

新形質米の物理的特性と澱粉の分子構造
に関する研究

水上浩之

1999

①

新形質米の物理的特性と澱粉の分子構造
に関する研究

水上浩之

1999

目次

序論	1
第1章 新形質米米飯の咀嚼特性	4
1.1. 緒言	4
1.2. 試料および実験方法	5
1.2.1. 試料	5
1.2.2. 米飯の調製	5
1.2.3. 米飯の咀嚼特性	5
1.3. 結果と考察	8
1.3.1. ホシユタカの炊飯時の加水量と米飯の咀嚼特性	8
1.3.2. 米飯の咀嚼特性	8
1.4. 小括	11
第2章 新形質米の精白米粉と澱粉の糊化特性	12
2.1. 緒言	12
2.2. 試料および実験方法	13
2.2.1. 試料	13
2.2.2. ラピッドビスコアナライザー (RVA)による糊化特性	13
2.3. 結果	13
2.3.1. 精白米粉の糊化特性	13
2.3.2. 澱粉の糊化特性	16
2.4. 考察	16
2.5. 小括	20
第3章 新形質米の澱粉の構造	21

3.1. 緒言	21
3.2. 試料および実験方法	22
3.2.1. 試料	22
3.2.2. ヨウ素結合量と青価	22
3.2.3. 脂質の定量	22
3.2.4. 平均鎖長	22
3.2.5. β -アミラーゼ分解限度	22
3.2.6. アミロースの数平均重合度	22
3.2.7. 重量平均重合度および重合度分布の測定	23
3.2.8. 極限粘度	23
3.3. 結果	24
3.3.1. 澱粉のヨウ素結合量と脂質とアミロース含量	24
3.3.2. アミロペクチンの性質	28
3.3.3. アミロースの性質	31
3.4. 考察	34
3.5. 小括	35
第4章 新形質米澱粉粒中の温水可溶性成分の構造	36
4.1. 緒言	36
4.2. 試料および実験方法	37
4.2.1. 試料	37
4.2.2. 温水可溶性成分の調製とその分画	37
4.2.3. 方法	38
4.3. 結果	38
4.3.1. 温水可溶性成分 (HWS)とその分画面分の収率	38

4.3.2. アミロース画分 (SAM)の構造	40
4.3.3. アミロペクチン画分 (SAP)の構造	43
4.3.4. アミロペクチン画分 (SAP)のゲル濾過クロマトグラフィー	45
4.3.5. アミロペクチン画分 (SAP)の分画とその画分の構造	47
4.4. 考察	49
4.5. 小括	54
第 5 章 新形質米の物理的特性と澱粉の分子構造との関係	57
5.1. 緒言	57
5.2. 結果と考察	57
5.2.1. 新形質米澱粉の糊化特性と澱粉の分子構造との関係	57
5.2.2. 新形質米米飯の咀嚼特性と澱粉の分子構造との関係	59
5.3. 小括	59
総括	64
参考文献	69
要旨	73
謝辞	77
本論文の主体となる報文	78

序論

四方を海に囲まれた日本は、その地理的条件から独自の文化を発展させてきた。その中で米、稲作は日本の文化に深く関わり、いつの時代においても日本の食文化の中心であり、日本農業の根幹をなしている。米に品種分化の意識が目覚めだしたのは室町期からで、多収量、良食味、酒米などの特徴をもった米を意識的に栽培するようになった [1]。しかし、本格的な育種が始まったのは、明治以降で、品質や耐病性、耐倒伏性といった条件を基本にして、各栽培地域の環境に応じた育種が行われてきた [1]。第 2 次世界大戦後は、食糧難から育種目標は多収性、安定性へと大きく変化し、併せて栽培法、機械化の技術向上と農薬等の施用によって、米の生産量は増加してきたが、米の増収に反して米の消費は徐々に減少し、昭和 37 年頃から米は生産過剰になってきた。そうした供給過剰の現状に対応して、良食味品種の開発が盛んになり、銘柄米制度の実施や自主流通米の販売が行われるようになった。一方、日本人のライフスタイルも変わりはじめ、食生活にも利便性、多様性、個性化、高級性を求めるようになり、消費者のニーズにあわせた米の開発も行われるようになった。農林水産省は、1981 年から 15 年をかけ、米の「スーパーライス計画」と名付けられた大型研究プロジェクトを実施した [2]。このプロジェクトは、米の需要を伸ばしていく目的で進められた事業で、日本人が食しているジャポニカ米に、世界中に存在する様々な特徴を持った米 [3]からその形質を導入し、ジャポニカとは異なる形質を持つ大粒米、小粒米、細長粒米、低アミロース米、高アミロース米、低タンパク質米、低アレルゲン米、高脂質米、有色米、香り米などの新しい品種を育成し、それぞれの特長を活かした加工法を開発するものであった。その中で開発された米は、食味を重視したコシヒカリの

ような良食味米 [4, 5]とは異なり、硬さや粘りなどの物性の点で異なったり、成分や大きさ、色、香り等を重視したものが多い [6-8]。それは、米本来の美味しさを楽しむ日本の米と違い、世界の米が品質・形状の変異が広く [3]、その用途も多種・多様で、利用の方法も米によって相違があるため、このような新しい形質の米をうまく利用するためには、まずその米の特性を十分に把握することが大切である。

精白した米は、約 75 %の炭水化物と 12 %の水分、7 %のタンパク質と残り数%の脂質や灰分 [9]からなり、特に炭水化物である澱粉が主要な成分である。澱粉はアミロースとアミロペクチンから構成されており、米飯の硬さや粘りに影響しているのがアミロース含量と言われてきた。しかし、近年、アミロース含量については、アミロペクチン分子にアミロース様の長い単位鎖が存在することが見いだされてから [10]、その測定に際してアミロペクチンの影響を考慮した「真のアミロース含量」と、今まで通りそれを無視して求めた「見かけのアミロース含量」の概念が生まれた。さらに、米飯の粘りや老化に影響を与えていたのが、アミロースだけでなくアミロペクチンの構造の影響も視野に入れる必要が生じてきた。

本論文では、国内で育種・栽培された新形質米澱粉の分子構造と性質について精査し、米のもつ性質のうち、糊化特性や米飯の咀嚼特性との関係について考察した。

第 1 章では、新形質米の米飯としての特性を知るために、熊本県の奨励品種でもあるホシユタカを含め、県内で栽培試験を行っていた新形質米 6 品種について、米飯の咀嚼特性を調べた。測定には、人間の食感に対応させるように、物性測定器 (レオメーター) を用い、炊飯した米飯粒を圧縮して、そのときの抵抗値をコンピューターによる処理によって、硬さ、付着性、粘着力として数値化し、それ

ぞれの新形質米の特性を比較した。

第2章では、澱粉が米粒を構成する成分の約75%を占める主成分で、米本来の特性に与える影響は大きいと推測されることから、6品種の新形質米の精白米粉と澱粉についてラピッドビスコアライザー (RVA)を用いて糊化特性を調べ、それぞれの精白米粉と澱粉の糊化特性との関係を考察した。

第3章では、米飯の咀嚼特性や、精白米粉と澱粉の糊化特性と澱粉の分子構造との関係を知るために、新形質米の澱粉からアミロースとアミロペクチンを分別して、それぞれの分子構造の特徴を調べた。

第4章では、澱粉粒から温水によって溶出される成分について、それを分画し、分子構造を調べ、糊化特性への影響について考察した。日本では、炊飯する際、最初から最後まで同じ水で炊きあげるが、インディカ米を食する東南アジアでは、湯取り法、すなわち、炊飯途中で茹で汁を取り除いて、あらたに水を加えて再度炊飯する調理方法を用いて、硬いインディカ米を軟らかくして食べる習慣がある。高橋は、湯取り法で調理したホシユタカの物性は、日本式に炊飯したときに比べ軟らかいと報告している [11]。インディカ米の物性が、ジャポニカ米と異なる原因として、この茹で汁に含まれる成分の影響も十分考えられることから、新形質米の澱粉から得られた温水抽出成分を、1-ブタノールでアミロースとアミロペクチン画分に分別し、アミロペクチン画分をさらにゲル濾過法によって細分画して、それらの画分の分子構造を調べた。

第5章では、第1章から第4章までの実験結果を総合し、新形質米の米飯の咀嚼特性、および澱粉の糊化特性と澱粉の分子構造との関係について考察した。

第1章 新形質米米飯の咀嚼特性

1.1. 緒言

熊本県では新形質米の一品種であるホシユタカを奨励品種として採用し、ピラフや炒飯などの冷凍米飯の製造に用いている。外国で食されている米はインディカ米が主流で、粘りのない特徴がピラフやカレーライスなどの調理に適している。ホシユタカはインド型の稲 (インディカ種) を父に、日本型 (ジャポニカ種) を母として交配され、その育成の段階でインディカの系統として選抜された品種で [12]、その形状もインディカ米と同じように細長粒である。また、米飯の食感もジャポニカ米と異なり、粘りがなく硬い物性を示すことから、調理米・加工米として期待される品種である。しかし、新形質米はホシユタカのようにインディカ米に似た特徴をもつ品種の他に、形状も食感もジャポニカ米に似た品種や、アミロース含量が糯米と粳米の中間的なものなどいろいろな特徴を持った品種が開発されており [2, 13, 14]、それらは米飯にしたときの特徴も様々で、食味の点でも大きな違いが見られる。

米飯の食味は、米粒の炊飯時の吸水率と膨張容積、米飯の粘性と弾性、そして精白米粉のアミログラム特性値の糊化開始温度とブレイクダウンによって、約70%を推定できるといわれる [15]。また、官能検査による米飯の食味評価には、硬さや粘りといった米飯の物性の影響が大きいといわれている [16]。このように、米の持つ物理的特性は食味に関係が深く、その米の特徴を知る上での重要なファクターである。

第1章では、まずわが国の西南暖地・平坦地域を対象に育種・栽培された新形質米6品種について、米飯の咀嚼特性、すなわち硬さ、付着性、粘着力を調べ、

品種間での特徴の違いを考察した。

1.2. 試料および実験方法

1.2.1. 試料

本研究で用いた新形質米は、熊本県農業研究センター農産園芸研究所（熊本県菊池郡合志町大字栄 3801）の圃場で栽培された 6 品種で、それぞれの起源と特徴を Table 1-1 に示した。試料は、摩擦式精米機（山本タテ形試験用精米機）によって歩留まり 80-85%に精米した。また、対照として市販のジャポニカ米のヒノヒカリを用いた。

1.2.2. 米飯の調製

精白米 70 g に 3 倍量の蒸留水を加え、5 回攪拌後換水し、これを 3 回繰り返した。よく水切りした洗米を炊飯器（ナショナル電気炊飯器 SR-03F 0.27 l）の釜に入れ、洗米時に付着した水も含めて、新形質米については米重量の 1.5、1.8、2.0 倍の水を、ヒノヒカリについては 1.2 倍の水を加え、30 分間浸漬後炊飯し、60 分間蒸らしを行い、これを測定用試料とした。

1.2.3. 米飯の咀嚼特性

レオメーター（不動工業株式会社製 NRM-2010J-CW）を用いて咀嚼試験を行った。感圧軸は直径 20mm、長さ 50mm の円柱状の亚克力樹脂製のプランジャー（アダプター）を用い、試料台に米飯 1 粒をのせ、30cm/min の速度で往復運動をさせて、繰り返し米飯を圧縮した。クリアランスは 0.5mm に設定した。Fig. 1-1 に示した咀嚼試験の測定曲線から硬さ、付着性、粘着力を求め、米飯 50 粒の平均値として表した。

Table 1-1. Origins and properties of rice grains of characteristic new cultivars.

Cultivar	Parents (Mother × Father)	Property
Saikai 194	Hokuriku 127 ^a × SLG ^b 9 ^c	Large grain, high yield
Saikai 198	Suigen 258 × Hokuriku 133 ^d	Slightly long grain, high yield
Hokuriku 149	Mitsuyou 23 ^e × Akihikari ^a	Thin and long grain
Suigen 258	Unknown, from Korea	Small grain, very high yield
Hoshiyutaka	Chugoku 55 ^a × KC ^f 89 ^c	Long grain, less sticky
Saikai 184	Suigen 258 × IR 2061 ^c	Long grain, high yield

^a Japonica. ^b Super large grain. ^c Having an indica ancestor.

^d Having parents from Korea. ^e From Korea (having an ancestor of indica).

^f Initials of creator.

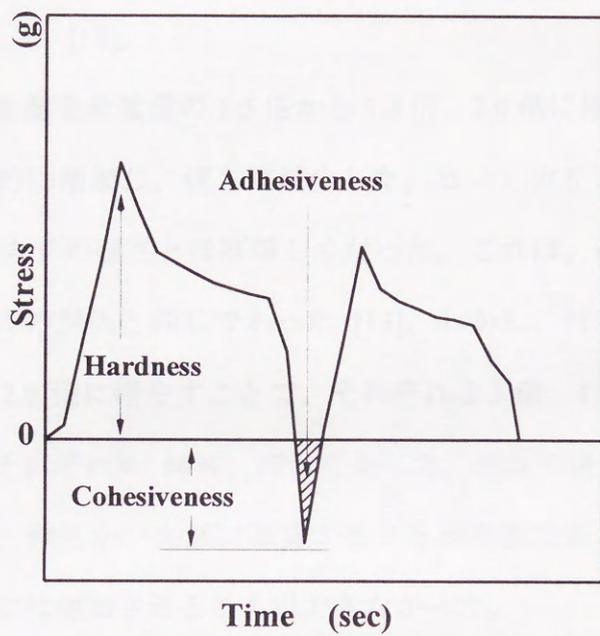


Fig. 1-1. Chewing test of cooked rice.

1.3. 結果と考察

1.3.1. ホシユタカの炊飯時の加水量と米飯の咀嚼特性

ホシユタカについて、炊飯時の加水量と咀嚼特性との関係を Fig. 1-2 に示した。対照品種のヒノヒカリは、熊本県で良食味米として奨励品種 [17] に採用されており、栽培面積もコシヒカリに次いで広い品種である。ヒノヒカリは米重量の 1.2 倍の加水量で炊飯した [18]。

ホシユタカの加水量を米重量の 1.5 倍から 1.8 倍、2.0 倍に増加すると、付着性、粘着力はほぼ比例的に増加し、硬さは減少した。ヒノヒカリと比較すると、加水量 2.0 倍でヒノヒカリの硬さとほぼ等しくなった。これは、高橋が報告している日本晴とホシユタカの関係と同じであった [13]。しかし、付着性、粘着力は、加水量を 1.5 倍から 2.0 倍に増やすことで、それぞれ 2.3 倍、1.6 倍に増加したものの、ヒノヒカリのそれぞれ約 50%、77%であった。米飯の硬さは炊飯時の加水量を増加することで、軟らかい米飯に改善することが可能であるが、付着性、粘着力はヒノヒカリ並には増加させることはできなかった。

このように、炊飯時の加水量を増してもインディカ系の品種であるホシユタカは、ジャポニカ米のヒノヒカリに比べて米飯は硬く、付着性、粘着力が弱いことを示した。

1.3.2. 米飯の咀嚼特性

新形質米 6 品種について、加水量 1.5 倍で炊飯したときの米飯の咀嚼特性 (Table 1-2) を測定して比較した。6 品種のうち、800g 以上の硬さを示したのはホシユタカ、西海 184 号の 2 品種で、西海 184 号は 940g と最も高い値を示した。他の 4 品種は 700g 以下と小さく、その中でも北陸 149 号は最も低かった。ホシユタカ、西海 184 号の 2 品種は、付着性と粘着力が、それぞれホシユタカで 690erg と 72g、

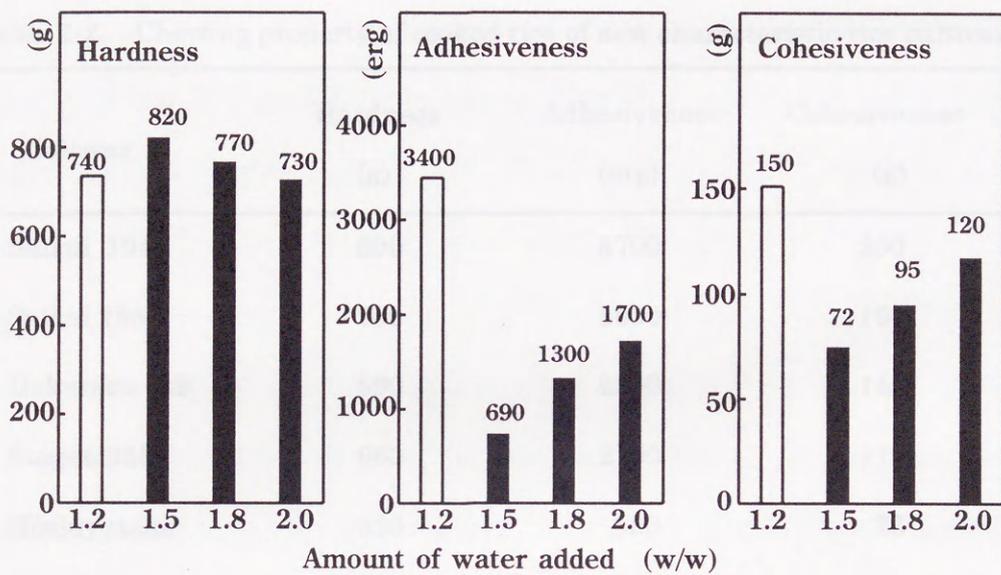


Fig. 1-2. Chewing test of cooked rice "Hoshiyutaka" at various amounts of water added.

