

米穀類の貯蔵による成分変化

Ⅱ. 長期貯蔵の玄米におけるでん粉の理化学性

谷 由美子・山本命子・青木みか

Degeneration of the preserved rice.

Ⅱ. Physical and chemical properties of the starch in the rice stored for a long time.

Y. TANI, N. YAMAMOTO and M. AOKI

緒 言

従来から長期貯蔵米は味、香、物理性などの風味が劣化することが知られているが、米の主成分は糖質で75%内外をしめその大部分はでんぷんであることより、このでんぷんの物理化学的変化が米の風味と関係深いことが想像される。しかし米の食味と物性の関係の報告¹⁾はみられるがでんぷんの物性と食味についての報告はみられない。そこで著者らは明治37年、39年産玄米よりでんぷんを分離しこれらについて消化率、膨化性、糊化性、ヨウ素吸収性、内部油分などを昭和46年産米のでんぷんと比較し、70年余りの貯蔵によってでんぷんの理化学的性状がどのように変化するかを検討した。

実 験 方 法

1. 試 料

明治37年および39年産玄米：愛知県北設楽郡稲武町古橋懐古館の土蔵の二階にブリキ缶に密閉して貯蔵されていたものを昭和46年に日本穀物検定協会名古屋支部を通じて入手したもの。
(本文では以下明治米と略記する)

昭和46年産玄米：長野県産米，岐阜県産米

2. でんぷんの分離

原料米をミキサーで磨砕後 0.3%水酸化ナトリウムを約5倍量加え，冷蔵庫に一昼夜静置してたん白質を溶解させ上清を除去した。この操作を上清がミロン反応をしめさなくなるまで繰り返した。次に洗液のアルカリ性がなくなるまで十分でんぷん粒子を水洗した後，エタノールおよびエチルエーテルで洗浄して脱水精製した。これを減圧デシケーター内にて24時間減圧乾燥し，200メッシュで篩別した後秤量して保管しこれを以下の実験に供試した。

3. でんぷんの脂肪

1) 外部脂肪の定量

エチルエーテルを用いてソックスレー抽出法によって24時間でんぷんの脂肪を抽出し，このエチルエーテル抽出油脂分をでんぷんの外部脂肪と称し，でんぷん無水物中のmg%で求めた。また抽出処理後のでんぷんを外部脂肪除去でんぷんとした。

2) 内部油分の定量

でんぷん分子はアミロースおよびアミロペクチンよりなっているが、ブドウ糖が α -1-4 グルコシド結合によって長鎖を形成し、立体構造がらせん状をしているアミロース分子の中に入り込んでいる親水性油分の定量をショッホ法を改良した藤本、蟹江法²⁾によって行いその脂肪酸を両氏らと同様にでんぷんの内部油分と称した。

すなわち外部脂肪除去でんぷん12~17gに85%メタノール80mlを加え、85°Cで逆流冷却管を付し攪拌しながら3時間抽出した。この抽出操作を3回繰返し、全抽出液を合して約45°Cで20ml位まで減圧濃縮した。これにエチルエーテルを加え、よく振盪して脂肪をエチルエーテル層に移行させた。この抽出を3回(50ml, 20ml, 20mlのエチルエーテル使用)繰返しエチルエーテル層を合して水20mlずつで3回水洗した後芒硝を薬さじ2~3杯入れ脱水した。これを沝過して沝液は恒量の求められている三角フラスコにとり窒素気流中60°Cで減圧濃縮し重量を求めた。これよりでんぷん無水物中の内部油分のmg%を計算し、得られたでんぷんを内部油分除去でんぷんとした。

3) でんぷんの内部油分のガスクロマトグラフィー (GLC)

(i) 試料調整

試薬はすべて特級品を用いた。

分離した内部油分約20mgに新しく調整した2%硫酸メタノール溶液を2ml加え簡易冷却装置を付し70°Cで1.5時間メチル化した。(メチル化中液量が減少すればメタノールを追加した)冷却後水5ml加え、石油エーテル(b.p. 40°C以下)10ml, 5ml, 5mlで3回抽出した。石油エーテル層を合して窒素気流中約70°Cで蒸発乾固した。保存時は常に窒素充填後冷凍室に保存した。

GLC分析の際へキサン0.5mlに溶解してこれを試料とした。

(ii) GLC 測定条件

装置：日本電子 JGC-1100 recorder は JR-251A を使用
column : stainless steel 2m, liquid phase : PEGS 20%, carrier: chromosorb W 80-100 mesh, column temp. : 130°C, injection temp. : 270°C, detector (FID) temp. : 250°C, carrier gas N₂, carrier flow: 41.5 ml/min, 0.8-1.0 kg/cm², H₂ press 0.7kg/cm², air press 2kg/cm², chart speed : 10 mm/min

