

ノート

薄層クロマトグラフィーによるデキストリンの DE 値と糖組成の検討

熊 澤 勉 , 川 端 省 三*

Analysis of Maltodextrin Composition and DE - Value by Thin - Layer Chromatography

Tsutomu KUMAZAWA and Shozo KAWABATA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Maltosaccharides in dextrin were separated by thin-layer chromatography (TLC) and were measured by densitometry.

A possibility to calculate DE (dextrose equivalent) value of dextrin from densitometric data was studied in case of mixed food preparations containing dextrin which was impossible to be directly measured reducing sugars.

It was confirmed that the following correlation existed between the quantity spotted (C) and the spot intensity (A) ; $\log C = a \log A^2 + b$ (a, b : coefficient)

In order to evaluate DE value, following procedures were discussed :

(1) calculation of the contents of maltosaccharides in dextrin, (2) conversion to the quantity of reducing sugar expressed as glucose and (3) comparison with DE value by Lane - Eynon method.

- Recieved April 10, 1988 -

1 緒 言

デキストリンの分解度を示すものとして, DE 値(ぶどう糖として計算した還元糖含有量)があるが, デキストリンは, 関税率表上, DE 値が乾燥状態において全重量の 10%を超えるものは税番第 17. 02 項に, 10%以下のものは税番第 35. 05 項に分類される。また, デキストリソを含有する調製品についても, デキストリンの DE 値によって, 関税率表の取扱いが異なることがある。

このように, デキストリンについては, DE 値の定量が関税率表分類において重要な分析項目となるが, デキストリンそのものの DE 値の定量法については, レイン・エイノン法による定量法(関税中央分析所参考分析法 No.21)が既に確立されている。

しかし, デキストリンを含有する調製品, 例えば, DE 値の小さいデキストリンを少量含有するミルク調製品中のデキストリンの DE 値を, レイン・エイノン法

*大蔵省税關中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

により定量する場合、全還元糖分から乳糖分を差し引いた残りの還元糖分の割合が非常に小さいため、デキストリンの DE 値を正確に定量することは困難である。

ここでは、レイン・エイノン法に代えて、薄層クロマトグラフィーによりデキストリンの DE 値を定量することを目的として、デキストリンの薄層クロマトグラムにおける構成糖のスポット強度とレイン・エイノン法により求めた DE 値との関係等について検討したので報告する。

2 実験

2.1 試料

DE 値の異なるデキストリン 5 種類（以下、DB9.2, E11.8, DB15, DB18, DE33 と記載する。）
ぶどう糖、麦芽糖（和光純薬）
マルトリオース、マルトテトラオース（シグマ）

2.2 薄層クロマトグラフィーの条件

薄層板：シリカゲル 60, 20 × 20 cm (メルク)
展開液：イソプロパノール-酢酸-水 (4:1:1
V/V/V)
発色液：ジフェニルアミン - アニリン - 85%りん
酸 - メタノール (9.6g - 9.6g - 80ml -
800ml)

2.3 クロマトスキャナの条件

装置：島津二波長クロマトスキャナ CS-910
測定方式：二波長ジグザグスキャン
試料側波長：400nm
対照側波長：700nm
照射光束：1.25 × 1.25mm
積分範囲：16mm
積分感度：1 (CH₂)

2.4 薄層クロマトグラフィー及びスポット強度の測定

デキストリンの水溶液を薄層板にスポットし、約 15cm 展開し、風乾した。十分に乾燥してから、薄層板を発色液の中に 30 秒間浸漬後、取り出して液を切り、105 の乾燥器中で 20 分間加熱して発色させ、発色後 1 時間経過後にクロマトスキャナによりデキストリン

の各スポットの強度を測定した。また、ぶどう糖、麦芽糖及びマルトリオースの各種の濃度の水溶液について、上記と同様に操作して、スポット強度を測定し、検量線を作成した。

2.5 還元糖含有量の測定

デキストリン、ぶどう糖、麦芽糖、マルトリオース及びマルトテトラオースについて、レイン・エイノン法により、ぶどう糖として定量した還元糖含有量を求めた。

3 結果及び考察

3.1 DE 値（滴定法による定量値）及び水分
各種デキストリンの DE 値（滴定法による定量値）
及び水分を Table 1 に示した。

Table 1 DE value(measured by titration)and moisture of dextrans

Dextrins	DE value(%)		Moisture (%)
	Method A	Method B	
DE 9.2	9.2	11.1	7.1
DE 11.8	11.8	14.1	6.5
DE 15	14.8	17.0	4.5
DE 18	18.7	21.3	3.8
DE 33	32.8	35.0	3.9

