

食品分析における食塩濃度の測定法

新 野 靖*
(Yasushi Niino)

1. まえがき

食塩は食品の調味、保存、加工などの目的のために多くの食品に添加されており、加工食品においては重要な成分となっている。また、人間の健康に対しても重要な成分であることから関心は高く、近年、食塩の過剰摂取と高血圧症について論議が活発となり、“減塩”や“適塩”という言葉が食品および医学の分野で広く用いられるようになった。このような状況の中で、食品からの食塩摂取量を求めることが重要視された。

食塩濃度の測定法としては、沈殿滴定法（モール法）、電位差滴定法、イオン電極法、炎光光度法などがあり、これらは実験室内での測定に適した方法である。また、家庭でも簡単に測定できるものとして安価な塩分濃度計や塩分試験紙が開発されている。

以上の方法の測定成分はナトリウム (Na) または塩化物イオン (Cl) であり、これらの成分を基準として食塩濃度（塩化ナトリウム濃度）を求めている。しかし、この2成分をそれぞれの方法で測定する場合、共存成分の影響や食塩に由来しない Na や Cl の存在により、必ずしも塩化ナトリウム量を正しく表示できるものではない。したがって、これらのことを考慮に入れ、それぞれの測定値を扱わなければならない。

本構座では、それぞれの測定法の原理、特徴、注意点、精度および共存成分の影響などを中心に、これまで報告された例を挙げて解説する。

2. 塩化物イオンの定量

塩化物イオン量から算出した食塩量は実際の食塩量 (NaCl 量) とは必ずしも等しくなく、前述したように食品中の塩化物イオンは他の化合物として存在している部

分もあり、食品によっては NaCl の Cl よりかなり高い数値を示すこともあり得る。

食塩を添加した加工食品では、塩化物イオン量から食塩量を求めるのが一般的である。食品中の塩化物イオンを定量する場合、試料に水（または温水）を加えて抽出後、一定量として検液を調製し、滴定法により定量する。液状またはみそのように水に分散する試料は、水で希釈するだけで定量が可能である。

表1に食品分析に用いられる代表的な塩化物イオン定量法の概要と特徴を示した。

2.1 沈殿滴定法（モール法）

本法は、検液中の塩化物イオンを指示薬にクロム酸カリウムを用い硝酸銀溶液で滴定する方法であり、滴定により塩化銀 (AgCl) が生成する。滴定で生成する塩化銀の溶解度は、クロム酸銀 (Ag_2CrO_4) の溶解度より少し小さいため、検液中の塩化物イオンが全て塩化銀となった後、赤橙色のクロム酸銀が生成し始める。したがって、この点を終点として判定し、硝酸銀溶液濃度から塩化物イオン量を求めるものである。この滴定では塩化物イオンの他臭化物イオン (Br) およびヨウ化物イオン (I) も反応する。したがって、滴定から求めた結果は塩化物イオン相当量であり、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンが多く含まれる場合は、これらを別な方法で定量して補正しなければならないが、一般の食品中のそれらのイオン量は塩化物イオンに比して極めて微量であるので通常は問題ない。

本法は、多くの食品の公定分析法として採用されており、日本農林規格品質表示基準¹⁾（しょうゆ、ウスターソース、食酢、風味調味料、乾燥スープおよびトマト加工品など）、基準味噌分析法²⁾をはじめ表題となっている“塩”の公定分析法³⁾に規定されている。また、アメ

