロオキシメチルフルフラール(HMF)含有量の基準値が定められている。しかし,天然はちみつ中には 0~2mg/100gr の HMF が検出されるので HMF だけで偽和物を確認するには問題がある。

輸入される天然さちみつは関税率表上税番第 04.06 号に分類され,輸入自由化品目(AA 品目)である。一方,天然はちみつに人工転化糖,又は異性化糖等を添加した物品は,人造はちみつとして税番第 17.02-7 号に分類され,輸入割当品目(IQ 品目)となっており,天然はちみつと関税率表上の取扱いを異にしている。

したがって,輸入はちみつについては,関税率表分類上偽和物の確認が必要となる。

はちみつの関税率表上の所属決定に当っては,果糖の全糖分に対する割合,しよ糖含有量等を一つの基準として規定している。これまでのように,偽和物として砂糖の添加が対象となっていた場合には,この区分基準で所属の決定は可能であった。最近では天然はちみつの糖組成に類似した異性化糖が極めて安価に入手できることから異性化糖を偽和物として使用するようになった。そのため,果糖の全糖分に対する割合,しよ糖含有量の基準では異性化糖の確認は困難となった。

はちみつ中の異性化糖確認についてはいくつかの研究が報告されているが,ここでは,天然はちみつ中に添加された異性化糖を確認するため,ガスクロマトグラフィーによるイソマルトース及びマルトースの定量法について検討し,異性化糖添加量との関係を考察した。

2 実 験 方 法

2・1 装置及び条件

装置:島津 GC-4BM, FID 検知器

条件: OV-17 (3%), Gas Chrom Q (100~120 メッシュ) をカラム充てん剤としたガラスカラム (5m×3 mm) を用い,カラム温度は 260 恒温とし,キャリアーガスは N₂ (60ml/min), 注入口温度は 320 とした。

2・2 試薬

標準糖質として試薬特級のマルトース,イソマルトース及びシュクロースを用いた。

糖質の TMS 化剤として HMDS を用い, TFA 及びピリジンを溶剤として用いた。

内部標準にはコレスタン(試薬特級)を用いた。

2・3 試料

実験に用いた天然はちみつ及び異性化糖(以下 HF CS と略)は輸入品及び国産品をそれぞれ使用した。その性状は Table 1 に示した。

* 東京税関輸入部分析室 108 東京都港区港南 5-5-30

Table 1 Sugars Composition of honey sample and high fructose corn syrup (HFCS) used for examination

(Honey)

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Country of origin	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.
Kind of flower	Clover	Clover	Clover	Clover	Clover	Orange	Orange	Orange	Orange
T. sugar (%)	79.03	78.52	78.68	78.59	79.25	75.57	78.47	76.23	78.85
Fructose (%)	41.7	40.8	42.8	40.8	42.7	44.1	44.2	39.2	43.1
Sucrose (%)	3.7	2.5	3.2	3.4	3.6	4.5	2.6	4.9	3.4

(HFCS)

Commodity name*	Maker	Glucose (%)	Fructose (%)
F - H	N.S.K.	45under	55
F - T	"	58 "	42
F - 55	"	45 "	55over

* Submitted by the maker

2・4 試料の調製

はちみつと HFCS を種々の重量割合で混合し、湯浴上で加温しながら十分に混合した。

糖質の TMS 化は次のようにして行った。すなわち、はちみつ、HFCS 又は、はちみつ + HFCS をそれぞれ約 60mg ずつスクリュートップバイアルに正確に秤り取り、これに内部標準としてコレスタン 1.0mg を加え、ピリジン 1.0ml を加えて溶かし、更に 0.9ml の HMDS を加えよく混合する、次に TFA0.1ml を加えて十分に混合し、内容物が透明になるまで振とうし、これをガスクロマトグラフィーの試料とした。

3 実験結果及び考察

3・1 標準糖質のガスクロマトグラム

シュクロース、マルトース及びイソマルトース混合物のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。この条件では、シュクロースは 12 分、マルトースは 16 分、イソマルトースは 28 分でピークが現われる。シュクロースは単一ピークを示すが、マルトース及びイソマルトースは、- アノマーの二つのピークを示し、- ア

ノマーの分離は悪い。しかし、マルトースとイソマルトースのアノマーは相互に重なりがないため、一つのピークとして取扱うことができる。内部標準コレスタンは 40 分に対称性のよいピークとして現われ、各糖質との分離も十分であり、この場合、内部標準として良好であった。

