

ノート

カールフィッシャー法による調製食品香料中の水分の定量

古賀智子, 平木利一, 山崎光廣, 古川広

Determination of the water content in preparations with a basis of odoriferous substances and foodstuffs by Karl Fisher's method

Tomoko KOGA, Toshikazu HIRAKI, Mitsuhiro YAMAZAKI, Hiroshi FURUKAWA

*Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271, JAPAN

According to customs tariff classification based on the Harmonized Commodity Description and Coding System (HS), preparations with a basis of odoriferous substances and foodstuffs are classified differently according to whether odoriferous substances give the essential character to the products or not. Since water should be disregarded when classifying these preparations, determination of the water content has a significant meaning.

Karl Fisher's method, a titration method, is applicable to the determination of the water content in samples consisting of one or more volatile components. However, this method could be affected by ketone or aldehyde compounds and reducing agents. Certain odoriferous substances are composed of ketone or aldehyde compounds and some foodstuffs containing reducing agents such as ascorbic acid and reducing sugars.

Accuracy and deviation of the water content measured by Karl Fisher's method were examined. Possible influence of the substances which might affect the measured value was also investigated. It appeared that the water content in ethanol and propylene glycol solution was measured accurately, and that a small amounts of vanillin and ascorbic acid gave no significant effect to the measured values. Therefore, it was proved that this method would provide satisfactory results when determining the water content in preparations with a basis of odoriferous substances and foodstuffs.

1. 緒言

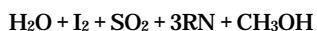
香気性物質と食品等から成る調製香料は、『香気性物質の重量が全重量の2%以上のもの』は、原則として税番第33.02項に分類されている。ただし、香気性物質の重量割合を求める際、保留剤及び溶剤は全重量から除外して計算する為、これらの成分の定量が必要となる。

保留剤は、香気性物質の揮発性と保留性を調節する目的で加えられているものである。食品香料用の場合、安価、溶解性、無味無臭、無毒、適度の揮発性と保留性等の条件を満たしていることが必要であり、主に水、アルコール、プロピレンジコール、グリセリン、油脂類などが用途に応じて用いられている。

水分の定量法には、いくつかの方法がある。このうち、加熱

乾燥法が最も容易な方法であるが、試料中に香気性物質のような水以外の揮発成分が存在する場合や熱変性を受ける物質が存在する場合、この方法では正確な定量ができない。

化学反応を利用した水分の定量法に、カールフィッシャー法(KF法)がある。この方法は、塩基とアルコールの存在下で、式の通り水がヨウ素及び二酸化硫黄と定量的に反応することに基づいている。



(RN: 塩基)

KF法は、水以外の揮発成分を含有する場合でも、水分だけを選択的に定量することが可能である。また、測定に要する時間が短く、液体、個体、気体のいずれの試料にも適用できる等

の利点もある。

今回、KF 法を用いて調製香料中の水分の定量を行い、測定精度及び測定値のバラツキについて検討した。また、KF 試薬と副反応を起こし、誤差を与えるといわれているケトン及びアルデヒド類、還元剤等の影響について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 装置

カールフィッシャー水分計 : MKS - 1S (京都電子工業)

2.2 試薬

- (1) 容量滴定用試薬 コンポジット 5 (一般用)(林純薬工業)
 - " 5K (ケトン用)(林純薬工業)
- (2) 脱水溶剤 ソルベント ML (一般用) (林純薬工業)
 - " CE (ケトン用) (林純薬工業)
 - " FM (糖類用)(林純薬工業)

2.3 共存物質

- (1) 保留剤 : エタノール、プロピレングリコール
- (2) 香気性物質 : バニリン
- (3) 糖質 : グルコース、フルクトース
- (4) その他 : アスコルビン酸

2.4 試料

輸入品(分析依頼品) : サンプル A, B

2.5 実験方法

2.5.1 KF 法の定量精度

蒸留水 5mg, 10mg, 20mg をそれぞれ KF 水分計を注入し、繰り返し 10 回測定を行ったときのバラツキと注入量の違いによる誤差を比較した。また、滴定用試薬(一般用及びケトン用)の影響についても比較、検討を行った。

