

フローインジェクション分析法による米 中窒素、燐酸、マグネシウム、カリウム 及びアミロースの迅速定量

中島秀治 *柳原良一

東北農業試験場 地域基盤研究部
〒020-01 岩手県盛岡市下厨川赤平4

*日本ゼネラル株式会社 科学機器部
〒103 東京都中央区八重洲1-6-15

Rapid determination of Total Nitrogen, Phosphorus, Magnesium, Potassium
and Amylose in Milled-rice by Flow Injection Analysis.

Hideharu NAKAJIMA and *Ryoichi YANAGIHARA

Department of Yamase Area Agro-Environment TOHOKU NATIONAL AGRICULTURAL
EXPERIMENT STATION, 〒020 Iwate-ken Morioka-shi Shimokuriyagawa Akahira.

*NIPPON GENERAL TRADING CO., 〒103 Tokyo Chuo-ku Yaesu 1-6-15

SUMMARY : Agricultural Extension Office and Agricultural Corporation
desired to establish a more simple, faster method to determine the consti-
tuents of milled rice. Accordingly a FIA method was developed. The
analysis of total Nitrogen, Phosphorus, Magnesium, Potassium and Amylose
is required since these constituents effect the flavor of rice.

A weighted sample was digested with hydrochloric acid and sulfuric
acid as the sample preparation technique. The sample solution was deter-
mined by FIA for total Nitrogen and Phosphorus. For Magnesium and Pot-
assium, an atomic absorption spectrometer was used with FIA. For Amylo-
se, the sample was extracted with ethyl alcohol and sodium hydroxide
solution before the determination by FIA.

Total analysis time from weighing to determination for 100 sample was
6 days, based upon a 6 hour working day. This method does not need
special skill and is already in use at some laboratories of Agricultural
Corporation.

1 緒言

最近、米中成分と品質について学会¹⁾やマスコミなどで論議されている背景から、東北地域の農業改良普及所や農業協同組合などの農業生産現場に最も近い実験室において、米中各種成分の迅速で簡便な定量分析法の確立が要請されている。

他方土壌肥料学分野でも、フローインジェクション分析法（以下 FIA）による研究が紹介²⁾されており、また著者らは土壌診断法への FIA の活用について、一連^{3, 4)}の検討を行ってきた。

米中の窒素、燐酸、マグネシウム、カリウム及びアミロース濃度は、米品質評価の大きな要因になりつつある¹⁾。著者らは、これらの成分について、FIA による定量（本法）を検討した。

検討結果は、すでに東北地域の農業協同組合実験室で、ルーチン分析として利活用され、また東北農業研究など^{5, 6)}にて公表してきた。ここでは、FIA による研究の情報資料として概要を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

農家自家用飯米の玄米及び白米（とう精歩合90～95%）を風乾し、0.5mmメッシュまで微粉碎した。

2.2 装置

Tecator 1093型サイクロテック粉碎装置、Mettler AE260型電子天秤、Sartorius A200S型電子分析天秤、Tecator FIA5010型分析装置、日立 170-50型原子吸光測定装置、市販熱板（250℃まで昇温可能）、自作フローセル及びフュームボックス。

2.3 試料液の調製

2.3.1 窒素

1) 空試験液(C) 6%硫酸液。

2) 水酸化ナトリウム液(R1) 2.5M水酸化ナトリウム液。

3) 指示薬(R₂) Tecator 5000-0295混合指示薬0.1g及び燐酸二水素一ナトリウム0.4gを水に溶解して1Lとした。

4) 窒素標準液 特級塩化アンモニウムを水に溶解し、N 50、100、150、200 μg /ml, 6%硫酸液を調製した。

2, 3, 2 磷酸

1) メタバナジン酸アンモニウム液(R_2) メタバナジン酸アンモニウム4gを熱水に溶解し、硝酸270mlを添加混合し、放冷した。次にモリブデン酸アンモニウム80gを採り水に溶解した後、先に調製した試薬液に加え水で1Lとした。

