み そ の 水 分 定 量

—プラスチック・フィルム法の適用—

堤 忠 一*・小泉英夫*・宮崎芳子*・海老根英雄*

みその水分定量に関しては、すでにいくつかの方法^{1)~4)}が試みられ、基準的な方法として減圧乾燥法¹⁾²⁾があげられている。その方法は、みそ 7g を径 6.5 cm の大型秤量管の内壁にうすく塗りつけたのち、Hg 柱 50 mm 以下に、70°C で恒量まで乾燥するという方法であって、15~20 時間を要するとされている。しかしながら、この基準になる減圧法についても詳細な検討がなされておらず、みその種類が異なり、乾燥温度が異なったとき、どのような定量値が得られるのか明確でない。

いっぽう迅速水分定量の目的から、種々の技術を含んだ方法^{2)~5)}もいくつか報告されており、それらの検討結果は実用上一長一短があり、精度、正確さの点で必ずしもよい方法といえない。1 例として永原らが報告した、広いガラス板上に薄膜にして、常圧 105°C で 20 分乾燥する方法⁴⁾を例にとるなら、その後の松下ら⁶⁾の検討結果によると、定量値が非常にバラツキ、またみその種類によって基準法に近い定量値を得るためには、乾燥条件をそれぞれ変えなくてはならないと述べている。堤らは、プラスチック・フィルムの袋を乾燥容器とする定量方法⁷⁾⁸⁾をいくつか報告したが、この方法はペースト状の食品に好適であると考えられるので、みその水分の定量に応用し、あわせて基本的な問題とみられる、乾燥温度がどのように定量値に影響するかにつき、減圧および常圧乾燥、ならびにカールフィッシャー法によって検討した。

実 験 方 法

1. 器具および装置

(1) 秤量容器

i) アルミニウム製秤量皿：内蓋つき、上部の径 75 mm、底部の径 70 mm、高さ 35 mm のものを用いた。

ii) フィルム袋：フィルムの厚さ 0.04 mm の低圧法ポリエチレン製で、袋の大きさは、7.5×12 cm のものを用いた。

iii) 減圧乾燥器：真空管リレーをつけて温度の振れを ±0.5°C 以下に調節できる電熱式乾燥器を用いた。乾燥部分の大きさは、径 20 cm、奥行 25 cm の円筒であって、補正した温度計を、秤量皿を置く棚の上約 7 cm のところに水銀留りがくるように差し込んだ。

iv) 常圧乾燥器：真空管リレーをつけて温度の振れを ±0.5°C 以下に調節できる三重壁の電熱式乾燥器を用いた。乾燥部分の大きさは、横 45 cm、高さ 40 cm、奥行 40 cm である。

v) カールフィッシャー水分測定装置：三菱化成式標準型カールフィッシャー電気滴定装置⁹⁾¹⁰⁾を用いた。

2. 試料およびその調製法

(1) 試 料

赤みそは農林省食糧研究所醗酵食品部で作ったもの。白みそおよび豆みそは、市販（銘柄）のものを用いた。試料の一般成分分析値は第 1 表に示したとおりである。

(2) 調 製 法

赤みそおよび白みそは、1 mm 網目のチョッパーを用いて粒をつぶし、つぎにポリエチレンの袋に入れ、口を閉じて外からこねまぜて試料を完全に均一にしたのち、約 50 g ずつを小さいポリエチレン袋に入れ、4°~0°C に保存した。豆みそは粒々がなかったのでそのまま赤みそと同様に保存した。

第 1 表 用いた試料の一般成分分析値

	赤みそ	白みそ	豆みそ
水 分 (%)	46.3	38.8	46.2
全窒素 "	1.82	1.62	2.43
脂 肪 "	4.5	4.3	7.3
還元糖 "	14.4	29.6	2.4
灰 分 "	13.13	5.66	15.54
食 塩 "	12.50	4.45	12.50
pH	5.50	5.30	5.25
酸 度 I	8.99	8.95	20.45

* 農林省食糧研究所（東京都江東区深川浜園町 2）

Determination of Moisture in Miso. —Application of plastics film method—. By CHUICHI TSUTSUMI, HIDEO KOIZUMI, YOSHIKO MIYAZAKI and HIDEO EBINE.

