

乳糖含有食品中のしょ糖定量について

平 松 錦 一

食品中のしょ糖定量にさいし、共存する他の糖類の影響について、考慮しなければならない。糖類のうち、特に、ラクトースの共存による、しょ糖への影響及び塩酸転化のさいの、ラクトースの動向について、Lane & Eynon 法を使用し、フェーリング液を還元するに要する糖液使用量を基準として、還元力の変化を考察した。

しょ糖転化条件においては、共存ラクトースは加水分解しがたく、又、共存の割合により、その影響に差のある事を、たしかめた。

1 緒 言

食品類のしょ糖分定量法として、現在、税関で主として行なわれている方法は、Lane & Eynon 法と、その変法である。

Lane & Eynon 法は、試料中に共存する糖類の、しょ糖定量に対する阻害、影響が比較的少ないといわれているが、各種糖類の共存の影響についての研究が比較的乏しく、具体的にいかなる誤差を生ずるか明らかでない点が多い。しかし、Lane & Eynon 法の精度、操作の簡単さ、迅速性は、鑑査資料、その他報文により認められているものであり、税関分析用として、主として採用されているゆえんも、ここにあるものと思われる。

我々の扱う食品類は多種多様であり、しょ糖以外に、グルコース、フラクトース、ラクトース、デキストリン、デンプン等の含有する事が多く、しょ糖定量のさい、これ等の混在物の影響ありとすれば、いかなる影響、誤差を生ずるか、明らかでなければ、Lane & Eynon 法の使用も不完全なものであると言わねばならない。

特に、ラクトース、マルトースのような 2 糖類が共存している時は、これ等の糖類の加水分解により還元力が増加すれば、その増加した値は、しょ糖の量として算出され高い値が出てくることになる。

当関においては、沖縄より "Milk Tablet" が比較的多く輸入される。本品は、しょ糖と粉乳を混じ成型したもので、関税については、関税定率法附則第 4 項により免除され、砂糖消費税については、砂糖消費税法附則

第 13 項により、しょ糖の含有量が全重量の 100 分の 50 を超えるものについては、当該品に含まれるしょ糖の重量に相当する重量の第 2 種のしょ糖を引き取るものとみなして、砂糖消費税を徴収せられる。

分析実績によれば、本品のしょ糖分は 40% 台で、砂糖消費税は非課税であるが、ラクトースの塩酸による転化時の影響について、十分検討されていないため、しょ糖に、ラクトースが混在している場合の、Lane & Eynon 法による、ラクトースのしょ糖定量におよぼす影響について、実験を試みた。

2 理 論

食品中に存在することの多い糖類の内、単糖類に属するグルコース、フラクトース、ガラクトースは、それ自身フェーリング液を還元する能力があり、2 糖類の内、ラクトース、マルトースは還元力を有するが、しょ糖は還元力が無いため、しょ糖定量のさい、稀塩酸で転化を行なわねばならない。この転化により、しょ糖より生ずる、グルコース、フラクトースを転化糖として、Lane - Eynon 法表より算出するさい、ラクトース、マルトースが稀塩酸により加水分解されるならば、当然還元力が増加し、転化糖の還元力に加わった力で与えられ、しょ糖分は高い値を与える。

各糖類のフェーリング液還元力を Table 1 に示す。⁽¹⁾

Table 1

Volume of Fehling's Solution Reduced by Different Sugars					Reducing Power in Terms of Glucose
0.5000 g glucose	reduces	105.2 ml	Fehling's solution		1.000
0.5000 g invert sugar	reduces	101.2 ml	Fehling's solution		0.962
0.5000 g fructose	reduces	97.2 ml	Fehling's solution		0.924
0.5000 g lactose	reduces	74.0 ml	Fehling's solution		0.703
0.5000 g maltose	reduces	64.2 ml	Fehling's solution		0.610
0.5000 g galactose	reduces	98.0 ml	Fehling's solution		0.932

Table 1 よりラクトースが完全に加水分解したとすれば還元力は0.966となり、転化糖よりやゝ高い。

ラクトースは、グルコース1分子とガラクトース1分子からなる2糖類で、グルコース基の還元基が結合にあずかっていないので、還元力を有する。普通、ラクトースと云われるものは1分子の結晶水を持った-含水ラクトースである。

