

穀粉調製品中の変性でん粉の定性方法について

鞆 智子*、木原 尚子*、小澤 啓治*、富田 健次*、笹谷 隆*

Qualitative Analysis of Modified Starch in Flour Preparation

Satoko TOMO*, Shoko KIHARA*, Keiji OZAWA*, Kenji TOMITA* and Takashi SASATANI*

*Yokohama Customs Laboratory

2-1-10, Shinurashima-chou, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0031 Japan

Flours or mixtures of flours and starch are classified in Chapter 11, whereas mixtures of flours and modified starch are classified in Chapter 19. These two fall under different HS codes and their tax rates differ, thus we should confirm whether a flour preparation contains modified starch or not. This study showed that it was difficult to obtain a desirable result by analyzing imported goods using customs analysis method No. 403, since the imported goods do not contain enough modified starch for a qualitative analysis. Nevertheless, we found that, by comparing the Brabender-viscogram of the imported goods with that of samples made by mixing materials submitted by manufacturers in the same proportion as the imported goods, we can confirm the ingredients of the imported goods. In addition to the result of the Brabender-viscography, by performing a qualitative analysis of modified starch submitted by manufacturers, we were able to show that the imported goods were a flour preparation classified in Chapter 19.

1. 緒 言

米粉や小麦粉等の穀粉は第11類に分類される。また、天然のでん粉も第11類に分類されるが、天然のでん粉に各種加工を施して、本来の構造や物性の一部を改質、改善したでん粉¹⁾（変性でん粉）は第35類に分類される。穀粉と天然のでん粉（未処理でん粉）の混合物は、単に第11類の物品同士を混合したものであるため第11類に留まるが、穀粉と変性でん粉の混合物は、穀粉調製品として第19類に分類される場合が多い。

第11類の穀粉に分類される場合、また第19類の穀粉調製品であっても穀粉含有量が全重量の85%を超える場合には、穀粉の種類によって関税のほか、「主要食糧の需給及び価格の安定に関する法律」に基づく米穀等輸入納付金も課されることになるため、穀粉含有量85%以下の穀粉調製品と比較して、税率の格差が非常に大きい。

したがって、穀粉含有量85%以下の穀粉調製品として輸入申告があった場合、関税率表の解釈に関する通則に従い、まず項を決定（当該物品が第19.01項に分類される物品であることを確認）し、次いで号以下を決定（穀粉含有量が全重量の85%以下であること及び穀粉の種類を確認）する必要がある。現在、これらの分析依頼に対し、税関分析法No.121「米粉とでんぶん誘導体調製品中の米粉の定量方法」を準用した穀粉含有量の算出及び検鏡等に

よる穀粉の種類の確認は行っているが、分類上の前段階に当たる「第19類に分類される物品であること」を確認する方法は定められていない。

そこで今回、穀粉調製品として申告された物品が、正しく第19類の物品であることを確認する方法を検討した。

2. 実 験

2. 1 試料

2. 1. 1 試料

穀粉：小麦粉2種（以下、小麦粉[a], [b]）

もち米粉

うるち米粉

（穀粉調製品の輸入時に添付されたもの）

未処理でん粉：タピオカでん粉（輸入品）

うるち米でん粉（SIGMA製）

変性でん粉：アセチル化小麦でん粉

アセチル化タピオカでん粉

リン酸架橋もち米でん粉

（穀粉調製品の輸入時に添付されたもの）

2. 1. 2 代用試料

2.1.1に示した穀粉と未処理でん粉又は変性でん粉を、以下の組み合わせ及び穀粉含有量となるように混合調製したものを、輸入

* 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

貨物の代用試料 (model sample) とした。

- A : 小麦粉[a] (83%) & アセチル化タピオカでん粉
- A-1 : 小麦粉[a] (80%) & アセチル化タピオカでん粉
- B : 小麦粉[a] (83%) & 未処理タピオカでん粉
- C : 小麦粉[b] (83%) & アセチル化タピオカでん粉
- D : もち米粉 (83%) & リン酸架橋もち米でん粉
- E : もち米粉 (83%) & 未処理うるち米でん粉

2. 2 分析装置及び分析条件

2. 2. 1 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

装置 : Nicolet Magna IR 750 II (ニコレ製)

測定条件 : KBr 錠剤法

2. 2. 2 ブラベンダービスコグラフ

装置 : Brabender Viscograph-E (Brabender 社製)

測定条件 : 昇温 30—92°C (1.5°C/min)

92°Cで 5min 保持

回転数 75rpm

2. 2. 3 ケルダール自動窒素定量装置

装置 : KJEL-AUTO SAMPLER SYSTEM DTP-4S
(なかやま理化製作所製)

