

ドライプルーンの水分測定法について

神宮 直幸*, 小川 浩史*, 南館 正知*, 松本 啓嗣*

Measuring the moisture content of dried prunes

JINGU Naoyuki*, OGAWA Hirofumi*, MINAMIDATE Yoshitomo* and MATSUMOTO Yoshitsugu*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

The moisture measurement method for prunes described in Classification Opinion 0813.20/1 is based on the standard analytic method of the United Nations Economic Commission for Europe (hereinafter UNECE). However, this analysis method stipulates that a metal can with a lid (hereinafter a weighing can) and a diameter of 8.5 cm, which is not commercially available in Japan, should be used as a drying container. Therefore, we examined whether a commercially available weighing can with a diameter of 6.0 cm could be used as a substitute. When half of the specified amount of the UNECE was weighed in a weighing can with a diameter of 6.0 cm, the same moisture measurement value as that of a weighing can with a diameter of 8.5 cm could be obtained, and similar results were obtained by measurement using 5 commercially available dried prune products. Therefore, it is considered that a weighing can with a diameter of 8.5 cm used in the UNECE analysis method can be replaced by weighing half of the UNECE specified amount in weighing can with a diameter of 6.0 cm.

1. 緒 言

ドライプルーンは、国際分類例規第 0813.20 号 1. 「プルーン」に記載されており、当該例規には同号に分類されたドライプルーンの水分量が示されている。同号に分類されるプルーンは、協定税率 2.4% が課せられることとなり、同号に分類されない場合（例えば調製したもの）とは税率格差が生じるため、水分を正確かつ精度良く測定することが重要である。

食品分析における代表的な水分測定法には、加熱乾燥法、カール・フィッシャー法及び蒸留法があり、加えて食品中の水分含有量は様々であるうえ、共存成分は複雑であり単一ではないため、食品群ごとに乾燥条件を最適化したうえで分析することが重要である^{1),2)}。そのため、ドライプルーンの水分測定法においても、公定分析法等の条件に準拠することが望ましい。このような公定分析法の一つとして、国際連合欧州経済委員会（以下「UNECE」という。）の規定するドライプルーンの製品の規格³⁾及び標準分析法（以下「UNECE 法」という。）⁴⁾がある。UNECE 法は、ドライプルーンの水分測定法である AOAC934.06 と測定方法自体は共通で、試料調製に関する部分だけが異なるものであり⁵⁾、いずれも乾燥容器として口径 8.5 cm の蓋付き金属容器（以下「秤量缶」という。）を使用することが規定されている。しかし、日本国内では、口径 5.5 cm 及び 6.0 cm の秤量缶が多く流通し一般的な水分測定に利用されているほか、取り扱いがごく少ないものの口径 7.0 cm や 9.0 cm の秤量缶も市販されている一方で、口径 8.5 cm の秤量缶は市販されていない。そのため、この秤量缶を特注する必要がある、特注するにあたって様々なコストがかかることや、この秤量缶は

汎用性がなく、他の分析で使用しないことなどのデメリットがあげられる。

そこで、この口径 8.5 cm の秤量缶を日本国内で多く流通しており安価で入手も容易であり、さらに他の分析においても使用されている口径 6.0 cm の秤量缶で代用可能か検討したので結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

市販品：ドライプルーン 6 商品

2.1.2 試薬

珪砂（20～30 メッシュ、純正化学）

硫酸（富士フィルム和光純薬）

2.2 装置及び乾燥条件

装置：フードプロセッサー MK-81（パナソニック）

真空乾燥器 Vacuum Oven ADP300（ヤマト科学）

乾燥条件：AOAC 934.06 に準拠

温度は 70 °C とし、ベントラインに濃硫酸を入れたガス洗浄瓶を接続し、毎秒 2 泡程度の空気を導入しながら圧力 13.3 kPa 以下で 6 時間乾燥

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2.3 実験

市販のドライブルーンを用いて測定を行った。

2.3.1 試料調製

UNECE 法の規定に従い、約 100 g をフードプロセッサーにより細断、混合して調製した。試料調製中になるべく水分が揮発しないよう、一度細断した後の試料をチャック付ビニール袋に移し入れてよく混合した後、再度フードプロセッサーで細断し、同様に混合した。

