

分析化學講座 3-C

食 品 分 析

永 原 太 郎

應 用 編

8

食 品 分 析

農林省食糧研究所分析部長

永 原 太 郎

まえがき

食品の品質、性状を知りその価値を判断するために化学的、物理的または生物学的の方法によって食品の各種成分を知る操作が食品分析である。

食品の価値は栄養上、嗜好上、または衛生上の見地から、あるいは加工調理の観点から、または価格の点、貯蔵、保管、輸送の面等々から考えなければ正確に判断を下すことができない。従ってその目的によって測定しようとする成分もおのずから異なってくるが、ここでは食品摂取の本来の目的が栄養素の補給であることから主として各種栄養素についてその定量法を述べることにする。しかし食品を構成している化合物は多種多様であって、とうてい限られた紙面ではその全般をつくすことはできないし、また菲才著者のよくするところでもない。従っていわゆる一般成分（あるいは普通成分）とカルシウム、磷、鉄、食塩及びビタミン類等の特性成分の定量について述べる。

昭和 31 年 12 月

著 者

目 次

第 1 章 試料の採取、調製と保存	1
1.1 試料の採取	1
1.2 試料の調製	1
1.3 試料の保存	3
第 2 章 水分の定量	4
2.1 空気乾燥法	4
2.2 減圧乾燥法	7
2.3 蒸 留 法	8
2.4 化学的定量法	9
2.5 電気的定量法	11
付 エキス分の定量	11
第 3 章 蛋白質の定量	13
第 4 章 脂肪の定量	17
4.1 エーテル抽出法 (粗脂肪の定量)	17
4.2 レーゼ・ゴットリーブ法	20
第 5 章 糖類の定量	22
5.1 還元糖の定量	22
5.2 蔗糖の定量	28
5.3 澱粉の定量	29
第 6 章 繊維の定量	31
第 7 章 灰分の定量	34
第 8 章 可溶性無窒素物の定量	36
第 9 章 カロリー (熱量) 計算	36
第 10 章 カルシウムの定量	38
第 11 章 磷の定量	42

11-1	モリブデン酸容量法	42
11-2	モリブデン青比色法	44
第12章	鉄の定量	46
第13章	塩素の定量	49
付	醤油及び味噌中の食塩の定量	52
第14章	食品のアルカリ度及び酸度の測定	53
第15章	アルコールの定量	53
第16章	有機酸の定量	54
16-1	遊離酸(総酸)の定量	54
16-2	揮発酸の定量	54
16-3	不揮発酸の定量	54
第17章	ビタミンAの定量	55
17-1	三塩化アンチモンによる比色法	55
17-2	グリセロール・シクロロヒドリンによる比色法	58
17-3	吸収スペクトル法	59
第18章	プロビタミンAの定量	61
第19章	ビタミンB ₁ の定量	66
19-1	テオクローム法	66
19-2	シア法	71
第20章	ビタミンB ₂ の定量	74
第21章	ビタミンCの定量	78
21-1	アスコルビン酸の定量	78
21-2	総ビタミンCの定量	82
21-3	デヒドロアスコルビン酸(酸化型)の定量	84
索 引		85

第 1 章 試料の採取、調製と保存

1.1 試料の採取

分析しようとする試料はその全体を代表するもの、言いかえれば平均組成を示すものを採取する必要がある。各個体において成分上に相違があるのみでなく、同一個体でも部分的に成分のかたよりがある。このことは特にビタミンについて著しい。

いずれにせよこれらのかたよりを無くするためには、できるだけ多量の試料を採取することが望ましいが、これにはおのずから限度がある。要は全体のうちなるべく多くの部分から少量ずつをとって、よく混合することである。

成分表を作成するような場合、1 個ないし数個の分析値をもってその食品群全体を代表せようとするときは試料の採取よりは、むしろ試料の選択に注意を払わなければならない。このことは魚類が収穫の時期によってその組成特に脂肪に著しい変動があることを考えれば充分諒解せられよう。

1.2 試料の調製

試料の調製では採取した試料の量を適当に減らすこと、混合すること、固体試料では粉碎などが問題になる。またビタミンは調製の際に分解する恐れがあるから注意しなければならない。