り返し 10 回測定を行ったときのバラツキと注入量の違いによる誤差を比較した。また、滴定用試薬(一般用及びケトン用)の影響についても比較、検討を行った。

2.5.2 共存物質の影響

水 - 各共存物質(保留剤及び糖質)混合液を数種の濃度にそれぞれ調製し、KF 水分計を用いて水分の定量を行い、測定値と理論値を比較して共存物質の影響を検討した。バニリン及びアスコルビン酸については、水 - エタノール系の各種濃度混合液に、全重量に対して常に 3% 含有するようバニリン及びアスコルビン酸を混合し、測定を行った。また、KF 試薬にケトン用試薬を用いて同様の測定を行い、一般用試薬の測定結果と比較した。

2.5.3 実サンプルの水分の定量

実際の調製香料の依頼サンプルを用いて、水分の定量を行った。

3. 結果及び考察

3.1 KF 法の定量精度

水を KF 水分計に注入して自動滴定を行い、繰り返し 10 回測定を行ったときの平均値と標準偏差を Table. 1 に示す。最もバラツキの小さかった注入量 20mg の滴定量から力値を求め、それぞれの回収率を算出した。これより、10 回の測定値の平均を用いる場合、KF 法の定量精度は、誤差は 1% 前後、バラツキは数%程度であることが分かり、滴定結果はかなり信頼性が高いことが分かった。

Table. 1 The accuracy and deviation of measured value by KF method
(measurements : 10 times each)

water content	normal KF reagent	KF reagent for ketones
5 mg	100.55% (\pm 5.84%)	101.35% (\pm 4.24%)
10 mg	99.59% (\pm 4.11%)	99.60% (\pm 2.32%)
20 mg	100.00% (\pm 1.60%)	100.00% (\pm 0.64%)

3.2 共存物質の影響

3.2.1 保留剤の影響

水 - エタノール系の KF 法による水分の測定結果を Fig. 1 に、水 - プロピレングリコール系の測定結果を Fig. 2 に示す。これらは、横軸に理論値(配合割合)、縦軸に測定結果をプロッ

トしたものである。両者の間にはほぼ直線関係がみられ、直線の傾きも 1 に近いことから、調製香料中にエタノールやプロピレングリコール等の保留剤が存在していても、水分の定量には影響を及ぼさないことが分かった。