各測定において、口径 8.5 cm の秤量缶には、いずれも UNECE 法の規定量である細断試料 5 g 及び乾燥助剤 2 g を量り取った。

2.3.2 口径 6.0 cm の秤量缶を使用した分析条件の検討

市販のドライブルーン 1 商品を用いて、口径 6.0 cm の秤量缶を使用した分析条件を検討した。

各検証においては、同一細断試料から口径 8.5 cm 及び 6.0 cm の秤量缶に 6 検体ずつ採取し、同時に乾燥させ、それぞれの平均値を各口径における水分測定値とした。また、UNECE 法には、「同一試料について 2 回試験を実施し、その測定値の差が試料 100 g あたり水分 0.2 g 以内であること」と規定されている。これより、2 回試験の水分測定値の差異が、0.2 % 以内であればこの規定を満たしていると判断できることから、この規定を準用し、口径 8.5 cm 及び口径 6.0 cm の測定を同一試料における 2 回試験とみなし、この差異が 0.2 % 以内であれば、同等の水分測定値が得られたと判断した。なお、UNECE 法の規定どおり口径 8.5 cm の秤量缶を使用して測定した当該商品の水分測定値は約 35 % であった。

2.3.2.1 UNECE 法と同じ試料量、乾燥助剤量を使用した場合の検証

口径 6.0 cm の秤量缶に UNECE 法の規定量である細断試料 5 g 及び乾燥助剤 2 g を量り取り、口径 8.5 cm の秤量缶と同等の水分測定値が得られるか検証した。

2.3.2.2 口径 6.0 cm の秤量缶における細断試料の単位重量当たりの表面積を増加させた場合の検証

口径 6.0 cm の秤量缶の底面積が口径 8.5 cm の秤量缶の底面積の約半分であることから、分析試料の単位重量あたりの表面積を増加させることを目的に以下の 2 つの方法を試験した。

2.3.2.2 (1) 口径 6.0 cm の秤量缶の試料採取量を減少させた場合の検証

口径 6.0 cm の秤量缶に UNECE 法の規定量の半量である細断試料 2.5 g 及び乾燥助剤 1 g を量り取り、口径 8.5 cm の秤量缶と同等の水分測定値が得られるか検証した。

2.3.2.2 (2) 口径 6.0 cm の秤量缶の乾燥助剤添加量を増加させた場合の検証

口径 6.0 cm の秤量缶に量り取る乾燥助剤の量を 4～10 g に変化させ、口径 8.5 cm の秤量缶と同等の水分測定値が得られるか検証した。

2.3.3 市販のドライブルーンを用いた検証

2.3.2 で使用したもの以外の市販のドライブルーン 5 商品（内容量 200～500 g）について、各商品から約 100 g の細断試料を 2 試料以上調製し、各試料から口径 8.5 cm 及び口径 6.0 cm の秤量缶にそれぞれ 12 検体ずつ採取し、各口径前半の 6 検体を試験 1 回

目として同時に乾燥し、後半の 6 検体を試験 2 回目として同時に乾燥した。口径 6.0 cm の秤量缶の試料採取量は 2.3.2 で決定した条件とした。

得られた水分測定値から、以下の比較を行った。

- (1) 同一商品、同一試料の同一試験回における、異なる口径の秤量缶による水分測定値の差異（以下、 $D_{(8.5-6.0)}$ ）
- (2) 同一商品、同一試料の同一口径における、異なる試験間の水分測定値の差異（以下、 D_{2T} ）
- (3) 同一商品の口径 8.5 cm の秤量缶による、異なる試料間の差異の最大値（以下、 $D_{S(8.5)}$ ）

また、各試料の同一口径における 6 検体の水分測定値に対して Q テストを実施し、他の水分測定値と比較して極端に離れた値を棄却するか判定し、棄却した場合は Q テストを実施しない場合と結果を比較した。