■, Hoshiyutaka; □, Hinohikari.

Table 1-2. Chewing property of cooked rice of new characteristic rice cultivars.

Cultivar	Hardness (g)	Adhesiveness (erg)	Cohesiveness (g)
Saikai 194	690	5700	200
Saikai 198	700	3600	150
Hokuriku 149	590	2900	140
Suigen 258	660	2100	110
Hoshiyutaka	820	690	72
Saikai 184	940	440	55

西海 184 号では 440erg、55g で、6 品種の中で付着性、粘着力ともかなり弱いことがわかった。一方、西海 194 号は、付着性、粘着力ともに最も高い値を示した。米飯の粘りの強さはアミロース含量に影響を受け、アミロース含量が低い米ほど米飯の粘りが強い [19] と言われるが、これに当てはめると西海 194 号は最もアミロース含量が低い品種ということになる。このように、咀嚼特性はホシユタカと西海 184 号の 2 品種が他の品種と特に異なることがわかった。米の成分の約 75% が澱粉であることから、これらの特性は澱粉の性質や構造の相違に起因しているのではないかと思われる。

1.4. 小括

新形質米米飯の咀嚼特性について調べた。まず、ホシユタカについて、炊飯時の加水量を変えて咀嚼特性を調べた。加水量を増加させると、硬さは減少し、付着性、粘着力は増加した。加水量 2.0 倍では、硬さは 1.2 倍加水時のヒノヒカリと近似したが、付着性、粘着力はかなり低かった。

次に、6 品種の新形質米について、加水量 1.5 倍で炊飯したときの米飯の咀嚼特性を比較した。ホシユタカと西海 184 号は、硬さで非常に高い値を示したが、付着性、粘着力はかなり小さい値であった。一方、西海 194 号は、硬さは低いが非常に高い付着性と粘着力を示した。ホシユタカと西海 184 号の 2 品種は、他の 4 品種と澱粉の性質や構造に相違があるのではないかと考えられた。

第2章 新形質米の精白米粉と澱粉の糊化特性

2.1. 緒言

インディカ米、あるいはインディカの特徴の強い高アミロース米と呼ばれる米は、炊飯したときの炊きあがりが高く、粘りが少ないことが一般に知られている。第1章では、インディカの形質を持つ新形質米6品種について、米飯の咀嚼特性を調べ、硬さ、粘りが品種によって異なることを示した。また、これらの物理的な性質には、米の主成分である澱粉の性質や構造が影響しているのではないかと推測した。米あるいは米澱粉の物理的特性を調べる方法として、糊化特性測定がある。糊化特性は、水に懸濁した精白米粉または米澱粉を攪拌しながら加熱し、ついで冷却することによって、この間の粘度変化から知ることができる [20]。糊化特性の測定には、一般にアミログラフ (ブラベンダー社) が用いられ、得られた粘度曲線 (アミログラム) から糊化開始温度、最高および最低粘度、冷却時の粘度、ブレイクダウンなどの特性値が求められる。この中で最高粘度やブレイクダウンは米飯の食味と高い関連性のあることが報告されており [15]、これらの値が高い米ほど好まれる傾向がある [21]。最近、糊化特性の測定に、アミログラフに代わってラピッドビスコアライザー (RVA) が用いられている。RVA は少量のサンプルで、かつ短時間に測定が可能である点に特徴がある。

第2章では、第1章で米飯の咀嚼特性を調べた新形質米について、品種による物理的特性の相違をより詳細に知るために、精白米粉と澱粉の糊化特性を RVA によって測定した。また、両試料間の糊化特性の関係について考察した。

2.2. 試料および実験方法

2.2.1. 試料

使用した 6 品種の新形質米は第 1 章で用いた試料と同じで、摩擦式精米機 (山本タテ形試験用精米機) によって歩留まり 80-85% で精米を行った。また、精白米粉は精白米を粉碎機 [CYCLOTEC 1093 Sample mill、日本ゼネラル(株)] により粉碎し、孔径 1.0mm のふるいを通して得た。澱粉の調製はアルカリ浸漬法 (0.25% 水酸化ナトリウムに室温で浸漬) により行った [22]。

2.2.2. ラピッドビスコアナライザー (RVA) による糊化特性

Newport Scientific Pty. Ltd. (オーストラリア) 製の Rapid Visco Analyzer (RVA) を用いた。精白米粉または澱粉 2.5 g (乾物) をアルミ缶にとり、25 g になるように水を加え [10% (w/w)] 懸濁し、40°C から昇温速度 3°C/min で 92.5°C まで加熱後、15 分間保持し、その後冷却速度 3°C/min で 40°C まで冷却して、糊化特性を調べた [23]。

2.3. 結果

2.3.1. 精白米粉の糊化特性

炊飯した新形質米は硬さ、粘りなどにそれぞれ特徴を持っている (第 1 章)。そこで新形質米の物性を調べるため、RVA を用いて精白米粉の糊化特性を調べた。Fig. 2-1 には RVA 粘度曲線とその特性値の求め方を、Table 2-1 には試料それぞれの糊化特性値を示した。6 品種の中で、ホシユタカ、西海 184 号と西海 198 号は、ブレイクダウンに他の品種とは違った特徴がみられた。すなわち、ホシユタカは最高粘度とブレイクダウンが 6 品種の中で最も低い値であった。朝岡ら [24] や不破ら [25] も、ホシユタカについては同じ様な特性のあることを報告している。

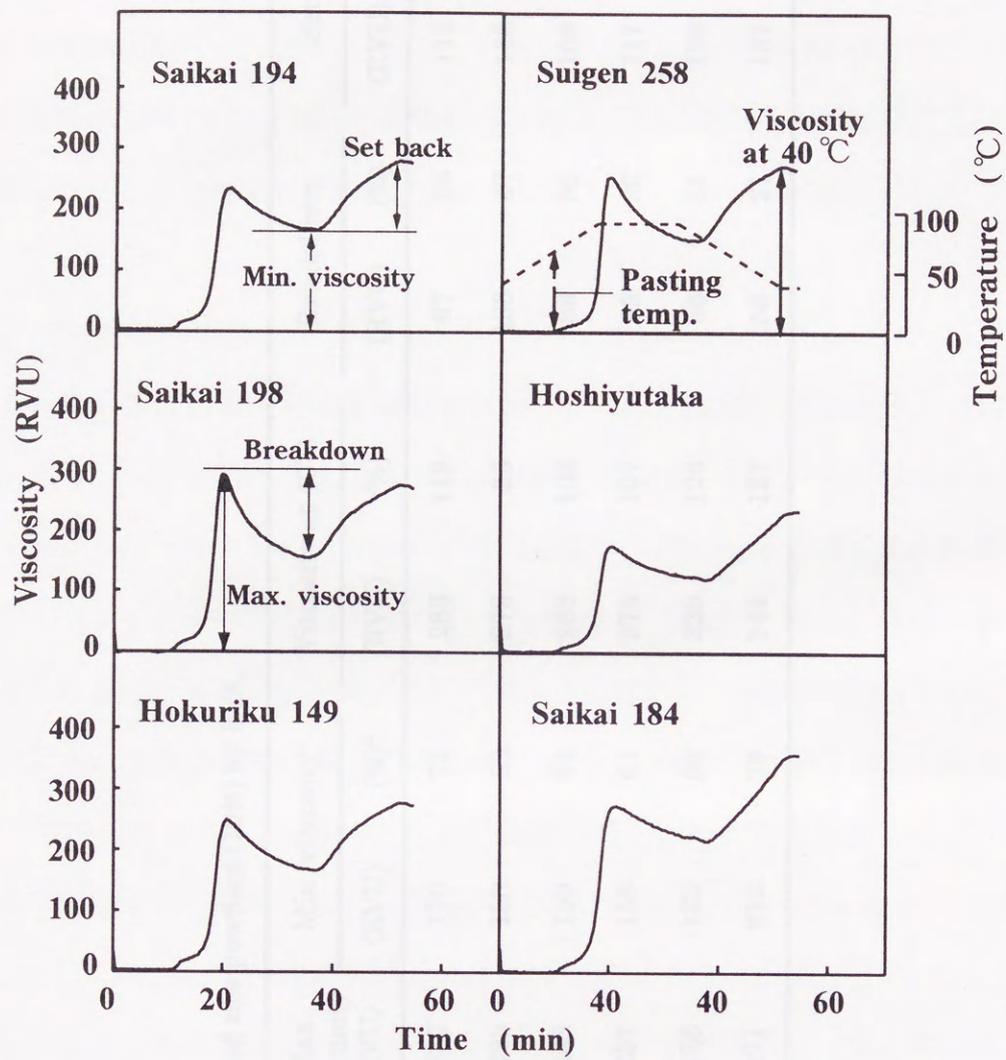


Fig. 2-1. RVA viscosograms of polished rice powders:
 ———, viscosity; - - - - - , temperature.

Table 2-1. Pasting properties of polished rice powders (10%) by RVA.

Cultivar	Pasting temperature (°C)	Max. viscosity (RVU)	Min. viscosity		Viscosity at 40°C		Breakdown		Set back	
			(RVU)	(%) ^a	(RVU)	(%)	(RVU)	(%)	(RVU)	(%)
Saikai 194	68.9	237	170	72	283	119	67	28	113	48
Saikai 198	69.6	296	158	53	276	93	138	47	118	40
Hokuriku 149	69.8	248	159	64	268	108	89	36	109	44
Suigen 258	68.9	257	158	61	275	107	99	39	117	46
Hoshiyutaka	67.9	178	122	69	228	128	56	31	106	60
Saikai 184	69.6	271	213	79	344	127	58	21	131	48

^a(Viscosity/Max. viscosity) × 100

西海 184 号は最低粘度が最も高く、ブレイクダウンはホシユタカと同様に低い値を示した。一方、西海 198 号は最高粘度、ブレイクダウンが最も大きく、ホシユタカと対照的であった。西海 194 号、北陸 149 号、水原 258 号については、ホシユタカと西海 198 号の中間的な糊化特性を持ち、互いに似た性質を示したが、西海 194 号はブレイクダウンが低かった。

2.3.2. 澱粉の糊化特性

精白米粉と澱粉との糊化特性の関連を知るために、澱粉の糊化挙動を RVA で調べた (Fig. 2-2、Table 2-2)。精白米の場合と同様に、ホシユタカの最高粘度とブレイクダウンは他の品種に比較して著しく低く、西海 184 号では最低粘度が最も高く、ブレイクダウンが最も低いという特徴がみられた。また、精白米粉で最高粘度が高かった西海 198 号が、澱粉の場合も比較的高い最高粘度を示した。

RVA における精白米粉と澱粉の関係をみると (Table 2-3)、最高粘度 ($r=0.91$ 、 $n=6$)、ブレイクダウン ($r=0.82$) で正の相関が認められ、最低粘度、 40°C における粘度、セットバックについても相関係数はそれぞれ 0.86、0.89、0.86 と比較的高かった。したがって、精白米粉の糊化特性は澱粉の性状に起因していることは明らかであると考えられる。しかし、個々の澱粉と米粉でみると糊化特性は必ずしも一致しないが、これは米粉に含まれるアミラーゼや脂質及び米の細胞壁の構造などがその原因ではないかと思われる。

2.4. 考察

第 1 章で述べたように、米の食味はその約 70% が、精白米粉のアミログラム特性値の中の糊化開始温度とブレイクダウン、米飯の粘性と弾性、そして炊飯時の米粒の吸水率、膨張容積で推定できるといわれている [15]。本研究では、アミロ

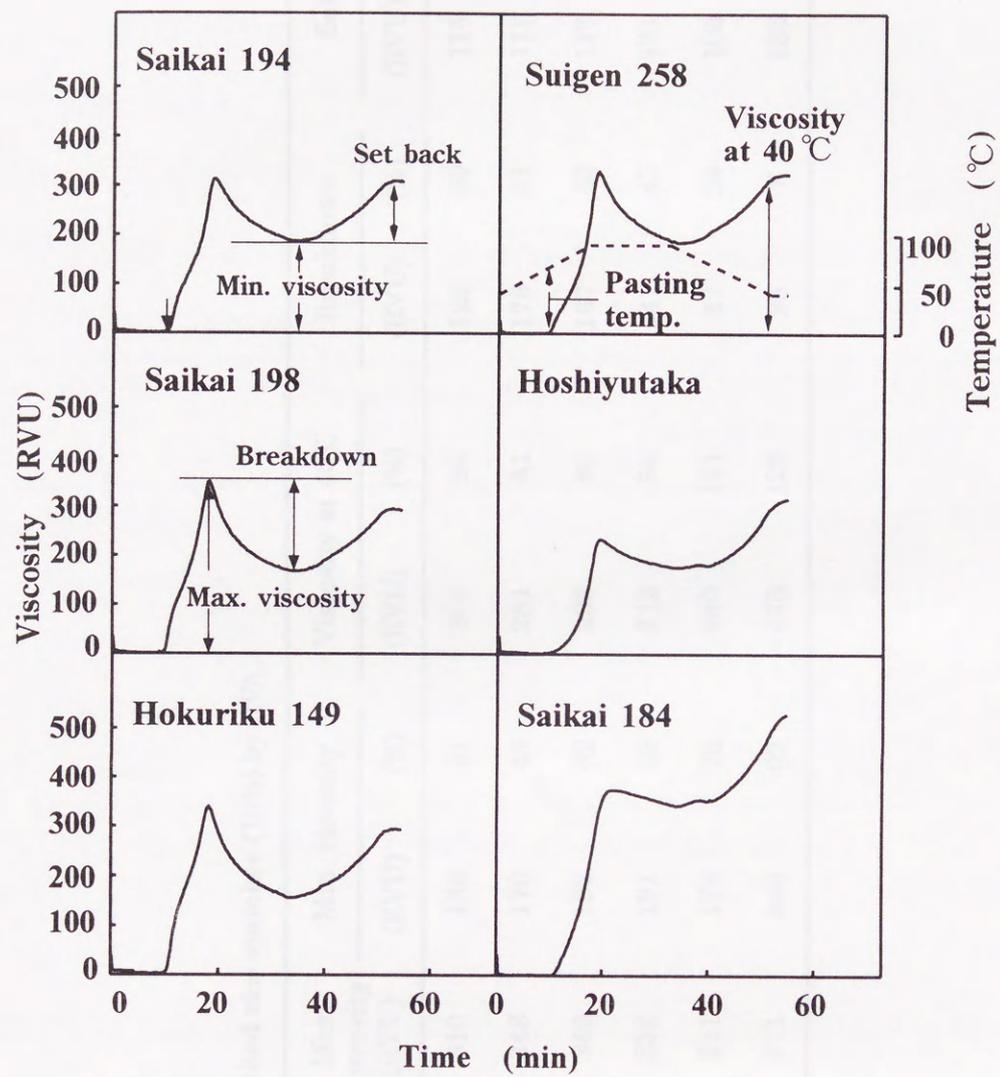


Fig. 2-2. RVA viscometer of rice starches:
 —, viscosity; - - - -, temperature.

Table 2-2. Pasting properties of polished rice starches (10%) by RVA.

Variety	Pasting temperature (°C)	Max. viscosity (RVU)	Min. viscosity		Viscosity at 40°C		Breakdown		Set back	
			(RVU)	(%)	(RVU)	(%)	(RVU)	(%)	(RVU)	(%)
Saikai 194	68.5	310	188	61	303	98	122	39	115	37
Saikai 198	67.5	348	170	49	281	81	178	51	111	32
Hokuriku 149	68.3	349	182	52	299	86	167	48	117	34
Suigen 258	66.5	332	191	58	312	94	141	42	121	36
Hoshiyutaka	67.7	231	174	75	280	121	57	25	106	46
Saikai 184	69.2	371	343	92	478	129	28	8	135	36

Table 2-3. Correlation of RVA pasting properties between polished rice powders and rice starches.

