

海龜卵の無機成分。特に F の定量

A study on the inorganic substances
of a turtle's egg. —
Determination of fluorine content.

船 元 重 春
Shigeharu FUNAMOTO

緒 言

生物体中に含まれる無機成分に関しては、従来多くの報告があり、栄養素としての無機物乃至は生物体に及ぼす無機質の作用等として論ぜられて来た。P, Ca と骨格の形成, Mg と筋肉, S と蛋白, Na, K と体液, Fe, Cu と貧血症, I と甲状腺, Mn とホルモン, Co と血球, F の生理作用, Se の生理作用等々がその主なものである。著者は、先に鶏卵の防腐に関する研究(未完)を実施中鶏卵腐敗の内的因子として卵中に包蔵される酵素或は腐敗菌の抑制を重視したのであるが、亀卵が腐散し難い事に注目した。固より鶏卵と海亀卵とは、陸産海産の大きな違いから構成についての差が一応考慮に入るが、特に F に関しては、鶏卵が痕跡程度を含む⁽¹⁾ のに比べて、海産動物に多量存在して居る⁽²⁾ と言われている事は著者の興味を中心となつた。爾来、海亀卵の F 含量について若干の資料を得たので之を報告したいと思う。

一 試料の調製

1. 灰 化

a. 洗 滌

蒸溜水を用い、卵殻による透析を行ひ、Cl⁻ が認められなくなる迄繰返す。

b. 乾燥(卵殻を除き内容物のみ)。

電気灯の上端に置いて3時間乾燥、僅かに焦げる程度で止める。

c. 秤 量

無水の全卵重量として決定。

d. 灰 化

卵黄油に点火しない様、尙ほ内容物が飛散しないよう、始め穏かに加熱して黒化を完了せしめる。多孔性の炭が得られた後約 700°C に上げ一旦冷却。黒灰を 3% H₂O₂ で潤し 30 分放置後強熱する事を 3 回繰返せば白灰を得る。

e. 秤 量

灰分含量を決定。

2. 溶 液 化⁽³⁾

a. 精 秤

白灰試料を精秤。

b. アルカリ熔融

30gr 入ニツケル坩堝を使用し、熔融は永海式による。即ち、

白 灰	0,5 gr
K_2CO_3	1 gr
KNO_3	1 gr
KOH	3 gr

の割に混じ約 $600^\circ C$ で熔融。

c. $(NH_4)_2CO_3$ によつて Al, Fe を除去。

d. 酸化亜鉛のアンモニア-炭酸アンモン溶液によつて Si, PO_4^{--} の一部除去。

e. $AgNO_3$ によつて PO_4^{--} CrO_4^{--} 除去。

f. 過剰の Ag を NaCl によつて除去。

g. かくて調製した溶液を F 定量に供する。

二 定 量 法

F の決定に就いては、 $CaCl_2$ を用いて CaF_2 の沈澱による方法、 SiF_4 として揮散せしめる方法、 H_2SiF_6 蒸溜法、分光分析法、電解分析法などが挙げられ、更に微量定量に関しては、チタン漂白法⁽⁴⁾ が古くから採用されて来た。特にこの比色定量法は、最近著しい進歩を見せ、鉄-ロダンカリ法⁽⁵⁾、鉄-アセチルアセトン法⁽⁶⁾、ジルコニウム-アリザリン法⁽⁷⁾、アルミニウム-ヘマトキシリン法⁽⁸⁾ などはその主なものである。著者は入手試薬の関係上、次に掲げる方法で F の比色定量を試み、他方チタン漂白法を併用し、両者の間に略々満足すべき一致を見た。

1. 本 法 の 原 理

a. アリザリンスルホン酸ソーダは水に可溶性で溶液は鮮赤色を呈するが、之をメタノールに溶解せしめると徐々に溶けて橙色の溶液となる。

b. 他方 ZrO_2 を濃塩酸に浸漬して放置すれば一部分溶ける。例へば ZrO_2 0.1gr を濃塩酸 20 cc 中に浸漬四日間放置する。

c. 上記を混合すると、b の例の如き ZrO_2 の塩酸溶液では発熱発泡して反応し血赤色となるが、 ZrO_2 -Conc. HCl を稀釈して混合すれば発熱発泡し、液は橙赤色となる。而してこの発色液は酸、アルカリ、酸化剤の影響を受けず、唯 F^- の添加によつて黄色に褪色する。

