ガスクロマトグラフィーによるアルジトールアセタートの分析; ガスクロマトグラフィーにおける部分メチル化アルジトールアセ タートの相対保持時間と充てん剤液相極性との関係

岡 平 明[®], 小 島 寛^{*}

(1981 年 12 月 14 日受理)

ガスクロマトグラフィーにおける部分メチル化単糖のアルジトールアセタートの相対保持時間を、極性及び無極性充てん剤について計算から求めた。これらの充てん剤において、相対保持時間に基づく保持指標と構造には、加成的関係が成立し、密接な関係が認められた。

その加成性を利用して、グルコース、ガラクトース、マンノース、アラビノース及びキシロースについて合成困難な部分メチル化糖のアルジトールアセタートの相対保持時間を予測しえた。

1 緒 言

著者らは、糖鎖構造を研究するために、数々の部分メチル化アルジトールアセタート（以下 AA と略記）を合成し、ガスクロマトグラフィー（以下 GC と略記）による分析条件を定め報告した¹⁾²⁾。

又、合成しにくい部分メチル化 AA の相対保持時間（以下 RRT と略記）を推定、あるいは確認するため、RRT に基づく保持指標を用いて、無極性充てん剤 SE-30 での各 AA の RRT を計算によって求めた³⁾。

又、単糖 AA の構造、保持指標と RRT との関係についても研究を進め、その結果を利用したヘプチトールアセタート類の RRT の推定について報告した⁴⁾⁵⁾。

本報は、極性充てん剤による部分メチル化 AA までは、糖構造と RRT の関係を拡張し、一般化した。その結果、数種の充てん剤で、合成しにくい部分メチル化 AA の RRT が予測されたので報告する。

2 試料及び装置

2.1 標準部分メチル化単糖 AA 試料

前報¹⁾で報告した方法で合成した部分メチル化 AA を用いた。キシロースの部分メチル化 AA も同様な方法で合成した。

2.2 装置及び条件

2.2.1 GC 分析機器 水素炎イオン化検出器(FID)

* ゼリア新薬工業(株)医化学総合研究所：京都府京都市山科区御陵別所町 95

を備えた島津 GC-4CM 型ガスクロマトグラフを使用し、島津クロマトパック R1A 型に連結して各保持時間を計算した。

2.2.2 部分メチル化 AA の分析条件 次の5種類の分析条件を使用した。

1) 3% ECNSS-M/Gas Chrom Q {(100~120)メッシュ} (和光純薬工業製)⁶⁾; 1m×3mm ガラスカラム; 担体ガス: 窒素 60 ml/min; カラム温度: 180 °C; 注入部及び検出部温度: 210 °C

2) Tabsorb® (Regis Chemical Co., Chicago 製)⁷⁾; 1m×3mm ガラスカラム; 担体ガス: 窒素 60 ml/min; カラム温度: 180 °C; 注入部及び検出部温度: 210 °C

3) 3% OV-225/Gas Chrom Q⁸⁾ {(100~120)メッシュ} (西尾工業製); 1m×3mm ガラスカラム; 担体ガス: 窒素 60 ml/min; カラム温度: 180 °C; 注入部及び検出部温度: 210 °C

4) 3% Silar-10C/Chromosorb-W {(80~100)メッシュ}⁹⁾ (ガスクロ工業製); 1m×3mm ガラスカラム; 担体ガス: 窒素 60 ml/min; カラム温度: 180 °C; 注入部及び検出部温度: 210 °C

5) 15% Apiezon T/Gas Chrom Q¹⁰⁾ {(100~120)メッシュ} (西尾工業製); 1m×3mm ガラスカラム; 担体ガス: 窒素 60 ml/min; カラム温度: 180 °C; 注入部及び検出部温度: 210 °C。

3 実験結果及び考察

3.1 部分メチル化 AA の相対保持時間

合成した部分メチル化 AA の個々の塩化メチレン溶液 (200 µg/ml) 1 µl と、1,5-ジ-O-アセチル-2,3,4,6-テトラ-O-メチル-D-グルシトール(I) の塩化メチレン溶液 (200 µl/ml) 1 µl をマイクロシリンジにより、混入し

て, GC 装置に注入すると同時にクロマトパックを作動させ, 化合物(I) のピークに対する各検出ピークの RRT を算出した。

先に報告した¹⁾ 部分メチル化 AA の外に, グルシトール, ガラクチトール, マンニトール, アラビニトール, 及びキシリトールのペルアセタート及びペルメチラートについても, RRT を測定し, それらの結果を併せて