試料の量を減らすには特別な機械も考案されているが、最も簡単な方法は四分法*または交番シェベル法**である。

試料の混合は溶液の場合は攪拌、または振盪、あるいは試料容器のうつし換えなどによって容易に行われるが、硬さ、粒形、比重などが不平均な固体では均一な試料を得るためには粉碎の操作が必要になる。

粉碎するとき、その微細化をどの程度まで行ったらよいかということは、原則的にいえば、試料中に存在する最大粒子が平均組成に影響を及ぼさない程度

*, ** の略註は次頁に掲載

例えば穀類、豆類では全部が 30 メッシュの篩を通る程度に粉碎すればよい。

粉碎器としては試料が乾燥しているものでは手回し、または動力の粉碎器、薬研、ミキサーあるいはボールミルを用い、水分含量の多い試料では乳鉢、チャップパー、ホモジナイザー、あるいはミキサー等を用いる。

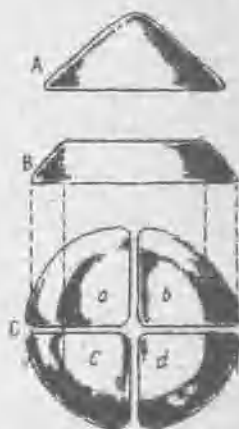
粉碎の際注意しなければならないことは粉碎にあまり時間をかけないことである。むやみと微粉化しようとするとも摩擦熱のため水分が減るし、また湿気が多い日では大気中の水分を吸って水分が増す恐れもある。また鉄を定量しなければならないときは鉄製の粉碎器をなるべく避けることである。食品中の鉄は大体において微量であるから粉碎器からの汚染の影響は想像以上に大きい。北海道大学医学部で行われた一つの実験では白米を粉碎する際鉄製粉碎器を 1 回使用することによって鉄の定量値は使用しない場合の 4 倍、4 回使用することによって実に 10 倍弱にも達すると報告されている。

試料の調製について特に注意を要するのはビタミン類を定量しようとする場合であって、ビタミン A のように空気にふれないようにし、ビタミン B₂ のように日光による分解、ビタミン C のように金属による分解を考慮して操作しなければならない。

以上は試料の調製に関する一般概念であって、一か一つの食品について条件

- * 四分法というのは、試料をまず第 1.1 図 A のように円錐形に山積みし、次に B のように上を平らにし、次に C のように a, b, c, d の 4 区分に分ける。対角線上の a と d, または b と c の 2 区をとって混合すればもとの 1/2 量となる。2 回でも 3 回でもこの方法をくり返すことによって試料の量は 1/4, 1/8 というように減らすことができる。

- ** 交差ショベル法というのは大皿スプーンのような適当な容器で試料を順次にくいくとり、一定回数ごとの分を合併する方法である。これも同じような操作をくり返すことによって試料の量を適当に減らすことができる。



第 1.1 図 四分法

にかなった適正な調製法を述べることは限られた紙面では無理であって適当な成書*を参考にして工夫されたい。

1.3 試料の保存

試料は調製後直ちに分析するのが原則——特にビタミン類の定量において——であるが、どうしてもある期間保存しなければならない場合がある。

保存中の試料の変化として考えられるのは水分の蒸発または吸収、水分以外の揮発成分の蒸発、空気中の酸素による酸化、酵素または微生物による作用などであるから完全に密封される試料瓶に入れたり、成分の変化が起らないように乾燥したり、冷蔵したり、あるいは測定しようとする成分に影響のない防腐剤を加えるなど変質を防ぐことに万全を期しておくことが必要である。

* 永原, 岩尾, 食品分析法, 59, 125, 159 頁 (昭和 31)

第2章 水分*の定量

食品の水分はいろいろな方法で測定されているがその主なものは空気乾燥法 (Air-oven method), 減圧乾燥法 (Vacuum-oven method), 蒸留法 (Distillation method), 化学的方法 (Chemical method) 及び電気的方法 (Electrical method) である。以下これらの方法について述べてみよう。

2.1 空気乾燥法

この方法は現在わが国では一般法として広く用いられている、いわゆる常圧加熱乾燥法である。

乾燥法によって測定される水分、すなわち乾燥による重量減は加熱温度と乾燥時間の函数であり、いずれが増してもおおむね重量の減少は大きくなる。従って水分 % は多く計算される。