(iii) 同定と定量

同条件で測定した標準脂肪酸の Rt (分) と比較して脂肪酸の同定を行った。

定量はチャートピーク面積を半値幅法で求めその面積比から脂肪酸組成の百分率を算出した。

4. 酸素による消化実験

(i) 局方ジアスターゼによる分解

でんぷん 0.1g を 50ml 容三角フラスコに秤量し水10mlを加えついで pH 6.8の磷酸緩衝溶液 5ml, $\frac{N}{5}$ -塩化ナトリウム溶液 0.5ml を添加し 37°C 10分間保持した後 2%局方ジアスターゼ溶液 1.0ml加え 37°C 3時間作用させた。その後 2N-塩酸 1ml で反応を停止させ、 $\frac{N}{10}$ -ヨウ素溶液 5ml と $\frac{N}{10}$ -水酸化ナトリウム 17.5ml を加えた後暗所に15分間放置した。次に 5N-硫酸 2ml 加え $\frac{N}{10}$ -チオ硫酸ナトリウムで滴定した。並行して空試験を行い生成麦芽糖を求めて基質分解率を算出した。

(ii) α -アミラーゼによる分解

でんぷん 0.1g を 50ml 容三角フラスコに秤量し水 10ml を加え pH6.0 の磷酸緩衝溶液 5.0ml 添加後 37°C に 10 分保持してから 1% α -アミラーゼ (長瀬産業製細菌 α -アミラーゼ) 溶液 1.0ml を加え 37°C, 60 分振盪培養した。そして 2N-塩酸 0.5ml で反応停止後 10 分過剰液を 50ml に定容し、これより 1.0ml を目盛付共栓試験管に採りソモギー銅溶液 1.0ml を加え沸騰浴中で 10 分間加熱した後、ネルソン試薬 0.5ml を加え室温に 5 分放置し全量を 20ml とした。この 530m μ における吸光度を測定した。空試験と標準ブドウ糖溶液 (0.01%) についても同時に行い生成ブドウ糖より基質分解率を算出した。

5. 膨化力の測定

高橋, 大橋氏³⁾ の細小試験管法を採用した。すなわち試験管 (12×90mm) にでんぷん 0.1g と水 0.1ml を入れ高さ (a mm) を測定した後沸騰湯浴中で 5 分間加熱して糊化し、予め 180°C に加熱しておいた砂皿上に移し、10 分間に 250°C まで上昇させその時の高さ (b mm) を測定して $\frac{b-a}{a} \times 100$ より膨化力を算出した。

6. 糊化

横沢氏⁴⁾ らのアルカリ糊化法で比較した。試験管にでんぷん 0.1g と各種濃度の苛性ソーダまたは苛性カリ溶液 1.0ml を入れ、約 25°C の室温で 2 分間振盪した後顕微鏡によって糊化状態を観察し、でんぷん粒子の膨潤度に応じて無変化 (-), 粒子一部膨潤 (±), 約 30% 膨潤 (+) 約 50% 膨潤 (⊕), 完全糊化 (⊗) の記号で表示した。

7. ヨウ素吸収曲線

65°C で 4 時間減圧乾燥したでんぷん無水物 20mg に 40% 過塩素酸 2ml を加え 0°C で完全に溶解した後 100 倍に稀釈し、これより 1.0ml とり水 4ml と $\frac{N}{100}$ -ヨウ素ヨウ素カリ溶液 0.1ml を添加して波長 450~700m μ の吸光度を自記式分光光度計 (日立 124 型) で記録した。

実験結果および考察

1. でんぷんの脂肪

1) 外部脂肪および内部油分の含有量

実験結果は表 1 に示すとおりである。でんぷんの外部脂肪量は明治米, 昭和米とも 55~56mg% と大差はなかったが, 内部油分は昭和米は明治米の 2 倍以上となり顕著な差がみられた。これは長期間の貯蔵によって脂肪酸が分解消失したことも推察できるが明治米でんぷんの物理的・化学的変化によってアミロースと複合体を形成している内部油分の抽出が困難になったことも考えられるため, 明治米でんぷんの内部油分量が少ないと断定することはできない。

表 1. 米でんぷんの外部脂肪および内部油分含有量 (無水物中 mg%)

試料	外部脂肪量	内部油分量
明治 37 年産	55.5	144.2
明治 39 年産	39.3	139.5
昭和 46 年産 (長野県)	56.8	303.8
昭和 46 年産 (岐阜県)	55.2	304.3

2) 内部油分の脂肪酸組成

まず参考のために玄米脂質の脂肪酸組成をしめすと (図 1) 昭和米と明治米の脂肪酸組成に

はあまり差はなく、ともにリノール酸、リノレン酸、パルミチン酸が特に多くその他の脂肪酸は数%以下の含有量だった。この結果は間野ら⁹⁾による北海道米の脂肪酸組成の分析結果とよく似ている。

