

ノート

キレート滴定法による複合化学調味料中のグルタミン酸ナトリウムの定量

石 黒 昌 孝^{***}, 天 満 照 郎^{****}

1 緒 言

輸出用複合化学調味料中に含まれる L-グルタミン酸の定量が関税定率法第19条による原料品免税の査定に必要とされる。

アミノ酸の定量法は各種報告されているが、キレート滴定による方法について検討した。アミノ酸は金属イオンに対するキレート化剤であることは古くから知られている。金属イオンのうちでも、とくに銅イオンとは安定度の高い水溶性のキレート化合物をつくる。ところが、5'イノシン酸のような、スクレオタイド類は、銅イオンとは、ほとんど反応しない。この性質を利用して、まず試料溶液に銅イオンを加えて、グルタミン酸と銅のキレート化合物をつくり、余剰の銅イオンをリン酸ソーダ・ホウ砂緩衝液で沈澱させて除く。次に酢酸添加により pH を下げると、L-グルタミン酸・銅キレート化合物の安定度定数が低くなって、銅イオンが遊離するので、その銅イオンを PAN 指示薬を用い EDTA 標準液で滴定する。pH は 2.5~4.0 が適当である。またスクレオタイド類は反応しないといっても一部は反応するので、供試品と同一量程度イノシン酸ソーダを含む水溶液を空試験とし同一割合、同一量のグルタミン酸ソーダとイノシン酸を含む水溶液を標準として、EDTA 標準液の消費率(r)を求め、それよりグルタミン酸ソーダの定量を行うのが本法の概要である。

筆者等は試薬の条件、グルタミン酸・銅の分離、メタノールの使用、標準グルタミン酸液の調製、その他の操作法について検討を加えた。その結果、標準偏差も少なく、すぐれた結論をうることができた。

2 実験及び実験操作

2.1 試 薬

- 1) 塩化第二銅・食塩溶液：塩化第二銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 27.3g および食塩 135g を水にとかして 1l とする。
- 2) リン酸ソーダ・ホウ砂緩衝液：リン酸二ソーダ (Na_2HPO_4) 64.5g, 水酸化ナトリウム 7.2g, 塩酸 8.3ml およびホウ酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 57.21g を水にとかして 2l とする。
- 3) PAN 指示薬：ドータイト PAN (ピリジルアゾナフトール) 0.1g をアルコール 100ml にとかす。
- 4) 0.01M・EDTA 標準溶液：ドータイト EDTA・2Na 3.8g を水にとかして 1l とし、ポリエチレンびんに保存する。
- 5) 氷醋酸：特級品

2.2 試料の測定

試料 1.5g ($\pm 0.01\text{g}$) を精秤し、水にとかして、100ml 容フラスコで定容する。この溶液 20ml を別の 100ml 容メスフラスコにとり、塩化第二銅・食塩溶液 10ml, 及びリン酸ソーダ・ホウ砂緩衝液 20ml を順次加えたのち、水を加えて 100ml に定容する。次によく振とうし均一にまぜ、30~40ml を遠心分離する。遠心分離によらず濾過することも可能だし、ほぼ同一の結果がえられるが時間がかかるので濾過でなく遠心分離が良い。

上澄液をピペットで 25ml 秤取し、200ml 容トールピーカーに入れ滴定試料とする。

25ml の試料液に水を約 30ml 加え、氷醋酸 2 滴および PAN 指示薬数滴を加えたのち、メタノール約 20ml を加える。直ちに 0.01M・EDTA 標準溶液で滴定する。溶液の赤青紫色が黄色になった点をもって終点とする。

この場合終点の変色は、銅イオンが多い場合黄緑色になる。又メタノールを加える代りに、溶液を 80℃ に加

* 本稿を「キレート滴定による有機化合物の定量法 (その1)」とする。

*** 東京税関分析室 東京都品川区東品川

**** 関税中央分析所 東京都千代田区霞ヶ関3-2

キレート滴定法による複合化学調味料中のグルタミン酸ナトリウムの定量

温しながら滴定することもできるが、なるべくメタノールを用いた方が誤差が少なくよい。銅・PANのキレート化合物は、コロイド状の沈澱を生じやすく、終点附近における銅・EDTAの生成反応をおくらせる。メタノールはコロイド状沈澱を溶解する作用をするので誤差を少なくする。

