

ノート

結晶ぶどう糖の物性変化と鑑別

石 橋 浩, 森 尾 広 志, 瀧 嘉 寿, 水 城 勝 美

Identification of Crystallized Dextrose and mutual transitions between its Monohydrate and Anhydrate

Hiroshi ISHIBASHI, Hiroshi MORIO, Katoshi FUCHI, Katsumi MIZUKI

*Moji Customs Laboratory

3-10, Nishikaigan-1, Moji-ku, Kitakyushu City, 801 Japan

FT-IR and X-ray diffraction analysis were carried out for dextrose monohydrate and its anhydrate in order to distinct between its monohydrate and anhydrate. In infrared spectrum, it is different from dextrose monohydrate and its anhydrate on bands at 1100 to 1050cm^{-1} and at 700 to 500cm^{-1} . X-ray diffraction patterns of dextrose monohydrate and its anhydrate differ in diffraction angles and intensities. From these results, it was found that FT-IR and X-ray diffraction method was useful for distinction between dextrose monohydrate and its anhydrate.

Thermogravimetric differential thermal analysis (TG-DTA) was performed for crystallized dextrose. It is to be expected that dextrose monohydrate was easily transferred into its anhydrate by heating, which temperature is lower than the melting point of its monohydrate. TG-DTA curves of dextrose anhydrate which hydrated with 9.1% moisture was similar to that of dextrose monohydrate. It is indicated that dextrose anhydrate was converted into its monohydrate with addition moisture.

Dextrose anhydrate was also transformed its monohydrate at room temperature in an atmosphere saturated with moisture. X-ray diffraction patterns of prepared monohydrate, however, differ from commercial one in diffraction intensity. It is expected that we would be able to distinct commercial monohydrate from prepared monohydrate which transformed from dextrose anhydrate.

1. 緒 言

結晶ぶどう糖には無水結晶ぶどう糖と含水結晶ぶどう糖とがあり、無水結晶ぶどう糖は医薬品、酒、缶詰、粉糖等に用いられ、含水結晶ぶどう糖は製菓子、チューインガム、パン等に用いられる¹⁾。

実行関税率表において、「精製したぶどう等」に分類されるものは、勧告国際規格に定めるぶどう糖の純度に関する基準から、総固形物含量が無水結晶ぶどう糖では 98.0%以上、含水結晶ぶどう糖では 90.0%以上であることと定められている。

最近、「無水結晶ぶどう糖」として申告されるもので総固形物含量が 98%を下回るものや、「含水結晶ぶどう糖」として申告されるもので無水結晶ぶどう糖様の物性を示すものが散見

された。そこで「無水」及び「含水」結晶ぶどう糖の物性変化とそれらの鑑別が可能かどうか検討し、二、三の知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

含水結晶ぶどう糖〔D(+)-グルコース一水和物〕
(参松工業株式会社製及び Merck 社製)

無水結晶ぶどう糖〔D(+)-グルコース(無水)〕
(参松工業株式会社製及び和光純薬工業株式会社製)
輸入品 3 検体

2.2 装置

フーリエ変換赤外分光光度計（島津製作所，FTIR-8600 PC）

X 線回折装置（リガク，Geigerflex2012）

示差熱天秤装置（セイコー電子工業，SSC-5200H，TG-DTA320）

2.3 実験項目

含水結晶ぶどう糖，無水結晶ぶどう糖及び輸入品について，赤外吸収スペクトル及び X 線回折図を測定し，示差熱天秤（TG-DTA）による熱分析を行った。

含水結晶ぶどう糖について，105℃常圧乾燥及び 75℃減圧乾燥を行い，乾燥後の赤外吸収スペクトル及び X 線回折図を測定した。

無水結晶ぶどう糖について，実験室内及び高湿度容器内における重量変化を測定した。また，吸湿・水和の過程にある試料数検体について，あらかじめ 20℃真空乾燥で付着水を除去した後，赤外吸収スペクトル及び X 線回折図を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 赤外吸収スペクトル

含水結晶ぶどう糖及び無水結晶ぶどう糖について，1200～400 cm^{-1} の範囲で赤外吸収スペクトルを測定したのが Fig. 1 及び Fig. 2 である。いずれのスペクトルにおいても 1200～1050 cm^{-1} に C-O 伸縮振動，850 cm^{-1} 付近 C-H 変角振動及び 770 cm^{-1} 付近にピラノース環の breathing 振動に起因すると思われる吸収が見られる^{2)，3)}。しかし，1100～1050 cm^{-1} 付近及び 700～500 cm^{-1} 付近の吸収に差異が認められるため，これらの部分によって鑑別が可能であることがわかる。

「含水結晶ぶどう糖」として申告のあった試料について 1200～400 cm^{-1} の範囲で赤外吸収スペクトルを測定したのが Fig. 3 である。このスペクトルは含水結晶ぶどう糖と無水結晶ぶどう糖のスペクトルの特徴を合わせた吸収を示すことから，この試料は含水結晶ぶどう糖と無水結晶ぶどう糖とが混在したものであることが予想される。