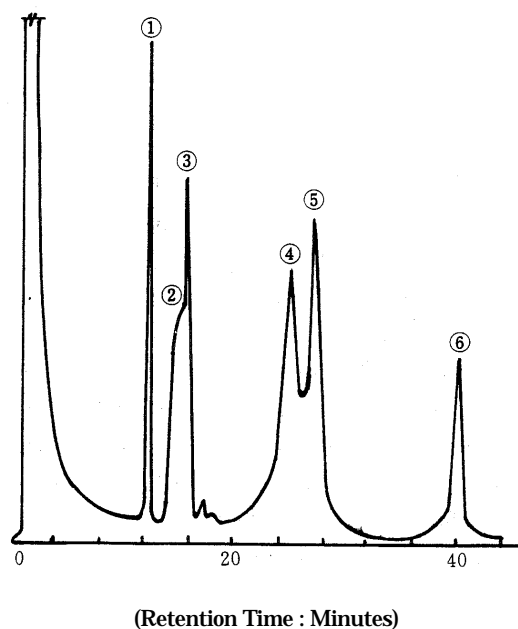


Fig. 1 Chromatograms of the Tms derivatives of standard sugars

sucrose - isomaltose
- maltose - isomaltose
- maltose Cholestane

3・2 HFCS のガスクロマトグラム

フラクトース含有量 55% の HFCS の糖組成を Fig. 2 に示した。この条件では HFCS 中の単糖類は溶剤と一緒に溶出するので分離したピークとしては現われていないが、二糖類として、シュクロース、マルトース、

イソマルトースのピークが検出される。でん粉の酸又は酵素加水分解工程においてグルコースからイソマルトースが生成することが知られているが、でん粉加水分解物を原料として製造される HFCS ではイソマルトース含量が高いことに特徴がある。Fig. 2 に示したように、ここで用いた HFCS でもイソマルトースのピークが顕著に現われており、マルトースとイソマルトースのピーク高さの比は 0.42 となっている(本実験では、マルトース、イソマルトースとも - のみの数値を採用、以下同じ)。

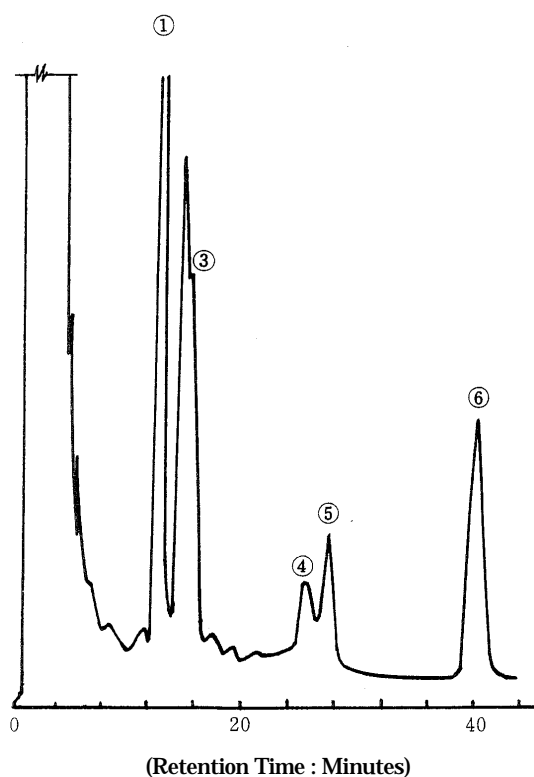


Fig. 2 Chromatograms of the TMS derivatives of typical high fructose corn syrup

sucrose - maltose
- isomaltose - isomaltose
Cholestone

3・3 はちみつのガスクロマトグラム

米国産のクローバーを密源とするはちみつのガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した、二糖類の糖組成は、定性的にはこれまで報告されたようにシュクロース、マルトース、及びイソマルトースが検出されているが、イソマルトースについては麻生¹⁾らが指摘しているように、その含量は極めて微量であった。9 種類の輸入はちみつについて、同様の方法によりガスクロマトグラムからイソマルトースとマルトースの比を求めた結果は Table 2 に示した。ピーク高比を用いた場合、イソマルトース/マルトース (IM/M) 比は 0.01 ~ 0.04 となっており、平均 0.03 であった。重量比では、IM/M 比は 0.02 ~ 0.07 と比較的広い幅で分布し、平均 0.05 となっており、ピーク高比の場合とやや異なっている。

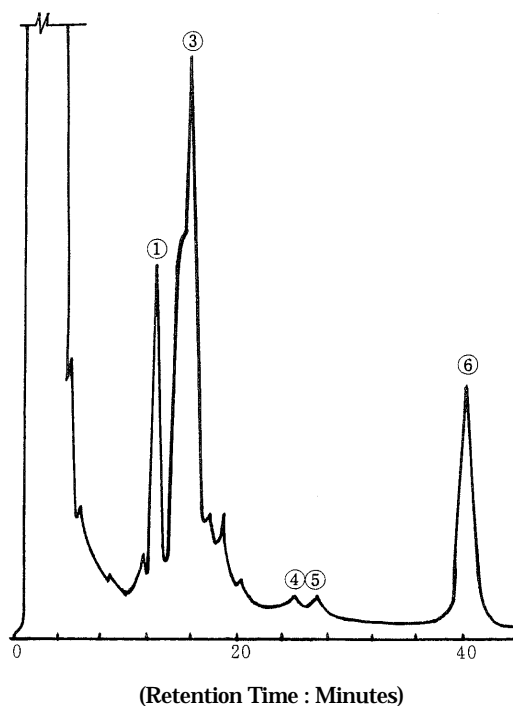


Fig. 3 Chromatograms of the TMS derivatives of U.S.A. typical clover honey (Sample E)

