米粒中に含まれる塩素の定量

難波康之祐*・河野 正義・北本勝ひこ・中村 欽一

(国税庁醸造試験所, *広島国税局鑑定官室)

昭和 57 年 5 月 17 日受理

Detemination of Chloride in Rice

Yasunosuke Namba, Masayoshi Kohno, Katsuhiko Kitamoto, and Kin-ichi Nakamura

(National Research Institute of Brewing)

緒 言

清酒醸造の際、塩素(Cl)はもろみで麴の糖化酵素の抽出に必要であると同時に、製成酒のテリを良くし、風味を濃醇にするといわれている¹⁾。米粒中の Cl の定量法には、久保らによる、AOAC 法をもとにした容量法²⁾があり、その概略は、試料を粉碎し、灰化したのち、AOAC 法に準拠して温水抽出、再灰化、溶解し、Volhard 滴定するというものである。久保らはこの方法で、玄米・白米(精米歩合 93%)およびぬかの Cl を定量し、Cl が貯蔵中に米粒外層部から内胚乳部へ移行することを明らかにし、さらに Cl の組織染色法によってこの現象を詳細に観察している³⁾。しかし、精白度の高い酒米の Cl を定量した報告はない。

上記の定量法はかなり繁雑で、分析に数日間の時間と多量の試料を要する。そこで、吸光光度法により、酒造用白米についてより簡便に Cl を定量する方法を設定し、貯蔵米の Cl を定量して貯蔵中の Cl の移行について若干の検討を加え、また各種の酒米の Cl 定量を行なったので報告する。

実 験 方 法

1. 試 料

白米を vibrating sample mill TI-100 (平工製作所)で 5 分間粉碎したものを実験に供した。

2. 定量方法

測定の諸条件を検討し、最終的には米粒中の Cl の定量法を第 1 図のように設定した。なお、0.1 N HNO₃ 5 ml について Dowex 50-X 4 処理後の操作を同様に行い空試験とし、測定の際の吸光度を差し引いて定量値を補正した。

Dowex 50-X 4 の再生は、5 容の 2 N NaOH を流し、流液が中性となるまで蒸留水で洗い(約 5 容の水)、続いて 5 容の 4 N HCl で H⁺ 型とした後、流液中に Cl が検出されなくなるまで蒸留水(4~5 容)で洗浄した。分析操作の流速はすべて SV=3 (15ml/hr)で行った。

3. 灰化処理

測定の条件を検討するための標準として、灰化を行なった。その操作は、試料 0.2 g を白金皿にとり、10%, NaCO₃ 溶液を 5 ml 加え、ホットプレート上で 90~100 で蒸発乾固後、マッフル炉中で徐々に温度を上げ、最終温度 550° で 8~10 時間灰化し、灰を 0.1 N HNO₃ 20 ml に溶解した。

実験結果及び考察

1. 定量操作の検討

a. イオン電極を用いた硝酸銀滴定法(以下イオン電

第 1 図 定量法の設定

試料 20~50 ml
↓ pH 5 付近に調整
加水
100 ml
↓ +acetate buffer, pH 5.0, 10 ml
液温を 25° にする
電極で電位を測定しつつ 2.4 g AgNO₃/l 溶液で
水の電位を終点として滴定

第2図 イオン電極法

試料 10~50 ml
↓ 加水
100 ml
↓ 指示薬
攪拌
↓ pH 2.5 付近に調整
0.0141 N Hg (NO₃)₂ 溶液で滴定

第3図 硝酸水銀滴定法

試料 5~20 ml
↓ +Fe₂ (SO₄)₃ (NH₄)₂ SO₄ 溶液 10 ml
↓ +Hg (CNS)₂ エタノール溶液 5 ml
↓ 加水
50 ml
↓ 20° 10min
OD₄₉₀ 測定
検量線から Cl の量を求める

第4図 吸光光度法

第1表 各定量法の測定値

	抽出液量	定量値 (μg/g-白米)	定量限界
イオン電極法	50 ml (白米 2 g 相当)	214	Cl 0.5 mg 以上 (白米 4 g 以上)
硝酸水銀滴定法	20 ml (" 0.8 g ")	575	0.1 mg " " (" 0.8 g ")
吸光光度法	5 ml (" 0.2 g ")	465	0.02 mg " " (" 0.16 g ")

試料：49 年産コシホマレ 75% 白米

極法と略), b. 硝酸水銀滴定法⁴⁾, c. 吸光光度法⁴⁾, の3種類の方法で, 49 年産コシホマレ 75% 白米の抽出液(抽出法は後述)の Cl を測定し, 比較検討した。これらの方法の概略を第2~4 図に, また, 比較した結果を第1表に示す。

