

カールフィッシャー法による乾燥食品の水分の定量

西郷 英昭 松井 悦造

THE ESTIMATION OF MOISTURE IN DRY FOODS BY KARL-FISHERS TITRATION METHOD

HIDEAKI SAIGO and ETSUZO MATSUI

A speedy and accurate method for the determination of water in many kinds of dried food and food materials is necessary for the proper control of the finished products in inspection laboratories.

The air oven method is slow and does not give a satisfactory measure of the true moisture content of dehydrated food.

The volumetric method developed by Fischer is speedy and specific for water.

The method involves the titration of a methanolic suspension or solution of the sample with a reagent composed of iodine and sulfur dioxide dissolved in pyridine and methanol.

The sample is transferred into a glass-stoppered titration flask which has previously been dried for 1 hour at 105°C. and cooled with stopper in place, 25 ml. of anhydrous methanol are added, and the mixture is immediately refluxed 10 minutes or longer to extract the bulk of the moisture.

The mixture is reversely titrated with Fischer reagent, until the Magic Eye lamp remains open at least 30 seconds when it comes to the end point.

By this method, the determination of water was carried out on freeze-dried food (i. e., Strawberry, Banana, Green asparagus, Cauliflower, Green pease, Mushroom, Beef, Chicken, Crab, Dioscorea japonica, etc.) and a number of vegetable soup powders packed in plastics pouches.

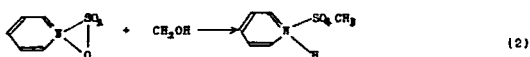
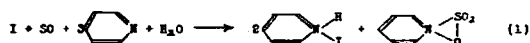
Data developed on a number of freeze-dried food stuffs and low moisture food mixture are presented in tables and graphs.

The method is very simple, and an accurate result is obtained in a shorter time in comparison with usual vacuum or oven method.

緒 言

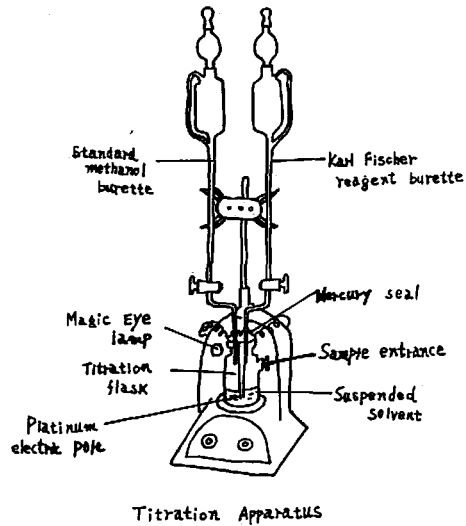
食品中の水分定量法として、従来は加熱によって水分を 105~110°C において蒸発させるか、または真空ポンプを使って 100°C 以下の温度で蒸発させるかのもの、いずれもその重量減を水分と推定する方法が最も広く行われていたが、これらの方法では食品中の動植物組織を熱分解したり、揮発成分を逃がしてしまったりして、数値が大きき出過ぎることもあった。

ここにあげるカールフィッシャー法は、沃素、亜硫酸ガスおよびピリジンより成る試薬



が食品中の水と特異的に反応することを利用した水分定量法であって、二重結合をもつ化合物や蛋白質のような比較的不安定な物質でも、そのまま室温で測定が可能である。その反応は式(1)、(2)に示す通りであって、試料をメタノール中に投じ試料中に含まれている水をメタノールに溶かし、カールフィッシャー試薬を用いて滴定するのである。

著者らが使用した装置は柳本製作所製、KY-100型(電気滴定式)、試薬は三菱化成工業株式会社調製のカールフィッシャー試薬SS「ミツビシ」(一液式)である。



実 験 の 部

1. カールフィッシャー法と加熱乾燥法とによる測定結果の比較

カールフィッシャー法で試料(食品の粉末)をメタノール25cc中に10分または15分間おいて(すなわち抽出)から室温20°Cで滴定して求めた数値は、加熱乾燥法で105°C、300分または135分間加熱してその減量を秤って得た数値とほぼ一致した。(第1表)

Table I. Comparison of data by the method of Karl-Fischer's with by Heat drying method.
(Experiment: anhydrous methanol as solvent, 25 CC. temp 20°C.)

