

砂糖調製品に含まれるデキストリンの還元糖分の分析法の検討

松下 孝也*, 末次 幸仁*, 森尾 広志*

Determination of reducing sugar content of dextrin in sugar preparations

Takaya MATSUSHITA*, Yukimasa SUETSUGU* and Hiroshi MORIO*

*Moji Customs Laboratory

1-3-10, Nishikaigan, Moji-ku, Kitakyushu, Fukuoka 801-8511 Japan

We tried to find the reducing sugar content (dextrose equivalent value: DE) as a dry glucose content in dextrin contained in sugar preparations consisting of sucrose, fructose and dextrin. However, it was difficult to calculate because the reducing power of fructose has an impact on the analysis, so we studied the method of measuring the dextrin DE value in the sugar preparations. In addition, we used the iodine colorimetric method for the direct measurement of dextrin content.

1. 緒 言

関税率表第17類に分類されるしょ糖と、第35.05項のデキストリンのように他の類に分類される物品を混合した製品は、砂糖調製品として主に第2106.90号に分類されるが、デキストリンの含有量が5%未満の場合、糖の特性を変えるものと認められないため、第17類に分類される。また、第35類注2に「第35.05項において「デキストリン」とは、でん粉分解物で、ぶどう糖として計算した還元糖の含有量が乾燥状態において全重量の10%以下のものをいう。」と規定されており、10%を超えるものは、糖類として第17.02項に分類され、それを混合した砂糖調製品も第17.02項に分類される。なお第17類に分類される場合、輸入者には高額な関税及び消費税に加えて、砂糖及びでん粉の価格調整に関する法律に規定する調整金も併せて課させる。また、しょ糖の含有量が85%未満か否かによって第2106.90号は統計細分が異なる。これらのことから、砂糖調製品中のしょ糖及びデキストリンの定量並びに乾燥状態におけるぶどう糖として計算した還元糖の含有量（以下「DE」という。）の正確な算出は重要な項目といえる。

税関分析において、砂糖及びデキストリンからなる砂糖調製品は、税関分析法「砂糖とデキストリンからなる砂糖調製品の還元糖分の定量分析法」¹⁾により、しょ糖及びデキストリンの定量並びにデキストリンのDEの算出は可能であるが、輸入製品の中には、しょ糖、果糖及びデキストリンからなる砂糖調製品も多く、果糖のもつ還元力が影響し、デキストリンのDEを正確に算出することは困難である。そのため、DEの算出には輸入者から入手した原料デキストリンを用いるが、結果に疑義が生じた場合、それが真の原料か否かを確認する必要がある。

そこで本研究では、しょ糖、果糖及びデキストリンからなる砂

糖調製品中のデキストリンのDEについて、しょ糖分を83%とし、果糖及びデキストリンを任意の割合で混合した砂糖調製品と同等量のしょ糖及び果糖分を含有する混合標準糖を作製し、その中に含まれる還元糖分をレイン・エイノン法により定量することで、DEの算出が可能か検討した。また、デキストリン分を直接定量する方法として、デンプンの簡易定量法であるヨウ素比色法²⁾も行った。これらの研究によって、デキストリンのDEの算出及び定量方法について、一定の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 標準試料

しょ糖（和光純薬工業、試薬特級）

果糖（和光純薬工業、試薬特級）

標準デキストリン2種

I Maltodextrin dextrose equivalent 4.0-7.0
(SIGMA-ALDRICH)

II Maltodextrin dextrose equivalent 13.0-17.0
(SIGMA-ALDRICH)