3. 定量方法

(1) 試料の採取

小わけした試料を室温に戻したのち、フィルム袋の端を切り、約2gずつしぼり出し、アルミ皿またはフィルム袋に採取し、ただちに秤量した。

(2) フィルム法による定量操作

前もって常圧105°Cで1時間乾燥し、秤量してあるフィルム袋に試料を採取し、精秤したのち袋の外側から丸い棒で圧して薄くのぼし、袋の口を吹いてふくらませ、ただちに所定の条件で乾燥した。

(3) 砂法¹⁾による定量操作

精製ケイ砂(40~60メッシュ)30gと、蓋をしてなかに入る長さのガラス棒を入れたアルミ皿を、105°Cで乾燥し恒量にしておき、試料を採取し精秤後、純水6mlを加え、ガラス棒で試料がよくケイ砂と混和するまでかきまぜる。ついで常圧60~70°Cで、ときどきかきまぜながらサラサラの状態になるまで予備乾燥する(3~5時間を要する)。ついで所定の条件で乾燥した。

(4) 乾燥方法

i) 減圧乾燥方法: 常圧において所定の温度に調節した減圧乾燥器中に秤量容器を入れ(アルミ皿は蓋をずらし、フィルム袋は口を開いて)、Hg 20mmの減圧下において所定の時間乾燥したのち、乾燥空気をもって常圧に戻し、フィルム袋の口を3つ折りにしてクリップで閉じてからデシケーターに収容し、50~60分間放冷後秤量した。

ii) 常圧乾燥方法: 目のあらい金網に、アルミ皿は蓋をとり、フィルム袋は口を開いてのせ、その金網ごと所定の温度に調節した常圧乾燥器に入れ、所定の時間乾燥したのち、以下は減圧乾燥方法と同様に操作した。

(5) カールフィッシャー法

側セン付き滴定フラスコに脱水メタノール50mlを入れ、カールフィッシャー試薬(三菱化成製品SS、力価はH₂O 3mg/ml)を滴下して、滴定フラスコ内のメタノールの水分を完全になくしておく。秤量管に試料約0.5gを精秤し、滴定フラスコ中にすばやく投入後、再び秤量管を精秤して試料採取量を決定した。ついでメタノールで試料中の水分を抽出し、カールフィッシャー試薬で直接滴定した。

実験結果および考察

1. フィルム袋を用いる方法(以下フィルム法と略す) の試料採取量と定量値

以前に報告したフィルム法による定量方法⁷⁾⁸⁾の検討

第2表 フィルム法による定量値のバラツキ

乾燥方法 時間		減圧 70°C 5 → 7		常圧 105°C 0.5 → 1.0		
試 料 名	赤みそ	①	43.0	43.3	44.9	46.0
		②	43.1	43.3	44.6	45.8
	白みそ	①	39.9	40.1	39.7	40.8
		②	39.9	40.1	39.5	40.9
	豆みそ	①	46.2	46.3	47.4	48.0
		②	46.2	46.3	47.5	48.1
		③	—		47.5	48.1

注: 試料採取量は2g 前後

①, ② は平行試験による定量値

において、水飴は1~2gの採取量をもっとも適している結果が得られているので、みそについても2gを採取して実験を行なった。

減圧70°Cおよび常圧100°Cで乾燥したときの平行試験の定量値のひらきをみると、第2表に示すとおりであって、いずれのみそにおいても、定量値のひらきは0.2%以内であり、2gの採取で信頼しうる定量値が得られると判断した。

みそのように加熱によって分解しやすいと考えられる食品は、乾燥器内の温度分布の違いが定量値に鋭敏に反映すると考えられたので、実験にあたってはとくにその点に留意し、一度に乾燥する点数は8点以内とし、乾燥器の温度計の位置に近い、乾燥棚の面積で1/3のみを使用した。その結果、定量値のひらきは0.2%以内におさめることができた。

