

光電比色計による魚肉腐敗過程の研究

第 1 報

アンモニヤ態窒素の定量*

田川昭治・芳野信夫・宮内敬三郎

Electrophotometric Studies on the Fish Meat Putrefaction Process (1).
Determination of NH_3 -Nitrogen.

By

Shoji TAGAWA, Nobuo YOSHINO and Keizaburo MIYAUCHI

This experiment has been carried out by using electrophotometer and micro-diffusion vessel. The results obtained are as follows.

1. By using electrophotometric method of NH_3 together with Nessler's reagent, color intensity was found proportional to concentration, obeying Lambert-Beer's law.
2. The volatile NH_3 brought about by putrefaction of fish meat increases with lapse of time. According to our results, a purid smell is scented when NH_3 is over 30mg%.
3. Using micro diffusion vessel, NH_3 diffuses completely, almost 100%, by keeping at 30° C. for an hour.

緒 言

魚類及びその加工品の鮮度を測定するには、従来アンモニヤ態窒素、硫化水素、トリメチールアミン、pH 等数多くの要素につき測定せられているが、その操作の煩雑性、測定値の普遍性、測定に長時間を要する事等の為に、未だ実際満足すべき実用性を有している方法はない様に思われる。

ネスラー試薬によるアンモニヤの比色法を魚肉及びその他の物質のアンモニヤの測定に応用する事は従来も考えられ、試みられていたが、その呈色が不確実で、Tillmans (1927) Glassman (1929) 等により阻害物質の除去が考慮されたに拘らず、尙実用性を有するには至らなかつた。

筆者らはネスラー試薬を使用しての魚肉中のアンモニヤ測定に当り、阻害物質による障害は、Conway 氏の微量拡散装置の適用により解決し得るのではないかと考え、その操作法に検討を加えてこの実験を行つた。

* 水産講習所研究業績 第110号

実験方法及び資料

資料はすべて吉見近海産の鮮魚を使用した。併し水揚後供試する迄の時間は不明である。

実験方法は標準直線を求める場合は、種々経験の結果次の如き方法を採用した。即ち濃度の異なる5種のNH₃標準液(NH₄Cl溶液)各1cc宛とり、之にNH₃不含の蒸溜水を加えて30ccにする。之にネスラー試薬2cc宛を加え、10~15分後に容量7cc(厚さ25mm)のCuvettを用いて460mμ〔日立光電比色計のfilter B〕にて比色する。この際盲検としてはNH₃標準液の代りに蒸溜水を1cc用いて、同様に操作し、7ccのCuvettを用いて460mμに於てμAメーターの読みを60に合せる。

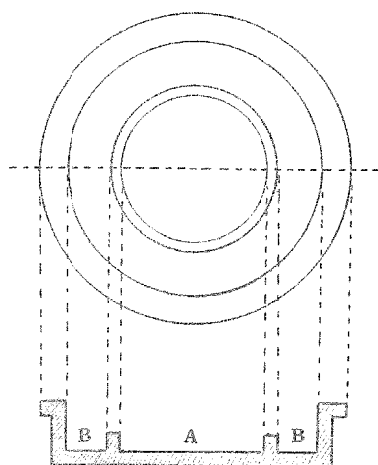


Fig. 1. Micro-diffusion vessel
A : inner room
B : outer room

尚実際の鮮魚の場合は頭部、内臓を除去した摺碎肉を用い、約10g前後を精秤し、之を蒸溜水に浸漬してNH₃を溶出せしめ、之に除蛋白剤(5%醋酸鉛溶液)20ccを加えて遠心分離し、その上澄液を100ccにする。この1ccを、Fig 1の如き微量拡散検測器の外室に加え、内室には1/150 N.HCl溶液2ccを加え、K₂CO₃溶液(50%)を加えて手早く摺合せ蓋を施し、発生するNH₃を内室のHClに吸収せしめる。この際、空気恒温槽中に30°C、1hr放置して拡散を完了せしめる。その後の操作は標準直線作製の場合と全く同様に、内室より1ccをとつて試料とし、蒸溜水にて30ccに稀釈し、盲検を60μAに合せて、7ccのCuvettにて460mμにて比色する。

実験結果

(1) 標準溶液の場合

上記の標準溶液にて測定した結果はTable 1に示す通りである。之の濃度Cと吸光度Eとの関係をグラフに画けばFig 2の如くである。

(2) 標準直線の検討

上記の如くして作製したNH₃の標準直線Fig. 2は、標準直線作製に用いた標準溶液を用いて検討した。即ち各標準液2ccを微量拡散検測器の外室に加え、内室には1/150 N.HCl 2ccを加え、外室に50% K₂CO₃溶

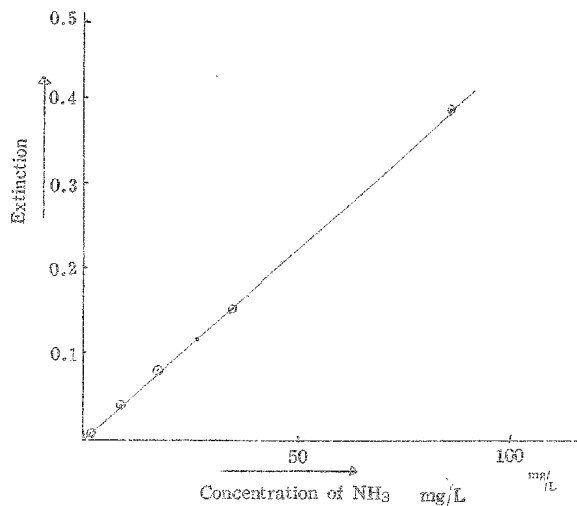


Fig. 2. Standard line of NH₃
Relation between concentration and extinction in standard solution.

Table 1. Relation between concentration and extinction in standard solution. $E = -\log T$. $K = \frac{E}{C}$

Concentration of NH ₃ mg/L	μA	Transmission %	Extinction E	Extinction Coefficient K
0	60.0	100		
1.7 × 1.0018	58.9	98.1	0.008	0.0047
8.5 × 1.0018	54.5	90.8	0.042	0.0049
17.0 × 1.0018	49.7	82.8	0.082	0.0048
34.0 × 1.0018	42.1	70.1	0.155	0.0045
85.0 × 1.0018	24.7	41.1	0.387	0.0045

液を加えて(1)の場合と全く同様に操作した。その結果は Table 2に示す。

Table 2. Comparison of observed value of concentration with theoretical value of concentration.

Theoretical concentration of NH ₃ mg/L	Empirical concentration of NH ₃ mg/L	Extinction E	Percent of diffusion
1.7×1.0018	1.704	0.0039	100.05
8.5×1.0018	8.502	0.0195	99.72
17.0×1.0018	17.040	0.0390	100.05
34.0×1.0018	33.964	0.0779	99.72
85.0×1.0018	85.020	0.1950	99.72

(3) 資料の場合

資料には、サバ *Scomber japonicus*, ウルメイワシ, *Etrumeus micropus*, マイワシ *Sardinia melanosticta*, アジ, *Trachurus japonicus*, の夫々を 25~30°C の室温に放置し, 12時間毎に NH₃ を測定した。その結果は Table 3, 4, 5, 6, 及び Fig.3 である。

Table 3. Relation between time and NH₃ mg % in *Scomber japonicus*.

Time (hr)	μA	Extinction	NH ₃ mg %	Purid smell
0	57.9	0.017	7.55	—
12	55.1	0.037	15.23	—
18	52.0	0.062	28.87	+
24	49.4	0.084	36.21	++

Table 4. Relation between time and NH₃ mg % in *Etrumeus micropus*.

Time (hr)	μA	Extinction	NH ₃ mg %	Purid smell
0	55.8	0.032	13.14	—
12	53.6	0.049	18.10	—
24	52.5	0.058	28.04	+
36	50.7	0.073	31.80	++
48	47.1	0.105	45.28	+++

Table 5. Relation between time and NH₃ mg % in *Sardinia melanosticta*.

Time (hr)	μA	Extinction	NH ₃ mg %	Purid smell
0	55.1	0.037	14.27	—
12	54.7	0.040	20.58	—
24	53.0	0.054	25.22	—
36	50.5	0.075	34.62	+
48	46.9	0.107	56.32	++

Table 6. Relation between time and NH₃ mg % in *Trachurus japonicus*.

Time (hr)	μA	Extinction	NH ₃ mg %	Purid smell
0	58.1	0.014	6.16	—
12	55.7	0.031	13.12	—
24	54.0	0.046	18.25	—
48	50.3	0.073	31.51	+

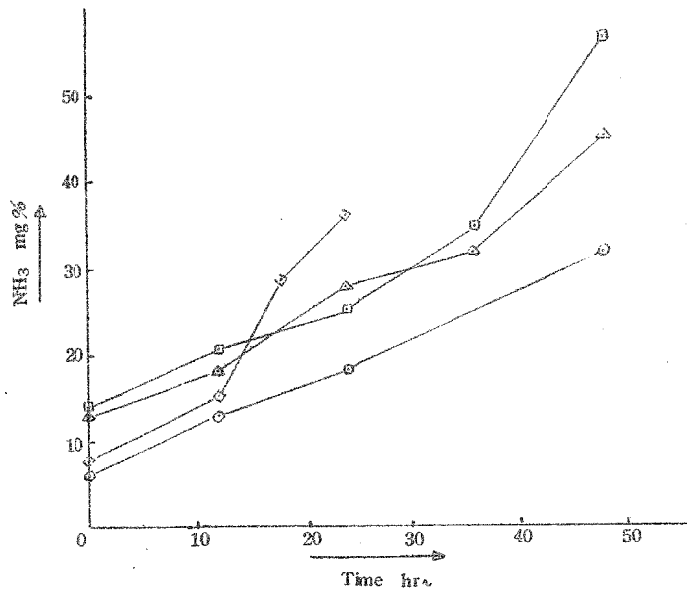


Fig. 3. Relation between time and NH_3 mg % in fish meat.

- : *Trachurus japonicus*
- ◇: *Scomber japonicus*
- △: *Etrumeus micropus*
- : *Sardinia melanosticta*

の必要がある為である。之は今後考慮すべき問題であろうと思われる。

考 察

Conway式微量拡散検測器と光電比色計を用いて NH_3 の比色定量を行う場合、今迄Nessler's Reagentを用いて発色させていた場合に伴う色々の障害は、之を拡散吸収させると、弱塩基の NH_3 は強塩基の K_2CO_3 によつて駆逐されて、内室の HCl と反応して NH_4Cl の形になるものと考えられる。故に当然何等阻害物質を含まず、その拡散さえ完全に行われるならば、容易に定量できる。併し実際要求されている迅速なる定量という点に於ては未だ不充分である。即ち拡散を平均 100% 行わせる為には、 30°C で 1 時間放置す

摘 要

1) Nessler's Reagent による NH_3 の比色の際、その発色度は濃度に比例する。即ち Lambert-Beer の法則に従う。

2) 鮮魚の鮮度低下による NH_3 の発生量は時間の経過と共に増加し、大体 $30\text{mg}\%$ 以上になると腐敗臭が感じられる。

3) 微量拡散検測器に於ては、 NH_3 の拡散は 30°C 、1 hr で殆んど完全である。即ち実験結果では 99.8% の拡散が行われている。

文 献

- 1) 三宅泰雄・松尾秀夫：1943. 水の化学分析法. 地人書館, 東京.
- 2) 石坂音治：1952. 微量拡散分析及び誤差論. 南江堂, 東京.
- 3) 斉藤正行：1953. 光電比色計による臨床化学検査. 南山堂, 東京.
- 4) 大幸勇吉：1942. 化学実験学 (第1部) 第10巻, 分析化学Ⅱ. 河出書房, 東京.