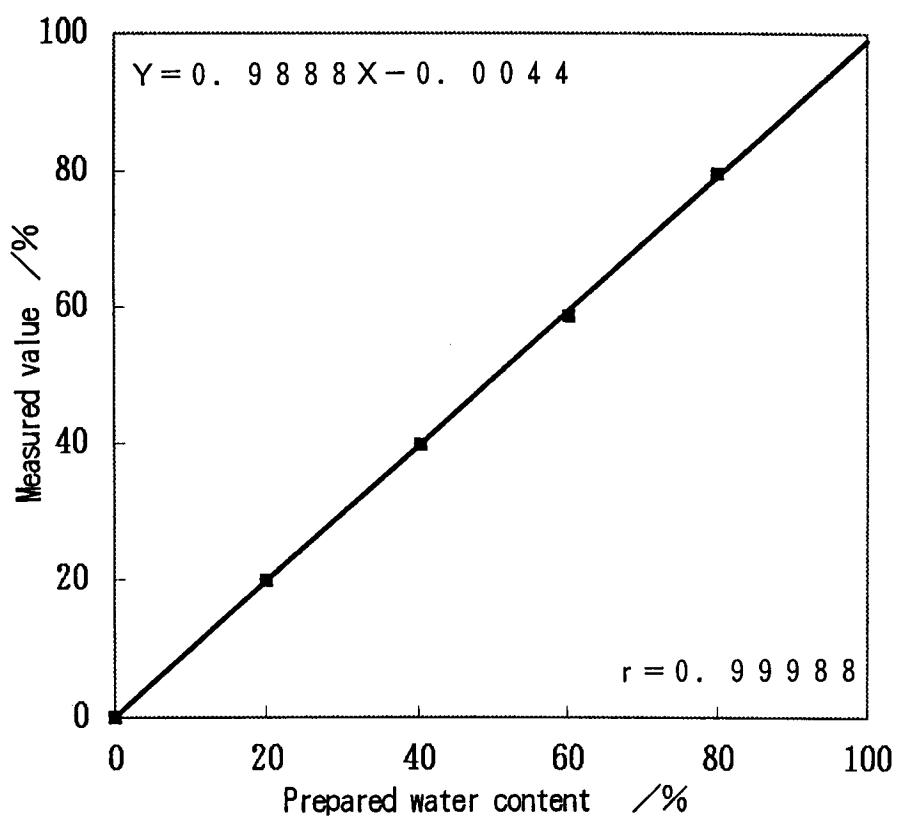


Fig. 1 The relationship between prepared water contents and measured values by KF method (coexistent substance : ethanol, KF reagent : normal)

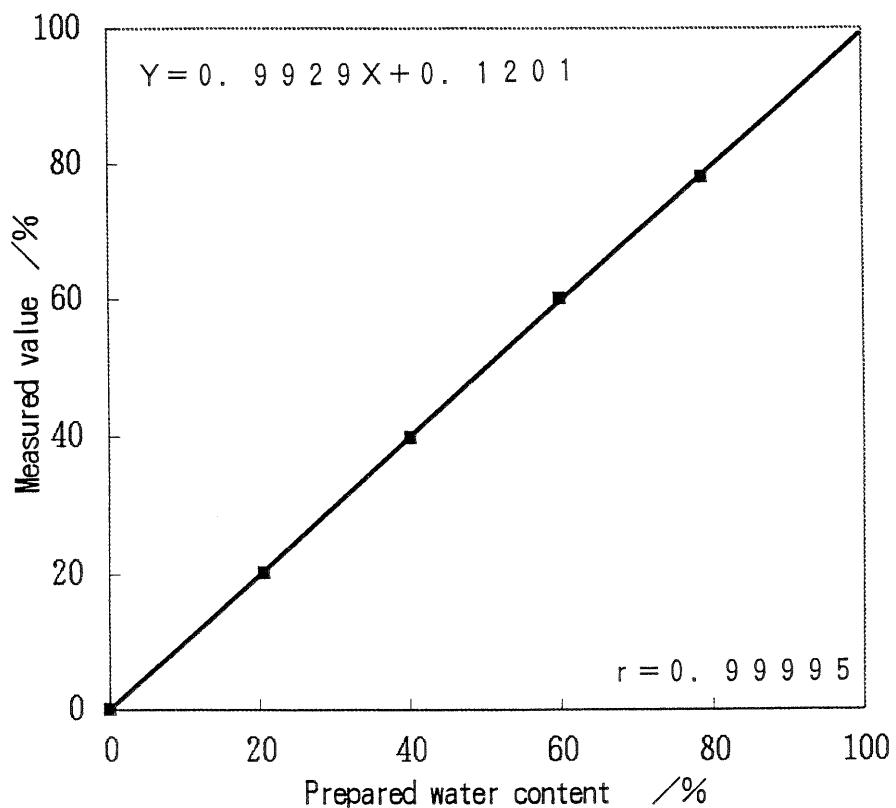


Fig. 2 The relationship between prepared water contents and measured values by KF method (coexistent substance : propylene glycol, KF reagent : normal)

3.2.2 副反応の影響

Table. 2 にそれぞれの系の水分定量結果(測定値)と理論値との相関係数の値を示す。どの系も相関係数 $r = 0.9999$ 前後

Table. 2 Comparison of correlation coefficients of measured values by KF method under various conditions

coexistent substance	normal KF reagent	KF reagent for ketones	KF reagent for sugars
ethanol	0. 99988	0. 999996	
propylene glycol	0. 99995	0. 99991	
vanillin	0. 999995	0. 99998	
ascorbic acid	0. 99993	0. 99993	
glucose	0. 99872	0. 99936	0. 99931
fructose	0. 99845	0. 99977	0. 99851