	Correlation coefficient (n=6)	Correlation expression
Max. viscosity	0.91	$y^a = 1.13 x^b + 43.4$
Min. viscosity	0.86	$y = 1.95 x - 111$
Viscosity at 40°C	0.89	$y = 1.81 x - 178$
Breakdown	0.82	$y = 1.59 x - 18.9$
Set back	0.86	$y = 0.98 x + 4.34$

^a Viscosity of rice starch. ^b Viscosity of polished rice powder.

グラフの代わりに、少量の試料 (アミログラフの約 1/10) で試験できるラピッドビスコアライザー (RVA) を使用して、糊化特性を調べた。精白米粉と澱粉の RVA 粘度図を比較すると、それらに類似性が認められることから、米の糊化特性は澱粉の粒構造に由来すると考えられた。

新形質米 6 品種の中で、糊化特性に顕著な特徴がみられたのは、ホシユタカと西海 184 号であった。両者に共通していることは、ブレイクダウンがともに小さいことであった。また、ホシユタカはこの他に最高粘度が著しく低い特徴がみられた。この結果からみて、ホシユタカの澱粉粒は熱抵抗性が強く、硬い構造であり、一方、西海 184 号の澱粉粒は膨潤しやすく軟らかい構造であるが、膨潤した澱粉粒はこわれ難く、硬い構造を保持しているものと考えられた。

2.5. 小括

第 2 章では新形質米 6 品種について、それらの精白米粉と澱粉の糊化特性を調べ、次のような結果が得られた。

RVA による精白米粉の糊化特性では、ホシユタカが最高粘度、ブレイクダウンともに低く、西海 184 号では最低粘度が最も高くブレイクダウンが小さく、他の 4 品種の米とは異なった特性を示した。一方、ホシユタカと西海 184 号を除く 4 品種では、西海 198 号が精白米粉の最高粘度で最も高い値を示した以外は、各特性値とも類似した値を示した。また、澱粉についても同様な傾向が認められ、精白米粉と澱粉との間に高い相関関係が見いだされたことから、米粉の糊化特性は澱粉のそれに起因していると考えられた。

第3章 新形質米の澱粉の構造

3.1. 緒言

粳米と糯米は、明らかにその物性は異なっている。これは、それぞれの澱粉の構成成分が異なっているからである。すなわち、糯米の澱粉はアミロペクチンのみで構成されているのに対して、粳米はアミロースとアミロペクチンからなっている。粳米にも、日本で常食している米のようにアミロース含量が18-23%のものから、世界で栽培されている米では9-33%のものまである [3]。世界では一般に、極長粒米や長粒米をインディカ、短粒米や中粒米をジャポニカと呼ぶ。これは、世界全体の稲の大部分でインディカ米が長粒、ジャポニカ米は短粒ないし中粒とみてもさしつかえないからである [3]。インディカ米がジャポニカ米に比べ、粘りがなくパサついたりするのは、アミロース含量が多いためであると言われてきた。しかし、最近アミロースとアミロペクチンが分別され、それぞれのヨウ素結合量を用いて、アミロース含量が測定されるようになった結果、アミロース含量はインディカとジャポニカではほとんど違いがないことがわかってきた。また、両者に違いがあったのは、インディカにはアミロペクチン分子にアミロース様の長鎖が多く結合していることで、この長鎖がヨウ素と結合し、アミロース含量を見かけ上、高く評価していたことが明らかになってきた [10, 26]。

新形質米にも、高アミロース米あるいは低アミロース米のように、アミロース含量が異なる品種があるが、それらの澱粉の構造については詳細な資料がない。第3章では、6品種の新形質米の澱粉からアミロースとアミロペクチンを分別調製し、それらの構造を調べ、新形質米澱粉の構造の特徴を考察した。

3.2. 試料および実験方法

3.2.1. 試料

使用した 6 品種の新形質米の澱粉は、第 2 章と同じものを用いた。アミロースとアミロペクチンの分別は窒素気流下で Schoch のブタノール法 [27] の改良法 [28] で行い、アミロースの精製に超遠心分離法 [29] を導入した。アミロースはゲル濾過法 [29] で純度を検定した。

3.2.2. ヨウ素結合量と青価

ヨウ素結合量は Takeda らの自動電流滴定法 [10] により測定した。青価の測定は Suzuki らの方法 [26] に従った。

3.2.3. 脂質の定量

食品分析法の酸分解法 [30] に従って測定した。

3.2.4. 平均鎖長

アミロースについては、Smith 分解法で生じた非還元末端基由来のグリセリンを酵素的に定量する方法 [31] で測定し、アミロペクチンについては迅速 Smith 分解法 [32] とイソアミラーゼによる分解法 [26] で測定した。

3.2.5. β -アミラーゼ分解限度

Suzuki らの方法 [26] に従って測定した。

3.2.6. アミロースの数平均重合度

アミロースの還元末端基を改良 Park-Johnson 法 [33] で定量し、フェノール硫酸

法 [34]で全糖を定量し、還元末端基に対する全糖の比から数平均重合度を算出した。

3.2.7. 重量平均重合度および重合度分布の測定

アミロペクチンの鎖長分布、アミロースの重量平均重合度と重合度分布の測定は、高速液体クロマトグラフによるゲル濾過を行い、溶出液を低角度レーザー光散乱光度計と示差屈折計を用いる方法 [35-37]で行った。ただし、装置と条件を若干変更した。すなわち、アミロペクチンの鎖長分布の測定には、イソアミラーゼで枝切りした [38]試料 12mg を 1M 水酸化ナトリウム 100 μ l で溶解後、200 μ l の 0.1%アジ化ナトリウムを含む 0.5M リン酸緩衝液 (pH 6.1)を加え 1M 塩酸で pH 6.1に調整した後、水で 1ml に定容し、これを 0.45 μ m のミリポアフィルターで濾過し、濾液 200 μ l を測定に供した。高速液体ゲルクロマトグラフは、Asahi-pak GS-520、GS-320 (いずれも 7.6 \times 500mm、Asahi Chemical Industry Ltd.) と TSK-GEL G2000PW (7.5 \times 600mm、Tosoh)の 3 本のカラムを連結して使用し、0.02%アジ化ナトリウムと 1.5%ジメチルスルフォキシドを含む 0.1M リン酸緩衝液 (pH 6.1)を溶媒とし、流速 0.5ml/min、チャート速度 4mm/min で行った。装置は HPLC ポンプ (HLC-803D、Tosoh)と低角度レーザー光散乱光度計 (LS-8000、Tosoh)、示差屈折計 (RI 8000)の検出器を使用した。また、アミロースの場合は、TSK-GEL G6000PW、G4000PW と G3000PW (いずれも 7.5 \times 60mm、Tosoh)の 3 本のカラムを連結して行った [36, 37]。

3.2.8. 極限粘度

1M水酸化カリウムを溶媒として、Ostwald 粘度計 (120sec)を用い、22.5 $^{\circ}$ Cで測定した。

3.3. 結果

3.3.1. 澱粉のヨウ素結合量と脂質とアミロース含量

米澱粉のヨウ素結合量と脂質含量を Table 3-1 に示した。新形質米 6 品種の中でホシユタカと西海 184 号は、脱脂前後ともにヨウ素結合量が高いことが認められた。Morrison ら [39] は、穀類澱粉の脂質はアミロースと螺旋複合体を形成しており、脱脂前後の澱粉の青価の差は、脂質含量と相関性があると報告している。本研究では、青価に類似するヨウ素結合量を脱脂前後で測定し、その差と酸分解法で測定した脂質含量との相関性をみたが、比例関係 ($r=0.52$) はみられなかった。しかし、ホシユタカ、西海 184 号の脂質含量は、他の品種に比べて比較的高く、このことはこれら 2 品種の澱粉のブレイクダウンが小さい原因のひとつではないかと考えられた。

アミロース、アミロペクチンのヨウ素結合量と澱粉のアミロース含量を Table 3-2 に示した。アミロースのヨウ素結合量 (g/100g) は 20.5-21.4 で、品種間でほぼ同じであったが、アミロペクチンではホシユタカと西海 184 号がそれぞれ 1.50、2.83 と他の品種の約 5-10 倍高かった。このことから、両者のアミロペクチン分子はアミロース様の長い鎖を多く有することが推測された。アミロースとアミロペクチンのヨウ素結合量をもとに求めた真のアミロース含量は 16.3-20.8% の範囲にあり、6 品種の中でホシユタカが最も高かった。一方、アミロペクチンのヨウ素結合量を考慮せずに求めた見かけのアミロース含量は 19.0-30.1% とかなり広い範囲で、西海 184 号が最も高かった。また、ホシユタカと西海 184 号は、真のアミロース含量よりも見かけの値がかなり高いが、これは両者のアミロペクチンのヨウ素結合量が高いことに起因している。

Table 3-1. Iodine affinities and lipid contents of rice starches.

Cultivar	Iodine affinity (g/100g)			Lipid content (%)
	Not defatted(A)	Defatted (B)	(B)-(A)	
Saikai 194	1.7	3.8	2.1	0.59
Saikai 198	1.9	3.7	1.8	0.57
Hokuriku 149	1.6	3.8	2.2	0.59
Suigen 258	2.1	4.2	2.1	0.60
Hoshiyutaka	3.3	5.5	2.2	0.71
Saikai 184	3.5	6.0	2.5	0.64

Table 3-2. Iodine affinity of amylose and amylopectin,
and amylose contents of rice starches.

Cultivar	Iodine affinity (<i>i.a.</i> , g/100g)		Amylose content ^a (%)
	Amylose	Amylopectin	
Saikai 194	21.1	0.23	17.2 (19.1) ^b
Saikai 198	21.0	0.33	16.3 (18.5)
Hokuriku 149	21.4	0.33	16.4 (19.0)
Suigen 258	20.9	0.56	17.8 (21.0)
Hoshiyutaka	20.7	1.50	20.8 (27.5)
Saikai 184	20.5	2.83	18.2 (30.1)

^a Calculated by $[i.a.(starch) - i.a.(amylopectin)]/[i.a.(amylose) - i.a.(amylopectin)] \times 100$. ^b In parentheses, apparent amylose content calculated by $[i.a.(starch)]/[i.a.(amylose)] \times 100$, assuming *i.a.* of amylose as 20.

3.3.2. アミロペクチンの性質

アミロペクチンの分析値を Table 3-3 に示した。数平均重合度 (\overline{DP}_n) は 6900-10700 の範囲にあり、西海 184 号 ($\overline{DP}_n = 6900$) が最も小さく、北陸 149 号 ($\overline{DP}_n = 10700$) が最も大きかった。ホシユタカは $\overline{DP}_n = 8700$ と平均的であった。平均鎖長 (\overline{CL}) は、Smith 分解法、イソアミラーゼ分解法ともによく一致した値が得られ、西海 184 号は他の品種より 2-3 残基長く 21-22 で、ホシユタカは平均鎖長が 19 と西海 184 号より短く、他の品種と同程度であった。

β -アミラーゼ分解限度は 55-57% で、品種間でほとんど差は見られなかった。また、青価はホシユタカと西海 184 号でそれぞれ 0.16、0.28、最大吸光波長 (λ_{max}) は 576nm、597nm と高く、前述したようにアミロース様の非常に長い鎖を有していることが示唆された。他の 4 品種は青価、最大吸光波長ともほぼ同程度で、ホシユタカ、西海 184 号と比較するとかなり低い値であった。

極限粘度 $[\eta]$ は、ヨウ素結合量の最も高い西海 184 号が 171ml/g と高く、次いでホシユタカが 149ml/g と少し高い値を示した。これは、Hizukuri ら [40] のヨウ素結合量の高いアミロペクチン分子が高い極限粘度を与えるとの報告と一致している。

高速液体ゲルクロマトグラフによる枝切りアミロペクチンの溶出曲線を、Fig. 3-1 に示した。また、溶出画分を 7 画分 (A、B1-4、LC1,2 鎖) に分け [41]、品種ごとの各画分の性質を Table 3-4 に示した。ホシユタカ、西海 184 号の重量平均鎖長 (\overline{CL}_w) はそれぞれ 147、241 で、他の品種の 33-55 より高い値であった。ホシユタカ、西海 184 号は、最長鎖画分 (LC=LC1+LC2) の炭水化物量の割合がそれぞれ 3.7、7.3% で、他の品種に比べ明らかに最長鎖が多く、さらに長鎖画分である B4 鎖についても、それぞれ 3.8、6.0% と高いことが認められた。このように、ホシユタカと西海 184 号は、他の品種と比べてこの点が特徴的であり、ヨウ素結合量、

Table 3-3. Properties of rice amylopectins.

Cultivar	\overline{DP}_n	\overline{CL}^a		$\beta\text{-AL}^d$ (%)	Blue value	λ_{\max} (nm)	[η] (ml/g)
		Smith ^b	Iso-A ^c				
Saikai 194	8800	19.4	19.1	55	0.06	528	138
Saikai 198	7800	19.2	18.6	56	0.07	526	141
Hokuriku 149	10700	19.0	18.4	57	0.07	530	143
Suigen 258	9300	19.0	18.3	57	0.08	531	143
Hoshiyutaka	8700	19.1	19.0	57	0.16	576	149
Saikai 184	6900	21.9	21.2	57	0.28	597	171

^a Average chain length. ^b Smith degradation. ^c Hydrolysis with isoamylase.

^d β -Amylolysis limit.

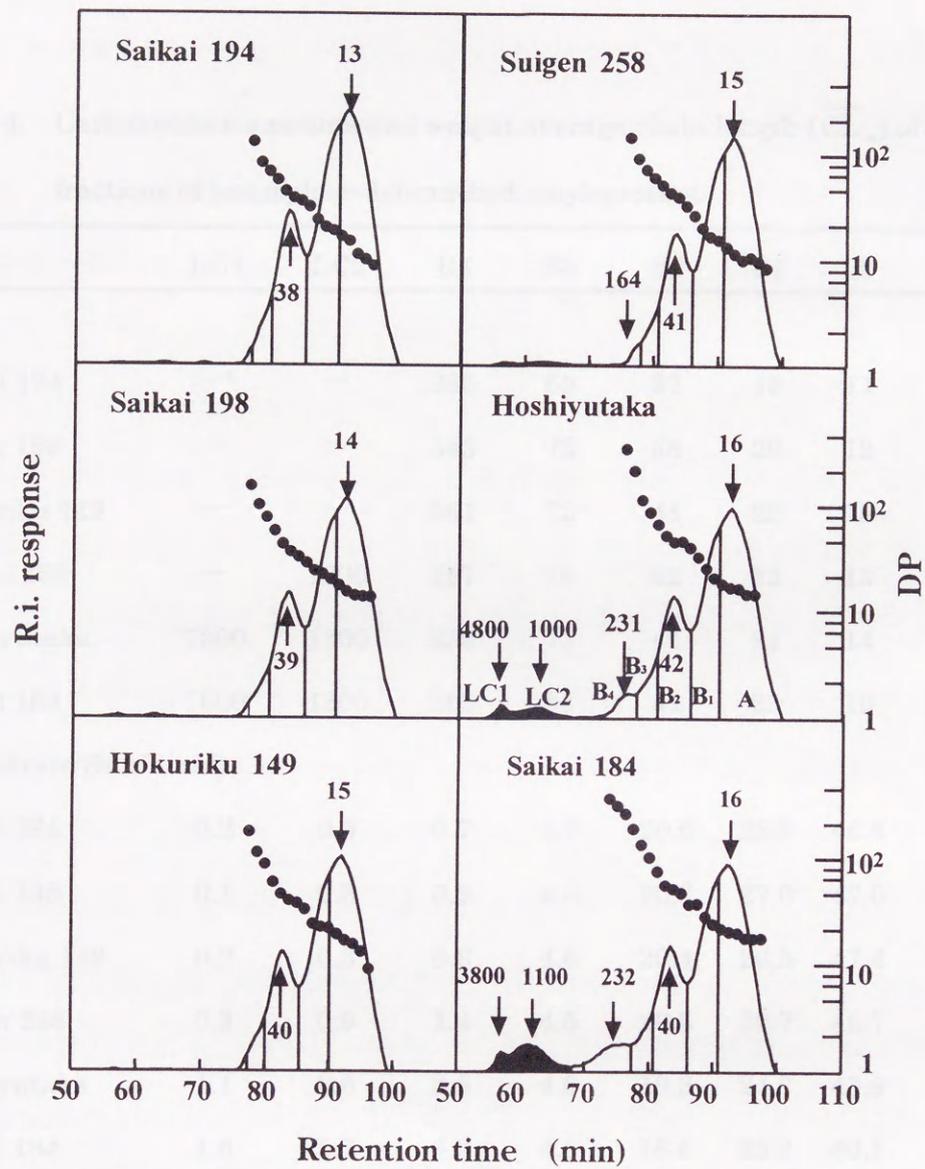


Fig. 3-1. Gel-permeation HPLC of the rice amylopectins after isoamylolysis.

