

ノート

調製粉乳中のデキストリンのDEの測定

山崎幸彦, 丸山清吾, 桜井輝孝*

Determination of DE value of dextrins in skim milk powder preparation

Yukihiko YAMAZAKI, Seigo MARUYAMA and Terutaka SAKURAI
 Yokohama Customs Laboratory
 1-1, kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, 231 Japan

The determination of DE value of dextrins in mixture of skim milk powder, sugar and dextrins is studied. The DE value of dextrins only is measured by Lane - Eynon method established the Customs Laboratory Method No. 21, but it is difficult to measure of DE value, because the dextrins contents in such mixture is so small that other factors exerts a serious influence upon the DE value.

In this study, it is found that the effect of inversion of sucrose, method of calculation of lactose contents and so on would be considered for accurate determination of DE value of such mixture.

1 緒言

近年, 脱脂粉乳にしょ糖とデキストリンを加えた調製粉乳の輸入事例が増加しており, 関税分類上, 輸入者との間でトラブルの生ずることがある。この事は関税率表第35類の注2で定めた, でんぶん分解物であるデキストリン中の直接還元糖分を乾燥状態において, ぶどう糖として計算した値(以下DEという)が, デキストリン中の10%を超えるか否かにある。

DEが10%以下の場合, 第35類のデキストリンを加えたものとして, 調製粉乳は輸入割当対象品目から外れた第19類に分類される。しかし, DEが10%を超えると, デキストリンは第17類の糖(甘味料)とみなされて, 単に脱脂粉乳に甘味料のみを加えたものとして, 第4類の輸入割当品目となる。このようなことから, DEの測定は極めて重要であり, かつ, 高度な分析精度も要求される。

昨年, 羽広¹⁾らがこの調製粉乳中のデキストリンのDEの測定について報告しているが, 今回, 輸入者からDE既知のデキストリン及び脱脂粉乳の標準品を入手し, 想定される混合割合になるように標準品を調製して, 各測定方法及び算出方法等について再度検討したので報告する。

2 実験

2.1 試料及び試薬

標準試料

デキストリン

DE8: 分岐デキストリン B.L.D(参松工業)

DE22~32: 特殊粉飴 S.L.D(参松工業)

デキストリン(DE8程度のもの4種):(森永)

脱脂粉乳(森永)

しょ糖(和光純薬)

調製試料

脱脂粉乳, しょ糖及びデキストリンを一定の混合割合にしたものを作成し, 均一試料とした。

試薬

インペルターゼ溶液 常法により調製

-ガラクトシダーゼ溶液 常法により調製

グルコアミラーゼ溶液 常法により調製

2.2 各測定方法によるDEの比較

あらかじめ, DEの判明しているデキストリンをレイン・エイノン法, ハーネス法及びヨードメトリー法²⁾により測定した。

2.3 しょ糖の転化の影響

標準のデキストリンにしょ糖を加え, DE を測定した。

2.4 水分量の測定

脱脂粉乳, しょ糖及びデキストリンを 105 常圧乾燥, 99 常圧乾燥及び 80 減圧乾燥という条件で水分量を測定した。

2.5 算出方法

調製粉乳中のデキストリンの DE は, 次の 2 つの方により算出した。

(1) デキストリンをバランスで求め, DE を算出する方法

(以下間接法という)

$$DE = \frac{\text{直接還元糖分(ぶどう糖として) - 乳糖分をぶどう糖として置き換えた値}}{100 - (\text{脱脂粉乳(ドライベース)} + \text{しょ糖分})} \quad \dots \text{(1)式}$$

(2) デキストリンをグルコアミラーゼで分解し, DE を算出する方法

(以下直接法という)

$$DE = \frac{\text{直接還元糖分(ぶどう糖として) - 乳糖分をぶどう糖として置き換えた値}}{[\text{グルコアミラーゼ分解により生成したぶどう糖分}] \times F} \quad \dots \text{(2)式}$$