計算は次式により行なう。試料の測定と平行して空試験およびEDTA標準溶液の消費率(r)を求めて算出する。

$$S = \frac{(A - B) \times r \times 2.0}{W} \times 100$$

ただし、S：L・グルタミン酸ソーダ %

A：0.01M・EDTA標準溶液の滴定 ml 数

B：空試験に要した EDTA 溶液の滴定
ml 数

r：EDTA 標準溶液の消費率

W：試料の秤取量 (g)

2.3 EDAの消費率(r)の測定

消費率 (r) は、EDTA 標準溶液 1ml あたりの L・グルタミン酸ソーダ量(g)である。r は試料成分が異なるごとに求めねばならない。なるべく試料と平行して測定することが望ましい。

2.3.1 標準溶液の調製

試料中に含まれている L・グルタミン酸ソーダおよび 5'イノシン酸ソーダの配合割合（メーカーの表示にしたがう）にほぼ等しい割合で、純 L・グルタミン酸ソーダと 5'イノシン酸ソーダを精秤する。本実験ではメーカー表示が L・グルタミン酸ソーダ 88%、5'イノシン酸ソーダ 12%なので、L・グルタミン酸ソーダを 1.32g、5'イノシン酸ソーダを 0.18g を精秤し、水にとかして 100ml に定容した。いずれも小数点以下 4 ケタまで精秤しておく。

2.3.2 空試験溶液の調製

L・グルタミン酸ソーダのみを含まない溶液で空試験する。本実験ではメーカーの表示が 5'イノシン酸ソーダ 12%なので純 5'イノシン酸ソーダを 0.18g 精秤して水にとかして 100 ml に定容した。

2.3.3 EDTA 標準液の消費率 r 値の測定

標準溶液および空試験溶液について、別個に夫々 20ml づつ、ピペットで 100ml 容メスフラスコに秤取し、以下 2. 2 試料の測定と同様の操作・実験を行ない、次式により算出する。

$$r = \frac{W' \times \frac{1}{2.0}}{A' - B} \dots\dots\dots (2)$$

ただし r：EDTA 標準液の消費率

A'：標準溶液に対する 0.01 M・EDTA 標準
液の滴定 ml 数

B：空試験溶液に対する EDTA 標準液の滴
定数で(1)式の B もこの値を用いる。

W'：L・グルタミン酸ソーダの秤取量(g)

なお、EDTA 標準溶液および試薬類を作り変えるごとに r 値は再検定しておかねばならない。

3 本法による結果と考察

3.1 本法による結果

本法により複合化学調味料を分析し L・グルタミン酸ソーダを定量した結果を示すと、Table1 のようになる。この結果でも明かなように、極めてよく一致した結果がえられた。

3.2 標準液についての検討

2・3・1 に記した標準液について、5'イノシン酸ソーダを 1 定(0.18g) とし、L・グルタミン酸ソーダの量を変化させて r 値を求めたのが、Table 2 である。

Table 1. Analysis of Sodium L・glutamate in mixed Chemical Condiments

	Weigh take	0.01M・EDTA added ml	消 費 率 (r)	Sodium gluta mate %	Remark
Sample	1.5093g	18.2 ml		88.01 %	Maker glutamate 88 %
Standard	Sodium glutamate 1.3436g Sodium inosinate 0.2110g	18.4	0.00381704		
Blank	Sodium inosinate 0.1948g	0.8			

ノート : 石黒・天満

Table 2. r Value for Variation of Sodium glutamate at Standard Solution

	Weigh take	0.001M・EDTA added mℓ	Blank reference Sodium inosinate weigh	r value
Sodium glutamate Sodium inosinate	1.3202 g 0.1841 g	18.05 mℓ	0.1833 g	0.0037828
Sodium glutamate Sodium inosinate	1.3721 g 0.1804 g	18.9	0.1833 g	0.0037489
Sodium glutamate Sodium inosinate	1.5010 g 0.1816 g	20.6	0.1833 g	0.0037525
Sodium glutamate Sodium inosinate	1.2854 g 0.1844 g	17.5	0.1833 g	0.003802
Sodium glutamate Sodium inosinate	1.2264 g 0.1832 g	16.65	0.1833 g	0.0038205

