

米の貯蔵に関する研究 (第一報)

パーオキシダーゼ力価, アミラーゼ力価及び V. B₁ の消長

岡 崎 正 一

(栄養化学研究室)

Studies on Preservation of Rice (Part 1)

Variation of Peroxydase Value, Amylase Value and V. B₁

By

Shoichi OKAZAKI

序 言

米の味の本質的な解明は、まだ充分に行われていない。しかし米のうまみ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾は、微甘味と触感とせられ、また産地、品種、栽培方法に関係している事は確かな事実である。一般に米の食味評が食して後行われるのであるから、米自身の本質的な因子の他に収穫後の処理及び保管条件即ち、収穫後から摂食するまでの過程が問題になってくる。しかしこれらに関する報告がないようである。そこで品質の中、主として食味に関与すると考えられる因子の動静を観察することが必要になる。

玄米の中には多くの酵素が見出され、貯蔵中の酵素の動静について、麻生⁽⁴⁾、野口⁽⁵⁾、三須⁽⁶⁾、田村⁽⁷⁾、谷⁽⁸⁾等の研究がある。何れも酵素力は徐々に活動し、かつ弱っていくと述べている。麻生⁽⁴⁾は、貯蔵後1~2年でパーオキシダーゼ力価が著しく減少することから、パーオキシダーゼ力価の測定により米の新古を知る方法を提案し、三須はパーオキシターゼ力価の強いものは発芽力も強いという。LABBE & ESSELEN⁽⁹⁾は包装されたピックルについて、DIETRICH, W. C.⁽¹⁰⁾等は氷結した豆について、それぞれパーオキシダーゼの活力の強弱あるいは存否がその風味のいたみと関係のあることを認めて、JOSLYN⁽¹¹⁾のパーオキシダーゼの活力と風味のいたみの惹起は平行していると述べていることと一致している。

米のアミラーゼについては、山岸⁽¹²⁾の広汎な研究があり、未発芽米においては、水に不溶性のいわゆる Zymogen 態の酵素が水溶性の酵素に比して相当多量に存在しているが、発芽米においては、水に不溶性の結合態酵素も絶無といえないが、そのほとんど全部が水溶性のいわゆる遊離アミラーゼだとしている。SREENIVASAN⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は、貯蔵中のアミラーゼ力価の低下が古米の調理性に関係があるとし、これに対して H. S. R. DESIKACHAR, V. SUBRAHMANYAN⁽¹⁵⁾は、必ずしもアミラーゼ活力の相異が、新古米の調理性の差の説明とならないとしている。いづれにしても米の調理性とでん粉とは密接な関係があるのであるから、当然でん粉分解酵素の動きについては注目する必要がある。

貯蔵中の V. B₁ については、岡村⁽¹⁶⁾、谷⁽⁷⁾、藤巻⁽¹⁷⁾、藤原⁽¹⁸⁾等多数の報告があり、貯蔵条件によっては、酵素力と同じく経時的に減少して行くという。

以上のように酵素、ビタミンに変動のあることは物質が動いていることを示すものであり、したがって、その動向を知る標識として、パーオキシターゼ及び V. B₁ について検討することは、食味に関連性のある因子を知る上に必要と考えられる。

早期稲は高温多湿の夏季に刈取られるので、刈取後の稲の乾燥法が問題になる。また早期米は、収穫後寒冷期まで割合長い期間を経過する場合のあることが特長的で、その間高知県などは比較的高い気温であり（8月下旬27.3°C, 9月上旬25.5°C, 中旬24.6°C, 11月上旬15.5°C, 中旬12.0°C, 下旬13.8°C）この間の観察は、特に必要と考えられるが報告は見当らない。平均気温 13.8°C の11月下旬まで経時的変化の観察を加え、稲、粃の乾燥法及び玄米の貯蔵条件の相異によるパーオキシダーゼ力価、アマラーゼ力価及び V. B₁ 量の消長を観察したので報告する。

実験方法

(1) 試料 供試品種は、藤坂5号、越路早生及び農林22号に限定した。粃の乾燥法を異にする場合については、都合により藤坂5号の代りに十和田を用いた。各品種の特性はすで⁽¹²⁾に述べた通りで十和田のそれは次の如くである。

