



ナトリウム電極法によるイカ塩辛の食塩濃度測定

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2012-11-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 畑井, 朝子 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00002253

ナトリウム電極法によるイカ塩辛の食塩濃度測定

畑 井 朝 子

北海道教育大学函館分校家政学教室

The Determination of Salt Contents of "Shiokara" Squid (Salted Squids) by the Sodium-Ion-Selective Electrode

Asako HATAI

Department of Home Economics, Hakodate College, Hokkaido University of Education
040 Hakodate

Abstract

In determining the salt contents of salted squids at a factory, speed, easiness and accuracy are required. The salt contents in salted squids were determined by means of the following four methods: A) Titrating Cl^- contents by Mohr's method, after diluting the sample of the salted squids by one tenth times by homogenizing the mixture of 10 g of the sample and 90 ml of water. B) Determining Na^+ contents with sodium-ion-selective-electrode, after dilution. C) Obtaining salt contents by multiplying the Na^+ contents with sodium-ion-selective-electrode without diluting the samples, and water contents. D) Obtaining the concentration using NaCl solutions within the range from 0.0 to 3.0%, as 0.2, 0.4, 0.6...3.0%, by means of a sensory test by 7 panelists, after dilution. The samples were prepared by adding 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20 and 25 g of market salt of medium grade to 100 g of raw materials(squids). The results by each method showed 4 to 22% salt contents of the salted squids. Salt contents by the four methods coincided one another within the error of $\pm 10\%$. Salt contents calculated by means of Cl^- concentration were found almost the same as those by means of Na^+ in the experiments. The time necessary for the measurement by these methods was discussed. When a factor was used, the sodium-ion-selective-electrode method was found to be practical for the analysis of salt contents in a factory.

I 緒 論

イカ塩辛製造工場においては、製品が規格通りになっているかどうか吟味するため食塩濃度の測定が必要とされている。塩辛は注文先から要求される食塩濃度に差があるため、送り先別に仕込んだ上、さらに出荷時に食塩濃度がチェックされる。この場合、硝酸銀法(Mohr氏法)により塩素イオン量から食塩量を求める方法が標準的方法として行なわれてきている。しかし、この操作では盛業時に繁忙を極めるため、より迅速で、簡便な方法が要望されている。イカ塩辛に関する食品化学的研究^{2,5-8)}は従来から行なわれているが、食塩濃度測定についてはあまり報告が見られない。最近、ナ

トリウム電極の研究^{1),3)}が活発に行なわれ、これによる食品の食塩濃度測定が比較、報告⁴⁾されている。本実験では、イカ塩辛の実用検定法の一つとしてナトリウム電極法を迅速性、簡便性および正確性の観点からとりあげ、硝酸銀法および官能検査法による場合と比較検討した。

II 実 験 方 法

(1) イカ塩辛試料の調製

原料として生鮮スルメイカを用い、腹部を開き、内臓、眼球および口唇を除去し、充分洗浄した後水切りし、肉質部を塩辛用チョッパーおよびカッターで5～8mm中に細切りにした。別に26～27%の食塩添加処理を行なった肝臓を作り、原料の肉質部100gに対してこの塩蔵肝臓を4g加えた。さらに、この混合物100gに対し0, 1, 3, 5, 10, 15, 20および25gの市販並塩をそれぞれ加え、摂氏3～4度の冷蔵庫中で40時間熟成させたものを試料として用いた。用塩量0～10gの低濃度のもは市販の塩辛製品には用いられていないが、本実験では比較のために作った。

(2) イカ塩辛の1/10倍希釈溶液の調製

ホモゲナイザー用ステンレス製カップに塩辛10gを秤量し、熱湯90mlを加え、1分間ホモゲナイズし、東洋濾紙No2で濾過し、その濾液を1/10倍希釈溶液として用いた。