Table 1, Table 2 に示し, 保持指標³⁾ を計算した。又新たに合成した部分メチル化キシリトールアセタートの結果を加えた。

3.2 部分メチル化 AA の RRT に基づく保持指標

前報³⁾ で, 無極性充填剤 10 % SE-30/Chromosorb-W における部分メチル化 AA の構造と, それに基づく保持指標の加成性によって RRT が予測できることを示

Table 1 Measured and calculated relative retention times for 15 % Apiezon T/Gas Chrom Q at 180 °C

Alditol acetates	RRT ^e	I	H ^e	H ^c	RRT ^c	Alditol acetates	RRT ^e	I	H ^e	H ^c	RRT ^c
Glc. 3.05	100	0	0	0	3.05	Man. 3.11	100.95	-0.95	-1.0	3.11	
2	2.52	90.72	9.28	9.7	2.50	2	2.53	90.91	9.09	8.8	2.55
3	2.76	95.00	4.86	4.7	2.77	3	2.92	97.88	2.12	3.7	2.83
4	2.91	97.72	3.28	4.7	2.77	4	2.92	97.88	2.12	3.7	2.83
5	2.44	89.15	10.85	9.7	2.50	5	2.53	90.91	9.09	8.8	2.55
6	1.91	77.24	22.76	22.2	1.93	6	2.00	79.48	20.52	21.3	1.97
2,3	2.12	82.32	17.68	19.1	2.06	2,3	2.12	82.32	17.68	17.9	2.11
2,5				19.4	2.05	2,5				18.2	2.10
2,6	1.63	69.54	30.46	31.9	1.58	2,6	1.65	70.13	29.87	30.5	1.63
3,4	2.20	84.12	15.88	14.9	2.24	3,4	2.22	84.56	15.44	13.7	2.30
3,5				15.9	2.20	3,5				14.7	2.25
3,6	1.74	72.91	27.09	26.3	1.78	3,6				25.0	1.82
4,6	1.75	72.99	27.01	28.2	1.71	4,6	1.75	72.99	27.01	27.9	1.72
5,6				36.6	1.44	5,6				35.2	1.48
2,3,4	1.60	69.63	30.37	29.0	1.68	2,3,4	1.66	70.42	29.58	28.7	1.69
2,3,5				30.3	1.64	2,3,5				29.0	1.68
2,3,6	1.37	61.09	38.91	41.3	1.30	2,3,6				39.9	1.34
2,4,6	1.35	60.37	39.63	39.6	1.35	2,4,6	1.35	60.37	39.63	38.2	1.39
2,5,6				46.3	1.18	2,5,6				44.8	1.21
3,4,6				37.8	1.40	3,4,6	1.33	59.65	40.35	36.4	1.44
3,5,6	1.30	58.54	41.46	41.8	1.29	3,5,6				40.4	1.33
2,3,4,6	1.00	45.78	54.22	52.7	1.03	2,3,4,6	1.03	47.22	52.78	51.2	1.06
2,3,5,6	1.02	46.74	53.26	57.2	0.95	2,3,5,6	1.03	47.22	52.78	55.6	0.97
1,2,3,4,5,6	0.39	0	100	102.7	0.37	1,2,3,4,5,6	0.40	1.23	97.77	100.7	0.40
Gal. 3.39	105.14	-5.14	-5.2	3.39		Ara. 1.28	57.78	42.22	42.2	1.28	
2	2.71	94.25	5.75	4.4	2.79	2	1.03	47.22	52.78	51.8	1.05
3	3.17	101.88	-1.88	-0.6	3.09	3	1.13	51.72	48.28	46.9	1.16
4	3.17	101.88	-1.88	-0.6	3.09	4				51.8	1.05
5	2.71	94.25	5.75	4.4	2.79	5	0.82	36.13	63.87	64.2	0.81
6	2.19	83.89	16.11	16.8	2.16	2,3	0.81	35.54	64.46	61.1	0.87
2,3				12.3	2.37	2,5	0.66	25.58	74.42	73.8	0.67
2,5	2.29	86.06	13.94	14.0	2.29	3,4				56.2	0.96
2,6	1.71	71.87	28.13	26.4	1.77	3,5	0.68	27.03	72.97	70.3	0.72
3,4	2.55	89.32	10.68	8.8	2.55	2,3,4	0.61	21.75	78.25	76.9	0.63
3,5				10.5	2.46	2,3,5	0.48	10.10	89.90	84.6	0.54
3,6	1.87	76.21	23.79	21.6	1.96	1,2,3,4,5	0.19	-34.96	134.96	133.1	0.20
4,6	1.84	75.43	24.57	21.5	1.96	Xyl. 1.30	57.64	42.36	44.2	1.23	
5,6	1.61	68.94	31.06	31.0	1.61	2	1.06	48.61	51.39	53.8	1.01
2,3,4	1.91	77.24	22.76	23.5	1.88	3	1.08	49.52	50.48	48.9	1.12
2,3,5	1.87	76.21	23.79	24.8	1.83	4				53.8	1.01
2,3,6	1.35	60.37	39.63	35.7	1.46	5	0.80	34.93	65.06	66.2	0.78
2,4,6	1.58	68.02	31.98	34.0	1.52	2,3	0.83	36.72	63.28	63.1	0.83
2,5,6	1.34	60.01	39.99	40.6	1.32	2,5				75.8	0.64
3,4,6	1.49	65.17	34.83	32.2	1.57	3,5	0.64	24.08	75.92	72.3	0.69
3,5,6	1.52	66.14	33.86	36.0	1.45	3,4				64.3	0.81
2,3,4,6	1.17	53.41	46.59	47.0	1.16	2,3,4	0.60	20.94	79.06	78.9	0.60
2,3,5,6	1.06	48.61	51.39	51.4	1.06	2,3,5	0.47	9.97	90.03	86.6	0.51
1,2,3,4,5,6	0.44	5.86	94.14	96.4	0.42	1,2,3,4,5	0.19	-34.96	134.96	134.2	0.19