* 日本たばこ産業（株）海水総合研究所

表 1. 主な塩化物イオン定量法の概要と特徴

方 法	概 要 お よ び 特 徴
モ ー ル 法	K ₂ CrO ₄ を指示薬とした AgNO ₃ 溶液による沈殿滴定。 多くの公定法で採用。 0.02 N-AgNO ₃ 1 ml ≡ Cl 0.709 mg 着色溶液には不適。 アミノ酸や蛋白質などの影響を受ける。 検液はほぼ中性である必要有り。 Cr の廃液処理が必要。
電位差滴定法	測定電極と比較電極を用いて当量点付近の電位変化から硝酸銀滴定の終点を求める方法。 検液の着色に影響されない。電極の取り扱いに注意が必要。 低濃度でも適用可能。 機器分析。
電 量 滴 定 法	定電流により発生させた銀イオンと塩化物イオンを反応させ、塩化物イオンが終了したときの電流量の変化により終点を求める方法。
試 験 紙 法	試薬溶液を用いない機器分析。市販食塩濃度計の評価は高い。 銀イオンと指示薬を含ませた試験紙を用い試験紙中の銀イオン量より多いか少ないかを判定する方法。 0.2% 間隔での測定。
イオン電極法	家庭で簡易的に測定するのに適。 塩化物イオン選択電極により測定する方法。 操作は容易。本法を用いた食塩濃度計有り。
ホルハルト法	過剰の一定量の硝酸銀溶液を加え、過剰分を硫酸アンモニウム鉄を指示薬としてチオンアン化カリウム溶液で滴定する方法。 他の滴定法より操作が煩雑。

リカの AOAC⁴⁾ (Association of Official Analytical Chemists) および国際規格 (ISO: International Organization for Standardization) においてもバター (ISO-1738) の分析法として規定されている。

著者は塩の検定分析法に携わっているが、塩では約 60% の塩化物イオンを定量するため、わずかな誤差が定量値に大きく影響するので、操作には細心の注意を心がけている。本法の注意点としては、塩化ナトリウム標準溶液の調製と保管、検液調製、滴定速度、検液の攪拌、終点の統一、Blank 値および液温変化が上げられるが、基本的な全量ピペットの操作も重要である。この中で、液温変化は沈殿の溶解度に影響するものである。また溶解度は、検液量+滴定量の最終液量によっても異なるので、滴定における最終液量をほぼ同じにする方がよい。

本法により食品中の塩化物イオンを定量する場合の問題点として検液の着色がある。本法は終点の変色を肉眼で判断するため、検液の着色が終点判定を困難にする場合が多い。一般的に食品における着色要因は有機物であるが、これを避けるためには試料の前処理が必要となる。前処理法としては灰化や樹脂による脱色が有効である。また、共存成分としてアミノ酸を含んでいる場合には+誤差を生じるので、例えばしょうゆの分析⁵⁾では補正係数を乗じて算出している。しかし、このような試料につ

いては灰化することにより補正はいらなくなる。

懸濁物が多い場合も終点判定が困難な時があるが、この場合遠心分離またはろ過により懸濁物を除くとよい。

また、検液の pH に注意しなければならない。食品によっては酸性度が高いものもあるが、この場合 0.1% 程度の薄い炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウムで中和する必要がある。これは pH が低い場合 (6 以下)、指示薬のクロム酸イオン (CrO₄²⁻) が重クロム酸イオン (Cr₂O₇²⁻) となるため著しく減少し、終点の変色を示すクロム酸銀 (Ag₂CrO₄) が正しく生成されないためである。また pH が高い場合 (10 以上)、終点付近で AgO が生成して黒みがかかるので、薄い硫酸で中和する必要がある。

本法使用上で注意すべき点として廃液の処理がある。本法は指示薬にクロム酸カリウムを用いるためクロムの処理をしなければならない。クロムの処理廃液には、酸を加えて酸性 (pH 2 程度) とし、亜硫酸ナトリウムを加えて Cr⁶⁺ を Cr³⁺ に還元した後、水酸化ナトリウムを加えて pH を 8~9 として Cr(OH)₃ を生成させ、ろ過して分離する。

2.2 電位差滴定法

本法は硝酸酸性の検液中に測定電極として銀電極、塩化物イオン選択電極あるいは銀イオン選択電極を、比較

食品分析における食塩濃度の測定法

電極として硝酸水銀 (I) 電極あるいはカロメル電極を浸し、塩化物イオンを硝酸銀溶液で滴定し、電極電位の変曲点から終点を求める方法である。

本法は終点を電氣的に測定するので、検液が着色していたり少量の懸濁物が存在していても影響しない利点があり、みそのような懸濁液でも測定可能である。また、本法は機器分析であるため、モール法のような終点における人的誤差は避けられる。さらに、モール法は一般的に食塩を添加した食品中の塩化物イオン定量に適しているのに対し、本法は含有量が少ない原材料中の塩化物イオンの定量にも適用できる特徴を持っている。