加熱温度は湯浴による 98°C から最高 155°C まで、乾燥時間も最短 15 分から 1 時間、5 時間、または恒量に達するまでと時間が限定されない場合もある。放出される炭酸ガスなどを測ることによって加熱温度が大体 80°C 以上になると重量減の一部はある程度試料の分解に由来することが明らかにされている。従って操作を迅速に行うために高温を用いるのは単に実用的根拠にのみよるものといえることができる。

操作法は大体似たりよったりであるから代表的なものについて述べることにしよう。

装置と器具

乾燥器：できれば $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内、少なくとも $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 以内の感度をもつ自

- * 水分 (moisture または water) と固形物 (solid または total solid) とは見方の立場をかえた表現であって、水分 + 固形物 = 100% の関係にある。固体 (solid) または半固体 (semi-solid) に対しては水分、溶液 (liquid) または半流動体 (semi-solid または viscous substance) に対しては固形物または乾物量 (dry matter) として表わすのが慣例である。

動調節器つきで、しかも器内の温度が均一な電熱乾燥器が望ましい。しかし現在の既製品では場所による温度のゆれは避けられないから測定に当っては試料を乾燥器内の一つの棚の上にのみ置き、しかも扉や壁面から遠ざけ、温度計の水銀だめの部分が試料と同じ高さにあるようにするのが合理的である。また乾燥器内に入れる試料の数が少ないほど、試料が温度計の水銀だまりの部分に接近するほど結果はよくなる。

秤量皿：内蓋付の上部の径 55 mm、底部の径 50 mm、深さ 25 mm のアルミニウム皿（第 2.1 図）が便利である。従来から秤量瓶として円筒形の共栓ガラス製品が用いられているが、蒸発面積の大きい、しかも熱の伝導がらいて金属性のものが効果的であり、重量の点からアルミニウムが好ましい。



第 2.1 図
アルミニウム皿

操 作 清浄なアルミニウム皿を蓋と共に $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ （多くの場合 105°C ）の乾燥器に入れ、約 1 時間乾燥後、皿の蓋をきちんとしてデシケーターに移し、放冷する。室温に達したならば直ちに秤量する。放冷する時間はデシケーターの大きさや、中に入れる秤量皿の数によっても異なるが大体 45～60 分間で充分である。恒量*に達するまで乾燥（第 2 回目から約 30 分間でよい）、放冷、秤量をくり返す。

次に適当量（少なくとも乾物として 1～2 g）の試料を秤量皿に秤取し**、蓋をずらして 105°C に調節した乾燥器に入れる。3～5 時間乾燥したのち放冷、秤量する。再び乾燥器に入れ約 1 時間乾燥し、放冷、秤量する。恒量に達するまで同様の操作をくり返す。試料によっては次第に重量が減じていたものが再び増えるが、この場合は増えるまえの重量を恒量に達したものと見なす。

計 算 水分 % は次式によって計算する。

1) 久保彰治, 分析化学 1, 91 (1952)

* 前後 2 回の秤量で重量の差が 0.3 mg 以下になったならば恒量とみなす。

** 試料によっては秤取している間に吸湿、放湿の恐れがあるから上皿天秤などを用い、おおよその量を天秤とり、蓋をきちんとして化学天秤で正確に測ることが好ましい。

$$\text{水分 \%} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100$$

ただし W_0 = 皿だけの重量 (g), W_1 = 試料をとって秤ったときの重量 (g)

W_2 = 恒量に達したときの重量 (g)

上述した方法はいわゆる“一般法”であって米麦, その他の穀類, だいず, あずきなどの豆類, かんめん, ビスケットなど水分含量の少ないものではそのまま適用されるが試料によっては若干改変しなければならない。例えば

(i) 生鮮魚介類, 鳥獣肉類, 果実類, 野菜類, その他うどん, パンなど比較的水分含量の多いものはあらかじめ重量のわかっている大型蒸発皿やバットのようなものに適量量の試料を秤とり, なるべく低温 (60~70°C) ですみやかに乾燥したのち室内に数時間ないし数日間放置して風乾する。再び秤量したのち粉碎し, その全部または一部 (2~10g くらい) を秤取して“一般法”によって水分を定量する。この場合の水分 % は次式によって計算する。

$$\text{水分 \%} = 100 - \frac{(100 - W_2)(100 - W_0)}{100}$$

ただし W_1 = 予備乾燥における減量 (%), W_2 = 風乾物の水分量 (%)