Method A : Fehling-Laman-Schoorl method

Method B : Lane-Eynon method

フェーリング・レーマン・ショール法により求めた DE 値と、レイン・エイノン法により求めた DE 値との間に、絶対値で 2%程度の差が認められるが、これは、主として、銅イオンに対する還元力が比較的弱いオリゴ糖の反応の差異によるものと考えられる。

3.2 薄層クロマトグラムのプロファイル曲線

デキストリンの薄層クロマトグラムのプロファイル曲線を Fig. 1 に示した。

スポット量は、各デキストリンとも同じ量であるが、DE 値の大きいデキストリンほど、各構成糖（ぶどう糖を基準とした重合度が 7 以下のもの）のスポット強

ノート 薄層クロマトグラフィーによるデキストリンの DE 値と糖組成の検討

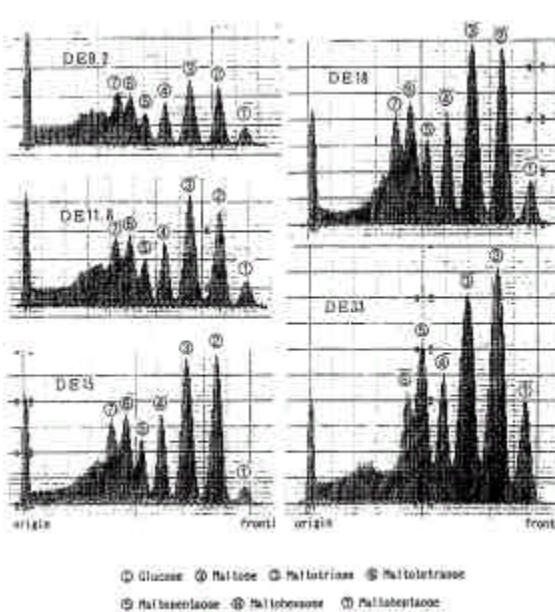


Fig. 1 Profile curves of thin-layer chromatograms of dextrans

度が大きくなっていることから、これらの糖のスポット強度と DE 値との間に相関関係があることが推定される。ただし、デキストリン DE 11.8 と DE 15 のぶどう糖のスポット強度を比較すればわかるように、DE 値が同じデキストリンであっても、製造条件によって、ぶどう糖含有量が異なるので、ぶどう糖のみのスポット強度から DE 値の大小は予測できない。

なお、DE 33 のデキストリンには、マルトヘプタオースのスポットが認められず、分解度が高いことに一致する。

3.3 標準糖の検量線

ぶどう糖、麦芽糖及びマルトトリオースについて、スポット量とスポット強度との関係を求めて作成した検量線を Fig. 2 に示した。

横軸（普通目盛）をスポット強度（A）の 2 乗の対数値、縦軸（対数目盛）をスポット量（C）としてプロットすると、ぶどう糖、麦芽糖及びマルトトリオースのいずれも、ほぼ直線関係を示した。したがって、スポット量（C）とスポット強度（A）との間に、次式が成立立つと考えられる。

$$\log C = a \log A^2 + b \quad (\text{ただし, } a, b \text{ は係数})$$

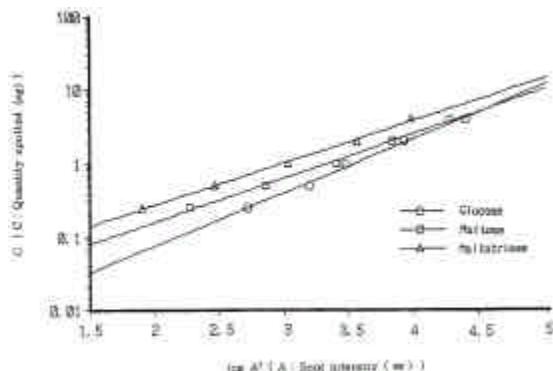


Fig. 2 Calibration curves of saccharides

各糖の関係式は次のとおりであった。

$$\text{ぶどう糖: } \log C = 0.73844 \log A^2 - 2.60011$$

$$(r = 0.99707)$$

$$\text{麦芽糖: } \log C = 0.60855 \log A^2 - 2.01383$$

$$(r = 0.99762)$$

$$\text{マルトトリオース: } \log C = 0.57899 \log A^2 - 1.72184$$

$$(r = 0.99854)$$

3.4 糖組成

デキストリンの薄層クロマトグラムの構成糖のスポット強度から、標準糖の検量線を用いて各構成糖の重量を求め、デキストリンのスポット量に対する百分率として糖組成を算出した結果を、Table 2 に示した。なお、マルトテトラオース以上の重合度を有する構成糖については、便宜、マルトトリオースの検量線を用いた。