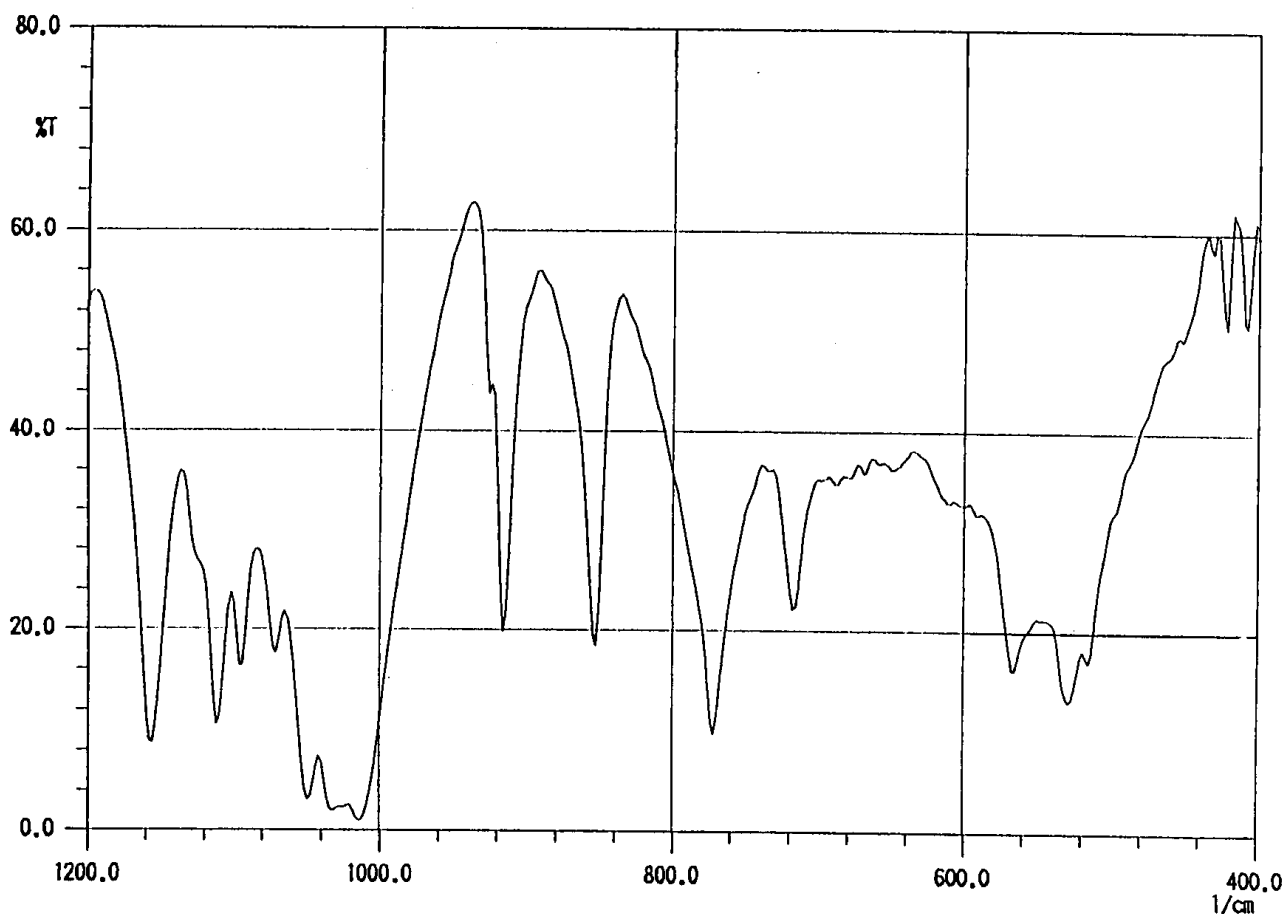


Fig. 1 IRS spectra of dextrose monohydrate.

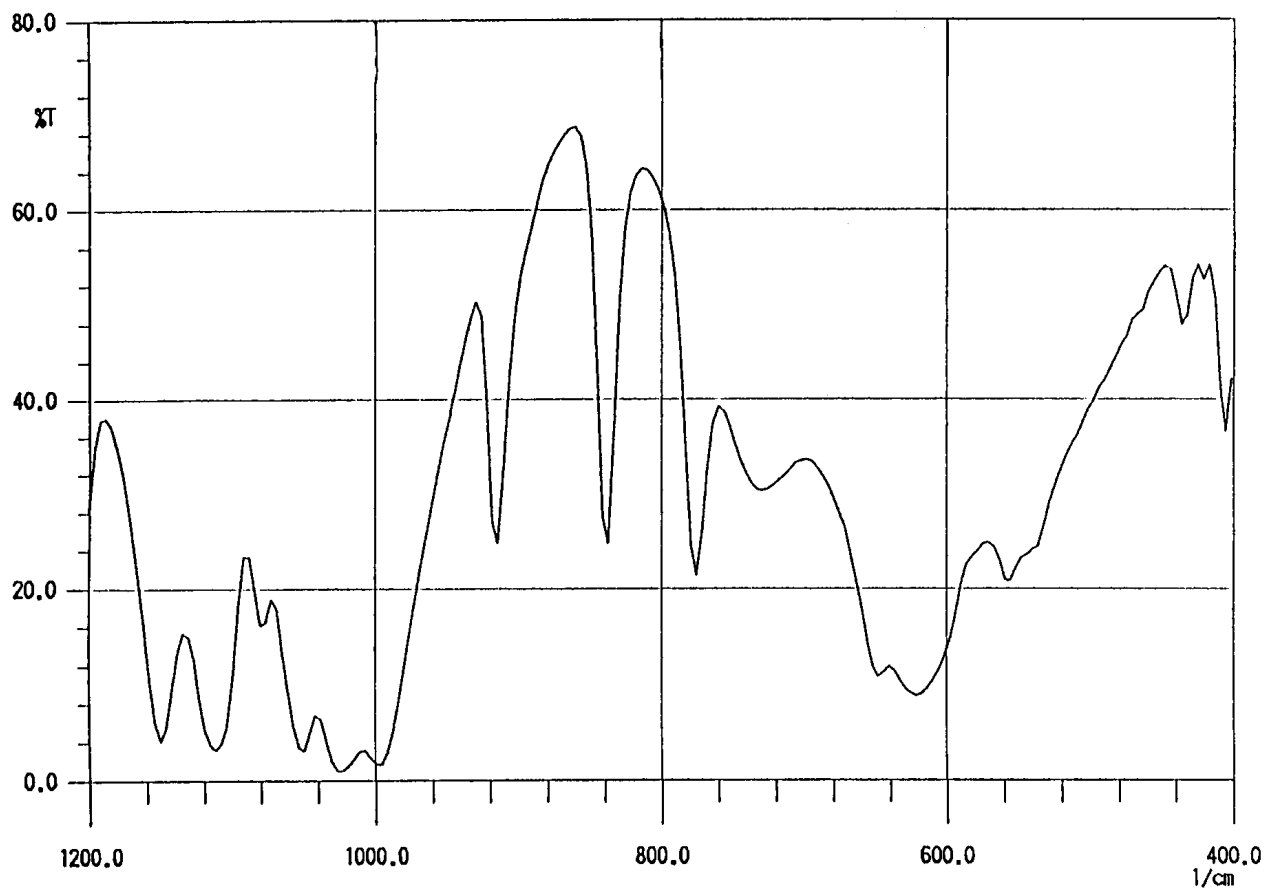


Fig. 2 IRS spectra of dextrose anhydrate.