交配母体は、農林17号と藤坂3号、育成地は青森藤坂試験地、成熟期は越路早生と等しく8月10日頃。食味評は藤坂5号よりやや良い程度である。

稲の乾燥法は次の如くである。

二日干：田に二日がかかりで乾燥する。粃は普通のむしろ干の方法により乾燥する。

かけ干：刈取後、直に取り入れ、軒下で乾燥する。二日干と比較のため、特に行ったもので、粃は普通むしろ干による。

粃の乾燥法は、次の通りである。なおクロ積2週間後脱穀した16.8~17.6%の乾燥水分の粃を用いた。

普通むしろ干：表面の粃の水分が、14.9%になるまで放置し、後反転混合し、2時間半経過しむしろ上にて乾燥した。

改良むしろ干：乾燥途中表面粃の水分が適当になれば反転混合し、むしろを折たたみ放置し、水分14%にまで乾燥して収納した。

加温熱風乾燥：脱穀後最高穀温45°Cで乾燥した。

東山式乾燥：クロ積の中心部に中空筒を設け、稲束への自然通風を良好ならしめ乾燥した。

貯蔵方法は、低温の場合は高知市土佐倉庫会社の低温倉庫（相対湿度75%。庫内保持温度15°Cただし外気温の15°C以上になる3月上旬まで温度調節のみ中止する。）常温の場合は、研究室北側所在の実験準備室に紙包装にて保管した。

(2) パーオキシダーゼ力価の測定 REDDL ESSELN & FELLERS⁽¹⁹⁾ の0-フェニレンジアミン酸化法に準じて測定した。即ち健全なる玄米粒1gにMcILVAINE緩衝液pH5.0を7ml加え、Potterのホモジナイザーにて氷水中で冷却しながら5分間磨砕する。後緩衝液45mlを加え、2~3°Cにて振盪浸出し、100mlとし、濾過し、酵素液とした。酵素液1mlに緩衝液7ml、1%フェニレンジアミン1ml（95%エチルアルコールに溶解し、使用毎調製した）、0.3%過酸化水素液1mlを添加し、37±1°Cの恒温槽に5分間保持し、後直ちに飽和重硫酸ソーダ液2mlを加えて反応を停止した。盲検は色素、重亜硫酸ソーダ液、過酸化水素液を加えて作成した。A. K. A. Spectrophotometerを各試料の盲検液100%透過率に調整し、吸光度を測定した。

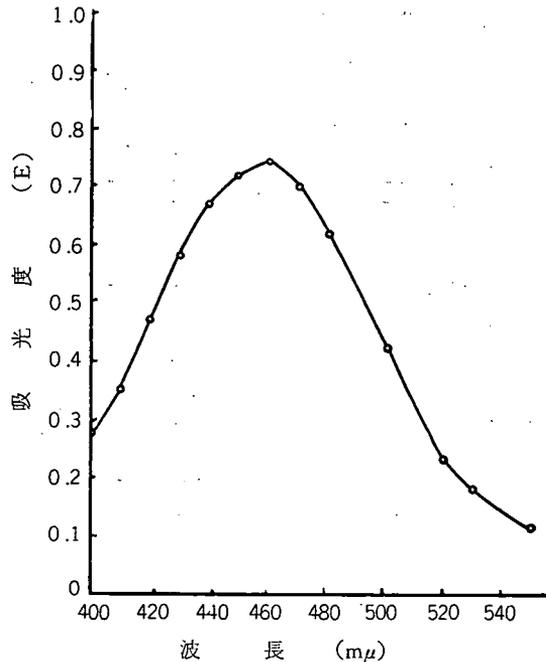
前述の如く調整した酵素液にpH4.0. 4.5. 5.0. 5.5. 6.0. 6.5. 7.0のMcILVAINE緩衝液をそれぞれ加え、発色させて吸光度を読んだ。その結果pH5.0でピークを示す釣鐘型の曲線が得られたので、このpHをオルトフェニルジアミンの米のパーオキシダーゼ酸化に対する最大の活力を示すpHとした。なお上述の条件におけるパーオキシダーゼにより酸化されたオルトフェニレンジアミンに対して最大吸収を示す波長を確めるために400~550m μ まで10m μ 毎に吸光度を測定した。その結果を第一図に示したが、ピークは460m μ だったので460m μ を測定波長とした。

(3) アミラーゼ⁽²⁰⁾⁽¹⁵⁾ α 及び β アミラーゼ共に健全な玄米粒 1 g, 白米 (91%搗精し後胚芽を除去したもののみ) については 5 g を測取し, 0.5% 食塩水と共に Potter のホモジナイザーで磨碎し, なお 2~3°C で 30 分間振盪抽出し, 玄米の場合は 100 ml, 白米の場合は 50 ml とし濾過して酵素液を用意した。

