

琉球大学学術リポジトリ

食品中の食塩の定量法： 亜硫酸によるナトリウム沈澱法の適用性(家政学科)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 桂, 正子, Katsura, Masako メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/4534

食品中の食塩の定量法

— 蔗酸によるナトリウム沈澱法の適用性 —

桂 正 子*

Masako KATSURA : Determination of salt in food by application
of sodium oxalate method.

I 緒 言

食品中の食塩の定量法には Mohr 法, Volhard 法および炎光光度計を用いる方法があり, 食品の種類によっては直接 Mohr 法を適用するものと灰化してから定量するもの等がある。直接 Mohr 法を適用した場合には過剰滴定による正の誤差が指摘されている。¹⁾ また妨害有機物を除去する方法として灰化法が適用されているが, 灰化によって塩素の揮散損失が考えられるので食塩定量に負の誤差を与えるとい²⁾ われている。³⁾

著者は食品中の食塩の定量法について迅速かつ炎光光度計のような特別の器機を要しない方法として EDTA およびトリエタノールアミンの共存下における蔗酸によるナトリウム沈澱法を食品の分析に適用し, 炎光々度法および Volhard 法と比較検討した結果, 食品中の食塩分析法に充分適用できると思われる所以報告する。⁴⁾

II 試薬および装置

1. 炎光分析に用いた炎光光度計は島津コタキ FP-3 型を用い, ナトリウム分析用干渉フィルターを用いて測定した。
2. 混合試薬溶液: EDTA $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4 g, 蔗酸 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4 g, トリエタノールアミン 30 g を水にとかして 100 ml にするとなっているが, EDTA $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が入手できなかったのでドータイト EDTA $\cdot 2\text{Na}_7.2$ g を用い, 蔗酸 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.4 g, トリエタノールアミン 30 g を水にとかして 100 ml となし, 生じた白色沈澱を 30 分間氷冷後, 溶液を東洋濾紙 No. 5 A で濾過して用いた。この場合試料中のナトリウム定量に際しては常に空値を求める必要がある。
3. 滴定液: 試料中のナトリウム量により 5 ~ 10 mg は 0.05 N 液, 5 mg 以下は 0.025 N の過マンガン酸カリウムを用い, 常法により煮沸し, 一昼夜暗所に保存したものをグラスフィルターで濾過したものと標準の蔗酸溶液で標定して用いた。
4. 標準硝酸銀溶液: 1 級硝酸銀約 17 g を水 1 l に溶解し, これを標準食塩水 (0.1000 N) で標定した。チオシアン酸カリウム溶液の濃度は標準硝酸銀溶液による間接標定によりその濃度を決定した。標定の結果はいずれも 0.1027 N であった。
5. 第二鉄指示薬: 鉄ミヨウバン 25 g を水 250 ml に溶かし, 硝酸 150 ml を加えて加熱し 15 分間沸騰したものを褐色びんに保存する。
6. 99.5% エチルアルコール, 90% エチルアルコール, アセトン, 硫酸その他の試薬はすべて 1 級または特級品をそのまま, または水に溶かして用いた。

* 琉球大学農学部家政学科

III 実験 方 法

1. 試料：この実験で用いた試料はすべて沖縄で加工された食品である。

1) 干麺，干そば，ハム，ウインナーソーセージ，パパイヤ漬物，あいごの幼魚の塩漬(スクガラス)はミキサーで粉碎して用いた。

2) かまぼこ，かすてらかまぼこは薄く切り定温乾燥器 (80°C) で乾燥して後ミキサーで粉碎し試料とする。食パンは一夜室内で風乾したものを前記と同様に定温乾燥器で乾燥してから粉碎したものと試料とする。

3) 白みそ，赤みそ，ピーナツバターは市販品をそのまま用いた。

2. 試料の調製

各試料について約1グラムを精秤し，灰化法，熱湯抽出法，冷水抽出法により前処理を行なった。

1) 灰化法：試料約1グラムを磁製ルツボに精秤し，定温電気爐を用い， $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ において4時間灰化する。30分間デシケーター内で放冷後，硝酸(1:5) 3 ml を加えて灰化物を溶解する。これに数mlの蒸留水を加える。不溶性のものがあれば東洋濾紙 No 5 A で濾過し，濾液は25mlのメスフラスコに移す。最後に蒸留水を標線まで加えて試料とする。

