

焙焼デキストリンのDE値測定方法の検討

井川恵子*, 澤田敬明*, 長井哲也*, 三枝朋樹**

A Study of Methods for Determination of Dextrin Roasted Starch's DE Value

Keiko IKAWA*, Takaaki SAWADA*, Tetsuya NAGAI* and Tomoki SAEGUSA**

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

In the customs laboratory, the Lane-Eynon method has been employed for determining DE (dextrose equivalent) value of dextrin.

Recently, some dextrin boiled over when titration was carried out by the Lane-Eynon method and made it difficult to continue titration.

In order to determine the DE value of dextrin in such cases, we studied two methods. One is the Willstätter-Schudel method and the other is the Lane-Eynon method with specific pre-treatment.

Compared to the Lane-Eynon method, the Willstätter-Schudel method does not require heating of the sample and avoids the sample boiling over. However, it was found that the DE value determined by the Willstätter-Schudel method is substantially different from that determined by the Lane-Eynon method.

We found that using the Lane-Eynon method with pre-treatment of the sample reduced the likelihood of boiling over but didn't cause significant difference on DE value.

1. 緒 言

一般にデキストリンと称されるでん粉分解物は、DE 値（＝ぶどう糖として計算した還元糖の含有量）により関税率表上の所属が異なることから、税関分析法 No.109「デキストリン中の還元糖分の定量分析法」が規定されている。その定量法としては、数ある還元滴定法の中から「レイン・エイノン法」が採用されている。

デキストリンには、酵素分解デキストリン（別称：マルトデキストリン）、焙焼デキストリン及び難消化性デキストリン等、製造方法や用途が異なる様々なタイプが存在する。近年輸入されている一部のデキストリンには、「水に完全に溶解せず、かつ、泡立ちが激しく測定中に吹きこぼれる」タイプがあることから、税関分析法 No.109 ではDE値の測定困難なものが見受けられる。

ここでは、レイン・エイノン法では測定困難なタイプのデキストリンのDE値測定法を検討するにあたり、「測定中の吹きこぼれを回避するため、加熱操作を必要としないウィルシュテッター・シューデル法で測定した場合」と「特定の前処理を行うことにより泡立ちを軽減させ、レイン・エイノン法で測定した場合」のDE

値の比較検討を行った結果、幾つかの知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

焙焼デキストリン：2点（試料①、②（①については輸入品））

酵素分解デキストリン：2点（試料③、④）

難消化性デキストリン：1点（試料⑤）

種類不明のデキストリン：1点（試料⑥）

2. 2 薄層クロマトグラフィー（TLC）

2. 2. 1 薄層板

Whatman K6F（MERCK 社 60F254 と同等）

2. 2. 2 展開液

n-プロパノール：酢酸：水＝4:1:1

2. 2. 3 発色剤

ジフェニルアミン－アニリン－85%リン酸－メタノール

* 神戸税関業務部 〒650-0041 神戸市中央区新港町 12-1

** 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

(1.2g-1.2g-10ml-100ml)

2. 3 レイン・エイノン法

同法の滴定操作は、税関分析法 No.109 に準拠した。

なお、加熱時に吹きこぼれる試料については、消泡剤として流動パラフィンを数滴加えた。

2. 4 ウィルシュテッター・シューデル法

2. 4. 1 試薬の調製

- ・0.1N ヨード溶液：ヨウ素 12.7g とヨウ化カリウム 20g を 200ml ビーカーに採り少量の水で溶かし込み、1l メスフラスコで定容する。
- ・2N 塩酸溶液：濃塩酸／水（1:5）の割合で混合する。
- ・デンプン指示薬：可溶性デンプン 1g を水約 20ml に懸濁させておき、約 60ml の沸騰水中へ攪拌しながら加え、溶解させた後、塩化ナトリウム 20g を加えて溶解させ、放冷後 100ml に定容する。
- ・0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液：チオ硫酸ナトリウム 25g を 1l のメスフラスコに入れて定容する。
- ・標準グルコース溶液：試薬無水結晶ぶどう糖約 1g を精秤し蒸留水を加え 250ml メスフラスコで定容する。

2. 4. 2 試料の調製

試料溶液 10ml 中、還元力がグルコース換算で 20～50mg 含むように、試料の水溶液を作成する。

2. 4. 3 滴定操作

- ①試料溶液 10ml を 100ml 三角フラスコに入れ、0.1N ヨード溶液 10ml を加える。
- ②その後攪拌しながら 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を 15ml 加え、暗所に 20 分間放置する。
- ③放置後、2N 塩酸溶液 1.5ml 加えたものを、0.1N チオ硫酸ナトリ