α アミラーゼの場合は, 酵素液 1 ml を pH 4.2 酢酸緩衝液で溶解した 1% 可溶性でん粉液 (武田製品をアセトンで洗滌した) 1 ml を加え, トルオールを滴加し 37 \pm 1°C の恒温器中に 17 時間保持し反応を行わしめた。後 2 N 塩酸で反応をとめ, ヨード液 0.1 ml (ヨウ素 0.5 g, ヨウ化カリ 5 g を 250 ml に溶解した) を加え, 全量 25 ml とし, 660 m μ で吸光度を測定し, それぞれの対照液との青色度の減少率で α アミラーゼの活力とした。

β アミラーゼは, 酵素液 1 ml を 1% 可溶性でん粉 (可溶性でん粉 1 g を 0.02 M 磷酸緩衝液 pH 4.2 にとがした) 液 1 ml に加え, 1 時間反応させ, ジニトロサリテル酸液⁽²¹⁾ 2 ml を加えて反応を止める。これを 5 分間沸騰湯器中に漬け, 後直ちに水冷し, 500 m μ の波長を用いて吸光度を測定し, それをもって β アミラーゼの活力とした。

(4) V. B₁ の定量 健全玄米粒 1 g を用い, チオクローム法⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾ により A. K. A Spectrophotometer を用いて測定した。



第一図 パーオキシダーゼにより酸化されたオルトフェニレンジアミンの吸収スペクトル

結果及び考察

(1) 稲の処理方法の相異によるパーオキシダーゼ力価, アミラーゼ力価及び V. B₁ 量の動静

第一表の結果によれば, 稲の乾燥法によりパーオキシダーゼ力価及びアミラーゼ力価に差が見られるが, V. B₁ 量については, 著しい相異は認められなかった。

これらはすべて品種間に相異があり, 特にアミラーゼ系においては著しい差が見られ, 藤坂 5 号は α , β 両型共に乾燥方法の如何にかかわらず, その活性力の強いことが目立っている。なお藤坂 5 号はパーオキシダーゼ力価も強い傾向がうかがわれる。11月下旬 (平均気温 13.8°C) までの貯蔵によりいづれも活性力を減じ, 総じて β -アミラーゼの活性力の減退が著しいのが目立っており, 収穫後寒冷期までに至る期間に物質の動きがあることが考えられる。パーオキシダーゼ力価は約 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ となり, 貯蔵方法の差異により減じ方が多少違い, 乾燥方法の相異に無関係に粗貯蔵次いで低温貯蔵が減じ方が少ない。V. B₁ も大よそ同一傾向を示している。しかしながら玄米, 白米中とも越路早生と藤坂 5 号の間にアミラーゼ系の活性力及び貯蔵によるその動きの異なることは, 両品種の貯蔵に対する抵抗性あるいは食味の変化を考えると注目すべき事象といわなければならない。食味の良くない藤坂 5 号のアミラーゼ系の酵素活性力が強く, 食味の良い越路早生, 農林 22 号がそれに比較して弱いのは興味深い。SREENIVASANA⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ がアミラーゼ力価の低下と調理性に

第一表 刈取後の処理方法の相異なるパーオンダーゼ、アマラーゼ及 V. B₁ の動静

		パーオキシダーゼ(E)			α-アマラーゼ(透過率%)				β-アマラーゼ(E)				V. B ₁ 総量(%)		
					IX. 5		XI. 28		IX. 5		XI. 28		IX. 8	XI. 25	
		VIII. 27	X. 5	XI. 24	玄米	白米	玄米	白米	玄米	白米	玄米	白米			
藤坂5号	二日干	a	0.88	0.58	0.54	26.5	68.0	35.0	44.7	1.35	1.44	0.40	0.56	495.0	460.0
		b	—	0.69	0.63	—	—	29.5	53.1	—	—	0.51	0.71	—	468.3
		c	—	0.77	0.68	—	—	29.3	31.1	—	—	0.37	0.51	—	490.0
	かげ干	a	1.22	0.72	0.65	29.9	62.1	31.2	36.7	0.98	1.14	0.32	0.55	475.0	423.3
b		—	0.82	0.72	—	—	24.6	40.8	—	—	0.45	0.61	—	431.7	
c		—	0.87	0.84	—	—	26.4	34.8	—	—	0.25	0.30	—	468.7	
越路早生	二日干	a	0.69	0.65	0.58	17.2	31.2	17.6	21.4	0.51	0.81	0.16	0.31	515.0	425.0
		b	—	0.66	0.59	—	—	20.0	23.4	—	—	0.18	0.27	—	473.3
		c	—	0.63	0.64	—	—	16.5	20.8	—	—	0.12	0.28	—	471.7
	かげ干	a	1.01	0.64	0.64	17.5	29.1	23.0	29.6	0.43	0.75	0.20	0.42	498.5	435.5
b		—	0.88	0.80	—	—	25.9	30.8	—	—	0.24	0.50	—	471.7	
c		—	0.86	0.82	—	—	18.5	24.0	—	—	0.11	0.31	—	486.3	
農林22号	—	—	0.94	—	—	22.8	24.1	—	—	0.48	0.83	—	510.0		
相川44号	—	—	0.99	—	—	14.2	19.9	—	—	0.44	0.97	—	495.5		