(3) ナトリウム電極法による食塩濃度測定

ナトリウム電極による食塩濃度測定には食塩濃度計(K・K全研製)のNA-05型、測定範囲0.5～25%を使用した。また、食塩標準溶液として4%および0.5%食塩溶液を用いた。検体が1/10倍希釈溶液の場合、メーターに表われた指示値 x_1 (%)を10倍して求める食塩濃度 N_1 (%)とし、また、検体が塩辛直接である場合は、すなわち、塩辛に直接ナトリウム電極を挿入した場合は、濃度計の使用説明に従って、得られた指示値 x_2 (%)と、別に測定した水分含有量 M (%)から比例計算方式により食塩濃度 N_2 (%)を求めた。食塩濃度 N (%)は次式によって表わされることになる。

$$x_1 (\%) \text{ より} \dots\dots\dots N_1 (\%) = 10x_1 (\%)$$

$$x_2 (\%) \text{ と } M (\%) \text{ より} \dots\dots\dots N_2 (\%) = \frac{M \cdot x_2}{100 - x_2} (\%)$$

水分含有量 M (%)はF-1A型赤外線水分計(Kett製)を使用し求めた。塩辛5gを秤量し、包丁によって細断した後、赤外線水分計により乾燥減量を測定し水分とした。乾燥条件は90°C、25分間である。

測定に際し、ナトリウム電極が油脂により汚れた場合、指示値に変化がみられたので、測定中に電極を時々洗剤溶液で洗浄した。

(4) 硝酸銀法による食塩濃度測定

硝酸銀法による食塩濃度測定は、1/10倍希釈溶液を検体として行なった。検液1ml(低濃度試料の場合10ml)をとり、クロム酸カリウム溶液を指示薬として、1/10N硝酸銀溶液で滴定して塩素イオンを求め、等量のナトリウムイオンが結合するものとして1/10倍希釈溶液の食塩濃度 x_4 (%)を得た。この得られたデータを10倍して求める食塩濃度 N_4 (%)とした。すなわち、次式によって示される。

$$N_4 (\%) = 10x_4 (\%)$$

(5) 官能検査法による食塩濃度測定

市販並塩と蒸留水で0.2%おきに0～3.0%まで16種類の標準食塩溶液を50mlずつ調製し、ビーカーに入れて台の上に濃度順に配列した。パネルにイカ塩辛の1/10倍希釈溶液から1種類ずつ濃

度を知らせずに与え、味覚によってそれと同程度の食塩濃度のものを台上の標準食塩系列の中から選定させ、1/10倍希釈溶液の食塩濃度 x_5 (%) を決定させ、その値を10倍したものを求めるイカ塩辛の食塩濃度 N_5 (%) とした。パネルは7名から成る。求める塩辛の食塩濃度は次式により表わされる。

$$N_5 (\%) = 10x_5 (\%)$$

III 実験結果

第1表はナトリウム電極法によるイカ塩辛試料の食塩濃度測定結果と水分含有量を示したものである。これによって1/10倍希釈溶液を検体として求められた食塩濃度 N_1 (%) と、イカ塩辛に直

Table 1. Salt contents of salted squids, I.

Exp. No	Added salt to 100g of raw materials g	Salt contents by sodium electrode after dilution	Salt contents by sodium electrode without dilution	Water contents M %	Salt contents calculated (1)	Salt contents calculated (2)
		x_1 %	x_2 %		$N_2 \left(\frac{M \cdot x_2}{100 - x_2} \right)$ %	$N_1 (F \cdot x_2)$ %
1	0	0.48	5.0	77.1	4.1	4.5
1	0		5.2		4.2	4.7
2	1	0.57	6.4	76.0	5.2	5.8
2	1		7.0		5.7	6.3
3	3	0.72	7.4	75.0	6.0	6.7
3	3		9.5		7.9	8.6
4	5	0.89	9.9	73.0	8.0	8.9
4	5		11.2		9.2	10.1
5	10	1.32	16.0	70.0	13.3	15.1
5	10		15.8		13.1	14.2
6	15	1.70	18.9	67.0	15.4	16.8
6	15		20.0		16.8	18.0
7	20	1.93	23.1	64.0	19.2	20.8
7	20		22.5		18.6	20.3
8	25	2.10	24.9	62.0	20.6	22.4

(F=0.90)

By homogenizing the mixture of 10g of salted squids and 90ml of water.