酸と加熱すれば、1分子ずつのグルコースとガラクトースに加水分解され、還元力が増加する。

乳製品(粉乳、練乳等)中のしょ糖定量法は各種試みられてあるが、Lane & Eynon法については佐藤⁽²⁾が改良を行い食品衛生試験法にも採用されている。これによると、試液50mlに25%塩酸2.5mlを加へ、65°±1°の温湯中に20分浸し転化を行なっている。この転化条件により、しょ糖は完全に転化糖となり、ラクトースは、還元力を2.85%増加するため、ラクトースを転化糖として算出した量に還元力を増加した分の2.85%を加へたものを直接還元糖として、全糖分(転化糖として算出)から差引き、之に0.95を乗じて、しょ糖の%としている。

即ち、次式による

$$(A - B \left(1 + \frac{2.85}{100} \right)) \times 0.95 = \text{しょ糖 \%}$$

但し、A：転化糖量

B：ラクトース定量の際の滴定数に

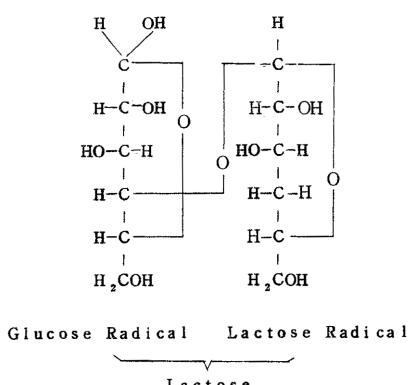
相当する転化糖量

又、マイルス変法⁽³⁾によれば、転化用塩酸はN-塩酸1mlを用い、しょ糖とラクトースとの混合比により、ラクトースの一定量が沈殿させる亜酸化銅量が相違するとして、マイルス転化糖表から算出した転化糖量から、ラクトースの量を1.4で除した値を減じ0.95を乗じてしょ糖としている。

従来、当関においては、Milk Tabletのしょ糖定量について、上記の佐藤の式を採用していたが、上式はしょ糖、

ラクトースの配合比の定まった練乳についてのものであり、塩酸による転化のさいのラクトースの還元力の増加の点及び2.85%の値について多少の疑義があるため、ラクトースの動向について再検討の要を感じた。

五嶋、瓢野⁽⁴⁾によれば、ラクトースの中性水溶液では、100, 20時間加熱しても殆んど加水分解は起らず、弱酸性溶液で、100, 20時間加熱すれば100%の加水分解度を得ている。又、金属イオン、特に微量の銅、ニッケルの添加により加水分解が促進され、2糖類の加水分解の際の酸素橋の切れ目は、酸素橋の酸素とC1との間にあり、ガラクトース基に近接した側で切れやすいと、結論している。



さらに、しょ糖、ラクトース混在物のラクトースの定量の際の補正について、Lane & Eynon⁽⁵⁾は、しょ糖、ラクトースの混合比3:1, 6:1、について、Fitelson⁽⁶⁾は、12:1, 15:1, 20:1の場合について報告している。

その表をTable 2に示す。

これまで述べたとおり、しょ糖、ラクトース混在時のしょ糖、ラクトースの定量には、夫々影響しあって何ら

Table 2 Lactose in the Presence of Sucrose(Corrections in milliliters to be added to burette readings)

10ml Soxhlet's Solutions

Burette Readings	Sucrose Lactose Ratios					
	3/1	6/1	10/1	12/1	15/1	20/1
15 ml	0.35	0.30	0.60	0.75	0.90	1.10
20	0.25	0.50	0.80	0.95	1.15	1.45
25	0.30	0.60	0.95	1.15	1.40	1.75
30	0.35	0.70	1.10	1.30	1.55	2.00
35	0.40	0.80	1.20	1.45	1.70	2.05
40	0.45	0.90	1.30	1.55	1.75	2.10
45	0.50	0.95	1.40	1.60	1.80	2.15
50	0.55	1.05	1.45	1.65	1.85	2.20

かの補正を行っている。

本研究は、上述の研究を基礎とし、Lane & Eynon 法を使用して、標準試料溶液のフェーリング液還元に要する液量を基準として、加水分解度、還元力の変化について検討を行なったものである。

