

ノート

ケルダール法，N コーダー法による米粉調製品の窒素量の定量について

小澤 啓治^{*}，関 幸恵^{*}，節田 功^{*}，山上 薫^{*}，猪間 進^{*}，長井 哲也^{**}Determination of nitrogen content in rice flour preparations
by Kjeldahl method and N - analyzer methodKeiji OZAWA^{*}，Yukie SEKI^{*}，Isao SETSUDA^{*}，Kaoru YAMAKAMI^{*}，INOMA Susumu^{*}
and Tetsuya NAGAI^{**}^{*}Yokohama Customs Laboratory

1-1 Kaigandori Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, 231-8401 Japan

^{**}Central Customs Laboratory Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271-0076 Japan

The combustion method using nitrogen analyzer (we call N-analyzer method) for determining nitrogen content in rice flour preparations was compared with Kjeldahl method. Kjeldahl method has been the standard method for the determination of nitrogen content. In this study, it was found that rice flour content determined by N-analyzer method was very similar to that of Kjeldahl method. Since N-analyzer method requires neither hazardous chemicals nor long analysis time, it would be useful as an alternative to the Kjeldahl method for determining nitrogen in rice flour preparations.

1. 緒 言

米は我が国の食糧の中で重要なカロリー摂取源であり、飯として食用されるほか、一部は餅、酒、菓子等の製造に用いられる¹⁾。米粉を使った調製品もそのようなものに使用されるが、その含有割合や混合される物品によって税率が大幅に異なる。米粉と、でん粉を熱や薬品等で変性させた変性でん粉等から成る混合品は、関税率表上、米粉調製品として 19 類に分類されるが、米粉の割合が 85%を超えると 1901.90-149，超えないと 1901.90-266 等に該当し、両者の間には大きな税率格差が生じる。そのため、85%を超えるかどうかの分析依頼件数は多く、そのほとんどすべてが輸入許可を保留したままでの分析（保留分析）依頼となるため、正確で迅速な分析が要求されている。

米粉含有割合の定量は、米粉と変性でん粉に含まれるたんぱく質含有量の違いを利用し、たんぱく質が一定の割合で窒素を含有していることから、窒素分を測定することにより算出している²⁾。

現在、税関では窒素の定量法にケルダール法を用いている。これは装置が簡単な割に精度が良いので、一般的に用いられている方法である。しかし、ケルダール法では、熱濃硫酸を使用するなど安全性や、前処理段階の熱分解に半日かかるなど迅速

性に問題がある。

窒素の定量法としては、ケルダール法に代表される湿式法と、デュマ法に代表される燃焼法がある。燃焼法は、近年の電子技術の急速な進歩に伴い、迅速性、安全性等が向上し^{3), 4)}、最近注目されている方法である。

今回、米粉調製品中の米粉含有量の定量に関して、燃焼法を利用した全自動窒素分析装置を用いた方法（N コーダー法ということとする）の有用性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

米粉調製品（輸入サンプル）

原料米粉（輸入時に添付されたもの）

原料変性でん粉（輸入時に添付されたもの）

試料はすべて 350 μm のふるいを全量通過するような粒度を有するものを使用した。

2.2 装 置

(1) Nコーダー法

2410 全自動窒素分析装置（パーキンエルマー社製）

(2) ケルダール法

^{*} 横浜税関業務部 〒231-8401 横浜市中区海岸通 1-1

^{**} 大蔵省関税中央分析所 〒271-0076 松戸市岩瀬 531

MRK 自動式窒素／たんぱく質定量装置（三田村理研工業社製）

2.3 実験条件

2.3.1 ドライベース換算

分析値は、未乾燥試料を用いて窒素量を測定後、未乾燥試料を 105℃、常圧、4 時間乾燥することにより得た水分率で、測定した窒素量をドライベースに換算する方法を用いた。

2.3.2 ケルダール法による窒素含有量の定量

試料約 1g を 250℃ で 30 分間、さらに 450℃ で 80 分間分解後、ケルダール自動窒素定量装置で測定した。

2.3.3 N コーダー法による窒素含有量の定量

(1) 燃焼条件

パーキンエルマー社推奨の条件を基に、Table1 の条件で測定を行った。

Table 1 Combustion condition

Combustion Temp	975℃
Reduction Temp	640℃
Oxygen fill	5sec
Combustion time	20sec
Oxygen boost 1	2sec
Oxygen boost 2	1sec

(2) 測定試料量の検討

原料米粉を、分析試料量として 10mg、20mg、40mg 程度量り取り、N コーダーにより、それぞれ 10 回繰り返し測定を行った。他については 20mg 程度の試料量を用いて測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 コーダー法における分析試料量の検討