—, response of differential refractometer;
 ●, DP.

Table 3-4. Carbohydrate amounts and weight-average chain length (\overline{CL}_w) of the fractions of isoamylase-debranched amylopectins.

	LC1	LC2	B4	B3	B2	B1	A	Whole
\overline{CL}_w								
Saikai 194	— ^a	—	265	65	37	19	11	33
Saikai 198	—	—	343	72	38	20	12	43
Hokuriku 149	—	—	361	72	41	22	13	44
Suigen 258	—	1200	257	79	42	22	13	55
Hoshiyutaka	7800	1300	255	72	41	21	14	147
Saikai 184	7600	1300	283	84	41	23	16	241
Carbohydrate (% of total)								
Saikai 194	0.2	0.3	0.7	4.7	20.6	26.9	46.6	100
Saikai 198	0.1	0.3	0.9	4.5	20.2	27.0	47.0	100
Hokuriku 149	0.2	0.3	0.6	4.6	20.4	26.5	47.4	100
Suigen 258	0.3	0.9	1.4	4.5	20.5	26.7	45.7	100
Hoshiyutaka	1.1	2.6	3.8	4.6	19.3	24.7	43.9	100
Saikai 184	1.6	5.7	6.0	4.8	18.6	23.2	40.1	100

^a Not determined because R.i. response was too low (see Fig. 3-1).

青価、最大吸光波長が高いことから、この最長鎖には分岐が少ないことが推測された。

また、本研究で採用したゲル濾過カラムによって、アミロペクチンの最長鎖画分が LC1 と LC2 の 2 画分にはじめて分離が可能となった。LC1 と LC2 のピークの重合度は、それぞれ約 4000 と 1000 であり、アミロースの大きさに相当する非常に長い鎖のあることが示された。

3.3.3. アミロースの性質

アミロースの分析結果を Table 3-5 に、高速液体ゲルクロマトグラフによる溶出曲線を Fig. 3-2 に示した。実験結果から、6 品種の中でホシユタカと西海 184 号は、他の品種と異なった分子構造をもつことがわかった。すなわち、数平均重合度 (\overline{DP}_n) はホシユタカ、西海 184 号がそれぞれ 1150、1070 と他の品種 (860-1020) よりわずかに高く、また平均鎖長はかなり短かく、かつ分岐がそれぞれ 4.5、3.5 と多いことが認められた。このことが、両者の β -アミラーゼ分解限度が 63%、71% と低い理由と思われる。

重量平均重合度 (\overline{DP}_w) は 3200-3830 で、最も高かったのがホシユタカ、最も低かったのが西海 184 号であった。北陸 149 号は重量平均重合度が比較的高かったが、分岐は少なく平均 1 個であった。

青価、最大吸光波長はそれぞれ 1.43-1.51、649-654nm の範囲で、よく似ていた。

アミロースの高速液体ゲルクロマトグラフによるゲル濾過では、いずれの品種もアミロースは単一ピークを持つ溶出曲線を示したが、ピークの重合度 (DP) は品種によって異なっていた。その範囲は 2330-3010 で、最も高かったのがホシユタカ、最も低かったのが西海 194 号で、西海 184 号は 2690 で、6 品種のうちでは中間的な位置であった。

Table 3-5. Properties of rice amyloses.

Cultivar	\overline{DP}_n	\overline{DP}_w	\overline{CL}	\overline{NBL}^a	β -AL (%)	Blue value	λ_{max} (nm)	$[\eta]$ (ml/g)
Saikai 194	860	3220	440	1.0	82	1.49	649	240
Saikai 198	980	3270	400	1.5	82	1.48	652	237
Hokuriku 149	970	3630	500	1.0	83	1.51	649	250
Suigen 258	1020	3450	430	1.4	81	1.46	654	238
Hoshiyutaka	1150	3830	210	4.5	63	1.46	651	219
Saikai 184	1070	3200	240	3.5	71	1.43	654	204

^a Number of branch linkage, $(\overline{DP}_n / \overline{CL}) - 1$.

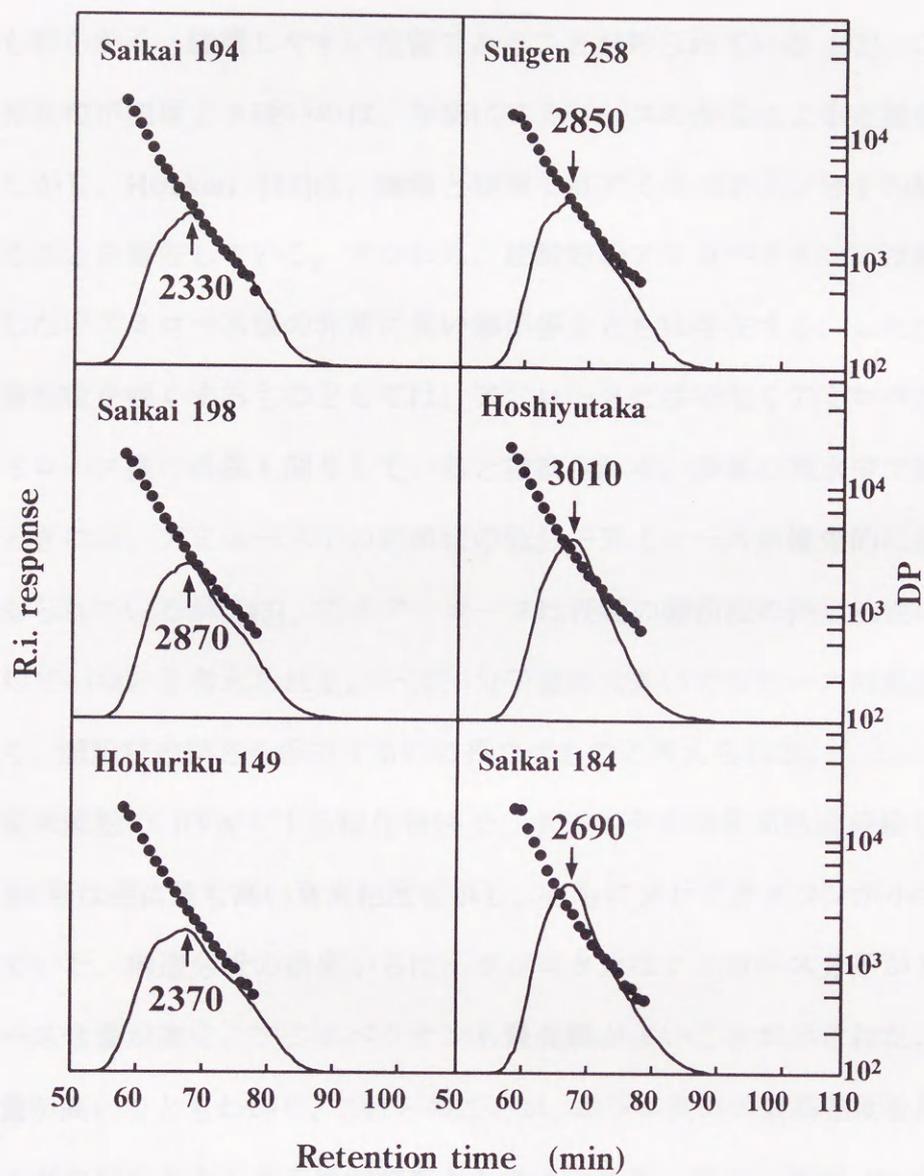


Fig. 3-2. Gel-permeation HPLC of the rice amyloses.
 —, response of differential refractometer;
 ●, DP.

3.4. 考察

糯種の澱粉は粳種の澱粉よりも最高粘度が高く、ブレイクダウンが大きく、粳種よりも軟らかく、膨潤しやすい性質であることが知られている [42]。この時、粳種の澱粉粒が糯種より硬いのは、単純にアミロースの存在によると推察されている。しかし、Hizukuri [37]は、糯種と粳種ではアミロペクチン分子の構造に相違があることを報告している。すなわち、粳澱粉のアミロペクチンには糯澱粉には存在しないアミロース様の非常に長い鎖が多少ともに存在する。したがって、粳種の澱粉粒を硬くするものとしては、アミロースだけでなくアミロペクチン分子のアミロース様の長鎖も関与していると推察される。多量の熱水中で澱粉が糊化するときには、アミロース中の直鎖状の低分子アミロースが優先的に溶出することが知られているが [43]、このアミロースは粳種の澱粉粒の熱抵抗性にはあまり関与していないと考えられる。一方、分子量の大きいアミロースは熱水で抽出され難く、澱粉粒の硬さを保持するのに役立つものと考えられる。

新形質米澱粉の RVA による糊化特性で、ホシユタカは最高粘度が最も低く、西海 184 号は逆に最も高い最高粘度を示し、ともにブレイクダウンが小さい特徴を持っていた。構造分析の結果からは、ホシユタカはアミロース分子が大きく、アミロース含量が高く、アミロペクチンも最長鎖が多いことが示された。また、脂質含量が高いこともわかり、これらのことが、ホシユタカの最高粘度を低くし、ブレイクダウンを小さくする原因であると考えられる。また、西海 184 号の場合はアミロース含量としては普通であるが、アミロペクチンの最長鎖が最も多いことから、それが分子間の架橋材として、膨潤した粒を安定化させ、ブレイクダウンを小さくしているひとつの要因ではないかと推察された。

3.5. 小括

新形質米の澱粉とその構成成分であるアミロース、アミロペクチンの性質を精査した。脱脂澱粉と未脱脂澱粉のヨウ素結合量の差は、西海 184 号、ホシユタカが他の 4 品種より大きかった。しかし、脂質含量との相関性は認められなかったが、ホシユタカ、西海 184 号とも比較的脂質含量は高いことがわかった。

見かけのアミロース含量は、ホシユタカが 27.5%、西海 184 号が 30.0%であったが、真のアミロース含量はそれぞれ 20.8%、18.2%と低く、これはアミロペクチンのヨウ素結合量が両者とも非常に高い値を示すことに起因していた。

アミロペクチンの構造では、平均鎖長は西海 184 号が 21-22 で、ホシユタカをはじめとして他の 5 品種より 2-3 残基長かった。また、鎖長分布は、最長鎖(LC1+LC2)の炭水化物量が西海 184 号、ホシユタカではそれぞれ 7.3%、3.7%と高く、それに次ぐ長鎖画分の B4 鎖も多いことが認められた。

アミロースの構造では、ホシユタカと西海 184 号の数平均重合度がそれぞれ 1150、1070 と、他の品種よりも分子がわずかに大きく、分岐が多いことが認められた。

新形質米 6 品種の中で、ホシユタカはアミロース分子が大きく、アミロース含量が高く、アミロペクチンの最長鎖も多いという特徴があり、これがブレイクダウンの小さい理由と考えられた。一方、西海 184 号は、アミロペクチンの最長鎖が最も多く、それらが分子間の架橋材として、膨潤した粒の安定化に作用し、ブレイクダウンを小さくしていると推測された。

第4章 新形質米澱粉粒中の温水可溶性成分の構造

4.1. 緒言

アミロースとアミロペクチンは、構造的に大きく異なっている。アミロースは、アミロペクチンよりも分子が小さく、グルコースが α -1,4 で結合した直鎖状分子で、わずかに α -1,6 の分岐結合を有している。一方、アミロペクチンは大きな分子で、 α -1,4 の直鎖状分子が α -1,6 結合で、多岐に分岐した構造を持っている [44-46]。澱粉の分子構造は、アミロースとアミロペクチンを分別調製して解析されている。それらの分別は、澱粉を加熱糊化し、完全に分散させて 1-ブタノールやペンタノール [27, 28]、チモール [47] などのアミロースと螺旋複合体を形成する沈澱剤を添加し、冷却することによって行われる。この懸濁液を遠心分離して得られた沈殿と上澄液が、それぞれアミロースとアミロペクチンである。この様にして調製されたアミロースとアミロペクチンについて、構造解析が進んでおり、今までにこれらの分子構造が植物起源によって特徴的であること [44]、また、米については、インディカとジャポニカの数品種について分子構造が異なることが知られている [10, 28, 33, 48-51]。

アミロースを調製するもう一つの方法として、澱粉粒を温水に浸漬し、溶出液から調製する方法がある [52]。この方法で得られる溶出面分は、量的にはわずかであるが、澱粉粒の構造と機能を考える上で重要な成分と思われる。この溶出液に 1-ブタノールを加えることによって、沈殿画分 (アミロースと 1-ブタノールの複合体) と上澄画分 (アミロペクチン) に分画できる。今までに沈殿画分の大部分は低分子のアミロースで、直鎖分子とわずかに分岐した分子から構成されていることが報告されている [53-56]。一方、上澄画分はアミロペクチンではあるが [54]、

その鎖長分布は、完全糊化によって得られるアミロペクチンの鎖長分布と著しく異なっていると報告されている [57]。

第 2、3 章では、6 品種の新形質米の精白米粉と澱粉の糊化特性と、澱粉を完全糊化して得られたアミロースとアミロペクチンの分子構造を調べ、その特徴の違いについて検討した。第 4 章では、これら 6 品種の新形質米澱粉の構造と特性についてさらに詳細に知るために、澱粉粒を温水に浸漬したときに溶出される画分をさらに分画し、それらの構造を調べた。

4.2. 試料および実験方法

4.2.1. 試料

使用した新形質米 6 品種の澱粉は、第 2 章で使用した試料と同一である。

4.2.2. 温水可溶性成分の調製とその分画

澱粉 40g を 3 l の蒸留水に懸濁し、窒素気流下で 20 分間、室温で攪拌した後、80°C で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後、15000×g で 10 分間遠心分離し、温水可溶性成分 (HWS) を得た。得られた HWS に 1/10 容量の 1-ブタノールを添加し、30°C で 24 時間保温した。生じた沈殿は 15000×g で 10 分間遠心分離して集め、エタノールとエーテルで洗浄した後、塩化カルシウム下で減圧乾燥し、温水可溶性アミロース画分 (SAM) とした。一方、上澄液はロータリーエバポレーターで濃縮した後、凍結乾燥し、温水可溶性アミロペクチン画分 (SAP) とした。

西海 194 号、ホシユタカ、西海 184 号の 3 品種の SAP については、さらに分画を行った。すなわち、1M 水酸化ナトリウムで溶解した後、1M 塩酸で中和した SAP 溶液 10ml (西海 194 号 : 12mg/ml、ホシユタカ : 15mg/ml、西海 184 号 : 10mg/ml) を Toyopearl HW-55F と HW-65F の混合ゲル (1 : 1) を詰めたカラム

(2.6×100cm)にアプライし、35℃に保温しながら、0.25ml/minの流速で50mM塩化ナトリウム溶液で溶出した。その溶出曲線から、分子の大きさによって、大 (SAP-L)、中 (SAP-M)、小 (SAP-S)分子の3画分に分画し、-30℃に保存して実験に供した。

4.2.3. 方法

全糖と還元末端基は、それぞれフェノール硫酸法 [34]と改良 Park-Johnson 法 [33]により定量した。数平均重合度 (\overline{DP}_n)は全糖量と還元末端基量の比から求めた。数平均鎖長 (\overline{CL})は、第3章と同様に、迅速 Smith 分解法 [32]とイソアミラーゼによる分解法 [26]で測定した。β-アミラーゼ分解限度 (β-AL)、青価と最大吸光波長 (λ_{max})は、Suzuki らの方法 [26]で測定した。

SAMの重量平均重合度 (\overline{DP}_w)と重合度分布は、第3章と同じ方法で測定した。SAPを分画した画分の鎖長分布は、イソアミラーゼで枝切りした [26]後、低角度レーザー光散乱光度計と示差屈折計の検出器を備えた高速液体ゲルクロマトグラフィ法 [41]で測定し、供試した試料の量は2.5-4.5mg (500μl)とした。

4.3. 結果

4.3.1. 温水可溶性成分 (HWS)とその分画画分の収率

HWSと、それを1-ブタノールで分画した画分の収率 (%、w/w)を Table 4-1に示した。HWSの収率は4.1-6.4%の範囲にあり、ホシユタカが6.4%と最も多く、他の品種は4.1-4.5%でほぼ同じであった。また、HWSのアミロペクチン画分 (SAP)の収率は6品種とも3.1-4.1%とほぼ同じであったが、アミロース画分 (SAM)の収率は0.3-2.4%と品種間でかなり異なっていた。西海184号が0.3%と最も少なく、ホシユタカは2.4%と最も多かった。SAMは澱粉粒中ではごくわずかな量である

Table 4-1. Yields (weight %) of hot water soluble fractions (HWS) and their SAM and SAP.