Kind of samples	Karl Fischer Method				Heat Drying Method		
	wt. of sample (g)	extracting time of methanol (min)	water content, estimated		temp of oven (°C)	drying time (min)	loss in wt. (%)
			(mg)	(%)			
potato starch	0.0901	10	16.43	17.1	105	300	17.1
wheat flour	0.2670	15	36.37	13.6	105	300	12.5
rice flour	0.0503	10	6.80	13.5	105	300	12.7
powder of dry mushroom	0.0628	15	5.69	9.1	105	135	9.0

2. 乾燥食品の水分測定

2. 1 カールフィッシャー法において、凍結乾燥食品を無水のメタノール25cc中に投じ10分間放置後室温で滴定して求めた水分量は第2表である。
2. 2 同じくインスタントコーヒー、紅茶、緑茶の水分量は第3表
2. 3 また市販の包装乾燥調理スープ粉末の含水量は第4表の通りであった。
3. 乾燥食品を室内放置して吸収した水分の増加量
3. 1 凍結乾燥食品を室内に放置して吸収する水分を測ってみたら第1図の結果を得た、

Table II. Estimation of moisture contents in freeze-dried food, by Karl Fischers method. (Experiment: anhydrous methanol as solvent 25 CC., temp 19°C., time 10 min)

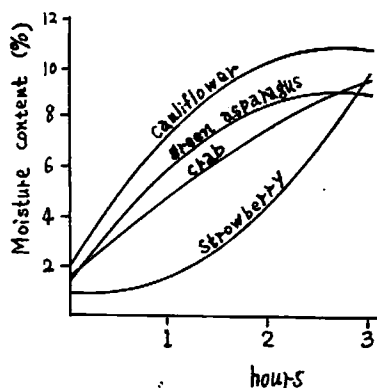
Kind of samples	wt. of sample (g)	water content	
		(mg)	(%)
strawberry	0.2972	2.91	0.97
banana	0.6519	10.63	1.63
cauriflower	0.2914	6.05	2.08
green asparagus	0.5173	7.71	1.49
green pease	0.7680	5.61	0.73
mushroom	0.3288	5.54	1.68
beef	0.9639	12.52	1.18
chicken	0.7222	13.03	1.8
crab	1.0459	17.64	1.69
Dioscorea japonica	0.7167	4.49	0.63
miso A	0.4767	9.34	1.96
" B	0.3731	10.30	2.76

Table III. Estimation of moisture content in coffee and teas. (Experiment: anhydrous methanol as solvent 25 CC., time 10 min)

Kind of samples	wt. of sample (g)	moisture content	
		(mg)	(%)
instant coffee	0.2384	10.09	4.24
black tea	0.2820	10.40	3.69
green tea	0.1112	4.41	3.97

Table IV. Estimation of moisture content in dry powder of soups. Packed in plastic pouch on market. (Experiment: anhydrous methanol 25 CC., temp 19°C., time 10 min.)

Kind of samples	manufacture	wt. of sample (g)	water content	
			(mg)	(%)
onion	U. S. A. L. Co.	0.9345	12.77	1.73
corn	Japane M. Co.	0.5797	27.04	4.66
noodle	"	0.7814	45.37	5.81
sweet pepper pot	Swiss M. Co.	0.6111	29.6	4.84
mushroom	"	0.8836	36.5	4.13
asparagus	"	0.4990	22.4	4.49
pea with smoked ham	"	0.7240	25.85	3.57
four seasons (mixed vegetables)	"	0.5131	12.44	2.42
cauliflower	"	0.7093	31.85	4.49
tomato	"	0.5860	19.58	3.38



Storage at 19°C. and 66% RH.
Fig. 1 Changes of moisture contents in freeze-dried foods, when exposed in room.

