

ノート

塩水貯蔵野菜中の塩分の定量 (モール法と電位差滴定法との比較)

池田英貴, 山上薰, 富田健次*

**Determination of salinity of brine preserved vegetables.
(Comparison of potentiometry with Mohr's method)**

Hideki IKEDA, Kaoru YAMAKAMI, Kenji TOMITA
Yokohama Customs Laboratory
1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama, 231-8401 Japan

We have compared potentiometry with Mor's method for the determination of salinity of brine preserved vegetables. Generally speaking, the Mor's method which now Customs Laboratories adopt have larger error in salinity of determination - values for looking color change and deciding the end - point with color indicator, while potentiometry has smaller error for using the instrument and deciding the endo - point with the electrode.

In this experiment, Mohr's method was sometime unable or difficult to measure, as drop - values were unstable and over - titrated, while potentiometry, especially in case of using platinum electrode under the nitric acid condition, was rapid and trust - worthy in method, as drop - values were stable and close on prepared salinity - value. Though potentiometry can not be always applicable to determinate salinity of all food - stuff, we think potentiometry is now most trust - worthy method for that purpose.

1. 緒言

食糧自給率の低い日本において、食品は無くてはならない重要な輸入物品であるが、同時に国内産業保護のため高い関税をかけている物品でもある。このうち塩水漬しがついては酢酸が0.5%未満の場合、塩分が13%以上のものは実行関税率表0910.10号-1(基本15%, 協定12%)に、13%未満のものは、同0910.10号-2(基本5%, 協定3.8%, 特惠無税)に分類される。塩分の高い方が保存性は良いが、税金との兼ね合いで、塩分を上記の基準値すれすれに調製したものが申告されることがある。当関では、この様な貨物の分析依頼件数は多く。更に犯則嫌疑貨物ともなれば立証の必要性から、その検体数も増えるため、正確さとともに迅速さも要求される。

現在、税関においては塩分の定量法としてモール法が採用されている。モール法は最も簡便な定量法であるが、味噌・醤油のように着色していたり、有機酸・蛋白質・アミノ酸などを多量に含有していると、終点を示すクロム酸銀の発現が鈍り、硝

酸銀を過剰に加えてしまう傾向があると言われている。一方、電位差滴定装置による定量法では、上記含有成分の影響は非常に小さいと言われている¹⁾。

そこで、今回はこの塩分の定量に際し、塩水漬しが等の調製食品に含まれる共存成分のうち、有機酸・蛋白質・蛋白質分解物・アミノ酸が測定に与える影響を、モール法と電位差滴定法について比較しつつ、検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬及び試料

0.1N硝酸銀(容量分析用)・塩化ナトリウム(特級)

中和剤(炭酸ナトリウム)

指示薬(クロム酸カリウム)

有機酸(酢酸・クエン酸)・蛋白質(卵アルブミン)・蛋白質分解物(ペプトン)・アミノ酸(グルタミン酸ナトリウム)

分散媒(ツイン20(Polyoxyethylenesorbitan monolaur -

ate) = 滴定時に生成する塩化銀の凝集を防止)
 輸入塩水漬しうが（塩分 約 19%，酢酸 0.1%，クエン酸 0.2%）
 輸入塩水漬しうが（塩分 約 11%，酢酸 0.1%，クエン酸 0.4%）
 調製試料（塩分 12.50% ~ 12.52%，これに共存成分を加えて調製）

2.2 装置

電位差自動滴定装置（京都電子工業株）AT-117R・銀電極）

電位差自動滴定装置（京都電子工業株）AT-400WIN・白金電極）

2.3 実験

調製試料は、いずれも塩分を 12.50% ~ 12.52% で一定とし、共存成分（有機酸・蛋白質・蛋白質分解物・アミノ酸）を種々の想定した塩水貯蔵野菜の濃度（Table 1）に調製したものを準備した。