(ii) シロップ, 牛乳, 練乳, 水飴など粘質状のものはきれいな海砂* 10~20g と短い細いガラス棒を入れて乾燥, 放冷, 秤量して恒量に達した内蓋付アルミニウム皿 (この場合は第 2.1 図のものより深いもの, または上部の径 75 mm, 底部の径 70 mm, 深さ 35 mm くらいの大型のものを用いるのが都合がよい。)に乾物量として 1~2g に相当する試料を秤取したのち, 蓋をとり, 必要があれば少量の水を加え, ガラス棒で試料と海砂がよく混ざるように攪拌する。皿を湯浴上でときどき攪拌し, 蒸発乾固する。内容物がかたまって混ぜにくくなったならば乾燥器に入れ“一般法”に従って定量する。

(iii) バターなど脂肪含量の多いものは酸化による重量増加の恐れがあるから加熱温度は 98~100°C とし, かつ長時間乾燥することを避ける。この場合

* 海砂を 40 及び 60 メッシュの篩で分けて 40~60 メッシュのものをとり, 蒸発皿に入れ, 塩酸 (1:3) を加え, 湯浴上で加熱したのち塩酸を棄て, 酸性反応がなくなるまで水で充分洗浄したのち乾燥, 次ので灼熱し, デシケーター中で放冷したのち共性瓶に入れて保存する。

海砂の代りに軽石, またはナスベストを用いてもよい。

は (ii) のように海砂を混じてもよい。

上述した“一般法”も後述する減圧乾燥法も定量に 4~5 時間あるいはそれ以上かかり、かつ後者は装置が高価であるために、加熱温度を上げ、しかもただ 1 回だけの乾燥によってなるべく短時間に水分を測定しようとする研究が諸外国、特に米国において行われ、あるものは既に Official method として採用されている。その代表的な例は小麦、小麦粉及びパン、めん等の加工品を $130 \pm 3^\circ\text{C}$ 、1 時間常圧で乾燥する方法である¹⁾。

操作は“一般法”と同様であって試料約 2g をアルミニウム皿に秤りとり、 $130 \pm 3^\circ\text{C}$ に調節した乾燥器に入れ、所定の温度に達してから 1 時間乾燥したのち、蓋をきちんとしてデシケーターに移し、放冷、秤量し、直ちに水分量を計算する。

本法は後述する減圧乾燥法を基準として実験的に加熱温度と乾燥時間を規定したもので、再現性は極めてよいが“一般法”に比べると 0.05~0.45% 高い値を示す。

なお Sandstedt⁴⁾ は小麦粉の迅速水分定量法として $140 \pm 1^\circ\text{C}$ で 15 分間乾燥する方法を提案し、Putnam⁵⁾ は 155°C で 15 分間乾燥する Carter-Simon 法によって得られる結果は 130°C の空気乾燥法によって得られる結果とよく一致することを報告している。

2.2 減 圧 乾 燥 法

この方法は米国その他諸外国において標準法として広く用いられている。加熱温度は $70 \sim 125^\circ\text{C}$ ^{*}、分圧は 25~100 mmHg で恒量に達するまで乾燥するの

1) G. C. Spencer, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists., 8, 301 (1952)

2) Assoc. Offic. Agr. Chemists., "Method of Analysis" 7th Ed. 492 (1950)

3) Assoc. Am. Cereal. Chemists., "Cereal Laboratory Method" 5th Ed. 23 (1947)

4) R. M. Sandstedt, Cereal Chem., 15, 813 (1938)

5) H. W. Putnam, Cereal Chem., 15, 816 (1938)

* 試料の種類によって加熱温度、分圧を異にしなければならない。例えば糖分特に果糖を含むものは 70°C 以下で、卵類は $120 \sim 125^\circ\text{C}$ でその値は大体 98~ 100°C で乾燥する。

が常識である。

減圧乾燥法は水分の蒸発速度が早く、従って乾燥に要する時間も短かく、試料の酸化や分解の恐れも軽減されるから水分の定量法としては理想に近いものといえよう。操作はおおむね“一般法”と同様である。

以上乾燥法によって水分を定量するとき正確な値が得られるためには次の3つの条件が満足されることが必要である。すなわち

(1) 乾燥による減量は水だけに原因する。

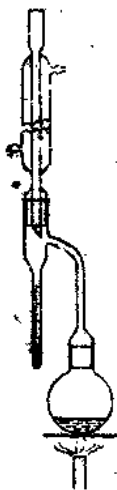
(2) 乾燥によって成分に変化が起らないか、また起ったとしても結果にはほとんど影響がない。

