米粒に含まれる塩素の粒内移動 (第1報)*

米粒貯蔵中の塩素の移行

久保 彰治, 堤 忠一 (農林省食糧研究所)

昭和 33 年 9 月 12 日 受 理

筆者らおよび樋口は、米の無機成分が粒内でどのように分布するかについて分析を行なってきた⁽¹⁾。もともと米の無機元素は、胚芽部、果種皮、糊粉層に多く、胚乳部になると玄米の約半量に含量%が減るのが一般的傾向である。筆者らが測定した元素のうち、Si, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu など、いずれもこの例にもれない。

ところが米の塩素のみはときによってその分布傾向がまちまちで、場合によっては胚乳部のほうがぬか部より高濃度を示した。

筆者らはこの原因について検討を加えた結果、玄米内の塩素は収穫後ある時期がくると、ぬか部から胚乳部へ大部分が移動することをみとめた。筆者らはさらに米粒の貯蔵条件を変えて観察を続け、貯蔵条件と塩素の移動がどのような関係にあるかを調べた。

実 験 お よ び 考 察

(1) 塩素測定の方法 試料玄米は測定時期に横型の小型とう精機で歩止り 93% までとう精して、ぬか部と白米部に分け、その双方について塩素含量を測定した。この白米部はだいたい胚乳部と考えてよいと思われるが、なお胚芽の一部を残している粒が交っている。とう精歩止りを 93% に止めたのは使用した小型とう精機の能力不足によるため、この点わずかながら問題が残っている。

塩素の定量には AOAC 法⁽²⁾をもとにした容量法を採用した。玄米・白米は粉碎して 20 g、ぬかは 5 g を白金皿にとり、10% 炭酸ナトリウム溶液 10 ml を加えて混和し、水浴上で蒸発乾固したのち 550° で 1 夜灰化した。以下の温水抽出、再灰化、溶解、Volhard 滴定の操作は AOAC 法に準拠した。

ただし試料中の塩素が比較的微量であり、また大量のリン酸が共存するために Volhard 滴定は細心の注意を要した。実験室の空気から塩素が混入することを考慮して、使用したと同じ炭酸ナトリウム溶液 10 ml を同時に水浴上で処理し、以下試料とまったく同じに処理して塩素を定量し、このブランク値を差引いた。これによって定量値はかなり正確になるが、なお試料の本質からぬか部の定量値は白米のそれよりやや誤差が大きいのと思われる。

(2) 実験 1 種類・新古を異にする二、三の米の分析結果は第 1 表のごとくである。実験 1 はいずれも

第 1 表 新米と古米の塩素分布の比較* (実験 1)

産 地	山 形	秋 田	滋 賀	香 川
品 種	育種 5 号	農林 17 号	旭 7 号	香川 35 号
玄 米	21.1	16.7	18.9	14.8
白 米	20.5	17.2	20.4	15.6
ぬ か	30.0	6.2	5.8	4.0

* 数値は試料乾物 100 g 中の Cl mg.

** 密封して実験室内に貯えておいたもの。

1955 年 2 月に行なったもので、試料は 54 年産米、53 年産米各 1 と、50 年産米 2 を用いた。測定では新米にあたる 54 年産米のみが胚乳部よりもぬか部に塩素が多い。

(3) 実験 2 そこでこの 1954 年産玄米を 1955 年 2 月から食塩飽和溶液を入れたデシケーターに入れ、一つは実験室内で室温に貯え、3, 5, 7, 10 月の 4 回とり出して塩素の分布を検討した。他の一つは 3~5° の冷室に置き、さらに他の一つは窒素を充たして空気を除き室温に貯え、ともに 10 月にとり出して塩素分布を観察した。

第 2 表のように米粒中の塩素は、ぬか部から胚乳部

第 2 表 貯蔵中の塩素分布の変化* (実験 2)

	1955 年 2 月	3 月	5 月	7 月	10 月	N ₂ - 10 月	3~5° 10 月
玄 米	21.1	20.9	20.9	21.0	20.7	20.6	20.8
白 米	20.5	20.7	20.8	21.6	21.5	21.5	21.3
ぬ か	30.0	29.2	22.6	8.8	9.2	7.0	16.3

* 数値は試料乾物 100 g 中の Cl mg.

