

電位差自動滴定装置を用いた肉中の塩分の測定方法の検討

安藤 利典*, 赤崎 哲也**, 長井 哲也*

Study on quantitative method for analyzing the salinity of meats by automatic potentiometric titrator

Toshinori ANDO*, Tetsuya AKASAKI** and Tetsuya NAGAI*

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

In the present Customs Analysis Methods, one automatic potentiometric titration method based on Mohr's method and two traditional titration methods (Mohr's method and Volhard's method) are referred to for determining the salinity of salted vegetables or meats. In general, automatic titration, compared with manual titration, has advantages in terms of accuracy and repeatability. However, only the traditional Volhard's method is recommended for determining the salinity of salted meats. In this study, we prepared some meats with a known NaCl content as test samples, and examined whether automatic potentiometric titration can be applied for accurate determination of NaCl in those meats. The contents of NaCl in the meats measured by an automatic potentiometric titrator according to Mohr's method were consistently higher than the theoretical values, whereas the values measured under the same condition after incineration of test samples were consistently lower than the theoretical values. When the contents of NaCl in the meats were measured by an automatic potentiometric titrator according to Volhard's method, the measured values were nearly equal to the theoretical values. Thus, it appears that the combination of automatic potentiometric titration and Volhard's method is adequate for the quantitative analysis of the salinity of salted meats.

1. 緒 言

塩分の含有割合は輸入食料品の関税率表における税番を決定する上で重要であり、特に第02類における塩蔵肉については、塩分濃度5%を境として生鮮肉と塩蔵肉に区別され、両者の間で税率格差が生じている（国内分類例規0210.20.1）。塩分の高い方が保存性は良いが、塩分が5%以上になると関税率が高くなるため、塩分が5%を僅かに下回る程度に調製したものが輸入申告される可能性があり、輸入食料品の塩分の測定には正確さが要求される。

現在、税関分析法では塩分の測定方法として、ホルハルト法（手動滴定法）、モール法（手動滴定法）及びモール法の原理を利用した電位差滴定法（装置滴定法）の3つの測定法が採用されているが、塩蔵肉をはじめとする調製肉中の塩分の測定には、手動滴定によるホルハルト法のみが採用されている。

電位差滴定法のような電位差自動滴定装置を用いた滴定法は、装置が電位の変動を連続してモニターし、終点を数値的に判断するため、手作業による滴定操作の下、測定者が指示薬の呈色で終

点を判断するホルハルト法やモール法に比べて精度・再現性の点で優れている。

そこで本研究では、塩蔵肉中の塩分の測定に電位差自動滴定装置が利用可能か否かの検証を目的として、既定量の塩化ナトリウムを添加した食肉を調製し、この試料について、(1) モール法の原理を利用した電位差滴定（以下「電位差滴定（モール法）」という。）、(2) 試料を完全に灰化することによって含有する有機物を除去した後、モール法の原理を利用した電位差滴定（以下「電位差滴定（灰化モール法）」という。）及び(3) ホルハルト法の原理を利用した電位差滴定（以下「電位差滴定（ホルハルト法）」という。）を行い、それらの結果を比較・検討した。

* 神戸税関業務部 〒650-0041 兵庫県神戸市中央区新港町12-1

** 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-3-5

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

豚肉（市販品）

さけ肉（市販品）

塩化ナトリウム（和光純薬、550°Cで4時間加熱後に使用）

2.1.2 試薬

硝酸銀（和光純薬）

クロム酸カリウム（米山薬品工業）

チオシアン酸アンモニウム（石津製薬）

過マンガン酸カリウム（和光純薬）

濃硝酸（和光純薬）

ジエチルエーテル（和光純薬）

硫酸第二鉄アンモニウム（米山薬品工業）

2.2 分析装置

装置：電位差自動滴定装置 702 型（メトローム・シバタ株式会社）

電極：複合銀電極 6.0450.100（メトローム・シバタ株式会社）

2.3 実験方法

2.3.1 塩化ナトリウム含有量既知の食肉試料の調製

豚肉及びさけの切り身の各々をミキサーで均質にし、それぞれから約1.9gを別々に採取した。これらの均質化した肉の各々に塩化ナトリウム約0.1gを添加し、その全量を検体とした。