2. 各試料について乾燥温度をかえたときの定量値の変動

定量にあたっては、フィルム法と従来からペースト状の食品に標準的方法として用いられている砂法を用い、減圧60°, 70°, 80°, 90°, 100°Cならびに常圧100°および105°Cにおいて乾燥時間をかけて定量を行なった。結果は第1~6図に示したとおりであって、減圧60°C乾燥を例にして説明すると、始め5時間乾燥し、とりだして秤量したのち、再び2時間乾燥後とりだして秤量し、以後乾燥、秤量を繰り返して行ない、累積の時間数を横軸に示し、縦軸に水分定量値をとりプロットした。各定量値は2~3点の平均値であって、その定量値のひらきは、ほとんど0.2%以内であった。

3. 減圧乾燥によるフィルム法と砂法の比較

各試料について、両方法を用い、減圧乾燥による定量値を比較してみると、第1図(フィルム法)、第2図(砂

第1図 乾燥温度と時間を変えたときの水分定量値
(赤みそ，フィルム法)

第2図 乾燥温度と時間を変えたときの水分定量値
(赤みそ，砂法)

第3図 乾燥温度と時間を変えたときの水分定量値
(白みそ，フィルム法)

法) に示した赤みそ，および第3図 (フィルム法)，第4図 (砂法) に示した白みそは，ともに砂法の定量値がフィルム法に比べ，0.5～1.0% 高い値で得られている。砂法は，60°～70℃ (60℃ による定量には 60℃ で予備乾燥した) で 3～5 時間予備乾燥を行なっているのので，加熱による熱分解の影響ではないかと考えられる。実験結果をみても赤みそより熱に不安定な成分を多く含む，白みそにおける砂法の定量値がより高く得られている。豆みそは第5，6図に示したように砂法よりむしろフィルム法の定量値のほうが高く，これらを総合して考える

第4図 乾燥温度と時間を変えたときの水分定量値
(白みそ，砂法)

第5図 乾燥温度と時間を変えたときの水分定量値
(豆みそ，フィルム法)

第6図 乾燥温度と時間を変えたときの水分定量値
(豆みそ，砂法)

と，加熱による熱分解の影響が砂法に示されていると考えてよいのではなかろうか。

これらのことから，みそについては砂法を用いないほうがよいと判断し，以下の実験結果および考察には，フィルム法による定量値をもとに行なった。

4. 減圧 60℃ 乾燥における定量

フィルム法による定量結果は，第3表に示したとおりであって，豆みそは5時間の乾燥で恒量に達し，その後45時間乾燥を続けても，0.2% の水分増を示したにすぎ

第3表 減圧 60°C 乾燥による定量値(フィルム法)
(水分%)

乾燥時間	赤みそ	白みそ	豆みそ
5	42.4	37.9	46.1
7	42.7	38.1	46.2
9	43.0	38.4	↓
11	43.2	38.5	46.2
13	43.3	↓	↓
15	43.3	↓	↓
17	43.3	38.8	46.2
20	43.4	38.9	↓
30	43.6	↓	46.3
40	↓	39.1	↓
50	43.7	39.2	46.3

ず、加熱による分解もごく少ないと考えられる。それに比べて赤みそおよび白みそは、17~20 時間で恒量に達したと考えられるが、その後長時間にわたって乾燥を続けると、少しずつ乾燥減量があり、60°C の加熱によっても少しずつ分解がおこるものと推定されるが、一応 17~20 時間乾燥で恒量に達したものと見なした。

5. カールフィッシャー法による水分定量

みそは元来水分が多いため、そのまま試料を採取するとカールフィッシャー法では不正確になる。そこでみそをブラチックス・フィルム上に薄くのばしたのち、シリカゲルデシケーター中に入れ、減圧下、常温で乾燥して乾燥みそをつくり、それを試料として、ひとつは減圧60°C の加熱乾燥によって水分を定量し、いっぽうはカールフィッシャー法で水分を定量し、それらの結果は第4表に示した。カールフィッシャー法は、常温および 55°C で 30 分抽出したものについて滴定したが、第4表のように、55°C 抽出による定量値が 0.1% 高い。この結果を減圧 60°C で 15 時間乾燥したときの定量値と比べると、0.1% 以内で一致しており、このことから、みその水分は、減圧 60°C 乾燥によって、一応真の水分に近い定量値が得られるものと考えられ、さきの考察にのべたように、減圧 60°C で 17~20 時間乾燥したときの定量値を

