

魚卵中の塩分の定量について

川崎 久美子*, 大類 仁*, 村上 孝之*, 山崎 光廣*

Study of the Quantitative Analysis of Salt Content in Roes

Kumiko KAWASAKI*, Hitoshi ORUI*, Takayuki MURAKAMI* and Mitsuhiro YAMAZAKI*

*Tokyo Customs Laboratory 2-7-11, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

In the Customs Tariff Schedule, salted roes (salted fish-eggs) are classified under subheading 0305.20, fresh or cold storage roes are classified under subheading 0302.90 and frozen roes are classified under subheading 0303.90. In the Schedule, roes are classified differently depending on their salt contents, and there is a big disparity in tariff rates between the classifications. Cod roes classified under headings 03.02, 03.03 and 03.05 are designated import quota (IQ) items under the Import Trade Control Order, and import quotas differ depending on their headings. Consequently, accurate quantification of the salt content in roe is required for proper tariff classification. In this study of roes such as cod roe, salmon roe and others, we prepared sample solutions by four different methods (water extraction, homogenization, and two different ashing methods) and conducted a quantitative analysis of their salt contents using a potentiometric titrator. As a result, the water extraction method was found to be the most prompt and appropriate sample preparation method for the quantitative analysis of the salt content in roe.

1. 緒 言

2. 実 験

たらこ、いくらなどの魚卵は、塩分の含有量等によって関税率表における分類及び税率が異なり、生鮮及び冷蔵のものは関税率表第 0302.90 号 (税率 3.5%又は 5.6%*)、冷凍のものは第 0303.90 号 (税率 3.5—4.2%*)、塩蔵のものは第 0305.20 号 (税率 2.8—10%*)、キャビア代用物は第 1604.32 号 (税率 6.4%*) に分類され、税率格差が大きい。また、第 03.02 項、第 03.03 項及び第 03.05 項に該当するたらの卵は、輸入貿易管理令により輸入制限品目 (IQ) に指定され、項ごとに輸入割当数量が異なっている。したがって、魚卵は、関税率表の分類及び IQ 該当の有無を判別する上で、塩分の定量が必要である。

税関分析法には、塩水貯蔵野菜、塩蔵肉等の塩分の定量方法^{1),2)}が定められているが、魚卵中の塩分の定量方法については、統一的分析方法が定められていない。

また、これまで、さけの塩分の定量法について報告されているが³⁾、魚卵中の塩分の定量法に関する報告はない。

本研究では、たらこ、いくらなどの魚卵について、いくつかの方法により、塩分定量用の試料溶液を調製し、電位差滴定装置によって塩分の定量を行い、魚卵中の塩分の正確な定量を行うための最適な分析条件の検討を行ったので報告する。

* 括弧内の税率は WTO 税率 (又は暫定税率)。

2.1 試料

試料は、輸入品のたらこ (cod roe) 2 種類、いくら (Ikura) 2 種類、すじこ (Suziko) 1 種類及びかずのこ (herring roe) 1 種類並びに市販品のたらこ 4 種類及びいくら 1 種類を用いた。

試料の詳細については、Table 1 のとおりである。

Table 1 List of samples used in this study

sample name	collection	origin	remarks
cod roe-1	imported	U.S.A	
cod roe-2	imported	U.S.A	*
cod roe-3	commercial product	Russia or U.S.A	
cod roe-4	commercial product	Russia or U.S.A	
cod roe-5	commercial product	unknown	
cod roe-6	commercial product	Russia or U.S.A	
Ikura-1**	imported	U.S.A	*
Ikura-2**	imported	Canada	*
Ikura-3**	commercial product	Japan	*
Suziko***	imported	U.S.A	
herring roe	imported	Denmark	*