(3) 乾燥によって水分が完全に追い出される。

これを端的に表現すれば水分定量の原則としては分解や揮発性物質による誤差が無視し得る限り、できるだけ高い値を得る方法が望ましいということになるだろう。

2.3 蒸留法

試料を水と混合しないトルオールのような有機溶剤と加熱すると試料中の水だけ、または水と溶剤とが蒸留される。これを冷却して目盛のついた細い測管中にあつめると、水だけ、または溶剤と分離する水の量を目測することができ、試料中の水分 % が計算される。



第 2.2 図
蒸留装置

装置 いろいろの装置が考案されているが第 2.2 図のような広口の蒸留丸底フラスコまたは三角フラスコと全量 4~5 ml, 1 ml の 1/10 まで目盛を刻んだ測管及び長い冷却管がスリ合せになったものが好適である。

試薬 トルオール*: 一度使用したものも塩化カルシウムなどを加えて脱水し、再留して用いることができる。

操作 試料を適量 (水分として 3~5 g, 例えば穀類、豆類などは約 20 g) を蒸留フラスコに秤取する (10 g 以上秤取する場合は上皿天秤でよい)。穀粉や澱粉のように粉状のもの

* キシロール、ベンゼンも用いられる。

は蒸留の際突沸する恐れがあるから、あらかじめ試料を入れるまえにフラスコの底がおおわれるくらい乾燥した、きれいな海砂またはアスベストを入れておく。

次に試料がおおわれる程度（約 75 ml）にトルオールを加え、図示のように蒸留フラスコ、測管及び冷却管を連結して加熱する。最初は溶剤が1分間に2～3滴の割合で滴下するように火力を調節する。大部分の水が留出したならば（目盛管の水分量があまり増加しなくなったならば）火力を強め、1分間に溶剤の滴下が4滴くらいになるように調節する。水分がほとんど留出しなくなったとき冷却管の上からスポイトで溶剤を強く注入し、冷却管の内壁に附着している水滴を洗い落す。溶剤の注入だけでは充分でない場合は洗浄用ブラッシに溶剤をつけて内壁をこすり、同時に溶剤を注ぐ。

なおしばらく蒸留を続け水分が留出しないことを確めたのち消火し、測管が冷えてから溶剤と分離した（トルオールの比重は 0.867 であるから溶剤は上に、水は下にたまる）水量を目測する。

計 算 水分は次式で計算する。

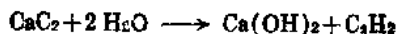
$$\text{水分 (\%)} = \frac{V}{S} \times 100$$

ただし V = 測管中の水分量 (ml), S = 採取した試料 (g)

この方法は迅速法（操作時間は約1時間）として推奨されているが、実際には相当時間がかかる。装置は高価でないし、操作も高級な技術を要しないが、多数の試料を同時に処理しようとする場合は多数の装置とスペースが必要になる。また冷却管及び測管の内壁に水滴が附着しないように特に念入りに洗わなくてはならないなどの欠点がある。

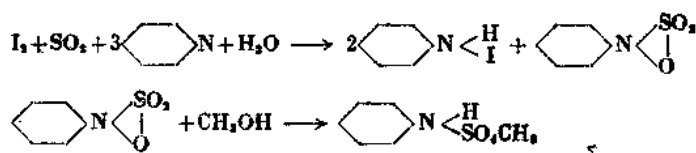
2.4 化学的定量法

粉末試料をカーバイドと混合すると試料中の水とカーバイドが反応して下記のようにアセチレンガスが発生する。この反応を密閉器中で行わせ、器内の圧



力の上昇を圧力計によって測るか、または発生するガスをあつめてその容積を測るか、あるいは試料とカーバイドの混合物の反応前後の重量を測るなどして水分を求めるカーバイド法も化学的定量法の一つであるが、1935年カールフッシャー (Karl Fischer) によって提唱された、いわゆるカールフッシャー法は化学的定量法として最も関心を払うべき方法である。その詳細については文献¹⁻³⁾にゆずることとしてここではその大要を述べるに止める。