でんぶんの内部油分の脂肪酸組成を表2にしめすが、昭和米と明治米の間に著しい差はなくいずれもリノール酸、オイレン酸、パルミチン酸が多く、この3種で90%以上をしめている。また玄米脂質の脂肪酸組成とでんぶんの内部油分の脂肪酸組成を比較してみると(図2)、リノレン酸が玄米脂質に20~30%とかなり多く含まれているのに対して、オレイン酸はでんぶんの内部油分に多く20~70%含まれていてこの点が大きく相違している。

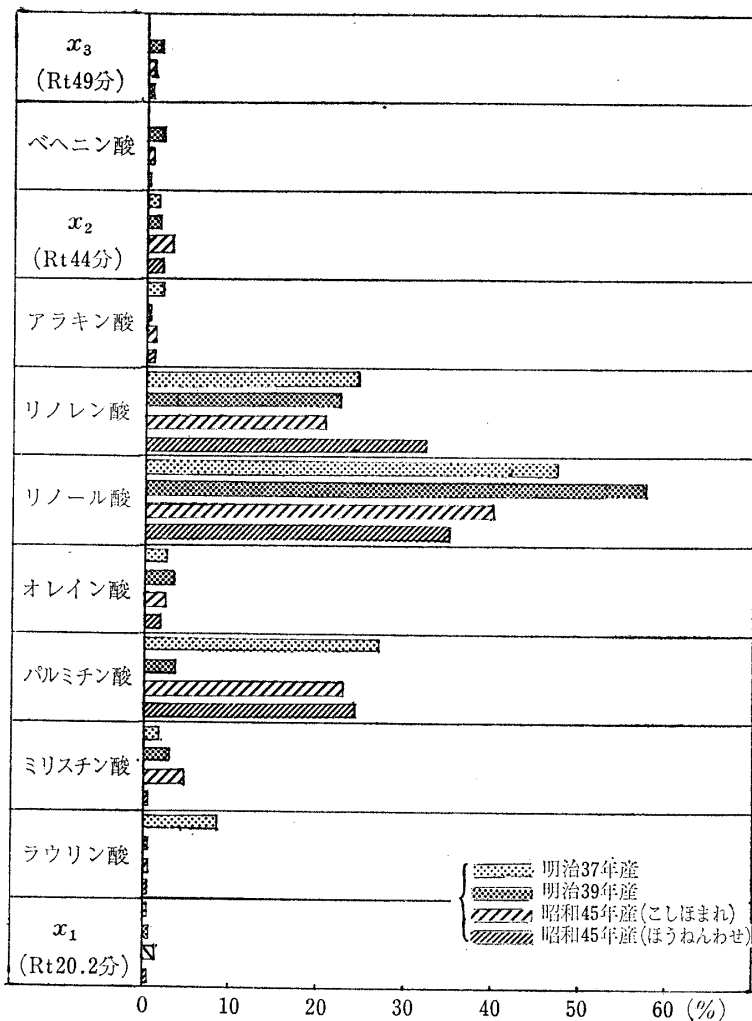


図1 玄米の脂肪酸組成

表2. 米でんぶんの内部油分の脂肪酸組成 (%)

脂 肪 酸	明治37年産米	明治39年産米	昭和46年産米 (長野県)	昭和46年産米 (岐阜県)
カ プ リ ル 酸	0.1			—
ペ ラ ル ゴ ン 酸	0.4			0.1
カ プ リ ン 酸	0.3			0.3
?	0.4 (5.5) 0.1 (6.3)			—
ラ ウ リ ン 酸	1.4			痕 跡
?	—	0.1 (10.5)		0.2 (14.7)
ミ リ ス チ ン 酸	2.4	1.4	1.9	2.2
?	—	—	—	0.2 (21.5)
パ ル ミ チ ン 酸	15.4	18.1	15.3	10.7
?	0.8 (42.3) 1.5 (50.2)	0.4 (30.4)	0.3 (30.7)	0.5 (42.4)
ス テ ア リ ン 酸	1.0			0.6
オ イ レ ン 酸	72.8	28.2	27.6	22.0
リ ノ ー ル 酸	3.2	51.8	54.8	63.1

() 内は保持時間 (分)