2. 3 実験

2. 3. 1 穀粉調製品中変性でん粉の直接定性

2. 3. 1 (1) アセチル化でん粉の定性

代用試料 A、B 及び代用試料の原料を用いて、アセチル化でん粉の定性試験を行い、反応の有無を確認した。定性試験は、税関分析法 No.403「でん粉誘導体の分析法」に定められた赤外吸収スペクトル法にて、2.2.1 の条件により行った。

2. 3. 1 (2) リン酸架橋でん粉の定性

代用試料 D、E 及び代用試料の原料を用いて、リン酸架橋でん粉の定性試験を行い、反応の有無を確認した。定性試験は、税関分析法 No.403「でん粉誘導体の分析法」に定められた沈降性の確認にて行った。

2. 3. 2 提出穀粉及び提出変性でん粉を用いた間接確認

2. 3. 2 (1) ブラベンダービスコグラフィー

小麦粉及び小麦粉を使用した代用試料は 50g、米粉及び米粉を使用した代用試料は 42g を専用カップに秤量した。専用ビュレットで 450mL の水を量り取り、そのうち約 250mL 程度の水を専用カップに入れ、試料を練らないようにダマを専用へらで潰して攪拌し、測定容器に移した。残りの水で専用カップを数回共洗いし、全量を測定容器に移した。試料懸濁液の粘度変化を、2.2.2 の条件により測定した。

また、模擬試料 (mix sample) として、必要に応じた穀粉含有量となるように、穀粉及び未処理でん粉又は変性でん粉を専用カップに直接秤量し、同様に測定した。

2. 3. 2 (2) 穀粉含有量の算出

代用試料 A-1、B、C、小麦粉[a]及びアセチル化タピオカでん粉を用いて、2.2.3 の装置により窒素を定量し、代用試料中の穀粉含有量を算出した。

3. 結果及び考察

3. 1 輸入穀粉調製品について

第 19 類の穀粉調製品として輸入申告される物品は、穀粉 (米粉又は小麦粉) 83%、変性でん粉 17% となるように混合したものが多い。これは、第 19.01 項内に穀粉含有量 85% という基準が存在するため、2% 程度の余裕を持たせているものと推定される。変性でん粉の原料は、その製品により、米、小麦、タピオカ等様々であるが、変性方法は、アセチル化又はリン酸架橋の 2 方法が大部分である。

また、税関は輸入者に対し、穀粉調製品の輸入申告の際には、製造原料として用いた穀粉及び変性でん粉 (以下、提出穀粉及び提出変性でん粉と表記する。) を提出することを懇意している。

3. 2 輸入貨物中のアセチル化でん粉の直接定性

アセチル化でん粉の赤外吸収スペクトルを測定すると、アセチル基由来の吸収が 1730 cm⁻¹ 付近に観察される。吸収強度は置換度 (DS 値 : Degree of Substitution) の大きさに対応する²⁾。

2.3.1(1)に示した各試料における 1730 cm⁻¹ 付近の赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す。アセチル化でん粉 (DS=0.019) 単独では吸収が認められたが、未処理でん粉では吸収が認められなかった。小麦粉及び代用試料 B においても同様に吸収が認められなかった。

アセチル化でん粉を含有する物品の見かけ上の置換度は、元のアセチル化でん粉の置換度に含有割合を乗じた値に近似し、吸収強度は見かけ上の置換度と同等であることが報告されている³⁾。代用試料 A はアセチル化でん粉 (DS=0.019) を 17% 含むことから見かけ上の置換度は 0.0032 程度であると考えられるが、吸収強度がごく弱いためか、吸収は確認できなかった。

以上の結果から、輸入貨物自体をアセチル化でん粉の定性試験の試料に用い、直接的にアセチル化でん粉の混合を確認することは困難であると考えられる。

3. 3 輸入貨物中のリン酸架橋でん粉の直接定性

沈降性試験において、架橋型のでん粉はその構造により膨潤が抑制され、未処理でん粉と比べてゲルの体積が小さくなる (沈降性を示す)⁴⁾。

2.3.1(2)に示した各試料における沈降性を Fig.2 に示す。リン酸架橋でん粉単独では沈降性が認められた (沈降積 8.6mL) が、未処理でん粉では沈降性が認められなかった。もち米粉及び代用試料 E においても同様に沈降性が認められなかった。代用試料 D は、リン酸架橋でん粉を 17% 含むものの、沈降性は確認できなかった。