<3.2.2.1 香気性物質及びアスコルビン酸の影響>

これらは、水-エタノール系にバニリン及びアスコルビン酸を3%含有するように調製した系である。このKF反応において、アルデヒドやケトンが試料中に存在すると、メタノールと反応して副反応がおきたり、重亜硫酸塩付加反応がおき、誤差が生じるとされている(式②, ③)。また、KF反応は酸化還元反応を基にしているので、アスコルビン酸のような強力な還元剤が共存すると、ヨウ素と反応して、測定値にプラスの誤差が生じる(式④)。しかし、今回のように3%程度の含有量ならば、バニリン及びアスコルビン酸もKF法による水分の定量に影響を与えないことが分かる。

なお、Table. 3に調製香料中に含有する可能性のある個体物質の水分定量結果を示した。アスコルビン酸等の還元剤による誤差は、予備実験等を行い、予め理論的に求めることができるので、水分の定量は可能であると思われる。また、クエン酸一水和物の場合のKF法による定量値は、水和物による理論水分量にほぼ一致し、一水和物の結晶水に由来するもので、クエン酸がKF法の水分の定量値に影響を与えるものではないと考えられる。

で、かなりの相関性がみられているが、KF法における副反応と測定誤差について、以下で検討する。

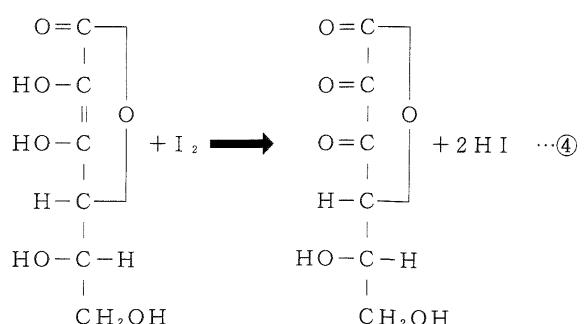
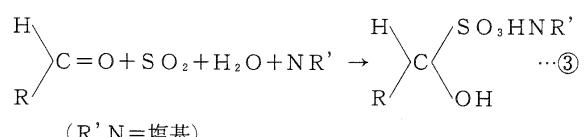
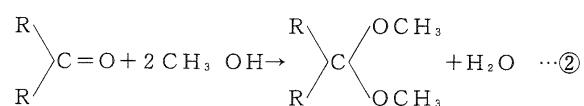


Table. 3 Measured values of water content in chemical reagents by KF method

	KF method / %	drying method / %
glucose	0. 0 0	0. 0 0 (1g, 105 °C, 6h) ¹⁾
fructose	0. 0 4	0. 0 1 (1g, 70°C under reduced pressure, 3h) ¹⁾
vanillin	0. 0 0	_____
Ascorbic acid	8. 0 7	0. 0 0 (1g, room temperature(silicagel), 24h) ¹⁾
citric acid(monohydrate)	8. 4 9 ²⁾	_____
monosodium L-glutamate	0. 0 0	_____

1) The PHARMACOPOEIA of JAPAN (1991)

2) theoretical crystalline water content : 8.57%

< 3 . 2 . 2 . 2 糖質の影響 >

水 - 糖質の系は、糖質の水に対する溶解度が限られている為、水の含有割合が 50 ~ 100% の範囲で行った。この系は、他の系よりも相関性が悪い。また、試料の電極付着によると思われる異常値が数回現れた。これらの理由として、この系の試料はかなり粘性が高い為、メタノールに対する溶解性の問題や注入時の物理的誤差等が考えられる。糖質の多く含まれている系では、脱水剤としてメタノールにホルムアミドを添加したり、加温しながら滴定する等の工夫が必要である。実際、糖用脱水剤（ホルムアミド 74%，メタノール 26%）を用いて測定を行ったところ、多少相関性は改善され、異常値も現れなかった。

