

琉球大学学術リポジトリ

直消糖に含まれる亜硫酸の測定について

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 沖縄農業研究会 公開日: 2009-01-29 キーワード (Ja): サトウキビ, 直消糖, 亜硫酸測定, モニアウィリアム法 キーワード (En): 作成者: 与古田, 幹也, 当山, 清善, Toyama, Seizen メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002015115

直消糖に含まれる亜硫酸の測定について

与古田 幹也・当山 清善

(琉球農業試験場)

1 ま え が き

砂糖の自由化が実施され、琉球糖業が国際競争にうちかつには砂糖生産コストの低減を図ることは勿論のこと、国際商品としての品質向上を図ることも重要な課題である。砂糖製品の品質については歴史の古い砂糖先進国を始めとして種々改善研究がなされているが、砂糖製造法、特に清浄法の差異に応じた品質管理の徹底が必要とされている。

1963年4月初旬徳島県で定時食品一斉検査が行われた際、琉球産直消糖の中に亜硫酸の規定含有量(30ppm)をこえた製品が発見され、これが琉球産分蜜糖の輸出に与える影響が憂慮されたのである。亜硫酸清浄法を採用している琉球においては製造工程に留意すると共に製品の分析検査を強化して亜硫酸規定残存量を維持しなければならない。

亜硫酸の測定法については種々の方法が提案されているが、これらのうち代表的な測定法について比較試験を行ない、供試砂糖の分析に際し2、3の問題点を検討したので報告する。

2 実 験 方 法

A. 測定法の種類

測定法は大きく分けて重量法と容量法とに分けられる。重量法は被検体中の亜硫酸塩を亜硫酸ガスとして分別し、これを硫酸塩として沈澱識別して定量する方法であり、容量法は重量法と同様に亜硫酸ガスとして分別し、これを滴定により定量する方法と、亜硫酸ガスとして分別せずにそのまま滴定し定量する方法がある。重量法は測定操作に種々難点があるので、本試験では容量法だけを重点的にとりあげた。

容量法の主な測定法は下記のとおりである。

容量法	蒸溜容量法	(1) モニアウイリウム ¹⁾ 、5)
		(2) 蒸溜直接法 ²⁾
		(3) 蒸溜逆滴定法 ¹⁾
	直接容量法	(4) 直接法 ¹⁾
		(5) ブルックナー逆滴定法 ¹⁾
		(6) 醋酸鉛法 ⁴⁾

註1. 上記測定法のうち(2)及び(3)は一般蒸溜法となっているが、区別し難いので便宜上つけた名称である。尚(6)は比濁による測定法であるが、比濁せずに直接ヨード滴定にて測定したものである。

2. (3)の蒸溜逆滴定法は装置の関係で割愛した。

B. 標準液の調製及び標定

標準液の調製及び標定は次のとおり行なった³⁾。

希釈液：水酸化ナトリウム16gと濃グリセリン200gとを水に溶かして1ℓとなし、更に3倍に希釈する。

原液：特級亜硫酸水素ナトリウムの適量を秤量し、これを希釈液100mlに溶解して原液とする。

上記原液を10ml採りN/10ヨウ素溶液25ml及び塩酸2mlを加え、N/10チオ硫酸ナトリウムで滴定し、更に空試験も同様に行ない、滴定値と空試験の差から標定値を算出する。

標準液：原液を100倍に適宜希釈してつくり原液の標定値をこの標準液の標定値とする。

C. 供試砂糖

1963年3月～4月に製造した琉球産耕地白糖を使用した。

D. 測定方法

各測定はそれぞれの分析書に従って行なった。ただし蒸溜直接法は蒸溜速度を1分間30～40滴とした。

第1表 各測定による亜硫酸標準液の測定

測 定 法	亜硫酸量(p.p.m.)	回収率(%)
標準液検定法	792	100
モニア・ウイリウム法	786	99.3
蒸 溜 直 接 法	789	99.3
直 接 法	783	98.9
ブルックナー逆滴定法	784	99.0
酢 酸 鉛 法	781	98.7

