マヨネーズ中の食塩および酢酸換算酸含量の 電気化学的測定法[†]

岡 山 謙 一*・松 本 清*・原 田 章 一*

坂 根 康 伸*・箴 島 豊*

Electrochemical Measurement of Salt and Acetic Acid Content in Mayonnaise

KEN-ICHI OKAYAMA*, KIYOSHI MATSUMOTO*, SHOICHI HARADA*,
YASUNOBU SAKANE* and YUTAKA OSAJIMA*

A new method for measuring salt and acetic acid content in mayonnaise was proposed, which is based on conductivity measurement in both water-ethanol and water-pyridine solvent systems. Between the specific conductance for a 300 times diluted solution of mayonnaise in the water-ethanol (67 vol%) solvent system and the salt content, a highly precise regression curve was obtained without the influence of coexistent acetic acid. The salt content estimated from regression curve agreed with that obtained from argentometry with an error of 0.02%. In the water-pyridine (10 vol%) solvent system, the found specific conductance of the 300 times diluted solution of mayonnaise agreed with the calculated value, i.e. the sum of the specific conductances which were determined separately in standard salt and acetic acid solutions. The acetic acid content can be calculated from the estimated salt content in the water-ethanol solvent system and the specific conductance of the 300 times diluted solution of mayonnaise measured in the water-pyridine solvent system by use of the two equations set up between the concentrations and the specific conductances of salt and acetic acid in the water-pyridine solvent system. The acetic acid content calculated by this method agreed with that obtained from alkalimetry with an error of 0.01%.
(Received, Feb. 28, 1979)

電導度測定に基づく食品中の有機酸含量測定法に関する研究の一環として、マヨネーズ中の食塩および酸含量測定法の設定を試みた。

マヨネーズにおいて食塩、食酢（酢酸）は原料として不可欠なものであり、その含量は品質を決定する重要な因子である。食品中の酸含量測定法としては一般に滴定法が用いられており、マヨネーズの場合も、例えば AOAC 法¹⁾にみられるように水で希釈分散させ指示薬を用いてアルカリ滴定し酢酸量として算出されている。またマヨネーズのような食塩添加加工食品中の食塩の測定

法としては、Mohr 法、Volhard 法に基づく銀滴定法によって定量された塩素量から推定する方法が一般的である。しかしながら、中和滴定、沈澱滴定の別なく滴定法においては滴定液の調製、保守管理、滴定操作の時間的・不経済性また食品を対象とした場合によく遭遇する終点判定の困難性など問題が多く、とくに銀²⁾ 滴定廃液は何かの処理をすることが好ましく、これに代る測定法が望まれている。

著者らは前報³⁾において、水-ピリジン混合溶媒系を用いた電導度測定法に基づく有機酸含量測定法について

[†] 食品の酸味とその電気化学的測定に関する研究（第5報）（前報，文献 3）
Study on Sourness of Food and Its Electrochemical Measurement (Part V)

* 九州大学農学部食糧化学工学科（〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1）
Food Sci. and Tech., Fac. Agr. Kyushu Univ. Fukuoka-shi, Fukuoka-ken

報告したが、新たに水-エタノール混合溶媒系を導入しこれら二組の混合溶媒系を用いることによって、マヨネーズ中の食塩および酢酸含量を測定する方法を開発したので報告する。

実験方法

1. 装置

電導度：著者らの試作した Acilyzer-Model 14¹⁾ を使用した。白金黒付白金電極セルは白金黒の吸蔵性^{5,6)} の故にマヨネーズを希釈分散させた系においても油粒子の吸着の影響をまぬがれ得ないこと、および測定セルの洗浄滅菌の簡便性なども考慮し測定セルは著者らの試作した輝白金板電極セル⁷⁾ (セル定数 $\theta = 1.2415 \text{ cm}^{-1}$) を使用した。

誘電率：柴山科学器械製自動誘電率測定装置 SS-208 型を使用した。

pH メータ、電位差測定装置：日立-堀場 F-7 形 pH メータを使用した。

温度調節装置：早川電機製電子冷熱装置 TE-12K 型を使用した。

2. 実験材料と試薬

マヨネーズ：市販品およびモデルマヨネーズ（食用植物油、卵黄、食塩-酢酸溶液およびカラシ粉を原料として油相：水相（70：30）に配合して調製した）を用いた。

食酢：市販の醸造酢を使用した。

試薬：特級試薬をそのまま用いた。

水：脱イオン水（比電導度 $1 \times 10^{-6} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダー）を使用した。