3 実験及び結果

3.1 実験条件

使用糖類

1. しょ糖 試薬特級サッカロース
2. ラクトース 試薬特級ラクトース(一水塩)
3. グルコース 試薬特級グルコース
4. フラクトース 試薬特級フラクトース
5. 輸入 Milk Tablet

転化方法

試液 100ml 水溶液に対し、塩酸(比重 1.125)5ml を加へ、湯浴中 72 ± 1 で 10 分間転化後^{3-N} カセイソーダで中和

上記転化条件は、従来当関で行っている方法である。しょ糖及びラクトースの加水分解はこの条件で行なつたがラクトースについては一部、別の条件を実施した。

加水分解度及び還元力の比較は、Lane & Eynon 法による、フェーリング液を還元するに要する糖液所要量により検討した。条件を一定にするため、加熱温度、加熱時間(3 分以内)、等すべて Lane & Eynon 法の規定を厳密に実施し、メチレンブラーの添加量は、スポット 4 滴に規定した。フェーリング液の硫酸銅液のファクターは 1.0038 を用し、しょ糖の採取量は 2.85 g(転化により還元糖として 3g となる)、ラクトースの採取量は 3g 及び 2.85g

をそれぞれ精秤し、最終稀釈濃度は 100ml 当り、240 mg 及び 228 mg(ラクトース 2.85g 採取の場合)とした。

3.2 しょ糖の転化条件変化

しょ糖の定量にさいして、還元力を附与するために酸による転化を行なわねばならないが、転化条件には種々の方法があり、一定ではない。酸の濃度、加熱時間、加熱温度に色々の差異があるが、しょ糖を 100% 加水分解するならば如何なる条件をえらぼうと問題はないわけである。

然し、出来⁽⁷⁾の研究によれば、加熱時間と酸の濃度により、しょ糖%が減少を来す。還元糖の内、フラクトースが Hydroxymethyl frufural(HMF)を経て laevulinic acid まで分解されてその還元力を減ずると推定されている。

故に 3.1 の転化条件が 100% 転化を満足させるか否か、加熱時間による変化について試みた。

Table 3

	5 min	10 min	15 min
Sucrose %	87.41	100.—	99.67

10 分の転化により 100% の加水分解が行なわれる。15 分ではやゝ減少を示すが、実験中湯浴の温度がやゝ低下した場合、100% の加水分解率を示さない事があり、10 分間は最低の時間と考えられる。

湯浴に投入してから、試料液の液温が、湯浴温度になる迄約 5 分間要し、指定温度による加水分解時間は約 5 分間である。

3.3 ラクトースの加水分解変化

ラクトース含有食品中のしょ糖の定量で、ラクトースが、塩酸で加水分解すれば、還元力の増加により、しょ糖量に誤差を生ずる。ゆえに 3.1 の転化条件によるラクトースの加水分解度を実験した。

Table 4 中、実験番号 5 は 2.85g のラクトースが完全に加水分解した時、3g の単糖類 (1.5g のグルコースと

1.5g のガラクトース) になる事を予想したものである。

Table 4 から、塩酸(比重 1.125) 5ml ~ 10ml、加熱時間 10 分 ~ 30 分では、加水分解されない。

ラクトースを加水分解させるため、条件を強くし、塩酸(比重 1.125) 10ml を添加し、沸騰浴中で加熱を行なった。加水分解度は、Table 4 の内実験番号 6, 7 の滴定数と比較した。

加水分解率は Table 5 のごとくになる。

Table 4

No.	Sugars (g)	HCl (ml)	Heating Time (minute)	Titrated Volume (ml)	Hydrolysis (%)
1	3 g (Lactose)	—	—	28.4	—
2	3 g	5	10	28.4	0
3	3 g	10	30	28.4	0
4	2.85 g	—	—	30.1	—
5	2.85 g	5	10	30.1	0
6	{ 1.5g Glucose 1.5g Galactose	—	—	21.5	—
7	{ 1.425g Glucose 1.425g Galactose	—	—	22.7	—