RRT: Relative retention time; e: experimental; c: calculated; I: Retention index based on RRT (fully methylated glucitol: 0, fully acetyl glucitol: 100); H: increment; H^e were calculated with index units and equations ($\Delta I_1=22.2$, $\Delta I_2=9.7$, $\Delta I_3=4.7$, $\epsilon_1=4.7$, $\epsilon_2=1.5$, $H_{gal}^e=0.99 \times H_{glc}^e-5.2$, $H_{man}^e=0.99 \times H_{glc}^e-1.0$, $H_{ara}^e=0.99 \times H_{glc}^e+42.2$, $H_{xyl}^e=0.99 \times H_{glc}^e+44.2$)

Table 2 Measured and calculated relative retention times for 3 % ECNSS-M/Gas Chrom Q at 180 °C

Alditol acetates	RRT ^e	I	H ^e	H ^c	RRT ^c	Alditol acetates	RRT ^e	I	H ^e	H ^c	RRT ^c
Glc.	12.99	100	0	0	12.99	Man.	9.30	91.25	8.75	8.0	9.91
2	8.14	88.23	11.77	11.2	8.35	2	6.89	84.45	15.55	17.7	6.27
3	9.47	91.66	8.34	6.8	10.13	3	9.36	91.40	8.60	13.4	7.57
4	10.83	94.70	5.30	6.8	10.13	4	9.36	91.40	8.60	13.4	7.57
5	8.58	89.43	10.57	11.2	8.35	5	6.89	84.45	15.55	17.7	6.27
6	5.73	80.27	19.73	19.0	5.92	6	4.32	73.87	26.13	24.5	4.64
2,3	5.39	78.89	21.11	21.1	5.39	2,3	4.63	75.44	24.56	26.4	4.27
2,5				22.4	5.09	2,5				27.5	4.07
2,6	3.74	70.60	29.40	30.2	3.61	2,6	3.28	69.63	30.37	34.3	3.01
3,4	5.20	78.07	21.93	17.7	6.27	3,4	5.26	78.33	21.67	23.4	4.87
3,5	5.67	80.04	19.96	20.0	5.66	3,5				25.4	4.46
3,6	4.31	73.82	26.18	25.8	4.38	3,6				30.4	3.58
4,6	3.96	71.90	28.10	27.8	4.01	4,6	3.18	66.93	33.07	32.2	3.30
5,6				34.3	3.01	5,6				37.8	2.58
2,3,4	2.42	60.74	39.26	35.0	2.92	2,3,4	2.44	60.92	39.08	38.5	2.50
2,3,5				35.3	2.88	2,3,5				38.7	2.48
2,3,6	2.51	61.56	38.44	41.1	2.23	2,3,6				35.8	2.82
2,4,6	1.89	55.13	44.87	41.0	2.23	2,4,6	1.98	56.19	43.81	43.7	1.99
3,4,6	1.92	55.49	44.51	38.7	2.48	2,5,6				47.6	1.68
3,5,6	2.02	56.64	43.36	43.1	2.04	3,4,6	1.93	55.61	44.39	41.7	2.17
2,3,4,6	1.00	40.70	59.30	56.4	1.13	3,5,6				45.5	1.84
2,3,5,6	1.14	43.67	56.33	58.4	1.04	2,3,4,6	1.00	40.70	59.30	57.0	1.11
1,2,3,4,5,6	0.166	0	100	102.5	0.149	2,3,5,6	1.03	41.37	58.63	58.8	1.02
