日本農芸化学会誌

(NIPPON NÔGEIKAGAKU KAISHI)

昭和 46 年

第 45 卷

報 文

[農化 第 45 卷, 第 1 号, p.1~5, 1971]

界面活性剤によるコメの洗浄と残留量の測定について

飯 森 正 秀

(ライオン油脂株式会社研究部)

昭和 45 年 6 月 16 日 受 理

Washing of Rice with Surfactants and Determination of Residual Surfactants

By Masahide IIMORI

Research Department, Lion Fat & Oil Co., Ltd., Tokyo

It was already reported that the quality of rice was improved by washing polished rice with some surfactants, and then rice which was not suitable for sake brewing was turned to a suitable one. It was also reported that there were some troubles for the determination of the residual surfactants in rice.

In this report, a satisfactory method for the determination of this residue was described. The procedure is as follows: after the HCl hydrolysis of the alcoholic extract, the hydrolysate was treated with petroleum ether for the separation of oily material floated on this, and the content of surfactant in this aqueous layer was determined by the Abbott's methylene blue colorimetric method. Also the proper conditions for the washing of rice with alkylbenzene sulfonate (linear type) were investigated. (Received June 16, 1970)

緒 言

著者らは低精白米をアルカリ、あるいはアルカリと界面活性剤を併用して処理し、精白効率をあげる試みを行ない、同時に本精白米を用いて試験醸造を行ない、加州米などの外国産米の古米を用いた場合にも、本処理により特異臭あるいは着色に関する物質が除去されるため良好な醸造成績を得ることができた^(1,2)。

しかし、この場合、界面活性剤処理米に残存する界面活性剤量の測定を行なったところ、Abbott 法による測定ではメチレンブルー活性物質が米に含まれているので、適当な前処理を施さなければ、正確には定量することが

できないことを知った。それゆえ前報⁽²⁾では、常法によるアルコール抽出物をさらにシリカゲルクロマトグラフィーによってメチレンブルー活性物質の分離を試み、精白米中の残留量を算出したが、本報では、精白米中のメチレンブルー活性物質についてさらに検討したのでここに報告する。

実 験 方 法

1. 試 料

a) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS): LAS は C_{12} が主体の alkyl 基の直鎖 alkyl benzene を無水硫酸で、常法により、スルホン化し、NaOH でナト

リウム塩とし、未反応油を石油エーテルで除去し、98% エチルアルコールに溶解して不溶性のぼう硝を除去した。 $C_{12}H_{25}\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot Na$ 分子量 348.0.

b) コメ：精白歩合 95% の埼玉県産米を用いた。

2. 試薬 洗浄・分析に用いた試薬はすべて特級とした。

3. LAS 処理米の調製 試料米 300 g (乾物重量 258.8 g) を 300 ml の一定濃度の LAS 液を容れたビーカーに入れ、室温 (約 20°C) で静置あるいはガラス棒で内容物をゆるくかくはん (60rpm) して 3 分間浸漬したのち、液を除き、次に同容の純水を用いて静置あるいはかくはんによって洗浄を行なった。この洗浄操作を 3 回くりかえした。なお、LAS 液に NaOH を添加した場合には、洗浄液を流去したのち、0.05 N HCl 液 300 ml を加えて 3 分間静置あるいはかくはんによってアルカリの影響を消去したのち、水洗浄を 3 回くりかえした。最後に水切り 30 分を行ない、本処理米を LAS 残留量測定のための分析試料とした。

4. LAS 処理米からの LAS の抽出およびメチレンブルー活性物質の分離
分析試料米中の LAS の測定に当っては、現在マイクロ定量法としてよく用いられているメチレンブルー比色法のうち Abbott 法^(3,4)を用いた。

試料 30 g を常法に基づき、まず 99% エチルアルコールでソックスレー装置を用いて 8 時間抽出を行なった。アルコール抽出液よりアルコールを減圧下に留去し、このものをアルコール抽出試料とした。

さらに本抽出液に 1 N HCl 100 ml を加え 3 時間逆流冷却器を付けて加熱し加水分解を行なった。冷却後 NaOH で中和 (指示薬フェノールフタレン) し、この液をアルコール抽出-加水分解試料とした。

