

# “米質”に関する研究

## 第2報 アミノ酸

高野圭三・野津幹雄（作物学研究室）

Keizo TAKANO and Mikio NOZU

Studies on the Characters of Rice Kernel- “Beisitu”

No. 2 Free Amino Acids in Rice Kernel

### 緒 言

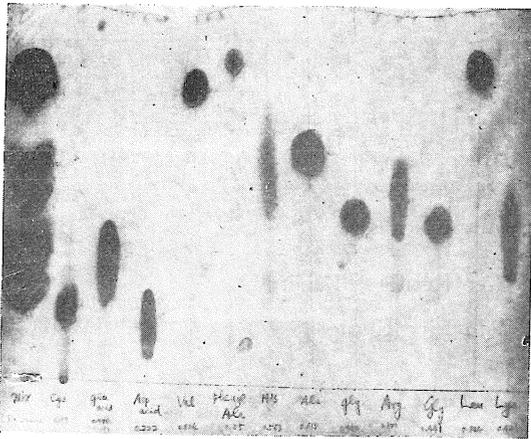
稲の量的生産を主目的とした長年にわたる研究成果とその普及事業が我国稲作技術の著しい発展を促し、過去数年来の豊作は世界穀類生産史上において驚嘆すべき現象であると云われている。斯の如き産米事情を反映して、消費者は質的に良好な米を要望するようになって来たが、此の要望に応じて、米の品質に関する研究も漸くみられるようになって来た。米の品質に関してはそれぞれの立場から研究が進められ、大体物理的、化学的、感覚的の3方面から追求されているが、米の品質に関する定義或は概念は必しも明瞭でない。高野<sup>1)</sup>は生体としての玄米は呼吸作用による発熱の外、外界の温度、湿度、微生物の害により物理的、化学的、生物学的の変化をきたし、これ等の変化は常に食料としての米の品質を悪化させる方向にあるとし、貯蔵玄米の発芽、千粒重、水分含量、剛度等から検討を加えてきた。いわゆる軟質米、硬質米に対する疑問、貯蔵性と“食味”との関連についても極めて多くの問題点がのこされている。一般に収穫後の“食味”は良好で粘性が強いといわれている軟質米も梅雨期からは“食味”が悪化し、発芽歩合、搗精歩止りが低下する事実などから米の質の良し悪しは貯蔵中における米の生理化学的な動きが大きく影響すると考える。本報は貯蔵性と“食味”についてN化合物の面から“米質”を究明しようとする研究の一端である。米の遊離アミノ酸に関しては既に近藤等<sup>2)</sup>が報告しているが材料として ordinaly brown rice, ordinaly white rice について行っており、筆者等の概念にある“米質”とは異なるものである。又伊藤等<sup>3)</sup>は稲種子の発芽過程において、Kirillova<sup>3)</sup>は小麦の発芽生理を目的に遊離アミノ酸の変動を報告している。米糠については西原等<sup>4)</sup>の報告がある。筆者等はこれ等を考え併せて産地間におけるアミノ酸の質的差異、貯蔵中におけるアミノ酸の動き等をペーパークロマトグラフィーによって観察した。