Gal.	10.83	94.70	5.30	5.0	10.90	1,2,3,4,5,6	0.166	0	100	97.2	0.190
2	7.89	87.53	12.47	14.7	7.15	Ara.	3.43	68.64	31.36	32.0	3.33
3	10.64	94.30	5.70	10.9	8.46	2	2.45	61.02	38.98	41.7	2.17
4	10.64	94.30	5.70	10.9	8.46	3	2.65	62.80	37.20	37.9	2.57
5	7.89	87.53	12.47	14.7	7.15	4				41.9	2.15
6	4.88	76.63	23.37	21.5	5.30	5	1.62	51.64	48.36	48.5	1.61
2,3	5.66	78.00	22.00	23.4	4.87	2,3	1.34	47.34	52.66	51.5	1.41
2,5	5.70	80.16	19.84	24.4	4.66	2,5	1.08	42.45	57.55	58.3	1.04
2,6	3.56	69.16	30.51	31.3	3.44	3,5	0.93	39.06	60.94	56.1	1.15
3,4	6.85	84.32	15.68	20.40	5.56	2,3,4	0.66	31.29	68.71	67.0	0.71
3,5				22.4	5.09	2,3,5	0.51	25.44	74.56	69.5	0.64
3,6	4.28	73.66	26.34	27.4	4.08	1,2,3,4,5	0.144	-3.39	103.39	112.0	0.098
4,6	3.61	69.80	30.20	29.2	3.77	Xyl.	4.66	75.59	24.41	31.0	3.48
5,6	2.86	64.52	35.48	34.84	2.94	2	2.67	62.97	37.03	40.7	2.27
2,3,4	3.35	68.11	31.89	35.5	2.86	3	2.68	63.03	36.95	36.9	2.69
2,3,5	3.19	67.00	33.00	35.7	2.83	4				40.7	2.27
2,3,6	2.37	60.26	39.74	40.7	2.27	5	1.65	52.06	47.94	47.5	1.68
2,4,6	2.19	58.47	41.53	40.7	2.27	2,3	1.41	48.49	51.51	50.5	1.47
2,5,6	2.17	58.27	41.73	44.6	1.91	2,5				57.3	1.09
3,4,6	2.41	60.64	39.36	38.7	2.48	3,5	1.05	41.81	58.48	55.1	1.20
3,5,6	2.09	57.41	42.59	42.5	2.10	2,3,4	0.68	31.96	68.04	66.0	0.74
2,3,4,6	1.22	45.21	54.79	54.1	1.25	2,3,5	0.56	27.56	72.44	68.5	0.65
2,3,5,6	1.15	43.87	56.13	55.8	1.16	1,2,3,4,5				111.0	0.102
1,2,3,4,5,6	0.211	5.44	94.56	94.1	0.215						

RRT : Relative retention time; e : experimental; c : calculated; I : Retention index based on RRT (fully methylated glucitol : 0, fully acetyl glucitol : 100); H : increment; H^e were calculated with index units and equations ($\Delta I_1=19.0$, $\Delta I_2=11.2$, $\Delta I_3=6.8$, $\epsilon_1=4.1$, $\epsilon_2=2.0$, $H_{gal}^e=0.87 \times H_{glc}^e+5.0$, $H_{man}^e=0.87 \times H_{glc}^e+8.0$, $H_{ara}^e=0.87 \times H_{glc}^e+32.0$, $H_{xyl}^e=0.87 \times H_{glc}^e+31.0$)