中和前の本加水分解液に 1/2 容量の石油エーテル (bp 30~60°C) を加え分液漏斗中で振り、石油エーテル抽出物を分離した。静置し得られる水層をさらに NaOH を用いて中和し、アルコール抽出-加水分解-石油エーテル処理試料とした。

なお、アルコール抽出試料およびアルコール抽出-加水分解試料は浮上する油状物を濾過し除去した。この場合、濾紙上の油状物は数回水で洗浄し、濾液および洗浄液を合わせ中和したのち一定量とした。

以上のようにして得られた 3 試料について Abbott 法によって LAS 量を求めた。比色分析は Hitachi-Perkin-Elmer UV-VIS Spectrophotometer 139 を用い、10 mm セルで 650 mμ の吸光度を測定し、 $y=0.005699 \cdot x+0.018$ の検量線より LAS 量を算出した。

実験結果

1. コメに含まれるメチレンブルー活性物質

第 1 表に水洗のみを行なったコメについて、アルコール抽出試料、アルコール抽出-加水分解試料、およびアルコール抽出-加水分解-石油エーテル処理試料をそれぞれメチレンブルー比色法で分析し、メチレンブルー活性物質として測定された O.D. 値、および仮に LAS としたときの換算値を示す。またこれらの試料に、試料乾物量にたいし 155~194 ppm に相当する、既知量の LAS を添加したときの LAS の回収率を示した。

第 1 表 コメのエチルアルコール抽出物中の分析妨害物質
〔測定 5 回の平均値、() 内は標準偏差〕

分析試料の調製方法	メチレンブルー活性物質		LAS 添加回収率 (%)
	O. D. (650 mμ) (コメ乾物 0.5 g 当り)	LAS 換算値 (対コメ乾 物, ppm)	
エチルアルコール抽出	0.159 (0.005)	47.9 (1.7)	115.5 (4.4)
エチルアルコール抽出- 加水分解	0.026 (0.003)	2.7 (1.0)	96.2 (4.1)
エチルアルコール抽出-加 水分解-石油エーテル処理	0.020 (0.002)	0.7 (1.0)	95.6 (2.5)

この結果より、コメの中にはメチレンブルー活性物質が含まれているのでアルコール抽出物それ自身でも妨害物質のため分析値は過大となる。しかし、これを加水分解あるいはさらにこれを石油エーテルで処理すれば、その妨害物質は著しく減少することがわかった。また、既知量の LAS を添加したとき分析値におよぼされる妨害性はアルコール抽出試料にはみられるが、加水分解した試料にはみられないことがわかった。なお、LAS そのものの加水分解、さらに石油エーテル処理を行なったときの回収率の平均値 98.8%、標準偏差 3.2% (測定 5 回) であった。

2. コメの直接加水分解による残留量の測定

以上の方法をより簡易化するためアルコール抽出を省き直接加水分解した場合について検討を行なった。洗浄したコメを直接乳鉢中で磨砕し、その 0.52 g をとり、1 N HCl 液 50 ml を加えて加水分解した。またこの加水

第2表 コメ直接加水分解液中のメチレンブルー活性物質

[測定5回の平均値, ()内は標準偏差]

分析試料の 調製方法	洗浄液 洗浄操作		水		LAS 0.08%		LAS 0.08% NaOH 0.1%		LAS 0.06% NaOH 0.1%	
			浸漬		浸漬		浸漬		か く は ん	
	O.D.	LAS 換算値 (ppm)	O.D.	LAS 換算値 (ppm)	O.D.	LAS 換算値 (ppm)	O.D.	LAS 換算値 (ppm)	O.D.	LAS 換算値 (ppm)
加水分解	0.112 (0.017)	31.9 (5.5)	0.307 (0.021)	98.0 (7.1)	0.160 (0.002)	48.1 (0.7)	0.136 (0.004)	40.0 (1.4)		
加水分解-石油エーテル処理	0.111 (0.017)	31.5 (5.8)	0.271 (0.018)	85.8 (6.1)	0.124 (0.003)	35.9 (1.0)	0.194 (0.002)	59.7 (0.7)		