Table 2. Salt contents of salted squids, II.

Exp. No	Added salt to 100g of raw materials g	Salt contents by silver nitrate titration after dilution x_4 %	Salt contents by sensory test after dilution x_5 %							
			Panel							Average
			1	2	3	4	5	6	7	
1	0	0.435	0.6	0.4	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.48
2	1	0.649	0.7	0.8	0.8	0.5	0.6	0.8	0.6	0.69
3	3	0.803	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0	0.6	0.8	0.77
4	5	0.958	1.0	1.2	1.0	1.0	1.2	1.2	0.8	1.06
5	10	1.380	1.5	1.2	1.7	1.6	1.4	1.4	1.2	1.43
6	15	1.749	1.6	1.6	1.6	1.7	2.0	1.6	1.8	1.70
7	20	2.011	1.6	2.2	1.6	1.6	1.8	1.8	1.6	1.73
8	25	2.219	2.3	1.8	2.4	2.2	2.8	2.4	2.2	2.30

The samples were diluted by homogenizing the mixture of 10g of salted squids and 90ml of water.

Table 3. Time necessary for determination of salt content in salted squids.

No.	Determinating methods of salt content	Sample number	Time for measurement Hours
1	After dilution sodium electrode	10	2.0 (weigh, dilute, filter) 1; measure, 1
2	Without dilution sodium electrode	10	1.0 measure, 1
3	Without dilution sodium electrode and water content	10	6.0 measure, 1; water content, 5
4	After dilution silver nitrate titration	10	1.3 (weigh, dilute, filter) 1; titrate, 0.25
5	After dilution sensory test	10	3.5 (weigh, dilute, filter) 1; measure, 2.5

接ナトリウム電極を挿入して得られた指示値 x_2 (%) と、水分含有量 M (%) から求められた食塩濃度 N_2 (%) を比較すると、前者が少し高い値を示している。

第2表は、硝酸銀法と官能検査法によるイカ塩辛の食塩濃度 N_4 (%) と N_5 (%) を示したものである。官能検査の結果にばらつきが見られるが、両者はほぼ同じ傾向を示している。

第3表はイカ塩辛の食塩濃度測定の方法、すなわち、ナトリウム電極法、硝酸銀法および官能検査法に要するおおよその時間を示したものである。これによると、ナトリウム電極法による塩辛に直接電極を挿入しての指示値は最も簡単に短時間で得られるが、この指示値と水分含有量から食塩濃度を求める場合には、水分測定に長時間を要している。硝酸銀法も比較的所要時間は短かくなっているが、この場合、試薬調製の時間等は除外してある。

IV 考 察

第1図は各測定方法により得られた塩辛の食塩濃度の結果を、食塩の添加量を横軸に、食塩濃度を縦軸にとってまとめたものである。官能検査法により得られた食塩濃度にはいく分ばらつきが見られるが、ナトリウム電極法によるイカ塩辛の食塩濃度 N_1 (%) と N_2 (%), 硝酸銀法による食塩濃度 N_4 (%) および官能検査法による食塩濃度 N_5 (%) は約 10% の誤差の範囲内で一致がみられた。

ナトリウム電極法により得られた食塩濃度は、検体として塩辛直接を用いた場合も、また 1/10 倍希釈溶液を用いた場合もともに、硝酸銀法により得られた食塩濃度より低くなり、特にイカ塩辛に直接ナトリウム電極を挿入して得られた指示値 x_2 (%) と水分含有量 M (%) から求められた食塩濃度は低くなる傾向が認められる。これらの原因としてナトリウム電極法の次のような特徴が考えられる。すなわち、ナトリウム電極が感応して生ずる起電力は溶液中のナトリウムイオンのみによることを示す。結晶のままの食塩には電極は感応せず、食塩が完全に溶解し、さらにナトリウムイオンが電解質として解離して、はじめて食塩濃度に応じて起電力を生じるのである。したがって、