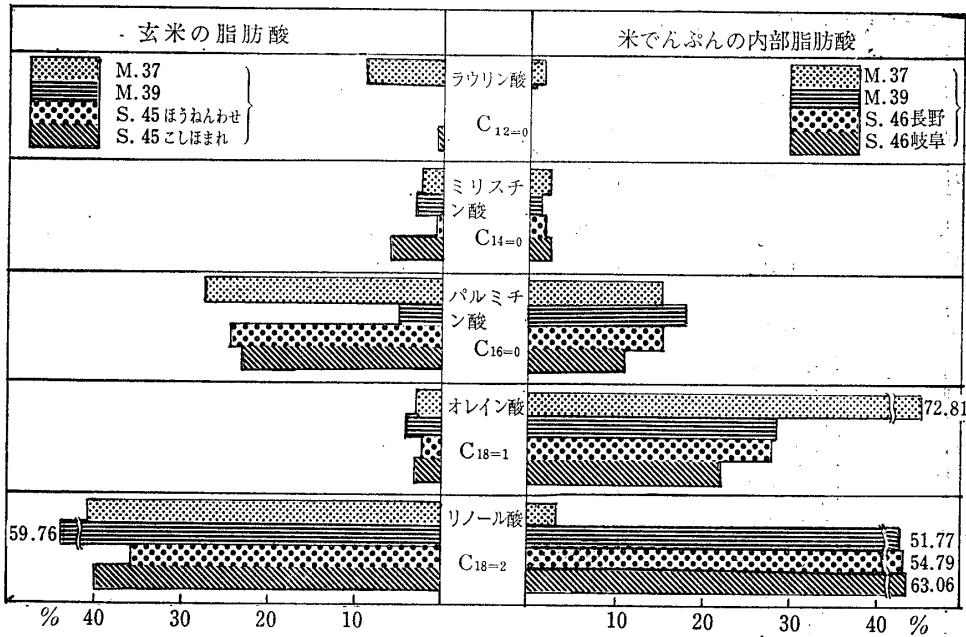


図2 玄米脂質とでんぷん内部油分の脂肪酸組成

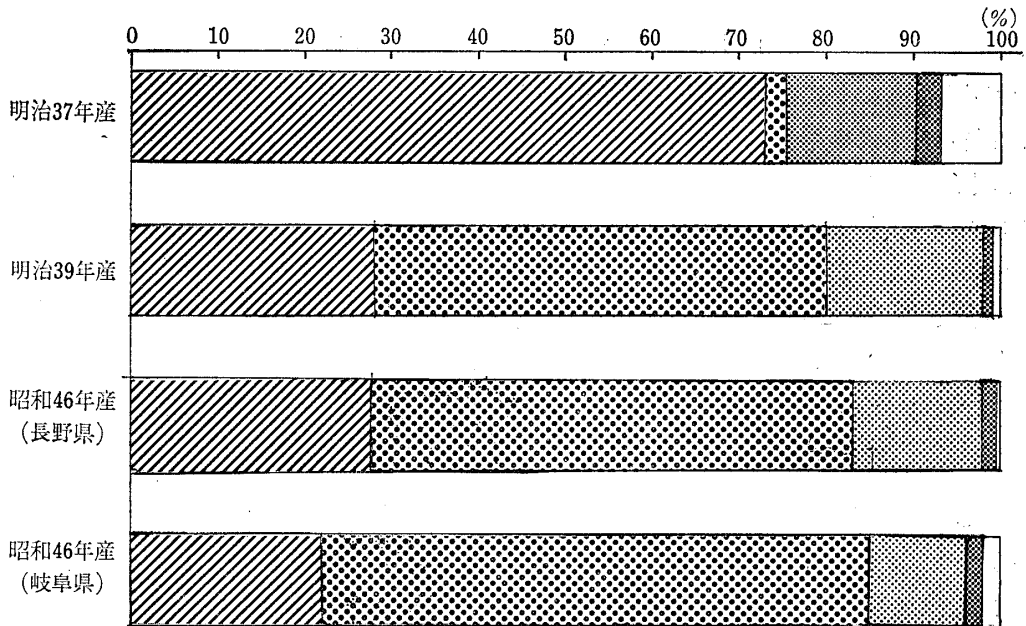


図3 米でんぷん内部油分の脂肪酸組成

斜線 : C₁₈₌₁ 点線 : C₁₈₌₂
 格子 : C₁₄₌₀ 白 : その他
 縦線 : C₁₆₌₀

図3はでんぷん内部脂肪の脂肪酸のうち含有量の多いリノール酸，オイレン酸，パルミチン酸について各試料間の比較をしたものだが，明治39年産米と昭和米は同じような構成をしており，リノール酸が一番多くオイレン酸，パルミチン酸の順になっているが，明治37年産米のみオイレン酸が特に多くなっている。この理由は明らかではないが品種による差も影響しているのではないかと考えられる。