本法を用いる注意点として電極の取り扱いがある。電極は測定中に表面が沈殿物に覆われるため、測定後に水洗浄するが、数回使用すると電極表面（特に測定電極）は電氣的に付着したものがこびりつき、異常値を示すことがある。そのため、時々汚れた電極表面を細かいサンドペーパーで磨く必要がある。また、電極の種類によって測定値は必ずしも一致しないので注意が必要である⁶⁾。

本法を利用した自動滴定装置が市販されているが、pHメーターと電極を接続しても測定できる。この場合、pHメーターは mV 表示とし、硝酸銀溶液を例えば 0.05 ml ずつ滴下した時の mV 表示 (E) を順次記録し、 ΔE を算出して最大 ΔE 付近の ΔE の増減量から終点を求める。本法における Blank 値は、NaCl 標準溶液の 5 ml と 10 ml について滴定し、5 ml に対する滴定量 (V_5) の 2 倍の量 ($2 \times V_5$) と 10 ml に対する滴定量 (V_{10}) の差 ($V_{10} - 2 \times V_5$) とする。

本法も多くの公定法に採用されているが、ISO ではチーズ (ISO-5943) に、AOAC ではチーズや野菜の缶詰中の NaCl の測定法に採用されている。

2.3 電量滴定法

本法は試薬溶液（硝酸銀）を滴下する代わりに、定電流電解により銀イオンを発生させることにより、塩化物イオンと銀イオンが反応し、塩化物イオンがなくなり銀イオン量が急上昇した点を電極により検知し、その点までの電流量から塩化物イオン量を求める方法である。

この方法を利用した塩分濃度計が市販されているが、電位差滴定法と同じく検液の着色および濁りに影響されない利点がある。この食塩濃度計と電位差滴定法およびイオン電極 (Na) 法とをみそ汁の測定について比較した例⁷⁾があるが、食塩濃度計としては最も信頼度が高い評価を得ている。

2.4 試験紙法

食塩濃度を測定する試験紙は、減塩テープ（ウロペーパーソルト栄研（株））として市販されており、この方法は家庭で塩分濃度を簡易に測定するのに適している。

本法の原理は以下の通りである。検液中の塩化物イオンと試験紙表面の銀イオンとが反応して塩化銀を生成するが、この反応において塩化物イオン量が銀イオン量より少ない場合、塩化銀表面に銀イオンが吸着されて、正の電荷を持つために試験紙中の 2,7-ジクロロフルオレセインが吸着されて赤褐色となる。逆に塩化物イオン量が多い場合は、塩化銀表面は塩化物イオンが吸着されて負となり、2,7-ジクロロフルオレセインは吸着されず黄橙色となる。このように、ある一定の銀イオン量より多いか少ないかがわかる試験紙であり、試験紙の濃度は 0.2 % 間隔となっている。

本法によりみそ汁中の食塩濃度を測定した報告^{8,9)}があるが、食塩濃度計およびモール法による測定値と有意の正相関が認められており、試験紙法はモール法の測定値をやや下回る傾向があるが、みそ汁中の食塩濃度を容易に把握できることが示されている。

2.5 イオン電極法

本法は、塩化物イオン選択電極を用いて塩化物イオン濃度を求める方法であり、一部の食塩濃度計に使用されている。電極については、膜面に塩化銀または塩化銀一硫化銀を用い、試料液中の塩化物イオン量に対応して電極内に電位を生じるので、この電位と濃度の関係を NaCl 標準溶液を用いて求めておき、試料の測定電位から塩化物イオン量を求める。装置の構成は、イオン選択電極と比較電極の 2 本の電極と mV 計であり、市販の食塩濃度計では mV 表示以外に NaCl 表示ができる。