*F : 生成したぶどう糖量に乘じてデキストリン量とする場合の係数

なお, 試料は乾燥試料を用いる。

2.6 調製試料中の DE の算出

調製試料を用いて各成分を次の方法で測定した。

(1) 検液の調製

調製した乾燥試料約 7g を精秤し, 200ml のメスフラスコに定容する。

(2) 2.5(1)式の分子の算出

直接還元糖分(ぶどう糖として)の定量

(1)で調製した検液を 100ml のホールピペットで 200ml のメスフラスコに正確に採取し, 除たんぱく剤をくわえて放置後 200ml に定容し, ろ過後レイン・エイノン法により測定し, ぶどう糖の表により直接還元糖分を算出する。又同時に, 転化糖としても算出しておく。

乳糖分をぶどう糖として置き換えた値の算出

試料 Smg

希釈倍率 V(全直接還元糖分を算出したときの希釈倍率)

直接還元糖分 A%

例えば, 酵素法で乳糖(一水和物)が 14.0% と算出された場合, レイン・エイノン氏表(乳糖一水和物)の表により, 上記希釈倍率における直接還元糖量 Bmg/100ml(乳糖一水和物として)を算出する。

$$14.0 = \frac{B \times V}{S} \times 100$$

$$B = \frac{14.0 \times S}{V \times 100}$$

次に, Bmg に対する乳糖(一水和物)の滴定量 Cml から

レイン・エイノン氏表(ぶどう糖)から Cml に対応する直接還元糖量 Xmg/100ml(ぶどう糖として)を求め, 次式により上記希釈倍率における直接還元糖分(ぶどう糖として)D%を算出する。

$$D\% = \frac{X \times V}{S} \times 100$$

(3) 2.5(1)式の分母の算出

(3) - 1 脱脂粉乳(ドライベース)の定量

乳糖分の定量

2.6(1)で調製した検液を 5ml のホールピペットで 50ml のメスフラスコに正確に採取し, 一ガラクトシダーゼ溶液 5ml を加えて 37 の恒温槽で 30 分間振盪し, 除たんぱく剤を加えて放置後ろ過した後, 酵素法で測定する。

粗たんぱく質分の定量

ケルダール法により測定する。

灰分の定量

550 灰化法により測定する。

粗脂肪分の定量

レーゼゴッドリーブ法により測定する。

脱脂粉乳(ドライベース)の定量

乳糖分, 粗たんぱく質分, 灰分及び粗脂肪分の合計値を脱脂粉乳(ドライベース)とする。

(3) - 2 しょ糖分の定量

総糖分の定量

2.6(1)で調製した検液を 15ml のホールピペットで 200ml のメスフラスコに正確に採取し, インペルターゼ溶液 5ml を加えて 37 の恒温槽で 30 分間振盪し, 除たんぱく剤を加えて放置後ろ過した後, レイン・エイノン法で測定する。

しょ糖分の定量

2.6(2)及び(3) - 2 の測定結果を用いて次式により算出する。

しょ糖分 = (総糖分(転化糖として) - 直接還元糖分(転化糖として)) × 0.95

(4) 2.5(2)式の分子の算出

2.6(2)の算出方法に準じる

(5) 2.5(2)式の分母の算出

デキストリン分の定量

2.6(1)で調製した検液を 5ml のホールピペットで 50ml のメスフラスコに正確に採取し, グルコアミラーゼ溶液 5ml を加えて 37 の恒温槽で 2 時間振盪した後, 除たんぱく剤を加えて放置し, ろ過後酵素法でグルコース分を測定する。次に, 次式によりデキストリン分とする。

デキストリン分 = 酵素法により算出されたグルコース分 × 0.9

3 考 察

3.1 各測定方法による DE の違い

レイン・エイノン法, ハーネス法及びヨードメトリー法による測定結果を Table. 1 に示す。レイン・エイノン法, ハーネス法及びヨードメトリー法では DE の測定値に違いのこと

