

スーパーライス計画とDSC

井ノ内直良, 不破英次

(平成6年8月5日受理)

DSC Study of Rice Starches in Super Rice Project

Naoyoshi Inouchi and Hidetsugu Fuwa

(Received August 5, 1994)

Gelatinization of endosperm starches isolated from new types of rice grains was characterized by DSC. The starches having higher amylose content showed lower gelatinization temperature and smaller enthalpy.

農林水産省は平成元年度から総合的開発研究「需要拡大のための新形質水田作物の開発」、別名「新形質米プロジェクト」または「スーパーライス計画」をスタートさせた。この研究は稲の超多収品種の開発、主食用以外の用途に向く新形質品種の育成、それらの特性の解明、加工・利用技術の開発、米の食味特性の解明と評価手法の開発などを目標に行われている。

水稲は日本の長い農業の歴史の中で、その高いエネルギー生産性と、水田の優れた再生産能力のために日本で一番の主要作物として揺るぎない位置を占めてきた。作物の品種の選択や育種は、生産性が高く資本や労働力が少なく利潤の大きいものが選ばれていく傾向にあり、また近年の食品工業や流通システムの発達、消費者の量から質へのニーズの変化などにより、消費者に人気の高い作物や品種に生産が集中する傾向がみられるようになってきた。このような品種の多様性の低下、すなわち特定品種の集中化による遺伝的均質化の増大は、天災や病害虫に対する適応性を弱め、日本の農業の生産システムを

崩壊させる危険性をはらんでいる。また近年の米余り現象、逆にまだ記憶に新しい1993年の凶作による米不足、などといった米の需給の不均衡が大きな問題となっている。したがって現在米の需給の不均衡を是正することが急務であり、米の形質の多様化、またそれに伴う用途拡大が米の需要拡大につながると考えられる。

われわれは上記のプロジェクトの一環として、1990年および1991年に各地の農業試験場で栽培された新形質米を含む33品種、52試料について、その胚乳澱粉の構造と性質を調べた^{1,2)}。米胚乳澱粉の性質は遺伝(品種)的および環境(栽培年、栽培地)的要因により変化する。胚乳澱粉の特性を調べるので、巨大胚米、香り米といった品種特性は胚乳澱粉の特性に影響を及ぼすとは考えにくい。今回は示差走査熱量計(DSC)を用いて胚乳澱粉の糊化特性を調べた結果を紹介したい。

米の品種名あるいは育種番号(カッコ内の90は1990年産、91は1991年産を示す)、主要品種特性、栽培地、DSCとヨウ素吸収曲線の測定によって求めたそれぞれの特性値をTable 1に示した。ここで T_0 、 T_p 、 T_c 、 ΔH は、それぞれ糊化開始温度(onset temperature)、糊化ピーク温度(peak temperature)、糊化終了温度(conclusion temperature)、糊化熱(ΔH)であり、糊化開始温度はベースラインと吸熱曲線の低温側の最大傾斜との交点、糊化終了温度は、

福山大学工学部食品工学科糖質研究室: 〒729-02 広島県福山市学園町1番地三蔵

Department of Food Science and Technology, Faculty of Engineering, Fukuyama University, Gakuen-cho, Fukuyama, 729-02, Japan

Table 1 Characteristics of Rice Starches.