3. 測定条件

酸含量測定：試料マヨネーズを充分ホモジナイズした後、約 2g を精秤し脱イオン水 200 ml を加え pH メータ（ガラス電極）を用いて電位差滴定を行い微分滴定曲線より得られた滴定終点までに要する 0.1N 水酸化ナトリウム量より酢酸量に換算して酸含量（以後、酢酸含量と称する）とした。

食塩含量測定：酸含量測定後の試料液（pH 8~9）を銀電極を指示電極とし、飽和カロメル電極を参照電極として沈澱電位差滴定を行い微分滴定曲線より得られた滴定終点までに要する 0.1N 硝酸銀の滴定量より塩化ナトリウム量に換算し食塩含量とした。Volhard 法⁸⁾ との比較検討を行った結果、上記の Mohr 法で得られた値と Volhard 法で得られた値は一致した。

電導度測定：充分ホモジナイズした試料マヨネーズ 2.000 g を正確に秤取し脱イオン水 200 ml を加えホモ

ジナイザーで攪拌混合した調製液（100 倍希釈液）を適宜希釈して電導度測定液を調製し、温度 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した。

誘電率測定：温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した。

結果および考察

1. 酢酸含量および食塩含量と水溶液系における比電導度との相関

マヨネーズの構成成分のうち溶液の電導度に寄与するものは、主として食塩と酢酸である。試料として食塩含量および水分含量の異なる市販マヨネーズと、食塩含量 1.5%、2.0% および 2.6% の 3 水準に対して酢酸をそれぞれ 0.5%、1.3% および 2.0% 含むように製造したモデルマヨネーズを用いて、希釈溶液の実測比電導度と酢酸含量および食塩含量との相関性を検討した。Fig. 1 に示すように 100 倍希釈液の示す比電導度と酢酸含量との間には相関性は認められなかった。しかしながら、Fig. 2 に示すように食塩含量との間には高い相関性が認

Fig. 1. Plots of specific conductance for 100 times diluted solution of mayonnaise vs. acetic acid content

Fig. 2. Plots of specific conductance for 100 times diluted solution of mayonnaise vs. salt content

められたことより, 測定液の比電導度は食塩濃度つまりナトリウムイオンおよび塩素イオン濃度に依存していると考えられる。このことから, 比電導度測定値より食塩含量を推定しうる可能性が示唆されるが, 回帰直線からの測定値のバラツキが比較的大きいために, 水溶液系で得られたこの回帰直線を用いて比電導度より食塩含量を見積った場合, 分析精度は低いものと考えられる。

2. 水-エタノール混合溶媒系を用いる 食塩含量測定法

Fig. 2 において食塩含量が同一水準の試料について, 比電導度値に最大 $40 \mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の差が認められたのは酢酸含量の相違に基づくものと推察される。したがって, 酢酸の解離によって生じた水素イオン, 酢酸アニオンに由来する比電導度の影響を除去することにより, 精度の高い回帰直線が得られると考えられる。

酢酸の解離を抑えるために, 水-エタノール混合溶媒系を導入し, 測定液系の誘電率を減少させることを試みた。塩化ナトリウム 1.0%, 2.5% および 4.0% の 3 水準に対して酢酸を 0.3% および 1.5% 含む混合溶液をそれぞれ 300 倍希釈した測定液の比電導度と塩化ナトリウム初濃度との関係をエタノール含量をパラメーターとして検討した。Fig. 3 から明らかなように, エタノール

Fig. 3. Effect of EtOH content on plots of specific conductance for 300 times diluted solution of mixture of sodium chloride and acetic acid vs. sodium chloride concentration

(○): 0.3% AcOH, (●): 1.5% AcOH
EtOH content (vol %): (a) 0%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 67%

ル含量の増大に伴って酢酸含量の相違に基づく比電導度差は減少し, エタノール含量 67 vol% においては $1 \mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下となった。水-エタノール混合溶媒系において 25°C における酢酸の解離定数は, 水系での値 ($pK_a=4.756$) に比較してエタノール含量 60 wt% (≈ 67

vol%) では $1/22$ 程度 ($pK_a=6.104$) に低下する⁹⁾。一方, 塩化ナトリウムのような強電解質についても誘電率の低下に伴うイオン対生成などの溶液内イオン状態の変化を考慮する必要がある。しかし, 本実験系のエタノール含量 67 vol% (誘電率 $D=43$) においては, 実測比電導度は約 $1/3$ に低下するものの, 塩化ナトリウム濃度と比電導度との間の直線性への影響は認められなかった。

