市販甘蔗グラニュー糖と甜菜グラニュー糖の糖種 および品質の簡易判別法に関する研究

志 賀 一 三*・小 山 吉 人*

A Study on the Simple Method for Identification of the Kinds of Sugars and the Evaluation of Qualities

ICHIZO SHIGA and YOSHITO KOYAMA

Color reaction of fine granulated sugars with iodine vapor, which is used for the spot detection on the thin layer chromatogram, was studied to use it as a simple method for identification of sugar kind and for evaluation of its purity. The color intensity varied with the sort and purity of sugar samples, ranging from yellowish brown of higher grade cane sugar products to reddish brown of beet sugar ones which contained larger amount of impurity, and it was in close positive correlation with whiteness of the products and with contents of ninhydrin-active substances and electrolytes. The method was concluded to be available for the purpose described above. (Received July 26, 1968)

甘蔗グラニュー糖と甜菜グラニュー糖との間には品質的にいろいろの差異があるといわれている。一般的に甜菜グラニュー糖のほうが不純物が多い傾向にあり¹⁾、そのために実用面において欠点となる場合もあるが、逆に利点となる場合もあり、当所の研究においてもこれを裏づける事実が見いだされた²⁾³⁾。

しかし甘蔗グラニュー糖と甜菜グラニュー糖の糖種および品質を現場で簡単に判別するには、製品の色や結晶の大きさの差異によって大体的見当をつける方法以外には明らかにされていないようであり、製品の品質管理や糖種の有効利用をはかるために糖種と品質の簡易判別法を確立することが必要となった。そこで薄層クロマトグラフィーのスポット検出法として用いられている、ヨウ素蒸気による呈色反応を応用した判別法を案出し、その信頼性を検討した。

実 験 方 法

1. 試 料

市販甘蔗グラニュー糖4社7製品、甜菜グラニュー糖3社7製品を42年12月から43年3月までの間に入手して試料とし、参考として試薬特級のサッカロースを加えた(実験1)。また別に農林省食糧研究所より提供を受けた試料(甘蔗グラニュー糖6社8点、甜菜グラニュー糖8社20

点)についても実験を行なった(実験2)。

2. ヨウ素処理法

直径40mm、深さ12mmのプラスチック製容器に試料2.0gをとり、別に同様の容器にヨウ素約2gを入れ、これらを直径170mm、深さ35mmのガラスシャーレ中に並べ、ふたをして30°Cの恒温器に17時間以上放置した。なお処理温度とヨウ素吸着平衡時間などについての詳細な検討は行なわなかったが、予備的試験によって、30°C、15時間以上の条件を採用した。

3. 吸着ヨウ素の定量法

試料に吸着されたヨードは微量であるため、チオ硫酸塩滴定法では誤差が大きかったことと、定量操作中のヨウ素の消失が早いいため迅速な操作が要求されたなどの理由からボルタメトリー⁴⁾を応用した。

(1) 測定装置

電極は直径0.5mm、長さ5mmの白金線を4mm間隔に並べたものを用い、測定回路は第1図のように組立て、電圧計として東亜電波(株)製EPR-2BT型記録計

第1図 測定回路

* 愛知県食品工業試験所(名古屋市区新福寺町2-1)

Food Research Institute, Aichi Prefecture. Nishi-ku, Nagoya.

を用いた。測定槽として 100 ml 容のビーカーを用い、溶液の加熱とかくはんにはホットプレート付マグネチックスターを用いた。電極への印加電圧は D.C. 250 mV とした。

(2) 測定操作

測定槽に電解液（水 1 l に特級塩酸 1 ml を加えたもの）50 ml をとり、ホットプレート上にのせた。電極と温度計を装着してからかくはんしながら加温して、電解液の温度を $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保ったのち、ヨウ化カリウム粉末約 10 mg を加えて溶解させた。そこで電圧計の零点調整を行ない直ちに試料を投入した。電圧は試料の溶液に伴って増大したが、極大に達したのちは次第に減少したのでその極大値を測定値とした。この電圧値はかくはんの影響が大きかったので、できるだけ同一条件でかくはんした。