2) 热湯抽出法：試料約1グラムを精秤する。それに 10 ml の水を加えて熱湯中 (95°C 湯浴上で行う) で10分間加熱し，よく攪拌して後，東洋濾紙 No 5 A で濾過する。濾液は25mlのメスフラスコに移す。残渣に 10 ml の水を加えて再び熱湯による抽出を行い，濾液は前の濾液に加え蒸留水で標線まで満たして試料とする。

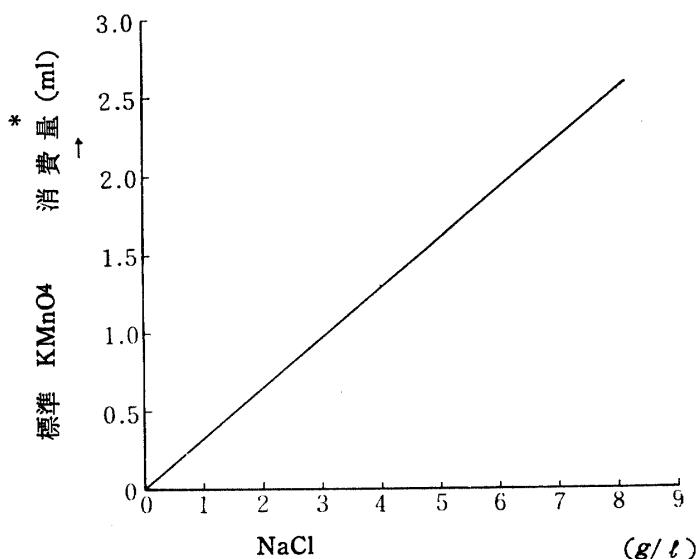
3) 冷水抽出法⁵⁾：試料約1グラムに 10 ml の水を加え24時間室温に放置し濾過する。残留物に水 10 ml を加えてよく攪拌し，さらに24時間放置し濾過を行ない，濾液は前の濾液と一緒にして25mlのメスフラスコに入れ，水を標線まで加えて基礎試料とする。

3. 定量法

炎光光度法：^{III-2.}により調製された各試料を炎光光度計を用いて T % を測定し，標準食塩水による検量線を作製し，蒸留水に対する空値を差引いて，検量線法により，食塩の定量を行った。食塩含有量の多い試料については適当に希釈して測定した。

Volhard法：調製された試料溶液から 10 ml をホールピペットでビーカーにとり， $0.1027N$ の標準硝酸銀溶液 10 ml と，第二鉄指示薬 5 ml 加え，標準チオシアノ酸カリウム溶液で滴定する。試料中に食塩量の多い白みそ，赤みそ，あいごの幼魚の塩漬等の場合は標準硝酸銀溶液を 20 ml 加えて行った。

蔥酸による沈澱法：調製された試料溶液から一定量の試料 (Na^+ として 10 mg 以下) を遠沈管に採取する。これに混合試薬 1.00 ml を加えて攪拌し，5分間湯浴上で熱する。試料が温いうちに99.5%エチルアルコール 8 ml を加えてよく攪拌し，水冷後，さらに30分間氷冷する。これを15分間遠心分離器 (3800r. p. m.) で分離し，上澄液はすべて，白い沈澱には90%エチルアルコール 2 ml を加え，細いガラス棒を用いてよく混じて洗い，15分間氷冷する。遠心分離を15分間行い，上澄液はすべて，沈澱物を湯浴上でエチルアルコールを蒸発させて乾燥する。次に水 1 ml 加え，これを湯浴上で熱して溶解する。沈澱が溶解したら放冷し，アセトン 3 ml 加えて再沈澱を行う。沈澱は遠心分離を行い，上澄のアセトンはすべて，沈澱は湯浴上でアセトンを蒸発させて乾燥する。これに 6 g 硫酸 5 ml 加え，湯浴上で加熱して溶解し，溶液はビーカーに移し蒸留水で全容約 25 ml にする。ときどき加温しながら標準過マンガン酸カリウムで滴定して，食塩量を計算する。なお，標準食塩水による検量線を作製し，滴定値から直接食塩量を求めることもできる(第1図)。



第1図 蔗酸による沈澱法に用いる検量線
* 0.05M KMnO₄ ($F=1.138$) を使用した。

Fig. 1. The calibration curve used for the treatment of precipitation by oxalic acid

IV 実験結果および考察

1. 灰化法による試料を炎光光度法、Volhard 法および蔗酸による沈澱法の 3 つの方法による測定の結果を第1表に示す。表には、一般に用いられている塩素イオンをもとにした食塩の定量法である