また塩水漬しうがについても 2 種類準備した。

Table 1 Concentration of ingredients of prepared samples and assumed commodities

Salinity : 12.50% ~ 12.52%

共存成分	含有量 (%)	想定調製品
有機酸 (酢酸)	0.1	塩藏しうが
	0.5	20.01項 境界値
	1.0	
	5.0	
有機酸 (クエン酸)	1.0	柑橘類
	2.0	梅干し
	3.0	
	6.0	
蛋白質 (卵アルブミン)	1.5	なす、白菜漬
	3.0	野沢菜漬
蛋白質分解物 (ペプトン)	12.0	醤油
	17.0	味噌
アミノ酸 (グルタミン酸 Na)		

2.3.1 モール法

調製試料および塩水漬しうがの溶液を 500 倍に希釈後、中和し、指示薬を加えて硝酸銀で滴定を行った。

2.3.2 電位差滴定法

モール法と同様、調製試料および塩水漬しうがの溶液を 500 倍に希釈し、銀電極は中性条件下で、白金電極は硝酸酸性下²⁾でそれぞれ滴定を行った。

3. 結果と考察

3.1 共存成分を含まない場合

共存成分が無い場合の結果を Table 2 に示す。

電位差滴定法の場合、白金電極では 12.51%，銀電極では 12.53% であるのに対し、モール法の場合 12.67% とかなり大きな値を示している。これは、モール法では指示薬を用い、その終点の変色を目で見て判別するため、実際の終点よりも色の変色による視認の終点が遅れることに由来するものと思われる。

3.2 共存成分を含む場合

共存成分を含む場合の結果をそれぞれ Table 3, Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 に示す。

Table 2 Determined - values of salinity in case of containing only NaCl

測定法	調製値(%)	定量値(%)	相対標準偏差(%)
モール法	12.52	12.67	1.60
電位差滴定法（銀電極）	12.51	12.53	0.48
電位差滴定法（白金電極）	12.50	12.51	0.08

Table3 Determined - Values of salinity

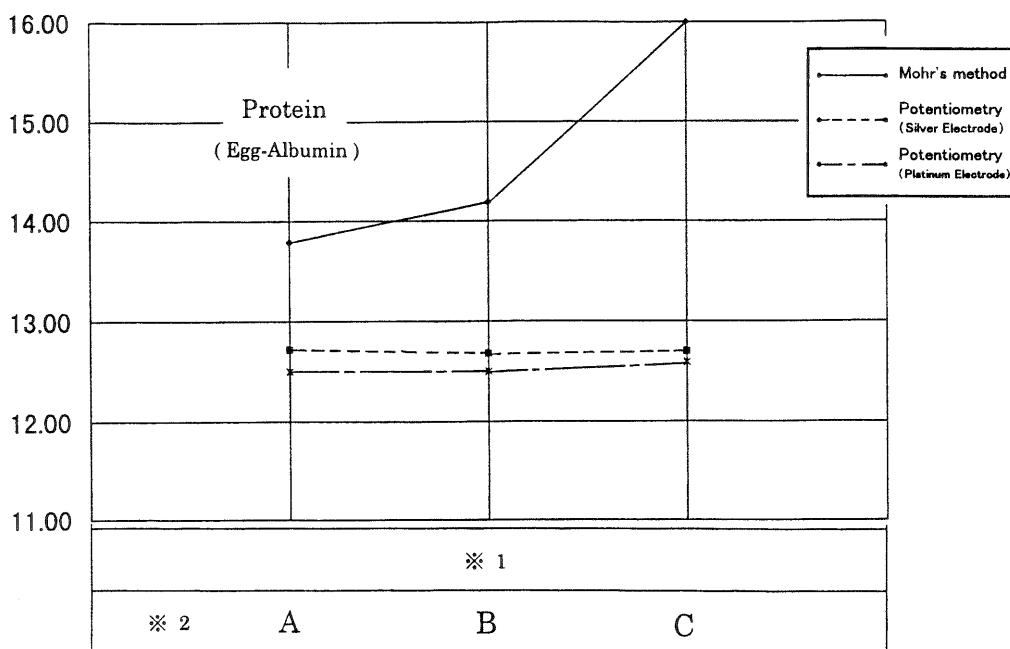
共存成分	濃度 *2	モール法 (%)		電位差滴定法 (%)				
		(銀電極)		(白金電極)				
		測定値	相対標準偏差	測定値	相対標準偏差	測定値	相対標準偏差	
*1 酢酸 クエン酸 グルタミン酸 Na	蛋白質を含む場合	A	13.79	*3	12.72	0.37	12.50	0.25
		B	14.19	*3	12.68	0.32	12.50	0.02
		C	不明	*3	12.70	0.37	12.59	0.39
	蛋白質分解物 を含む場合	A	12.96	*3	12.82	0.66	12.62	0.21
		B	14.03	*3	13.58	0.79	13.20	0.13
		C	14.94	*3	13.81	0.17	13.61	0.35
	アミノ酸を含む場合	A	12.87	0.49	12.85	0.36	12.59	0.38
		B	13.00	0.20	12.82	0.36	12.51	0.24
		C	12.88	0.60	12.75	0.00	12.50	0.10