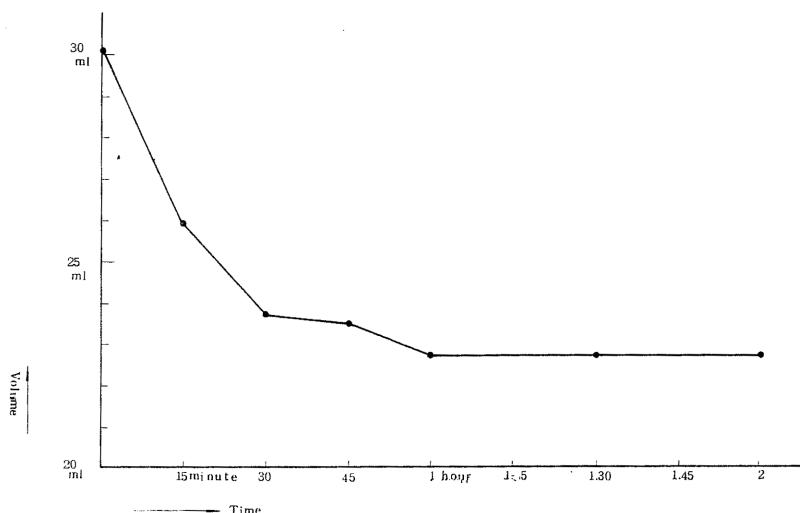


Fig 1 Hydrolysis Rate by heating Time

Table 5

Hours	Hydrolysis Rate (%)
15 minute	56.7
30 "	86.5
45 "	89.2
1 hour	100.0
1.5 "	100.0
2 "	100.0

ラクトースが 100% 加水分解した時の、フェーリング液還元所要量を Table 4 の実験番号 7 とすれば、加水分解は、沸騰浴中で 1 時間以上必要となる。

すなわち 3.1 の転化条件では、しょ糖は、完全に 100% 転化糖となるが、ラクトースは加水分解をおこさない。

なお、ラクトースが加水分解した時、生成する 1 分子ずつのグルコース及びガラクトースの内、ラクトースの還元力にあずかっていないガラクトースの生成及び分子量の増加による還元力の増強を予想していたが、その影響はあらわれなかつた。

3.4 ラクトース定量におけるしょ糖の影響

しょ糖定量のさい、共存ラクトースは直接還元糖として算出される。2 に記したごとく Lane & Eynon、及び Fitelson はしょ糖とラクトースの混合割合に対するピューレットの読みの補正表を提出している。直接還元糖として算出されるラクトースの量が異なれば、最終結果のしょ糖にも影響が出てくる。

又、ソックスレー法によれば、ラクトースの還元のための加熱時間は 6 分とされているが、Lane & Eynon 法では、しょ糖が共存する時のラクトースの定量には厳密に 3 分以内をまもる様強調している。これは加熱によるしょ糖の加水分解のため、還元力が増すからであろう。

しょ糖、ラクトース共存時の共存割合による還元力の変化について、混合比をしょ糖：ラクトース = 1:1, 2:1, 3:1, 6:1 とし、標準ラクトースの還元のための所要量とを比較した。

Table 6

Rate		Difference of Milliliters to Standard Reduced Volume
Sucrose	Lactose	
1	1	-0.05
2	1	-0.2
3	1	-0.4
6	1	-0.75

標準ラクトースの還元量は 30.1ml であった。²の Lane & Eynon 補正表の 30ml に対する補正にほぼ一致する。

補正表によれば、しょ糖の含有量が多いほど、補正值が高い。すなわち、ラクトースの含有量は、しょ糖の量が多いほど実在数値より多く出るのであるが、それが、しょ糖の加水分解によるためか、しょ糖とラクトースの混在による還元力の変化によるものか判明しないが、食品のしょ糖定量にあたっては、ラクトースの含有率が、しょ糖に対して 1:1, 2:1 程度が多く、補正值も余り高くなないし、糖液還元量によりその補正值に差があり、さらに、しょ糖、ラクトース以外の糖類の混在する事が多く、その含有比率も不定であるから、直接還元糖を直ちにラクトースとして補正する事はできない。補正表にはグルコースとしょ糖の混合比による補正もあり、今後、検討を要するものと考える。

3・5 塩酸転化による影響

2 の理論に記述したごとく、練乳中のしょ糖定量にあたって、佐藤は、塩酸転化により、ラクトースの還元力が 2.85% 増加するとしている。しかし、3.1 の転化条件では、Table 4 に示したごとく、ほとんど加水分解はみとめられないから、還元力の増加は無いと考えられるが、加水分解中に何らかの変化が起るか、あるいは、3.4 におけるしょ槽、ラクトースの共存による還元力の変化と類似の現象も考えられるため、塩酸転化による影響について実験を行なった。