試料	主要品種特性	栽培地	DSC				ヨウ素吸収曲線		
			$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/J \cdot g^{-1}$	最大吸収波長		青価 (B.V.)
			$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	吸光度					
北海269号 (90)	巨大胚米	北海道	54	61	69	11.8	580	0.35	0.26
北海269号 (91)	巨大胚米	北海道	53	61	69	11.3	586	0.40	0.30
彩 (91)	低アミロース米	北海道	56	64	74	13.6	556	0.27	0.16
道北53号 (91)	低アミロース米	北海道	54	63	72	13.8	563	0.28	0.17
北海271号 (90)	多収米	北海道	55	62	70	11.8	582	0.34	0.25
北海272号 (90)	多収米	北海道	55	63	70	11.9	579	0.36	0.26
北海268号 (90)	大粒米	北海道	56	63	70	12.7	582	0.32	0.24
北海268号 (91)	大粒米	北海道	56	63	71	12.1	581	0.35	0.26
北海240号 (90)	心白米	北海道	54	62	69	11.3	580	0.38	0.28
北海240号 (91)	心白米	北海道	54	61	70	10.8	578	0.33	0.24
奥羽331号 (91)	多収米	秋田県	58	65	73	13.2	576	0.34	0.25
奥羽332号 (91)	多収米	秋田県	58	64	73	13.4	580	0.34	0.25
奥羽316号 (91)	やや小粒米	秋田県	55	63	71	11.8	580	0.35	0.26
東北148号 (90)	長粒香り高アミロース米	秋田県	55	63	71	11.0	586	0.41	0.32
ササニシキ* (90)	良食味米	秋田県	60	67	74	12.9	570	0.34	0.23
ササニシキ* (91)	良食味米	秋田県	57	65	74	13.3	575	0.33	0.23
サリークイーン* (90)	細長粒香り米	茨城県	60	66	73	13.2	572	0.34	0.24
サリークイーン* (91)	細長粒香り米	茨城県	61	67	76	13.4	566	0.32	0.21
サリークイーン変種* (90)	細長粒無香り米	茨城県	61	67	74	15.6	568	0.35	0.23
サリークイーン変種* (91)	細長粒無香り米	茨城県	61	68	76	12.8	567	0.32	0.21
関東160号 (90)	大粒心白米	茨城県	62	68	75	13.5	577	0.36	0.27
関東160号 (91)	大粒心白米	茨城県	59	66	75	12.5	579	0.38	0.28
関東161号 (90)	長粒低アミロース米	茨城県	61	67	74	13.4	562	0.34	0.22
関東161号 (91)	長粒低アミロース米	茨城県	60	67	75	13.1	567	0.33	0.22
鴻271 (91)	低アミロース米	茨城県	61	68	76	13.2	549	0.28	0.15
鴻272 (91)	低アミロース米	茨城県	61	68	76	13.0	547	0.27	0.14
タカナリ* (90)	やや長粒極多収米	茨城県	61	67	75	12.7	564	0.35	0.23
タカナリ* (91)	やや長粒極多収米	茨城県	60	66	73	13.2	572	0.34	0.24
日本晴* (90)	標準米	茨城県	62	69	75	13.5	572	0.35	0.25
日本晴* (91)	標準米	茨城県	61	68	76	13.6	573	0.36	0.25
オオチカラ* (90)	巨大粒米	新潟県	62	68	76	13.1	572	0.34	0.24
オオチカラ* (91)	巨大粒米	新潟県	61	67	75	13.3	569	0.35	0.23
上308 (91)	大粒米	新潟県	62	69	76	13.0	566	0.36	0.23
北陸153号 (91)	大粒米	新潟県	62	68	76	13.3	573	0.33	0.23
ハバタキ* (90)	やや長粒米	新潟県	62	68	75	12.3	567	0.34	0.23
ハバタキ* (91)	やや長粒米	新潟県	61	67	74	13.0	567	0.32	0.21
北陸142号 (90)	高アミロース米	新潟県	58	64	71	11.6	592	0.45	0.36
北陸142号 (91)	高アミロース米	新潟県	57	63	70	12.0	594	0.43	0.35
北陸147号 (90)	インド型極多収米	新潟県	60	66	73	13.2	572	0.36	0.25
北陸147号 (91)	インド型極多収米	新潟県	62	67	73	11.8	568	0.36	0.24
北陸149号 (91)	長粒米	新潟県	62	67	76	13.2	566	0.36	0.23
キヌヒカリ* (90)	良食味米	新潟県	62	69	76	14.5	568	0.35	0.22
キヌヒカリ* (91)	良食味米	新潟県	60	67	74	12.3	569	0.33	0.22
コシヒカリ* (90)	良食味米	新潟県	62	69	77	13.8	565	0.34	0.22
コシヒカリ* (91)	良食味米	新潟県	62	67	75	12.1	568	0.33	0.22
ホシユタカ* (90)	高アミロース米	広島県	53	60	67	11.7	592	0.45	0.35
ホシユタカ* (91)	高アミロース米	広島県	54	61	70	10.8	589	0.44	0.34
西海187号 (90)	長大粒米	福岡県	62	69	76	12.7	574	0.35	0.25
西海187号 (91)	長大粒米	福岡県	60	66	74	12.1	569	0.37	0.25
西海191号 (90)	細小粒米	福岡県	59	66	74	12.8	574	0.35	0.25
西海191号 (91)	細小粒米	福岡県	57	63	71	12.0	579	0.35	0.25
西海198号 (91)	多収米	福岡県	59	65	71	12.4	574	0.34	0.24