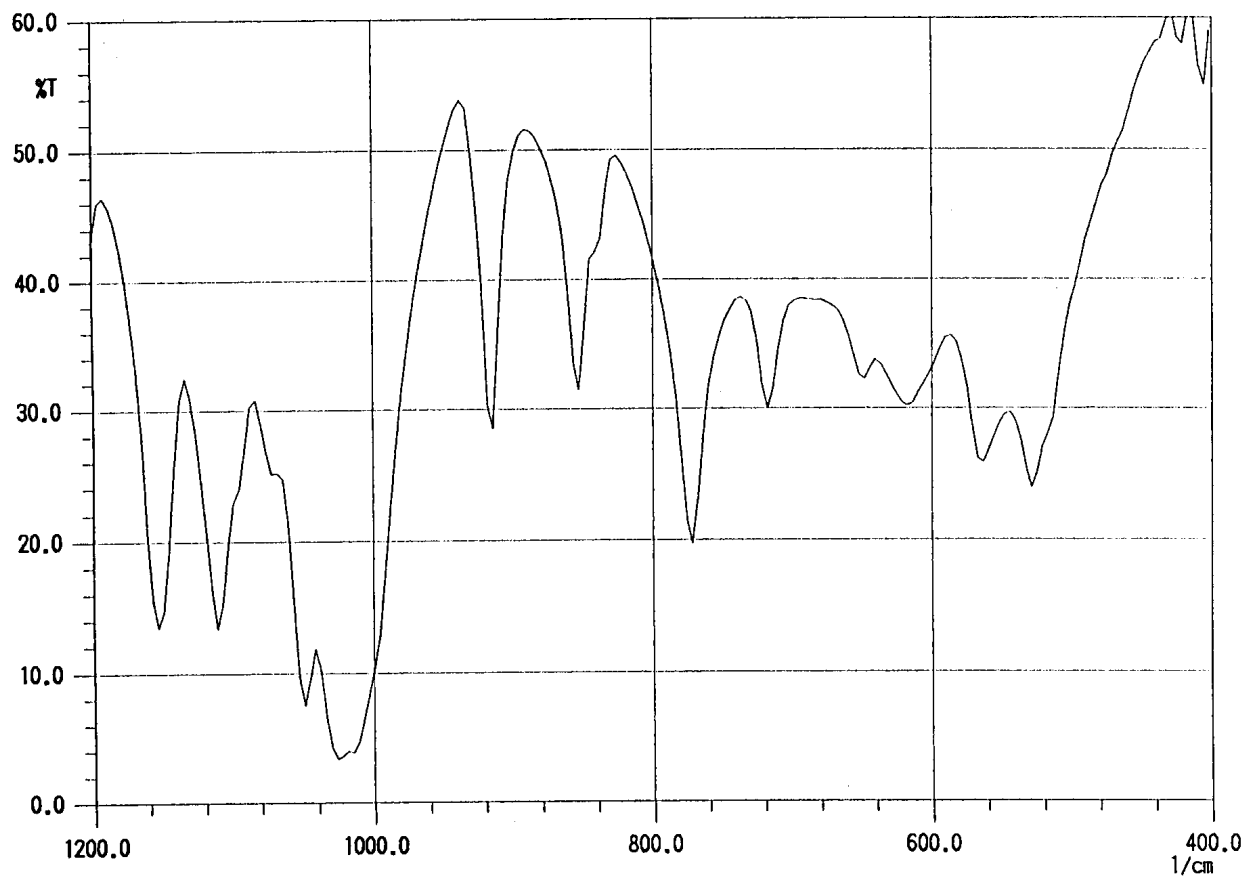


Fig. 3 IRS spectra of the import article.

3.2 X線回折図

含水結晶ぶどう糖及び無水結晶ぶどう糖のX線回折図を Fig. 4 に示す。含水結晶ぶどう糖の回折線は Sponsler ら (1931)⁴⁾ のものとほぼ一致し、 9.1° (2θ) に強い回折線をもつ。無水結晶ぶどう糖の回折線も Sponsler ら (1931)⁴⁾ のものとほぼ一致し、 20.6° に強い回折線をもつ、含水結晶ぶどう糖及び無水結晶ぶどう糖のX線回折図はかなりの差異が認められる

ため、X線回折図による鑑別は可能である。

「含水結晶ぶどう糖」として申告のあった試料のX線回折図を Fig. 5 に示す。含水結晶ぶどう糖の回折図に、無水結晶ぶどう糖に由来する特徴的な回折線が見られることから、この試料は含水結晶ぶどう糖と無水結晶ぶどう糖とが混在したものであることが予想される。