ウム溶液で滴定し、茶褐色が薄まって微黄色を呈した時にデンプン指示薬を 2～3 滴加え、滴定を続け半滴で青色が消失した時点を終点 Aml とする。

- ④空試験として試料の代りに水 10ml を入れ、同様の操作によりブランク滴定数 Bml を求める。標準グルコース溶液 10ml も同様の操作により滴定し、滴定数 A'ml を求める。

2. 4. 4 DE値の計算

DE 値の計算は、2.4.3 で求めた Aml、Bml、A'ml を用い、DE 値 (%) = $\frac{\text{グルコース採取量(g)} \times 4 \times (B-A)}{(B-A') \times 100 / (100 - \text{水分量})}$ として算出する。

2. 5 泡立つ検体の前処理について

レイン・エイノン法での滴定中に吹きこぼれる検体について、下記の二種類の前処理方法で試料を作成し、作成した 2 種類の試料について税関分析法 No.109 で測定した。

2. 5. 1 中和後加熱処理法

試料に水を加え混合し、水酸化ナトリウムで中和する。その後、加熱して完全溶解させ、定容する。

2. 5. 2 静置後上澄み採取法

試料を水に混合して定容した後、一晚静置した後、上澄みを採取し試料溶液とする。

3. 結果及び考察

3. 1 外観と性状

試料の外観及び性状を table 1 に示す。

今回取り上げた試料では、酵素分解デキストリンは、白色で水溶性であるのに対し、焙焼デキストリンは黄色で水に溶けにくく、水分量が少ないという特徴がある。

Table 1 Sample information of dextrin

No.	Sample	Raw material	Form	Moisture content, (%)	Appearance of aqueous solution (2%(w/v))
①	Dextrin roasted starch	corn starch	yellow powder	3.3	clear
②	Dextrin roasted starch	tapioca starch	yellow powder	3.7	clear
③	Enzyme-treated starch	unknown	white powder	9.3	yellow, suspensoid
④	Enzyme-treated starch	unknown	white powder	10.6	yellow, translucent
⑤	Indigestible dextrin	unknown	white powder	7.3	clear
⑥	Manufacturing process unknown	unknown	white powder	8.8	white, translucent

3. 2 薄層クロマトグラフィー（TLC）による比較

酵素分解デキストリンと焙焼デキストリンをそれぞれ薄層クロマトグラフィーで展開した様子を Photo.1 に示す。

酵素分解デキストリンではスポットの分離状態が良いのに対し、焙焼デキストリンではテーリングしている。なお、試料⑤（難消化性デキストリン）及び試料⑥（種類不明）は、この TLC で

見る限り焙焼デキストリンよりも酵素分解デキストリンに近似する。

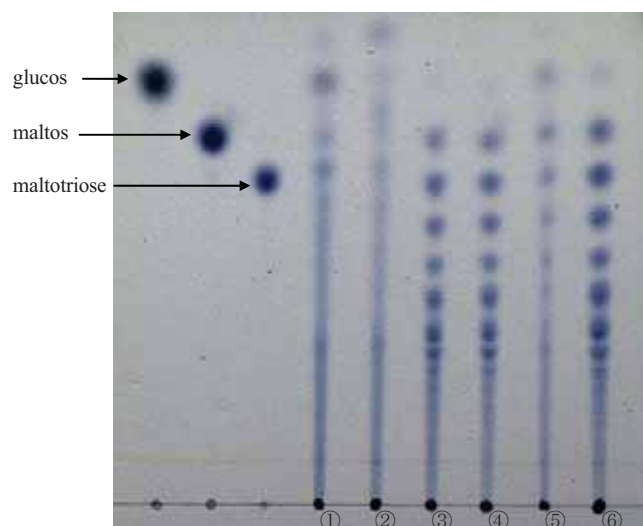


Photo.1 Chromatogram of dextrin on TLC silica gel thin layer plate
①,②Dextrin roasted starch ; ③,④Enzyme-treated starch ; ⑤Indigestible dextrin ; ⑥ Manufacturing process unknown

3. 3 レイン・エイノン法とウィルシュテッター・シューデル法で測定したDE値の比較

試料①～④をそれぞれレイン・エイノン法とウィルシュテッター・シューデル法で DE 値を測定したものを table 2 に示す。

酵素分解デキストリンに関しては、レイン・エイノン法で測定した DE 値の方がウィルシュテッター・シューデル法で測定した DE 値より高く算出されたが、焙焼デキストリンでは、逆に、レイン・エイノン法よりもウィルシュテッター・シューデル法の方が DE 値が高く算出された。

Table 2 Comparison of the DE^{a)} value of dextrin by the Lane-eynon method and the Willstätter-Schudel method

No.	Sample	Method			
		Lane-Eynon		Willstätter-Schudel	
		DE value,(%)	RSD ^{b)} ,(%)	DE value,(%)	RSD ^{b)} ,(%)
①	Dextrin roasted starch	9.37(n=3)	3.43	10.95(n=4)	1.91
②	Dextrin roasted starch	3.48(n=4)	1.44	7.28(n=4)	0.81
③	Enzyme-treated dextrin	8.83(n=4)	0.57	7.51(n=4)	0.76
④	Enzyme-treated dextrin	8.23(n=4)	1.82	7.77(n=4)	0.60

a) DE=dextrose equivalent. b) RSD= relative standard deviations.