* roe without the ovarian membrane

** “Ikura” means salmon roe prepared by removing the ovarian membrane.

*** “Suziko” means salmon roe covered with the ovarian membrane.

2.2 分析装置及び測定条件

2.2.1 電位差滴定装置

装置：自動滴定装置 GT-200 型（三菱化学アナリテック製）

滴定液：0.1 mol/L 硝酸銀水溶液

測定イオン：塩化物イオン

データ：1-3 回測定の平均値

2.2.2 イオンクロマトグラフ

装置：イオンクロマトグラフ IC-2010（東ソー製）

溶離液：メタンスルホン酸 3.0 mM

18-クラウン-6-エーテル 0.4 mM

ヒスチジン 0.2 mM

流速：0.7 mL/min

注入量：10 μ L

温度：40 $^{\circ}$ C

測定イオン：ナトリウムイオン

データ：3 回測定の平均値

2.3 分析方法

2.3.1 試料の前処理

すじこ及びたらこのように、卵巣膜が付着している魚卵については、以下のような前処理を行った。

すじこは、卵巣をほぐして卵を数個の塊にし、卵巣膜が付着したままサンプリングを行った。

たらこ（たらこ-2 を除く。）は、卵巣膜を除去し、卵を混合して均質にした後、サンプリングを行った。

たらこ-2、いくら及びかずのこについては、特段の前処理を行わず、そのまま試料とした。

2.3.2 試料溶液の調製

2.3.2 (1) 水抽出法

塩分の含有量に応じて試料 3-7 g を 100 mL 容メスフラスコに量り取り、これに約 60 mL の純水を加え、振とう抽出を 30 分間行った。抽出操作後、純水を加え、定容した後、ろ過した。

2.3.2 (2) ホモジナイズ法

塩分の含有量に応じて試料 3-7 g をビーカーに量り取り、これに少量の純水を加えてホモジナイザーに移し入れ、均質にした。これを 100 mL 容メスフラスコに移し入れ、純水を加え、定容した後、ろ過した。

2.3.2 (3) 灰化法 1

塩分の含有量に応じて試料 3-7 g をるつばに量り取り、105 $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥し、さらに 80 $^{\circ}$ C で 1 時間真空乾燥させた後、ガスバーナーで予備灰化したものを 550 $^{\circ}$ C のマッフル炉で 4 時間灰化させた。るつばに純水を加えて灰化物を超音波抽出した後、100 mL 容メスフラスコに移し入れ、純水を加えて定容した。

2.3.2 (4) 灰化法 2

試料 3-7 g をるつばに量り取り、これに 1%または 10%炭酸ナトリウム溶液を 5 mL 加えた。その後の灰化の操作は、上記 2.3.2 (3) の灰化法 1 と同様とした。

2.3.3 塩分の測定

上記 2.3.2 で調製した各試料溶液について、塩分の含有量に応じ

てホールピペットで一定量を量り取り、電位差滴定装置で塩化物イオンを測定し、塩分に換算した。また、試料溶液を 2,500-50,000 倍に希釈し、イオンクロマトグラフでナトリウムイオンを測定した。

2.3.4 塩分回収率

たらこといくらについて、それぞれ 1 L 容三角フラスコに魚卵を約 150 g 取り、これに約 500 mL の純水を加え、30 分間振とうを行い、ざるにあけて水を切った。この操作を繰り返し 4 回行った後、付着した水分をキムタオルで拭き取った。純水で洗浄した魚卵について、6-12 g を量り取り、2.3.2 の水抽出法及びホモジナイズ法により試料溶液を調製し、電位差滴定装置で塩分を測定した。

次に、純水で洗浄した魚卵 6 g をメスフラスコに量り取り、乳鉢で細かく砕いた塩化ナトリウムを魚卵に対して 1-10%の範囲で一定量を加え、混合した。これを冷蔵庫内に 5 日間静置し、魚卵に塩化ナトリウムを浸透させた。これらについて、2.3.2 の水抽出法及びホモジナイズ法により試料溶液を調製し、電位差滴定装置で塩分を測定し、回収率を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 試料溶液の調製方法の検討