市販マヨネーズを試料とし, 銀滴定法で求めた食塩含量と水-エタノール系 (67 vol%) での 300 倍希釈液の比電導度との間の回帰直線は Fig. 4 に示したように,

$$y=0.04561x-0.0259 \quad (1)$$

x : 比電導度 ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$), y : 食塩含量 (%)

(1)式で与えられた。実測比電導度を用いて (1) 式から見積った食塩含量と銀滴定法で得られた値は, 食塩含量として平均 0.02% 以内の偏差内で一致した (表 1)。

Fig. 4. Relationship between salt content* in mayonnaise and specific conductance for 300 times diluted solution of mayonnaise in water-EtOH (67 vol%) solvent system

* Estimated by argentometry

Table 1. Comparison of Salt Content Estimated from Argentometry and Present Method

Sample No.	NaCl content (%)		A-B
	A	B	
1	2.21	2.21	0
2	2.18	2.19	0.01
3	2.21	2.20	0.01
4	2.21	2.19	0.02
5	1.76	1.82	0.06
6	1.70	1.70	0
7	1.77	1.75	0.02
8	0.88	0.88	0
9	1.73	1.70	0.03
10	1.38	1.38	0
mean deviation			0.02

A: argentometry, B: present method

3. 水-ピリジン混合溶媒系による酢酸含量測定法

マヨネーズの希釈溶液の示す比電導度 κ_{total} が食塩と酢酸のそれぞれの寄与による比電導度の和に等しいと仮定すると (2) 式が成立する。

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_1 + \kappa_2 \quad (2)$$

κ_1 : 食塩の寄与による比電導度

κ_2 : 酢酸の寄与による比電導度

ここで食塩の寄与による比電導度 κ_1 は当該溶媒系での食塩濃度対比電導度の関係式を予め設定しておくことにより, (1) 式で得られた食塩含量から計算によって求められる。したがって酢酸の寄与分 κ_2 は κ_{total} より計算値 κ_1 を差し引くことにより求められる。よって酢酸濃度対比電導度の関係式が既知であれば κ_2 より酢酸濃度を見積ることが可能と推定される。

水溶液系において酢酸は弱酸であり, 希薄溶液においては解離度の変化が大きいため比電導度と濃度との関係は曲線となり, その直線近似域は一定領域内に制限される。そこで測定溶媒系として前報⁹⁾で報告した水-ピリジン (10 vol%) 混合溶媒系を導入することによって酢酸を強酸として取り扱った。Fig. 5 に水-ピリジン混合

Fig. 5. Relationship between specific conductance for 300 times diluted solution and concentration of salt and/or acid in water-pyridine (10 vol%) solvent system

(a) salt, (b) vinegar, (c) reagent acetic acid

溶媒系を用いて得られた食塩および酢酸の初濃度と 300 倍希釈液の比電導度との関係を示した。マヨネーズ原料として用いられる食酢は, 同一酢酸濃度において純酢酸溶液に比べて幾分高い比電導度を与えた。これは食酢中

に含まれる塩分等¹⁰⁾の酢酸以外の電解質に起因するものと考えられる。

市販マヨネーズについて滴定法によって得られた食塩含量および酢酸含量を関係式 (3), (4) に代入して

$$\text{食塩: } y = 0.01961x + 0.002 \quad (3)$$

$$\text{酢酸: } y = 0.02742x - 0.217 \quad (4)$$

x : 比電導度 ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$), y : 含量 (%)

求めた両者の比電導度寄与分およびその和と実測比電導度の値を表 2 に示した。ここで酢酸寄与分の比電導度 κ_2

Table 2. Calculated and Found Specific Conductance for 300 Times Diluted Solution of Mayonnaise in Water-Pyridine (10 vol %) Solvent System

Sample No.	Calculated			Found
	NaCl	AcOH	Total	
1	112.6	32.35	145.0	144.0
2	111.1	32.35	143.5	144.1
3	112.6	32.71	145.3	145.8
4	112.6	32.71	145.3	143.9
5	89.65	24.69	114.3	116.9
6	86.59	24.69	111.3	111.6
7	90.16	25.42	115.6	115.4
8	44.77	18.85	63.62	62.63
9	88.12	26.88	115.0	113.5
10	70.27	23.23	93.50	93.34

specific conductance [$\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$]