2. 酸素による消化実験

1) 局方ジアスターゼによる分解

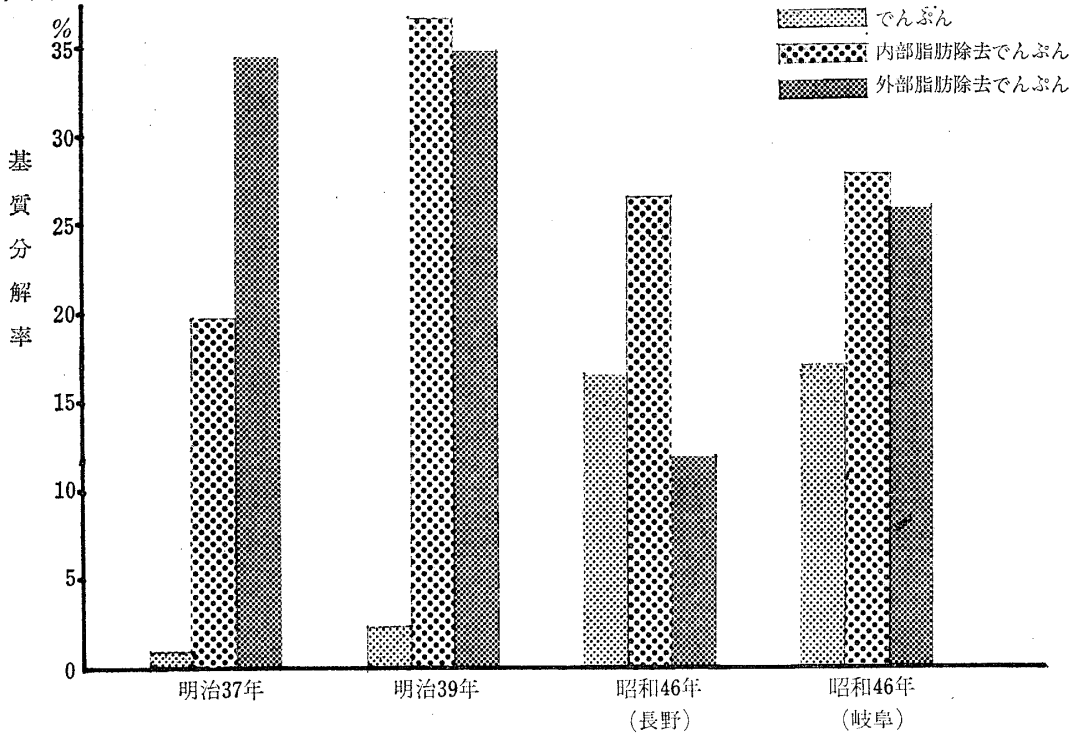


図4 ジアスターゼによる米でんぶんの分解

結果は図4にしめしたが分解率は明治米でんぶんは1~2%, 昭和米でんぶんは約17%, 内部脂肪除去でんぶんの場合は明治米が20~37%, 昭和米が約27%となり, 明治米でんぶんは分解され難く, 内部脂肪を除去した場合はいずれのでんぶんも酸素分解を受け易く, 特に明治米でんぶんに於いて相違が顕著にあらわれている。外部脂肪除去でんぶんに於いても明治米において分解率の増加が著しい。

2) α -アミラーゼによる分解

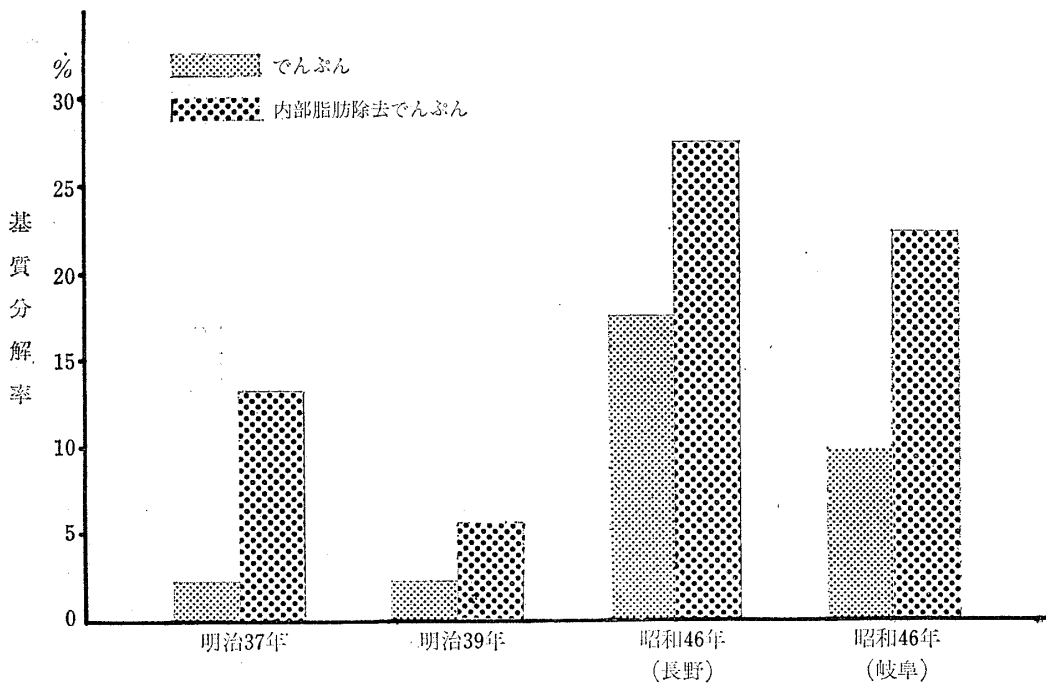


図5 α -アミラーゼによる米でんぶんの分解

α -アミラーゼによる消化実験の結果を図5に示す。この場合もジアスターゼと同様にでんぷんは明治米より昭和米の方が消化され易く、長期間の貯蔵によってでんぷんのミセル構造が固着し水和し難くなったことが推察される。しかしでんぷん内部油分を除去した場合は明治米、昭和米とも著しく分解率が增加し、脂肪除去によって酵素とでんぷん分子の接触が容易になることが認められる。