### I 実験方法および材料

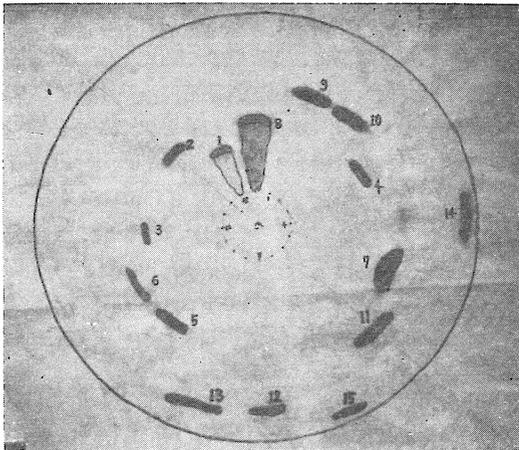
実験は下記の手順にもとづいて行われた。玄米の場合、精玄米15gをとり水15mlを加え乳鉢で糊化するまで磨砕し、95%エタノール30mlを加え抽出、更に75%エタノールで反復抽出濾過した。抽出液には約る倍量のクロロホルムを加え、よく振盪し蛋白等を沈殿させるために一夜静置した。上澄液をスピイトで分取し、50~55°Cで固化するまで減圧濃縮した。これに0.8mlの水を加えて供試液とし、0.04mlを採って原点に滴下した。胚の場合、撰別玄米より胚を3gあつめ（厳密には胚以外の部分もあるが）、10mlの水を加え乳鉢で磨砕し、80%エタノールで3回反復抽出濾過した液に3倍量のクロロホルムを加えて24時間静置し、上澄を取って以後玄米と同様観察した。本実験は上昇法ならびに円形クロマトグラフ法によるもので、展開溶媒としてはフェノール(80%)ならびにブタノール：酢酸：水(4：1：1)を用いた。展開用濾紙として東洋濾紙No.51を用いた。各アミノ酸 spots はニンヒドリン(0.1%)ブタノールによる発色の色、Rf値、味の素K.K.のペーパークロマトグラフィー用標準試薬の併用により同定した。その他の操作に関しては佐竹<sup>5)</sup>、Block<sup>6)</sup>等に従った。アミノ態Nの測定にはSoerensen Formal滴定法を用いた。pHの測定は茶村等の方法<sup>7)</sup>を参考にし、80メッシュの玄米粉10gに水70mlを加えトルエンを滴下し、24~26°Cに3時間放置し、直ちに上澄をガラス電極で測定した。供試米は島根県産農林7号にして32年・33年・34年・35年産早期栽培米および34年滋賀農試産滋賀旭27号・同20号・金南風(以上玄米貯蔵)ならびに34年鹿児島農試・青森農試・33年鹿児島農試・東北農試産米(以上粳貯蔵)を主体とした。

### II 観察結果および考察

#### 1. 展開条件



第1図 フェノール (80%) による展開

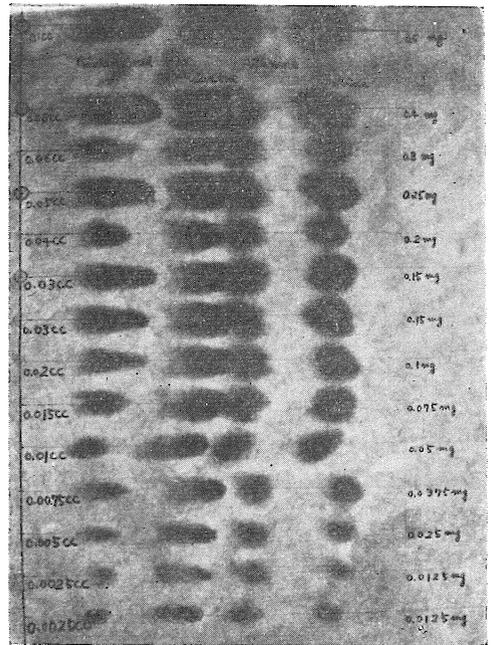


第2図 ブタノール：酢酸：水 (4：1：1) による展開 (但し、図中の No. は第1表と同じ)

第1表 第1図、第2図における Rf 値

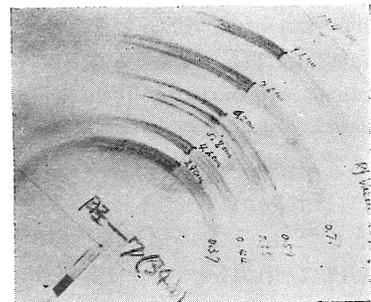
No.	アミノ酸	Phenol (80%)	Butanol-Acetic acid-H <sub>2</sub> O (4:1:1)
1	Cystine	0.273	0.197
2	Histidine	0.418	0.569
3	Lysine	0.431	0.425
4	Arginine	0.458	0.500
5	Serine	0.515	
6	Aspartic acid	0.537	0.222
7	Glycine	0.544	0.450
8	Asparagine	0.562	
9	Threonine	0.570	
10	Glutamic acid	0.587	0.333
11	Alanine	0.699	0.613
12	Tryptophane	0.830	
13	Valine	0.846	0.804
14	Methionine	0.925	
15	Phenylalanine	0.946	0.350
	Leucine		0.844