N コーダー法における分析試料量は一般にケルダール法に比べ約 1/50 で非常に少量である。分析試料量が少ないと、試料が不均一な場合に全体を代表した数値が得られない恐れがある。一方、多量の分析試料を用いることは、還元管の劣化等コストの上昇につながる。そのため、適切な分析試料量の検討を行った。

原料米粉の測定結果を Table2 に示す。20mg 以上の試料を測定した場合、その変動係数はケルダール法の再現性（1%以

Table 2 Nitrogen content of Rice flour by N-analyzer

	approx.10mg	approx.20mg	approx.40mg
	Nitrogen (%)	Nitrogen (%)	Nitrogen (%)
1	1.099	1.113	1.112
2	1.084	1.118	1.127
3	1.104	1.117	1.139
4	1.078	1.117	1.127
5	1.129	1.093	1.135
6	1.078	1.103	1.140
7	1.091	1.110	1.132
8	1.120	1.114	1.129
9	1.082	1.119	1.123
10	1.109	1.102	1.128
Standard Deviation	0.018	0.009	0.008
Coefficient of variation (%)	1.632	0.783	0.728

Table 3 Nitrogen content of rice flour preparation approx. 20mg by N-analyzer

	Nitrogen (%)
1	0.893
2	0.898
3	0.884
4	0.889
5	0.895
6	0.888
7	0.881
8	0.886
9	0.876
10	0.890
Standard Deviation	0.007
Coefficient of variation (%)	0.756

Table 4 Nitrogen content of Modified Starch approx. 20mg by N-analyzer

	Nitrogen (%)
1	0.046
2	0.048
3	0.046
4	0.051
5	0.046
6	0.051
7	0.050
8	0.049
9	0.051
10	0.052
Standard Deviation	0.002
Coefficient of variation (%)	4.082

内）と比較して、十分な値であるといえる。次に米粉調製品において 20mg 程度の試料量を用いた結果を Table 3 に示すが、同様に良好な結果を得た。原料変性でん粉の結果を Table 4 に示す。この場合若干変動係数は大きいですが、通常輸入される米粉調製品は米粉含有率が 85% 近辺であり、米粉の窒素含有量に比べ変性でん粉のそれは非常に小さいため、後で述べる算出法を考慮すると問題のない数値といえる。

以上のことにより、コストの問題等を考慮し、本実験では、N コーダー法での測定は 20mg 程度の試料量を用いて行った。

3.2 N コーダー法における正確性の検討

N コーダー法において標準試料の窒素量を定量した結果を

Table 5 Nitrogen content of reference materials by N-analyzer

	Measured value(%)	Theoretical value(%)	Measured value(%) Theoretical value(%)
Tryptophane	13.68	13.72	0.997
Acetanilide	10.38	10.36	1.002
Hippuric acid	7.82	7.82	1.000

Table 5 に示す。測定値は理論値にほぼ一致した値を示すことから、N コーダー法は、正確な値を測定できていると考えられる。

3.3 窒素定量値の比較

ケルダール法と N コーダー法による原料米粉の窒素定量値の測定結果を Table 6 に示す。測定値は、ほぼ近似した値を得たが、両者の値の間には 2%ほどの差がみられた。理由としては、一般的にケルダール法では硝酸態窒素が定量されないことが知られており、N コーダー法では完全燃焼により全ての窒素が定量されること等によると考えられる。

Table 6 Comparison of nitrogen content of rice flour by Kjeldahl method and N-analyzer

Sample	Kjeldahl method	N-analyzer method	N-analyzer method Kjeldahl method
	Nitrogen(%)	Nitrogen(%)	
A	1.239	1.268	1.023
B	1.302	1.305	1.002
C	1.313	1.337	1.018
D	1.147	1.182	1.031
E	1.329	1.365	1.027
F	1.203	1.234	1.026
Average			1.021

3.4 再現性の比較

ケルダール法と N コーダー法による原料米粉の窒素定量値の変動係数をプロットしたものを Fig.1 に示す。通常使用する

3 回の測定の変動係数であるが、ケルダール法に比較して N コーダー法での変動係数は小さく、精度は非常に良好であるといえる。

3.5 米粉含有量定量用検量線の直線性の検討

原料米粉と原料変性でん粉を任意の割合で量り取り、同時に N コーダーに投入し、その配合割合(%)と、測定された窒素含有量(%)をプロットしたものを Fig.2 に示す。グラフはほぼ直線関係を示し、相関係数 R は 0.9995 と両者の間には良好な相関関係が認められた。