3. 膨化力

実験結果を表3に示す。内部油分除去でんぷんは膨化率が高く約40以上となり、また昭和米は明治米よりいずれの試料もよく膨化し、膨化順位は昭和米内部油分除去でんぷんが1、2位、明治米でんぷんが7、8位となった

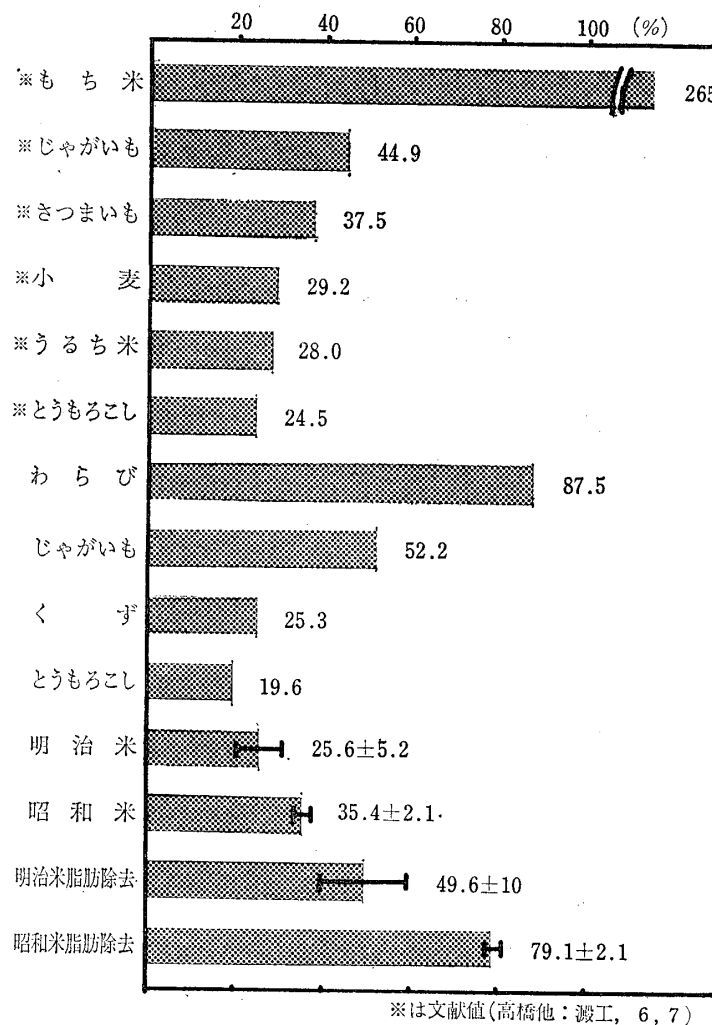


図6 各種でんぷんの膨化率

また同様な方法で各種でんぷんの膨化力を測定して比較したが(図6)、アミロペクチンの多い糯米でんぷんの膨化率が著しく高く次いで著者らの研究室で分離したわらびでんぷん、昭和米内部油分除去でんぷん、ばれいしょでんぷんで、とうもろこしでんぷん、くずでんぷんは膨化率が小さかった。

4. 糊 化

表4にしめしたように苛性ソーダ 0.8%濃度でいずれの試料も糊化し始め、1.2%ではほぼ糊化完了するが、内部油分除去でんぷんの方がいくらか糊化開始が早くなる。

苛性カリによる糊化は苛性ソーダより高濃度においてみられ、いずれのでんぷんも完全糊化は 3.3%濃度による。苛性ソーダの場合と同様に内部油分除去でんぷんがわずかに糊化し易く、明治米と昭和米の間に著しい差を認めなかった。

一般に糊化温度の低い地下でんぷんは比較的低濃度のアルカリで糊化するが、地上でんぷんは糊化し難い傾向がある。これはでんぷん粒の性質に関係すると思われるが、この結果よりみると70年余りの貯蔵によってもでんぷん粒のアルカリに対する抵抗性はあまり変化しないものと推定される。

表3. でんぷんの膨化率

試 料 名	膨 化 率	膨化順位
明治37年産米	20.8	8
明治39年産米	30.4	7
昭和46年産米（長野県）	37.5	5
昭和46年産米（岐阜県）	33.3	6
明治37年産米 内部油分除去	39.6	4
明治39年産米 内部油分除去	59.6	3
昭和46年産米（長野県） 内部油分除去	81.3	1
昭和46年産米（岐阜県） 内部油分除去	77.1	2