2.1.2 調製試料

2.1.2(1) 調製デキストリン

i 標準デキストリン2種を混合してDE 10程度に調製したもの
ii 標準デキストリン2種を混合してDE 11程度に調製したもの

2.1.2(2) 砂糖調製品

a しょ糖、果糖及びデキストリンの比が83:12:5となるよう秤取ったもの

(a) しょ糖、果糖及び標準デキストリンIを混合したもの

- (b) しょ糖、果糖及び調製デキストリン i を混合したもの
- (c) しょ糖、果糖及び調製デキストリン ii を混合したもの
- b しょ糖、果糖及びデキストリンの比が 83:10:7 となるよう秤取ったもの
 - (a) しょ糖、果糖及び標準デキストリン I を混合したもの
 - (b) しょ糖、果糖及び調製デキストリン i を混合したもの
 - (c) しょ糖、果糖及び調製デキストリン ii を混合したもの
- c しょ糖、果糖及びデキストリンの比が 83:7:10 となるよう秤取ったもの
 - (a) しょ糖、果糖及び標準デキストリン I を混合したもの
 - (b) しょ糖、果糖及び調製デキストリン i を混合したもの
 - (c) しょ糖、果糖及び調製デキストリン ii を混合したもの

2.1.2(3) 混合標準糖 (しょ糖及び果糖混合調製試料)

- A 砂糖調製品 a のしょ糖及び果糖と同量を混合したもの
- B 砂糖調製品 b のしょ糖及び果糖と同量を混合したもの
- C 砂糖調製品 c のしょ糖及び果糖と同量を混合したもの

2.1.3 試薬

6 mol/L 塩酸：塩酸（和光純薬工業、試薬特級）を希釀したもの
ポビドンヨード含有希釀液：市販のうがい液（株式会社明治、1 mL 中ポビドンヨード 70 mg 含有）を 10 倍希釀したもの

2.2 分析装置

2.2.1 真空定温乾燥器

装置：VO3-3（島津製作所）

真空ポンプ：D150-4（島津製作所）

2.2.2 紫外可視分光光度計

装置：Agilent Cary 60 UV-Vis (Agilent)

2.3 実験

2.3.1 検液の調製

2.3.1(1) 測定原液

砂糖調製品 a-c 及び混合標準糖 A-C をそれぞれ水に溶解し、200 mL に定容したものを測定原液とした。

2.3.1(2) 砂糖調製品中のデキストリンの DE

2.3.1(1)の測定原液を検液とした。

2.3.1(3) 砂糖調製品中のデキストリン分 (ヨウ素比色法)

2.3.1(3) 測定波長検討用検液

標準デキストリン I を 0.1 g 正確に秤取り、水に溶解し 100 mL に定容した。この溶液からそれぞれ 1、2、3、4、5 mL を正確に別の 25 mL 容メスフラスコに採取し、水を加え液量 10 mL 程度とし、6 mol/L 塩酸 2 滴及びポビドンヨード含有希釀液 10 mL を加え、水で 25 mL に定容したものを検液とした。

2.3.1(3) 定量用検液

標準デキストリン I 及び調製デキストリン 2 種をそれぞれ 0.1 g 正確に秤取り、水に溶解し、それぞれ 100 mL に定容した。続いて各溶液からそれぞれ 1、2、3、4、5 mL を正確に別の 25 mL 容メスフラスコに採取し、各メスフラスコに混合標準糖 C 測定原液（しょ糖及び果糖混合溶液）を 1 mL 加え、さらに水を加え液量 10 mL 程度とし、6 mol/L 塩酸 2 滴及びポビドンヨード含有希釀液

10 mL を加え、水で 25 mL に定容したものを検液とした。

2.3.1(3) 砂糖調製品検液

2.3.1(1)で調製した砂糖調製品 c 測定原液 1 mL に、それぞれ水を加え液量 10 mL 程度とし、6 mol/L 塩酸 2 滴及びポビドンヨード含有希釀液 10 mL を加え、水で 25 mL に定容したものを検液とした。