* 品種

ベースラインと吸熱曲線の高温側の最大傾斜との交点から求め、糊化ピーク温度は吸熱曲線のピーク時の温度から求めた。

測定には理学電機製DSC8240C型を用いた。試料として液体用アルミ容器に澱粉を4~5mg精秤し、澱粉の乾燥重量の2.5倍量の水が存在するように澱粉に水を加えた後に密封し、対照として液体用アルミ容器に試料の方に加えた量とほぼ同量の水を加えて密封したものをを用い、 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で測定を行った。塩坪は示差熱分析により $0.02^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の昇温速度でジャガイモ澱粉の糊化温度と糊化熱を測定した³⁾。その結果、糊化温度は昇温速度 $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下で一定値を示し、それ以上の昇温速度の場合には昇温速度に比例して高い糊化温度が測定された。このことは、 $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下の昇温速度では反応が速度論的に律速されていない、すなわち各温度において平衡に達していることを示している。逆にそれ以上の昇温速度では速度論的に律速された糊化過程の測定となり、各温度において反応は完全には平衡に達していないことになる。しかしながら、 $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下の遅い昇温速度で測定するには、かなり熱検出感度が高く、遅い昇温速度での測定に適したDSCを用い、測定に長時間を要する。そこで、完全な熱的反応が各温度で平衡には達しておらず、しかも平衡に達している時に測定される糊化温度よりも幾分高い温度が観察されるが、試料数の多さも考慮した結果、実用的な昇温速度として $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ を選んだ。したがって、測定された糊化温度は、十分にゆっくりとした昇温速度によって注意深く測定された糊化温度の値に比べると、幾分高い値を示していると思われるが、同一条件で測定しているので、試料間の測定値の比較は可能であると考えられる。一方、試料ジャガイモ澱粉の糊化熱は昇温速度の違いにより変化することはなく、常に一定の値が観察されている。このことは反応が速度論的に律速されている場合でも、平衡を保っている場合でも、糊化熱の値は一定であり、得られる糊化澱粉は同じものであると考えられている。したがって糊化熱に関しては、 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度は問題ないと思われる。

測定の結果、北海道産の胚乳澱粉の糊化温度は低い温度を示した。この結果は、朝岡らが生育温度が低いと米の胚乳澱粉の糊化温度も低くなるという報告⁴⁾と一致している。ただし、広島県の中国農業試験場で栽培されたホシユタカの糊化温度が低いのは、栽培地の生育温度ではなく、品種による影響であると考えられる。

胚乳澱粉のヨウ素吸収曲線は、澱粉分子とヨウ素分子との複合体の溶液の色調や濃さ〔溶液の最大吸収波長(λ_{max})と特定波長(680nm)における吸光度; 青価(blue

value;B.V.)]からその澱粉分子の直鎖性や分岐性などを調べることができる。澱粉は α -1,4-結合からなる直鎖状分子のアミロースと、 α -1,6-結合のところで分岐した樹枝状分子のアミロペクチン分子から成り立っている。ウルチ米のアミロース含量は一般に20%前後であり、モチ米はアミロペクチンが100%である。一般にアミロース含量が高いと、最大吸収波長(λ_{max})、その吸光度、青価(B.V)ともに高い値を示す。測定の結果、品種特性が高アミロース米の北陸142号、ホシユタカは90年産米、91年産米ともに、最大吸収波長、その吸光度、青価ともに高い値を示した。これに対して品種特性が低アミロース米の彩、道北53号、関東161号、鴻271、鴻272は低い値を示した。したがって、今回用いた米試料の品種特性が高アミロース、低アミロースとして評価されているものは、やはりそのとおりの結果が得られ、また品種特性が特に高アミロースや低アミロースと評価されていない試料については、ヨウ素吸収曲線の測定結果から特に高い値も低い値も得られなかったで、これらの試料の中には高アミロースや低アミロースの澱粉は存在しないと思われる。

Table 1に示されたいくつかの測定値間の関係を調べた結果が、Fig.1からFig.4である。ヨウ素吸収曲線の最大吸収波長と青価の間には非常に高い相関がみられる(Fig.1)。最大吸収波長と糊化終了温度の間には負の相関がみられた(Fig.2)。したがってアミロース含量が低くなると、糊化温度、特に糊化終了温度が高くなる傾向がみられた。一般にモチ種の澱粉の糊化温度、特に糊化終了温度はウルチ種よりも高い値を示す傾向にあるが、この結果はその傾向と一致している。ヨウ素吸収曲線の最大吸収波長と糊化熱の間の関係は負の相関がみられた(Fig.3)。このことはアミロース含量が低い、すなわちアミロペクチン含量が高いと、糊化熱も高い値を示す傾向があるといえる。糊化温度、特に糊化終了温度と糊化熱の間には正の相関がみられた(Fig.4)。これは糊化温度の高い強固な澱粉粒は、澱粉が糊化するのに必要な熱量である糊化熱も高くなる傾向があることを示している。最近では、澱粉粒の結晶領域は主にアミロペクチンによって構成されており、澱粉と水の系をDSCによって測定して得られるサーモグラムは、結晶部分の融解熱による吸熱反応をあらわしていると一般に考えられるようになってきた。このような考え方に立つと、非結晶部分よりも構造的に強固と考えられる結晶部分は、最大吸収波長の低い、すなわちアミロペクチン含量の高い澱粉に多く存在すると考えられるので、糊化終了温度が高くなるのは考えやすい(Fig.2)。また同様に、最大吸収波長が低い澱粉は結晶部分が多く、主に結晶の融解熱である糊化熱が

