碎 米 の 化 学 発 光

金田弘孝・狩野幸信・越野昌平
 〈サッポロビール(株)醸造技術研究所〉

平成5年9月16日受理

Chemiluminescence of Broken Rice

Hiroataka KANEDA, Yukinobu KANO,
 and Shohei KOSHINO

(Brewing Research Laboratories, SAPPORO
 Breweries Ltd., 10 Okatohme, Yaizu-shi,
 Shizuoka 425 Japan)

Chemiluminescence (CL) production of broken rice which is used in brewing as an adjunct was observed. It was accelerated with increasing storage time and/or temperature. The CL intensity showed a good relationship with TBA value, indicating that the CL intensity can monitor the early oxidation reactions in broken rice. Application of the CL analysis to a simple evaluation of staling degree of broken rice can be expected.

Key words: 化学発光・碎米・品質評価

緒 言

近年の光エレクトロニクスの進歩は目覚ましく、発光強度が 10^{-14} W 程度以下の、人間の視覚では感知し得ない極微弱光の検出計数を可能にした^{1,2)}。この分析技術の発展に伴い、生体臓器、筋肉、血液、癌細胞、植物類

などから極微弱暗生化学発光が検出され、また、油脂、食品、薬物、高分子材料などの自動及び加熱酸化過程でも発光現象が観察されている。

筆者等は、本技術のビール醸造への応用を検討し、ビール及びホップペレットが、その酸化過程で極微弱光を発することを発見した³⁻⁵⁾。また、これらの発光は、ビール及びホップペレットの保存中の劣化に伴って増大し、これらの劣化程度を評価(品質評価)するための良い指標と成り得ることが明らかとなった。

本研究では、化学発光分析法のビール醸造における副原料の一つである碎米の品質評価への応用の可能性について検討した。

実 験 方 法

1. 試 料

碎米は、当社使用のビール醸造用の碎米(三井農産加工(株)製, 1991年入手)を用いた。

2. 分 析

碎米 1.5 g を、ステンレスシャーレ (50×10 mm) にとり、70°C にて化学発光量を分析した。なお、化学発光分析は、単一光電子計数方式のケミルミネッセンスアナライザー (CLC-10, CLD-100, 東北電子産業(株)社製)を用いた。また、碎米の発光スペクトル分析のため、色ガラスフィルター(東芝社製)を用いた。保存後の碎米の化学発光量は、測定開始直後から最初の10分間のトータル発光量を計算した。

TBA 値分析は、OTTOLENGHI の脂質過酸化分析のための TBA 値分析法⁶⁾に従った。

結果及び考察

1. 碎米の化学発光

70°C における碎米の化学発光生成パターンを Fig. 1 に示した。測定開始後直ちに化学発光は増大し、5分

一定値を示した。本化学発光の生成は、碎米を 20°C, 37°C にて空気存在下暗所保存することにより促進され、保存温度、保存期間に伴い碎米の化学発光生成は増大することが明らかになった。

碎米の化学発光スペクトルを Fig. 2 に示した。発光ピークは、460 nm 及び 480 nm 付近にのみ観察され、本分析装置で測定できるその他の波長(400~600 nm)には、発光は認められなかった。一般に、化学発光はこれまで生化学分野において、480 nm, 580 nm, 630 nm, 1,270 nm 等に発光ピークを持つ一重項

Fig.1 Effects of storage temperature and storage period on chemiluminescence production of broken rice.

(A) Broken rice was stored at 2°C, 20°C, or 37°C for 4 weeks
 b, before storage.

(B) Broken rice was stored at 37°C for 0, 2, 4, or 8 weeks.

Fig. 2 Chemiluminescence spectrum of broken rice.

Emission spectrum of broken rice stored at 37°C for 8 weeks was measured.

Fig. 3 Relationship between chemiluminescence (CL) intensity and TBA value of broken rice.