従つて、この発色液を用ひ、 F^- の標準溶液による褪色と試料溶液による褪色とを比較して、試料中の F 含量を決定し得る。

2. 比 色 法

1. 発色標準液の作製

- i 市販のアリザリンスルホン酸ソーダ 0.1gr を局方メタノール 500cc に溶解する。
- ii 市販の ZrO_2 0.1gr を濃塩酸 20cc に浸漬し 4 日間放置後水で稀釈して 500cc とし濾過する。
- iii 上記を前者 4 容、後 3 容の比に混じて放置し、泡立ちの止んだ後、使用する。

2. F 標準液の作製

市販の NaF を 4 回再結晶して精秤し、200cc の水に溶解、 F^- として 1cc 中に 58.95r を含むものを本実験に使用した。即ち、

精秤した NaF の重量 0.2607gr

NaF の分子量 $22,997 + 19,000 = 41,997$

従つて 0.2607gr 中の F 含量は

$$19,000 \times \frac{0.2607}{41,997} = 0.1179\text{gr}$$

之を 200cc にとかした時 1cc 当りの F 含量は

$$0.1179\text{gr} \times \frac{1}{200} = 0.0005895\text{gr} \\ = 589.5r$$

このもの 100cc を 1000cc に稀釈して 58.95r/cc を得る。

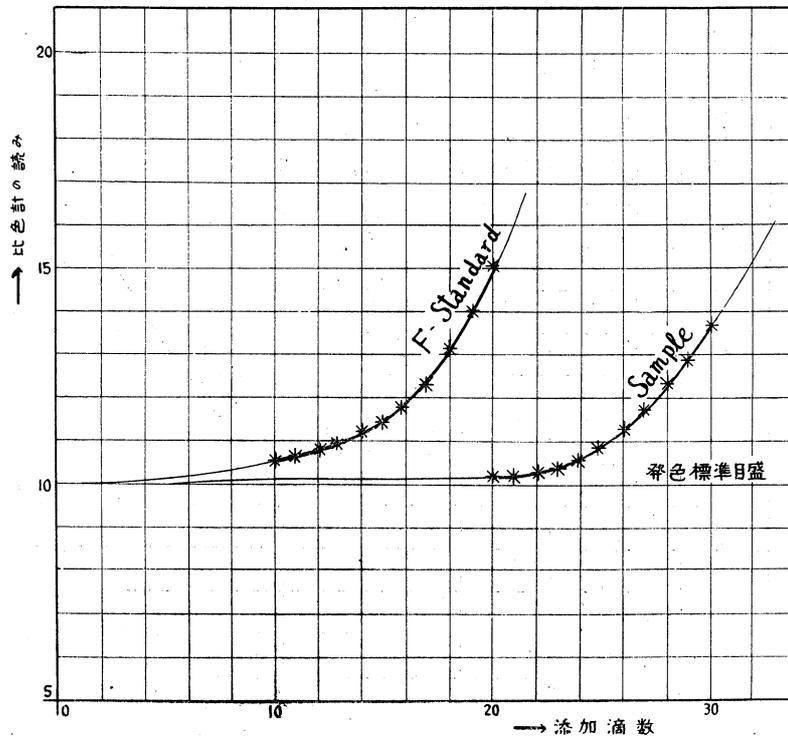
3. 比色過程

- i 3 個のビュレットに夫々、試料、F-standard, 発色 -Standard を入れる。
- ii 試験管に発色 -standard 5cc 宛を取る。
- iii 試料、F-standard が 36drops/minute の滴下速度に於ける 1 滴の容積を測定して夫々 0.036cc, 0.035cc を得た。
- iv 発色 -standard に F-standard 10~20 滴を加えた系列と、発色 standard に試料溶液の 20~30 滴を加えた系との 2 系列を作る。
- v 9~22 時間経過後、両者をデュボスク比色計で測定する。この時比色計の標準には未褪色のものを用ひ第一図及び第二図に示したような方法で試料中の F 含量を決定した。

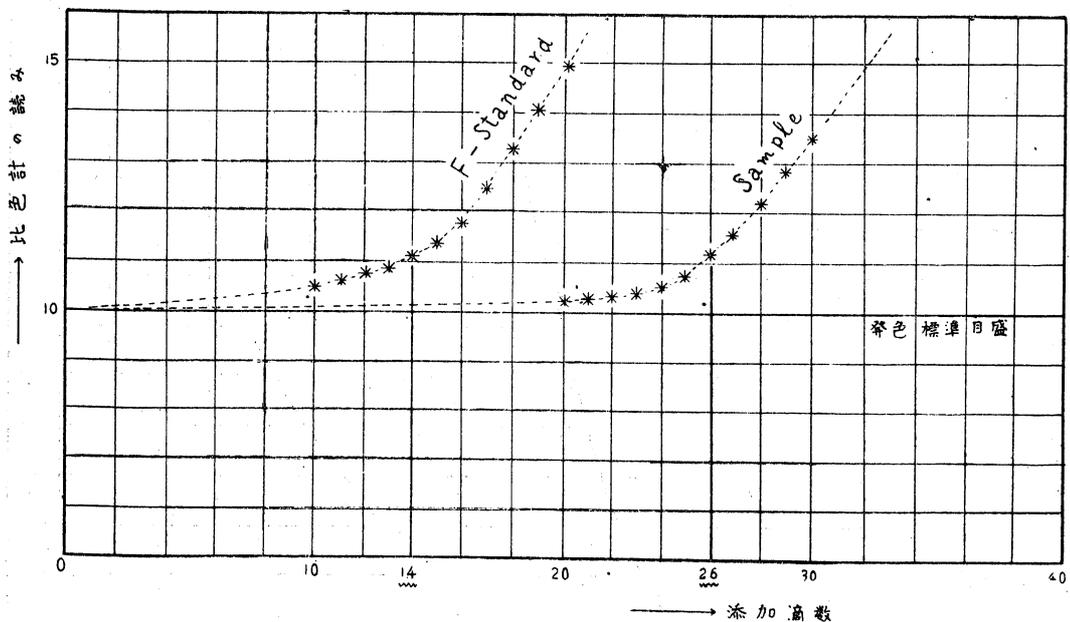
實 験 結 果

F 含量の決定に当つては第一図及び第二図に例示したグラフの変曲点附近に於ける値をとり、測定値の概況を表中に示す。尙別にチタン漂白法による測定値は第三図に於て例示する。

第 1 図 比 色 定 量 例



第 一 図 比 色 定 量 例



9 時間の状況

試料26滴が Standard 14滴に相当する。

Standard $0.035 \times 14 = 0.490\text{cc}$

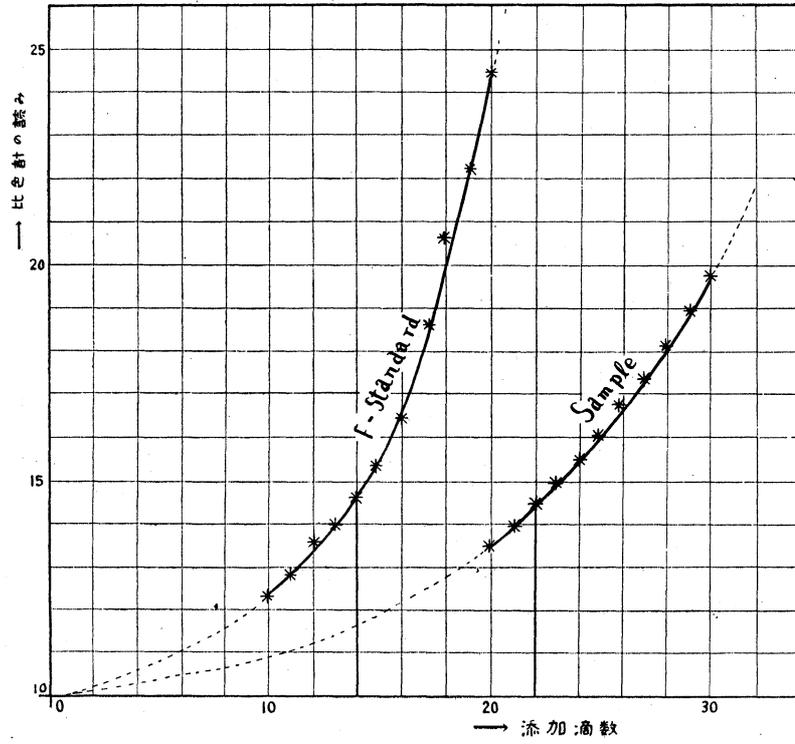
$58.95\gamma \times 0.490 = 28.8855\gamma$