Q テストとは棄却検定の一種であり、以下に示す計算式により、疑わしい数値 (X_Q) とその数値に最も近い数値 (X_N) の差を、測定値の範囲すなわち最大値 (X_H) と最小値 (X_L) の差で割って求めた Q 値が試験回数 6 回の場合に 0.56 と等しいか大きい場合に、90 % の信頼度をもって疑わしい数値を棄却することができる⁶⁾。

$$Q = \frac{X_Q - X_N}{X_H - X_L}$$

3. 結果及び考察

3.1 口径 6.0 cm の秤量缶を使用した分析条件の検討

3.1.1 UNECE 法に従った場合の検証

口径 8.5 cm 及び口径 6.0 cm の秤量缶の水分測定値とその差異、相対標準偏差を Table 1 に示す。

口径 6.0 cm の秤量缶の水分測定値は、2 回とも低下し、口径 8.5 cm の秤量缶と同等の水分測定値が得られなかった場合があった。2.3.1.2 のとおり底面積の低下に伴い、細断試料の表面積が減少し、その結果水分測定値が低下したものと考えられる。

Table 1 Comparison of measurements with a can of 8.5 cm diameter and a can of 6.0 cm diameter according to the UNECE analysis method

No.	Dia.	Ave.	Diff.	RSD
1	8.5	35.36	-0.32	0.57
	6.0	35.04		1.79
2	8.5	35.28	-0.06	0.74
	6.0	35.22		1.15

Dia.: Diameter of metal dish, cm; Ave.: Average of 6 specimen values, (%); Diff.: Difference of subtracting the average of "Dia. 6.0" from the average of "Dia. 8.5", (%); RSD: standard deviation / average, (%)

3.1.2 口径 6.0 cm の秤量缶の試料採取量を減少させた場合の検証

口径 8.5 cm 及び口径 6.0 cm の秤量缶の水分測定値とその差異、

相対標準偏差を Table 2 に示す。全て口径 8.5 cm の秤量缶と同等の水分測定値が得られた。また、相対標準偏差が両者ともに小さいことから、試料採取量を減少させても測定値の変動が増加しないことを確認した。

Table 2 Comparison of the measurements with a can diameter of 8.5 cm by the UNECE analysis method and the measurements with a can diameter of 6.0 cm by halving the scale of the UNECE analysis method

No.	Dia.	Ave.	Diff.	RSD
1	8.5	35.36	-0.13	0.57
	6.0	35.23		1.56
2	8.5	35.28	0.07	0.74
	6.0	35.35		0.72
3	8.5	33.58	-0.03	0.87
	6.0	33.55		0.51
4	8.5	33.58	0.05	0.87
	6.0	33.63		0.69

3.1.3 口径 6.0 cm の秤量缶の乾燥助剤添加量を増加させた場合の検証

口径 8.5 cm 及び口径 6.0 cm の秤量缶の水分測定値とその差異、相対標準偏差を Table 3 に、横軸に乾燥助剤の量を、縦軸に差異をプロットした散布図を Fig.1 に示す。

Table 3 Comparison of the measurements with a can diameter of 8.5 cm by the UNECE analysis method and measurements with a can diameter of 6.0 cm with an increased amount of drying aid added

Add.	No.	Dia.	Ave.	Diff.	RSD
4	1	8.5	33.58	0.23	0.87
		6.0	33.81		0.56
5	1	8.5	35.15	-0.22	0.64
		6.0	34.93		1.52
	2	8.5	34.68	0.16	0.95
		6.0	34.84		0.54
	3	8.5	35.84	0.12	0.46
		6.0	35.96		0.10
6	1	8.5	35.47	0.01	0.39
		6.0	35.48		0.53
	2	8.5	37.02	0.15	0.39
		6.0	37.17		0.58
	3	8.5	37.02	0.49	0.39
		6.0	37.51		0.21
8	1	8.5	35.47	0.17	0.39
		6.0	35.64		0.62
10	1	8.5	35.15	0.35	0.64
		6.0	35.50		0.28