がわかった。特に、ハーネス法は他の二者に比べ高い数値を示すことが認められたが、これは、デキストリンに由来するオリゴ糖の還元力が鉄試薬（ハーネス法）と銅試薬（レイン・エイノン法）では鉄試薬の方が強くなるためであり、その還元力をぶどう糖として算出したとき、ハーネス法の方がレイン・エイノン法に比べDEの測定値が高くなると考えられる³⁾。

3.2 しょ糖の転化による影響

デキストリンにしょ糖が添加されたときのDEの測定結果をTable. 2に示す。しょ糖濃度が高くなるにつれDEの測定値も高くなる。これは羽広が報告したように測定中のしょ糖の転化により直接還元糖分が増加するためと考えられる。レイン・エイノン氏表によると、レイン・エイノン法におけるしょ糖濃度が1g/100mlのときのしょ糖の転化量は3.5mg/100ml程度であり、調製品の測定において、例えば本研究の試料採取量（7g程度）及び希釈倍率（4倍）により換算すると、しょ糖の転化の影響は0.2%程度（転化糖として）である。また、この転化量としょ糖濃度は、しょ糖濃度が5%までは比例関係にある。

従って、以後の調製品の測定においてしょ糖の転化の影響による直接還元糖分の増加量（0.2%程度）を考慮する（減ずる）ものとした。

3.3 水分量の測定

各条件における脱脂粉乳、しょ糖及びデキストリンの水分量の測定結果をFig. 1~3に示す。しょ糖及びデキストリンは、このように2時間以降では水分量が一定になるが、脱脂粉乳の場合、105常圧乾燥及び99常圧乾燥という条件では測定された水分量が定まらず、いつまでも減少していくという現象が見られた。これは、丸山⁴⁾が報告しているように、乳糖（一水和物）の結晶水が105常圧乾燥及び99常圧乾燥という条件では蒸発していくためと考えられる。従って、水分量の測定は80減圧乾燥という条件が適当と考えられる。また、実際の調製粉乳では脱脂粉乳及びデキストリンの水分を按分することが困難なため、デキストリンのDEの測定には乾燥試料を用いたほうがよいと考えられる。

3.4 算出方法の検討

調製粉乳中のデキストリンのDEを算出するには前述の2つの式が考えられる。ここで、“乳糖分をぶどう糖の還元力に置き換えた値”において、ある係数を用いた場合、算出された調製粉乳中のデキストリンのDEはTable. 3のようになる。用いる係数によりDEに微妙な変化が認められる。従って、2.5で述べた方法を用いたほうがよい。また、Table. 4に示すように、“全直接還元糖分 - 乳糖分をぶどう糖の還元力に置き換えた値”では試料濃度によるばらつきがみられないことから、本法は多少の試料濃度の違いがあっても使用できるものと考えられる。

つぎに、2.5(2)に記載した係数Fであるが、一般に生成

Table. 1 Compared with three methods of DE value, Hanes, Lane - Eynon and Iodometric

	Hanes method	Lane-Eynon method	Iodometric method
DE 8	1.2 - 1.5	0.23	7.73
DE 2.9	0.2 - 4.2	2.3 - 1.3	8.6 - 0.8
DE 2.8	3.8 - 4.8	2.5 - 1.8	2.2 - 0.6
DE 3.2	4.2 - 3.8	0.3 - 1.2	2.6 - 4.0

Table. 2 Measured DE value of dextrins include suger

Concentration of suger	Lactose		Dextrin		Total	
	Lane-Eynon method	Iodometric method	Lane-Eynon method	Iodometric method	Lane-Eynon method	Iodometric method
0%	0.2 - 0.3	0.2 - 0.1	0.5 - 1.0	0.2 - 0.6	0.3 - 1.2	2.8 - 4.9
1%	0.1 - 0.2	0.1 - 0.4	0.5 - 0.6	0.2 - 0.2	0.3 - 4.9	2.8 - 7.3
5%	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.5 - 0.6	0.1 - 0.1	0.3 - 7.6	2.8 - 1.9
10%	0.1 - 0.2	0.1 - 0.1	0.5 - 0.6	0.1 - 0.7	0.4 - 8.5	2.8 - 9.9