Cultivar	HWS ^a (%)	SAM ^a (%)	SAP ^a (%)	SAM/amylose (%)	SAP/amylopectin (%)
Saikai 194	4.5	0.7	3.8	4.1	4.5
Saikai 198	4.5	1.4	3.1	8.6	3.7
Hokuriku 149	4.3	0.5	3.8	3.0	4.5
Suigen 258	4.1	0.7	3.4	3.9	4.1
Hoshiyutaka	6.4	2.4	4.0	11.5	5.1
Saikai 184	4.4	0.3	4.1	1.6	5.0

^aFrom starch granules.

が、全アミロースに対する割合では、ホシユタカと西海 198 号がそれぞれ 11.5%、8.6%と高く、他の品種では 1.6-4.1%であった。これらの結果から、SAM の量は新形質米の品種によって、大きく異なっていることがわかった。

4.3.2. アミロース画分 (SAM) の構造

SAM の高速液体クロマトグラフによるゲル濾過は (Fig. 4-1)、いずれの新形質米の SAM も単一ピークをもつ溶出曲線を示したが、重合度分布やピークの重合度 (DP) は、品種によって異なった。ホシユタカと西海 184 号のピークの DP はそれぞれ 620、690 と高く、他の品種では 350-450 であった。また、溶出曲線の高分子側と低分子側の、それぞれ重量で 10%画分の重量平均重合度 (\overline{DP}_w) [37] で求めた重合度分布は、ホシユタカ、西海 184 号がそれぞれ 250-2420、250-2190 で、他の品種 (西海 194 号、210-940 ; 西海 198 号、230-1140 ; 北陸 149 号、210-1180 ; 水原 258 号、200-1230) よりかなり広がった。また、滞留時間に対する DP のプロットラインが高分子側で急勾配を示したことより、SAM の高分子成分は低分子成分に比べ、分岐が多いと考えられた。

SAM の重量平均重合度 (\overline{DP}_w) と数平均重合度 (\overline{DP}_n) はそれぞれ 960-1850、320-420 の範囲にあり (Table 4-2)、澱粉を完全糊化して得られたアミロース (\overline{DP}_w , 3200-3830 ; \overline{DP}_n , 860-1150) (第 3 章) に比べると、約 1/3 の小さな分子であることが示された。その中で、ホシユタカ、西海 184 号の SAM は、他の品種より比較的大きな分子であった。平均鎖長 (\overline{CL}) は 110 から 200 の範囲を示し、ホシユタカが最も小さく、西海 194 号と北陸 149 号が最も大きな値を示した (Table 4-2)。また、平均分岐数 (\overline{NBL}) と β -アミラーゼ分解限度 (β -AL) は、それぞれ 0.6-2.5、66-88% であり、平均分岐数が少ない SAM ほど高い β -アミラーゼ分解限度を示した。このことは、米や他の植物種で報告されているアミロース [40, 44] と同様で

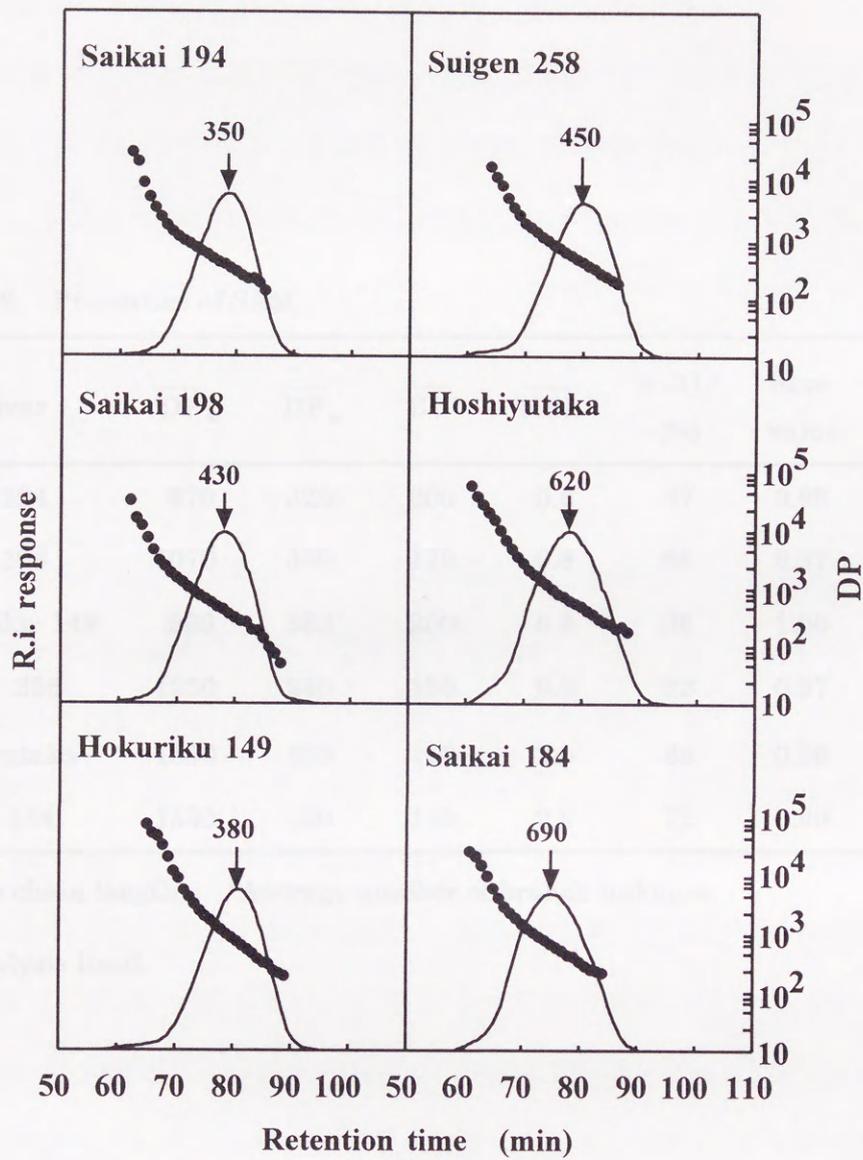


Fig. 4-1. Gel-permeation HPLC of rice SAM.

—, response of differential refractometer;

●, DP.

Table 4-2. Properties of SAM.

Cultivar	\overline{DP}_w	\overline{DP}_n	\overline{CL}^a	\overline{NBL}^b	$\beta\text{-AL}^c$ (%)	Blue value	λ_{\max} (nm)
Saikai 194	970	320	200	0.6	87	0.98	628
Saikai 198	1070	330	170	0.9	88	0.97	626
Hokuriku 149	960	350	200	0.8	86	1.00	627
Suigen 258	1250	330	180	0.8	82	0.97	627
Hoshiyutaka	1850	390	110	2.5	66	0.96	627
Saikai 184	1530	420	140	2.0	72	0.99	634

^aAverage chain length. ^bAverage number of branch linkages.

^c β -Amylolysis limit.

あった。SAM はアミロース (1.0-4.5) と比較すると平均分岐数が少なく、西海 194 号、西海 198 号、北陸 149 号、水原 258 号の 4 品種の SAM については、平均分岐数が 1 よりも少ない (0.6-0.9) ことから、他の植物種から得られたアミロース [44, 58] でも認められているように、直鎖分子と分岐分子の両成分からなっていることがわかった。また、SAM の青価 (0.96-1.00) はアミロースより 31-34% 低く、最大吸光波長 (λ_{\max}) では 21-27nm 短かった。このことは、SAM が小さい分子であることに起因していると思われる。

4.3.3. アミロペクチン画分 (SAP) の構造

SAP の数平均重合度は 60-190 の広い範囲にあり、品種によってかなり異なっていた (Table 4-3)。6 品種のうち、西海 194 号が最も大きな分子で、西海 184 号が最も小さな分子であった。しかし、いずれの SAP も SAM よりかなり小さな分子で、完全糊化により得られたアミロペクチン (\overline{DP}_n , 6900-10700) よりも極めて小さい分子であった。SAP の平均鎖長は 20-24 で、アミロペクチン (第 3 章) よりも 10-20% 長かった。また、迅速 Smith 分解法とイソアミラーゼ分解法により求めた平均鎖長が互いに一致したことより、すべての分岐が α -1,6 結合であることがわかった。6 品種のうち、西海 184 号の平均鎖長が最も長く、他の品種より 2-3 グルコース残基長かった。SAP の平均分岐数は 1.5-8.1 で、西海 184 号が最も少なく、西海 194 号が最も多く分岐しており、他の 4 品種はほぼ同じ分岐数 (4.5-6.0) であった。西海 184 号の β -アミラーゼ分解限度は 63% で、他の 4 品種 (52-54%) より約 10% 高かった。第 3 章で示したアミロペクチンの β -アミラーゼ分解限度 (55-57%) と比べると、西海 184 号を除く 5 品種は、わずかに低い分解率であるが、西海 184 号は 6% 高い値を示した。SAP の青価は 0.17-0.24 で、ホシユタカと西海 184 号の 2 品種を除いて、それぞれの品種のアミロペクチン (0.06-0.08) より高い

Table 4-3. Properties of SAP.

Cultivar	\overline{DP}_n	\overline{CL}		\overline{NBL}	β -AL (%)	Blue value	λ_{max} (nm)
		Smith ^a	Iso-A ^b				
Saikai 194	190	21	20	8.1	52	0.17	564
Saikai 198	120	22	21	4.5	54	0.23	571
Hokuriku 149	130	22	22	5.0	52	0.20	564
Suigen 258	130	21	22	5.1	54	0.19	564
Hoshiyutaka	150	21	21	6.0	52	0.18	562
Saikai 184	60	24	24	1.5	63	0.24	558

^aDetermined by the rapid Smith-degradation method.

^bDetermined by hydrolysis with isoamylase.

値であった。ホシユタカの SAP の青価 (0.18)は、アミロペクチン (0.16)とほぼ同じで、西海 184 号の場合は SAP が 0.24 で、アミロペクチンの 0.28 に対してわずかに低かった。同様に、最大吸光波長もホシユタカと西海 184 号を除いて、アミロペクチン (526-531nm)より SAP の方が長波長 (564-571nm)であった。これらの結果から、ホシユタカと西海 184 号の SAP は、他の品種とは構造的に異なっていると推測された。

4.3.4. アミロペクチン画分 (SAP)のゲル濾過クロマトグラフィー

西海 194 号、ホシユタカ、西海 184 号の 3 品種について、SAP の構造をさらに詳細に調べた。これら 3 品種を選んだ理由は、第 2、3 章の分析結果から推察されるように、西海 194 号はジャポニカ米に、西海 184 号はインディカ米に、それぞれ類似した澱粉特性を示し、ホシユタカは西海 184 号ほどではないがインディカの特徴を示したからである。

SAP をゲル濾過クロマトグラフィーにかけた結果、いずれの品種にも SAP は広い分子量分布をもつこと、また、完全糊化して得られたアミロペクチンには、検出されない低分子成分がかなり多く含まれていることがわかった (Fig. 4-2)。クロマトグラムは、西海 194 号が 2 つのピークを、ホシユタカは 1 つのピークと 1 つないし 2 つのショルダーを、また、西海 184 号は 3 つのピークからなることを示した。ホシユタカと西海 184 号では、溶出量に対する DP プロットが void volume 付近で平坦になったが、これは何らかの理由で分離が不十分であったためと推測される。また、高分子成分は低分子成分よりも β -アミラーゼ分解限度が低いことから、高分子成分には分岐が多いことが示唆された。

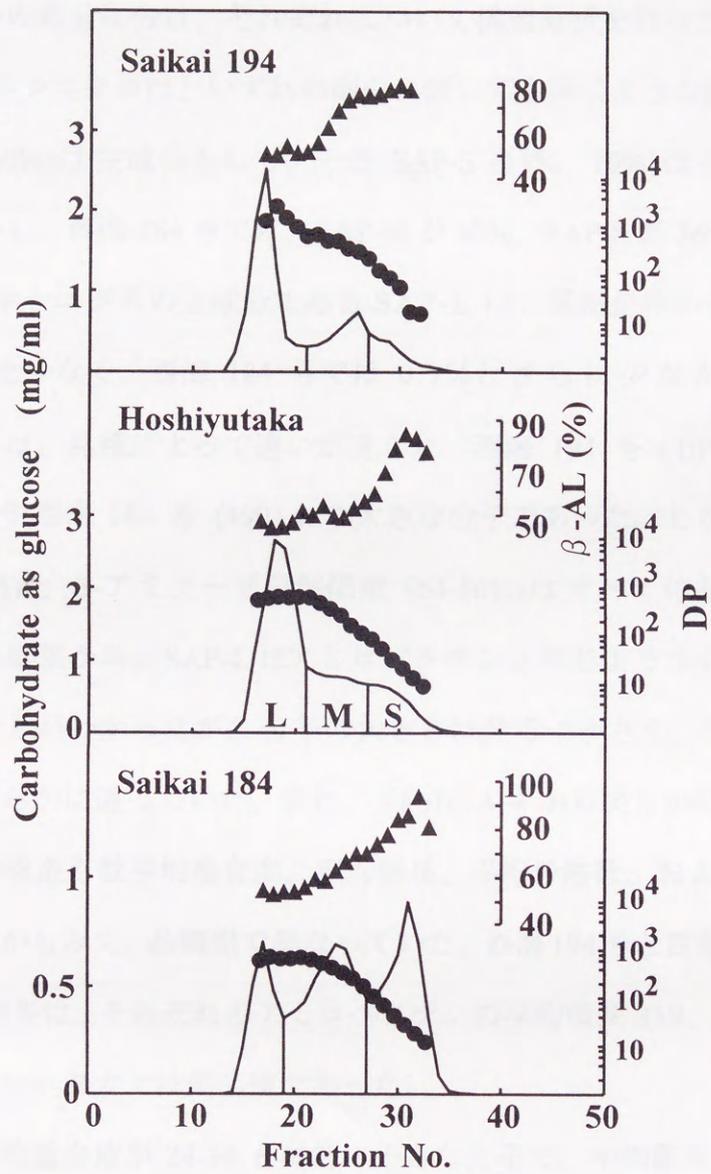


Fig. 4-2. Gel-permeation chromatograms of SAP on mixed gel of Toyoperl HW55-F and 65-F: —, carbohydrate; ●, DPn; ▲, β -amylolysis limit.

4.3.5. アミロペクチン画分 (SAP)の分画とその画分の構造

SAP を Fig. 4-2 に示すように分子の大きさで、大 (SAP-L)、中 (SAP-M)、小 (SAP-S)の 3 つの画分に分け、それぞれについて構造分析を行った (Table 4-4)。西海 194 号とホシユタカは、いずれの画分においても同じような組成比であり、SAP-L (66%、60%)は主成分として、一方 SAP-S (14%、10%)は少数成分として存在した。しかし、西海 184 号では、SAP-M が 43%、SAP-S が 36%と多かった。西海 194 号とホシユタカの主成分である SAP-L は、澱粉全体から見るとそれぞれ 2.5%、2.4%と少なく、西海 184 号では 0.9%とさらに少なかった。SAP-L の分子の大きさは、品種によって違いが見られ、西海 194 号 (\overline{DP}_n , 790)は、ホシユタカ (470)や西海 184 号 (490)より大きな分子であった。しかし、SAP-L の平均鎖長 (17-18)と β -アミラーゼ分解限度 (54-56%)はすべての品種で同じであった。これらの結果から、SAP-L はアミロペクチンと同じような分岐構造を有する分子であることがわかったが、分子の大きさは非常に小さく、この点でアミロペクチンとは明らかに違っていた。また、Table 4-4 から明らかなように、SAP-M と SAP-S の構造も数平均重合度、平均鎖長、平均分岐数、および β -アミラーゼ分解限度の値からみて、品種間で異なっていた。西海 194 号と西海 184 号の SAP-M 画分の平均鎖長は、それぞれのアミロペクチンの平均鎖長 (19、21)よりかなり長かったが、ホシユタカでは同じ値であった。

SAP-S は数平均重合度が 24-34 と非常に小さな分子で、平均鎖長は 17-23、 β -アミラーゼ分解限度は 76-85%であった。また、SAP-S の平均分岐数は 0.4-0.5 であることから、SAP-S は直鎖分子と分岐分子の両者から構成されていることが明らかになった。

以上の結果から、SAP-L と SAP-M の分岐構造は、分子は小さいがアミロペクチンと類似しており、SAP-S はアミロペクチンの構造とは異なっていることがわか

Table 4-4. Properties of subfractions of SAP.