Add.: Added amount of drying aid, g

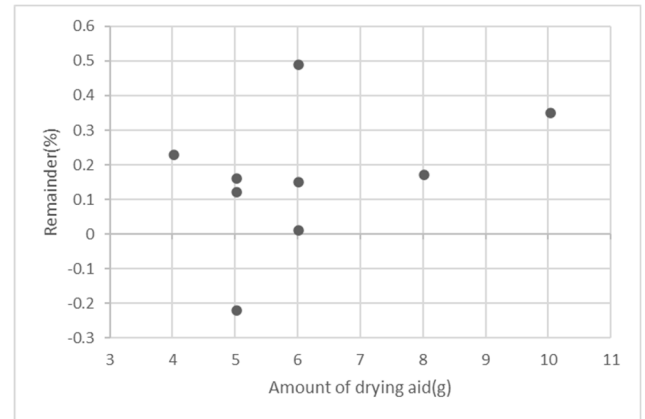


Fig.1 Scatter plot of the difference from the measured value of moisture in the 8.5 cm-diameter can relative to the amount of drying aid added in the 6.0 cm-diameter can.

乾燥助剤の採取量が 5 g 及び 6 g の試験については 3 回試験を行ったが、試験間のばらつきが大きい結果となり、5 g では -0.22 ~ +0.16 %, 6 g では +0.01 ~ +0.49 % であった。

以上の結果を踏まえ、口径 8.5 cm の秤量缶を使用した場合との差異が小さく、再現性にも優れている、口径 6.0 cm の秤量缶に UNECE 法の規定量の半量を量り取る方法を採用した。検体の採取手順を Fig.2 に示す。

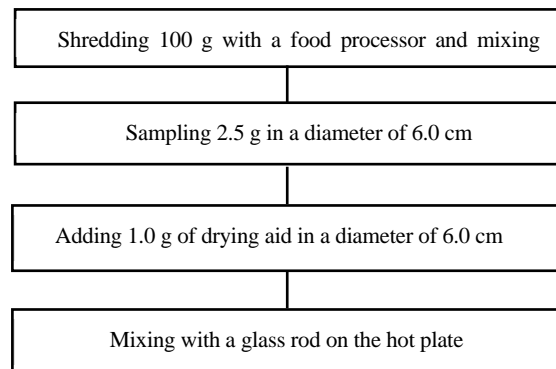


Fig.2 Flow chart of sample collection

3.2 市販のドライプルーンを用いた検証

5 商品の測定結果を Table 4 に示す。

商品 (A), (C) 及び (D) については、相対標準偏差が小さく安定しており、水分測定値のばらつきが小さかった。また、 D_{2T} も商品 (A) の試料①を除いて、全て規定の 0.2 % 以内であり、 $D_{(8.5-6.0)}$ も 18 回中 14 回の試験において ± 0.1 % 未満で、 ± 0.2 % を超えたのは 1 回のみであった。また、 $D_{S(8.5)}$ は $D_{(8.5-6.0)}$ の絶対値より大きくなった。

商品 (B) については、相対標準偏差が大きくなり、ばらつきが大きかった。そのため、 D_{2T} も (B) の①の口径 8.5 cm を除いて、全て規定の 0.2 % を超え、 $D_{(8.5-6.0)}$ も全て 0.2 % 未満であった。さらに、 $D_{S(8.5)}$ は $D_{(8.5-6.0)}$ の絶対値より大きくなった。

そこで、商品 (B) について、Q テストを実施した結果を Table 5 に示す。

Table 4 Comparison of the measurements with a can diameter of 8.5 cm and a can diameter of 6.0 cm