以上の結果から、輸入貨物自体をリン酸架橋でん粉の定性試験の試料に用い、直接的にリン酸架橋でん粉の混合を確認することは困難であると考えられる。

3. 4 提出穀粉及び提出変性でん粉を用いた間接確認

以上の結果より、輸入貨物自体を試料に用い、税関分析法 No.403 を準用して直接的に変性でん粉の混合を確認することは困難であることが分かった。これとは別に、米粉調製品などを

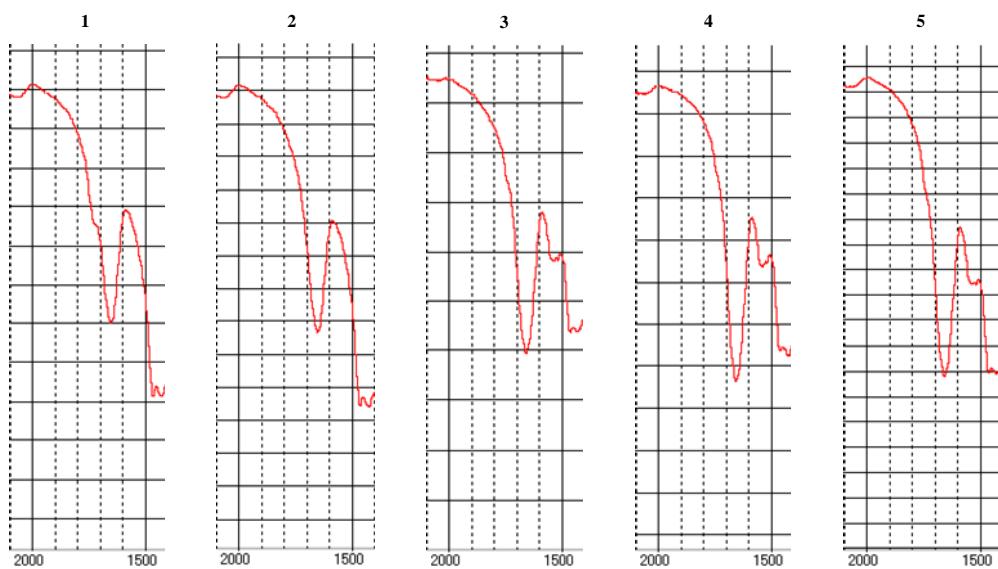


Fig.1 Infrared spectra of various samples

- 1:tapioca starch acetate
- 2:tapioca starch
- 3:wheat flour
- 4:model sample B (wheat flour & tapioca starch)
- 5:model sample A (wheat flour & tapioca starch acetate)



Fig.2 Sedimentation of various samples

- 1:glutinous rice distarch phosphate
- 2:non-glutinous rice starch
- 3:glutinous rice flour
- 4:model sample E (glutinous rice flour & non-glutinous rice starch)
- 5:model sample D (glutinous rice flour & glutinous rice distarch phosphate)

¹H NMR スペクトル法で直接分析することにより、含有するでん粉誘導体の置換基の種類を定性できる可能性が示唆されている⁵⁾。

一方、提出変性でん粉のみであれば、税関分析法 No.403 による定性が可能である。そこで次に、提出穀粉及び提出変性でん粉を利用して、間接的に輸入貨物が第 19 類の穀粉調製品であることを確認する方法を検討した。

提出原料を用いる間接確認の場合、輸入貨物自体を用いる直接確認とは異なり、税関分析法 No.403 による提出変性でん粉の性状確認だけでは不十分である。「提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことを根幹とした上で初めて、提出変性でん粉の性状確認が意味を持つ。従って、「提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことを分析によって示す必要がある。今回我々はその手法として、ブラベンダービスコグラフィーに着目した。

3. 5 ブラベンダービスコグラフィー

ブラベンダービスコグラフィーは、でん粉の糊化特性を、粘性の変化に基づき測定する装置である。穀粉の主成分もでん粉であることから、同様に測定が可能である。

植物種が異なれば、当然得られるでん粉は異なる。また同一の植物種であっても、でん粉は植物細胞内で代謝と関連して存在している物質であるので、植物の生育環境、生育状態、収穫時期等の様々な要因がでん粉の性質に影響を及ぼす⁶⁾。更に、変性でん粉は元の未処理でん粉とは異なる糊化特性を示す場合が多く、変性方法及び変性の程度によっても差が生じる⁷⁾。

従って、穀粉及びでん粉は、製造ロット等により異なる糊化特性を有し、異なるブラベンダービスコグラム（以下、ビスコグラムと略記する。）が得られると考えられる。そこで、この差異が穀粉とでん粉の混合物においても観察されるのかを確認した。

3. 5. 1 未処理でん粉と変性でん粉の判別

代用試料 A 及び代用試料 B のビスコグラムを Fig.3 に示す。変性でん粉及び未処理でん粉の糊化特性の差異は、同一の穀粉に対しそれらを少量（17%）加えた混合物においても、ビスコグラムの形状の差異として確認されることが分かった。