標準として、転化糖（グルコース、ラクトースを同量精秤混合したもの）と、ラクトースの比率 1:1, 2:1, 3:1 を用い、これの塩酸で加水分解した場合と、しょ糖、ラクトースの比率 1:1, 2:1, 3:1 のものとを比較した。標準糖液使用量との差 (ml) で示す。

Table 7

Rate Sucrose or Invert Sugar	Lactose	Invert Sugar + Lactose added HCl (ml)	
		Sucrose + Lactose added HCl (ml)	Invert Sugar + Lactose added HCl (ml)
1	1	-0.15	-0.15
2	1	-0.1	-0.1
3	1	0	0

Table 7 にみられるごとく、塩酸加水分解による還元力の差は、微少であるが、特にラクトースの量の多いほど、差が大きくなるようである。

しかし、これも、4.4 に記述したごとく、食品中の混合率の不定、他糖類の混在により、さらに検討を要する

Table 8

No.	Rate		Total Sugar (%)	Direct Sugar(%)		Sucrose (%)	$(T.S - D.S(1 + \frac{2.85}{100})) \times 0.95$ (%)
	Sucrose	Lactose		as Invert Sugar	as Lactose		
1	2	1	95.65	25.46	33.38	66.68	66.00
2	1	1	90.56	37.75	50.33	50.17	49.14
3	1	2	84.98	49.32	66.33	33.88	32.54

点である。

又、しょ糖算出にあたって、還元糖と、直接還元糖との差引により 4.4, 4.5 の還元力増加分が、打ち消されるものとすれば、その還元力の影響は考慮する必要が無いわけであるから、その関連性について、今後の課題としたい。

3.6 しょ糖、ラクトース混合物の定量

しょ糖、ラクトース混合物の、Lane & Eynon 法による再現性について、定量を行なった。

しょ糖、ラクトースの混合率を、2:1, 1:1, 1:2 とし、最終濃度は 100ml につき 240 mg である。

ラクトースは直接還元糖として、転化糖に換算し、全糖分より差し引き、0.95 を掛け、しょ糖とする。

なお、佐藤法のラクトースの還元力増加分の 2.85% を加算する方法とも比較した。

理論値に対する Table 8 のしょ糖の比率を Table 9 に示す。

全糖分よりラクトースを転化糖として計算した量を差し引き 0.95 を乗じたしょ糖分は、いずれも理論値よりも高い値となっている。算出法を佐藤の計算法による時は、いずれも理論値を下回り、しかもその差は前者より大きくなる。すなわち、還元力の増加分として加算する 2.85% はやゝ多すぎるように思われる。ラクトースが 100

Table 9

No.	Standard	2.85% を適用
1	+ 0.01%	- 1.00%
2	+ 0.34%	- 1.72%
3	+ 1.65%	- 2.37%

%加水分解した時、グルコース、ガラクトースの還元力の、転化糖のそれに対し、理論的には 0.42% の増加にすぎない。しかし 3.3 によりラクトースの加水分解が無いならば、還元力の増加は考慮する必要はないわけで、むしろ、しょ糖、ラクトース共存による還元力の変化について、注目しなければならないと思われる。

3.7 Milk Tablet の定量

輸入 Milk Tablet は、径 2.5 cm 位の淡黄色ペレット状で、ミルクの臭気を有する。その製造法、組成について、明らかでないが、粉乳としょ糖を混じ、成型したものと思われる。水には完全に溶解せず、不溶物が相当量あり、水溶液は微白濁を示す。加熱時、量が多いと発泡がおこることがある。

定量は次のとおりである。(Table 10)

Table 10

No.	Total Sugar(%)	Direct Sugar(%)	Cane Sugar(%)	2.85% 適用 Cane Sugar
1	65.70	17.64	45.66	45.18
2	65.09	17.53	45.18	44.71
3	65.39	17.12	45.86	45.39

3・8 ペーパークロマトグラフによる糖類の検索

ラクトース, Milk Tablet の加水分解生成物の検索のため, ペーパークロマトグラフを試みた。

試料は, ラクトース, Milk Tablet をそれぞれ, 3.1 の転化条件により及び 3.3 の沸騰浴で完全に加水分解したもの, さらに標準として, しょ糖, グルコース, フラクトース, ガラクトースを使用した。