3 . 2 . 3 一般用試薬とケトン用試薬との比較

Table.2 の一般用試薬及びケトン用試薬によるそれぞれの系の測定結果から、今回行った系の範囲では、どちらの試薬が適切であるかは判断できなかった。

3 . 2 . 4 実サンプルの水分の定量

Table. 4 に飲料製造用原料として実際に輸入されたサンプル A の測定結果を示す。サンプル A は、柑橘類の果実の抽出物、エタノール及び水からなるものである。水分の定量は KF 法、香気性物質の定量は水蒸気蒸留法、エタノールは GC 法により定量を行った。加熱乾燥法では、水、香気性物質及びエタノールを個々に定量することはできないが、揮発分から香気性物質

及びエタノールを差し引くことにより水の定量が可能である。差し引いた値と KF 法による実測値がほぼ一致していることから、この場合にあまり問題がない。

次に、Table. 5 に食品用調製香料サンプル B の測定結果を示す。サンプル B も同様に、揮発分（不揮発分）は加熱乾燥法、水分は KF 法、香気性物質は水蒸気蒸留法、バニリン及びプロピレンギリコールは GC 法により定量を行った。

Table. 5 において、加熱乾燥法による揮発分は水分と香気性物質の合計と一致していないことから、香気性物質の一部のみが揮発していることが分かる。このように、揮発分の各成分の定量が不可能な場合、サンプル A のように単純にバランスから水分を定量することはできない。

また、サンプル A の場合は、沸点の低い香気性物質が多い為、不揮発分の定量誤差が少ないと考えられるが、サンプル B のように比較的沸点の高い香気成分が多い場合、恒量になりにくい為、揮発分（不揮発分）の正確な定量は困難である。また、加熱乾燥中にプロピレンギリコール糖も微量ではあるが蒸発し、測定に誤差を与えることも考えられる。

サンプル B のように、水分の定量を他の定量値とのバランスから算出できない場合、KF 法は大変有効な方法で、また、精度的にも安定している KF 法で水分を定量することにより、全体の定量精度は向上するものと考えられる。

Table .4 Quantitative analysis of composition of SAMPLE A

	quantitative method	measured value /%	100 - [(A)+(B)+(C)] /%
ethanol(A)	G C method	65.5	
non-volatile matter(B)	80°C under reduced pressure	2.4	
odoriferous substances(C)	steam distillation	0.70	
water	K F method	30.9	31.4
total	_____	99.5	_____

Table. 5 Quantitative analysis of composition of SAMPLE B

	quantitative method	measured value /%
volatile matter	80°C under reduced pressure	8.1
water	K F method	7.4
odoriferous substances	steam distillation	4.1 (3.1*)
vanillin	G C method	2.8
propylene glycol	G C method	76.6
ash	550°C	0.8

*) This figure indicates the content of odoriferous substances without vanillin. Vanillin content in the steam distillate was calculated from relative ratio of corresponding gas chromatographic peak area.

4. 要 約

調製香料中の水分を KF 法で定量する際に、保留剤として添加されているエタノール及びプロピレングリコールは定量結果に影響を与えないことが分かった。また、アルデヒドやケトン基を持つ香気性物質やアスコルビン酸等の還元剤も、3%程度の含有量ならば、水分の定量に影響を与えないことが分かった。

しかし、糖質を多く含有し、粘性の高い試料の場合には、サンプル注入時、メタノールへの溶解性及び電極への付着等、誤差が生じやすくなる為、糖用の脱水溶剤を用いるなどの工夫が必要である。

KF 法は、加熱乾燥法では測定できない調製香料中の水分の定量法として有効な方法で、通常の食品香料においては共存物質の影響もほとんど受けないと考えられる。

文 献

1) ハイドラナール[®]マニュアル、リーデル・デヘーン社(1991)

2) カールフィッシャー水分定量技術資料、京都電子工業