分析試料の採取量は第1表と同じ。

分解液を石油エーテルで処理して分析試料を調製した。

第2表にそれらの測定結果を示す。

この結果より、この方法では妨害性が高く、石油エーテル処理によってもこのメチレンブルー活性物質を除くことができず、残留量の分析は不可能であることがわかった。

3. 加水分解時の HCl 濃度に関する検討

加水分解に用いる HCl 濃度は、第3表に示すごとく、0.5 N ではコメ中の妨害物質を除去する反応が不十分であり、3 N では試料を加水分解後 NaOH で中和したとき生ずる NaCl 濃度が高過ぎるため、Abbott 法の分析過程で必要な LAS-メチレンブルー複合体形成の条件が阻害され、その結果、添加回収率は低下する。これらのことから 1 N が適当と考えられる。

以上の実験によって LAS を用いてコメを処理したとき、コメに残留する LAS 量はコメからエチルアルコール抽出によってメチレンブルー活性の全物質を抽出したのち、1 N HCl で加水分解を行ない、さらに石油エーテル処理を行なって油状物を分離する方法をとるならば、ほぼその分析目的を達することができるものと考えられる。

第3表 加水分解の条件

[測定5回の平均値, ()内は標準偏差]

HCl 濃度 (N)	メチレンブルー活性物質		LAS 添加回収率 (%)
	O.D. (650mμ) (コメ乾物 0.5g 当り)	LAS 換算値 (対コメ乾物, ppm)	
0.5	0.043 (0.012)	8.5 (4.1)	79.4 (5.7)
1	0.028 (0.003)	3.4 (1.0)	96.8 (1.8)
2	0.026 (0.003)	2.7 (1.0)	98.0 (5.0)
3	0.025 (0.003)	2.4 (1.0)	87.5 (2.5)

試料は水洗したコメのエチルアルコール抽出物。

4. LAS 残留量に関する検討

LAS を用いてコメを処理したときの残留量と処理 LAS 濃度との関係を実験した。精白歩合 90% の白米を一定濃度の ³⁵S-LAS 液に浸漬し残留量を求め、第1図を得た。本実験ではコメにたいし同一重量の ³⁵S-LAS 液を用い、20°C で 24 時間機械力を加えないで浸漬し LAS 液を分離したのち前述の方法で水洗した。³⁵S-LAS は前記実験に用いたと同じ直鎖 alkyl benzene より合成した (specific activity : 5500 cpm/³⁵S-LAS mg)。LAS 処理米についてその ³⁵S 含有量を GM 計数機によって求めたものである。

この結果、LAS 濃度と吸着量の間には直線関係が存在し高濃度の場合には吸着量が増加する。

また、同一白米を ³⁵S-LAS 200 ppm を含む処理液に浴比 1:1 で 20°C で一定時間浸漬した場合の吸着量を求めると第2図が得られた。この結果から、吸着は割合

第1図 LAS 濃度と吸着量

実験条件：精白歩合 90% のコメを LAS 液に浴比 1:1、室温 (20°C)、24 時間浸漬。

第2図 浸漬時間とLAS吸着量

実験条件：精白歩合90%のコメを200ppm LAS溶液に
コメ：溶液=1:1(重量)、室温(20℃)で浸漬。

第3図 LAS溶液浸漬時間別のすすぎ液中の脱着量

実験条件：第2図の条件で浸漬したコメを純水、
コメ：水=1:1、室温(20℃)、5分浸漬すぎ。

短時間のあいだに行なわれ、その後は浸漬時間が長くなっても吸着量の増加は顕著ではなかった。

また、前述のLAS処理米を水洗した場合の洗浄液に移行する³⁵S-LAS量は第3図のとおりで、浸漬時間が長くなれば脱着量は減少した。

これらのことから、LAS処理米に残留するLAS量を最少にするためには、最低有効濃度のLAS液を用い短時間浸漬することが必要と考えられる。

5. 洗浄方法によるLAS残留量の減少

LASのみを含む洗浄液あるいは0.1% NaOHを添加した洗浄液を用いて静置洗浄あるいはかくはん洗浄したコメについてLASの残留量を測定した結果を第4表に示す。

第4表 LASで洗浄したコメのLAS残留量

[測定5回の平均値、()内は標準偏差]