2.3.2 電位差滴定（モール法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1 で調製した塩化ナトリウム含有量既知の豚肉試料について、税関分析法No.103に記載の前処理方法で検液を作成し、モール法の原理を利用した電位差滴定により塩化ナトリウムの定量を行った。豚肉自体に含まれる塩化物の影響を考慮し、豚肉のみの試料でプランク測定を行い、実測値からプランク値を差し引いた値を測定値とした。

2.3.3 電位差滴定（灰化モール法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1 で調製した塩化ナトリウム含有量既知の豚肉試料について、ガスバーナーで予め仮焼したものを550°Cのマッフル炉で完全に灰化し、モール法の原理を利用した電位差滴定により塩化ナトリウムの定量を行った。豚肉自体に含まれる塩化物の影響を考慮し、2.3.2と同様にプランク測定を行い、実測値からプランク値を差し引いた値を測定値とした。電位差滴定法の実験手順については税関分析法No.103に準拠した。

2.3.4 電位差滴定（ホルハルト法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1 で調製した塩化ナトリウム含有量既知の豚肉試料について、税関分析法No.106に記載の前処理操作を行った後、N/10チオシアン酸アンモニウム標準溶液（税関分析法No.106参照）を滴定液としてホルハルト法の原理を利用した電位差滴定により塩化ナトリウムの定量を行った。豚肉自体に含まれる塩化物の影響を

考慮し、2.3.2と同様にプランク測定を行い、実測値からプランク値を差し引いた値を測定値とした。

2.3.5 税関分析法 No.106 の手動滴定による測定値と装置滴定による測定値との比較

2.3.1 で調製した塩化ナトリウム含有量既知の豚肉試料について、手動滴定によるホルハルト法にて塩化ナトリウムの定量を行った。豚肉自体に含まれる塩化物の影響を考慮し、2.3.2と同様にプランク測定を行い、実測値からプランク値を差し引いた値を測定値とした。ホルハルト法の実験手順については税関分析法No.106に準拠した。これにより求めた測定値と2.3.4で求めた測定値との比較を行った。

2.3.6 電位差滴定（ホルハルト法）によるさけ肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1 で調製した塩化ナトリウム含有量既知のさけ肉試料について、2.3.4と同様の操作で塩化ナトリウムの定量を行った。さけ肉自体に含まれる塩化物の影響を考慮し、さけ肉のみの試料でプランク測定を行い、実測値からプランク値を差し引いた値を測定値とした。

3. 結果及び考察

3.1 電位差滴定（モール法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1により塩化ナトリウム含有割合約5%に調製した豚肉試料を電位差滴定（モール法）によりその塩化ナトリウムを定量した結果をTable 1に示す。

Table 1 Results of quantitative analysis of NaCl in pork samples by automatic potentiometric titration based on Mohr's method

Sample	Measured value[%]	Theoretical value[%]	Recovery[%]
1	4.87	4.851	100.4
2	5.05	4.998	101.0
3	4.98	4.883	102.0
4	4.98	4.845	102.8
5	4.99	4.862	102.6

The average value (0.10%) of three blank measurements was used as the blank value. "Measured values" were calculated by subtracting the blank value from the actual measured values.

回収率は全て100%を上回っており最大で102%台のものもあつたことから、測定値は一貫して理論値より若干高くなることが判明した。正の誤差を生じさせる理由については、たんぱく質やアミノ酸は硝酸銀中の銀イオンと反応するものであり¹⁾、プランク測定の際、少量の硝酸銀の滴下で終点に至るので、終点判定の前に検液中のたんぱく質やアミノ酸等に反応する銀イオンは少量であるが、サンプル測定の際の硝酸銀の滴定量はプランク測定の滴定量に比べて多量であるため、終点判定の前に検液中のたんぱく質やアミノ酸等に反応する銀イオンも多量となるためであると考えられる。回収率が100~102%とばらついている理由については、

検液中のたんぱく質やアミノ酸等が、塩化物イオンと銀イオンの沈殿生成が終了後銀イオンと反応し、電位変化が乱れるため、終点判定が困難になるためであると考えられる²⁾。このことから、電位差滴定（モール法）は、厳密な豚肉中の塩分の測定に適していないことが判明した。