(3) ヨウ素定量標準曲線の作製

糖濃度を同じとするためにヨウ素無処理試料 2.0 g をとり (2) と同様に操作し、完全に溶解したところで電圧を測定し、これをヨウ素零のときの電圧とした。次いで直ちにヨウ素の標準として $N/100 \text{ I}_2$ 溶液の 0.2 ml を加えて電圧の極大値を測定した。

$N/100 \text{ I}_2$ 溶液を 0.2, 0.6, 0.8 および 1.0 ml と変えて同じ操作をくりかえして、ヨウ素量と電圧の関係を求めた。このようにして得られたヨウ素定量標準曲線を第 2 図に示した。

4. 白 度

Kett C-1 型光電白度計によりフィルター B を用いて測定した。

5. ニンヒドリン反応陽性物質量

アミノ酸のニンヒドリン比色定量法³⁾に準拠した。ただし試料溶液は試料 2.0 g に水 3.0 ml を加えて加熱溶解したものを用い、測定値はメチオニン換算量として表わした。

第2図 ヨウ素定量標準曲線

6. 比抵抗

電導度測定装置（イトー超短波(株)製）を使用し、試料の 50% 溶液の 20°C における比抵抗を測定した。

7. 試料の粉碎（パウダーの調製）

工業用粉糖機（奈良機械(株)製）により粉糖としたものを 120 メッシュの篩を通して用いた。

実験結果および考察

実験 1

各測定によって得られた結果を第 1 表に示した。なおヨウ素無処理の試料について測定した結果は、ヨウ素吸着量は 0 であり、白度は第 2 表のとおりであった。

(1) ヨウ素吸着量

ヨウ素吸着のメカニズムについては明らかではないが、ヨウ素によって呈色する化合物にはアルカロイド、蛋白質、アミノ酸その他いろいろあるので、グラニュー糖にそれらの化合物の幾種かが混在しているためヨウ素を吸着し呈色するものと考えられる。第 1 表から明らかにようにヨウ素吸着量は甜菜グラニュー糖のほうが多かった。パウダーとグラニューのヨウ素吸着量の比の差異は砂糖の結晶中の不純物の存在状態に起因するものと思われる。

(2) 白 度

ヨウ素処理で生じた呈色を白度計によって比較した。呈色度の差異はパウダーよりもグラニューの場合のほうが大きいので肉眼的にも呈色度の判定が容易であり、呈色の強い順位と白度の低い順位とが全く一致した。また甘蔗グラニュー糖のほうが呈色が弱く色調も黄かっ色であるのに対し、甜菜グラニュー糖のほうは呈色が強く赤かっ色の色調を示した。これらのことから両糖種の簡易判別が可能となった。

(3) ニンヒドリン反応陽性物質量

試料中の不純物の一種としてアミノ酸系統の化合物の存在が考えられたので、ニンヒドリン反応による呈色と比較しメチオニン換算量として表わした。この場合も甜菜グラニュー糖のほうに青紫色の発色が強く、甘蔗グラニュー糖のほうに青紫色の発色はほとんどなく、黄かっ色の発色が多かったのでこの点でも両糖種の判別が容易であった。

(4) 溶液の比抵抗

一般に精製糖工業においては糖液の純度の判定法として糖液の比抵抗を利用している。これは主として糖液中の電解質の量を示すものであるが、本実験においては甜菜グラニュー糖のほうに平均して低い値を示した。このこ