3.6 N コーダー法における米粉含有割合の算出法の比較

N コーダー法において原料米粉と原料変性でん粉の窒素含有量を測定し、その 2 点を検量線に用いて、測定した米粉調製品の窒素定量値から米粉含有割合を求めるという方法(方法 A)と、85%近辺で任意の割合に配合した検体を作成し、それを用いて作成した検量線から米粉含有割合を算出する方法(方法 B)とで算出した米粉調製品の米粉含有割合を Table 7 に示す。二つの算出方法による値はほぼ一致し、統計学的に有意の差は認められなかった。

以下秤量の煩雑さを考慮し、方法 B で測定を行った。

3.7 ケルダール法と N コーダー法とでの米粉含有割合算出値の比較

ケルダール法と N コーダー法とにより算出した米粉含有量を Table 8 に示す。値はほぼ一致し、統計学的に有意の差は認められなかった。

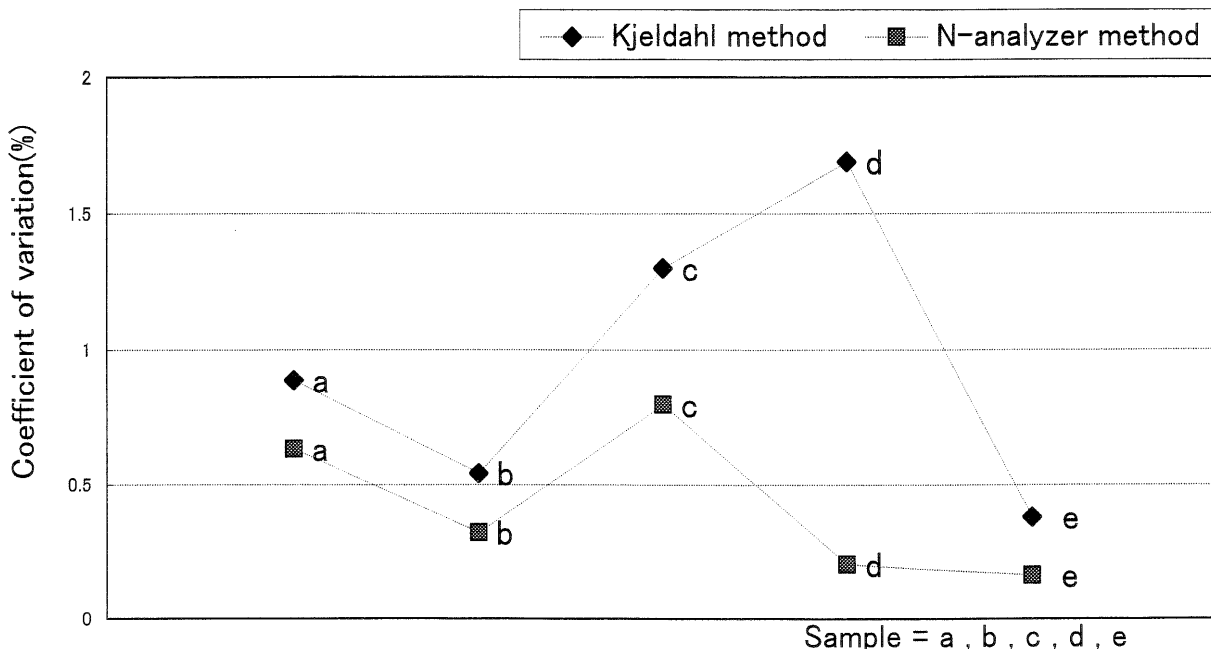


Fig.1 Comparison of CV of nitrogen in rice flour by Kjeldahl method and N-analyzer method