3. 2 インスタントコーヒーと粉ミルクとを室内放置したときの水分吸収量は第2図の通りであった。

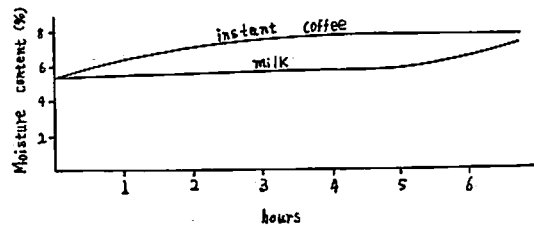
4. プラスチック包装食品の貯蔵中の水分変化

4. 1 各種プラスチックフィルムの透湿量

フィルムの透湿量は日本工業規格 JIS Z 0203に従って測定した。

各関係湿度における透湿量は第5表の通りである。

またフィルムの厚さによって透湿量が変わる。第6表にその一例を示す。



Storage at 18°C. and 64% RH.

Fig. 2 Changes of moisture contents in dry instant coffee and dry milk, when exposed in room.

Table V. Water vapour permeabilities of plastic films, under various humidities at 37°C.

No.	Kind of films	thickness (mm)	water vapour permeabilities (g/m ² /24hr)				
			RH 91-87 (%)	RH 82-79 (%)	RH 70-68 (%)	RH 60-58 (%)	RH 51-49 (%)
1	polyester	0.025	18.7	16.2	13.2	10.6	8.9
2	cellophane	"	2274.5	1197.1	453.8	212.3	131.6
3	moisture proofed cellophane A	"	91.8	83.7	34.1	31.7	23.3
4	" B	"	113.4	98.6	47.0	38.0	27.0
5	polypropylene	"	6.6	5.6	5.4	3.7	3.5
6	polyvinylidene-chloride	0.045	2.7	2.3	3.2	2.6	2.2
7	hydrochlorinated rubber	0.028	12.5	12.0	9.1	6.5	5.7
8	polyvinylchloride soft	0.025	65.8	55.4	50.4	32.7	31.6
9	polycarbonate	0.06	57.3	50.2	45.2	31.1	32.2
10	cellophane-polyethylene laminates. A	"	7.4	7.1	4.7	5.4	3.6
11	" B	"	9.3	8.9	6.8	6.4	5.3

Table VI. Water vapour permeabilities of plastic films, with different thickness at 37°C.

No.	Kind of films	thickness (mm)	water vapour permeabilities (g/m ² /24hr)				
			RH 91-87 (%)	RH 82-79 (%)	RH 70-68 (%)	RH 60-58 (%)	RH 51-49 (%)
12	polyvinylchloride non plasticized	# 500	17.3	15.5	12.3	9.6	7.2
13	"	# 400	26.8	22.7	18.9	15.5	14.2
14	"	# 300	27.0	22.4	20.7	15.9	13.4
15	polyethylene low density	0.02	18.0	15.5	15.0	10.3	9.7
16	"	0.05	6.7	6.3	6.0	3.7	3.3
17	"	0.08	3.6	3.7	3.0	1.9	1.7

測定温度によっても、試料の厚さによっても透湿量が変わることは第7. 8表の如くである。

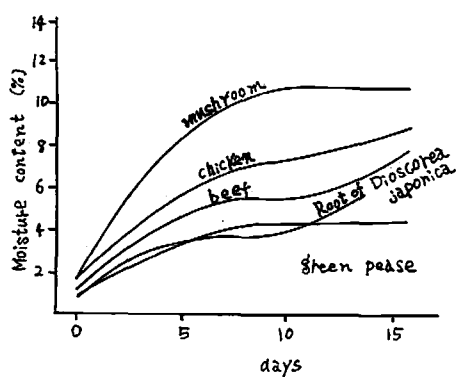
Table VII. Water vapour permeabilities of plastic films, varying experiment temperature under relative humidities 90%.