* Movement of Chlorine in the Rice Kernel. Part I. Inner Translocation of Chlorine in the Rice Kernel in its Storage.

Shoji KUBO and Chuichi TSUTSUMI (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry)

内に移動している。ぬかの部分の塩素含量が激減するに対し、白米部の塩素はわずかに増大し、その量的関係もつり合っている。普通の場合移動の時期は4月から7月の間と考えてよいであろう。7月を過ぎると移動はそれ以上進まない。窒素充填はこれに影響を与えず、低温では移動が高温ほど進んでいない。

ちなみに、食塩飽和溶液のデシケーター内の相対湿度は74%前後である。

(4) 実験3 実験2の塩素の移動が生理的に何を意味するのか、筆者らは明らかにすることができない。しかしいずれにせよ貯蔵中ある時期になると(それまでの外界の条件が積算されると)塩素に関する米の胚乳部とぬか部の間の分布のバランスがくずれ、最初の段階から新しい平衡の状態へ移行するものと考えられる。平衡をくずす原因が何であるにせよ、現実にかかる塩素の移動にはその塩素化合物を運ぶ媒体(溶媒)がなければならぬであろう。

米粒中の塩素はその結合状態ははっきりしないけれども、非常に水溶性である。筆者らが白米を簡単に水洗した実験においても、塩素はごく短時間にほとんど100%水中に移出する。この場合の他の無機元素の溶出率は30~60%であった⁽³⁾。

したがって筆者らは塩素の粒内移動には水が関係するであろうと考え、つぎのように米の貯蔵条件を変えてその間の塩素の移動を観察した。

- i) 玄米を相対湿度80%、温度5°に貯蔵した場合。
- ii) 相対湿度は80%とし、温度は室温のままの推移にまかせた場合。
- iii) 相対湿度44%、温度5°に貯蔵した場合。
- iv) 相対湿度は44%とし、温度は室温のままで貯蔵した場合。

一定相対湿度の設定にはそれぞれ硫酸アンモニウム、炭酸カリウムの飽和溶液を入れた大型デシケーターを用いた。前者は80%、後者は44%の相対湿度を与えるが、この二つはともに温度による相対湿度のずれが微小なことから特に選んだものである。

この実験は1955年産の秋田・農林46号を用い、1956年2月20日より開始した。米のとう精、塩素の測定方法等はさきに記したと同様である。

第3表 試料貯蔵中の玄米の水分の推移(実験3)

	I	II	III	IV
{温度	{5°	{室温	{5°	{室温
{相対湿度	{80%	{80%	{44%	{44%
2月20日	15.9%	15.9%	15.9%	15.9%
(実験開始)				
4月10日	15.7	15.5	13.0	12.8
5月15日	16.2	15.7	12.4	11.8
6月15日	16.0	15.8	12.1	11.5
7月15日	16.3	16.1	12.1	11.7
9月20日	16.3	16.0	12.5	12.0

試験期間中の各玄米試料の水分の推移は第3表のごとくであった。容器中の吸放湿剤の量に比して試料米の量が多かったので、水分平衡に到着くまでにやや時間を要した。また室温のほうの温度は日々変化するもので平衡そのものも絶えず動いていたことになろうが、大体表示のごとく相対湿度80%のものは16%前後、湿度44%のものは12%前後のところに落ち着いてた。

各時期におけるぬかと白米の塩素の定量結果は第1図に示した。偶然ではあったが実験3に用いた秋田産農林46号は塩素含量がこれまでのものに比して非常に多く、そのため塩素の移動の観察には特に好つごうであった。

湿度80%・室温の場合は、4月から7月にかけて塩素は急速に内側に移り、その後はまったく動かない。この移動は単に温度を下げるだけでは止めることができない。湿度80%・5°では移行の速度はおそくなるが、やはり秋までには完全に移動を終り、ぬか部の塩素含量は室温の場合と同じにまで減少する。