たらこ、いくら等の数種類の魚卵について、水抽出法、ホモジナイズ法、灰化法 1 及び灰化法 2 の 4 種類の方法によって試料溶液を調製し、電位差滴定装置で塩分を測定して、塩分の測定値に対する試料溶液の調製方法の影響を検討した。

3.1.1 水抽出法とホモジナイズ法の比較

たらこといくらについて、水抽出法及びホモジナイズ法で試料溶液を調製し、電位差滴定装置で塩分を測定した結果を Table 2 に示す。水抽出法とホモジナイズ法について、同一試料の両者の塩分の測定値を比較すると、両者の値の差は 0.1%以下であり、ほとんど違いは見られなかった。

Table 2 The salt contents in roe samples prepared either by the water extraction method or by the homogenization method

sample	salt content(% w/w)	
	water extraction method	homogenization method
cod roe-3	4.0	4.0
cod roe-4	5.1	5.2
Ikura-1	2.5	2.5
Ikura-2	1.7	1.8

The salt content was calculated based on the potentiometric determination of chloride ions in sample solutions.

3.1.2 水抽出法と灰化法 1 の比較

たらこ、いくら、すじこ及びかずのこについて、水抽出法及び灰化法 1 で試料溶液を調製し、電位差滴定装置で塩分を測定した結果を Table 3 に示す。

Table 3 The salt contents in roe samples prepared either by the water extraction method or by the ashing method 1

sample	salt content(% w/w)	
	water extraction method	ashing method 1
cod roe-1	5.5	5.1
cod roe-2	6.0	5.7
cod roe-3	4.9	4.6
cod roe-4	5.1	4.9
cod roe-5	0.4	0.0
Ikura-1	2.6	1.0
Ikura-2	1.6	0.4
Ikura-3	2.5	1.1
Suziko	6.3	4.9
herring roe	15.1	14.8

The salt content was calculated based on the potentiometric determination of chloride ions in sample solutions.

水抽出法と灰化法1で調製した試料溶液の塩分測定値を比較すると、測定した全ての魚卵について、水抽出法よりも灰化法1の方が低い値になっている。特に、いくらでは、灰化法1で調製したものの塩分測定値が、水抽出法で調製したものの半分以下になっていた。これは、魚卵の灰化の過程で塩化物イオンの一部が失われたことにより、塩分が低く測定されたと考えられる^{4),5)}。

3.1.3 灰化法1と灰化法2の比較

いくら及びたらこについて、水抽出法、灰化法1及び灰化法2により調製し、電位差滴定装置で測定した塩分をTable 4に示す。炭酸ナトリウムを加えずに灰化法1により灰化を行うと塩化物イオンが減少するが、灰化法2により炭酸ナトリウム溶液を添加して塩基性にするにより、塩化物イオンの減少がかなり抑えられることがわかる。しかし、炭酸ナトリウムを加えることによって、塩化物イオンの減少が必ずしも完全に抑えられるわけではなかった。

Table 4 The salt contents in roe samples prepared by the four different conditions

sample	salt content(% w/w)			
	water extraction method	ashing method 2 with 10% Sodium Carbonate	ashing method 2 with 1% Sodium Carbonate	ashing method 1
Ikura-1	2.6	2.4	2.1	1.0
Ikura-2	1.6	1.6	1.3	0.4
cod roe-1	5.5	— (†)	5.2	5.1

† no data

The salt content was calculated based on the potentiometric determination of chloride ions in sample solutions.

3.1.4 魚卵の塩分定量のための試料調製方法の比較

灰化法1及び灰化法2では、灰化の過程で魚卵中の塩化物イオンの一部が失われることが確認されたため、塩分の正確な定量はできない。

水抽出法とホモジナイズ法は、塩分の測定値にほとんど違いが見られなかったが、ホモジナイズ法では、試料を均質化するための手間と時間を要するのに対し、水抽出法では、単に試料に純水を加えて振とう抽出するだけなので、水抽出法の方がより簡便で迅速な方法といえる。