本法を用いた食塩濃度計とナトリウム (Na) イオン電極法を用いた食塩濃度計により、加工食品中の食塩濃度を測定した結果を比較した例¹⁰⁾があるが、pH の許容範囲は Na イオン電極法より広い結果を得ており、また、測定値は Na イオン電極法と必ずしも一致しないことを示している。

本法の妨害成分としては臭化物イオン (Br)、ヨウ化物イオン (I) およびイオウ (S) などがあり、本法の注意点としては電位差滴定法と同じく電極の取り扱いがあげられる。

2.6 その他の塩化物イオン定量法

その他、滴定法として硝酸第二水銀滴定法、ホルハルト法およびファヤンス法などがある。

硝酸第二水銀法はジフェニルカルバゾンを示示薬として硝酸第二水銀溶液で滴定する方法である。ホルハルト法は硝酸銀溶液の一定量を検液中の塩化物イオン量に対し過剰に加え、その過剰の硝酸銀を硫酸アンモニウム鉄を示示薬としてチオシアン化カリウム溶液で滴定する方法である。この方法は ISO における肉製品 (ISO-1841) でも採用されている。

表 2. 主なナトリウムの定量法

方 法	概 要 お よ び 特 徴
イオン電極法	ナトリウムイオン電極により測定する方法。 操作が容易。小型市販機器により手軽に測定できる。 適用濃度範囲が4ケタと広い。ppm~% オーダー。 pH は中性付近に保つ必要有り。共存成分の影響に注意。 機種に性能に差があり、測定値が一致しないこと有り。
原子吸光法	原子吸光分析装置を用いフレイムで発生したNaの輝線の吸光度を測定する方法。 低濃度の試料(食品素材)に適する。検液中 Na 10 mg/l 以下。 コンタミネーションに注意。
炎光光度法	フレイムでのナトリウムの輝線の強度を測定する方法。 空気-プロパンフレイムより空気-アセチレンフレイムの方が感度が高い。 低濃度の試料(食品素材)に適する。 原子吸光より機器は安価。

ファヤンス法はモール法と同じく硝酸銀溶液で滴定する方法であり、指示薬としてフルオレセインを用いる。以上の滴定法の注意点、問題点はモール法と同じである。

また、イオンクロマトグラフ法があり、低濃度の塩化物イオンを定量するのに適している。この方法では前処理として不溶解分の除去が必要であり、試料によっては灰化が必要である。

3. ナトリウムの定量

ナトリウムから求めた食塩量は、塩化物イオンの場合と同様に必ずしも NaCl 量と一致しない。素材からの溶出やナトリウムが含まれている化学調味料が添加されている場合など、正の誤差に対する注意が必要である。

ナトリウムの測定は一般的に機器分析によるもので、共存成分の影響が問題となる場合が多い。

表2に食品分析に用いられる主なナトリウム定量法の概要と特徴を示した。

3.1 イオン電極法

市販されている多くの食塩濃度計はナトリウムイオン電極法を用いている。原理としては、検液中のナトリウム量に対応してイオン電極と比較電極間の電位が変化し、その電位の変化を mV 計やイオン濃度計(ナトリウムまたは食塩濃度)により表示するものである。電極の多くはイオン電極と比較電極が一体化した複合電極であり、近年一部に小型カードタイプも市販され、精度および利便性は向上している。操作は、塩化ナトリウム標準溶液で食塩濃度計の指示値を校正した後、検液に浸して測定するだけで、容易に食塩濃度が測定できる。

本法のメリットとしては、測定が容易で、かつ電極により異なるが測定濃度範囲が 10^{-4} ~1 mol/l と広いことであり、濃度が著しく異なる試料をも容易に測定できる。

食品中の食塩濃度の測定に関する市販の食塩濃度計の性能調査を行った例が報告^{10,11)}されている。これらの報告で指摘されている点は、各食塩濃度計から得た測定値は必ずしも一致しないこと、試料の希釈率により測定値に差が生じる場合があること、pH の影響を受けることなどである。