Table. 3 a difference of DE value based on a conversion coefficient of lactose

reducing suger : 11.24%

lactose : 14.61%

DE value of standard dextrins : 8.57%

a conversion coefficient	a value convert lactose reduction into glucose reduction	DE value
0.730	10.67	9.57
0.731	10.68	9.40
0.732	10.69	9.24
0.733	10.71	8.90
0.734	10.72	8.73
0.735	10.74	8.39
0.736	10.75	8.23
0.737	10.77	7.90
0.738	10.78	7.73
0.739	10.80	7.39
0.740	10.81	7.22

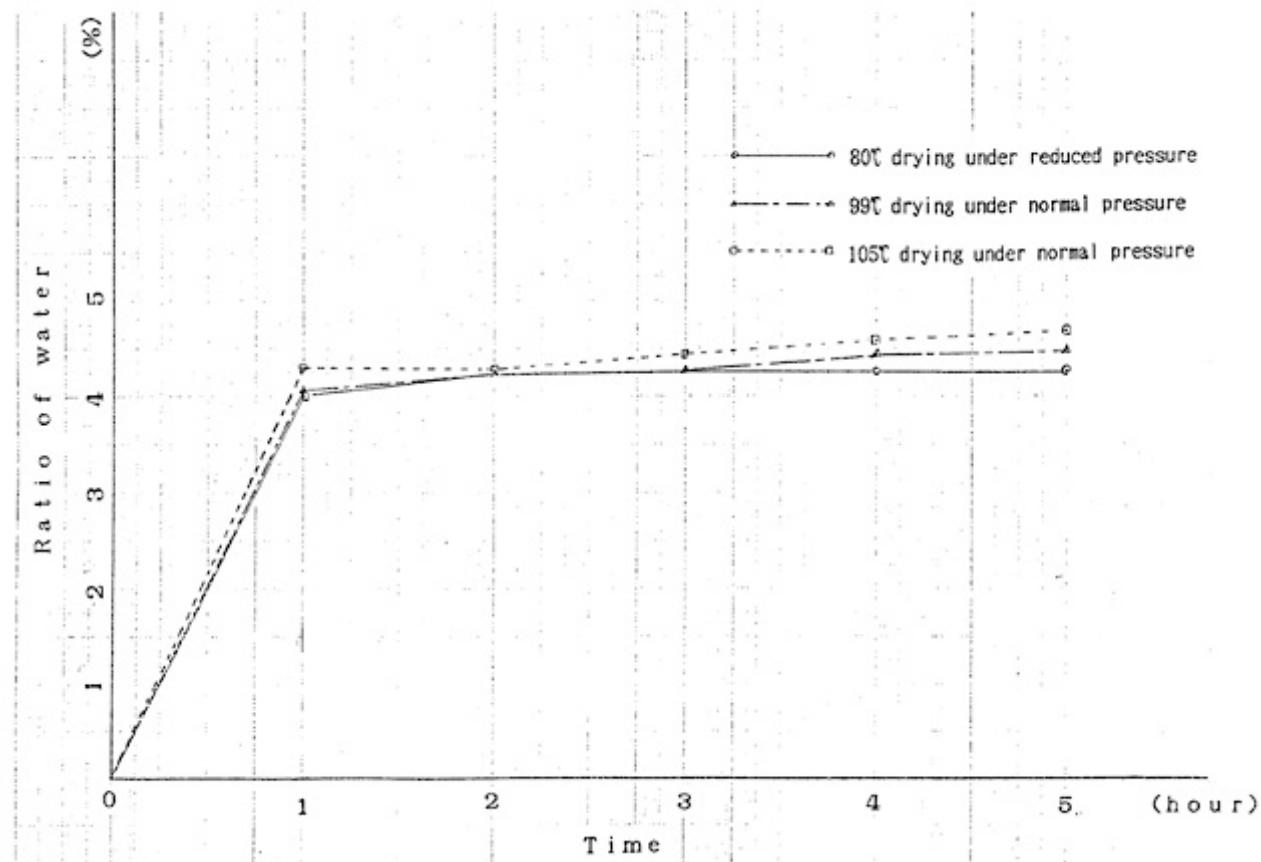


Fig. 1 Relationship between time and ratio of water of skim milk.