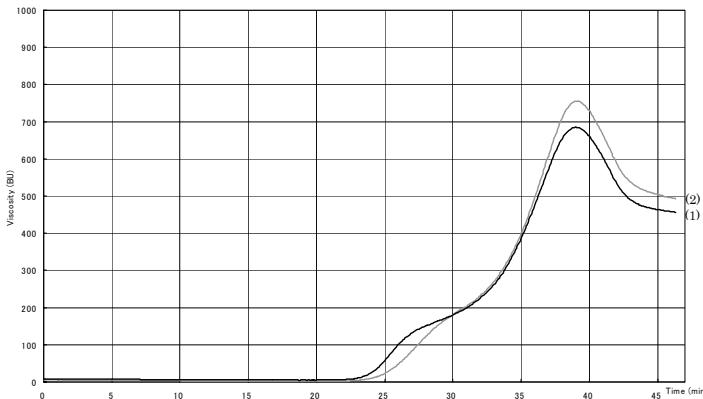


Fig.3 Viscograms of tapioca starch acetate or tapioca starch in wheat flour
(1) model sample A (50g, wheat flour[a] & tapioca starch acetate)
(2) model sample B (50g, wheat flour[a] & tapioca starch)

3. 5. 2 製造ロットの異なる穀粉の判別

代用試料 A 及び代用試料 C のビスコグラムを Fig.4 に示す。製造ロットの異なる穀粉の糊化特性の差異は、同一の変性でん粉を少量（17%）混合したとしても、ビスコグラムの形状の差異として確認されることが分かった。

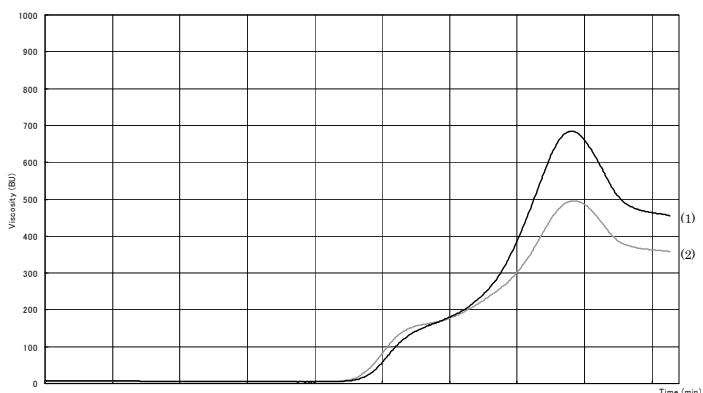


Fig.4 Viscograms of tapioca starch acetate in wheat flour[a] or wheat flour[b]

- (1) model sample A (50g, wheat flour[a] & tapioca starch acetate)
- (2) model sample C (50g, wheat flour[b] & tapioca starch acetate)

3. 6 模擬試料とのビスコグラム比較

3.5 の結果から、混合物の構成要素のうち穀粉又はでん粉のどちらか片方が異なるだけでも、ビスコグラムの形状に差異が生じることが分かった。従って逆に、両方の構成要素が共通の混合物同士ならばビスコグラムが一致すると推測される。

そこで、代用試料 A と同じ穀粉含有量になるように、代用試料 A の原料である小麦粉[a]及びアセチル化タピオカでん粉を秤量し、模擬試料 A とした。代用試料 A 及び模擬試料 A のビスコグラムを Fig.5 に示す。同一組成であるこれらのビスコグラムは、このように再現性のレベルで一致した。

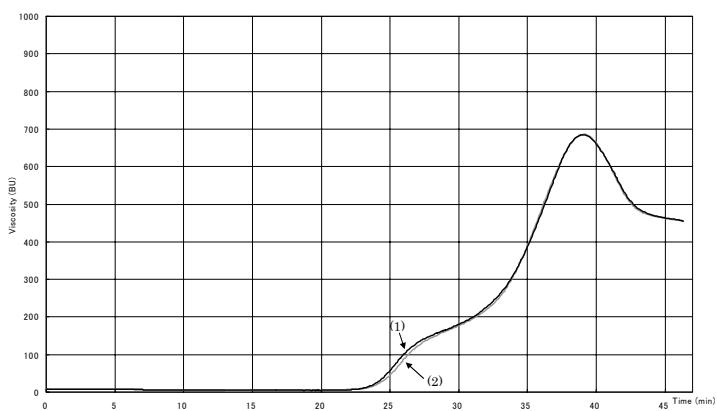


Fig.5 Reproductivity of Brabender-Viscogram
(1) model sample A (50g, wheat flour[a] & tapioca starch acetate, 83 : 17)
(2) mix sample A (50g, wheat flour[a] + tapioca starch acetate, 83 : 17)