食塩濃度計により必ずしも測定値が一致しないのは電極性能の差によるものであり、共存成分、pH および温度などの影響の度合いが異なるためである。

影響する共存成分として良く知られているのがカリウムである。近年電極のナトリウム選択性能は向上しているが、同じアルカリ金属であるカリウム(K)やリチウム(Li)、一価陽イオンであるアンモニウムイオンが影響を与えやすい。カリウムの場合、電極によって差はあるが大澤らの報告¹¹⁾によると 200 mg % の添加で NaCl として 0.1% の+誤差を生じるものもある。食塩を添加した加工食品ではナトリウム量がカリウムなどの共存成分より極めて多いため、測定値に与える影響はわずかである。しかし、それ以外の食品ではナトリウムよりカリウムなどの共存成分濃度の方が高い場合が多く、この場合+誤差が大きくなることが多い。食塩を添加している加工食品でも、例えばみそ汁のように具が入るものは、具からカリウムが溶出するものもあり、その分+誤差要因は多い。

pH については、それぞれの食塩濃度計に適正 pH が示されている。各メーカーの電極の性能は異なるため、その適用範囲も異なり、機器によっては pH が低い場合高い誤差が生じる¹⁰⁾ので、できるだけ試料の pH を中性に調整する方がよい。

その他注意すべき点は、安定時間、電極の取り扱いおよび温度などである。試料測定時に指示値が安定するま

食品分析における食塩濃度の測定法

でに時間を要するため、用いる機種 of 安定時間を確認し、安定後指示値を読む必要がある。電極は pH 電極と同様に劣化するため、使用期間が長くなった電極は、再現性、応答速度等のチェックを行い、使用に耐えうるか確認する。温度については、市販機器の多くは温度補償システムを採用しているため、その適用範囲内であれば影響はないが、検液はできるだけ常温で測定する方がよい。

みそ汁中の食塩濃度をイオン電極法を用いた食塩濃度計と電位差滴定法により測定した場合の測定値の関係について検討した報告¹¹⁾がある。この報告では、機種によって差はあるが食塩濃度計の測定値はそれぞれ滴定法と高い相関を示し、滴定法との測定値の差はおおよそ $\pm 10\%$ の範囲内であることを示しており、みそ汁中の食塩濃度の簡易定量法としては適していると言える。しかし、一部に二法の測定値の差が大きいものがあり、みその濃度の違いとみそ汁の具の差による影響が考えられることを指摘している。また、減塩食品について滴定法と比較した例¹²⁾では、二法の差が大きい食品もあり、また用いた食塩濃度計の機種間の差が大きい場合もあることを示している。さらに、多くの加工食品で数社の食塩濃度計を比較した例¹⁰⁾でも、測定値が必ずしも一致しないことを示している。

食品添加物としてグルタミン酸ナトリウムが添加されている場合、これに起因するナトリウムの+誤差が懸念されるが、食塩を添加している加工食品ではこれに依存するナトリウムはわずかであり、影響は小さいと考えられる¹¹⁾。

以上のように、イオン電極法を用いた食塩濃度計を用いて食品中の食塩濃度を測定する場合、試料の性質(pH、共存成分など)および機種により測定値に差があるので、場合によっては他法との比較によるチェックを行う必要がある。

3.2 原子吸光法

本法は試料溶液を空気-アセチレンフレーム中に噴霧し、ここにナトリウム中空陰極ランプから波長 589.0nm の輝線を照射し、フレーム中で生じた輝線の吸収度を測定するものである。ナトリウムは原子吸光法で最も感度良く定量できる元素であり、一般的に低濃度の試料溶液に用いる方法であるため、食品の素材中のナトリウム測定に適している。

ナトリウムは実験室内のほこり、薬品、水およびガラス容器などあらゆる場所から混入する恐れがある。本法は感度が高いため、測定ではそれらの混入による誤差が問題となる。したがって、用いる水および試薬、容器の取り扱いに十分な注意が必要である。

食品素材中のナトリウム分析では前処理を必要とする

場合が多く、固体(粉末乾燥)試料では水抽出で対応できるものもあるが、食品によっては他の成分と結合したナトリウムが溶出しにくい場合もあるので希塩酸で抽出するか、灰化して希塩酸で溶解する。灰化の場合、磁製器具を用いると器具からナトリウムが混入するので、白金またはニッケル製器具を用いるとよい。