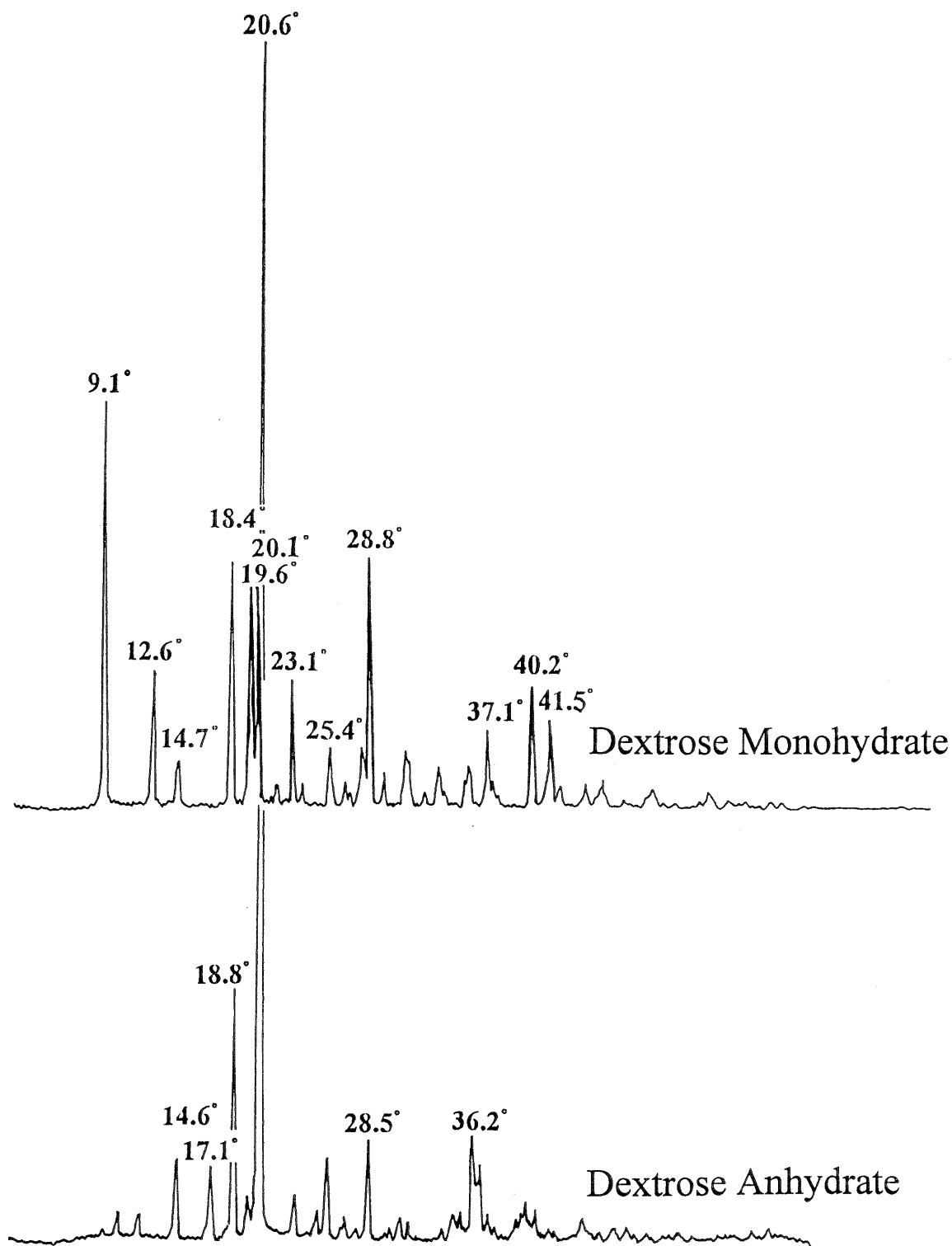


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of dextrose monohydrate and its anhydrate.

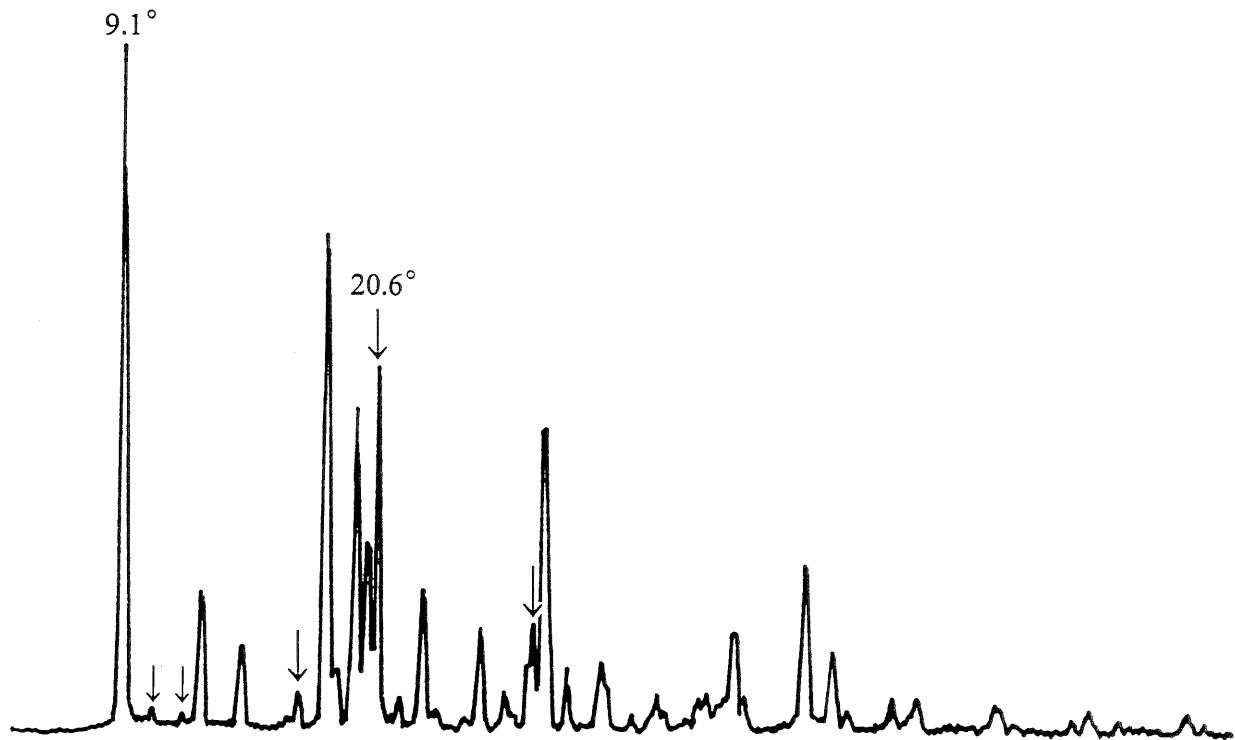


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the import article.
The diffraction lines of the anhydrate are marked with arrows.