sucrose - maltose
- isomaltose - isomaltose
Cholestone

Table 2 Results of IM/M ratios for imported honey samples
(M; - maltose, IM; - isomaltose)

Sam-ple	Kind of flower	Country of origin	Peak Height			M % IM % IM/M		
			M _{cm}	IM _{cm}	IM/M			
A	Clover	U.S.A.	10.01	0.30	0.03	6.08	0.32	0.05
B	"	"	6.56	0.28	0.04	6.22	0.46	0.07
C	"	"	13.77	0.56	0.04	3.91	0.28	0.07
D	"	"	14.60	0.36	0.02	5.80	0.25	0.04
E	"	"	11.49	0.26	0.02	5.33	0.21	0.04
F	Orange	U.S.A.	11.50	0.15	0.01	6.51	0.14	0.02
G	"	"	10.22	0.31	0.03	8.37	0.45	0.05
H	"	"	12.30	0.31	0.02	5.63	0.25	0.04
I	"	"	14.91	0.48	0.03	6.13	0.35	0.06

しかし、いずれの場合においても、天然はちみつでは IM/M 比が 0.07 以下と考えられる。

3・4 HFOS 添加によるはちみつの糖組成の変化
はちみつに HFCS をそれぞれ 20%、40%添加したもの
のガスクロマトグラムを Fig. 4 及び Fig. 5 に示した。
HECS を添加したものでは、天然はちみつに比較して
イソマルトースのピーク強度が相対的に増加している。
すなわち、イソマルトースとマルトースの比をピーク高
さの比から求めると 20%HFCS 添加では、IM/M = 0.06、
40%HFCS 添加では、IM/M = 0.11 となっている。
この結果は、はちみつ中の HFCS 添加量を IM/M から
確認できることを示唆している。

HFCS 添加量を変えた場合の 1M/M を求めた結果は
Table 3 に示した。HFCS の添加量に対応して IM / M

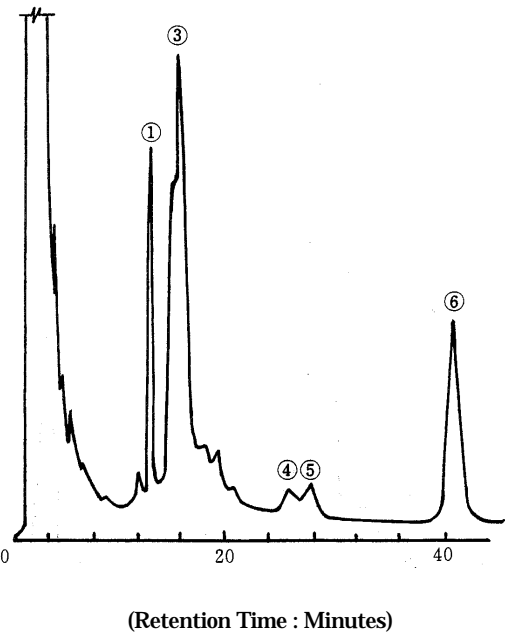


Fig. 4 Chromatograms of the TMS derives of mixture of honey (Sample G) and HFCS (F - H) (mixed ratio ; honey : HFCS=80:20)

Sucrose - maltose
- isomaltose - isomaltose
Cholestane

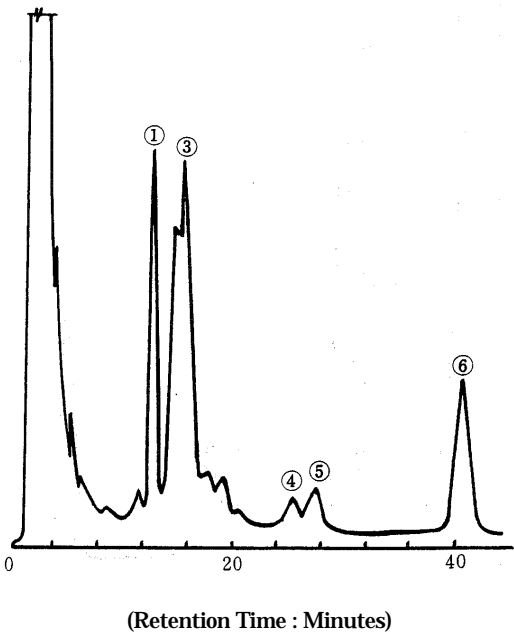


Fig. 5 Chromatograms of the TMS derivatives of mixture of honey (Sample G) and HFCS (F - H) (mixed ratio ; honey : HFCS=60:40)

sucrose - maltose
- isomaltose - isomaltose
Cholestane

は増加しているが、添加量との間に直線関係は得られなかった。これはガスクロマトグラフによる定量法上の不備によることも考えられる。

Table 3 Results of IM/M ratios for mixed sugars

(M; - maltose, IM; - isomaltose)