2.3.2 実験方法

2.3.2(1) 標準デキストリン及び調製デキストリンの DE

標準デキストリン及び調製デキストリンについて、税関分析法「デキストリン中の還元糖分の定量分析法」³⁾により、還元糖分及び水分を測定し、DE を算出した。

2.3.2(2) 砂糖調製品中のデキストリンの DE

2.3.2(2) 砂糖調製品及び混合標準糖の還元糖分

2.3.1(2)の検液について、税関分析法「砂糖とデキストリンからなる砂糖調製品の還元糖分の定量分析法」¹⁾に準じ、還元糖分を測定した。

2.3.2(2) 砂糖調製品中の水分

砂糖調製品 a-c について、税関分析法「砂糖とデキストリンからなる砂糖調製品の還元糖分の定量分析法」¹⁾に準じ、水分を測定した。

2.3.2(2) DE の算出

2.3.2(2)①で求めた砂糖調製品 a-c 及び混合標準糖 A-C の還元糖分及び 2.3.2(2)②で求めた砂糖調製品中の水分から、混合標準糖 A-C に対応する砂糖調製品 a-c 中のデキストリンの DE を以下の式で求めた。なお、混合標準糖の還元糖分を計算に用いたのは、しょ糖がもつ見かけの DE⁴⁾を補正するためである。

$$DE_{a-c} (\%) = [(D_{a-c} - D_{A-C}) \times \text{希釀倍率} \times 100 / W_{a-c}] \times [100 / (100 - M_{a-c})]$$

D_{a-c} : 砂糖調製品の各検液 100 mL 中の還元糖分 (mg)

D_{A-C} : 混合標準糖の各検液 100 mL 中の還元糖分 (mg)

希釀倍率 : 200 mL / 100 mL = 2

W_{a-c} : 2.1.2(2)で秤取ったデキストリン分 (mg)

M_{a-c} : 2.3.2(2)②で得られた水分 (%)

2.3.2(3) 砂糖調製品中のデキストリン分 (ヨウ素比色法)

2.3.2(3) 測定波長の検討

デンプンの簡易測定法では、紫外可視分光光度計の測定波長を 660 nm としているが²⁾、本研究では、2.3.1(3)①の測定波長検討用検液を用い、測定波長を 200 から 800 nm で吸光度を測定し、得られた吸光度とデキストリン濃度から作成した検量線が最も良好な直線性を得る測定波長を検討した。

2.3.2(3) 定量用検量線の作成

2.3.1(3)②で作成した定量用検液について、2.3.2(3)①で検討した検量線が最も良好な直線性を得る測定波長で吸光度を測定した。

2.3.2(3) デキストリン分の定量

2.3.1(3)③で作成した砂糖調製品検液について、2.3.2(3)①で検討した検量線が最も良好な直線性を得る測定波長で吸光度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 標準デキストリン及び調製デキストリンのDE

2.3.2(1)で測定した還元糖分及び測定した水分を使用し、税関分析法「デキストリン中の還元糖分の定量分析法」³⁾に従い、標準デキストリン及び調製デキストリンのDEを算出した結果をTable 1に示す。

Table 1 Calculated DE value and moisture of dextrins

Dextrin	DE value (%)	Moisture (%)
DE 4.0-7.0	7.3	4.9
DE 13.0-17.0	19.0	4.3
Mixed (DE 10)	10.1	5.9
Mixed (DE 11)	11.4	6.2

3.2 砂糖調製品中のデキストリンのDE

2.3.2(2)①で求めた砂糖調製品及び混合標準糖の還元糖分、2.3.2(2)②で求めた砂糖調製品の水分をTable 2に、2.3.2(2)③で算出したDEをTable 3に示す。

Table 2 Measured values of sugars and dextrin and determined values of reducing sugar and moisture content