第4表 減圧 60°C とカールフィッシャー法の比較

		白みそ		赤みそ	
		I	II	I	II
減圧 60 °C	15 時間	4.83	4.90	3.85	3.80
	20 時間	5.04	5.09	4.07	4.03
カール フィッシャー法	常温	4.71	4.66	3.67	3.64
	55°C	4.83	4.82	3.77	3.69

もって、一応みその水分とみなしてよいと考えられる。

6. 減圧 70°C および 80°C における定量

上記の結果から、減圧 60°C、17 時間乾燥による定量値を基準値とし、その定量値に近い値が得られる乾燥条件をみると、第5表に示したとおりであって、減圧 70°C では、豆みそは 2 時間、他は 5 時間を必要とし、減圧 80°C では、いずれの試料とも 2 時間であった。しかしながら減圧 80°C 乾燥における平行試験の定量値は、第6表に示すように、2 時間乾燥の場合、0.3~0.5% もブレている。4 時間乾燥すると、0.1% 以内で一致しているが、基準値より相当高い定量値が得られる。

減圧 70°C 乾燥では、第6表に示すように、5 時間乾燥による定量値は、豆みそにおいてもほとんど基準値と等しく、平行試験および再現性とも 0.2% 以内で一致しており、満足すべき定量結果が得られた。

減圧 70°C では、60°C における乾燥よりも熱分解が起り、その重量減が水分に合計されて示され、乾燥時間が少なくとも基準値と一致する点が求められる。したがって、乾燥時間をきめて定量すれば、再現性のよい値

第5表 減圧 70°C および 80°C 乾燥による定量値
(水分%)

試料 乾燥温度		赤みそ		白みそ		豆みそ	
		70°C	80°C	70°C	80°C	70°C	80°C
乾燥時間	2	43.3		39.1		46.2	46.3
	4	43.6		39.8		46.3	46.5
	5	43.2	↓	38.9	↓	46.4	46.7
	7	43.3	44.1	39.2	40.1	46.6	47.0
	9	43.6	44.2	39.5	40.4	46.6	47.3
基準値		43.3		38.8		46.2	

第6表 減圧 70°C および 80°C 乾燥による定量値
平行試験および再現性 (水分%)

乾燥時間		白みそ				豆みそ			
		I		II		I		II	
		①	②	①	②	①	②	①	②
80°C	2	39.2	38.9	39.1	38.9	46.2	46.3	46.4	46.0
	4	39.8	39.7	39.9	39.9	46.8	46.8	46.8	46.7
	6	40.1	40.1	40.2	40.2	47.1	47.2	47.2	47.1
70°C	3	37.5	37.3	37.3	37.3	45.9	46.2	46.0	46.0
	5	38.7	38.8	38.8	38.8	46.2	46.4	46.2	46.3
	7	39.0	39.1	39.1	39.1	46.4	46.4	46.4	46.4
基準値		38.8				46.2			

注：①、②…平行試験。I、II…日時をかえて行ったときの定量値。

第7表 常圧 100°C および 105°C 乾燥による定量値 (水分%)

試料 乾燥温度	赤みそ		白みそ		豆みそ	
	100	105	100	105	100	105
0.5	44.7	45.9	39.7	39.6	47.3	47.4
1	45.3	46.8	40.6	40.8	47.8	48.1
1.5	45.7	47.2	41.2	41.4	48.2	48.4
2.0	↓	↓	41.5	41.7	48.4	48.7
2.5	46.3	↓	41.7	42.0	↓	48.9
3.0	46.4	47.8	41.8	42.4	48.9	49.2
3.5	48.6	47.9	42.1	42.7		49.3
基準値	43.3		38.8		46.2	

第8表 常圧 105°C 乾燥による定量値, 平行試験 および再現性 (水分%)

	白みそ			豆みそ		
	①	②	③	①	②	③
I	38.2	38.2	38.0	47.2	47.2	47.0
II	38.7	38.5	38.7	47.7	47.6	47.7
III	38.4	38.5	38.3	47.3	47.3	47.3

注: I, II, III は日時を変えて行なったときの定量値. ①, ②, ③ は平行試験.