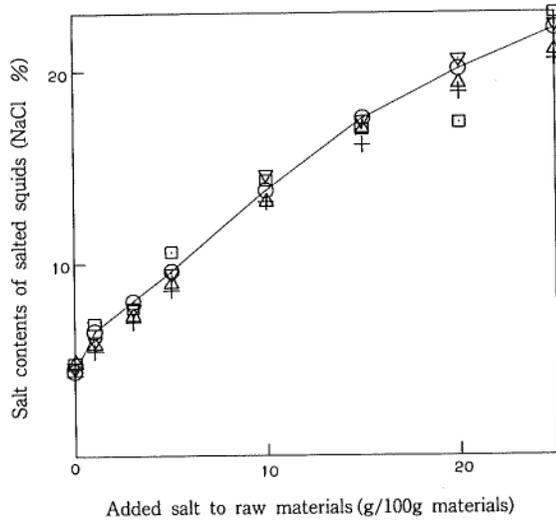


Fig. 1 Salt contents of squid shiokara (salted squids).

- 1, Δ Salt contents %, by sodium electrode, after dilution. ($N_1=10x_1$)
 - 2, + Salt contents %, by sodium electrode, without dilution, calibrated with water content, (M)%. ($N_2=\frac{x_2 \cdot M}{100-x_2}$)
 - 3, ∇ Salt contents %, by sodium electrode, without dilution, multiplied with a factor F, $F=0.90$ ($N_3=F \cdot x_2$)
 - 4, \circ Salt contents %, by silver nitrate titration, after dilution. ($N_4=10x_4$)
 - 5, \square Salt contents %, by sensory test, after dilution. ($N_5=10x_5$)
- (N: Salt contents %)

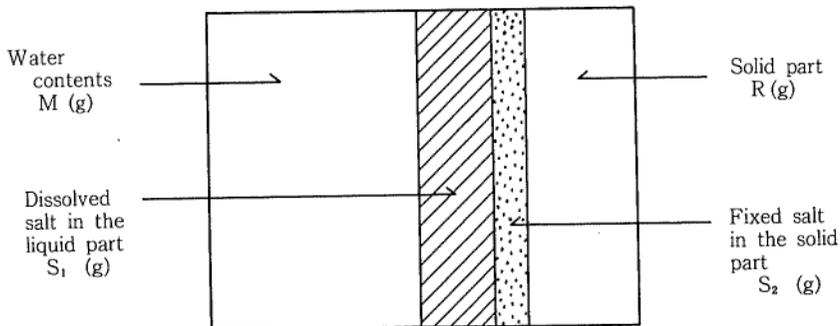


Fig. 2 Model of conditions of salt in the salted squid sample. (g/100g sample)

食品中の食塩が ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) として解離し、電極に感応する分だけのナトリウムイオン濃度だけがメーターに指示値を与え、そして電気化学的に食塩が解離されていないものは測定されないことになる。このナトリウム電極の感応性のために、ナトリウム電極法により得られた食塩濃度はいく分低い値を示すものと考えられる。

第2図は著者によるイカ塩辛の食塩形態の模型である。すなわち

S_1 ; 液状部分中に存在する食塩量 (g)

S_2 ; 固形部分 (結合水も含む) 中に固定された食塩量 (g)

M; 水分 (g) ……自由水に相当する

R; 食塩以外の固形分 (g)

とすれば

$R + S_2$; 全固形分

$M + S_1$; 全液状部分

イカ塩辛を 100 g とすれば

$$R + S_2 + M + S_1 = 100 \text{ g}$$

となる。次に、水を加えて 1/10 倍に希釈した場合、固形分中の食塩量が S'_2 (g) まで減少すると仮定して、各測定方法によって測定され得る食塩量を考えてみると次のようにまとめられる。