濃度はすべて, 2%溶液とし, 上昇法により多重展開した。加水分解した糖液については, あらかじめ, イオン交換樹脂 Amberlite IR - 120 及び IR - 400 を通して, 脱塩処理したものについて行った。

展開溶媒は, プタノール, 氷酢酸, 水 = 4 : 1 : 5 を用い, 発色剤として, アニリンハイドロゲンフタレートのプタノール水饱和液を用い, 110 ~ 120 5 分間で発色させた。

使用口紙は東洋口紙 51 である。

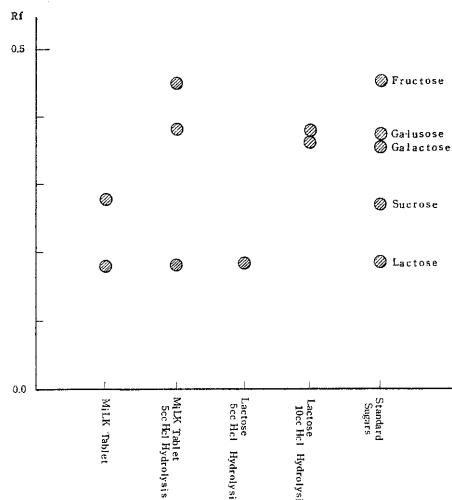


Fig 2 Paper Chromatogram of Sugars

4 考 察

1. 従来, 当閣で実施している転化条件(比重 1.125 の塩酸 5ml, 場浴 72 ± 1, 10 分間)は, 転化精度もよく, 時間も短く, 食品類の多数処理に適するものと思われる。

2. ラクトースの加水分解は, きわめて困難で, 上記 1 の転化条件ではほとんど加水分解しないものと認める。

3. 佐藤法による練乳中のしょ糖定量における, ラクトースを転化糖として計算した時, 2.85%加算する点は, 一般食品類の, ラクトースと, しょ糖の混合割合は不定であり, 実験の結果, 2.85%に相当するほどの, 大きな還元力の増加は認められないゆえ, 採用する事に疑問があるので, 今後さらに検討をつづけたい。

4. しょ糖, ラクトースの混合物の定量については, ラクトースの影響は多少認められるが, その配合割合により, フェーリング液を還元するに要する糖液量によっても差があるため, 食品一般の分析に画一的な数値を定める事は困難と思われる。

5. さらに, 食品中には, ラクトース以外に, グルコース, マルトース, フラクトース, デキストリン等多くの糖類の混在することが多くそれぞれの影響も考慮しなければならないので, きわめて複雑なものと思われる。

これら多数の糖類の混在する場合のしょ糖の定量について, 今後さらに検討をつづけて行きたい。

最後に, 本研究について, 色々便宜をはかつていただいた宇治橋分析官と, 多くの助言をいたいた小池技官に感謝いたします。

文 献

- 1) Browne and Zerban; Sugar Analysis, Third Edition p.747
- 2) 佐藤勘之助; 北海道工業試験場報告 51(1934) 東大農芸化学教室編, 実験農芸化学 下巻 P.610
- 3) 日本薬学会編; 衛生試験法注解 P.251
- 4) 五嶋孝吉, 飴野又一, 日本化学雑誌 86,396(1965)
- 5) Lane & Fynnon; J.,Soc.,Chem.,Ind.,46, 434(1927)
- 6) Fitelson; J.,Assoc.,Official Agr.Chem. 15,624(1932)
- 7) 出来三男; 鑑査資料 No.5,6(1959)

Determination of Sucrose in Foods containing Lactose

JUNICHI HIRAMATSU

(Nagoya Customs Laboratory, 5 - Cho, Minato - Ku, Nagoya City, Aichi Pref.)

On the determination of Sucrose in foods, it needs to be considered influences in presence of the other Sugars - especially lactose and some conditions on the hydrolysis of sugar solution by HCl.

It has been found that lactose was difficult to be hydrolysed under the inverting condition of sugar, and the determination of sugar was interfered with lactose in proportion to increase of its quantity.

(Received Aug. 23, 1965)