3.2 魚卵を純水で洗浄した後の塩分

たらこ-6及びいくら-2について、魚卵を純水で洗浄した後、水抽出法及びホモジナイズ法で調製したものの塩分をTable 5に示す。たらこ-6及びいくら-2を純水で洗浄したものは、水抽出法、ホモジナイズ法、いずれも塩分は0.0%であった。このように、魚卵を純水で洗浄することにより、塩分が0.0%になることがわかった。

Table 5 The salt contents in roe samples previously washed with water and prepared using two different methods

preparation method	salt content(% w/w)	
	cod roe-6	Ikura-2
water extraction method	0.0	0.0
homogenization method	0.0	0.0

The salt contents were calculated based on the potentiometric determination of chloride ions in sample solutions.

3.3 水抽出法及びホモジナイズ法による塩分回収率

たらこ-6及びいくら-2について、純水で洗浄した魚卵に、一定量の塩化ナトリウムを添加し、水抽出法及びホモジナイズ法によりそれぞれ試料溶液を調製し、電位差滴定装置で測定した塩分の回収率をFig.1及びFig.2に示す。

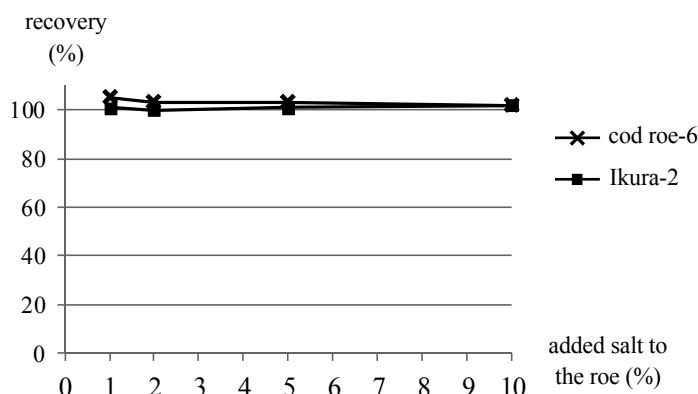


Fig. 1 Recovery rates of the salt added to roe samples by the water extraction method.
The recoveries were calculated based on the potentiometric determination of chloride ions in sample solutions.

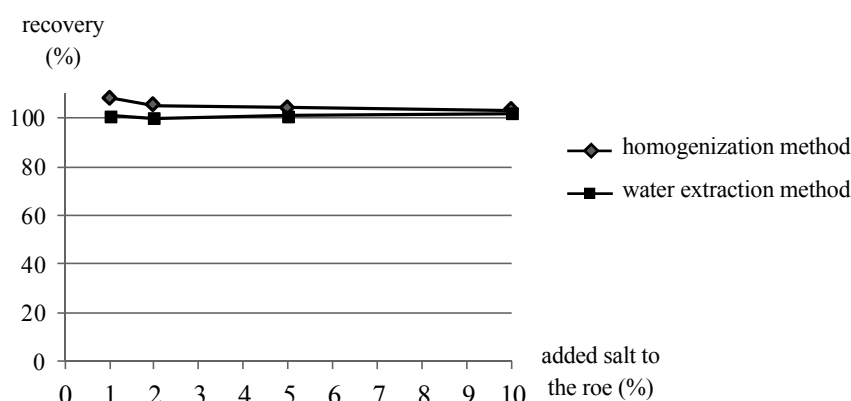


Fig. 2 Recovery rates of the salt added to "Ikura-2" sample by two different preparation methods.
The recoveries were calculated based on the potentiometric determination of chloride ions in sample solutions.