3.3 TG-DTA

The Merck Index⁵⁾によると、含水結晶ぶどう糖の融点は83°C、無水結晶ぶどう糖の融点は146°Cもしくは148~155°Cであるとされ、融点の測定により、鑑別が可能であることが期待される。

しかし、「含水結晶ぶどう糖」として申告のあった試料の融点を測定すると、86°Cであるときと146°C付近であるときがあった。また、試薬の含水結晶ぶどう糖の融点を測定しても同様な結果が得られ、昇温速度によって融点変動する傾向が見られたので、含水及び無水結晶ぶどう糖の熱挙動を知るために熱分析を行なった。

Fig. 6 に昇温速度が遅い条件(0.5°C/min, 45~100°C)で測定した含水結晶ぶどう糖のTG-DTAを示した。50°C付近から結晶水の離脱に伴う吸熱反応と重量減少が見られ、65°C以上は重量の変化は見られなかった。

Fig. 7 は昇温速度を5°C/minで測定した含水結晶ぶどう糖のTG-DTAで、結晶水の熱挙動はFig. 6とかなり異なる。すなわち、62°C付近から85°C付近に結晶水の離脱に伴う吸熱

反応と重量減少が見られるが、この領域での結晶水の重量減少は、昇温速度が遅い条件の半分程度である。さらに、温度が上昇すると残りの結晶水は徐々に離脱し、140°Cまで重量減少を示す。また、147°C付近にはぶどう糖の溶融による吸熱反応が見られる。

Fig. 8 は昇温速度を10°C/minで測定したものであるが、Fig. 7とほぼ同様な熱挙動を示した。これらのことから、含水結晶ぶどう糖の熱挙動は、昇温速度が遅い場合には融点よりも低い温度で結晶水が離脱し、無水結晶ぶどう糖に変化しうることが示唆され、融点の測定による鑑別は困難な場合がある。

無水結晶ぶどう糖のTG-DTAをFig. 9に示す。147°C付近にぶどう糖の溶融による吸熱反応が見られるのみで、熱重量等はほとんど変化がなかった。

一方、無水結晶ぶどう糖をその重量の9.1%の水で湿らせたものについてFig. 9と同様な条件で測定したのがFig. 10である。Fig. 10ではFig. 7の含水結晶ぶどう糖と同様な挙動を示すことから、無水結晶ぶどう糖が吸湿により含水結晶ぶどう糖に変換しうることが示唆された。

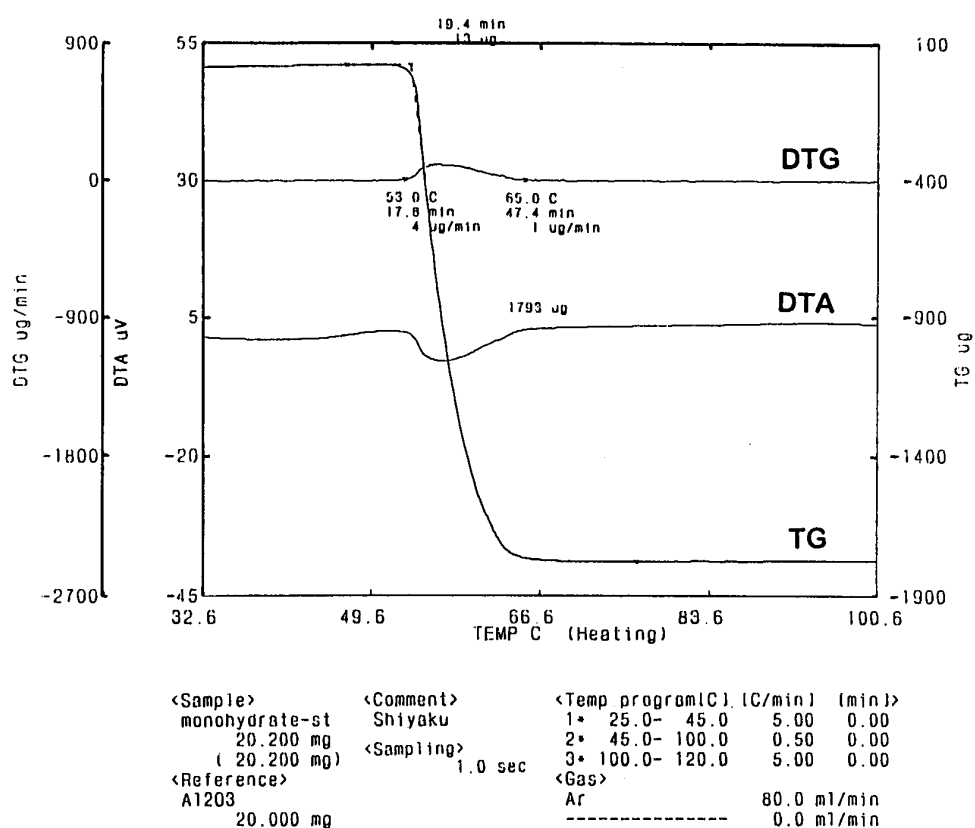


Fig. 6 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of dextrose monohydrate.

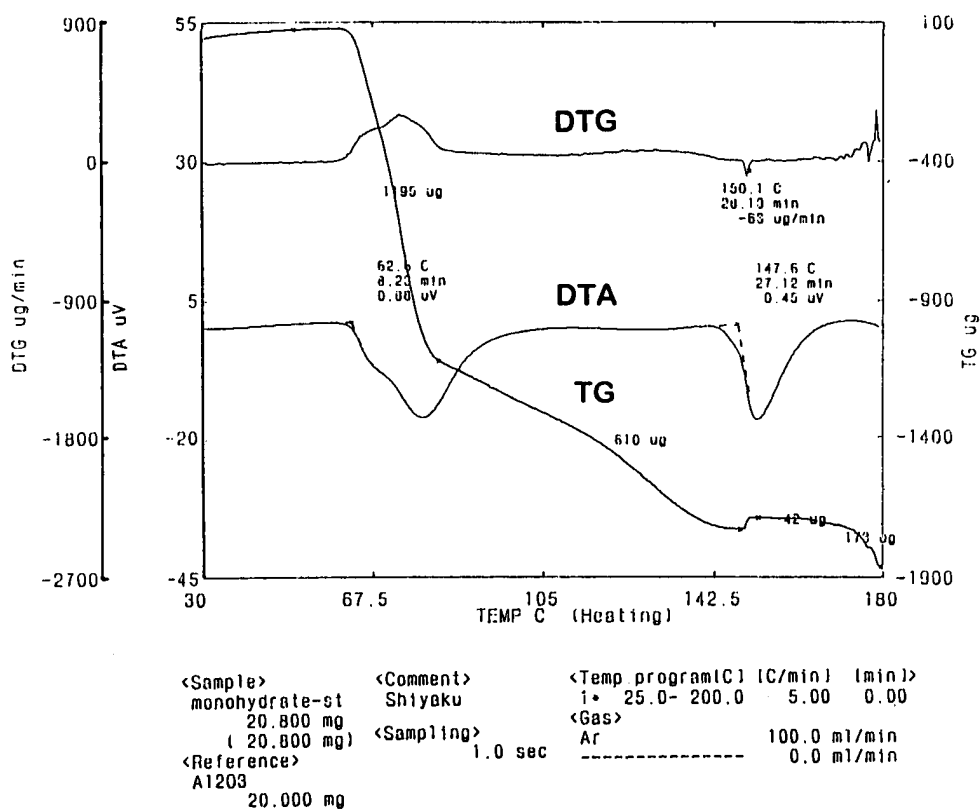


Fig. 7 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of dextrose monohydrate.