No.	Kind of films	thickness (mm)	Water vapour permeabilities (g/m ² /24hr)				
			25° C	30° C	37° C	40° C	45° C
1	polyester	0.025	9.8	11.7	16.2	20.1	29.7
2	cellophane	"	991.7	1159.0	1197.1	1322.7	2492.1
3	moisture proof cellophane	A	42.4	51.0	83.7	75.5	164.9
4	"	B	58.9	56.2	98.6	83.7	180.4
5	polypropylene	"	2.6	3.0	5.6	7.4	16.2
6	polyvinylidene-chloride	0.045	1.2	1.8	2.3	5.5	10.8
7	hydrochlorinated rubber	0.028	5.1	6.1	12.0	14.5	29.1
8	polyvinylchloride soft	0.025	22.1	32.0	55.4	88.3	174.8
9	polycarbonate	0.06	27.2	32.2	50.2	56.6	80.2
10	cellophane-polyethylene laminates	A	2.8	3.2	7.1	10.8	18.5
11	"	B	4.3	3.8	8.9	12.7	21.8

Table VIII. Water vapour permeabilities of plastic films, with various thickness under relative humidities 90%.

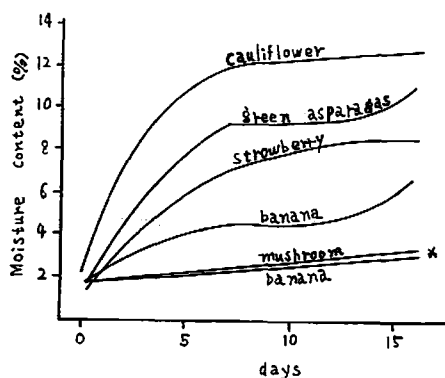
No.	Kind of films	thickness (mm)	Water vapour permeabilities (g/m ² /24hr)				
			25° C	30° C	37° C	40° C	45° C
12	polyvinylchloride non plasticized	≅ 500	8.9	10.7	15.3	18.4	29.9
13	"	≅ 400	10.7	15.9	22.7	27.2	42.8
14	"	≅ 300	13.8	15.1	22.4	33.6	42.4
15	polyethylene low density	0.02	4.9	9.2	15.5	22.6	43.1
16	"	0.05	2.8	3.1	6.3	7.8	18.3
17	"	0.08	1.0	2.6	3.7	4.9	9.5

4. 2 ポリエチレンフィルムで包装された凍結乾燥食品の水分吸収量。
貯蔵中における水分の経時変化を第3, 4図に示す。



Storage at 36° C. and 78% RH.

Fig. 3 Increase of moisture in freeze-dried foods, during preservation in the pouch of polyethylene film (thickness 0.05mm).

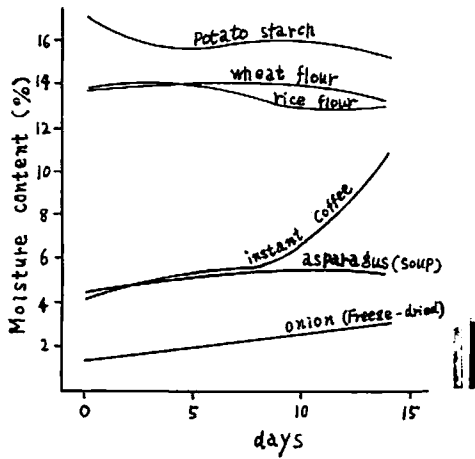


Storage at 36° C. and 78% RH.

Fig. 4 Increase of moisture in freeze-dried foods, during preservation in pouches of polyethylene film (thickness 0.05mm).

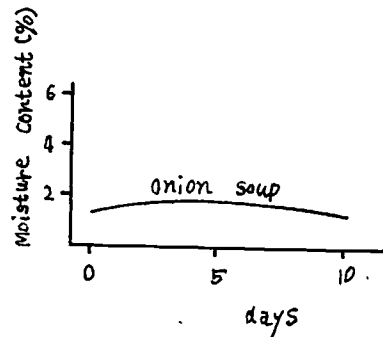
* Film of pouch constructed with cellophane (thickness 0.03mm), aluminium foil (0.01 mm) and polyethylene film (0.02mm).

