

塩基性酢酸鉛を使用しない検糖計による粗糖の糖度測定法

吉村 仁太郎*, 石川 友洋*, 庄司 光葉*, 渡邊 裕之**, 小澤 啓治*, 鈴木 稔*

Determination of the polarization of raw sugar without basic lead acetate

Shintaro YOSHIMURA*, Tomohiro ISHIKAWA*, Mitsuha SHOJI*,
Hiroyuki WATANABE***, Keiji OZAWA* and Minoru SUZUKI*

*Yokohama Customs Laboratory

2-1-10, Shin-urashima-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0031 Japan

**Present address: Honmoku-futo Branch Office

2, Honmoku-futo, Naka-ku, Yokohama, Kanagawa 231-0811 Japan

In Japan Customs Analysis Method No. 101, the polarization of raw sugar is determined by ICUMSA Method GS1/2/3-1, which requires basic lead acetate as a clarifying agent.

Since lead compounds have toxicity, it is necessary to handle the waste fluid appropriately to avoid health risks and environmental pollution. On the other hand, ICUMSA Method GS1/2/3-2-Tentative, which uses a near-infrared wavelength range for polarization measurement, requires no basic lead acetate. In the present study, we compared the conventional ICUMSA GS1/2/3-1 and ICUMSA GS1/2/3-2 Method using a clarifying agent other than basic lead acetate. As a result, a significant difference of polarization value was found between the conventional ICUMSA Method GS1/2/3-1 and ICUMSA Method GS1/2/3-2-Tentative. However, after applied a deproteinizing agent instead of the clarifying agent “basic lead acetate” for ICUMSA Method GS1/2/3-2, no significant difference was found between the conventional ICUMSA Method GS1/2/3-1 and the modified ICUMSA Method GS1/2/3-2.

1. 緒 言

2. 実 験

粗糖は、サトウキビ等の搾り汁から製造された茶褐色の結晶で、不純物としてタンパク質や色素、ミネラル分が含まれている。関税率表第17類号注1において、「粗糖とは、乾燥状態において、全重量に対するしょ糖の含有量が、検糖計の読みで99.5度未満に相当する砂糖をいう。」と定義されている。また、粗糖はしょ糖の含有量が98.5度未満か否かで関税率表上の所属区分及び税率が異なっている。

粗糖の糖度測定法は、税関分析法で ICUMSA Method GS1/2/3-1 (以下、「公定法」という) によると定められている。公定法では、清澄剤として塩基性酢酸鉛が使用されているが、一般的に鉛には有害性があるため、使用する際は身体に対する安全性の確保や環境汚染対策として適正な廃液処理を行う必要がある。

そこで、本研究では清澄剤を使用せずに近赤外波長で糖度測定を行う ICUMSA Method GS1/2/3-2 (以下、「暫定法」という) 及び塩基性酢酸鉛以外の清澄剤を使用した分析法について公定法との比較を行った。

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

粗糖 (輸入品) 21 種

2.1.2 試薬及び器具

セライト (ろ過助剤) (和光純薬工業株式会社製)

清澄剤 (以下 17 種類)

塩基性酢酸鉛、活性炭、トリクロロ酢酸、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸銅五水和物、石灰、活性アルミナ、シリカゲル、硫酸カリウムアルミニウム、ベントナイト、タンニン、カゼイン 以上 (和光純薬工業株式会社製)

塩化アルミニウム、ゼラチン (小宗化学薬品株式会社製)

パーライト (三井金属工業社製)

除たんぱく剤 (税関分析法 No.108 より)

{ A 液 硫酸亜鉛七水和物 (関東化学株式会社製) を 2 g/100 ml に調製

{ B 液 水酸化バリウム八水和物 (和光純薬工業株式会社製)

* 横浜税関業務部 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区新浦島町 2-1-10

** 現在所属 横浜税関本牧埠頭出張所 〒231-0811 神奈川県横浜市中区本牧ふ頭 2

製)を1.8 g/100 ml に調製

(以下除たんぱく剤という)