塩素の移動を止めるかぎは、水分にあると思われる。湿度44%の試験区では、低温・室温の別なく、9月に至るも塩素はまったく動かなかった。

なお第1図のうち、記号Vの線は、実験3の開始後まもなく、試料の一部を相対湿度80%・温度30°のところにおいたもので、1箇月間に塩素はほぼ完全に移動した。これらのことから、米粒内の塩素の移動には、ある量以上の水分が絶対的に必要であり、さらに高温はその移動を促進する効果のあることがわかる。

実験開始前の米と、湿度80%・室温で7月まで貯蔵した米とについて、その一部を果種皮、糊粉層、胚芽、胚乳に分離し、そのおのおのの塩素含量を測定した結果を第4表に示した。塩素移動前には果種皮・糊粉層・胚芽の間にはほとんど差が見られなかったが、移動後は三部分の間にいくらかの差があらわれ、胚芽の塩素含量が

第 4 表 移動前後の米粒各部の塩素含量*

	2 月	7 月
果種皮	63.0	10.4
糊粉層	56.8	7.2
胚 芽	58.1	1.4
胚 乳	18.9	22.6

* 数値は試料乾物 100g あたりの Cl mg.

もっとも少なくなっている。ただし胚芽は Volhard 滴定妨害物が特に多く、また分析に供し得た試料も特に少量のため、表中の 1.4 mg の数値は他の数値に比べてやや誤差が大きいと考えられる。この点はなお検討を重ねたい。

(5) 実験 4 実験 3

で 5°・湿度 44% に完全貯蔵したものを、10月2日に

室温・湿度 80% のところに移したところ、1箇月間に塩素はほとんど内部に移行した。また 5°・湿度 80% 貯蔵ですでに塩素の移動したものを、10月2日に室温・湿度 44% のところに移して乾かしても、塩素が外側に逆行するようなことはおこらなかった。この関係は、第 1 図の右方に図示した。この間の試料の水分は、前者では 12.5% から 16.2% へ、後者では 16.3% から 13.6% へと推移している。

米粒内の塩素の移行は、米粒の水分量には関係するが、米の吸湿あるいは放湿という水そのものの移動とは関係のない現象と思われる。

(6) 実験 5 実験 3・4 の試料について発芽試験を行なった。試料はつぎの 4 種を用いた。i) 湿度 44%・室温に 11 月まで貯蔵したもの；ii) 10 月まで湿度 44%・5° に、以後 11 月まで湿度 80%・室温に貯蔵したもの；iii) 10 月まで湿度 80%・5° に、以後 11 月まで湿度 44%・室温に貯蔵したもの；iv) 湿度 80%・室温に 11 月まで貯蔵したもの。

このうち i) は塩素がまったく動かず、ii) は大部分、iii) iv) は完全に移動を終えている。

20° の発芽率は、試料 iv の 62% を別にすると、i から iii まですべて 100% に近い。しかし発芽速度にはかなりの差があり、試料 i・ii・iii・iv の順に速度が落ちる。いちおう塩素の移動程度の順に一致しているが、実際に直接的な関係があるかはなおわからない。

実験 1~5 によって、米粒内の塩素分布に関して、普通の環境では 4 月から 7 月の間に、それまでの平衡状態から新しい第 2 の平衡状態への転移が行われることが明らかであり、この変化が米の生理上のある役割を果していることは当然考えられる。この塩素の粒内移動には常に、ある量以上の水分が必要なようにみえる。この水分は最初の平衡をくずすのに必要なのか、あるいは平衡がくずれても水がないと塩素が移り得ないのか（またはその双方であるのか）は、今後の考究にまわりたい。

もし後者の考えがなりたつならば、それは米粒のもつ水分のなかで、媒体として塩素化合物を運びうる水と、その作用を持たない水が区別されることになり、水の米粒内における結合形態にある示唆を与えるものであろう。塩素の移行し得る水分の限界が、12% と 16% の間のどこかにあることは興味深い。

この塩素の移動は、外側の塩素の 80~90% が内部に移るというはっきりしたものであったが、塩素以外の主要な無機元素が移動することも考えられなくはない。しかし塩素とことなり、それら元素のぬか部における含量が非常に高いため、少量の移動では塩素ほど目立たず、実験もはるかに精密に行わないと、はっきりとした知見