以上の結果から、提出穀粉及び提出変性でん粉から作製した模擬試料をブラベンダービスコグラフィーの試料に用い、輸入貨物と比較することで、「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことが確認できる可能性がある。

3. 7 穀粉含有量の影響

しかし、穀粉調製品の穀粉含有量が輸入申告通りであることは少なく、上下数%程度の差はよく見られる。穀粉含有量が異なれば、穀粉調製品としての糊化特性も当然異なってくることが予想される。

そこで、ビスコグラムの形状が穀粉含有量の違いによりどのよ

うな影響を受けるのかを確認するため、穀粉含有量90%～50%と10%ずつ変えた模擬試料、穀粉及び変性でん粉（穀粉含有量100%及び0%に相当）のビスコグラム（以下、ビスコグラムパターンと表記する。）を測定した。穀粉と変性でん粉の組み合わせを変えて測定したビスコグラムパターン4種類をFig.6に示す。

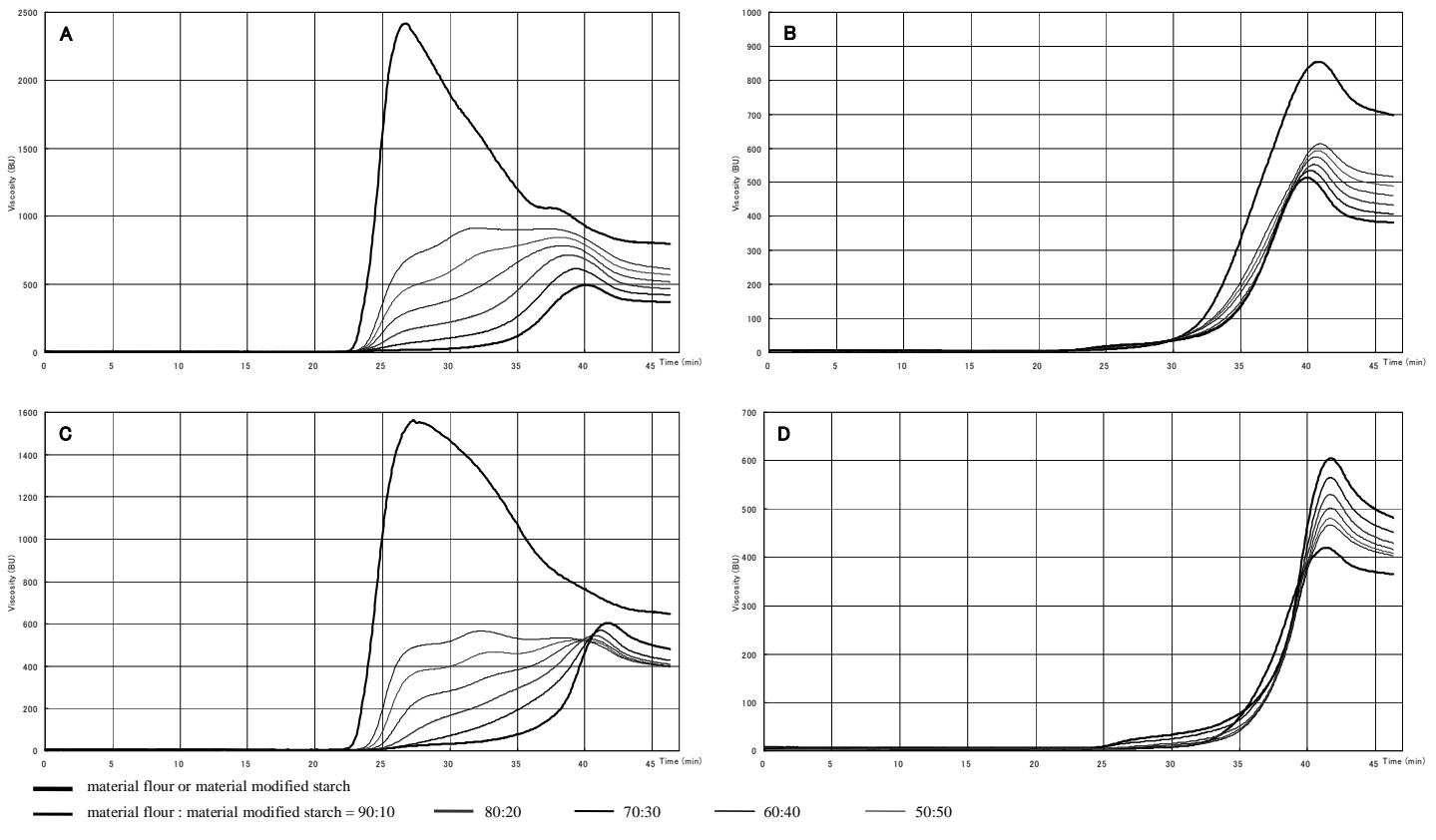


Fig.6 Viscogram pattern

A:50g, wheat flour & tapioca starch acetate

C:42g, non-glutinous rice flour & tapioca starch acetate

B:50g, wheat flour & wheat starch acetate

D:42g, non-glutinous rice flour & wheat starch acetate

この結果から、穀粉調製品は構成要素の違いだけでなく、穀粉含有量によっても、ビスコグラムの形状に差異が生じることが分かった。従って、構成要素が共通であることに加え、穀粉含有量も一致している混合物同士ならばビスコグラムが一致すると推測される。

また、模擬試料のビスコグラムに関しては、穀粉含有量と連動した変化をしていることが確認された。しかし、模擬試料のビスコグラムが構成要素のビスコグラム間に収まるとは限らず、ビスコグラム同士が交差・収束している場合も見られるなど、複数のビスコグラムパターンに共通する原則を見出すことはできなかつた。穀粉調製品の糊化特性は、構成要素単独の糊化特性の単純な和ではなく、構成要素の組み合わせにより生じる様々な相互作用の影響を受けていると考えられる。

このことを踏まえた上で3.6の方法を再検討すると、輸入貨物の穀粉含有量が輸入申告通りであると見なして模擬試料を作製す

る方法では、輸入貨物の実際の穀粉含有量ではない可能性があり、ビスコグラムの変動要因が構成要素と穀粉含有量の2点になってしまふため、分析手法として不足であると判断せざるを得ない。プラベンドービスコグラフィーを「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことの確認に用いるためには、穀粉含有量という変動要因をなくす必要がある。