第 2 表 各測定法における亜硫酸量と測定値との関係

測定法	A			B			C		
	標準液	測定値	回収率	標準液	測定値	回収率	標準液	測定値	回収率
	SO ₂ mg	SO ₂ mg	(%)	SO ₂ mg	SO ₂ mg	(%)	SO ₂ mg	SO ₂ mg	(%)
モニアウイリウム法	3.960	3.932	99.3	7.920	7.864	99.3	11.880	11.571	97.4
蒸溜直接法	0.792	0.789	99.6	1.584	1.575	99.4	2.376	2.353	99.0
直接法	0.792	0.783	98.8	1.980	1.964	99.2	3.960	3.900	98.5
ブルックナー逆滴定法	0.792	0.780	98.5	1.980	1.964	99.2	3.960	3.912	98.8
酢酸鉛法	0.396	0.390	98.5	0.792	0.774	97.7	1.584	1.556	98.2

3 実験結果及び考察

(1) 各測定法による亜硫酸標準液の測定について
砂糖の代りに標定亜硫酸液を供試して各測定法による測定値に差異があるかどうかを検討した。その結果は第1表に示すとおりで、各測定法とも亜硫酸の回収率が98～99%となり殆んど差異は認められない。

(2) 各測定法による供試亜硫酸量と測定値との関係

亜硫酸標準液については、標定法の測定値と各測定法による測定値が殆んど一致することが判ったので、供試亜硫酸の量により測定値が一致するかどうかを検討したのが第2表である。測定は各測定法における標準供試量を中心に行なったのであるが、表から明らかなごとく、各測定法とも供試量による測定値の変動は殆んどみられない。

(3) 各測定法による砂糖中の亜硫酸の測定値について

標定亜硫酸液を用いた場合は各測定法とも測定値に差異が殆んどないことが判ったのであるが、供試材料に砂糖を用いた場合に、各測定法の測定値に差異があるかどうかを検討した。

第 3 表 各測定法による砂糖中の亜硫酸の測定値の比較

測定法	亜硫酸量 (p.p.m)
モニアウイリウム法	21
蒸溜直接法	22 ~ 23
直接法	22
ブルックナー逆滴定法	22
酢酸鉛法	21

同一の砂糖を試料として各測定法における亜硫酸測定値を比較したのが第3表である。表から明らかなごとく、各測定法ともその測定値において殆んど差異は認められないのであるが、蒸溜直接法は後述するように滴定の終点が不鮮明のため測定値の判定が困難である。

(4) 各測定法による供試砂糖量と測定値との関係

試料に砂糖を用いても測定法による測定値の差異は殆んどないことが判ったので、次に供試砂糖の量により測定値が変動するかどうかを検討した。その結果は第4表に示すとく、直接法、ブルックナー逆滴定法および酢酸鉛法においては測定値の変動は殆んど認められないが、試料が着色している場合は滴定の終点が不鮮明のため測定値の誤差が大きくなる。モニアウイリウム法および蒸溜直接法においては供試材料により測定値に変動がある。モニアウイリウム法では被検体中の亜硫酸量は表から明らかなごとく、2.2mgまでは測定可能であることから供試砂糖量は100～200gが適当と思われる。蒸溜直接法においては亜硫酸として0.6mgまで測定可能であるので、供試砂糖量は25～50gが最適で、50gを越えてはいけな

第 4 表 各測定法における供試砂糖量と亜硫酸測定値との関係

測定法	A		B		C	
	供試量	測定値	供試量	測定値	供試量	測定値
	(g)	p.p.m	(g)	p.p.m	(g)	p.p.m
モニアウイリウム法	50	16	100	22	200	22
蒸溜直接法	25	24	50	24	75	26
直接法	50	25	100	25	150	25
ブルックナー逆滴定法	50	24	100	25	150	25
酢酸鉛法	10	21	20	21	30	22