Table 2 Sugar composition of dextrans

Saccharides	Dextrin				
	DE 9.1(%)	DE 11.8(%)	DE 15(%)	DE 18(%)	DE 33(%)
Glucose	8.33	0.60	0.88	1.46	5.60
Maltose	2.04	3.99	6.87	8.54	25.30
Maltotriose	2.04	4.03	7.63	13.26	22.35
Maltosepentose	1.20	2.13	3.89	4.60	8.59
Maltosehexose	0.85	1.81	2.03	3.43	12.30
Maltoseheptose	1.38	2.06	4.00	6.26	5.01
Maltoseoctose	1.42	2.50	3.51	5.33	—
Total	9.66	18.34	38.53	43.58	74.59

3.5 マルトオリゴ糖の還元力

ぶどう糖、麦芽糖、マルトトリオース及びマルトテトラオースについて、レイン・エイノン法により、ぶ

どう糖として定量した還元糖含有量(%)を求め、横軸(対数目盛)をオリゴ糖の重合度(n)、縦軸(対数目盛)を還元糖含有量(D)としてプロットすると、Fig. 3に示したように、ほぼ直線関係が得られ、この直線の式は次のとおりである。

$$\log D = -0.77747 \log n + 2.00998$$

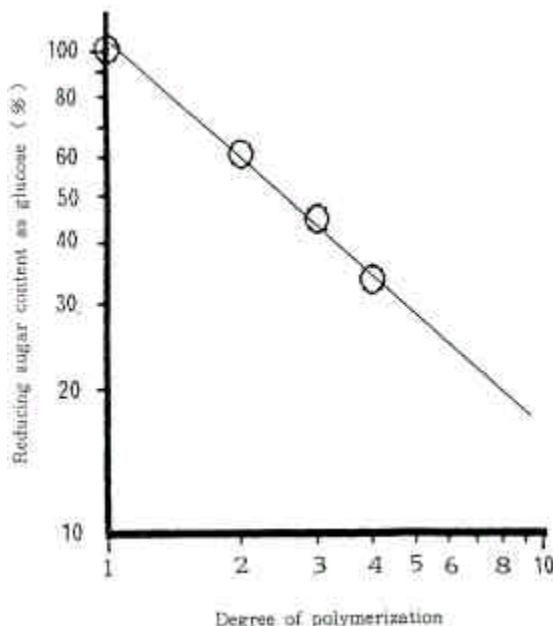


Fig. 3 Relationship between degree of polymerization and reducing sugar content expressed as glucose in maltosaccharides

Table 3 Reduction power ratio of maltosaccharides
(Glucose = 1.000)

Maltosaccharides	Reduction power ratio
Glucose	1.000
Maltose	0.612
Maltotriose	0.444
Maltotetraose	0.336
Maltopentaose	0.286*
Maltohexaose	0.248*
Maltoheptaose	0.220*

*Calculated value (cf. Fig. 3)

この式を用いて、重合度5~7のマルトオリゴ糖について、ぶどう糖として定量した還元糖含有量の推定値を算出し、重合度4以下のマルトオリゴ糖についての実測値と合わせて、各マルトオリゴ糖のぶどう糖に対する還元力の比としてTable 3に示した。

3.6 ぶどう糖換算糖組成とDE値との関係

Table 3を用いて、Table 2で示したデキストリンの各構成糖の含有量を、還元力を基準としてぶどう糖に換算した結果を、Table 4に示した。Table 4の下段の合計含有量は、含水状態におけるDE値(測定値)に対応すると考えられ、この対応関係を示したのがFig. 4である。

Table 4 Sugar composition of dextrans converted into glucose content on the basis of reduction power

Saccharides	Dextrins				
	DE 4.21(%)	DE 11.8(%)	DE 15(%)	DE 18(%)	DE 33(%)
Glucose	0.33	0.60	0.38	1.48	5.60
Maltose	1.25	2.40	4.39	8.33	14.25
Maltotriose	1.08	2.06	3.39	6.00	9.88
Maltotetraose	0.60	0.72	1.21	1.45	2.21
Maltopentaose	0.34	0.56	0.68	0.98	1.70
Maltohexaose	0.34	0.60	1.12	1.73	1.34
Maltoheptaose	0.21	0.36	0.77	1.17	—
Total	5.95	7.56	11.65	17.12	36.40