3. 8 税関分析法No.121の活用

税関分析法No.121は、米粉調製品の窒素量をケルダール法等により定量し、原料米粉及び原料変性でん粉の窒素量と比較することにより、調製品中の米粉含有量を算出する分析法である。現在、小麦粉調製品中の小麦粉含有量の算出においても本法を準用している。ただし、適用する前提条件として「輸入貨物が第19類の物品であること」が、及び正確な穀粉含有量を算出する条件として「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素であるこ

と」が挙げられる。税関分析法 No.121 は、正確には「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」という仮定条件下で、その条件に基づく穀粉含有量を算出できる分析法である。

一方、プラベンドービスコグラフィーは 3.7 に示した通り、穀粉含有量が変動要因とならない（輸入貨物の穀粉含有量が判明している）条件下で、「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことが確認できる手法であり、従ってプラベンドービスコグラフィーと税関分析法 No.121 は相互補完の関係であるといえる。

そこで、プラベンドービスコグラフィーと税関分析法 No.121 を併用する方法（以下、併用法と略記する。）を考案した。「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」という仮定条件下で、税関分析法 No.121 で算出した穀粉含有量で模擬試料を作製すれば、穀粉含有量という変動要因はなくなり、ビスコグラムはその仮定条件の真偽を判定する手段となる。仮定条件が真であれば、模擬試料と輸入貨物は構成要素が共通であり、なおかつ穀粉含有量も一致している混合物同士ということになり、ビスコグラムが一致するはずである。逆にビスコグラムが一致しなければ仮定条件が正しくないことが判定できると考えられる。

3. 9 有効性の検証

「小麦粉[a]及びアセチル化タピオカでん粉が原料として提出されている。輸入申告での穀粉含有量は 83%」という輸入申告例を想定し、代用試料 A-1, B 及び C を使用して、併用法の有効性を検証した。

3. 9. 1 輸入申告通りの穀粉含有量の模擬試料と比較

3.6 のように、穀粉含有量が輸入申告通りであると見なすと、作製する模擬試料は 3.6 で作製した模擬試料 A と同一である。代用試料 3 種及び模擬試料 A のビスコグラムを Fig.7 に示す。どの代用試料も模擬試料 A とビスコグラムの形状が異なることが確認されるが、構成要素及び穀粉含有量の関与は判然としない。