*1 Concentration of ingredients : Acetic acid 0.5%, Citric acid 2.0%, Sodium Glutamate 2.0%

*2 Concentration of coexisting Protein : A 3.0%, B 12.0%, C 17.0%

*3 It is impossible to calculate for being unable or difficult to measure.

(Salinity : %)

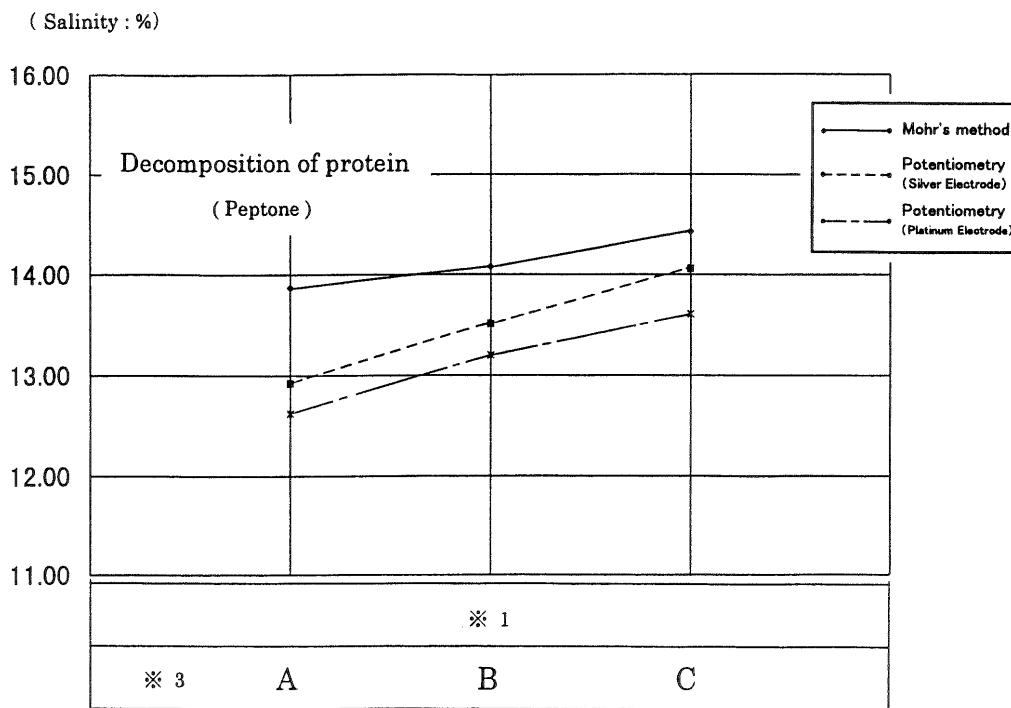


*1 Concentration of ingredients : Sodium Chloride 12.50%~12.52%, Acetic acid 0.5%, Citric acid 2.0%, Sodium Glutamate 2.0%

*2 Concentration of coexisting Protein : A 3.0%, B 12.0%, C 17.0%

Fig.1 Change of determined - value of salinity depending on the concentration of protein