第 1 表 実験 1 の測定値

試料	項目	ヨウ素吸着量 (ppm)			白 度		⑤ ニンヒドリン反応陽性物質 (ppm)	⑥ 比抵抗 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)
		① グラニュー	② パウダー	パウダー/グラニュー	③ グラニュー	④ パウダー		
甜菜グラニュー糖	A 社 1	177 (4)	520 (4)	2.9	18.6 (5)	40.5 (4)	8.3 (6)	3.8 (6)
	" 2	104 (8)	320 (7)	3.1	23.8 (7)	43.2 (5)	8.1 (7)	4.8 (9)
	" 3	252 (2)	495 (5)	2.0	13.1 (3)	37.0 (3)	15.2 (3)	3.6 (4.5)
	" 4	164 (5.5)	565 (3)	3.5	16.8 (4)	46.0 (6)	15.9 (2)	3.6 (4.5)
	" 5	156 (7)	376 (6)	2.4	20.0 (6)	58.2 (7)	13.7 (5)	3.4 (7)
甘蔗グラニュー糖	B 社 1	229 (3)	605 (2)	2.6	9.8 (2)	34.0 (2)	4.1 (4)	3.5 (3)
	D 社 1	478 (1)	825 (1)	1.7	8.3 (1)	23.2 (1)	16.0 (1)	3.0 (1)
	C 社 1	34 (10)	85 (14)	2.4	41.8 (10)	70.2 (12)	2.6 (10)	4.7 (8)
	" 2	16 (13)	145 (10)	9.1	58.7 (13)	60.1 (8)	1.1 (14)	6.6 (12)
	" 3	26 (12)	127 (11)	4.4	43.1 (11)	65.2 (11)	2.7 (9)	3.9 (7)
	D 社 1	41 (11)	150 (9)	3.7	37.2 (9)	60.2 (9)	3.3 (8)	5.2 (10)
	" 2	13 (14)	120 (12)	9.2	61.6 (14)	67.8 (12)	1.4 (12)	9.4 (14)
	E 社 1	164 (5.5)	195 (8)	1.1	28.9 (8)	63.0 (10)	1.5 (11)	6.5 (11)
	F 社 1	55 (9)	101 (13)	1.8	53.2 (12)	71.1 (14)	1.2 (13)	8.2 (13)
	試 薬 特 級 品	11	36	3.3	49.2	75.0		11.2

注：() 内の数字は各測定項目中の順位を示す

第 2 表 ヨウ素無処理試料の白度

試料	形状	白 度	
		グラニュー	パウダー
甜菜グラニュー糖	A 社 1	79.1	93.0
	" 2	78.7	93.2
	" 3	80.4	94.1
	" 4	77.8	93.0
	" 5	80.0	96.3
甘蔗グラニュー糖	B 社 1	78.0	94.0
	D 社 1	80.5	92.6
	C 社 1	80.0	94.3
	" 2	84.8	90.0
	" 3	80.8	91.8
	D 社 1	83.0	92.0
	" 2	85.0	89.2
試 薬 特 級 品	E 社 1	82.9	94.8
	F 社 1	88.0	96.2
		82.0	96.0

とから甜菜グラニュー糖には電解質の不純物が多いこともわかった。

(5) 各測定値の項目別順位と項目間の相関

以上の測定値から考えて不純物の多い順に順位をつけて第 1 表の () 内に示した。各項目間の順位の相関係数とそれらの t-検定の値は次のとおりであって、いずれの関係も相関係数が高く、有意であった。

項目間	相関係数 (r')	t
①—②	0.84	5.30

①—③	0.94	21.60
①—⑤	0.80	4.62
①—⑥	0.75	3.92
②—④	0.94	21.60
②—⑤	0.95	20.50
②—⑥	0.79	4.44
③—⑤	0.94	7.00
③—⑥	0.88	6.50

実験 2

別に農林省食糧研究所から提供を受けた甘蔗グラニュー糖 6 社 8 点、甜菜グラニュー糖 6 社 20 点について同様の試験を行なった結果を第 3 表に示した。

実験 1 と同様に各項目間の順位の相関係数とそれらの t-検定を求めた結果は次のとおりで、いずれも相関が高く、また有意であった。

項目間	相関係数 (r')	t
①—②	0.97	20.11
①—③	0.81	6.00
①—④	0.80	6.80
②—③	0.80	6.80
②—④	0.81	7.10

以上の結果からヨウ素吸着量はグラニュー糖の不純物量と関係が深いことが明らかとなった。さらにヨウ素吸着量は白度ときわめて相関が高いことから結局白度が不純物量を示すことがわかった。ヨウ素吸着による呈色度の肉眼判定の順位と白度の順位とがよく一致したことから、現場的には肉眼判定による方法を用いることができる。この場合にはヨウ素吸着による呈色度を表わす標準色票のような基準を作製しておけば、両糖種と品質の簡易判別法として十分に応用できると考えられた。