註 a : 玄米を常温貯蔵した
 b : 測定時まで玄米を低温貯蔵した
 c : 籾の状態で常温貯蔵した

関係のあることを認めたが、一方これについて、H. S. R. DESIKACHAR⁽¹⁶⁾ 等は必ずしも認めてないが、貯蔵中のアマラーゼの動きの大小が米の調理性に影響することは認めて良いのではないだろうか。

(2) 籾の乾燥方法を異にする場合の玄米中のパーオキシダーゼ及びアマラーゼの力価の消長

第二表の結果によれば、籾の乾燥方法によってパーオキシダーゼ力価、アマラーゼ力価共著しい差異がみられなかった。加温熱風及び東山式乾燥法にも特長的なものは見出せなかった。越路早生において吉川村産が多少小さいように思われるが、産地別差は大きくない。しかしながら越路早生と十和田と比較すると両酵素共前述の越路早生と藤坂5号と差があったと同じく著しい差異があり、処理方法よりも品種別の差が大きいと考えられる。なお木原⁽²⁵⁾は、乾燥方法が性状にかなり影響を与えるようであると述べているが、これは物理的性状で、試料の調製方法に著しい相異がなければ

第二表 籾の乾燥方法を異にする場合の玄米中のパーオキシダーゼ及アマラーゼ

		パーオキシダーゼ (E)			α-アマラーゼ 透過率 (%)		β-アマラーゼ (E)	
越路早生	中ノ村産	a	0.555	25.8	0.315			
		b	0.500	21.0	0.380			
		c	0.510	20.0	0.352			
		d	0.523	21.2	0.402			
	吉川村産	a	0.429	18.6	0.410			
		b	0.459	20.0	0.388			
		c	0.494	17.9	0.332			
		d	0.470	18.9	0.302			
高知市産	a	0.525	21.4	0.455				
	b	0.494	18.8	0.398				
	c	0.575	19.5	0.405				
	d	0.544	20.2	0.385				
十和田	中ノ村産	a	0.628	28.9	0.445			
		b	0.725	26.6	0.395			
		c	0.870	29.2	0.410			
		d	0.720	31.9	0.455			

註 a : ムシロ干
 b : 改良ムシロ干
 c : 加温熱乾燥
 d : 籾の東山式乾燥法による乾燥

酵素学的には試料調製の際平均化されるためか大きな影響は与えないようである。

(3) 貯蔵によるパーオキシダーゼ力価, アミラーゼ力価及び V. B₁ 量の消長

玄米, 白米は貯蔵によりパーオキシダーゼ, アミラーゼ及び V. B₁ いずれもその活性力を減退す。しかし減じ方は, 貯蔵方法により差異があり, 藤坂5号, 越路早生とも低温貯蔵が減じ方が少

第三表 貯蔵によるパーオキシダーゼ, アミラーゼ及 V. B₁ の消長

	パーオキシダーゼ (E)	α-アミラーゼ (透過率)		β-アミラーゼ		V. B ₁			
		玄米	白米	玄米	白米	総量 (r%)	遊離型 (r%)	遊離型 ×100	
藤坂5号	収穫直後	0.895	27.1	48.0	1.25	1.34	500.0	467.0	93.4
	常温貯蔵	0.193	19.1	26.7	0.22	0.48	390.0	283.5	72.5
	低温貯蔵	0.217	17.8	28.4	0.24	0.49	465.0	413.3	88.8
	籾貯蔵	0.117	15.1	23.7	0.15	0.51	380.0	333.3	87.5
越路早生	収穫直後	0.725	17.4	31.0	0.54	0.87	550.0	521.0	94.6
	常温貯蔵	0.176	04.8	19.1	0.12	0.51	385.4	330.1	79.6
	位温貯蔵	0.183	16.2	15.4	0.14	0.65	420.5	389.0	92.6
農22林号	収穫直後	0.904	20.5	39.8	0.48	0.79	511.7	589.0	95.6
	常温貯蔵	0.245	14.9	21.5	0.10	0.39	393.0	306.1	78.0