本法はカール・フッシャー試薬、すなわちヨウ素、無水亜硫酸、ピリジン及びメタノールの混合液が下記の反応式で示すように水と特異的に反応し、滴定



の終点においては原色の濃赤色が明るい黄色に変わる。しかし試料溶液が着色していたり、こん濁しているときは視覚によって終点を判定することがやや困難な場合があるから、終点を電気的に決定する方法が採用され、現在ではマジックアイの目の開閉によって(試薬が過剰になったときは全開になるように調節し)終点をきめる装置が広く用いられている。

定量に当ってはまずこの試薬 1 ml が水何 mg と反応するかを純粋な蓼酸または酒石酸ソーダによって定めておく。次に試料を滴定フラスコに秤取し(採取した試料中の水分量は 50 mg 程度がよい)一定量の無水メタノール、その他適当なる溶剤を加え(必要があれば加温*して試料中の水分を抽出し、放冷したのち)、赤褐色が消えずに残る点まで(マジックアイの目はパッと開く)滴定すれば滴定に要した試薬の量と試薬の水当量との積が試料中の水分量となる。

- 1) 伊沢正実, 化学の領域, 4, 188 (1949)
- 2) 松平 順, 室井 要, 分析化学, 3, 143 (1954)
- 3) J. Mitchell, Jr., D. M. Smith, *Aquametry. Application of the Karl Fischer Reagent to Quantitative Analysis Involving Water*. Interscience Publishers, N. Y. (1948)

* 加温する場合は塩化カルシウム、またはシリカゲルの吸収管をつけた逆流冷却器をつける。滴定フラスコはこの水分抽出の際の冷却管にも共通スリ合せにしておくことと便利である。

あるいは試薬を 1~2 ml 過剰に加え、その過剰を含水量のわかっているメタノール*で赤褐色から黄色に変る点を終点（マジックアイの目はスーッと閉じる）として逆滴定する。むしろ逆滴定の方が正確に終点を判定し得るから多くの場合逆滴定が行われている。いずれの場合にしても最初に添加した無水メタノール、またはその他の溶剤中の水分は盲験によって測定値から差引く。

本法は容量法であって正確に、試料によっては熱を加えることなく、多数の試料を迅速に処理し得る大きな利点があるが、一方欠点としては試薬が非常に吸湿性であるために操作はすべて大気中の水分に影響されない状態で行われなければならないから特にスリ合せのよい装置を要する（試薬の関係からゴム栓を使用することができない）こと、試薬が高価であり、しかも力価が漸次低下するからしばしば検定をしなければならないこと、水分抽出に当って適当な溶剤を選ばなければならないこと、アスコルビン酸その他ヨード還元物質と反応する物質が存在する場合は本法を採用することができないことなどの諸点が挙げられる。

2.5 電気的定量法¹⁾

この方法は主として穀類及びその加工品の水分を測るために考案されたものである。現在用いられている装置はいずれも試料中の水分量を直接測るのではなくて、試料を電気回路の中に入れ、そのときの電気抵抗、または透電恒数をはかり、メーターの指度を乾燥法その他の方法で測定した水分量に対応させたものである。現地での検定や検査などでは便利であるが、精度についてもなお研究の余地が多い。

附. エキス分の定量

醤油、酢、清酒、ビールなどの醸造品の分析では、エキス分の定量が項目に

* 逆滴定に用いるメタノール中の水分量は試薬の水当量を決める場合同時に計算することができる。

1) 川口武豊, 分析化学, 3, 150 (1954)

2) J. A. Anderson, A. W. Alcock, Storage of Cereal Grains and their Products, 25 (1954)

とり上げられている。これは水分、アルコール、揮発酸その他の揮発しやすい成分を蒸発させた残量で、糖分、デキストリン、蛋白質とその分解物、揮発しにくい酸類、無機質等が含まれている。

定量は大体乾燥法による水分の定量法と同様な操作で行われる。すなわち試料 10~15 ml をあらかじめ 100°C で乾燥、冷却、秤量して恒量に達した磁製皿にとり、湯浴上で加熱する。飴色または淡褐色の残渣が得られたのち 100°C の乾燥器に入れ 1~2 時間乾燥したのち、デシケーターに移し冷却後秤量する恒量に達するまで乾燥、冷却、秤量をくり返す。

100°C での乾燥は過度にならないように注意しなければならない。黒褐色を呈したり、泡が出るようになったときは分解がはじまった証拠であって、こうなるとエキス分は減るばかりである。