した。同様に無極性充てん剤である 15 % Apiezon T/ Gas Chrom Q の場合も、糖構造に基づく保持指標の加成性を利用することにより、RRT を予測できたので、その結果を Table 1 に示した。既報³⁾で定めた指標単位、 ΔI_1 , ΔI_2 , ΔI_3 , ϵ_1 及び ϵ_2 の数値をそれぞれ 22.2, 9.7, 4.7, 4.7 及び 1.5 と新たに定めると Table 1 のインクリメント (H^c と示した値) が計算でき、この数値から保持指標が逆算され、この値をもとに各々の

RRT を計算した。又この指標単位を用いて、未合成の部分メチル化 AA の RRT をも求めることができ、その値を Table 1 に加えることもできた。

又、ガラクトール類、マンニトール類、アラビニトール類、キシリトール類への変換式に対しても既報³⁾と同様な加成式が成り立ち、次に示す変換式を用いることによりインクリメント及び保持指標を求めることができた。この値により RRT を計算することができ、その

値は実測値とはほぼ一致した。その値も Table 1 に示した。なお、既報³⁾ 同様、ペンチトール類の ΔI_4 , ΔI_5 はヘキシトール類の ΔI_5 , ΔI_6 に相当する。

$$H_{Gal}^c = 0.99 \times H_{Glc}^c - 5.2$$

$$H_{Man}^c = 0.99 \times H_{Glc}^c - 1.0$$

$$H_{Ara}^c = 0.99 \times H_{Glc}^c + 42.2$$

$$H_{Xyl}^c = 0.99 \times H_{Glc}^c + 44.2$$

3.3 極性充てん剤と部分メチル化 AA の保持指標

Fig. 1 に 5 種類の充てん剤液相と RRT に基づく保持指標との関係を示した。充てん剤液相の指標として、McReynold 定数 Σ_1^5 ¹⁾ を用いて図表化した。この保持指標と McReynold 定数 Σ_1^5 の関係から、その充てん剤の部分メチル化 AA の挙動、性質を調べることができた。その結果、McReynold 定数 Σ_1^5 が大きければ、充てん剤液相の極性が大きいことがいわれており¹¹⁾、極性が大きければ、ペンチトール類とヘキシトール類の保持指標の差（部分メチル化 AA の分離度合）が小さいことが、Fig. 1 から分かった。又、充てん剤の極性

が大きければ大きいほど、同じペンチトール類（アラビニトールとキシリトール）、同じヘキシトール類（グルシトール、ガラクトシトールとマンニトール）と同じモノメチル化ヘキシトール類（6-O-メチル-グルシトール、-ガラクトシトール及び-マンニトール）の差が大きくなる傾向を示した。ゆえに、無極性充てん剤 SE-30 では、部分メチル化 AA の糖のメチル基の数及び位置（同じ糖種の）を判別する手段として用いることができ、又、極性の大きい Silar-10C ではその AA のジアステロマーの分離がよいので、立体異性体の分離、確認に用いることができると考えられる。又、Tabsorb® の場合、液相のエチレングリコールアジベイト含量が 0.525 %¹²⁾ しかないため、液相の性質に加えて固相の性質が大きく関与しているので、他の充てん剤と少し変わった挙動を示していることが分かった。

このように、RRT に基づく保持指標と充てん剤の極性の指標である McReynold 定数 Σ_1^5 を比較することは、個々の部分メチル化 AA が、幾つかの充てん剤での RRT の分離度合を推定することはもちろん、充てん剤の性質を見極めるうえで重要であると考えられる。

Fig. 1 Relationship between relative indices based on RRT and McReynold's constant Σ_1^5

- (1) Glc.; (2) Gal.; (3) Man.; (4) 6-O-Me-Glc.;
(5) Xyl.; (6) 6-O-Me-Gal.; (7) 6-O-Me-Man.;
(8) Ara.; (9) 5-O-Me-Ara.

Packed column	McReynold's constant Σ_1^5
A : 10 % SE-30/Chromosorb W	217
B : 3 % OV-225/Gas Chrom Q	1813
C : Tabsorb®	2673
D : 3 % ECNSS-M/Gas Chrom Q	3227
E : 3 % Silar-10C/Chromosorb W	3682

Fig. 2 Relationship between relative indices based on RRT and McReynold's constant Σ_1^5 (glucitol acetates)

- (1) Glc.; (2) 4-O-Me-Glc.; (3) 3-O-Me-Glc.; (4)
2-O-Me-Glc.; (5) 5-O-Me-Glc.; (6) 6-O-Me-Glc.