第1表 灰化法処理した試料について炎光法、Volhard 法および蔗酸塩沈澱法による食塩測定値とその比較

Table 1. The results of the flame photometry, the Volhard treatment, and the treatment of oxalic acid precipitation for the samples treated with ignition, and its comparison

食 品 名	炎 光 光 度 法		Volhard 法 NaCl (%)	蔗酸によるナトリウム沈澱法	
	NaCl (%)	Volhard 法との差 (%)		NaCl (%)	Volhard 法との差 (%)
食 ば ん	1.49	+0.21	1.28	1.50	+0.22
干 麵	1.52	+0.36	1.16	1.63	+0.47
干 そ ば	2.82	+0.07	2.75	2.83	+0.08
か ま ぼ こ	6.75	+0.44	6.31	6.75	+0.44
かすてらかまぼこ	6.72	+0.28	6.44	7.21	+0.75
ハ ム	2.38	+0.25	2.13	2.90	+0.77
ウインナ ゾーゼージ	1.86	-0.12	1.98	1.91	-0.07
パ パ イ ャ 潰 物	8.03	+0.09	7.94	8.36	+0.42
白 み そ	11.75	+0.21	11.56	11.59	+0.03
赤 み そ	12.37	-0.18	12.55	12.37	-0.18
あいごの幼魚の塩漬	19.39	-0.43	19.80	19.68	-0.12
ピーナツバター	0.20	-0.21	0.41	0.35	-0.05

Volhard 法と炎光法および亜酸による沈殿法の差も示してある。第 1 表によればその差(%)は炎光法で+0.44~-0.43であるが、亜酸による沈殿法では+0.77~-0.18であり、Volhard 法よりも一般に大きい値を示している。灰化操作における塩化物の揮散損失を少なくするため温度の調節(550~600°C)および灰化時間の短縮(4 時間)を考慮した。炎光法と亜酸による沈殿法の測定値の間ではよい一致を示しているとみてよい。

2. 热湯抽出法による試料を分析した結果を第 2 表に、冷水抽出による試料を分析した結果を第 3 表

**第 2 表 热湯抽出処理した試料について炎光法、Volhard 法 および
亜酸塩沈殿法による食塩測定値とその比較**

**Table 2. The results of the flame photometry, the Volhard treatment,
and the treatment of oxalic acid precipitation for the samples
treated with the extraction with hot water, and its comparison**

食 品 名	炎 光 度 法		Volhard 法	亜酸によるナトリウム沈殿法	
	NaCl (%)	Volhard 法との差 (%)	NaCl (%)	NaCl (%)	Volhard 法との差 (%)
食 ぱ ん 麵	1.24	+0.05	1.19	1.37	+0.18
干 そ ば	1.55	-0.04	1.59	1.83	+0.24
か ま ぼ こ	2.60	-0.15	2.75	3.06	+0.31
か す て ら か ま ぼ こ ム	4.85	-0.14	4.99	5.31	+0.32
ハ ウ イン ナ ソ ー セ ジ	5.20	+0.29	4.91	4.81	-0.10
パ パ イ ャ 漬 物	2.13	+0.23	1.90	2.18	+0.28
白 み そ	1.76	-0.02	1.78	2.41	+0.63
赤 み そ	8.91	+0.13	8.05	8.42	+0.36
あいごの幼魚の塩漬	10.38	-0.42	10.82	11.03	+0.21
ピーナツバター	11.25	-0.01	11.26	11.89	+0.63
ピーナツバター	17.47	-0.17	17.64	18.24	+0.60
	0.23	-0.07	0.30	0.50	+0.20

**第 3 表 冷水抽出処理した試料について炎光法、Volhard 法 および
亜酸塩沈殿法による食塩測定値とその比較**

**Table 3. The results of the flame photometry, the Volhard treatment,
and the treatment of oxalic acid precipitation for the samples
treated with the extraction with cold water, and its comparison**