Prod.	Sample	No.	Dia.	Ave.	D _(8.5-6.0)	RSD	Prod.	Sample	No.	Dia.	Ave.	D _(8.5-6.0)	RSD	Prod.	Sample	No.	Dia.	Ave.	D _(8.5-6.0)	RSD
(A)	①	1	8.5	33.48	-0.01	0.82	(B)	①	1	8.5	33.55	-0.77	0.68	(C)	①	1	8.5	26.48	-0.01	0.59
			6.0	33.47		0.78				6.0	32.78		2.25				6.0	26.47		1.25
		2	8.5	33.76	-0.29	0.42			2	8.5	33.52	-0.38	0.62			2	8.5	26.55	-0.07	0.62
			6.0	33.47		0.91				6.0	33.14		2.08				6.0	26.48		0.36
		D _{2T}	8.5	0.28		D _{2T}			8.5	-0.03		D _{2T}	8.5			0.07				
			6.0	0.00					6.0	0.36			6.0			0.01				
	②	1	8.5	32.90	-0.05	0.63		②	1	8.5	34.29	-0.31	1.32		②	1	8.5	26.77	-0.11	0.63
			6.0	32.85		0.65				6.0	33.98		1.46				6.0	26.66		0.58
		2	8.5	32.88	-0.08	0.54			2	8.5	33.97	-0.26	1.25			2	8.5	26.85	-0.06	0.58
			6.0	32.80		0.62				6.0	33.71		1.19				6.0	26.79		0.44
	D _{2T}	8.5	-0.02		D _{2T}	8.5		-0.32		D _{2T}	8.5	0.08								
		6.0	-0.05			6.0		-0.27			6.0	0.13								
	D _{S(8.5)}			0.88		D _{S(8.5)}			0.77		D _{S(8.5)}				0.37					
(D)	①	1	8.5	36.53	-0.01	0.42	(E)	①	1	8.5	35.82	-0.12	0.37	(C)	③	1	8.5	26.73	0.05	0.48
			6.0	36.52		0.45				6.0	35.70		0.39				6.0	26.78		0.32
		2	8.5	36.63	-0.12	0.38			2	8.5	35.63	-0.12	1.17			2	8.5	26.78	-0.03	0.66
			6.0	36.51		0.34				6.0	35.51		0.96				6.0	26.75		0.51
	D _{2T}	8.5	0.10		D _{2T}	8.5		-0.19		D _{2T}	8.5	0.05								
		6.0	-0.01			6.0		-0.19			6.0	-0.03								
	②	1	8.5	36.88	0.02	0.44		②	1	8.5	35.38	-0.27	0.51		④	1	8.5	26.61	-0.14	0.55
			6.0	36.90		0.29				6.0	35.11		0.78				6.0	26.47		0.74
		2	8.5	36.83	-0.07	0.40			2	8.5	35.80	-0.06	0.43			2	8.5	26.72	0.00	0.29
			6.0	36.76		0.19				6.0	35.74		0.31				6.0	26.72		0.55
	D _{2T}	8.5	-0.05		D _{2T}	8.5		0.42		D _{2T}	8.5	0.11								
		6.0	-0.14			6.0		0.63			6.0	0.25								
	③	1	8.5	37.63	0.04	0.53		③	1	8.5	36.04	0.01	0.46		D _{S(8.5)}		8.5	0.37		
			6.0	37.67		0.42				6.0	36.05		0.20				6.0	0.25		
		2	8.5	37.77	-0.09	0.42			2	8.5	36.25	-0.04	0.23				8.5	0.21		
			6.0	37.68		0.35				6.0	36.21		0.25				6.0	0.16		
	D _{2T}	8.5	0.14		D _{2T}	8.5		0.21		D _{2T}	8.5	0.21								
		6.0	0.01			6.0		0.16			6.0	0.16								
	D _{S(8.5)}			1.24		D _{S(8.5)}			0.87		D _{S(8.5)}				0.37					

$D_{(8.5-6.0)}$: Difference of subtracting the average of "Dia. 6.0" from the average of "Dia. 8.5" in the same sample, cm; D_{2T} : Difference in moisture measurements between different tests for the same sample and same diameter, cm; $D_{S(8.5)}$: Maximum difference between different samples in weighing cans of the same product with a diameter of 8.5 cm, cm

Qテストの実施により、相対標準偏差が小さくなるとともに、 D_{2T} も全て規定の0.2%以内であった。また、 $D_{(8.5-6.0)}$ は試料①の1で-0.77から-0.46に、試料②の2で-0.26から-0.12に縮小し、絶対値が全て $D_{S(8.5)}$ より小さくなった。

商品(E)については、相対標準偏差は小さく安定しており、水分測定値のばらつきが小さかったが試料②及び試料③の口径8.5 cmにおいて D_{2T} が規定の0.2%を超えたが、これら以外では D_{2T} が規定の0.2%以内であった。また、 $D_{(8.5-6.0)}$ は18回中1回の試験で-0.27%であったが、それ以外では-0.12~+0.01%の範囲内であ