Cultivar	Sub-fraction	Proportion (%, w/w)	\overline{DP}_n	\overline{CL}^a	\overline{NBL}	β -AL (%)
Saikai 194	L	66 (2.5) ^b	790	18	43	55
	M	24 (0.9)	350	32	9.9	68
	S	10 (0.4)	34	23	0.5	76
Hoshiyutaka	L	60 (2.4)	470	17	27	54
	M	26 (1.0)	280	18	15	60
	S	14 (0.6)	29	20	0.5	84
Saikai 184	L	21 (0.9)	490	17	28	56
	M	43 (1.8)	430	29	14	59
	S	36 (1.5)	24	17	0.4	85

^aDetermined by the rapid Smith-degradation method.

^bRatio of subfraction to whole starch.

った。このことは、次に示す鎖長分布の測定によってさらに確かになった。

Fig. 4-3 は、SAP 画分をイソアミラーゼで分解した後、高速液体ゲルクロマトグラフによって得られた鎖長分布である。SAP-L と SAP-M は、DP 約 15 と 40 付近に 2 つのピークと、1 ないし 2 つのショルダーを持ち、アミロペクチンと同じような鎖長分布を示した。しかし、SAP-S はアミロペクチンとは異なる鎖長分布を示し、西海 184 号では DP 21 に 1 つのピークを、西海 194 号では DP 41 と 15 に 2 つのピークを、ホシユタカは DP 39 のピークと DP 17 と 9 の 2 つのショルダーを示した。また、西海 194 号は、ホシユタカや西海 184 号と比べて、DP 40 以上の鎖が多いのが特徴であった。

SAP-L と SAP-M は、Hizukuri の分画法 [41] に準じて、A と B1 から B4 までの 5 つの鎖長画分に分けた (Fig. 4-3)。Table 4-5 に、SAP とアミロペクチンの鎖長画分の組成比 (第 3 章) を示した。SAP-L と SAP-M の各鎖長画分の組成比は比較的類似していたが、アミロペクチンとはわずかに異なっていた。また、いずれのアミロペクチン [10, 40] にも認められた最長鎖画分 (LC1 と LC2) が、SAP-L と SAP-M では欠除しており、この点が特徴的であった。

ホシユタカは、SAP-L では B4 鎖 (3.2%) と B2 鎖 (19.8%) が西海 194 号と西海 184 号よりも多く、SAP-M では B1 鎖 (25.1%)、B2 鎖 (16.0%) が西海 194 号 (B1 : 28.4%、B2 : 19.7%) と西海 184 号 (B1 : 30.5%、B2 : 20.0%) よりも少なかった。

4.4. 考察

澱粉を温水浸漬する方法は、純粋なアミロースを得る有効な方法 [52] であると報告されているが、これに反して、本研究で得られた温水可溶性成分 (HWS) の主成分は 1-ブタノールで沈殿しない画分 (SAP)、すなわち低分子のアミロペクチンが主成分であり、1-ブタノールと複合体を形成するアミロース (SAM) はわずか

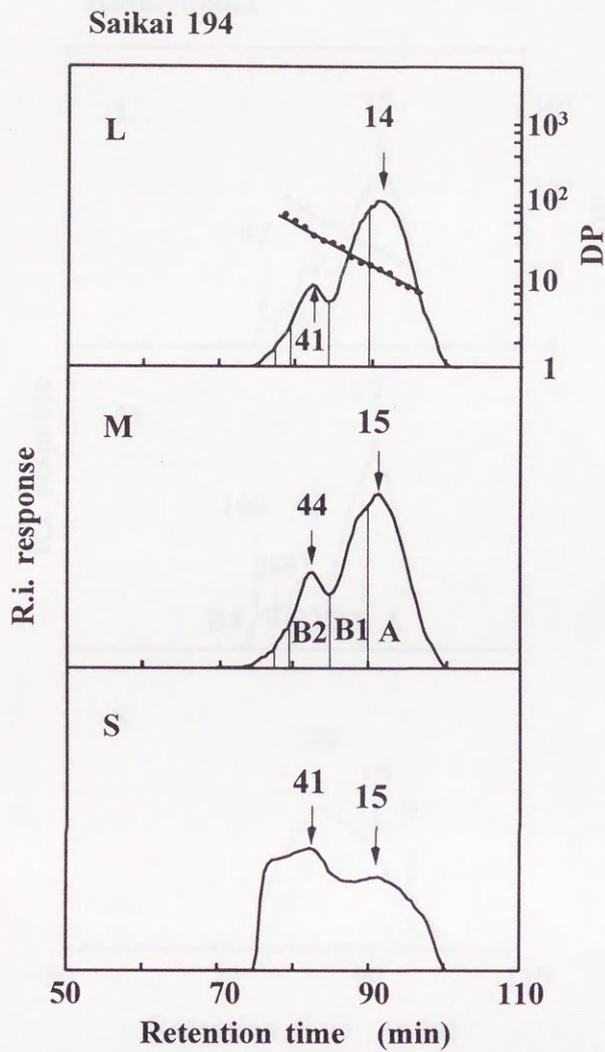


Fig. 4-3(a). Gel-permeation HPLC of the subfractions of SAP after isoamylolysis.
 —, response of differential refractometer;
 ●, DP.

Hoshiyutaka

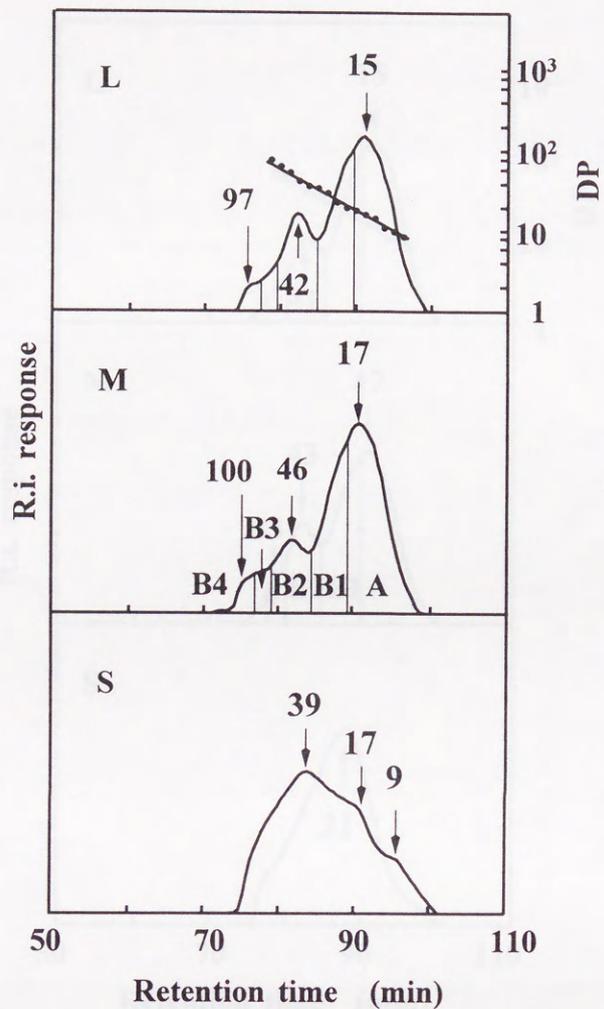


Fig. 4-3(b). Gel-permeation HPLC of the subfractions of SAP after isoamylolysis.

—, response of differential refractometer;

●, DP.

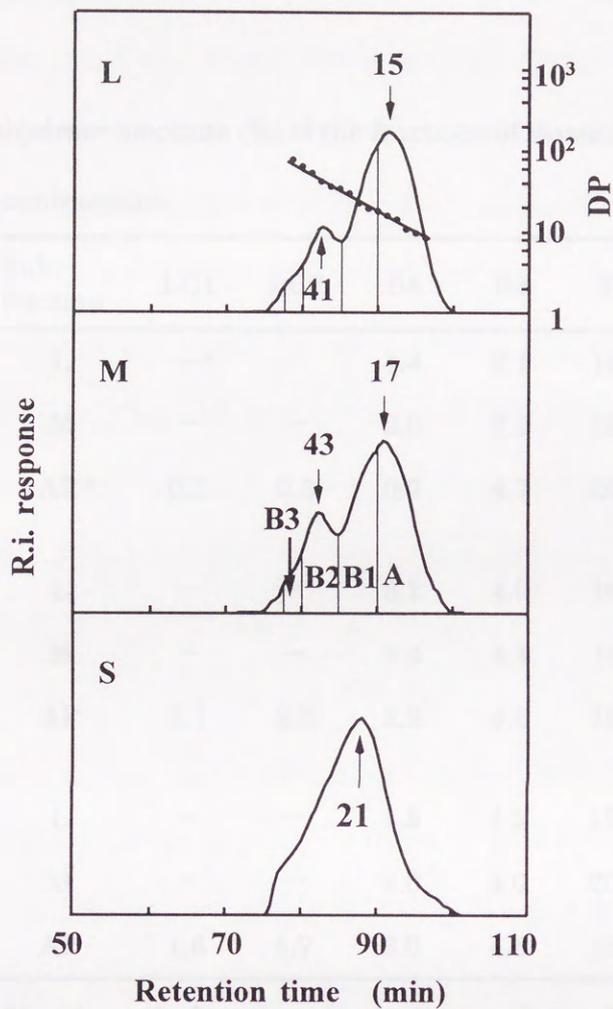


Fig. 4-3(c). Gel-permeation HPLC of the subfractions of SAP after isoamylolysis.

—, response of differential refractometer;

●, DP.

Table 4-5. Carbohydrate amounts (%) of the fractions of isoamylase-debranched SAP subfractions.

Cultivar	Sub-fraction	LC1	LC2	B4	B3	B2	B1	A
Saikai 194	L	— ^a	—	1.4	3.1	16.7	28.0	50.8
	M	—	—	2.0	3.1	19.7	28.4	46.5
	AP ^b	0.2	0.3	0.7	4.7	20.6	26.9	46.8
Hoshiyutaka	L	—	—	3.2	4.0	19.8	27.5	45.5
	M	—	—	4.4	4.4	16.0	25.1	50.1
	AP	1.1	2.6	3.8	4.6	19.3	24.7	43.9
Saikai 184	L	—	—	1.5	4.2	17.3	27.4	49.6
	M	—	—	2.0	5.0	20.0	30.5	42.5
	AP	1.6	5.7	6.0	4.8	18.6	23.2	40.1

^aNot detectable. ^bAmylopectin from completely dispersed starch (Chapter 3).

であった。このことは、小さなアミロペクチン分子が大きなアミロース分子より、容易に温水で溶解されることを示している。しかし、これは新形質米澱粉に特異的な性質であるかもしれない。ホシユタカと西海 184 号のアミロペクチンは、最長鎖 (3.7%、7.3%) が他の 4 品種 (0.4-1.2%) より多く、特徴的な構造を持つが (第 3 章)、SAP ではいずれの品種においても最長鎖画分が全く認められなかった。

第 2 章で述べたように、アミロペクチン分子にホシユタカと西海 184 号は最長鎖をもっているが、このアミロペクチンは温水では溶出されなかった。このことは、最長鎖が脂質と複合体を形成したり、あるいは澱粉粒の結晶ドメイン内部に強く結合しているために、溶出されなかったものと考えられる。また、この強固に結合した最長鎖は澱粉粒の安定化に作用し、第 2 章で示したように、ホシユタカ、西海 184 号の澱粉のブレイクダウンを小さくしているのではないかと推察される。

SAP に含まれる大きな分子画分 (SAP-L) は、数平均重合度、平均鎖長、 β -アミラーゼ分解限度の値からみて小さなアミロペクチンであり、SAP-M も同様にアミロペクチンのさらに小さな分子であると思われる。一方、最小分子画分の SAP-S は非常に小さく、わずかに分岐をもつ分子、例えばアミロペクチンの微小なフラグメントと直鎖状のアミロース分子からなっていると思われる。これらの分子がどのようにして澱粉粒中で生成されたかは、現在のところ明らかでない。

4.5. 小括

第 4 章では、米澱粉の構造と糊化特性の関係を明らかにする目的で、澱粉粒中の温水可溶性成分 (HWS) の構造について詳細な分析を行い、次のような結果が得られた。

6 品種の新形質米澱粉を 80°C の温水に浸漬すると、ホシユタカから最

も多くの HWS が得られ、他の 5 品種は同じ収率であった。HWS に含まれる SAP の量は 6 品種ともほぼ同じであったが、SAM の量は品種間で大きく異なり、ホシユタカが最も多く澱粉の 2.4%で、西海 184 号が最も少なく 0.3%であった。

SAM は小さなアミロース分子であり、澱粉を完全糊化して得られるアミロースの約 1/3 の大きさの分子であった。ホシユタカと西海 184 号は、その中でもわずかに大きい分子であった。平均分岐数でも、この 2 品種がそれぞれ 2.5、2.0 と多い特徴を示し、この分岐が多いことが大きいアミロース分子の溶出する要因と考えられる。ホシユタカと西海 184 号以外の 4 品種では、平均分岐数が 0.6-0.9 と 1 以下で、分岐分子と直鎖分子からなっていることが示された。

SAP は非常に小さなアミロペクチン分子が主成分で、ごくわずかの直鎖分子からなっていた。SAP の構造は数平均重合度が 60-190 の範囲で、いずれの品種も SAM より小さな分子であった。その中で、西海 184 号が 60 と最も分子が小さかった。平均鎖長は西海 184 号が 24 で、他の 5 品種よりも 3-4 残基長く、またいずれの品種もアミロペクチンの平均鎖長よりも 10-20%長かった。

SAP は分子量分布が広く、分子の大きさに分画した 3 つの画分 (SAP-L、SAP-M、SAP-S)は、品種によってその組成比が異なり、西海 194 号とホシユタカは、ともに高分子画分が多かったのに対し、西海 184 号は低分子画分が多かった。また、それぞれの画分は、構造的に品種間で違いが見られた。SAP-L と SAP-M は、ごく小さなアミロペクチンであり、SAP-S は平均分岐数が 1 以下であったことから、非常に小さな直鎖のアミロースとわずかに分岐した分岐アミロースからなっていることがわかった。後者はアミロペクチンのごく微小なフラグメントであると思われた。

また、SAP には、ホシユタカと西海 184 号に認められた最長鎖が結合するアミロペクチン分子は認められなかった。このことは、最長鎖を持つ分子が脂質との複合体を形成したり、澱粉粒内部の結晶ドメインで強く結合していることによって、温水浸漬の際可溶化しなかったと推察される。さらに、第 2 章で示したように、ホシユタカ、西海 184 号の糊化特性においてブレイクダウンが小さいのは、アミロペクチン分子の最長鎖が澱粉粒の安定化に働き、膨潤した粒が崩壊することを妨げたためではないかと推察された。

第5章 新形質米の物理的特性と澱粉の分子構造との関係

5.1. 緒言

第1章と第2章で、新形質米の米飯の咀嚼特性と精白米粉、および澱粉の糊化特性などの物理的特性について調べ、第3章ではアミロースとアミロペクチンの構造、第4章では澱粉粒を温水で浸漬して得られる可溶性成分の構造を精査した。

6品種の新形質米の中で、ホシユタカと西海184号の2品種が物理的性質と澱粉の分子構造に特徴が見られた。すなわち、それらの米飯は硬く、付着性、粘着力は弱く、澱粉のブレイクダウンは小さかった。また、分子構造ではアミロースの分子が大きく、分岐が多く、アミロペクチン分子はアミロース様の長鎖(最長鎖)を多く結合していた。しかし、温水可溶性成分の主成分であるアミロペクチン画分には、このアミロース様の長鎖を結合するアミロペクチンは認められなかった。

これらの結果から、米飯の物理的性質と澱粉の分子構造との間には何らかの関連があると考えられた。そこで、第5章では、第1章から4章までに得られた新形質米の米飯および澱粉の物理的特性と澱粉の分子構造との関係について考察した。

5.2. 結果と考察

5.2.1. 新形質米澱粉の糊化特性と澱粉の分子構造との関係

新形質米澱粉の糊化特性と、アミロース、アミロペクチンの分子構造との関係を調べた。その中で、ブレイクダウンおよび最高粘度に対するブレイクダウンの比率の対数とアミロペクチン分子に結合する最長鎖の量との間に、高い負の相関

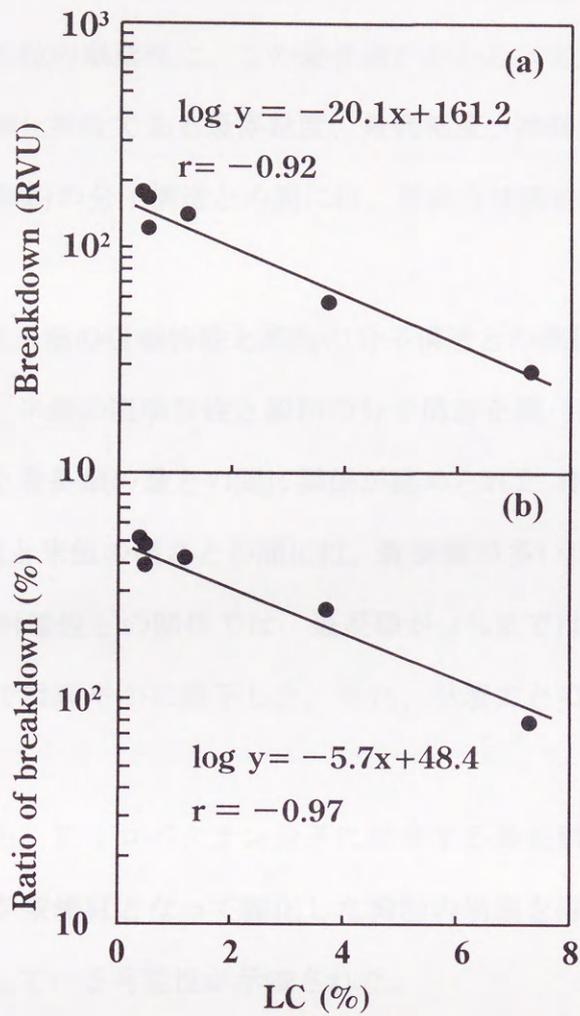


Fig. 5-1. Relationship between breakdown (a) or ratio of breakdown to maximum viscosity (%) (b) of rice starch and the amount of very long chains (LC) of amylopectin.