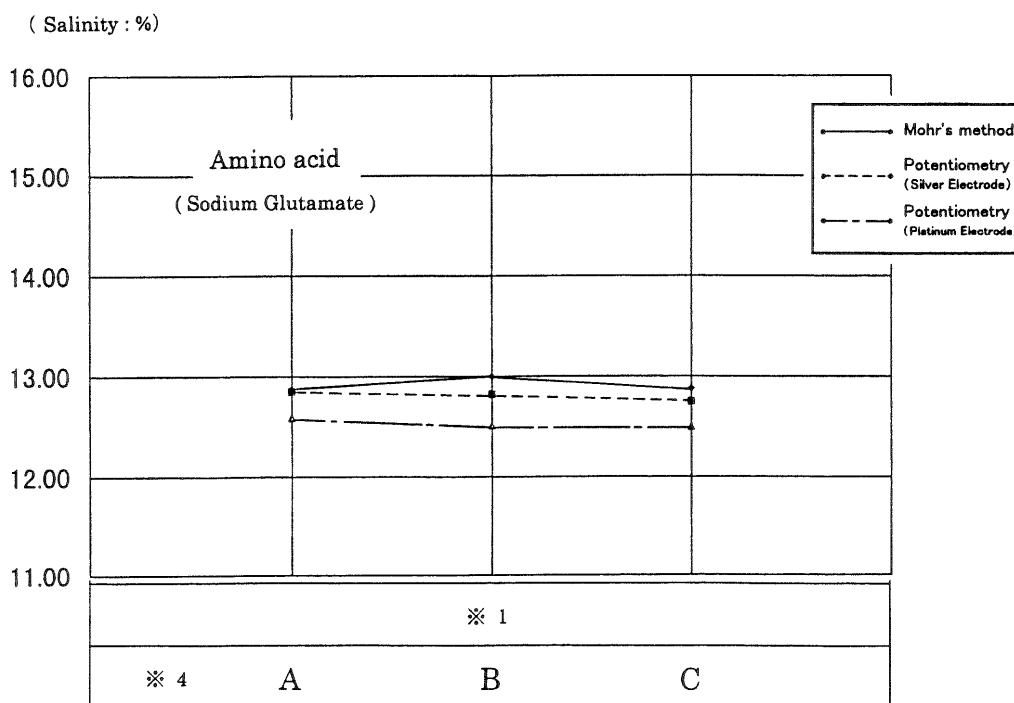
塩水貯蔵野菜中の塩分の定量（モール法と電位差滴定法との比較）



※ 1 Concentration of ingredients : Sodium Chloride 12.50%~12.52%, Acetic acid 0.5%, Citric acid 2.0%, Sodium Glutamate 2.0%

※ 3 Concentration of coexisting Decomposition of Protein : A 3.0%, B 12.0%, C 17.0%

Fig2 Change of determinated - value of salinity depending on the concentration of decomposition of protein



※ 1 Concentration of ingredients : Sodium Chloride 12.50%~12.52%, Acetic acid 0.5%, Citric acid 2.0%, Sodium Glutamate 2.0%

※ 4 Concentration of coexisting Amino acid : A 3.0%, B 12.0%, C 17.0%

Fig.3 Change of determinated - value of salinity depending on the concentration of amino acid

3.2.1

モール法では、蛋白質および蛋白質分解物の濃度の上昇に伴って、測定値の上昇がみられた。また終点の判別が非常に困難であるため滴定値のバラつきも大きく、終点不明のものも半数ほどあった（滴定データについては紙面より割愛した。）。

3.2.2

電位差滴定法では共存成分として蛋白質分解物を含む場合のみ、銀電極、白金電極ともに濃度の上昇に伴う測定値の上昇がみられた。銀電極と白金電極を比べると、白金電極の方が全体的に調製した塩分値に近く、共存成分の影響が小さいことがわかる。測定値のバラつきも小さく、その相対標準偏差は0.40%以下である。