展開の条件によって Rf 値は異り、Rf 値の再現性は大きくなかった。第1図、第2図はアミノ酸試薬をフェノール (80%) 水溶液、ブタノール：酢酸：水 (4：1：1) で展開したものであり、第1表は各アミノ酸の Rf 値である。実験材料のスポットの判定には、これ等試薬の Rf 値、色を参考にした。後述する量的差異に関しては glutamic acid, glycine, alanine, valine をそれぞれ 5 mg, 計 20mg を 1ml の水に溶解させ 0.1ml~0.0025ml を滴下、展開させ参考にした (第3図)。この図からも明か



第3図 アミノ酸の量と発色と分離

なように、展開中のアミノ酸量が多すぎると明確な分画を得難い。米のアミノ酸の比較的多いものを分離するための試料で同時に少量しかふくまれていないアミノ酸を発見する事は困難であり、本実験では比較的容易に出てくる6種のアミノ酸を中心に研究を進めた。(第4図)。



第4図 胚のアミノ酸 (34年・鹿児島産)

## 2. 産地間の差

青森、鳥根、鹿兒島産農林17号遊離アミノ酸の種類について検討した（但し35年5月10日に靱ずりし、5月20日～6月30日に供試液の調製を行った）。これ等の玄米についてはいずれも aspartic acid, glutamic acid, glycine, histidine, valine の spots が明確で産地間の差異は認められなかった。32年のインド産玄米の数品種についても調査したが同様の結果を得た（第7図）。

## 3. 米粒各部のアミノ酸

米粒各部の遊離アミノ酸の種類と量は著しく異っている（第2表）。玄米は aspartic acid, glutamic acid, alanine, が多く、その他のアミノ酸はこれに次いでいる。胚切除玄米では alanine, histidine, glycine がかなり多く、白米には histidine は認められないが glutamic acid, aspartic acid, glycine, alanine, valine が認められる（第8図）。

第2表 米粒各部のアミノ酸

アミノ酸	胚	白米	胚切除玄米	玄米
Aspartic acid	1	5	6	5
Glutamic acid	2	4	5	1
Glycine	3	2	3	3
Histidine	5	0	2	4
Alanine	4	1	1	2
Valine	6	3	4	6
	①	④	③	②

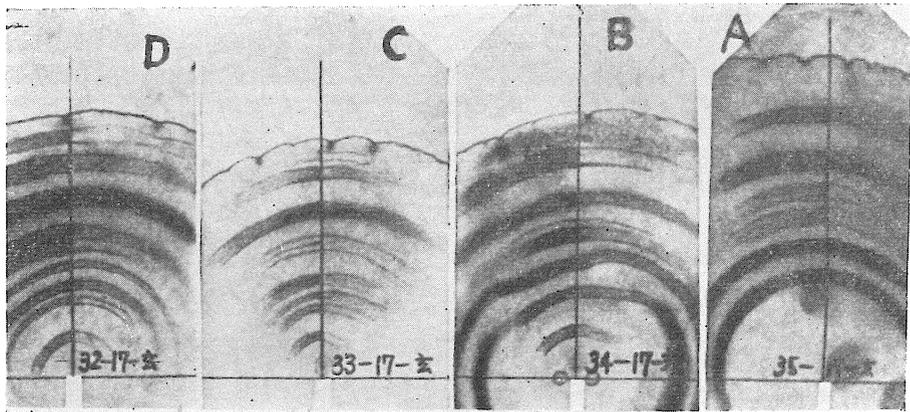
各群の数字は発色程度の濃いものからの順位

○印内数字は各群間の順位

histidine は糠の部分に存在すると推定された。aspartic acid, glutamic acid は胚に最も多く、alanine, valine は概して胚切除玄米に多い。アミノ酸の総量に関しては胚>胚切除玄米>胚乳（白米）の順であった。