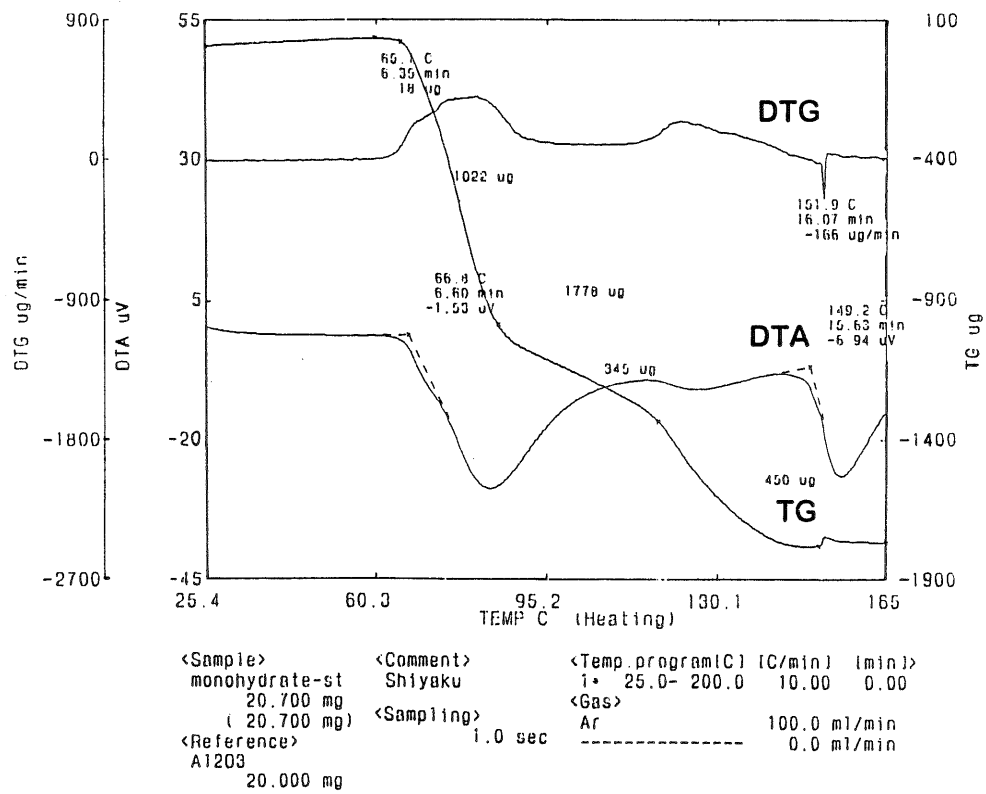


Fig. 8 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of dextrose monohydrate.

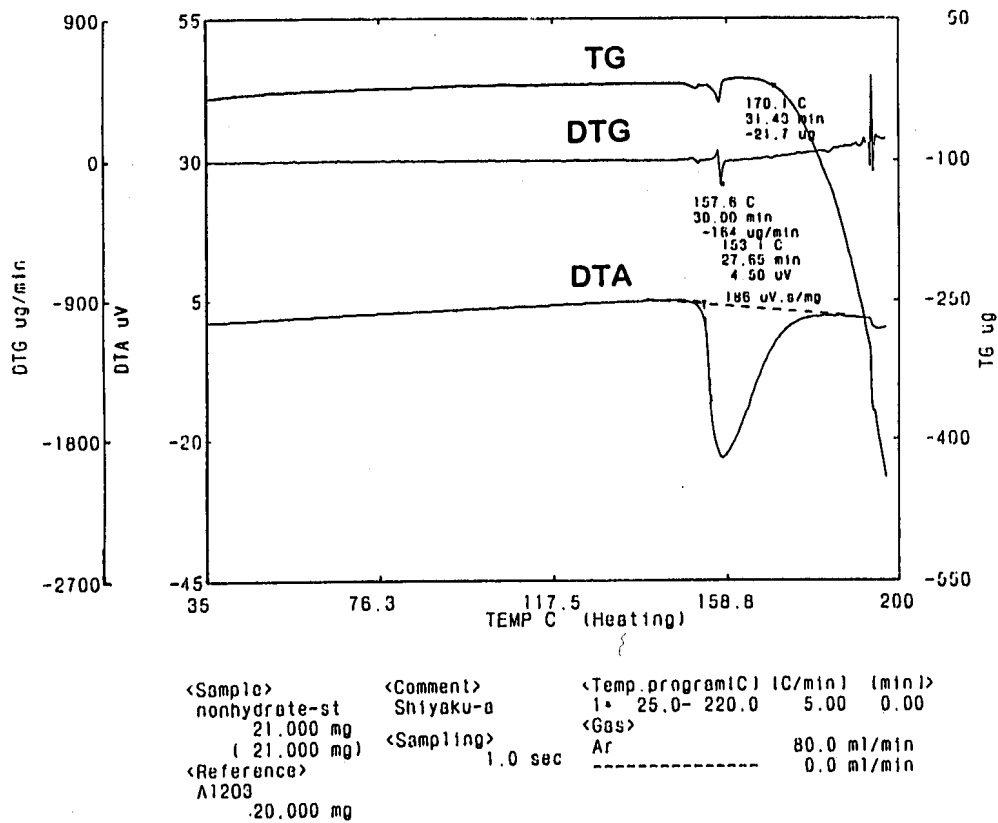


Fig. 9 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of dextrose anhydrate.