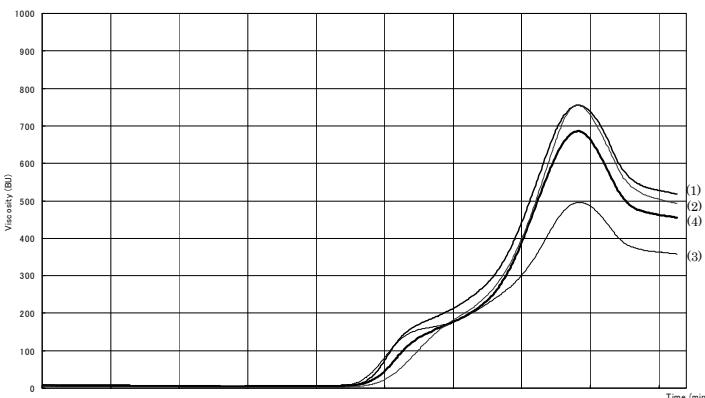


Fig. 7 Viscograms of model samples and mix sample in the proportion of import declaration

- (1) model sample A-1 (50g, wheat flour[a] & tapioca starch acetate, 80 : 20)
- (2) model sample B (50g, wheat flour[a] & tapioca starch, 83 : 17)
- (3) model sample C (50g, wheat flour[b] & tapioca starch acetate, 83 : 17)
- (4) mix sample A (50g, wheat flour[a] + tapioca starch acetate, 83 : 17)

3. 9. 2 併用法

税関分析法 No.121 を用い、提出原料の窒素量から代用試料中の小麦粉含有量を算出した結果を Table 1 に示す。代用試料 C は小麦粉含有量が 100% 超と算出された。これでは提出原料から模擬試料を作製することが不可能であり、この時点では仮定条件が正しくないことが示される。

Table 1 Content of wheat flour in model samples calculated by customs analysis method No.121 based on wheat flour[a] and tapioca starch acetate

sample	ingredient	wheat flour content (%)
model sample A-1	wheat flour[a] tapioca starch acetate	79.96
model sample B	wheat flour[a] tapioca starch	83.33
model sample C	wheat flour[b] tapioca starch acetate	119.46

代用試料 A-1 及び B について、算出された小麦粉含有量になるように小麦粉[a]及びアセチル化タピオカでん粉を秤量し、模擬試料 A-1 及び B とした。それぞれ対応する代用試料と模擬試料のビスコグラムを Fig.8 及び Fig.9 に示す。代用試料 A-1 と模擬試料 A-1 のビスコグラムは、Fig.5 と同様に再現性のレベルで一致した。一方、代用試料 B と模擬試料 B のビスコグラムは一致が見られなかった。

代用試料 A-1 のように、輸入申告と穀粉含有量が異なるだけの輸入貨物は、輸入申告の穀粉含有量の模擬試料とはビスコグラムが一致しない。しかし、併用法の穀粉含有量の模擬試料とはビスコグラムが一致する。従って仮定条件「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」が真であることが示される。

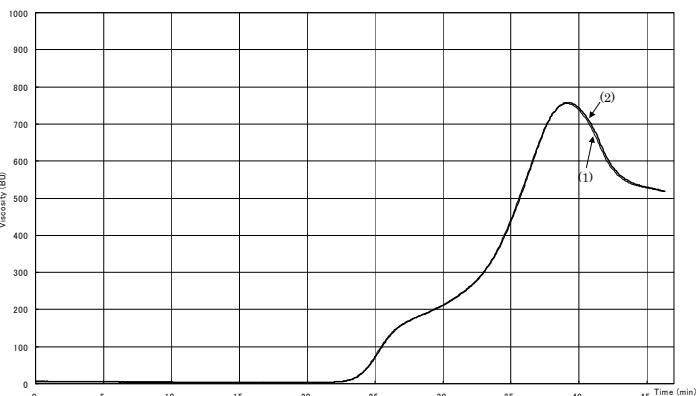


Fig. 8 Viscograms of model sample A-1 and mix sample A-1 in the proportion of Table 1
 (1) model sample A-1 (50g, wheat flour[a] & tapioca starch acetate, 80 : 20)
 (2) mix sample A-1 (50g, wheat flour[a] + tapioca starch acetate, 79.96 : 20.04)

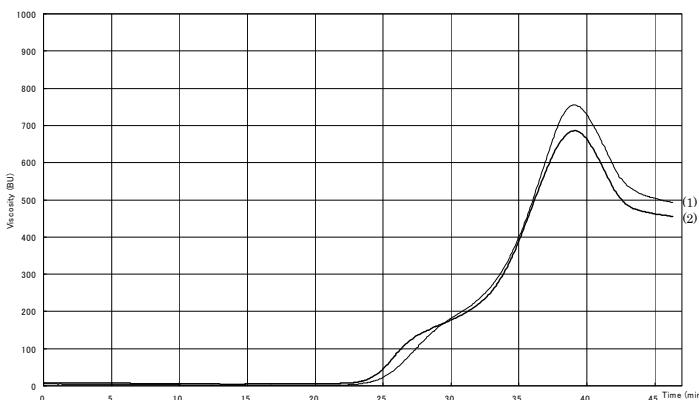


Fig. 9 Viscograms of model sample B and mix sample B in the proportion of Table 1