表4. 米でんぷんのアルカリ糊化

アルカリ濃度 試 料 名	NaOH (%)				KOH (%)							
	0.8	1.0	1.1	1.2	2.0	2.3	2.5	2.8	3.0	3.1	3.2	3.3
明治37年産米	±	+	++	++	-	-	+	+	+	++	++	++
昭和46年産米	±	+	++	++	-	-	+	+	+	++	++	++
明治37年産米 内部油分除去	±	++	++	+++	-	±	+	+	++	++	++	+++
昭和46年産米 内部油分除去	±	++	++	+++	-	±	+	+	++	++	++	+++

但し (-) : 無変化 (±) : 粒子一部膨潤 (+) : 20~30%膨潤 (++) : 約50%膨潤
(+++): 完全糊化

5. ヨウ素吸収

いずれの試料も 590m μ 付近に最大吸収を示し、(図7, 図8) でんぷんより外部脂肪除去でんぷんの吸光度が高く、内部油分除去でんぷんはさらに高い吸光度を示した。特に明治米でんぷんにおいて内部油分除去による吸光度の増加が著しい。昭和米でんぷんにおいては、外部脂肪除去と内部油分除去の間にはほとんど差がみられなかった。このヨウ素吸収はでんぷんのアミロース鎖の長さとか内部油分量に影響されるが、昭和米より明治米の方が全般に高い吸光度を示しているのは明治米に内部油分量が少ないためと考えられる。

古米の物理化学的性状の変化に関しては諸氏の報告^{6) 7) 8) 9) 10)}があるが、森高らは脂質が古米化の一つの原因として^{11) 12) 13) 14)}おり、また脂質以外にも精白米たん白質中のSH基およびS-S結合が関与していることを報告している^{15) 16)}。このように貯蔵米の風味劣化には香気成分や呈味物質など微量成分の影響も考えられるが、炊飯米の粘弾性や膨化性の低下は物性に影響を