を見積る関係式 (4) は, マヨネーズ原料として用いられる食酢中の酢酸以外の電導度寄与物質の影響も考慮して食酢について得られた関係式を用いた。なお, 混合溶媒系自身に依存する比電導度寄与分の重複を補正するため, (8) 式は混合溶媒系の示す比電導度を差し引いた関係式とした。実測比電導度と計算値 (Total) は平均 $1 \mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以内の偏差内で一致しており (2) 式の加成性が精度よく成立することが認められた。また電導度測定の精度を検討するため, 番号 1 の試料について 10 回の繰り返し実験を行った結果, 標準偏差 $0.4 \mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$, 変動係数 0.3% という良好な結果を得た。

前節の水-エタノール系を用いて測定した食塩含量と水-ピリジン混合溶媒系での実測比電導度を用いて酢酸含量を見積った結果を表 3 に示した。 κ_1 は水-エタノール系での実測比電導度と (1) 式を用いて見積った食塩含量を (3) 式に代入することによって算出した水-ピリジン混合溶媒系での当該食塩量の比電導度寄与分である。 κ_{total} は水-ピリジン混合溶媒系でのマヨネーズ 300 倍希釈液の実測比電導度である。水-ピリジン混合溶媒系で

Table 3. Estimation of AcOH Content in Mayonnaise

Sample No.	NaCl content (%)		κ_1 ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$)	κ_{total} ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$)	κ_2 ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$)	AcOH content (%)	
	argento- metry	present method*				present method**	alkali- metry
1	2.21	2.21	112.6	144.0	31.40	0.64	0.67
2	2.18	2.19	111.6	144.1	32.50	0.67	0.67
3	2.21	2.20	112.1	145.8	33.70	0.71	0.68
4	2.21	2.19	111.6	143.9	32.30	0.67	0.68
5	1.76	1.82	92.71	116.9	24.19	0.45	0.46
6	1.70	1.70	86.59	111.6	25.01	0.47	0.45
7	1.77	1.75	89.14	115.4	26.25	0.50	0.48
8	0.88	0.88	44.77	62.63	17.86	0.27	0.30
9	1.73	1.70	86.59	113.5	26.91	0.52	0.52
10	1.38	1.38	70.27	93.34	23.07	0.42	0.42

*: NaCl content estimated from measured specific conductance in water-EtOH (67 vol %) solvent system using eq. (1), κ_1 : calculated specific conductance of NaCl in water-pyridine (10 vol %) solvent system using eq. (3), κ_{total} : measured specific conductance for 300 times diluted solution of mayonnaise in water-pyridine (10 vol %) solvent system, κ_2 : $\kappa_{\text{total}} - \kappa_1$.

** : AcOH content estimated from κ_2 using eq. (4).

の酢酸の比電導度寄与分 κ_2 は κ_{total} より κ_1 を差し引くことによって求め、(4)式とこの κ_2 より酢酸含量を計算によって求めた。参考のために滴定法によって求めた食塩および酢酸含量を併記した。表から明らかなように本法によって得られた酢酸含量の計算値とアルカリ滴定法によって求めた酢酸含量とは 0.01% の平均偏差内で、同じく食塩含量は 0.02% の平均偏差内で良好な一致を示した。

以上の検討結果に基づきマヨネーズ中の食塩および酢酸換算酸含量測定法を次のように設定した。

(a) マヨネーズ希釈液: マヨネーズ 2.000 g を秤取し、脱イオン水 200 ml を加えホモジナイザーで攪拌混合する (100 倍希釈液)。

(b) 食塩含量: 希釈試料液 10 ml にエタノール 20 ml を加えて調製した測定液について比電導度を実測し、(1) 式に代入して食塩%を求める。

(c) 酢酸換算酸含量: 希釈試料液 10 ml にピリジン 3 ml および脱イオン水 17 ml を加えて調製した測定液の比電導度を実測する (κ_{total})。 (b) によって得られた食塩含量と (3) 式より、水-ピリジン系での食塩の比電導度寄与分を算出する (κ_1)、 κ_{total} から κ_1 を差し引いた値 (κ_2) を (4) 式に代入して酢酸含量を求める。

以上の演算操作は著者らの開発した有機酸含量測定装置 (Acilyzer) にマイクロコンピュータを導入することによって自動化が可能である。著者らは現在、水-エタノール系、水-ピリジン系での比電導度を実測するだけで、マヨネーズ中の食塩および酢酸換算酸含量をデジタルあるいはプリント表示する装置を試作中である。

要 約

水-エタノール混合溶媒、水-ピリジン混合溶媒を用いた電導度測定法に基づくマヨネーズ中の食塩および酢酸換算酸含量測定法を設定した。

(1) 水-エタノール (67 vol%) 混合溶媒系におけるマヨネーズの 300 倍希釈液の比電導度と食塩含量の間には (1) 式の関係が得られた。

$$y = 0.04561x - 0.0259 \quad (1)$$

x : 比電導度 ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$), y : 食塩含量 (%)