った。さらに、 $D_{S(8.5)}$ は $D_{(8.5-6.0)}$ の絶対値より大きくなった。

検証結果をまとめると、商品(B)のようにばらつきが大きく、 $D_{(8.5-6.0)}$ も全て-0.2%を超えた場合や商品(E)の試料②及び試料③の口径8.5 cmのように D_{2T} が規定の0.2%を超えた場合があったが、これらの商品以外では、水分測定値のばらつきも小さく、 D_{2T} も総じて規定の0.2%以内であり、 $D_{(8.5-6.0)}$ の絶対値が小さく、 $D_{(8.5-6.0)}$ の絶対値が $D_{S(8.5)}$ を上回ることがなかった。 $D_{(8.5-6.0)}$ の絶対値が $D_{S(8.5)}$ を上回ることがなかったことより、同一商品の異なる試料間での差異の方が、口径を変更することによる差異よりも大きいた

Table 5 Comparison of the measurements with a can diameter of 8.5 cm and a can diameter of 6.0 cm in rejection by Q test

Prod.	Sample	No.	Dia.	Ave.	D _(8.5-6.0)	RSD
(B)	①	1	8.5	33.55	<u>-0.46</u>	0.68
			6.0	<u>33.09</u>		<u>0.88</u>
		2	8.5	33.52	-0.38	0.62
			6.0	33.14		2.08
	D _{2T}		8.5	-0.03		
			6.0	<u>0.05</u>		
	②	1	8.5	34.29	-0.31	1.32
			6.0	33.98		1.46
		2	8.5	33.97	<u>-0.06</u>	1.25
			6.0	<u>33.91</u>		<u>0.11</u>
	D _{2T}		8.5	-0.32		
			6.0	<u>-0.07</u>		
	D _{S(8.5)}		0.77			

Dia.: Diameter of metal dish, cm; Ave.: Average of 6 specimen values, (%); RSD: standard deviation / average, (%)

め、代替することに問題はないと考えられる。また、商品 (B) についても、Q テストの実施により、他の商品と同様の結果が得られた。

以上から、口径 6.0 cm の秤量缶を使用し UNECE 法の規定量の半量である細断試料 2.5 g 及び乾燥助剤 1 g を量り取る方法で代用可能であると考えられる。

なお、ドライプルーンは、原料プラムの品種によってはギ酸を多く含む場合があり、ギ酸は大気圧下で沸点 100.8 °C であることから、圧力 13.3 kPa 以下で 70 °C に加熱することにより揮発する可能性が考えられる。商品 (B) 及び (E) については、この影響で上記の結果が得られた可能性も考えられる。

4. 要 約

本研究では、UNECE 法で使用される口径 8.5 cm の秤量缶を市販の口径 6.0 cm の秤量缶で代用可能か検討した。

口径 6.0 cm の秤量缶の底面積が口径 8.5 cm の秤量缶の底面積の約半分であることを考慮し、UNECE 法の規定量の半量を量り取る方法で測定を行うことで、水分測定値のばらつきが少なく、口径 8.5 cm の秤量缶と同等の水分測定値が得られた。また、市販のドライプルーン 5 商品を用いて測定を行っても同様の結果が得られた。

本研究の結果から、UNECE 法で使用される口径 8.5 cm の秤量缶は、口径 6.0 cm の秤量缶に UNECE 法の規定量の半量である細断試料 2.5 g 及び乾燥助剤 1 g を量り取る方法で代用可能であると考えられる。

文 献

- 財団法人日本食品分析センター：“分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説”，P.25(2004)，(中央法規出版)
- 一般財団法人 食品分析開発センターSUNATEC. “水分の試験方法”. 一般財団法人 食品分析開発センターSUNATEC. <http://www.mac.or.jp/mail/141001/03.shtml> (参照 2022-03-17)
- UNITED NATIONS: “UNECE STANDARD DDP-07 concerning the marketing and commercial quality control of Prunes 2019 EDITION” (2019)
- UNITED NATIONS: “2020 STANDARD LAYOUT FOR UNECE STANDARDS ON DRY AND DRIED PRODUCE” (2020)
- AOAC Official Method 934.06, Moisture in Dried Fruits (1995)
- 鮫島啓二郎：“薬学必携 4 定量分析化学”，P.14(2002)，(朝倉書店)
- 深井洋一，松澤恒友：日本食品化学工学会誌，47，97(2000)