

N-6

イオンクロマトグラフィーによる食用塩中のカチオンおよびアニオンの微量分析とその応用 Microanalysis of cations and anions in edible salt by ion chromatography and its application

○今井隆太郎¹, 吉川賢治², 遠山岳史², 長嶋 潜³*Ryutaro Imai¹, Kenji Yoshikawa², Takeshi Toyama², Hisomu Nagashima³

Abstract: Trace anions (F⁻, Br⁻, and SO₄²⁻) and cations (K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) contained in various edible salt were measured using ion chromatography (IC) with conductivity detection. Shodex IC YS-50 and Shodex IC SI-35 4D (Showa Denko) were used as a cation and an anion exchange column, respectively. Bromide was not detected from rocksalt, but it was detected from sea salt. Especially about 55 mg / 100 g is detected in the Setouti Sea salt. By measuring a trace amount of cations and anions by IC, it was possible to identify each type, process, and flavor.

1. 緒言

食用塩は我々人間にとって生活必需品である。日本はかつて食用塩に塩専売法があり、国家が食用塩の生産、流通を管理していた。これは国内塩事業の発展、食用塩価格の安定、ソーダ工業の発展など多大な貢献をした。その後、国家が豊かになり、行政改革や規制緩和の流れを受け、1997年に92年間続いた塩専売法が廃止された。食用塩市場は開放されて、市場には海外の岩塩なども輸入され、珍しさを求めた塩商品が並び、商品数も激増した。その結果、食用塩市場は激化し、商品の表示に対しても過激なものが増えてきたことを受け、2003年には東京都から消費者意見を集約して商品表示の適正化を求める指導文書が出された。また、近年の国民の安全意識の向上や産地偽装の流れを受けて、2008年に「食用塩の表示に関する公正競争規約」が規定され、原材料名と工程の表示が義務づけられた¹⁾。食用塩は独特の公正競争規約として製造工程を記載するという項目がある。食用塩は主に塩化ナトリウム (NaCl) で構成されているが、他の元素も微量に含まれている。それらは産地や原材料、製造工程などにもよっても異なると考えられ、風味などにもかかわってくる。このため、食用塩中の元素 (アルカリ金属、アルカリ土類金属およびハロゲン) を測定することは重要である。これらの元素の分析法として滴定法、原子吸光法が用いられることが多いが、多成分同時分析は困難である²⁾。そこで、我々はイオンクロマトグラフィー (IC) によって、食用塩中の微量カチオンおよびアニオンの同時分析を試みた。ICは簡便で多成分同時分析が可能であり、測定結果に個人差が少なく再現性がよい、といった優位性がある³⁾。しかし、本研究で用いる電気伝導度検出器は電導性成分ならばすべて検出するため、食用塩中に含まれる多量の Na⁺ および Cl⁻ が他のイオン成分を測定する際に問題となる場合がある。そこで測定条件などを検討した後、食用塩中の微量カチオンおよびアニオンを測定し、食用塩の原材料や風味などの特定を目指して研究を行った。

2. 実験操作

2-1. 測定試料

本研究では、海水由来の食用塩5種 (No.①～⑤)、岩塩由来の食用塩4種 (No.⑥～⑨)、湖水由来の食用塩1種 (No.⑩)、計10種を用いた (Table 1)。

2-2. 測定条件

食用塩を約 50 mg 正確に量りとり、これを純水で 100 mL に定容した。ICの

Table 1 Edible salt used in this study

No.	Edible salt	Type	Process
①	Kochi Japan seasalt	Seawater (Kochi)	Sun drying, Boil down
②	Okinawa Japan seasalt	Seawater (Okinawa)	Boil down
③	Okinawa Japan solarsalt	Seawater (Okinawa)	Sun drying, Standing
④	Seto Inland Sea seasalt	Seawater (Seto Inland Sea)	Ion exchange membrane, Boil down, Mixing
⑤	Australia solarsalt	Seawater (Australia)	Sun drying, Washing, Drying, Grinding
⑥	Sicily Italy rocksalt	Rocksolt (Italy)	Mining, Grinding
⑦	Bolivia rocksalt	Rocksolt (Bolivia)	Mining, Washing, Grinding, Drying
⑧	Alps Germany rocksalt	Rocksolt (Alps)	Dissolution, Boil down, Drying, Mixture
⑨	Himalaya Pakisutan rocksalt	Rocksolt (Himalaya)	Mining, Washing, Grinding
⑩	Dead Sea Israel lakesalt	Lakewater (Dead Sea)	Boil down, Grinding, Washing, Drying