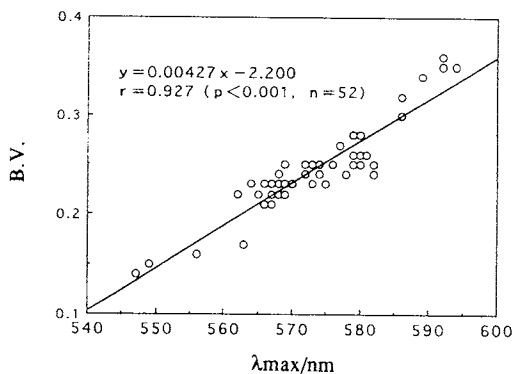


Fig.1 Relationship between λ_{max} and B.V. of iodine absorption spectra.

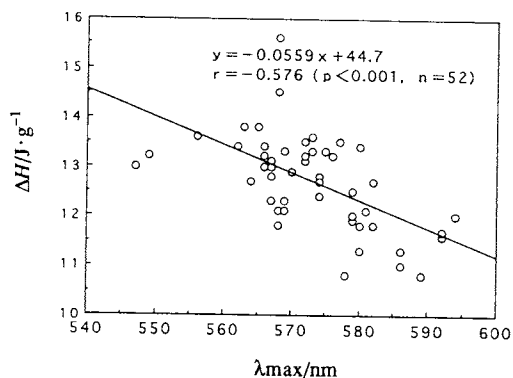


Fig.3 Relationship between λ_{max} of iodine absorption spectra and ΔH .

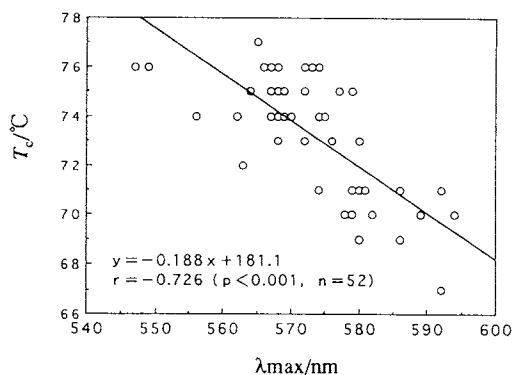


Fig.2 Relationship between λ_{max} of iodine absorption spectra and T_c .

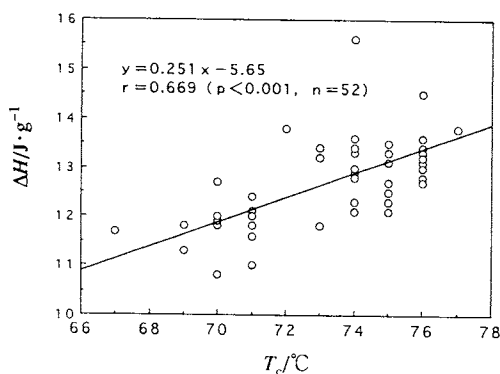


Fig.4 Relationship between T_c and ΔH .

高くなるのも説明しやすいと思われる (Fig.3)。このように新形質米の胚乳澱粉の糊化の熱的性質はDSCにより簡単に調べることができる。澱粉の糊化温度は澱粉の特性の中でも特に重要なものであり、DSCによって得られた結果は、胚乳澱粉のその他の性質、すなわちアミロース含量、アミロペクチンの鎖長分布、膨潤力・溶解度、澱粉糊の粘性、澱粉粒の生澱粉分解酵素による消化性、X線回折法による結晶性などの測定結果と比較検討することによって澱粉に対する多くの知見が得られ、非常に大きな意味を持つものと考えられる。

文 献

- 1) 朝岡正子, 高橋慶一, 中平 健, 井ノ内直良, 不破

英次, 応用糖質科学 **41**, 17 (1994).

- 2) 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**, 25 (1994).

- 3) T. Shiotsubo and K. Takahashi, *Agric. Biol. Chem.* **48**, 9 (1984).

- 4) M. Asaoka, K. Okuno, and H. Fuwa, *Agric. Biol. Chem.* **49**, 373 (1985).

要 旨

本報では、農水省のスーパーライス計画で栽培された新形質米の胚乳澱粉の糊化温度と糊化熱をDSCにより測定し、ヨウ素吸収曲線から得られた見かけのアミロース含量との関係などについて述べた。