分析試料の 調製方法	洗浄液 洗浄操作		LAS 0.08%		LAS 0.08% NaOH 0.1%		LAS 0.06% NaOH 0.1%	
			浸 漬		浸 漬		か く は ん	
	O.D.	LAS換算値 (ppm)	O.D.	LAS換算値 (ppm)	O.D.	LAS換算値 (ppm)	O.D.	LAS換算値 (ppm)
エチルアルコール抽出	0.289(0.008)	91.9(2.7)	0.199(0.007)	61.4(2.4)	0.122(0.014)	35.3(4.7)		
エチルアルコール抽出- 加水分解	0.115(0.010)	32.9(3.4)	0.052(0.003)	11.5(1.0)	0.032(0.011)	4.7(3.7)		
エチルアルコール抽出-加水 分解-石油エーテル処理	0.058(0.003)	13.6(1.0)	0.031(0.002)	4.4(0.7)	0.025(0.002)	2.4(0.7)		

分析試料の採取量は第1表と同じ。

この結果より、LASのみで洗浄したときは残留量も多く、水洗したコメのときと比べて妨害性も大きい、NaOHを添加して洗浄したとき、さらに洗浄操作で機械力を加えたときは、残留量は著しく減少することがわかった。

考 察

従来からLASの定量にはメチレンブルー法が多用され、メチレンブルー法の中ではAbbott法が妨害物質の影響を受けにくく精度もよいといわれてきた。しかし、Abbott法でも天然物に吸着されたLASの定量については種々の問題があり、添加回収率を向上させる方途について研究もある⁽⁵⁾。

著者らは酒造米の洗米効率を向上させ、さらに加州米などの酒造用として適格でないコメを酒造米として用いる場合、LAS 洗浄法が効果があり、異臭を低下させることを見出したが、LAS 洗浄米に吸着あるいは付着している LAS 量の定量に当って添加回収率が著しく低いことを見出し、若干の改良を定量法に施し、ある程度、この回収率を向上させようことを見出し報告したが⁽²⁾、今回はこの点についてさらに検討を行なった。

第 1 表に見られるように、コメそれ自身をエチルアルコールで抽出し Abbott 法によって比色を行なうならば、メチレンブルー活性物質が存在して LAS を使用しないにもかかわらず LAS 値として若干の値が示される。しかし、この抽出液を加水分解し、さらに加水分解によって遊離する油状物を石油エーテルを用いて除去するならばメチレンブルー比色値は 0 に近づき、添加回収率もほぼ満足すべき値となった。このため、本法を用いてコメに LAS 処理を施す場合の条件について種々検討を行なうことができた。

なお、³⁵S-LAS を用いて浸漬時間、浸漬液濃度、洗浄時の脱着量をしらべたところ、低濃度の LAS 液で短時間処理したときには吸着量が少なく、また脱着量の多いことを見出した。

コメに LAS 洗浄を行なう場合、アルカリを同時に添加し、かくはん・振とうなどの機械的処理を行なうと使用 LAS の残留量を低下できたことは前に報告したが^(1,2)、今回の報告でも低濃度 (0.06%) の LAS を用い、0.1% NaOH を添加し、かくはんしながらコメを LAS 処理し

た場合の残留 LAS 量は、水洗 3 回後で 2 ppm に過ぎないことが明らかにされた。

実際には LAS は食品添加物として使用が認められていないので、古米を LAS 洗浄し古米臭を除くなどの実際の利用は不可能であるが、このような界面活性剤の食品中の残留量を測定する必要がある場合、本法のような前処理を行なう方法は有用と考えられる。

要 約

コメを LAS を含む溶液で洗浄した場合コメに残留する LAS を定量するとき、コメに含まれているメチレンブルー活性物質のため Abbott 法によっては LAS 量を求めることはできないが、試料コメのエチルアルコール抽出物を 1 N HCl で加水分解し、さらに石油エーテルで遊離してくる油状物を抽出除去したのち、この水層部をメチレンブルー比色法で分析すれば満足すべき分析結果がえられることが明らかになった。

終りに臨み、本報告の発表を許可されたライオン油脂株式会社小林寅次郎社長、また本研究の御指導を賜った同社専務取締役富山新一博士に深甚の謝意を表します。

- (1) 梅田紀彦ら：日本醸造協会誌, **64**, 726 (1969).
- (2) 難波康之祐ら：同上, **64**, 730 (1969).
- (3) D.C. Abbott: *Analyst*, **87**, 286 (1962).
- (4) 日本油化学協会洗剤部会：油化学, **15**, 33 (1966).
- (5) 大場健吉：農化, **39**, 508 (1965).