## 4. 貯蔵中における変化

第5図は鳥根県産農林17号について年次別にアミノ酸



第5図 貯蔵期間中におけるアミノ酸の消長

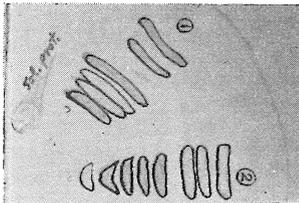
の種類と量を比較したものである。35年産の新玄米では6種のアミノ酸すなわち原点から aspartic acid, glutamic acid, glycine, histidine, alanine, valine の spots が極めて明確に認められ、その他のアミノ酸は現われなかった（第5図、A）。貯蔵期間が2～3年経過するに従い前期6種のアミノ酸の外に新しいアミノ酸の spots が現われはじめ、それ等は cystine, asparagine（推定）、leucine であり、原点から cystine, aspartic acid, glutamic acid, asparagine, glycine, histidine, alanine, valine, leucine の順になっている（第5図、D）。但し leucine の spot は2次展開によって iso-

leucine をも含んでいるようである。さらに新米（35年産）では他のアミノ酸に比べて aspartic acid, glutamic acid 等が比較的多量に認められるが32年産の古米ではこれ等のアミノ酸は他のアミノ酸に比較して減少の程度が甚しい。これ等の事実から貯蔵中の玄米は、呼吸、吸水等の作用により、極めて緩徐ではあるが、aspartic acid, glutamic acid 等は消耗し、同時に蛋白質の分解等<sup>9)</sup>において leucine, asparagine, cystine, が生成され、かくして貯蔵中の玄米は変質してゆくものと考えられる。なお貯蔵期間の経過にともなってアミノ態Nは減少し、pHも低下して行く傾向がある（第3表）。更に

第3表 貯蔵中におけるアミノ酸の変化

年次	遊離アミノ酸の積類並びに量的順位	アミノ態-N mg100gr玄米	pH 80メツシユ 10gr+70cc.3hrs.	水分含量 %	発芽歩合 %
島根県産農林17号 35年度産玄米	Asp=Glu > Ala > Gly > Val > His √	28	6.90	15.11	100
34年 "	Asp=Glu > Ala > Gly > Val > His √*Cystine	28	6.70	14.82	75
33年 "	Ala > Glu > Asp > Gly > Val > His √*Cystine, Leucine,	16	6.50	14.92	0
32年 "	Aa > Gly > Glu > Asp > Val > His *Cystine, Leucine. Asparagine,	—	6.45	—	0

遊離アミノ酸の種類が貯蔵期間中に増加して行く経過は玄米の発芽過程におけるアミノ酸の変動の現象と極めて類似しており（第6図）、貯蔵中におけるアミノ酸の種類の変化に関しては発芽処理で代行さす事が可能であると思われる。



第6図 発芽処理とアミノ酸  
① 発芽処理後24時間  
② " 48時間 (30°C, Dark)

の線に達しているものは食味の点でとかくの批判がある35年産農林17号（早稲米）のみで、江州米として有名な滋賀県産の旭（此の系統は特に“食味”が優）、及金南風も収穫後相当期間を経過していると、35年産の農林17号に及ばない。此の点からも筆者等は“米の後熟”換言すれば収穫後どれ位の期間を置いた方がその米の真の味を示すか、又は反対にその後どれ位で味が落ちるかを各地域米又は各品種について検討する 要があると考えている。