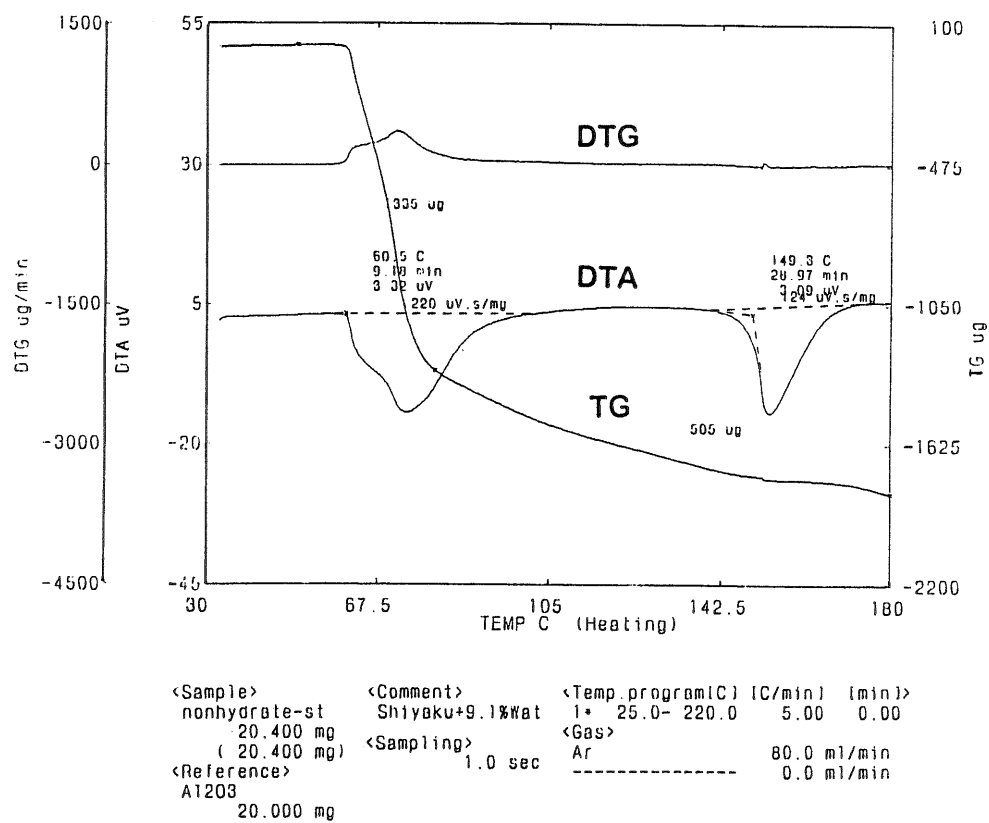


Fig. 10 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of dextrose anhydrate.

3.4 結晶ぶどう糖の物性変化

含水結晶ぶどう糖について、105℃常圧乾燥及び 75℃減圧乾燥を行い、乾燥した試料について赤外吸収スペクトル及び X 線回折図を測定したところ、いずれの試料も無水結晶ぶどう糖のものと一致した。

無水結晶ぶどう糖について、実験室内（20℃前後、湿度 20～40%）及び高湿度容器内（20℃前後、湿度 100%）における重要変化を調べた。実験室内のものは重量変化が見られなかったため、室温・低湿度では水分の著しい変動は起こらないと考えられる。高湿度容器内における重量変化を Fig. 11 に示す。無水結晶ぶどう糖が吸湿、水和するにしたがって、重量が増加していくことがわかる。本実験では、開始後約 4 日目で含水結晶ぶどう糖になり、それ以降は潮解し、約 1 ヶ月後に結晶の形が崩壊した。

高湿度容器内で含水結晶ぶどう糖に変換する過程において、各水分率での X 線回折図を Fig. 12 に示す。水分率が高くなるにつれ、無水結晶ぶどう糖の特徴である 20.6°の回折線強度は著しく弱くなり、水分 9.1%（結晶水の理論値は 9.09%¹⁾）では消失した。しかし、含水結晶ぶどう糖の特徴である 9.1°の回折線強度は顕著な変化は見られず、水分 9.1%での回折図は Fig. 4 の含水結晶ぶどう糖とは異なった強度比の回折図が得られた。このことについては Ohshima (1974) も同様な知見を報告している⁹⁾。上述の結果から、また含水結晶ぶどう糖及び無水結晶ぶどう糖は異なった製造法により結晶化される点を考慮し、無水結晶ぶどう糖が水和したものと含水結晶ぶどう糖として製造されたものとは X 線回折図の強度比が異なることから、両者を判別しうることが期待される。