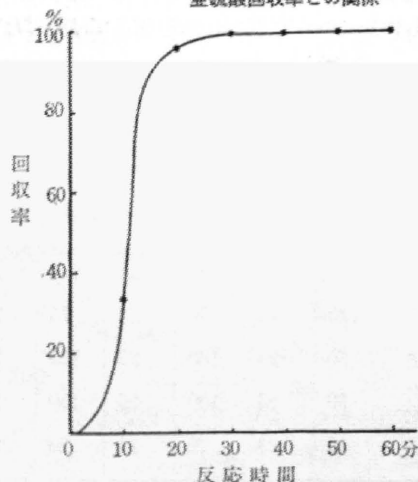
(5) 直接蒸溜法における測定値の判定について

砂糖中の亜硫酸の測定については、各測定法の指示に準拠して測定すれば、上記のとおり測定法による測定値の差異は殆んど認められないが、一般に蒸溜法は分析操作上煩雑な点が多く、しかも工場管理上大量の砂糖製品を分析する場合には迅速性を欠く。これに比し直接法は分析操作は簡潔で、短時間で測定が出来ることが優利であるが、供試砂糖が着色している場合は、測定誤差が大きくなる欠点がある。

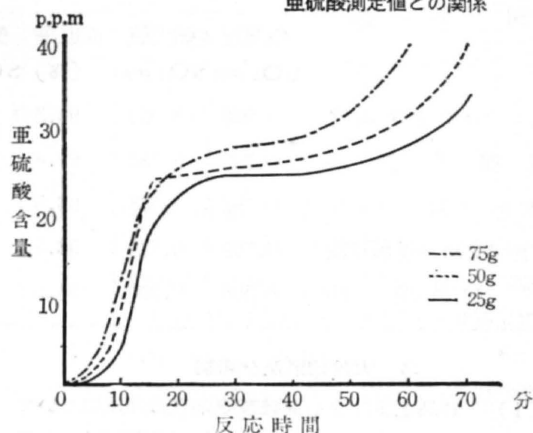
工場管理上、亜硫酸の主要測定法として提案され、又現在琉球の殆んどの製糖工場で採用されている蒸溜直接法について測定値の判定法を検討した。第1図は標定亜硫酸液を用いて反応時間と回収率との関係を示したものである。1分間の蒸溜速度30~40滴で、反応時間30~40分間に亜硫酸の回収率が99~100%に達する。一方試料として砂糖を用いた場合は、第2図に示す如く、測定法の指示による蒸溜速度1分間 40~50滴の反応時間60分においては測定値に著しい誤差を生ずる事が判る。この誤差は砂糖自体の分解による蒸溜物に基因するものと考えられる。それ故、供試砂糖量は少ない方が良く、供試砂糖量が多くなる程終点の判定が困難となる。

第1及び第2図の結果から、砂糖中の亜硫酸を測定する場合、蒸溜速度1分間30~40滴、反応時間30分を測定値の終点とし、供試砂糖量は25gが最適と思われる。本蒸溜直接法は以上の事柄に留意すれば、砂糖中の亜硫酸量が比較的正確、迅速に測定され、工場の分析施設に応じ他の測法も併用すれば砂糖製品に残存する亜硫酸の分析検査の徹底が図りうるものと思われる。

第5表 蒸溜直接法における反応時間と亜硫酸回収率との関係



第6表 蒸溜直接法における反応時間と砂糖中の亜硫酸測定値との関係



4 要 約

直消糖中の亜硫酸の測定に際し、各種測定法について比較検討した。

(1) 各測定法とも供試亜硫酸標準液並びに供試砂糖中の亜硫酸の測定値については殆んど差異は認められなかった。

(2) 供試亜硫酸標準液については各測定法とも供試量による測定値の変動はみられなかった。

供試砂糖については直接容量法による測定値の変動はみられないが、蒸溜容量法は供試砂糖量により変動があった。

(3) 蒸溜直接法は供試砂糖量25~50、蒸溜速度1分間20~40滴、反応時間30分が測定値の判定のためには最適であった。

本試験を行なうに当たり、砂糖を提供していただいた各製糖工場に感謝いたします。

なお本報告の概要は1963年5月18日沖縄農業研究会第2回研究発表会で発表した。

参 考 文 献

- 1) 精糖技術研究会編 1962 製糖便覧232~237
- 2) 製糖研究会編 1933 糖業便覧 87~89. 1933
- 3) 日本薬学会編 1956~7 衛生試験法注解 (追補) I、4、C、
- 4) 厚生省編 1953 衛生検査指針Ⅲ (4)、37
- 5) 東京大学農学部農芸化学教室編 1961 農芸化学実験書 (別巻) 155