3.2 電位差滴定（灰化モール法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量

3.1 の実験結果より、税関分析法 No.103 に記載の前処理方法では、肉由来のたんぱく質やたんぱく質分解物等が検液中に共存し、それらがモール法による塩素の定量分析に対して影響を与えることが確認されたので、検体中の有機物を除去するために前処理として灰化操作を追加した。

2.3.1 により塩化ナトリウム含有割合約 5%に調製した豚肉試料を電位差滴定（灰化モール法）によりその塩化ナトリウムを定量した結果を Table 2 に示す。

Table 2 Results of quantitative analysis of NaCl in pork samples by automatic potentiometric titration based on Mohr's method after incineration

Sample	Measured value[%]	Theoretical value[%]	Recovery[%]
1	4.47	4.539	98.5
2	4.97	5.072	98.0
3	5.00	5.114	97.8
4	4.63	4.735	97.8
5	4.84	4.897	98.8

The average value (0.04%) of three blank measurements was used as the blank value. "Measured values" were calculated by subtracting the blank value from the actual measured values.

回収率は 97~98% 台であることから、測定値は理論値よりも若干低くなることが判明した。これは、試料を灰化するとき、陽イオン元素の量よりリン酸や硫酸イオンなどが過剰に存在するため、食塩中の塩化物イオンはこれらの過剰の陰イオンにより置換され揮散損失するためであると考えられる²⁾。このことから、電位差滴定（灰化モール法）は、厳密な豚肉中の塩分の測定に適していないことが判明した。

3.3 電位差滴定（ホルハルト法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1 により塩化ナトリウム含有割合約 5%に調製した豚肉試料を電位差滴定（ホルハルト法）により、その塩化ナトリウムを定量した結果を Table 3 に示す。

Table 3 Results of quantitative analysis of NaCl in pork samples by automatic potentiometric titration based on Volhard's method

Sample	Measured value[%]	Theoretical value[%]	Recovery[%]
1	4.86	4.904	99.1
2	4.86	4.883	99.5
3	4.88	4.930	99.0
4	4.96	4.999	99.2
5	5.01	5.038	99.4
6	5.04	5.070	99.4
7	5.19	5.239	99.1
8	4.75	4.780	99.4
9	5.16	5.201	99.2
10	4.94	4.973	99.3

The average value (0.12%) of three blank measurements was used as the blank value. "Measured values" were calculated by subtracting the blank value from the actual measured values.

回収率は全て 99% 台であることから、測定値と理論値はほぼ一致していることが判明した。よって、電位差滴定（ホルハルト法）による豚肉中の塩分の測定は可能と思われる。

3.4 税関分析法 No.106 の手動滴定による測定値と装置滴定による測定値との比較

2.3.1 により塩化ナトリウム含有割合約 5%に調製した豚肉試料を税関分析法 No.106 に従い、手動滴定によりその塩化ナトリウムを定量した結果を Table 4 に示す。

Table 4 Results of quantitative analysis of NaCl in pork samples by Volhard's method (manual titration)

Sample	Measured value[%]	Theoretical value[%]	Recovery[%]
1	5.31	5.379	98.7
2	4.78	4.797	99.6
3	4.68	4.707	99.4
4	5.36	5.444	98.5
5	5.20	5.257	98.9
6	4.34	4.396	98.7
7	5.31	5.375	98.8
8	4.31	4.360	98.9
9	5.23	5.279	99.1
10	5.04	5.112	98.6

The average value (0.08%) of three blank measurements was used as the blank value. "Measured values" were calculated by subtracting the blank value from the actual measured values.