100ml メスフラスコ (ICUMSA 仕様に適合する ± 0.02 ml の許容誤差のもの)

150 ϕ mm ろ紙 (JIS P 3801 2 種規格のもの)

ホールピペット (JIS R 3505 クラス A 規格のもの)

2.2 分析装置及び分析条件

装置：検糖計 SUCROMAT VIS/NIR (DR.KERNCHEN 製)

測定条件：波長 589 nm、880 nm

恒温槽の水温 20.0℃

2.3 試薬の調製

2.3.1 塩基性酢酸鉛溶液の調製¹⁾

塩基性酢酸鉛 5.6 g を約 10 ml の蒸留水に溶解し、約 30 分間煮沸した後静置した。上澄液を取り、密度 1.24 g/ml になるように蒸留水を加えて希釈した。

2.3.2 除たんぱく剤 (A液およびB液) の調製

A 液：硫酸亜鉛七水和物 2.0 g を水に溶かし 100 ml とした。

B 液：水酸化バリウム八水和物 1.8 g を水に溶かし 100 ml とした。

2.4 検液の調製

2.4.1 公定法¹⁾の検液調製

粗糖 26.000 ± 0.002 g を秤量し、100 ml 容メスフラスコに 70 ml を超えないように蒸留水で洗いながら移し入れ溶解させた後、塩基性酢酸鉛溶液 1.0 ml を加えた。フラスコを穏やかに揺り動かして溶液を混合した後、20.0℃で定容し、試料溶液を十分に攪拌した。定容前に気泡がある場合、エタノールを加えてメニスカスの泡を消した。

試料溶液を沈殿物が沈降するまで静置した後、細かくひだ折りにした一重のろ紙でろ過した。最初の 10 ml のろ液を捨てた後、50～60 ml のろ液を採取し検液とした。ろ過の間、蒸発を最小限にするために、ロートの上に時計皿を被せた。

2.4.2 暫定法²⁾の検液調製

粗糖 26.000 ± 0.002 g を秤量し、100 ml 容メスフラスコに蒸留水で洗いながら移し入れて溶解させて 20.0℃で定容し、試料溶液を十分に攪拌した。定容前に気泡がある場合、エタノールを加えてメニスカスの泡を消した。

セライト 3.5 g を乗せたらろ紙でろ過した。最初の 15 ml のろ液を捨てた後、50～60 ml のろ液を採取し検液とした。ろ過の間、ロートの上に時計皿を被せた。

2.4.3 清澄剤として使用する試薬の検計

粗糖 26.000 ± 0.002 g を秤量し、100 ml 容メスフラスコに入れ蒸留水を加えて定容した。試験管に取り分けて、2.1.2 に記載した塩基性酢酸鉛以外の種々の試薬を加え、清澄作用の有無を確認した。

2.4.4 除たんぱく剤を使用した検液調製

粗糖 26.000 ± 0.002 g を秤量し、少量の水を加えたのち除たんぱく剤 A 液 (10、15、20 ml) をホールピペットを使用して加え、100 ml 容メスフラスコに 70 ml を超えないように蒸留水で洗いな

がら移し入れ、手で振とうさせて完全に溶解させた。先ほど入れた除たんぱく剤 A 液の量と同量の除たんぱく剤 B 液をホールピペットを使用して加え、フラスコを穏やかに揺り動かして溶液を混合し、20.0℃で定容し、試料溶液を十分に攪拌した。定容前に気泡がある場合、エタノールを加えてメニスカスの泡を消した。

試料溶液を沈殿物が沈降するまで静置した後、セライト 3.5 g を乗せたらろ紙でろ過した。最初の 15 ml のろ液を捨てた後、50～60 ml のろ液を採取し検液とした。ろ過の間、ロートの上に時計皿を被せた。