L-グルタミン酸ソーダの量に変化しても, r 値はそれほど変わらない。従って, 標準液の調製について, L-グルタミン酸ソーダの秤取量は 1.32g の近くであればよい。放置すると変化するので, 冷蔵すること及び実験のつど標定することが必要である。

3. 3 本法による標準偏差

本法の正確度を検討するために同一試料について標準偏差を求めたのが Table 3 である。A社の試料を完全に混合粉碎して, 6サンプルについて同時実験を行った結果であるが, メーカー表示L-グルタミン酸ソーダ 88

%5'イノシン酸ソーダ 12%に対し平均値は87.923%であり標準偏差σは0.21 となり良好な結果がえられた。

3. 4 本法による市販品の分析結果

本法により現在市販されている A 社 (L-グルタミン酸ソーダ 88%, 5'イノシン酸ソーダ 12%) B 社 (グルタミン酸ソーダ 92%5'リボヌクレオタイドナトリウム 8%) C 社 (グルタミン酸ソーダ 95.0% 5'グアニル酸ナトリウム 2.5% 5'イノシン酸ソーダ 2.5%) の製品について分析を行なった結果を示したのが Table 4 である。良好な結果がえられた。

Table 3. Analysis of Sodium glutamate in Same Sample

	Weigh take	0.001M・EDTA added mℓ	r Value	Sodium glutamate %	Remark
Standard Sodium glutamate Sodium inosinate	1.3213 g 0.1859 g	18.15 mℓ	0.0037643		
Blank Sodium inosinate	0.1822 g	0.6 mℓ	"		
Sample A	1.5074 g	18.2 mℓ	"	87.90 %	average 87.923 % σ 0.213
Sample B	1.4966 g	18.05 mℓ	"	87.78 %	
Sample C	1.5039 g	18.1 mℓ	"	87.60 %	
Sample D	1.5089 g	18.3 mℓ	"	88.31 %	
Sample E	1.5002 g	18.15 mℓ	"	88.07 %	
Sample F	1.5034 g	18.15 mℓ	"	87.88 %	

Table 4. Analysis of Sodium glutamate Sample

	Contain Sodium glutamate	Weigh take	0.001M・EDTA added mℓ	r value	Sodium glutamate %
Standard Sodium glutamate Sodium inosinate		1.3216 g 0.1816 g	18.1 mℓ	0.0037760	
Blank Sodium inosinate		0.1826 g	0.6 mℓ	"	
Sample A	88 %	1.5005 g 1.5404 g	18.05 mℓ 18.55 mℓ	"	87.83 %
Sample B	92 %	1.5013 g 1.5017 g	18.75 mℓ 18.8 mℓ	"	91.30 % 91.53 %
Sample C	95 %	1.4994 g 1.5110 g	19.25 mℓ 19.4 mℓ	"	93.93 % 93.96 %

3. 5 考 察

以上の結果より、複合化学調味料について、グルタミン酸ソーダの含有量を知る方法として、本法が最適である。実験結果はメーカーの表示とよく一致するし、標準偏差も 0.21% であり、実験に要する時間も短く、複

合化学調味料中のグルタミン酸ソーダの定量法として税関分析に適用することが適当と思料される。

本実験を行なうに当たり、味の素 KK 川崎工場より試料及び資料の提供をうけたことを付記する。

文 献

上野景平：キレート滴定法 P.360 および P.253（南江堂 1962）

L-G.Sillen: Stability Constants of metal-ion Complexes（1964）

Determination of Sodium Glutamate in Mixed Chemical Condiments
by Chelometric Titration

MASATAKA ISHIGURO (Tokyo Customs Laboratory, Higashi-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo)

TERUO TENMA (The Central Customs Laboratory, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo)

(Received May 29, 1966)