2) 磷酸標準液 磷酸二水素一カリウムを水に溶解し、 P_2O_5 10~50、50~100 μg /ml, 6%硫酸液を調製した。

2, 3, 3 マグネシウム及びカリウム

1) 塩化ランタン液 1.1%塩化ランタン液。

2) マグネシウム及びカリウム標準液 原子吸光測光用標準液をMg、K 0~2、2~5、5~20、20~50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 6%硫酸液となるように調製した。

2, 3, 4 アミロース

1) 水酸化ナトリウム抽出液 1M水酸化ナトリウム液。

2) 水酸化ナトリウム液(C) 水酸化ナトリウム4g及びエチルアルコール25mlに水を加えて1Lとした。

3) クエン酸 酢酸ナトリウム液(R_1) クエン酸21g及び酢酸ナトリウム14gに水を加えて溶解し1Lとした。

4) ヨウ素液(R_2) クエン酸、酢酸ナトリウム液100mlとヨウ素標準液(1%)4mlに水を加えて1Lとした。

5) アミロース標準試料 日本ゼネラル(株)科学機器部が日本穀物検定協会中央研究所に依頼分析した白米粉試料を用いた。

2, 3, 5 その他

水は純水を用い、過塩素酸、濃硫酸及びエチルアルコール等の試薬類は一級を用いた。

2, 4 試料液の調製

2, 4, 1 窒素、磷酸、マグネシウム及びカリウム

予め重量を求めた100ml三角フラスコに試料0.500gを採り、分注器等で濃硫酸3mlを加え、一晚室温中にて放置した。過塩素酸を0.5~1ml添加し直径3cm漏斗で蓋をして熱板上にて約130°Cで5~10分間加熱し、白煙が発生したら約200°Cで40~50分間加熱し、無色化したとき分解終了として放冷した。漏斗を水洗して取り除いて更に水を加え、液量を電子天秤を用いて50gとし試料液とした。

2, 4, 2 アミロース

予め重量を求めた25ml容試験管に試料20.0mg採り、エチルアルコール0.5ml、水酸化ナトリウム抽出液2mlを加え、80~90°C水浴中に入れ45~60分間加熱した。水約17ml添加し、電子天秤で試料液量を計量した。よく混合した後上澄液を試料液とした。

2, 5 定量

使用した流路系図は、図1~4に示した。試料液採取量及び計器類の調整は、各装置の取扱説明書に従い、測定の都度最適条件を求めた。試料液及び標準液を装置に導入し各成分を測定し、検量線より各成分の定量を行った。