2.5 糖度の測定

2.4 で調製した検液の糖度を検糖計で測定した。暫定法については近赤外波長 (880 nm) で測定し、暫定法以外の方法については可視波長 (589 nm) で糖度測定を行った。

糖度は国際糖度目盛「°Z」で表示され、国際糖度目盛 100°Z 点の基準は、水銀同位元素¹⁹⁸Hgの緑色光線の波長 (真空中、546.2271 nm) で 20.00℃において 200.000 nm 検糖管を使用して測定した純しよ糖規定溶液の旋光度であり、その値は $40.777 \pm 0.001^\circ$ である。

純しよ糖規定溶液は、空気中でしよ糖 26.000 g を秤量し、純水に溶解して 20.00℃で最終容量 100.000 ml とした溶液に相当する。

3. 結果及び考察

3.1 検糖計による糖度測定

3.1.1 公定法と暫定法との比較

公定法と暫定法により調製した検液の糖度測定結果を Table 1、Fig. 1 に示す。

Table 1 Comparison of polarization, official method and tentative method

	Polarisation (°Z)						
	Official method			Tentative method			Difference
Sample	Result1	Result2	Average	Result1	Result2	Average	
1	96.38	96.35	96.37	96.18	96.19	96.19	$\Delta 0.18$
2	97.20	97.20	97.20	97.05	97.05	97.05	$\Delta 0.15$
3	97.49	97.41	97.45	97.34	97.28	97.31	$\Delta 0.14$
4	97.52	97.45	97.49	97.36	97.28	97.32	$\Delta 0.17$
5	97.50	97.47	97.49	97.30	97.29	97.30	$\Delta 0.19$
6	97.52	97.53	97.53	97.34	97.38	97.36	$\Delta 0.17$
7	97.77	97.73	97.75	97.57	97.58	97.58	$\Delta 0.17$
8	97.80	97.78	97.79	97.47	97.41	97.44	$\Delta 0.35$
9	97.79	97.81	97.80	97.51	97.49	97.50	$\Delta 0.30$
10	97.84	97.79	97.82	97.42	97.42	97.42	$\Delta 0.40$
Average							$\Delta 0.22$

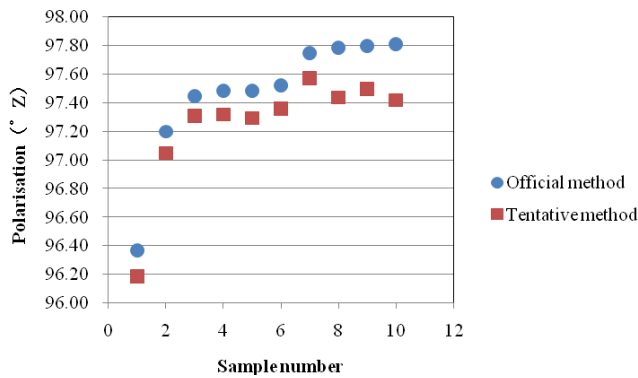


Fig.1 Comparison of polarization, official method and tentative method

暫定法本文において、公定法と暫定法の測定結果がわずかに異なることが記載されている²⁾が、その差がどの程度あるのか明確にされていない。

今回、公定法と暫定法の糖度測定結果を比較したところ、暫定法の糖度は公定法との差が(-0.14～-0.39)°Zで、平均すると0.22°Z低い値となった。また t 検定の結果、統計量 $T=-7.5917$ 、棄却域 $t_{(f,\alpha/2)}=t_{(9,0.025)}=2.262$ より、 $|T|$ は棄却域より大きいことから、有意水準5%で有意差があると判断された。

3.1.2 種々の清澄剤の検討

2.4.3 に示した試薬（公定法において清澄剤として使用されている塩基性酢酸鉛を除く16種類）で粗糖溶液に対する清澄作用を確認した。除たんぱく剤以外15種類については糖度測定を行うことができなかったが、除たんぱく剤を使用したところ清澄作用が確認され、可視波長で糖度を測定することが可能であった。そこで、除たんぱく剤の量を変えて糖度を測定し、公定法との値の差が小さい最適な条件が得られる量について検討した。