4. 3 市販のフィルム包装された調理スープの乾燥粉末の水分の経時変化を第5, 6, 7, 8, 9 図に示す。



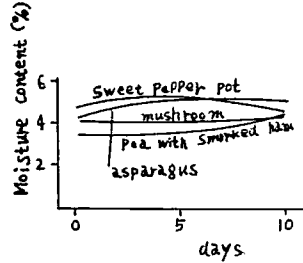
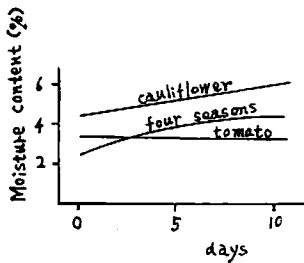
Storage at 36°C. and 78% RH.

Fig. 5 Increase of moisture in dry foods, during preservation in pouches of polyethylene film (thickness 0.05mm).



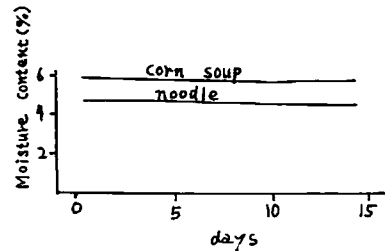
Storage at 36°C. and 78% RH.

Fig. 6 Moisture content in dry powder of soup prepared from various ingredients, packed in U. S. A. Packaging pouches are constructed with laminated films of paper (thickness 0.06mm), aluminium foil (0.005~0.01mm) and polyethylene (0.02mm).



Storage at 36°C. and 78% RH.

Fig. 7, 8 Moisture contents in dry powder of soups prepared from various ingredients, packed in Swiss. Packaging pouches are constructed with laminated films of aluminium foil (thickness 0.015mm), paper (0.035mm) and hydrochlorinated rubber (0.035mm).



Storage at 36°C. and 78% RH.

Fig. 9 Moisture contents in dry powder of soups prepared from various ingredients packed in Japan. packaging pouches are constructed with laminated films of cellophane (thickness 0.02mm), paper (0.04mm), aluminium foil (0.01mm) and polyethylene (0.02mm).

要 約

高圧ポリエチレンフィルム (厚さ0.05mm) に包装した凍結乾燥食品に於ては、いちご、カリフラワー、グリーンアスパラガスなど野菜類は吸湿が早く色調の変化も著しいが、比較的乾燥後表面が固く出来るもの、すなわちグリーピースやバナナは吸湿速度がやや遅い。

色調の変化はカリフラワー、マッシュルーム、グリーンアスパラガス、いちご、牛肉、カンワ、バナナ、山の芋（粉末）、グリーンピースの順で早く、早いものは 36°C 、 $78\% \text{RH}$ の条件で保存2～3日後頃より色調の変化が見られたが山の芋、グリーンピースはほとんど変化がなかった。

包装実験では透湿度を予め測り、ある程度透湿があると判っている高圧ポリエチレンの0.05mmのフィルムを用いた。またピンホールさえなければ吸湿の影響のないアルミ箔を基材とするラミネートフィルムをも用いた。

もちろん吸湿の著しい凍結乾燥食品の包装はアルミ箔を基材としたフィルムが望ましいことは結果が示す通りであり、水分の変化も少なく色調ももとのままであった。しかし大気中の湿気を吸って既に平衡状態にある食品（例えば、片栗粉、小麦粉、米粉など）の包装には、ポリエチレンの厚いもの、あるいはポリセロで充分役立つ。また市販の包装粉末スープをこれらでリパックしても水分の経時変化はほとんどなかった。

カールフィッシャー法は微量水分を含む乾燥食品類の水分定量に、又それらを包装した場合の中身の真の水分変化（袋のままで重量を計る方法ではフィルムの吸湿量や付着水分が影響することもある。）を知る上に於ても応用が広いと考えられる。

ただ注意を要するのはその食品に適した水分抽出の溶媒を選ぶこと、例えばバターやマーガリンなどはクロロホルム+メタノール溶媒など。又食品の場合はほとんど影響ないと思うが試薬と反応する物質つまり滴定を妨害するものもあるのでその都度予め調べる必要がある。