Sugar preparations	measured sugars and dextrin			Moisture (%)	Reducing sugar (mg/100mL)
	Sucrose (mg)	Fructose (mg)	Dextrin (mg)		
a -(a)	1 3600.1	524.5	219.5	0.4	259.5
	2 3601.5	534.5	228.2	0.4	264.5
	3 3618.2	520.8	221.7	0.4	257.1
a -(b)	1 3601.0	525.5	219.8	0.3	264.1
	2 3600.5	532.2	220.8	0.3	266.2
	3 3604.0	521.2	223.5	0.3	258.7
a -(c)	1 3600.2	524.3	219.7	0.3	264.3
	2 3600.6	535.7	222.8	0.3	269.0
	3 3607.7	521.0	221.8	0.3	261.4
A	1 3600.0	524.7	-	-	252.8
	2 3600.9	534.6	-	-	257.0
	3 3607.8	521.1	-	-	248.5
b -(a)	1 3999.2	481.2	341.6	0.4	244.8
	2 4001.9	480.5	340.6	0.4	243.0
	3 4001.3	480.4	351.1	0.4	243.6
b -(b)	1 4000.3	480.3	341.1	0.4	250.9
	2 4002.0	481.0	340.6	0.4	249.7
	3 4000.3	480.2	365.5	0.4	250.3
b -(c)	1 3999.7	480.2	340.8	0.4	252.2
	2 4001.8	480.4	340.4	0.4	251.6
	3 4000.3	480.6	349.7	0.4	251.6
B	1 4000.2	480.4	-	-	233.2
	2 4001.7	480.4	-	-	232.5
	3 4000.9	480.1	-	-	231.1
c -(a)	1 5240.0	441.0	631.3	0.6	236.0
	2 5242.2	440.8	636.0	0.6	237.3
	3 5242.5	440.8	633.4	0.6	236.0
c -(b)	1 5240.1	440.5	630.0	0.6	245.0
	2 5242.7	440.9	636.2	0.6	246.6
	3 5240.9	440.6	630.0	0.6	243.7
c -(c)	1 5239.7	440.9	630.2	0.6	249.7
	2 5241.7	440.8	636.4	0.6	251.3
	3 5239.5	440.6	633.6	0.6	247.9
C	1 5239.7	440.5	-	-	214.4
	2 5242.5	440.9	-	-	214.2
	3 5240.6	440.9	-	-	214.1

Table 3 Average calculated DE value of dextrin (dry base) in sample sugar preparations (calculated value by reducing sugar content of mixed solution containing sucrose and fructose; n = 3)

Sample	Actual dextrin content (%)	DE value of dextrin (%)		
		Standard or Mixed (A)	Calculated (B)	Differences (B-A)
a -(a)		7.3	6.8	-0.5
a -(b)	5	10.1	9.3	-0.8
a -(c)		11.4	11.0	-0.4
b -(a)		7.3	6.7	-0.6
b -(b)	7	10.1	10.4	0.3
b -(c)		11.4	11.4	0
c -(a)		7.3	7.1	-0.2
c -(b)	10	10.1	9.8	-0.3
c -(c)		11.4	11.2	-0.2

砂糖調製品中のデキストリンのDE(3回の平均値)は、デキストリン含有量が10%以下と少ない条件にもかかわらず、いずれも標準及び調製デキストリンのDEと1%以内の測定差であった。

このことから、砂糖調製品の各成分割合をHPLC法等で精密に定量できれば、従来DEの算出に必要としていた原料デキストリンがなくても未知試料中のデキストリンのDEを推定でき、また、入手した原料デキストリンが真の原料であるか否か判定することも可能であると考えられる。

3.3 砂糖調製品中のデキストリン分の定量(ヨウ素比色法)

3.3.1 測定波長の検討

2.3.2(3)①で測定した紫外可視分光光度計における波長200から800 nmの吸収スペクトルをFig.1に示す。波長500 nmから650 nm付近で各デキストリン濃度の吸光度の差が大きくなつたため、560、600、660 nmで検量線を作成したところ、相関係数R²はそれぞれ0.99787、0.99899、0.99648となつた。よつて、本研究におけるデキストリンの測定波長は、検量線の直線性が最も良好となつた600 nmとした。

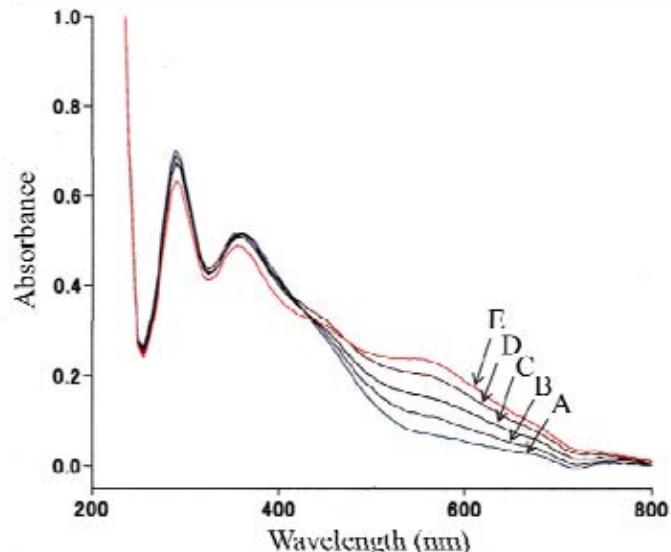


Fig.1 Absorption spectrum of dextrin (DE 4.0-7.0) by ultra-violet and visible spectrophotometer.

A: 40 mg/L, B: 80 mg/L, C: 120 mg/L, D: 160 mg/L, E: 200 mg/L

3.3.2 検量線の直線性

2.3.2(3)②で得られた定量用検液の吸光度とデキストリン濃度から作成した検量線を Fig.2 に示す。いずれの試料についてもデキストリン濃度 40–200 mg/L の範囲で相関係数 R^2 は 0.999 を超え、良好な直線性を示した。

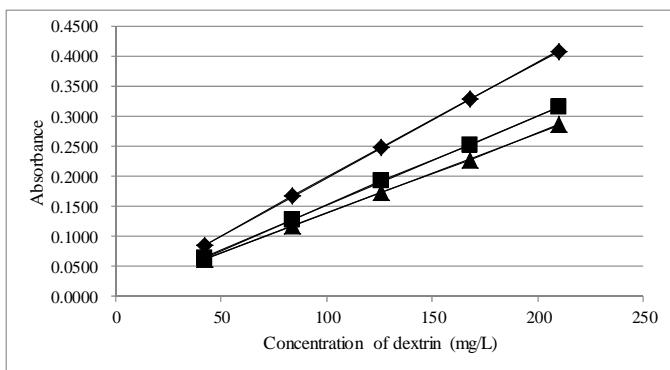


Fig.2 Calibration curve for dextrin content

$$\begin{aligned} \text{◆: dextrin (DE 4.0-7.0), } y &= 0.00193x + 0.00472, R^2 = 0.99991 \\ \text{■: mixed dextrin (DE 10), } y &= 0.00150x + 0.00223, R^2 = 0.99995 \\ \text{▲: mixed dextrin (DE 11), } y &= 0.00134x + 0.00528, R^2 = 0.99983 \end{aligned}$$

3.3.3 デキストリン分の定量

2.3.2(3)③で得られた砂糖調製品検液の吸光度と 3.3.2 で得られた検量線からデキストリン分の定量を行い、デキストリンの平均回収率及び相対標準偏差を Table 4 に示す。砂糖調製品 c(a) は、

回収率 98.4%、相対標準偏差は 0.7%、砂糖調製品 c(b) は、回収率 99.1%、相対標準偏差は 1.0%、砂糖調製品 c(c) は、回収率 100.1%、相対標準偏差は 1.6% となり、いずれも良好な結果が得られた。

Table 4 Average recovery of dextrin content and RSD (relative standard deviation) in sample sugar preparations (n = 3)

Sample	Recovery (%)	RSD (%)
c -(a)	98.4	0.7
c -(b)	99.1	1.0
c -(c)	100.1	1.6

4. 要 約

しょ糖、果糖及びデキストリンからなる砂糖調製品に含まれるデキストリンの DE について、同量のしょ糖及び果糖を含有する混合標準糖を調製して還元糖分を測定し、砂糖調製品の還元糖分から差し引くことで、砂糖調製品中のデキストリンの DE を推定することができた。

ヨウ素比色法では、原料デキストリンによる検量線の作成により、砂糖調製品に含まれるデキストリン分を直接定量することができた。

文 献

- 1) 関税中央分析所ホームページ：税関分析法「砂糖とデキストリンからなる砂糖調製品の還元糖分の定量分析法」
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_114_j.pdf)
- 2) 杉山泰之, 大城晃 : 日本土壤肥料学雑誌, **72**, 81 (2001).
- 3) 関税中央分析所ホームページ：税関分析法「デキストリン中の還元糖分の定量分析法」
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_109_j.pdf)
- 4) 羽広綾子, 島野久則, 早野弘道 : 関税中央分析所報, **32**, 21 (1993).