食 品 名	炎 光 度 法		Volhard 法	亜酸によるナトリウム沈殿法	
	NaCl (%)	Volhard 法との差 (%)	NaCl (%)	NaCl (%)	Volhard 法との差 (%)
食 ぱ ん 麵	1.40	+0.04	1.36	1.66	+0.30
干 そ ば	1.43	-0.21	1.64	1.75	+0.11
か ま ぼ こ	3.00	-0.10	3.10	3.44	+0.34
か す て ら か ま ぼ こ ム	5.62	-0.29	5.91	5.97	+0.06
ハ ウ イン ナ ソ ー セ ジ	5.97	-0.38	6.35	6.74	+0.39
パ パ イ ャ 漬 物	1.85	-0.33	2.18	2.41	+0.23
白 み そ	1.77	-0.21	1.98	2.17	+0.39
赤 み そ	6.20	-0.23	6.43	6.66	+0.23
あいごの幼魚の塩漬	10.86	-0.49	11.35	11.70	+0.35
ピーナツバター	11.25	-0.52	11.77	11.76	-0.01
ピーナツバター	17.45	-0.44	17.89	18.49	+0.60
	0.30	-0.09	0.39	0.66	+0.27

に示す。第2表および第3表の結果を検討すると蔥酸によるナトリウムの沈澱を過マンガン酸カリウムで滴定する方法ではいずれもVolhard法との差が正値となっているが、それは有機物の混入によるものではないかと思われる。炎光法による測定値との差は正値から負値にわたっているが、いずれも±0.5%位の範囲内であり、3つの方法ともよい一致とみなすことができる。食ぱん、干麺、干そばのような食品は食塩含有量が少なく、しかも灰化による損失も大きいと思われるものでは試料として5~10gを用いた方が好ましい。³⁾

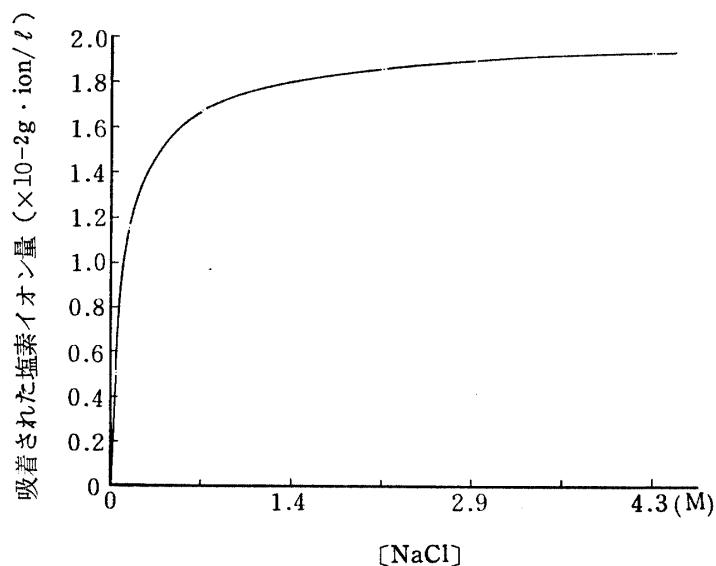
3. 食品による塩素イオンの吸着：遠藤らは食塩電解質中食塩を多量に含む食品、特に蛋白質含有量の多いたらの切身についてナトリウムイオンは吸着されないが、塩素イオンは吸着されると報告している。ここでは、ピーナツバター10gと既知濃度の食塩水30mlを10分間室温においてよく振とうしてから食塩水を分液ロートで分離し、残留する塩素イオン濃度をVolhard法で測定した結果を第4表、

第4表 食塩濃度と塩素イオンの吸着量との関係

Table 4. The relation between the concentration of salt and the adsorption of chloride ion

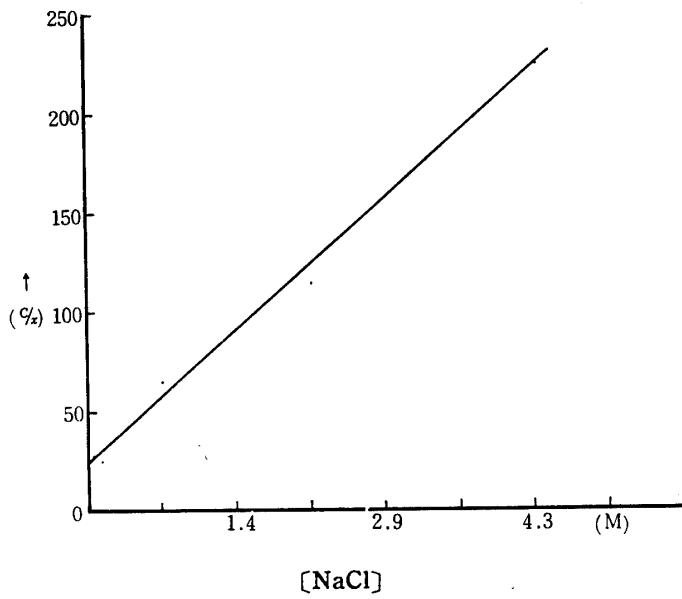
No.	食塩の濃度(M) (C)	食塩の測定値(M) (B)	吸着された塩素の量 (X) *(g ion/l)	(C/X)
1	0.14446	0.1395	0.00496	29.10
2	0.28893	0.2773	0.01163	24.84
3	0.72232	0.7055	0.01682	67.06
4	2.1669	1.9790	0.01879	115.3
5	4.3339	4.1388	0.01951	222.9