- (1)model sample B (50g, wheat flour[a] & tapioca starch, 83 : 17)
 (2)mix sample B (50g, wheat flour[a] + tapioca starch acetate, 83.33 : 16.67)

一方、代用試料B又はCのように、構成要素が提出穀粉及び提出変性でん粉の組み合わせでない輸入貨物は、輸入申告の穀粉含有量の模擬試料とはビスコグラムが一致しないことが多いものの、偶然一致する場合もあり、その挙動は様々である。しかし、併用法の穀粉含有量の模擬試料とはビスコグラムが一致しないか、又は算出される穀粉含有量が100%を超えてしまい模擬試料を作製できないかのどちらかである。従って仮定条件「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」が正しくないことが示される。

3. 10 第19類の確認法

以上の結果より、プラベンダービスコグラフィーと税関分析法No.121を併用することによって、輸入貨物の実際の穀粉含有量が輸入申告通りである場合だけでなく、輸入申告と異なっている場合でも、その差を構成要素の違いと判断を誤ることなく、「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことが確認できることが分かった。

それに加え、提出変性でん粉の定性を税関分析法No.403により行うことで、「輸入貨物は変性が確認された提出変性でん粉を構成要素として含有する」、すなわち「輸入貨物が第19類の物品であること」が間接的に確認できる。

今回の研究結果より想定される分析手順のフローチャートをFig.10に示す。

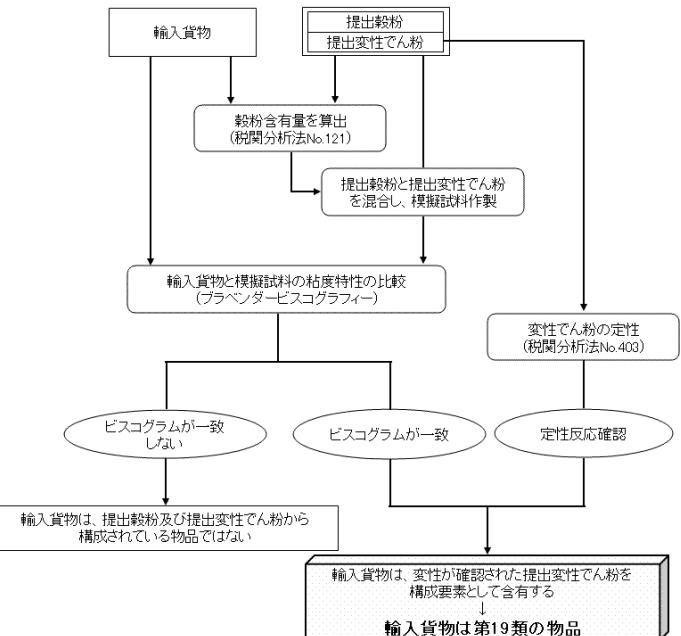


Fig. 10 Flow chart of plan for analysis of flour preparation

4. 要 約

穀粉調製品として輸入申告される物品が、正しく第19類の物品であることを確認する方法を検討した。税関分析法No.403を準用して輸入貨物自体を試料として直接的に変性でん粉の混合を確認することは困難であることが分かった。

プラベンダービスコグラフィーと税関分析法No.121を併用し、提出穀粉及び提出変性でん粉から作製した模擬試料並びに輸入貨物を分析試料とすることで、「提出穀粉及び提出変性でん粉が輸入貨物の構成要素である」ことが確認できることが分かった。それに加え、提出変性でん粉の定性を税関分析法No.403により行うことで、輸入貨物が第19類の物品であることが間接的に確認できる。

文 献

- 1) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，p.93 (2002)，(幸書房).
- 2) 関川義明、嶋田勝：関税中央分析所報, **27**, 1 (1987).
- 3) 松本康、矢ヶ崎国秀：関税中央分析所報, **30**, 57 (1991).
- 4) 氏原覚、関川義明、嶋田勝：関税中央分析所報, **27**, 25 (1987).
- 5) 竹元賢治、三浦徹、梅田寛、水田完、村上孝之、笹川邦雄、倉嶋直樹、朝長洋祐：関税中央分析所報, **44**, 43 (2004).
- 6) 二國二郎(監修)、中村道徳、鈴木繁男(編集)：“澱粉化学ハンドブック”，p.7 (1977)，(朝倉書店).
- 7) 水城勝美、出来三男：関税中央分析所報, **17**, 51 (1977).