イオン電極法は, Cl イオンの選択性にはすぐれていると思われたが, 感度が悪いので測定値が非常に不安定となり, 白米中の Cl を定量するには不適當であった。硝酸水銀滴定法と吸光光度法は, 感度はすぐれているが, 他のイオンの妨害により定量値が高く表われるようであった。そこで, 最も感度のよい吸光光度法を採用し, 妨害イオンの除去を検討することにした。

2. 前処理方法の検討

上記の定量法を行うため, 試料 4 g から 0.1 N HNO₃ 30 ml で各 30 分 3 回抽出し, 3,000~3,500 rpm で 10 分 遠心分離し, 上澄を合併して 100 ml にメスアップして抽出液とした。

さらに, 妨害イオンを除去するため, 抽出液 5 ml を, イオン交換樹脂 Dowex 50-X 4 (H⁺型, 200~400 mesh

第2表 抽出及び灰化による Cl の定量値

	定量値 (μg/g-白米)
抽出	404
抽出-Dowex 50-X 4 処理	172
直接灰化	174

試料：55 年産日本晴 75% 白米

第3表 Dowex 50-X 4 処理の検討

処理法	定量値 (Cl μg/g-白米)
抽出	471
Dowex 50-X 4 通過液	290
溶出液	204
抽出液灰化	255

試料：49 年産コシホマレ 75% 白米

第4表 抽出方法の検討

	10min 抽出		30min 抽出	
	定量値 (μg/g-白米)	抽出率 (%)	定量値 (μg/g-白米)	抽出率 (%)
1 回目	280	87	281	85
2 回目	41	12	45	14
3 回目	2	1	5	1
4 回目	0	0	0	0
計	323	(100)	331	(100)

試料：54 年産コシホマレ 75% 白米

0.8×8 cm) に通し, 続いて樹脂を 10 ml の水で洗い, 洗浄液と通過液とを合併して, 樹脂処理液とした。

55 年産日本晴 75% 白米の抽出液, 樹脂処理液, 灰化したもの, の3種を吸光光度法で定量し比較した結果, 第2表のように, 抽出液の定量値は 404 ppm と高かったが, 樹脂処理によって 172 ppm と灰化したものとはほぼ同じ値となった。

3. イオン交換樹脂処理の検討

抽出液・樹脂処理液のほか, Dowex 50-X 4 吸着物を, 2 N NaOH 10 ml で溶出した液についても定量した。さらに, 抽出液 5 ml に 10% Na₂CO₃ 5 ml を加えて灰化したものも定量した。49 年産コシホマレ 75% 白米を用いて, これらの方法を比較した結果, 第3表のように, 樹脂処理液と抽出液を灰化したものはほぼ同じ値となり, また, 樹脂処理液と溶出液との定量値の和が, 抽出液の値にほぼ等しくなった。この場合, 溶出液の測定値は, 妨害イオンが Cl として定量されたと考えられる。

以上の結果から, Dowex 50-X 4 処理を行うことによって, 妨害イオン除去が可能と考えられた。

4. 抽出方法の検討

54 年産コシホマレ 75% 白米を粉碎して 2 g をとり, 15 ml の 0.1 N HNO₃ で 4 回の抽出を行ない, 各回毎の抽出液を樹脂処理し, 定量した。これを抽出時間 10 分 および 30 分 について行い, 比較した結果, 第4表のように, 3 回目までですべての Cl が抽出され, 10 分抽出と 30 分抽出との値にほとんど差がなかったので,

第5図 検量線

第5表 本法による回収率

添加 Cl 量 (μg)	定量値 (Cl μg)	回収 Cl 量 (μg)	回収率 (%)
0	25.5	—	—
10	35.7	10.2	102.0
20	46.8	21.3	106.5
30	58.9	33.4	111.3
50	81.2	55.7	111.4
60	92.3	66.8	111.3
80	114.6	89.1	111.4
100	132.2	106.7	106.7

試料：55 年産日本晴 75% 白米抽出液 4ml

Cl 標準溶液 (0~100μg/ml) 1ml

第6表 くり返し分析精度

No.	1	2	3	4	5	6	7
定量値 (μg/g-白米)	174	174	188	179	183	183	183

平均値：180.6 (μg) 標準偏差：4.806 変動率：2.66%

試料：55 年産日本晴 75% 白米

本法では 10 分 3 回の抽出とした。

5. 検量線

Cl 10 ppm を含む NaCl 標準溶液を用いて作成した検量線を第 5 図に示す。Cl が 10~200 μg (白米 1g あたりに換算して 50~1,000 μg) の範囲で直線となった。