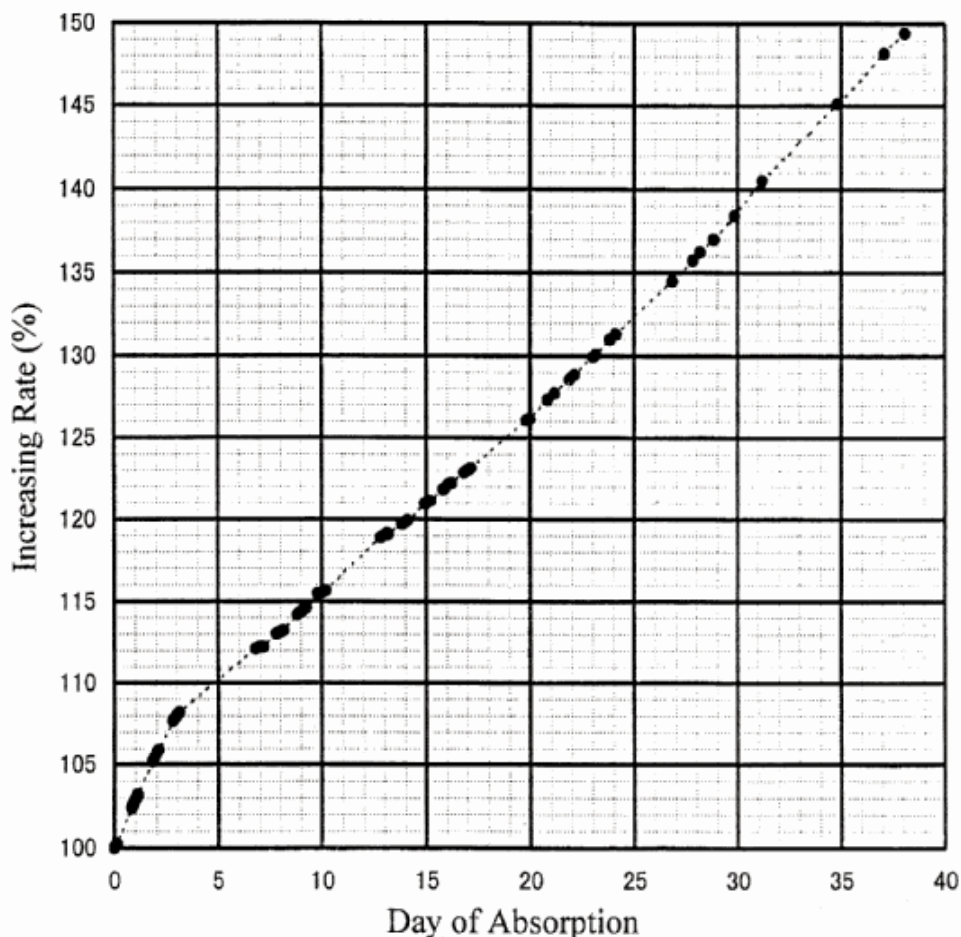


Fig. 11 Increasing in sample weight by hydration of dextrose anhydrate at room temperature in an atmosphere saturated with moisture.

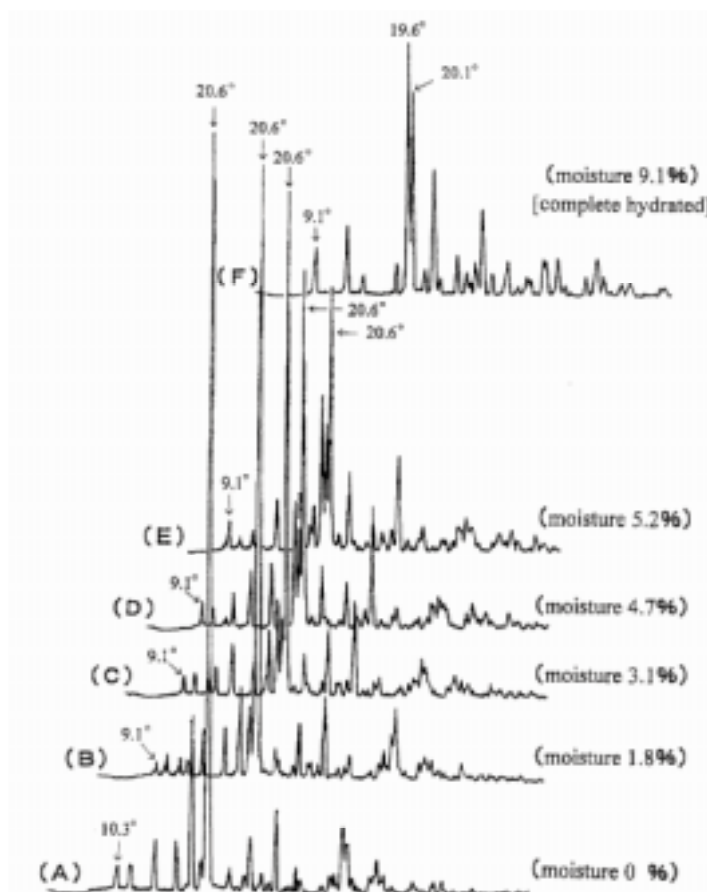


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of dextrose anhydrites in hydration process.

4. 要 約

含水結晶ぶどう糖及び無水結晶ぶどう糖について、赤外吸収スペクトル及び X 線回折図により鑑別法を検討した。赤外吸収スペクトルでは $1100\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 付近及び $700\sim 500\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収に差異が認められ、X 線回折図では回折角及び回折強度に差異が認められるため、これらの部分によって鑑別が可能であることがわかる。

TG-DTA により結晶ぶどう糖の熱分析を行ったところ、含水結晶ぶどう糖は温度の上昇にしたがって、融点よりも低い温度で無水結晶ぶどう糖に変換しうることが示唆され、融点の測定による鑑別は非常に困難である。無水結晶ぶどう糖にその重量の 9.1%の水で湿らせたものについて熱分析を行うと、含水結晶ぶどう糖と同様な挙動を示したことから、無水結晶ぶどう

糖が吸湿により含水結晶ぶどう糖に変換しうることが示唆された。

含水結晶ぶどう糖を、 105°C 常圧乾燥及び 75°C 減圧乾燥を行うと、いずれの場合も無水結晶ぶどう糖に変換した。

無水結晶ぶどう糖を高湿度容器内で吸湿、水和させると含水結晶ぶどう糖に変換するが、試薬の含水結晶ぶどう糖とは異なった強度比の X 線回折図が得られたことから、無水結晶ぶどう糖が水和したものと含水結晶ぶどう糖として製造されたものとを判別しうることが期待された。

最後に、本研究にあたり真摯な御指導、御助言をいただき、また結晶ぶどう糖の標準品を快く御提供いただいた参松工業株式会社の高橋是氏、並びに TG-DTA の測定に際して多大な御指導、御尽力をいただいた福岡県工業技術センター機械電子研究所の緒方道子氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 二國二郎監修, 中村道徳, 鈴木繁男編, 澱粉科学ハンドブック, 朝倉書店, 1977.
- 2) 中西香爾, 赤外吸収スペクトル—定性と演習—, 南江堂, 1960.
- 3) 中西香爾ら, 赤外吸収スペクトル—定性と演習— (改訂版), 南江堂, 1978.
- 4) O. L. Sponsler and W. H. Dore : J. Am. Chem. Soc. 53, 1639, 1931.
- 5) *The Merck Index, Eleventh Edition*, Merc & Co., Inc., 1989.
- 6) K. Ohshima : Japan. J. Appl. Phys. 13, 1959, 1974.