性 ($r=-0.92$ 、 -0.97)が認められた (Fig. 5-1)。すなわち、アミロペクチン分子に結合する最長鎖が多いほどブレイクダウンが小さく、澱粉のブレイクダウンの大小、いいかえると澱粉粒の崩壊性に、この最長鎖がかかわっていることが示唆された。一方、その他の糊化特性である最高粘度、最低粘度、冷却後 40℃における粘度、セットバックと澱粉の分子構造との間には、明確な相関性は認められなかった。

5.2.2. 新形質米米飯の咀嚼特性と澱粉の分子構造との関係

前項と同様に、米飯の咀嚼特性と澱粉の分子構造を調べたところ、米飯の硬さ、付着性、粘着力と最長鎖の量との間に関係が認められた (Fig. 5-2、Fig. 5-3、Fig. 5-4)。最長鎖の量と米飯の硬さとの間には、最長鎖が多いほど硬い傾向があり (相関性、 $r=0.94$)、付着性との関係では、最長鎖が 1%までは急激に付着性が低下したが、それ以上では緩やかに低下した。また、粘着力との関係も付着性の場合と同じであった。

以上の結果から、アミロペクチン分子に結合する最長鎖は、澱粉粒内部で強固に結合し、それが架橋材となって糊化した澱粉の崩壊を抑制し、また米飯を硬くし、粘りを弱くしている可能性が示唆された。

5.3. 小括

第 1 章から 4 章で得られた、新形質米の米飯および澱粉の物理的特性と澱粉の分子構造との関係について調べたところ、澱粉の糊化特性におけるブレイクダウン、最高粘度に対するブレイクダウンとの比率、および米飯の咀嚼特性における硬さ、付着性、粘着力のそれぞれについて、アミロペクチン中の最長鎖の量との間に関係が認められた。すなわち、最長鎖が多い品種ほどブレイクダウンが小さく、また米飯の硬さは硬く、付着性と粘着力は弱くなる傾向のあることがわかつ

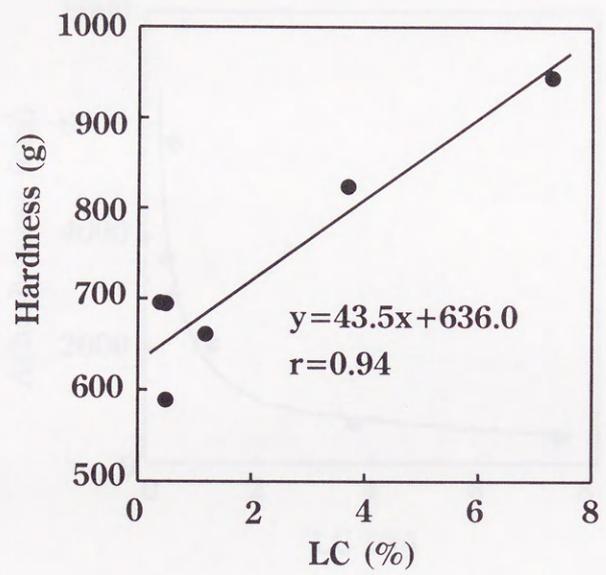


Fig. 5-2. Relation between hardness of cooked rice and the amount of LC of amylopectin.

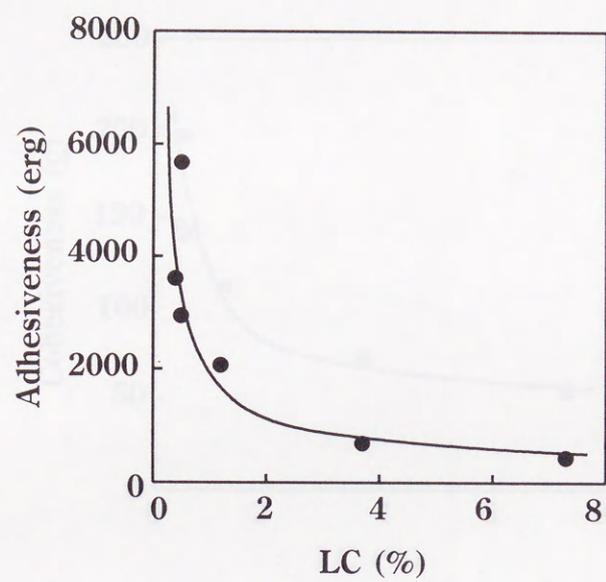


Fig. 5-3. Relation between adhesiveness of cooked rice and the amount of LC of amylopectin.

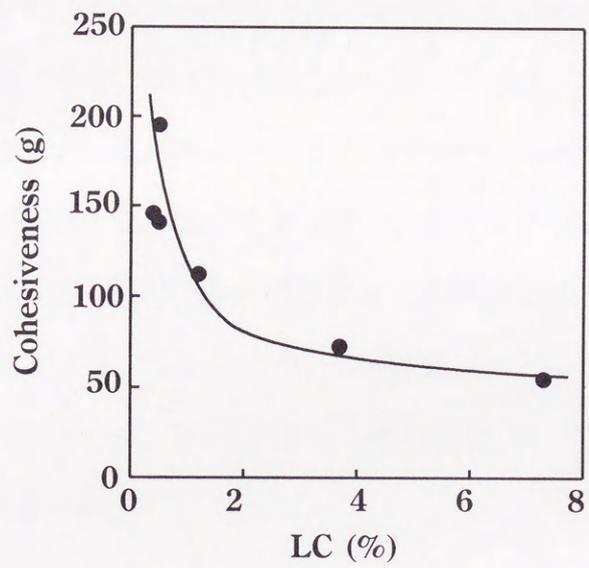


Fig. 5-4. Relation between cohesiveness of cooked rice and the amount of LC of amylopectin.

総括

食品の加工を行う際、原料の特性を知ることが、それを素材として有効に利用するために重要である。農水省のプロジェクトで作られている新形質米は、炊飯以外の加工用として開発された米で、ジャポニカ米とは異なる多様な形質を持たせるために、ジャポニカ米とインディカ米やその他の特徴を持った稲との交配が行われている。本研究では、新形質米 6 品種、西海 194 号、西海 198 号、北陸 149 号、水原 258 号、ホシユタカ、西海 184 号について、米飯の咀嚼特性、精白米粉と澱粉の糊化特性、米の主成分である澱粉の分子構造を調べ、それらの相関性について考察した。

新形質米と澱粉の物理的特性

本研究に用いた新形質米は、西南暖地・平坦地域での栽培を対象に育種された品種であり、変異の大きいインディカを祖先に持っている。インディカ米の特徴は、その細長い形状と米飯にしたときの粘りが弱い点にあり、本研究で用いた 6 品種の中にはその特徴を受け継いだものがある。そこで、まず米飯の咀嚼特性を人の噛む動作に似せたレオメーターを用いて調べた。ここでは米飯粒を圧縮し、そのときの抵抗値から、硬さ、付着性、粘着力を求めた。得られた咀嚼特性では、6 品種の中でホシユタカ、西海 184 号の 2 品種がインディカ米の特徴を示した。ホシユタカと西海 184 号の米飯は硬く、付着性、粘着力は遙かに小さい値を示した。他の 4 品種は、多少の差はあるものの類似した咀嚼特性を示した。ホシユタカと西海 184 号の 2 品種は、形状でも他の 4 品種とは異なり、インディカ米のような細長粒米であった。

次に、精白米粉と澱粉の糊化特性を、ラピッドビスコアライザーを用いて調べた。それらの糊化特性は互いに類似し、ここでもホシユタカ、西海 184 号の 2 品種は、他の 4 品種とは異なる特徴的な挙動を示した。ホシユタカは最高粘度が低く、ブレイクダウンは小さいことが認められた。このことから、ホシユタカの澱粉粒は硬く、膨潤しにくい性質を持ち、膨潤した澱粉粒は壊れにくい性質であることがわかった。また、西海 184 号は最高粘度が最も高く、ブレイクダウンが最も小さく、最終粘度 (冷却後の 40°C の粘度) も最も高かった。このことは、西海 184 号の澱粉粒は、比較的軟らかく膨潤しやすいが、壊れにくく、膨潤した澱粉粒は硬い構造を保持していることを示している。これらのことから、米飯の咀嚼特性でみられたホシユタカと西海 184 号の特徴は、澱粉粒の糊化特性に起因しているものと推察した。

澱粉とその温水可溶性成分の分子構造

新形質米の澱粉の分子構造を明らかにするために、まず澱粉を完全に糊化し、Lansky らの 1-ブタノール法の改良法 [27] を用いて、アミロースとアミロペクチンを調製した。

新形質米 6 品種のアミロース含量を、脱脂澱粉、アミロースとアミロペクチンのヨウ素結合量から求めた。真のアミロース含量は 16.3-20.8% で、ホシユタカが 20.8% とやや多かった以外は他の品種はほぼ同じであった。しかし、アミロペクチンのヨウ素結合量を無視して求めた見かけのアミロース含量は、ホシユタカが 27.5%、西海 184 号が 30.1% と他の品種に比較して多く、これはアミロペクチンのヨウ素結合量が高いことに起因していることが明らかになった。

アミロースの構造は、ホシユタカ (数平均重合度、 $\overline{DP}_n=1150$) と西海 184 号

(1070)の2品種が、分子が大きく平均鎖長が短かく、平均分岐数が多かった。

アミロペクチンの構造は、西海 184 号 ($\overline{DP}_n=6900$)が最も分子が小さく、平均鎖長が約 21 と他の新形質米より 2-3 残基長かったが、ホシユタカは他の品種との顕著な違いは認められなかった。しかし、これら2品種はヨウ素結合量、青価、最大吸光波長の値が高く、ヨウ素と結合する長い鎖 (最長鎖)を有していることが示唆された。そこで、アミロペクチンをイソアミラーゼで枝切りし、高速液体ゲルクロマトグラフで鎖長分布を調べた。その結果、重合度 1000 以上の最長鎖画分がこれら2品種に多く存在し、ホシユタカでは全体の 3.7%、西海 184 号では 7.3% もあることがわかった。これらの値は、他の4品種のそれぞれ 7-9 倍、15-18 倍であった。

澱粉の構造をより詳細に調べるために、澱粉粒を 80°Cの温水に浸漬し、溶出してくる成分を調製し、さらにこれに 1-ブタノールを添加し、ブタノールとの複合体である沈殿画分 (SAM)と上澄画分 (SAP)に分別して、それぞれの画分の構造を分析した。

SAM は低分子のアミロースで、その量は澱粉粒の 0.3-2.4%で、品種によってかなりの違いがみられた。重量平均重合度と数平均重合度は、それぞれ 960-1850、320-420 で、澱粉粒を完全糊化して得られたアミロースの約 1/3 の小さな分子で、平均鎖長は短かく、分岐数も少なかった。新形質米の中で、ホシユタカ、西海 184 号は分子が大きく、平均分岐数も多かった。ホシユタカと西海 184 号の場合、この分岐が多いことが、大きなアミロース分子が溶出してきた理由と思われる。

SAP は澱粉粒の 3.1-4.1%で、SAM よりも小さい分子であった ($\overline{DP}_n=60-190$)。平均鎖長は 20-24 で、それぞれの品種から得たアミロペクチンよりも 10-20%長く、平均分岐数は 1.5-8.1 と品種間でかなり異なっていた。

次に、物理的特性の異なる西海 194 号、ホシユタカ、西海 184 号の3品種を選

び、SAP の構造をさらに詳細に調べた。3 品種ともに分子の大きさの異なる大、中、小の成分 (L、M、S 画分) からなり、品種によってそれらの組成比が異なった。西海 194 号とホシユタカは L、M 画分が多く、西海 184 号は S 画分が多かった。L 画分と M 画分は、かなり小さなアミロペクチン分子であることがわかったが、完全糊化して得られたアミロペクチンとは異なり、最長鎖は認められなかった。S 画分は平均分岐数が 1 以下であり、直鎖のアミロースとわずかに分岐した分岐分子からなっていることが明らかになった。

以上のように、温水可溶性成分は、澱粉を完全糊化して得られたアミロースとアミロペクチンとはかなり構造的に異なることが明らかになった。その中でも最も大きく異なっていたのは、ホシユタカ、西海 184 号に認められた最長鎖を結合したアミロペクチンが、温水浸漬によって可溶化されなかった点であった。このことは、アミロペクチン分子の最長鎖が、澱粉粒内で脂質と複合体を形成したり、澱粉の結晶ドメインに強固に結合していると思われ、その結果、温水浸漬では抽出されなかったものと推察された。

新形質米の物理的特性と澱粉の分子構造との関係を調べたところ、アミロペクチンの最長鎖が、米飯の咀嚼特性や澱粉の糊化特性に影響を与えていることが示唆された。すなわち、最長鎖が多い品種ほど米飯は硬く、付着性や粘着力が弱く、また澱粉のブレイクダウンが小さい傾向が認められた。

以上のことから、アミロペクチン分子に結合した最長鎖は、粒内部に強固に結合することで、分子間の架橋材としての役目を果たしながら、澱粉粒の硬い構造を保持し、また膨潤した澱粉粒の崩壊を防ぎ、ブレイクダウンを小さくするのではないかと推測された。新形質米 6 品種の中で、ホシユタカや西海 184 号の米飯が硬く、付着性、粘着力が弱い性質をもつのは、最長鎖が多いのが原因の一つであると推察した。

参考文献

- [1] 齋尾 恭子、澱粉科学 **40** (1993) 155-161.
- [2] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第3巻 (1996) p.115-135.
- [3] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第1巻 (1996) p.51-138.
- [4] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第3巻 (1996) p.27-56.
- [5] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第3巻 (1996) p.59-83.
- [6] 豊島 英親、内藤 成弘、岡留 博司、馬場 広昭、村田 智子、小川 紀男、大坪 研一、食品総合研究所研究報告 No. 58 (1994) 27-36.
- [7] E. Arai and M. Watanabe, *Oyo Toshitsu Kagaku*, **41** (1994) 193-196.
- [8] 磯野 仁、大坪 研一、岩崎 哲也、山崎 彬、日食工誌 **41** (1994) 485-492.
- [9] 農林水産省食糧研究所、「米の品質と貯蔵、利用」(1969) p.7-12.
- [10] Y. Takeda, S. Hizukuri and B. O. Juliano, *Carbohydr. Res.*, **168** (1987) 79-88.
- [11] 高橋 節子、内藤 文子、日本家政学会第44回大会研究発表要旨集 (1992) p.134.
- [12] 篠田 治躬、岡本 正弘、星野 孝文、坂井 真、柴田 和博、藤井 啓史、鳥山 國士、山田 俊昭、小川 紹文、関沢 邦雄、山本 隆一、中国農業試験場研究報告、第6号 (1990) 135-148.
- [13] 高橋 節子、澱粉科学 **40** (1993) 245-254.
- [14] 石谷 孝佑、食品工業 **37** (1994) 54-65.
- [15] 農林水産省食糧研究所、「米の品質と貯蔵、利用」(1969) p.41.
- [16] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第2巻 (1996) p.101.
- [17] 八木 忠之、西山 壽、小八重 雅裕、轟 篤、日高 秀光、黒木 雄幸、吉田 浩一、愛甲 一郎、本部 裕朗、宮崎総農試研報、第25号 (1990) 1-30.