検液は、除たんぱく剤A液、B液各10 ml、15 ml、20 mlを添加し、ろ過したものを用意した。検液の清澄の様子をPhoto. 1に示す。

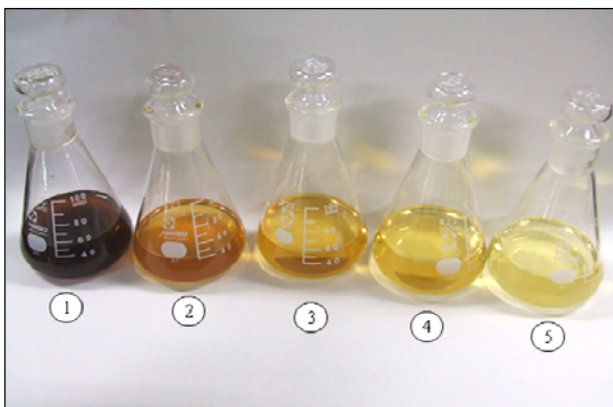


Photo 1 Examination liquid

- ① Tentative method
- ② Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 10 ml
- ③ Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 15 ml
- ④ Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 20 ml
- ⑤ Official method

写真左から、①清澄剤を使用しない暫定法、②除たんぱく剤A液、B液各10 ml、③各15 ml、④各20 ml、⑤塩基性酢酸鉛を清澄剤として使用した公定法である。除たんぱく剤の量を多く添加しているものほど、清澄作用が高くなっている。

3.1.3 公定法と除たんぱく剤を使用した方法との比較

公定法と清澄剤として除たんぱく剤を使用した方法の糖度測定結果をTable 2、Fig.2に示す。

Table 2 Comparison of polarization, official method and using a deproteinization agent method

	Polarisation (°Z)				
	Official method	Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 15 ml		Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 20 ml	
Sample	Average	Average	Difference	Average	Difference
1	96.93	96.97	0.04	96.98	0.05
2	96.96	96.98	0.02	96.97	0.01
3	97.35	97.35	0.00	97.35	0.00
4	97.45	97.45	0.00	97.48	0.03
5	97.52	97.51	△ 0.01	97.57	0.05
6	97.57	97.57	0.00	97.59	0.02
7	97.67	97.63	△ 0.04	97.68	0.01
8	97.71	97.69	△ 0.02	97.73	0.02
9	97.72	97.71	△ 0.01	97.73	0.01
10	97.93	97.95	0.02	97.97	0.04
11	97.98	97.98	0.00	98.02	0.04
Average			0.00		0.03

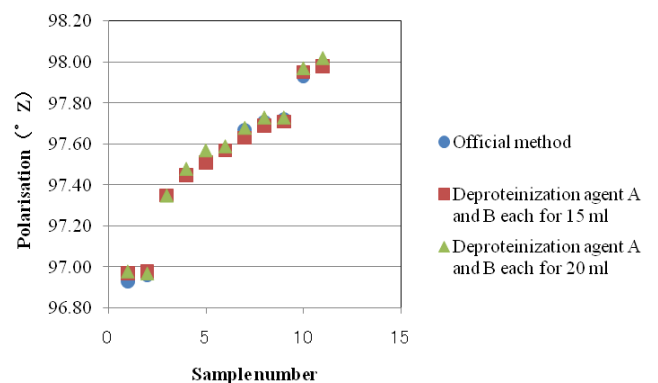


Fig. 2 Comparison of polarization, official method and using a deproteinization agent method

除たんぱく剤A液、B液各10 mlでは、清澄作用が不十分であったため、可視波長で糖度を測定することは出来なかった。

除たんぱく剤A液、B液各15 mlでは公定法の値との差が(-0.04～0.04)°Zであり、公定法の平均値と除たんぱく剤の平均値の差は一致して最も良好な結果が得られた。