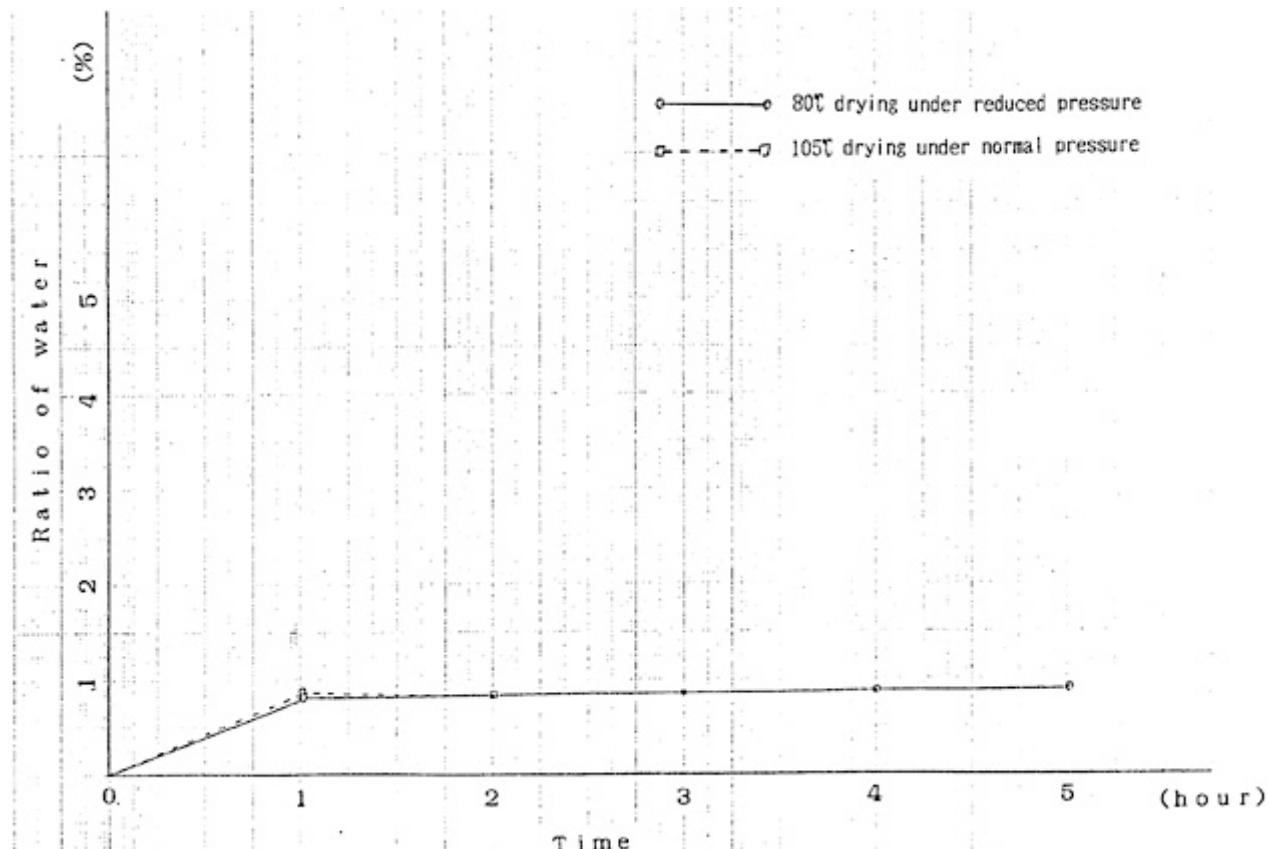


Fig. 2 Relationship between time and ratio of water of sugar.