1) 灰化後、溶解して硝酸銀法で塩素イオン滴定を行なった場合の食塩量 (A_1) は次式によってあらわされる。

$$A_1 = S_1 + S_2 \text{ (\%)}$$

2) 1/10 倍に希釈後、硝酸銀法、またナトリウム電極法で測定した場合の食塩量 (A_2) は次式により得られる。

$$A_2 = S_1 + S_2 - S'_2 \text{ (\%)}$$

ただし、 $S_2 \div 0$, $S'_2 = 0$ と仮定すれば

$$A_2 = S_1 \text{ (\%)}$$

となる。

3) イカ塩辛に直接ナトリウム電極を挿入して得られる指示値と、水分含有量から求められる場合の食塩量 (A_3) は、比例計算方式により次式であらわされる。

$$A_3 = \frac{M \cdot \frac{100 \cdot S_1}{M + S_1}}{100 - \frac{100 \cdot S_1}{M + S_1}} \text{ (\%)}$$

この場合、 $(100 \cdot S_1 / M + S_1)$ は検体にナトリウム電極を直接挿入してメーターにあらわれる指示値 x_2 (%) に相当することになる。つまり、イカ塩辛に直接、ナトリウム電極を挿入して得られる指示値 x_2 (%) と水分含有量 M (%) から塩辛の食塩濃度を求める方法は自由水中の食塩のみを対照にしていることになる。以上のように考えた場合、ナトリウム電極をイカ塩辛に直接挿入して得られる指示値と、水分含有量から塩辛の食塩濃度を求める方法は、固形分 (結合水をも含む) 中の食塩量 S_2 をゼロとみなしていることになるので、水分含有量が少なくなる程、誤差が大きくなるものと考えられる。

さらに、各測定方法の所要時間を検討した結果、次のようなことが明らかになった。すなわち、ナトリウム電極法による測定はガラス電極による pH 測定の場合と同様の原理で迅速を目的とする

ものであるが、イカ塩辛の場合、1回毎に洗剤による洗浄を行ない、次に4%食塩標準液で安定化しないとよい結果が得られないために予定以上に長く時間がかかった。これはガラス電極表面の汚れと比較電極の濃度勾配が原因と思われるので、実用化には適当な塩橋(salt bridge)を使用して安定化させることにより、測定時間の短縮が期待できるであろう。また、特にナトリウム電極による食塩濃度測定のうち、塩辛に直接電極を挿入して得られる指示値 x_2 (%)と、水分含有量 M (%)から食塩濃度を求める方法は、水分測定に長時間を要し、迅速を目的とする現場における塩辛の食塩濃度測定にはさらに検討を要するであろう。硝酸銀法による食塩濃度測定は、滴定に要する時間は60分程度で短い、そのほか試薬調製また試料調製にも時間がかかる。しかし、硝酸銀法は安定したデータが得られる点で最も信頼できる方法といえよう。官能検査法による測定は、よく熟練されたパネルの場合、4~5人でよい結果が得られると思われるが、任意に選出された場合はパネル数が多い程信頼のおける結果が得られるであろう。官能検査法は、実験中にパネルに精神的および肉体的に相当の負担がかかる点で、実用上推薦できる方法とは言い難い。しかし、熟練したパネルの場合は、かなり正確な結果が得られることは明らかである。