(2) 水-ピリジン (10 vol%) 混合溶媒中では、マヨネーズの 300 倍希釈液の示す実測比電導度値と食塩、酢酸それぞれの比電導度寄与分の計算値の和との間に良好な一致が見られ、(2) 式の関係式が成立した。

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_1 + \kappa_2 \quad (2)$$

κ_{total} : マヨネーズ希釈液の示す実測比電導度

κ_1 : 食塩の寄与による比電導度

κ_2 : 酢酸の寄与による比電導度

水-ピリジン (10 vol%) 混合溶媒系において、食塩および酢酸溶液の 300 倍希釈液の示す比電導度と含量との間には次の関係が成立した。

$$\text{食塩: } y = 0.01961x + 0.002 \quad (3)$$

$$\text{酢酸: } y = 0.02742x - 0.217 \quad (4)$$

x : 比電導度 ($\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$), y : 含量 (%)

(3) マヨネーズ 300 倍希釈液の水-エタノール (67 vol %) 混合溶媒系および水-ピリジン (10 vol%) 混合溶媒系での比電導度実測値と (1)~(4) 式を用いることによって、マヨネーズ中の食塩および酢酸換算酸含量を簡易、

迅速に求め得ることを示した。

(4) (1)式を用いて見積った食塩含量は銀滴定法で得られた値と 0.02% 以内の平均偏差で良好な一致を示し、本法で求めた酸含量値とアルカリ滴定法で得られた値は 0.01% 内の平均偏差で一致した。

終りに、モデルマヨネーズの提供を頂いたオリエンタル酵母工業株式会社および試料の一部を提供下さったキューピーマヨネーズ株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) Methods of Analysis-A.O.A.C-p. 558 (1975).
- 2) 堀口 博: 公害と毒・危険物 無機編 (三共出版), p. 215 (1973).
- 3) 岡山謙一・松本 清・山路博之・箴島 豊: 食品工誌, 25, 570 (1978).
- 4) 箴島 豊・松本 清・岡山謙一・沢村正義・芥田 三郎: 同上, 24, 136 (1977).
- 5) 玉虫怜太: 電気化学, 第1版 (東京化学同人), p. 55 (1970).
- 6) 日本化学会編: 新実験化学講座 18 界面とコロイド (丸善), p. 408 (1977).
- 7) 箴島 豊・岡山謙一・松本 清・坂根康伸・芥田 三郎: 食品工誌, 24, 221 (1977).
- 8) 永原太郎・岩尾裕之・久保彰治: 全訂食品分析法 (柴田書店), p. 166 (1977).
- 9) SPIVEY, H.O. and SHEDLOVSKY, T.: *J. Phys. Chem.*, 71, 2175 (1968).
- 10) 桜井芳人・斉藤道雄・東 秀雄編: 食料工業 (厚生閣), p. 293 (1961).

(昭和54年2月28日受理)

新 刊 紹 介

Fundamentals of Food Microbiology

MARION, L. FIELDS

食品微生物の最新の、実用的な入門書である。著者はミゾーリ・コロンビア大学 (University of Missouri-Columbia) で食品科学と栄養コース No. 372 の講義のテキストとして用いていたものを集成したと述べている。この分野の古典的名著, Mossel と Ingram の文献を基本として、過去数年間の講義経過中に得られた新しい情報を折込んである。その内容は次の通りである。

PREFACE

- 1 Food Microbiology—A Many-Faceted Science 1
- 2 Bacteria 18
- 3 Yeasts 33
- 4 Molds 59
- 5 Factors Influencing Growth of Spoilage Microorganisms 77
- 6 Microbiology of Fresh Fruits and Vegetables 93

7 Microbiology of Red Meats	104
8 Microbiology of Poultry Meat	120
9 Microbiology of Fish and Seafood	128
10 Microbiology of Eggs and Egg Products	142
11 Microbiology of Dehydrated Fruits, Vegetables, and Cereals	150
12 Microbiology of Canned Foods	165
13 Microbiology of Chemically Preserved Foods and Use of Ultraviolet Light in Food Establishments	182
14 Microbiology of Fermented Foods	191
15 Microbiology of Milk and Milk Products	204
16 Microbiology of Refrigerated and Frozen Foods	210
17 Food Poisoning and Contamination of Foods with Mycotoxins	217
18 Methods of Study and Review for Food Microbiology Examinations	255
332 頁, 21\$. AVI Publishing Co. Inc. Westport, Connecticut	