また、Table 3 及び 4 より、ホルハルト法を手動滴定と装置滴定で実施した場合の回収率のばらつきを散布図として Fig.1 に示す。

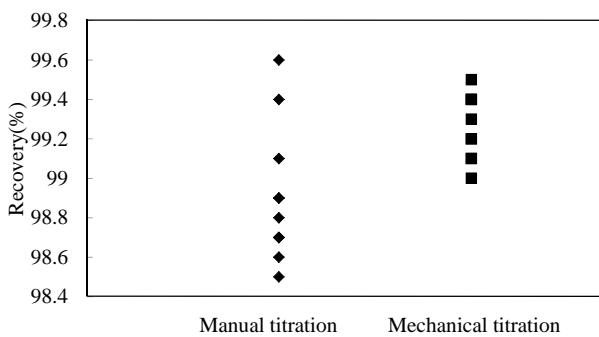


Fig.1 Scattergrams of the recoveries obtained from manual titration and automatic titration, in Volhard's method

Pork samples containing NaCl at 5 wt% were used for the experiments.

次に、ホルハルト法を手動滴定と装置滴定で実施した場合のそれらの測定値の標準偏差と変動係数を Table 5 に示す。

Table 5 Evaluation of the titrating accuracies in the manual and the automatic Volhard's method

	Manual titration	Mechanical titration
Average of recovery	98.9	99.3
Standard deviation	0.35	0.17
Coefficient of variation	0.36	0.17

Fig.1 より、装置滴定による測定値のばらつきは、手動滴定による測定値のばらつきよりも小さいことが分かる。また、Table 5 に示すように、各滴定法における回収率は、いずれも良好であり、また各滴定法における標準偏差及び変動係数についても、装置滴定が 0.17 及び 0.17%、手動滴定が 0.35 及び 0.36% といずれも良好であった。

以上のことから、電位差自動滴定装置を用いた滴定は手動による滴定と比較しても問題ないといえる。

3.5 電位差滴定（ホルハルト法）によるさけ肉試料中の塩化ナトリウムの定量

2.3.1 により塩化ナトリウム含有割合約 5% に調製したさけ肉試料について、電位差滴定（ホルハルト法）での塩化ナトリウムを定量した結果を Table 6 に示す。

Table 6 Results of quantitative analysis of NaCl in salmon samples by automatic potentiometric titration based on Volhard's method

Sample	Measured value[%]	Theoretical value[%]	Recovery[%]
1	4.98	5.013	99.3
2	4.95	4.971	99.6
3	4.92	4.956	99.3
4	4.92	4.950	99.4
5	5.09	5.093	99.9
6	5.00	5.026	99.5
7	5.00	5.013	99.7
8	4.99	5.002	99.8
9	5.14	5.159	99.6
10	5.06	5.068	99.8

The average value (0.08%) of three blank measurements was used as the blank value.
“Measured values” were calculated by subtracting the blank value from the actual measured values.

10 回測定での回収率は全て 99% 台であり、その標準偏差及び変動係数はそれぞれ 0.21 及び 0.21% であることから、さけ肉試料中の塩化ナトリウムの定量についても電位差滴定（ホルハルト法）で正確かつ精度の良い測定が可能であることが分かった。

4. 要 約

本研究では、電位差自動滴定装置を用いた塩蔵肉中の塩分の測定が可能かどうかの検証として、既定量の塩化ナトリウムを添加した食肉（豚肉及びさけ肉）を調製し、これらの試料について、(1) 電位差滴定（モール法）、(2) 電位差滴定（灰化モール法）及び(3) 電位差滴定（ホルハルト法）で塩化ナトリウムを定量し、それらの結果を比較・検討した。

電位差滴定（モール法）による豚肉試料中の塩化ナトリウムの定量値は、常に理論値よりも若干高い値になるが、電位差滴定（灰化モール法）による塩化ナトリウムの定量値は、常に理論値よりも若干低い値になることが判明した。

電位差滴定（ホルハルト法）による塩化ナトリウムの定量では、豚肉及びさけ肉の試料のいずれも、得られた測定値は理論値とほぼ一致することが確認された。

よって、塩蔵した豚肉及びさけ肉については、電位差滴定（ホルハルト法）による塩分の正確な測定が可能と思われる。また、ホルハルト法について、装置滴定による測定値と手動滴定による測定値とを比較し、装置滴定の方が手動滴定よりも精度の良いことを確認した。

文 献

- 1) 池田英貴, 山上薰, 富田健次 : 関税中央分析所報, **38**, 7(1998).
- 2) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会 : “食品分析法”, P.370(1992), (光琳) .
- 3) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会 : “食品分析法”, P.365(1992), (光琳) .