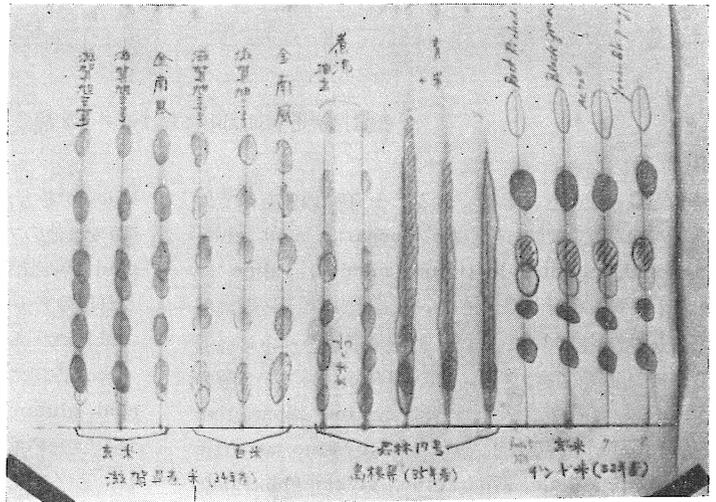
一般に食味良好と云われる 滋賀旭27号・同20号のアミノ態Nの量は食味の点で多少問題のある金南風より多い。ところがアミノ態Nの如き 低分子化合物を有するものは変質し易いと考えられるのであが、発芽歩合の点からみて前2者に比較して、金南風が遙かによい。一般に発芽

5. “食味”の面から

“米質”研究の究極の目的は“貯蔵性”と“食味”にある。食味は主として食品中の水溶性物質が味蕾に作用する結果であるが、更に他の感覚的要素も無視出来ない。

筆者等はアミノ基は甘味基としてOH基とともに大切なものであり、玄米をそのまま煮沸しても多量のアミノ酸が浸出してくる点から、米の“食味”を解明する手がかりとしてアミノ酸を無視できないと考えている（第7図）。

pHの点よりみて、pH=6.87以上が米の“食味”は優であるといわれている。第3表、第4表よりみて此



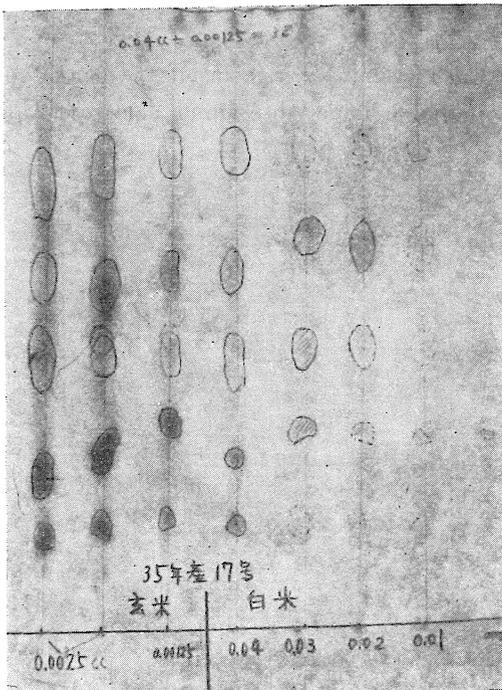
第7図 “食味”とアミノ酸

第4表 滋賀県産米アミノ酸

品 種 名	アミノ酸の量的順位	アミノ態N mg/100g立米	pH	水分 %	発芽 %
滋賀旭27号	Asp > Ala > Glu > Gly > Val > His	28	6.70	14.23	18
滋賀旭20号	∥	35	6.70	14.71	9
金南風	∥	22	6.70	14.82	75

歩合が70%以下では“食味”は著しく低下するのであるが、収穫後相当期間を経過するとアミノ酸の多少が食味を左右するよりも他の要素が加わって、食味の点でも逆転してくるのではなからうか。前述の“米の後熟”と云う意味がここでもあてはまるのではないだろうか。

昭和32年に生産されたインド産玄米の数品種についても行ってみたが (Best picodi, Black grain No. 9, yunan shipping purple, AC720), アミノ酸の種類において32年本邦産と大差はなく、ただインド米では他のアミノ酸に比較して histidine, alanine の spots が明確で (第7図), 量的にも本邦産より多い様である。しかし histidine は白米には存在しないので, “食味”の点からは問題にならない。飯米の“食味”を解析する場合は当然白米が対象とされねばならない。白米は玄米に比してアミノ酸含量は極めて少い (第8図)。