3.2.3

これら有機酸、蛋白質、蛋白質分解物、アミノ酸といった共存成分が、硝酸銀を用いた塩分の定量法において測定値に影響を与える理由については、試料液中の塩素イオンと同様、銀イオンと反応するためとされている¹⁾。

蛋白質や蛋白質分解物は乳化剤（非イオン系界面活性剤）と同じ作用をするため³⁾、モール法の場合、指示薬の変色の判別が困難となり過滴定となる傾向があるため、結果として測定値は大きくなっていく。

一方の電位差滴定法では電極を用いて機械で測定するため、終点の乱れは全て共存成分が硝酸銀と反応することに由来している。そのため基本的には蛋白質および蛋白質分解物の濃度に比例して測定値は大きくなるはずである。しかし、共存成分中にクエン酸が含まれていると、蛋白質と銀イオンとの反応を防げるため、結果として蛋白質による影響は小さくなる。

銀電極において蛋白質を含む場合に測定値の変動に小さかったのはこのためと思われる（銀イオンは蛋白質と最も反応しやすい金属イオンの一つであり、クエン酸はこれら

金属イオンと蛋白質との反応を阻害することが知られている⁴⁾。）。

白金電極の場合は硝酸酸性下でありながら蛋白質分解物で影響がでている。多数回測定を行ったがバラつきが非常に小さいことから影響は蛋白質分解物そのものに由来すると思われるが、その理由については不明である。

3.3 塩水漬しあがの場合

塩水漬しあがの場合をTable 4, Fig. 4に示す。

3.3.1

塩水漬しあがではモール法、電位差滴定法とも終点は明瞭で、バラつきもほとんど無かったが、モール法の方が大きい値を示している（滴定データについては割愛した。）。

3.3.2

電位差滴定法においては分散媒の添加の有無による測定の違いについても比較を行った。

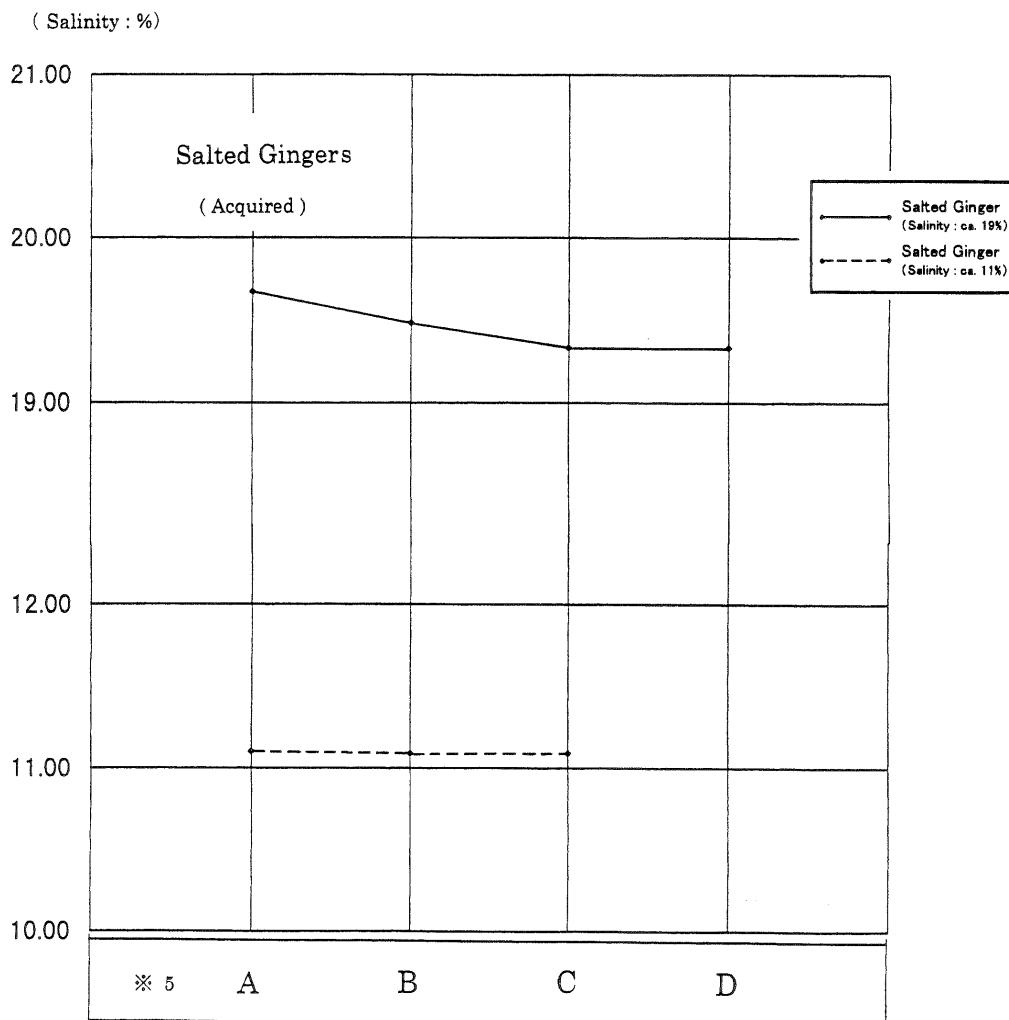
モール法や電位差滴定法のような硝酸銀を用いた塩分定量法の場合、測定中に塩化銀の沈殿が生じるため、この沈殿が硝酸銀を取り込んでしまい滴定は過剰となる傾向がある¹⁾。ここで分散媒を用いると沈殿が液中に分散するため、より正確に測定をすることが可能となる。[Fig. 4]において、塩分約11%の塩水漬しあがよりも、塩分約19%の塩水漬しあがの方が分散媒の添加の有無で差が大きくなるのはこのためと思われる。