Fig.1 に示すように、水抽出法による塩分の回収率は、たらこ-6 及びいくら-2 はいずれも 100%に近い値（たらこ-6：102–105%、いくら-2：100–102%）となり、水抽出法による塩分回収率は、良好な結果が得られた。また、Fig.2 に示すように、いくら-2 について、水抽出法及びホモジナイズ法による塩分回収率は、いずれも 100%に近い値（水抽出法：100–102%、ホモジナイズ法：103–108%）となり、ほぼ良好な結果が得られた。

水抽出法及びホモジナイズ法のいずれの場合も塩分回収率が 100%よりも高くなっていることから、これらの方法で測定される塩分は、実際の塩分よりもやや高い値を示す可能性がある。

3.4 灰化によるナトリウムイオンと塩化物イオンの測定値の変化

各試料について水抽出法及び灰化法 1 により試料溶液を調製し、イオンクロマトグラフ及び電位差滴定装置でそれぞれ測定したナトリウムイオン及び塩化物イオンの含有割合を Fig.3 に示す。ナトリウムイオンの割合は灰化によりあまり変化していないのに対し、塩化物イオンの割合は灰化により減少していることがわかる。特に、いくらでは、灰化による塩化物イオンの減少が顕著にみられる。

水抽出法及び灰化法 1 により試料溶液を調製したときのナトリウムイオンに対する塩化物イオンのモル比を Table 6 に示す。

Table 6 Molar ratios of chloride ion to sodium ion in roe samples

sample	molar ratio of chloride ion to sodium ion, Cl^-/Na^+	
	water extraction method	ashing method 1
cod roe-1	0.9	0.8
cod roe-2	0.9	0.8
Ikura-1	1.1	0.6
Ikura-2	1.1	0.4
Ikura-3	1.1	0.6

たらこ-1 及びたらこ-2 では、灰化によりナトリウムイオンに対する塩化物イオンのモル比 (Cl^-/Na^+) が 0.9 から 0.8 へ減少している。また、いくら-1 及びいくら-3 は、灰化によりモル比 (Cl^-/Na^+) が 1.1 から 0.6 へ、いくら-2 は、モル比 (Cl^-/Na^+) が 1.1 から 0.4 へ著しく減少している。灰化法 1 によりモル比 (Cl^-/Na^+) が減少していることから、灰化の過程で塩化物イオンが減少していることがわかる。

以上のように、灰化法 1 で試料溶液を調製し、電位差滴定装置で塩分を測定した場合には、試料の灰化の過程で塩化物イオンが減少することにより、水抽出法及びホモジナイズ法で試料溶液を調製した場合と比較して、塩分の測定値が低くなることがわかった。