第8図 玄米と白米のアミノ酸

一般に滋賀旭27号, 滋賀旭20号, 金南風の玄米および白米の spots についてはアミノ酸の種類の違いは認められない。しかし量的には金南風は前2者よりも少なかった。第4表のように白米より調製した供試液の原点につける量を0.01ml~0.0025mlと次第に少くして行くと、明確に最後までこの spots は alanine, glycine, glutamic acid の3種類である。この3種類に限定して発色

第5表 白米中のアミノ酸

品種名	Asp	Glu	Gly	His	Ala	Val
滋賀旭27号						
0.010 (cc)	+	+	+	-	∥	-
0.0075	+?	+	+	-	∥	-
0.0050	-	+	+?	-	+	-
0.0025	-	-	-	-	-	-
Ala > Glu > Gly						
滋賀旭20号						
0.010	∥	∥	+	-	∥	+
0.0075	∥	∥	+	-	∥	-
0.0050	+	∥	+?	-	+	-
0.0025	-	+	-	-	+?	-
Glu > Ala > Gly						
金南風						
0.010	+	+	+	-	∥	-
0.0075	+?	+	+	-	∥	-
0.0050	-	+?	+?	-	+	-
0.0025	-	-	-	-	-	-
Ala > Gly > Glu						

程度によって比較すると滋賀旭27号では alanine > glutamic acid > glycine, 滋賀旭20号では glutamic acid > alanine > glycine, 金南風では alanine > glycine > glutamic acid の順になった。白米の遊離アミノ酸の主なものはこれ等であって、白米の“食味”を遊離アミノ酸と関連ずけて考える場合、更に又貯蔵期間中における変化をアミノ酸でおさえる場合、glutamic acid, alanine, glycine は検討されるべき重要な遊離アミノ酸であると推察した。

## 参 考 文 献

- 1 BLOCK, R. J., E. L. DURRUM, and G. ZWEIG : A manual of paper chromatography and paper electrophoresis. Second edition, 1958.
- 2 伊東信吾・林茂一 : 東京農大農学集報 4 (2) , 141 ~149, 1958.
- 3 KIRILLOVA G, A. : Plant physiology 5 (2) , 175 ~178, 1958.
- 4 近藤金助・佐々岡啓 : 京大食研報告 10 , 10~18, 1952.
- 5 西原さつき・田代裕子 : 生活科学 (福岡女大) 5 (1) , 1~6, 1960
- 6 佐竹一夫 : ペーパークロマトグラフィー, 共立出版, 1957
- 7 高野圭三 : 島根農大研報 6 , 1~10, 1958
- 8 同 : 未発表
- 9 茶村修吾・小池英一 : 日作紀 28 (4) , 345, 1957.

## Summary

The workers investigated changes of free amino acid in rice kernels related with stored duration by mean of paper partition chromatography. For paper chromatography, Toyo filter paper No. 51 and phenol (80%) water solution or butanol-acetic acid-water (4:1:1) solution chosen as solvent were used and also the developed spots were identified by Rf value determined previously with Azinomoto K. K.'s pure reagent. The results obtained can be summarized as follows:

Of free amino acid in flesh brown rice (Harvest: 1960, Variety Norin No. 17), glutamic acid was detected in the richest amount, next to alanine, aspartic acid, glycine, histidine and least to valine, especially histidine being not held in endosperm. The amino acids as above have tendency to decrease in older rice (Harvest : 1957—1959) and both aspartic acid and glutamic acid decreased more clearly than the others and the decrease of alanine was a little shown on map so far as this experiment was concerned. In later stored duration, we believe some amino acids were produced by the denaturation of the proteins presumably and these amino acids were composed of asparagine, cystine and leucine.

It seems to be absolutely necessary on research and discussion for rice taste ("Syokumi" of rice) to investigate glutamic acid, glycine and alanine as a important amino acids perhaps containing in white rice (endosperm).