迅速、簡便性が要求される製造工場における塩辛の食塩濃度測定に、操作が最も簡単で、時間的にも経済的である、塩辛に直接ナトリウム電極を挿入して得られる指示値 x_2 (%)の利用を検討してみた。その結果、硝酸銀法により得られた食塩濃度と比例関係が見られることから、ナトリウム電極法による、検体が塩辛直接である場合の指示値 x_2 (%)をもとに、塩辛の食塩濃度を決定するための係数を考えてみた。その係数は硝酸銀法により得られた食塩濃度 N_3 (%)を指示値 x_2 (%)で除したものである。原料イカ100gに対して、用塩量0, 1, 3, 5, 10, 15, 20および25gの場合、それぞれ係数は0.86, 0.98, 0.94, 0.90, 0.87, 0.88, 0.88および0.89となり、平均値は0.90である。この仮係数を塩辛に直接にナトリウム電極を挿入して得られる指示値 x_2 (%)に乘じて得られた食塩濃度($N_3 = F \cdot x_2$)は第1表に記し、さらに、第1図中に▽印で示した。これによると、塩辛の食塩濃度測定方法として、ナトリウム電極を塩辛に直接挿入して得られる指示値 x_2 (%)と係数の採用は実用上、可能なことであると考えられる。この方法によると、塩辛10試料の食塩濃度測定に要する時間は約60分間に短縮され、盛業時の塩辛製造工場における食塩濃度の分析管理は容易になる。この係数決定については、今後、さらに原料の水分含有量、塩蔵処理、その他の条件を変えた測定を繰り返して検討を重ね、よい結果を得たいと考えている。

V 要 約

イカ塩辛製造工場における食塩濃度測定法を迅速性、簡便性および正確性の観点から比較検討を加えた。その結果は次のように要約される。

(1) イカ塩辛の1/10倍希釈溶液を検体とした場合の、硝酸銀法、ナトリウム電極法および官能検査法により得られた食塩濃度、さらに、塩辛を直接検体として得られたナトリウム電極法による指示値と水分含有量から求められる食塩濃度は、10%の誤差の範囲内で一致していた。

(2) ナトリウム電極法による場合、その得られた食塩濃度は、測定時の試料条件に関係なく低くなる傾向があるが、これは電極の感応性および対照食塩が、自由水中の溶解食塩であるということなどが原因しているものと考えられる。

(3) 本実験での検討範囲内では、塩辛の水分含有量をもとにした、ナトリウム電極法による食塩濃度測定は、水分含有量測定に長時間を要するため、迅速性が求められる現場での採用には再検討を要する。また、官能検査はパネルに負担がかかること、さらに長時間を要することなどから推薦できる方法とはいえない。

(4) ナトリウム電極を塩辛に直接挿入して得られる指示値は、短時間で簡便に得られることから、塩辛工場における食塩濃度測定の迅速法として、この指示値に係数を乗じる方法を検討した結果、実用上、使用可能と考えられる。この係数決定にあたり、条件を変えたデータの蓄積が必要であるので、さらに検討を続けている。

この実験に際して、北海道大学水産学部大石圭一、原田武夫両助教授のご指導を得、さらに、イカ塩辛試料については函館市角万長浜谷商店（株）井上安之助研究所長のご協力を得たことに対して、心から謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 秋元直茂・穂積啓一郎(1972) 迅速応答性ナトリウムイオン選択性ガラス電極の動作特性とナトリウムの微量定量への応用. 分析化学, **21**, 1490—1497.
- 2) 飯田遙・三輪勝利(1973) 塩辛の品質に関する研究—I 品質に影響する要因の検討. 東海水研究報告, **75**, 95—106.
- 3) Durst, R. A. : *Ion selective electrodes*, N-B-S Special Pub. 314 U. S. Gov. Print Office (1969).
- 4) 堤忠一(1970) 食品中の食塩の測定法とその問題点. 食品工業, **11**, 78—82.
- 5) 宇野勉・竹谷弘・金兼吉(1972) 水産発酵食品に関する試験I. 北水試月報, **29**, (2), 23—29.
- 6) 宇野勉(1973) 水産発酵食品に関する試験II. 北水試月報, **30**, (6), 23—32.
- 7) 宇野勉(1974) 水産発酵食品に関する試験III. 北水試月報, **31**, (2), 22—30.
- 8) 宇野勉・坂本正勝(1974) 水産発酵食品に関する試験IV. 北水試月報, **33**, (3), 15—21.