比較検討に用いた定量操作は概報^{4,7~9)}に従った。

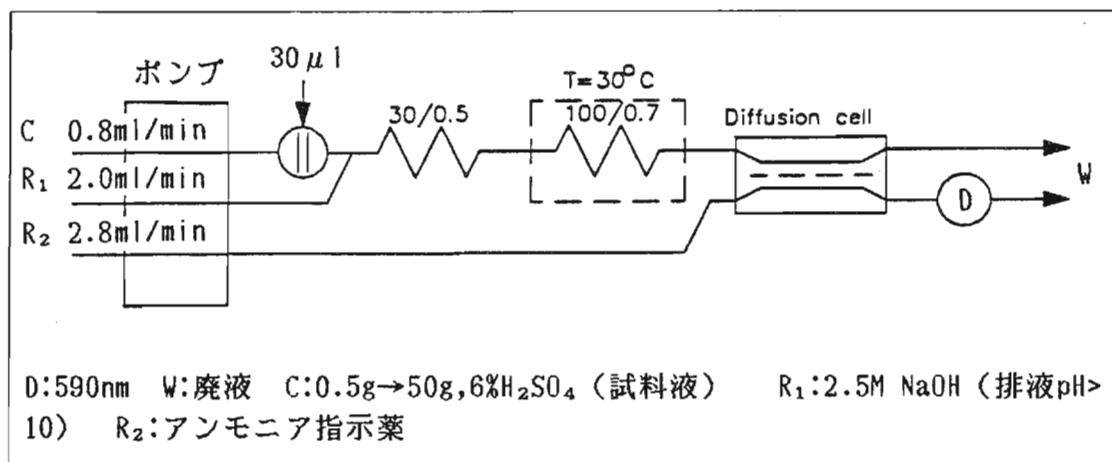


図1 全窒素測定の流れ系図

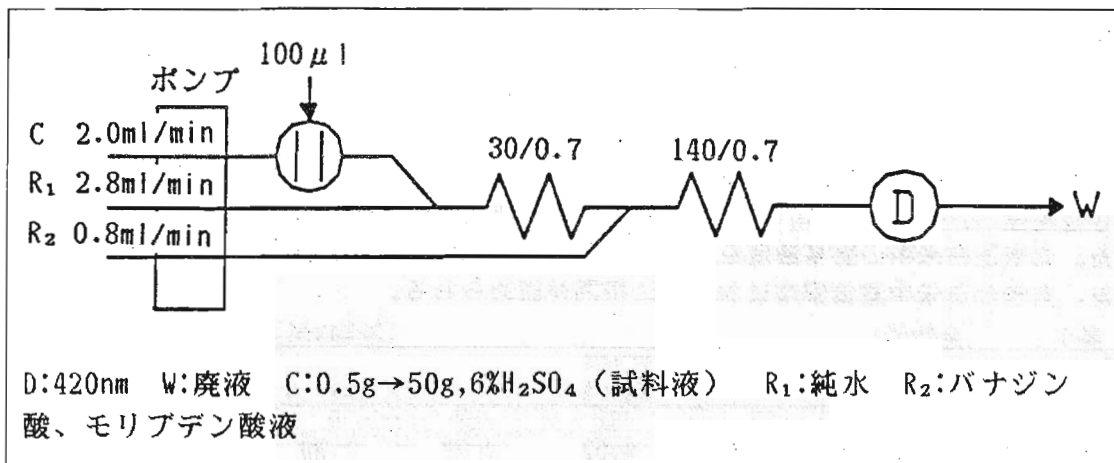


図2 全燐酸測定の流れ系図

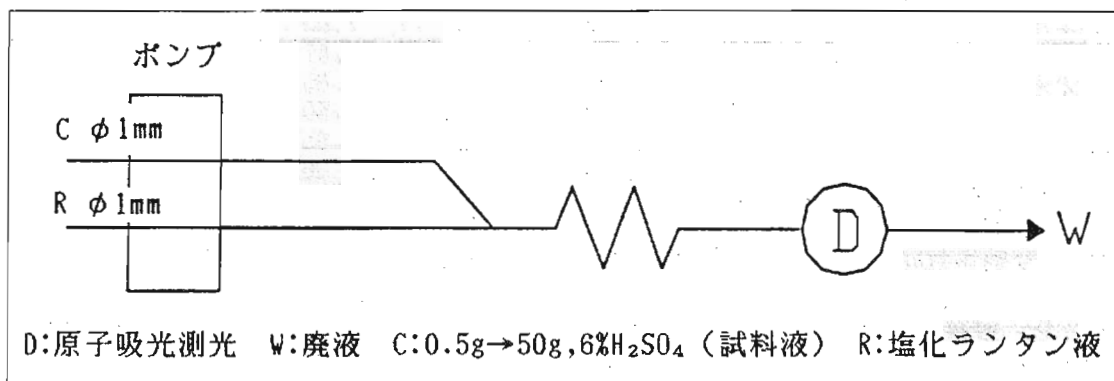


図3 マグネシウム及びカリウム測定の流れ系図

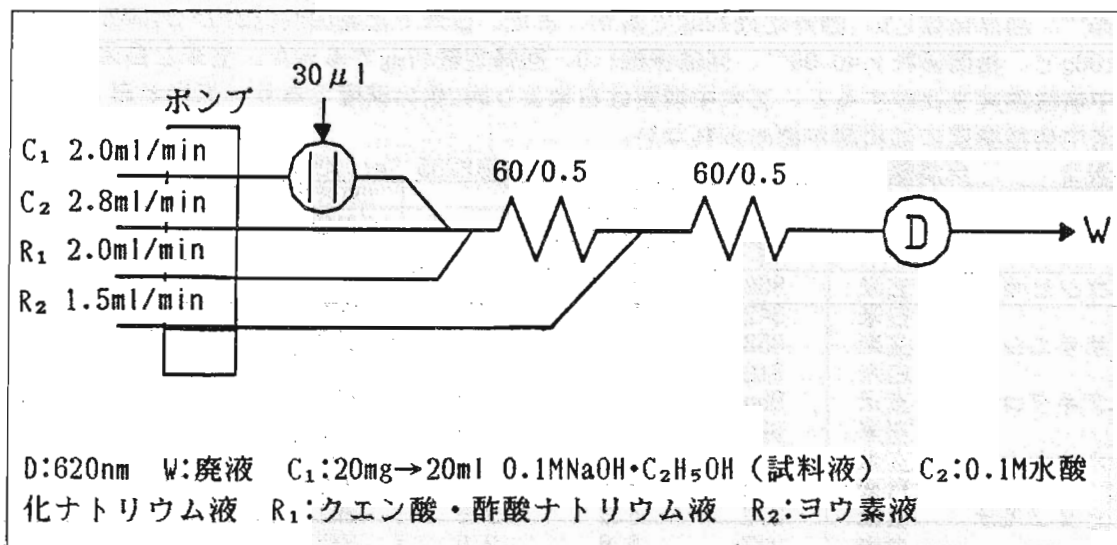


図4 アミロース測定の流れ系図

3 結果

3, 1 窒素

玄米と白米の分析精度と正確さを求め、表1に示した。分析精度CV1~2%、正確さは範囲1.1~1.6%、相関係数 $\gamma=0.98^{**}$ 、回帰係数1.0、回帰定数0.1%であった。玄米と白米中の窒素濃度を比較すると約1割程度玄米が高濃度であり、また、玄米と白米中窒素濃度はお互いに相関が認められる。

表1 全窒素 (乾物N%)

試料	HC104 H2SO4			ケルダール	
	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	
コシヒカリ	玄米	1.30	0.02	1.70	1.39
	白米	1.13	0.02	1.80	1.17
