

揮発性塩基の減圧蒸溜に関する研究(1)

硫酸を使用した場合の被蒸溜液のpHと蒸溜率の關係に就いて*

藤 井 実・野 口 雅 敏

Studies on Vacuum Distillating Method for Determination of Volatile Base. (1)

Relation Between Percentage of Distilled Volatile Base and pH of
Distillate Solution when $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was used.

By

Minoru FUJII and Masatoshi NOGUCHI

Recovery rates of volatile base from $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution at various values of pH under a vacuum at a pressure of 30mm. Hg., distilled at 45°C for 30 minutes were studied.

Satisfactory results were obtained when final value of pH was over 8.4; especially so MgO was used, while otherwise NaOH was added. Ordinary vacuum distilling apparatus answered our purpose.

緒 言

魚肉の鮮度測定によく用いられるのは揮発性塩基の定量である。従つて測定法として種々の方法—減圧法、水蒸気蒸溜法、通気法及び比色法—が発表せられているが、減圧法が普通行われている。此の方法は設備の点に稍繁雑さを有するが短時間で済む利点を有する。又最近の水蒸気蒸溜法¹⁾、通気法^{2) 3) 4)}に対する測定条件が種々報告されているが、アルカリ添加を過剰に行うとして添加された溶液の蒸溜による pH の変化と揮発性塩基の収率に関しては何ら検討されていない。而して此の場合アルカリ剤としては K_2CO_3 、又は Na_2CO_3 が使用されている。炭酸塩は二次的に CO_2 を発生し之が溜出液に混在して滴定の終末点を妨害²⁾すると云われるので、著者等は MgO (粉末) 及び NaOH 溶液を使用して減圧法を行つた場合の溶液の pH と収率の關係に就いて検討を行つた。又蒸溜装置については規格⁵⁾にとらわれることなく適当に組合せた蒸溜装置を用いた。

実験装置及び測定方法

蒸溜装置：500cc のクライゼンコルベンを蒸溜器とし之にリービッヒの冷卻管、500cc容の厚肉三角瓶（受器）三個を順次に連結し次にU字管気圧計を経て水流ポンプに至るものである。

測定方法：0.1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液一定量に MgO は粉末のまま、NaOH は溶液となして添加しアルカリ性となし蒸溜に付しその前後に於ける溶液の pH を検した。滴定は N/28 の H_2SO_4 、NaOH を使用した。蒸溜条件は減圧30mm. 水銀柱、湯浴温度 45°C 、蒸溜時間は初溜が出初めてから30分とした。

* 水産講習所研究業績 第113号

実験結果及び考察

MgO は粉末のまま、NaOH はその濃厚液を 0.1% (NH₄)₂SO₄ 溶液の一定量に添加して夫々 pH の異なる溶液を作りその pH を検し蒸溜終了後再び pH を検して第 1, 2 表の如き結果を得た。

Table 1. Theoretical value of percentage of volatile nitrogen at various pH numbers in distillable solution alkalinized with MgO (powder).

pH Initial	11.2	10.8	9.8	8.6
pH Final	11.0	10.8	9.5	8.4
Value obtained for theoretical. (%)	98.5	98.2	98.5	98.4

Table 2. Theoretical value of percentage of volatile basic nitrogen at various pH numbers in distillable solution alkalinized with NaOH (solution).

pH Initial	14.0	13.0	11.6	11.4	11.2	10.4	9.6	9.0
pH Final	13.0	11.8	10.8	10.2	10.0	8.6	5.8	5.6
Value obtained for theoretical. (%)	98.3	98.4	98.3	98.5	98.1	98.2	51.6	22.5

第 1 表の結果の示す通り MgO を使用した場合初期 pH と終末 pH は大体よく一致し終末 pH 8.4 以上に於て理論値に対する実験値は 98% 以上であった。尙 MgO を添加して pH を 8.5 以上にした場合溶液中には溶解出来ぬ MgO 粉末が残存していた。而して第 2 表に於ては初期 pH が 10.4 迄は実験値 98% 以上を得たがそれ以下の pH に於ては 75% 以下になった。此時の終末 pH はすべて 7 以下の酸性側になっていた。同じ現象が MgO にも生ずるか否かを知るため MgO の水溶液を作つて添加し pH 8.4 とし之を蒸溜に付し蒸溜後の pH を検した所やはり酸性に変じていた。以上の事から蒸溜に伴い揮発性塩基が溜去せられるにつれて蒸溜液中の酸・アルカリの相対的变化を生じ此の際 MgO が過剰に添加されている場合には順次に溶解解離してアルカリ度を補つて行くため蒸溜前後に於て pH の変化があまりないのである。之に反し NaOH は完全解離をしているから NaOH のみで酸を完全中和する前に既存の塩基の遊離により既に高いアルカリ性を示すことになる。従つてかかる溶液を蒸溜すると低い実験値を得ることになり揮発性塩基の溜去に伴い低い pH を示すことになるものと考えられる。而して此の実験に於て NaOH が MgO より高い pH の限界点を示しているが、之は試料中の塩基の量に支配されるものであつて蒸溜終了後の溶液の pH が 8 以上を示すならば蒸溜は完全に遂行されたものと考えてよい。かかる観点から MgO, NaOH いづれを用いるも差支えないわけであるが NaOH は MgO に比し初期 pH をより高くする必要があり従つて高 pH は蛋白変性による NH₃ の第二次⁽⁶⁾ 発生の原因となるといわれているから溶解度の少い MgO を使用の方が安全である。

摘 要

減圧法に於ける揮発性塩基の蒸溜率と溶液の pH との關係を検討した。減圧 3.0 mm 水銀柱、

揮発性塩基の減圧蒸溜に関する研究

湯浴温度 45 °C, 溜出時間 30 分の条件下に於て蒸溜を行い溶液の pH と塩基の収率を検した。蒸溜の前後に於て溶液の pH は使用するアルカリ剤によりかなりの変動を示し従つて塩基の収率にも差異を生ずることを知つた。即ち完全に揮発性塩基の溜出が出来たか否かを確認するためには蒸溜後の溜液の pH を検する必要がある、pH 8 以上を示す時は安全であることを知つた。又減圧蒸溜装置は普通の物で充分である。

文 献

- 1) 富山哲夫・井出克己・秋山勉：1951. 日水誌 17, 191.
- 2) 富山哲夫：1951. 日水誌 17, 405.
- 3) 河端俊治：1953. 日水誌 19, 820.
- 4) 河端俊治・昭井博：1953. 日水誌 19, 741.
- 5) 食品衛生検査指針（1951）厚生省編.
- 6) 富山哲夫・原田悠三：1952. 日水誌 18, 112~116.