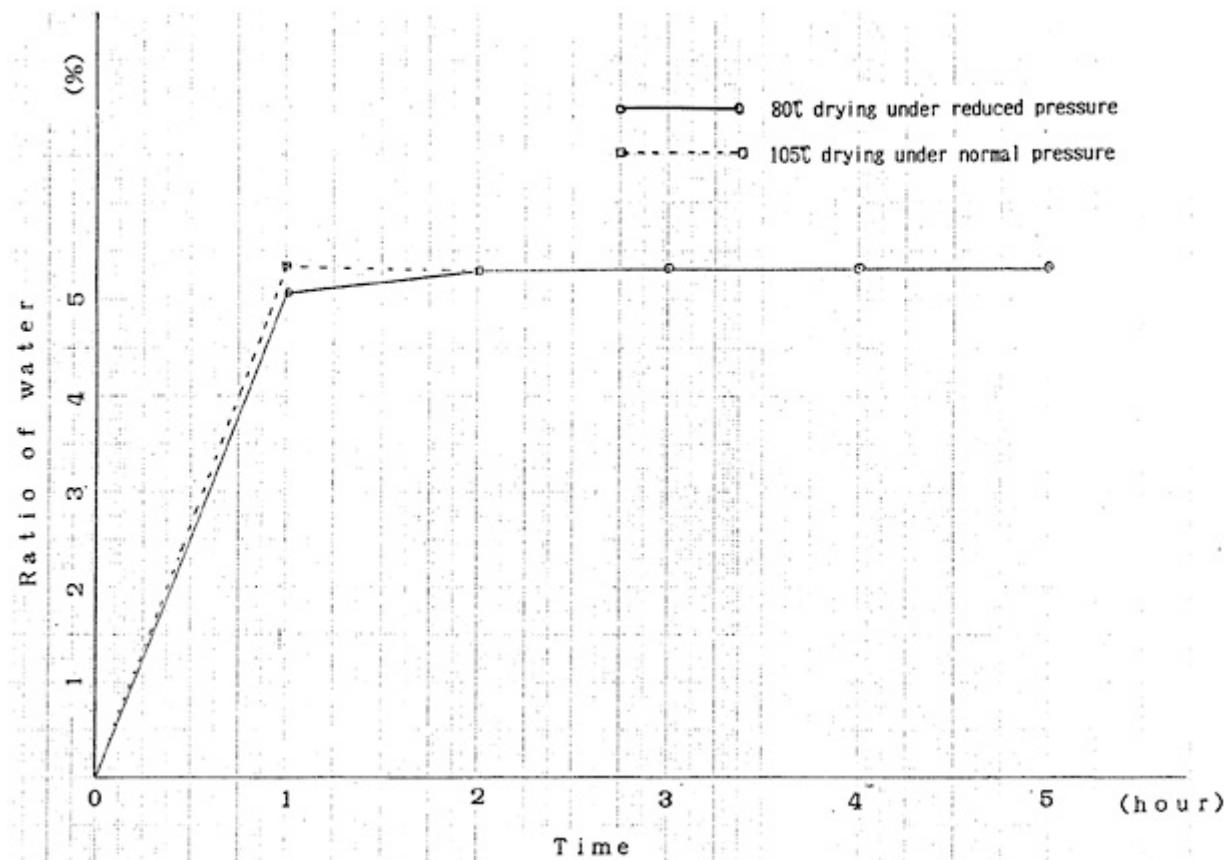


Fig. 3 Relationship between time and ratio of water of dextrins.

Table. 4 a compared "reducing suger (Wt%) - a value convert lactose reduction into glucose reduction (Wt%) " based on a difference of sample concentration

* A - D = "reducing suger (Wt%) - a value convert lactose reduction into glucose reduction (Wt%) "

sample = 9.1951g : skim milk = 28.07%, suger = 64.98%, dextrin = 6.95%

sample = 7.6029g : skim milk = 28.00%, suger = 65.06%, dextrin = 6.94%

sample = 6.5054g : skim milk = 27.93%, suger = 65.00%, dextrin = 7.07%

	reducing suger	Lactose(hydride)	a value convert lactose reduction into glucose reduction	A-D*
①	11.04%	14.37%	10.66%	0.38%
②	11.09%	14.34%	10.74%	0.35%
③	11.13%	14.30%	10.79%	0.34%