Packed column	McReynold's constant Σ_1^5
A : 10 % SE-30/Chromosorb W	217
B : 3 % OV-225/Gas Chrom Q	1813
C : Tabsorb®	2673
D : 3 % ECNSS-M/Gas Chrom Q	3227
E : 3 % Silar-10C/Chromosorb W	3682

Fig. 2 に、モノメチル-グルシトールアセタートの保持指標と McReynold 定数 Σ_i^1 との関係を、又 Fig. 3 にモノメチル-ガラクトールとモノメチル-マンニトールの保持指標と McReynold 定数 Σ_i^1 との関係を示した。その結果、モノメチル-グルシトールの保持指標は、ほとんど極性に依存せず、ほぼ一定であるのに対しモノメチル-ガラクトール及び-マンニトール類の保持指標は液相の極性によって変化し、極性が大きくなった場合、6-O-メチル AA の保持指標は小さくなるが、2-O-メチル AA の保持指標は変化が余りないことを示した。

Fig. 3 Relationship between relative indices based on RRT and McReynold's constant Σ_i^1 (galactitol and mannitol as acetates)

(1) Gal.; (2) Man.; (3) 3-O-Me-Gal.; (4) 3-O-Me-Man.; (5) 2-O-Me-Gal.; (6) 2-O-Me-Man.; (7) 6-O-Me-Gal.; (8) 6-O-Me-Man.

Packed column	McReynold's constant Σ_i^1
A : 10 % SE-30/Chromosorb W	217
B : 3 % OV-225/Gas Chrom Q	1813
C : Tabsorb®	2673
D : 3 % ECNSS-M/Gas Chrom Q	3227
E : 3 % Silar-10C/Chromosorb W	3682

3.4 極性充てん剤における部分メチル化 AA の RRT 計算値

無極性液相の場合、 ΔI_1 , ΔI_2 , ΔI_3 , ε_1 , ε_2 を用いて変換式 $H^c = 0.99 \times H_{0.1c}^c + \text{定数}$ に代入することによってインクリメントと RRT を計算によって求めた³⁾ が極性充てん剤の場合にもこの変換式の変換定数 (f) である 0.99 を変えることによって、上記の変換式を適用でき

た。そして、変換式の変数 (f) は、McReynold 定数 Σ_i^1 によって表せ、次式によって示すことができた。

$$f = 1 - 4 \times 10^{-5} \times \text{McReynold 定数 } \Sigma_i^1$$

すなわち、変換定数は極性が大きいほど、小さくなることを示している。

上記の変換定数を求める式及び変換式などからの RRT と実測 RRT はほぼ一致し、未合成の部分メチル化 AA の RRT についても、極性充てん剤を含む数種類の充てん剤に関する値を計算によって求めた。1 例として Table 2 に 3 % ECNSS-M における値を示した。

特に極性充てん剤において、3-メチル-AA-誘導体及び 4-メチル-AA-誘導体の計算 RRT と実測 RRT との間に偏差があるのは、実際の AA の炭素骨格の分子構造が平面構造で考えたよりもねじれた構造をとっていることと考えられる。

4 結 語

すべての部分メチル化アルジトールアセタートを合成し、相対保持時間を一つの機関で求めることは不可能に近い¹²⁾。しかし、メチル化法によって糖鎖構造を解明するためには、その結果が必要である。この研究は、その手助けに少しでも役立つようにと行ってきた。

部分メチル化アルジトールアセタートの相対保持時間に基づく保持指標と構造とは、無極性、極性充てん剤を問わず、密接な関係があった。更に、その指標インクリメントに加算式が成立し、この値を用いることによって相対保持時間を予測しえた。

終わりに、本研究について種々御指導、御助言をいただいた立命館大学理工学部林 隆俊教授、及びゼリア新薬工業(株)常務取締役開発本部長榎田秀雄博士に感謝します。

文 献

- 1) 小島 寛, 北川 治, 末包孝広, 村上幸利, 丹羽誠一, 岡平 明, 榎田秀雄: 生化学, **50**, 1124 (1978).
- 2) 小島 寛, 北川 治, 末包孝広, 村上幸利, 丹羽誠一, 岡平 明, 榎田秀雄: 分化, **29**, 622 (1980).
- 3) 岡平 明, 小島 寛, 榎田秀雄: 分化, **30**, 122 (1981).
- 4) 岡平 明, 小島 寛, 榎田秀雄: 分化, **30**, 154 (1981).
- 5) 岡平 明, 小島 寛, 榎田秀雄: 分化, **31**, 163 (1982).
- 6) J. W. Sawardeker, J. H. Slonker, A. Jeanes: *Anal. Chem.*, **37**, 1602 (1965).
- 7) K. Schmid, L. H. Chen: *Preparative Biochem.*, **6**, 27 (1976).
- 8) J. Lönnngen, A. Pillotti: *Acta Chem. Scand. Ser*