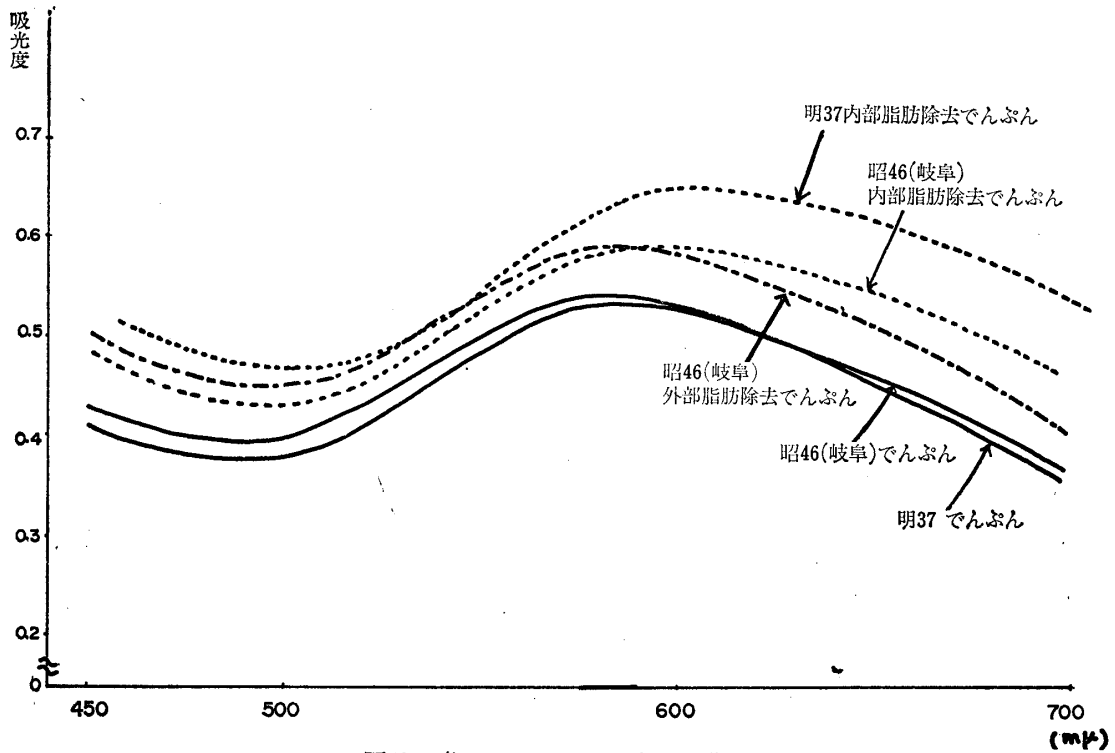


図7 米でんぷんのヨウ素吸収曲線

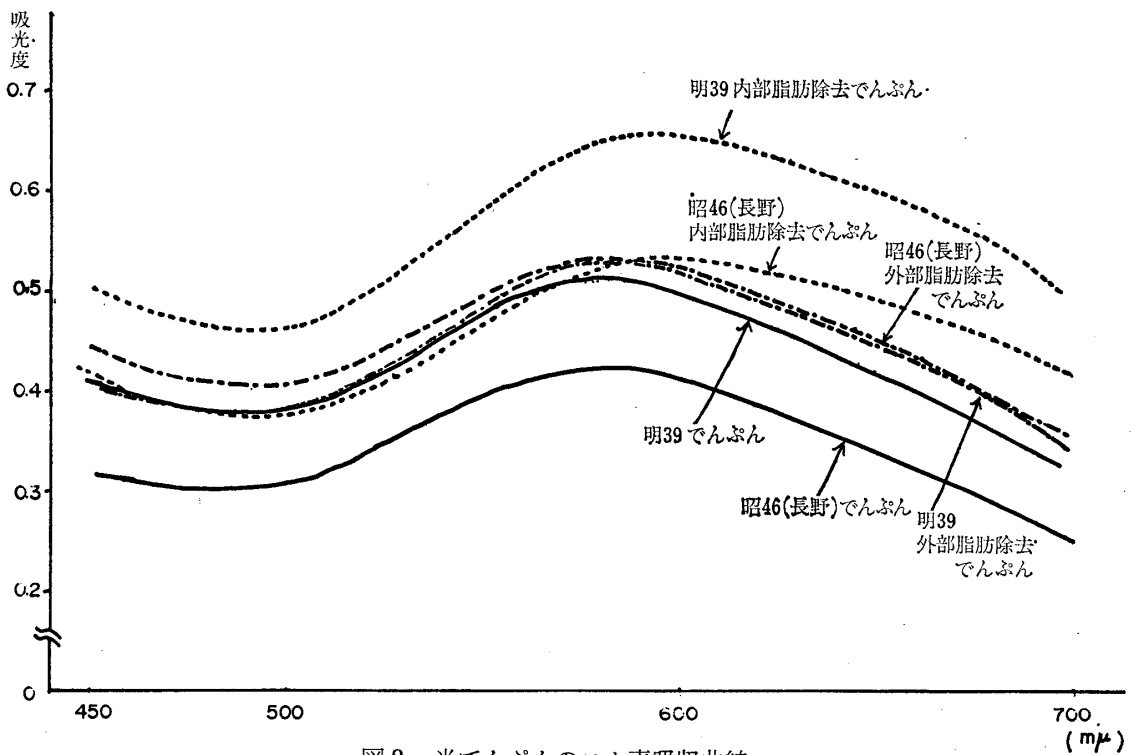


図8 米でんぷんのヨウ素吸収曲線

およぼすでんぷん分子の内部油分の減少や分子構造の変化なども一因として関与するものと考えられる。

要 約

1. でんぷんの外部脂肪量は明治米，昭和米とも55~56mg%とほとんど差はみられないが，

内部油分量は昭和米に明治米の2倍以上含まれていた。

2. でんぷん内部油分の脂肪酸組成には、明治米、昭和米にほとんど差はなく、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸の3種で90%以上をしめた。

3. 局方ジアスターゼ、 α -アミラーゼによる消化実験によると明治米でんぷんは分解され難く内部油分を除去した場合はいずれも分解され易い。

4. 膨化率は昭和米は明治米よりいずれの試料もよく膨化し、内部油分除去により膨化率が著しく増大した。

5. アルカリ糊化は明治米と昭和米の試料間にほとんど差はみられないが、内部油分除去によりわずかに糊化し易くなる。

6. ヨウ素吸収は590m μ 付近に最大吸収をもち、昭和米より明治米の方が全般に高い吸光度を示した。外部脂肪、内部油分除去によりさらに吸収の増加がみられた。

本実験にあたり、明治37年および39年産玄米を譲与頂いた日本穀物検定協会名古屋支部所長別府宏氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 谷 達雄他：栄養と食糧，22(7)，16~25 (1969)
- (2) 藤本滋生，永浜伴紀，蟹江松雄：農化，45(2)，62~67 (1971)
- (3) 高橋悌蔵，大橋一二他：澱工，6(2)，7 (1959)
- (4) 横沢一二：澱工，3，112 (1955)
- (5) 間野康男他：栄養と食糧，21(2)，48 (1968)
- (6) 坂田澄雄他：栄養と食糧，26(1)，75~77 (1973)
- (7) 藤本滋生他：農化，46(5)，239~244 (1972)
- (8) 安松克治：食品工業，11(18)，(1968)
- (9) 竹生新治郎：食の科学，No.1 (1971，8)
- (10) 長戸一雄：食の科学，No.1 (1971，8)
- (11) Yasumatsu, K., Moritaka, S and Kakinuma, T.: Agr. Biol. Chem., 28, 265 (1964)
- (12) Yasumatsu, K., Moritaka, S and Wada, S.: Agr. Biol. Chem, 30, 483 (1966)
- (13) 森高真太郎他：栄養と食糧，24(8)，457~460 (1971)
- (14) 森高真太郎他：栄養と食糧，25(1)，16~20 (1972)
- (15) 森高真太郎他：栄養と食糧，25(1)，42~45 (1972)
- (16) 森高真太郎他：栄養と食糧，25(2)，59~62 (1972)