6. 回収率

本法による回収率を検討するため、55 年産日本晴 75% 白米の抽出液 4ml に、0~100 μg の Cl を含む標準溶液 1ml を加え、樹脂処理し定量した。その結果、第 5 表のように、100~111% と良好な回収率を得た。

7. くり返し分析

55 年産日本晴 75% 白米を用い、7 回のくり返しで分析精度を検討した結果、第 6 表のように、変動率が 2.66% と低く、良好であった。

8. 米粒貯蔵中の Cl の移行

貯蔵米における塩素の粒内移動を検討するため、55 年産日本晴の玄米を、3°, 15°, 30° と温度を変え、ポリエチレン袋につめて貯蔵したのち、分析時にテストミルで 75% に精米し、Cl を定量した。対照として 75% 白米を貯蔵したものを用いた。その結果、第 7 表のよう

第7表 米貯蔵中の Cl の移動

貯蔵条件	Cl μg/g-白米乾物	
	5 ケ月	9 ケ月
対照 (精米後貯蔵)	176	172
3° 貯蔵	174	169
15° //	—	199
30° //	268	312

試料：55 年産日本晴を玄米貯蔵後 Test mill で精米したもの (精米歩合 75%)

第8表 各種白米の Cl 含量

品 種	産 地	精米歩合* (%)	Cl μg/g-白米乾物
(古 米)			
トヨニシキ	岩手県北上市	75	373
トヨニシキ	〃	70	344
トドロキワセ	新潟県	74 (76.8) T	299
(新 米)			
コシジワセ	新潟県柏崎市	75 (80.8)	311
ホウネンワセ	〃	72 (76.1) T	167
トドロキワセ	〃	75	274
トドロキワセ	〃 川西町	75	238
五百萬石	〃	70	240
コシヒカリ	栃木県宇都宮市	75 (77.4) T	143
アキニシキ	〃	75 (78.7) T	126
日 本 晴	〃 高根沢町	73 (75.1) T	135
日 本 晴	埼玉県北川辺町	75	206
ニホンマサリ	〃	75	187
玉系 67 号	〃	75	182

* T は Test mill で精米したもの

() は真精米歩合

に、30° で貯蔵したもので高い値を示した。これにより、30° 貯蔵では、中心部に向かって Cl が移動していることが確認された。3° では移動がなく、15° の温度ではわずかに移動が見られた。これらの結果は、Cl の米粒内部への移動と、温度が移動速度を早めるという点で、前述の久保らの報告²⁾に一致するが、3° で移動がなかったことは、「米粒を冷蔵しても Cl は移行する」という同報告²⁾と異なる。

9. 各種白米の Cl 含量の測定

品種・産地・新古などの異なるいくつかの白米中の Cl を定量した結果を第 8 表に示す。この表から、Cl は古米で多く新米で少いが、品種や産地などによりかなりばらつきが見られる。古米は玄米で貯蔵されたものなので、この傾向もまた、Cl の粒内移動のためと考えられる。

要 約

酒米の Cl のより簡便な定量法を次のように設定し、1~3 の結果を得た。粉碎した白米から 0.1 N HNO₃ で抽出した液を、イオン交換樹脂 Dowex 50-X 4 を通過させたのち、吸光光度法で Cl を定量する。

1. 白米抽出液をそのまま定量すると、測定値が 404 ppm と高かったが、イオン交換樹脂を通過させたものの定量値は 172 ppm と白米を灰化したものとほぼ等しく

なり，妨害イオンを除去することができた。

2. 玄米を貯蔵したのちに精米し分析した結果から，貯蔵中の Cl の米粒内部への移行を確認し，精白度の高い酒米についての定量値（30°，5ヶ月貯蔵で 268ppm，同9ヶ月で 312ppm）を得た。

3. 各種酒米の Cl を定量した結果，古米では 300～

370 $\mu\text{g/g}$ -白米乾物，新米では 125～310 $\mu\text{g/g}$ -白米乾物であった。

文 献

- 1) 清酒製造技術，日本醸造協会編 50 (1979)
- 2) 久保彰治，堤 忠一：農化 33 421 (1975)
- 3) 久保彰治，藤田恭子：農化 33 424 (1958)
- 4) JIS 工業用水試験法 K-0101, 95 (1979)