除たんぱく剤A液、B液各 20 mlでは公定法の値との差が(0.00－0.05)°Zであり、平均における差は 0.03°Z高い値となった。また t 検定の結果、統計量 $T=4.8161$ 、棄却域 $t_{(f, \alpha/2)}=t_{(10, 0.025)}=2.228$ より、 $|T|$ は棄却域より大きいことから、有意水準 5 %で有意差があると判断された。

除たんぱく剤 A 液、B 液各 15 ml よりも各 20 ml 添加した場合に糖度が高い値を示しているのは、除たんぱく剤の添加量が増えると A 液と B 液を混合した際に生じる沈澱の量も増加し、定容時の体積誤差によって検液の濃度が濃くなったためであると考えられる。

3.1.4 繰り返し精度の確認

除たんぱく剤を使用して糖度測定をした場合の繰り返しの精度の確認を行った。結果を Table 3 に示す。

Table 3 Absolute difference between two results obtained under repeatable conditions according to the ICUMSA GS 1/2/3-1 plus deproteinizing agent

Sample	Polarisation (°Z)					
	Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 15 ml			Using a deproteinization agent method A liquid and B liquid for each 20 ml		
	Result1	Result2	Difference	Result1	Result2	Difference
1	96.94	96.99	0.05	96.97	96.99	0.02
2	96.94	97.01	0.07	96.99	96.94	0.05
3	97.36	97.33	0.03	97.37	97.33	0.04
4	97.44	97.46	0.02	97.48	97.47	0.01
5	97.50	97.52	0.02	97.55	97.59	0.04
6	97.54	97.59	0.05	97.61	97.57	0.04
7	97.62	97.64	0.02	97.70	97.66	0.04
8	97.70	97.68	0.02	97.73	97.73	0.00
9	97.72	97.70	0.02	97.71	97.75	0.04
10	97.95	97.95	0.00	97.94	98.00	0.06
11	98.00	97.96	0.04	98.00	98.03	0.03
Average			0.03			0.03

繰り返し精度について、公定法では繰り返し条件下で得られた 2 つの測定値の差の絶対値は、0.10°Zを超えてはならないとされている¹⁾。

除たんぱく剤を使用して糖度測定をした場合の繰り返しの精度は、A 液、B 液各 15 ml、20 ml のいずれの場合でも、公定法における繰り返しの精度である 0.10°Z を超えることは無く、良好な結果が得られた。

3.2. まとめ

3.1.1～3.1.3 より、暫定法では公定法と比較して糖度は約 0.22°Z 低く測定されることが判明した。

種々の清澄剤について検討したところ、除たんぱく剤を清澄剤として使用した際に清澄作用があり、除たんぱく剤 A 液、B 液各 15 ml を使用した方法は、公定法とほぼ一致し、良好な結果が得られた。

4. 要 約

粗糖の糖度測定法について、(1)清澄剤を使用せず近赤外波長で糖度測定を行う暫定法 (ICUMSA Method GS 1/2/3-2-Tentative) 及び(2)塩基性酢酸鉛以外の清澄剤を使用する分析法 (ICUMSA Method GS 1/2/3-1 を改変) と公定法 (ICUMSA Method GS 1/2/3-1) との比較を行った。

暫定法では公定法と比較して有意差が認められたが、種々の清澄剤について検討したところ、除たんぱく剤 (硫酸亜鉛＋水酸化バリウム) を清澄剤として使用した場合に清澄作用がみられ、除たんぱく剤 A 液、B 液各 15 ml を使用した場合の糖度測定値は、公定法で得られた測定値とほぼ一致し、良好な結果が得られた。

文 献

- 1) ICUMSA Method GS1/2/3-1, 検糖計による原料糖の糖度測定 (1994)
- 2) ICUMSA Method GS1/2/3-2-Tentative, 湿式鉛清澄法を使用しない原料糖の糖度測定—暫定法— (2002)