Sample $0.036 \times 26 = 0.936\text{cc}$

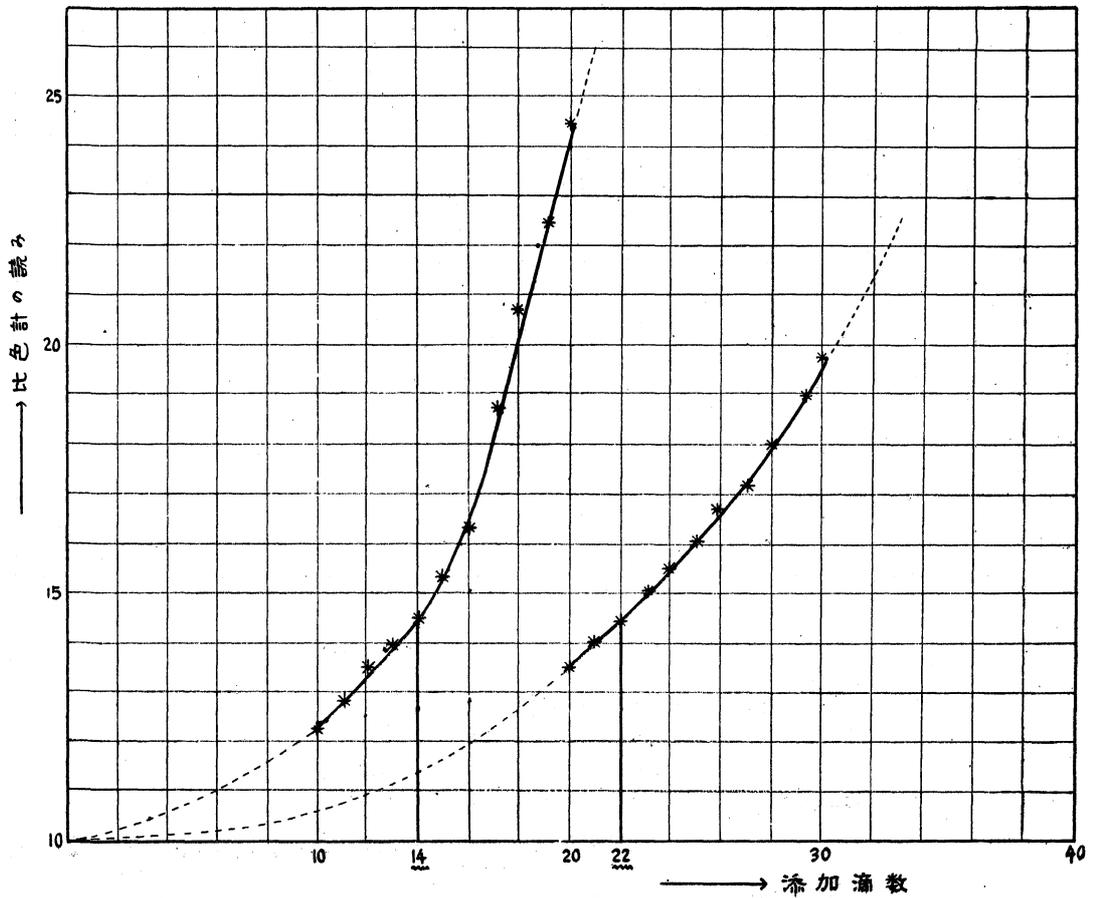
$28.8855\gamma \times \frac{1}{0.936} = 30.86\gamma$ Sample 1cc中の F 含量