ササニシキ	玄米	1.48	0.03	2.00	1.57
	白米	1.35	0.01	0.70	1.43
アキタコマチ	玄米	1.59	0.02	1.30	1.60
	白米	1.37	0.03	1.60	1.47
オオセト	玄米	1.49	0.03	2.00	1.60
	白米	1.41	0.02	1.40	1.50
ヒメノモチ	玄米	1.56	0.02	1.30	1.65
	白米	1.47	0.03	2.00	1.56

n = 5 試料液調製からの繰り返し。

\bar{x} : 平均値 Sx : 母数を(N - 1)とした時の標準偏差値。

CV : 変動係数% フローインジェクション分析法

3, 2 燐酸

玄米と白米の分析精度と正確さを求め、表2に示した。分析精度はCV0.5~2.3%であった。正確さは、玄米で範囲P₂O₅850~960mg/100gにおいて、相関係数 $\gamma=0.99^{**}$ 、回帰係数1.0、回帰定数42mgであり、また、白米では範囲P₂O₅270~340mg/100gで、相関係数 $\gamma=0.99^{**}$ 、回帰係数1.0、回帰定数17mgであった。玄米と白米中燐酸濃度を比較すると、玄米中燐酸は白米より約2倍の濃度であり、玄米と白米中燐酸濃度には相関が認められない。

表2 全燐酸 (乾物P₂O₅ 5mg/100g)

試料	HC104 H2SO4			HN03 * HC104	
	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	
コシヒカリ	玄米	856	4.6	0.5	843
	白米	342	4.7	1.4	343
ササニシキ	玄米	859	8.8	1.0	857
	白米	316	6.8	2.2	311
アキタコマチ	玄米	964	11.8	1.2	964
	白米	305	7.0	2.3	299
オオセト	玄米	860	5.7	0.7	863
	白米	320	5.5	1.7	318
ヒメノモチ	玄米	872	5.3	0.6	867
	白米	277	5.6	2.0	275

* 回分法(肥料分析法)

3.3 マグネシウム

玄米と白米の分析精度と正確さを求め、表3に示した。分析精度はCV1~4%であった。正確さは、玄米で範囲Mg140~160mg/100gで、相関係数 $\gamma=0.97^{**}$ 、回帰係数0.87、回帰定数19mgであり、白米では、範囲Mg35~50mg/100gで、相関係数 $\gamma=0.99^{**}$ 、回帰係数1.2、回帰定数10mgであった。玄米と白米中マグネシウム濃度を比較すると、玄米中マグネシウムは、白米の4~5倍の濃度であり、玄米と白米中マグネシウム濃度には相関が認められない。

表3 マグネシウム (乾物Mg mg/100g)

試料	HClO4 H2SO4			1% HCl			HNO3 HClO4	
	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	
コシヒカリ	玄米	154.0	5.9	3.8	145.0	1.7	1.2	154.0
	白米	51.2	1.2	2.3	44.3	0.5	1.1	49.7
ササニシキ	玄米	154.0	5.9	3.8	146.0	1.0	0.7	151.0
	白米	37.2	0.8	2.2	32.4	1.0	3.1	33.7
アキタコマチ	玄米	163.0	1.8	1.1	161.0	1.9	1.2	161.0
	白米	35.0	0.9	2.6	30.2	0.5	1.7	30.2
オオセト	玄米	144.0	2.8	1.9	141.0	1.2	0.9	144.0
	白米	39.7	0.7	1.8	35.9	0.6	1.7	37.0
ヒメノモチ	玄米	151.0	0.9	0.6	148.0	0.6	0.4	152.0
	白米	39.0	1.0	2.6	35.1	0.7	2.0	35.5

3.4 カリウム

玄米と白米の分析精度と正確さを求め、表4に示した。分析精度はCV1~4%であった。正確さは、玄米で範囲K300~370mg/100gにおいて、相関係数 $\gamma=0.99^{**}$ 、回帰係数0.99、回帰定数3.0mgであり、白米で範囲K90~130mg/100g、相関係数 $\gamma=0.99^{**}$ 、回帰係数0.85、回帰定数11mgであった。また、1%塩酸抽出法⁹⁾は、若干低い偏りを示した。玄米と白米中カリウム濃度を比較すると、玄米中カリウムは白米より約3倍の濃度であり、玄米と白米中カリウム濃度には相関が認められない。

表4 カリウム (乾物K mg/100g)

試料	HClO4 H2SO4			1% HCl			HNO3 HClO4	
	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	
コシヒカリ	玄米	297.0	5.4	1.8	247.0	5.7	2.3	297.0
	白米	94.6	2.8	3.0	85.0	0.9	1.1	93.3
ササニシキ	玄米	326.0	9.9	3.0	28.0	2.9	1.0	324.0
	白米	97.5	3.9	4.0	87.7	1.2	1.4	94.9
アキタコマチ	玄米	352.0	10.2	2.9	305.0	6.7	2.2	356.0
	白米	96.5	2.0	2.1	87.0	1.4	1.6	90.5
オオセト	玄米	353.0	4.5	1.3	301.0	4.8	1.6	356.0
	白米	109.0	1.5	1.4	97.9	1.7	1.7	104.0
ヒメノモチ	玄米	376.0	5.9	1.6	312.0	4.3	1.4	372.0
	白米	128.0	3.4	2.7	112.0	0.6	0.5	120.0

3.5 アミロース

玄米と白米の分析精度と正確さを求め、表5に示した。分析精度はCV1~2%であった。正確さは、範囲17~21%、n=8、相関係数 $r=0.77^{**}$ 、回帰係数0.60、回帰定数8.7%であった。FIAが回分法と比較してやや低い偏りを示した。また、玄米のアミロース濃度は、白米と比較して玄米がやや低い値を示した。

試料採取量が少量(mg)であること、表5の結果を考慮して、FIAによる分析精度を再確認し、玄米の品質評価にFIAの解析力が活用できるかを更に検討した。結果は表6に示した。品種間及び品種内の玄米中アミロース濃度差とFIAの分析精度を比較すると、分析精度が良好で、実用的にFIAでアミロースを解析できる。また、分析日を換えて繰り返し分析をしても、定量値の再現性は良好であった。本法でも、玄米中アミロース濃度は、品種及び生産環境要因によって変化することが解明できた。

表5 アミロース(1) (乾物%)

試料	F I A			回分法			
	\bar{x}	Sx	CV	\bar{x}	Sx	CV	
コシヒカリ	玄米	16.6	0.1	0.6	18.6	0.2	1.1
	白米	17.6	0.3	1.7	18.0	0.4	2.2
ササニシキ	玄米	17.6	0.4	2.3	19.7	0.7	3.6
	白米	19.9	0.2	1.0	20.3	0.4	2.0
アキタコマチ	玄米	16.6	0.4	2.4	18.6	0.3	1.6
	白米	18.9	0.2	1.1	19.5	0.3	1.5
オオセト	玄米	18.3	0.4	2.2	21.0	0.4	1.9
	白米	20.8	0.2	1.0	21.2	0.5	2.4
ヒメノモチ	玄米	0.0	0.0	-	0.5	0.1	-
	白米	0.0	0.0	-	0.8	0.1	-

表6 アミロース(2) (乾物%)

試料	No	F I A			回分法	F I A (2回目)
		\bar{x} *1	Sx	CV	\bar{x} *2	\bar{x} *2
トモユタカ	1	19.7	0.3	1.5	19.5	20.0
	2	16.4	0.4	2.4	17.0	16.4
アキタコマチ	1	17.7	0.3	1.7	17.5	17.7
	2	16.3	0.5	3.1	16.5	15.2
ササニシキ	1	18.8	0.1	0.5	19.0	18.0
	2	15.7	0.2	1.3	16.2	15.4
コシヒカリ	1	17.4	0.3	1.7	17.4	17.8
	2	13.3	0.3	2.3	13.5	13.8
ニホンバレ	1	17.5	0.2	1.1	17.7	17.9
	2	14.2	0.4	2.8	15.0	13.6
ヒノヒカリ	1	18.2	0.1	0.5	18.3	18.2
	2	15.9	0.3	1.9	16.2	15.1

*1 n=5, *2 n=2

4 まとめ

確立されたFIAによる分析手法は、農業生産現場により近い農業協同組合等々の実験室での活用が期待できる十分な分析精度及び正確さが得られた。回分法と比較して、分析操作は単純迅速となり、特別な熟練を必要としない。実験器具類は半減し、実験廃液処理も軽減できた。検体数約100点の試料秤量から定量までの分析所要時間は、約6日間(1日6時間)であった。本法は農業生産現場に近い農協実験室での活用が十分期待できる。

引用文献

- 1) 堀野俊郎 米の品質と作物学 日本作物学会第188会講演会 (1989)
- 2) 越野正義 日本土壌肥科学雑誌 58 248 (1978)
- 3) 中島秀治 高橋健太郎 農業および園芸 64 1072 (1989)
- 4) 中島秀治 東北農業試験場研究資料 7 37 (1987)
- 5) 中島秀治 高橋健太郎 東北農業研究 43 95,97,99 (1990)
- 6) 中島秀治 農業および園芸 65 1373 (1990)
- 7) 農業技術研究所 肥料分析法 (1982年版) 22,31,49 (1982)
- 8) 日本食品工業学会 食品分析法 (光琳) 257 (1982)
- 9) 小原哲二郎、岩尾裕之、鈴木隆雄 食品分析ハンドブック (建棉社) 230 (1969)

(1991年10月29日受理)