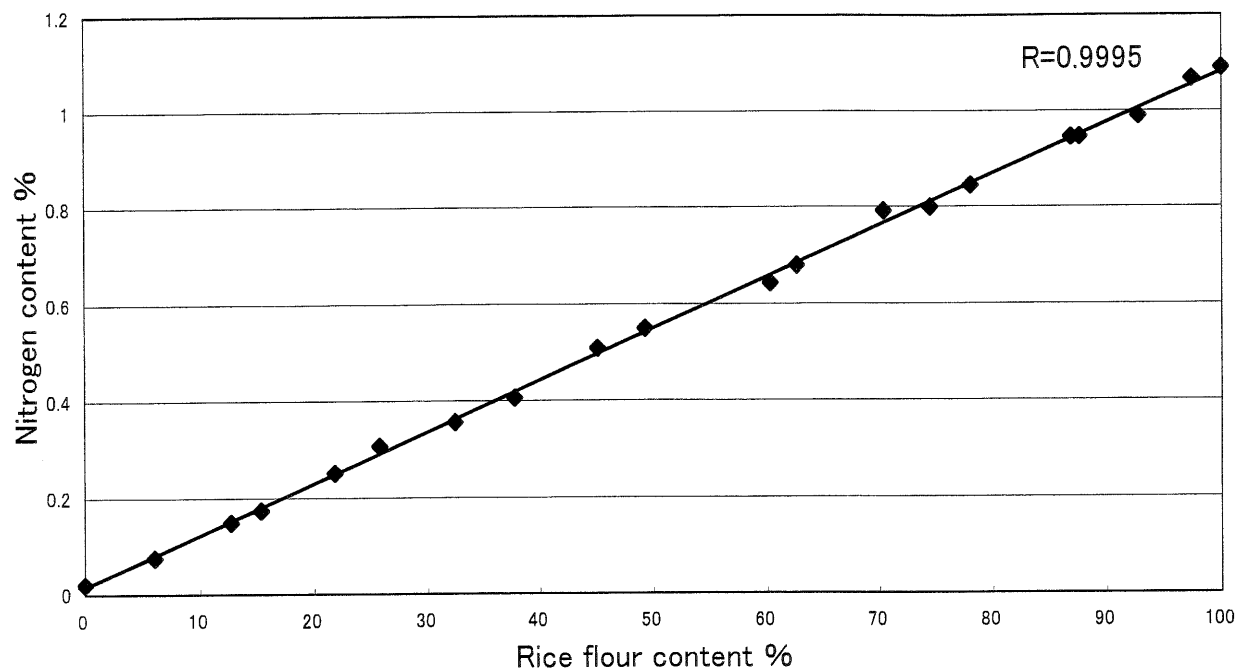


Fig.2 Relationship between rice flour content and nitrogen content determined by N-analyzer method

Table 7 Comparison between the two methods for calculating rice flour content by N-analyzer

Sample	Method I	Method II	$\frac{\text{Method I}}{\text{Method II}}$
1	85.4	85.7	0.996
2	89.2	89.2	1.000
3	73.3	73.6	0.995
4	78.3	78.7	0.995
5	87.6	87.6	1.000
6	87.9	87.9	1.000
7	80.1	79.6	1.006
8	86.0	86.1	0.999

必要とするため、当関では一日に 20 検体程度の処理（2 分析依頼分）となる。一方、N コーダー法では、1 検体の測定は 5 分弱であった。そのため、機器の安定までの時間等を考慮しても一日に 70 検体の処理（7 分析依頼分）が可能であり、非常に迅速な処理ができることが確認された。

また、非常に再現性・正確性がよいため、1 分析依頼分を各 1 回測定し、それに基づき算出した米粉含有割合が 85%より数%離れている試料については、それで分析を終了するようにする予試験的な使用方法では約 20 分で 1 分析依頼分が分析できるため、さらに 3 倍強の処理が可能である。

4. 要 約

米粉調製品中の米粉含有量を定量するための窒素含有量測定について、ケルダール法と N コーダー法との比較を行った。

窒素の定量に関してはケルダール法が一般的であり、N コーダーを用いた測定は日本では未だ広く使用されていない。

しかし、N コーダーの測定値は非常に安定した値を示し、算出した米粉含有量はケルダール法と有意の差はなく、十分有用な方法であることが確認された。

N コーダー法では、ケルダール法で使用する強酸、強アルカリのような危険な薬品を使用しないことから、非常に安全性の高い測定が可能である。

N コーダー法はケルダール法に比較して約 3.5 倍の効率で迅速な処理が行え、予試験的な使用方法ではさらに 3 倍強の処理が可能であることが確認された。

Table 8 Comparison of rice flour content by Kjeldahl method and N-analyzer

Sample	Kjeldahl method	N-analyzer method	$\frac{\text{N-analyzer method}}{\text{Kjeldahl method}}$
1	85.3	85.4	1.001
2	89.5	89.2	0.997
3	73.4	73.3	0.998
4	77.9	78.3	1.005
5	88.0	87.6	0.996
6	87.4	87.9	1.006
7	80.0	80.1	1.001
8	86.5	86.0	0.994

3. 8 分析所要時間について

ケルダール法では、分解処理に数時間、蒸留滴定に約 1 時間

文 献

- 1) 岩田久敬：食品化学（各論）P1：養賢堂（1967）
- 2) 大西 美穂子，鈴木 稔，早野 弘道：関税中央分析所報，31．71（1992）
- 3) R. C. Bicsak：J. AOAC Int., 76,780（1993）
- 4) 日本食品科学工学会，新・食品分析法編集委員会編：新・食品分析法 P.32：光琳（1996）