したぶどう糖分からでんぶん量を求める場合 $F = 0.9$ を使用しているが、これは F が次式により算出されるからである。

$$F = \frac{180n - 18(n-1)}{180n} \quad \text{ただし } n \text{ は平均重合度}$$

デキストリンの平均重合度は測定できなかったが、 $n > 10$ の場合、係数 F は 0.9 に近似するので、本研究では $F = 0.9$ を使用することとした。

3.5 実際の調製品の測定結果

今までの測定結果をふまえ、実際に調製品を測定した結果を Table. 5 に示す。ここで、算出された DE は +2 程度のばらつきが見られる。これはデキストリンに由来する直接還元糖分が 0.5% 程度と微量であるため、わずかな測定誤差で DE に大きく影響するものと考えられる。しかし、測定方法の違い(直接法及び間接法)による差はほとんど認められなかった。

今回のような調製品では、デキストリンに由来する直接還元糖分が 0.3~0.5% 程度と微量であるため、測定方法の違い等による DE のばらつきが認められる。従って、今回は各個別の影響を検討してみた。

4 要 約

今回のような調製品では、デキストリンに由来する直接還元糖分が 0.3~0.5% 程度と微量であるため、測定方法の違い等による DE のばらつきが認められる。従って、今回は各個別の影響を検討してみた。

DE は従来通りレイン・エイノン法による。

しょ糖の転化による影響は、例えばしょ糖濃度が 1g / 100ml の場合、試料採取量 (7g 程度の場合) に対して 0.2% 程度の直接還元糖分の増加が認められるため、これを考慮する。

乳糖分をぶどう糖の還元力に置き換えるとき、従来通り乳糖の滴定量をぶどう糖の滴定量に置換えてレイン・エイノン

氏表 (ぶどう糖) により求める。

調製粉乳中のデキストリン量を求めるときは、より測定誤差を小さくするため、直接法で行う方が良好である。

実際に調製品中のデキストリンの DE を算出するとき、必ず水分の問題が生じるため、乾燥試料を用いたほうがよい。

Table. 5 compared two methods for calculate amount of dextrins, enzyme method or balance, and compared DE value of two methods

a mixture rate	enzyme method	balance
skim milk 28.96% sugar 65.02% dextrin(DE8.83) 6.02%	skim milk 28.47% sugar 65.19% dextrin(DE9.11) 6.12%	skim milk 28.47% sugar 65.19% dextrin(DE8.86) 6.34%
skim milk 28.12% sugar 65.39% dextrin(DE8.57) 6.49%	skim milk 28.10% sugar 65.56% dextrin(DE7.51) 6.44%	skim milk 28.10% sugar 65.56% dextrin(DE7.64) 6.34%
skim milk 28.01% sugar 64.99% dextrin(DE8.83) 7.00%	skim milk 28.27% sugar 65.13% dextrin(DE7.88) 6.97%	skim milk 28.27% sugar 65.13% dextrin(DE8.14) 6.60%
skim milk 24.99% sugar 64.98% dextrin(DE8.83) 10.03%	skim milk 25.18% sugar 64.62% dextrin(DE8.28) 10.13%	skim milk 25.18% sugar 64.62% dextrin(DE8.06) 10.20%
skim milk 26.12% sugar 65.84% dextrin(DE8.57) 8.04%	skim milk 26.29% sugar 66.02% dextrin(DE6.78) 8.13%	skim milk 26.29% sugar 66.02% dextrin(DE7.02) 7.69%

文 献

1) 羽広綾子, 島野久則, 早野弘道: 本誌 No. 32, P 21 (1993)

2) 伊藤茂行, 島野久則, 早野弘道: 本誌 No. 32, P 55 (1993)

3) 福井作蔵: 還元糖の定量法, 東京大学出版会 (1973)

4) 丸山清吾: 税關分析月報. P 65 (1992 / 6月)