- [18] 農林水産省食糧研究所、「米の品質と貯蔵, 利用」(1969) p.43.
- [19] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第2巻 (1996) p.51.
- [20] 社団法人農林水産技術情報協会、「美味しい米」、第2巻 (1996) p.97.
- [21] 谷 達雄、吉川 誠次、竹生 新治郎、堀内 久弥、遠藤 勲、柳瀬 肇、栄養と食料 **22** (1969) 452-461.
- [22] K. Yamamoto, S. Sawada and T. Onogaki, *Denpun Kagaku*, **20** (1973) 99-104.
- [23] A. Suzuki, M. Kaneyama, K. Shibamura, Y. Takeda, J. Abe and S. Hizukuri, *Denpun Kagaku*, **40** (1993) 41-48.
- [24] 朝岡 正子、中山 朝雄、遠藤 潤、井ノ内 直良、不破 英次；応用糖質科学, **41** (1994) 25-33.
- [25] 不破 英次、朝岡 正子、新谷 宏高、重松 利典、大芝 正之、井ノ内 直良；日食工誌, **41** (1994) 413-418.
- [26] A. Suzuki, S. Hizukuri and Y. Takeda, *Cereal Chem.*, **58** (1981) 286-290.
- [27] S. Lansky, M. Kooi and T. J. Schoch, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 4066-4075.
- [28] Y. Takeda, S. Hizukuri and B. O. Juliano, *Carbohydr. Res.*, **148** (1986) 299-308.
- [29] Y. Takeda, K. Shirasaka and S. Hizukuri, *Carbohydr. Res.*, **132** (1984) 83-92.
- [30] 日本食品工業学会食品分析法編集委員会、「食品分析法」、改訂 2 版 (1988) p.128-133.
- [31] S. Hizukuri, Y. Takeda, M. Yasuda and A. Suzuki, *Carbohydr. Res.*, **94** (1981) 205-213.
- [32] S. Hizukuri and S. Osaki, *Carbohydr. Res.*, **63** (1978) 261-264.
- [33] S. Hizukuri, K. Shirasaka and B. O. Juliano, *Starch/Stärke*, **35** (1983) 348-350.
- [34] M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers and F. Smith, *Anal. Chem.*,

- 28 (1956) 350-356.
- [35] S. Hizukuri and T. Takagi, *Carbohydr. Res.*, **134** (1984) 1-10.
- [36] T. Takagi and S. Hizukuri, *J. Biochem.*, **95** (1984) 1459-1467.
- [37] S. Hizukuri, *Carbohydr. Res.*, **141** (1985) 295-306.
- [38] S. Hizukuri, T. Kaneko and Y. Takeda, *Biochim. Biophys. Acta*, **760** (1985) 295-306.
- [39] W. R. Morrison and B. Laignelet : *Cereal Sci.*, **1** (1983) 9-20.
- [40] S. Hizukuri, Y. Takeda, N. Maruta and B. O. Juliano, *Carbohydr. Res.*, **189** (1989) 227-235.
- [41] S. Hizukuri, *Carbohydr. Res.*, **147** (1986) 342-347.
- [42] 農林水産省食糧研究所、「米の品質と貯蔵、利用」 (1969) p.46-47.
- [43] K. H. Meyer and P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, **23** (1940) 875.
- [44] S. Hizukuri, *Carbohydrates in food*, Ed. A. -C. Eliasson, Marcel Dekker, Inc. N. Y. (1996) p.347-429.
- [45] D. J. Manners, Ed. P. M. Dey and Dixon, Academic Press, London, (1985) p.149.
- [46] W. R. Morrison and J. Karkalas, Ed. Dey, P. M. Academic Press, London, (1990) p.324-352.
- [47] W. N. Haworth and D. E. Sagrott, *Nature*, **157** (1946) 19.
- [48] Y. Takeda, S. Hizukuri and B. O. Juliano, *Carbohydr. Res.*, **186** (1989) 163-166.
- [49] Y. Takeda, N. Maruta, S. Hizukuri and B. O. Juliano, *Carbohydr. Res.*, **187** (1989) 287-294.
- [50] Y. Takeda, S. Tomooka and S. Hizukuri, *Carbohydr Res.*, **246** (1993) 267-272.
- [51] C. P. Villareal, S. Hizukuri and B. O. Juliano, *Cereal Chem.*, **74** (1977) 163-167.

- [52] W. Banks and C. T. Greenwood, *Starch and its Components*, University Press, Edinburgh, (1975) p.5-8.
- [53] W. Banks, C. T. Greenwood and J. Thomson, *Makromol. Chem.*, **31** (1959) 197-213.
- [54] J. M. G. Cowie and C. T. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2862-2866.
- [55] S. Hizukuri, *Carbohydr. Res.*, **217** (1991) 251-253.
- [56] T. J. Schoch, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1** (1945) 247.
- [57] G. Murugesan, K. Shibamura and S. Hizukuri, *Carbohydr. Res.*, **242** (1993) 203-215.
- [58] Y. Takeda, S. Hizukuri, C. Takeda and A. Suzuki, *Carbohydr. Res.*, **165** (1987) 139-145.

要旨

新形質米は、米の用途拡大を目的として、ジャポニカの稲にインディカなど国外の稲を交配・育成したものである。本研究では、その多様な形質を有効に利用するための基礎研究として、わが国の西南暖地・平坦地を対象に育成された 6 品種の新形質米、西海 194 号、西海 198 号、北陸 149 号、水原 258 号、ホシユタカと西海 184 号の物理的特性と澱粉の分子構造を精査し、それらの相関性を考察した。

米飯の咀嚼特性、米粉と澱粉の糊化特性は品種で異なった。米飯は、北陸 149 号が軟らかく、西海 194 号は付着性と粘着力が強く、ホシユタカと西海 184 号は硬く、付着性と粘着力が非常に弱かった。糊化特性は米粉と澱粉の間に高い相関性があり、米粉の糊化特性は澱粉のそれに起因していることがわかった。最高粘度はホシユタカが低く、西海 198 号が高く、ブレイクダウンは西海 198 号が高く、ホシユタカと西海 184 号は低かった。

澱粉の分子構造は品種で異なった。アミロペクチンの構造では、分子の大きさは西海 184 号が小さく（数平均重合度、 \overline{DP}_n 6900）、北陸 149 号（ \overline{DP}_n 10700）が大きく、平均鎖長は 18-22 で、西海 184 号がやや長く、また、アミロース様の長鎖（0.4-7.3%）が認められ、ホシユタカと西海 184 号には他の品種の 4-18 倍多く存在した。アミロースの構造では、分子の大きさは \overline{DP}_n 860-1150 と異なり、ホシユタカと西海 184 号が大きく、平均分岐数は 1-4.5 で、ホシユタカと西海 184 号が他の品種より 3-4 倍多かった。

澱粉のアミロース含量は、ホシユタカ（21%）が若干高い以外はほぼ同じ（16-18%）で、脂質がわずかに存在し（0.57-0.71%）、ホシユタカと西海 184 号が多かった。澱粉を温水（80℃）浸漬すると、ホシユタカでは 6.4%、他の 5 品種では 4.1-4.5%

の澱粉が溶出した。この溶出成分は、いずれの品種もごく小さい (\overline{DP}_n 60-190) アミロペクチン画分が主成分であった。しかし、溶出したアミロペクチンには、ホシユタカ、西海 184 号にもアミロース様長鎖が全く認められなかった。アミロース画分は品種で量的に異なり (0.3-2.4%)、ホシユタカが多く、澱粉を完全糊化して得られるアミロースの約 1/3 の大きさであった。

澱粉の分子構造と米飯や澱粉の物理的特性との関係では、アミロペクチンのアミロース様長鎖が多いほど、米飯は硬く、付着性と粘着力が弱く、澱粉のブレークダウンが小さいことが認められた。これはアミロース様の長鎖が、脂質と複合体を形成したり、澱粉粒内で分子間を架橋し、澱粉粒の膨潤や膨潤した粒の崩壊を抑制しているものと推察した。

以上のように、新形質米は品種によって物理的特性や澱粉の分子構造が多様であること、それらの間に密接な相関があること、また 6 品種のなかで、ホシユタカと西海 184 号は物理的特性、澱粉の分子構造ともに特異的であることが明らかになった。

Studies on the physicochemical properties and starch molecular structures of new characteristic rice cultivars

Summary

New characteristic rice cultivars have been created for new uses as food by crossbreeding a japonica variety with an indica or foreign variety. In this study, the physicochemical properties and starch molecular structures of six new rice cultivars, Hokuriku 149, Hoshiyutaka, Saikai 184, Saikai 194, Saikai 198 and Suigen 258 which are suitable for cultivation in the southwestern part of Japan, were examined and their relations were discussed to obtain basic information for their efficient uses.

The cultivars differed in chewing characteristics of cooked rice, pasting properties of rice powder and starch, and molecular structures of amylopectin and amylose. Hokuriku 149 was a soft cooked rice, Saikai 194 was a strongly adhesive and cohesive cooked rice, and Hoshiyutaka and Saikai 184 were a hard cooked rice with weak adhesiveness and cohesiveness. Pasting properties of rice powder and starch well correlated, indicating that rice powder depended on pasting properties of starch. Maximum viscosity was low for Hoshiyutaka and high for Saikai 198. Breakdown was high for Saikai 198 and low for Hoshiyutaka and Saikai 184. Amylopectins differed in molecular size (number-average degree of polymerization, \overline{DP}_n , 6900-10700) and average chain length (\overline{CL} , 18-22), and in the amylopectin molecule long chains (LC) like amylose were found in various amounts (0.4-7.3%). Saikai 184 had a small amylopectin molecule with a large \overline{CL} , and Hokuriku 149 had a large amylopectin molecule. Hoshiyutaka and Saikai 184 had a large amount of LC, being 4-18 fold those of the other cultivars. Amyloses differed also in molecular size (\overline{DP}_n 860-1150) and average number of chains (1-4.5). Hoshiyutaka and Saikai 184 had

large amylose molecules having a large average-number of chains as much as 3-4 fold those of the others. The amylose content of starch was similar (16-18%) except for Hoshiyutaka (21%). A small amount of lipids (0.57-0.71%) was present in starch and Hoshiyutaka and Saikai 184 starches had higher amounts of lipids. Steeping starch granules in hot water (80°C) released 4.1-4.5% of starch except for Hoshiyutaka (6.4%). A major released component was a very small amylopectin fraction (\overline{DP}_n 60-190), but no LC was found in the released amylopectin even from Hoshiyutaka and Saikai 184 with a high amount of LC. A minor component (0.3-2.4%) was amylose, being as small as one third that obtained from completely gelatinized starch. Correlation between the physicochemical properties and starch structure were found, that is, the cultivar having a higher amount of amylopectin LC showed a harder cooked rice with weaker adhesiveness and cohesiveness, and had a lower breakdown of starch. Amylopectin LC might restrain swelling of granules and breaking of swollen granules by cross-linking starch molecules and forming a complex with lipids.

Thus, the new rice cultivars were diverse in the physicochemical properties and starch molecular structures. Some physicochemical properties and starch structures well correlated, and among the cultivars Hoshiyutaka and Saikai 184 were of characteristic in both the properties and structures.

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました鹿児島大学農学部生物資源化学科 竹田 靖史 教授、ならびに 檜作 進 鹿児島大学名誉教授に深く感謝の意を表します。また、ご指導とご協力をいただきました同学科 安部 淳一 助教授、花城 勲 博士に厚く御礼申し上げるとともに、本研究にご協力いただきました同学科 生体高分子学（旧農産化学工学）研究室の皆様感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、種々ご教授くださいました佐賀大学農学部 内田 泰 教授に深謝申し上げます。また、貴重なご助言を賜りました宮崎大学農学部 小川 喜八郎 教授、琉球大学熱帯生物圏研究センター 藤盛 健 教授に感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、種々ご支援いただきました熊本県食品加工研究所 宮本 正晴 所長をはじめとして同研究所 上村 親士 元所長、足立 憲一 元所長、秋岡 逸喜 前所長および同研究所 西村 賢了 研究開発課長、ならびに同研究所の皆様にご心よりお礼申し上げます。

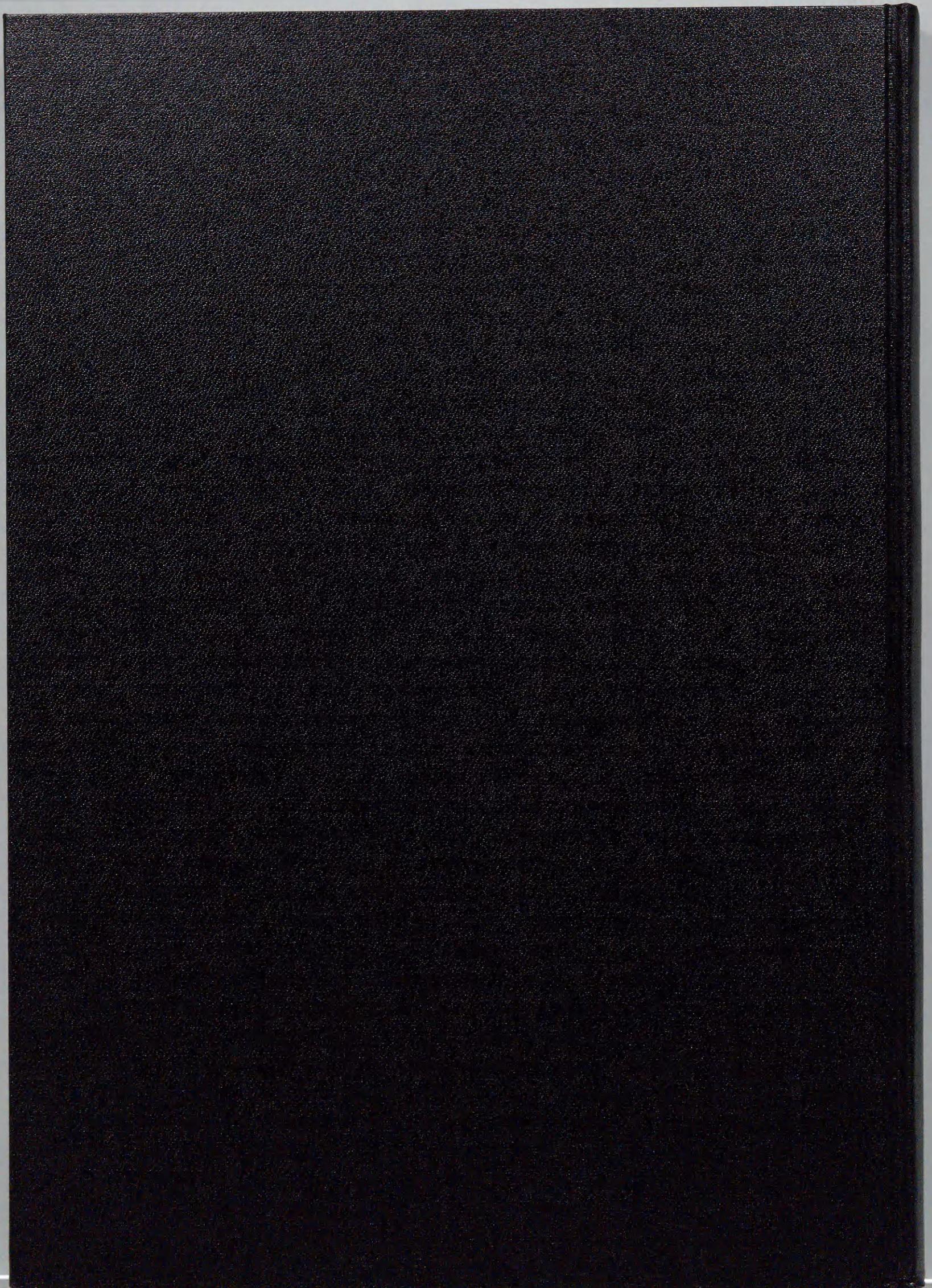
本論文の主体となる報文

1) 新形質米の糊化特性と澱粉の構造に関する研究

水上 浩之、檜作 進、竹田 靖史；応用糖質科学，**43** (1996) 15-23.

2) The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars

Hiroyuki Mizukami, Yasuhito Takeda, and Susumu Hizukuri ; *Carbohydr. Polymer*, in press.



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