乾燥時間は試料を乾燥器に入れたときから正確に 30 分間.

が得られるものと考えられ, このことから減圧 70°C で 5 時間乾燥する方法を推奨したい.

7. 常圧 100°C および 105°C における定量

定量結果は, 第7表に示したとおりであって, 30 分間乾燥して得られる定量値でも, 基準値と比べて, 0.8~2.6% も高い定量値が得られ, 熱分解による影響が大である. しかし一定の温度, たとえば 105°C で正確に 30 分乾燥したときの定量値が, つねに基準値と一定の差で得られるのであれば, その差だけ差し引くことも考えられ, 何回か実験を行なったところ, 第8表に示したように再現性が非常に悪かった. その理由は, 試料を乾燥器に入れたとき, 乾燥器の温度低下の復元に要する時間によって, 定量値が異なって得られる. また一度に入れる試料個数が違くと定量値がフレるということがわかった.

要 約

(1) 赤みそ, 白みそ, 豆みそを試料とし, プラスチック・フィルム法ならびに砂法の 2 つの乾燥方法を用い, 減圧 60°, 70°, 80°, 90°, および 100°C, ならびに常圧 100° および 105°C において乾燥時間をかけて水分

定量を行なった. みそは加熱によって成分の分解が起こり, とくに白みそ, 赤みその順に激しく, 豆みそは一番少ない. 砂法は予備乾燥に時間がかかり, 加熱による分解が起こり, かつ操作が複雑であるので用いないほうがよい. フィルム法による乾燥は簡便でかつ正確であり, みその水分定量には, フィルム法が適していると考えられる.

(2) みそを薄くのぼし, シリカゲルデシケーター中で減圧下, 常温で乾燥みそを調製し, これを試料としてカールフィッシャー法と減圧 60°C 乾燥フィルム法によって定量し, 両者の定量値を比較したところ 0.1~0.2% 以内で一致していた. このことから減圧 60°C, 17~20 時間乾燥して得られる定量値は, 一応みその真の水分に近いものと考えられ, この乾燥条件を基準的方法とした.

(3) 減圧 70°C, 5 時間乾燥で得られた定量値は, 基準的方法で得た基準値と等しく, 平行試験, 再現性の結果とも 0.2% 以内の差で一致しており, 満足すべき条件と考えられる. 減圧 80°C 2 時間乾燥で得られる定量値は, 平行試験の値が 0.3~0.5% フレるが, 平均すると基準値に近い値が得られた.

(4) 常圧 100°C および 105°C による乾燥では, 30 分間の乾燥でも基準値より高い定量値が得られ, また再現性悪く, 1% 近くフレるので, 正確を期す場合の水分定量には用いられない.

文 献

- 1) 海老根英雄: 農産技研誌, **1**, (2), 100 (1954).
- 2) 基準みそ分析法: 味噌科学, **6**, 1 (1959); 農林省食糧研究所: しょう油, みそ分析法 (1959).
- 3) 永原太郎・三村恵子・佐藤友太郎: 食糧研, **10**, 109 (1955).
- 4) 永原太郎・三村恵子: 食糧研, **11**, 55 (1956).
- 5) 海老根英雄: 味噌技術, **48**, 1 (1958).
- 6) 松下善一・佐々木博国・柳井志津子: 中央味噌研究所報告, **2**, 60 (1963).
- 7) 堤 忠一・永原太郎: 農産技研誌, **7**, (2), 77 (1960); 食品工誌, **10**, (11), 447 (1963).
- 8) 堤 忠一・小泉英夫・佐藤友太郎: 食品工誌, **11**, (7), 290 (1964).
- 9) 堤 忠一・永原太郎・室井 要・小川邦彦: 食糧研, **17**, 18 (1963).
- 10) 室井 要: 三菱化成工業株式会社テクニカルサービスシリーズ No. 12, カールフィッシャー試薬 SS, p. 3 (1962).
- 11) A.O.A.C.: Method of Analysis of the A.O.A.C., 9th Ed., p. 418 (1960).

(1966 年 4 月 13 日受理)