供試灰分中の全量は 3.0860mgr

第2図 比色定量例



第二図 比色定量例



22時間後の状況

試料22滴が Standard 14滴に相当

Standard $0.035 \times 14 = 0.490\text{cc}$

$58.95r \times 0.490 = 28.8855r$

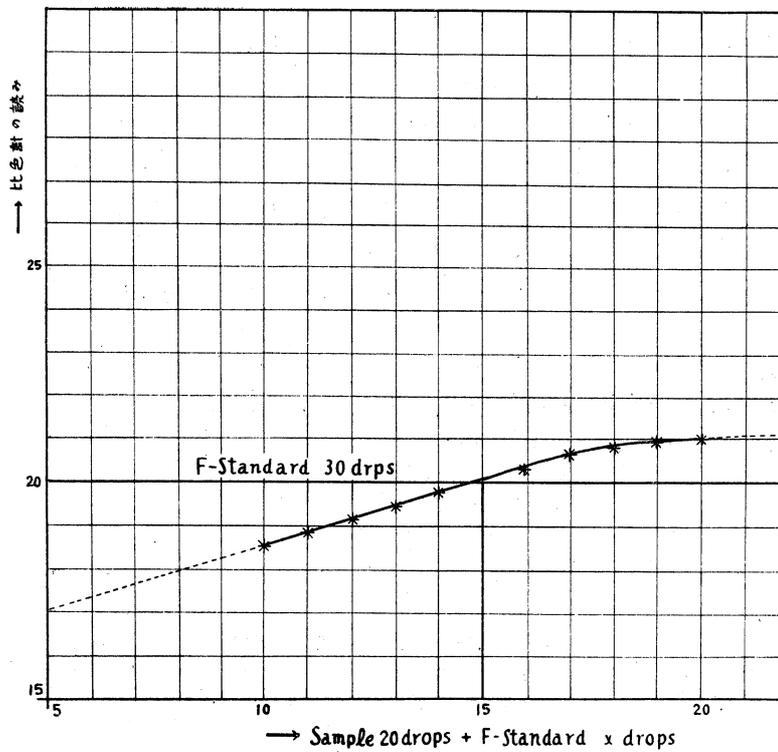
Sample $0.036 \times 22 = 0.792\text{cc}$

$28.8855r \times \frac{1}{0.792} = 36.484r$ Sample 1cc 中の F 含量

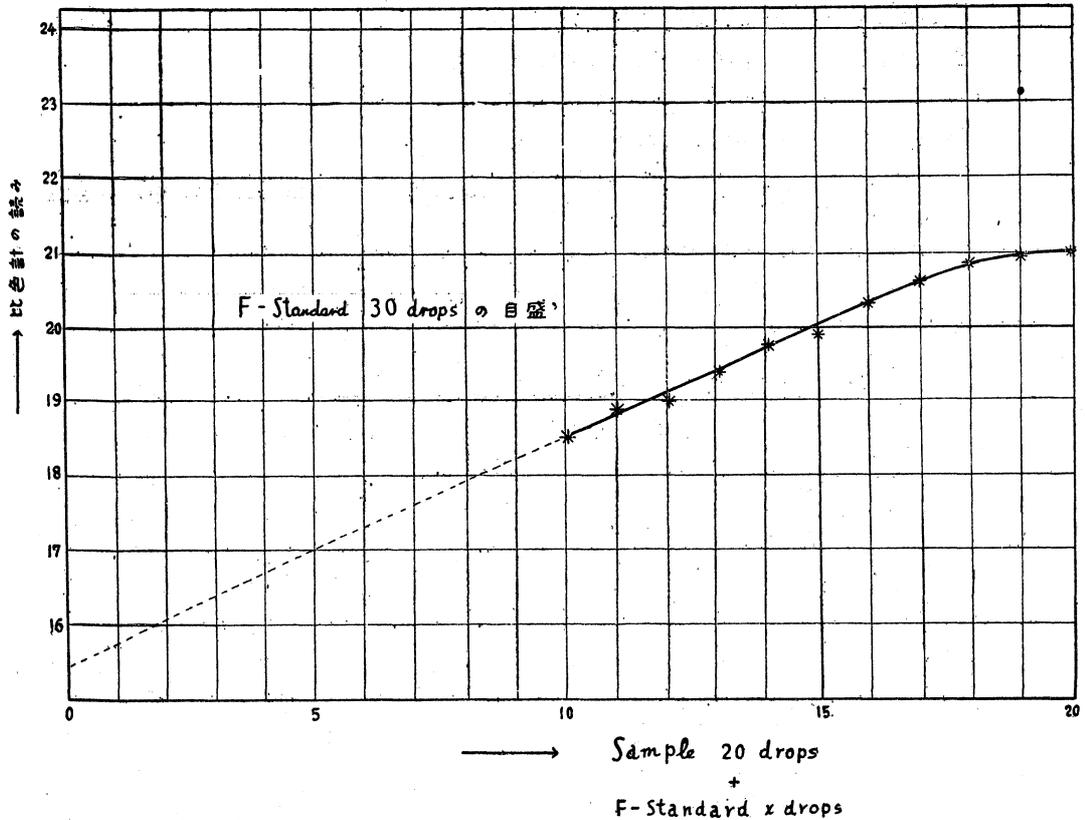
供試灰分中の全量 3.6484mal

第3図 チタン漂白法によるF-比色定量例

(試料は第2図のものと同じ)