ナトリウム濃度が高い試料については、希釈することにより対応できるが、希釈操作による誤差を避けるため、できる限りバーナー角度を変えて原子吸光の感度を低下させ、試料の希釈率を小さくして測定するとよい。

3.3 炎光光度法(フレイム発光法)

本法は試料溶液をフレイム中に噴霧し、この時生じる波長 589.0nm または 589.6nm のナトリウムの輝線の強度を測定するものである。フレイムには、空気-プロパン(または都市ガス)または空気-アセチレンが用いられる。前者は一般に炎光光度計として市販されている小型の装置に、後者は原子吸光分析装置に用いられ、感度はアセチレンフレイムの方が高い。

本法の適用、注意点等については原子吸光法と同じである。

4. その他の方法

その他の食塩濃度測定法として、屈折率測定法、導電率測定法などがある。

屈折率測定法は試料溶液の屈折率から食塩濃度を光学的に測定する方法であり、食塩溶液や同組成の溶液濃度の高低を確認するには簡便な方法である。本法は、共存成分として有機酸や糖類などが含まれる場合、その分高い測定値を示す。

導電率測定法は、溶液の電気伝導度を測定する方法で、溶液中に存在する電解質(イオン)の量を示す。したがって食塩以外の電解質が含まれる場合は高い測定値を示すので、屈折率測定法と同様に同組成の溶液濃度の高低の確認に用いるとよい。

他の食塩濃度計としてダイクロマツト食塩濃度計がある。この装置は食塩溶液の導電性を利用したもので、試料溶液を注ぎ入れるだけの簡便な装置である。この装置の性能については、みそ中の食塩濃度測定で検討した例¹³⁾によれば、再現性は良好であるが、電位差滴定法によりやや低い測定値となることが示されている。

5. あとがき

以上のように食品に関する食塩濃度測定法は数多くあり、精度、測定範囲および操作性が異なり、また、試料の性質(着色、pH、含有量、共存成分、添加物など)によっては測定値に誤差を生じることがある。したがって、

それぞれの測定法の特徴を理解し、測定試料の性質および測定のために応じた測定法を選択する必要がある。また、それぞれの方法で示された結果は、ナトリウムまたは塩化物イオン量を示すものであり、必ずしも NaCl 量と一致するとは限らないので、この点を注意して測定値を取り扱う必要がある。

前処理については詳細に触れなかったが、試料によっては粉碎、灰化が必要であり、塩化物イオンについては水または温水、ナトリウムについては希塩酸で容易に抽出できる。前処理の詳細については、食品分析法¹⁴⁾や Official Methods of Analysis⁴⁾などを参考にするとよい。

文 献

- 1) 中央法規出版：日本農林規格品質表示基準（食品編）（1987）
- 2) 全国味噌技術会編：改訂基準味噌分析法（1968）
- 3) 日本たばこ産業（株）塩専売事業本部，塩試験方法（1989）
- 4) “Methods of Analysis-15th Ed.”, Association of Official Analytical Chemists (1990)
- 5) 日本醤油技術会編：基準しょうゆ分析法（改訂）（1966）
- 6) 新野 靖，清水典子，尾方 昇：日本海水学会誌，**39**, 219 (1985)
- 7) 安平仁美：食品と化学，**8**, 76 (1983)
- 8) 山中砂知子，山川 寛，坂本 弘，渡辺瑞代：三重医学，**28**, 337 (1984)
- 9) 大野幸子，青木比佐枝，浅草すみ：栄養学雑誌，**47**, 151-156 (1989)
- 10) 藤沢史子，灘本知憲：滋賀県立短期大学学術雑誌，**40**, 81 (1991)
- 11) 大澤好明，宮之内初代，安平仁美，望月 務：味噌の科学と技術，**329**, 11-17 (1981)
- 12) 大久保みたみ，大関政康：立川短大紀要，**23**, 25 (1990)
- 13) 大澤好明，宮之内初代，安平仁美：味噌の科学と技術，**31**, 427 (1983)
- 14) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分析法，（1982）