3.4 分析所要時間について

モール法、電位差滴定法ともに塩分の測定の際の前処理と、1回の測定にかかる時間はあまり変わらない。しかし前述の通り、モール法では滴定値がバラつくために多数測定しないと平均がとれないのに対し、電位差滴定法では滴定値がバラつかないため測定回数が少なくてすむ。そのためトータルでみた場合、今回の経験からは、電位差滴定法を用いた方がモール法のおよそ二分の一から三分の一の時間、つまり、およそ二倍から三倍の検体数をこなせることになり非常に迅速であるといえる。

Table4 Determinated - values of salinity

塩水漬しあが	モール法(%)	電位差滴定法(%)	
		(銀電極)	(白金電極)
塩水漬しあが(塩分約19%) (TWEEN 20 添加)	19.67	19.48	19.33
塩水漬しあが(塩分約11%) (TWEEN 20 添加)	11.10	11.09	11.09



※ 5 Methods : A. Mohr's method, B. Potentiometry (Silver Electrode),
C. Potentiometry (Silver Electrode with Tween 20),
D. Potentiometry (Platinum Electrode with Tween 20 under Nitric acid condition)

Fig4 Comparison of determined - value of salinity among methods

4. 要 約

塩水漬しょうが等の調製食品中の塩分の定量についてモール法と電位差滴定法との比較を行った。現在、税関において採用しているモール法では、指示薬を用いて終点の変色を目で判別するため測定者によっては誤差が大きく、今回の結果からもモール法では測定不能あるいは困難による測定値のバラつきや過滴定が見られ、共存成分を含まない状態でも滴定過剰となる

傾向があった。一方の電位差滴定法では判別に電極を用いて機械で測定するため測定者による誤差は小さく、特に白金電極を使用した硝酸酸性下においては、調製した塩分値に近いことから非常に信頼性の高い定量法であることが確認された。また、その相対標準偏差の小ささから測定回数が少なくてすむため、かなりの分析時間が短縮でき、非常に迅速な方法であることも確認された。

文 献

- 1) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会, 食品分析法, 光琳, (1984)。
- 2) 堤 忠一, 小泉英夫, 海老根英雄, 日本食品工業学会誌, 15, (10), 461(1968)。
- 3) 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典, 6, (1989)。
- 4) 水島三一郎, 赤堀四郎, 蛋白質化学, 4, (1958)。