- (4), 25, 1144 (1971).
 9) S. Hirase, K. Watanabe, R. Takano: *Agric. Biol. Chem.* (Tokyo), 42, 1065 (1978).
 10) H. Parolis, D. McGarric: *Carbohydr. Res.*, 62, 363 (1978).
 11) W. O. McReynold: *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970); The Catalog of Nishio Industry, No. 21, p. 58 (1980).
 12) 西河 淳, 妻鹿友弘, 原 三郎, 池中徳治: 生化学, 53, 1122 (1981).

☆

Gas-liquid chromatographic analysis of alditol acetates; The relationship between the structure of partially methylated alditol acetates and their relative retention time in gas-liquid chromatography with packed polar column. Akira OKAHIRA and Hiroshi KOBATAKE (Kyoto General Medico-Chemical Laboratory, Zeria Pharmaceutical Co. Ltd., 95, Misasagi Bessho-cho, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

In order to estimate relative retention times of gas-liquid chromatography for partially methylated alditol acetates which were difficult to synthesize, we investigated correlation between relative retention times of the synthesized acetates and polarity of several packed

columns. The values calculated from several index units were compared with those obtained by the experiments using such polar columns as 3 % ECNSS-M/Gas Chrom Q, etc. Many partially methylated alditol acetates were expressed in their numerical values based on two cardinal numbers (fully methylated glucitol: 0, and fully acetyl glucitol: 100). Retention indices (I) and increments (H) were given by following equations:

$$I = 100 \times \frac{\log T_x - \log T_m}{\log T_a - \log T_m},$$

$$H = I_a - I_x, H_a = f \times H_b + C,$$

$$f = 1 - 4 \times 10^{-5} \times \text{McReynold constant } \sum_i$$

By using these equations we could estimate relative retention times of partially methylated alditol acetates on several polar and non polar columns.

(Received Dec. 14, 1981)

Keyword phrases

calculation from retention index units; gas-liquid chromatography; relative retention times; partially methylated alditol acetates; polarity of column liquid phase.

ガス圧式平衡型静止水銀電極の溶出波ボルタンメトリーへの応用

山 崎 幸 治*

(1981 年 11 月 18 日受理)

これまでの平衡型つり下げ静止水銀滴電極 (BHMDE) をガス圧縮形式の BHMDE に改造した。水銀滴下間隔 (τ) が 138 秒, 水銀流出量 (m) 0.1922 mg/s のキャピラリーを用い, 窒素の圧力 490 mmHg で 30 秒間水銀を押し出したときの電極面積は 0.0274 cm² であった。この電極の水銀滴再現性をカドミウム { 5×10^{-5} M Cd(II) ion in 0.1 M HCl} のカソーディック・オキシロポーラログラムの繰り返し測定 (10 回) から求めた。水銀滴つり下げ直後に測定した波高の偏差値は 0.76 及び水銀滴を 30 分間平衡状態に放置した後の測定からは 0.78 が得られた。前報の 0.40 と 0.62 及び 0.60 よりわずかに増加した。

本電極を用い, 数種のビール, 酒, ワイン, ブランデーを低温灰化又は酸分解した後, アノードック・ストリップング法により微量の重金属を測定した結果, これら酒類中に含まれる金属の濃度範囲は銅 (0.009~1.6) ppm, 鉛 (0.008~0.13) ppm, カドミウム (0.0013~0.0018) ppm, 亜鉛 (0.019~1.13) ppm で低温灰化時における鉛, カドミウムの損失は認められなかった。

1 緒 言

著者は BHMDE を用いるアノードック・ストリッ

* 工業技術院化学技術研究所: 茨城県筑波郡谷田部町 東 1-1

ピング・ボルタンメトリー (ASV) による微量重金属の分析を先に報告した^{1)~3)}。この電極は水銀だめからの水銀流下時間を選定することにより, 種々の面積を持つ水銀滴を精度よくつり下げることができた。その水銀滴の再