第三図 チタン漂白法によるF比色定量 (試料は第二図のものと同じ)



1時間半後の状況

試料20滴 + Standard 15滴が Standard 30滴に相当

即ち
試料20滴が Standard 15滴に相当

Standard $0.035 \times 15 = 0.525\text{cc}$

$58.95\text{r} \times 0.525 = 30.94875\text{r}$

Sample $0.036 \times 20 = 0.720\text{cc}$

$30.94875\text{r} \times \frac{1}{0.720} = 42.98\text{r}$ Sample 1cc 中の F 含量

実験結果例

試料 記号	例	乾燥卵の 重さ gr	灰分含量 gr	灰分 百分率	供試灰分 gr	F 含量 mgr	灰分に対する F百分率	全卵に対する F百分率	褪色時間	備考
A	1	7.06	0.42	5.98	0.2940	2.1612	0.74	0.044	11	多少の黒 灰を混ず
	2	7.06	0.42	5.98	0.2940	2.0611	0.70	0.042	20	
B	1	7.60	0.45	5.92	0.4205	3.0667	0.69	0.041	10	
	2	7.60	0.45	5.92	0.4205	2.9588	0.70	0.041	20	
C	1	7.22	0.42	5.82	0.4011	3.0860	0.77	0.045	9	
	2	7.22	0.42	5.82	0.4011	3.3405	0.83	0.048	17	
D	1	7.59	0.45	5.92	0.4270	3.7372	0.83	0.049	22	
	2	7.59	0.45	5.92	0.4270	3.5628	0.83	0.049	12	
E	1	8.21	0.59	7.19	0.5853	3.6484	0.62	0.044	16	卵の洗滌 不充分
	2	8.21	0.59	7.19	0.5853	3.8044	0.65	0.047	18	

結 言

鶏卵の灰分含量は大體 0.8%⁽⁹⁾であると言はれて居るが、之は所謂生卵に対する割合で亀卵は生のままでは約 20~40gr 程度であるから、灰分を 0.4gr としても 0.5~1% で、灰分含量に関しては鶏のそれと大差がない。又一般に海産動物は乾燥肉 100gr 中 20~80mgr 程度の F を含んで居る⁽¹⁰⁾ と言はれ、本実験結果の乾燥卵 100gr 中 40~50mgr は、先づ正常の数値と考えてよい。

次に、本法による比色は Treadwell 定性分析 p.439 の $ZrCl_4-ZrO_2$ -Sodium Alizarin Sulfonate 法⁽¹¹⁾ にヒントを得たものである。第三図に掲げたチタン漂白法による F の定量では、試料が第二図の場合と同一であるにも拘らず、過剰の数値が見られるが、之はチタン漂白法の欠点である酸の影響によつて F の存在が過大に検出された為であると考えられる。試料はなるべく中性溶液として取り出す様努めたが、 $(NH_4)_2CO_3$ の分解除去操作に於てどうしても過剰の HNO_3 を必要とした為、調製した試料溶液は pH 4.6 位の酸性とならざるを得なかつた。

本稿を閉づるに当り、著者は本学教育学部斎藤信康先生に終始変らぬ御懇切な御指導を賜り、東洋光学鹿児島支店森浩二氏に試薬及び器具の御便宜を仰いだ事を併せ記し深甚の謝意を表するものである。

文 献

- (1) NICKLÉS: *Compt Rend.*, 43
- (2) 柴田雄次: 無機化学全書 III ハロゲン
- (3) 実験化学講座 分析篇 413
- (4) 実験化学講座 基礎化学篇 85
STEIGER: *J. Am. Chem. Soc.* 30 219
- (5) FOSTER: *J. Am. Chem., Soc.*, 54 (1932) 4464
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5 (1933) 234
- (6) ARMSTRONG: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 300
- (7) THOMPSON, TAYLER: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 87
- (8) 奥野 久輝: 日化 63 (昭17), 23
- (9) 安藤 則秀: 卵と卵製品の理化学 (昭27), 17
- (10) 柴田 雄次: 無機化学全書 III ハロゲン
- (11) TREADWELL, HALL: *Analytical chemistry* 1 (1937) 439

(附属中学校)