* ピーナツバター10gに対する吸着量(g ion/l)。



第2図 ピーナツバターに対する塩素イオンの吸着曲線

Fig. 2. The adsorbent curve of chloride ion for peanut-butter



第3図 Langmuir 吸着式の検証

Fig. 3. The verification of the Langmuir's adsorbent formula

第2図および第3図に示す。サラダ油10gに対する吸着についても検討したが、サラダ油による塩素イオンの吸着は認められなかった。なおピーナツバターを特に選んだ理由はピーナツバターが植物油および蛋白質に富む食品であると同時にそれ自身には食塩が添加されていないことによる。第2図および第3図からピーナツバターによる塩素のイオン吸着は Langmuir の吸着式における圧力(P)を濃度(C)におきかえた式(1)が適用されることがわかる。

$$x = \frac{a \cdot b \cdot C}{(1 + b \cdot C)} \quad \text{または} \quad \frac{C}{x} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{C}{a} \quad \dots\dots(1)$$

ただし、a, bは定数、Cはモル濃度、xは吸着された食塩の量(M)を示す。

第3図の勾配および切片の値から定数a, bを求めた結果、a=0.02167, b=2,097であり、(2)式が得られる。

$$x = \frac{0.4545 \cdot C}{1 + 2.097 \cdot C} \quad \dots\dots(2)$$

したがって化学反応による吸着とは考えられないから、試料粒子の表面における吸着と、考えることができよう。

V 結論

- 試料の処理方法として灰化法、熱湯抽出法および冷水抽出法を試みた結果、食塩の迅速定量法の処理としては熱湯抽出法がよいが、沈澱法による測定の場合には有機物の混入のため食塩の量として高い値を示すので、灰化温度を550~600°Cに保ち灰化時間を4時間にして処理すれば、揮発損失も少ないので灰化法が好ましい。

2. 食塩定量法として、その亜酸塩を硫酸に溶解して後過マンガン酸カリウムで滴定する方法をはじめて食品分析に適用した結果、従来の炎光法および Volhard 法と比較して安価で迅速な点から実験室的方法として充分適用できるものである。

3. 食品による塩素イオンの吸着は Langmuir の吸着式に従い、その定数 a および b はそれぞれ 0.02167, 2.097 であった。

参考文献

- 1) 日本分析化学会編 1956 分析化学講座 3—C p.51 共立出版.
- 2) 日本分析化学会編 1956 分析化学講座 3—C p.49 共立出版.
- 3) 堀忠一・小泉英夫・海老根英雄 1968 みそおよびしょうゆの食塩の定量 食品工誌.
15: 461 — 465.
- 4) 高木進・岡本正男 1962 重金属共存下のナトリウムの分離定量 日化誌, 83: 1102—1104.
- 5) 遠藤一・後藤たへ・松木弘子 1969 食品成分と食塩電解質との関係について 栄養と食糧,
22: 607 — 610.
- 6) 山田美恵子 1966 食品中の食塩簡易定量法 栄養と食糧 19: 344—347.

Summary

In this paper, three ways of sample treatments such as ignition treatment, extraction with hot water and extraction with cold water were examined. The result showed that the ignition treatment was recommended to be a rapid method for the determination of salt in food and to remove organic matters. It was required to keep the ignition temperature in the range of about 550 to 600°C for four hours.

Sodium ion in the sample was precipitated by oxalic acid—EDTA—triethanolamine mixture reagent and was titrated by standard permanganate solution in acidic medium. This method was first applied to determine salt in food and it was applicable to determine salt by being titrimetrically followed by dissolving sodium oxalate with 6N sulfuric acid.

It was pointed out by H. Endo that chloride ion was adsorbed by protein rich diets. The adsorption of chloride ion by peanut butter was also examined in this paper. The result showed that it was followed by the Langmuir's equation. The constants a and b , which were in the Langmuir's equation were 0.02167 and 2.097, respectively.