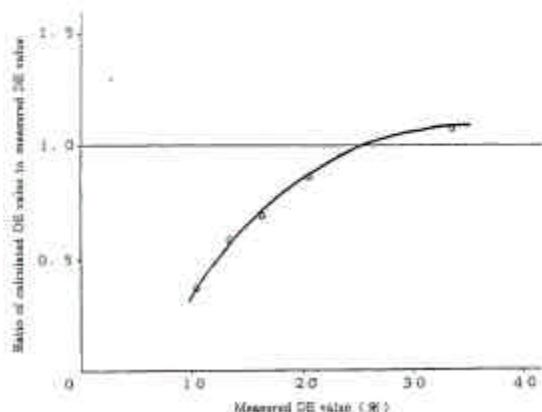


Fig. 4 Relationship between DE value calculated the basis of TLC spot intensity and DE value measured by Lane-Eynon method in dextrans in the wet state

ノート 薄層クロマトグラフィーによるデキストリンの DE 値と糖組成の検討

理論的には、Fig. 4 の縦軸の値は、いずれの DE 値のデキストリンも 1 に近い値を示すはずであるが、実際には、かなり異なり、特に DE 値の小さいデキストリンほど、大きくはずれた値を示した。

この原因の一つとして、Table 2 で示したデキストリンの糖組成を算出する際に、マルトテトラオース以上の重合度を有する構成糖については、便宜、マルトトリオースの検量線を用いたことが考えられる。同一のスポット量であれば、重合度の大きい糖ほどスポット強度は小さいはずであるから、マルトテトラオース以上の重合度を有する糖に対してマルトトリオースの検量線を用いると、これらの糖の重量は実際よりも少なく算出されることになる。

さらに、今回は、マルテンタオース以上の重合度を有する糖の使用ができなかったため、これらの糖のぶどう糖に対する還元力の比については、推定値を使用したこと、理論値からはずれる原因の一つとなつたと考えられる。

その他、理論値からはずれる原因として、薄層クロマトグラフィーにおけるスポット量の正確性、スポット強度の測定誤差、さらには、デキストリンのように多数の成分から成るもの薄層クロマトグラフィーにおける一つの成分に他の成分が及ぼす影響等が考えられる。

なお、DE 値の小さいデキストリンほど理論値から大きくはずれたのは、計算に入れなかったマルトオクタオース以上の重合度の糖の含有量が、DE 値の小さいデキストリンほど大きいためとも考えられる。

以上のように、デキストリンの薄層クロマトグラフィー

を行って、スポット強度から検量線を用いて構成糖の重量を算出し、これらを還元力を基準としてぶどう糖量に換算した合計含有量から、デキストリンの DE 値の算出を試みたが、この方法では、DE 値の相対的な大小の比較はできるが、定量は困難であることがわかった。

4 要 約

薄層クロマトグラフィーによりデキストリンの DE 値を定量することを目的として、デキストリンの薄層クロマトグラムにおける構成糖のスポット強度と DE 値との関係等について検討した。

一般に、デキストリンの各構成糖（重合度 7 以下）のスポット強度は、DE 値の大きいデキストリンほど大きいが、ぶどう糖のみのスポット強度の大小で、DE 値の大小を論じることはできない。

薄層クロマトグラフィーにおいては、スポット量 (C) とスポット強度 (A) との間に、次式が成立つと考えられ、この関係を利用して直線的な検量線が作成できる。

$$\log C = a \log A^2 + b \quad (\text{ただし, } a, b \text{ は係数})$$

デキストリンの薄層クロマトグラフィーを行って、スポット強度から検量線を用いて構成糖の重量を算出し、これらを還元力を基準としてぶどう糖量に換算した合計含有量から、デキストリンの DE 値の算出を試みたが、この方法では、DE 値の相対的な大小の比較はできるが、定量は困難である。

文 献

- 1) 浜口栄次郎、桜井芳人監修：シガーハンドブック、朝倉書店 (1964)
- 2) 二国二郎編：デンプンハンドブック、朝倉書店 (1963)
- 3) R. Gauch, U. Leuenberger and E. Baumgartner : J. Chromatogr., 174, 195 (1979)
- 4) 山崎光広、佐藤宗衛、宮崎博：本誌, 27, 147 (1987)