3. 4 前処理に関する検討

3. 4. 1 測定中吹きこぼれる試料について

レイン・エイノン法で滴定の際、吹きこぼれるサンプルについて行った 2.5.2 の操作の沈殿と上澄みの様子を Photo.2 に示す。

写真左は試料を定容した直後で、試料溶液は懸濁している。

写真右は、一晚静置後の様子であり、上澄みは透き通っており、この上澄みでレイン・エイノン法を実施したところ、泡立ちがかなり軽減された。

Photo.3 に 2.5 の前処理を施した様子を示す。

写真左が前処理を施さない試料溶液であり、写真中央が中和・加熱処理をした試料溶液、写真右が一晚静置後の上澄みを採取した試料溶液である。それぞれの溶液の外観は全く違うが、全て同じ試料濃度の溶液である。未処理の検体は懸濁しているが、処理を施した二種類の試料は、色は異なっているが透明である。これらの検体でレイン・エイノン法を実施したところ、検体が透明なものほど泡立ちが軽減された。

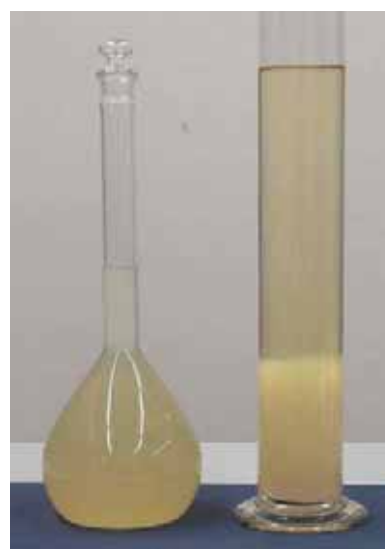


Photo.2 Dextrin roasted starch suspension (2% w/v in water)

Left: Immediately after stirring ;

Right: A day after stirring



Photo.3 Effect of pretreatment on the color of dextrin roasted starch suspension

(2% w/v in water)

Left: non-treatment;

Center: Solution after neutralization and heating;

Right: Supernatant liquid after one-day standing

3. 4. 2 前処理による測定DE値の影響の検討

試料①及び②について、前処理を施さなかった検体、中和・加熱処理をした検体及び水と混和し一晩静置後上澄みを採取した検体の3種類の検体の測定DE値をtable 3に示す。

この測定結果から、前処理を施すことによるDE値の変動は小さく、2.5.1及び2.5.2に記載した処理方法は、いずれも税関分析法での測定において充分使用可能と思慮される。

また、この2種類の前処理方法では、静置後上澄みを採取する方法の方がより時間はかかるが、泡立ちの軽減効果が高く、滴定操作に適しているため、より優れていると考えられる。

Table 3 Effect of pretreatment on the DE^{a)} value of dextrin by the Lane-Eynon method

No.	Sample	Pretreatment					
		Non-treatment		Heating after neutralization		Supernatant liquid	
		DE value,(%)	RSD ^{b)} ,(%)	DE value,(%)	RSD ^{b)} ,(%)	DE value,(%)	RSD ^{b)} ,(%)
①	Dextrin roasted starch	9.37 (n=3)	3.43	9.70 (n=4)	1.46	9.60 (n=4)	2.08
②	Dextrin roasted starch	3.48 (n=4)	1.44	3.35 (n=4)	5.72	3.40 (n=4)	4.80

a) DE=dextrose equivalent. b) RSD= relative standard deviations.

4. 要 約

従来のレイン・エイノン法では、測定困難な性質を持つデキストリンのDE値測定法を検討した。

レイン・エイノン法の比較対象として実施したウィルシュテッター・シューデル法では、レイン・エイノン法での定量誤差の要因である「吹きこぼれ」は回避できるが、レイン・エイノン法とはDE値の測定結果に幾分の差異があることが判明した。

また、サンプル溶液の中和・加熱処理や、静置後の上澄みを採取するという操作により、泡立ち軽減の効果が得られ、かつ前処理を施さずに測定したものと前処理を施したもので、測定DE値に変動が少ないという結果が得られた。

文献

- 1) 澱粉糖技術部会編：“澱粉糖関連工業分析法”，P.6（1991），（食品化学新聞社）。
- 2) 山崎 光廣、佐藤 宗衛、宮崎 博：関税中央分析所報, 27, 147（1987）