第 1 図 各温湿度における塩素の移動 (実験 3, 4)

(图中矢印の点で実験 3 から実験 4 の条件に切りかえた。)

が得られない。筆者らのこれまでの実験では、すくなくともカリウムとマグネシウムの一部が、塩素と同様に内部への移動を行なっているのではないかと考えられるが、これらについてはなお確証を得て別に報告する機会があらう。

要 約

米粒貯蔵中の粒内塩素の動向を、米粒各部の化学分析によって観察してつぎのごとき結果を得た。

- (1) 新米の状態において米粒の果種皮・糊粉層・胚芽等の外層に多く含まれる塩素は、普通の環境ならば4月から7月にかけて大部内胚乳部に移行する。
- (2) 塩素が粒内移動するには、ある量以上の水分を米粒が保有していることが必要である。この水分量の限界は12%と16%の間にある。
- (3) 温度は移動速度を早めるが、絶対要件ではない。米粒を冷蔵しても塩素は移行する。
- (4) 塩素の移動は、米粒の吸湿放湿のごとき水そのものの移動とは関係ない。塩素の内部への移動は非可逆的である。

(1) 久保彰治, 樋口キヨ, 堤忠一: 栄養と食糧,
投稿中.	AOAC, "8th. ed., p. 116, AOAC, Washington, D. C. (1955).
(2) AOAC: "Official Method of Analysis of	(3) 久保彰治, 樋口キヨ: 栄養と食糧, 投稿中.

米粒に含まれる塩素の粒内移動 (第2報)*

米粒中の塩素の組織染色法による観察

久保彰治, 藤田恭子 (農林省食糧研究所)

昭和33年9月16日受理

第1報⁽¹⁾において、筆者らの一人久保および堤は、米粒各部の経時的な化学分析によって、最初にはおもに米粒のぬか層に含まれている塩素の大部分が、収穫翌年の春から夏にかけて、胚乳部に移動することをみとめた。この移動は米粒の水分と特に密接な関係があると考えられるので、筆者らは主として米粒の水分、米の種類と産地との関係に焦点を合わせて、第1報よりさらに広範な実験を行いつつある。

米粒内の塩素の移動を観察するには、第1報のごとく米粒を各部分に分け、おのおのの塩素含量を化学的に定量することが、もっとも正確なみちであらう。しかし、米粒各部の塩素量はわずかであり、特に大部分の塩素が移動したあとのぬか部のごときは、はなはだ微量の塩素を含むに過ぎない。このような試料について通常の化学分析を遂行するには、分析に供する試料の量の相当大量を必要とする。米粒各部の分離についても、これに必要な量を徒手で切りわけるとは非常に手数がかかり、またとう精によって分離するとすれば、機械の構造上必然的に大量の試料処置が必要になる。

このような方法で経時的な観察を続けることは、実験のスケールをいたずらに大きくし、広範な観察は多大の制約を受けざるを得ない。

筆者らはそのために、米粒内の塩素移動観察の便法として、米粒の組織染色による方法の可否について検討を行い、かなりの好結果を得たので、現在は化学分析を標準的チェックにのみ用い、日常の観察はすべてこの方法によっている。これによって少量の試料で長期間の実験が可能になった。

本法では、この組織染色の方法と、それによる二三の基本的観察の結果を報告する。

実験および考察

1. 米粒の組織切片の塩素染色法 塩素の生体染色法としては、植物組織における実験例にはあまり接しないが、植物体より塩素含量の多い動物組織に適用されたものに、古くから MacCallum 法、Groebbs 法、Defrise 法、Leschke 法など⁽²⁾がある。これらの方法の原理としては、塩素と銀塩による塩化銀沈澱反応、硝酸液による塩素以外の生体内陰イオンと銀との沈澱物の溶解反応、および塩化銀の感光反応が利用されている。

* Movement of Chlorine in the Rice Kernel. Part II. Histochemical Observation of the Chlorine Distribution in the Rice Kernel.
By Shoji KUBO and Kyoko FUJITA (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry)