

琉球大学学術リポジトリ

茶に関する研究(第3報):
レーベンタールタンニン定量法の検討(農芸化学科)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 仲村, 実久, Nakamura, Sanehisa メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/4487

茶に関する研究(第3報)

レーベントールタンニン定量法の検討

仲 村 実 久*

Sanehisa NAKAMURA: Studies on the tea. (Part 3) On the investigation of the Löwenthal method for determination of tea tannin.

I 緒 言

茶中のタンニンのレーベントール法による定量は、過マンガン酸カリ標準液で滴定する際、同標準液の添加速度及び攪拌速度により標準液消費量に差異を生じ、ひいては分析の精度を低下せしめる事は古くから知られている事である。又同定量法に於いてマグネチックスターラーを使用して実験を行って検討した報告がないので、これを使用して添加速度及び攪拌速度が標準液消費量に及ぼす影きょうについて実験し統計的方法による検討を行ったので報告する。

II 実 験 方 法

1 添加速度による標準液消費量に及ぼす影きょう

(1) 滴 定 法

常法通りにインジゴカルミン溶液を調製し、その25mlをとり 750mlの水で薄め過マンガン酸カリ標準液で滴定を行った。最初被滴定液は濃青色であるが、青色となり、ついで濃緑色、淡緑色そして草色、黄色、黄金色で反応終点となる。淡緑色までは所定の容量を所定の時間間隔(第1表)で加え淡緑色になった時3滴ずつ反応を終結させながら加え、黄色になって後は1滴ずつ滴下し反応終点黄金色にした。

(2) 添加速度(所定の容量, 所定の時間間隔)は第1表の如くである。

2 攪拌速度による標準液消費量に及ぼす影きょう

上記マグネチックスターラー回転速度の2, 3, Fを比較した1の回転速度は回転遅く終点近くで極度に反応おそく取り上げなかった。滴定方法は第1項と同様にしたが、0.5 mlずつを10秒間隔で行い、被検液が淡緑色になった後は第1項と同様におこなった。

3 荒茶の定量

試料は貯蔵した古い茶であるが、平均に粉碎し常法通り定量を行なった。試みに塩化ナトリウムは食卓塩を使用して見たが、結果はおもわしくなかった。恐らく食卓塩中に還元物質が含まれている為かタンニン-ゼラチン結合物が塩類のため可溶性になるのによるのではなからうかと考えられる。即ち食卓塩は使用できなかった。

* 琉球大学農学部農芸化学科

第1表 過マンガン酸カリ標準液添加速度および攪拌速度

項目	所定の容量	所定の時間間隔	攪拌速度
(A)	0.25ml	5 sec.	2*
(B)	"	10 "	"
(C)	"	15 "	"
(D)	0.5ml	5 "	"
(E)	"	10 "	"
(F)	"	15 "	"
(G)	(最初 1 ml) 0.5ml**	10 "	"

* 攪拌は三田村理研A-3型マグネチックスターラーを用い攪拌速度は1, 2, 3, Fがあり攪拌速度2とは2番目に、はやい速度である回転子は長さ4cm重さ2.3gのものを用いた。

** 過マンガン酸カリ標準液力価決定のときの1ml法に準じたものである。即ち最初1ml加え30秒攪拌後上記の方法で滴定した。

III 実験結果および考察

1 添加速度による標準液消費量におよぼす影きょう。

第2表 添加速度による過マンガン酸カリ標準液消費量 (ml)

添加容量	0.25 ml			0.5 ml			最初 1 ml 0.25 ml
	5 秒	10 秒	15 秒	5 秒	10 秒	15 秒	10 秒
試料 1	12.60	12.90	12.75	12.65	13.00	12.80	12.62
2	12.86	12.65	13.15	12.63	12.77	12.80	12.85
3	12.90	13.15	12.88	12.73	12.90	12.55	12.90
4	12.85	12.85	13.03	12.75	12.85	12.82	12.75
5	12.90	12.87	13.02	12.62	12.96	12.95	12.95
6	12.81	13.00	13.03	12.67	12.88	12.80	12.83
7	12.55	12.75	13.00	12.60	12.67	12.70	12.85
8	12.63	12.86	12.72	12.65	12.63	12.72	12.83
9	12.72	12.74	12.90	12.53	12.65	12.77	12.81
記号	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)

(1) 添加時間間隔 (A, B, C) の差異による検討

第2表中(A)(B)(C)について分散分析を行った結果は第3表の通りであった。

第3表 標準過マンガン酸カリ添加時間間隔による差異の分散分析表 (1) A, B, C*の場合

要 因	平方和	自由 度	分 散	分 散 比
級 間	1,721	2	860	860/188=4.62
級 内	4,525	24	188	
全 変 動	6,246	26		

*第1表及び第2表参照

$F_{24}^{0.05} = 3.40 < 4.62$ だから5%水準で有意である。即ち標準液消費量は同溶液添加時間間隔により差があると云う事になる。

(2) 添加時間間隔 (D, E, F) の差異による検討

0.5mlにおける添加時間間隔の差異による標準液消費量に対する影響も第4表の分散分析表に示す通り有意であった。 $F_{24}^{0.01} = 3.40 < 6.1$

第4表 標準過マンガン酸カリ添加時間間隔による差異の分散分析表 (2) D, E, F*の場合

要 因	平方和	自由 度	分 散	分 散 比
級 間	1,302	2	651	651/106=6.1
級 内	2,556	24	106	
全 変 動	3,858	26		

*第1表及び第2表参照

(2) 第2表中のA, D 2つの平均値の比較

標準液添加時間間隔を5秒と一定にし、添加容量を異にするものゝ標準液消費量におよぼす影きょうを検討した、其データは第5表に示す通りである。

第5表 A, D*の平均値の比較

項 目	過マンガン酸カリ消費量 (ml)									平 均
	(A)	(D)	A-D	(A-E) ²	(A-E) ² /n	(D)	(A-D)	(A-E) ²	(A-E) ² /n	
(A)	12.60	12.86	12.90	12.85	12.90	12.81	12.55	12.68	12.72	12.76
(D)	12.65	12.68	12.73	12.75	12.62	12.67	12.60	12.65	12.58	12.66
A-D	-0.15	0.18	0.17	0.10	0.28	0.14	-0.05	0.03	0.14	差 \bar{x} 0.10 差 Σx 0.84
$\Sigma (A - E)^2$										0.2139
$\Sigma (A - E)^2 / n$										0.0773

*第1表及び第2表参照

平均値の差の分散 $S^2 = 1/n-1 (\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2/n) = 1/8 (0.2139 - 0.0773) = 0.0171$
 $S = 0.131 \therefore t = \bar{x}/S/\sqrt{n} = 0.1/0.131/\sqrt{9} = 2.27$

$t(n-1, 0.05) = t(8, 0.05) = 2.306 > 2.27$

以上の事から5%水準で有意差はない。即ち添加容量0.25mlずつ加えるのと、0.5mlずつ加えるのとでは、過マンガン酸カリ消費量に影きようはない。

(4) 第2表中のB、E 2つの平均値の比較

同様に10秒おきに標準液を0.25mlと0.5mlずつを加えた場合を比較すると、データは第6表の通りとなった。

第6表 B、Eの平均値の比較

項目	過マンガン酸カリ消費量(ml)									平均
	(B)	(E)	(B-E)	(B-E)	(B-E)	(B-E)	(B-E)	(B-E)	(B-E)	
(B)	12.90	12.65	13.15	12.85	12.87	13.00	12.75	12.86	12.74	12.86
(E)	13.00	12.77	12.90	12.85	12.96	12.88	12.67	12.63	12.65	
(B) - (E)	0.10	-0.12	0.25	0	-0.09	0.12	0.08	0.23	0.09	差 \bar{x} 0.05
										差 $\sum x$ 0.66
$\sum (B - E)^2$										0,1399
$\sum (B - E)^2/n$										0,0484

*第1表および第2表参照

$S^2 = 1/8 (0.1399 - 0.0484) = 0.0114 \quad S = 0.106$

$t = 0.05/0.106/\sqrt{9} = 1.43 \quad t(8, 0.05) = 2.306 > 1.43$ 有意差がないので、これも標準液消費量に影きようしない。

(5) 最初1ml加える事(第2表中のB、G)の影きよう

これは(B)と(G)を比較すればわかる。即ち標準液添加量0.25ml滴加時間間隔10秒攪拌速度2以上の条件を同じくした。Bと(G)の差異はGが最初に1ml添加し30秒攪拌したということである。結果は(4)と同様にして $S^2 = 1/8 (0.2536 - 0.018) = 0.0315 \quad S = 0.56 \quad t = 0.26$ となり有意差はなかった。即ち最初1ml加える必要はない事がわかった。

(6) 第2表中E、F、Gの母分散推定値

添加容量および最初1ml添加が有意差がない事がわかったので、添加時間間隔の差異による添加容量5mlにおける母分散の推定値を検討した。

(E)の場合; $X_i = (X - a) \times h = (X - 12.60) \times 100 = 5, 8, 13, 15, 2, 7, 0, 5, 8, \sum X_i = 63$
 $\sum x_i^2 = 625 \quad (\sum X_i)^2/n = 441$

$(\sum x_i^2 - (\sum X_i)^2/n) / 10000 = 0.0184$

$V = 0.0184/8 = 0.0023 \quad 5\% \text{信頼限界は}$

$V/F(\phi, \infty; \alpha/2) \leq \sigma^2 \leq VF(\infty, \phi; \alpha/2)$

$0.0023/2.19 \leq \sigma^2 \leq 0.0023 \times 3.67$

$0.0105 \leq \sigma^2 \leq 0.0084$

(F)の場合； 上と同様にして，
 $0.0074 \leq \sigma^2 \leq 0.0594$ と計算された。

(G)の場合； 同様に $0.0425 \leq \sigma^2 \leq 0.0331$

以上3つの結果を比較すると，(E)の母分散が5%信頼限界で最も小さな範囲となっているので，(E)の方法が良好であると考えられる。

2 攪拌速度による標準液消費量におよぼす影きょう

前項の結果により添加量および最初1 ml添加することが，標準液消費量に影きょうをおよぼさず，添加時間間隔5秒が良好なることがわかった，然し添加間隔5秒は滴定操作ができないことはないが，せわしいので添加容量0.5 ml，時間間隔10秒の条件で攪拌速度を2，3，Fと3種の攪拌速度による影きょうを比較した。そのデータは第7表に示す通りである。

第7表 攪拌速度による過マンガン酸カリ標準液消費量 (ml)

試料 速度	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2*	12.25	12.42	12.47	12.60	12.48	12.57	12.63	12.63	12.53
3	11.78	11.75	12.10	12.03	11.95	12.16	12.25	12.15	12.05
F	11.76	11.71	11.70	11.70	11.64	11.82	11.75	11.72	11.75

*第1表の注参照

第7表の結果より，3種の攪拌速度による平均値の間に，明らかに差があることが認められたので分散の推定値を検討した。

(1) 攪拌速度2の場合

$$X_i = (X - a) h = (X - 12.45) \times 100 = -20, -3, 2, 15, 3, 12, 18, 18, 8 \quad \sum X_i = 53$$

$$\sum x_i^2 = 1503$$

$$(\sum X_i)^2 / n = 312 \quad (\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2 / n) / h^2 = 0.1191$$

$$V = 0.1191 / 8 = 0.0149 \quad 5\% \text{信頼限界は}$$

$$0.0149 / 2.19 \leq \sigma^2 \leq 0.0149 \times 3.67$$

$$0.0068 \leq \sigma^2 \leq 0.0547$$

(2) 攪拌速度3の場合

同様にして95%信頼限界は

$$0.0090 \leq \sigma^2 \leq 0.0727$$

(3) 攪拌速度Fの場合

同様にして5%信頼限界は $0.0012 \leq \sigma^2 \leq 0.0095$ となった。

以上3条件の結果より2と3の攪拌速度の場合の分散の範囲は大きい，Fの場合の分散は前項の実験Eの場合の分散に近いことがわかった。尚レーベンタールタンニン定量法においてはゼラチン，タンニン結合前と後の標準液の消費量の差により定量するので精度(バラツキ)を考慮すればよいのであって第7表の結果の平均値を問題にする必要はない。以上のことから添加容量5 ml添加時間間隔10秒攪拌速度Fで滴定を行えば良好なる滴定条件となることがわかった。尚第7表から攪拌速度が大になるに従っ

て標準液消費量は減少することがわかる。これはインジゴカルニンの空気酸化のためと考えられる。

3 荒茶タンニン含量の定量

前記条件で荒茶のタンニン含量を定量した結果は第8表に示す通りであった。

第8表 分析値および精度

試 料	1	4.10 %
	2	4.14
	3	3.59
	4	3.97
	5	3.96
	6	3.40
	7	3.94
	8	3.54
	9	3.62
平 均 値		3.82
レ ン ジ		0.74
標 準 偏 差		0.27
変 動 係 数		7.0 %

この結果から分析の精度は平均値に対して±7%程度のふれがあった。幾分大きいと思われるが、これについての検討は次回にゆずる。

IV 要 約

(1) タンニンのレーベンタール法による定量で過マンガン酸カリ標準液の添加速度およびマグネチックスタラーによる攪拌速度が同標準液消費量におよぼす影きを統計的方法により検討した。

- (2) 添加時間間隔は分散分析の結果5%水準で有意であった。添加容量および1 ml添加法は有意の差はなかった。
- (3) 添加時間間隔は5秒が最も良好と推定されたが、10秒における攪拌速度を異にするデータを推定してマグネチックスタラーの速度をFastにすれば5秒のときと同程度の分散が得られたので、添加容量5 ml, 添加間隔10秒, 攪拌速度Fastの条件で定量を行う滴定法を提唱する。
- (4) 上記方法で荒茶のタンニン含量を測定したら分析の精度は平均値に対して±7%程度のふれがあった。

参 考 文 献

- 1) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均 1964 統計的方法 1版 pp 89~114 東京化学同人
- 2) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均 1967 実験計画法上 1版 pp 29~41 東京化学同人
- 3) 岩浅 潔, 鳥井秀一 1962 酒石酸鉄による茶タンニンの比色定量 茶技研 26: 87~91

Summary

(1) The effect of stirring rate and the quantity of the potassium permanganate standard solution being added on the amount of consumption of the standard solution in the Löwenthal method for determination of tea tannin was evaluated by statistical methods.

(2) The analysis of variance for the intervals of titrant addition showed "significant" at a level of 5%. The quantities of the titrant being added at a time and a method of 1 ml addition were not "significant".

(3) An addition interval of 5 sec. gave the least variance and the variances of similar grade with 5 sec. were achieved, according to the evaluation of the data of various mixing velocities at 10 sec., if the velocity of the magnetic stirrer was at "Fast". Therefore, the titration using an addition quantity of 5 ml at a time, an addition interval of 10 sec., and a mixing velocity of "Fast" was recommended.

(4) Tannin contents in the tea used in the present experiments were determined by the above mentioned method. And the precision of analysis was about ± 7%.