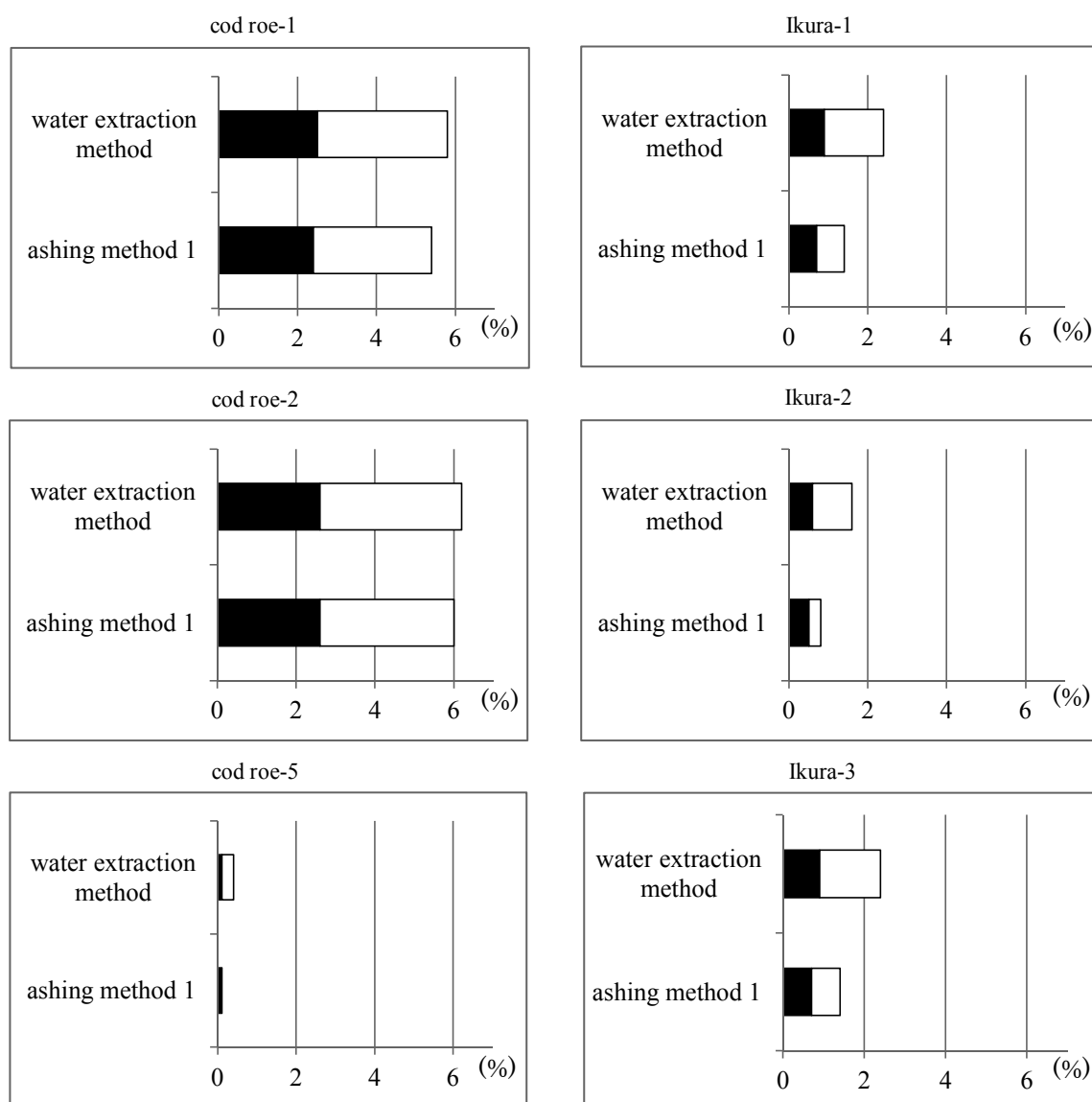


Fig. 3 Determination of sodium and chloride ions in roe samples prepared either by the water extraction method or by the ashing method 1.

Sodium and chloride ions in the prepared sample solutions were respectively determined by ion chromatography and potentiometric titration. Bars mean (■) percentage of sodium ion (w/w%) and (□) percentage of chloride ion (w/w%).

4. 要 約

本研究では、たらこ、いくらなどの魚卵について、魚卵中の塩分の正確な定量を行うために、水抽出法、ホモジナイズ法、灰化法 1 及び灰化法 2 の 4 つの試料調製方法を比較し、最適な分析条件の検討を行った。

灰化法 1 及び灰化法 2 では、灰化の過程で魚卵中の塩化物イオ

ンが減少するため、塩分の正確な定量はできなかった。

水抽出法とホモジナイズ法を比較した結果、水抽出法がより迅速に塩分の定量ができることがわかった。

魚卵中の塩分の定量は、水抽出法またはホモジナイズ法により試料溶液を調製し、電位差滴定装置で測定することにより、ほぼ良好な結果が得られたが、いずれも実際の塩分よりもやや高い値を示す可能性があり、さらなる検討が必要である。

文 献

- 1) 関税中央分析所ホームページ：税関分析法「塩蔵貯蔵野菜等の塩分の定量分析法」.
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_103_j.pdf)
- 2) 関税中央分析所ホームページ：税関分析法「塩蔵肉の塩分の定量分析法」.
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_106_j.pdf)
- 3) 水城勝美，関幸恵：関税中央分析所報，**30**，33 (1991).
- 4) 永原太郎，岩尾裕之，久保彰治：“全訂食品分析法”，P167 (1964)，(柴田書店).
- 5) 科学技術庁資源調査会編：“四訂日本食品標準成分表”，P.28 (1982)，(大蔵省印刷局).