CL intensity is expressed as the sum of counts for first 10 min.

酸素 ($^1\text{O}_2$), 420~450 nm 及び 530 nm 付近に発光ピークを持つ励起カルボニル, 410 nm 付近に発光ピークを持つ励起 CO_2 等が報告されている^{1,2)}。碎米の化学発光は、発光スペクトルから碎米中脂質類の酸化初期段階で生じる $^1\text{O}_2$ あるいは励起カルボニル由来である可能性が考えられたが、更なる確認実験が必要である。

2. 碎米の品質評価への化学発光分析の可能性

前述の結果より、化学発光生成パターンから碎米の保存に伴う品質劣化を評価できる可能性が推察された。そこで、保存後の各碎米の化学発光量を、これまで穀類の品質評価のための1指標として用いられている TBA 値と比較検討した (Fig. 3)。化学発光量は、TBA 値とかなり良い相関を示した。しかし、衛生試験法⁷⁾に従い、酸価を測定したところ、本保存条件では有意な増加は認められず、化学発光量との相関も示さなかった。TBA 値は、脂質過酸化反応において生成するマロンジアルデヒドをはじめとする種々のアルデヒド類の生成をモニタリングし、酸価は、更なる反応生成物である酸をモニタリ

ングするものである。従って、本化学発光が TBA 値と相関を示し酸価値とは示さなかったことは、本化学発光が碎米中脂質類の酸化初期段階で生成する $^1\text{O}_2$ 及び励起カルボニル類に由来しているという先の推察を支持するものである。以上の結果より、碎米の化学発光は、碎米の酸化初期段階に生成し、その発光量から碎米の保存に伴う酸化的劣化度の簡便評価法としての応用が期待された。なお、本実験では、単一ロットでの検討であったが、碎米品質の簡便評価法とするためには、より広範囲な碎米ロットでの裏付けが必要である。

国内ビール醸造においては、一般に、副原料として碎米をコーンスターチ、コーングリッツなどとともに用いており、碎米の品質は、ビール醸造及び最終製品ビールの品質にまで影響を及ぼすことが考えられる。本化学発光分析法は、他の分析法と異なり抽出等の処理を全く必要とせず、測定時間も 10 分間と短いことから、碎米の品質のビール品質への影響解明への利用とともに、ビール醸造のみならず、清酒等その他の米を原料とする醸造現場における原料米の品質チェックのための簡便法としても期待できる。

要 約

ビール醸造において副原料として用いられる碎米の化学発光生成が観察され、その生成は碎米の保存温度、保存期間に伴って増大することが明らかになった。この化学発光量は TBA 値とかなり良い相関を示し、碎米の保存に伴う酸化的品質劣化反応の初期段階をモニタリングするのに適している可能性が期待された。

文 献

- 1) 稲場文男, 後藤俊夫, 中野稔監修: 化学発光の検出, 測定, p. 29, 酵素反応に伴う微弱発光, p. 161, NTS (株) (1990) 「ルミネッセンスの測定と応用〜生物・化学発光の基礎と各種領域への応用」
- 2) 金田尚志, 植田伸夫編集: ケミルミネッセンス, p. 109, 医歯薬出版(株), (1984)
- 3) H. KANEDA, Y. KANO, M. KAMIMURA, T. OSAWA and S. KAWAKISHI: *J. Food Sci.*, 55, 1361 (1990)
- 4) H. KANEDA, Y. KANO, M. KAMIMURA, S. KAWAKISHI, and T. OSAWA: *J. Inst. Brew.*, 97, 105 (1991)
- 5) H. KANEDA, Y. TSUCHIYA, Y. KANO, M. KAMIMURA, T. OSAWA and S. KAWAKISHI: *J. Inst. Brew.*, 96, 395 (1990)
- 6) A. OTTOLENGHI: *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 355 (1959)
- 7) 衛生試験法・注解: 日本薬学会編 (1980)