い。αアミラーゼの動きが比較的少ないのは, 前述の如く未発芽米の場合は不溶性の状態が存在しているためであろう。白米中でも同じ傾向を示しているが, βアミラーゼはαアミラーゼと比較すると変化が大きい。なお藤坂5号と越路早生とでは, 前者が, 収穫後のアミラーゼ力価が大であるだけにその変化も大きい。V. B₁ も減退するが貯蔵方法により差があり, 低温貯蔵の場合の減じ方が少ない。なお常温貯蔵における遊離型 V. B₁ の減じ方が大きいのが特異的で, 総量に対する比率が大きく変化することがどの品種にも認められる。籾の状態の貯蔵は常温貯蔵とあまり変らなかった。

要 約

(1) 稲の乾燥方法の相異によりパーオキシダーゼ, アミラーゼの活力性に差が認められる。しかしながら両酵素共品種間にも相異があり, 藤坂5号はアミラーゼ系の力価, パーオキシダーゼ力価共に越路早生にくらべて相当強いことが知られる。悪味のものがアミラーゼ系酵素の力価が大きい傾向にあることは興味深い。

(2) 稲の乾燥方法により V. B₁ 量に著しい相異は認められなかった。

(3) 玄米のパーオキシダーゼ力価, アミラーゼ力価及び V. B₁ 量は貯蔵方法の相異により差があるが, 総体的にいて11月下旬の寒冷期までに相当その活性力の減退があり, 特に藤坂5号はその動きが大である。

(4) 籾の乾燥方法の相異によってパーオキシダーゼ力価, アミラーゼ力価及び V. B₁ 量は余り著しい差を生じない。

(5) 玄米, 白米は年間貯蔵によりパーオキシダーゼ力価, アミラーゼ力価及び V. B₁ 量は減退し, その程度は低温貯蔵は少なく, また品種間に相異がある。なお V. B₁ は遊離型 V. B₁ 総量に対する比率が年間貯蔵により変る。籾貯蔵に特異性は認められなかった。

終わりに試料の提供に多大の御援助を戴いた高知県農業試験場久保田技官, 高知食糧事務所笹岡技官及び実験の一部に御助力を得た高知女子大松本和氏に深謝する。

引用文献

- (1) 木原芳次郎；農産食品化学 p. 77 (朝倉書店) (1952)
- (2) 稲垣長典；食物の色・味・香 p. 96, 139 (第一出版) (1954)
- (3) 岡崎正一・沖 佳子；農化, 35, 194 (1961)
- (4) 麻生慶次郎；農試報, 45, 1 (1920)
- (5) 野口保橘；農学全報, 245, 115 (1923)
- (6) 三須英雄・一木 寛；農化誌, 4, 593 (1928)
- (7) 田村太郎・泉 良江；食研報告, 6, 15 (1952)
- (8) 谷 達雄；第14回栄養食糧学会講演
- (9) LABBE & ESSELEN. W. B; Food Technology, 8, 50 (1954)
- (10) DIETRICH W. C. LINQVIST; Food Research, 20, 480 (1955)
- (11) JOSLYN M. A. ; Food Inds, 18, 1204 (1916)
- (12) 山岸五平；農化誌, 10, 496, 502 (1934); 11, 824, 964, (1935); 12, 783, 793, (1936); 13, 1275, 1284, (1937); 14, 1001, (1938)
- (13) SREENIVASAN A. ; Indian, 9, 208 (1939)
- (14) SREENIVASAN A. ; Biochem. Z. 301, 20, (1939)
- (15) H. S. R. DESIKACHAR and V. SVBRAHMANYAN; Cereal chem; 37, 1 (1960)
- (16) 岡村 保；大原農研, 特5, (1940)
- (17) 藤巻良和；ビタミン, 1, 150, (1948); 1, 390, (1949)
- (18) 藤原元典；栄養と食糧 2, 13, (1949)
- (19) REDDI, R. R. ESSELEN, W. B. FELLERS; Food Technol, 4, 63; (1950)
- (20) 赤堀四郎編；酵素研究法 2 p. 108 (朝倉書店) (1956)
- (21) 関根隆光等編；生化学領域における光電比色法 p. 31 (南江堂) (1958)
- (22) 今村駿一郎他；植物栄養学実験 p. 218 (朝倉書店) (1959)
- (23) 八木国夫編；最新ビタミン定量法 (医歯薬出版) (1954)
- (24) 山田 登, 太田保夫；農業と園芸 31, 769, (1956)
- (25) 木原芳次郎；農産加工誌, 7, 151, (1960)

(昭和40年8月31日受領)