第3表 実験2の測定値

試料	項目	① ヨウ素吸着量 (ppm)				② 白 度				③ ニンヒドリン 反応陽性物質質量 (ppm)				④ 比 抵抗 ($\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}, 20^\circ \text{C}$)			
甜菜	A 社 6	471	(2)	14.8	(7)	16.7	(2)	2.5	(7)								
	" 7	133	(14)	22.0	(13)	8.1	(5)	3.8	(14)								
	" 8	159	(12)	19.7	(11)	8.6	(4)	3.6	(12)								
	" 9	157	(13)	20.2	(12)	7.8	(6)	3.3	(11)								
	" 10	196	(11)	22.2	(14)	5.2	(13)	4.2	(16)								
	B 社 2	294	(8)	14.4	(6)	11.3	(3)	3.0	(9)								
	同上再結 1	6.3	(27)	67.1	(28)	0.1	(27.5)	48.0	(27)								
	" 2	1.5	(28)	61.0	(27)	0.1	(27.5)	100	< (28)								
	G 社 3	326	(7)	14.3	(5)	21.2	(1)	2.2	(4)								
	C 社 1	39	(19)	32.2	(17)	2.7	(19)	7.8	(25)								
甘蔗グラニ ュ糖	" 2	64	(16)	31.8	(16)	3.0	(18)	5.5	(22)								
	" 3	87	(15)	27.2	(15)	4.1	(16)	4.9	(19)								
	" 4	40	(18)	38.7	(19)	1.9	(23.5)	4.6	(17)								
	D 社 2	396	(4)	13.0	(4)	4.2	(15)	4.0	(15)								
	" 3	392	(5)	15.0	(8)	3.6	(17)	3.7	(13)								
	G 社 1	644	(1)	10.8	(1)	6.9	(18)	1.8	(1)								
	" 2	374	(6)	12.5	(3)	5.6	(11)	2.1	(3)								
	" 3	443	(3)	12.2	(2)	5.8	(10)	2.0	(2)								
	H 社 1	280	(9)	17.2	(9)	7.6	(7)	2.9	(8)								
	" 2	205	(10)	19.0	(10)	6.8	(9)	3.1	(10)								
甘蔗グラニ ュ糖	A 社 1	21	(24)	50.0	(24)	1.8	(25)	11.8	(26)								
	C 社 4	22	(23)	46.0	(22)	2.0	(21)	4.8	(20)								
	" 5	43	(17)	43.0	(21)	1.9	(23.5)	2.3	(5)								
	" 6	6.4	(26)	59.0	(26)	2.0	(21)	6.4	(24)								
	D 社 3	23	(22)	50.0	(23)	2.0	(21)	5.3	(21)								
	G 社 1	13	(25)	53.0	(25)	1.5	(26)	5.6	(23)								
	H 社 1	38	(20)	39.0	(20)	4.9	(14)	4.6	(18)								
	I 社 1	34	(21)	37.3	(18)	5.3	(12)	2.4	(6)								

注: 1. () 内の数字は各測定項目中の順位を示す

2. 再結 1, 2 は農林省食糧研究所において再結されたもの

要 約

甘蔗グラニユ糖と甜菜グラニユ糖の糖種と品質(不純物量)の簡易判別法としてヨウ素蒸気による呈色反応の応用を検討した。

グラニユ糖を 30°C においてヨウ素蒸気中におくと10数時間でヨウ素吸着量が平衡に達し、この吸着量の大きい順位と白度の小さい順位とはきわめて相関が高く、また不純物としてのニンヒドリン反応陽性物質質量および電解質量(比抵抗)の大きい順位との間にも高い相関があった。さらに肉眼判定による呈色度の順位と白度の順位とが全く一致したこと、呈色の色調が異なったこと、および操作の簡便なことなどの理由により、甘蔗グラニユ

糖と甜菜グラニユ糖の糖種と品質の簡易判別法として利用できることが明らかとなった。

終りに、貴重な試料を御提供いただいた農林省食糧研究所食糧加工部長鈴木繁男博士に深謝する。

文 献

- 1) 長谷 幸・水本豊太郎・水島朝美・鈴木繁男: 食品工誌, 15, 192 (1968).
- 2) 石田欽一・岡田安司・小山吉人: 食品工誌, 15, 114 (1967).
- 3) 高木正敏・山口直彦・小山吉人: 食品工誌, 15, 181 (1968).
- 4) 藤永太郎・永井外代士: 化学分析講座 6-B, (共立出版), p. 29 (1957).
- 5) 赤堀四郎・水島三一郎: 蛋白質化学, 1巻, (共立出版), p. 201 (1957). (1968年7月26日受理)