(Clover Honey; Sample E)

Mixed ratio		Peak height			M %	IM %	IM/M
Honey	HFCS	Mcm	IMcm	IM/M			
100	0	11.49	0.26	0.02	5.33	0.21	0.04
90	10	8.80	0.34	0.04	7.04	0.47	0.07
80	20	7.44	0.44	0.06	6.10	0.63	0.10
70	30	10.78	0.65	0.06	5.19	0.55	0.11
60	40	7.13	0.61	0.09	4.16	0.63	0.15
50	50	7.10	0.88	0.12	3.82	0.83	0.21
40	60	5.39	0.76	0.14	4.17	1.03	0.25
30	70	4.81	0.83	0.17	3.03	0.91	0.30
20	80	4.25	0.94	0.22	2.08	0.81	0.39
10	90	3.43	0.96	0.28	1.82	0.89	0.49
0	100	7.68	3.20	0.42	2.58	1.88	0.73

(Orange Honey; Sample G)

Mixed ratio		Peak height			M %	IM %	IM/M
Honey	HFCS	Mcm	IMcm	IM/M			
100	0	10.22	0.31	0.03	8.37	0.45	0.05
90	10	9.71	0.39	0.04	4.86	0.34	0.07
80	20	10.14	0.61	0.06	4.06	0.46	0.11
70	30	9.22	0.72	0.08	4.27	0.58	0.14
60	40	7.51	0.81	0.11	4.32	0.82	0.19
50	50	7.40	0.87	0.12	3.58	0.73	0.21
40	60	6.50	1.01	0.15	3.46	0.94	0.27
30	70	5.75	1.11	0.19	3.63	1.23	0.34
20	80	5.27	1.31	0.25	2.37	1.03	0.44
10	90	4.55	1.43	0.31	1.92	1.06	0.55
0	100	7.68	3.20	0.42	2.58	1.88	0.73

4 要 約

天然はちみつに混合された HFCS を確認するため、マルトース及びイソマルトースを TMS 化物としてガスクロマトグラフィーにより分離し、両糖質の比から HFCS の添加量を推定する方法について検討した。

ピーク高さの比から求めたイソマルトース/マルトース (IM/M) 比は、天然はちみつでは IM/M = 0.02 ~ 0.04, HFCS では IM/M = 0.42 であった。一方、重量比から求めた場合、天然はちみつでは IM/M = 0.02 ~ 0.07, HFCS では IM/M = 0.73 であった。はちみつに HFCS を添加すると、その添加量に応じて IM/M 比は増加する。この実験結果から、輸入されるはちみつの IM/M 比が、重要比で求めた場合、0.07 以上であれば HFCS 添加の可能性があると判定できる。

最後に、この報告の執筆に当り極々ご指導、ご助言をいただいた関税中央分析所首席分析官、出来三男博士に厚く感謝します。

文 献

- 1) 麻生漬, 渡辺敏幸, 山尾暁子: 醱酵工業雑誌, **36** (2), 40 (1958) .
- 2) Landis W . Doner et al: J . A . O . A . C . , **62** (1), 186 (1979) .
- 3) Brobst K . M . & Loh C . E .: J . Cereal Chem. , **43** , 35 (1966) .
- 4) Donner L . W .: J . Sci . Food Agric . , **28** , 43 (1977) .

Analysis of Adulterant in Honey - Determination of High Fructose Corn Syrup (HFCS)
by Gas Chromatography -

Shieru NANBA , Kunio SASAGAWA and Atsushi NAKATSU*

* Tokyo Customs Laboratory, 5 - 5 - 30, Konan, Minato - ku, Tokyo Japan

A effective procedure for detecting high fructose corn syrup (HFCS) in honey was investigated. The method depends on measurement of the isomaltose/maltose ratio by gas chromatography. The ratios of the isomaltose/maltose for honey and HFCS were 0.02 to 0.07 and 0.42, respectively.

The isomaltose/maltose ratio for honey containing HFCS has increased according to the contents of adulterant in honey. Since the ratios for honey adulterated by HFCS indicate the values more than 0.07, isomaltose/maltose ratios has been useful to detect adulteration by HFCS.

- Received Sep. 10, 1980 -