1 : 日大理工・院・応化, 2 : 日大理工・教員・応化, 3 : 株式会社ナックテクノサービス

測定条件は Table 2 のとおりである。

Table 2 Measurement conditions of IC

	Analytical method of cation	Analytical method of anion
Ion chromatograph	ICA-2000 (DKK-TOA)	ICA-2000 (DKK-TOA)
Eluent	4.0 mM CH ₃ SO ₃	3.0 mM Na ₂ CO ₃ - 2.0 mM NaHCO ₃
Separation column	Shodex IC YS-50 (Showa Denko)	Shodex IC SI-35 (Showa Denko)
Column oven temp.	40°C	40°C
Cell temp.	45°C	45°C
Flow rate	0.8 mL/min	0.5 mL/min
Injection volume	50 µL	50 µL
Suppressor	-	AMMS 300 (Thermo Fisher Scientific)
Regenerant	-	12.5 mM H ₂ SO ₄
Detector	Conductivity detector	Conductivity detector

に示す測定条件を確立

した。陰イオン分析では当初昭和電工製 Shodex IC SI-90 4E を分離カラムとして用いていたが、Cl⁻とBr⁻の分離がよくなかった。そのため、充填剤の粒形が小さい同社製 Shodex IC SI-35 4D を用いたところ、両イオンの分離が可能になった。検量線の直線性は決定係数0.995以上と良好であり、各1 ppmの標準溶液を5回繰り返し測定したところ、ピーク面積の相対標準偏差は5%以内と再現性も良好であった。

食用塩の各イオンの分析結果をTable 3に示す。Table 3より、海塩、岩塩および湖塩で定量値に差がみられた。とくにK⁺、Mg⁺およびBr⁻の差が顕著であった。岩塩はかなり長い年月をかけて形成されるため、溶解度の差によって沈殿が順番に生じる。そのため、岩塩はNaClの割合が高くなり、他のイオンが少ない傾向にあると考えられる。また、製造法の違いにおいても同様の傾向がみられ、瀬戸内産塩 (④) は海藻抽出物 (ホンダワラ) が添加されているため、Br⁻が高くなると考えられる。オーストラリア産海塩はMg²⁺が低いが、これは洗浄工程によってにがり成分のMg²⁺が取り除かれているためだと考えられる。さらに、岩塩の中でも赤い色のついているボリビア産岩塩 (⑦) およびパキスタン産岩塩 (⑨) はSO₄²⁻が高い傾向がみられた。そのため、硫黄化合物の色も関与していると考えられる。風味については、にがりの成分であるMg²⁺およびCa²⁺によって推測でき、多いほど苦み、雑味が増す。以上の結果から、ICによって微量のカチオンおよびアニオンを同時分析することで、産地、製造方法、および風味が推測できる可能性が見出された。

Table 3 result of analysis

No.	Edible salt	Type	Concentration [mg / 100g]					
			K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	F ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻
①	Kochi Japan seasalt	seawater	183.8	256.3	304.6	n.d.	32.3	488.0
②	Okinawa Japan seasalt 1	seawater	155.0	271.2	323.4	n.d.	24.9	1268.4
③	Okinawa Japan seasalt 2	seawater	91.9	199.5	711.9	n.d.	10.2	1985.9
④	Seto Inland Sea seasalt	seawater	153.8	185.2	68.3	n.d.	55.2	104.8
⑤	Australia seasalt	seawater	255.2	4.8	353.9	n.d.	17.1	77.1
⑥	Sicily Italy rocksalt	rocksolt	19.3	n.q.	3.0	n.d.	7.6	13.1
⑦	Bolivia rocksalt	rocksolt	44.9	6.2	291.8	n.d.	n.q.	494.4
⑧	Alps Germany rocksalt	rocksolt	79.4	64.7	322.0	n.d.	17.1	17.9
⑨	Himalaya Pakisutan rocksalt	rocksolt	145.1	330.3	169.9	n.d.	n.q.	930.0
⑩	Dead Sea Israel lakesalt	lakewater	37.6	7.1	43.6	n.d.	n.q.	16.7

*n.q. not quantified *n.d. not detected

4. 参考文献

- 1) 食用塩公正取引協議会 (<http://www.salt-fair.jp/action/>).
- 2) 財団法人塩事業センター, 「塩試験法」(1997).
- 3) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).